

Exposé d'habilitation à diriger les recherches:

Organisation à longue distance d'objets nanométriques en surface

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/>



Eléments de contexte

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

Présentation d'une méthode originale

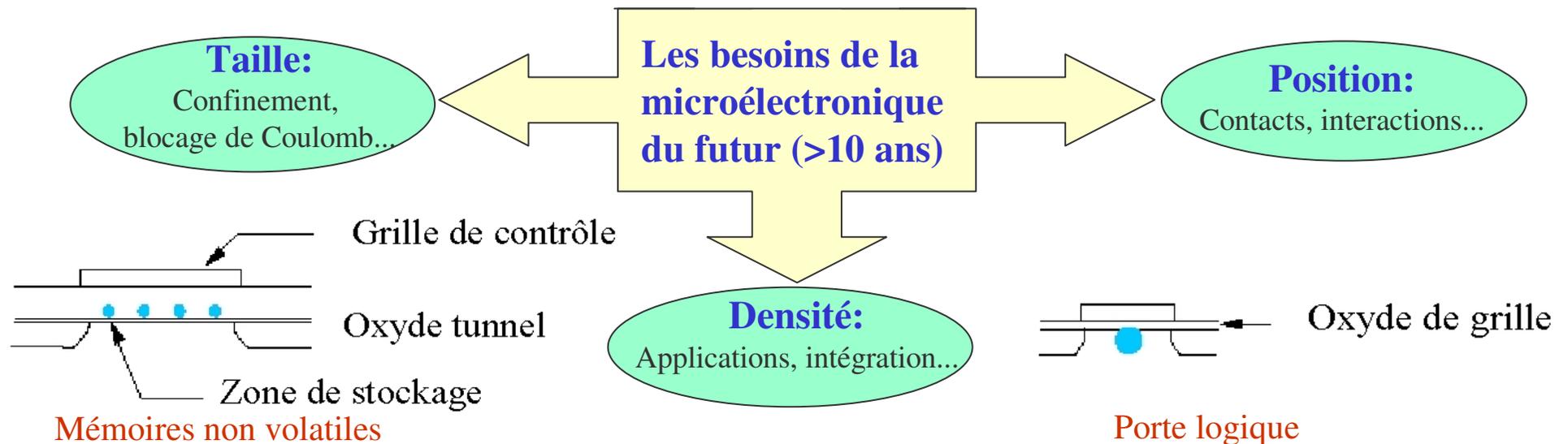
- Utilisation du collage moléculaire et de réseaux de dislocations enterrées
- Structuration de la contrainte de surface pour piloter l'auto-organisation.
- Structuration de la morphologie

Perspectives

Maîtrise des tailles, des densités, et des positions

Besoin générique: microélect., élect. Moléculaire, biologie

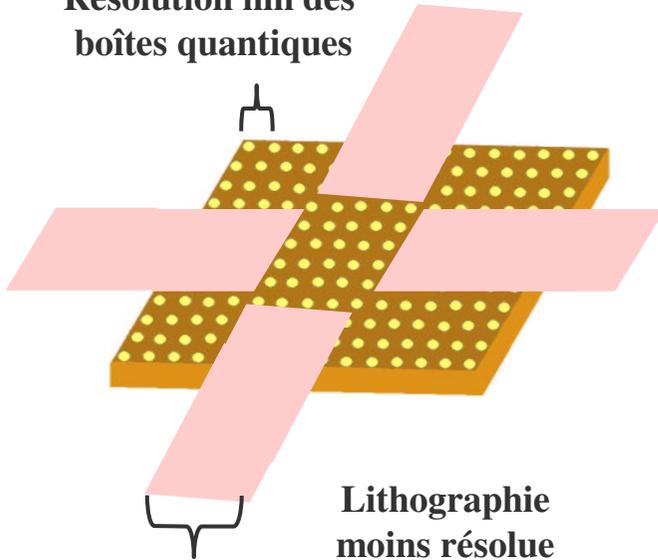
Electronique Post-CMOS : Objets nanométriques



Architectures complexes

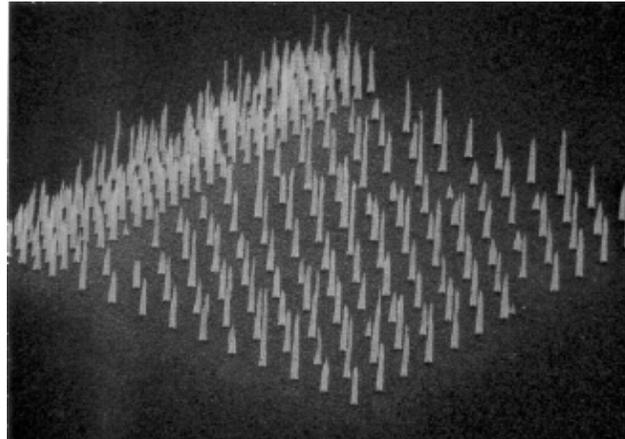
Mémoires multivaluées à boîtes quantiques
Système SiGe(C)

Résolution nm des boîtes quantiques



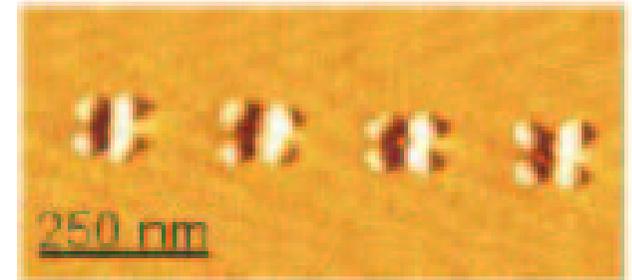
Electronique multi-échelle

Peignes de nanotubes sur un réseau de Co

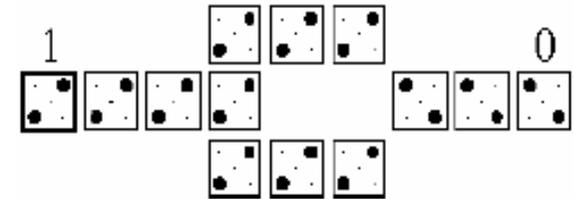


Redondance

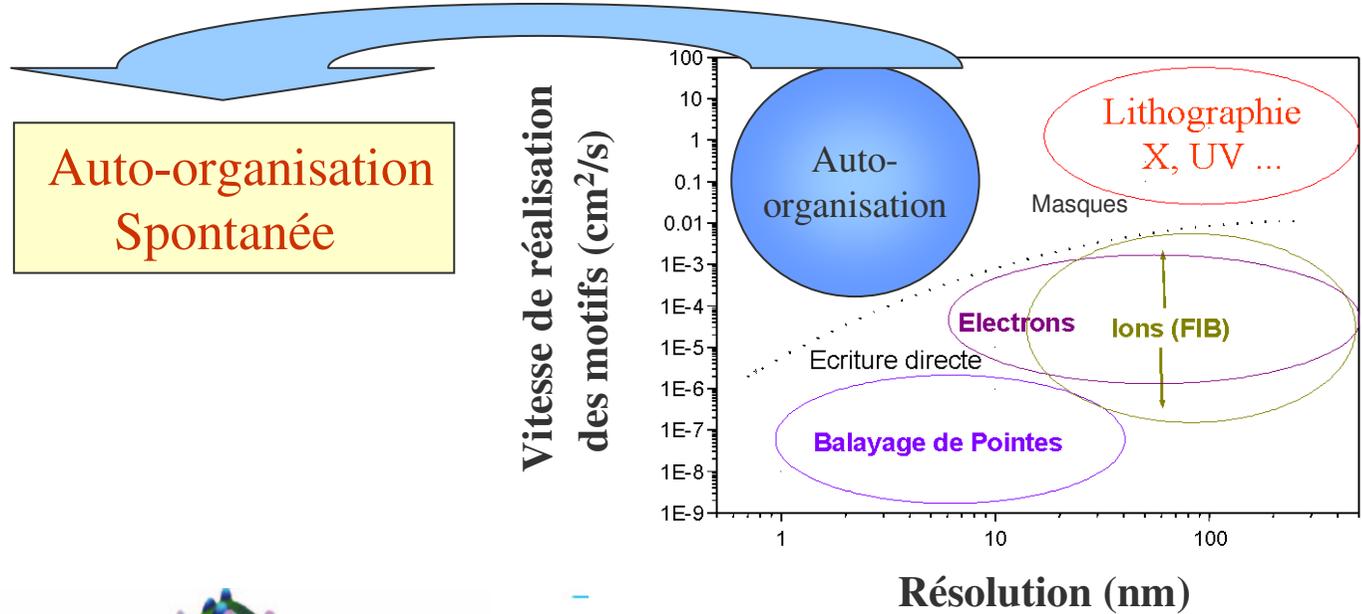
Automates cellulaires SiGe(C), molécules



Borgström et al., U. Lund

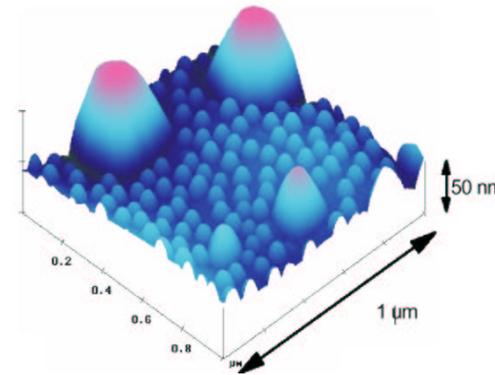
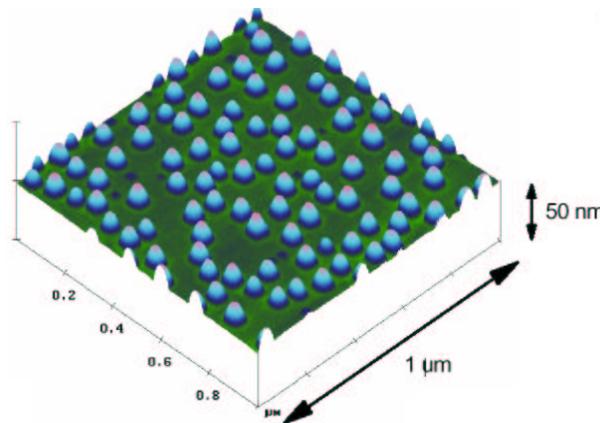


Régularité



Minimisation de l'énergie libre du système

Compétition: tension de surface / énergie élastique



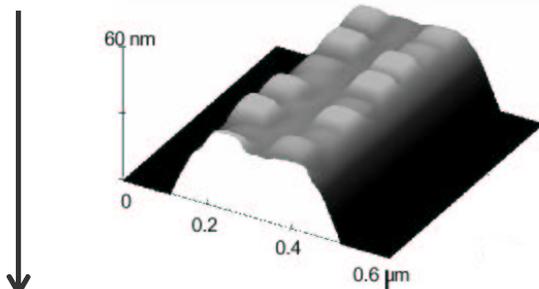
Auto-organisation Spontanée



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.

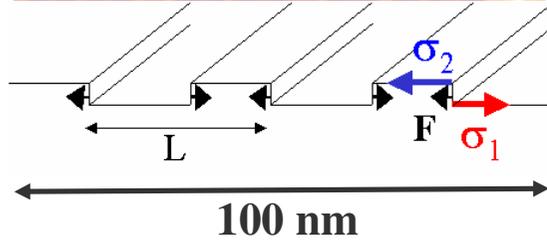
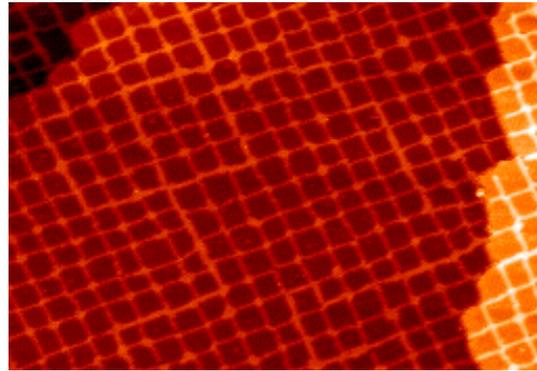
- Reconstructions.
- Surfaces désorientées.
- Réorganisation de surface par faisceaux d'ions.



