

*Exposé d'habilitation à diriger les recherches:*

## Organisation à longue distance d'objets nanométriques en surface

[joel.eymery@cea.fr](mailto:joel.eymery@cea.fr)

**CEA/DRFMC/SP2M**

*Document manuscrit:*

Obtention d'un ordre à longue distance en surface grâce aux contraintes.

Apport des collages moléculaires.

<http://membres.lycos.fr/jeymery/>

## **Éléments de contexte**

- Pourquoi nanostructurer à longue distance un dépôt ou une surface ?
- Les solutions actuelles

## **Présentation d'une méthode originale**

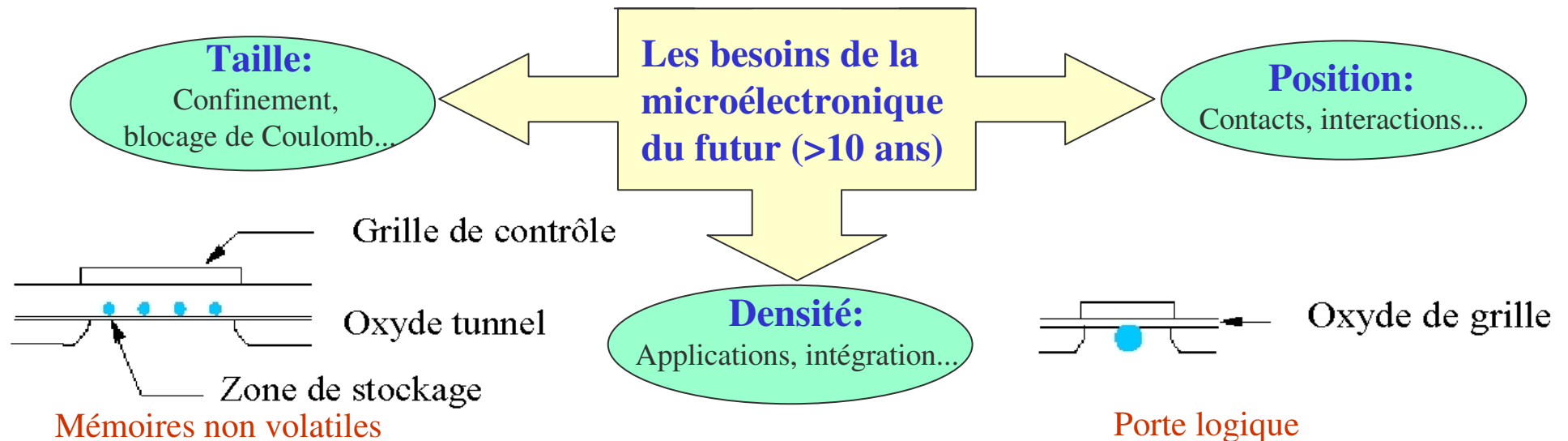
- Utilisation du collage moléculaire et de réseaux de dislocations enterrées
- Structuration de la contrainte de surface pour piloter l'auto-organisation.
- Structuration de la morphologie

## **Perspectives**

## *Maîtrise des tailles, des densités, et des positions*

*Besoin générique: microélect., élect. Moléculaire, biologie*

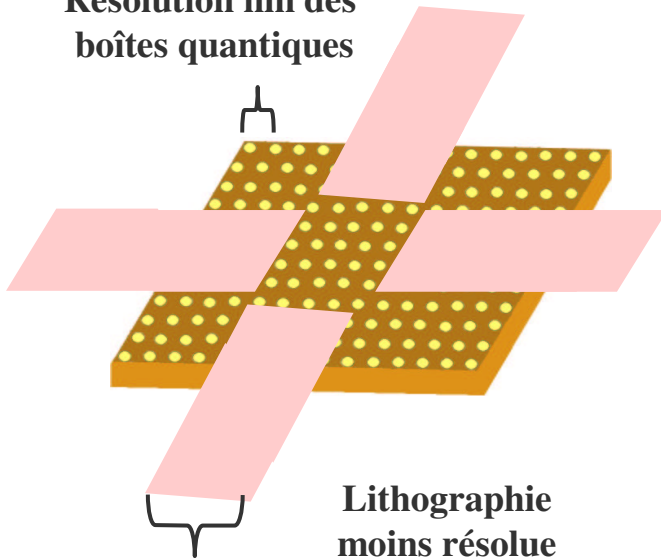
### Electronique Post-CMOS : Objets nanométriques



## Architectures complexes

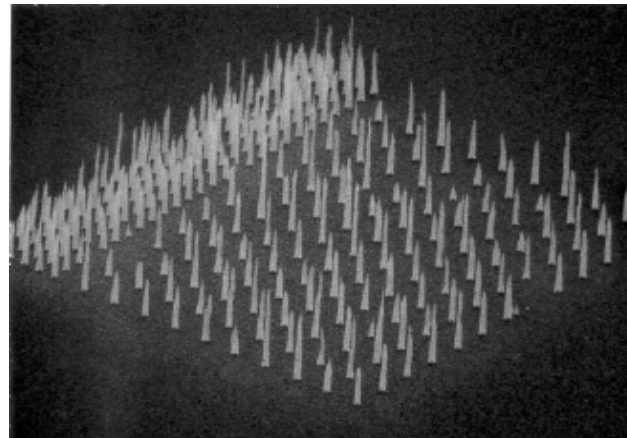
**Mémoires multivaluées à boîtes quantiques**  
Système SiGe(C)

Résolution nm des boîtes quantiques



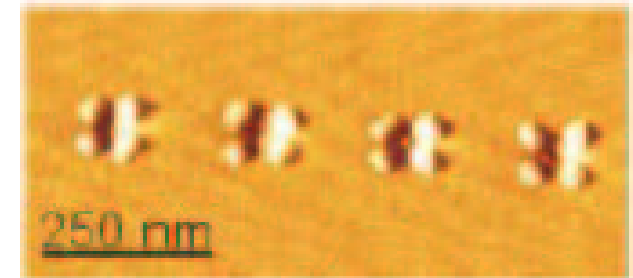
**Electronique multi-échelle**

**Peignes de nanotubes sur un réseau de Co**

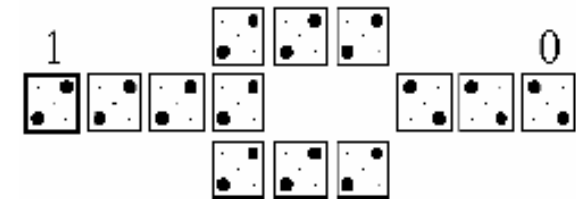


**Redondance**

**Automates cellulaires SiGe(C), molécules**



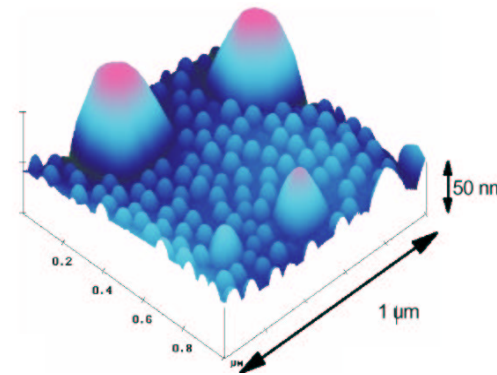
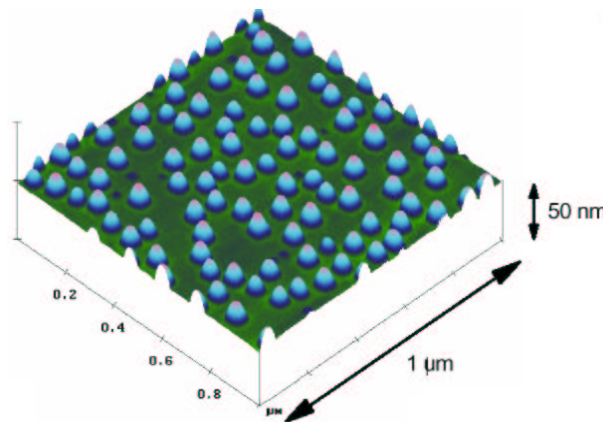
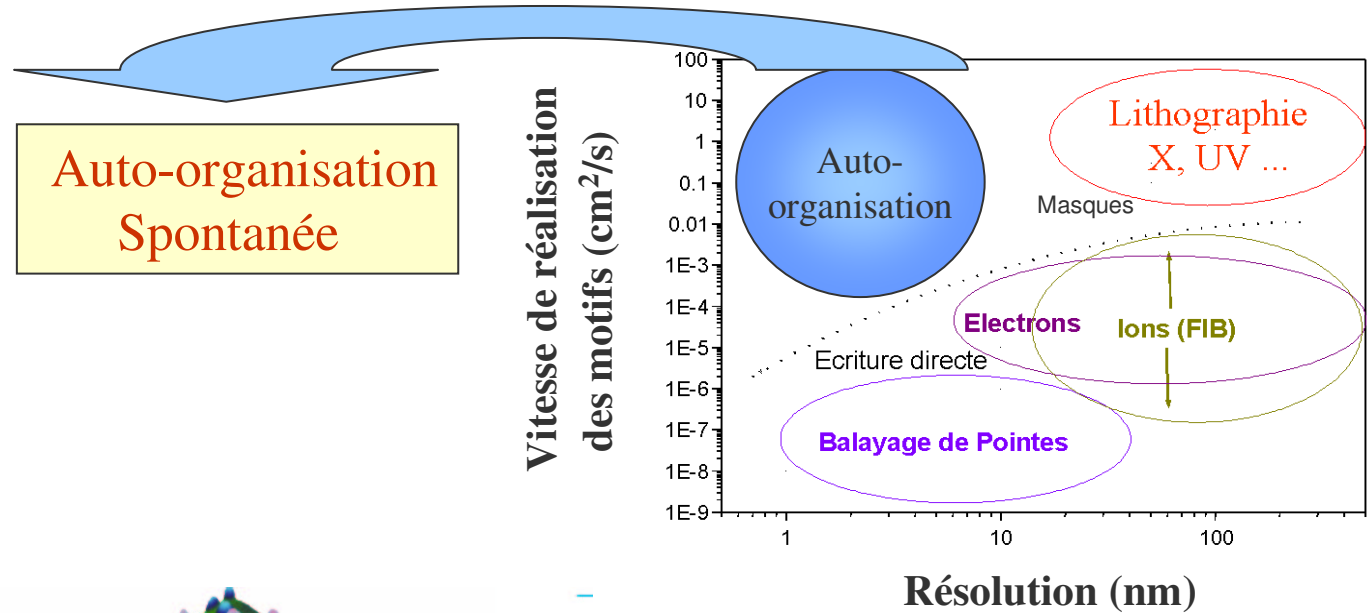
Borgström et al., U. Lund



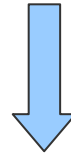
**Régularité**

## Minimisation de l'énergie libre du système

Compétition: tension de surface / énergie élastique



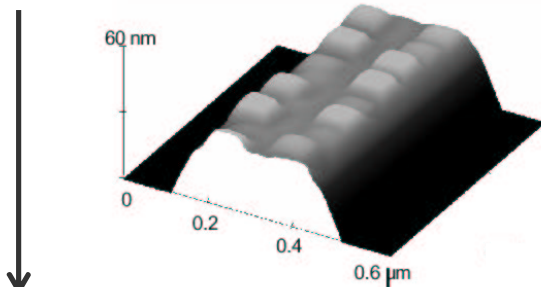
Auto-organisation Spontanée



Auto-organisation dirigée

- Croissance sur/dans motifs.

Top-Down



T. I. Kamins, R Stanley Williams and D. P. Basile,  
Nanotechnology 10 (1999) 117.

- Implantation d'ions.

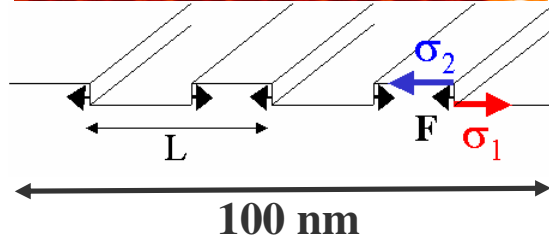
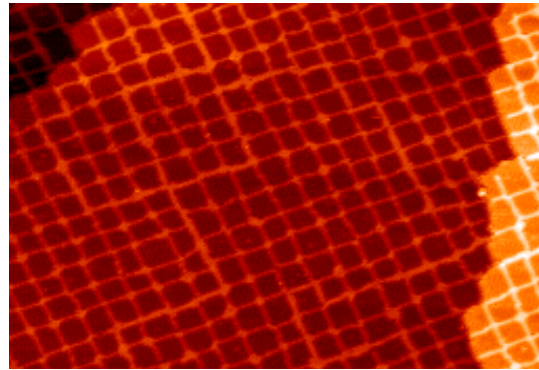
- Reconstructions.
- Surfaces désorientées.
- Réorganisation de surface par faisceaux d'ions.



Réseaux de dislocations

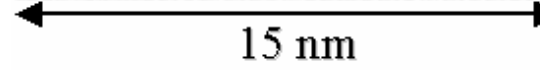
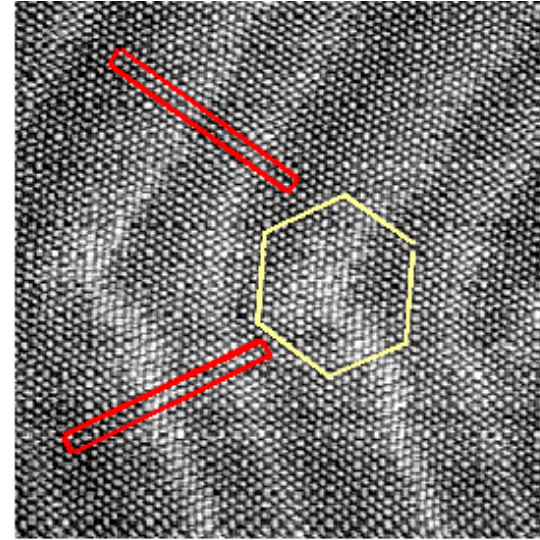
Cu (001)  
avec azote  
physisorbé

**Discontinuité  
des énergies  
de surface**

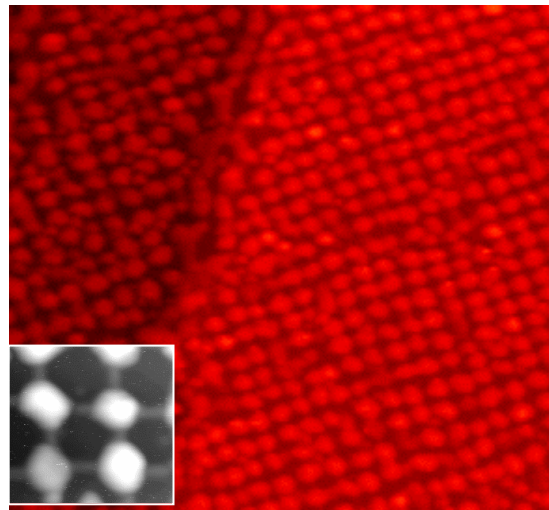


Au (111)  
Reconstruction  
 $22 \times \sqrt{3}$

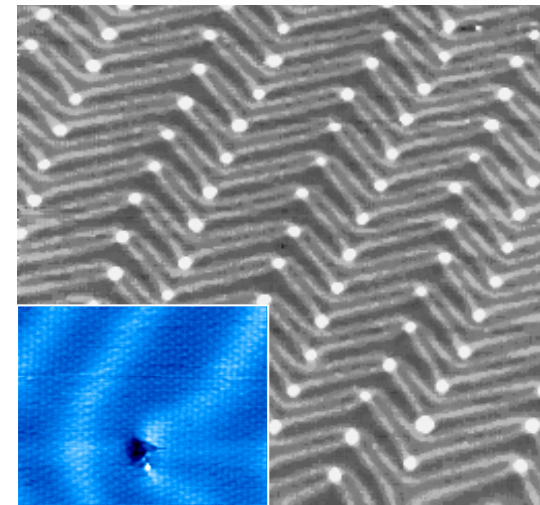
**Coudes:  
Fautes  
d'empilement**



Au/Cu (001)  
avec azote  
physisorbé

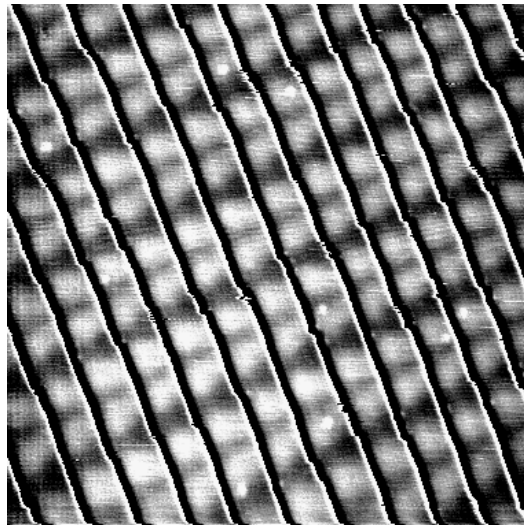


Co/Au(111)



