TEXTURATION DE SURFACES ET APPLICATIONS :CROISSANCE AUTO-ORGANISÉE DE NANOSTRUCTURES

Guillaume Agnus

▶ **To cite this version:**

Guillaume Agnus. TEXTURATION DE SURFACES ET APPLICATIONS :CROISSANCE AUTO-ORGANISÉE DE NANOSTRUCTURES. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. NNT : . tel-00270692

HAL Id: tel-00270692

https://theses.hal.science/tel-00270692

Submitted on 7 Apr 2008

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

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

N° D'ORDRE : 8760

THÈSE DE DOCTORAT

SPECIALITE : PHYSIQUE

Ecole Doctorale « Sciences et Technologies de l'Information des Télécommunications et des Systèmes »

Guillaume AGNUS

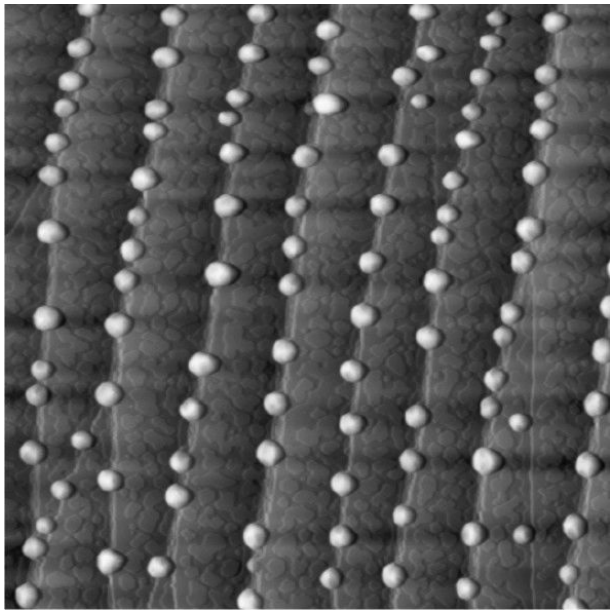
TEXTURATION DE SURFACES ET APPLICATIONS : CROISSANCE AUTO-ORGANISÉE DE NANOSTRUCTURES

Soutenue le 28 septembre 2007 devant les membres du jury :

Mr Patrick ALNOT	Président du jury
Mr Bernard BARTENLIAN	Co-directeur de thèse
Mr Pierre BEAUVILLAIN	Co-directeur de thèse
Mr Christian BERGAUD	Rapporteur
Mme Sylvie RETAILLEAU	Examinateur
Mme Sylvie ROUSSET	Rapporteur
Mme Margrit HANBÜCKEN	Membre invité

Texturation de surfaces et applications : croissance auto-organisée de nanostructures

Guillaume Agnus



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Pierre Beauvillain de m'avoir accueilli au sein de son équipe «Magnétisme, Micro et nanoStructures» pour réaliser ma thèse. Tu m'as accordé ta confiance et m'as laissé libre de réaliser les projets sur lesquels j'ai pu m'épanouir durant ces 3 années.

Je remercie également Jean-Michel Lourtioz de m'avoir accueilli au sein de l'Institut d'Électronique Fondamentale.

Je remercie les membres de mon jury de soutenance, Sylvie Rousset et Christian Bergaud qui ont rapporté cette thèse, et également Patrick Alnot, Sylvie Retailleau, Pierre Beauvillain, Bernard Bartenlian et Margrit Hanbücken.

Je remercie Bernard Bartenlian, qui m'a aidé durant cette période tant d'un point de vue scientifique que d'un point de vue plus personnel. Tes conseils pour tout ce qui concerne la nanofabrication m'ont beaucoup apporté. Je ne suis pas prêt d'oublier mon brevet nettoyage version «Bernie» ni la différence entre un chimiste et un physicien. Tu as également été présent pour me remonter le moral dans les périodes les plus difficiles...

Je remercie Thomas Maroutian (chef), car il m'a énormément apporté scientifiquement durant ma thèse. Tu m'as formé sur la «manip», à la microscopie champ proche et à la croissance cristalline. Tu as toujours accepté mes erreurs et aidé à les réparer. Enfin, ta bonne humeur a toujours été une aide.

Je remercie également Philippe Lecoeur (professeur) pour toute l'aide que tu m'as apportée. Tes connaissances sur tous les sujets que j'ai pu aborder, ton expérience que tu partages sans compter et ta motivation m'ont guidé pour arriver au bout de cette expérience.

Je remercie les membres du département MMS : Anne-Marie Haghiri, Philippe Gogol (la patate ?), Matthias Vanwholleghem (Yooo), Pascal Marie mais également les thésards et post-docs : Alberto, Antoine L., Amanda, Thomas (j'espère que tu y arriveras), Rita, Antoine F., Benoit, Fabien, Sylvain, Vilas, Sandrine, Laurie, David, Luba, Jean-Pierre et j'en oublie !

Merci à Robert Mégy, tu as toujours la solution pour se dépêtrer dans les rouages complexes de notre administration. Merci à Bertrand Vilquin, tu m'as beaucoup aidé grâce à tes conseils technologiques mais aussi ta bonne humeur (d'accord aussi les chouquettes...) .

Le travail en salle blanche à la centrale de technologie de l'IEF a constitué également une grande partie de ma thèse. Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé, conseillé, formé... Une pensée spéciale pour Véronique, Xavier, David, Gwé...

J'ai eu la chance et le plaisir d'enseigner durant ces 3 années, pour la confiance qu'ils m'ont accordée je remercie Sylvie Retailleau, Elisabeth Dufour-Gergam, Ro-

bert Mégy et tous ceux qui m'ont confié des heures... Merci à Christophe et Cédric pour toute l'aide que vous m'avez apportée pour les TP en salle blanche.

C'est également grâce à des collaborations que j'ai pu aborder des thématiques variées. Je remercie donc tous ceux avec qui j'ai collaboré durant cette thèse : Daniel Bouchier, Charles (Mr Renard), Fred, Navy, Rym et Davide chez SiGeC ; Margrit Hanbücken et Eric au CRMC-N ; Simon Scheuring et Rui pedro Goncalves à l'Institut Curie.

Je remercie l'ensemble des personnels administratifs et techniques de l'IEF, notamment Sylvie Durand, Dominique Martin, Ingrid Frey, Koro Sokhana...

Je remercie toutes les personnes que j'ai fréquentées pendant ces années au labo, dans le désordre : Arnaud, Jérome, Karim, Delphine, Audrey, Hugues, Olivier, Arnaud, Virginie, Seb (x2), Quentin, Elsa, Klaus et tant d'autres. Un remerciement spécial pour Marion avec qui j'ai beaucoup échangé, professionnellement et personnellement.

Je tiens à remercier tous mes amis qui m'ont soutenu, supporté et apporté leur amitié pour certains depuis maintenant 20 ans. Dans le désordre, ou presque : Ol, Julie, Fred, Agnès, Greg, Caro, Boun, Julien (la belgique), Sophie, Seb, Julien (Gougoune), Sophie (encore), Philou, Mel, Ines, Nab, Alex, Karine, Raphou, Katou, Ben, Virginie, Cyril, Jerome, Vanessa, Damien et tous les autres.

Je remercie également ma famille pour leur soutien sans condition : Maman, Papa (merci pour la lecture «express»), Laeti, Nico, mes neveux Julien et Matthieu... Ma famille s'est agrandie durant l'été 2005 et je tiens à les saluer : Gérard, Maryse, Karine, Jean-louis, Andréa, Paul...

Enfin, rien n'aurait été possible sans ma femme Céline. Je tourne une page de ma vie avec cette thèse, une nouvelle, encore plus belle, s'ouvre aujourd'hui : notre enfant.

Table des matières

Introduction générale **1**

Communications liées à ce travail **5**
Publications 5
Conférences internationales à comité de lecture 5

I Contexte bibliographique **7**
I.1 Organisation sur des reconstructions 7
I.2 Organisation sur des réseaux de dislocations 9
I.3 Organisation sur des marches atomiques 10
I.4 Conclusion 12

II Croissance auto-organisée **15**
II.1 Généralités sur la croissance cristalline 17
II.1.1 Modes de croissance et thermodynamique 17
II.1.2 Croissance 3D et théorie atomistique de nucléation 17
II.1.3 Substrats pré-structurés et croissance auto-organisée 20
II.2 Dispositif expérimental 21
II.2.1 La chambre de croissance 22
II.2.2 La microscopie à effet tunnel 23
II.2.2.a Principes 23
II.2.2.b Le microscope 24
II.3 Le silicium et les surfaces de Si(111) 25
II.3.1 Le substrat de silicium 25
II.3.2 La surface de Si(111) 26
II.3.3 Les surfaces vicinales 27
II.3.3.a Généralités 27
II.3.3.b Les surfaces vicinales de Si(111) 28
II.4 Croissance d'or sur surfaces de Si(111) 29
II.4.1 Croissance submonocouche : la couche de mouillage Au/Si . 30
II.4.2 Croissance en îlots sur Si(111) nominal 31
II.4.2.a Préparation de la surface 32
II.4.2.b Imagerie par STM 33
II.4.2.c Étude statistique 35
II.4.3 Croissance en îlots sur Si(111) vicinal 36
II.4.3.a Préparation de la surface 36
II.4.3.b Imagerie par STM 38

II.4.3.c Étude statistique 39
II.4.4 Influence des marches sur la croissance 41
II.4.5 Structure cristalline des îlots 3D 44
II.4.5.a Étude STM 45
II.4.5.b Étude TEM en vue transverse 46
II.4.5.c Les siliciures d'or, structure et stabilité 47
II.4.5.d Conclusion 49
II.5 Applications des surfaces Au/Si 49
II.5.1 Élaboration de plots magnétiques 50
II.5.1.a Dépôt direct à haute température 51
II.5.1.b Dépôt à température ambiante puis recuit 52
II.5.2 Élaboration de nanofils semi-conducteurs 52
II.5.2.a Croissance de nanofils de silicium 54
II.5.2.b Croissance de nanofils de germanium 55
II.6 Conclusion 56

III Nanofabrication **59**
III.1 Réseaux de trous dans le Si 60
III.1.1 Lithographie électronique 61
III.1.1.a Principes de la lithographie électronique 62
III.1.1.b Cas du PMMA 66
III.1.1.c Les conditions expérimentales de la lithographie . . 67
III.1.1.d Développement du PMMA 68
III.1.2 Gravure Ionique Réactive 69
III.1.2.a Principes de la gravure ionique réactive 69
III.1.2.b Les conditions pour la structuration du Si 70
III.1.3 Résultats : Litho-gravure de trous dans le Si(111) 72
III.1.3.a Conditions de travail, tests et optimisations 72
III.1.3.b Les échantillons après optimisation 75
III.2 Nano-piliers métalliques 75
III.2.1 Le procédé technologique 76
III.2.1.a Lithographie électronique et résines 77
III.2.1.b Gravure par faisceau d'ions 78
III.2.1.c Ouverture et isolation du pilier 80
III.2.2 Résultats en images 81
III.2.3 Caractérisations électriques 84
III.3 Surface texturée de SiC 85
III.3.1 Élaboration des membranes poreuses en Alumine 85
III.3.2 Optimisation de la prégravure RIE du SiC 87
III.3.2.a Les paramètres à optimiser 87
III.3.2.b Les tests préliminaires 89
III.3.2.c Les conditions optimisées 90
III.3.3 Érosion sous hydrogène de SiC prégravé 91
III.4 Les membranes poreuses pour le lift-off 92
III.4.1 Lift-Off après évaporation 93
III.4.2 Lift-Off après pulvérisation cathodique 94

III.5 Conclusion 94

IV Texturation 2D de surface de silicium **97**
IV.1 Élaboration du substrat structuré 98
IV.2 Texturation de surface par recuit sous vide 99
IV.2.1 Passivation du silicium par hydrogénation 100
IV.2.2 Recuit sous ultra-vide 101
IV.3 Pollution : nature et origine 103
IV.3.1 Origine de la pollution 104
IV.3.2 Nature de la pollution 104
IV.4 Conclusion 105

V Nanotechnologies appliquées à la biologie **107**
V.1 Élaboration du support AFM 108
V.1.1 Contraintes liées à l'étude 108
V.1.2 Procédé expérimental 109
V.2 Étude AFM de protéines membranaires (Institut Curie) 110

Conclusion générale **115**

A Analyse d'images STM **119**

Références bibliographiques **123**

Introduction générale

Les nanotechnologies font l'objet de toutes les attentions depuis maintenant plusieurs années. Les avancées ont été particulièrement spectaculaires dans le domaine de la micro-électronique et du stockage de données, domaines pour lesquels la densité d'intégration double tous les 2 ans, en accord avec la loi de Moore [1]. Dans ces secteurs, l'élaboration de dispositifs de dimensions nanométriques est motivée par l'amélioration des performances et la réduction des coûts de fabrication. Aujourd'hui, le processeur d'un ordinateur grand public contient un milliard de transistors dont la grille mesure environ 50 nm, sur une surface de l'ordre du cm^2. Les dernières générations de disque dur grand public peuvent contenir jusqu'à 8 Tbits, la taille d'un bit étant de l'ordre de 60 nm. Nous sommes donc entourés de ces nano-objets. Ces évolutions ont un impact sur notre vie de tous les jours, où l'ordinateur est devenu un outil presque indispensable. Mais la motivation pour l'élaboration de nanostructures ne réside pas uniquement dans le développement de l'informatique. D'autres secteurs, tels que les technologies mobiles (téléphones portables, GPS...) ou la biologie (thérapies ciblées, pilule intelligente...) sont également les moteurs de cette miniaturisation.

L'émergence des nanotechnologies et des nanosciences nous laisse entrevoir la conception de matériaux à l'échelle atomique et moléculaire. Dès lors, il sera possible d'élaborer toutes sortes de nouveaux matériaux avec des propriétés qui n'existent pas à plus grande échelle. Le transistor à un électron est l'un d'eux [2]. Entre la source et le drain du transistor, on ajoute un îlot en matériau semiconducteur où seul un nombre déterminé d'électrons peut s'accumuler. En modifiant la tension de la grille, on peut laisser entrer ou bloquer les électrons un par un : c'est de l'électronique à un seul électron. Un autre exemple est le cas de la spintronique, qui n'exploite plus uniquement la charge de l'électron, cas du transistor «classique», mais également son spin. Un transistor exploitant ces technologies [3] pourrait être plus rapide que le transistor classique et consommerait moins d'énergie.

Ces exemples illustrent l'intérêt que présente l'élaboration de telles nanostructures. Cependant la maîtrise de la matière aux échelles de taille que nécessite ce type d'applications est un défi technologique qui devra être relevé dans les années à venir pour mettre au point ces dispositifs. Actuellement ce sont des successions d'étapes technologiques en salle blanche qui sont utilisées. Cette approche dite «top-down» permet d'élaborer des nanostructures de façon massivement parallèle et reproductible sur des grandes surfaces. Cependant la réduction en taille des objets rend prépondérante l'influence des interfaces, notamment dans le domaine du magnétisme. L'endommagement des interfaces induit par le façonnage de la

matière à cette échelle provoque la formation de défauts qui tendent à altérer les propriétés de l'objet.

C'est la raison pour laquelle une nouvelle approche, dite «bottom-up» est actuellement en plein essor. Les propriétés de la matière sont exploitées pour créer un réseau de nano-objets à grande échelle. Ce sont alors des surfaces naturellement texturées par la présence de marches atomiques [4], reconstructions de surface [5, 6] ou encore de dislocations [7] qui entraînent l'auto-assemblage de la matière sur des sites énergétiquement favorables. Les structures ainsi élaborées peuvent atteindre des dimensions ultimes, jusqu'à l'atome unique, et sont généralement exemptes de défauts d'interface de par le fait qu'elles s'organisent spontanément.

Une méthode originale consiste à coupler les deux approches pour élaborer un réseau de nanostructures auto-organisées sur un support texturé. Dans un premier temps, des sites privilégiés sont formés par l'intermédiaire d'étapes technologiques telles que la litho-gravure ou un faisceau d'ion focalisé. Une croissance est ensuite effectuée sur ce support qui entraîne l'organisation de la matière sous forme d'îlots localisés sur les sites préalablement définis. Il est alors possible d'obtenir des nanostructures d'excellente qualité d'interface dont la position est contrôlée et ajustable, ce qui constitue la combinaison des avantages des deux approches précédemment mentionnées.

Ma thèse s'est déroulée au sein du département Magnétisme, Micro et nano-Structure de l'Institut d'Électronique Fondamentale. L'objectif principal est d'utiliser cette combinaison des approches «top-down» et «bottom-up», afin d'élaborer des nanostructures métalliques auto-organisées sur substrat semi-conducteur. La surface ainsi fonctionnalisée sert de support pour élaborer d'autres nanostructures, notamment magnétiques. Il est également convenu d'élaborer des moyens pour caractériser les structures ainsi obtenues. Enfin, dans le cadre d'une collaboration avec une équipe de l'Institut Curie à Paris, j'ai élaboré des supports de silicium nanostructurés pour l'étude de protéines membranaires.

Nous avons choisi d'utiliser le silicium comme substrat de par son intensive utilisation dans l'industrie et la grande connaissance bibliographique que l'on a de sa surface. C'est le Si(111) plutôt que le Si(100) qui a été retenu pour organiser les îlots d'or. En effet, la surface de silicium (100) se reconstruit[1] (2x1) selon deux directions cristallographiques qui se regroupent en domaines [8]. La diffusion d'atomes déposés sur une telle surface est donc anisotrope. Le Si(111), quant à lui, est reconstruit 7x7 [9] de manière homogène sur toute la surface et c'est la raison du choix de cette surface comme support de croissance.

La texturation de surface de Si(111) à l'échelle de la dizaine de nanomètres est réalisée par lithographie électronique suivie d'une gravure ionique réactive (étape de structuration) et d'un recuit. Ce sujet a fait l'objet d'une thèse dans le département [10] qui a notamment permis d'obtenir des conditions de gravure permettant l'obtention de trous nanomètriques les plus profonds possibles. Le recuit sous ultra-vide d'une surface structurée par un tel réseau de trous entraîne l'organisation de marches atomiques aux abords du trou [11]. Des sites sur lesquels, lors d'un dépôt ultérieur, la matière va préférentiellement s'accumuler pour former des îlots sont ainsi créés. Il est ainsi possible d'élaborer un réseau de nanostructures dont la

[1] L'origine de la formation des reconstructions de surface sera détaillée en section II.3.

position, la taille et la périodicité seront contrôlées.

Afin de pouvoir rapidement maîtriser l'étape de croissance organisée sur substrat texturé artificiellement en deux dimensions, nous avons mené une étude de croissance d'îlots d'or sur surface non texturée, et naturellement texturée selon un réseau uni-dimensionnel de marches atomiques. La connaissance des caractéristiques de cette croissance nous permettra, une fois la texturation maîtrisée, d'aboutir rapidement à des résultats sur surface texturée par le procédé de lithogravure puis recuit.

La surface de Si(111) présentant un réseau d'îlots métalliques sert alors de support pour l'élaboration de nano-domaines magnétiques par réaction sélective du silicium lors d'un dépôt de cobalt [12]. Afin de caractériser localement cette structure, nous comptons réaliser des nano-piliers composés d'une multi-couche Au-Co-Au qui, sous forme de film, présente des caractéristiques de magnéto-résistance [13]. Un procédé original permettant d'élaborer un tel dispositif sera présenté. Nous avons également fait croître des nanofils semi-conducteurs par le procédé vapeur-liquide-solide sur ce support. Ces structures de très faibles dimensions ne sont pas intéressantes uniquement du point de vue de la recherche fondamentale, de par leurs caractéristiques structurales et physiques comparées à celles du matériau massif, mais offrent également un fort potentiel en terme d'application. Des exemples seront donnés en section II.5.2.

Nous nous sommes également intéressés à la texturation de la surface de carbure de silicium (SiC). Ce matériau à grand gap, transparent dans le domaine optique et très résistant mécaniquement est un bon candidat pour de futures applications dans les domaines de la photonique, la biologie, les hautes fréquences et les hautes puissances. Ce support inerte pourrait fournir une alternative à l'utilisation du silicium pour la croissance organisée et l'étude des protéines membranaires. De plus, l'élaboration d'une membrane poreuse en SiC pourrait également servir d'amplificateur d'électrons, ce matériau ayant une forte émissivité d'électrons secondaires. De par les caractéristiques morphologiques de ce matériau, nous proposons une méthode originale pour le texturer. Une gravure ionique réactive est effectuée avec comme masque une membrane poreuse en alumine [14]. Il s'en suit un recuit à très haute température sous hydrogène qui entraîne la formation de facettes aux abords du trou [15]. Cette texturation pourrait être exploitée pour guider la croissance de nanostructures.

Dans un premier chapitre essentiellement bibliographique, je vais dresser l'état de l'art sur la croissance organisée de nanostructures, axe principal de recherche de ma thèse. J'ai ensuite choisi de regrouper dans le chapitre II de ce document les résultats obtenus quant à la croissance d'or sur surface de Si(111). Je présenterai l'ensemble des résultats qui relèvent des technologies de salle blanche dans le chapitre III intitulé : nanofabrication. Je décrirai les résultats qui concernent la texturation de surface de Si(111) pour la croissance organisée dans le chapitre IV. Le chapitre V présentera l'application des nanotechnologies à la biologie pour l'étude des protéines membranaires. Au sein de chaque chapitre sera intégré, si nécessaire, une section synthétique qui concerne les dispositifs expérimentaux utilisés. Enfin je terminerai par une conclusion générale et les principales perspectives que nous pouvons dégager.

Communications liées à ce travail

Publications

A. Rota, A. Martinez-Gil, G. Agnus, E. Moyen, T. Maroutian, B. Bartenlian, R. Mégy, M. Hanbücken And P. Beauvillain : *Au island growth on a Si(111) vicinal surface.* Surf. Sci., **600** pp. 1207, 2006

G. Agnus, T. Arnal, A. Fleurence, F. Gaucher, A. Martinez-Gil, A. Rota, B. Bartenlian, P. Beauvillain, M. Bibes, P. Gogol, A.M. Haghiri-Gosnet, Ph. Lecoeur, A. Lesuffleur, T. Maroutian, B. Vilquin And R. Mégy : *Top-down and bottom-up apporaches for novel magnetic nanostructures* Recent Res Devel. Applied Phys., **9** pp. 71, 2006

R.P. Gonçalves, G. Agnus, P. Sens, C. Houssin, B. Bartenlian And S. Scheuring : *Two-chamber AFM : probing membrane proteins separating two aqueous compartments.* Nature Methods, **3** pp. 1007, 2006

A. Fleurence, G. Agnus, E. Moyen, T. Maroutian, B. Bartenlian, P. Beauvillain And M. Hanbücken : *Elaboration of self-organized magnetic nanoparticles by selective Cobalt silicidation.* A. Surf. Sci., *Accepté*

Conférences internationales à comité de lecture

G. Agnus, A. Fleurence, E. Moyen, A. Rota, T. Maroutian, B. Bartenlian, P. Beauvillain, M. Hanbücken : *STM study of Au islands on a structured Si surface.* Self-Organized Nanostructures Summer School (SON05), 17-23 juillet 2005, Cargèse (France)

G. Agnus, A. Fleurence, E. Moyen, A. Rota, T. Maroutian, B. Bartenlian, P. Beauvillain, M. Hanbücken : *STM study of Au islands on a vicinal Si(111) surface.* International conference on NANO-Structures SElf-Assembling (NANOSEA), 02-06 juillet 2006, Aix en provence (France)

G. Agnus, E. Moyen, A. Fleurence, A. Rota, T. Maroutian, B. Bartenlian, P. Beauvillain, M. Hanbücken : *Self-assembled Au-Si nano-objects : a structural analysis using complementary experimental techniques.* European conference on surface science (ECOSS 24), 04-08 septembre 2006, Paris (France)

G. Agnus, F. Fossard, C. Renard, T. Maroutian, D. Bouchier, P. Beauvillain : *Growth of Si nanowires by UHV-CVD from self-assembled Au nanoparticles on vicinal Si(111) substrate.* European Material Research Society (E-MRS) 2007 Spring meeting, 28 Mai au 1er juin 2007, Strasbourg (France)

G. Agnus, E. Moyen, A. Fleurence, T. Maroutian, B. Bartenlian, P. Beauvillain and M. Hanbücken : *Self-organized growth of Au-Si islands on stepped Si(111) surfaces.* European Material Research Society (E-MRS) 2007 Spring meeting, 28 Mai au 1er juin 2007, Strasbourg (France)

Chapitre I

Contexte bibliographique

Sommaire

I.1 Organisation sur des reconstructions 7
I.2 Organisation sur des réseaux de dislocations 9
I.3 Organisation sur des marches atomiques 10
I.4 Conclusion 12

L'objectif de ce chapitre est de dresser l'état de l'art en ce qui concerne l'axe principal de recherche de ma thèse : la croissance organisée de nanostructures. Ce chapitre va donc consister en une revue des résultats marquants dans ce domaine, en mettant l'accent sur les nanostructures magnétiques.

Pour auto-organiser des nanostructures, il est nécessaire d'effectuer la croissance sur un substrat texturé qui présente des sites entraînant l'accumulation de la matière, en stabilisant le matériau déposé, ce qui diminue l'énergie globale du système. Le plus souvent, ce sont des substrats *naturellement* texturés qui sont utilisés, en exploitant les marches d'une surface vicinale ou des reconstructions de surface. Dans d'autres cas plus rares, ce sont des surfaces *artificiellement* texturées qui sont exploitées pour la croissance organisée. Ces surfaces présentent l'avantage du contrôle de la périodicité du réseau.

Ces sites peuvent être de diverses natures : reconstructions de surface, réseaux de dislocations, ou marches atomiques d'une surface vicinale. Dans les sections qui suivent, je vais présenter quelques exemples remarquables pour chacun de ces cas. Des articles de revue sont disponibles sur le sujet, tels que [16, 17].

I.1 Organisation sur des reconstructions

Une surface est obtenue en coupant les liaisons atomiques d'un cristal, généralement selon un plan cristallographique dense. Contrairement au volume, la surface va être constituée d'atomes dont certaines liaisons ont été cassées, on parle alors de liaisons pendantes. En fonction du plan cristallographique de la surface et de l'organisation des atomes, le nombre de liaisons pendantes et leur direction

peuvent varier. Afin d'abaisser l'énergie de surface, on observe fréquemment le réarrangement des atomes de surface par rapport au cristal massif, la surface est alors dite reconstruite. Cette reconstruction induit la création de sites d'adsorption régulièrement agencés à la surface sur lesquels va s'accumuler la matière déposée.

La surface de Si(111) reconstruite 7x7 en est un exemple [9]. Cette surface est particulièrement connue et sa préparation parfaitement maîtrisée. Sur une telle surface, des agrégats composés de quelques atomes seulement ont été organisés [6]. Des dépôts d'In, de Mn, ou d'Ag entraînent la formation d'agrégats qui s'organisent selon la reconstruction 7x7 du silicium. Les images STM de la figure I.1 issues de [6] illustrent cette organisation. D'autres exemples peuvent être trouvés dans la littérature comme l'organisation d'agrégats de Rh [18] sur Si(111), d'In et de Sn sur Si(111) [19], ou encore de Cr sur Pt(111) [20].

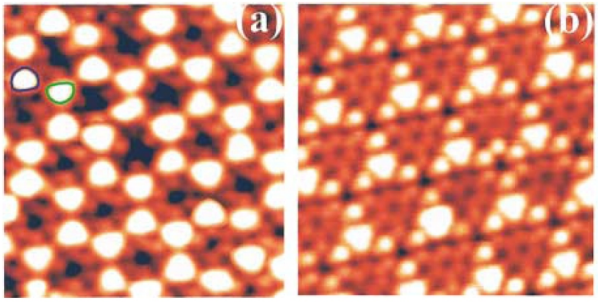


FIG. I.1 – Images STM issues de [6] sur Si(111) : a) Réseau d'agrégats d'In et de Mn. Le cercles bleus entourent la position des agrégats d'In alors que le cercles verts entourent la position des agrégats de Mn b) Réseau d'agrégats d'alliage In-Ag.

L'une des surfaces les plus utilisées pour effectuer des croissances organisées est l'Au(111). Le premier exemple date du début des années 90 [21] où les auteurs ont déposé du Co sur la surface d'Au(111) reconstruite ($22 \times \sqrt{3}$). Cette reconstruction, illustrée par la figure I.2-a possède une période de 3,9 nm selon $[\bar{1}\bar{1}2]$ et de 7,2 nm selon $[\bar{1}10]$. Elle a également servi de support pour l'organisation d'îlots de Pd [22], de Rh [23]...

Cependant, cette reconstruction n'est pas ordonnée à longue distance. Elle se décompose en domaines de quelques μm ce qui empêche d'obtenir un réseau organisé sur de grandes surfaces. Dans [5], les auteurs ont montré qu'en utilisant la surface vicinale[1] Au(788) présentant un agencement périodique de marches, il est possible d'induire un ordre à grande distance dans la reconstruction et ainsi d'obtenir un réseau de plots de Co organisés sur de très grandes surfaces. La densité d'îlots ainsi obtenue atteint 4.10^{12} plots/cm^2 pour des tailles de l'ordre de 70 atomes en moyenne par plots.

Les propriétés magnétiques d'agrégats de Co déposés sur Au(111) dont la taille varie de 300 à 12000 atomes ont été étudiées [25]. Les auteurs ont montré qu'à

[1]Les surfaces vicinales, qui sont intentionnellement désorientées par rapport à un plan cristallographique dense, sont particulièrement utilisées. Elles seront plus détaillées en section II.3.3 dans le cas du Si(111).

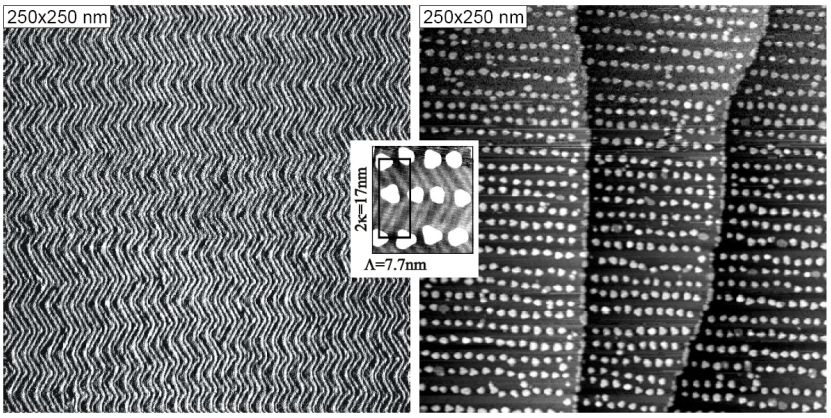


FIG. I.2 – Images STM issues de [24] a) La surface d'Au(111) reconstruite en (22x$\sqrt{3}$) b) Croissance organisée d'agrégats de Co sur la surface présentée en a)

température ambiante, de tels objets sont super-paramagnétiques. A basse température, une rémanence a été observée dont l'intensité dépend de la taille des îlots. Une étude plus poussée a mis en évidence que les îlots étaient magnétiquement monodomaines avec leur aimantation perpendiculaire au plan du substrat [26].

Les reconstructions de surface sont donc un excellent moyen d'organiser des agrégats de très petite dimension avec des densités très importantes. D'un point de vue magnétique, de telles structures restent cependant super-paramagnétiques à température ambiante ce qui limite les possibilités en terme d'application. La période des reconstructions de surface allant de quelques Å à quelques nm, il est difficilement envisageable de réaliser un dispositif dans le domaine du magnétisme en utilisant ces objets.

I.2 Organisation sur des réseaux de dislocations

Une dislocation peut être obtenue lors de l'épitaxie[2] d'un matériau sur un substrat avec un écart important entre les paramètres de maille des 2 matériaux. Des dislocations se forment à l'interface du matériau déposé afin de relaxer les contraintes induites par l'épitaxie. C'est le cas par exemple lors de l'épitaxie de $CoSi_2$/Si(111) [27], de Ag/Si(100) [28] ou de Ag/MgO(100) [29]. Dans certains cas comme le dépôt de 1 à 2 plans atomiques d'Ag sur Pt(111), les dislocations s'organisent pour former un réseau périodique et peuvent délimiter des sites de croissance privilégiés. Il est alors possible d'obtenir un réseau de nanostructures assemblées sur ces sites. C'est ce qui a été réalisé dans [30], illustré par la figure I.3-a.

Dans les exemples précédemment cités, les dislocations sont formées naturellement lors de l'épitaxie de deux matériaux de paramètres de maille différents. Des dislocations peuvent également être induites par d'autres méthodes. Dans [31] par exemple, les auteurs effectuent un collage moléculaire entre deux substrats de Si(100) avec une légère désorientation. Pour relaxer les contraintes induites par

[2]Un film est dit en épitaxie avec le substrat quand il cristallise dans la maille du substrat.

cette désorientation, des dislocations se forment, leur agencement étant contrôlé par l'angle entre les directions cristallographiques de chacun des substrats. Une gravure humide anisotrope permet d'obtenir un support nanotexturé, illustré par l'image STM de la figure I.3-b. La croissance de Ge sur un tel substrat entraîne l'organisation sous forme d'îlots sur chaque site ainsi formé [32].

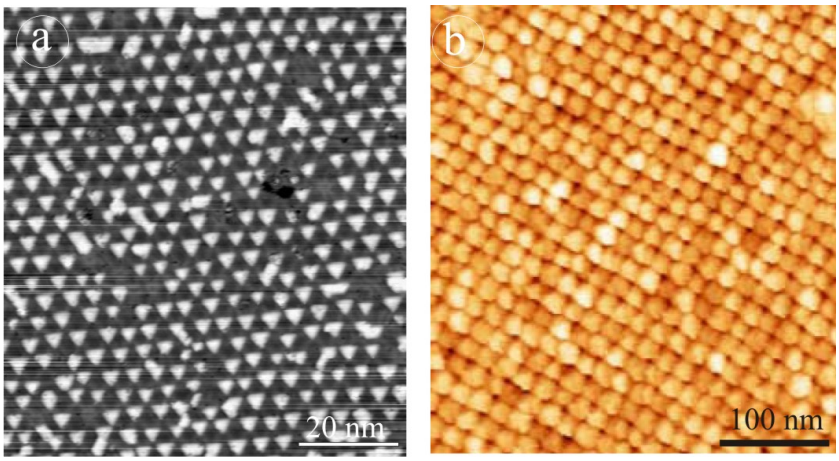


FIG. I.3 – a) Image STM issue de [30] de la croissance organisée d'îlots de Fe/Ag/Pt(111). Les îlots de Fe s'organisent selon le réseau de dislocations formé lors du dépôt de 2 plans atomiques d'Ag sur Pt(111). b) Image STM issue de [32] d'un substrat de Si texturé par gravure chimique après la formation d'un réseau de dislocations.

Cette seconde approche présente l'avantage du contrôle de la périodicité du réseau, qui permet d'adapter en fonction du matériau, la taille et la distance entre deux nanostructures organisées sur un tel support.

I.3 Organisation sur des marches atomiques

Les marches atomiques sont également des sites privilégiés sur lesquels la matière peut s'organiser lors d'une croissance. On rencontre des marches à la surface d'un substrat désorienté, car elles permettent de compenser l'écart entre l'orientation de la surface et celle du cristal. Cette désorientation peut être intentionnelle, cas des surfaces vicinales, ou non intentionnelle. C'est alors l'imprécision de la découpe du substrat par rapport aux directions cristallographiques qui entraîne la présence de marches à la surface.

De nombreux exemples ont été trouvés dans la littérature montrant l'organisation d'objets dont la taille varie entre l'atome unique et des îlots de plusieurs dizaines de nm de diamètre sur ce type de substrats. Les marches s'organisant souvent en réseau 1D[3], des fils de très faible largeur peuvent également être obtenus sur ce type de surface. C'est le cas par exemple dans [33] où les auteurs élaborent des fils de $GdSi_2$ le long de marches de Si(111) ou dans [34] avec des fils de GeSi.

Les marches peuvent également servir de guides pour l'organisation d'îlots. Par exemple, dans [34], les auteurs organisent des îlots de Ge le long de paquets de

[3]La préparation d'un réseau de marches atomiques sera détaillée dans le chapitre II.

marches atomiques sur une surface vicinale de Si(111) (Fig. I.4-a). Dans [35], après avoir élaboré un réseau de marches atomiques régulièrement espacées de 1,66 nm, soit 5 rangées de la reconstruction Au-Si (5x2), les auteurs y organisent des atomes uniques de Si qu'ils peuvent retirer ou ajouter avec la pointe d'un STM. Ce réseau est illustré par la figure I.4-b. On peut noter également le cas de [36] qui nous intéresse particulièrement, où les auteurs organisent des îlots Au-Si sur Si(111) non intentionnellement désorienté le long d'un réseau de marches de pariodicité de 500 nm.

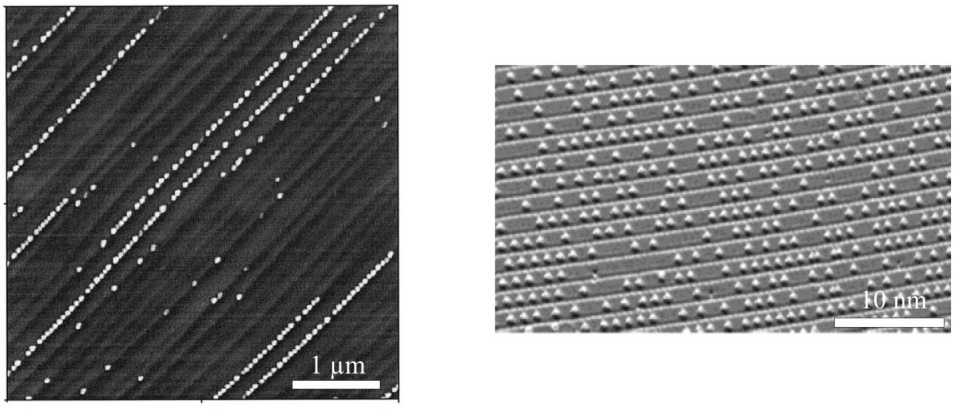


FIG. I.4 – Image MEB issue de [34] de la croissance organisée d'îlots de Ge sur les marches de la surface de Si(111) b) Image STM issue de [35] d'atomes de Si organisés le long d'un réseau de marches atomiques de période 1,66 nm sur une surface Au-Si(111).

Du point de vue du magnétisme, les auteurs de [37] élaborent un réseau d'îlots de Ni sur une surface vicinale de Cu(100) et annoncent la possibilité d'obtenir des îlots organisés magnétiques. L'organisation d'îlots d'Au sur les marches de Si(111) vicinal a été obtenue par voie électro-chimique par Allongue et al. [38]. Les auteurs exploitent ensuite cette surface pour faire croître des îlots de Co magnétiques à température ambiante. Des densités allant jusqu'à $2{,}5\text{x}10^{10}$ îlots/cm^2 pour un diamètre minimal d'environ 30 nm ont été obtenues.

Dans les exemples cités, les nanostructures sont alignées le long de marches atomiques régulièrement espacées à la surface du substrat selon un réseau unidimensionnel. Afin d'être en mesure d'organiser des îlots selon un réseau 2D, des études ont été menées pour organiser des marches selon un tel réseau. Ce résultat peut être atteint en élaborant un réseau de trous à la surface du substrat qui induisent une désorientation locale. En opérant un recuit, les marches se déplacent pour s'organiser à l'abord du trou. Cette structuration est artificielle car obtenue par la formation préalable de motifs à la surface.

Dans [11, 39], les auteurs ont montré que sur silicium, le mouvement des marches a deux origines distinctes. D'une part, la diffusion des atomes de surface dont la mobilité est suffisante à haute température pour entraîner le mouvement des marches. Un atome peut se décrocher d'une marche pour diffuser et aller combler un site vacant de plus basse énergie. Ce phénomène est majoritaire pour des

températures inférieures à 1100°C. D'autre part, au-dessus de ce palier, c'est la sublimation qui est dominante. La température est suffisante pour sublimer les atomes situés le long des bords de marche, moins liés au cristal que les autres atomes. Ce processus entraîne le mouvement des marches par niveaux atomiques successifs.

Des expérimentations de recuit de surfaces structurées ont été opérées dans [40, 41]. Après avoir imprimé un réseau de trous microniques à la surface de l'échantillon par lithogravure, les auteurs effectuent un recuit à 1100°C. Il est alors possible d'obtenir un réseau 2D de paquets de marches atomiques comme le présente l'image STM de la figure I.5-a. Des résultats similaires ont été présentés par Homma et al. lors de recuits à 1200°C de trous et de monticules élaborés par lithogravure [42]. Ils ont étudié la façon dont la surface se reforme pendant le recuit de par le mouvement des marches. Les auteurs ont ensuite effectué des dépôts d'or suivis de recuits sur de telles surfaces entraînant la formation d'îlots tri-dimensionnels. Lors d'un recuit, des atomes se détachent des petits îlots, les moins stables, et diffusent, s'évaporent... Ainsi, seuls subsistent les plus gros îlots situés au niveau de zones qui les stabilisent : les parties convexes des paquets de marches [43]. Ils ont ainsi obtenu l'organisation d'îlots d'or selon un réseau 2D avec une période de 3 μm, comme l'illustre la figure I.5-b.

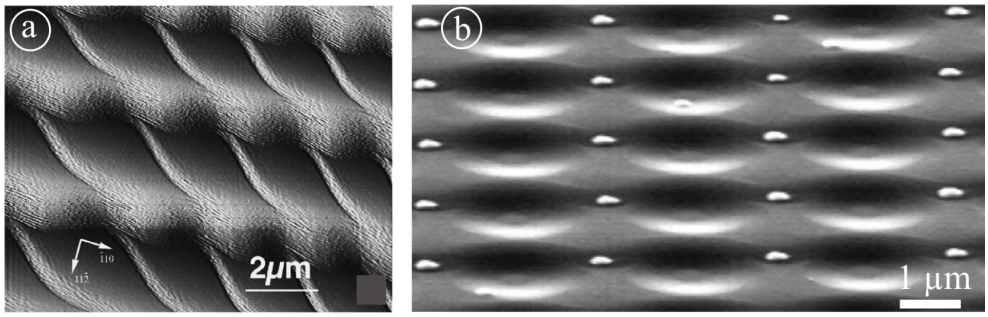


FIG. I.5 – a) Image STM issue de [41] d'une surface de Si(111) lithogravée après recuit à 1100°C. b) Image MEB issue de [44] d'îlots d'Au organisés sur un réseau 2D de paquets de marches obtenus par lithogravure puis recuit.

Cependant, ces études portent sur une structuration à l'échelle du micron. A notre connaissance, aucune étude portant sur le recuit de surfaces structurées à l'échelle sub-micronique n'a été publiée.

I.4 Conclusion

Dans l'ensemble des exemples cités, on peut constater qu'il est possible de guider la croissance d'un matériau pour obtenir des structures organisées en utilisant de nombreux *outils* tels que les reconstructions de surface, les marches atomiques... Dans certains cas il est possible de contrôler l'espacement entre les sites, dans d'autres cas la densité finale est fixée par le materiau utilisé.

La liste dressée ici n'est pas exhaustive. On peut par exemple citer le cas de [45], où les auteurs organisent des îlots de Ge sur une surface de Si texturée par FIB.

Dans [46], les auteurs organisent des colloïdes par texturation sous un réseau de pointes AFM. Bien qu'intéressantes d'un point de vue fondamental, ces approches souffrent d'une productivité très faible liée aux instruments utilisés (AFM, FIB).

Dans le cadre de cette thèse, notre objectif est d'effectuer une structuration de la surface par lithogravure à l'échelle de quelques dizaines de nm. La texturation est ensuite obtenue par recuit sous vide. Un dépôt direct d'or à haute température pourrait alors permettre l'organisation d'îlots sur cette surface texturée. L'obtention de nanostructures de ce type est l'objectif principal de cette thèse.

Chapitre II

Croissance auto-organisée

Sommaire

II.1 Généralités sur la croissance cristalline 17
II.1.1 Modes de croissance et thermodynamique 17
II.1.2 Croissance 3D et théorie atomistique de nucléation . . . 17
II.1.3 Substrats pré-structurés et croissance auto-organisée . . 20
II.2 Dispositif expérimental 21
II.2.1 La chambre de croissance 22
II.2.2 La microscopie à effet tunnel 23
II.2.2.a Principes 23
II.2.2.b Le microscope 24
II.3 Le silicium et les surfaces de Si(111) 25
II.3.1 Le substrat de silicium 25
II.3.2 La surface de Si(111) 26
II.3.3 Les surfaces vicinales 27
II.3.3.a Généralités 27
II.3.3.b Les surfaces vicinales de Si(111) 28
II.4 Croissance d'or sur surfaces de Si(111) 29
II.4.1 Croissance submonocouche : la couche de mouillage Au/Si 30
II.4.2 Croissance en îlots sur Si(111) nominal 31
II.4.2.a Préparation de la surface 32
II.4.2.b Imagerie par STM 33
II.4.2.c Étude statistique 35
II.4.3 Croissance en îlots sur Si(111) vicinal 36
II.4.3.a Préparation de la surface 36
II.4.3.b Imagerie par STM 38
II.4.3.c Étude statistique 39
II.4.4 Influence des marches sur la croissance 41
II.4.5 Structure cristalline des îlots 3D 44
II.4.5.a Étude STM 45
II.4.5.b Étude TEM en vue transverse 46
II.4.5.c Les siliciures d'or, structure et stabilité 47

II.4.5.d Conclusion 49
II.5 Applications des surfaces Au/Si 49
II.5.1 Élaboration de plots magnétiques 50
II.5.1.a Dépôt direct à haute température 51
II.5.1.b Dépôt à température ambiante puis recuit . . . 52
II.5.2 Élaboration de nanofils semi-conducteurs 52
II.5.2.a Croissance de nanofils de silicium 54
II.5.2.b Croissance de nanofils de germanium 55
II.6 Conclusion 56

La croissance cristalline consiste à déposer un matériau sur une surface dans des conditions qui lui permettent de cristalliser. En fonction des conditions du dépôt, du matériau déposé et du substrat, il est possible d'obtenir un film mince bi-dimensionnel (2D) ou des structures tri-dimensionnelles (3D). La morphologie du dépôt ainsi obtenu dépendra alors de critères cinétiques et thermodynamiques qui seront discutés par la suite.

Plusieurs techniques permettent d'obtenir les conditions adéquates pour la croissance cristalline et l'une d'elle est l'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy). Les dépôts sont effectués sous ultra-vide (pression dans la gamme de 10^{-10} mbar) ce qui permet d'obtenir une excellente qualité d'interface et le contrôle de l'épaisseur moyenne déposée est très fin (inférieure à 1 Å). C'est en utilisant cette technique que les expériences à l'origine de ce chapitre ont été assurées et de plus amples détails seront fournis par la suite.

La caractérisation de tels films nécessite des techniques possédant une résolution ultime, idéalement atomique. On peut ainsi observer la qualité cristalline du dépôt et l'éventuelle relation d'épitaxie entre le substrat et le film ou la structure 3D. Les techniques reines sont alors la microscopie à effet tunnel (ou STM pour Scanning Tunneling Microscopy) et la microscopie électronique en transmission (ou TEM pour Transmission Electron Microscopy). Ces techniques ont été utilisées pour caractériser la morphologie et la structure cristalline des dépôts effectués dans le cadre de cette thèse.

Après avoir exposé quelques généralités sur la croissance cristalline, je décrirai les techniques expérimentales utilisées pour cette étude en portant une attention particulière à la MBE et au STM. Ensuite je présenterai la surface de Si(111) qui a été utilisée pour les croissances. Afin de comprendre les phénomènes de diffusion et de nucléation de l'or sur cette surface, nous avons étudié la croissance d'or sous forme d'îlots 3D sur Si(111) nominal, dépourvu de marches atomiques. Afin d'organiser les îlots ainsi formés, nous exploitons une surface vicinale de Si(111) texturée en 1D, qui présente un réseau régulier de paquets de marches atomiques. Je présenterai l'analyse de l'influence des marches sur la morphologie de la surface après croissance et leur influence sur la diffusion et la nucléation de l'or. Je détaillerai ensuite l'étude sur la structure cristalline des îlots. Enfin, je donnerai deux exemples d'utilisation d'une telle surface pour l'élaboration de nanofils en Si et d'un réseau de nanostructures magnétiques.

II.1 Généralités sur la croissance cristalline

II.1.1 Modes de croissance et thermodynamique

Si l'on considère le cas où la thermodynamique guide la croissance, et dans l'hypothèse où le matériau déposé (ou adsorbat) ne se mélange pas avec la surface, on caractérise la forme à l'équilibre de l'adsorbat sur la surface en distinguant trois cas selon le bilan des énergies de surface de l'adsorbat et de la surface ainsi que de l'énergie d'interface [47, 48, 49].

Dans le cas où l'énergie de surface est supérieure à la somme de l'énergie de surface de l'adsorbat et de l'énergie d'interface, on trouve une croissance couche par couche dite Frank-van der Merwe [50]. C'est le cas notamment lors d'une homo-épitaxie où l'adsorbat et la surface sont constitués du même élément chimique. Dans le cas contraire, l'adsorbat n'a pas d'intérêt à mouiller la surface : on forme des îlots 3D sur la celle-ci. C'est la croissance Volmer-Weber [51] que l'on retrouve notamment dans la croissance d'un métal noble sur un oxyde. Un cas intermédiaire existe : le début de la croissance se déroule selon le schéma Frank-van der Merwe. Au-delà d'une épaisseur critique, l'équilibre des énergies change et on passe à une croissance en îlots. Ce type de croissance est appelé Stranski - Krastanov [52] et se retrouve dans de nombreux systèmes. Ces différents modes de croissance sont illustrés par la figure II.1.