Réseaux de dislocations

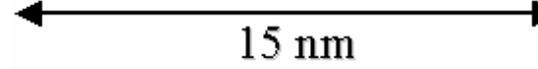
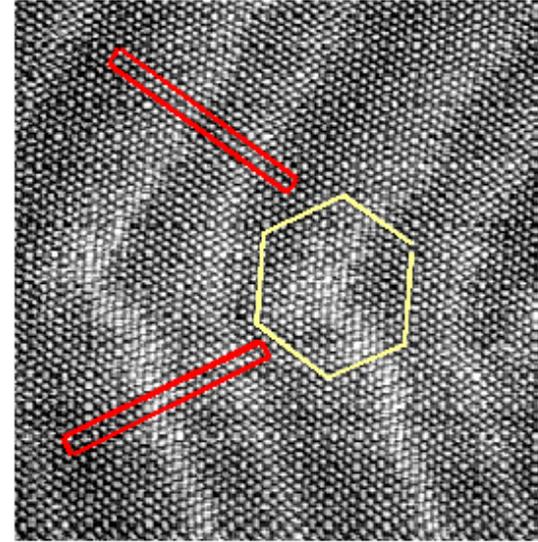
Cu (001)
avec azote
physisorbé

**Discontinuité
des énergies
de surface**

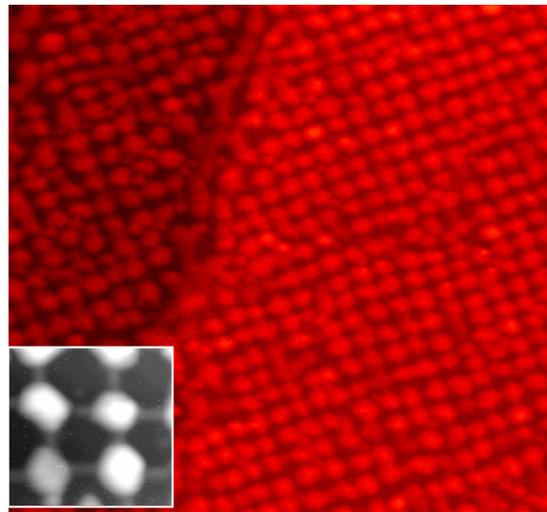


Au (111)
Reconstruction
 $22 \times \sqrt{3}$

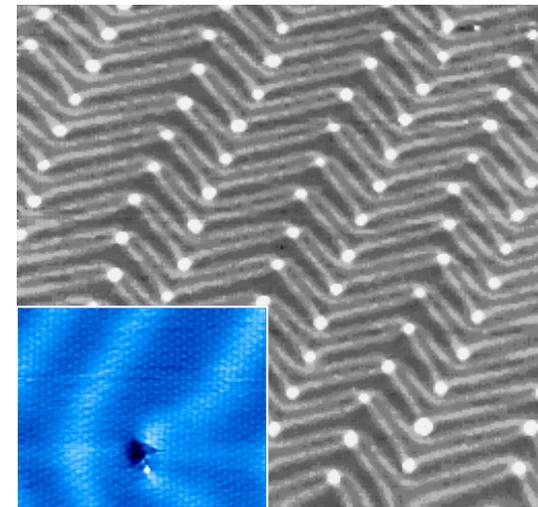
**Coudes:
Fautes
d'empilement**



Au/Cu (001)
avec azote
physisorbé

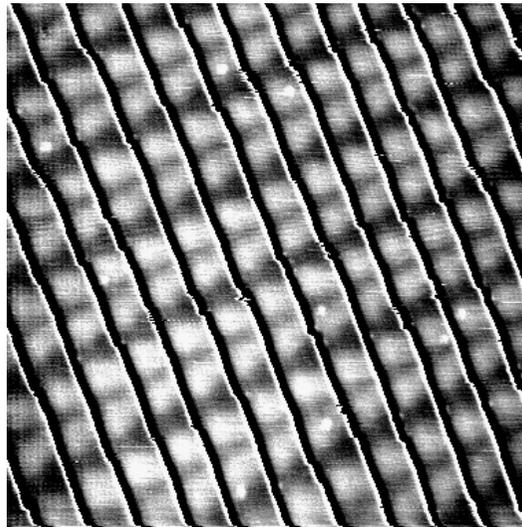


Co/Au(111)



S. Rousset, GPS Paris

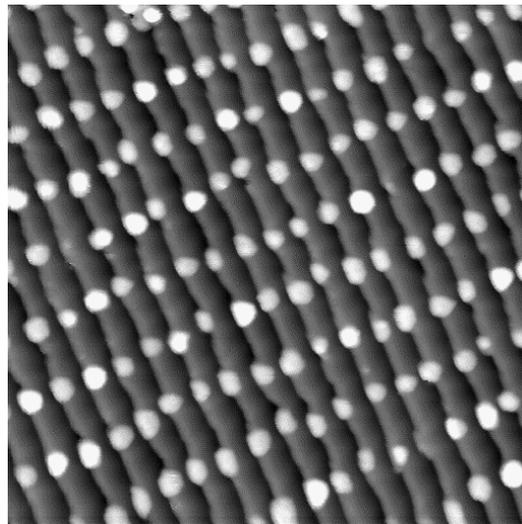
Au (788)
**Marches et
Fautes
d'empilement**



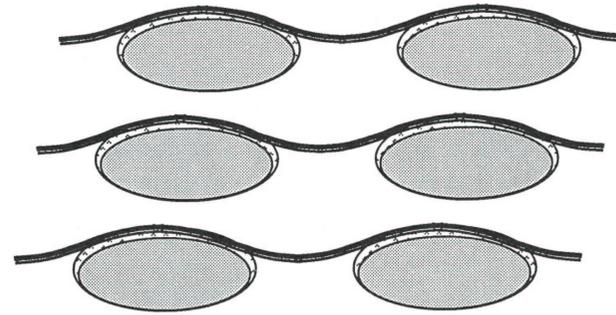
45 nm

S. Rousset,
GPS Paris

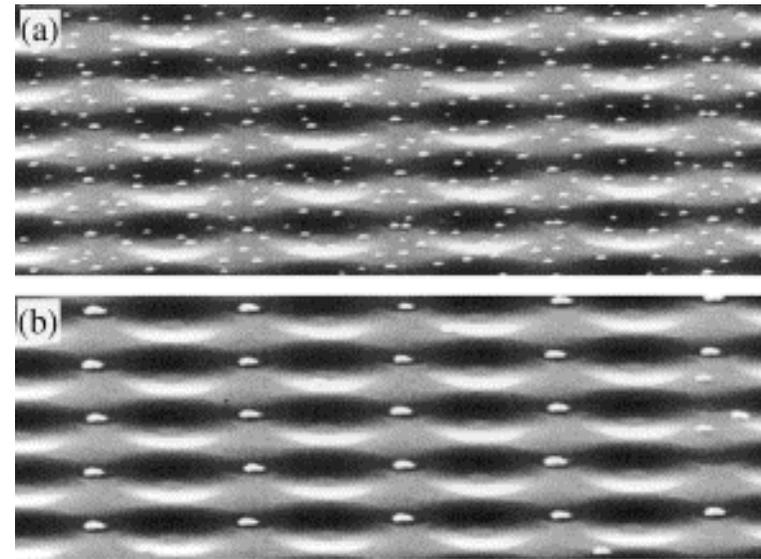
Co/Au(788)



60 nm



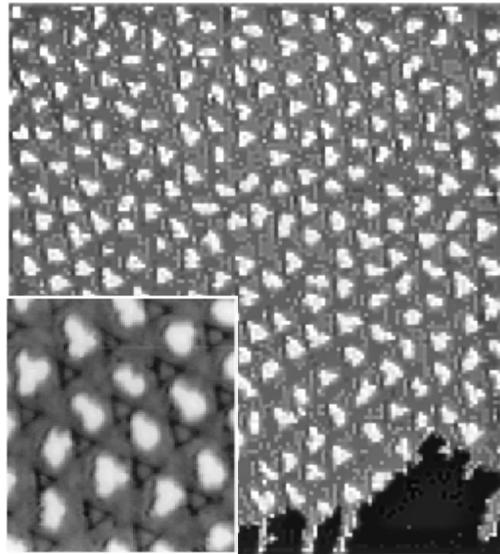
Si (001)
vicinal
gravé



Au/Si(001)
vicinal
gravé

3 μm

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



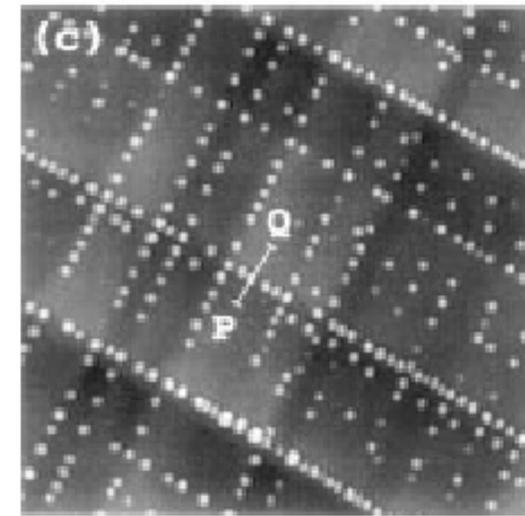
25 nm

Ag/Pt (111)

Brune et al, Nature 394, 451 (1998)

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

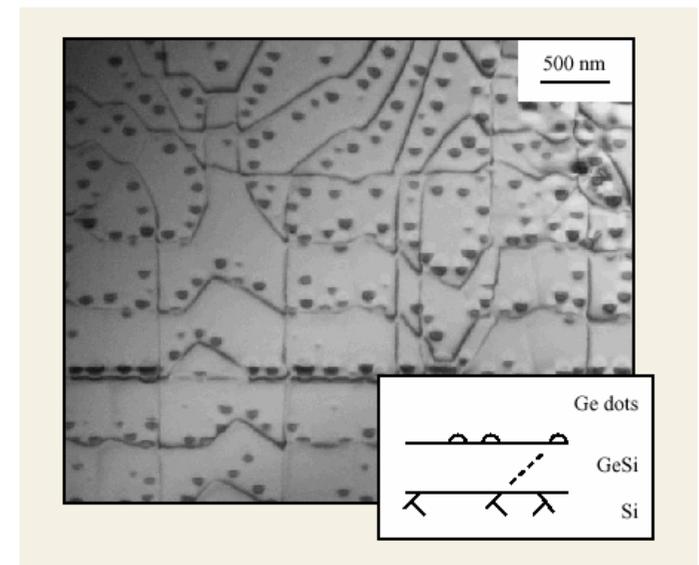
S. Yu Shiryayev et al,
Phys. Rev. Lett., 78, 503 (1997)



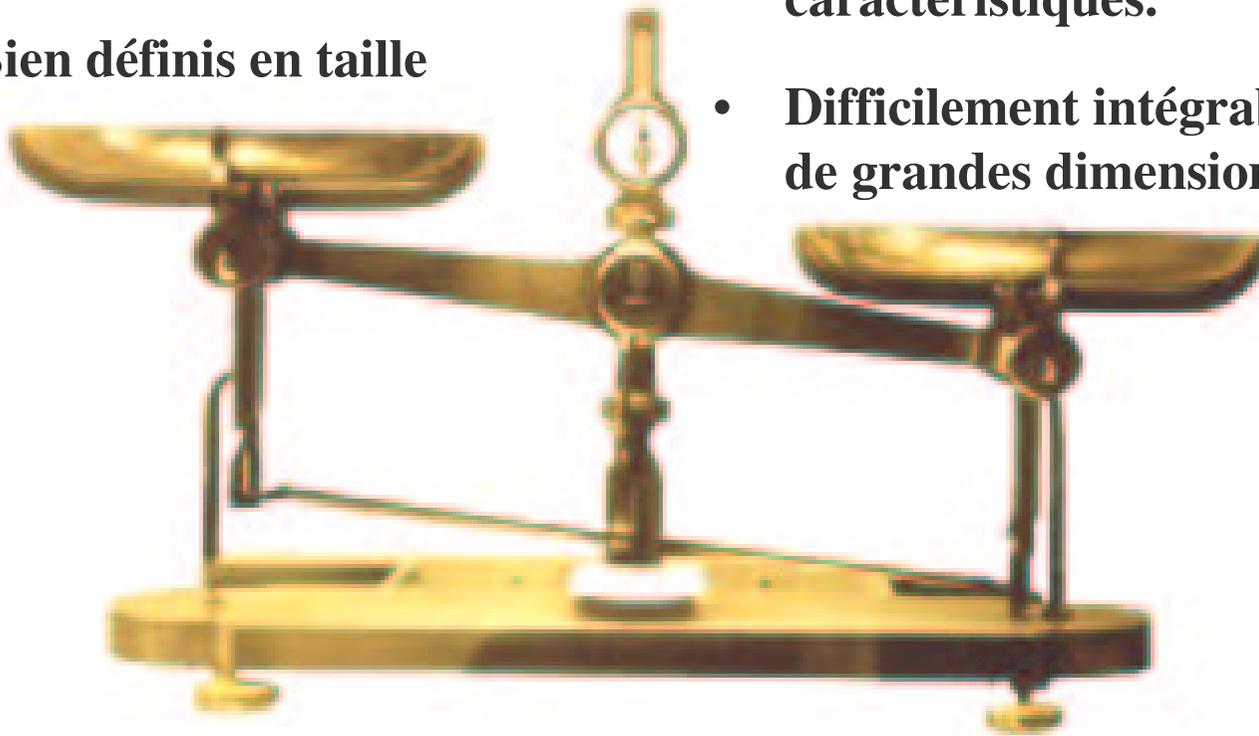
7.7 μm

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

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



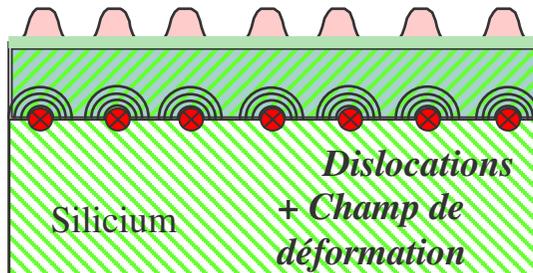
- **Petits objets**
- **Bien définis en taille**
- **Dépendent directement du système**
- **Difficulté de faire varier les distances caractéristiques.**
- **Difficilement intégrable à de grandes dimensions**



Collaboration avec CEA/LETI, DTS/STME/LTFC

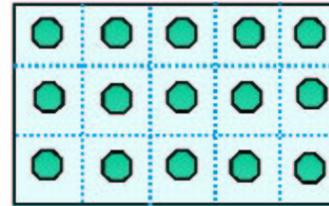
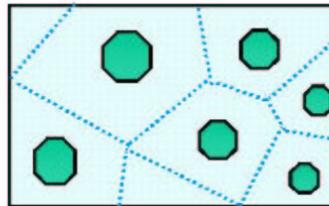
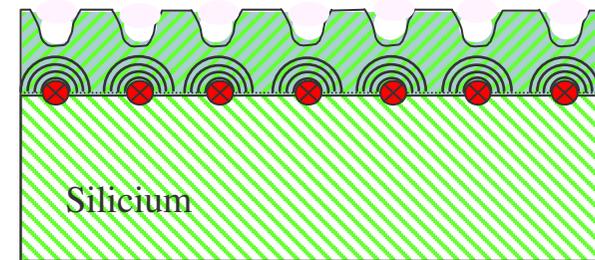
Réseaux contrôlés de dislocations
d'interface :

Croissance de boîtes
quantiques



Collage
moléculaire

Morphologie de
surface



Contrôle :