S. Rousset, GPS Paris

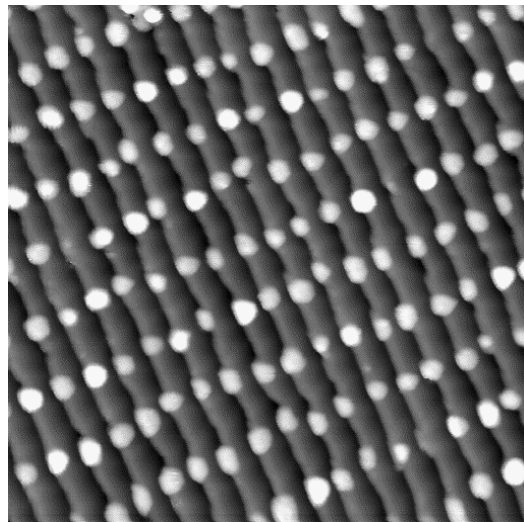
Au (788)  
**Marches et  
 Fautes  
 d'empilement**



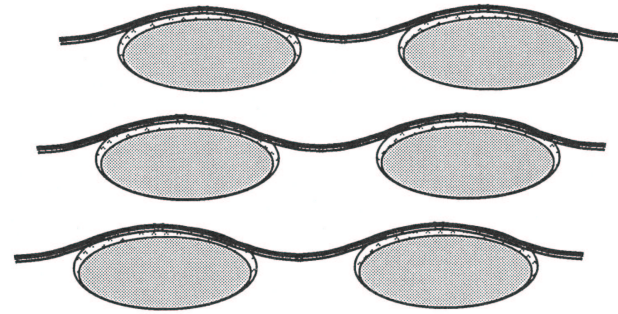
45 nm

S. Rousset,  
 GPS Paris

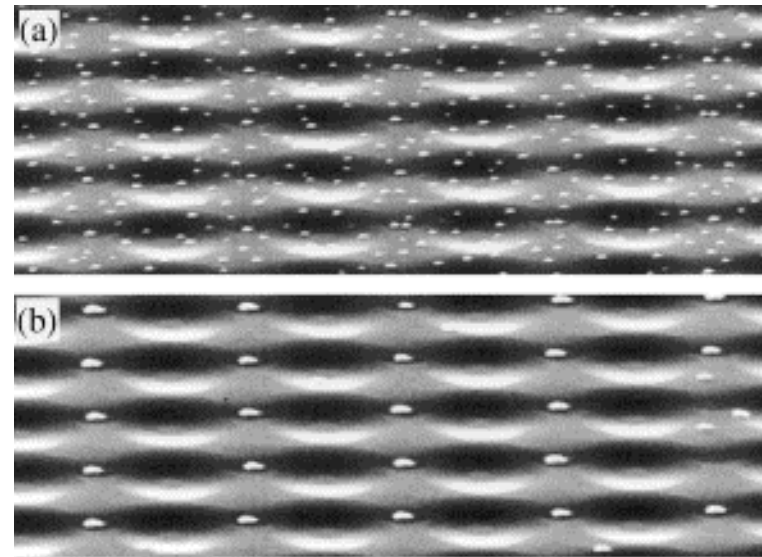
Co/Au(788)



60 nm



Si (001)  
 vicinal  
 gravé

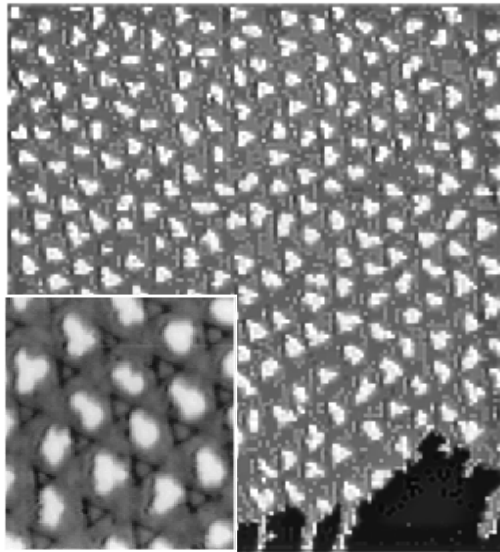


Au/Si(001)  
 vicinal  
 gravé

3 μm

Ogino et al., Surf. Sci. 514, 1 (2002)





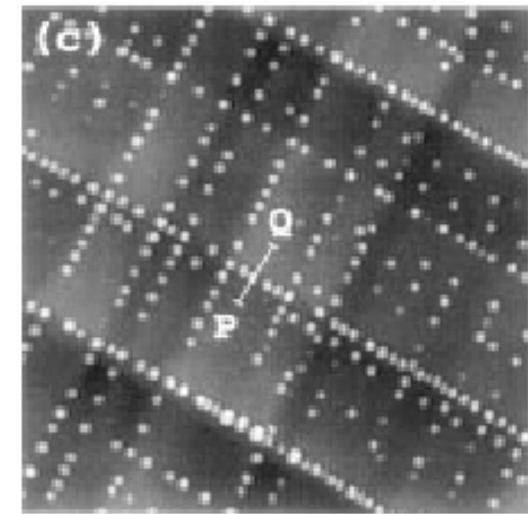
25 nm

Ag/Pt (111)

Brune et al, Nature 394, 451 (1998)

$\text{Ge/Si/Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si (001)}$   $x=0.2$

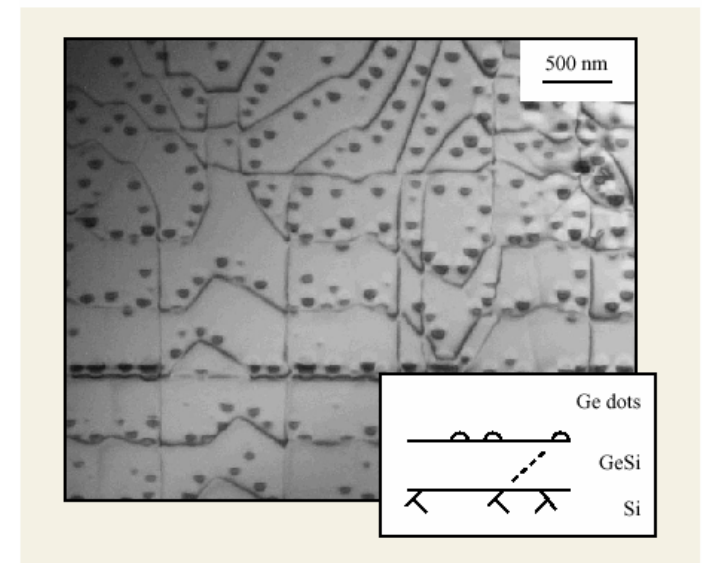
S. Yu Shiryayev et al,  
Phys. Rev. Lett., 78, 503 (1997)



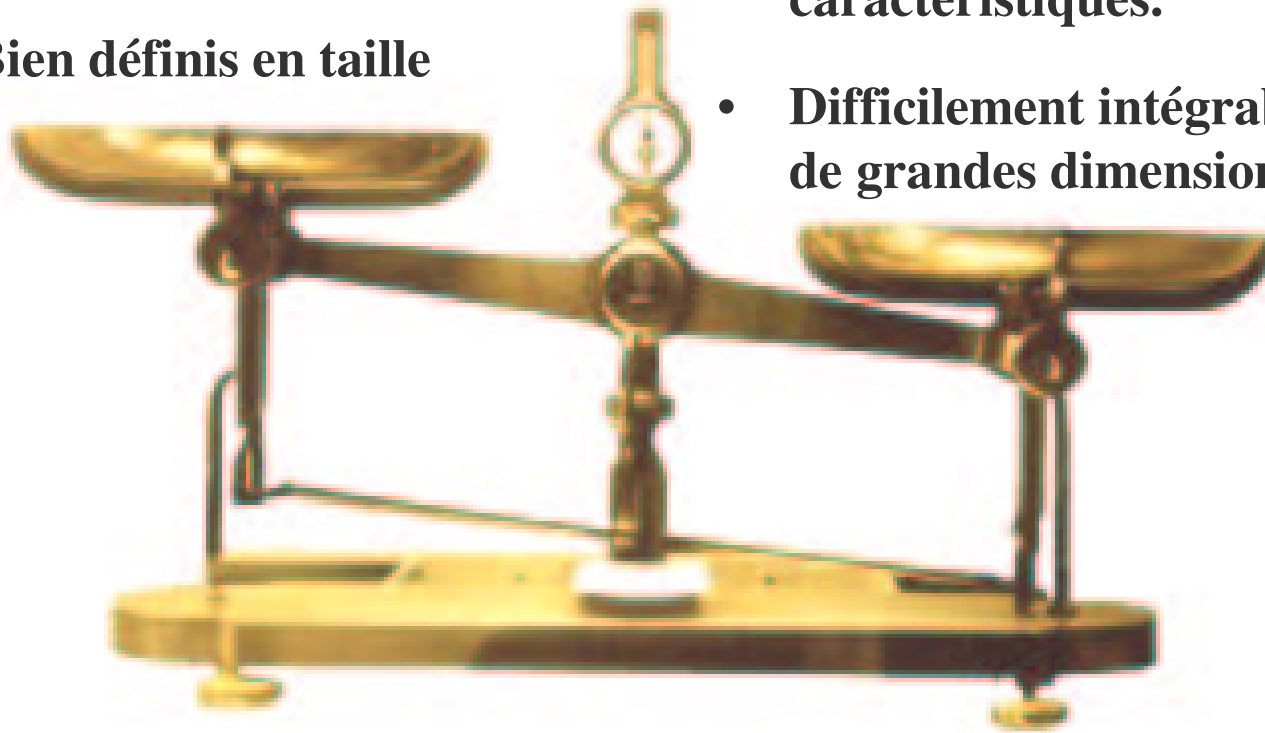
7.7  $\mu\text{m}$

$\text{Ge/Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si (001)}$   $x=0.2$

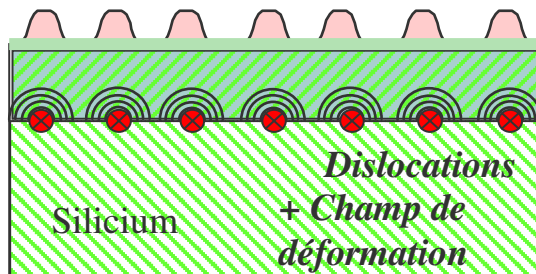
F. Ross, IBM J. Res. Develop. 44,  
489 (2000)



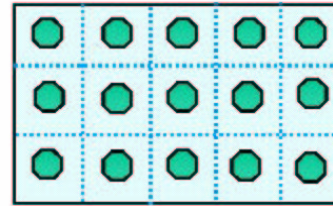
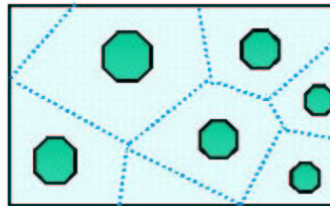
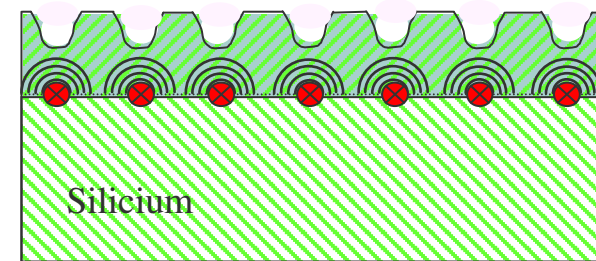
- **Petits objets**
- **Bien définis en taille**
- **Dépendent directement du système**
- **Difficulté de faire varier les distances caractéristiques.**
- **Difficilement intégrable à de grandes dimensions**



## Collaboration avec CEA/LETI, DTS/STME/LTFC

Réseaux contrôlés de dislocations  
d'interface :Croissance de boîtes  
quantiques