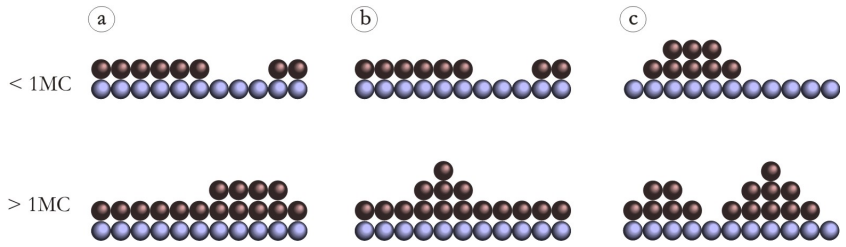


FIG. II.1 – Les différents modes de croissance d'un matériau sur une surface pour une épaisseur inférieure à la monocouche atomique (MC) et supérieur à la monocouche atomique

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons à la formation d'îlots 3D dans le système or sur silicium, pour lequel le mode de croissance est de type Stranski - Krastanov [53]. Si la thermodynamique gouverne le mode de croissance, ce sont principalement des critères cinétiques qui vont déterminer la taille et la densité d'îlots à la surface.

II.1.2 Croissance 3D et théorie atomistique de nucléation

Pour comprendre l'aspect cinétique de la croissance cristalline, il faut d'abord appréhender les différents processus que peut subir un adatome sur une surface ce qu'illustre la figure II.2. La vitesse à laquelle ont lieu ces différents processus, décrit ci-après, dépendra du système adsorbat/substrat et des conditions de dépôt [54].

- L'adsorption d'un atome à la surface (Fig. II.2-a) alors désigné par le terme adatome. Le nombre d'adatomes arrivant à la surface par unité de temps est défini par le flux (F) exprimé en monocouche par seconde ($MC.s^{-1}$).
- La diffusion d'un atome sur la surface (Fig. II.2-b). L'adatome se déplace aléatoirement sur la surface par saut discret entre 2 minima de potentiel. On peut alors exprimer le coefficient de diffusion D selon la relation II.1.

$$D = \frac{a^2 \nu_0}{4} exp\left(\frac{-E_d}{k_b T}\right) = D_0 \, exp\left(\frac{-E_d}{k_b T}\right) \quad \text{(II.1)}$$

  k_b est la constante de Boltzmann, T la température, E_d la barrière énergétique entre deux minima du potentiel de surface (ou énergie de diffusion), a le paramètre de maille de la surface et ν_0 la fréquence d'essai. Le libre parcours moyen d'un adatome à la surface est alors proportionnel à $\sqrt{D.t}$, t étant le temps de vie d'un adatome à la surface.
- La désorption d'un adatome de la surface ou re-évaporation (Fig. II.2-c).
- La rencontre d'un autre atome pour former un nouvel îlot (Fig. II.2-d). On définit alors la taille critique d'îlot i* tel que (i*+1) est le nombre d'atomes dans le plus petit îlot stable [55]. Cette taille dépend principalement de la température du substrat, qui active la dissociation des îlots. Le cas i*=1 correspond à des dimères stables tandis que le cas où i* est très supérieur à 1 rejoint la description classique de la nucléation [49].
- L'incorporation à un îlot existant qui engendre le grossissement de l'îlot (Fig. II.2-e).

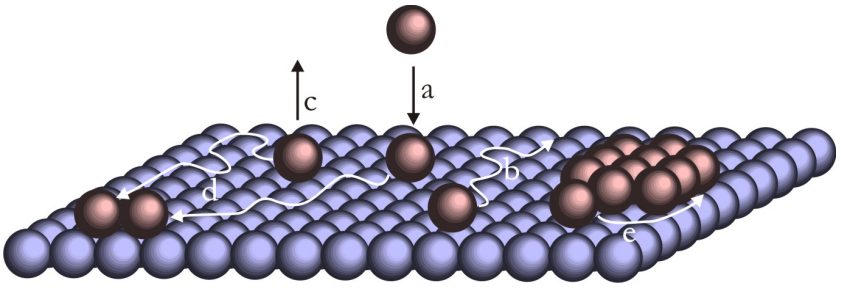


FIG. II.2 – Les processus élémentaires subis par un adatome sur une surface

A partir de ces processus, il est possible de poser un système fermé d'équations maîtresses qui permet de décrire le système de manière globale ; on parle d'approximation de champ moyen. Ces équations expriment les concentrations d'îlots et d'adatomes en fonction des divers processus pris en compte.

La liste de processus faite précédemment est extrêmement limitée mais a l'avantage de ne retenir que les processus essentiels qui permettent d'avoir une vision simple de la croissance. On peut lister de manière non exhaustive, quelques-uns des processus que nous avons négligés comme le dépôt d'un atome sur un îlot préexistant, la diffusion d'îlots, la diffusion d'un adatome en bord d'îlot ou encore la coalescence entre deux îlots voisins.

Ce type d'événements est très difficile à insérer dans les équations maîtresses à cause de l'approximation de champ moyen. En effet, les équations ne donnent accès

qu'à des quantités moyennes et rendent difficile la description d'événements aussi locaux. Une description en champ moyen a été donnée [56] mais reste empirique. Aussi, une méthode pour étudier de tels effets est d'aller au delà de l'approximation de champ moyen et d'utiliser des simulations de type Monte Carlo cinétique [54].

La diffusion d'un adatome à la surface s'arrête lorsqu'il s'incorpore à un îlot déjà existant (Fig. II.2-e), ou lorsqu'il rencontre un autre adatome (Fig. II.2-d), le nombre d'atomes d'un îlot stable étant défini comme (i*+1). Lorsqu'un îlot est instable, il finit par se dissocier au bout d'un temps Δt s'il n'a pas été stabilisé par l'incorporation d'autres adatomes dans cet intervalle de temps. Ces deux phénomènes sont donc en compétition. Au fil du dépôt, la densité d'îlots augmente jusqu'à atteindre la saturation, épaisseur à partir de laquelle il devient plus probable pour un adatome de rencontrer un îlot existant plutôt que de former un nouvel îlot. A cette densité à saturation, le chemin moyen parcouru par les adatomes diffusant à la surface devient égal à la distance moyenne entre 2 îlots. Continuer le dépôt induit alors uniquement le grossissement des îlots existants et leur densité reste constante et vaut n_x. Dans le cas d'une croissance bidimensionnelle, la valeur de n_x est donnée par la formule II.2 [54]. Au fur et à mesure du grossissement des îlots, 2 îlots peuvent être amenés à se toucher pour n'en former plus qu'un. Ce phénomène appelé coalescence induit une diminution de la densité.

$$n_x = \eta(\theta, i^*) \left(\frac{D}{F}\right)^{-\chi} \exp\left(\frac{E_i}{(i^*+2)k_bT}\right) \tag{II.2}$$

Ici, θ est le taux de couverture (Fxt), E_i et $\eta(\theta, i^*)$ sont respectivement l'énergie de cohésion de l'îlot critique et son taux de capture moyen d'adatome. χ est une fonction de la taille critique i* : χ = i*/(i*+2). En supposant l'absence de reévaporation et la stabilité des dimères, χ vaut 1/3. Dans l'autre cas limite où i* est très grand, la valeur de χ tend, vers 1 [57]. Le cas plus général d'une croissance tridimensionnelle est traité dans [49]. Le point important ici est la dépendance de la densité d'îlots à saturation avec le rapport (D/F) et donc avec la longueur de diffusion. Une longueur de diffusion élevée (flux faible et/ou température élevée) va mener à la formation d'îlots globalement plus grands et plus espacés qu'une longueur de diffusion faible car alors la probabilité de rencontre de deux (ou plus) adatomes est plus faible.

En prenant en compte les événements principaux, il est possible de déterminer la longueur de diffusion des adatomes à la surface l_s : équation II.3.

$$l_s \propto \left(\frac{D}{F}\right)^{\chi} \propto \left(\frac{D_0\, exp\left(\frac{-E_d}{k_bT}\right)}{F}\right)^{\chi} \tag{II.3}$$

La densité d'îlots sur une surface reliée aux conditions expérimentales fournit une sonde pour analyser les processus physiques de la nucléation. L'étude de la densité d'îlots à saturation en fonction de la température permet de déterminer la longueur de diffusion des adatomes à la surface qu'il est possible de relier à l'énergie de diffusion E_d par l'équation II.1. Il est également possible de déterminer la taille

critique d'îlot à température donnée en traçant la relation entre la densité d'îlots et le flux.

Sur le plan expérimental, les techniques clefs pour de telles études sont les techniques de microscopie telles que le microscope à effet tunnel [54, 58], le microscope à force atomique [59] ou le microscope électronique à transmission [60] qui permettent l'observation de la surface à l'échelle atomique. De telles études peuvent également être menées par microscopie électronique à balayage pour des objets de plus grande taille [43].

La distribution de taille des îlots est un élément qu'il est nécessaire de maîtriser. La croissance cristalline donne la possibilité de créer des nanostructures de manière contrôlée afin d'en étudier les propriétés physiques. Il ne suffit donc pas de savoir ajuster la densité mais il faut également maîtriser la distribution de taille. Lorsque les sites de nucléation sont aléatoirement répartis (cas d'une surface homogène), on observe systématiquement des distributions de taille très larges.

Un moyen de resserrer la distribution de taille des îlots est d'utiliser le phénomène de mûrissement d'Ostwald [61]. Le principe est de réaliser le dépôt puis de recuire l'échantillon. Lorsque l'énergie thermique est suffisante pour que des adatomes se détachent de l'îlot, il se produit des échanges entre îlots. La probabilité de dissociation d'un grand îlot est plus faible qu'un petit et le rayon de capture des grand îlots est plus important et on voit disparaître les petits au profit des grands. Un tel processus tend alors à resserrer la distribution de taille des îlots au prix d'un décalage vers les grandes tailles.

Un autre très bon moyen est de former préalablement à la croissance des sites de nucléation privilégiés à la surface de l'échantillon. On fixe ainsi une distance fixe entre îlots ce qui tend à homogénéiser leur rayon de capture et ainsi resserrer la distribution en taille. Cette méthode est au coeur de notre stratégie comme nous le verrons en section II.1.3.

La morphologie des îlots à la surface est très variable. Elle est déterminée par la thermodynamique (forme d'équilibre) et la cinétique (équilibre local). Lorsque la température est trop basse pour autoriser la diffusion en bord d'îlot, la forme est ramifiée (on parle selon le cas de forme fractale ou dendritique). La forme est alors déterminée par un schéma appelé DLA (diffusion limitée par l'agrégation) : un atome qui diffuse est stabilisé et ne peut plus bouger une fois qu'il est attaché à un autre îlot [54]. Lorsque la température est plus grande, les déplacements d'atomes en bord d'îlot permettent de tendre vers des formes compactes voire, à la limite des hautes températures, vers la forme d'équilibre de l'îlot, liée à la variation de l'énergie d'un bord en fonction de son orientation cristallographique [62]. Pour des îlots nanométriques, il est cependant possible de stabiliser des phases cristallines métastables du matériau massif [63, 64].

II.1.3 Substrats pré-structurés et croissance auto-organisée

La croissance cristalline sur surface homogène permet la formation de nanostructures 3D et le contrôle de leur densité via les paramètres expérimentaux.

Leur structure cristalline et leur morphologie sont guidées par les conditions de croissance et les propriétés cristallographiques du matériau. Cependant, la position exacte de la nanostructure sera aléatoire et la distribution de taille large. Pour aller au delà, il faut guider la nucléation des adatomes et donc créer des sites privilégiés en introduisant des pièges pour les adatomes à la surface.

Ces pièges peuvent être de nature très différentes : défauts aléatoires, reconstructions de surface, marches atomiques... Des exemples ont été donnés dans le chapitre I.

Pour être en mesure d'obtenir une croissance auto-organisée sur une surface possédant de tels pièges, il faut maitriser la longueur de diffusion des adatomes à la surface. Comme nous l'avons vu précédemment, cette longueur dépend de la nature du substrat et du matériau déposé mais également de paramètres expérimentaux. Elle est donc ajustable dans une certaine gamme.

En effet, si la longueur de diffusion est trop faible, la surface explorée par les adatomes sera trop petite pour que chacun d'eux ait l'opportunité de rencontrer un site privilégié de nucléation. Alors la distribution des îlots sera aléatoire, comme dans le cas d'une croissance sur une surface homogène. Si à l'inverse la température est trop élevée, les adatomes visiteront les sites mais n'y résideront pas suffisamment longtemps du fait de l'agitation thermique pour avoir nucléation sur tous les sites. Dans ce cas, certains sites seront occupés, d'autres pas et la croissance ne sera encore une fois pas organisée. Les conditions expérimentales pour obtenir une croissance auto-organisée doivent donc être optimisées.

Je vais maintenant présenter l'ensemble des techniques expérimentales utilisées pour obtenir les résultats présentés dans ce chapitre.

II.2 Dispositif expérimental

Pour cette étude de croissance, les deux techniques qui ont principalement été utilisées sont la croissance par épitaxie par jets moléculaires (MBE) et la microscopie à effet tunnel (STM) pour la caractérisation. Ces deux dispositifs expérimentaux sont situés dans deux chambres sous ultra-vide couplées, ce qui évite de casser le vide entre le dépôt et la caractérisation. En effet, une extrême propreté, à l'échelle atomique, est de rigueur pour mener cette étude de croissance. Comme nous l'avons vu précédemment, un défaut à la surface, tel qu'une impureté, peut constituer un site de nucléation privilégié pour les atomes déposés. Il est donc nécessaire de préparer une surface aussi parfaite que possible et d'y effectuer une croissance rapidement pour éviter de la polluer. La qualité de la surface est validée grâce au STM, technique particulièrement sensible aux pollutions.

Afin de conserver la surface aussi propre que possible, la chambre de croissance et le microscope sont en permanence sous un vide dans la gamme des 10^{-10} mbar. Ce vide est obtenu par des pompes ioniques et des sublimateurs de titane. La figure II.3 montre une photo du dispositif expérimental.

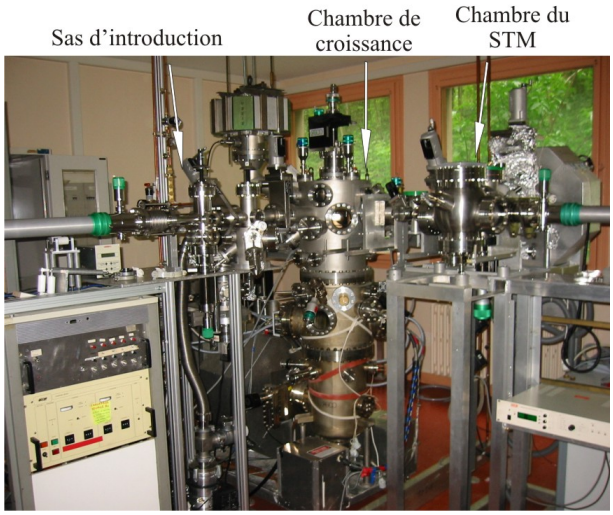


FIG. II.3 – Le bâti de croissance par MBE couplé au STM

II.2.1 La chambre de croissance

Le bâti de croissance est pompé par deux pompes ioniques et équipé d'un sublimateur de titane ce qui permet d'atteindre le vide nécessaire [65, 66]. Il dispose de quatre sources, deux avec chauffage par passage de courant (effet Joule), deux avec bombardement électronique pour le dépôt des matériaux réfractaires[1] ou à haute température de fusion. Un système de caches mécaniques permet de protéger l'échantillon du flux d'atomes ou au contraire de le laisser passer pour les croissances. Une microbalance à quartz mesure l'épaisseur déposée sur l'échantillon avec une précision équivalente au $1/10^{\text{ème}}$ de monocouche atomique. Le vide est maintenu pendant les croissances malgré le chauffage des sources et de l'échantillon grâce à des panneaux refroidis à l'azote liquide.

L'échantillon est fixé sur un porte-échantillon de marque OMICRON, compatible avec le STM. Pour toute autre opération que la microscopie tunnel, il est glissé dans le tiroir d'un Molybloc qui supporte le porte-échantillon. Pour entrer dans la chambre de croissance, un sas de petit volume fait le lien avec l'extérieur sans casser le vide dans les chambres principales. Ce sas est pompé pendant au moins 2h par une pompe turbomoléculaire ce qui permet d'atteindre un vide suffisant ($\approx 10^{-7}$ mbar) pour ouvrir la vanne qui le sépare de la chambre de croissance.

Le manipulateur, qui supporte l'échantillon dans la chambre de croissance, permet d'effectuer les différentes rotations/translations nécessaires pour la croissance et les transferts vers les autres chambres (sas, STM). Il permet également de chauffer l'échantillon de deux manières distinctes :

- Un filament en tungstène situé à l'arrière de l'échantillon est chauffé par passage de courant. Il permet de chauffer l'échantillon par irradiation dans la gamme 200-600°C
- Un «doigt» en cuivre peut être mis en contact avec l'échantillon ce qui per-

[1] Matériau à forte inertie thermique et donc lent à chauffer comme à refroidir, mauvais conducteur de chaleur

met d'y faire circuler un courant dans son épaisseur. Il est alors possible de chauffer résistivement l'échantillon entre 650°C (U≈3,5 V ; I≈0,8 A pour un échantillon standard) et 1250°C (U≈5 V ; I≈8,5 A pour un échantillon standard).

La figure II.4 montre une photo du manipulateur sur lequel est disposé un échantillon chauffé à 1250°C par courant direct.

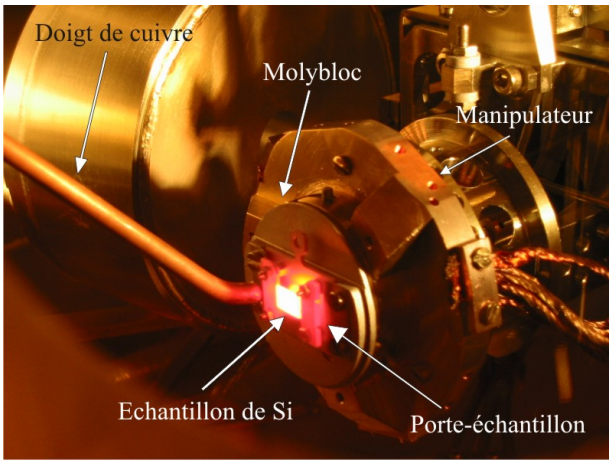


FIG. II.4 – Le manipulateur de la chambre de croissance : on voit l'échantillon maintenu par le support OMICRON en contact avec le doigt de cuivre et chauffé par courant direct à 1250°C.

Pour mesurer la température de l'échantillon, deux thermocouples sont fixés sur le manipulateur et donnent la température avec une précision absolue de 20°C après calibration. Les valeurs lues ne sont valables qu'après stabilisation de l'ensemble du bloc et sont principalement utiles pour le dégazage des échantillons ou pour connaître la température de croissance. Enfin, un pyromètre infrarouge permet de mesurer la température instantanée de l'échantillon dans la gamme 650-1250°C avec une précision absolue de l'ordre de 20°C.

La calibration de la température de l'échantillon par rapport aux valeurs données par les thermocouples du manipulateurs a été faite indépendamment des expériences de croissance. Pour ce faire, nous avons plaqué un thermocouple sur l'échantillon, puis chauffé celui-ci en relevant les températures (après stabilisation) de l'échantillon et au niveau des deux points du manipulateur.

II.2.2 La microscopie à effet tunnel

II.2.2.a Principes

La microscopie à effet tunnel a été mise au point en 1982 par Binnig et Rohrer [67] et appliquée à l'observation et l'interprétation de la reconstruction 7x7 du Si(111) en 1983 [9]. Ce fut le premier de la famille des microscopes en champ proche tel que l'AFM (pour Atomic Force Microscopy), le MFM (Magnetic Force Microscopy)... Le principe de ces microscopes consiste à balayer une surface avec une sonde locale sensible à une propriété physique telle que la répulsion coulombienne

(AFM) ou le magnétisme (MFM) pour cartographier cette propriété physique à la surface de l'échantillon.

L'effet tunnel est d'origine purement quantique et consiste en la probabilité non nulle pour un électron de traverser une barrière de potentiel (matériau isolant, vide) sans avoir l'énergie pour la franchir [68]. La mesure du courant d'électrons à travers le vide entre une pointe mobile et une surface conductrice est à la base de la microscopie à effet tunnel. La dépendance exponentielle de ce courant avec la distance pointe-surface permet de détecter des variations de cette dernière inférieures à 0.1 Å en l'absence de tout bruit électrique ou mécanique.

L'image est acquise en balayant ligne par ligne la pointe sur la surface. En mode courant constant, la hauteur de la pointe est dynamiquement ajustée afin de maintenir le courant tunnel à une valeur de consigne et sa trajectoire suit le relief de la surface. La figure II.5 illustre ce principe, avec les définitions des paramètres de régulation I_t, le courant tunnel, et V_t, la polarisation de l'échantillon par rapport à la pointe. Leurs valeurs usuelles sur Si(111) sont I_t=0,5 nA et V_t=2 V, conditions typiques sur substrat semi-conducteur, pour une distance pointe-surface de l'ordre de 5 Å.

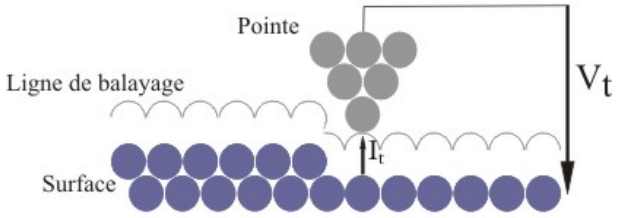


FIG. II.5 – Schéma de principe du fonctionnement d'un microscope à effet tunnel en mode courant constant

Si la résolution verticale est liée à la régulation du courant tunnel et au bruit, la résolution latérale est elle limitée par la taille de l'électrode sonde. Idéalement, son extrémité, à partir de laquelle le courant s'établit, doit être réduite à un seul atome (Fig. II.5) pour une résolution de l'ordre de 1 Å. La préparation des pointes est donc cruciale, bien que difficilement maîtrisable à cette échelle.

L'intensité du courant tunnel est fonction de la densité électronique locale au niveau de Fermi. Avant la topographie cristalline, c'est donc la structure électronique de la surface qui est sondée par la pointe. Le courant tunnel est donc proportionnel à la densité d'états locale de l'échantillon convoluée par celle de la pointe, intégré entre la masse et le potentiel appliqué. Une tension tunnel (V_t) positive appliquée à l'échantillon donnera une cartographie des états vides de l'échantillon, alors qu'une tension négative donnera une cartographie des états pleins [69, 70]. L'exemple de cette influence sur l'imagerie de la reconstruction 7x7 du Si(111) est donnée en figure II.9.

II.2.2.b Le microscope

Le microscope utilisé est un instrument commercial : Omicron UHV AFM/STM. L'échantillon, fixé sur son support est transféré à l'aide d'un bras manipulateur

(ou wobblestick en anglais) sur la tête du STM où il repose verticalement. La pointe lui fait face au sommet d'un tube en céramique piézoélectrique permettant son déplacement dans les trois directions de l'espace avec un contrôle à l'échelle de l'angström. Le débattement du tube est de (5x5)μm^2 parallèlement à la surface (axes X et Y) et de 1 μm perpendiculairement (axe Z). L'ensemble du STM est suspendu par des ressorts avec un système d'amortissement par courants de Foucault pour limiter les vibrations mécaniques [71].

Lors de l'acquisition d'une image, la variation de la hauteur de la pointe est mesurée sur un ensemble discret de points, typiquement un réseau de 512 lignes avec 512 points par ligne. La hauteur est codée en niveaux de gris et l'image ainsi obtenue est éventuellement traitée (soustraction de pente, filtres, éclairage...) pour représentation (voir annexe A).

La préparation des pointes s'effectue par attaque électrochimique d'un fil de tungstène dans une solution molaire d'hydroxyde de potassium (KOH) [71]. La pointe est ensuite rincée à l'eau distillée puis introduite dans l'enceinte pour être testée. L'image par microscopie électronique à balayage (MEB) de la figure II.6 illustre l'allure d'une pointe de tungstène préparée par attaque électrochimique.

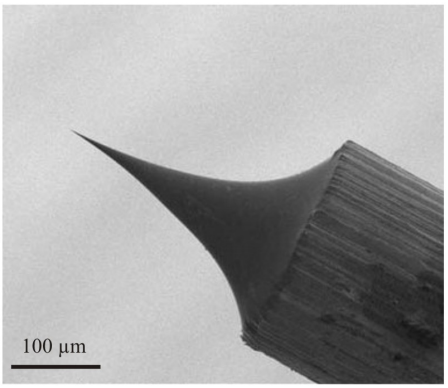


FIG. II.6 – Image par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une pointe de tungstène préparée par attaque électrochimique

Dans le cadre de ce manuscrit, les images STM sont acquises à température ambiante, après refroidissement éventuel de l'échantillon.

II.3 Le silicium et les surfaces de Si(111)

II.3.1 Le substrat de silicium

Le silicium est un matériau semi-conducteur dont la structure est celle du diamant : deux mailles cubiques faces centrées décalées de 1/4 selon la grande diagonale du cube. La figure II.7 illustre cette structure cristalline dont le paramètre de maille est de 0,5431 nm à 300K. Chaque atome de Si, dans le volume, est relié à quatre voisins par des liaisons covalentes.

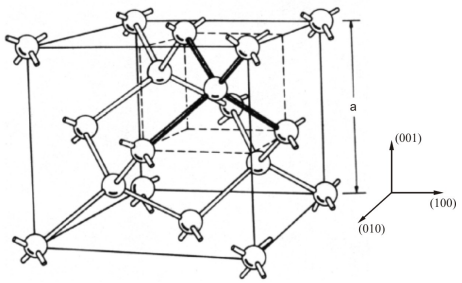


FIG. II.7 – Structure du cristal de silicium

II.3.2 La surface de Si(111)

Une surface est obtenue en coupant les liaisons atomiques d'un cristal, généralement selon un plan cristallographique dense tel (100) ou (111). La surface va ainsi être constituée d'atomes dont certaines liaisons ont été rompues, on parle donc de liaisons pendantes. En fonction du plan cristallographique de la surface et de l'organisation des atomes, le nombre de liaisons pendantes et leur direction varient.

Lorsque la surface est préparée sous ultra-vide, on y observe en général une réorganisation des atomes afin de minimiser l'énergie de surface. Il y a recombinaison des liaisons pendantes qui s'accompagne de distortions des liaisons des atomes des couches inférieures, par rapport au cristal massif. L'apparition des reconstructions de surface nécessite de l'énergie, apportée sous forme d'énergie thermique. Un même plan peut donc présenter différentes reconstructions en fonction de la température.

Reconstruction	Gamme de température (°C)	Stabilité	Transition
2x1	Ambiante à 380	métastable	
7x7	380 à 830	stable	irréversible
1x1	830 à 1415	stable	réversible

FIG. II.8 – Les différentes reconstructions de surface du Si(111) et leur stabilité

La surface (111) du silicium présente un arrangement hexagonal des atomes, dont la maille a pour paramètre a=3,84 Å. Cependant une telle surface, dite 1x1, n'existe pas à température ambiante. Clivée sous ultra-vide, la surface de Si(111) est reconstruite 2x1 [72, 73]. A partir de 380°C, elle subit une transition de phase irréversible pour se reconstruire 7x7. La reconstruction 1x1 apparaît au-delà de 830°C, lors d'une transition de phase réversible. Il faut cependant noter que cette phase n'existe que sous une forme désordonnée [74]. Le tableau II.8 résume les différentes reconstructions du Si(111) ainsi que leur stabilité.

La reconstruction 7x7 a été décrite en 1985 selon le modèle «Dimer Adatom Stacking fault» (DAS) [75]. Cette reconstruction minimise le nombre de liaisons pendantes, et par conséquent l'énergie de surface du Si(111). Cette reconstruction s'organise selon une maille sept fois plus grande que la maille élémentaire et fait

intervenir les quatre premiers plans atomiques. Elle est observable au STM comme l'illustre la figure II.9. Sur ces images on peut remarquer l'influence de la tension tunnel qui modifie la surface vue par la pointe comme décrit en section II.2.2.a.

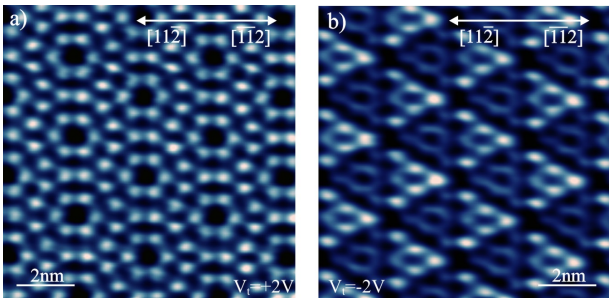


FIG. II.9 – Images STM de la reconstruction 7x7 du Si(111) a) en sondant les états vides (V_t=+2V) b) en sondant les états pleins (V_t=-2V)

Dans la figure II.9, les points brillants observés sont les douze atomes de la surstructure. Imagés en états vides (Fig. II.9-a), les adatomes semblent équivalents, alors qu'en états pleins (Fig. II.9-b), on voit une différence de hauteur entre les deux moitiés de la maille reconstruite. Cet effet n'est pas dû à l'arrangement atomique qui ne provoque qu'une différence de 10^{-3} nm [76] non observable en STM ; il est donc d'origine électronique. Cette asymétrie permet de vérifier l'orientation des surfaces de Si(111) puisque la partie haute, plus claire, pointe selon la direction [$\bar{1}\bar{1}$2] et la partie basse, plus sombre, selon [11$\bar{2}$].

Un substrat nominal est orienté selon un plan cristallographique dense, par exemple selon (100) ou (111). La précision de cette orientation est généralement de 0,5°, plus rarement 0,1°. De ce fait, une surface nominale présente fréquemment des marches atomiques qui permettent de compenser cet écart.

II.3.3 Les surfaces vicinales

II.3.3.a Généralités

Lorsque la découpe du cristal est réalisée avec un angle de désorientation intentionnelle Θ par rapport à un plan dense (hkl), on obtient une surface vicinale. Elle est constituée de terrasses orientées selon le plan (hkl) séparées par des marches monoatomiques. La largeur des terrasses Λ est géométriquement imposée par l'angle de désorientation tel que :

$$\Lambda = h/\tan(\Theta) \tag{II.4}$$

Ici, h est la hauteur des marches. De manière générale, l'arrangement des marches sur les surfaces vicinales dépend de la température, de l'angle et de la direction de la désorientation [77]. Sans préparation particulière, les marches ont un arrangement désordonné à la surface. Il est cependant possible de les ordonner, par exemple avec des cycles thermiques favorisant certaines reconstructions de surface comme nous allons le voir par la suite.

II.3.3.b Les surfaces vicinales de Si(111)

Nous allons nous focaliser sur les surfaces vicinales de Si(111) désorientées selon $[\bar{1}\bar{1}2]$ et $[11\bar{2}]$, qui concernent l'étude menée. Dans la phase 1x1, les marches selon $[11\bar{2}]$ possèdent deux liaisons pendantes par atome alors que selon $[\bar{1}\bar{1}2]$ elles n'en possèdent qu'une seule. Cette asymétrie, qui se retrouve dans la phase 7x7, est à l'origine du comportement différent des marches selon les deux directions puisque leurs énergies sont différentes.

En dehors de l'équilibre thermodynamique, il est possible d'induire le mouvement des marches, voire la formation de paquets par électromigration. Un courant électrique continu dans la direction perpendiculaire aux marches, peut entraîner le mouvement de celles-ci. En fonction de la température, de la direction de désorientation et du sens du courant par rapport aux marches, il est possible d'induire soit la disposition régulière des marches, soit le groupement des marches [78, 79]. Cependant, ce phénomène étant fortement lié à la densité de courant, il peut être évité en limitant la durée des recuits à haute température.

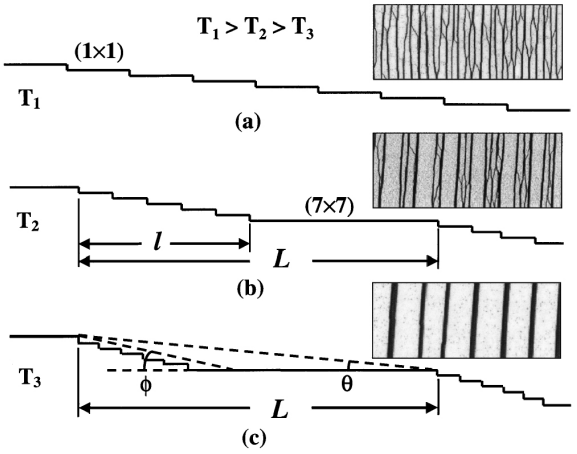


FIG. II.10 – Principe de la mise en paquet des marches du Si(111) désorienté selon $[11\bar{2}]$ (figure extraite de [80]). Les images STM correspondantes montrent la morphologie de surface aux différentes étapes de la transition. Les dimensions des 3 images sont 0,2x0,5 μm.

A l'opposé, à l'équilibre thermodynamique, la morphologie finale de la surface résulte de la compétition entre les énergies de surface de la reconstruction 7x7 et 1x1, de l'énergie des marches selon la direction et selon la reconstruction et de l'énergie d'interaction entre marches [81]. Ainsi, les surfaces désorientées selon $[\bar{1}\bar{1}2]$ présentent un réseau de marches simples et triples, alors que celles désorientées selon $[11\bar{2}]$ présentent des paquets de marches. Les interactions entre marches ainsi que la reconstruction 7x7 assurent une répartition régulière des marches, la largeur des terrasses étant de plus quantifiée en unités de demi-cellule de 7x7 (2,3nm) [82, 83].

Attardons nous maintenant sur la surface de Si(111) désorientée selon $[11\bar{2}]$ qui a été utilisée comme substrat de référence pour l'auto-organisation. La mise en paquet des marches s'effectue lors de la transition de la reconstruction 1x1 à

la 7x7 comme l'illustre la figure II.10 [80, 84, 85]. La morphologie de surface au-dessus de la température de transition 1x1 consiste en des marches régulièrement espacées d'une hauteur de deux plans atomiques (Fig. II.10-a). Lors de la descente en température, la surface présente une alternance de terrasses reconstruites 7x7 et de paquets de marches (Fig. II.10-b). La reconstruction 7x7 étant celle qui minimise l'énergie de surface, la largeur des terrasses est maximisée afin de diminuer l'énergie du système. De plus, la présence d'une marche $[11\bar{2}]$ au milieu d'une zone reconstruite 7x7 diminue le gain d'énergie lié à la reconstruction. On observe donc le regroupement des marches en paquets malgré l'interaction répulsive entre marches. Après refroidissement, la morphologie finale présente des paquets de marches formant des facettes stables (Fig. II.10-c). Quel que soit l'angle de désorientation selon $[11\bar{2}]$ dans la gamme 0 à 4°, le motif formé par les terrasses et les paquets de marches a une périodicité de 70 nm [80], la désorientation étant accommodée en variant le nombre de marches de chaque paquet. Cette périodicité est attribuée à un critère thermodynamique : la relaxation élastique permise par la formation des paquets de marches stabilise des paquets de taille définie [85].

Afin d'obtenir un réarrangement régulier des marches et des terrasses avec une reconstruction 7x7 présentant le minimum de défauts, il est important d'opérer un refroidissement lent au passage de la transition entre les reconstructions (1x1) et (7x7) [80].

II.4 Croissance d'or sur surfaces de Si(111)

La surface de Si(111) reconstruite 7x7 a été utilisée pour effectuer des croissances d'or par MBE. D'après les critères thermodynamiques, elle se fait selon le mode Stranski - Krastanov, la croissance est d'abord bidimensionnelle suivie par la formation d'îlots tridimensionnels. Nous allons en premier lieu nous intéresser à la couche de mouillage qui se forme dans les premiers stades de la croissance. Qu'il s'agisse d'un substrat nominal ou vicinal, la couche de mouillage possède les mêmes caractéristiques qui vont être décrites dans la prochaine section. Pour un taux de couverture supérieur à la monocouche atomique[2], il y a formation d'îlots tri-dimensionnels dont nous avons étudié la densité et la taille en fonction des conditions de croissance. Cette analyse a été menée sur substrat nominal pour déterminer les paramètres physiques liés à la diffusion et la nucléation de l'or sur la couche de mouillage Au-Si en utilisant les équations décrites dans la section II.1. Des croissances d'or ont également été réalisées sur substrat texturé 1D, du Si(111) désorienté selon $[11\bar{2}]$. Pour ces deux surfaces, je présenterai les étapes de la préparation du substrat, puis quelques images caractéristiques des morphologies de croissance pour finir par l'étude statistique de la densité et la distribution en taille des îlots.

Enfin une étude comparative des résultats sur surfaces à marches et sans marches sera présentée afin de mettre en évidence leur influence sur la croissance.

[2]La densité d'atomes dans un plan (111) d'un monocristal d'or est de 1,39 10^{15} atomes/cm^2. Cependant, la densité d'atomes du substrat sur lequel le dépôt est effectué est plus usuellement prise comme référence. La monocouche atomique d'or déposé a donc été définie comme la densité d'atomes dans un plan de Si(111) reconstruit 1x1 soit 7,83 10^{14} atomes/cm^2.

II.4.1 Croissance submonocouche : la couche de mouillage Au/Si

Dans les premiers stades de la croissance les atomes d'or sont d'abord incorporés dans une couche formée d'un alliage Au-Si. Cette couche est atomiquement reconstruite et va présenter différentes reconstructions dont la structure dépend de la température et du taux de couverture. Elle accommode la présence de plus en plus importante d'atomes d'or en augmentant la proportion d'or par rapport au silicium dans la reconstruction. La figure II.11 résume de manière simplifiée cette dépendance avec le taux de couverture, issue de [86, 87].

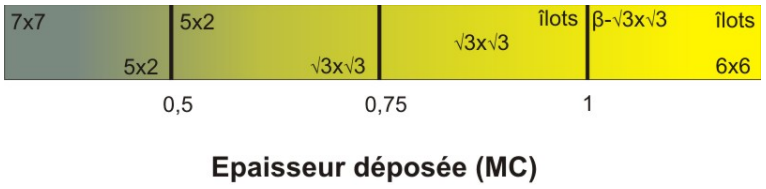


FIG. II.11 – Reconstructions de surface du système Au/Si(111) en fonction du taux de couverture en or.

D'après la littérature, pour un dépôt inférieur à 0,5 MC d'or, un mélange de Si reconstruit 7x7 et de Au-Si reconstruit 5x2 est observé. De 0,5 MC à 0,75 MC, la surface est reconstruite en 5x2 et la reconstruction $\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$ apparaît petit à petit. Au delà de 0,75 MC et jusqu'à 1 MC, seule la $\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$ est présente et la croissance en îlots commence. Ce sont ensuite les reconstructions 6x6 et $\beta-\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$ qui sont seules présentes quel que soit le taux de couverture et en fonction de la température, tout l'or arrivant à la surface étant consommé pour la formation des îlots.

Nous avons réalisé des dépôts d'or de 0,9 MC à différentes températures et nous observons la formation de petits îlots bidimensionnels. Les images STM à haute résolution révèlent la présence de la reconstruction $\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$ qui se caractérise par des parois de domaine [88, 89] sur et autour des îlots (Fig. II.12-b,d). Après croissance à 385°C, certains îlots sont reconstruits 5x2 (Fig. II.12-d) alors qu'à 300°C, cette reconstruction n'a pas été observée. Le fait que la majorité de la surface soit reconstruite $\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$ est en accord avec la littérature [86, 87]. La présence de certaines zones reconstruites en 5x2 après croissance à 385°C peut s'expliquer par la transformation incomplète de la 5x2 à la $\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$ entre 0,5 MC et 0,9 MC. Pour des températures inférieures à 320°C, l'énergie nécessaire pour former la 5x2 à partir de la 7x7 pendant le dépôt d'or est importante, comparée à la $\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$ [90]. Jusqu'à cette température, cette dernière apparaîtrait donc directement alors qu'à 385°C, la 5x2 est d'abord formée suivie par la $\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$ et la transformation est incomplète sur l'image II.12-d.

Les îlots 2D reconstruits ont une hauteur d'environ 0,3 nm, qui correspond à la hauteur d'une marche atomique du Si(111). Lorsque la température du dépôt augmente, la taille des îlots augmente, alors que leur nombre diminue (Fig. II.12-a,c). Pour ce taux de couverture de 0,9 MC, la couche de mouillage est presque totalement formée, l'arrivée d'atomes d'or conduit alors à la formation d'îlots 3D.

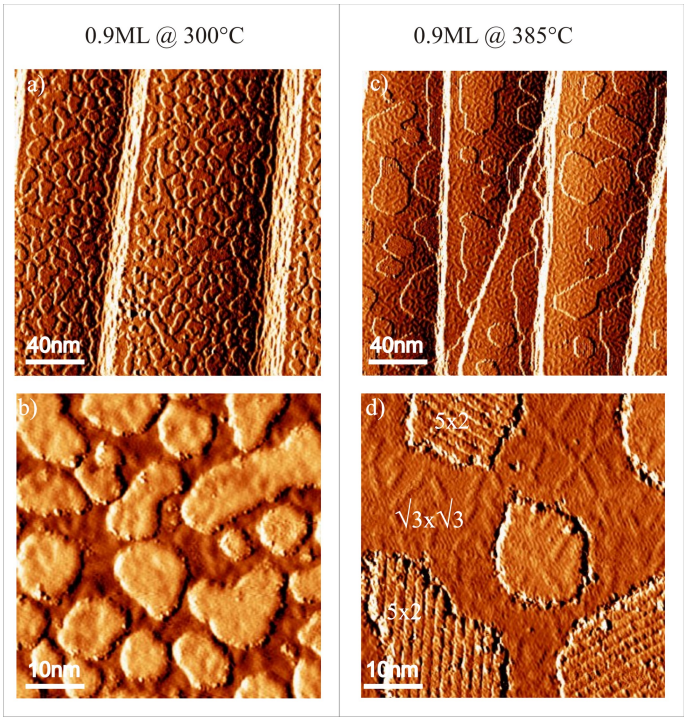


FIG. II.12 – Images STM après dépôt de 0,9 MC d'Au sur Si(111) à 300°C (a,b) et 385°C (c,d). Les images du bas sont des zooms sur les reconstructions de surface observées. L'affichage des images en mode dérivé les fait apparaître comme éclairées par la gauche

La surface couverte par les îlots bidimensionels reste alors constante, représentant 50% de la surface totale. Ce phénomène s'explique par le mécanisme «paire îlot-trou» proposé pour la formation des reconstructions 5x2 et $\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$ [90, 91]. La densité d'atomes de Si dans ces deux reconstructions est plus faible que pour la 7x7 du Si nu. Lors du dépôt d'atomes d'or, des zones reconstruites Au-Si se forment et les atomes de Si en surplus se lient avec d'autres atomes d'or incidents pour former une nouvelle couche reconstruite (îlot 2D) au voisinage de la première (trou). Cette morphologie à deux niveaux est caractéristique du mécanisme de formation des reconstructions Au-Si sur la surface de Si reconstruite 7x7.

Après dépôt supérieur à 1 MC, les reconstructions 6x6 ou $\beta - \sqrt{3}$x$\sqrt{3}$, en fonction de la température de croissance, ont été observées en accord avec la littérature. Sur la structure à deux niveaux, il se forme des îlots tridimensionnels, sujets de la suite de ce chapitre.

II.4.2 Croissance en îlots sur Si(111) nominal

L'objectif de cette étude a été de déterminer les différentes grandeurs liées à la croissance d'or sur surface de Si(111) telles que la longueur de diffusion des adatomes à la surface, l'énergie de diffusion... Il faut donc utiliser une surface de Si(111) avec de larges terrasses reconstruites 7x7 dépourvues de marches, sites préférentiels de nucléation et barrières possibles pour la diffusion, qui fausseraient les mesures. C'est donc un substrat de Si(111) nominal, non désorienté intention-

nellement, qui a été utilisé ici. Ce substrat, correctement préparé thermiquement, présente des terrasses dont la largeur excède 1μm.

Dans le cadre de l'auto-organisation d'îlots 3D sur des surfaces texturées, la connaissance de ces valeurs permet de prédire des ordres de grandeur de paramètres de croissance (température, flux) favorables pour l'auto-organisation, en fonction de la répartition des sites de nucléation sur la surface texturée.

Après avoir décrit la méthode de préparation de la surface de Si(111) nominale (non désorientée), je détaillerai l'étude de la croissance d'îlots 3D sur la couche Au-Si reconstruite. L'analyse de la densité d'îlots en fonction des paramètres de croissance a permis de déterminer la longueur de diffusion des adatomes à la surface de Au/Si(111) reconstruite.

II.4.2.a Préparation de la surface

Le substrat utilisé est du Si(111) nominal dopé N (au phosphore) dont la résistivité est de 2-3 Ω.cm. Il est découpé à la scie diamantée (CTU IEF-MINERVE) dans un format adapté pour le STM : 4 mm (selon $[1\bar{1}0]$) x 10,5 mm (selon $[11\bar{2}]$). Avant d'être introduit dans la chambre de croissance, il est dégraissé en subissant successivement un bain d'acétone sous ultrasons puis un bain d'éthanol sous ultrasons. Après séchage sous azote, il est monté sur le porte échantillon adapté au STM puis introduit dans le sas du bâti sous ultra-vide.

Le silicium s'oxyde naturellement par l'action de l'oxygène présent dans l'air. La première étape après introduction sous vide consiste donc à éliminer cette couche d'oxyde. Pour ce faire, l'échantillon est chauffé jusqu'à 1250°C en utilisant le chauffage résistif de notre chambre. Monter directement à cette température entraînerait une montée importante en pression due au dégazage des pièces de l'ensemble (échantillon, porte-échantillon, Molybloc) qui ont vu l'air et sur lesquelles s'est par conséquent adsorbé une couche d'eau et des impuretés. Il faut d'abord leur faire subir un dégazage progressif (en quelques heures) par chauffage par rayonnement jusqu'à atteindre 450°C. Ensuite l'échantillon est mis en contact avec le doigt de cuivre et chauffé résistivement d'abord a 700°C puis par flashs successifs à 1250°C.

Un substrat, même nominal, est toujours désorienté dans une petite mesure (quelques $1/10^{\text{ème}}$ de degré) de par la précision de la découpe du lingot de départ. A la surface, il y a donc toujours des marches gênantes pour l'étude envisagée. L'objectif a alors été de regrouper ces marches en paquets, afin d'avoir des terrasses suffisamment larges pour pouvoir faire de la statistique sur la densité d'îlots après croissance. J"ai mis au point un cycle thermique qui permet de regrouper les marches. Après dégazage et désorption de l'oxyde natif, la direction de désorientation est déterminée par STM. La surface est ensuite recuite par courant direct, avec le courant dans la direction des marches descendantes, à 1250°C pendant 3 minutes pour favoriser le groupement des marches par électromigration. Une descente lente est alors opérée pour atteindre 1180°C puis en quelques secondes la température est abaissée à 980°C, cette gamme de température favorisant les marches simples. Ensuite, la température est doucement diminuée (30°C/min) jusqu'à atteindre 650°C, cette gamme de température favorisant la mise en paquets [78].

De cette façon, il est possible d'obtenir des zones de plusieurs μm^2 complètement dépourvues de marches. Des croissances d'or sont alors effectuées sur cette surface, suivies d'observations STM pour déterminer la densité d'îlots, leurs tailles...

II.4.2.b Imagerie par STM

Nous avons utilisé cette surface de référence pour effectuer des croissances d'or en variant différents paramètres expérimentaux tels que le flux (Fig. II.13) et la température (Fig. II.14).

Nous avons constaté qu'il y avait saturation de la densité d'îlots pour 3,5 MC d'Au déposées. Un dépôt plus épais ne conduit pas à la création de nouveaux îlots mais uniquement au grossissement des îlots déjà existants. Pour ce taux de couverture, on peut donc utiliser les résultats de la théorie atomistique de nucléation décrite en section II.1.2, quant à la densité à saturation. Cette densité d'îlots à saturation est reliée avec le coefficient de diffusion D et le flux F selon la relation II.2.

En traçant l'évolution de la densité d'îlots à saturation après des croissances à des flux différents, il est possible d'extraire le facteur χ de la relation II.2 (page 19) et de remonter à la taille critique d'îlot i*. Des dépôts de 3,5 MC d'Au à 340°C ont été réalisés avec des flux atomiques allant de $1{,}4.10^{-3}$ à 70.10^{-3} MC/s. La figure II.13 montre des images STM de la morphologie de la surface après ces dépôts.

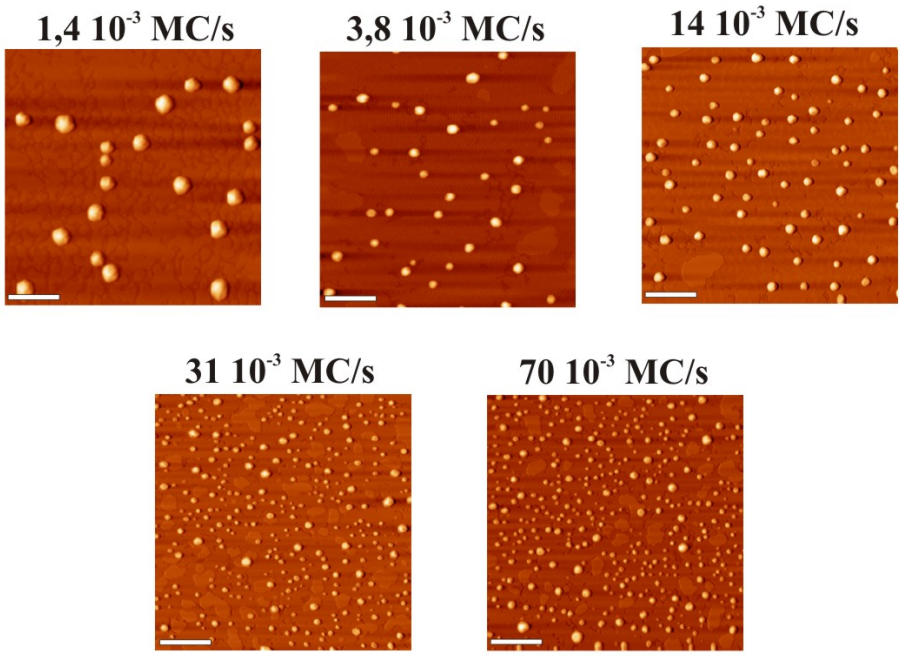


FIG. II.13 – Images STM après dépôt de 3,5 MC d'Au à 340°C sur Si(111) nominal pour différents flux. La barre d'échelle correspond à une longueur de 100 nm.