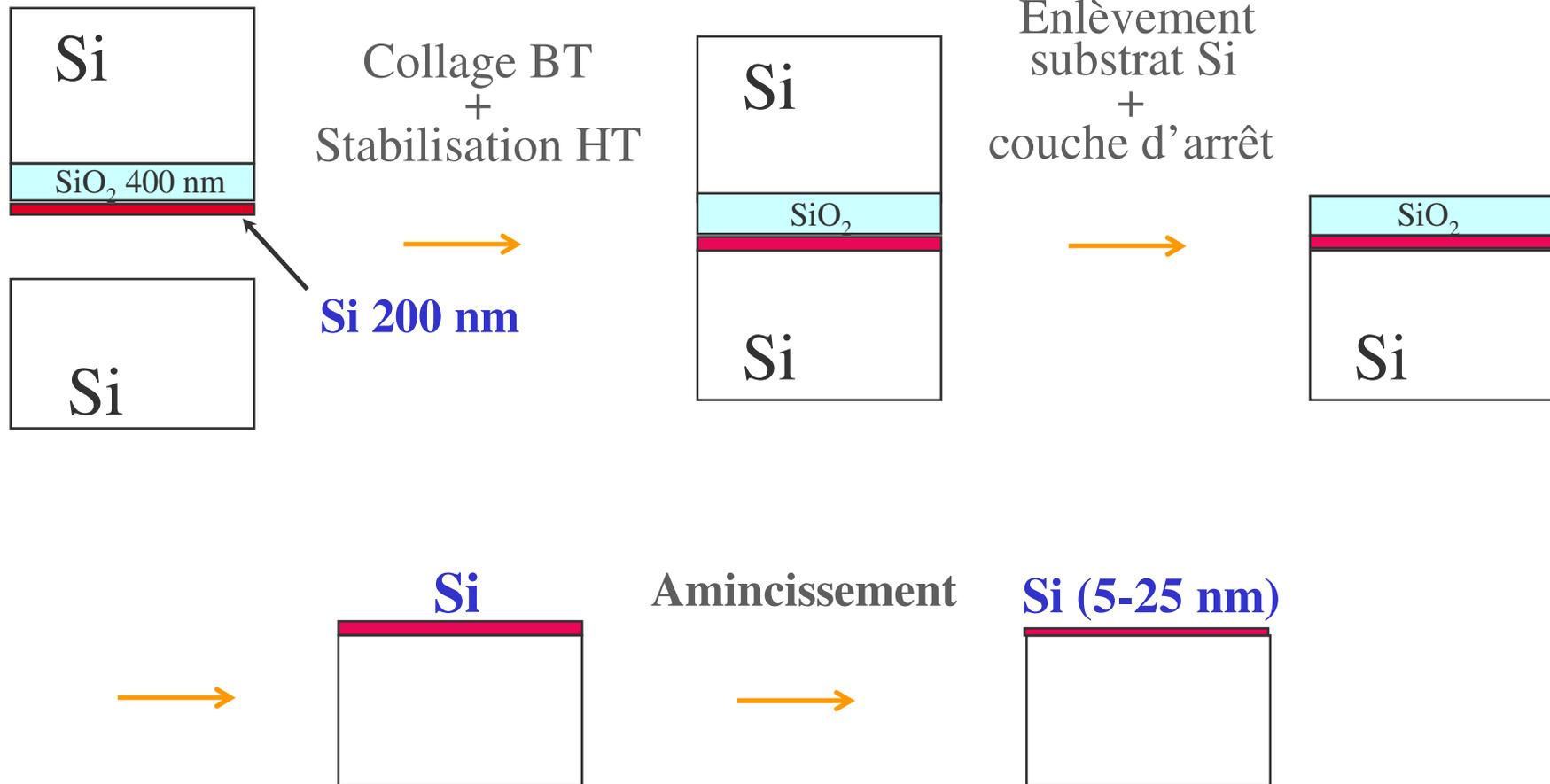
- taille

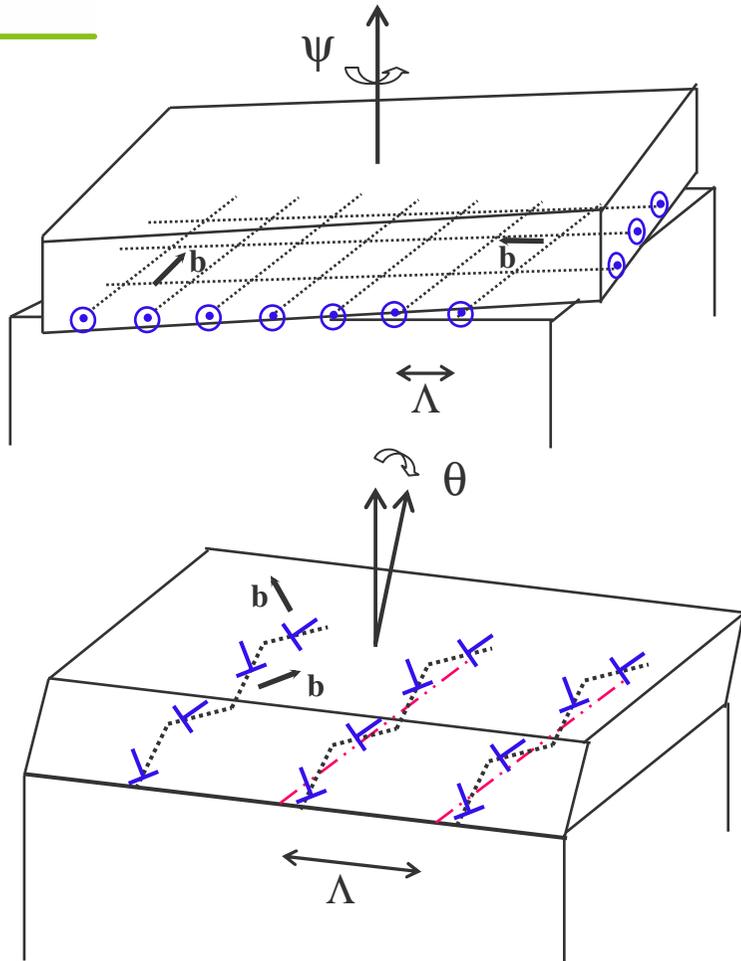
- densité

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

Brevets M. Briel

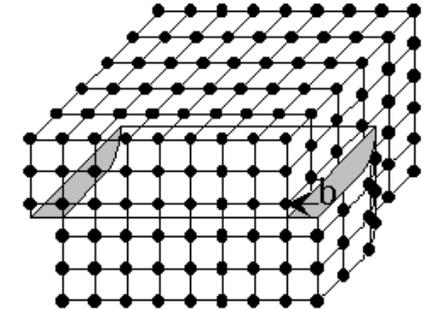
Plaquette SOI





- Rotation : *Réseau carré de dislocations vis.*

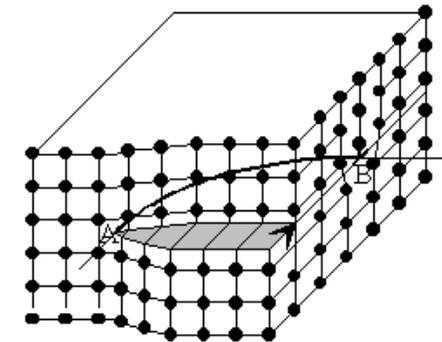
$$\Lambda = \frac{a}{2\sqrt{2} \sin\left(\frac{\psi}{2}\right)}$$



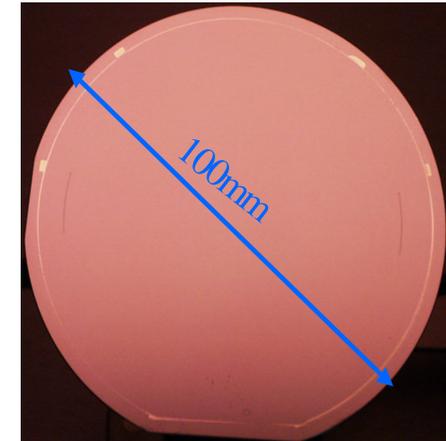
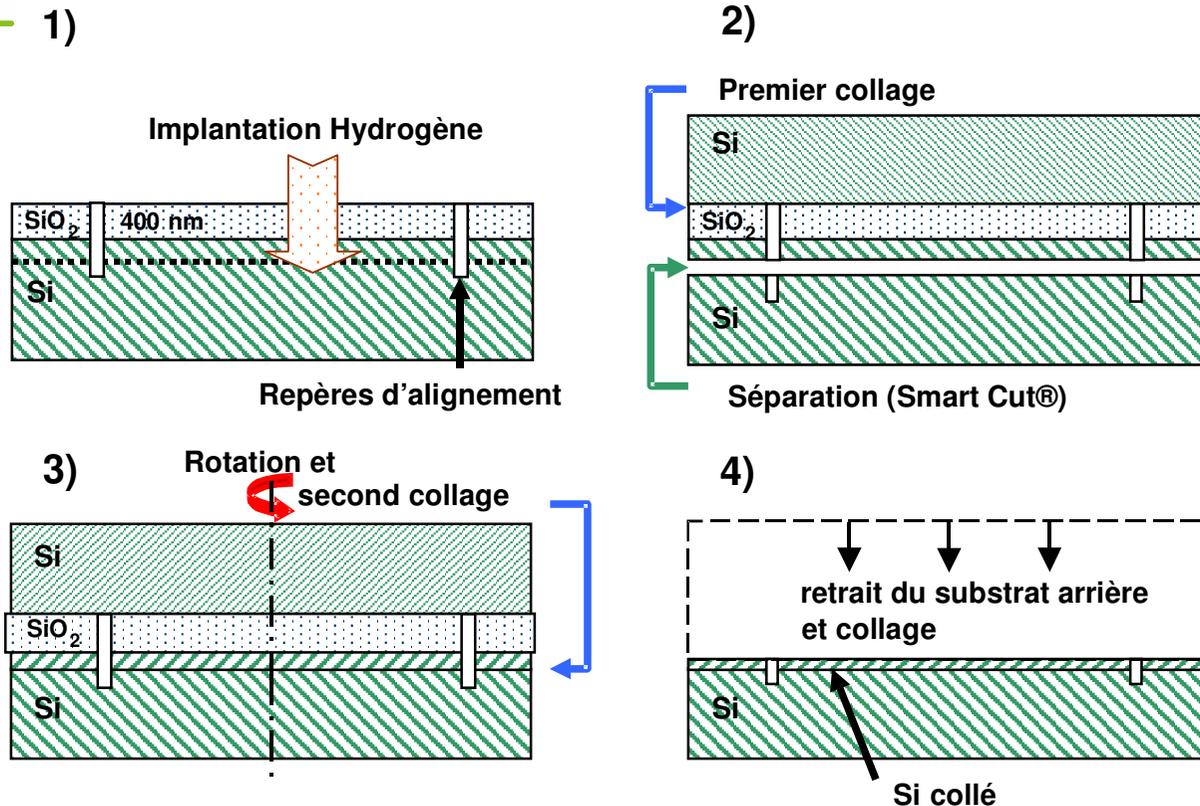
- Flexion : *1 réseau de dislocations mixtes (60°) alternées consécutives.*

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

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



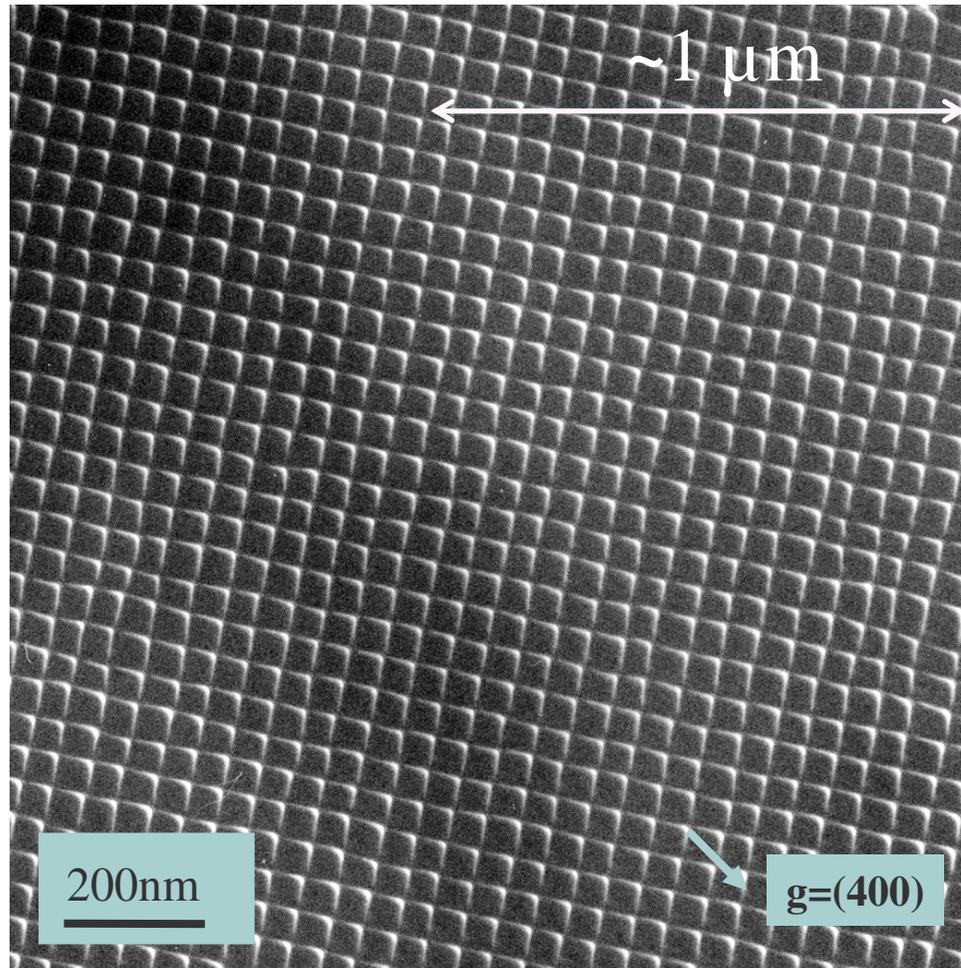
- Même type de vecteur de Burgers $a/2 \langle 110 \rangle$ *pour les deux familles de dislocations*