Collage  
moléculaire

Morphologie de  
surface

## Contrôle :

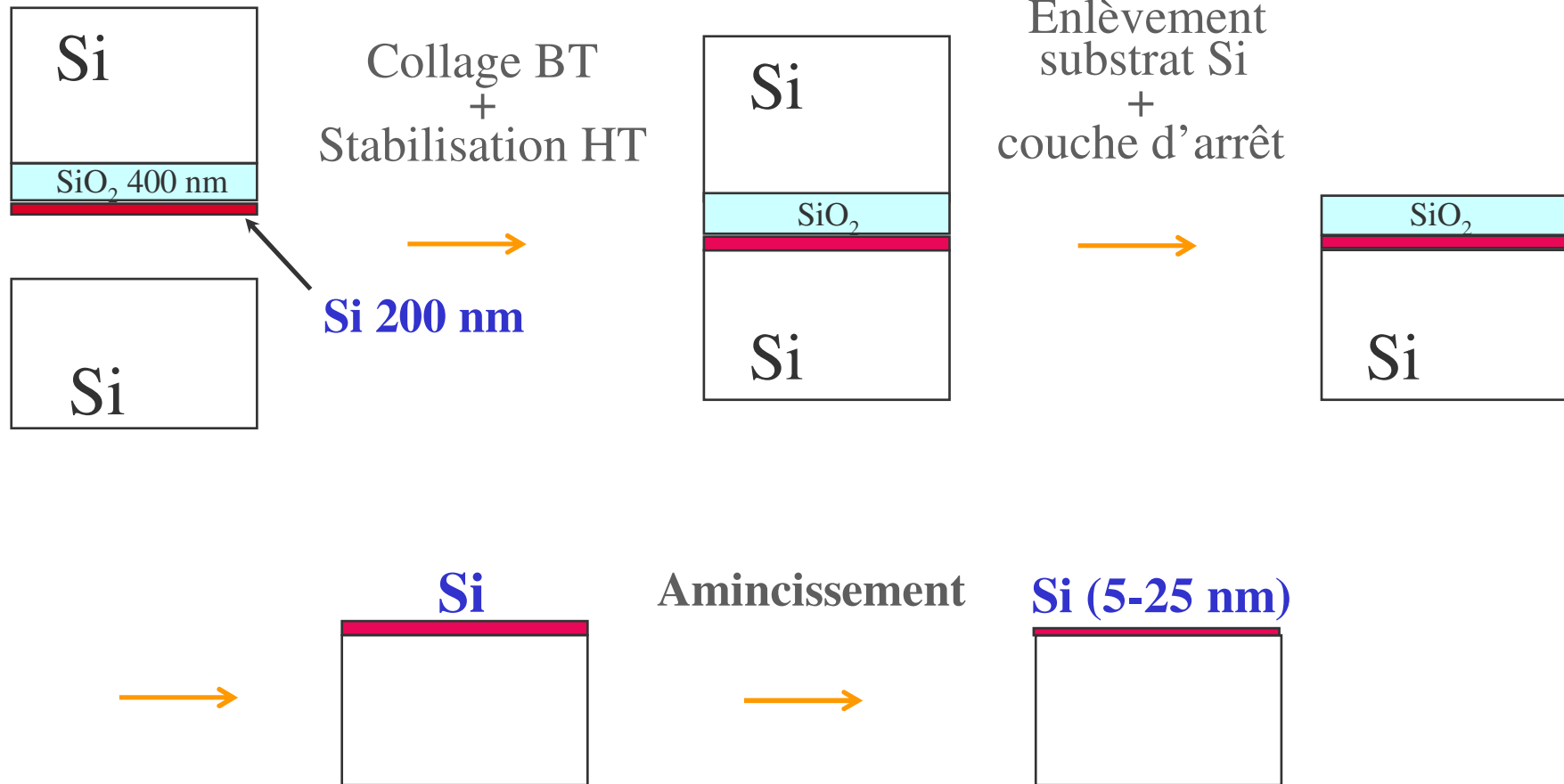
- taille

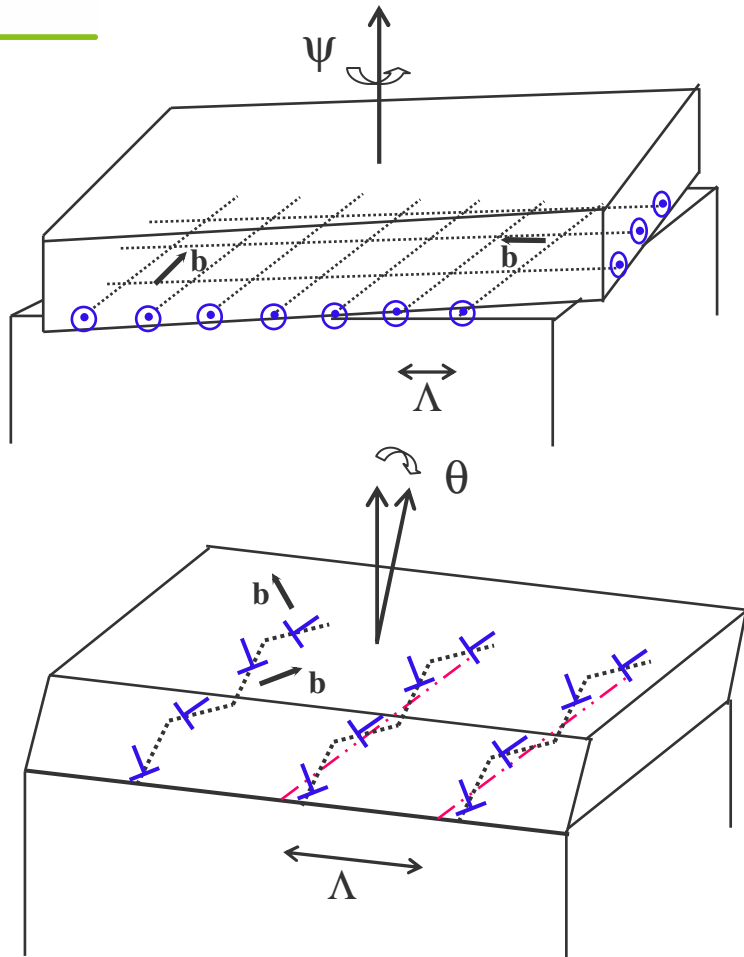
- densité

sur de grandes  
surfaces (diam. 20-30 cm)

Brevets M. Briel

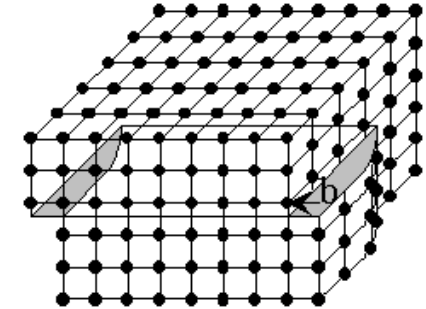
## Plaquette SOI





- Rotation : *Réseau carré de dislocations vis.*

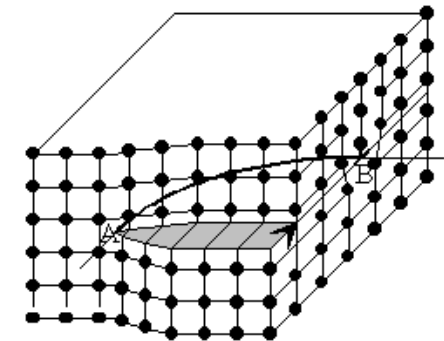
$$\Lambda = \frac{a}{2\sqrt{2} \sin\left(\frac{\psi}{2}\right)}$$



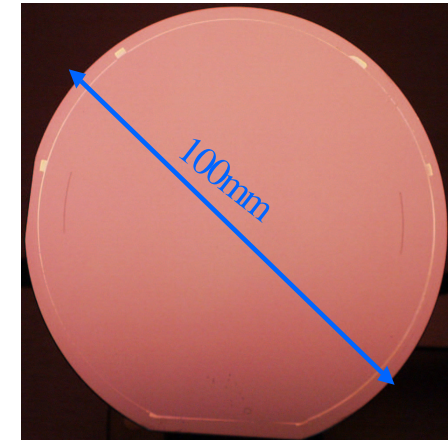
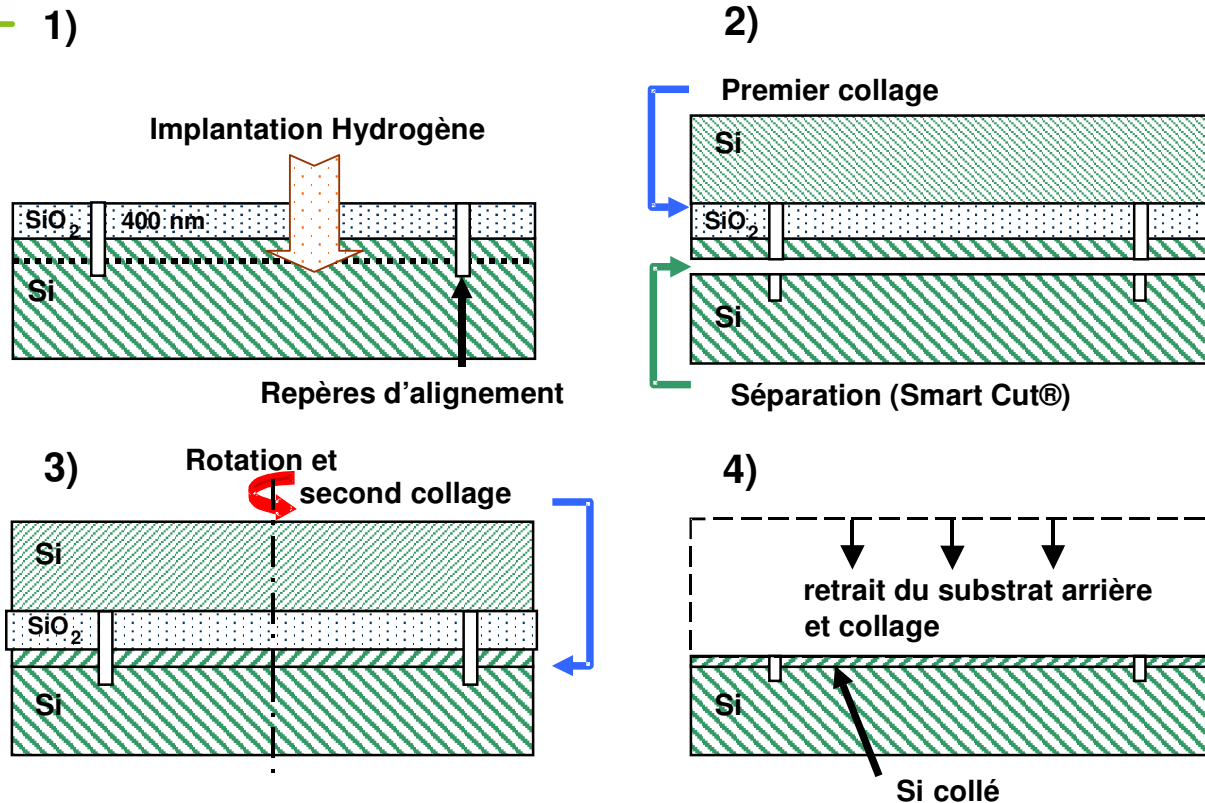
- Flexion : *1 réseau de dislocations mixtes (60°) alternées consécutives.*

$$\Lambda = \frac{a}{2 \operatorname{tg}(\theta)}$$

(pour  $b_{\text{eff}} = a/2$ )



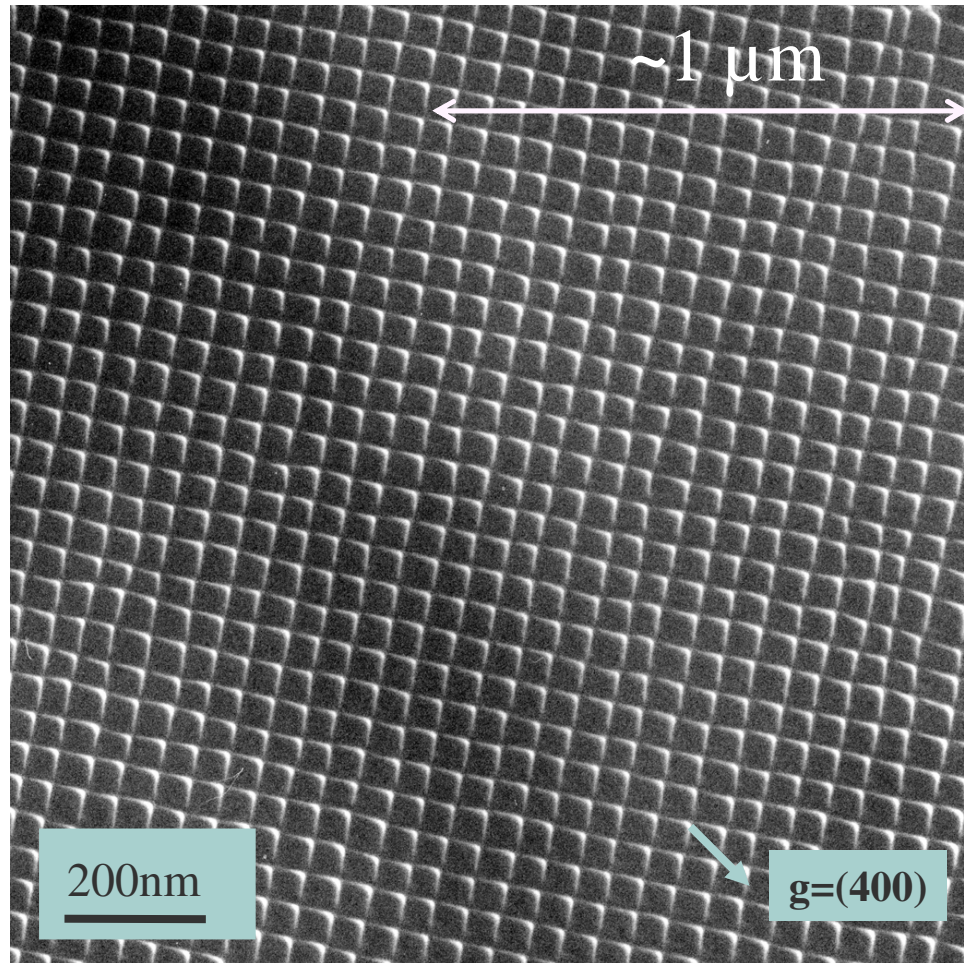
- Même type de vecteur de Burgers  $a/2 \langle 110 \rangle$  *pour les deux familles de dislocations*



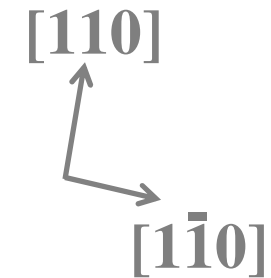
- Pleine plaque
- Ne dépend pas de l'orientation
- $\psi$  petit  $\rightarrow \theta \cong 0$
- $\psi = 180^\circ \rightarrow \theta = 2 * \text{angle de coupe}$
- réalisation de joints de grain spécifiques

# Réseau de rotation pure en TEM

Vue Plane

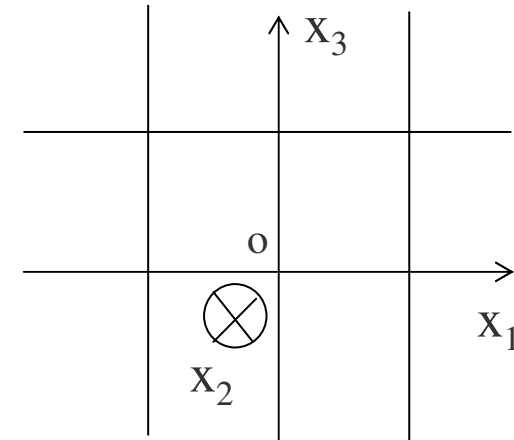
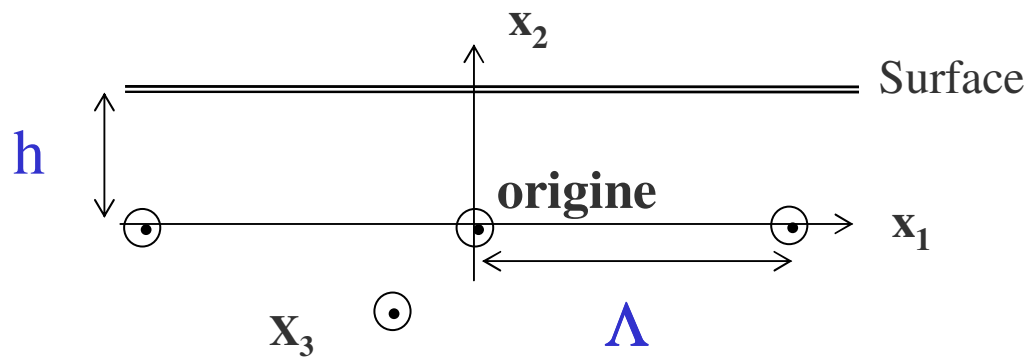


(rot., flexion)  
( $\Psi=0.43^\circ$ ,  $\Theta\cong 0^\circ$ )  
( $\Lambda=52$  nm)



Thèse, K. Rousseau, 2002

## Déplacements atomiques calculés en théorie de l'élasticité continue



Champ de déplacement analytique

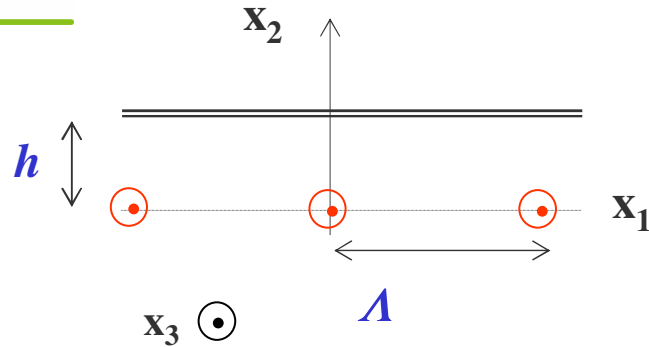
$$u_3^\pm = i \frac{b}{4\pi} \text{Log} \left[ \frac{\left(1 - e^{\omega(-2h - ix_1 + x_2)}\right) \left(1 - e^{\pm\omega(-ix_1 - x_2)}\right)}{\left(1 - e^{\omega(-2h + ix_1 + x_2)}\right) \left(1 - e^{\pm\omega(ix_1 - x_2)}\right)} \right]$$

$$\omega = 2\pi/\Lambda$$

Bonnet et Verger-Gaugry, *Phil. Mag.* 66, 849 (1992)