Sur une couche de mouillage Au-Si reconstruite sont disposés des îlots 3D. On observe également la présence de grands îlots plats sur la couche de mouillage dont

la hauteur correspond également à une marche atomique de Si(111). Leur densité augmente avec le flux ce qui permet de conclure que ces objets se forment lorsque le système est fortement hors équilibre.

En ce qui concerne les îlots 3D, on constate que plus le flux est faible, plus leur densité est faible. Il est favorable énergétiquement pour un adatome de s'incorporer dans un îlot de grande taille plutôt que de former un nouvel îlot. Un flux faible permet aux adatomes déposés de diffuser plus longtemps à la surface avant de rencontrer d'autres atomes sur un site de nucléation. Ils peuvent donc explorer une plus grande surface ce qui augmente la probabilité de croiser un îlot existant et de s'y incorporer pour le faire grossir. Au contraire, à fort flux de nombreux adatomes diffusent en même temps à la surface. Cela augmente la probabilité de nucléation de nouveaux îlots et diminue la surface explorée par les adatomes. Les îlots sont alors plus nombreux, et de plus petite taille.

Afin d'accéder au coefficient de diffusion D de la relation II.2, il est possible d'extraire la densité d'îlots à saturation en fonction de la température de croissance. Ceci a été réalisé en effectuant des dépôts de 3,5 MC d'Au à flux constant (14.10^{-3} MC/s) pour des températures allant de 310 à 470°C. La figure II.14 montre l'influence de la température sur la morphologie de la surface après dépôt.

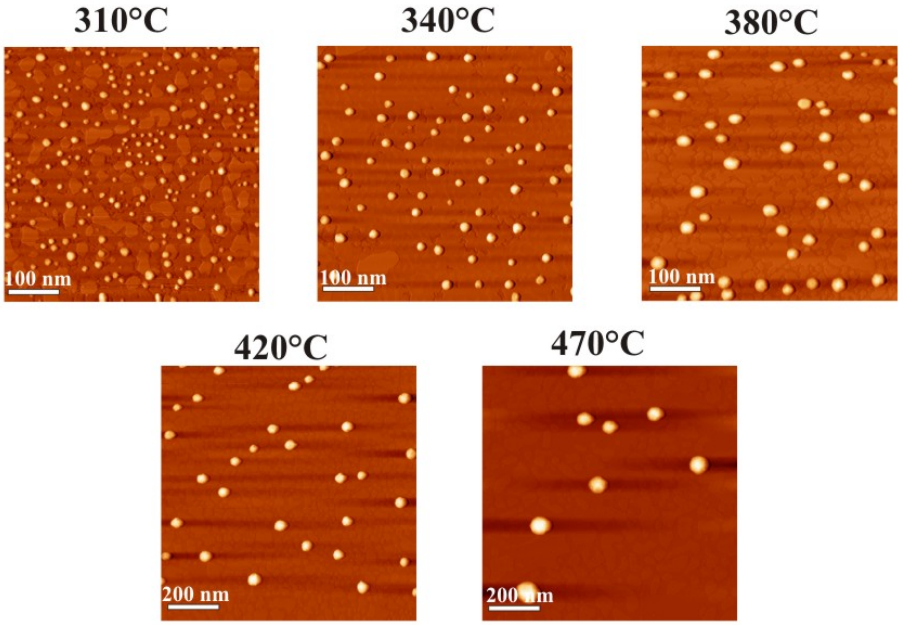


FIG. II.14 – Images STM après dépôt à différentes températures de 3,5 MC d'Au avec un flux de 14.10^{-3} MC/s sur Si(111) nominal.

En faisant varier la température tout en maintenant le flux constant, on fait évoluer la longueur de diffusion des adatomes qui augmente avec la température. En accord avec cette considération, on constate que l'augmentation de la température entraîne une diminution de la densité d'îlots 3D.

On observe que lorsque le système tend à être fortement hors équilibre (basse température), la densité d'îlots plats monoatomiques augmente. Il y a également

une transition de forme avec la température, équivalente à celle observée à fort flux.

II.4.2.c Étude statistique

Nous avons extrait d'un grand nombre d'images la densité d'îlots à saturation afin d'accéder aux différents paramètres liés à la croissance. La procédure utilisée pour effectuer cette tache est décrite en annexe A. La figure II.15 présente ces évolutions.

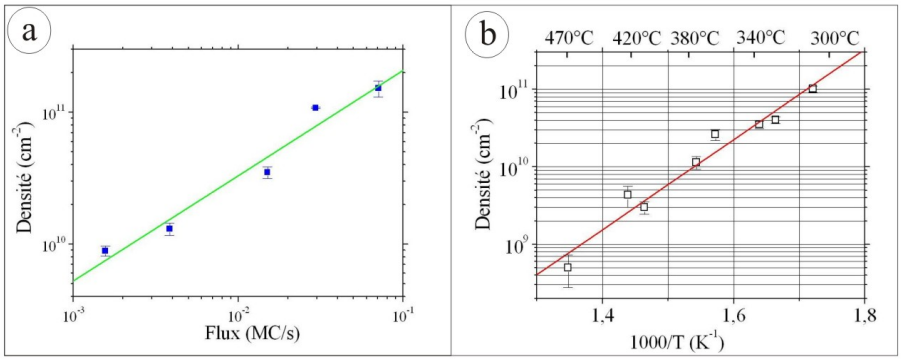


FIG. II.15 – a) Densité d'îlots à saturation en fonction du flux après dépôt de 3,5 MC d'Au à 340°C. b) Densité d'îlots à saturation en fonction de la température après dépôt de 3,5 MC d'Au à 14.10^{-3} MC/s.

Dans la figure II.15-a, la densité d'îlots à saturation est représentée en fonction du flux. L'ajustement linéaire sur les points de ce graphe permet d'obtenir la valeur du facteur χ de la relation II.2 (page 19) à 340°C. La valeur ainsi extraite est de (0,80±0,09) qui correspond à une taille (i*+1) du plus petit agrégat stable de (8±4) atomes au voisinage de 340°C. Théoriquement, cette valeur augmente avec la température, comme illustré dans [92] pour le système Ag/Si(111) où (i*+1) varie entre 22 et 270 atomes entre 200 et 550°C. Ici, cette évolution n'est pas flagrante dans la gamme de température considérée.

La nucléation impliquant des processus thermiquement activés, il est possible d'en extraire l'énergie d'activation en représentant la densité d'îlots à saturation en fonction de la température dans un graphe d'Arrhenius. Cette représentation est donnée dans la figure II.15-b avec l'ajustement linéaire associé. L'énergie d'activation ainsi extraite est de (1,15±0,10) eV, valeur supérieure au cas de Ag/Si(111) [92]. La diffusion est donc plus difficile pour Au que pour Ag sur Si(111). Dans le cas où i* vaut 1, cette énergie peut être directement corrélée à l'énergie de diffusion par l'intermédiaire de la relation II.2. Dans notre cas, la connaissance de l'énergie de liaison E_i de l'îlot critique est nécessaire et il n'est pas possible d'accéder directement et simplement à l'énergie de diffusion. Afin d'accéder à cette énergie de liaison, il sera nécessaire d'effectuer des simulations qui imposent de connaître la structure cristalline des îlots. Cette étude fait l'objet de la section II.4.5. Ensuite seulement les simulations pourront être effectuées. Cette étude est en bonne voie mais reste à compléter.

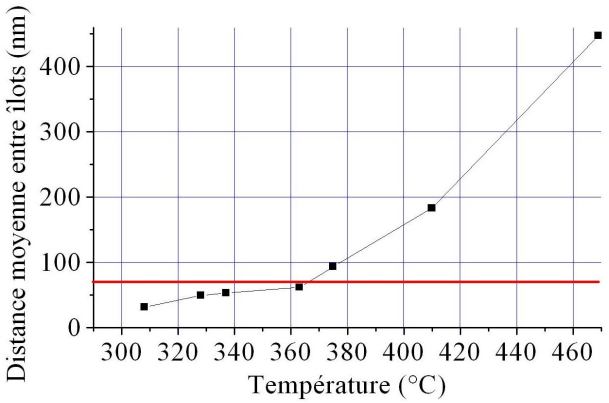


FIG. II.16 – Distance moyenne entre îlots (calculée à partir de la densité) en fonction de la température. La ligne rouge correspond à la largeur moyenne des terrasses du Si(111) vicinal (70 nm).

Nous souhaitions également déterminer les conditions adéquates de croissance pour obtenir l'organisation des îlots sur substrat texturé. Nous avons mesuré la distance moyenne entre îlots en fonction de la température à flux constant (14.10^{-3} MC/s). Cette évolution est présentée dans la figure II.16.

Cette distance est calculée à partir de la densité d'îlots extraite des images STM selon une technique décrite en annexe A ($L=1/\sqrt{d}$) et peut être égalée avec la longueur de diffusion des adatomes à la surface. En créant un réseau de sites privilégiés de nucléation, il est possible de prédire la température de croissance nécessaire à l'organisation des îlots sur ces sites. D'après le graphe de la figure II.16, c'est autour de 360°C que l'on prédit l'organisation des îlots le long des paquets de marches espacées de 70 nm.

C'est ce que nous allons essayer de confirmer dans la prochaine section, dédiée à la croissance sur surface vicinale.

II.4.3 Croissance en îlots sur Si(111) vicinal

L'étude de la croissance en îlots sur substrat de Si(111) nominal a permis de déterminer la distance parcourue par les adatomes d'or sur la couche de mouillage Au/Si. L'objectif consiste à auto-organiser les îlots 3D. Pour ce faire, nous avons utilisé un substrat de Si(111) désorienté de 2° vers $[11\bar{2}]$.

Ce substrat correctement préparé présente un réseau unidimensionnel de paquets de marches atomiques comme nous l'avons vu en section II.3.3.b. Ces marches, sites préférentiels de nucléation, sont exploitées pour obtenir une croissance organisée d'îlots le long des bords de marche. L'objectif a été d'ajuster les conditions de croissance pour former un tel réseau d'îlots 3D de taille contrôlée.

II.4.3.a Préparation de la surface

Le substrat utilisé pour cette étude est du Si(111) vicinal dopé N (au phosphore) dont la résistivité est de 10^{-2} Ω.cm. Il est comme précédemment préala-

blement découpé dans un format adapté pour le STM. Le substrat est désorienté intentionnellement de 2° dans la direction [11$\bar{2}$].

L'échantillon, après avoir été dégazé et flashé à 1250°C pour en retirer l'oxyde natif, subit une préparation par l'intermédiaire d'un cycle thermique, favorisant là encore la mise en paquets des marches. Cependant, la stratégie utilisée ici n'exploite pas l'électromigration mais la mise en paquet induite par l'apparition de la reconstruction de surface 7x7. Après 1 minute de recuit à 1250°C, l'échantillon est rapidement ramené à 1060°C, température maintenue pendant 1 minute. Ensuite la température est doucement ramenée à 650°C à une vitesse de 30°C/min. La descente lente en température permet d'obtenir une reconstruction 7x7 de bonne qualité, et un palier de température de 10 minutes à 650°C permet de lisser en partie les bords de marche via une disparition des crans [93, 94].

La figure II.17 montre la surface après préparation thermique. On remarque la succession de terrasses d'environ 70 nm, en accord avec la littérature [80], séparées par des paquets de marches. Chaque paquet est constitué de 8±1 marches, soit une hauteur de 2,5±0,3 nm, en accord avec les 2° de désorientation du substrat.

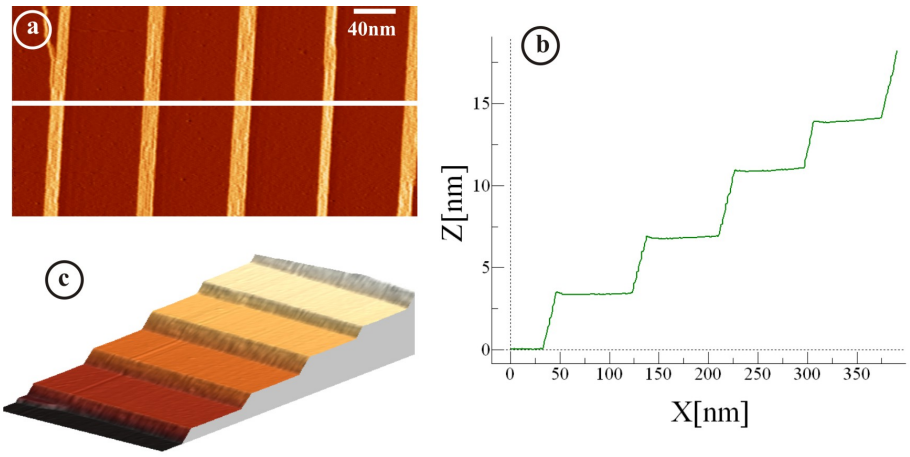


FIG. II.17 – Images STM d'une surface de Si(111) désorientée de 2° vers [11$\bar{2}$] après préparation thermique. a) L'image est affichée en mode dérivé qui fait apparaître les marches comme éclairées par la gauche b) Profil de l'image a) selon l'axe tracé en blanc c) Vue 3D de l'image a)

Les paquets sont majoritairement alignés selon la direction [1$\bar{1}$0], même s'il subsiste quelques marches qui traversent les terrasses comme on peut l'observer sur la figure II.17-a. Ces marches proviennent d'une légère désorientation azimutale (selon [1$\bar{1}$0]) du substrat ainsi que du mécanisme de mise en paquets qui peut laisser des marches résiduelles.

Nous avons effectué des croissances MBE d'or sur un tel substrat et fait varier la température de croissance et le taux de couverture, le flux restant fixe à 14.10^{-3} MC/s. Je présenterai dans un premier temps des images STM représentatives des dépôts effectués pour ensuite exposer les résultats sous forme d'analyse statistique.

II.4.3.b Imagerie par STM

Comme dans le cas de la croissance sur Si(111) nominal, la croissance se fait sur cette surface selon le mode Stranski - Krastanov. Après une couche de mouillage composée d'un alliage Au-Si se forment des îlots 3D. L'objectif étant d'obtenir l'auto-organisation des îlots le long des paquets de marches de la surface vicinale, il est intéressant de pouvoir contrôler la densité et la taille des îlots ainsi élaborés. Nous nous sommes donc focalisés sur l'influence de la température et de l'épaisseur déposée sur la densité et le diamètre des îlots 3D. Cette étude permettra également de cerner les paramètres adéquats pour la croissance sur une surface texturée en 2D dont l'élaboration fera l'objet du chapitre IV.

Regardons dans un premier temps l'influence de la température. D'après les considérations faites en section II.1, augmenter la température de croissance revient à augmenter la longueur de diffusion des adatomes à la surface. Nous nous attendons donc à observer une diminution de la densité d'îlots et une augmentation de leur taille avec la température. La figure II.18 présente des images STM après croissance de 3,5 MC d'Au sur Si(111) vicinal à différentes températures.

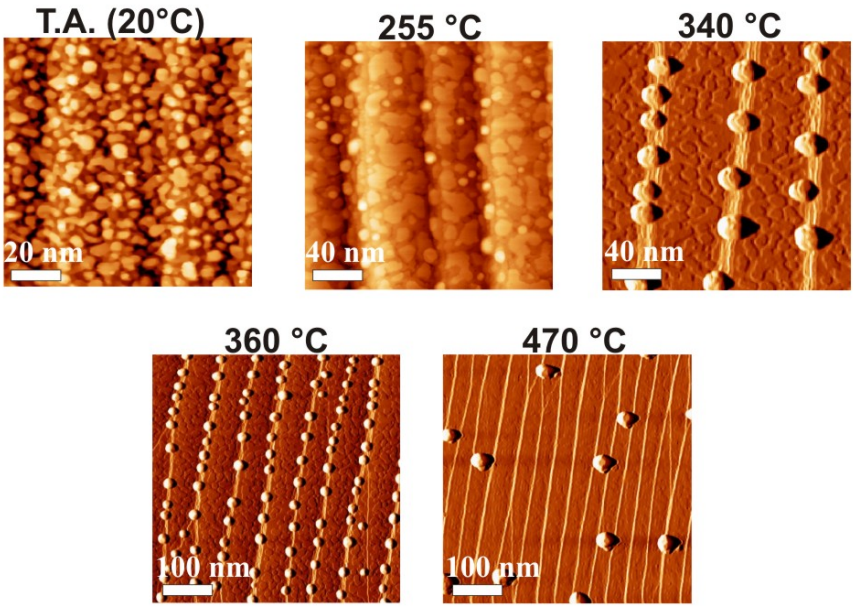


FIG. II.18 – Images STM après dépôt de 3,5 MC d'Au sur Si(111) vicinal pour différentes températures de croissance. (T.A. correspond à la température ambiante)

A température ambiante, le dépôt est homogène et rugueux. A 255°C, on observe la couche de mouillage Au-Si sur laquelle sont présents de nombreux petits îlots très rapprochés, dont une fraction est située sur les paquets de marches. A 340°C, tous les îlots sont situés le long des bords de marche. Pour des températures de croissance supérieures, on observe systématiquement que les îlots sont toujours situés le long des paquets de marches. D'un point de vue qualitatif, l'auto-organisation est flagrante entre 340°C et 380°C. Pour des températures supérieures, la distance qui sépare les îlots est grande devant la largeur des terrasses ce qui rend

l'observation de l'auto-organisation moins flagrante à l'échelle des images de la figure II.18, comme illustrée par la croissance à 470°C.

Modifier la température de croissance permet donc d'ajuster la densité et la taille des îlots de manière corrélée. Afin de pouvoir contrôler le diamètre des îlots indépendamment de leur densité, il faut adapter la quantité de matière déposée et donc le taux de couverture. On impose alors la densité via la température puis la taille en ajustant l'épaisseur déposée. Nous avons étudié l'influence du taux de couverture sur la densité et la taille des îlots. La figure II.19 illustre l'allure de la surface après croissance à 340°C de plusieurs épaisseurs d'or.

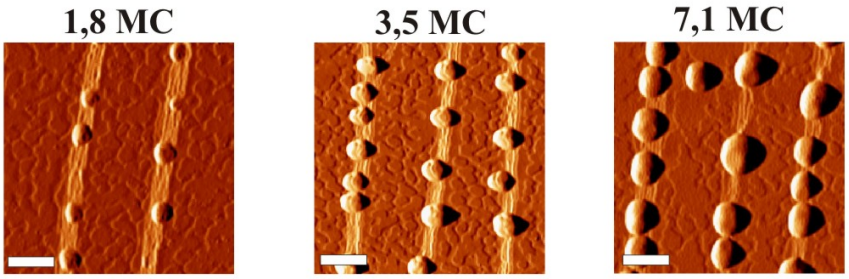


FIG. II.19 – Images STM de 200 x 200 nm^2 après croissance à 340°C de 1,8 MC, 3,5 MC et 7,1 MC d'Au sur Si(111) vicinal. Les barres d'échelle représentent 40 nm.

Après analyse d'images de grandes dimensions, on remarque que le nombre d'îlots augmente lors du passage de 1,8 à 3,5 MC alors qu'il reste constant de 3,5 à 7,1 MC, ceci dans toute la gamme de température étudiée. L'étude s'est étendue jusqu'à 35 MC d'Au déposée qui a montré la coalescence au dessus de 7,1 MC. Cela signifie qu'entre 1,8 et 3,5 MC d'Au déposé, il y a création de nouveaux îlots alors qu'entre 3,5 et 7,1 MC tous les adatomes d'Au déposés peuvent atteindre les îlots déjà existants pour les faire grossir. Il y a donc, pour le taux de couverture de 3,5 MC, saturation de la nucléation. Cela va nous permettre, comme dans le cadre de l'étude sur la surface nominale, de relier la densité d'îlots à saturation avec les processus élémentaires de la nucléation.

C'est notamment l'objet de la section suivante dédiée à l'étude statistique des résultats.

II.4.3.c Étude statistique

La figure II.20-a représente une analyse statistique sur la densité et la taille des îlots. Suite à des dépôts de 3,5 MC d'Au sur Si(111) vicinal à différentes températures, des séries d'images STM ont été prises puis analysées. Nous avons extrait la densité et le diamètre moyen des îlots pour chaque température de croissance. Comme nous l'avons constaté suite à l'observation des images de la figure II.18, la densité diminue et le diamètre augmente lorsque la température augmente. La densité peut être ajustée entre 10^9 et 10^{11} îlots/cm^2 et le diamètre entre 10 et 50 nm pour ce taux de couverture. En jouant sur ce dernier, le diamètre peut être ajusté à densité fixée par la température tant que n'a pas lieu la coalescence.

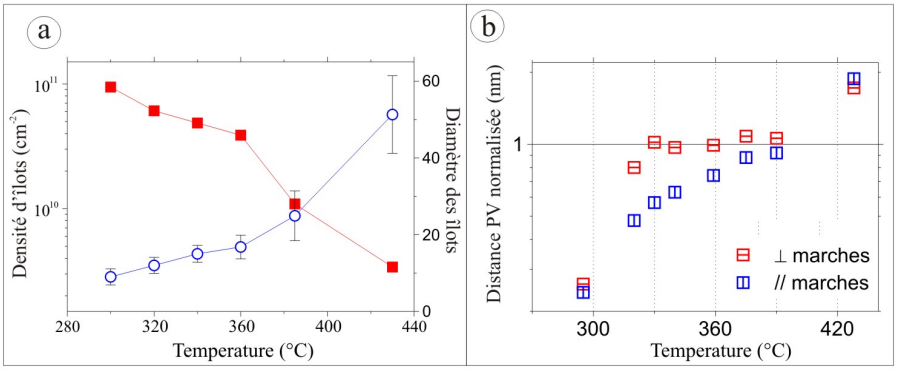


FIG. II.20 – Analyse statistique de la croissance d'or en îlots 3D en fonction de la température : a) Densité et diamètre des îlots b) Distance moyenne du plus proche voisin d'un îlot (notée distance PV pour Proche Voisin) selon les directions parallèle et perpendiculaire aux marches (normalisée avec la période des paquets de marches extraite des images).

La figure II.20-b représente la distance moyenne du plus proche voisin d'un îlot, dans les directions parallèle ($[1\bar{1}0]$) et perpendiculaire ($[11\bar{2}]$) au réseau de marches. La méthode utilisée pour effectuer ces mesures est détaillée en annexe A. Cette distance augmente avec la température en accord avec les considérations théoriques. On observe également une forte anisotropie selon la direction sur l'intervalle 330°C-380°C : il y a augmentation régulière dans la direction parallèle aux marches alors que perpendiculairement, on observe un palier. La distance moyenne qui sépare deux îlots selon la direction $[11\bar{2}]$ est égale à la période des paquets de marches. Dans cette gamme de température, la longueur de diffusion est suffisante pour que les adatomes puissent atteindre un bord de marche. Selon $[1\bar{1}0]$, on constate que la distance séparant deux îlots continue à augmenter avec la température. Lorsque la température est suffisamment élevée pour permettre aux adatomes de diffuser sur plusieurs terrasses, l'espacement moyen entre deux îlots augmente de nouveau. Les marches ont donc un impact sur la nucléation.

Nous avons également analysé la dispersion en taille des îlots[3] pour plusieurs températures de croissance, représentée par les diagrammes de la figure II.21. A 340°C, température pour laquelle les îlots s'organisent le long des bords de marches, le diamètre moyen des îlots est de 17 nm et la dispersion de 4.7 nm soit 28%. Cette valeur est tout à fait comparable avec les dispersions relevées dans la littérature après croissance organisée d'îlots sur surface texturée [5].

On observe que l'augmentation de la température tend à augmenter la dispersion en taille. Cette augmentation est d'autant plus flagrante à haute température lorsque les marches n'imposent plus un espacement régulier entre îlots.

D'après les analyses présentées, la présence de marches à la surface de Si(111) influe fortement sur la morphologie après croissance. Dans la section suivante, je vais mettre en avant les différences de morphologie induites par les marches et

[3]Nous avons défini la dispersion comme la largeur à mi-hauteur de l'ajustement gaussien (noté FWHM pour Full Width at Half Maximum). La déviation standard σ de la gaussienne peut être reliée à la FWHM par la relation : $FWHM = 2\sqrt{2\ln 2} \times \sigma$

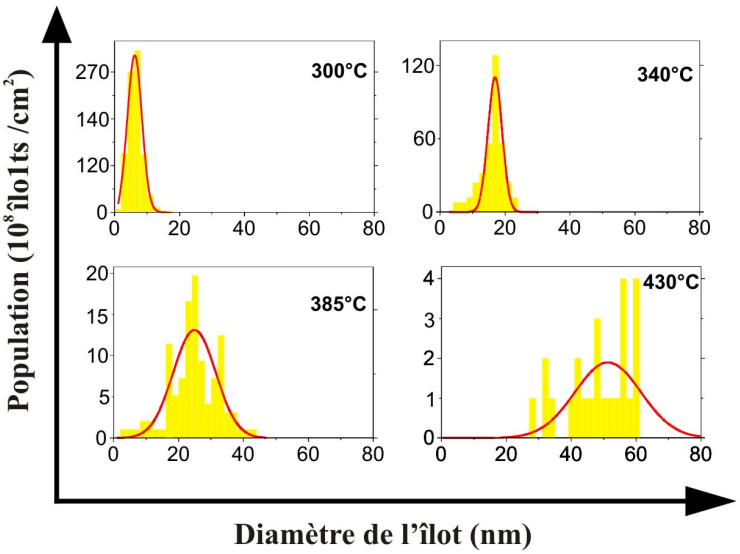


FIG. II.21 – Distribution de taille des îlots après dépôt de 3,5 MC d'Au sur Si(111) vicinal pour un flux de 14.10^{-3} MC/s et différentes températures de croissance. L'abscisse correspond au diamètre moyen des îlots et l'ordonnée à la population. Les courbes rouges correspondent à des ajustements gaussiens sur les histogrammes.

expliquer leurs origines physiques.

II.4.4 Influence des marches sur la croissance

Nous avons comparé les résultats obtenus après croissance dans des conditions expérimentales identiques entre une surface à marches (Si(111) vicinal avec un réseau 1D de paquets de marches séparés par des terrasses de 70 nm) et sans marches (Si(111) nominal). La figure II.22 présente deux images STM représentatives après croissance de 3,5 MC d'Au sur Si(111) à flux et température identiques, respectivement 14.10^{-3} MC/s et 340°C.

On peut observer des différences de morphologie entre les images sur plusieurs points. Tout d'abord le positionnement des îlots dans le cas de la croissance sur la surface nominale semble aléatoire. Au contraire sur la surface à marches, les îlots sont alignés selon le réseau 1D des paquets de marches. L'analyse de la distance moyenne entre îlots sur surface nominale nous avait fait prévoir que la longueur de diffusion est de l'ordre de grandeur de la distance entre paquets pour une température d'environ 360°C (Fig. II.16). Or l'organisation des îlots le long des paquets de marches est observée à partir de 330°C sur surface vicinale (Fig. II.20). Si l'ordre de grandeur est correct, ce décalage laisse à penser que la diffusion sur les terrasses de la surface nominale est légèrement plus difficile que sur celles de la vicinale. Ceci est probablement dû à la couche de mouillage Au-Si sur laquelle diffusent les adatomes dont la structure pourrait légèrement différer selon le substrat. Ce point nécessitera des investigations supplémentaires.

Il est clairement observé que lorsque la longueur de diffusion est suffisante pour que les adatomes puissent atteindre les paquets de marches de la surface

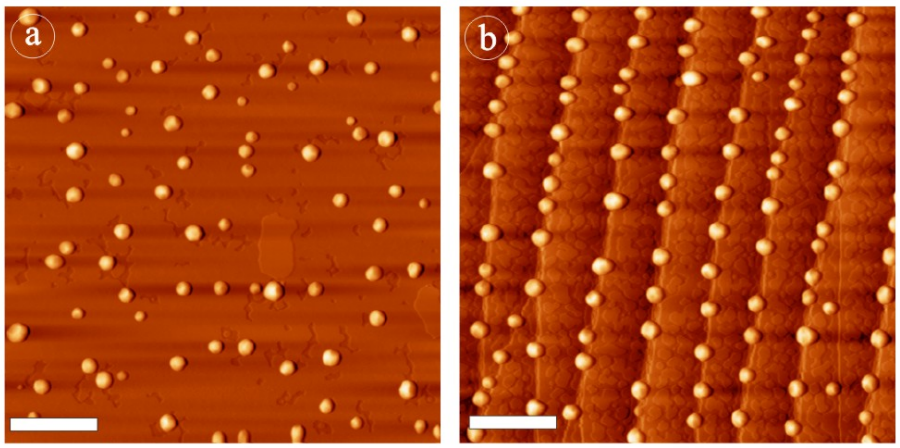


FIG. II.22 – Images STM après croissance de 3,5 MC d'Au à 340°C pour un flux de 14.10^{-3} MC/s (les barres d'échelle représentent 100 nm) : a) Sur Si(111) nominal (sans marches) b) Sur Si(111) vicinal (réseau périodique de paquets de marches séparés de 70 nm).

vicinale, les îlots sont tous situés le long d'un bord de marche. Je vois deux origines possibles à cette organisation. La première est que les marches sont des puits de potentiel dans lesquels les adatomes passent plus de temps que sur les terrasses. La probabilité de rencontrer d'autres adatomes pour former le germe d'un îlot est donc plus importante dans ces zones (critère cinétique). L'autre possibilité est que le paquet de marches stabilise le germe d'un îlot. Cette plus grande stabilité se traduit là encore par une probabilité de nucléation accrue sur les paquets de marches (critère thermodynamique). C'est très probablement la combinaison des deux qui entraîne l'organisation des îlots le long des bords de marche.

On constate également sur les images STM de la fig. II.22 des différences sur la distribution de taille des îlots. Le diamètre des îlots est plus homogène sur la surface à marches par rapport à la surface sans marches. Cette conclusion se vérifie par l'étude statistique présentée sur la figure II.23.

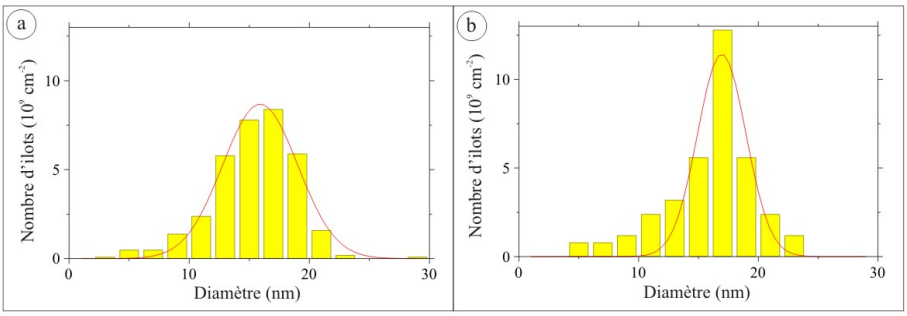


FIG. II.23 – Histogrammes de distribution de taille des îlots après croissance dans les mêmes conditions experimentales (3,5 MC Au à 340°C et pour un flux de 14 10^{-3} MC/s) : a) Sur surface nominale b) Sur surface vicinale

Le diamètre moyen des îlots est de 16 nm et la dispersion de 7,3 nm sur surface nominale alors que les îlots organisés sur surface vicinale ont un diamètre moyen de 17 nm pour une dispersion de 4,3 nm. Cette dispersion s'explique par une zone de capture plus homogène dans le cas de la croissance organisée sur surface vicinale. Cette zone de capture définit la zone à partir de laquelle un îlot donné capture les adatomes qui diffusent à la surface [95]. En imposant un espacement régulier aux sites préférentiels de nucléation, on impose une contrainte géométrique sur toutes les zones de capture qui sont alors plus homogènes en comparaison du cas où leur répartition est plus aléatoire. La présence de marches permet donc d'avoir un meilleur contrôle de la position des îlots, ce qui a pour conséquence d'améliorer leur dispersion en taille.

La figure II.24-a compare la densité d'îlots en fonction de la température sur substrat texturé et non texturé. On observe sur cette figure une évolution très similaire de la densité avec la température sur les 2 substrats. La figure II.24-b présente quant à elle l'évolution de la distance entre proches voisins sur substrat à marches et sur substrat sans marches. La méthode utilisée pour réaliser cette mesure est décrite en annexe A. Il faut noter ici que de la distance entre proches voisins (calculée selon la méthode décrite en annexe A) est systématiquement inférieure à la distance moyenne entre îlots ($L=1/\sqrt{d}$) sur surface nominale. Sur surface vicinale, la distance moyenne entre îlots est comprise entre les distances proches voisins, dans les deux directions.

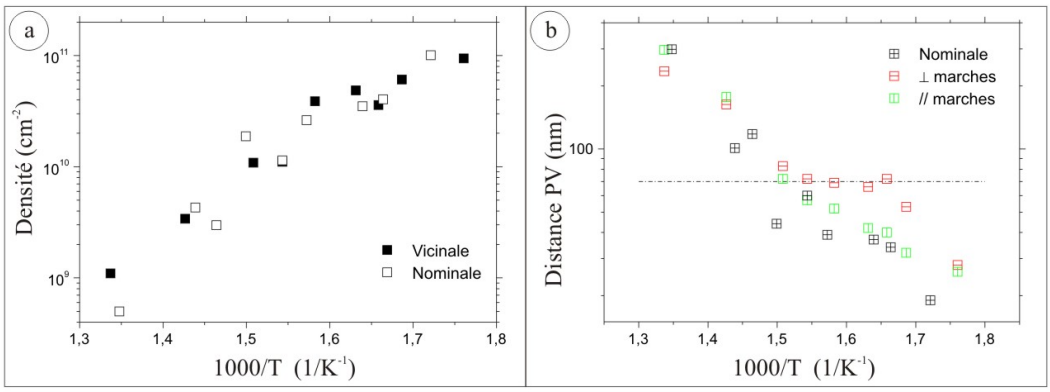


FIG. II.24 – Analyse statistique comparée après croissance sur surfaces nominale et vicinale : a) La densité est représentée en fonction de la température de croissance. b) La distance moyenne entre plus proches voisins (notée distance PV) est représentée en fonction de la température de croissance.

On observe de nouveau l'importance des marches sur la nucléation en ce qui concerne la surface vicinale avec le plateau dans la direction perpendiculaire aux marches. On constate également que les distances proches voisins sur la surface sans marches et parallèlement aux marches sur la surface vicinale évoluent de manière identique. Perpendiculairement aux marches de la vicinale, on constate qu'au-dessus du plateau l'évolution rejoint celle des autres distances.

L'influence des marches sur la diffusion des adatomes peut être décrite selon :

– La direction parallèle aux bords de marche. Lorsqu'un adatome se retrouve

piégé dans un paquet de marches, deux cas extrêmes se distinguent : soit l'adatome diffuse très facilement dans cette direction, soit sa mobilité est très réduite. Cependant, les paquets de marches, tels que nous les élaborons, présentent une forte densité de crans ce qui va à l'encontre d'une diffusion facile le long des paquets de marches.
- La direction perpendiculaire au bords de marche. La encore, deux cas se présentent : les paquets peuvent agir comme une barrière forte à la diffusion que les adatomes ne peuvent que très difficilement traverser. Inversement, elles peuvent agir comme une barrière faible que les adatomes peuvent franchir plus ou moins aisément en fonction de la température.

Si la diffusion était très difficile le long des marches, la densité d'îlots dans cette direction sur surface vicinale serait supérieure à la densité sur surface homogène ce qui ne se vérifie pas dans les mesures. Dans l'hypothèse où les marches sont une forte barrière à la diffusion, de même que si la diffusion le long des marches était particulièrement favorisée, on devrait observer une distance proche voisin dans la direction parallèle aux marches sur surface vicinale supérieure à celle sur surface nominale. Ce point ne se vérifiant pas par les mesures, ces deux dernières hypothèses peuvent être exclues. J'en conclue que les marches jouent un rôle modéré sur la diffusion des adatomes à la surface, qui peuvent traverser les paquets plus ou moins aisément en fonction de la température. La diffusion le long des marches n'est pas non plus particulièrement favorisée ni défavorisée.

En conclusion, nous avons observé que les marches jouent, comme dans nombre de systèmes, le rôle de sites privilégiés de nucléation pour les îlots tridimensionnels. Elles ne perturbent pas notablement la diffusion des adatomes ce qui est prometteur pour l'organisation sur substrat texturé en 2D. Nous sommes en mesure de contrôler la densité d'îlots en adaptant la température de croissance et d'ajuster leur taille via le taux de couverture. La nature même des îlots est capitale pour d'éventuelles applications, mais également d'un point de vue fondamental pour décrire completement ce système. Nous nous sommes donc attachés à caractériser la composition et la structure des îlots.

II.4.5 Structure cristalline des îlots 3D

Après avoir caractérisé la croissance en îlots d'or sur surfaces de Si(111), nous avons voulu déterminer leur structure cristalline. En effet, l'intérêt de la croissance auto-organisée consiste en :
- la rapidité avec laquelle il est possible d'élaborer à grande échelle des nanostructures par rapport aux techniques exploitant les procédés de lithographie ;
- la qualité cristalline, meilleure en théorie, des nanostructures ainsi obtenues.

Nous nous sommes donc attachés à vérifier la qualité cristalline des nanostructures et à la caractériser. Nous avons pour cela mené une étude STM haute résolution *in situ* des îlots juste après croissance. Nous avons également préparé des échantillons pour des observations TEM en vue transverse. Dans toute cette partie, les échantillons ont été préparés par croissance à 400°C de 3,5 MC d'or sur Si(111) vicinal, à l'IEF pour le TEM et au CRMC-N pour le STM. Les observations ont

été réalisées par E. Moyen, doctorant au CRMC-N [96].

II.4.5.a Étude STM

Une étude locale par STM des îlots révèle une forme hémisphérique partiellement facettée, ainsi que la présence d'une structure à l'échelle atomique. La figure II.25 présente les images STM de 2 îlots tridimensionnels, prises sur un même échantillon. Un motif à l'échelle atomique est observable tant sur les facettes que sur les parties hémisphériques. Les facettes n'ont pas d'orientations privilégiées et il n'y a pas de corrélations entre les facettes des diverses gouttes observées.

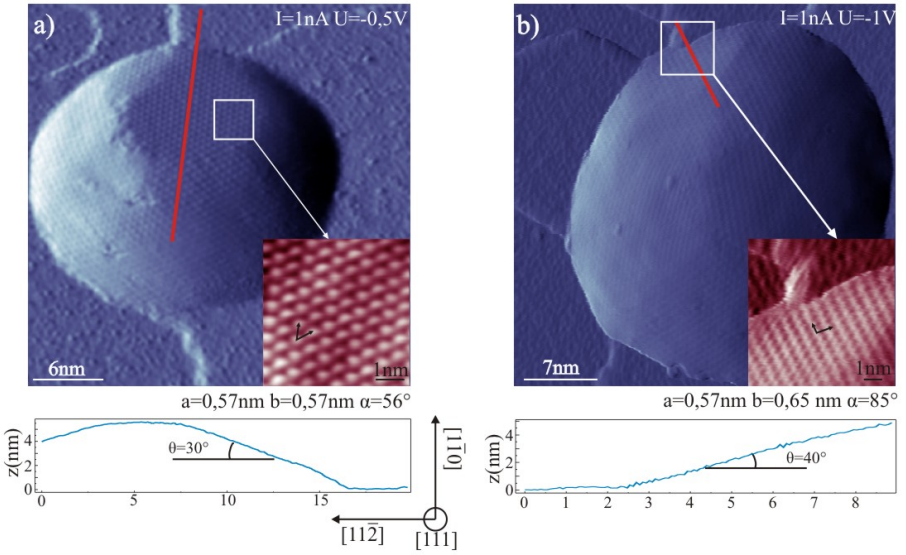


FIG. II.25 – Images STM d'îlots tridimensionnels. Les profils présentés correspondent aux traits rouges tirés sur les facettes, l'angle θ d'une facette par rapport au plan (111) du Si y est indiqué. Des grossissements sur les facettes sont mis en encart. Les vecteurs $\vec{a}$ et $\vec{b}$ représentent la maille élémentaire apparente et α l'angle entre ces 2 vecteurs.

Si les îlots étaient en or pur, on devrait a priori observer au sommet des gouttes des faces denses Au(111) parallèles aux plans Si(111) [97]. Or les facettes observées ont des orientations diverses d'un îlot à l'autre, ce qui laisse penser que les îlots ne sont pas en or pur, et n'ont pas tous la même structure interne.

A la surface des îlots, on peut observer des motifs formant un réseau dont le paramètre de maille varie de 0,55 nm à 0,75 nm avec un angle α variant entre 50° et 90°. Il est possible, sur une même goutte, de mesurer des valeurs dans toute cette gamme. Par conséquent, la possibilité que la structure interne de la goutte soit différente de celle de sa surface semble à exclure, étant donné que la maille élémentaire mesurée par STM dépend de l'orientation locale. Toutes les gouttes semblent avoir une structure proche, vue sous des angles différents.

L'étude STM locale apporte des informations, sans donner une réponse claire sur la structure des gouttes. Nous avons donc effectué une étude par microscopie électronique en transmission en vue transverse, qui donne accès à la structure interne des îlots.

II.4.5.b Étude TEM en vue transverse

Les échantillons ont été observés selon la direction [1$\bar{1}$0] du Si et l'image ainsi obtenue représente la projection des colonnes atomiques sur le plan (1$\bar{1}$0). Les images sont orientées de sorte que la direction [111] du Si pointe vers le haut. La figure II.26 montre 3 images représentatives des îlots qui se trouvaient en bonne position d'observation.

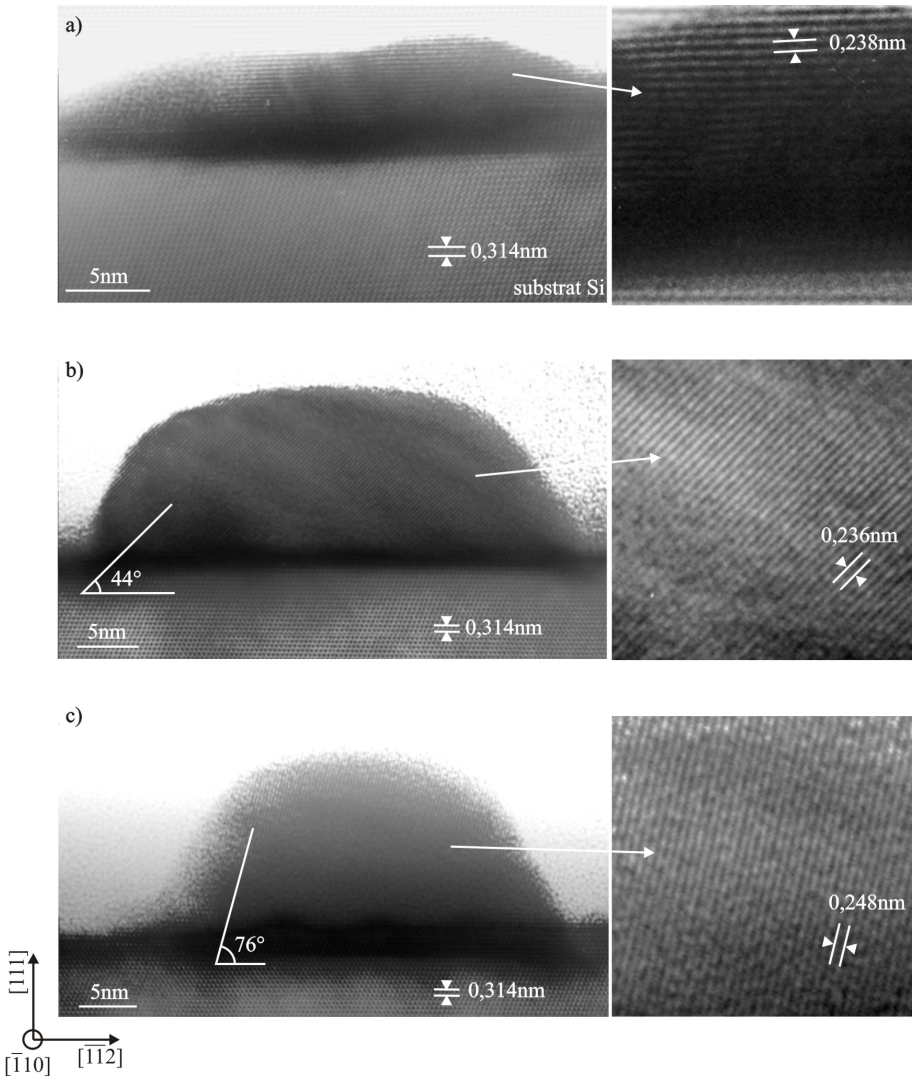


FIG. II.26 – Images TEM en vue transverse de 3 îlots observés selon la direction [1$\bar{1}$0] de Si. Des grossissements sur la structure interne des îlots sont présentés en encart ainsi que la distance inter-plans mesurée. Sur chaque image est indiqué l'angle que forme le plan observé de l'îlot avec le plan Si(111).

Le motif ponctuel présent au niveau du substrat consiste en l'intersection des plans (111) et des plans ($\bar{1}\bar{1}$1) du Si. L'angle entre ces plans est de 70,5° et ils possèdent la même distance interréticulaire de 0,314 nm qui sert à calibrer les distances. Les îlots ont des formes, des distances interréticulaires et des orientations différentes.

Sur les images TEM présentées en figure II.26 et d'autres images TEM non présentées ici, nous avons pu dégager quatre types de plans atomiques au sein des îlots :

- îlots a : d_{hkl}=0,238±0,015 nm ; orientation à 0° du plan Si(111) ; Fig. II.26-a
- îlots b : d_{hkl}=0,236±0,005 nm ; orientation à 44° du plan Si(111) ; Fig. II.26-b
- îlots c : d_{hkl}=0,248±0,007 nm ; orientation à 76° du plan Si(111) ; Fig. II.26-c
- îlots d : d_{hkl}=0,641±0,015 nm ; orientations à 0° et à 76° du plan Si(111) ; image non présentée.

Les mesures ont été réalisées sur les transformées de Fourrier des images et l'erreur indiquée correspond à la largeur des taches. Ces distances interréticulaires ont été comparées avec celles du silicium et de l'or, les données cristallographiques de ces matériaux étant bien connues [98, 99]. On remarque que d_a et d_b sont compatibles avec la distance entre plans (111) de l'or (0,235 nm), ces deux îlots pourraient être constitués d'or. Cependant les distances mesurées sur les îlots c et d ne correspondent ni à du silicium ni à de l'or. Il ne peut donc s'agir que d'un siliciure d'or.

II.4.5.c Les siliciures d'or, structure et stabilité

Le diagramme de phase Au/Si présente un eutectique à 363°C (Fig. II.27), avec une composition atomique de 18.6% de Si et 81.4% d'Au. Ce diagramme ne possède aucun composé stable AuSi, les siliciures d'or étant des structures métastables. Les mesures effectuées sur les images TEM et STM ne sont pas compatibles avec le silicium et l'or purs. Nous nous sommes donc orientés vers les siliciures d'or afin de déterminer s'ils pouvaient correspondre aux observations.

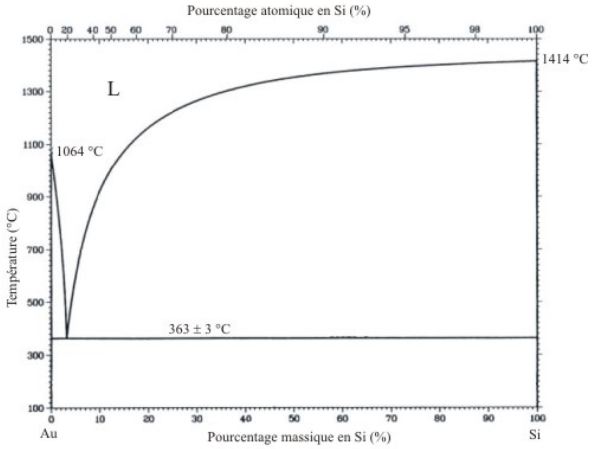


FIG. II.27 – Diagramme de phase Au/Si

Afin d'interpréter les résultats obtenus par TEM et STM, nous avons fait dans le tableau de la figure II.28 l'inventaire des siliciures d'or identifiés dans la littérature : ils sont au nombre de neuf. Notons que le seul rapport sur le sujet présent dans la littérature est [100].

Peu d'informations sont disponibles concernant ces alliages, parfois la composition, le type de maille, les paramètres de maille ou le groupe d'espace sont connus. Un modèle a été proposé dans le cas de Au_3Si [101, 102, 103] pour lequel la cellule élémentaire orthorhombique est décomposée en huit sous-cellules cubiques équivalentes de composition Au_3Si. Dans le cas de Au_7Si, la connaissance de la stoechiométrie et du groupe d'espace donne une solution unique pour la structure avec un atome de Si en (0,0,0), un atome d'or en $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ et un atome d'or en $(\frac{1}{2},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$. Pour les autres siliciures, il n'a pas été possible de proposer un modèle. Cependant, la connaissance de la maille élémentaire suffit pour déterminer l'ensemble des distances interréticulaires ainsi que la symétrie des diverses facettes.

Comme nous l'avons vu, le diagramme Au-Si ne présente pas de composé stable. Il est cependant clair que les composés reportés dans la littérature sont des siliciures d'or, ces structures sont décrites comme métastables. Dans [104], les auteurs signalent un changement de couleur de leur composé en quelques jours, ce qui prouve la métastabilité des structures. Dans nos études, les siliciures d'or sont manifestement stables, de quelques jours pour les îlots observés en STM, à plusieurs semaines pour les îlots observés en TEM. Cette observation est cohérente avec [105] où de l'Au_7Si est stabilisé à l'interface entre un îlot en or pur et un substrat de silicium.