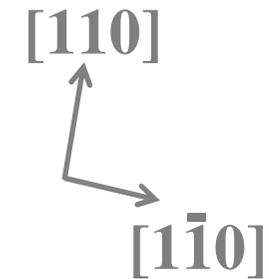
- Pleine plaque
- Ne dépend pas de l'orientation
- ψ petit $\rightarrow \theta \cong 0$
- $\psi = 180^\circ \rightarrow \theta = 2 * \text{angle de coupe}$
- réalisation de joints de grain spécifiques

Réseau de rotation pure en TEM

Vue Plane

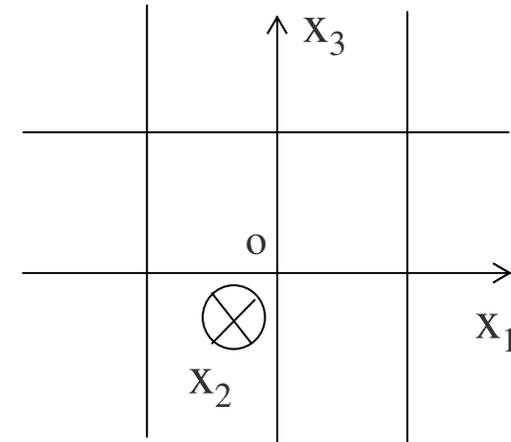
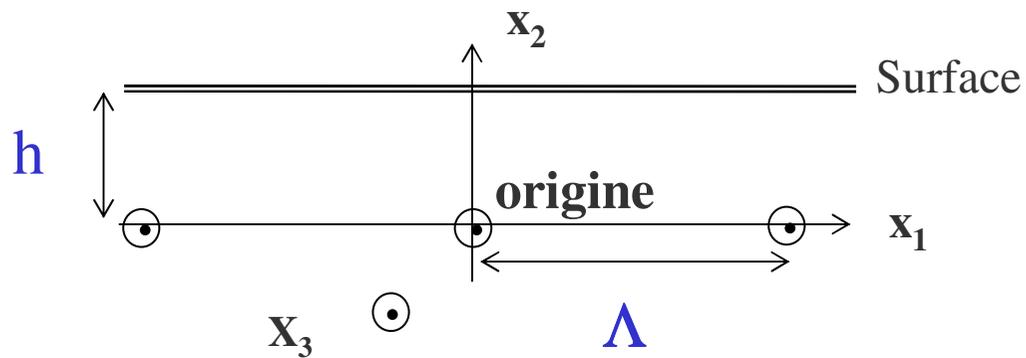


(rot., flexion)
($\Psi=0.43^\circ$, $\Theta\cong 0^\circ$)
($\Lambda=52$ nm)



Thèse, K. Rousseau, 2002

Déplacements atomiques calculés en théorie de l'élasticité continue



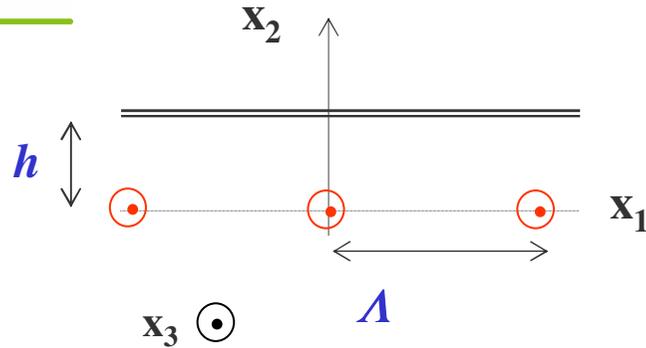
Champ de déplacement analytique

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

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

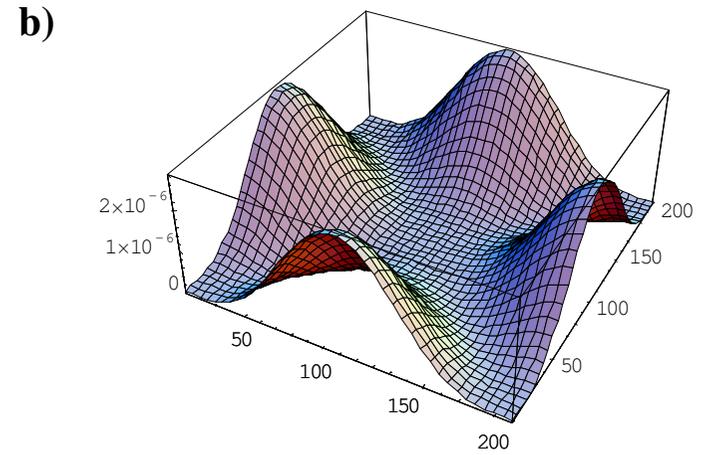
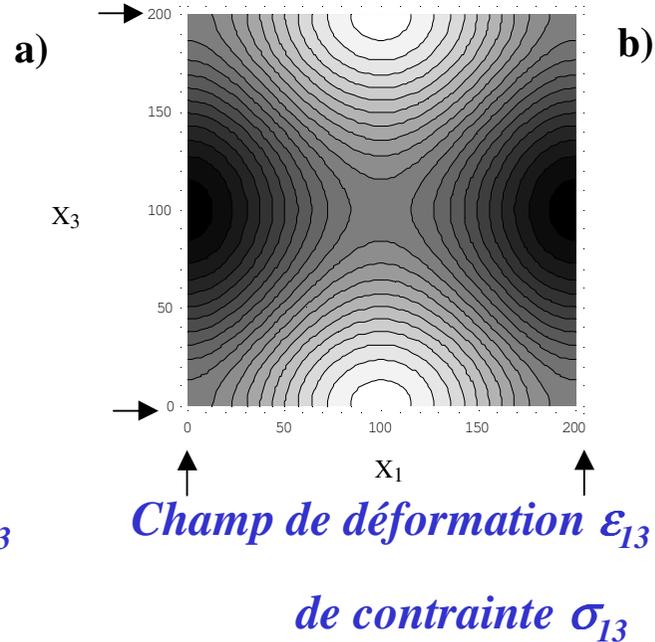
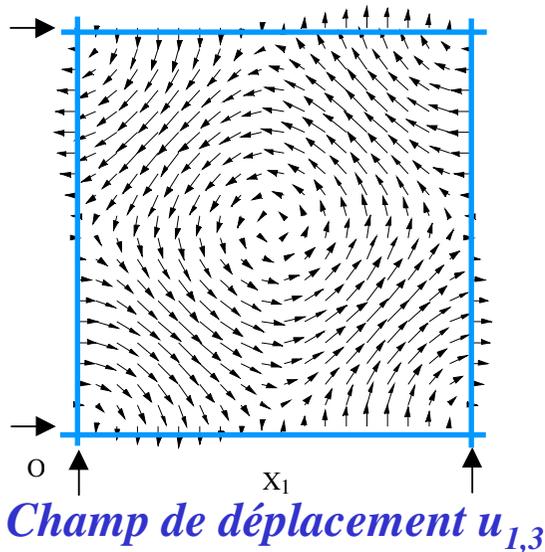
Bonnet et Verger-Gaugry, *Phil. Mag.* 66, 849 (1992)

Rotation pure : cisaillement



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

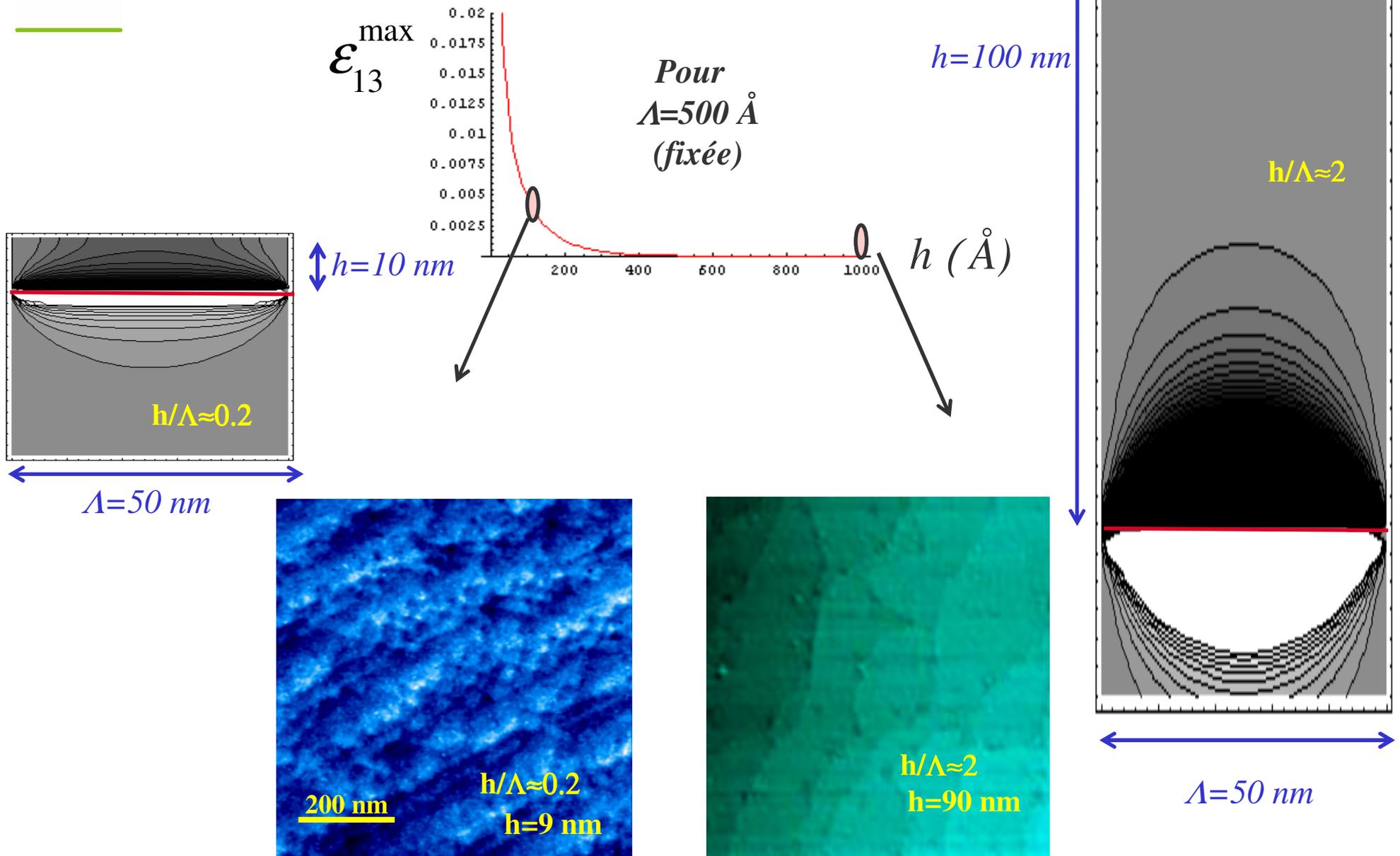
Exemple en surface : ($\lambda=200 \text{ \AA}$, $h=100 \text{ \AA}$)

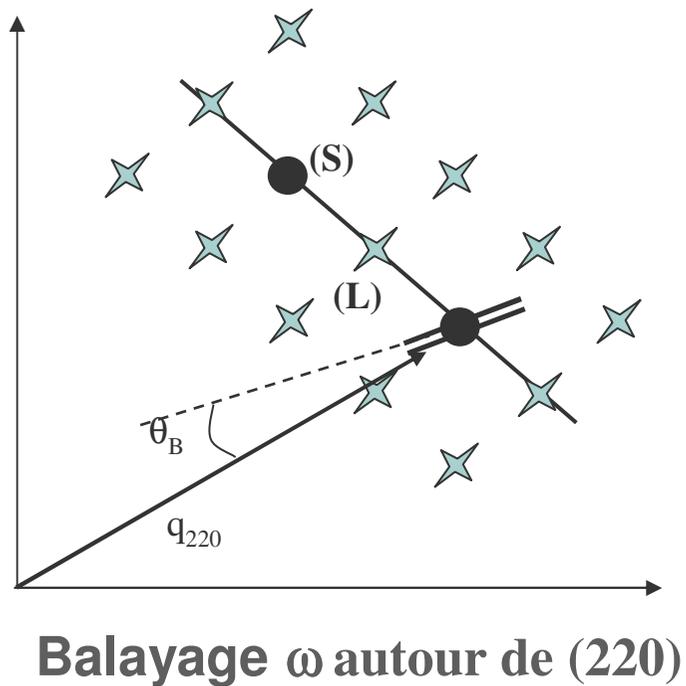


Energie (u.a.)