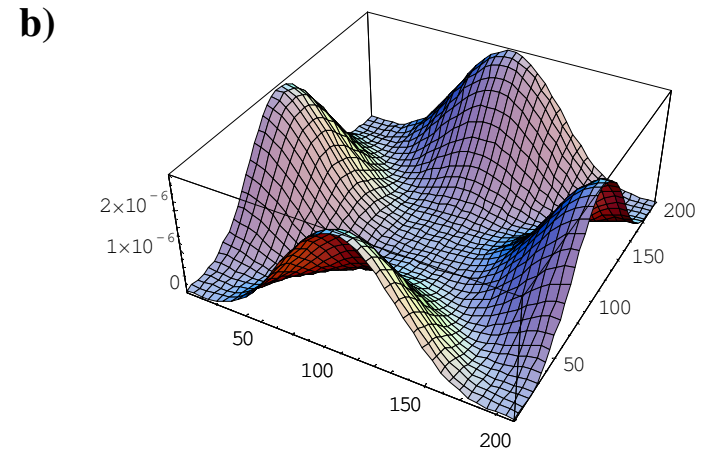
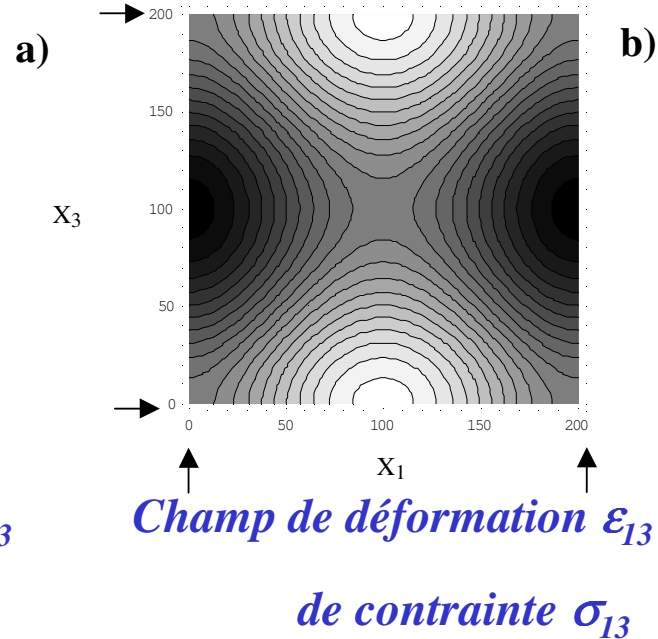
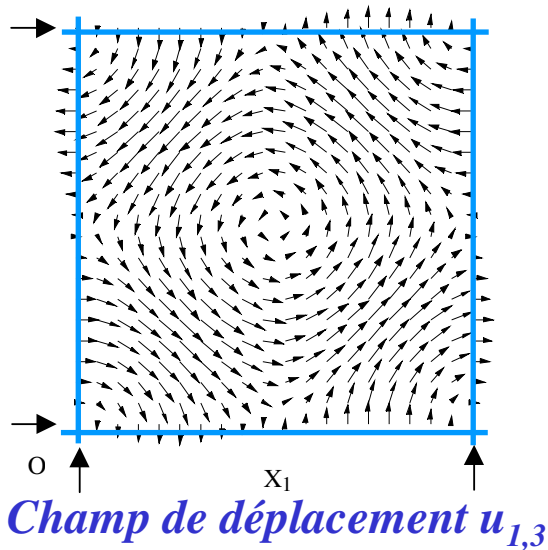


# Rotation pure : cisaillement



Dislocation vis pure: pas de déplacement perpendiculaire à la surface ( $u_2=0$ )

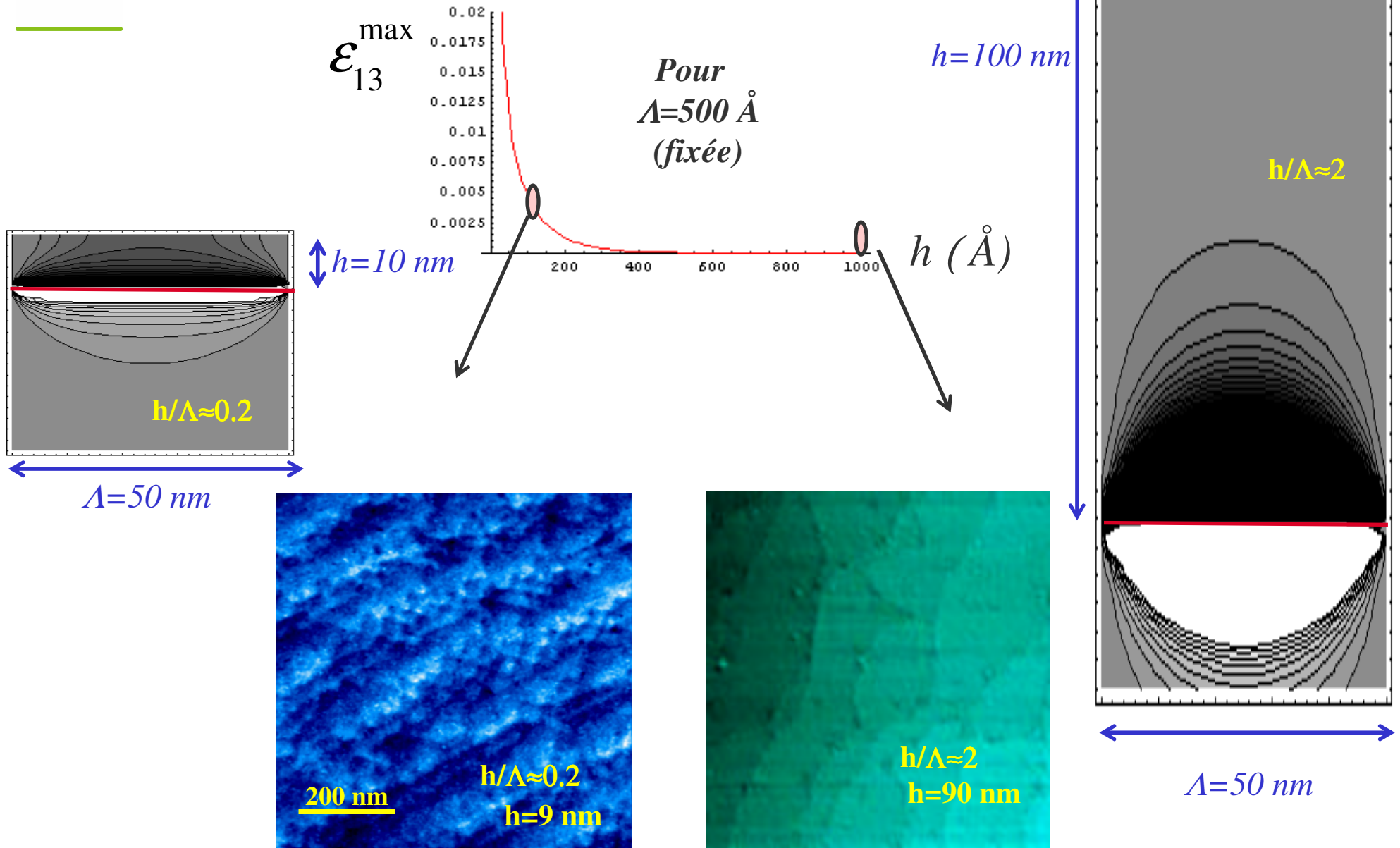
Exemple en surface : ( $\lambda=200 \text{ \AA}$ ,  $h=100 \text{ \AA}$ )

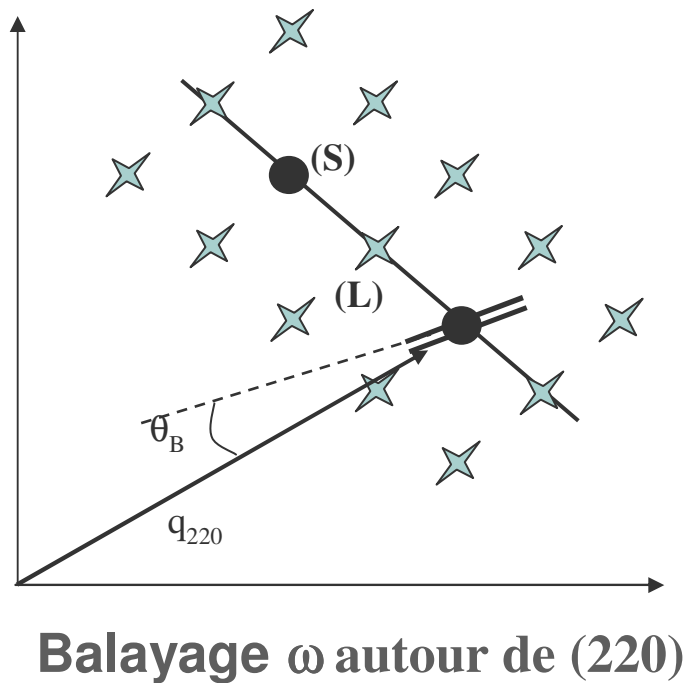


Energie (u.a.)