Composition	Type de maille	Paramètre de maille (nm)	Références
$Au_{0,77}Si_{0,23}$	Cubique	a=0,960	[106]
Au_5Si_2	Hexagonale	a=0,938 c=1,546	[107]
Au_5Si	Cubique	a=0,675	[108, 109]
Au_2Si	Cubique	a=1,950	[110]
Au_7Si	Cubique	a=0,784	[111]
Au_3Si	Orthorhombique	a=0,782 b=0,555 c=1,116	[112, 113]
Au_4Si	Cubique	a=0,555	[114]
$Au_{x1}Si_{y1}$	Hexagonale	a=0,736 c=0,912	[104]
$Au_{x2}Si_{y2}$	Orthorhombique	a=0,971 b=0,768 c=0,703	[115]

FIG. II.28 – Cristallographie des siliciures d'or

La stabilisation des structures métastables par l'interface est étudiée dans [63, 64]. Il s'agit d'effectuer un bilan des énergies de surface, d'interface et de volume et de comparer le cas du matériau pur avec celui des composés métastables considérés. L'énergie de volume du matériau pur est toujours inférieure à celle des composés d'où l'instabilité de ces derniers. Si les énergies de surface et d'interface sont quant à elles plus faibles que celles du matériau pur, elles peuvent entraîner la stabilisation des composés dans le cas de nanostructures où le rapport des atomes d'interface par rapport à ceux du volume n'est plus négligeable.

Pour des tailles de plusieurs centaines de nm, la création d'îlots composés d'or en volume reposant sur une base en siliciure d'or est plus favorable [105]. Dans le cadre de notre étude, les îlots considérés ayant un diamètre de quelques dizaines de nm et une hauteur de quelques nm, les interfaces siliciures/vide et siliciure/silicium pourraient expliquer la stabilité d'un siliciure d'or en volume.

II.4.5.d Conclusion

L'étude STM et TEM en vue transverse a permis de montrer que les îlots sont cristallins, tant en surface qu'en volume. Plusieurs structures ont pu être observées et, bien que certaines peuvent correspondre à de l'or pur, d'autres sont sans ambiguïté des siliciures d'or. Certains îlots sont constitués de $Au_{x1}Si_{y1}$ (îlots de type d définis en section II.4.5.b). D'autres ne peuvent être caractérisés avec certitude mais n'ont pas cette dernière structure ni celle des matériaux purs et sont compatibles avec plusieurs siliciures d'or du tableau de la figure II.28. Il se dégage toutefois que la structure cristalline en siliciure d'or existe en surface comme en volume : nous n'observons pas de structure avec un coeur en or et une coquille en siliciure comme dans [116, 117], ni d'îlots d'or pur sur une base en Si ou en siliciure comme dans [118, 119].

La présence de plusieurs siliciures sur un même échantillon peut s'expliquer par des énergies de volume très proches pour les différents siliciures. Le fait que les îlots n'ont pas tous exactement les mêmes dimensions va entraîner une diversité dans leurs structures. Pour favoriser une structure unique, il faudrait diminuer la disparité en taille des îlots. Imposer des sites de nucléation par le dépôt sur surface texturée est une méthode prometteuse. Si la texturation 1D liée à l'utilisation d'une surface vicinale améliore la disparité de manière insuffisante, une surface texturée en 2D pourrait permettre de la diminuer d'avantage et favoriser un siliciure unique sur toute la surface.

L'étude de la texturation 2D fera l'objet du chapitre IV. Auparavant, je vais présenter deux applications des surfaces Au-Si.

II.5 Applications des surfaces Au/Si

Nous sommes en mesure d'élaborer des surfaces de silicium fonctionnalisées présentant un réseau d'îlots en siliciure d'or. Nous contrôlons la taille des îlots dans la gamme 10-100 nm et la densité d'îlots entre 10^9 et 10^{11} îlots/cm^2. Un tel substrat peut être à la base de nombreuses applications de par la différence de nature chimique entre les îlots et le reste de la surface. Une illustration de cette différence est montrée en figure II.29. Il s'agit de l'imagerie par AFM avec pointe conductrice d'un échantillon de Si(111) texturé en 1D présentant des îlots dont le diamètre moyen est de 100 nm, après oxydation à l'air. Ces mesures ont été réalisées par F. Houzé au LGEP, laboratoire de l'Université Paris Sud-XI. On observe un contraste de plus de six ordres de grandeur entre la résistance sur les gouttes et celle sur le substrat oxydé.

Afin de tirer parti de cette fonctionnalisation de la surface, nous nous sommes focalisés sur deux thèmes principaux. Le premier consiste en l'élaboration de nanostructures magnétiques par réaction sélective du cobalt (Co) avec le silicium. Ce travail a été initié dans le cadre de mon stage de DEA puis approfondi dans la thèse d'Antoine Fleurence au sein du département MMS de l'IEF [120], qui a réalisé la grande majorité des dépôts de Co et des caractérisations magnétiques. Le second utilise les îlots comme catalyseur pour la croissance de nanofils semi-conducteurs via le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS). Nous avons avec C. Renard, F.

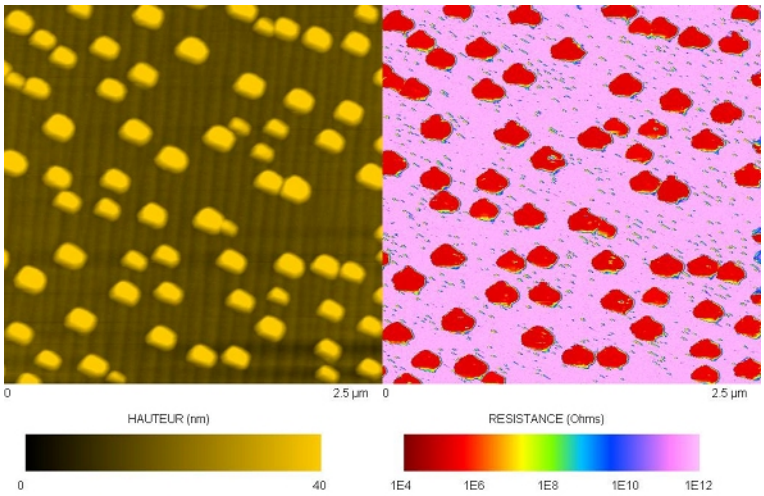


FIG. II.29 – Image par microscopie AFM avec pointe conductrice d'îlots d'or sur Si(111). La partie gauche représente la topographie de l'échantillon. La partie droite présente la résistance mesurée entre la pointe et le matériau (LGEP, F. Houzé)

Fossard et D. Bouchier du groupe SiGeC de l'IEF, lancé cette thématique au sein du laboratoire.

II.5.1 Élaboration de plots magnétiques

L'objectif ici est d'obtenir des plots de dimensions nanométriques, ferromagnétiques à température ambiante. Ce type d'objets présente un intérêt du point de vue applicatif, pour les dispositifs dédiés au stockage des données par exemple, mais également du point de vue fondamental. A l'opposé des techniques actuelles où 1 bit est stocké dans un domaine d'un film magnétique, il s'agit ici d'obtenir un support pour lequel on aura (1 bit) = (1 nanostructure magnétique). La réduction de la taille de ces nanostructures magnétiques permet l'élaboration de supports plus denses.

Nous avons mis au point un procédé d'élaboration de plots magnétiques reposant sur la réaction sélective du cobalt avec le silicium, le produit de cette réaction étant un siliciure de cobalt non-magnétique. Après avoir formé un réseau d'îlots de siliciure d'or sur Si, on effectue un dépôt de Co dans la même chambre de MBE. Les atomes de cobalt déposés sur le substrat réagissent avec le silicium alors que les atomes déposés sur les îlots sont protégés de la réaction. On forme ainsi des plots de Co magnétique à l'aplomb des îlots comme l'illustre le schéma de la figure II.30 [120]. Le magnétisme dépendant fortement des interfaces à cette échelle de taille, on exploite alors l'excellente qualité des interfaces des îlots pour obtenir un signal magnétique. De plus, la forme et l'anisotropie magnétique de ces îlots conduit à leur ferromagnétisme à température ambiante malgré leur petite taille.

Les conditions de croissance doivent être optimisées afin d'obtenir ces plots magnétiques. L'épaisseur de Co déposée va conditionner la quantité de matière magnétique à l'aplomb des îlots et donc le moment magnétique total des plots de

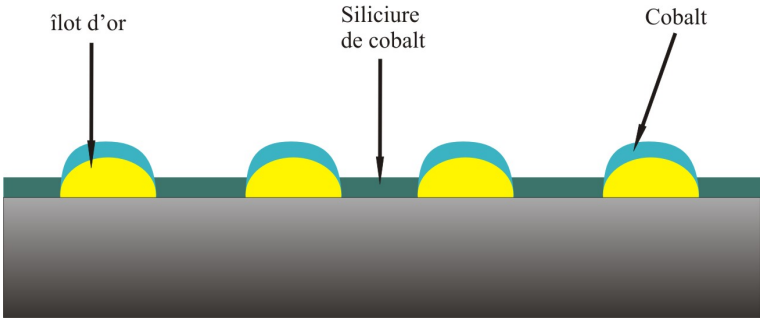


FIG. II.30 – Principe de la réaction sélective du silicium avec le cobalt lors du dépôt de Co sur substrat de Si fonctionnalisé pour former des plots magnétiques nanométriques.

cobalt après réaction. De plus, l'épaisseur sur laquelle se produit la réaction entre le Co et le silicium dépend de la température de croissance [121, 122, 123]. Lors d'un dépôt à température ambiante, 4 MC de cobalt sont converties en siliciure et cette épaisseur augmente ensuite à plus haute température. Pour obtenir un plot magnétique, il est indispensable que l'ensemble du cobalt déposé sur le silicium ait réagi ce qui impose un choix adéquat de la température de dépôt en fonction de l'épaisseur déposée. De plus, il est reconnu que la présence d'or accélère la réaction entre le cobalt et le silicium [12, 124].

De manière générale, les échantillons sont préparés par dépôts successifs des îlots d'or avec la taille et la densité désirées, puis du cobalt. La surface est ensuite caractérisée morphologiquement par STM. Afin d'être caractérisés magnétiquement, les échantillons sont ensuite remis à l'air. Un film d'or de protection est dans ce cas déposé à température ambiante pour éviter la réaction d'oxydation du cobalt qui forme un composé non magnétique.

II.5.1.a Dépôt direct à haute température

Lors d'un dépôt de Co sur des îlots d'or sur silicium à une température supérieure à 200°C, nous avons constaté par STM un fort changement morphologique de la surface. Aucun îlot n'est alors présent et l'on observe à la place des trous. Ce résultat a été reproduit pour différentes densités d'îlots avec lesquelles il a été possible de corréler la densité de trous après dépôt de Co à haute température.

Pour des épaisseurs déposées inférieures à un seuil, l'aimantation à saturation mesurée est très faible. Au dessus de ce seuil, le moment magnétique total croit linéairement avec l'épaisseur déposée selon une pente équivalente à celle du matériau massif. Le signal magnétique provient alors de plans de Co non convertis et pas seulement des plots magnétiques. Ce seuil dépend de l'épaisseur de Co ayant réagit avec le silicium, et donc de la température. L'épaisseur de Co convertie en siliciure est de 4 MC à température ambiante (en accord avec la littérature), 12 MC à 160°C, 14 MC à 205°C et 27 MC à 250°C.

II.5.1.b Dépôt à température ambiante puis recuit

Des films de Co ont été déposés sur le support Au/Si à température ambiante puis recuits à 230°C, ce qui d'après nos mesures permet de convertir en siliciure plus de vingt plans atomiques de cobalt. Après imagerie STM, on observe que la morphologie de la surface est conservée ce qui laisse à penser que l'on évite la réaction parasite formant des trous qui a lieu lors du dépôt direct à haute température.

Des caractérisations magnétiques ont été menées après dépôt de 15 MC de Co sur des îlots d'or de 70 nm de diamètre couvrant 8% de la surface. Une aimantation a alors pu être mesurée après recuit, dont l'intensité correspond à la quantité de cobalt magnétique préservée selon le schéma de la figure II.30, avec une erreur de 12%. De plus amples détails pourront être trouvés dans la thèse d'A. Fleurence dont la rédaction est en cours [120], et dans [125].

Nous sommes donc en mesure d'élaborer, avec cette surface de silicium fonctionnalisée, des nanodomaines magnétiques dont la taille et la densité sont contrôlées. Les plots pourront être contactés électriquement par des nanopiliers métalliques en exploitant par exemple le procédé décrit en III.2.

II.5.2 Élaboration de nanofils semi-conducteurs

La synthèse de nanofils semi-conducteurs a fait l'objet de nombreuses études sur le plan international [126]. De par leur structure et leurs propriétés physiques uniques par rapport au matériau massif, ces objets sont non seulement intéressants pour la recherche fondamentale mais ils offrent également un fort potentiel pour des applications technologiques futures. Par exemple les fils de silicium dopés présentent des propriétés thermoélectriques qui peuvent être utilisées en microélectronique comme système de refroidissement actif [127, 128]. C'est pourquoi nous voulons utiliser le support fonctionnalisé Au/Si pour élaborer des nanofils semi-conducteurs en silicium et en germanium.

La croissance se fait grâce au procédé Vapeur-Liquide-Solide (VLS) décrit par Wagner dans les années 60 [129]. Bien que le phénomène VLS ait également lieu lors d'un dépôt par voie physique (ou PVD pour Physical Vapor Deposition) tel que la MBE pour certains matériaux [130], c'est principalement des techniques de dépôt par voie chimique (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition) qui sont utilisées pour l'élaboration de nanofils de grandes dimensions, telles que la MOVPE (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy) [131] ou la LP-CVD (Low Pressure CVD) [132].

Prenons l'exemple de la croissance VLS par CVD de nanofils de silicium. L'échantillon composé de gouttes de catalyseur, le plus souvent un métal ou un alliage eutectique, sur une surface inerte est introduit dans la chambre de CVD. Il est ensuite chauffé et mis en contact avec le précurseur, le silane (SiH_4) dans notre exemple. L'îlot métallique sert de catalyseur pour briser la molécule de précurseur qui va relâcher un atome de Si à l'intérieur de l'îlot. Ce dernier va alors se charger en Si jusqu'à atteindre la saturation, moment à partir duquel le silicium excédentaire ira à l'interface avec le substrat. Il va ainsi se former sous la goutte un fil dont le diamètre est déterminé par celui de l'îlot initial. Le fil se forme en soulevant

au fur et à mesure l'îlot, qui n'est pas consommé par le procédé. Ce principe est schématisé dans figure II.31.

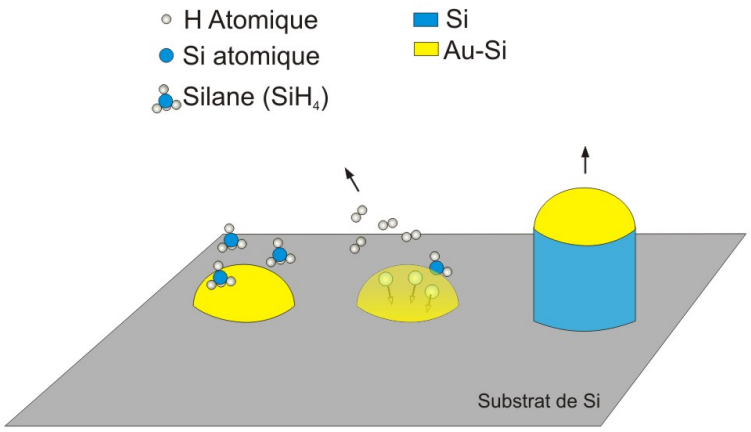


FIG. II.31 – Principe de la croissance par le procédé VLS pour l'élaboration de nanofils de Si par CVD

Nous avons relevé dans la littérature trois grandes méthodes pour élaborer le support fonctionnalisé qui sert à la croissance de nanofils semi-conducteurs. La première est la lithographie électronique [133], technique nécessitant beaucoup de temps pour élaborer un support fonctionnalisé sur une grande surface. La seconde est l'évaporation d'un film métallique mince (1-2 nm) suivie d'un recuit afin de former des îlots de taille nanométrique [132]. Avec cette technique, la dispersion en taille des gouttes est importante ce qui influe sur le diamètre des fils après croissance. De plus la position des gouttes est aléatoire. La troisième est le dépôt de colloïdes [131] qui permettent une très faible dispersion en taille mais leur disposition à la surface est totalement aléatoire. L'exploitation des îlots de siliciure dont la taille, la densité et à terme la position sont contrôlées est donc d'un grand intérêt de par l'uniformité en taille des îlots et la dimension de la surface fonctionnalisée. L'exploitation des membranes poreuses en alumine, élaborées au CRMC-N par E. Moyen [96], pour effectuer un lift-off des nanostructures servant de catalyseur, qui sera détaillée en section III.4, pourrait également s'avérer intéressante pour cette application.

Les paramètres influant sur la croissance sont de deux types : la nature de la surface fonctionnalisée de départ (dimension des gouttes, densité) et les conditions de croissance : température, pression partielle de précurseur et flux en précurseur.

D'un point de vue pratique, les échantillons sont préparés dans la chambre de MBE comme nous l'avons vu précédemment. Un réseau d'îlots de siliciure alignés sur les paquets de marches du Si(111) vicinal est élaboré. L'échantillon est alors mis à l'air ce qui entraîne l'oxydation du Si autour des gouttes. Il est ensuite introduit dans la chambre de CVD sous ultra-vide (ou UHV-CVD) du département SiGeC de l'IEF. L'échantillon chauffé est mis en présence du gaz de précurseur et si les conditions sont adéquates, la croissance de nanofils s'opère. Nous avons choisi de maintenir le flux en précurseur constant à 20 sccm (pour standard centimeter cube per minute, unité de flux fréquemment utilisée en micro-électronique), les autres

paramètres ont été variés afin d'optimiser le procédé de croissance.

II.5.2.a Croissance de nanofils de silicium

Après les premières optimisations menées en commun avec C. Renard, F. Fossard et D. Bouchier du groupe SiGeC de l'IEF, des nanofils de silicium ont pu être obtenus par ce procédé. Nous nous sommes attachés à déterminer lesquels des différents paramètres cités précédemment, sont les plus influents sur la croissance. Nous pouvons affirmer que la pression de travail est un paramètre particulièrement déterminant vis à vis de la croissance comme l'illustre la figure II.32. On observe que le passage d'une pression de travail de 30 mTorr à 50 mTorr modifie drastiquement la densité de fils à la surface, dans des conditions de croissance et de support identiques.

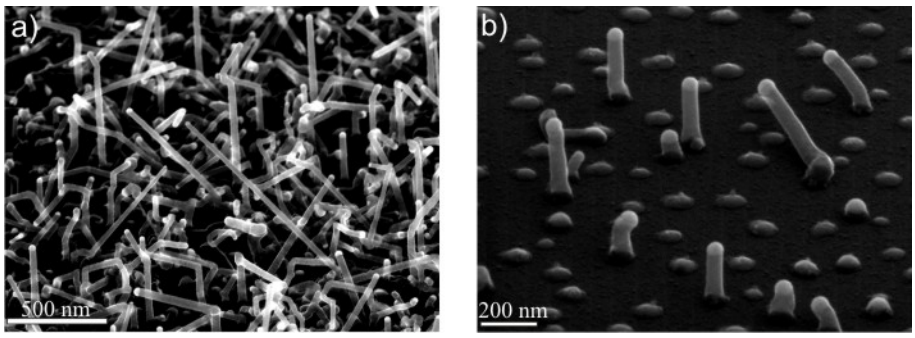


FIG. II.32 – Imagerie par microscopie électronique de nanofils de silicium après croissance CVD dans des conditions identiques (diamètre moyen d'îlots de 50 nm et une dispersion de l'ordre de 15 nm ; température de croissance par CVD : 500°C) sauf du point de vue de la pression de croissance qui est de : a) P = 50 mTorr b) P = 30 mTorr.

La température de croissance doit être supérieure à un seuil à partir duquel on observe la croissance des fils. Ce seuil est très probablement lié à l'énergie thermique nécessaire pour briser les molécules de précurseur. Au dessus de cette température seuil, ce paramètre semble avoir un effet mineur. Le diamètre des gouttes quant à lui ne semble pas modifier significativement la vitesse de croissance des fils. Cependant il a été reporté dans la littérature qu'il pouvait jouer sur la direction de croissance des fils [134].

D'après la littérature [134, 135], la direction de croissance la plus favorable sur silicium est la direction [111], soit la direction perpendiculaire au substrat orienté (111) utilisé ici. Au vu des résultats obtenus, les directions de croissance semblent être diverses.

Les fils ont une structure cristalline (Fig. II.33). Ils présentent des facettes (Fig. II.33-a) avec une symétrie d'ordre 3 en accord avec la littérature [135]. L'imagerie par microscopie électronique en transmission, réalisée au LPS de l'Université Paris Sud-XI avec Mathieu Kociak et Odile Stephan, a permis de montrer qu'ils sont également cristallins (II.33-b).

Concernant les nanofils de silicium, il sera donc nécessaire de continuer à optimiser les conditions de CVD afin d'uniformiser la direction de croissance dans

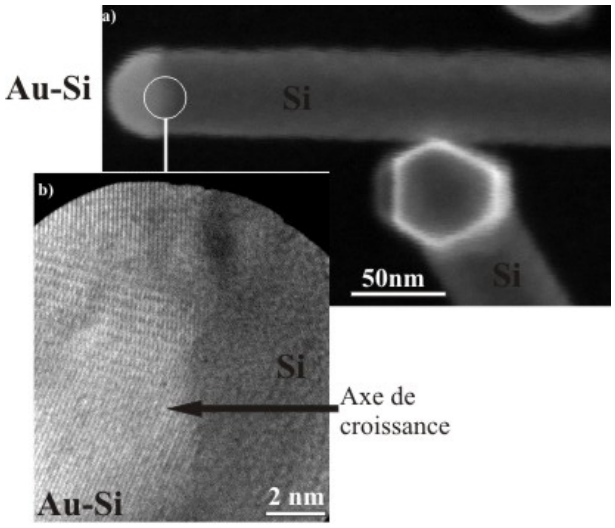


FIG. II.33 – Imagerie par microscopie électronique de nanofils de silicium a) Nanofil facetté observé par MEB b) Structure cristalline d'un nanofil observée par TEM

le but ultime d'intégrer ces fils dans un dispositif. Les résultats sont cependant prometteurs car des diamètres de fil inférieurs à 30 nm ont été obtenus, avec une excellente qualité cristalline.

II.5.2.b Croissance de nanofils de germanium

Nous nous sommes également intéressés à la croissance de nanofils de germanium par le même procédé. Les nanofils de germanium dopés avec un métal de transition tel que le manganèse (Mn) constitueraient des nanostructures semi-conductrices magnétiques avec une forte anisotropie de forme. Cette forte anisotropie de forme associée à une excellente qualité cristalline et un dopage important en Mn rend possible l'obtention de structures semi-conductrices ferromagnétiques à température ambiante [136]. Nous avons donc étudié la croissance de nanofils de Ge, afin, dans un second temps, de les doper avec du Mn.

Des résultats encourageants ont été obtenus. Après optimisation des paramètres de croissance, on peut observer sur l'image MEB de la figure II.34 que l'orientation des nanofils est homogène et selon la direction [111] (perpendiculaire à la surface du substrat). Cependant, on remarque que toutes les gouttes n'ont pas donné naissance à un nanofil et que la vitesse de croissance varie d'un fil à l'autre, bien que sur ce dernier point la situation est plus favorable que pour les nanofils en Si. L'explication tient probablement dans la diversité en taille des gouttes qui modifie la quantité de précurseur capturée par l'îlot, la durée nécessaire pour saturer l'îlot en Ge... et qui influe donc sur la vitesse de croissance. Il est également probable que la dimension et donc la proportion d'Au (Cf section II.4.5) par rapport au Si dans l'îlot dans les premiers temps de la croissance joue un rôle.

La diminution de la distribution en taille que permettra un substrat texturé en 2D permettra de résoudre ce problème. D'autre part, un dépôt métallique à travers une membrane poreuse (figure III.32) permettrait, en plus du contrôle de

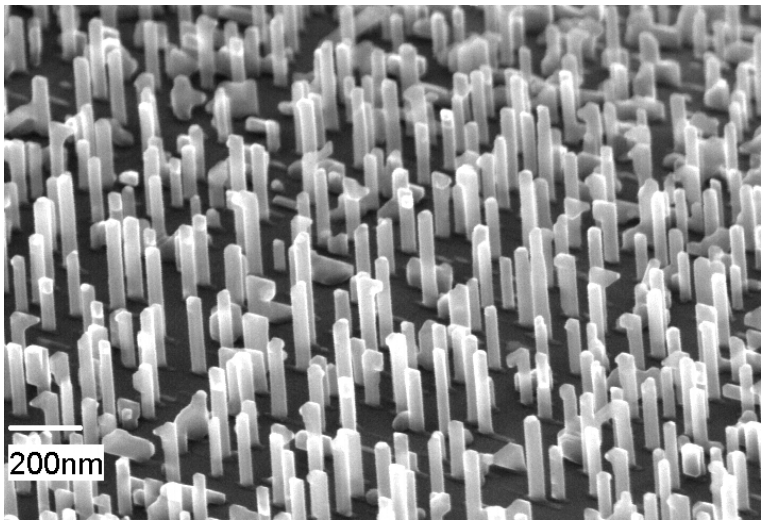


FIG. II.34 – Imagerie par microscopie électronique à balayage de nanofils de germanium

la position des îlots, de réduire la dispersion en taille et générer un réseau de nanofils plus homogène.

II.6 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté les résultats obtenus concernant la croissance d'îlots d'or sur substrats de Si(111). Nous avons pu extraire certains paramètres liés à la croissance de l'or sur cette surface grâce à l'étude de la croissance sur substrat nominal. La longueur de diffusion des adatomes en fonction de la température, la taille du plus petit cluster stable et l'énergie d'activation liée à la nucléation ont été obtenus.

L'étude de la croissance d'or sur substrat texturé par un réseau 1D de paquets de marches a également été menée. Elle a permis d'obtenir des réseaux d'îlots alignés le long des paquets de marches, dont les tailles et densités peuvent être ajustées via les paramètres de croissance. La densité peut être variée entre 10^9 et 10^{11} îlots/cm^2 et la taille entre 10 et 50 nm tout en maintenant un bon alignement.

L'influence des marches sur la nucléation a été clairement mise en évidence, de même que la diminution de la dispersion en taille des îlots ainsi formés sur ces sites préférentiels de nucléation. La diffusion, aux vues des résultats présentés, semble peu influencée par la vicinalité de la surface, les adatomes pouvant traverser les paquets de marches. Ceux-ci ne constituent donc pas une grande barrière de potentiel.

Grâce aux analyses STM et TEM en vue transverse, nous avons montré que les îlots ne sont pas tous constitués d'or pur. Certains sont sans ambiguïté des siliciures d'or dont la structure a pu être déterminée, dans les autres cas celle-ci reste à déterminer. Des expériences à grande échelle avec la diffraction des rayons X en incidence rasante permettrait de s'affranchir du manque de statistique lié aux caractérisations par TEM. Cependant la faible quantité de matière impose

l'utilisation d'un rayonnement synchrotron. Des demandes sont en cours d'examen pour nous permettre d'accéder à ces instruments. La présence de plusieurs structures est probablement liée à la dispersion en taille des îlots qui, même dans le cas des croissances sur substrat texturé, reste trop importante. Une texturation en 2D permettrait d'améliorer encore la dispersion en taille. Il pourrait alors être possible de n'obtenir qu'une seule structure cristalline des îlots.

Enfin, la surface de silicium fonctionnalisée avec les îlots a été exploitée pour l'élaboration de nanostructures. Ces applications ont touché deux domaines, le magnétisme et la croissance de nanofils. La croissance de cobalt sur la surface Au/Si a permis l'élaboration de nanostructures magnétiques dont la taille est de l'ordre de quelques dizaines de nm. Nous avons également exploité les îlots afin d'élaborer des nanofils de Si et de Ge par le procédé VLS dans la chambre UHV-CVD du département SiGeC. Après optimisation des conditions de croissance, des réseaux de nanofils de Ge orientés selon [111] ont été obtenus.

Nous avons vu que nous sommes en mesure d'aligner les îlots Au-Si le long d'un réseau 1D de paquets de marches et que ces marches ne constituent pas une barrière pour la diffusion des adatomes. En élaborant un substrat qui présente un réseau 2D de paquets de marches, il serait alors possible d'organiser les îlots sur ce réseau. L'élaboration de ce support fait l'objet du chapitre IV.

Chapitre III

Nanofabrication

Sommaire

III.1 Réseaux de trous dans le Si 60
III.1.1 Lithographie électronique 61
III.1.1.a Principes de la lithographie électronique 62
III.1.1.b Cas du PMMA 66
III.1.1.c Les conditions expérimentales de la lithographie 67
III.1.1.d Développement du PMMA 68
III.1.2 Gravure Ionique Réactive 69
III.1.2.a Principes de la gravure ionique réactive 69
III.1.2.b Les conditions pour la structuration du Si . . . 70
III.1.3 Résultats : Litho-gravure de trous dans le Si(111) 72
III.1.3.a Conditions de travail, tests et optimisations . . 72
III.1.3.b Les échantillons après optimisation 75
III.2 Nano-piliers métalliques 75
III.2.1 Le procédé technologique 76
III.2.1.a Lithographie électronique et résines 77
III.2.1.b Gravure par faisceau d'ions 78
III.2.1.c Ouverture et isolation du pilier 80
III.2.2 Résultats en images 81
III.2.3 Caractérisations électriques 84
III.3 Surface texturée de SiC 85
III.3.1 Élaboration des membranes poreuses en Alumine 85
III.3.2 Optimisation de la prégravure RIE du SiC 87
III.3.2.a Les paramètres à optimiser 87
III.3.2.b Les tests préliminaires 89
III.3.2.c Les conditions optimisées 90
III.3.3 Érosion sous hydrogène de SiC prégravé 91
III.4 Les membranes poreuses pour le lift-off 92
III.4.1 Lift-Off après évaporation 93
III.4.2 Lift-Off après pulvérisation cathodique 94
III.5 Conclusion 94

Dans ce chapitre, je vais présenter l'ensemble de mes réalisations relevant des techniques de la micro-électronique dans les dimensions qui nous concernent ici, quelques dizaines de nanomètres. Pour réaliser ces dispositifs, j'ai utilisé les salles blanches et exploité le parc de matériel disponible à la Centrale de Technologie Universitaire IEF-MINERVE.

Dans un premier temps, je détaillerai les étapes nécessaires à la fabrication des réseaux de nano-trous dans le silicium, première étape pour la préparation d'un substrat texturé favorable à l'auto-organisation ultérieure de nanostructures. Ensuite, je présenterai les étapes technologiques pour l'élaboration de nano-plots de contact. La réalisation de ces motifs exploite les techniques conventionnelles de lithographie/transfert, adaptées dans ce cas.

Dans un second temps, je présenterai les résultats de la texturation de la surface de SiC, par exemple comme alternative au silicium pour élaborer un support d'auto-organisation. De par les caractéristiques morphologiques du carbure de silicium, il est nécessaire d'utiliser des techniques moins conventionnelles pour le texturer. Ici, le masque de gravure est pré-formé : il s'agit d'une membrane poreuse en Al_2O_3 dont je préciserai la méthode de fabrication. Ensuite, je détaillerai les étapes de sa texturation.

Enfin, je terminerai sur l'utilisation des membranes poreuses pour élaborer des nanostructures par lift-off sur surface de Si et de SiC et les perspectives associées à ce type de transfert.

La fabrication d'un micro ou nano-dispositif consiste en une succession d'étapes technologiques alternant la lithographie, qui délimite les zones à traiter sur l'échantillon, et la fabrication du motif désiré par dépôt, gravure, oxydation ou implantation... La lithographie consiste en la réalisation d'un motif qui va masquer une partie de l'échantillon lors de l'étape suivante d'un procédé. En fonction de celle-ci, plusieurs cas vont se présenter (Cf Fig. III.1) :

- S'il s'agit d'un dépôt de couche mince, il s'agira d'un «lift-off». Une partie du dépôt est faite directement sur l'échantillon, l'autre sur la résine. Après retrait de la résine, seules les zones directement exposées au dépôt conserveront la matière.
- S'il s'agit d'une gravure, la résine va protéger certaines zones de l'échantillon de l'agent gravant alors que les autres zones subiront l'érosion.
- Tout autre procédé : implantation d'ions, dépôt électrolytique...

C'est en exploitant ces techniques que j'ai élaboré les différentes structures qui font l'objet de ce chapitre.

III.1 Réseaux de trous dans le Si

Dans le cadre de l'étude consistant à texturer la surface de Si(111) à l'échelle de la dizaine de nanomètres, c'est la lithographie électronique qui a retenu notre attention de par sa résolution et sa versatilité. L'étape de transfert du motif de la résine au silicium est réalisée par gravure ionique réactive (ou RIE pour Reactive Ion Etching) qui est la méthode la plus adaptée par sa capacité à contrôler la forme du trou gravé, et celle qui induit le plus faible endommagement de la surface. Dans

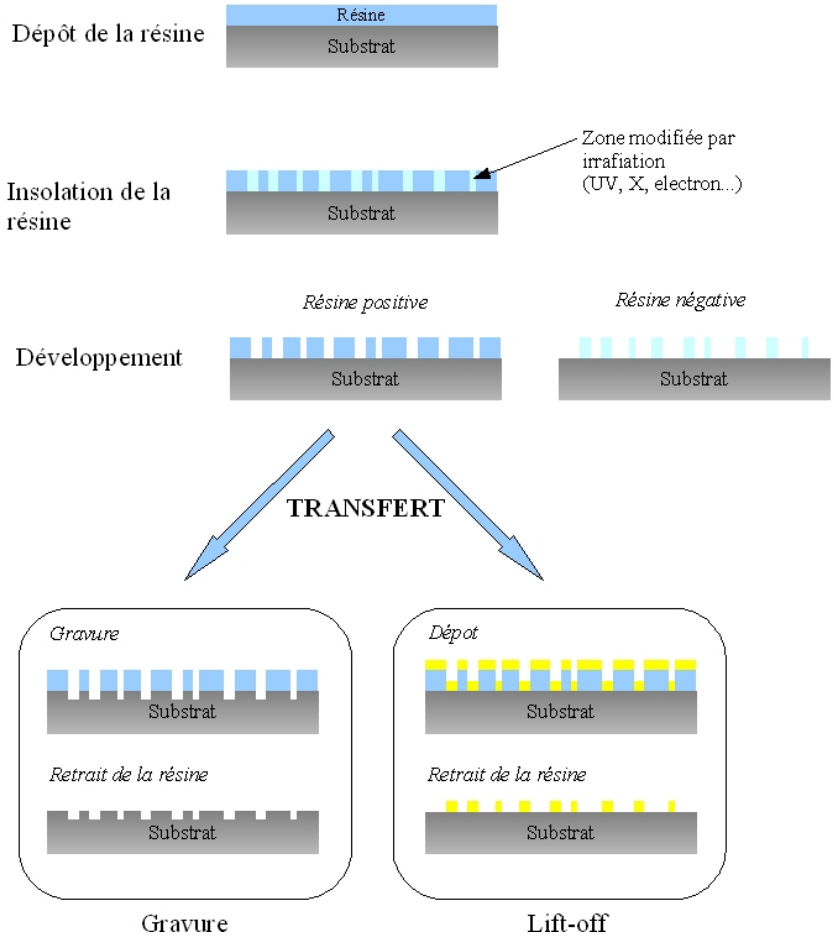


FIG. III.1 – Differents modes de transfert suite à une étape de lithographie

les paragraphes qui suivent, je vais donner les grandes lignes du fonctionnement de ces deux techniques. Je présenterai ensuite les difficultés qui se sont posées pour la réalisation des échantillons pour enfin montrer quelques réalisations marquantes. De telles surfaces de silicium présentant un réseau de nanotrous ont également été utilisées pour la biologie, comme nous le verrons dans le chapitre V qui y est consacré.

III.1.1 Lithographie électronique

Le développement des techniques de lithographie a commencé au début des années 70 et l'évolution se poursuit encore aujourd'hui de façon très active afin de suivre les exigences d'intégration des dernières générations de composants micro-électroniques tel que les processeurs ou les disques durs, dont la fabrication requiert toujours une à plusieurs étapes de lithographie. C'est la raison pour laquelle des efforts considérables sont fournis pour en améliorer la qualité. Il existe de nombreuses techniques de lithographie et certaines sont plus appropriées que d'autres pour une application donnée. La lithographie optique, ou photo-lithographie, demeure la technique par excellence pour la réalisation de motifs à grande échelle

de par sa productivité élevée. Cependant, sa résolution est limitée par les effets de diffraction liés à la longueur d'onde de la lumière utilisée. A l'inverse, la lithographie par faisceau d'électrons se révèle beaucoup plus adapté à la réalisation de motifs de dimensions ultimes pouvant atteindre quelques nm, mais pèche par sa productivité très faible.

La résolution de la lithographie électronique est la raison du choix de cette dernière pour le développement du procédé de structuration du silicium. Afin de palier à sa faible productivité, des techniques de nanoimprint [137] sont envisagées une fois le procédé optimisé.

III.1.1.a Principes de la lithographie électronique

Quelle que soit la technique utilisée, le principe générale d'une étape de lithographie demeure sensiblement la même et se décompose en trois étapes :

- le dépôt de la résine ;
- l'insolation, reproduction du motif dans la résine par irradiation le plus souvent ;
- le développement qui révèle le motif dans l'épaisseur de la couche de résine.

Dans le cadre de notre étude, par souci de reproductibilité et pour éviter toute contamination par des poussières, le procédé de lithographie est mené intégralement en salle blanche où la température, l'hygrométrie et le taux de poussière sont contrôlés. Je vais maintenant présenter chacune de ces étapes en soulignant les paramètres cruciaux de chacune d'elles.

Le dépôt de la résine consiste à revêtir l'échantillon d'une couche mince de résine adaptée à la lithographie électronique. La résine doit donc être sensible aux électrons. Dans la très grande majorité des cas, une tournette permet d'étaler uniformément la résine (enduction) tout en maintenant l'échantillon en place par un système d'aspiration (Cf Fig. III.2). La vitesse de rotation, l'accélération et le temps sont réglés pour obtenir une couche d'épaisseur désirée et constante sur toute la surface. Pour être suffisamment liquide et être aisément manipulable, les résines sont en général vendues diluées dans leur solvant qui doit être éliminé complètement après la centrifugation. On procède donc à un recuit après l'étalement homogène de la résine qui permet d'évacuer ce solvant.

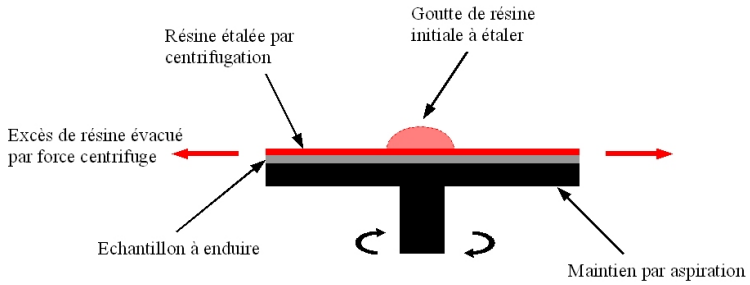


FIG. III.2 – La résine est étalée par centrifugation (enduction)

L'aspect crucial de cette étape est l'homogénéité de l'épaisseur de la résine. En effet, si l'épaisseur de la résine n'est pas constante sur l'ensemble de la surface de l'échantillon, la présence et la taille des motifs finaux pourront varier en fonction de la position sur l'échantillon. Il faut donc être attentif à ce que les paramètres du procédé permettent un étalement homogène de l'épaisseur voulue. La surface de l'échantillon doit être propre et homogène préalablement à l'étalement. Dans de nombreux cas, il est possible de contrôler visuellement l'homogénéité de l'étalement en vérifiant l'absence de variation de couleur de la résine sur l'échantillon.

Le choix du type de résine et de son épaisseur se fera en adéquation avec le type de transfert choisi, la taille des motifs voulue...

L'insolation est l'étape la plus critique, où l'on va exposer les zones désirées de la résine au faisceau électronique et ainsi la modifier chimiquement ou physiquement. L'écriture du motif se fait point par point, c'est à dire que le faisceau est dévié pour atteindre la position désirée et y rester le temps nécessaire pour y déposer une quantité d'électrons (exprimée en Coulomb), ou dose. Cette dose est définie par l'utilisateur et fait l'objet d'une optimisation en fonction de la résine, des conditions de lithographie... Ensuite on passe à la position suivante. C'est ce mode d'écriture qui rend la technique si versatile, mais également particulièrement lente. Les motifs sont dessinés par l'utilisateur à l'aide d'un logiciel de conception assistée par ordinateur (CAO). Il sont ensuite codés numériquement et envoyés à la machine de lithographie pour l'écriture sur le film de résine.

L'écriture peut se faire selon différent mode :

- «Area» : On insole point par point une surface en définissant le pas d'insolation et la dose normalisée par unité de surface ;
- «Line» : On insole point par point une ligne en définissant le pas d'insolation et la dose normalisée par unité de longueur. Cette technique est adaptée pour des motifs en forme de ligne de très petite taille ;
- «Dot» : On insole un point unique en définissant la dose de chaque point. Cette technique est adaptée pour des motifs circulaires de très petite taille.

En fonction du motif, sa forme, sa taille, il sera judicieux d'adapter la technique d'insolation pour optimiser le temps de lithographie, particulièrement dans le cas des réseaux denses sur des surfaces insolées les plus grandes possibles. Sur ces critères, on adapte également la tension d'accélération et le courant d'électrons incidents.

La Figure III.3 illustre l'interaction d'un faisceau d'électrons accéléré à 20 kV avec un film de 420 nm de PMMA sur substrat de Si, qui est la situation de la lithographie choisie pour créer les réseaux de trous dans le Si. Cette simulation a été réalisée avec le logiciel CASINO [138]. Le diamètre du faisceau est de 2 nm au niveau du film de résine. Lorsque le faisceau d'électrons rencontre le film de résine, plusieurs interactions ont lieu.

D'une part, les électrons incidents subissent des collisions élastiques qui ne modifient pas la nature de la résine mais qui dévient la trajectoire des électrons. Cette situation est illustrée par l'élargissement du faisceau d'électrons incidents (en bleu sur la figure III.3). La zone exposée s'élargit ce qui entraîne une augmentation de la dimension de la zone insolée, comparée à la taille initiale du faisceau. Le profil

d'insolation de la résine pourra alors ne pas être droit mais élargi aux abords du substrat. Ce phénomène est appelé « forward scattering ».

D'autre part, lorsque les électrons incidents ont traversé la couche de résine, ils rencontrent le substrat et peuvent alors subir de nouvelles collisions avec celui-ci. Dans ce cas, les électrons peuvent être rétro-diffusés et revenir interagir avec la résine (en rouge sur la figure III.3). Ce phénomène est appelé « back scattering». Ces électrons peuvent avoir suffisamment d'énergie pour insoler la résine et ont tendance à élargir le motif dessiné. Ils vont aussi avoir une incidence sur la dose nécessaire à insoler la résine lors de la lithographie de réseaux denses de motifs.

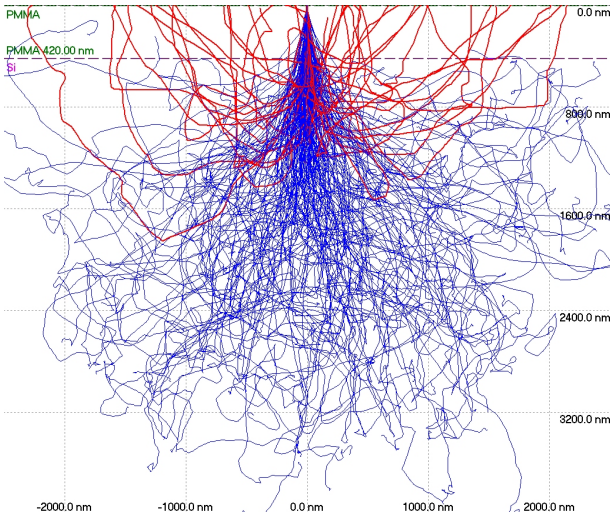


FIG. III.3 – Interaction d'un faisceau d'électrons (20 kV ; 2 nm de diamètre) avec un film de 420 nm de PMMA sur Si

En effet, à proximité d'un motif, la résine peut être en partie modifiée chimiquement par les électrons retrodiffusés lors de l'insolation. Cela peut influer sur la dose nécessaire pour insoler les motifs voisins, ceci à l'échelle du μm. Ces phénomènes sont communément appelés effet de proximité. On ne peut les éviter mais il est possible d'en limiter l'influence. Pour cela, il est possible d'augmenter la tension d'accélération du faisceau d'électrons incident. Les électrons arrivant sur la résine avec plus d'énergie, les probabilités d'interactions deviennent plus importantes en profondeur et diminuent en surface ce qui amoindrit la largeur de la zone exposée, à épaisseur de résine constante.

Il est également indispensable lors de cette étape d'insolation d'avoir un faisceau d'électrons parfaitement réglé, aussi bien quant à sa focalisation pour avoir une sonde de diamètre le plus fin possible au niveau de la résine, qu'en terme de forme. Cette étape nécessite un long apprentissage expérimental de la microscopie électronique pour la réalisation de motifs de l'ordre de la centaine de nm et inférieurs.

Le développement a pour objectif de révéler l'image latente insolée dans l'épaisseur de la résine. Il faut différencier les zones où la résine a été modifiée chimiquement lors de l'étape de lithographie du reste de la couche de résine. Cette

différence est révélée par la solubilité de la résine dans un développeur qui dépend de sa nature chimique. Deux cas se présentent :

- Si la résine est positive, ce sont les zones insolées qui sont solubles dans le développeur et qui seront éliminées lors du développement ;
- Si la résine est négative, ce sont les zones non insolées qui sont solubles dans le développeur et qui seront éliminées lors du développement.

Le développeur utilisé dépendra de la résine choisie. La concentration en développeur, l'agitation influent sur la dose nécessaire pour obtenir le motif souhaité.

Le contraste et la sensibilité caractérisent une résine pour la lithographie (Figure III.4). Tout d'abord sa sensibilité, qui correspond à la facilité avec laquelle la résine se modifie sous l'effet du faisceau d'électrons. Concrètement, elle représente la dose provoquant une modification suffisante de la résine pour faire apparaître le motif au moment du développement et a une valeur D sur la figure III.4.

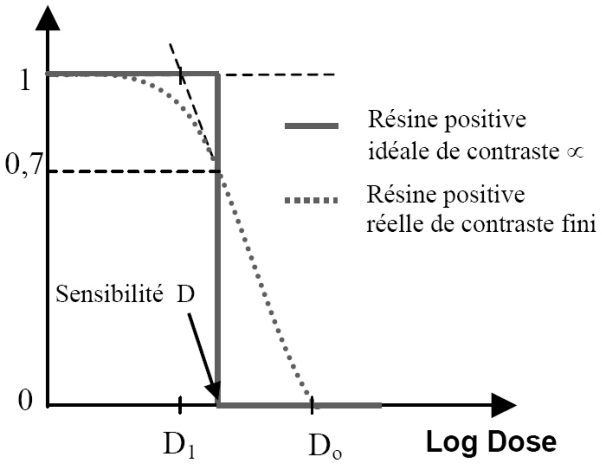


FIG. III.4 – Courbe de contraste représentant l'évolution de l'épaisseur d'une résine positive normalisée après développement en fonction de la dose

Ensuite, le contraste du couple résine-développeur, caractérise la variation de la vitesse de dissolution de la résine dans le développeur en fonction de la dose d'exposition. Il est défini par la pente de la droite tangente à la partie rectiligne de la courbe de contraste. Une résine idéale possède un contraste infini ce qui signifie que si on fournit à la résine une dose D, l'épaisseur restante après développement est nulle. En réalité, la situation est intermédiaire et la courbe de contraste n'est pas une fonction créneau mais possède l'allure de la courbe en pointillé de la figure III.4. Plus le contraste est élevé, plus la solution de développement est capable de révéler une petite variation de dose dans la résine.

Ces paramètres sont obtenus expérimentalement et sont spécifiques aux conditions expérimentales : épaisseur de résine, tension d'accélération...

III.1.1.b Cas du PMMA

La résine qui a été choisie pour cette étape de lithographie est le PMMA, ou PolyméthylMetAcrylate, qui est la résine organique la plus utilisée et la plus connue pour sa forte résolution intrinsèque. La couche de résine est constituée d'un polymère formé de très longues macromolécules fortement enchevêtrées dont la structure du monomère est illustrée sur le schéma de la figure III.5.

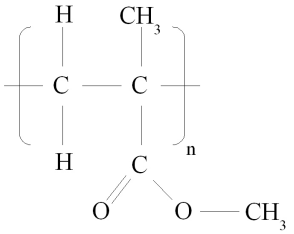


FIG. III.5 – La structure du PMMA

La propriété du polymère qui nous intéresse ici est sa sensibilité à un bombardement électronique. Le mécanisme correspondant à l'insolation du PMMA par un faisceau d'électrons est désormais bien connu [139, 140] et résulte des interactions inélastiques subit par les électrons qui ionisent les molécules constituant le polymère. Ces réactions chimiques sont assez complexes et conduisent principalement à la scission des liaisons carbone-carbone des chaînes du polymère. L'énergie nécessaire pour amorcer ces réactions est très faible et de l'ordre de 5 eV [141]. Cela signifie que la quasi-totalité des électrons du faisceau primaire, tout comme les électrons secondaires et rétrodiffusés, vont engendrer des modifications chimiques du polymère. Cette faible valeur du seuil d'insolation de la résine est à l'origine des effets de proximité.