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

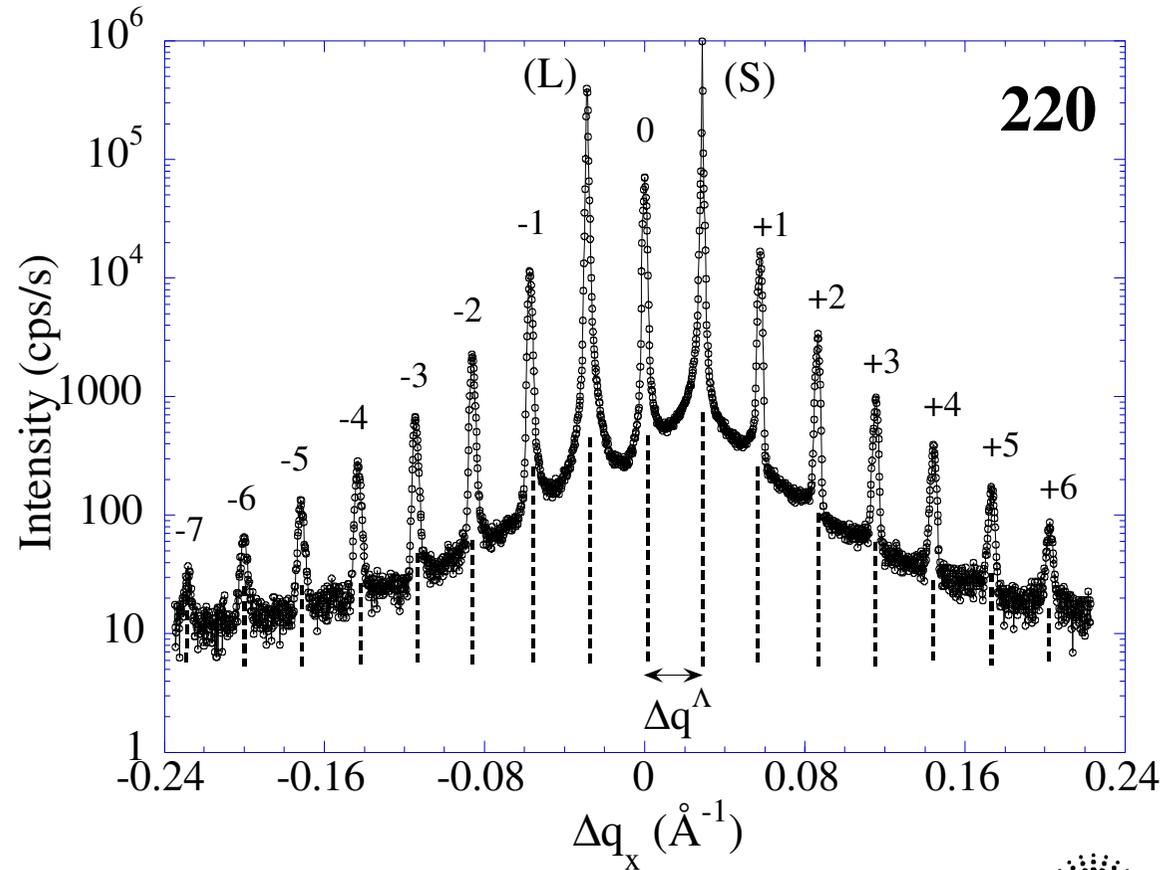
Ecrantage du champ de déformation



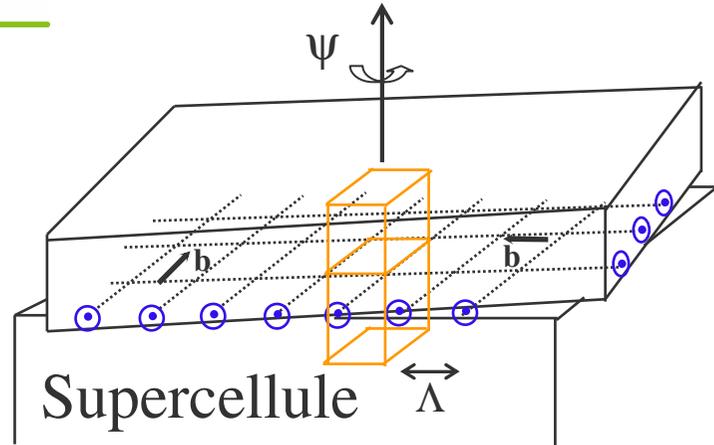


$$\psi = 1.005^\circ \pm 0.002^\circ$$

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



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

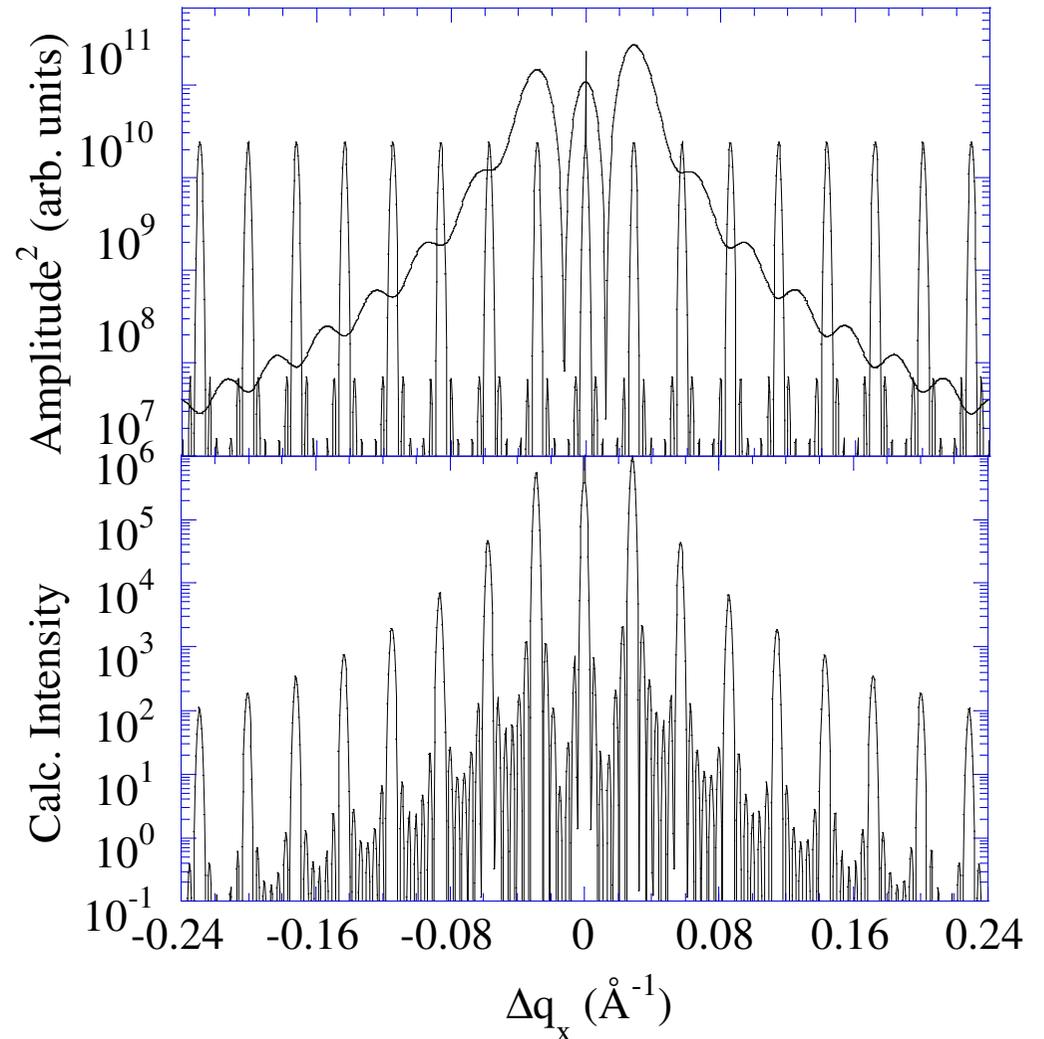


$$A(q) \propto \sum_{i=1}^N \exp(iq \cdot [r_{i0} + u(r_{i0})])$$

Intensité = |Terme de réseau
* facteur de surstructure|²



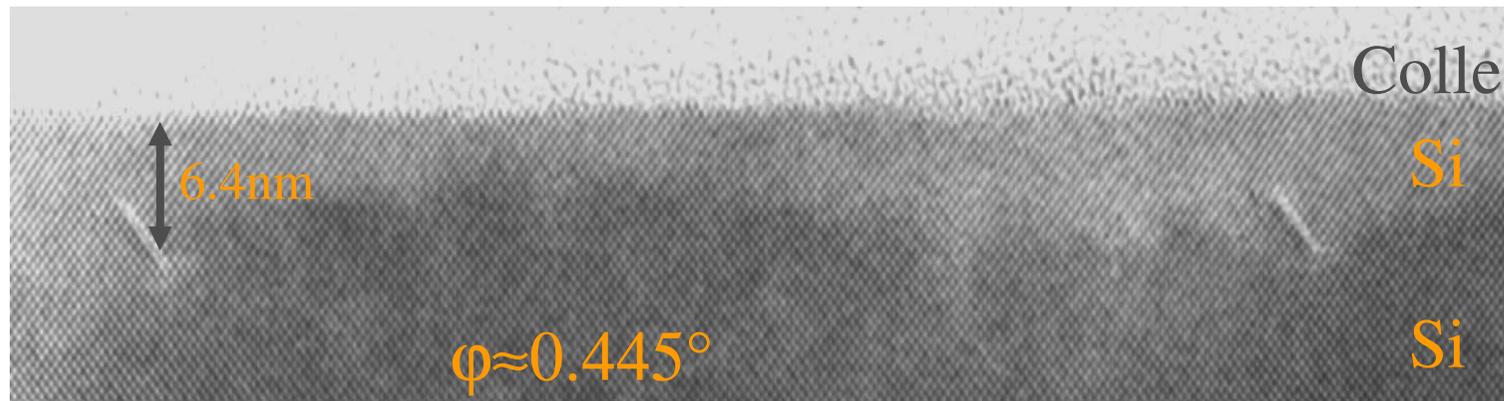
Facteur de forme * Peigne



($\Psi = 1.0052^\circ$, $h = 9.8$ 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

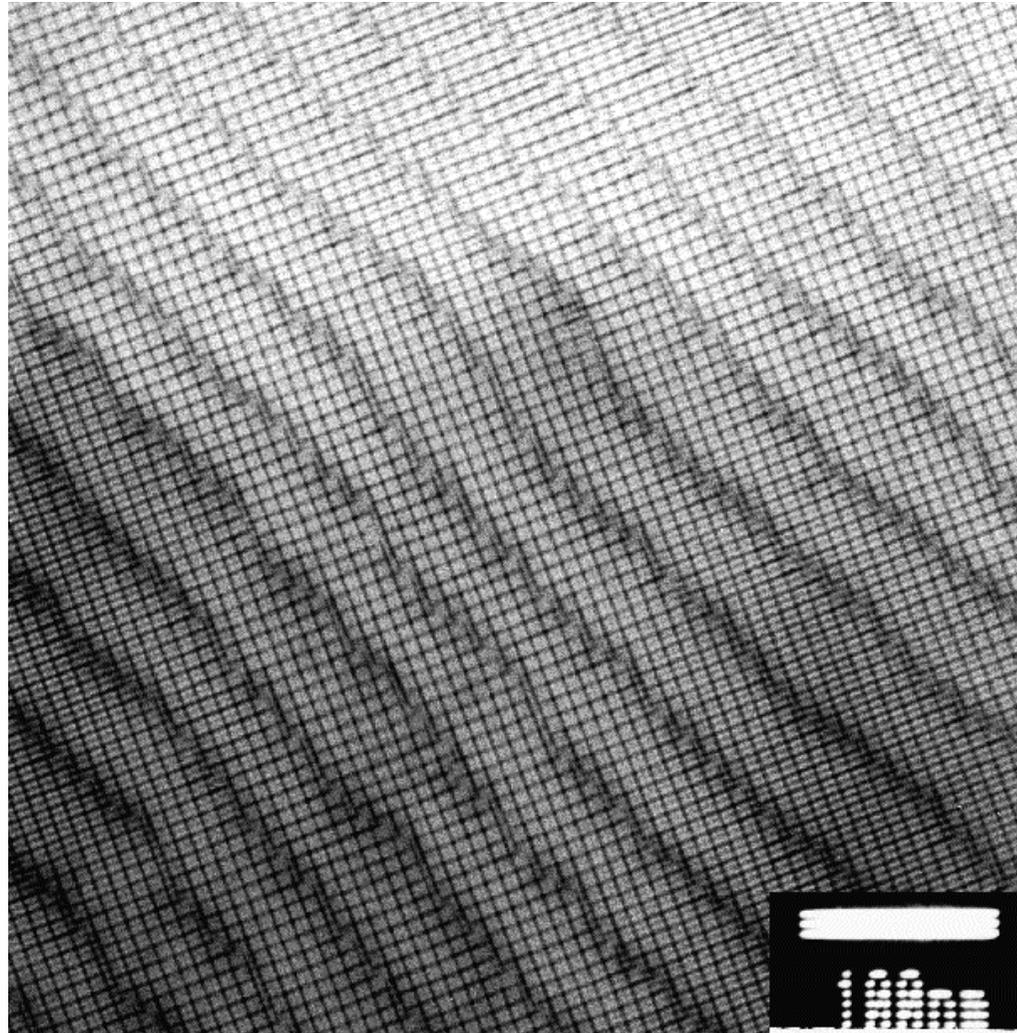


Faute d'empilement
Partielle à 30°

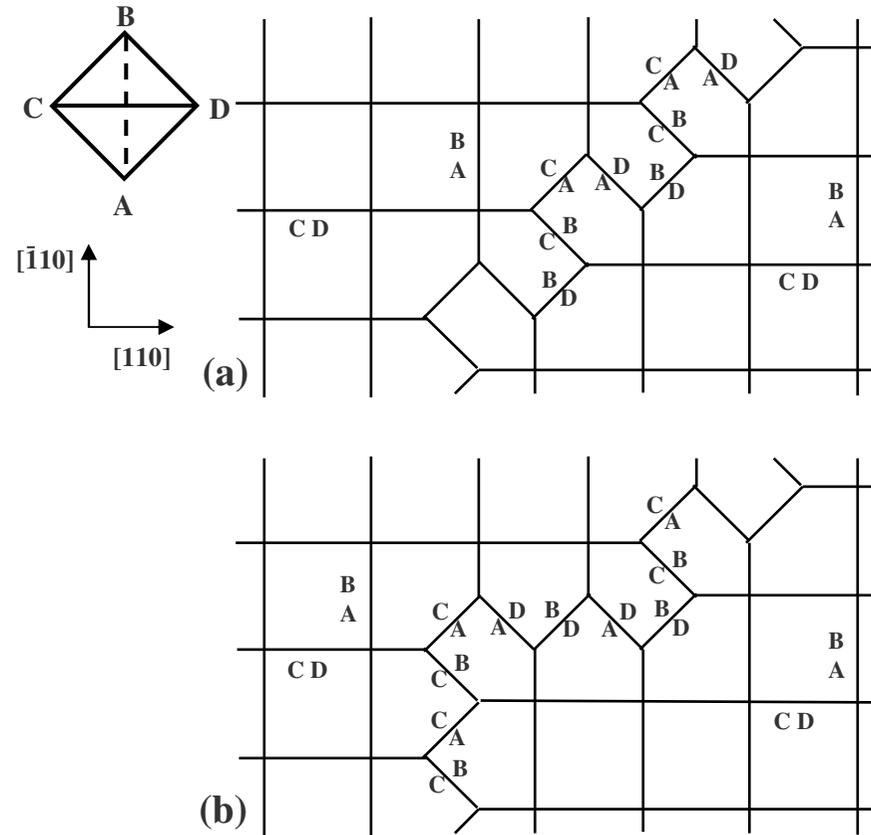
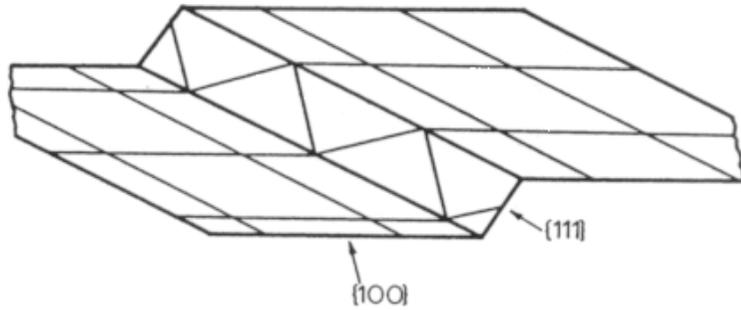
- Déplacement \perp surface
- Calcul des champs :
 - « sans faute d'empilement »
 - « avec la faute d'empilement »