$$\omega = \frac{1}{2} \sum \sigma_{ij} \epsilon_{ij}$$

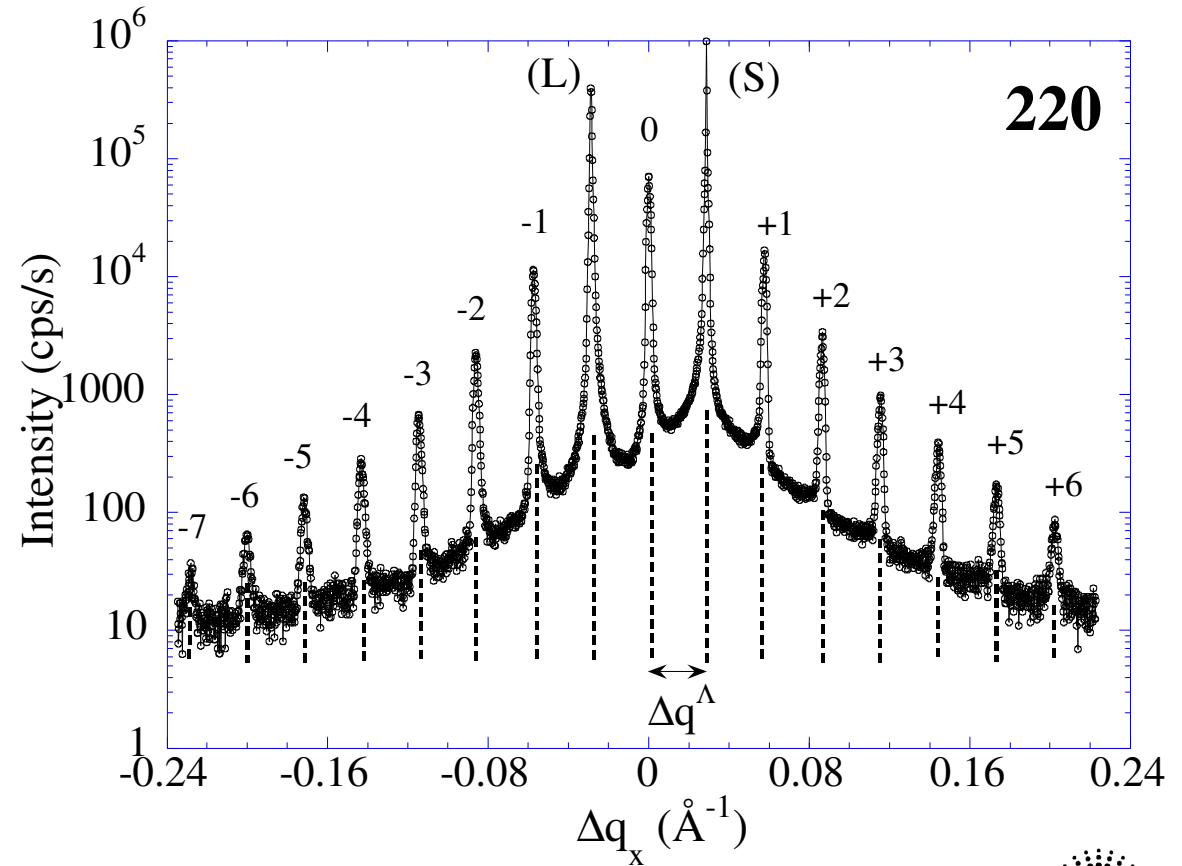
# Ecrantage du champ de déformation



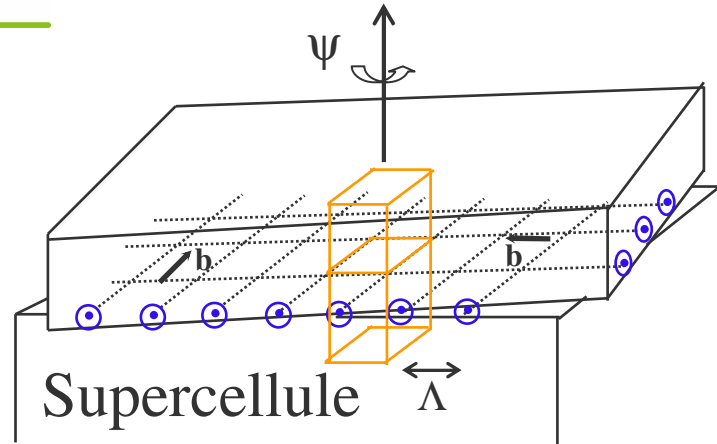


$$\psi = 1.005^\circ \pm 0.002^\circ$$

$$\Lambda = 218 \text{ \AA}, h = 100 \text{ \AA}$$



$$\Delta q_x \approx 4\pi/\lambda(\omega - \omega_0)\sin(\theta_B)$$

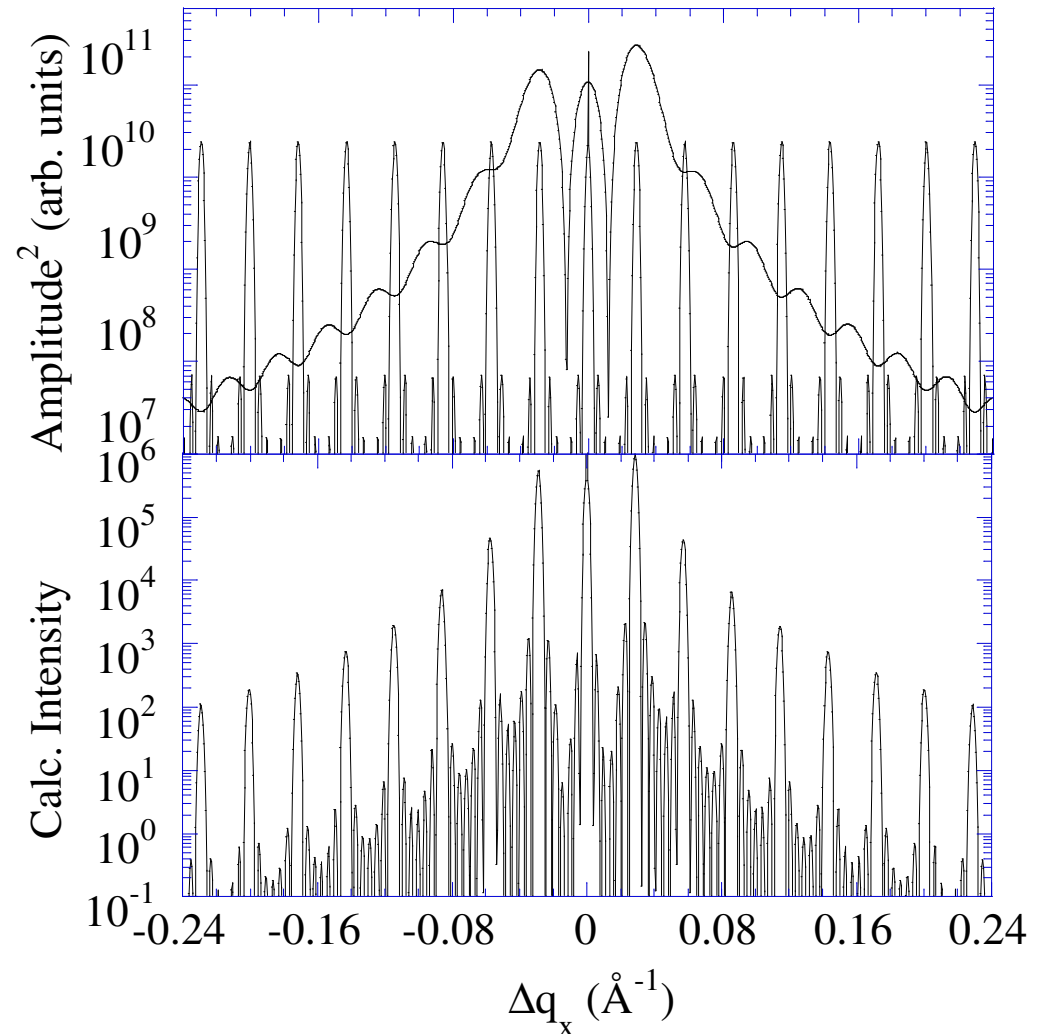


$$A(q) \propto \sum_{i=1}^N \exp(iq \cdot [r_{i0} + u(r_{i0})])$$

Intensité = |Terme de réseau  
\* facteur de surstructure|<sup>2</sup>



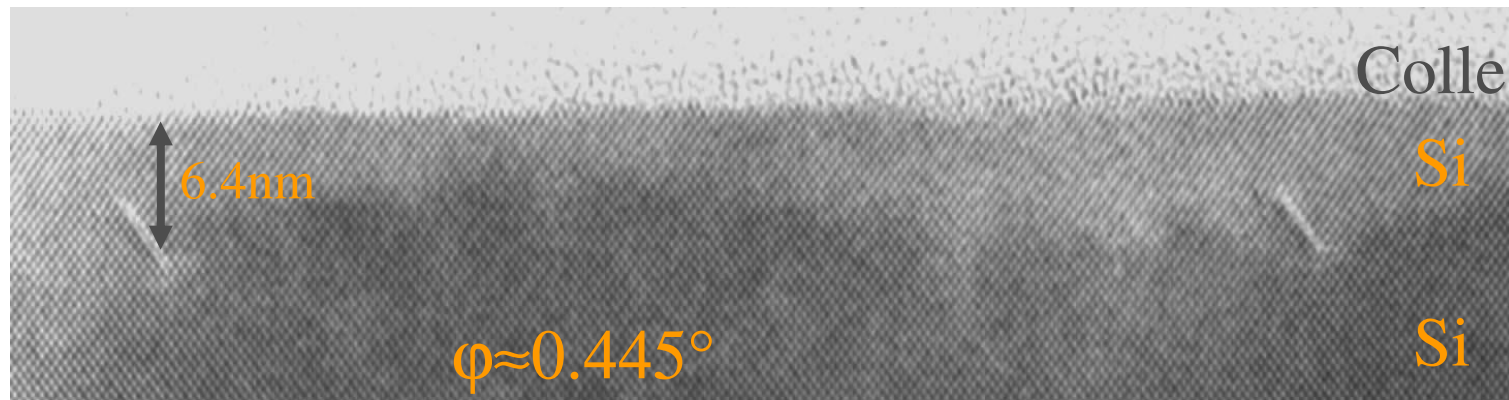
**Facteur de forme \* Peigne**



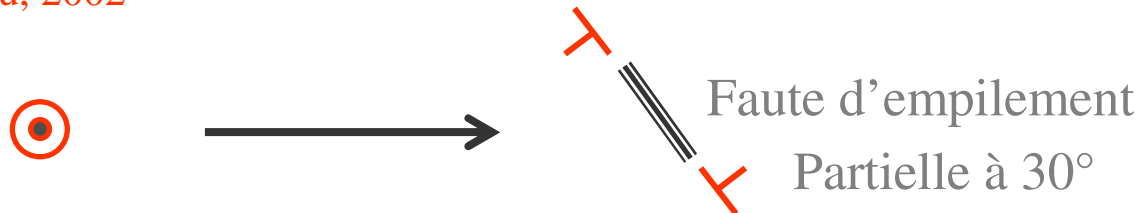
( $\Psi = 1.0052^\circ$ ,  $h = 9.8$  nm,  $h_{\text{subst}} = 1.3$  h)

J. Eymery et al., Nucl. Inst. & Meth. B 200 (2003) 73-78

## Rotation pure : dissociation des dislocations



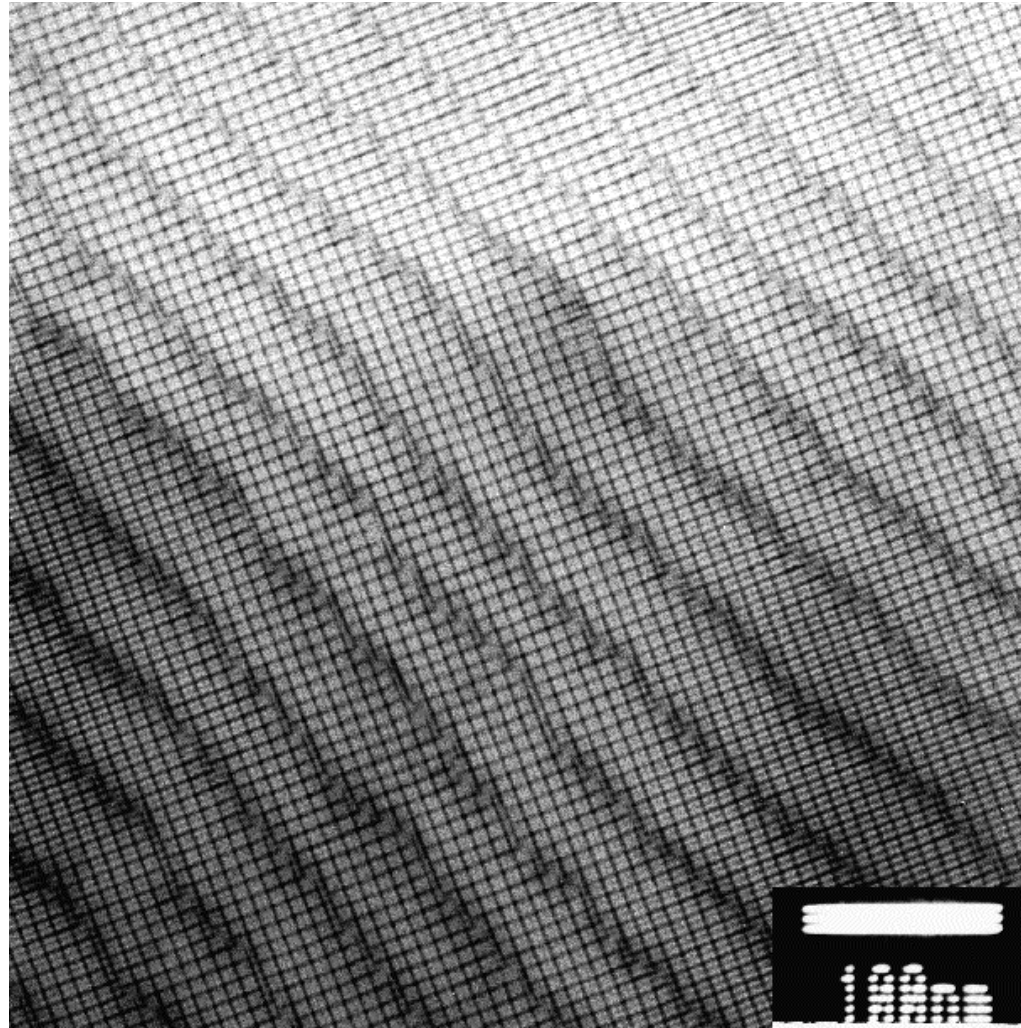
Thèse, K. Rousseau, 2002



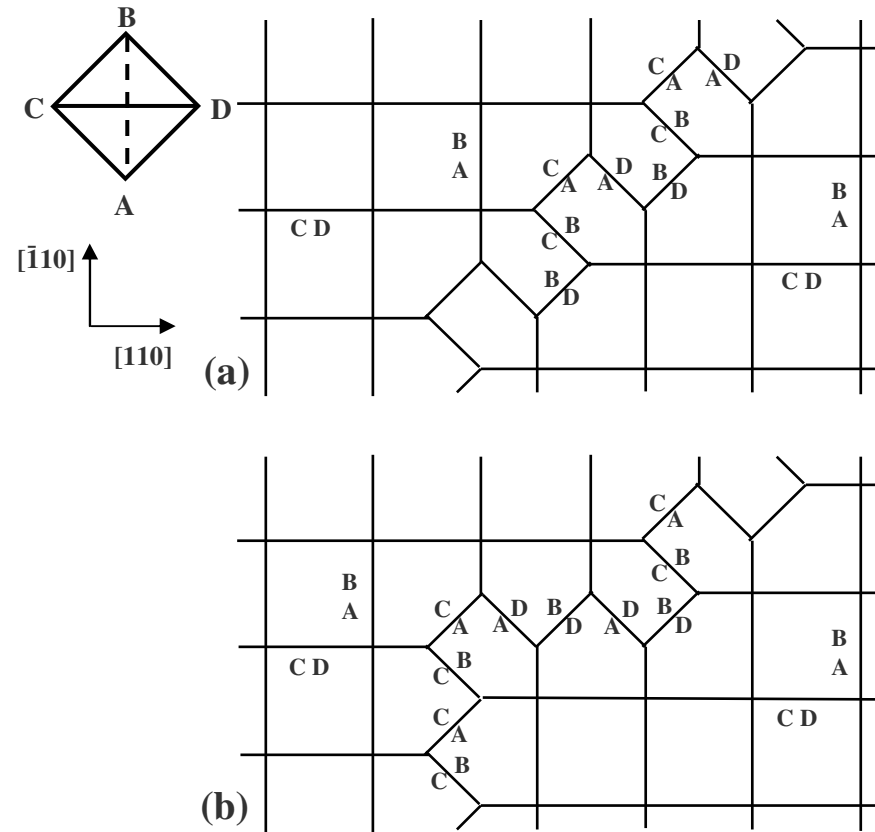
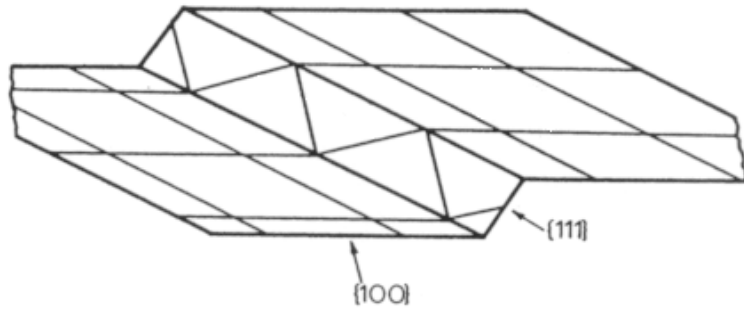
- Déplacement  $\perp$  surface
- Calcul des champs :
  - « sans faute d'empilement »
  - « avec la faute d'empilement »

## Réseau de rotation et flexion en TEM

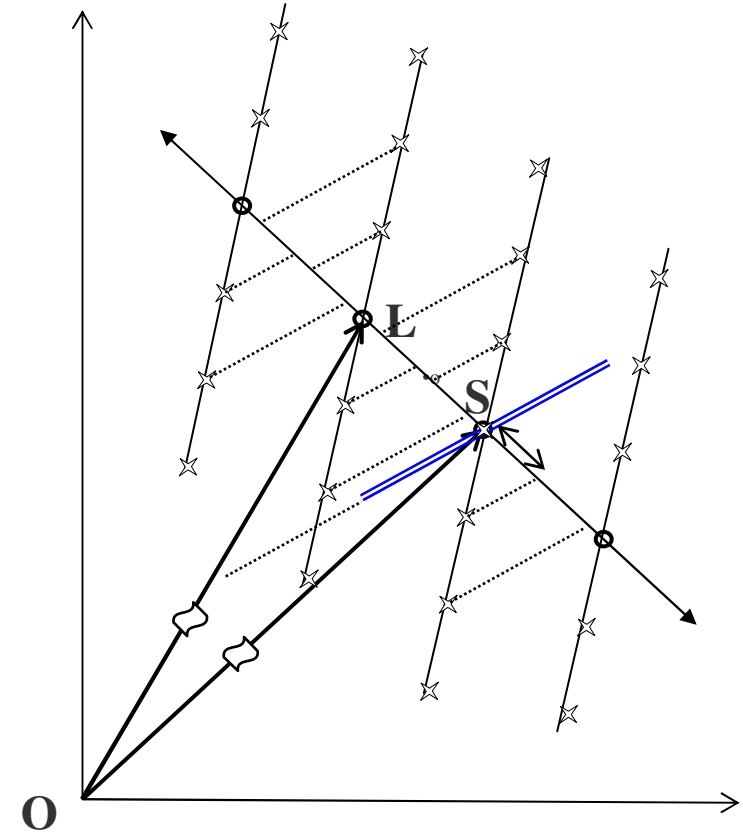
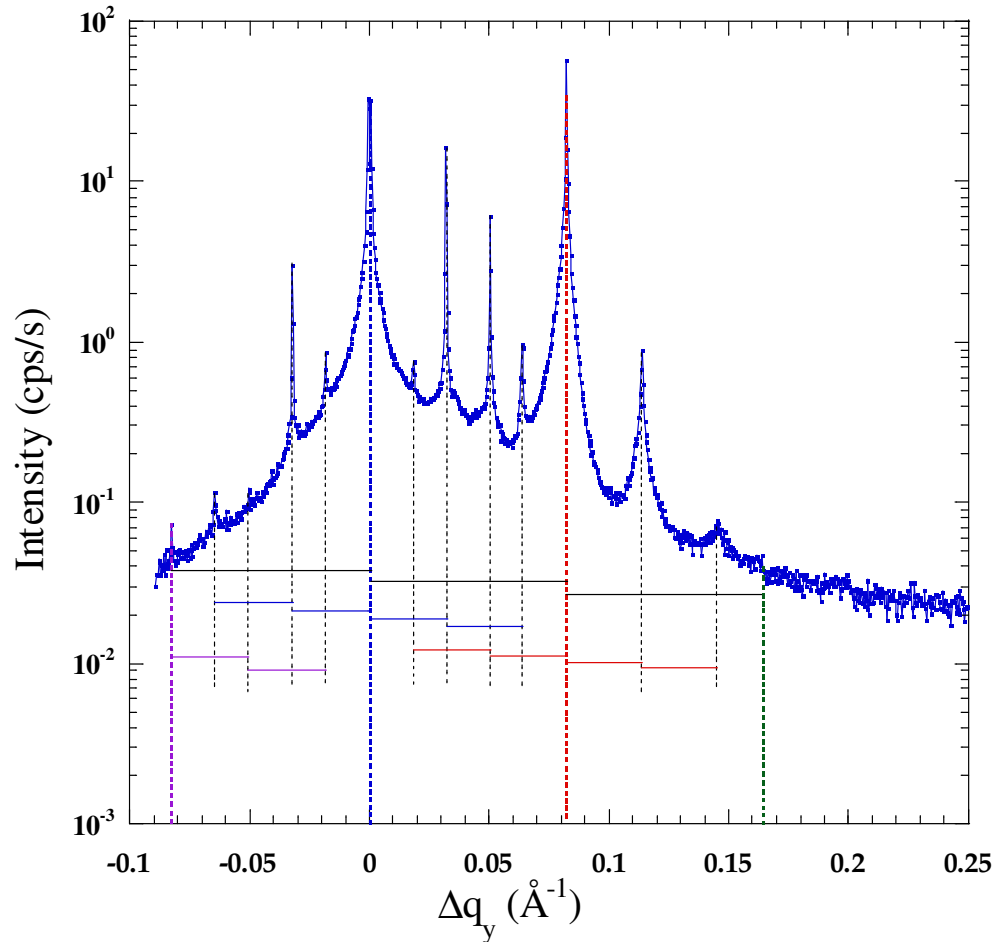
(rotation:  $\Psi=2.75\pm0.07^\circ$ , flexion:  $\Theta=0.30\pm0.06^\circ$ )