L'avantage du PMMA réside dans la résolution des motifs qu'il est possible de lithographier. On utilise pour la lithographie électronique du PMMA à fort poids moléculaire, ce qui signifie que les chaînes du polymère sont très longues. Or, la taille réduite du monomère, résidu d'irradiation, comparée aux macromolécules du polymère non irradiées entraîne une importante différence de solubilité dans le développeur et donc un contraste important. De plus, au moment du développement, les monomères se regroupent en amas de très petite taille ce qui permet d'atteindre des motifs très réduits : inférieurs à 10 nm.

En contrepartie, elle a une très mauvaise tenue aux plasmas, notamment aux plasmas de gravure. Il est donc nécessaire d'utiliser une résine d'épaisseur suffisante comme masque pour les gravures longues afin d'obtenir par exemple un trou profond tout en protégeant les zones ne devant pas subir la gravure. Mais choisir une épaisseur de résine plus importante impose de fournir une dose plus importante, ce qui va augmenter les effets de proximité et élargir le motif. La dimension ultime de l'ouverture de la résine est ainsi augmentée. Il faut donc trouver un compromis entre le temps de gravure accessible et la résolution des motifs.

Pour être plus facilement manipulable, les résines sont vendues diluées dans leur solvant, l'anisole pour le PMMA, ce qui diminue leur viscosité. En fonction

de sa concentration, l'épaisseur du film de résine obtenu après enduction varie. Une épaisseur de 420 nm a été choisie, qui correspond au PMMA A6 commercial (diluée à 6% dans de l'anisole) étalé sur un échantillon de (10x10) mm^2 avec une accélération de 4000 tours/min/s, une vitesse de 4000 tours/min pendant 45 s. Cette épaisseur d'environ 400 nm constitue un bon compromis entre temps le temps de gravure possible et la résolution. Le PMMA utilisé dans le cadre de cette thèse est acheté à la société Microchem [142].

Ensuite l'échantillon subit un recuit d'1h à 175°C. Préparé dans ces conditions, le PMMA étant relativement peu sensible à la lumière du jour, la résine est très stable à l'échelle de plusieurs semaines. Cependant les échantillons sont stockés en permanence dans la section lithographie de la salle blanche, une zone totalement dépourvue de rayonnements Ultra-Violet.

III.1.1.c Les conditions expérimentales de la lithographie

Les systèmes utilisés à l'IEF pour effectuer les lithographies électroniques dans le cadre de cette thèse sont le MEB SEMFEG Philips couplé à un système de lithographie (RAITH 3.0), et le masqueur électronique de l'IEF : le RAITH150 (Fig. III.6). Ce dernier est dédié à la lithographie électronique et possède de nombreux avantages comparé à un MEB conventionnel sur lequel a été implanté un système de déflexion électronique pour la lithographie. Au début de ce travail, les lithographies étaient faites avec ce type d'appareil, ce qui a posé certains problèmes comme nous le verrons par la suite.

FIG. III.6 – Le masqueur électronique RAITH150

Les systèmes de lithographie dédiés permettent par exemple d'exploiter le procédé de raccord de champs. Pour contrôler précisément la position et la taille des motifs lithographiés, on écrit le motif sur un champ de taille réduite : 100 μm dans cette étude. Pour être en mesure d'écrire sur une grande surface, on doit donc juxtaposer précisément plusieurs champs les uns à coté des autres. Alors, il faut que le déplacement de la platine qui supporte l'échantillon soit le plus juste possible pour avoir une continuité des motifs entre deux champs. Le masqueur électronique RAITH150, grâce à un système interférométrique de détection de la position du porte-échantillon, permet d'obtenir une précision de quelques dizaines de nm.

Un autre avantage des systèmes de lithographie dédiés est que l'électronique de conversion des données du dessin des motifs vers le système de lithographie est très rapide, ce qui permet de contrôler à la μs près le temps d'insolation de chaque point. Cela rend possible, dans certains cas, l'utilisation d'un courant d'électrons plus important qui permet ainsi de diminuer la durée du procédé à dose constante.

Le choix des paramètres doit être fait judicieusement pour l'écriture de ce type de motifs. Précédemment, nous avons vu que pour diminuer les effets de proximité et augmenter la résolution, il est préférable de se placer à tension élevée. La valeur maximale de cette tension d'accélération sur le RAITH150 est de 30 kV. Malheureusement, à cette valeur, le courant d'électrons peut varier de manière significative. La dose alors fournie d'un motif à l'autre change ce qui entraîne une dispersion dans leurs tailles finales. Cet effet est non négligeable lors de l'élaboration de structures dont la taille est inférieure à 100 nm. Il a donc été choisi de travailler à 20 kV, tension pour laquelle le courant d'électrons est bien plus stable.

Le courant d'électrons est lui aussi un paramètre très important qui va conditionner la taille minimale possible pour le motif dans les conditions choisies. Les électrons se repoussant au sein du faisceau incident, pour atteindre les résolutions ultimes l'échantillon se trouve toujours au plus près de la colonne et ceci aussi bien pour la lithographie que pour l'observation haute résolution. En approchant l'échantillon de l'extrémité de la colonne, on limite la distance parcourue par les électrons ce qui limite l'influence de ces effets de répulsion coulombienne. Ces effets sont également proportionnels au courant d'électrons du faisceau. En lithographie comme en imagerie, il sera donc favorable de diminuer le courant de sonde pour améliorer la résolution et de se placer au plus près possible de la colonne. Sur le RAITH150, il a été choisi de travailler à une distance de 8 mm de la colonne et de prendre le plus petit courant d'électrons possible soit 13,5 pA.

III.1.1.d Développement du PMMA

La révélation des motifs lithographiés a lieu en immergeant l'échantillon dans une solution où la solubilité des zones insolées et non insolées est différente. Pour la PMMA, le développeur le plus utilisé est le Methyl IsoButyl Ketone ou 4-methyl-2-pentanone (ou MIBK). Le MIBK étant un développeur très puissant du PMMA, il peut induire le développement de zones très peu, voire non exposées. De ce fait, le MIBK est dilué dans un développeur moins puissant : l'Isopropanol ou Propanol-2 (IPA). Un mélange MIBK/IPA dans des proportions (1 : 3) permet d'obtenir un excellent contraste malgré une faible sensibilité [143]. Avec ce développeur, la résolution possible des motifs est de l'ordre de 10 nm dans des conditions bien particulières de lithographie : résine très fine et faisceau électronique de très haute énergie. En développant avec un développeur moins puissant comme l'IPA assisté par ultrasons, il est possible d'améliorer encore cette résolution [144, 145] mais cela n'a pas été le propos de cette étude.

Les conditions de développement telles que la température, l'agitation seront des facteurs qui vont influencer la dose nécessaire pour l'obtention de motifs inférieurs à 100 nm. Les tests ont donc été effectués pour calibrer la taille des motifs

en fonction de la dose en maintenant le procédé de développement inchangé. Celui-ci est toujours effectué en salle blanche, avec une agitation douce et pendant 90 secondes dans une solution commerciale de MIBK/IPA (1 : 3). Le rinçage du développeur est assuré par une agitation douce de l'échantillon dans une solution d'IPA et un séchage à l'azote propre termine le procédé.

Après cette étape, la résine présente un réseau d'ouverture circulaire qu'il faut transférer dans le silicium par gravure. C'est l'objet de la section suivante.

III.1.2 Gravure Ionique Réactive

La technique qui a été choisie pour ce transfert est la gravure ionique réactive (RIE) dont je vais d'abord donner les grandes lignes du fonctionnement pour ensuite rentrer dans les détails des conditions utilisées pour le transfert de réseaux de trous dans le silicium.

III.1.2.a Principes de la gravure ionique réactive

Un réacteur de RIE comprend une enceinte basse pression équipée d'un système d'introduction de gaz avec le contrôle de leur débit, d'un dispositif de pompage secondaire, et d'un dispositif de génération du plasma. Dans la chambre de RIE dont nous disposons, le plasma est excité par une décharge électrique entre 2 électrodes asymétriques : l'une est couplée, via une capacité, à un générateur de radio-fréquence (RF à 13,56 MHz), l'autre est constituée par la paroi de l'enceinte qui est reliée à la masse.

La gravure ionique réactive résulte de la combinaison d'actions chimiques et physiques (Figure III.7) dont je vais préciser les origines et les conséquences.

Les gaz introduits dans la chambre sous basse pression forment un plasma sous l'effet du champ électrique RF. En son sein ont lieu une multitude de réactions (dissociation, ionisation...) qui donnent naissance à diverses particules issues des gaz initialement introduits. Si ces gaz ont été correctement choisis en fonction du matériau à graver, les espèces issues du plasma vont réagir avec le matériau pour former des espèces volatiles qui sont évacuées par le système de pompage. Ces réactions vont donc induire une gravure chimique, isotrope, de l'échantillon. Les flancs de gravure seront arrondis.

Il existe également une contribution de la gravure par bombardement ionique. Les électrons étant plus légers que les ions, leur vitesse de déplacement au sein du plasma est plus rapide et ils se perdent plus facilement au niveau des parois. Cela induit une polarisation négative des parois et confine ainsi les électrons dans le plasma pour en conserver la neutralité. Ce phénomène d'auto-polarisation crée donc une charge négative au niveau du porte-échantillon ce qui va accélérer les ions positifs du plasma vers l'échantillon et ainsi le graver par bombardement ionique. Ce type de gravure est anisotrope et induit des flancs de gravure droits.

Il est donc possible avec la RIE de contrôler le profil de la gravure en ajustant les conditions de travail. Dans le principe, on peut distinguer deux cas de figure extrêmes [146, 147] :

- une gravure isotrope est obtenue en favorisant l'action chimique, on aura donc intérêt à travailler à forte pression en gaz ce qui a également pour

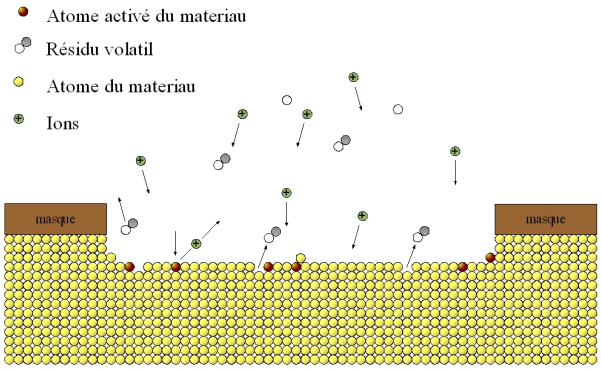


FIG. III.7 – Principe de la gravure ionique réactive (RIE)

conséquence de limiter le bombardement ionique. Pour encore plus inhiber ce phénomène, il est intéressant de travailler à faible puissance RF.

– une gravure anisotrope est obtenue à faible pression et forte puissance RF.

Cependant, ces situations correspondent à des cas idéaux. Dans la pratique, il faut optimiser la gravure pour obtenir la profondeur et le profil désirés tout en s'adaptant au matériau à graver, à la résine utilisée et son épaisseur. On souhaite maximiser la gravure du matériau, avec les flancs désirés, comparé à la gravure de la résine. Cette notion est appelée sélectivité du procédé et dépend de la résine et des conditions de gravure.

Les bases du fonctionnement de la gravure ionique réactive étant posées, je vais maintenant préciser les conditions de travail utilisées dans le cadre de la texturation du silicium.

III.1.2.b Les conditions pour la structuration du Si

L'optimisation de l'étape N d'un procédé technologique nécessite une réflexion quant à l'étape N+1 afin de s'adapter à ses contraintes. Dans notre cas, après avoir imprimé à la surface de silicium un réseau de trous, il s'agira d'effectuer un recuit à haute température sous ultra-vide pour obtenir une surface favorable à l'auto-organisation. Pour être en mesure de contrôler finement la durée du recuit final, il est donc intéressant d'avoir un trou profond. Pour un diamètre fixé, il faut en maximiser la profondeur c'est à dire avoir un rapport d'aspect «profondeur / diamètre» le plus grand possible.

Suite aux considérations faites précédemment et étant donné que l'on souhaite un rapport d'aspect important, il serait logique de prendre des conditions expérimentales pour la RIE qui favorisent une gravure purement anisotrope. De ce fait, nous pourrions prendre des conditions du type : faible pression et forte puissance RF. Cependant, l'ouverture dans la résine est de l'ordre de la centaine de nm, et son épaisseur de 420 nm ce qui a pour conséquence de rendre difficile l'accès des gaz à la surface du silicium. De plus, le PMMA résiste mal aux plasmas de gravure avec une forte puissance RF. Il est donc nécessaire d'optimiser les conditions de gravure afin de maximiser le rapport d'aspect des trous transférés en tenant compte des contraintes de mauvaise sélectivité entre le PMMA et le silicium.

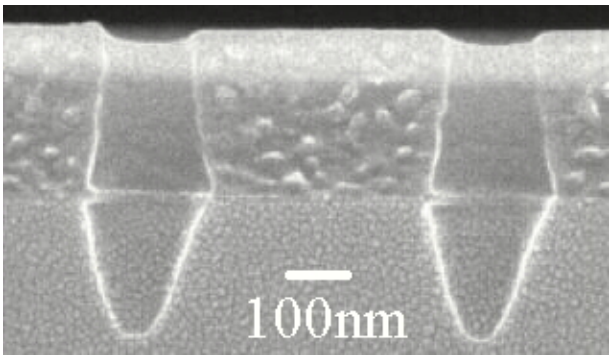


FIG. III.8 – Vue en coupe de la forme du trou après optimisation de son rapport d'aspect [10]

Cette optimisation a été effectuée à l'aide d'un plan d'expérience mené par A. Martinez-Gil, en thèse dans le département sur ce sujet préalablement à mon arrivée [10]. Avec des réseaux identiques d'ouvertures circulaires dans de la résine, plusieurs gravures ont été menées suivies d'observations de leur rapport d'aspect. De cette optimisation ont été obtenues des conditions de gravures qui permettent d'obtenir le rapport d'aspect le plus important avec l'emploi «obligé» du PMMA comme masque. La figure III.8 illustre la vue en coupe de trous gravés dans les conditions du tableau de la figure III.9. On peut constater que le rapport d'aspect est légèrement supérieur à un. On remarque également qu'il reste de la résine après la gravure. Cela évite que le reste de la surface du Si ne soit exposée au plasma, ce qui aurait pour effet d'induire une rugosité très importante rédhibitoire pour la texturation lors du recuit thermique. On observe également un phénomène de sous gravure : le diamètre du trou gravé est plus grand que le diamètre de l'ouverture circulaire dans la résine. Ceci est dû à la part de gravure chimique, et donc isotrope, induite par les conditions de gravure utilisées. Cela signifie que pour transférer dans le silicium un trou de 200 nm de diamètre, il faudra une ouverture dans la résine de plus petite dimension.

Pression de travail	50 mTorr
Puissance RF	30 Watt
Débit O_2	10 SCCM
Débit SF_6	45 SCCM
Température régulée	20°C
Durée de gravure	2 minutes

FIG. III.9 – Conditions de gravure optimisées utilisées pour la structuration du Si(111). Il en résultat une tension d'autopolarisation de 80 V

Ces conditions, décrites dans le tableau de la figure. III.9, ont été adoptées comme conditions de référence et utilisées pour toutes les gravures pour la texturation du Si(111). Il en est de même pour l'application à la biologie car dans ce cas la profondeur du trou a aussi son importance comme nous le verrons par la suite.

III.1.3 Résultats : Litho-gravure de trous dans le Si(111)

Les paramètres influant la préparation d'échantillons avec des réseaux de trous nanométriques étant définis, je vais maintenant présenter les résultats marquants quant à la préparation de ces échantillons. Outre les difficultés liées à la maîtrise de la lithographie électronique et de la gravure de motifs de cette dimension, deux contraintes apparaissent :

- L'observation de la texturation de la surface après recuit se fait par STM. Cette technique permet d'atteindre une excellente résolution, cependant la taille de la zone observée est très réduite : au maximum 5μm sur le STM utilisé. De plus, dans le STM OMICRON dont je disposais, il n'est possible de déplacer l'échantillon que dans une direction pour trouver la zone d'intérêt. Enfin, les motifs sont difficiles à visualiser malgré la présence de repères, ce qui rend la zone difficile à trouver au moment du positionnement de la pointe STM. **Il est donc important d'avoir la plus grande zone litho-gravée possible**.
- Le comportement d'un trou vis à vis du recuit va varier en fonction de ses dimensions, il est donc impératif d'avoir un réseau de trous de même dimension. Or la dose apportée est définie au moment du lancement de la lithographie, et la durée d'exposition dépend du courant d'électrons mesuré à ce même moment. **Il est important d'avoir un courant d'électrons le plus stable possible pendant toute la durée de l'insolation, celle-ci pouvant aller jusqu'à 65h**.

En prenant en compte ces contraintes, l'objectif est d'obtenir un réseau uniforme de trous sur la plus grande surface possible. Les conditions de gravure étant définies et ne dépendant, pas ou peu de l'utilisateur, c'est l'étape de lithographie qui peut induire le plus de variations d'un échantillon à l'autre. En effet, une différence dans la qualité de la mise au point ou du réglage du faisceau modifie la forme et les dimensions des trous.

III.1.3.a Conditions de travail, tests et optimisations

Tout d'abord, il a fallu déterminer la dose optimale pour créer dans le PMMA l'ouverture de taille voulue. Une dose trop importante engendre une augmentation de la taille des motifs voire altère complètement le motif comme l'illustre la figure III.10-a. Il s'agit ici d'ouvertures circulaires de 180 nm obtenues avec le mode «area». On constate sur cette figure l'importance des effets de proximité pour la lithographie de réseaux denses de motifs. Au centre du réseau, la taille des motifs est plus importante que sur les bords, il faut donc optimiser la dose en tenant compte de ces effets.

La qualité de l'insolation va dépendre du réglage du faisceau et la reproductibilité de la taille des motifs d'une lithographie à une autre dépendra de la reproductibilité des réglages. La figure III.10-b montre l'exemple d'un mauvais réglage de l'astigmatisme lors d'une insolation en mode «dot». Ce mode d'insolation reproduit dans la résine la forme exacte du faisceau, qui ici est mauvaise. Je me suis perfectionné dans la mise au point du faisceau et le réglage de sa forme au fur et à mesure de ma pratique de la lithographie électronique.

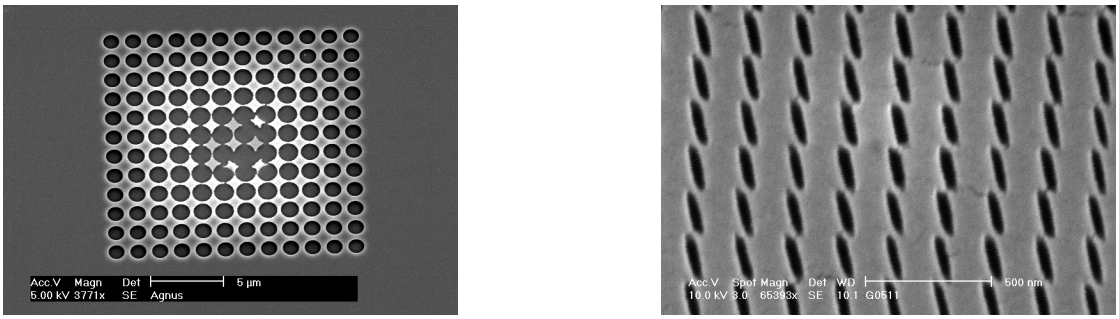


FIG. III.10 – a) Réseau d'ouverture circulaire dans la PMMA surdosé (mode «area»). b) Effet d'un fort astigmatisme dans le réglage du faisceau électronique (mode «dot»)

Avec un réglage optimal du faisceau et afin de maximiser la surface litho-gravée, j'ai choisi l'insolation en mode «dot» pour cette étape. Ce mode permet les durées d'insolation les plus courtes. Par exemple pour créer une ouverture circulaire de 50 nm dans la résine, l'insolation en mode «dot» est approximativement trois fois plus rapide que l'insolation en mode «area». Cette rapidité d'exécution permet d'atteindre des surfaces insolées plus importantes.

Il faut alors approximativement 5 minutes pour insoler un champs de (100x100) μm^2 avec un réseau d'ouvertures circulaires ayant un pas de 500 nm. Pour insoler 1 mm^2, il faut donc environ 8h30. Un gain de temps d'un facteur 3 prend une importance particulière dans ces conditions où l'on réalise des réseaux denses. Pour insoler un échantillon sur plusieurs mm^2, il faut donc réserver le masqueur électronique de la CTU pendant un à plusieurs jours d'affilé, en général le week-end pour ne pas trop immobiliser le système pour les autres utilisateurs.

J'ai fait les tests de dose permettant de déterminer le diamètre de l'ouverture en fonction de la dose fournie à la résine dans les conditions standards de lithographie décrites précédemment. Le diamètre de l'ouverture dans la résine est alors mesuré par microscopie électronique puis le transfert par RIE effectué. Une fois la résine retirée, le diamètre des trous transférés est mesuré. La figure III.11 donne la dimension des ouvertures obtenues en fonction de la dose.

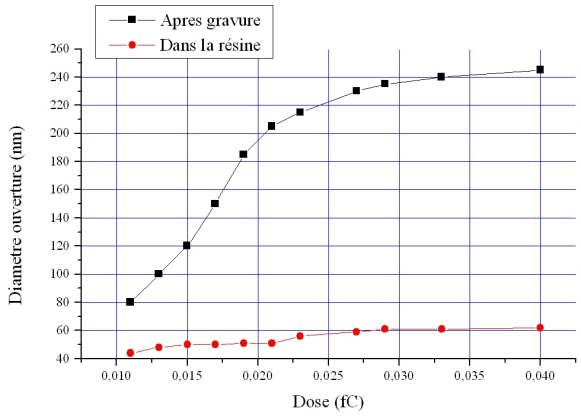


FIG. III.11 – Diamètre de l'ouverture dans la résine après développement ou dans le silicium après transfert par RIE

Sur la partie supérieure de la résine, j'ai constaté que le diamètre de l'ouverture ne pouvait pas excéder 65 nm quelle que soit la dose fournie à partir d'une valeur seuil. Cependant, après transfert dans le silicium, on constate que le diamètre du trou continue à augmenter au delà de cette dose seuil. La raison de ce phénomène est qu'à mesure qu'on insole le même point, on donne plus d'importance au phénomène de rétro-diffusion des électrons. Même si ces électrons n'ont plus assez d'énergie pour atteindre la surface de la résine, ils peuvent aisément modifier la résine au plus près du silicium. Le profil de la zone insolée s'élargie en profondeur mais reste constant en surface. Quand on effectue la gravure, le PMMA est également gravé et va révéler cet élargissement du motif en profondeur.

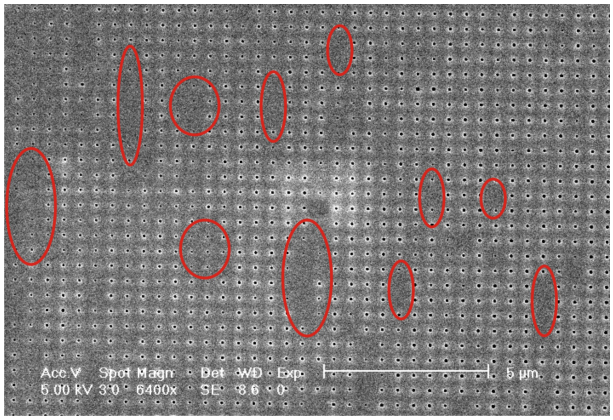


FIG. III.12 – L'instabilité du faisceau d'électrons entraîne la présence ou non d'une ouverture circulaire à dose d'insolation identique

Malgré la reproductibilité des résultats de ces tests de doses, prometteuses pour la suite, des problèmes techniques ont empêché la production d'échantillons insolés sur de grandes surfaces durant plusieurs mois. Il s'agissait d'instabilités du courant d'électrons ou des réglages du faisceau liés au vieillissement de la pointe émettrice d'électrons ou au dérèglement de paramètres de la colonne non modifiable par les utilisateurs. La figure III.12 illustre cette instabilité du courant d'électrons au moment de la lithographie. On observe l'absence de nombreuses ouvertures dans la résine malgré une dose identique fournie pour chaque point d'insolation.

J'ai également pu observer des modifications dans le réglage de l'astigmatisme au cours du temps, ce qui modifie l'aspect et les dimensions des ouvertures dans la résine. Durant cette période, la lithographie était effectuée sur le microscope électronique à balayage (Philipps FEG-XL30S) couplé à un système de lithographie externe. Des lors que le masqueur électronique RAITH150 a été mis à disposition, dans le courant de ma thèse, je l'ai mis à profit. Le passage sur ce matériel a permis de contourner les difficultés mentionnées précédemment grâce à la stabilité des réglages et à une pointe émettrice d'électrons plus récente.

On peut donc avec ce mode d'insolation, un bon réglage du faisceau et ces paramètres de transfert, obtenir des réseaux de trous ayant des dimensions comprises entre 50 et 200 nm en adaptant la dose lors de l'étape de lithographie électronique. En exploitant le faisceau électronique de manière ininterrompue durant un week-end complet, j'ai pu élaborer un échantillon litho-gravé sur 9 mm^2 avec un pas de

réseau de 500nm (36.10^6 nanotrous). Cette opération a été répétée autant de fois que nécessaire, dans la limite des disponibilités du masqueur électronique.

III.1.3.b Les échantillons après optimisation

Pour les études de texturation de la surface de Si(111) et pour effectuer les premiers tests de recuit sous UHV, il a été choisi de créer des réseaux de trous de 200nm de diamètre avec un pas de 500 nm. Il s'agit ici de passer en dessous de la barre du micron pour, à terme, diminuer la taille et l'espacement des trous afin d'élaborer des réseaux plus denses. Dans ces conditions de nombreux échantillons ont été élaborés et la figure III.13 présente des images par microscopie électronique de réseaux de ce type insolés sur plusieurs mm^2. C'est avec ce type d'échantillons qu'ont été effectués les recuits sous UHV dont je parlerai dans le chapitre IV.

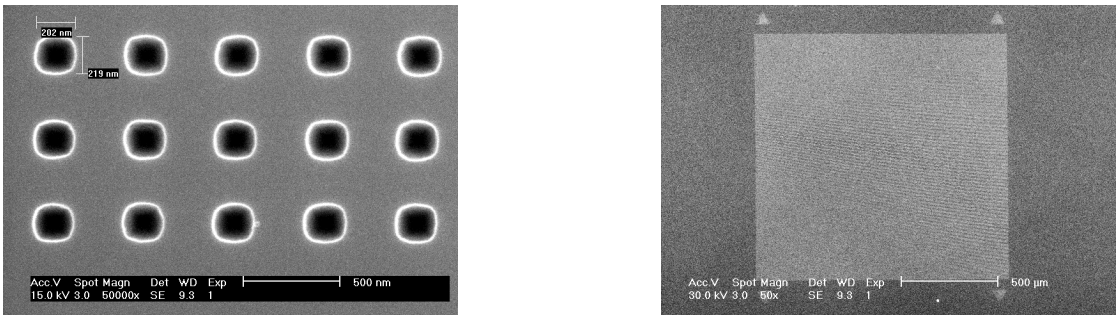


FIG. III.13 – Images par microscopie électronique d'un réseau de trous de diamètre 200 nm et un pas de 500 nm

Dans le cadre de ces tests, nous avons étudié la faisabilité de réseaux plus denses de trous de plus petit diamètre. Des réseaux ayant un pas de 200, 100 et 50 nm ont pu être réalisés. La réduction de la dimension des trous impose de réduire la dose de chaque point d'exposition. Alors, on constate qu'une variation même infime du courant d'électrons au moment de la lithographie (≈0,2 pA) induit une différence de diamètre du trou.

La figure III.14-a présente un réseau de trous de 60 nm avec un pas de 200 nm qui constitue la plus petite taille atteignable dans les conditions de résine et de transfert décrites précédemment. On peut observer l'instabilité du courant d'électrons qui induit des variations dans la taille des ouvertures dans la résine après développement et ainsi du diamètre des trous après transfert.

Pour obtenir des réseaux de trous de plus petite taille, il faut affiner le film de résine ce qui diminue le temps de gravure accessible. Avec un film de PMMA A2 de 60 nm déposé dans les même conditions que précédemment, il est possible d'obtenir un réseau de trous de 20 nm et une période de 50 nm (Fig. III.14-b). Leur profondeur est proportionnelle au diamètre soit entre 20 et 25 nm.

III.2 Nano-piliers métalliques

L'élaboration de piliers nanométriques présente un grand intérêt pour, par exemple, créer un contact électrique avec une structure de très petite dimension.

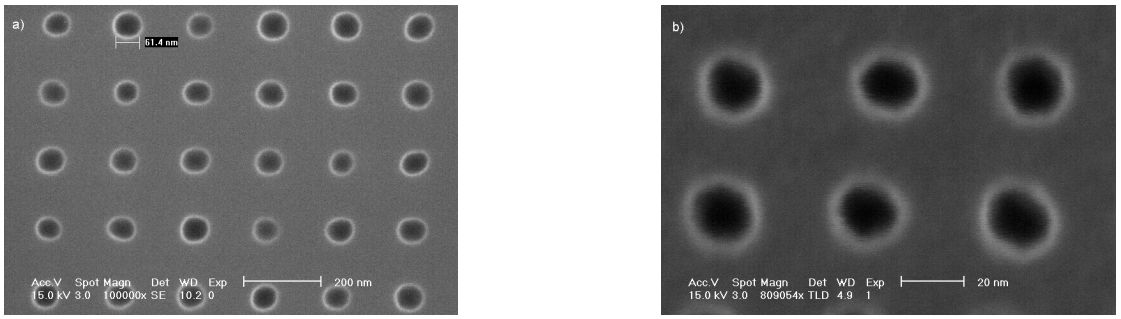


FIG. III.14 – Images par microscopie électronique d'un réseau de trous a) De diamètre 60 nm et un pas de 200 nm réalisé avec de la PMMA A6 b) De diamètre 20 nm et un pas de 50 nm réalisé avec de la PMMA A2

Dans notre contexte, cette structure permettrait notamment de caractériser les plots magnétiques présentés en section II.5.1 car l'on s'attend à observer le phénomène de magnéto-résistance comme dans le cas de films Au/Co/Au [13]. Ce type de structure permet de connecter le monde nanométrique au monde macroscopique. Que ce soit pour un simple plot de contact ou pour un motif ayant des applications à l'électronique de spin, la structure sera généralement métallique ce qui va imposer certaines conditions au procédé. Étant donné les dimensions, il n'est pas envisageable d'utiliser une technique de gravure chimique, et la centrale de technologie du laboratoire ne dispose pas de bâti de RIE exploitant des gaz réagissant avec des métaux. Il faut donc passer par une étape de gravure par faisceau d'ions (ou IBE pour Ion Beam Etching) qui est la seule alternative ici.

Deux procédures sont possibles pour élaborer une telle structure. La première exploite une résine de lithographie positive et consiste à créer un masque en résine ayant une ouverture de très petite dimension pour effectuer un lift-off d'un métal à la surface. Après élimination de la résine, on utilise le métal comme masque de gravure pour créer le pilier. La seconde alternative ne comporte qu'une seule étape de transfert et exploite une résine négative, le masque de gravure est créé directement avec la résine. Il faut alors que la résine soit suffisamment résistante à l'étape de gravure et le choix de celle-ci devra être adapté. Dans le cadre de cette thèse, c'est la seconde méthode que j'ai choisie car elle présente une alternative originale à la première méthode, plus traditionnelle.

Je vais commencer par présenter le procédé dans sa globalité puis les différentes techniques expérimentales associées. Enfin, je présenterai les résultats marquants avec une caractérisation électrique pour valider la méthode.

III.2.1 Le procédé technologique

Le schéma de la figure III.15 résume le procédé dans son ensemble dont je vais maintenant en présenter les différentes étapes. Le métal choisi dans le cadre de cette étude est l'or. Il a été déposé par évaporation sur silicium avec une couche d'accrochage en titane, la couche d'oxyde natif du silicium empêchant la bonne adhésion de l'or sur le substrat. D'autres tests ont été réalisés avec l'or déposé directement sur silicium passivé par un procédé d'hydrogénation (décrit en section IV.2.1). Ce système de test permet de valider la faisabilité de ce motif que ce soit

pour un plot métallique de contact ou une multi-couche métallique. A terme, le dépôt métallique sera effectué dans le bâti de MBE après l'élaboration d'îlots d'or suivi du dépôt d'un film de cobalt, tel que présenté en section II.5.1.

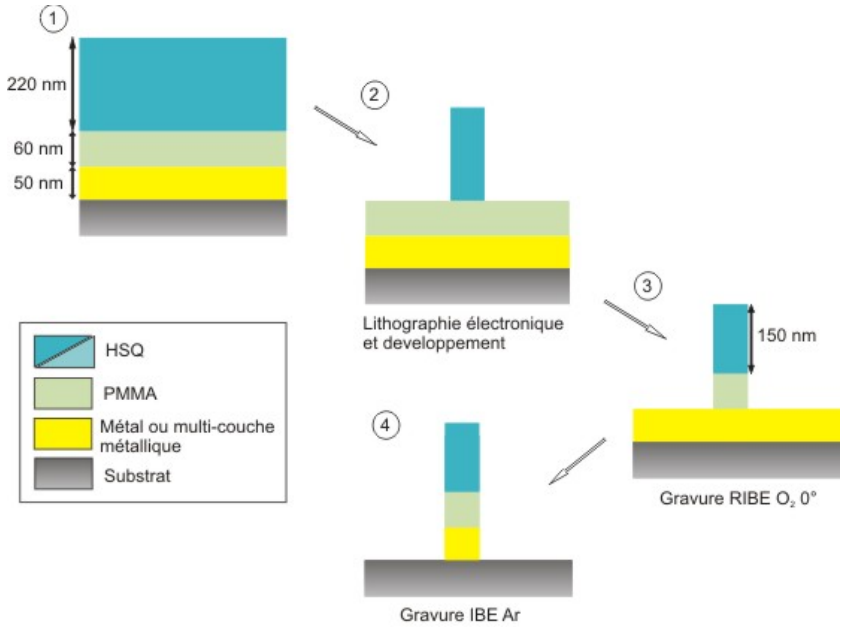


FIG. III.15 – Procédé d'élaboration de nano-piliers de contact

III.2.1.a Lithographie électronique et résines

L'étape de lithographie est effectuée par lithographie électronique qui permet d'atteindre la résolution nécessaire «facilement» avec la versatilité mentionnée dans la section III.1. La résine utilisée pour la lithographie doit avoir une résolution suffisante, et une bonne tenue à la gravure. C'est ce qui a justifié le choix de la résine HSQ (hydrogen silsesquioxane). Cette résine également nommée FOx (Flowable Oxyde) a été choisie car elle a une bonne résolution et a déjà été utilisée au sein du département MMS [148] ce qui a accéléré son développement pour cette application.

Cette résine est inorganique et la formule chimique du «monomère» est H-$SiO_{3/2}$. La notion de monomère est ici un abus de langage car la résine est inorganique et il ne s'agit donc pas d'un polymère mais ce terme est utilisé dans la littérature [149]. L'action du faisceau électronique est décrite dans la littérature [149, 150]. La liaison Si-H qui est la plus fragile est cassée sous l'action du faisceau pour former un radical. Ensuite une chaîne de réactions a lieu qui crée un pont entre deux monomères via un atome d'oxygène. Il s'établit ainsi une structure tri-dimensionnelle de liaisons fortes entre les monomères ce qui fait de cette résine une fois insolée un excellent masque à la gravure. En utilisant le développeur Shipley MF322 (Shipley), elle possède un bon contraste et permet d'atteindre une résolution de quelques dizaines de nm [151, 152].

La FOx possède donc des propriétés remarquables en tant que résine pour la lithographie. Cependant, une fois insolée elle est très difficile à retirer. Pour ce faire, un procédé bi-couches de résine est exploité. Préalablement à l'étalement de la FOx, un film mince de PMMA dont l'épaisseur est de l'ordre de 60 nm est étalé sur l'échantillon comme décrit dans la partie III.1.1.a. Ce film soluble à l'acétone par exemple assure l'élimination de la FOx après gravure par un procédé de lift-off.

Dans la pratique, l'enrésinement est effectué comme suit. Tout d'abord, le PMMA A6 commercial est dilué en masse avec de l'anisole dans les proportions (1 : 2) pour obtenir du PMMA A2. L'étalement est effectué avec une accélération de 5000 tours/min/s et une vitesse de 5000 tours/min pendant 45 s. On effectue ensuite un recuit de 15 minutes à 175°C et la couche de résine a une épaisseur d'approximativement 60 nm. Par dessus, la solution commerciale de FOx-12 est étalée avec une accélération de 3000 tours/min/s et une vitesse de 3000 tours/min pendant 30 s puis un recuit est effectué à 150°C durant 30 min. Le film de FOx a dans ces conditions une épaisseur d'environ 220 nm.

L'échantillon est alors prêt pour la lithographie électronique dans des conditions identiques à la lithographie des trous dans le silicium : une tension d'accélération des électrons de 20 kV et un courant de 13,5pA. Dans ces conditions, les croix de marquages sont insolées en mode «area» avec une dose de 90 μC.cm^{-2}. Les piliers sont insolés en mode «dot» pour obtenir la taille la plus petite possible et apparaissent pour des doses à partir de 40 fC.

Le développement est effectué à l'aide du développeur MF-322 pendant 45 secondes avec légère agitation puis le développeur est éliminé par un rinçage à l'EDI durant une minute.

III.2.1.b Gravure par faisceau d'ions

Le transfert dans la couche métallique est ensuite assuré par gravure par faisceau d'ions. La gravure par faisceau d'ions est purement physique. Elle est assurée par un bombardement d'ions lourds de gaz rare tel que l'argon (Ar) qui pulvérise la surface (Figure III.16). La source d'ions est produite dans un canon éloigné de quelques dizaines de cm ce qui a pour avantage de maintenir l'échantillon hors du plasma. Le faisceau d'ions est neutralisé par un apport d'électrons afin de limiter la divergence du faisceau par répulsion coulombienne. Ceci permet également d'éviter la polarisation des échantillons isolants au fur et à mesure de la gravure ce qui la ralentirait au cours du temps.

L'angle que fait le porte échantillon par rapport à la source d'ions peut être varié. En effet, cet angle a une forte influence sur la vitesse et l'homogénéité de la gravure [153]. Afin d'homogénéiser la gravure, le porte échantillon est tournant.

Il existe des variantes à l'IBE qui consistent à introduire des espèces réactives dans le procédé :

- La gravure par faisceau d'ions réactifs (ou RIBE pour Reactive Ion Beam Etching). Ici la gravure est assurée par un bombardement d'ions réactifs (O, Cl...) associé ou non à un bombardement d'ions de gaz rare. L'utilisation d'ions légers réactifs va induire la gravure préférentielle de certains matériaux, essentiellement par voie chimique tout comme en RIE. Les ions et les

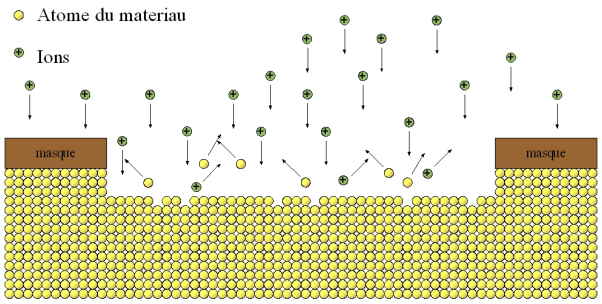


FIG. III.16 – Principe de la gravure par faisceau d'ion (IBE)

espèces réactives sont produites dans une chambre séparée de l'échantillon, la source d'ions.

– La gravure par faisceau d'ions assistée chimiquement (ou CAIBE pour Chemically Assisted Ion Beam Etching). Dans ce cas, on introduit dans la chambre de l'échantillon un gaz réactif qui va fragiliser certaines liaisons chimiques, idéalement celle du matériau à graver. Ensuite le faisceau d'ions de gaz rare bombarde la surface et la pulvérise, le matériau dont les liaisons chimiques avec le substrat ont été fragilisées sera gravé plus facilement.

Pour cette étude, j'ai utilisé une chambre développée par notre département qui permet d'exploiter ces trois modes de gravures.

Après la lithographie électronique, il reste à la surface de l'échantillon des plots de résine HSQ sur une couche mince et uniforme de PMMA au dessus de la couche métallique à graver. Cette couche de PMMA d'approximativement 60nm d'épaisseur doit être gravée avant de pouvoir atteindre le métal. Assurer cette gravure par un faisceau d'ions de gaz rare entraînerait une rugosité importante à la surface de l'échantillon en raison d'un retrait inhomogène du PMMA sous faisceau d'ions. Il n'est pas non plus possible d'éliminer cette couche chimiquement avec un solvant car on retirerait également les plots de HSQ insolés. Cette étape est donc assurée par gravure RIBE avec une source d'ions oxygène, dont la réactivité avec les composées organiques est bien connue [154, 155, 156]. Ces ions réagissent avec le polymère entraînant la scission des chaînes et la formation de composés volatils. La directivité des ions réactifs permet d'éviter d'éventuelles réactions avec la PMMA située sous les plots de HSQ, cette gravure est donc effectuée sous incidence normale.

La surface est alors constituée d'un film métallique sur lequel sont situés des plots de bi-couche de PMMA/HSQ qui vont servir de masques à l'étape de gravure IBE. Le bombardement est alors assuré par des ions Ar^+ qui pulvérisent le métal, en dehors des zones protégées par les plots de résine. Plusieurs essais ont été menés pour trouver l'incidence optimale de gravure pour l'élaboration du pilier. Plusieurs paramètres dépendent de cet angle : la vitesse de gravure, les flancs de gravure ou encore la taille du motif gravé lorsque l'on atteint des dimensions très réduites [153].

Pour déterminer la durée de gravure des films métalliques, nous disposons dans la chambre d'un spectromètre de masse d'ions secondaires (ou SIMS pour Secon-

dary Ion Mass Spectrometry) qui détermine pendant la gravure la nature des éléments présents dans la chambre sous vide. Par exemple, dans le cas de la gravure d'un film d'or sur titane sur substrat de silicium, l'analyse de la présence de ces éléments permettra de déterminer le temps nécessaire à graver le film d'or, puis le film de titane et enfin l'apparition du signal du silicium annoncera la fin de la gravure.

III.2.1.c Ouverture et isolation du pilier

Pour relier électriquement le pilier métallique au monde macroscopique et réaliser des mesures électriques, il faut le contacter à une électrode supérieure dont les dimensions seront suffisamment grandes pour y prendre un contact. Pour des tests, ce contact pourra être fait par une pointe métallique ou par soudure d'un fil pour ensuite le connecter à un dispositif de test. A l'aide du matériel de soudure sous microscope disponible au laboratoire, il est possible de connecter un fil avec une électrode dont les dimensions doivent être au minimum de $(5x5)\mu m^2$. Pour avoir un contact stable avec une pointe, il faut alors une électrode plus grande : $(100x100)\mu m^2$. L'électrode inférieure est quant à elle constituée du substrat de Si, suffisamment dopé pour ne pas être trop résistif comparé au pilier.

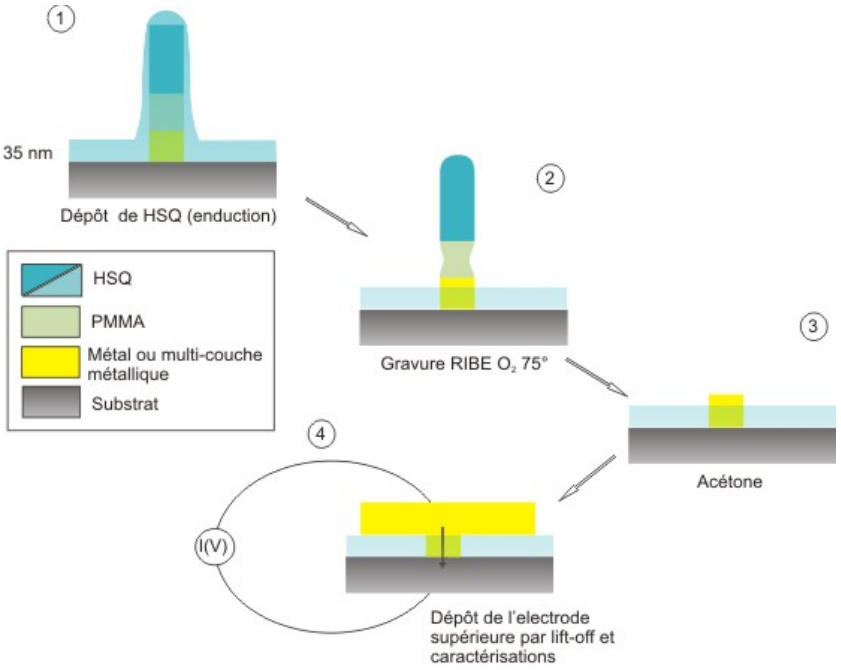


FIG. III.17 – Procédé utilisé pour l'ouverture du contact supérieur du pilier et de son isolation

En effet, un pilier métallique de 50 nm de diamètre et 50 nm de hauteur à une résistance de quelques dizaines d'Ohm (Ω) Le silicium utilisé est assez fortement dopé et possède une résistivité de l'ordre de l'Ω.cm. Dans ces conditions et en négligeant la résistance du contact supérieur, la majorité de la résistance du circuit provient de l'interface active entre le pilier et le silicium, où le courant passe

par une section réduite de Si. Ces ordres de grandeur proviennent de calculs que j'ai réalisé avec le logiciel de simulation SILVACO [157]. Pour un pilier de 50 nm cette résistance vaut approximativement 400 Ω. La résistance due au passage du courant par l'épaisseur de l'échantillon (280 μm) est négligeable comparé à celle de l'interface et l'électrode inférieure peut être assurée par la face arrière de l'échantillon.

L'électrode supérieure devant mesurer plusieurs microns, il est nécessaire d'isoler le pilier du substrat pour éviter tout contact électrique parasite entre elle et le substrat de Si. Pour ce faire, il faut déposer un isolant sur l'ensemble de la surface tout en disposant d'une ouverture au niveau supérieur du pilier de contact. Le dépôt d'une couche mince d'isolant tel que la silice (SiO_2) entraînerait la formation d'une couche isolante à l'aplomb du pilier qui nécessiterait une réouverture pour prendre un contact électrique. Cette réouverture devrait être faite par lithographie électronique avec une étape d'alignement précise (de l'ordre de 10 nm) lourde à mettre en place. Une autre possibilité intensivement utilisée en micro-électronique est le polissage mécanique et chimique (ou CMP pour Chemical-mechanical polishing) [158]. Cette technique de polissage sélectif permet de retirer la partie supérieur de l'isolant pour accéder au contact sous-jacent. Une alternative originale consiste à utiliser les propriétés isolantes de la FOx utilisée dans des conditions bien particulières [159]. Elle est déposée comme une résine standard puis recuite à haute température ce qui entraîne la césure des liaisons Si-H pour former un oxyde de silicium SiO_x isolant. L'épaisseur de ce film isolant est contrôlée en diluant la FOx dans son solvant, le MIBK : plus elle est diluée, plus le film sera mince.

A ce point du procédé, la surface est composée d'un pilier métallique à l'aplomb duquel se trouve la couche de PMMA/FOx qui de par sa nature chimique est un isolant. Lors de l'étape d'isolation précédente, de la FOx s'est ajoutée autour du pilier. On retire cette résine grâce à une dernière étape de gravure par faisceau d'ions réactifs en incidence rasante. La réactivité de l'oxygène avec les résines organiques fragilise la PMMA ([154, 155, 156]) qui se dissout ensuite correctement dans l'acétone. Grâce à l'incidence rasante, on optimise le contact des ions oxygène réactifs avec la couche de PMMA, sous-jacente au film de FOx. L'échantillon est enfin disposé dans un bain d'acétone qui va dissoudre le PMMA en emportant la FOx. Les plots métalliques sont alors ouverts pour la prise de contact.

Une simple étape de lithographie optique alignée par rapport aux motifs permet alors de prendre un contact électrique avec le pilier, et donc la nanostructure sous-jacente par exemple. Le procédé d'isolation de prise de contact est résumé par le schéma la figure III.17.

III.2.2 Résultats en images

L'expérience acquise en lithographie électronique pour l'élaboration d'échantillons de réseaux de trous dans le silicium m'a permis d'obtenir rapidement des résultats pour ce travail. L'élaboration de piliers de résine, résultat de la lithographie électronique suivi du développement s'est faite après un étalonnage de la gamme de dose idéale pour l'élaboration de cette structure (Figure III.18). Il est aisément possible d'atteindre des diamètres de résine de 70 nm avec cette tech-

nique. La hauteur mesurée du pilier de FOx est bien celle prévue : 220 nm. On peut également observer la couche uniforme de PMMA sous les piliers encore présente à ce stade du procédé.

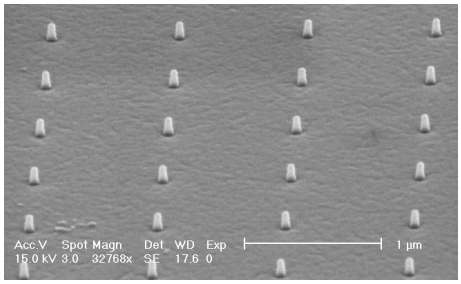


FIG. III.18 – Nano-piliers en FOx sur PMMA/Si après lithographie électronique et développement

Après avoir retiré le PMMA avec des ions d'oxygène, le transfert par IBE a été effectué pour plusieurs angles de gravure : 0°, 25°, 45° et 60°, l'échantillon étant en plus en rotation sur lui même à une vitesse de 10 tr/min. La figure III.19 présente des images MEB observés avec une inclinaison de 60° entre la surface et la sonde électronique. Elles présentent des nano-piliers en or sur silicium réalisés par gravure en incidence normale (Fig. III.19-a) et avec l'échantillon incliné de 25° (Fig. III.19-b). Dans les deux cas le diamètre des piliers est approximativement le même, entre 60 et 70 nm à dose équivalente. Les piliers gravés en incidence normale ont tout de même un diamètre légèrement plus important, la réduction du diamètre provenant de la gravure latérale due à l'angle d'incidence. Cet échantillon n'ayant pas subi la RIBE préliminaire retirant le film de PMMA, on peut constater une rugosité plus importante que sur l'échantillon gravé à 25°. La forme des piliers est plus arrondie en incidence normale.