Réseau de rotation et flexion en TEM

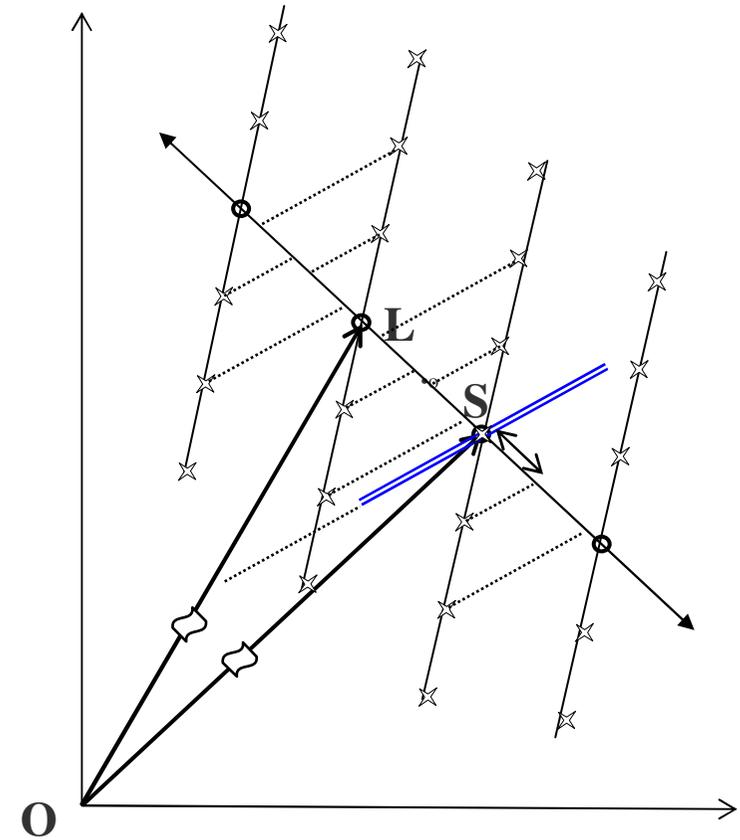
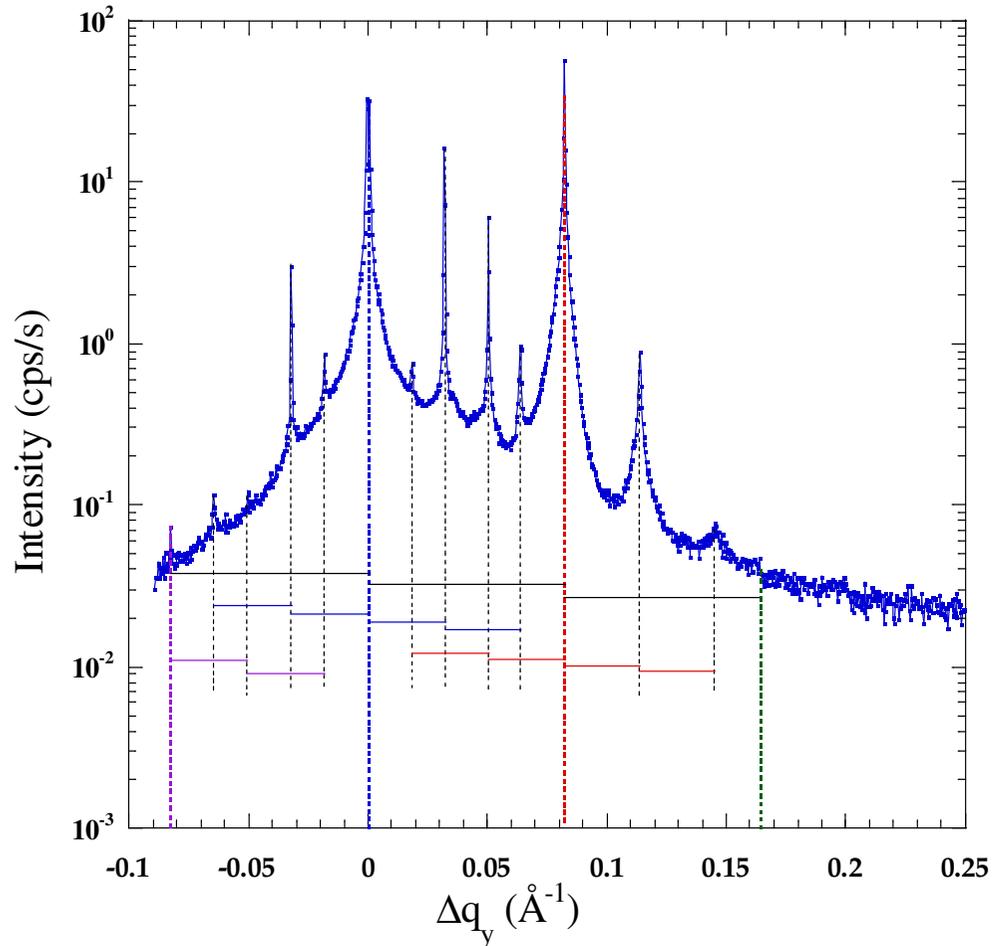
(rotation: $\Psi=2.75\pm0.07^\circ$, flexion: $\Theta=0.30\pm0.06^\circ$)



Thèse, K. Rousseau, 2002



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

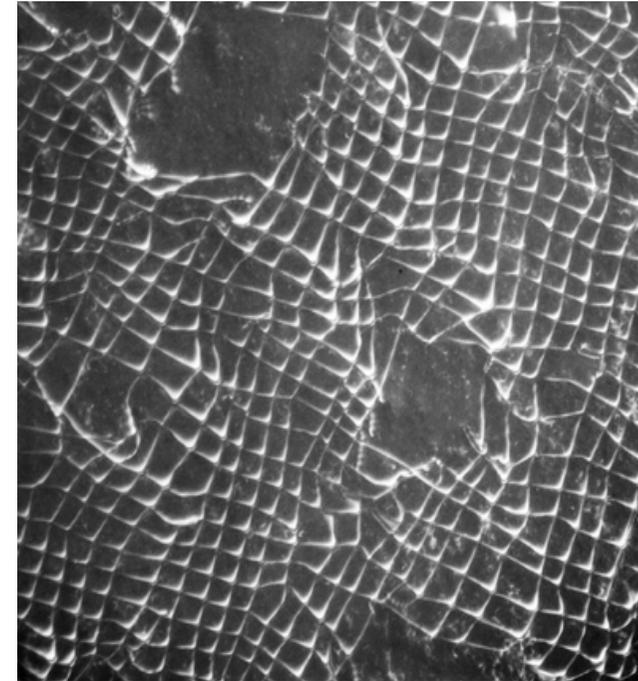


Fonction de résolution GIXRD : Effet de projection
 → Mesure de plusieurs réflexions

- Stabilité des réseaux : glissement des dislocations vers la surface

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

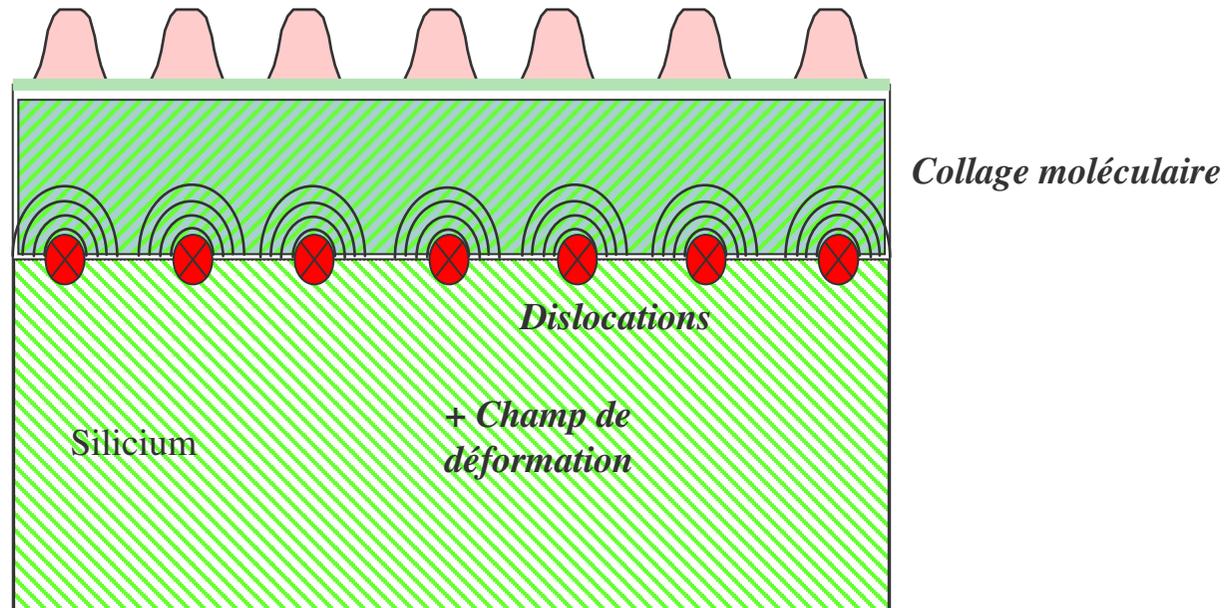
Ancrage du réseau de dislocation vis par
réseau de flexion



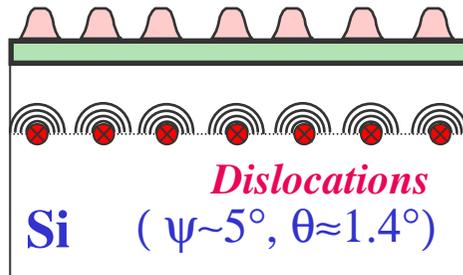
Rousseau, *Appl. Phys. Lett.* 80, 4121(2002)
 $\psi=0.49^\circ$, $h=30\text{nm}$, $\Lambda_{\text{rot}}=44.9\text{ nm}$, $\Lambda_{\text{flexion}}=100\text{ nm}$

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

Structuration de la contrainte

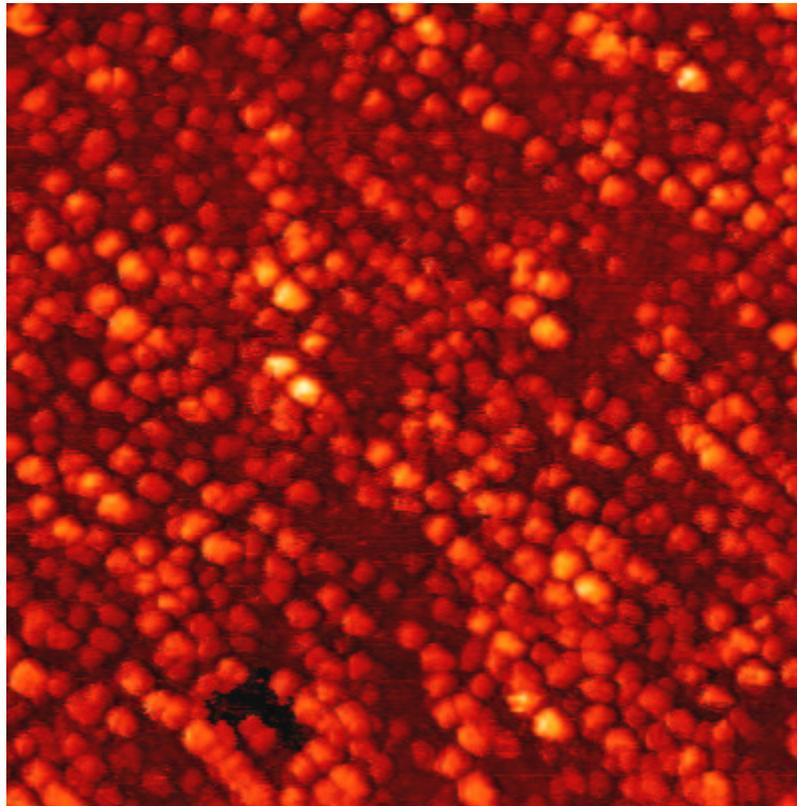


Si LPCVD



Ordre après recuit
d'1 heure à 650°C

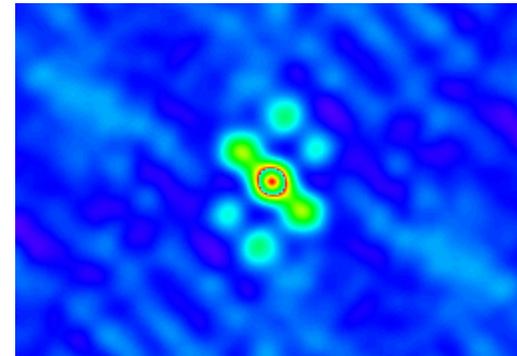
Haut. : 2-3 nm, Diam. : 8 nm, dist.=16 nm