Thèse, K. Rousseau, 2002



J. Eymery et al., Phys. Rev. B 65, 165337 (2002)



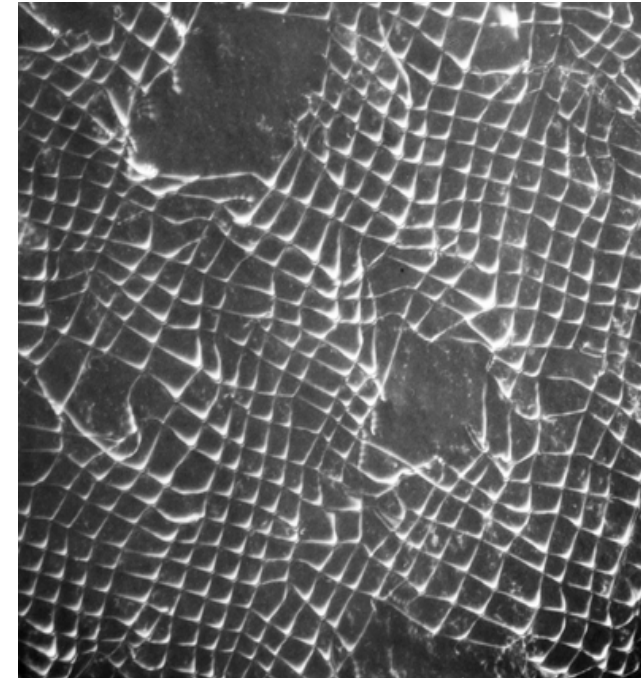
Fonction de résolution GIXRD : Effet de projection  
 → Mesure de plusieurs réflexions



- Stabilité des réseaux : glissement des dislocations vers la surface

$$f(T, h, \Lambda_{\text{rot}}, \vec{\Lambda}_{\text{flex}})$$

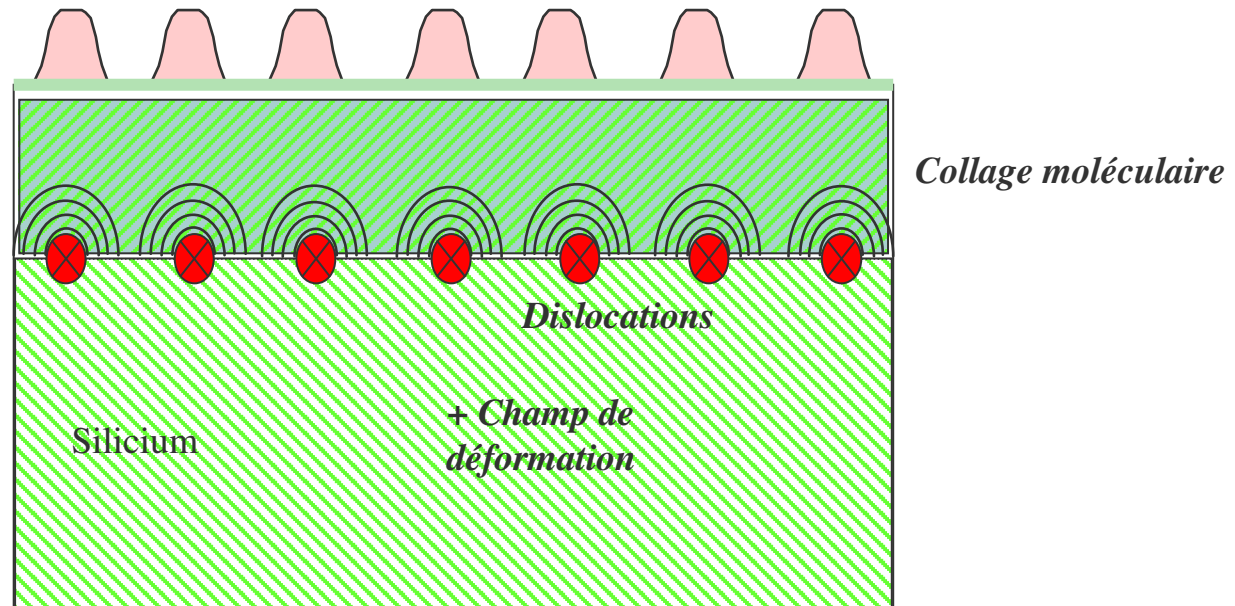
Ancrage du réseau de dislocation vis par  
réseau de flexion



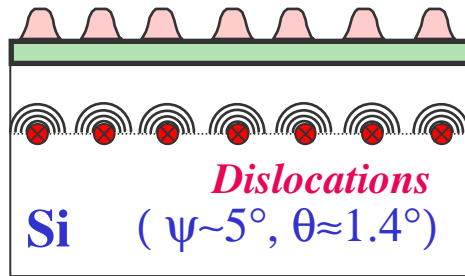
Rousseau, *Appl. Phys. Lett.* 80, 4121(2002)  
 $\psi=0.49^\circ$ ,  $h=30\text{nm}$ ,  $\Lambda_{\text{rot}}=44.9\text{ nm}$ ,  $\Lambda_{\text{flexion}}=100\text{ nm}$

- Remèdes :
  - Amincissement chimique
  - Croissance basse température
  - Collages (111)* (A valider)
  - Collages vicinaux* (A valider, mais tri de plaque)

## Structuration de la contrainte

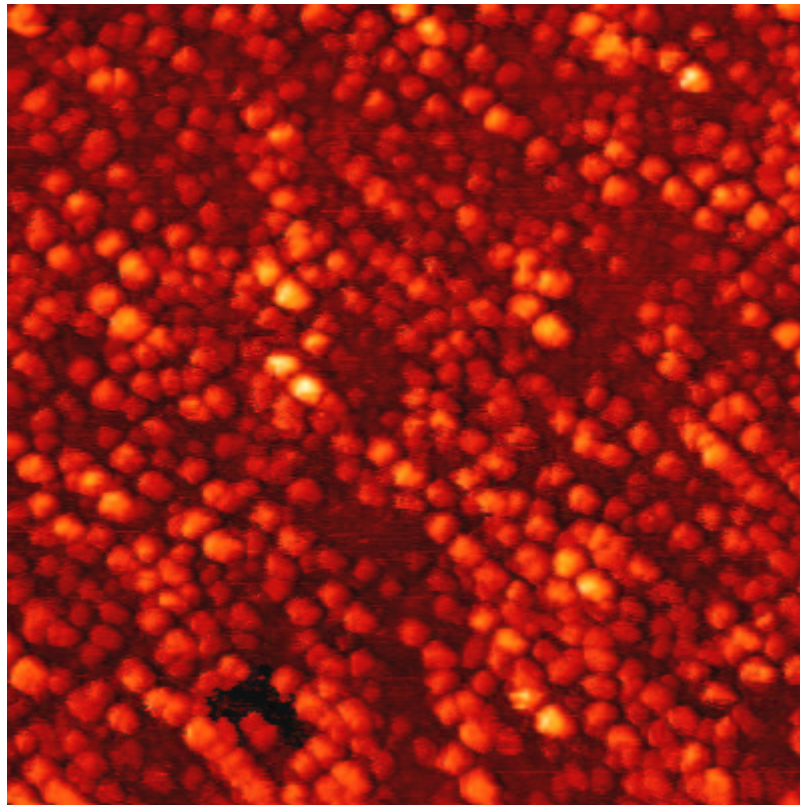


Si LPCVD



Ordre après recuit  
d'1 heure à 650°C

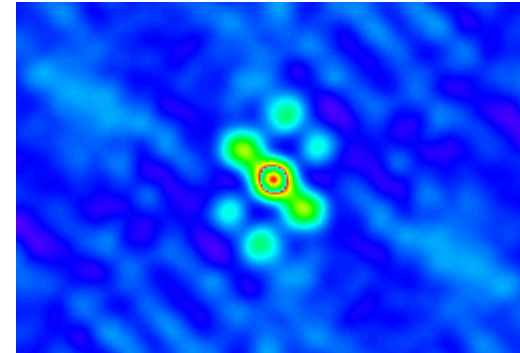
Haut. : 2-3 nm, Diam. : 8 nm, dist.=16 nm



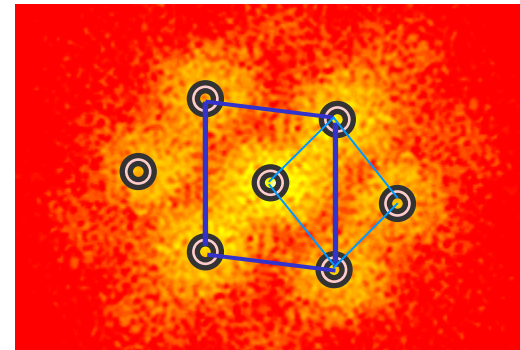
(200x200 nm)



Autocorrélation

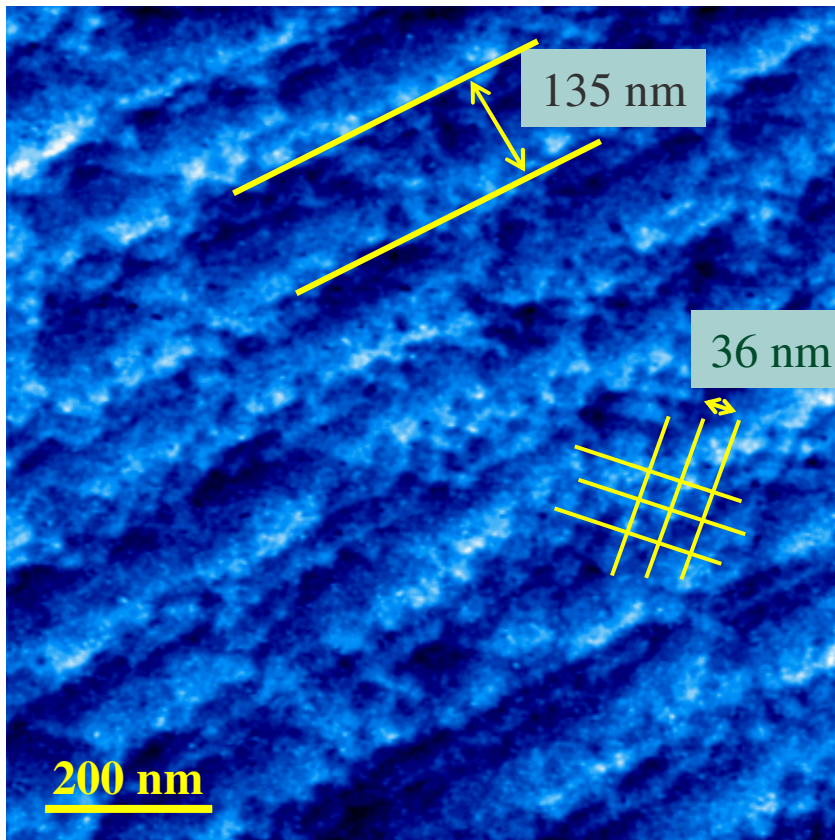


Fourier



T. Baron et al., Microelect. Eng. 61 (2002) 511

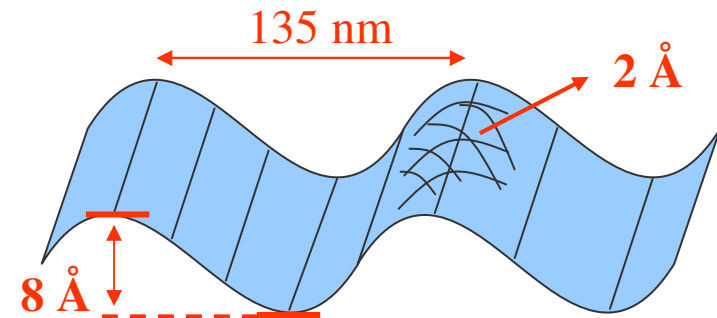
( $h=9\text{nm}$ , rotation:  $\Psi=0.61^\circ$ , flexion:  $\Theta=0.11^\circ$ )



(Image: -1.9 V, 98 pA)

Ondulations de faible amplitude  
corrélées à longue distance

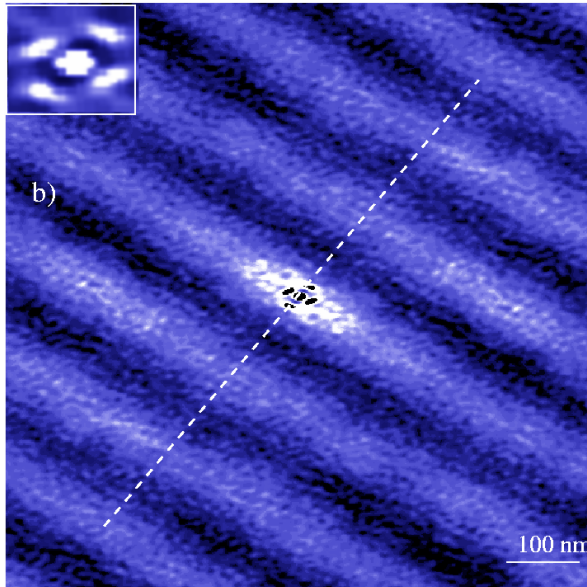
Gaufrage de petite période



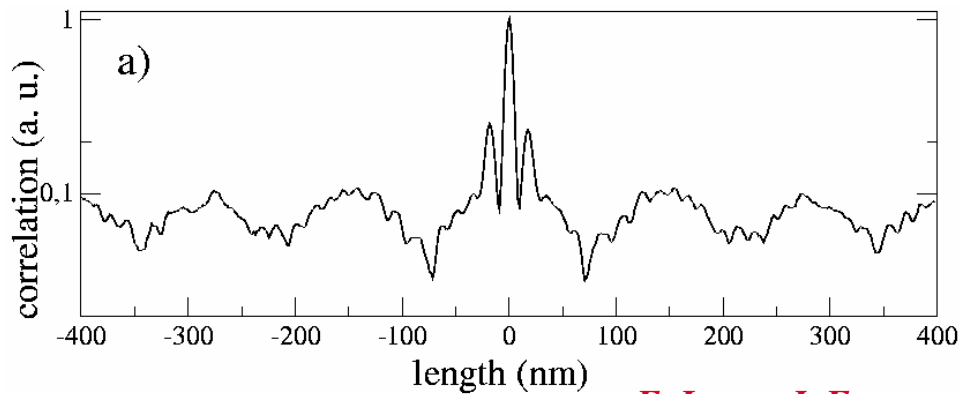
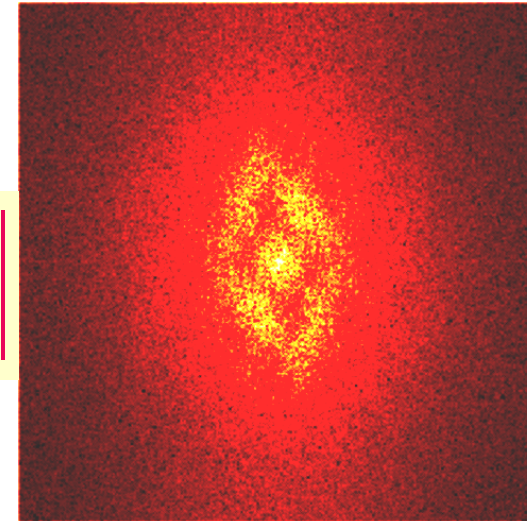
# Croissance de Ge sur un substrat collé (rotation+flexion)

15Å Ge @ 350 °C (hc=12Å ) + recuit 15 min. @ 450°C

**Autocorrélation:**



**FFT:**



**Mais distribution**

**bimodale :**

*Petites boîtes:*

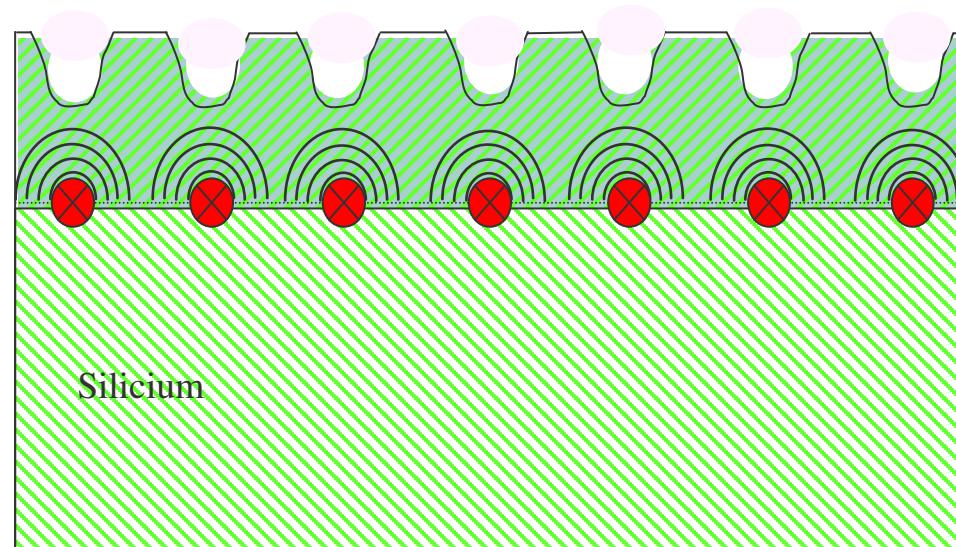
Haut.=1 nm, Diam.=5-10 nm

*Grosses boîtes:*

Haut.=3 nm, Diam.=10-20 nm

*F. Leroy, J. Eymery, P. Gentile and F. Fournel, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 3078*