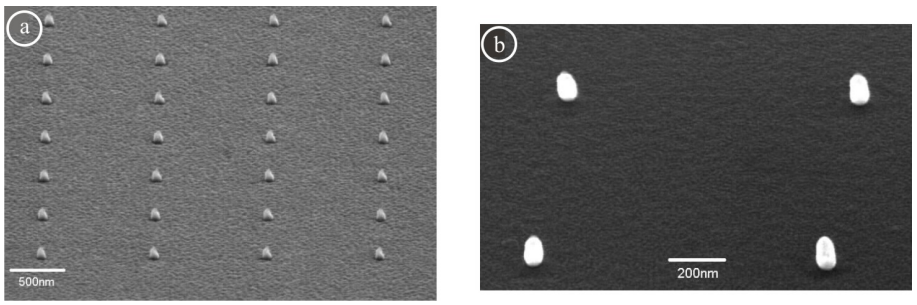


FIG. III.19 – Image MEB de piliers métalliques gravés par IBE a) En incidence normale b) Avec un tilt de 25°

Les gravures avec l'échantillon incliné de 45° (Fig. III.20-a) et de 60° (Fig. III.20-b) donnent un aspect différent, aussi bien au niveau de la rugosité de surface de l'échantillon qu'à celui de la forme des structures. On observe le phénomène d'ombrage : le pilier masque la surface de l'échantillon du faisceau d'ions une partie du temps de la gravure. Cela entraîne la formation d'un monticule sous le pilier.

La dimension minimum des piliers est de 35-40 nm avec un angle de gravure de 45° comme ceux de la figure III.20-a. On remarque sur cette image le contraste entre le métal, plus clair sur l'image MEB que la résine isolante sur la partie supérieure du pilier. On remarque que plus l'angle de gravure est important, plus le diamètre du pilier diminue. Le faisceau d'ions induit plus de gravure latérale si l'échantillon est incliné, ce qui tend à réduire le diamètre du piler. Ceux-ci présentent alors une forme plus allongée. Cette caractéristique est exacerbée à 60° où les piliers sont tellement fins (20 nm de diamètre sur la figure III.20-b) qu'ils sont très fragiles.

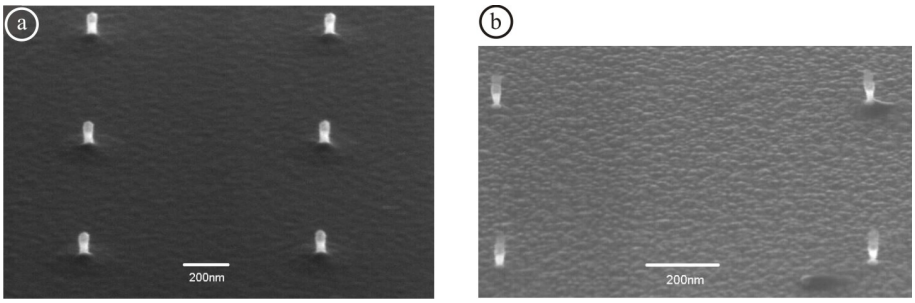


FIG. III.20 – Image MEB de piliers métalliques gravés par IBE a) Avec un tilt de 45° b) Avec un tilt de 60°

Il est bien sûr possible d'atteindre des dimensions supérieures à celles obtenus ici, avec des doses plus importantes ou une insolation en mode «area». L'objectif était de voir ce qu'il est possible d'atteindre en terme de dimension ultime de pilier susceptible de couvrir de 1 à 3 nanostructures magnétiques auto-organisées.

L'étape suivante du procédé consiste à isoler le contour du pilier pour être en mesure de prendre un contact électrique ensuite. La FOx-12 diluée dans des proportions (1 : 2) enduite avec une accélération de 5000 tours/min/s et une vitesse de 5000 tours/min pendant 60 s permet d'obtenir un film de 35 nm d'épaisseur. Un recuit de 30 minutes à 150°C confère à la FOx ses propriétés isolante. L'échantillon possède alors la morphologie de la figure III.21.

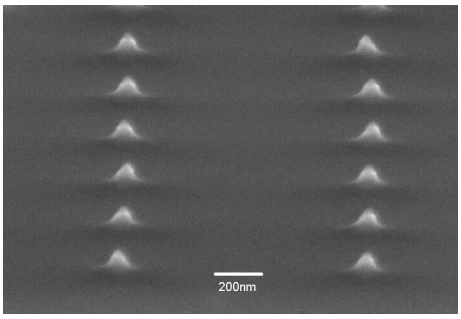


FIG. III.21 – Nano-piliers FOx/PMMA/Au/Si isolés électriquement par enduction d'un film de FOx de 35 nm. On observe l'extrémité supérieure de l'empilement entouré d'une FOx isolante

Enfin, l'ouverture supérieure du pilier pour la prise de contact est effectuée par la succession de l'étape de RIBE et du bain d'acétone. Les piliers sont alors prêts

pour être connecté à l'électrode supérieure. Dans le cadre de cette thèse, nous avons connecté cette électrode par un système de pointe sous microscope. Elle a été réalisée en or par lithographie électronique puis lift-off, ses dimensions sont de $(50\text{x}50)\mu m^2$.

III.2.3 Caractérisations électriques

Pour valider la méthode, nous avons effectué des mesures électriques. Nous avons comparé la résistance de dix piliers en parallèle par rapport à vingt piliers en parallèle sur un même échantillon avec des plots de contact supérieure de même dimensions. Si l'on défini R_p comme la résistance d'un pilier, la résistance de n piliers en parallèle est de R_p/n. Le rapport des résistances de dix piliers en parallèle (R_{10p}) avec la résistance de vingt piliers en parallèle (R_{20p}) vaut donc idéalement deux. La résistance des piliers est alors en série avec une résistance globale liée aux contacts supérieurs et inférieurs, les pointes, l'appareil de mesure... Le schéma électrique équivalent est présenté dans la figure III.22.

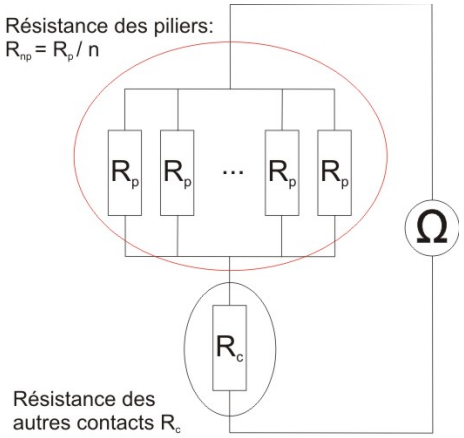


FIG. III.22 – Schéma électrique équivalent d'un réseau de nano-piliers métalliques de résistance R_p en parallèle, en série avec une résistance globale de contact R_c

Des mesures courant-tension ont été effectuées sur ces deux systèmes. Nous avons effectué des régressions linéaires sur celles-ci pour déterminer la résistance du «circuit». Des résistances de 393 Ω et 228 Ω ont été mesurées pour 10 et 20 piliers en parallèle respectivement soit un rapport R_{10p}/R_{20p} de l'ordre de 1.8. Ces mesures ont été obtenues de manière reproductible sur sept motifs différents.

On peut alors conclure à une résistance globale des contacts de l'ordre de 60 Ω. La résistance d'un pilier est quant à elle de 3.3 kΩ. Cette valeur, plus importante que celle prévue discuté en section III.2.1.c, laisse penser qu'il subsiste de la matière résistive sur le chemin du courant. Il s'agit probablement de résidus de résine à l'aplomb des piliers, dont l'élimination est incomplète. Cette étape, la plus critique du procédé, reste donc à optimiser afin de parvenir à une résistance d'un pilier inférieure au kΩ, nécessaire pour mesurer un effet de magnéto-résistance sur le dispositif final décrit en introduction. Des pistes telles que le rallongement de l'étape de RIBE en incidence rasante ou l'ajout d'ultrasons à l'étape de lift-off

dans l'acétone sont à explorer pour améliorer le procédé et diminuer la résistance globale du circuit.

Le résultat reste encourageant au vu de la simplicité de cette méthode d'isolation et de reprise de contact comparée aux méthodes de polissage mécanique et chimique (CMP). L'optimisation doit donc continuer afin de parvenir à des résistances inférieures.

III.3 Surface texturée de SiC

La surface texturée de SiC peut être une excellente alternative au silicium comme substrat pour la croissance auto-organisée. Elle pourrait également être utilisée pour la biologie comme support texturé pour l'étude des protéines membranaires présentée en chapitre V. Ces travaux résultant d'une collaboration avec l'équipe de Margrit Hanbücken au CRMC-N à Marseille, je développerai l'étape de gravure RIE dans laquelle je me suis particulièrement investi, en expliquant plus succinctement les étapes que je n'ai pas réalisées.

Les substrats de SiC commerciaux possèdent toujours des rayures induites par le polissage mécanique qu'ils subissent et qu'il faut éliminer pour l'utiliser comme substrat de croissance. Le SiC étant chimiquement inerte, la meilleure façon de supprimer ces rayures et d'obtenir une surface plane est d'effectuer une érosion sous flux de H_2 à très haute température (1400-1800°C) [160]. Lors de la présence de trous à la surface, le CRMC-N a mis en évidence un fait remarquable : l'érosion entraîne une modification de leur forme qui devient hexagonale en faisant apparaître des facettes énergétiquement stables [161, 162]. Il a donc paru intéressant d'exploiter cette propriété afin de façonner des nanotrous dans le SiC avec un certain contrôle de leur forme.

Pour imprimer dans le SiC un réseau de trous, nous avons utilisé une membrane en alumine (Al_2O_3) poreuse comme masque à la gravure RIE. Cette membrane d'épaisseur importante présente les caractéristiques adéquates à la prégravure dans le SiC, en terme de sélectivité et de résistance à la gravure. Il est bien entendu possible de prégraver par des techniques plus conventionnelles de dépôt par lift-off d'un masque métallique puis gravure [163]. Les membranes poreuses sont constituées de nanotrous sur plusieurs mm^2. Elles restent plus simples à réaliser d'un point de vue technologique, elles présentent une alternative originale aux techniques de lithographie et sont plus résistantes à la RIE, ce qui permet d'obtenir des trous plus profonds et des réseaux sur des aires importantes.

Dans un premier temps, je présenterai succinctement les étapes de fabrication des membranes poreuses réalisées au Max Planck Institute à Halle par E. Moyen du CRMC-N. Ensuite les résultats de l'optimisation de la gravure du SiC seront présentés suivis des érosions sous H_2 réalisées. Le procédé dans son ensemble est illustré par la figure III.23.

III.3.1 Élaboration des membranes poreuses en Alumine

Les membranes poreuse en alumine sont des structures naturellement organisées en réseau hexagonal. Les pores sont très verticaux, leur diamètre et rap-

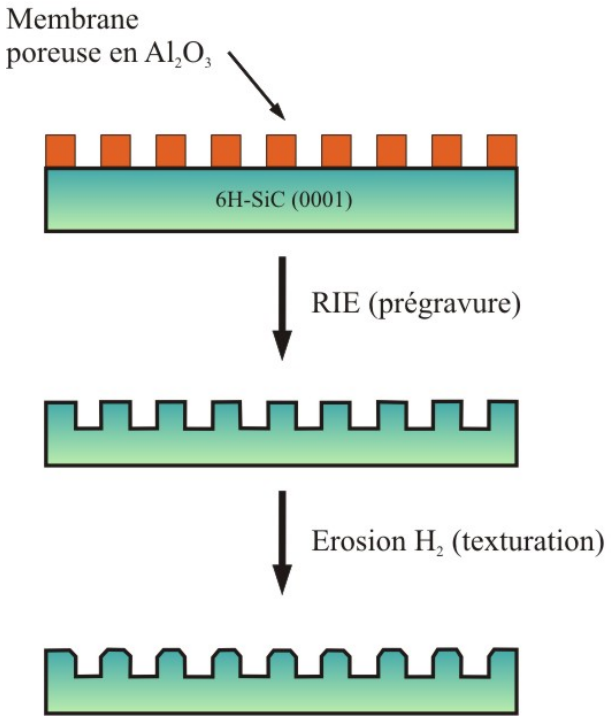


FIG. III.23 – Procédé de structuration et de texturation du substrat de SiC

port d'aspect sont contrôlables. Leur élaboration se fait par voie électrochimique à partir d'un substrat d'aluminium. Après polissage du substrat, celui-ci subit une anodisation dans un bain acide thermalisé qui conduit à son oxydation selon la réaction III.1.

$$2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3 \qquad \text{(III.1)}$$

Cette réaction provoque la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium, l'alumine. Cette conversion entraîne une variation de volume qui induit des contraintes qui sont relaxées par la formation de dépressions réparties aléatoirement et de dimensions variées. Au fur et à mesure de la croissance, ces dépressions se regroupent en domaines homogènes au sein desquels elles acquièrent des tailles monodisperses. Les interactions répulsives entre les dépressions entraînent l'organisation de celles-ci en un réseau hexagonal. L'alumine est un isolant et le courant n'arrive donc plus vers l'aluminium au fur et à mesure de la croissance. C'est pour cette raison qu'il faut utiliser un électrolyte qui dissout la couche tel que l'acide sulfurique, mais cette dissociation n'est pas homogène. En effet, le champ électrique est amplifié à l'interface Al_2O_3/Al au niveau des dépressions ce qui induit une élévation locale de la température. Cette élévation active la réaction de l'acide avec l'alumine dans ces zones par rapport aux flancs de la dépression. La croissance continue entre les dépressions pendant que les centres sont attaqués par l'acide et c'est ainsi que se forment les pores de la membrane.

Au final, ces réseaux de pores sont organisés à l'intérieur de domaines dont l'aire peut atteindre plusieurs μm^2. De plus amples informations peuvent être trouvées

dans la thèse d'E. Moyen [96].

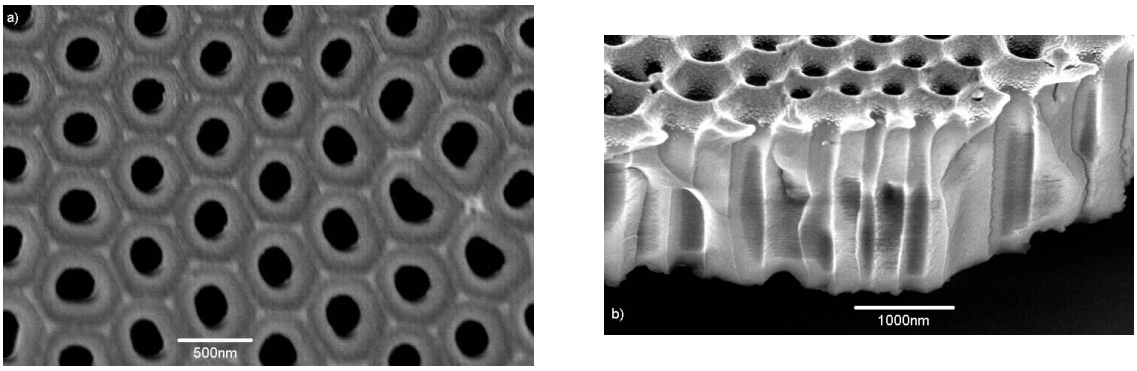


FIG. III.24 – Image MEB d'une membrane poreuse en Alumine métallisée a) Vue de dessus b) Vue avec un tilt à l'imagerie de 45°

La distance entre les pores ainsi que leur diamètre sont contrôlés par la tension d'anodisation et l'acide choisi dans la gamme 20-180 nm pour le diamètre et 60-480 nm pour la période. La libération de la membrane s'effectue par dissolution du substrat dans du $CuCl_2$. La figure III.24 montre l'allure d'une membrane en alumine utilisable comme masque de gravure du SiC. Elle possède des pores de 180 nm de diamètre et une épaisseur de 2 μm.

Il est possible d'ordonner les pores à plus grande échelle en imprimant à la surface du substrat d'Al une amorce de structure par lithographie comme par nano-imprint [164] ou lithographie optique interférométrique [165]. On obtient alors des nanopores parfaitement organisés sur des domaines pouvant aller jusqu'au cm^2 en fonction de la technique de lithographie utilisée.

Les membranes sont ensuite déposées à la surface de l'échantillon dans une goutte de solvant, l'acétone par exemple. Lorsque celui-ci s'évapore, la membrane reste collée à l'échantillon.

III.3.2 Optimisation de la prégravure RIE du SiC

III.3.2.a Les paramètres à optimiser

Cette étape est réalisée dans le bâti de RIE de la centrale de technologie de l'IEF utilisé pour la gravure du Si (section III.1). L'objectif est d'obtenir un trou avec le facteur d'aspect (rapport profondeur/largeur) le plus important, en respectant les dimensions du masque.

D'après la littérature, c'est la RIE qui permet d'obtenir les structures avec les rapports d'aspect les plus importants dans le SiC [166]. Les membranes qui servent de masque ont des ouvertures avec un rapport d'aspect très important, entre 10 et 20, ce qui rend difficile l'accès des agents gravant à la surface du SiC. C'est pourquoi la RIE, qui offre la possibilité de contrôler la proportion de gravure chimique et physique, est idéale et a été choisie pour cette étude.

De nombreux paramètres ont du être optimisés pour obtenir le profil de gravure désiré comme :

– Le choix des gaz dans la chambre ainsi que leurs proportions ;

- La pression totale dans la chambre ;
- La puissance RF utilisée ;
- La température de gravure.

En me basant sur la littérature et mes connaissances sur la RIE, j'ai pu déterminer certaines tendances qui m'ont permis d'optimiser le procédé.

De nombreux gaz peuvent être utilisés pour effectuer cette gravure : SF_6, CF_4, NF_3 , CHF_3, $CBrF_3$... C'est le SF_6 qui, combiné avec l'oxygène, permet d'obtenir les profils les plus anisotropes et les gravures les plus profondes [167] tout en conservant une surface propre [168]. Dans ce cas, les réactions qui ont lieu à la surface du SiC sont :

$$\begin{aligned} Si + 4F &\longrightarrow SiF_4 \\ C + xF &\longrightarrow CF_2 \; ou \; CF_4 \\ C + xO &\longrightarrow CO \; ou \; CO_2 \end{aligned} \tag{III.2}$$

Les proportions de chaque gaz au sein du plasma doivent être ajustées pour graver de manière équivalente le Si et le C et ainsi obtenir la gravure la plus profonde. C'est une proportion de 5% d'O_2 qui d'après la littérature est optimale [166, 167]. Du CHF_3 peut être ajouté pour passiver les flancs au cours de la gravure et ainsi obtenir un facteur de forme important [169]. De même, la puissance RF et la pression globale dans l'enceinte doivent être ajustées. Enfin, à pression globale constante, le débit du mélange gazeux peut varier ce qui influe sur la vitesse à laquelle les gaz réactifs seront renouvellés dans l'enceinte.

Le tableau de la figure III.25 montre la gamme dans laquelle il est possible de faire varier chacun des paramètres.

Pression de travail (mTorr)	1 - 150
Puissance RF (Watt)	30 - 200
Débit O_2 (sccm)	5 - 50
Débit SF_6 (sccm)	5 - 50
Débit CHF_3 (sccm)	5 - 50

FIG. III.25 – Paramètres de RIE qu'il est possible d'utiliser dans le bâti de la centrale de technologie de l'IEF

Pour optimiser l'accès des gaz à la surface du SiC, nous nous sommes placés dans des conditions de puissance RF élevée ce qui entraîne une polarisation importante de l'échantillon. De ce fait, on favorise une gravure physique de l'échantillon et on permet aux gaz réactifs chargés positivement d'accéder plus facilement à l'échantillon et ainsi réagir avec lui pour former des composés volatils. La puissance a été maintenue fixe à 200 W pour les tests.

Une faible pression globale dans l'enceinte permet également d'optimiser l'accession des agents gravant à la surface à travers les pores de la membrane et de maximiser l'apport de la gravure par bombardement. C'est donc dans la gamme de pression faible que nous avons effectué les tests : entre 10 et 50 mTorr.

Finalement, différents mélanges gazeux ont été comparés, pour différentes pressions totales. Après gravure, les échantillons sont clivés puis observés par la tranche au MEB. L'élargissement du motif à la surface ainsi que la profondeur du trou obtenu sont analysés. Deux types de membrane ont été utilisés comme masque de gravure. Elles possèdent des pores de 180 nm de diamètre, une période de 480 nm et une épaisseur de 2 et 4 μm. La membrane la plus fine a été utilisée pour la première série de test.

III.3.2.b Les tests préliminaires

Certaines conditions de gravure se sont révélées inadéquates car le motif transféré était trop élargi par rapport à celui du masque. C'est le cas par exemple de l'échantillon dont les images se trouvent sur la figure III.26.

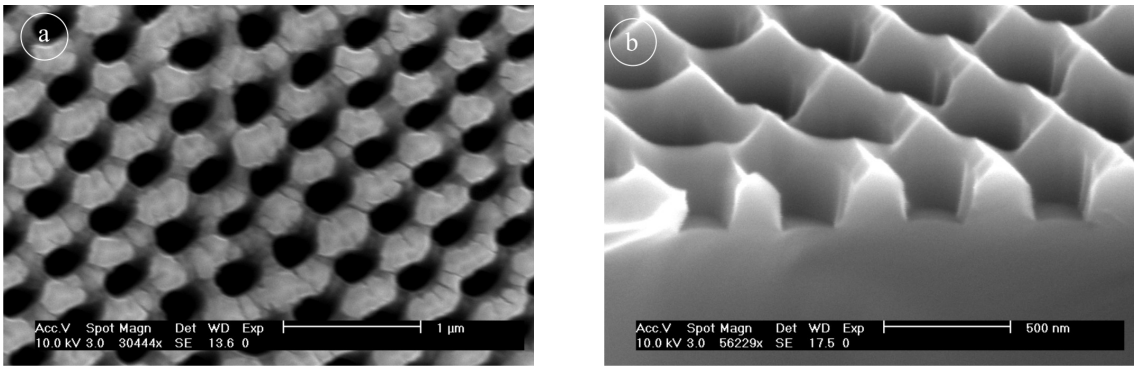


FIG. III.26 – Image MEB d'un échantillon de SiC après gravure RIE dans des conditions non-optimisées a) Vu de dessus b) Vu avec un tilt de 45°

On observe des flancs de gravure très verticaux, et une profondeur peu importante qui pourrait être compensée par un temps de gravure un peu plus long. Cependant, on observe des lignes de gravure préférentielle probablement dues à un mauvais dépôt de la membrane, ces lignes ont été observées dans plusieurs cas. Les trous ont un diamètre plus important que celui de la membrane ce qui met en évidence cette imperfection.

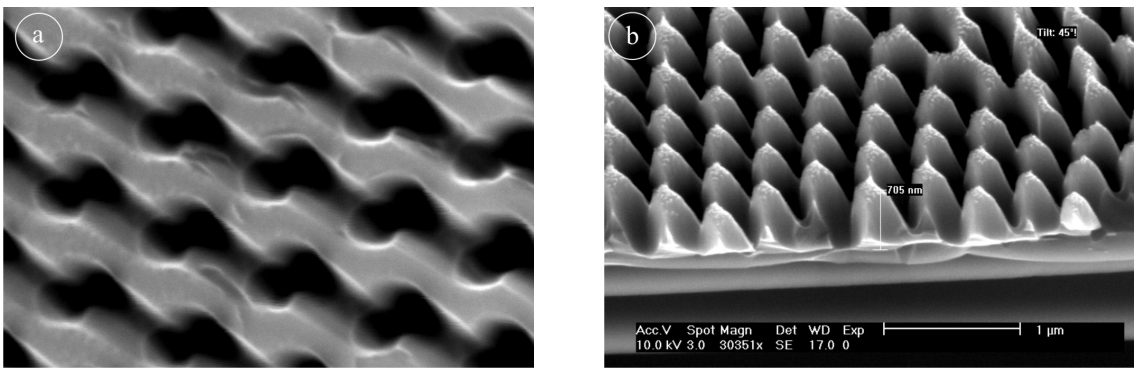


FIG. III.27 – Image MEB d'un échantillon de SiC après gravure RIE dans des conditions non-optimisées a) Vu de dessus b) Vu avec un tilt de 45°

Dans les conditions de l'échantillon de la figure III.27, on voit que l'élargissement du motif transféré est encore plus important. La présence des lignes mentionnées précédemment est exacerbée et il en reste après gravure à la surface de l'échantillon que des pics de SiC. Il a donc fallu trouver des conditions de gravure plus adaptées.

Nous avons constaté que l'utilisation de CHF_3 n'a pas d'influence sur le profil des trous gravés. Ce gaz n'a donc finalement pas été utilisé.

III.3.2.c Les conditions optimisées

Les paramètres optimaux pour la gravure profonde du SiC à travers les membranes utilisées sont donnés dans le tableau III.28.

Pression de travail (mTorr)	15
Puissance RF (Watt)	200
Débit O_2 (SCCM)	6
Débit SF_6 (SCCM)	50
Débit CHF_3 (SCCM)	0

FIG. III.28 – Paramètres de RIE optimaux pour la gravure profonde du SiC (tension d'autopolarisation : 750 V

La puissance élevée et la pression intermédiaire assurent l'accès des gaz à la surface de l'échantillon et un apport de gravure par pulvérisation, la tension d'autopolarisation étant de 750 V. Le rapport des gaz SF_6/O_2 est de 12% en accord avec la littérature [166, 167] dans la mesure de ce qu'il est possible de faire avec la chambre utilisée. Les débits sont également élevés ce qui assure un renouvellement important des gaz réactifs. La figure III.29 montre des images MEB d'un échantillon gravé dans ces conditions. La profondeur des trous est supérieure à 1,5 μm et leur diamètre compris entre 250 et 300 nm (facteur d'aspect d'environ 5). Le faible élargissement des motifs permet d'éviter la formation de lignes à la surface de l'échantillon.

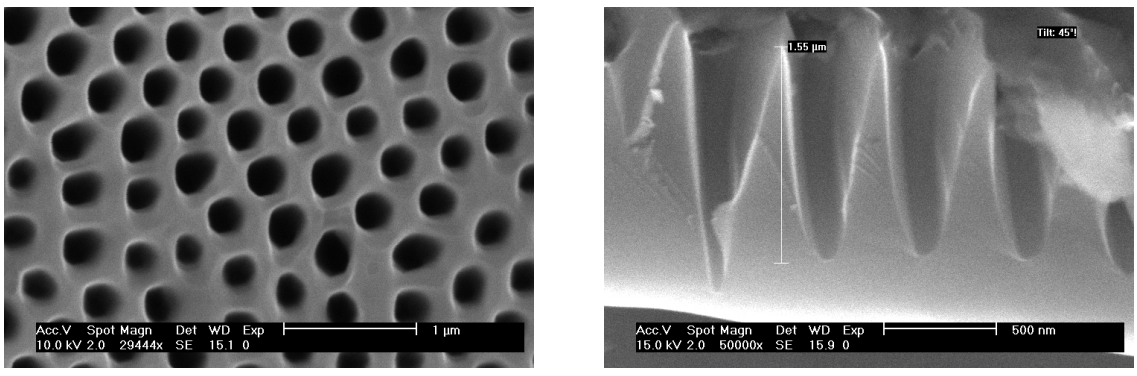


FIG. III.29 – Image MEB d'un échantillon de SiC après gravure RIE dans des conditions optimisées a) Vu de dessus b) Vu avec un tilt de 45°

Le temps de gravure est ici de 25 minutes avec la membrane de 2 μm d'épaisseur, celle-ci étant presque totalement amincie en fin de gravure. Pour augmenter la profondeur du trou, nous avons utilisé une membrane ayant les même pores mais une épaisseur de 4 μm. Il a alors fallu augmenter le temps de gravure à 80 minutes pour obtenir des trous identiques dans le SiC. Augmenter encore le temps de gravure induit un élargissement latéral important indésirable. Ces conditions du tableau de la figure III.28 représentent donc le mieux qu'il est possible d'obtenir avec ce masque et ce matériel de gravure.

Pour encore augmenter la profondeur et l'anisotropie des trous, il faut changer de moyen de gravure. On peut par exemple penser à du matériel d'ICP-RIE (pour Inductively Coupled Plasma) qui permet de produire des plasmas plus denses ce qui autorise de travailler à plus basse pression [170]. L'utilisation d'un champ magnétique permet également d'augmenter la vitesse de gravure [171].

III.3.3 Érosion sous hydrogène de SiC prégravé

Un réacteur capable d'effectuer des recuits à plus de 2000°C sous flux gazeux a été développé par A. Leycuras au CHREA de Nice pour la croissance CVD et LPE du 3C-SiC [172].

Un tube en graphite est chauffé par rayonnement par deux éléments résistifs indépendants. Un porte-échantillon rotatif inclinable est placé au centre du tube en graphite. L'ensemble est placé dans une enceinte cylindrique en acier inoxydable double paroi, refroidie par circulation d'eau, et pompée par une pompe primaire. Un système de régulation permet de maintenir une pression constante durant l'érosion. Un système d'introduction de gaz permet de faire circuler un flux contrôlé, essentiellement localisé dans le tube en graphite (Figure III.30). Cette géométrie, dite «hot wall», permet d'assurer un chauffage uniforme de l'échantillon, avec éventuellement un gradient de température. Le gaz aussi est chauffé, ce qui augmente sa longueur de diffusion et permet une meilleure érosion de l'échantillon.

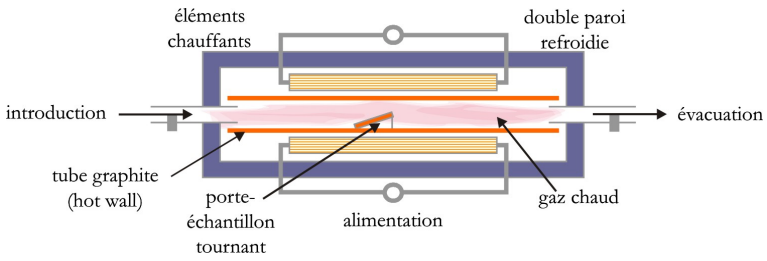


FIG. III.30 – Principe du réacteur d'érosion sous hydrogène

Suite aux travaux réalisés sur les surfaces de SiC texturées avec une prégravure par FIB [162], les conditions optimales pour l'érosion ont été déterminées pour obtenir une surface propre et inerte avec des trous facettés. Ces conditions sont une température de 1800°C sous 13 mbars de H_2, avec un débit de 6 litres/min, pendant 20 minutes. Des érosions ont donc été effectuées dans ces conditions sur des échantillons comme celui de la figure III.29.

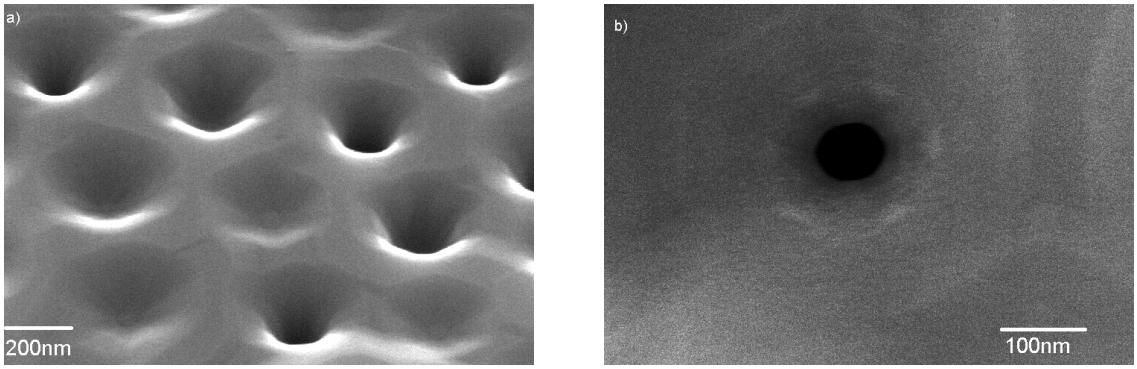


FIG. III.31 – Image MEB d'un échantillon de SiC après gravure RIE puis erosion H_2 a) Vu avec un tilt de 45° b) Vu de dessus

La figure III.31 représente deux images MEB d'un échantillon après gravure puis érosion hydrogène. La figure III.31-b permet d'observer l'apparition de facettes hexagonales autour des trous après érosion en accord avec la littérature [161, 162]. L'image III.31-a montre le transfert de la maille hexagonale de la membrane qui a servi de masque pour la gravure RIE des trous. Cependant, on peut observer que tous les trous n'induisent pas la formation de motifs identiques après érosion. Le diamètre varie d'un trou à l'autre, certains sont même bouchés.

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus par FIB [162], on constate que les trous bouchés sont ceux dont la profondeur initiale était insuffisante dans ces conditions d'érosion. Le comportement à l'érosion étant différent, c'est l'étape de RIE qui a introduit l'inhomogénéité dans la profondeur du trou. Celle-ci est attribuée à la méthode de «dépôt» de la membrane dont l'adhérence à la surface varie, le motif alors transféré dans le SiC par gravure est inhomogène. Les zones où la membrane est correctement collée sont gravées dans le respect du masque alors que les autres subissent une gravure moins anisotrope. Le motif est alors plus large et moins profond et il disparaît au moment de l'érosion H_2.

Le facettage des trous et la propreté de la surface après érosion indique que cette technique serait exploitable pour obtenir un substrat favorable à l'auto-organisation. Cela passe par une optimisation du mode de fixation de la membrane pour obtenir un collage homogène à la surface de l'échantillon. L'obtention de trous avec des rapports d'aspects plus importants pourrait également homogénéiser le comportement au moment de l'érosion, aucun trous ne pouvant se boucher.

III.4 Les membranes poreuses pour le lift-off

L'exploitation des membranes poreuses pour effectuer un lift-off de nanostructures métalliques a également été testée. Cette technique permet d'obtenir des réseaux de nanostructures sur de grandes surfaces de manière rapide et simple. Des exemples ont été trouvés dans la littérature pour élaborer des masques de gravure [173], ou fonctionnaliser des surfaces avec des plots métalliques [174, 175].

J'ai donc testé la faisabilité de cette technique avec les membranes épaisses à notre disposition : des pores de 180 nm de diamètre et une épaisseur de membrane

de 2 μm. Le facteur de forme élevé des pores ($\approx$ 10 dans le cas présent) rend difficile l'accès du matériau déposé à la surface de l'échantillon. Deux techniques de dépôt ont été testées : l'évaporation et la pulvérisation cathodique. L'élaboration de plots métalliques par cette technique est particulièrement intéressante car les membranes ayant de grandes dimensions, elles permettent d'élaborer des nanostructures sur plusieurs cm^2 de manière très rapide. Ces structures pourraient par exemple servir pour la croissance de nanofils décrite en section II.5.2.

III.4.1 Lift-Off après évaporation

Le principe de l'évaporation est le suivant : une source, constituée d'un creuset contenant le matériau à déposer, est chauffée par effet Joule ou par bombardement électronique dans une chambre sous un vide d'environ 10^{-6} mbar. Lorsque le matériau à déposer s'évapore de la source, l'échantillon placé en regard reçoit le flux d'atomes qui vient se déposer. Le porte échantillon est en général en rotation afin de rendre le dépôt plus homogène. Des dépôts d'or ont été effectués sur un échantillon de silicium sur lequel a préalablement été déposée une membrane comme nous l'avons vu en section III.3. Après dépôt de 50 nm d'Au, la surface se présente telle que l'illustre la figure III.32

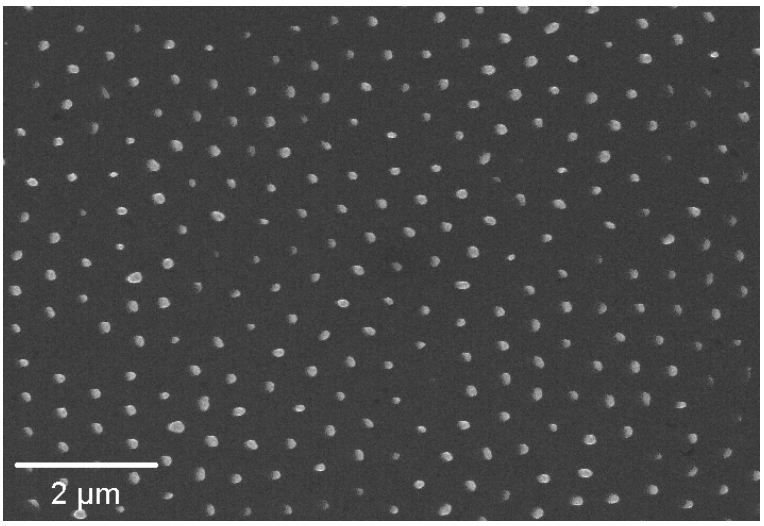


FIG. III.32 – Image MEB d'un Lift-off de 50 nm d'or à travers une membranes poreuse en Alumine

On observe à la surface un réseau de plots métalliques selon un réseau hexagonal en accord avec la symétrie des pores de la membrane en alumine. Les plots ont un diamètre assez homogène mais l'on peut observer que certains manquent. Comme pour la gravure RIE du SiC (section III.3.2), la plus ou moins bonne adhésion des membranes joue sans doute un rôle dans l'inhomogénéité. Afin d'uniformiser la dimension des plots ainsi élaborés, il faudra améliorer l'uniformité du dépôt des membranes.

III.4.2 Lift-Off après pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste à pulvériser une cible du matériau à déposer à l'aide d'un plasma Ar. Face à la cible se trouve l'échantillon qui reçoit alors le matériau issu de la cible. La pulvérisation cathodique est particulièrement adaptée pour le dépôt de matériaux réfractaires qu'il est difficile d'évaporer tel que le Tungstène (W). Le W, comme le platine, pouvant servir de catalyseur pour la texturation du SiC sous érosion H_2 [176] son dépôt a été testé.

Dans ce cas, les résultats sont moins intéressants. A la place des plots bien définis observés en évaporation, on ne peut voir après dépôt par pulvérisation que des îlots très plats (quelques nm) alors que comme précédemment 50 nm ont été déposés. Le transfert est dans ce cas bien moins bon qu'en évaporation. Cet effet est lié à la faible directivité du flux d'atomes dans la gamme de pression utilisé, 10^{-3} mbar (imposé par la machine disponible à la CTU IEF-MINERVE), par rapport à l'évaporation. De ce fait, les atomes pulvérisés n'atteignent pas la surface à cause du facteur de forme important des pores de la membrane.

Avec les conditions utilisées, cette technique ne semble donc pas adaptée. Cependant, l'utilisation d'une membrane plus fine associée à un dépôt à plus basse pression pourrait permettre d'améliorer le transfert des atomes à travers la membrane poreuse.

III.5 Conclusion

L'exploitation des techniques de nanofabrication en salle blanche m'a donc permis d'élaborer diverses structures d'intérêt. La maîtrise de la lithographie électronique permet d'élaborer des substrats de silicium nanostructurés par un réseau de trous. L'utilisation du mode d'insolation «dot» accélère cette étape et permet d'insoler des motifs de 60 nm avec une période de 500 nm sur une surface allant jusqu'à 9 mm^2. En affinant le film de résine, des trous de 20 nm avec une période de 50 nm ont été obtenus. Il semble tout à fait possible dans ces conditions d'atteindre une période de 35-40 nm. Avec pour objectif la texturation de surface pour la croissance organisée, thème du chapitre IV, ces dimensions correspondent à ce que nous souhaitions obtenir (densité supérieure à 4.10^{10} sites/cm^2). J'ai montré dans le chapitre II que l'organisation d'îlots le long de paquets de marches espacés de 70 nm était tout à fait réalisable, et qu'il était possible d'atteindre des densités plus importantes. Les objectifs fixés en début de thèse à ce sujet sont donc remplis.

En ce qui concerne l'élaboration de substrats structurés pour la biologie, les contraintes en terme de taille et de densité ont été respectées. La surface insolée, reste bien sur limitée dans le cas de réseaux plus denses (période 200 nm) comme ceux désirés par l'équipe de biologistes. Il sera possible par la suite d'essayer d'augmenter cette surface en modifiant certains paramètres fins lors de la lithographie.

J'ai optimisé un procédé de prise de contact de structures de petites dimensions. Il permet d'élaborer un pilier de contact avec des dimensions pouvant atteindre 40 nm. Afin de relier ce pilier au monde macroscopique pour effectuer des caractérisations électriques, un procédé original exploitant les propriétés isolantes de

la résine FOx a été mis au point qui permet d'éviter toute étape de polissage. La résistance globale d'une telle structure reste encore trop élevée mais des pistes ont été dégagées afin d'optimiser le procédé. Le travail doit donc continuer afin d'améliorer encore la procédure.

Comme alternative au silicium en tant que substrat pour la croissance organisée, le carbure de silicium semble prometteur. Nous avons mis au point une méthode originale pour texturer ce matériau très résistant mécaniquement. Une gravure ionique réactive est effectuée avec comme masque une membrane poreuse en alumine. J'ai optimisé l'étape de gravure afin d'atteindre des trous avec un rapport d'aspect de 5. Un recuit sous hydrogène de ces échantillons tend à former des facettes hexagonales qui pourraient être exploitées pour une croissance organisée. Un tel substrat pourrait également être utilisé pour la biologie. Cependant, le collage de la membrane doit encore être optimisé pour obtenir une surface correctement texturée à grande échelle.

Enfin, les membranes en alumine ont été utilisées afin d'élaborer des nanostructures bien organisées en effectuant un lift-off. Ces nanostructures pourraient être exploitées pour faire croître des nanofils par exemple, comme nous l'avons vu en section II.5.2. Comme on s'y attendait, l'évaporation semble mieux adaptée que la pulvérisation cathodique. Par cette méthode, il est possible d'élaborer des réseaux de nanostructures bien organisées. L'utilisation de membranes plus fines que celles à notre disposition (2 μm d'épaisseur) permettrait probablement d'obtenir de meilleurs résultats. Ici aussi, le collage de la membrane doit encore être amélioré afin d'homogénéiser le résultat final.

Pour mener à bien ces projets, j'ai eu à mettre en oeuvre un grand nombre de techniques de gravure, de dépôt et de caractérisation ce qui m'a permis, d'un point de vue personnel, d'acquérir un bagage important dans ce domaine.

Chapitre IV

Texturation 2D de surface de silicium

Sommaire

IV.1 Élaboration du substrat structuré 98
IV.2 Texturation de surface par recuit sous vide 99
IV.2.1 Passivation du silicium par hydrogénation 100
IV.2.2 Recuit sous ultra-vide 101
IV.3 Pollution : nature et origine 103
IV.3.1 Origine de la pollution 104
IV.3.2 Nature de la pollution 104
IV.4 Conclusion 105

Nous avons vu dans le chapitre II que nous sommes en mesure d'organiser des îlots de siliciure d'or sur Si (111) vicinal. Les marches, alors organisées sous forme d'un réseau 1D, sont des sites privilégiés de nucléation. L'étape suivante consiste à maîtriser l'organisation des marches sous la forme d'un réseau 2D, qui permettra de contrôler la position exacte des îlots à la surface, à un vecteur translation près. Cette organisation 2D aura de plus l'avantage de resserrer la distribution en taille des gouttes qui, comme nous l'avons vu en section II.4.5, joue très probablement un rôle sur la structure de celles-ci.

L'étude comparative de la croissance d'or sur silicium nominal et vicinal a permis de conclure sur l'importance des marches dans le processus de nucléation, mais également sur leur faible influence sur la diffusion des adatomes à la surface. Lors de la croissance, les atomes déposés peuvent donc diffuser librement à la surface pour atteindre le site de nucléation le plus favorable à leur établissement. Ainsi, en créant artificiellement un réseau à deux dimensions de marches à la surface, nous pourrions organiser les îlots à la surface sur ce réseau 2D. Ce résultat a été obtenu à l'échelle du micron par Ogino et al. [43, 44], mais pas à cause des mêmes principes physiques (décrits en section I). Les auteurs, après avoir imprimé un réseau de trous à la surface du Si(111), effectuent un recuit sous ultra-vide à 1250°C. Ce recuit induit des mouvements de marches à la surface qui s'adaptent

à la désorientation locale imposée par le trou pour former un paquet de marches à son abord, la surface est alors dite texturée. On forme ainsi un réseau 2D de paquets de marches dont la période est contrôlée par l'étape de structuration par litho-gravure. Par dépôt d'or puis recuit, les auteurs élaborent ainsi un réseau d'îlots sub-micrométriques organisés en 2D grâce à la texturation de surface.

Notre objectif est d'obtenir cette organisation mais cette fois à l'échelle de la dizaine de nanomètres (l'ordre de grandeur de la diffusion des adatomes). Il sera alors possible d'élaborer des nanostructures exemptes de défaut d'interface grâce à l'auto-organisation et dont la position sera contrôlée grâce à l'étape de texturation. On combine les avantages des techniques conventionnelles de salle blanche, avec ceux de la croissance organisée.

IV.1 Élaboration du substrat structuré

Afin d'obtenir un substrat présentant un réseau de trous à l'échelle de la dizaine de nanomètres, j'ai exploité le procédé mentionné en section III.1. Par lithographie électronique, un masque de PMMA A6 présentant un réseau d'ouvertures circulaires dont on contrôle la taille et la période est élaboré. Ce masque est ensuite transféré par gravure ionique réactive dans le silicium avec les conditions du tableau de la figure III.9 (page 71). Dans un premier temps, c'est un réseau de trous de 200 nm de diamètre avec une période de 500 nm présenté en figure III.13 (page 75) qui a été choisi pour mener l'étude.

A la fin de l'étape de gravure, il subsiste un film de résine non gravé à la surface de l'échantillon de Si. La chambre dans laquelle le recuit est effectué est la même que celle qui sert à la croissance d'or présentée en section II.2. Il est donc indispensable de maintenir un vide ultime dans cette chambre, et donc de limiter les contaminations qui pourraient être introduites par les résidus des procédés technologiques (résine, SF_6...). Afin de minimiser la pollution induite par l'échantillon dans la chambre sous ultra-vide, celui-ci est nettoyé chimiquement avant introduction sous vide. Le nettoyage chimique effectué est décrit par le tableau de la figure IV.1.

Cette procédure, issue de [10], présente plusieurs étapes. La première étape consiste en un dégraissage grossier à l'aide de divers solvants. Les derniers résidus organiques sont ensuite éliminés par deux étapes de nettoyage avec le mélange particulièrement corrosif H_2SO_4/H_2O_2 (1 : 1) [177, 178, 179]. La surface ainsi dépourvue des contaminants organiques issus de la lithographie et de la gravure, l'échantillon subit ensuite une succession d'oxydation/désoxydation. On élabore chimiquement un oxyde de Si qui sert de piège à certains types de contaminants (métallique, organique...) pour le retirer ensuite à l'aide d'acide fluorhydrique dilué [180, 181, 182]. On élabore enfin un oxyde propre et stable de 2 nm avec le mélange $HCl/H_2O_2/H_2O$ [181].

La surface ainsi obtenue est donc oxydée, oxyde qu'il sera nécessaire d'éliminer pour pouvoir observer un effet de texturation car il empêche le mouvement de marche à la surface. Deux méthodes permettent d'éliminer cet oxyde. La première est chimique et consiste à l'éliminer à l'aide d'acide fluorhydrique. Le silicium s'oxydant naturellement à l'air, il sera alors indispensable de passiver la surface

Dégraissage		
Produit	**Conditions**	**Temps**
Solvants		
Trichloréthylène	Chaud	5’
Acétone	Ultra-son	5’
Ethanol	Chaud	5’
Acides		
H_2SO_4/H_2O_2	(1 : 1)	12’
Rinçage H_2O		5’
H_2SO_4/H_2O_2	(1 : 1)	12’
Rinçage H_2O		5’
Oxydations/Désoxydations :		
Produit	**Conditions**	**Temps**
Élimination des contaminants organiques et métalliques de surface		
HF/H_2O	(1 : 10)	3’
Rinçage H_2O		quelques secondes
H_2SO_4/H_2O_2	(3 : 1)	10’
Rinçage H_2O		3’
Élimination des contaminants profonds et des défauts		
HF/H_2O	(1 : 10)	3’
Rinçage H_2O		quelques secondes
HNO_3	Chaud	10’
Rinçage H_2O		3’
Création d’une couche d’oxyde propre		
HF/H_2O	(1 : 10)	3’
Rinçage H_2O		quelques secondes
$HCl/H_2O_2/H_2O$	(3 : 1 : 1)	10’
Rinçage H_2O		3’

FIG. IV.1 – Procédure de nettoyage d’un échantillon de silicium litho-gravé avant la texturation de surface par recuit sous vide pour la croissance auto-organisée de nanostructures

jusqu’à l’introduction sous vide. La seconde est thermique, elle consiste à chauffer l’échantillon à 1250°C pendant quelques dizaines de secondes.

Je vais maintenant présenter les résultats obtenus sur les recuits sous vide en fonction de la procédure d’élimination de l’oxyde (passivation ou recuit flash).

IV.2 Texturation de surface par recuit sous vide

L’effet d’un recuit sur une surface structurée a été décrit au chapitre I. Succinctement, l’énergie nécessaire pour sublimer un atome d’une marche est plus faible que celle d’un atome de surface. Ce phénomène associé à la diffusion des atomes

de surface entraîne ainsi le mouvement de marches permettant d'obtenir l'état de plus faible énergie : la surface plane. La densité de marches au niveau d'un flanc de trou étant plus importante, il est alors possible d'obtenir majoritairement des marches au niveau de ces flancs. La réussite du procédé dépend de la température et de la durée du recuit, de la taille des trous mais également de leur périodicité et de l'orientation du réseau de trous par rapport aux directions cristallographiques [40, 42]. Afin d'obtenir la texturation de la surface, il est indispensable d'ajuster le temps de recuit à la surface structurée de départ.