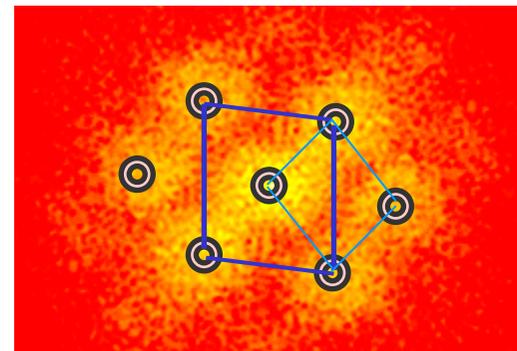
(200x200 nm)



Autocorrélation

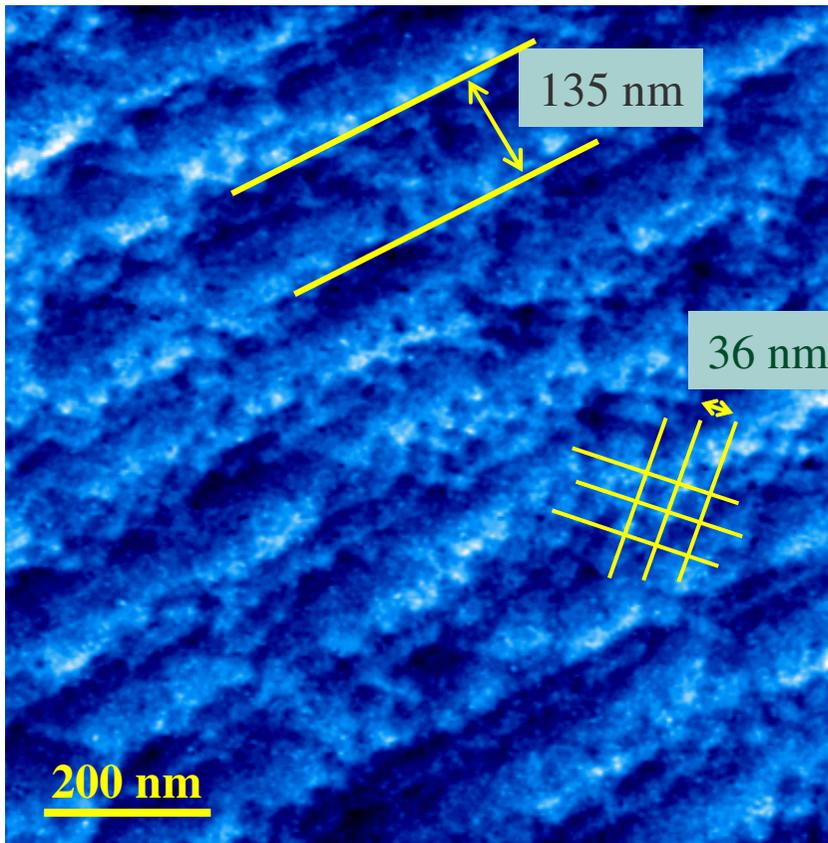


Fourier



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

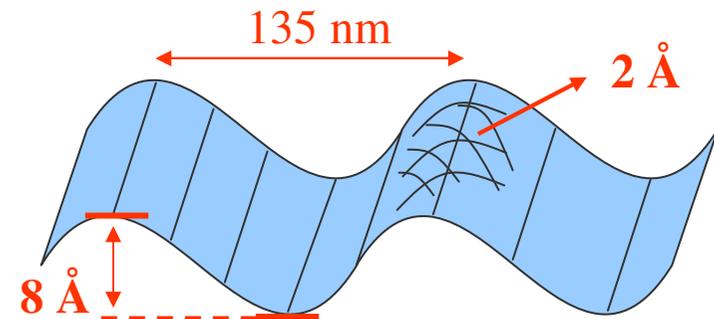
($h=9\text{nm}$, rotation: $\Psi=0.61^\circ$, flexion: $\Theta=0.11^\circ$)



(Image: -1.9 V, 98 pA)

Ondulations de faible amplitude
corrélées à longue distance

Gaufrage de petite période

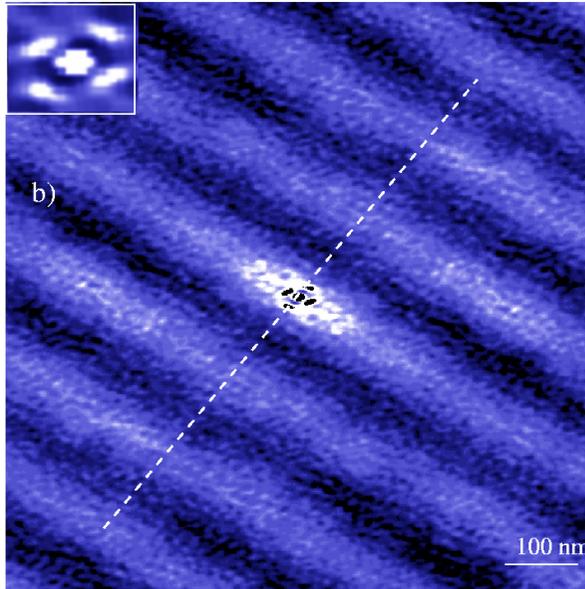


F. Leroy, J. Eymery, P. Gentile and F. Fournel, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 3078

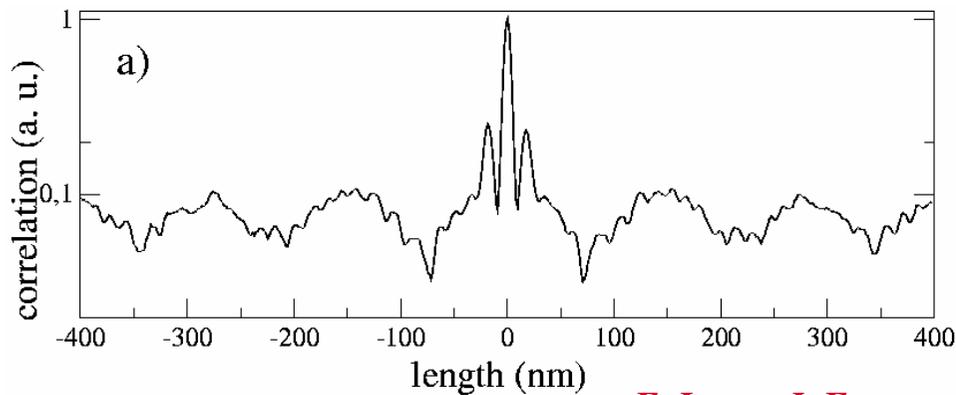
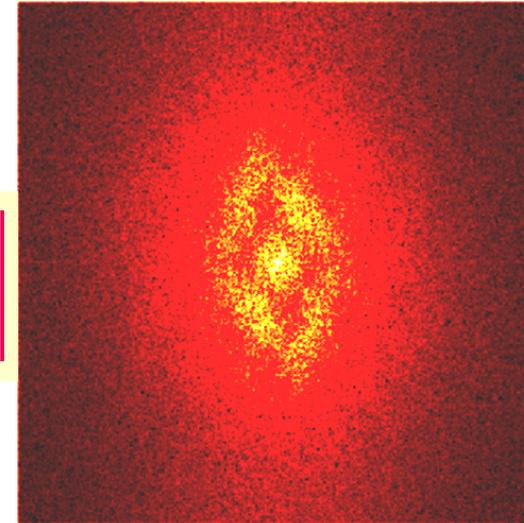
Croissance de Ge sur un substrat collé (rotation+flexion)

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

Autocorrélation:



FFT:



Mais distribution

bimodale :

Petites boîtes:

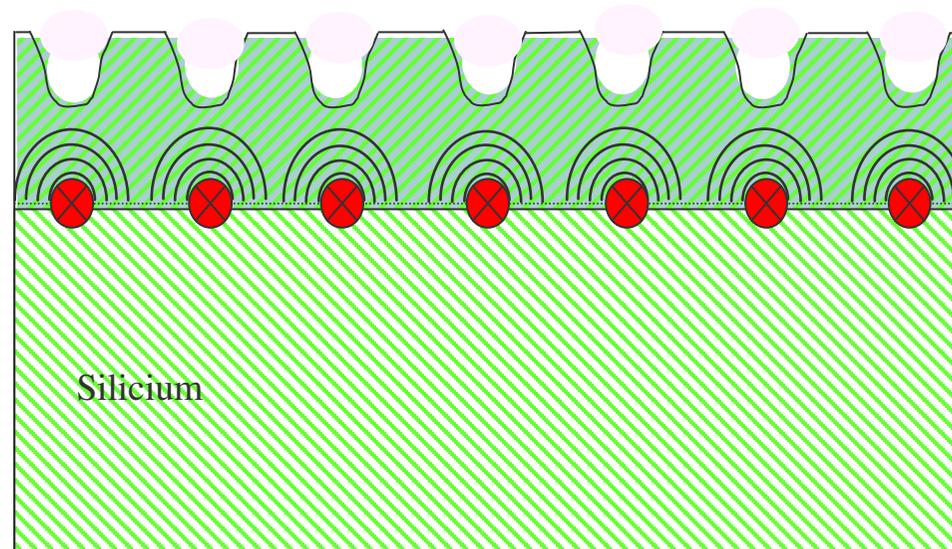
Haut.=1 nm, Diam.=5-10 nm

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.



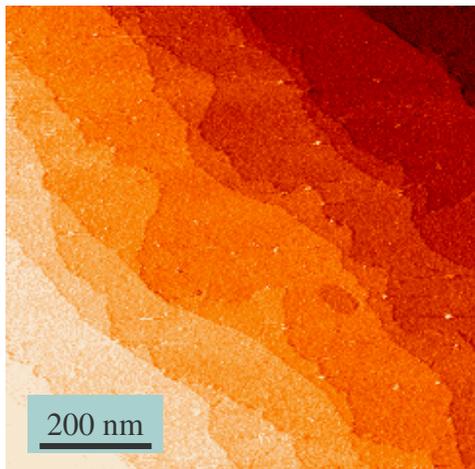
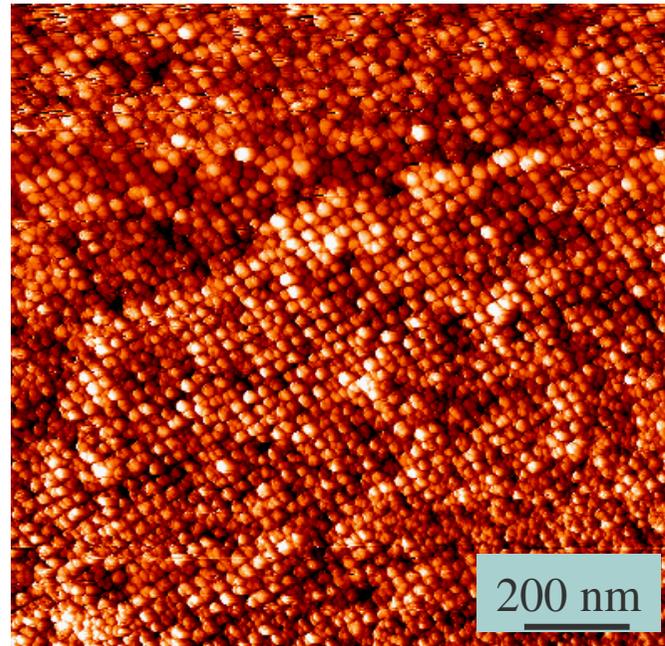
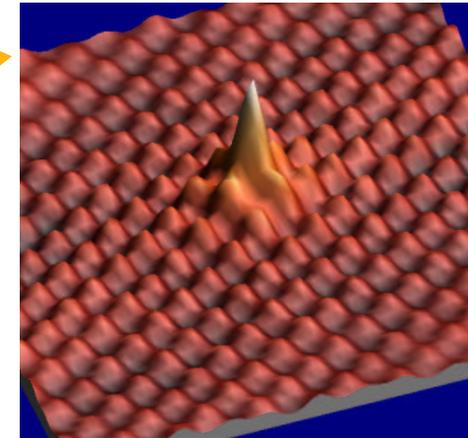
“Dash etch”:

8 mL HF 50%

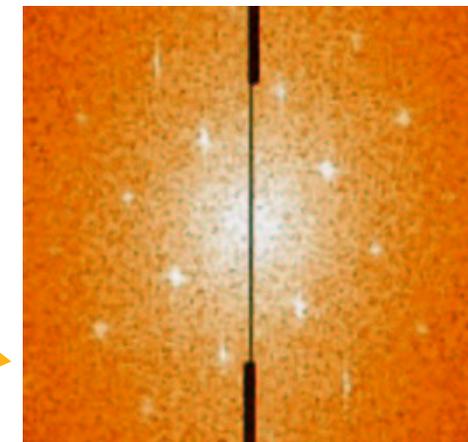
24 mL HNO₃ 70%80 mL CH₃COOH 100%**Echantillon :**

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 CrO₃
100 mL H₂O

Echantillon :