## Structuration de la morphologie.



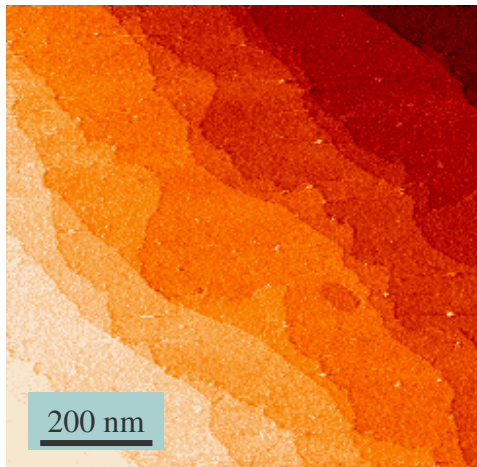
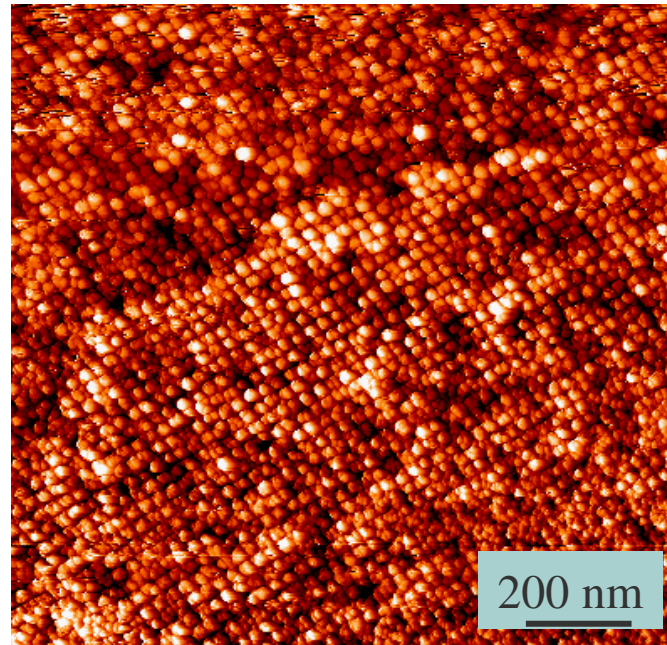
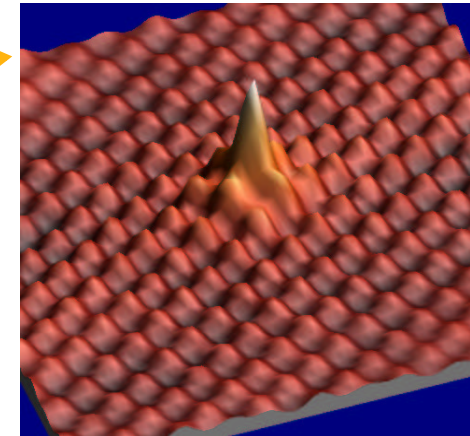
**“Dash etch”:**

8 mL HF 50%

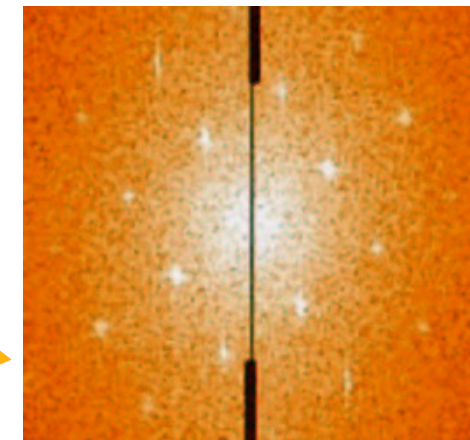
24 mL HNO<sub>3</sub> 70%80 mL CH<sub>3</sub>COOH 100%**Echantillon :**

rotation : 0.88° (25 nm)

épaisseur initiale : 110 nm

Image STM *avant* attaqueImage STM *après* attaque : **motif de surface** de périodicité 25 nm.**Ordre à longue distance**

Auto-correlation



Transformée de Fourier

Thèse UJF, F. Leroy, 2003

**“Modified Sirtl etch”:**

1 mL HF 50%  
59 mg CrO<sub>3</sub>  
100 mL H<sub>2</sub>O

**Echantillon :**

rotation : 1.005° (21.8 nm)  
épaisseur initiale : 10 nm

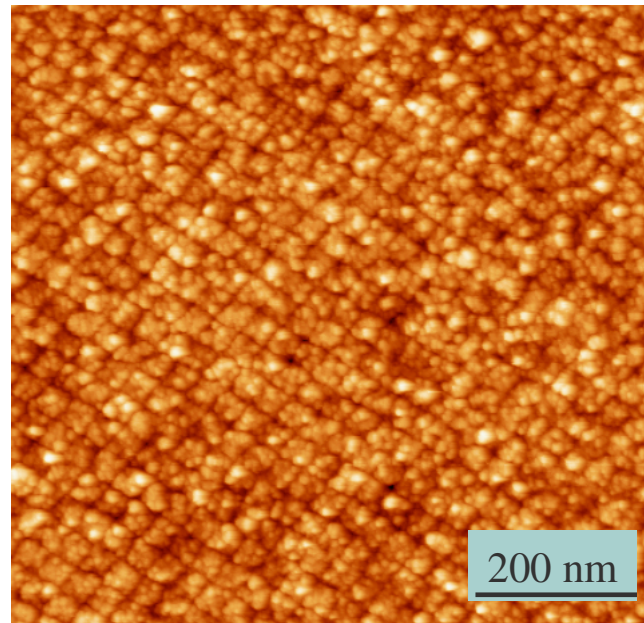
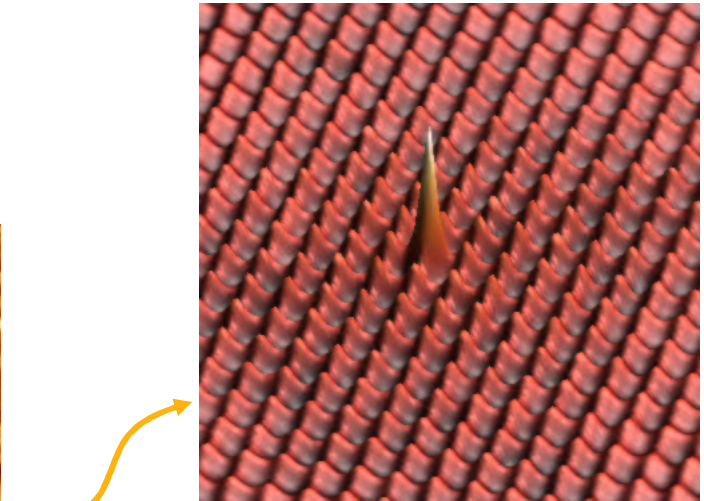
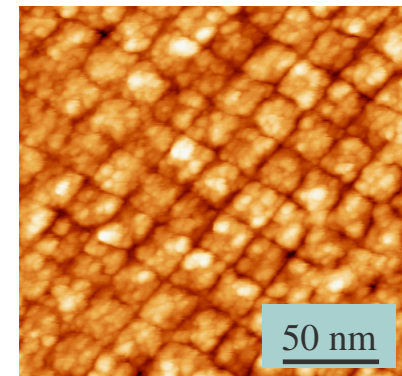


Image STM *après* attaque : **motif de surface** de périodicité 22 nm.



Auto-correlation

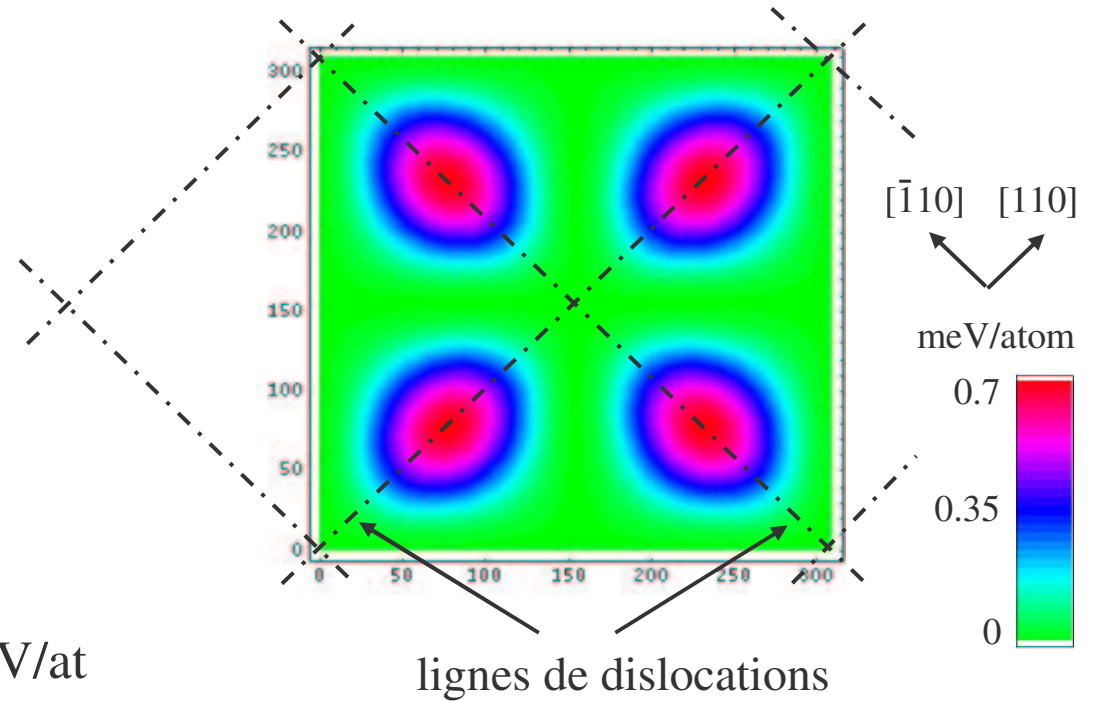
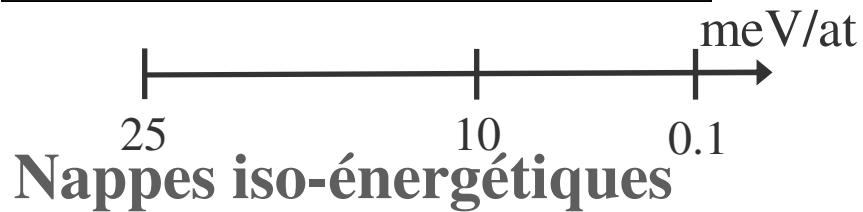
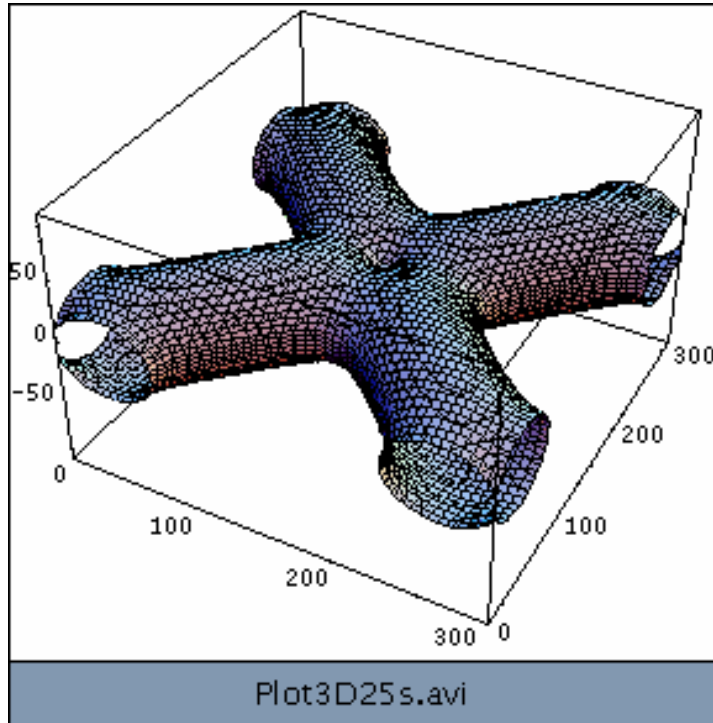


Densité :  $2.5 \cdot 10^{11}$  / cm<sup>2</sup>

Modification de la forme des motifs : sommet plat, base carrée, facettes abruptes

Thèse UJF, F. Leroy, 2003



$\psi=1.0^\circ$  (21.8 nm),  $h=10$  nm

- Symétrie attaque chimique = celle du réseau
- Energie très faible en surface

## Taux de réaction semi-empirique (proche de l'équilibre)

mobilité

$$R = M(Q, \sigma_{ij}, K_{ij}) U[F]$$

&lt; 0

Energie  
d'activationTenseur  
des  
contraintesTenseur  
des  
courbures

Loi cinétique

Force  
motrice

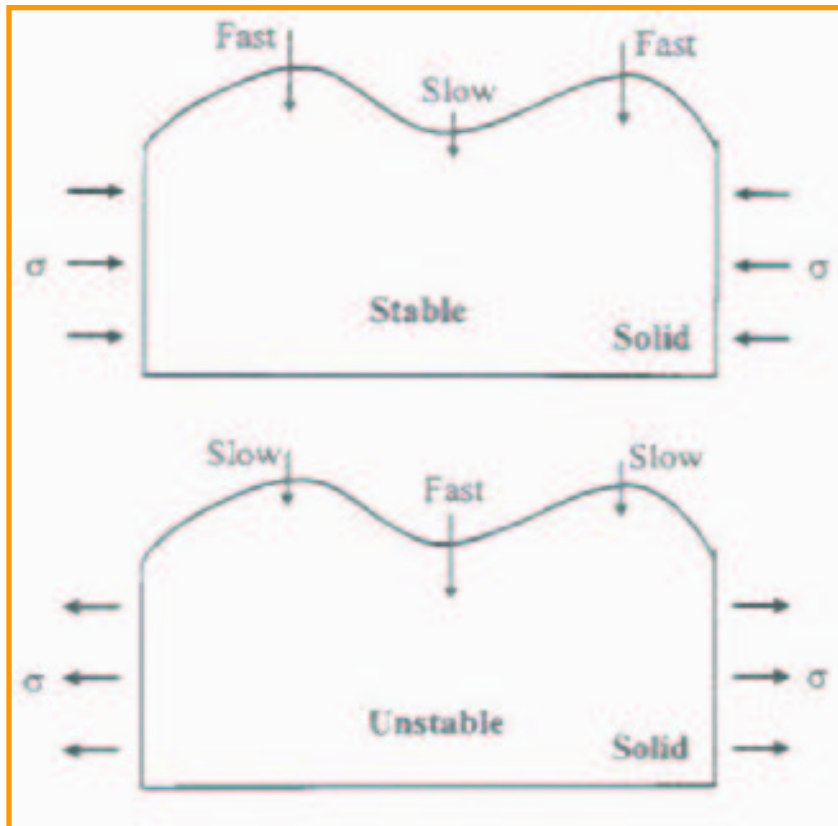
$$F = \Delta g - \omega - K_{ij} \gamma_{ij}$$

Différence d'énergie  
libre entre les 2 phasesEnergie élastique  
par u. de volume

Courbure

Energie de  
surface par u. d'aire

Analyse en perturbation pour une contrainte **homogène**  
(cf Asaro, Tyler, Grinfeld)