Nous avons vu précédemment que l'échantillon nettoyé issu de l'étape de structuration présente un oxyde chimique en surface qu'il est nécessaire d'éliminer. Pour ce faire, il est possible de chauffer l'échantillon à 1250°C pendant quelques dizaines de secondes. Cependant, la durée du recuit nécessaire à la correcte désorption de l'oxyde entraîne la disparition complète des trous à la surface de l'échantillon [10]. Il est donc indispensable pour espérer obtenir la texturation de surface d'éliminer l'oxyde préalablement à l'introduction sous vide.

IV.2.1 Passivation du silicium par hydrogénation

Afin de préserver les trous pendant le recuit, nous devons donc trouver une méthode de passivation de la surface avec un constituant dont la température de désorption soit suffisamment basse. La désorption des atomes d'hydrogène de la surface de Si s'opérant à 550°C environ [181, 183], nous avons décidé d'effectuer une hydrogénation [184], après l'élimination de l'oxyde propre préalable à l'introduction sous vide. La procédure utilisée, mise au point au laboratoire [182], est décrite par le tableau IV.2.

Procédure d'hydrogénation		
Produit	**Conditions**	**Temps**
Élimination de la couche d'oxyde propre		
BHF	(Pas d'agitation)	45"
Hydrogénation de la surface de Si(111)		
NH_4F		2'
Rinçage H_2O	Pas d'agitation	3"

FIG. IV.2 – Procédure d'hydrogénation du Si(111) pour la texturation de surface

De nombreux paramètres influent sur la qualité de l'hydrogénation tels que le pH de la solution de NH_4F, la présence d'oxygène dans la solution... [185]. Il a donc fallu mener un travail d'optimisation afin de réussir à obtenir une surface correctement passivée. Dans la mesure des moyens disponibles, nous avons réussi à obtenir une surface hydrogénée à l'état de l'art illustrée par l'image STM de la figure IV.3.

Il est important de noter que de nombreuses études sur l'hydrogénation se basent sur la spectroscopie d'absorption infra-rouge ou d'autres techniques globales où le résultat est moyenné à l'échelle de l'échantillon. De notre point de vue,

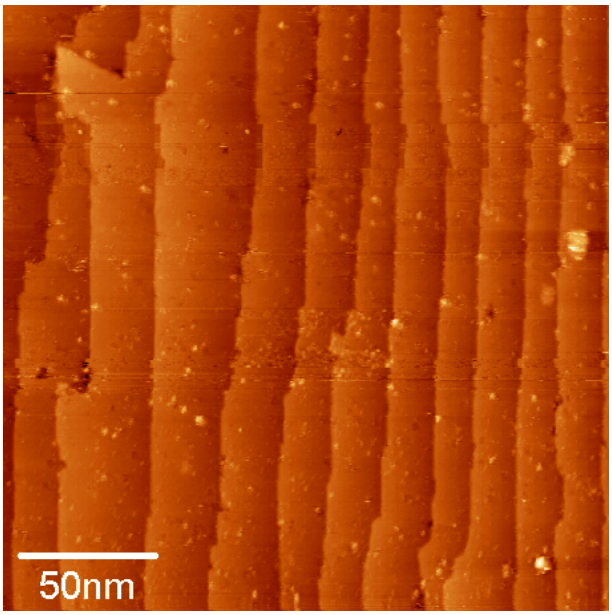


FIG. IV.3 – Image STM d'une surface hydrogénée après introduction sous ultra-vide sans dégazage

l'observation par STM locale met en évidence des défauts qui ne sont pas observés avec des sondes globales.

Afin de parvenir au résultat présenté, il a fallu prendre des précautions sur certains points du procédé. Tout d'abord la solution de NH_4F commerciale utilisée doit être relativement récente. Une ancienne solution chargée en oxygène n'offre qu'un résultat médiocre. Les liaisons Si-H sont très fragiles et il est indispensable de ne pas soumettre la surface à de forts flux d'air. Il faut donc veiller à éviter de rincer l'échantillon dans de l'eau désionisée avec un bullage et de le sécher avec un souffle d'azote. Enfin, l'hydrogénation est très instable : elle ne résiste à l'action de l'air qu'à l'échelle de l'heure. Il faut donc minimiser le temps d'exposition de la surface hydrogénée à l'air en introduisant l'échantillon sous vide le plus rapidement possible mais en limitant la vitesse de pompage pour éviter encore une fois tout flux d'air.

Une fois cette étape de passivation maîtrisée, nous avons procédé à des recuits de ces surfaces texturées et passivées, sujet de la section suivante.

IV.2.2 Recuit sous ultra-vide

Nous avons procédé à des recuits sous ultra-vide (10^{-10} mbar) d'échantillons structurés. Pour cette étape préliminaire visant à optimiser les conditions de ce recuit, ce sont des échantillons présentant des réseaux de trous de 200 nm de diamètre et une période de 500 nm qui ont été utilisés. Les échantillons sont d'abord dégazés progressivement jusqu'à 450°C dans la chambre de croissance pour éviter une importante montée en pression. A cette température, les liaisons Si-H sont encore stables et la reconstruction de surface est la 1x1 [183]. Après un flash thermique de quelques secondes à 700°C, nous avons observé un mélange des reconstructions

1x1 et 7x7 partiellement formées ce qu'illustre l'image STM de la figure IV.4.

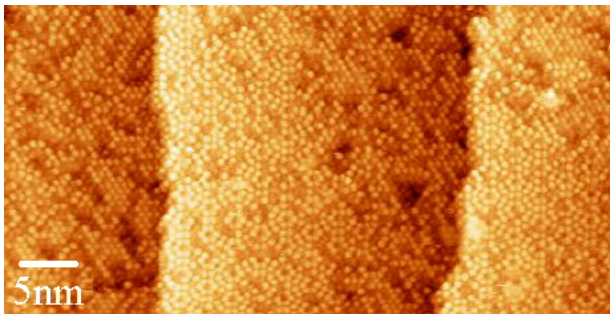


FIG. IV.4 – Image STM d'une surface hydrogénée après recuit de quelques secondes à 700°C

On constate sur cette image que la surface est suffisamment propre après ce recuit rapide pour y obtenir une résolution atomique avec notre STM. Par conséquent, des croissances d'or sont possibles sur cette surface. Cependant, un recuit à cette température et d'une durée aussi courte n'induit que peu de changement du point de vue de la position des marches, leur mobilité étant très faible à cette température [39]. Il s'agit maintenant d'effectuer des recuits plus longs ou à plus haute température pour obtenir la formation de paquets de marches à l'abord des trous, séparés par des terrasses atomiquement planes comme obtenu à l'échelle du micron.

Nous avons procédé à des recuits à différentes températures sur des surfaces structurées. La figure IV.5 présente deux images d'échantillons après hydrogénation puis recuit sous ultra-vide. Sur la figure IV.5-a, on observe l'évolution du réseau de trous de la surface structurée de départ après un recuit de 15 secondes à 900°C. Sur la gauche de chaque trou, on peut observer l'accumulation des marches alors qu'à droite est présente une terrasse plane à l'échelle atomique d'environ 200 nm. De petits agrégats de quelques dizaines de nm sont également présents sur l'ensemble de la surface. L'observation des marches autour de ces agrégats laisse à penser qu'ils servent de point d'ancrage aux marches qui ne peuvent se déplacer librement et restent accrocher sur ces points. L'origine et la nature de ces agrégats seront discutées par la suite, mais leur présence est rédhibitoire car ils gênent le mouvement des marches.

Ces agrégats n'étant pas observés lors de la préparation par recuit à 1250°C des échantillons servant à l'étude la croissance d'or, nous avons effectué le recuit le plus rapide possible «manuellement» à cette température. La surface n'étant pas oxydée, un recuit très rapide suffit ici. Cependant, un recuit à cette température, même de l'ordre de la seconde, entraîne la disparition presque totale des trous à la surface. A grande échelle, on ne constate aucune influence des trous sauf dans les rares cas où un trou subsiste comme le présente la figure IV.5-b. Un recuit de quelques minutes à 700°C n'entraînant pas l'apparition de la pollution, nous avons effectué un recuit de plusieurs heures à cette température. Malgré une faible mobilité des marches à cette température, un recuit long pourrait compenser la faible cinétique. Cependant, un tel recuit entraîne lui aussi la formation des

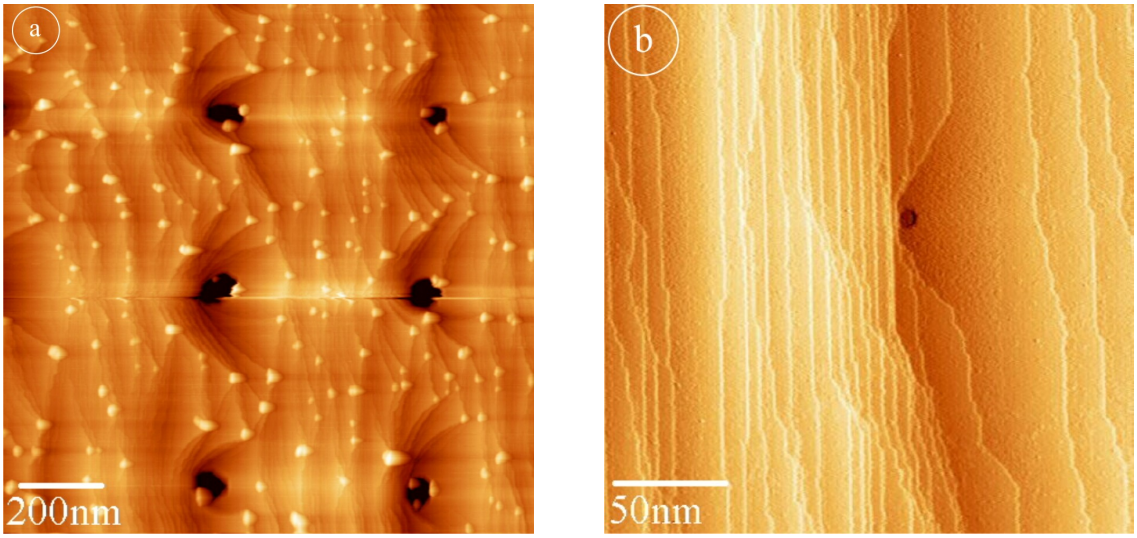


FIG. IV.5 – Images STM d'échantillons de Si(111) présentant un réseau de trous de diamètre 200 nm et de période 500 nm a) après recuit de 15 secondes à 900°C b) après recuit d'environ une seconde à 1250°C

agrégats.

Afin d'éviter l'apparition de cette pollution, nous avons voulu déterminer sa nature et son origine qui font l'objet de la section suivante.

IV.3 Pollution : nature et origine

Seuls quelques articles de la littérature mentionnent explicitement cette pollution. Dans [186], les auteurs évoquent du carbone ou un résidu de SiO_2 sans investigation particulière. Dans [187] et [188], basés sur des expériences de spectroscopie Auger, les auteurs présentent de tels îlots comme du SiC ; la source de carbone étant le substrat lui même. Dans [189], les auteurs adsorbent du carbone sur du Si vicinal et constatent la formation d'agrégats de SiC alignés le long des marches atomiques. Dans ces articles, les auteurs mentionnent des formes triangulaires et hexagonales que nous avons également observées sur nos échantillons par STM. Ils sont également reportés dans la thèse d'E. Moyen [96] et attribués à une pollution au carbone. Enfin, les auteurs de [190] observent le même type d'agrégats lors de la désorption à 850°C de la silice native sur une surface de silicium, que les auteurs identifient comme une aggrégation de Si.

Dans [45], les auteurs effectuent un recuit à 900°C durant plusieurs minutes puis déposent une couche de Si tampon sur leur substrat. Ils n'observent alors pas ces agrégats.

Cette pollution est donc mal comprise, mais elle a été observée sur Si(111) et Si(100), pour différentes techniques de chauffage d'échantillon (radiatif et par courant direct). Cependant, rien ne permet de conclure sur une nature identique de la pollution dans toutes ces références. Nous nous sommes donc focalisés sur la compréhension de l'origine et la nature de cette pollution, dans notre contexte.

IV.3.1 Origine de la pollution

Nous avons tout d'abord procédé à des recuits sur des échantillons propres, issus d'un flash de 1250°C et pour lesquels l'absence de pollution a été contrôlée par STM. Nous avons alors observé après recuit à 900°C l'apparition de cette pollution. Ce point s'est confirmé sur des échantillons de Si(111) vicinaux et nominaux, avec différents dopages, différentes marques de substrat et notamment sur des substrats élaborés par la technique de fusion de zone qui permet un dopage non intentionnel au carbone minimum.

D'après la littérature, il semble qu'il pourrait s'agir d'une pollution au carbone qui entraîne la formation du SiC. Le carbone semble être issu du substrat lui même, et atteint la surface par ségrégation. Nous avons alors voulu dépléter la surface de l'échantillon en carbone pour ensuite pouvoir effectuer le recuit. Pour ce faire, nous avons procédé à un recuit à 900°C pendant 12h, entraînant la formation des agrégats, suivi de plusieurs flashs à 1250°C permettant de les retirer. A chaque étape, la morphologie de la surface a été contrôlée par STM. Nous avons ensuite attendu quelques heures sous ultra-vide puis effectué un recuit à 900°C qui entraîne la pollution de la surface. D'autres échantillons ont également été sortis, lithogravés, nettoyés puis réintroduits sous vide. Nous avons alors toujours constaté la formation des agrégats après un recuit. *Cette pollution est donc indépendante de l'origine du substrat, ou d'une éventuelle étape de technologie en salle blanche préalable.*

Une autre source possible pour cette pollution pourrait provenir de la chambre. Il n'a pas été possible d'effectuer d'expérience pouvant réfuter cette théorie. Cependant les tests décrits ci-dessus ont été menés conjointement dans la chambre du CRMC-N à Marseille et ont conclu aux mêmes résultats. La source de la pollution n'est donc pas déterminée avec certitude mais il semble qu'elle trouve son origine dans le substrat.

IV.3.2 Nature de la pollution

Afin d'en savoir plus sur la nature de ces agrégats, j'ai effectué plusieurs expériences. La microanalyse X (EDX pour Energy Dispersive X-ray analysis) consiste à analyser l'énergie des rayons X émis par un échantillon soumis à une excitation électronique, lors d'une observation MEB par exemple. Des analyses quantitatives EDX *ex-situ* ont été comparées entre des échantillons présentant la pollution et d'autres ne la présentant pas sans révéler une différence marquante.

Des cartographies spectroscopiques STM de ces objets ont été acquises *in-situ*. Après avoir balayé une ligne en mode courant constant, la pointe balaie chaque point de la ligne en variant la tension appliquée tout en recueillant le courant tunnel. Il en est ainsi pour chaque ligne de l'image. La figure IV.6 présente le résultat obtenu.

L'image topographique de la figure IV.6-a montre trois agrégats très proches dont la taille est comprise entre 5 et 10 nm. De ces images ont été extraites les caractéristiques courant-tension présentées en figure IV.6-b en moyennant les valeurs sur les zones encadrées de l'image STM. Il semble clair que les îlots sont plus isolants que le silicium ce qui confirme la piste du SiC plutôt qu'un dopant par

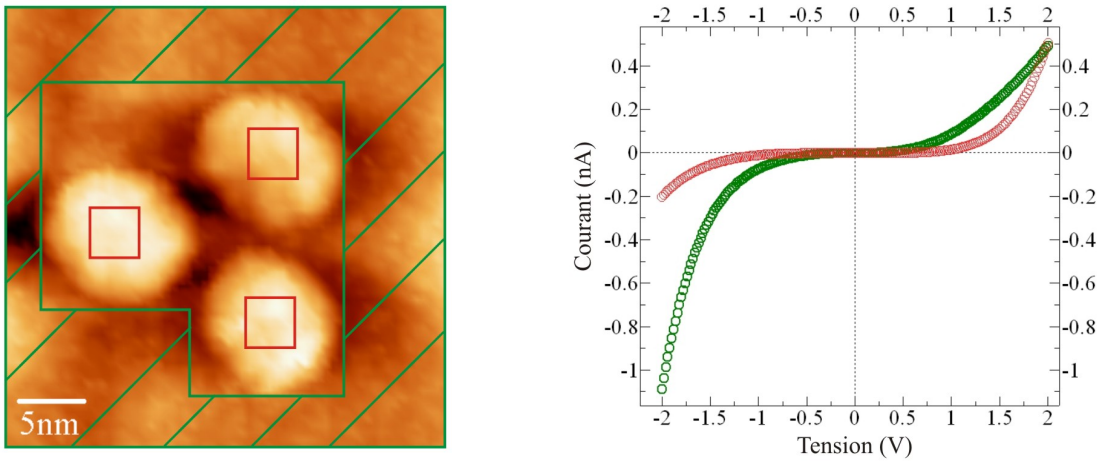


FIG. IV.6 – a) Image STM topographique d'un échantillon de Si(111) après recuit de 15 secondes à 900°C présentant une pollution b) Caractéristique courant tension moyennée sur plusieurs zones des îlots en vert, de la surface de Si en rouge

exemple. Cependant cette caractéristique n'a pas pu être comparée avec d'autres mesures, aucune n'ayant été trouvée dans la littérature.

Hormis la nature isolante des agrégats, nous ne disposons donc d'aucune information concernant leur nature réelle.

IV.4 Conclusion

En conclusion sur cette étude qui vise l'obtention d'une surface à marche texturée en 2D, nous sommes confrontés à l'apparition d'une pollution qui se caractérise par des agrégats isolants qui ancrent les marches. Les trous entraînent bien l'accumulation des marches, mais cette pollution empêche la texturation de s'opérer convenablement. L'image MEB de la figure IV.7 illustre le phénomène. On observe un paquet de marches à l'abord du trou, mais les agrégats jouent également un rôle important dans le réarrangement des marches.

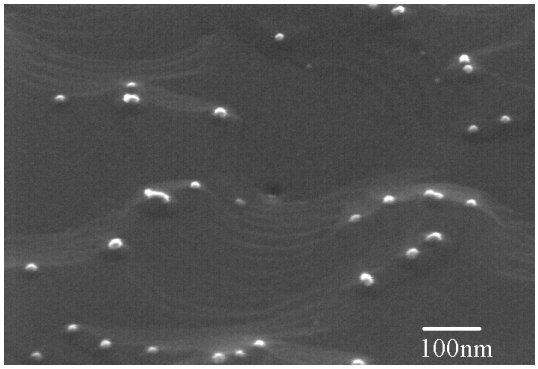


FIG. IV.7 – Image MEB d'une surface hydrogénée après recuit de quelques secondes à 900°C

Il pourrait s'agir d'agrégats de SiC mais nous n'avons pas de preuve formelle

à ce sujet. L'origine semble être le substrat lui même bien qu'une pollution de la chambre ne puisse pas être complètement écartée, malgré un vide résiduel dans la gamme des 10^{-10} mbar. La seule méthode qui permet d'éviter la formation de ces agrégats est de chauffer l'échantillon à très haute température : ≈1100°C. A cette température, il suffit d'une seconde pour annihiler la structuration initiale de la surface. Le recuit doit donc être d'une durée inférieure à la seconde. Afin de pouvoir effectuer ce recuit nous sommes donc en train de développer un contrôleur électronique qui permettra de maîtriser le chauffage par courant direct à une échelle de temps inférieure à la seconde.

Nous sommes également en train de travailler sur une texturation ne nécessitant pas de recuit. En imprimant par litho-gravure (comme décrit en section III.1) un réseau de trous de petite taille, puis en effectuant un dépôt direct d'or après dégazage, nous espérons l'organisation des îlots d'or, comme observé pour des îlots de Ge sur Si [45].

Chapitre V

Nanotechnologies appliquées à la biologie

Sommaire

V.1 Élaboration du support AFM 108
V.1.1 Contraintes liées à l'étude 108
V.1.2 Procédé expérimental 109
V.2 Étude AFM de protéines membranaires (Institut Curie) 110

L'élaboration de supports texturés à l'échelle de la dizaine de nanomètres a été mise à profit par l'intermédiaire d'une collaboration avec l'équipe de biologistes dirigée par Simon Scheuring à l'Institut Curie de Paris. Cette équipe s'intéresse tout particulièrement aux protéines membranaires, les constituants des membranes cellulaires, qui accomplissent un grand nombre de taches d'un point de vue biologique. Le tiers du code génétique concerne ces protéines qui sont également la cible d'un grand nombre de médicaments.

Les membranes biologiques définissent la barrière physique entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule vivante. Elle consiste en un film de 40 Å d'épaisseur composé de lipides et de protéines membranaires. Ces protéines permettent notamment les transferts entre l'intérieur et l'extérieur des cellules et ont donc un rôle important quant au fonctionnement des cellules vivantes. Elles influent également sur la solidité, la rigidité des membranes cellulaires... La compréhension de leur structure et de leur fonctionnement présente donc un grand intérêt du point de vue fondamental.

Certaines études traitent de leurs fonctions et sont faites dans des conditions proches de celles du milieu vivant [191, 192, 193]. Elles visent à comprendre la fonction de la protéine du point de vue de sa capacité à laisser passer un produit chimique à travers la membrane. D'autres études se focalisent sur leur structure et ont alors lieu dans des conditions artificielles tout en aboutissant à une résolution moyenne [194, 195, 196]. La microscopie à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Micropscope [197]) a récemment été introduite pour l'étude des protéines membranaires et a permis d'obtenir des images topographiques avec une résolution

de l'ordre de 10 Å sur des membranes cristallisées [198, 199] puis plus récemment sur des membranes natives [200, 201]. Avec cette dernière technique, les conditions d'analyses sont proches du naturel mais les membranes restent adsorbées sur une surface.

Afin de combiner analyse structurale par AFM de membranes natives et analyse fonctionnelle, nous avons spécialement mis au point un support qui permet l'étude de membranes suspendues dans une solution tampon à température et pression ambiante.

V.1 Élaboration du support AFM

V.1.1 Contraintes liées à l'étude

La membrane étudiée est constituée de la couche de surface du *Corynebacterium glutamicum* extrait de cellules entières. Le choix de la couche de surface de cette membrane tient dans la possibilité de la produire en grande quantité [202], dans la connaissance préalable de sa topographie et de ses forces intramoléculaires [203], dans sa stabilité [204] et enfin du fait qu'il s'agit d'une membrane native. Les membranes sont mises en solution à partir de cellules entières par mise en solution en présence de *Dodécyl sulfate sodium* (ou SDS pour Sodium Dodecyl Sulfate), un détergent anionique. Elles sont ensuite sédimentées, purifiées et rincées dans une solution tampon. Le résultat consiste en des fragments de membranes dont la taille moyenne est de l'ordre de 500nm.

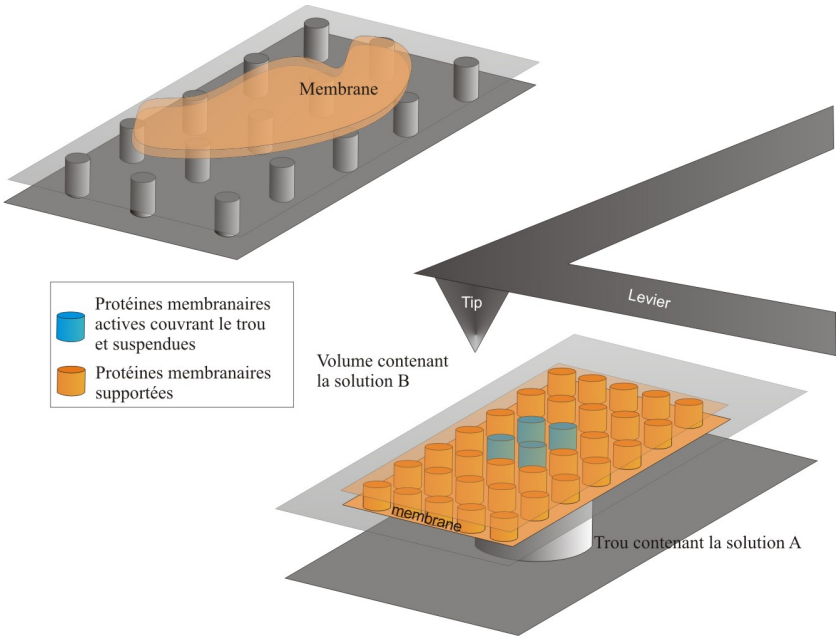


FIG. V.1 – Principe de l'étude par AFM de protéines membranaires suspendues sur support nanostructuré

Afin d'acquérir des images de membranes non adsorbées, le support AFM doit présenter un réseau de trous de taille et de périodicité fixe et adaptée à la taille des

membranes. Une partie des membranes couvrira le trou et sera non adsorbée et séparera deux chambres aqueuses, alors que le reste de la membrane permettra de la fixer et de la stabiliser [205]. Afin d'avoir à coup sûr des portions de membranes non adsorbées sur l'échantillon, il a été choisi d'utiliser un réseau de trous de période de 200 nm, de l'ordre de grandeur de la taille des membranes. L'étude des propriétés fonctionnelles des membranes passe par la mise en place d'un gradient (de pH par exemple) entre la solution dans le trou recouvert par la membrane, et l'extérieur. Le volume du trou va donc conditionner la quantité de solution qu'il peut contenir et aura également son importance sur la concentration. La figure V.1 présente une vue schématique du principe de l'étude.

Afin d'obtenir la résolution suffisante pour l'étude structurale par AFM, la surface devra avoir la rugosité la plus faible possible, typiquement 1 nm de rugosité RMS soit l'ordre de grandeur de la résolution désirée pour imager les membranes. Pour ce type d'étude, ce sont en général des supports en mica [206] ou en HOPG (pour Highly Oriented Pyrolytic Graphite) [207] qui sont utilisés. Leur structure en empilement de plans permet de renouveler la surface simplement et rapidement, ces plans étant plats à l'échelle atomique. Cependant ces matériaux sont inadaptés pour l'élaboration d'un réseau de trou. Le silicium, quant à lui, est plus connu quant à sa surface et sa texturation a déjà fait l'objet d'études, comme nous l'avons vu en section III.1.

V.1.2 Procédé expérimental

Afin d'élaborer le support AFM pour cette étude, deux étapes principales se dégagent. Dans un premier temps, le réseau de trous est imprimé à la surface par litho-gravure. Ensuite, la surface est préparée et nettoyée afin de s'adapter à la contrainte de rugosité.

La première étape est assurée dans les mêmes conditions que celles décrites en section III.1. On élabore un masque en PMMA A6 présentant un réseau d'ouvertures circulaires par lithographie électronique. Ce masque permet, après transfert par gravure ionique réactive, d'obtenir un trou ayant un rapport d'aspect légèrement supérieur à un [10]. Pour des questions de facilité d'observation des membranes par AFM, notamment la localisation de leur répartition, il a fallut fournir un échantillon litho-gravé sur la plus grande surface possible. C'est là encore l'insolation en mode «dot» qui a été choisie car elle permet des durées de lithographie plus courtes. La dose fournie à la résine pendant la lithographie électronique ($\approx$ 15 fC) est adaptée afin d'imprimer dans la résine des ouvertures qui, après gravure, auront un diamètre de l'ordre de 100 nm. Les conditions de gravure du tableau III.9 (page 71)permettent d'obtenir une profondeur comprise entre 100 et 120 nm, la plus importante possible après optimisation du procédé.

La figure V.2 illustre l'aspect des échantillons fournis à Simon Scheuring de l'Institut Curie. Il présente un réseau de trous d'environ 80 nm de diamètre avec une période de 200 nm litho-gravé sur plus de 3 mm^2 ce qui représente environ 65h de lithographie électronique sans interruption pendant lesquelles il faut maintenir une bonne stabilité du faisceau electronique.

Après avoir créé ce réseau d'ouvertures dans le silicium, il faut procéder à

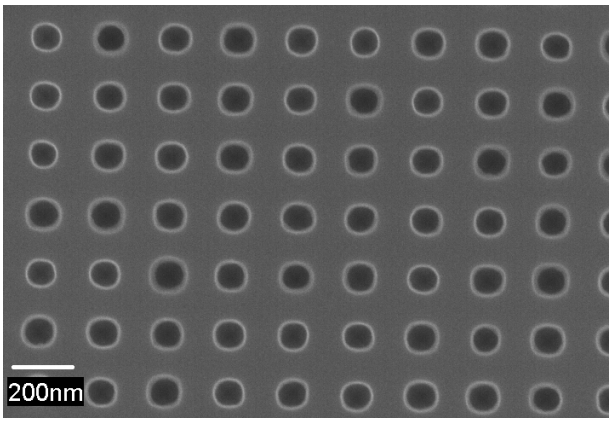


FIG. V.2 – Image MEB d'un échantillon présentant un réseau de trous d'environ 80 nm de diamètre pour l'étude des protéines membranaires

plusieurs étapes de nettoyage afin d'obtenir la surface la moins rugueuse, la moins polluée possible et biocompatible. Suite aux travaux menés sur la texturation de surface de Si(111) pour l'auto-organisation qui fait l'objet du chapitre IV, nous avons déterminé des méthodes de nettoyage par voie chimique permettant d'obtenir la surface la plus propre possible. La surface devant être stable à l'échelle de plusieurs semaines, il est nécessaire d'élaborer en dernier lieu un oxyde de silicium stable, cet oxyde devant être le moins rugueux possible. Le procédé est résumé par le tableau de la figure V.3.

Après avoir éliminé les contaminants organiques grossiers à l'aide de solvants, l'échantillon subit deux étapes de nettoyage avec le mélange H_2SO_4/H_2O_2 dans des proportions (1 : 1). Cette solution très corrosive élimine les éventuels contaminants organiques restants. Ensuite, l'échantillon est désoxydé puis réoxydé avec le mélange H_2SO_4/H_2O_2 dans des proportions (3 : 1) qui permet d'éliminer les contaminants organiques et les métaux. Après une nouvelle désoxydation, l'échantillon est oxydé avec du HNO_3 chaud qui élimine les contaminants profonds et forme une interface SiO_2/Si lisse. Après une dernière désoxydation, on élabore un oxyde chimique stable de 2 nm avec la solution H_2SO_4/H_2O_2 (3 : 1) qui rend la surface hydrophile.

L'analyse des images AFM montrent qu'une surface de Si ainsi préparée présente une rugosité RMS inférieure à 0,2 nm, donc largement suffisante pour l'étude à mener.

V.2 Étude AFM de protéines membranaires (Institut Curie)

La couche supérieure du *Corynebacterium glutamicum* a pu être adsorbée sur la surface décrite précédemment. La surface présente alors fréquemment des parties de membranes non-supportées couvrant un trou qui ont pu être imagées jusqu'à haute résolution. Les deux faces de la membranes ont été observés, la face interne

Produit	Conditions	Temps
Dégraissage aux solvants		
Trichloréthylène	Chaud	5’
Acétone	Ultra-son	5’
Ethanol	Chaud	5’
Dégraissage aux acides		
H_2SO_4/H_2O_2	(1 : 1)	12’
Rinçage H_2O		5’
H_2SO_4/H_2O_2	(1 : 1)	12’
Rinçage H_2O		5’
Oxydation/désoxydation : Élimination des contaminants organiques et métalliques de surface		
HF/H_2O	(1 : 10)	3’
Rinçage H_2O		quelques secondes
H_2SO_4/H_2O_2	(3 : 1)	10’
Rinçage H_2O		3’
Oxydation/désoxydation : Élimination des contaminants profonds et des défauts		
HF/H_2O	(1 : 10)	3’
Rinçage H_2O		quelques secondes
HNO_3	Chaud	10’
Rinçage H_2O		3’
Formation de l’oxyde stable		
HF/H_2O	(1 : 10)	3’
Rinçage H_2O		quelques secondes
H_2SO_4/H_2O_2	(3 : 1)	10’
Rinçage H_2O		3’

FIG. V.3 – Procédure de nettoyage d’un échantillon de silicium litho-gravé appliqué à l’étude des protéines membranaires

(Fig. V.4-(a,b,c)) et la face externe (Fig. V.4-(d,e,f)).

On observe un réseau de motifs dont la cellule élémentaire est a=b=16 nm et γ=60°. Ces images sont en accord avec la littérature sur la structure des membranes supportées [203] ou quant à la taille des pores de 15 Å [209]. Des courbes force-élongation au niveau de la membrane non-supportée a permis de donner accès aux paramètres morphologiques de la membrane tels que son module d’Young.

L’intérêt de ce dispositif est de pouvoir associer la caractérisation structurale de membranes non supportées avec la caractérisation fonctionnelle. L’Institut Curie a donc réalisé la caractérisation fonctionnelle des membranes pourpres *H. salinarium* notamment composées de la bacteriorhodopsin qui joue le rôle de pompe à protons. De la pyranine, sonde fluorescente sensible au pH [210], est ajoutée dans la solution permettant l’adsorption de la membrane. Ainsi, après dépôt, de la pyranine est

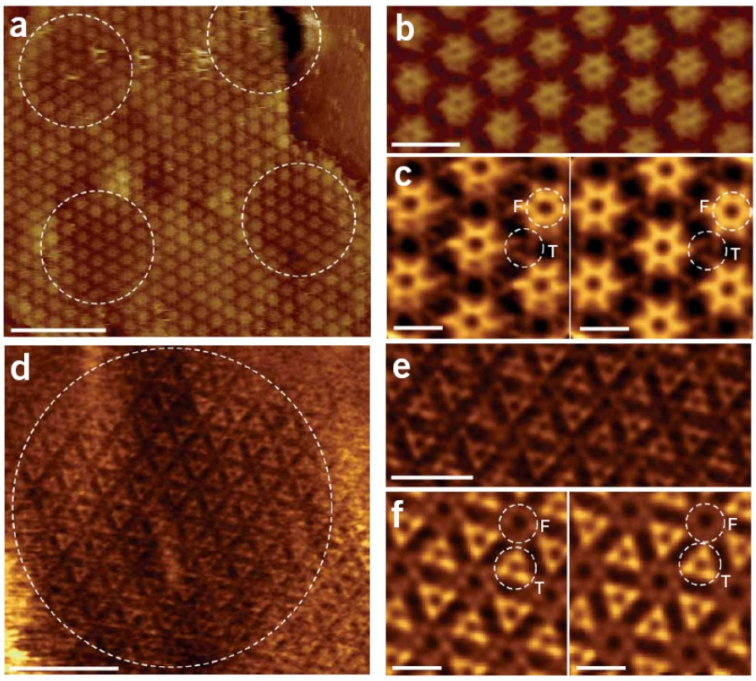


FIG. V.4 – Images AFM extraites de [208] de la couche supérieure du *Corynebacterium glutamicum* non supportée. (a) Image haute résolution de la face interne, les parties entourées représentent les trous dans le Si (diamètre 200 nm ; période 500 nm). (b) Image (a) traitée par filtrage de Fourrier. (c) Image topographique après moyennage (gauche) et moyennage symétrique (droite). (d) Image moyenne résolution de la face externe, la partie entourée représente le trou dans le Si (diamètre 200 nm ; période 500 nm). (e) Image (d) traitée par filtrage de Fourrier. (f) Image topographique après moyennage (gauche) et moyennage symétrique (droite) Les zones entourées dans (c) et (f) délimitent la taille du pore de 15 Å au centre du motif en fleur (F) et triangulaire (T). Les barres d'échelles sont : 90 nm (a), 20 nm (b), 10 nm (c), 50 nm (d), 20 nm (e), 10 nm (f)

bloquée dans les trous recouverts de membranes. La surface est alors rincée, tout en observant la lumière émise par la pyranine. On observe qu'au cours du temps la fluorescence émise par la pyranine dans les trous bouchés par les membranes augmente. Cela signifie que la bacteriorhodopsin a retiré des protons du trou ce qui a conduit à une augmentation du pH et donc à la fluorescence de la pyranine.

En conclusion, le support AFM constitué d'un réseau de trous dans le silicium permet d'imager à haute résolution la structure de protéines membranaires non supportées. Il permet également de déterminer leurs caractéristiques morphologiques. Le dépôt de la membrane au niveau d'un trou crée 2 chambres aqueuses séparées par la membrane. Il est alors possible de la caractériser quant à sa fonction en créant un gradient de concentration entre l'intérieur et l'extérieur du trou comme il a été fait pour caractériser une différence de pH.

L'étape suivante consistera à élaborer de nouveaux supports qui permettront de caractériser une activité électrique au sein de certaines membranes ou d'imposer un potentiel électrique dans le milieu électrolytique. Cela permettrait de sonder le travail de certaines protéines dont le fonctionnement est lié à la présence d'un po-

tentiel électrique inhérent au milieu biologique, comme dans le cas de la libération des neurotransmetteurs dans les neurones.

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse consiste en l'élaboration d'un réseau de nanostructures d'or auto-organisées sur substrat semi-conducteur artificiellement texturé. Afin d'atteindre cet objectif, deux axes de recherche principaux ont été explorés, qu'il convient à terme de coupler.

La croissance d'or sur surface de Si(111) a été caractérisée. Dans la gamme de température et de flux étudiée, celle-ci se fait selon le mode Stranski-Krastanov : sur une couche de mouillage d'alliage Au-Si, se forment des îlots tri-dimensionnels. En exploitant la théorie atomistique de nucléation décrite en section II.1.2, la densité d'îlots peut être liée aux paramètres régissant la croissance tels que la longueur de diffusion, l'énergie de diffusion... Des expérimentations ont donc été effectuées sur substrat nominal qui ont permis d'avoir accès à un certain nombre de ces paramètres, d'autres nécessitent de plus amples investigations. La connaissance de la longueur de diffusion a permis d'obtenir la croissance organisée d'îlots sur surface vicinale qui présente un réseau 1D de paquets de marches. Nous avons montré expérimentalement que ces marches sont des sites de nucléation privilégiés sur lesquels vont se former des îlots si les conditions expérimentales sont adéquates. L'étude comparée de la morphologie de la surface après croissance en présence ou en absence de marches a également permis de montrer une faible influence des marches sur la diffusion des adatomes d'or à la surface. Enfin la structure cristalline des îlots a été étudiée. Plusieurs structures ont pu être identifiées, certaines peuvent correspondre à de l'or pur, d'autres sont sans ambiguïté des siliciures d'or, bien qu'aucun alliage de ce composé ne soit stable d'après la littérature. Les très faibles dimensions d'îlots élaborés stabilisent probablement ces structures. Le fait que plusieurs structures soient observées sur un même échantillon est probablement lié à la dispersion en taille des îlots.

J'ai montré l'intérêt que peut présenter une telle surface fonctionnalisée en appliquant l'utilisation de ces îlots à deux domaines. Par réaction sélective du silicium avec le cobalt, des domaines magnétiques nanométriques ont été élaborées. Ce sujet fait l'objet d'une thèse dans le département qui présentera de façon plus poussée ces résultats [120]. En collaboration avec le groupe SiGeC de l'IEF, j'ai fait croître des nanofils semi-conducteurs de Si et de Ge en utilisant les îlots Au-Si déposés sur silicium comme catalyseurs de croissance (procédé VLS). Ces structures offrent un fort potentiel en terme d'application de par leurs caractéristiques structurales et physiques comparées au matériau massif. Les conditions ont pu être optimisées pour orienter majoritairement des fils de Ge perpendiculairement à la surface.

Afin de mieux maîtriser l'organisation des îlots selon un réseau 2D, j'ai tra-

vaillé sur la texturation de la surface de Si(111) par lithographie électronique puis gravure ionique réactive. La maîtrise de la lithographie a nécessité un long apprentissage que j'ai acquis. Les conditions optimales de gravure ayant été identifiées préalablement à ma thèse, l'élaboration d'une surface de Si(111) structurée avec un réseau périodique de trous a ensuite rapidement été obtenue. L'exploitation du mode d'insolation «dot» a permis d'accélérer l'étape d'insolation et ainsi d'obtenir des surfaces texturées de grande dimension. Des trous de diamètre de 20 nm et une période de 50 nm ont été obtenus en affinant le film de résine.

J'ai effectué des recuits sous ultra-vide des surfaces structurées par un réseau de trous. La désorientation locale qu'induit le trou tend à créer un paquet de marches à son abord, site préférentiel de nucléation lors d'une croissance ultérieure. J'ai constaté la pollution de la surface au moment de ce recuit pour des températures inférieures à 1100°C. Cette pollution induit la formation d'agrégats isolants, probablement en SiC, qui ancrent les marches et empêchent l'obtention du réseau 2D désiré de marches. Les recuits les plus courts possibles *manuellement* à 1100°C entraînent la suppression totale du motif initial. Des recuits inférieurs à la seconde sont donc nécessaires.

Les substrats de Si(111) structurés sur de grandes surfaces par un réseau de trous nanométriques ont été mis à profit par l'intermédiaire d'une collaboration avec une équipe de biologiste de l'Institut Curie à Paris. Ils ont servis de support pour l'étude par AFM de protéines membranaires qui a permis d'en étudier les propriétés tant morphologiques que fonctionnelles.

J'ai optimisé un procédé original permettant d'élaborer et de prendre un contact électrique sur des nano-piliers métalliques dont le diamètre peut atteindre 40 nm. Avec une telle structure, il est possible d'élaborer un pilier composé d'une multicouche Au/Co/Au qui devrait présenter des propriétés de magnéto-résistance. Par ce biais il serait possible de caractériser électriquement les nanostructures magnétiques élaborées par réaction sélective du cobalt avec le silicium. Cependant, la résistance du dispositif reste actuellement trop importante.

Comme alternative au substrat de silicium pour la croissance organisée, j'ai travaillé sur l'élaboration d'un substrat de SiC texturé. Un procédé original exploitant une gravure ionique réactive avec comme masque une membrane poreuse en alumine a été développé. J'ai optimisé les conditions de gravure afin d'obtenir le trou le plus profond possible. Un recuit à très haute température sous hydrogène a ensuite été effectué entraînant la formation de facettes. Ce substrat pourrait servir à la croissance organisée de nanostructures, à l'étude des protéines membranaires ou comme dispositif amplificateur d'électrons.

Les membranes poreuses ont également été utilisées afin d'élaborer un réseau de nanostructures par lift-off. Cette technique constitue une alternative rapide et simple à l'élaboration de nanostructures métalliques qui pourraient notamment être utilisées pour élaborer des nanofils.

Bien que l'objectif principal de ce travail, qui a consisté à organiser des îlots métalliques sur un substrat semi-conducteur texturé, n'ai pas pu être menée à terme, des perspectives intéressantes peuvent se dégager.

Afin de maîtriser l'étape de recuit des surfaces texturées, il est nécessaire d'effectuer des recuits à 1100°C minimum dont la durée doit être inférieure à la seconde. Pour ce faire, il est nécessaire d'interfacer l'alimentation de courant avec laquelle nous faisons ces recuits. Afin d'avoir un contrôle précis du temps de recuit à cette échelle de temps, une interface logiciel de type Labview [211] semble donc inadaptée. Nous sommes actuellement en train de travailler à l'élaboration d'un module électronique permettant de contrôler notre alimentation de courant et pouvant permettre un contrôle précis des recuits inférieurs à la seconde. De plus, la possibilité d'élaborer un substrat texturé à l'échelle de la dizaine de nanomètres par lithogravure pourrait permettre d'organiser directement la matière. Dans la lignée de l'organisation d'îlots de Ge sur Si texturé par FIB [45], il serait possible d'organiser nos îlots métalliques dans les trous obtenus par litho-gravure, sans recuit préalable et sur surface hydrogénée.

En ce qui concerne l'application des nanotechnologies à la biologie, nous comptons élaborer de nouveaux supports qui permettront de caractériser une activité électrique au sein de certaines membranes ou d'imposer un potentiel électrique dans le milieu électrolytique. Cela permettrait de sonder le travail de certaines protéines dont le fonctionnement est lié à la présence d'un potentiel électrique inhérent au milieu biologique.

Le travail va continuer du point de vue de la croissance de nanofils, notamment de Ge. Notre objectif est d'élaborer un réseau ordonné de nanofils semiconducteurs magnétiques dilués. Nous prévoyons d'incorporer dans les nanofils de Ge du Mn directement pendant la croissance avec un précurseur de Mn, disponible dans le commerce. Une autre approche consiste à implanter dans des nanofils de Ge existants le Mn par les techniques conventionnelles d'implantation utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs. Nous pensons pouvoir atteindre des niveaux de dopage important, jusqu'à 20%. De par l'anisotropie de forme de tels objets, nous nous attendons à des propriétés magnétiques particulièrement intéressantes à température ambiante.

L'élaboration de nano-pilers métalliques serait un excellent moyen de caractériser les structures magnétiques décrites en section II.5.1. L'origine de la résistance actuellement élevée du dispositif tient très probablement dans la présence de résidus de résines entre le pilier et le contact supérieur. Des pistes ont été évoquées qui devraient permettre de diminuer cette résistance et ainsi de passer à la caractérisation magnétique d'objets de très petite taille.

Enfin, l'exploitation des membranes poreuses pour texturer un substrat ou élaborer des nanostructures ouvre des perspectives très intéressantes. Afin d'améliorer le contact entre la membrane et le substrat, l'utilisation d'un autre liquide, tel que l'eau est envisagée. Nous pensons également effectuer une procédure du type collage moléculaire où une pression est appliquée sur la membrane à une certaine température. Cette technique pourrait également être mise à profit pour élaborer un réseau de dislocations dans le substrat sur lequel nous pensons pouvoir faire croître des nanostructures organisées.

Annexe A

Analyse d'images STM

L'objectif de cette annexe est d'expliquer la méthode utilisée pour le traitement des images obtenues à l'aide de notre microscope à effet tunnel de marque OMICRON. Après enregistrement, une image est stockée sur la station sous la forme de deux fichiers :

- un fichier .par qui contient les paramètres de l'image, sa taille, sa résolution, sa position...
- un fichier .tf0 qui contient les données de l'image

Après avoir récupéré sur le PC local les images, nous utilisons le logiciel WSxM [212] dans sa version 4.0 develop 9.3 pour les visualiser.

Les images sont très souvent traitées afin de mettre en valeur un élément tel qu'un îlot ou une reconstruction atomique. Les traitements les plus courants sont :

- «Flatten» : chaque ligne est réajustée afin d'être globalement horizontale. Le logiciel calcule la pente moyenne de chaque ligne, et soustrait à chaque point de la ligne la droite ainsi obtenue.
- «Plane» : Si cette fonction est appliquée à l'image dans son ensemble, le logiciel calcule le plan global de l'image et la modifie afin que ce plan soit horizontal. Elle n'a aucun effet si la fonction plane a préalablement été opérée. Si cette fonction est appliquée sur une partie de l'image, le plan moyen de cette partie est pris comme référence pour redresser l'image.
- «Derivative» : Le logiciel calcule la dérivée de l'image selon une direction donnée. Ce traitement permet de mettre en évidence les variations de hauteur.
- «Equalize» : Le logiciel calcule le diagramme de distribution des hauteurs puis sélectionne automatiquement la partie du diagramme sur laquelle va être affichée l'image. Ce traitement permet de mettre en évidence un relief de l'image aux dépens des autres.

Afin d'extraire les informations que nous avons utilisées dans ce manuscrit telles que la densité d'îlots, leur distribution de taille ou la distance moyenne entre proches voisins, nous avons utilisé la fonction «Flooding». Après avoir choisi le type d'objet à détecter (trou ou îlot), le logiciel permet de fixer un seuil pour la détection de ces objets. Après ce traitement, les îlots apparaissent seuls sur fond noir.

Après avoir traité l'image en utilisant WSxM, étapes 1 et 2 de la figure A.1, la fonction de détection des objets est lancée. La difficulté est alors de choisir le niveau de seuil adéquat. Un seuil élevé réduit le risque de détecter un faux îlot, mais tronque le diamètre de ceux qui sont détectés, voir efface complètement les plus petits. Le seuil est donc maintenu suffisamment bas pour révéler correctement les îlots, et l'image est ensuite traitée manuellement pour effacer les objets détectés par erreur. Cette étape est critique, notamment sur surface vicinale où il y a un motif régulier à la surface. Au contraire sur surface nominale, le choix de ce seuil est moins ardu.

Une fois la détection effectuée, l'image est traitée avec un logiciel de traitement d'image standard. Une fois passées en niveau de gris, les couleurs sont inversées pour mieux distinguer la forme des objets. Les zones sélectionnées par erreur sont effacées à la main et l'image est ensuite convertie en noir et blanc (étape 4 de la figure A.1) .

Afin d'extraire la densité, la distribution de taille et la distance moyenne entre îlots, l'image est analysé par le logiciel ImageTool. Ce logiciel détecte chaque objet et en extrait la position et la taille comme l'illustre l'étape 5 de la figure A.1. Chaque objet est ainsi numéroté et analysé, avec les résultats présentés sous la forme d'une feuille de tableur.

Afin d'extraire la distance moyenne entre proches voisins, le traitement est différent. Le logiciel ImaGo développé par L. Douillard au CEA Saclay permet d'effectuer ce type de mesure. Afin d'avoir accès à la valeur parallèlement et perpendiculairement aux marches, l'image est tournée afin d'aligner les marches verticalement et horizontalement. Les 2 images sont ensuite analysées à l'aide de la fonction «auto-corrélation hauteur-hauteur» $A_{HH}(R)$ selon la relation A.1 :

$$A_{HH}(R_{pixel}) = \sum_{R_{pixel} \in ligne} H(n).H(n + R_{pixel}) \tag{A.1}$$

Le logiciel affiche ensuite la valeur moyenne de cette fonction sur toute les lignes de l'image. On observe un second maximum de cette fonction (le premier étant toujours situé à 0) lorsque la distance moyenne entre îlots selon la direction considérée se répète plusieurs fois sur l'image. C'est ce qu'illustre la figure A.2.

Une fois la valeur en pixels obtenue, la valeur en nm est calculée puis normalisée avec la distance moyenne entre paquets de marches, telle que mesurée sous WSxM par transformée de Fourrier de l'image.