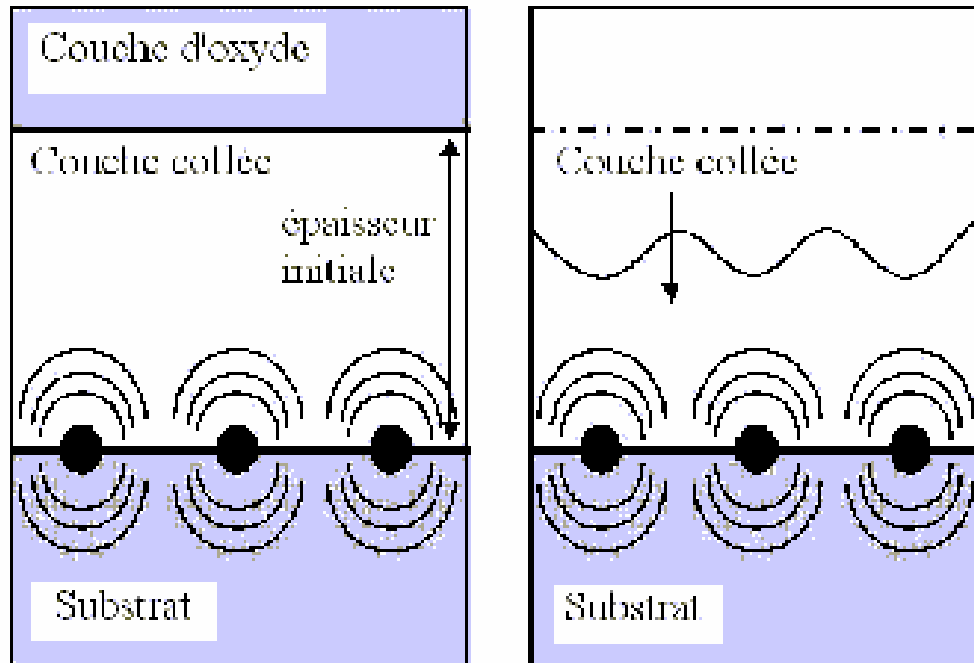


Evolution du profil de surface

Longueurs caractéristiques  
( $\lambda > \lambda_0$  lissage)

H.H. Yu and Z. Suo, J. Appl. Phys. 87 (2000) 1211

K.S. Kim et al., Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 3872

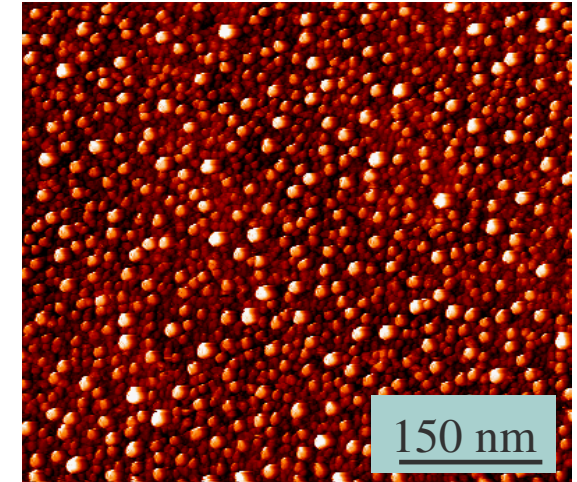
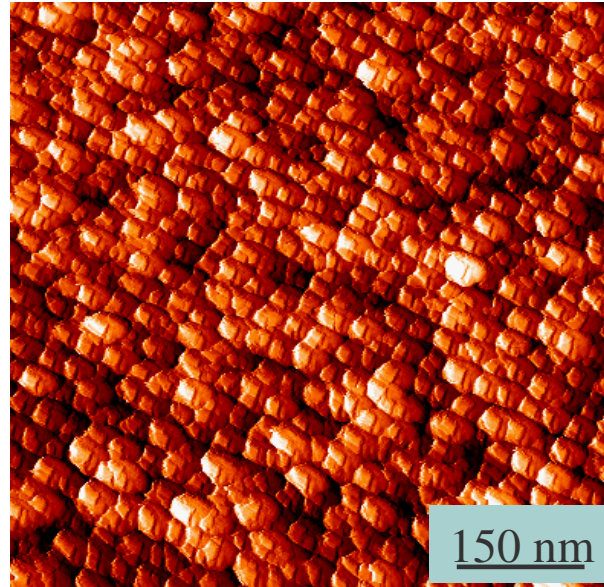
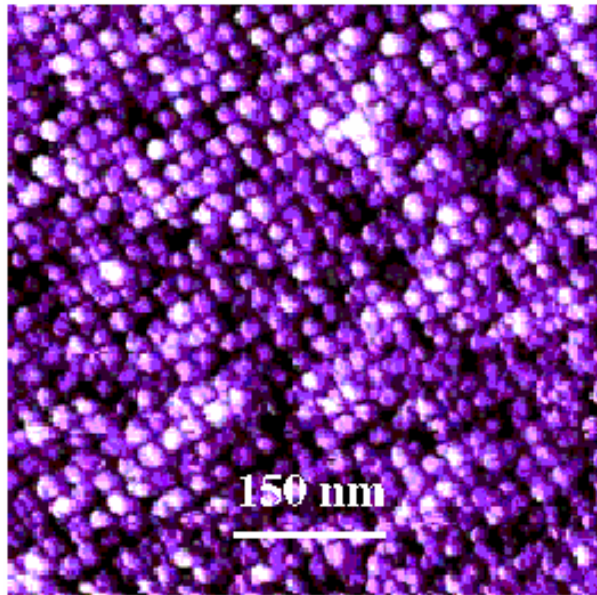


Evolution du profil de surface

Contraintes hétérogènes

Une seule fréquence

Description mathématique  
plus compliquée



## Echantillon :

- rotation :  $0.88^\circ$  (25 nm)
- attaque : Dash etch

## Conditions MBE :

- température substrat :  $490^\circ\text{C}$
- épaisseur equiv. Ge :  $9 \text{ \AA}$
- vitesse de croissance :  $0.7 \text{ \AA} / \text{min}$

Image STM *après* attaque et croissance de Ge. Périodicité 25 nm. 1 îlot par motif

Densité :  $1.6 \cdot 10^{11}$  dots /  $\text{cm}^2$

Image STM de référence. Substrat classique

Densité :  $3 \cdot 10^{11}$  dots /  $\text{cm}^2$

**Localisation des îlots au sommet des motifs. Changement de forme. Etat de contrainte ?**

Thèse UJF, F. Leroy, 2003

Potentiel chimique :  $\mu = [\partial(F+PV) / \partial N]_{T,P}$  avec  $T = U - TS$

$$1D : \mu(x) = \mu_0 + \Omega_0 \gamma K(x) + \Omega_0 E_s(x)$$

Surface  
plane

Volume  
atomique

Tension et  
Courbure  
d'interface

Energie locale due  
à la contrainte de surface

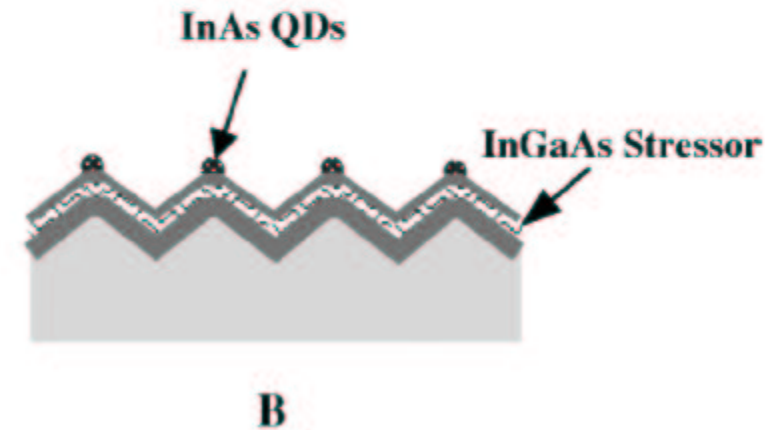
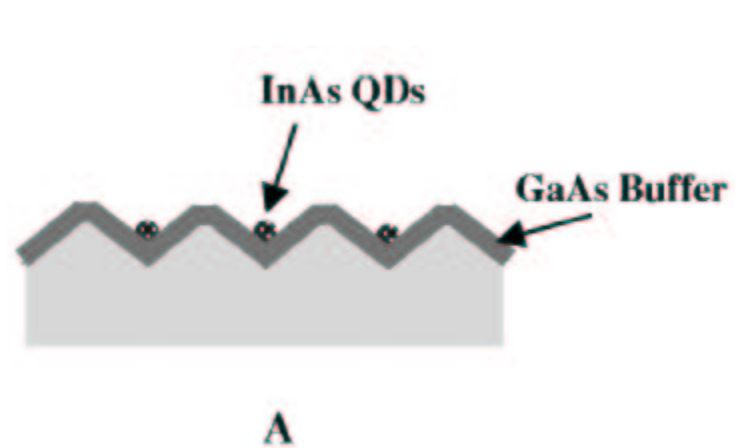
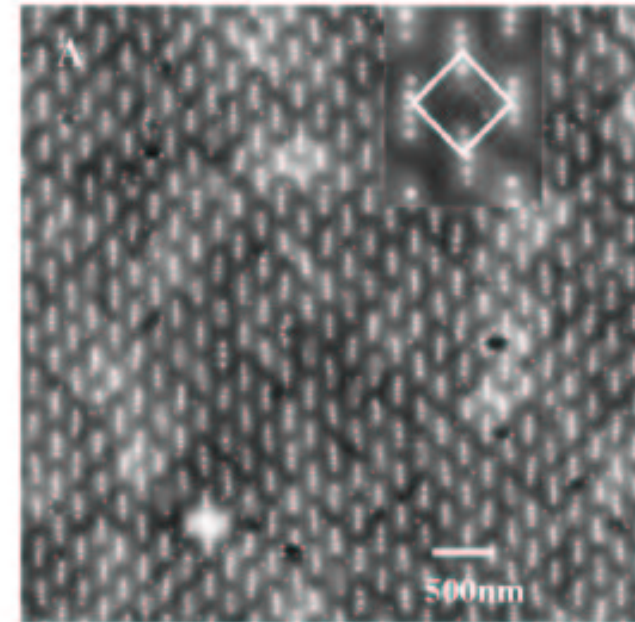
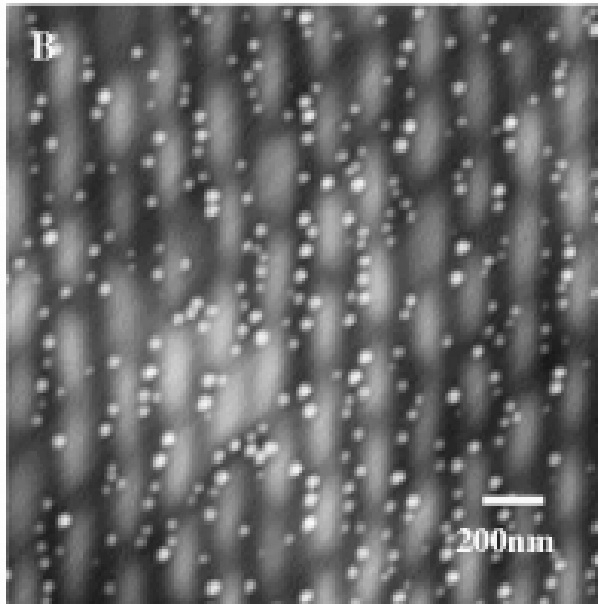
Homoépitaxie

Diffusion des adatoms dans le  
fond des morphologies concaves  
(trous, tranchées)

Croissance dans zones  
convexes où il y a une relaxation  
élastique importante  
(arrêtes, crêtes)

**Ingénierie de la contrainte**

C. Herring,  
J. Appl. Phys. 21, 437 (1950).  
W. W. Mullins,  
J. Appl. Phys. 28, 333 (1957).



Lee, Johnson, Speck et Petroff, *JVST B* 18,2193 (2000)

### Optimisation des substrats nanostructurés:

- amélioration des procédés
- maîtrise des formes/profondeurs
- modélisation physique
- transfert sur grande surface

**Post Doc RTB (1)**

### Validation des substrats:

- Croissance Ge (T, flux, pas/forme)  
**P. Gentile**
- Croissance métallique: Co, Ti...  
**ACN Nanoscience**  
(propriétés magnétiques, biocompatibilité)
- Conformation des protéines  
**Proj. Européen**
- autres points (coll. Leti)

### Physique de la croissance cristalline sur motifs nanométriques :

Substrats collés gravés

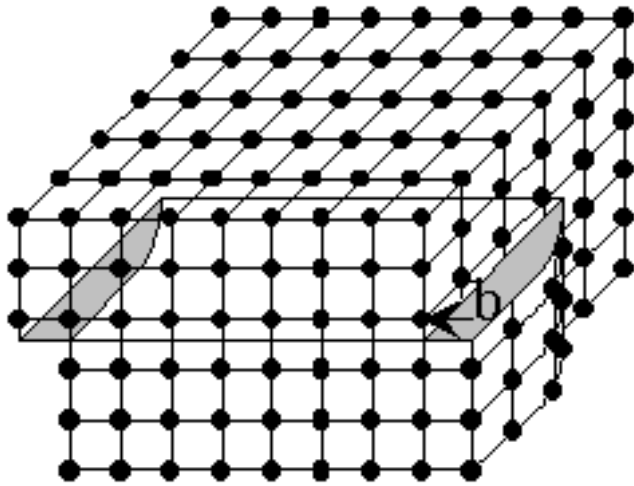
Substrats lithographiés

**Post Doc RTB (2)**

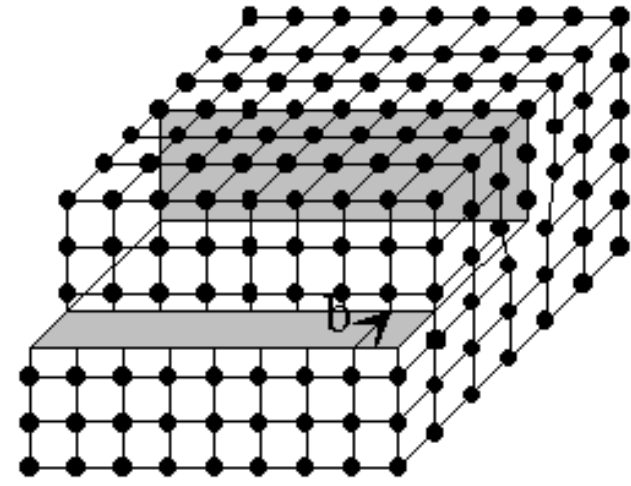
Applications en microélectronique



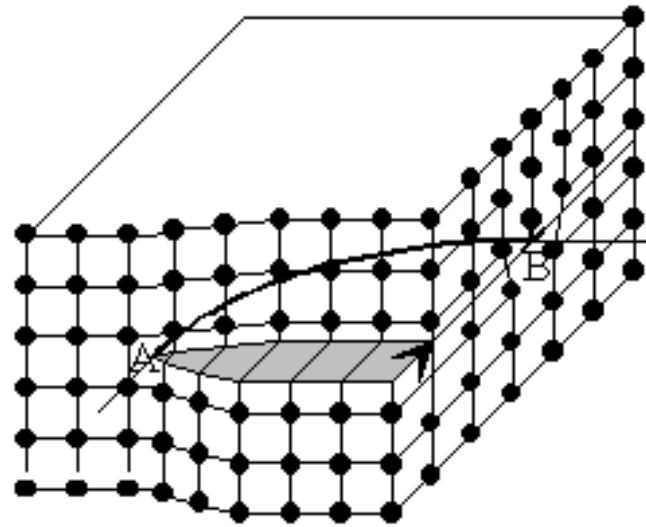
Tous mes remerciements  
aux personnes qui ont contribuées à ce  
travail, en particulier aux laboratoires  
**DTS/STME/LTFC** et **DRFMC/SP2M/SiNaPS**  
et à nos (ex)étudiants F. Fournel,  
K. Rousseau et F. Leroy



Vis



Coin



Mixte