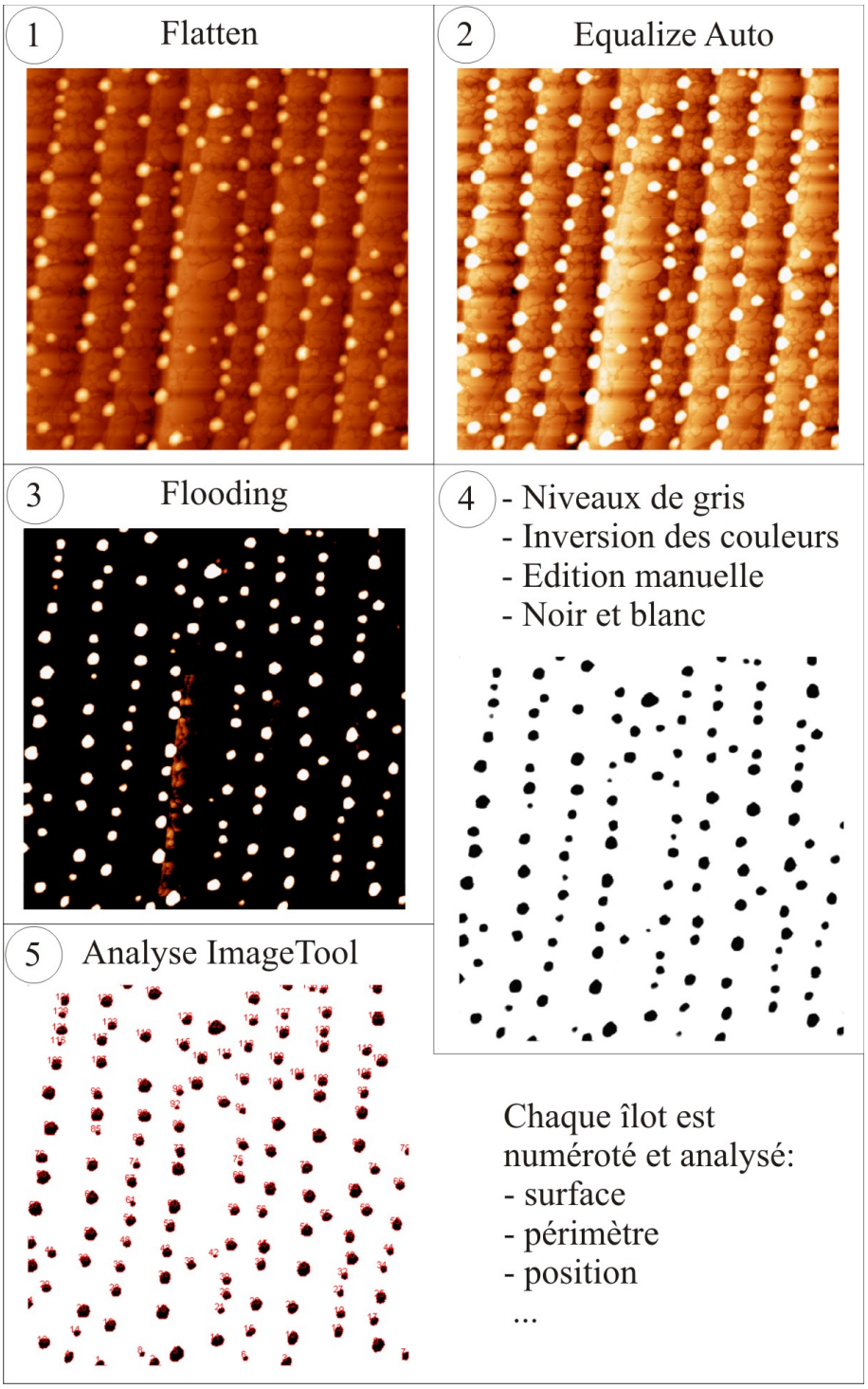


FIG. A.1 – Les différents traitements effectués afin d'analyser statistiquement les images STM

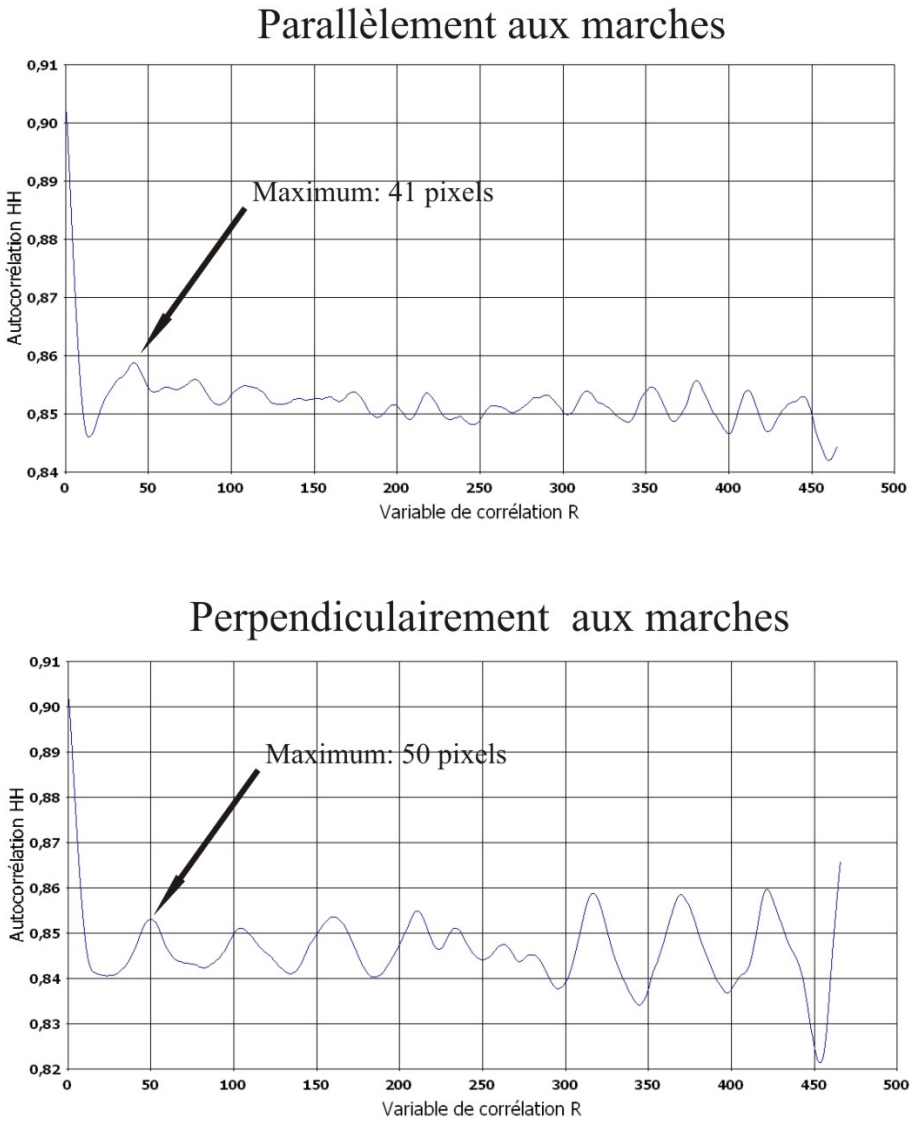


FIG. A.2 – Fonction d'auto-corrélation hauteur-hauteur suivant les 2 directions d'une image

Références bibliographiques

[1] Loi de Moore : http ://www.intel.com/cd/corporate/techtrends/emea/fra/209837.html.

[2] H. Ishikuro, T. Fujii, T. Saraya, G. Hashiguchi, T. Hiramoto et T. Ikoma : Coulomb blockade oscillations at room temperature in a Si quantum wire metal-oxide-semiconductor field-effect transistor fabricated by anisotropic etching on a silicon-on-insulator substrate. *Appl. Phys. Lett.*, 68:3585, 1996.

[3] S. Gardelis, C. G. Smith, C. H. W. Barnes, E. H. Linfield et D. A. Ritchie : Spin-valve effects in a semiconductor field-effect transistor : A spintronic device. *Phys. Rev. B*, 60:7764, 1999.

[4] C. Teichert, J. C. Bean et M. G. Lagally : Self-organized nanostructures in Si1-xGex films on Si(001). *Appl. Phys. A*, 67:675, 1998.

[5] V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer et S. Rousset : Two-dimensional long-range-ordered growth of uniform cobalt nanostructures on a Au(111) vicinal template . *Europhys. Lett.*, 58:730, 2002.

[6] J.-L. Li, J.-F. Jia, X.J. Liang, X. Liu, J.-Z. Wang, Q.-K. Xue, Z.-Q. Li, J.S. Tse, Z. Zhang et S.B. Zhang : Spontaneous Assembly of Perfectly Ordered Identical-Size Nanocluster Arrays . *Phys. Rev. Lett.*, 88:066101, 2002.

[7] K. Bromann, M. Giovannini, H. Brune et K. Kern : Self-organized growth of cluster arrays . *The European Physical Journal D*, 9:25, 1999.

[8] L. Zhong, A. Hojo, Y. Matsushita, Y. Aiba, K. Hayashi, R. Takeda, H. Shirai, H. Saito, J. Matsushita et J. Yoshikawa : Evidence of spontaneous formation of steps on silicon (100) . *Phys. Rev. B*, 54:2304, 1996.

[9] G. Binnig, H. Rohrer, CH Gerber et E. Weibel : 7 x 7 reconstruction on Si(111) resolved in real space. *Phys. Rev. Lett.*, 50:120, 1983.

[10] A. Martinez-Gil : *Nanostructuration de surfaces de silicium pour guider la croissance auto-organisée de nanostructures métalliques.* Thèse de doctorat, Université Paris Sud-XI Orsay, 2005.

[11] J.M. Blakely et C.C. Umbach : Topography and lattice strain development on patterned Si surfaces. *Micron*, 30:3, 1999.

[12] C. Detavernier, C. Lavoie, F. d'Heurle, M. H. Bender et R. L. Van Meirhaeghe : Low temperature formation of CoSi2 in the presence of Au. *J. Appl. Phys.*, 95 (10):5340, 2004.

[13] J. Corno, M. Galtier et D. Renard : In situ magnetoresistance experiment : First results on Au/Co/Au sandwiches. *J. Magn. Magn. Mater.*, 174:L10, 1997.

[14] O. F. Jessensky, F. Müller et U. Gösele : Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Appl. Phys. Lett.*, 72:1173, 1998.

[15] D. Sander, W. Wulfhekel, M. Hanbücken, S. Nitsche, J.P. Palmari, F. Dulot, F.A. d'Avitaya et A. Leycuras : Preferential carbon etching by hydrogen inside hexagonal voids of 6H-SiC(0001). *Appl. Phys. Lett.*, 81:3570, 2002.

[16] C. Teichert : Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy . *Physics Reports*, 365:335, 2002.

[17] N. Motta, P. D. Szkutnik, M. Tomellini, A. Sgarlata, M. Fanfoni, Patella F. et A. Balzarotti : Role of patterning in islands nucleation on semiconductor surfaces . *Comptes Rendus Physique*, 7:1046, 2006.

[18] L. Vitali, M. G. Ramsey et F. P. Netzer : Nanodot Formation on the Si(111)-7x7 Surface by Adatom Trapping . *Phys. Rev. Lett.*, 83:316, 1999.

[19] M. Yoon, X. F. Lin, I. Chizhov, H. Mai et R. F. Willis : Self-assembled nanodot arrays on Si (111)-7x7 surfaces . *Phys. Rev. B*, 64:085321, 2001.

[20] L. P. Zhang, J. van Ek et U. Diebold : Spatial self-organization of a nanoscale structure on the Pt(111) surface. *Phys. Rev. B*, 59:5837, 1999.

[21] B. Voigtlânder, G. Meyer et N.M. Amer : Epitaxial growth of thin magnetic cobalt films on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 44:10354, 1991.

[22] A.W. Stephenson, C.J. Baddeley, M.S. Tikhov et R.M. Lambert : Nucleation and growth of catalytically active Pd islands on Au(111)- 22x$\sqrt{3}$ studied by scanning tunnelling microscopy. *Surf. Sci.*, 398:172, 1998.

[23] E.I. Altman et R.J. Colton : Growth of Rh on Au(111) : surface intermixing of immiscible metals . *Surf. Sci.*, 304:L400, 1994.

[24] O. Fruchard : Habilitation à diriger les recherches auprès de l'institut national polytechnique de grenoble, 2003.

[25] E. Dudzik, H.A. Dürr, S.S. Dhesi, G.v.d. Laan, D. Knabben et J.B. Goedkoop : Magnetic properties of self-assembled Co clusters on Au(111) below the ferromagnetic phase transition . *J. Phys. : Condens. Matter*, 11:8445, 1999.

[26] N. Weiss, T. Cren, M. Epple, S. Rusponi, G. Baudot, S. Rohart, A. Tejeda, V. Repain, S. Rousset, P. Ohresser, F. Scheurer, P. Bencok et H. Brune : Uniform Magnetic Properties for an Ultrahigh-Density Lattice of Noninteracting Co Nanostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 95:157204, 2005.

[27] H. Sirringhaus, E. Y. Lee et H. von Känel : Hot Carrier Scattering at Interfacial Dislocations Observed by Ballistic-Electron-Emission Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 73:577, 1994.

[28] M. Horn-von Hoegen, T. Schmidt, G. Meyer, D. Winau et K. H. Rieder : Lattice accommodation of low-index planes : Ag(111) on Si(001) . *Phys. Rev. B*, 52:10764, 1995.

[29] F. Leroy, G. Renaud, A. Letoublon, R. Lazzari, C. Mottet et J. Goniakowski : Self-Organized Growth of Nanoparticles on a Surface Patterned by a Buried Dislocation Network . *Phys. Rev. Lett.*, 95:185501, 2005.

[30] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann et K. Kern : Self-organized growth of nanostructure arrays on strain-relief patterns. *Science*, 394:451, 1998.

[31] F. Leroy, J. Eymery, P. Gentile et F. Fournel : Controlled surface nanopatterning with buried dislocation arrays . *Surf. Sci.*, 545:211, 2003.

[32] A. Pascale, P. Gentile, J. Eymery, J. Mezière, T.U. Bavard, A. Schülli et F. Fournel : Ge quantum dots growth on nanopatterned Si(001) surface : Morphology and stress relaxation study . *Surf. Sci.*, 600:3187, 2006.

[33] J. L. McChesney, A. Kirakosian, R. Bennewitz, J. N. Crain, J.-L. Lin et F. J. Himpsel : Gd disilicide nanowires attached to Si(111) steps . *Nanotechnology*, 13:545, 2002.

[34] K. Brunner, J. Zhu, C. Miesner, G. Abstreiter, O. Kienzle et F. Ernst : Self-organized periodic arrays of SiGe wires and Ge islands on vicinal Si substrates . *Physica E*, 7:881, 2000.

[35] F. J. Himpsel, J. L. McChesney, J. N. Crain, A. Kirakosian, V. Pérez-Dieste, N. L. Abbott, Y. Y. Luk, P.F. Nealey et D.Y. Petrovykh : Stepped Silicon Surfaces as Templates for One-Dimensional Nanostructures . *J. Phys. Chem. B*, 108:14484, 2004.

[36] H. Hibino et Y. Watanabe : Arrangement of Au-Si alloy islands at atomic steps . *Surf. Sci. Lett.*, 588:233, 2005.

[37] J. Lindner, P. Poulopoulos, M. Farle et K. Baberschke : Structure and magnetism of self-organized Ni nanostructures on Cu(001) . *J. Magn. Magn. Mater.*, 218:10, 2000.

[38] P. Allongue et F. Maroun : Self-ordered electrochemical growth on single-crystal electrode surfaces . *J. Phys. : Condens. Matter*, 18:S97, 2006.

[39] D. Lee et J. Blakely : Formation and stability of large step-free areas on Si(001) and Si(111). *Surf. Sci.*, 445:32, 2000.

[40] P.D. Szkutnik, D. Sander, F. Dulot, A. Kraus, C. Jeckstiess, F.A. d'Avitaya, H. Neddermeyer et M. Hanbücken : Scanning tunneling microscopy study of the stability of nanostructures on Si(111) at elevated temperature . *Surf. Sci.*, 507:615, 2002.

[41] A. Kraus, H. Neddermeyer, W. Wulfhekel, D. Sander, T. Maroutian, F. Dulot, A. Martinez-Gil et M. Hanbücken : Comparison of structural re-organisations observed on pre-patterned vicinal Si(1 1 1) and Si(1 0 0) surfaces during heat treatment . *Appl. of Surf. Sci*, 234:307, 2004.

[42] Y. Homma, H. Hibino, Y. Kunii et T. Ogino : Transformation of surface structures on vicinal Si(111) during heating . *Surf. Sci.*, 445:3273, 2000.

[43] Y. Homma, P. Finnie, T. Ogino, H. Noda et T. Urisu : Aligned island formation using step-band networks on Si(111) . *J. Appl. Phys.*, 86:3083, 1999.

[44] Y. Homma, P. Finnie et T. Ogino : Aligned island formation using an array of step bands and holes on Si(111) . *Appl. Phys. Lett.*, 74:815, 1999.

[45] A. Karmous, A. Cuenat, A. A. Ronda, I. Berbezier, S. Atha et R. Hull : Ge dot organization on Si substrates patterned by focused ion beam. *Phys. Rev. B*, 85:6401, 2004.

[46] T. Leïchlé, M.M. Silvan, P. Belaubre, A. Valsesia, G. Ceccone, F. Rossi, D. Saya, J.B. Pourciel, L. Nicu et C. Bergaud : Nanostructuring surfaces with conjugated silica colloids deposited using silicon-based microcantilevers . *Nanotechnology*, 16:525, 2005.

[47] E. Bauer : Phaenomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflaechen. *Z. Kristallogr.*, 110:372, 1958.

[48] E. Bauer : Epitaxy of metals on metals. *Appl. of Surf. Sci*, 11:479, 1982.

[49] J.A. Venables, G.D.T. Spiller et M. Hanbücken : Nucleation and growth of thin films. *Rep. Prog. Phys.*, 47:399, 1984.

[50] F.C. Frank et J.H. van der Merwe : One dimensional dislocations. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 198:205, 1949.

[51] M. Volmer et A. Weber : Nucleation and growth of thin films. *Z. Phys. Chem.*, 119:227, 1926.

[52] Stranski J.N. et Krastanov L. : Theory of orientation separation of ionic crystals. *Ber. Akad. Wiss. Wien*, 146:797, 1938.

[53] W. Swiech, E. Bauer et M. Mundschau : A low-energy electron microscopy study of the system Si(111)-Au. *Surf. Sci.*, 253:283, 1991.

[54] A. Brune : Microscopiv view of epitaxial metal growth : nucleation and aggregation. *Surf. Sci. Rep.*, 31:121, 1998.

[55] J.A. Venables : Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics. *Phil. Mag.*, 17:697, 1973.

[56] R.A. Vincent : Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 321:53, 1971.

[57] A. Pimpinelli, J. Villain et D.E. Wolf : Surface diffusion and island density. *Phys. Rev. Lett.*, 69:985, 1992.

[58] M. Bott, M. Hohage, M. Morgenstern, T. Michely et G. Comsa : New Approach for Determination of Diffusion Parameters of Adatoms. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1304, 1996.

[59] G. Haas, A. Menck, H. Brune, J.V. Barth, J.A. Venables et K. Kern : Nucleation and growth of supported clusters at defect sites : Pd/MgO. *Phys. Rev. B*, 61:11105, 2000.

[60] A.J. Donohoe et J.L. Robins : Mobility and coalescence of nuclei in metal vapour deposition on alkali halide substrates. *J. Cry. Growth*, 33:363, 1972.

[61] W. Ostwald : Surface diffusion and island density. *Z. Phys. Chem.*, 34:495, 1900.

[62] Michely T. et Krug J. : *Islands, Mounds and Atoms.* Springer, 2004.

[63] U. Herr : Metastable phases in interface controlled materials. *Contemp. Phys.*, 41:93, 2000.

[64] U. Herr : Phase Stability in Nanostructures. *Adv. Eng. Mater.*, 3:889, 2001.

[65] S. Ould-Mahfoud : *Anisotropie magnétique d'interface : étude experimentale sur des couches ultra-minces M/Co/Au(111) (M=Ag, Au, Cu, Pd, Pt).* Thèse de doctorat, Orsay, 1994.

[66] W. Cheikh-Rouhou : *Couches magnétiques épitaxiées sur surfaces vicinales de silicium : magnéto-optique linéaire et non linéaire.* Thèse de doctorat, Orsay, 2002.

[67] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Weibel : Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.*, 40:178, 1982.

[68] C. Cohen-Tanoudji, B. Diu et F. Laloë : *Mécanique Quantique.* Herrmann, 1977.

[69] J. Tersoff et D. R. Hamann : Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 50:1998, 1983.

[70] J. Tersoff et D. R. Hamann : Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 31:805, 1985.

[71] OMICRON : The UHV AFM/STM user's guide, Version 1.4, Dec. 1998.

[72] K.C. Pandey : New π-bonded chain model for Si(111)-(2x1) surface. *Phys. Rev. B*, 42:915, 1992.

[73] Y. Mera, T. Hashizume, K. Maeda et T. Sakurai : Fi-STM investigation of the Si(111) 2x1 cleaved surface. *Phys. Rev. B*, 31:805, 1985.

[74] Y. Sakamoto et J. Kanamori : Lattice gas model of Si(111). *J. Phys. Soc. Jpn.*, 62:563, 1993.

[75] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi et M. Takahashi : Structure analysis of Si(111)-7x7 reconstructed surface by transmission electron diffraction. *Surf. Sci.*, 164:367, 1985.

[76] T. Yamaguchi : Restricted role of experiments in real space determination of the Si(111)7x7 reconstructed stucture. *Phys. Rev. B*, 32:2356, 1985.

[77] T. Ogino, H. Hibino et Y. Homma : Kinetics and thermodynamics of surface steps on semiconductor. *Critical Review in Solid State and Materials Sciences*, 24:227, 1999.

[78] K. Yagi, H. Minoda et M. Degawa : Step bunching, step wandering and facetting : self-organization at Si surfaces. *Surf. Sci. Rep.*, 43:45, 2001.

[79] H. Minoda : Direct current heating effect on Si(111) vicinal surfaces. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15:S3255, 2003.

[80] F.K. Men, F. Liu, P.J. Wang, C.H. Chen, D.L. Cheng, J.L. Lin et F.J. Himpsel : Self-organized nanoscale pattern formation on vicinal Si(111) surfaces via a two-stage faceting transition. *Phys. Rev. Lett.*, 88:096105, 2002.

[81] E.D. Williams, R.J. Phaneuf, J. Wei, N.C. Bartelt et T.L. Einstein : Erratum to thermodynamics and statistical mechanics of the faceting of stepped Si(111). *Surf. Sci.*, 310:451, 1994.

[82] J.L. Goldberg, X.S. Wang, J. Wei, N.C. Bartelt et E.D. Williams : Quantization of terrace widths on vicinal Si(111). *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9:1868, 1991.

[83] H. Neddermeyer : Scanning tunnelling microscopy of semi-conductor surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 88:096105, 2002.

[84] R. J. Phaneuf, N. C. Bartelt, E.D. Williams, W Swiech et E. Bauer : Temperature dependence of vicinal Si(111) surfaces. *Phys. Rev. B*, 67:1984, 1988.

[85] R.J. Phaneuf, N.C. Bartelt, E.D. Williams, W Swiech et E. Bauer : Low-energy electron-microscopy investigations of orientational phase separation on vicinal Si(111) surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 67:2986, 1991.

[86] R. Plass et L.D. Marks : Submonolayer Au on Si(111) phase diagram. *Surf. Sci.*, 380:497, 1997.

[87] D. Grozea, E. Bengu et L.D. Marks : Surface phase diagram for the Ag-Ge(111) and Au-Si(111) systems. *Surf. Sci.*, 461:23, 2000.

[88] J. Nogami, A.A. Baski et C.F. Quate : $\sqrt{3}$ x $\sqrt{3} \rightarrow$ 6x6 phase transition on the Au/Si(111) surface. *Phys. Rev. Lett.*, 65:1611, 1990.

[89] T. Nagao, S. Hasegawa, K. Ksuchie, S. Ino, C. Voges, G. Klos, H. Pfnür et M. Henzler : Structural phase transitions of Si(111)-($\sqrt{3}$ x $\sqrt{3}$)R30°-Au : Phase transitions in domain-wall configurations . *Surf. Sci.*, 461:23, 2000.

[90] A. Shibata, Y. Kimura et K. Takayanagi : Si(111)$\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$-Au growing on a 7x7 surface. *Surf. Sci. Lett.*, 273:L430, 1992.

[91] S. Hasegawa, S. Hosaka et S. Hosoki : In situ observation of gold adsorption onto Si(111)7x7 surface by scanning tunneling microscopy . *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 31:L1492, 1992.

[92] M. Hanbücken, M. Futamoto et J.A. Venables : Nucleation, growth and the intermediate layer in Ag/Si(100) and Ag(Si(111). *Surf. Sci.*, 147:433, 1984.

[93] J.L. Lin, D.Y. Petrovykh, J. Viernow, F.K. Men, D.J. Seo et F.J. Himpsel : Formation of regular step arrays on Si(111). *J. Appl. Phys.*, 84:255, 1998.

[94] J. Viernow, J.L. Lin, D.Y. Petrovykh, F.M. Leibsle, F.K. Men et F.J. Himpsel : Regular step arrays on silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 72:948, 1998.

[95] P. A. Mulheran et J. A. Blackman : Capture zones and scaling in homogeneous thin-film growth . *Phys. Rev. B*, 53:10 261, 1996.

[96] E. Moyen : *Conception et élaboration de substrats semiconducteurs nanostructurés : nouvelles applications en nanosciences.* Thèse de doctorat, Marseille, 2007.

[97] D. Chatain et W.C. Carter : Epitaxy of Pb crystals on Cu. *J. Mat. Sci.*, 412:7769, 2006.

[98] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) : Card number 04-0784.

[99] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) : Card number 27-1402.

[100] H. Okamoto et T.B. Massalski : The Au-Si (gold-dilicon) system . *Bull Alloy Phase Diagram*, 4:190, 1983.

[101] O. Bisi, C. Calandra, L. Braicovich, I. Abbati, G. Rossi, I. Lindau et Spicer W.E. : Electronic properties of metal rich Au-Si compounds and interfaces . *J. Phys. : Solid State Phys.*, 15:4707, 1982.

[102] G.A. Andersen, J.L. Bestal, A.A. Johnson et P. Port : Eutectic decomposition in the gold silicon system . *Mater. Sci. Eng.*, 7:83, 1971.

[103] G. Marcal, P. Mangin et Janot C. : . *Phil. Mag.*, 42:81, 1980.

[104] M. von Allmen, M. Mäenpää et B.Y. Tsaur : Phase transformation in laser-irradiated Au-Si thin films . *Appl. Phys. Lett.*, 36:205, 1980.

[105] J.S. Wu, Y.F. Chen, S. Dhara, C.T. Wu, K.H. Chen et L.C. Chen : Interface energy of Au_7Si grown in the interfacial layer of truncated hexagonal dipyramidal Au nanoislands on polycristalline-silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 82:4468, 2003.

[106] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) : Card number 26-0726.

[107] B.Y. Tsaur et J.W. Mayer : Metastable Au-Si alloy formation induced by ion-beam interface mixing . *Phil. Mag.*, 43:345, 1981.

[108] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) : Card number 26-0725.

[109] C. Suryanarayana et T.R. Anantharaman : On the crystal structure of a nonequilibrium phase in the gold-silicon system . *Mater. Sci. Eng.*, 13:73, 1974.

[110] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) : Card number 26-0724.

[111] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) : Card number 26-0723.

[112] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) : Card number 24-0463.

[113] G.A. Andersen, J.L. Bestal, A.A. Johnson et P. Port : Eutectic decomposition in the gold-silicon system . *Mater. Sci. Eng.*, 7:83, 1971.

[114] Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) : Card number 39-0735.

[115] F.H. Baumann et W. Schröter : Precipitation of gold into metastable gold silicide in silicon . *Phys. Rev. Lett.*, 43:6510, 1991.

[116] L. Calliari, M. Sancrotti et S. Braicovich : Agglomeration at Si/Au interfaces : a study with spatially resolved Auger line-shape spectroscopy . *Phys. Rev. B*, 30:4885, 1984.

[117] J.J. Yeh, J. Hwang, K. Bertness, D.J. Friedman, R. Cao et I. Lindau : Growth of the room tempertaure Au/Si(111)-7x7 . *Phys. Rev. Lett.*, 70:3768, 1993.

[118] B. Ressel, K.C. Prince, S. Heun et Y. Homma : Wetting of Si surfaces by Au-Si liquid alloys . *J. Appl. Phys.*, 93:3886, 2003.

[119] Y. Wakayama et S.I. Tanaka : Kinetics of surface droplets epitaxy and its application to fabrication of mushroom-shaped metil-Si heterostructure on nanometer scale . *Surf. Sci.*, 420:190, 1999.

[120] A. Fleurence : *Elaboration de nanoplots magnétiques par réaction sélective du cobalt avec le silicium.* Thèse de doctorat, Université Paris Sud-XI Orsay, En cours de rédaction.

[121] P. Luches, A. Rota, S. Valeri, I.I. Pronin, D.A. Valdaitsev, N.S. Faradzhev et M.V. Gomoyunova : The Co/Si(111) interface formation : a temperature dependent reaction. *Surf. Sci.*, 511:303, 2002.

[122] C. Pirri, J. C. Peruchetti et G. Gewinner : Cobalt disilicide epitaxial growth on the silicon (111) surface. *Phys. Rev. B*, 29 (6):3391, 1984.

[123] F. Boscherini, J.J Joyce, M.W. Ruckman et J.H. Viewer : High resolution of photemission study of Co/Si(111) interface formation. *Phys. Rev. B*, 35:4216, 1987.

[124] C.-A. Chang et J.-S. Song : Selectively enhanced silicide formation by a gold interlater : probing the dominant diffusing species and reaction mechanisms during thin film reaction. *Appl. Phys. Lett.*, 51:572, 1987.

[125] G. Agnus, T. Arnal, B. Blein, A. Fleurence, F. Gaucher, A. Martinez-Gil, A. Rota, B. Bartenlian, P. Beauvillain, M. Bibes, P. Gogol, A.M. Haghiri-Gosnet, Ph. Lecoeur, A. Lesuffleur, T. Maroutian, B. Vilquin et R. Mégy : Top-down and bottom-up approaches for novel magnetic and plasmonic nanostructures. *Recent Res. Devel. Applied Phys.*, 9:71, 2006.

[126] H.J. Fan et M. Werner, P.and Zacharias : Semiconductor Nanowires : From Self-Organization to Patterned Growth. *Small*, 2:700, 2006.

[127] L.D. Hicks et M. S. Dresselhaus : Thermoelectric figure of merit of a onedimensional conductor . *Phys. Rev. B*, 47:16631, 1993.

[128] F.J. Disalvo : Thermoelectric cooling and power generation . *Science*, 285:703, 1999.

[129] R.S. Wagner : *Whisker Technology.* Wiley, 1970.

[130] L. Schubert, P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, F. M. Kolb, L. Long, Gösele U. et T.Y. Tan : Silicon nanowhiskers grown on <111> Si substrates by molecular-beam epitaxy . *Appl. Phys. Lett.*, 84:4968, 2004.

[131] T. Mårtensson, C.P.T. Svensson, B.A. Wacaser, M.W. Larsson, W. Seifert, D. Deppert, A. Gustafsson, L. R. Wallenberg et L. Samuelson : Epitaxial III-V Nanowires on Silicon . *NANO LETTERS*, 4:1987, 2004.

[132] J. Albuschies, M. Baus, O. Winkler, B. Hadam, B. Spangenberg et H. Kurz : High-density silicon nanowire growth from self-assembled Au nanoparticles . *Microelectron. Eng.*, 83:1530, 2006.

[133] Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C.J. Barrelet, D.C. Bell et C.M. Lieber : Vapor-liquid-solid growth of germanium nanostructures on silicon . *J. Appl. Phys.*, 96:7556, 2004.

[134] V. Schmidt, S. Senz et U. Gösele : Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires . *NANO LETTERS*, 5:931, 2005.

[135] Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C.J. Barrelet, D.C. Bell et C.M. Lieber : Controlled Growth and Structures of Molecular-Scale Silicon Nanowires . *NANO LETTERS*, 4:433, 2004.

[136] J.S. Kulkarni, O. Kazakova et J.D. Holmes : Dilute magnetic semiconductor nanowires . *Appl. Phys. A*, 85:277, 2006.

[137] S.Y. Chou, P.R. Krauss et P.J. Renstron : Imprint of sub-25nm vias and trenches in polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 67:3114, 1995.

[138] Logiciel CASINO, monte CArlo SImulation of electroN trajectory in SOlids : http ://www.gel.usherbrooke.ca/casino/.

[139] J. O. Choi, J. A. Moore, J. C. Corelli, J. P. Silverman et H. Bakhru : Degradation of poly(methylmethacrylate) by deep ultraviolet, x-ray, electron beam, and proton beam irradiations. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 6:2286, 1988.

[140] H. Hiraoka : Radiation Chemistry of Poly(methacrylates). *IBM J. Res. Dev.*, 21:121, 1977.

[141] A.N. Broers : Resolution limits for electron-beam lithography. *IBM J. Res. Dev.*, 32:502, 1988.

[142] PMMA vendu par la société Microchem : http ://www.microchem.com/products/pmma.htm.

[143] G. H. Bernstein et D. A. Hill : On the attainment of optimum developer parameters for PMMA resist. *Superlatt. Microstruc.*, 11:237, 1992.

[144] W. Chen et H. Ahmed : Fabrication of 5-7 nm wide etched lines in silicon using 100 keV electron-beam lithography and polymethylmethacrylate resist. *Appl. Phys. Lett.*, 62:1499, 1993.

[145] W. Chen et H. Ahmed : Fabrication of <5 nm width lines in poly(methylmethacrylate) resist using a water :isopropyl alcohol developer and ultrasonically-assisted development. *Appl. Phys. Lett.*, 78:2760, 2001.

[146] P. Grandchamp et J.P. Gilles : *Techniques de fabrication des microsystèmes 1*. Lavoisier, 2004.

[147] H. Jansen, H. Gardeniers, M. Elwenspoek M. de Boer et J. Fluitman : Oxygen plasma etching for resist stripping and multilayer lithography. *J. Micromech. Microeng*, 6:14, 1989.

[148] T. Arnal, R. Soulimane, A. Aassime, M. Bibes, Ph. Lecoeur, A.M. Haghiri-Gosnet, B. Mercey, A.V. Khvalkovskii, A.K. Zvezdin et K.A. Zvezdin : Magnetic nanowires patterned in the $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ half-metal. *Microelectron. Eng.*, 78:201, 2005.

[149] H. Namatsu, T. Yamaguschi, M. Nagase, K. Yamazaki et K. Kurihara : Nanopatterning of a HydrogenSilsesquioxane Resistwith Reduced Linewidth Fluctuations . *Microelectron. Eng.*, 41-42:331, 1998.

[150] H. Namatsu, Y. Takahashi, K. Yamazaki, T. Yamaguschi, M. Nagase et K. Kurihara : Three-dimensional siloxane resist for the formation of nanopatterns with minimum linewidth fluctuations . *J. Vac. Sci. Technol. B*, 16:69, 1998.

[151] P. Jedrasik et M. Hanson : Application of floatable oxide (FOx-12) for nanometer magnetic particle fabrication . *Microelectron. Eng.*, 61-62:811, 2002.

[152] Falco C.M.J.M. van Delft : Delay-time and aging effects on contrast and sensitivity of hydrogen silsesquioxane. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 20:2932, 2002.

[153] O. Auciello : Ion interaction with solids : Surface texturing, some bulk effects, and their possible applications . *J. Vac. Sci. Technol.*, 19:841, 1981.

[154] J.L. Bolland : Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials. I. The Thermal Oxidation of Ethyl Linoleate . *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 186:218, 1946.

[155] M.A. Hartney, D.W. Hess et D.S. Soane : Oxygen plasma etching for resist stripping and multilayer lithography. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 7:1, 1989.

[156] A.T. Bell : *Techniques and Applications of plasma chemistry.* Wiley-Interscience, 1974.

[157] Société Silvaco Logiciel ATLAS : http ://www.silvaco.com/.

[158] P.B. Zantyea, A. Kumara et A.K. Sikderb : Chemical mechanical planarization for microelectronics applications. *Materials Science and Engineering*, R 45:89, 2004.

[159] C.-C. Yang et W.-C. Chen : The structures and properties of hydrogen silsesquioxane (HSQ) films produced by thermal curing . *J. Mater. Chem.*, 12:1138, 2002.

[160] F. Owman, C. Hallin, P. Martensson et E. Janzén : Removal of polishing induced damage from 6h-SiC(0001) substrates by hydrogen etching. *J. Cry. Growth*, 167:391, 1996.

[161] D. Sander, W. Wulfhekel, M. Hanbücken, S. Nitsche, J.P. Palmari, F. Dulot, F.A. d'Avitaya et A. Leycuras : Preferential carbon etching by hydrogen inside hexagonal voids of 6H-SiC(0001). *Appl. Phys. Lett.*, 81:3570, 2002.

[162] W. Wulfhekel, D. Sander, S. Nitsche, A. Leycuras et M. Hanbücken : Highly regular nanometer-sized hexagonal pipes in 6H-SiC(0001). *Appl. Phys. A*, 79:411, 2004.

[163] S. Tanaka, K. Rajanna, T. Abe et M. Esashi : Deep reactive ion etching of silicon carbide. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19:2173, 2001.

[164] H. Asoh, K. Nishio, T. Tamamura et H. Masuda : Conditions for Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Using Pretextured Al. *J. Electrochem. Soc.*, 148:B152, 2001.

[165] W. Lee, R. Ji, C.A. Ross, U. Gösele et K. Nielsch : Wafer-scale Ni imprint stamps for porous alumina membranes based on interférence lithography. *Small*, 2:978, 2006.

[166] S. Tanaka, K. Rajanna, T. Abe et M. Esashi : Deep reactive ion etching of silicon carbide. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19:2173, 2001.

[167] P.H. Yih et A.J. Steckl : A Review of SiC Reactive Ion Etching in Fluorinated Plasmas. *Phys. Stat. Sol. B*, 202:605, 1997.

[168] P.H. Yih et A.J. Steckl : Residue-free reactive ion etching of silicon carbide in fluorinated plasmas. *J. Electrochem. Soc.*, 142:312, 1996.

[169] A. Ysercpi, E. Gogolides, C. Cardinaudp, L. Rolland et G. Turban : Highly Anisotropic Silicon and Polysilicon Room-Temperature Etching using Fluorinebased High Density Plasmas . *Microelectron. Eng.*, 41:411, 1998.

[170] D.W. Kima, H.Y. Leea, B.J. Parka, H.S. Kima, Y.J. Sungb, S.H. Chaeb, Y.W. Koc et G.Y. Yeoma : High rate etching of 6H SiC in SF6 based magnetically-enhanced inductively coupled plasmas. *Thin Solid Films*, 447: 100, 2004.

[171] H.Y. Lee, D.W. Kim, Y.J. Sung et G.Y. Yeom : Characteristics of Silicon Carbide Etching Using Magnetized Inductively Coupled Plasma. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 44:1445, 2005.

[172] A. Leycuras : Growth of CVD thin films and thick LPE 3C-SiC in a specially designed reactor. *Mater. Sci. Forum*, 241:338, 2000.

[173] J. Liang, H. Chik, A. Yin, U. Gösele et J. Xua : Two-dimensional lateral superlattices of nanostructures : Nonlithographic formation by anodic membrane template. *J. Appl. Phys.*, 91:2544, 2002.

[174] Y. Lei et W.K. Chim : Shape and Size Control of Regularly Arrayed Nanodots Fabricated Using Ultrathin Alumina Masks. *Chem. Mater.*, 17:580, 2005.

[175] S.K. Park, J.S. Noh, W.B. Chin et D.D. Sung : Fabrication of metal nanodot arrays using a porous alumina membrane as a template. *Current Applied Physics*, 7:180, 2007.

[176] E. Moyen, W. Wulfhekel, W. Lee, A. Leycuras, K. Nielsch, U. Gösele et M. Handbücken : Etching nanoholes in silicon carbide using catalytic platinum nanoparticles. *Appl. Phys. A*, 84:369, 2006.

[177] M. Halbwax : *Élaboration et caractérisation de couches de germanium épitaxié sur silicium pour la réalisation d'un détecteur en guide d'onde.* Thèse de doctorat, Université Paris Sud-XI Orsay, 2004.

[178] K. Miki, K. Sakamoto et T. Sakamoto : Surface preparation of Si substrates for epitaxial growth . *Surf. Sci.*, 406:312, 1998.

[179] H. Hayashi, K. Ohuchi, K. Miyano, A. anf Mizushima I. Hokazono et T. Ohiwa : Influence of Reactive Ion Etching Applied to Si Substrate on Epitaxial Si Growth and Its Removal . *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 39:4952, 2000.

[180] N. Yam : *Croissance épitaxiale et propriétés optiques d'îlots quantiques auto-assemblés Ge/Si(100)*. Thèse de doctorat, Orsay, 2001.

[181] V. Le Thanh, M. Eddrief, C. A. Sébenne, P. Dumas, A. Taleb-Ibrahimi, R. Gunther, Y. J. Chabal et J. Derrien : Low temperature formation of Si(111)7x7 surfaces from chemically prepared H/Si(111)-(1x1) surfaces . *Appl. Phys. Lett.*, 64:3308, 1994.

[182] V. Le Thanh, D. Bouchier et G. Hincelin : Low-temperature formation of Si(001) 2x1 surfaces from wet chemical cleaning in NH4F solution . *J. Appl. Phys.*, 87:3700, 2000.

[183] V. Atluri, N. Herbots, D. Dagel, S. Bhagvat et S. Whaley : Hydrogen passivation of Si(100) wafers as templates for low temperature (T $<$ 600°C) epitaxy . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 118:144, 1996.

[184] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks et K. Raghavachari : Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface . *Appl. Phys. Lett.*, 56:656, 1990.

[185] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, S. Morin, R. Boukherroub et D.D.M. Wayner : The preparation of flat H-Si(111) surfaces in 40% NH_4F revisited . *Electrochimica Acta*, 45:4591, 2000.

[186] Y. Nonogakia, Y. Gaob, H. Mekaruc, T. Miyamaed et T. Urisua : Nanostructure formation on Si (111) surface assisted by synchrotron radiation illumination Characterization by scanning tunneling microscopy . *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 119:241, 2001.

[187] M. Flores, V. Fuenzalida et P. Häberle : Thermal effects in the size distribution of SiC nanodots on Si(111) . *Phys. Stat. Sol. A*, 202:1959, 2005.

[188] S.M. Gray, M.K.J. Johansson et L.S.O. Johansson : Nanoscale roughening of Si(001) by oxide desorption in ultrahigh vacuum . *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14:1043, 1996.

[189] K. Kametani, K. Sudoh et H. Iwasaki : Growth of SiC nanodots on Si(111) by exposure to ferrocene and annealing studied by scanning tunneling microscopy . *Thin Solid Films*, 467:50, 2004.

[190] D. Jones et V. Palermo : Production of nanostructures of silicon on silicon by atomic self-organization observed by scanning tunneling microscopy . *Appl. Phys. Lett.*, 80:673, 2002.

[191] E. Neher et B. Sakmann : Single-channel currents recorded from membrane of denervated frog muscle fibres . *Nature*, 260:799, 1976.

[192] P. Mueller, D.O. Rudin, H.T. Tien et W.C. Wescott : Reconsitution of cell membrane structure in vitro and its transformation into an exitable system . *Nature*, 194:979, 1962.

[193] C. Huang : Studies on phosphotidylcholine vesicles. Formation and Physical characteristics . *Biochemistry*, 8:344, 1969.

[194] M. Caffrey : Membrane protein crystallization . *J. Struct. Biol*, 142:108, 2003.

[195] Y. Fujiyoshi : The structural study of membrane proteins by electron crystallography . *Adv. Biophys.*, 35:25, 1998.

[196] J. Frank : Single-particle imaging of macromolecules by cryo-electron microscopy. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, 31:303, 2002.

[197] G. Binnig, C.F. Quate et Ch. Gerber : Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930, 1986.

[198] D.J. Müller, D. Fotiadis, S. Scheuring, S.A. Müller et A. Engel : Electrostatically balanced subnanometer imaging of biological specimens by atomic force microscopy . *Biophys. J.*, 76:1101, 1999.

[199] F.A. Schabert, C. Henn et A. Engel : Native Escherichia coli OmpF porin surfaces probed by atomic force microscopy . *Science*, 268:92, 1995.

[200] D. Fotiadis et et al. : Atomic force microscopy : rhodopsin dimers in native disc membranes . *Nature*, 421:127, 2003.

[201] S. Scheuring et J.N. Sturgis : Chromatic adaptation of photosynthetic membranes . *Science*, 309:484, 2005.

[202] M. Chami et et al. : Organization of the outter layer of the cell envelope of *Corynebacterium glutamicum* : A combined freeze-etch electron microscopy and chemical study. *Biol. Cell*, 83:219, 1995.

[203] S. Scheuring et et al. : Charting and unzipping the surface-layer of *Corynebacterium glutamicum* with the atomic force microscope . *Mol. Microbiol.*, 44:675, 2002.

[204] U.B. Sleytr : Basic and applied S-layer Research : an overview . *FEMS Microbiol. Rev.*, 20:5, 1997.

[205] C. Danelon, J.P. Perez, C. Santschi, J Brugger et H. Vogel : Cell membranes suspended across nanoaperture arrays . *Langmuir*, 22:22, 2006.

[206] R.P. Gonçalves, J. Busselez, D. Lévy, J. Seguin et S. Scheuring : Membrane insertion of Rhodopseudomonas acidophila light harvesting complex 2 investigated by high resolution AFM . *J. Struct. Biol*, 149:79, 2005.

[207] S. Scheuring, D.J. Müller, P. Ringler, J. B. Heymman et A. Engel : Imaging streptavidin 2D crystals on biotinylated lipid monolayers at high resolution with the atomic force microscope . *J. Microsc.*, 193:28, 1999.

[208] R.P. Gonçalves, G. Agnus, P. Sens, C. Houssin, B. Bartenlian et S. Scheuring : Two-chamber AFM : probing membrane proteins separating two aqueous compartments . *Nature Methods*, 3:1007, 2006.

[209] G. Chang, R.H. Spencer, A.T. Lee, M.T. Barclay et D.C. Rees : Structure of the MscL homolog from Mycobacterium tuberculosis : a gated mechanosensitive ion channel . *Science*, 3:2220, 1998.

[210] M. Seigneuret et J.L. Rigaud : Use of fluorescent pH probe pyranine to detect heterogeneous directions of proton movement in bacteriorhodopsin reconsituted large liposomes . *FEBS Lett.*, 188:101, 1985.

[211] Logiciel d'interfacage Labview développé par National Instrument : http ://www.ni.com/labview/.

[212] Delta Electronica : Logiciel disponible en telechargement sur http ://www.nanotec.es/.

Résumé

L'objet de cette étude est l'auto-organisation de nanostructures métalliques de taille aussi petite que 10 nm et de bonne qualité de bord. Nous avons développé un procédé permettant d'élaborer un réseau de nanostructures, auto-organisées sur Si(111) selon un motif unidimensionnel de paquets de marches atomiques. La densité (entre 10^9 et 10^{11} îlots/cm^2) et la taille (entre 10 et 50 nm) des objets ainsi obtenus sont contrôlables. Plusieurs structures cristallines de ces îlots ont été observées, dont certaines sont des siliciures d'or, composés métastables stabilisés par la petite taille des objets. Nous avons utilisé ces îlots métalliques pour deux applications distinctes, l'élaboration d'un réseau de nanoplots magnétiques et la croissance de nanofils semi-conducteurs de Si et Ge. En parallèle, un procédé technologique original permettant la prise de contact électrique avec ces nanostructures a été développé.

Afin de contrôler la position des îlots selon un motif bidimensionnel (2D), nous avons développé un procédé de texturation par lithographie électronique, gravure ionique réactive puis recuit sous ultravide. Ce procédé entraîne la formation d'un réseau 2D de paquets de marches qui devrait permettre de contrôler la position des objets sur ces centres de nucléation. Les surfaces de silicium texturées à l'échelle de la dizaine de nm ont été mises à profit pour l'étude par AFM de protéines membranaires dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut Curie à Paris.

Par ailleurs, comme alternative au silicium, nous avons étudié la structuration du carbure de silicium (SiC) par gravure ionique réactive. La gravure utilise comme masque une membrane d'alumine avec un réseau périodique de pores. La surface prégravée de SiC est ensuite traitée par un recuit très haute température sous hydrogène.

Abstract

The scope of this study is the self-organization of metal nanostructures as small as 10 nm and with good edge quality. We developed a process that allow the elaboration of such nanostructures arrays, self-organized on Si(111) along a unidimensional step bunch network. The density (between 10^9 et 10^{11} islands/cm^2) and size (between 10 and 50 nm) of thus obtained objects are controllable. Several crystalline structures were observed, some are gold silicides, metastable compounds stabilized by the small size of the objects. We used these small metal islands for two distinct applications, the elaboration of a network of magnetic nanodots and the growth of semiconductor nanowires made of Si and Ge. In parallel, an original process that allow to electrically contact nanostructures was developed.

To be able to control the islands position according to a two-dimensional (2D) pattern, we developed a surface texturation process using electronic beam lithography, reactive ion etching followed by annealing under ultra-high vacuum. This process involves the formation of a 2D network of step bunches which would allow to control the exact position of the objects on these nucleation centers. Such textured silicon surfaces at the tenth nm scale were used for the AFM study of membrane proteins via a collaboration with the *Institut Curie* in Paris.

In addition, as an alternative to silicon, we studied the structuration of silicon carbide (SiC) by reactive ion etching. An alumina membrane with a periodic network of pores is used as masks for the etch step. The etched SiC surface is then treated by an annealing at very high temperature under hydrogen.