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

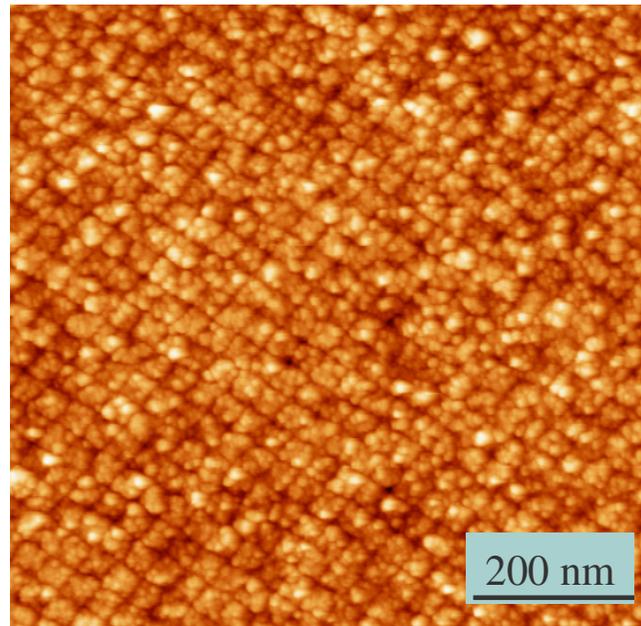
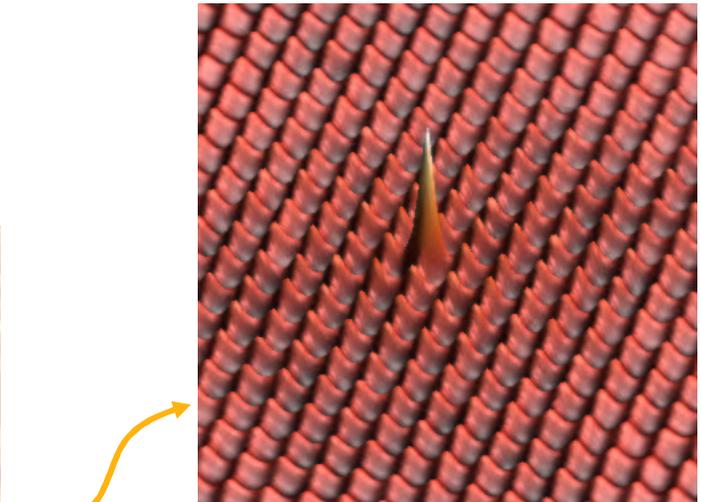
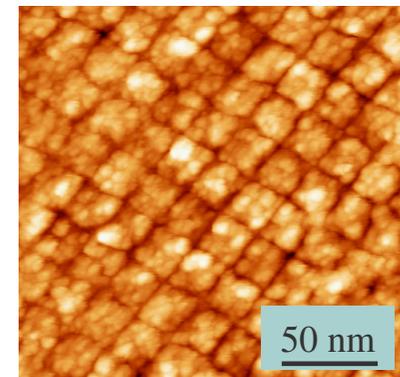


Image STM *après* attaque : **motif de surface** de périodicité 22 nm.



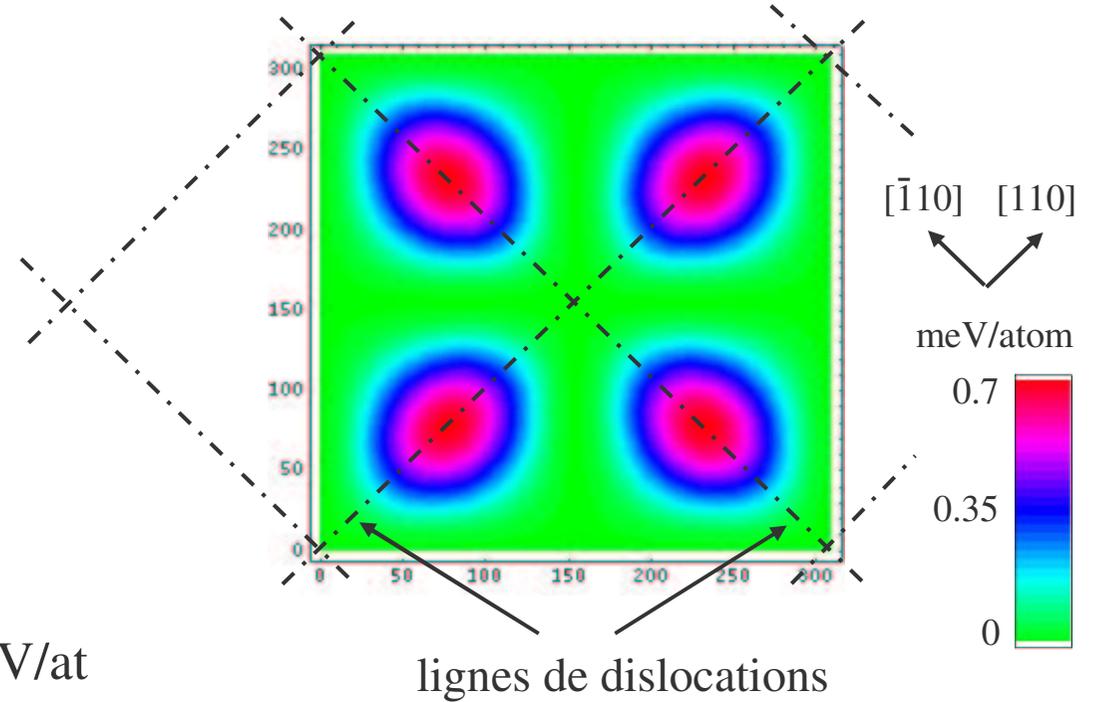
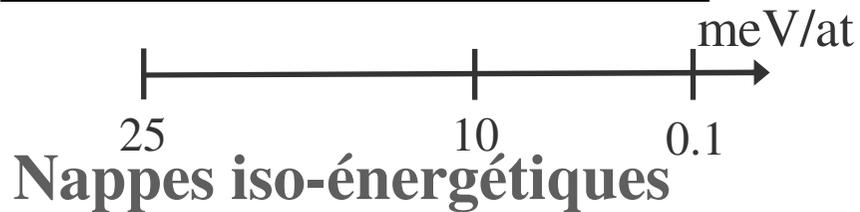
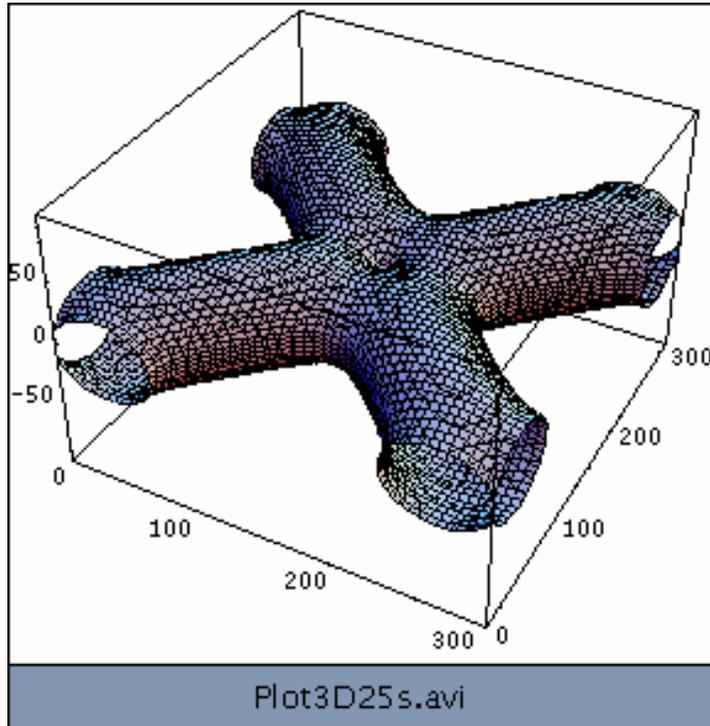
Auto-correlation



Densité : $2.5 \cdot 10^{11}$ / cm²

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**Contour en surface**

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

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

mobilité

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

< 0

Energie
d'activationTenseur
des
contraintesTenseur
des
courbures

Loi cinétique

Force
motrice

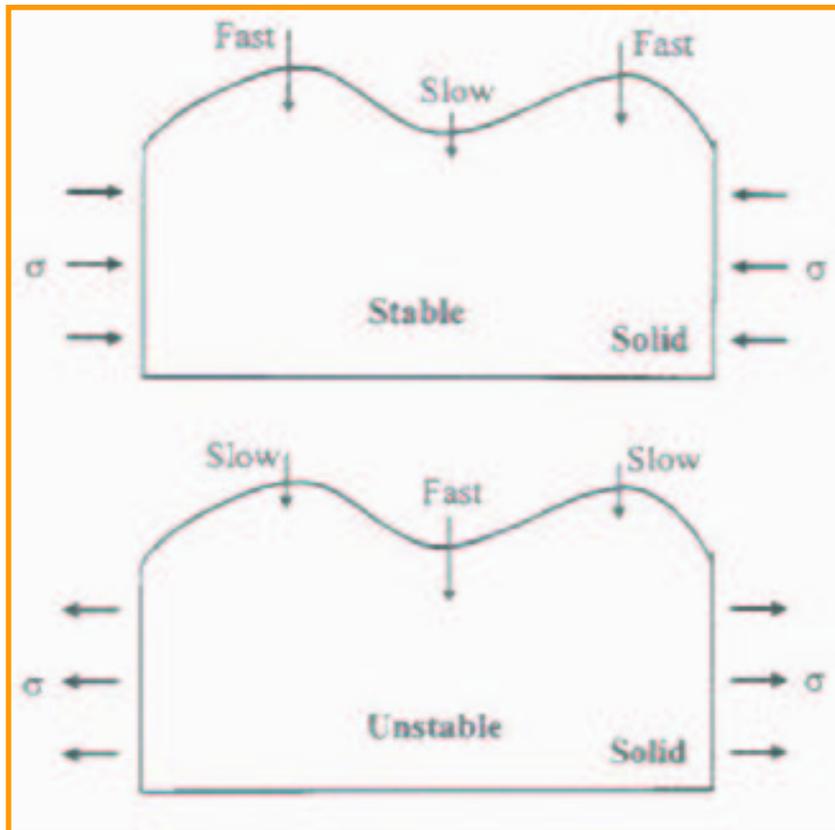
$$F = \Delta g - \omega - K_{ij} \gamma_{ij}$$

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)

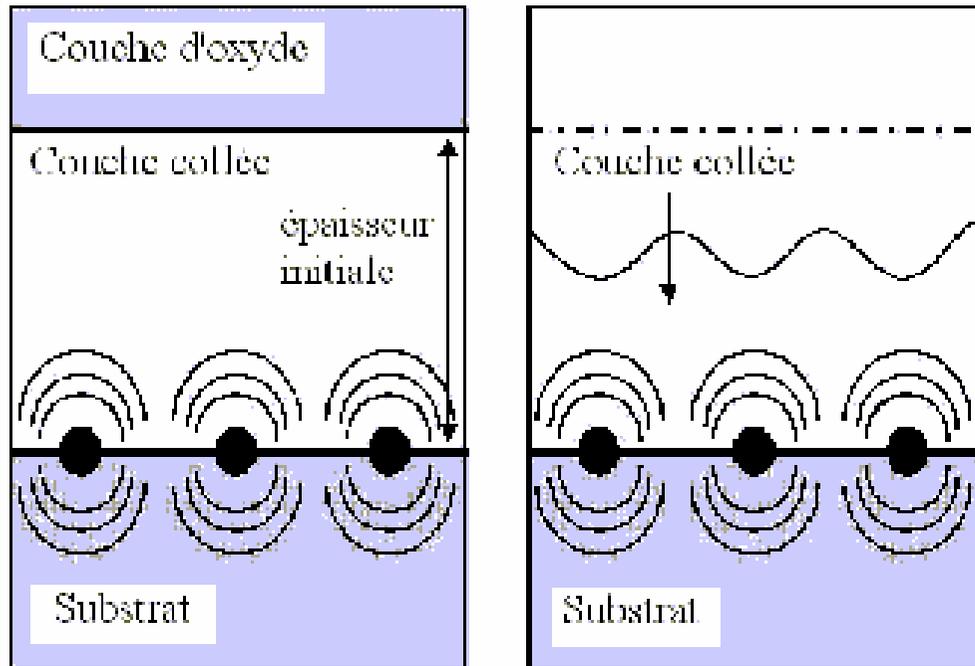


Evolution du profil de surface

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

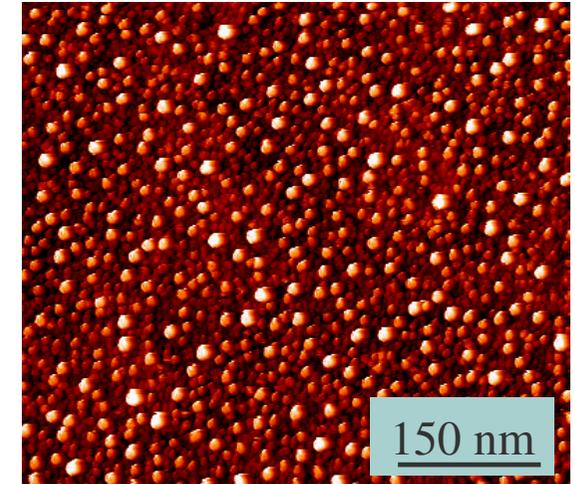
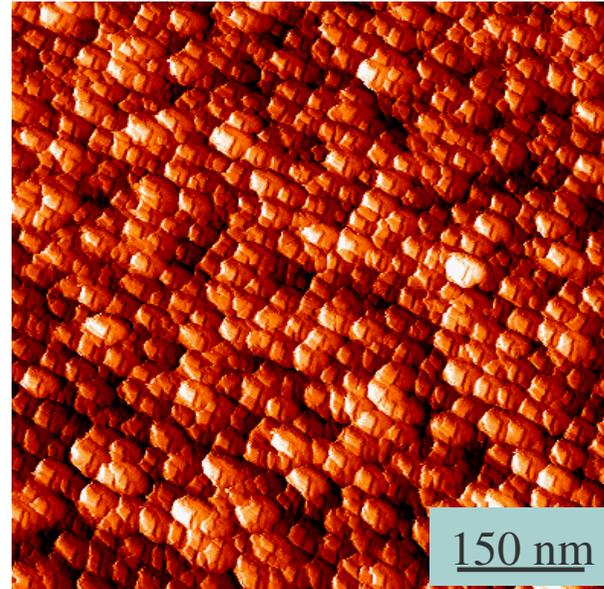
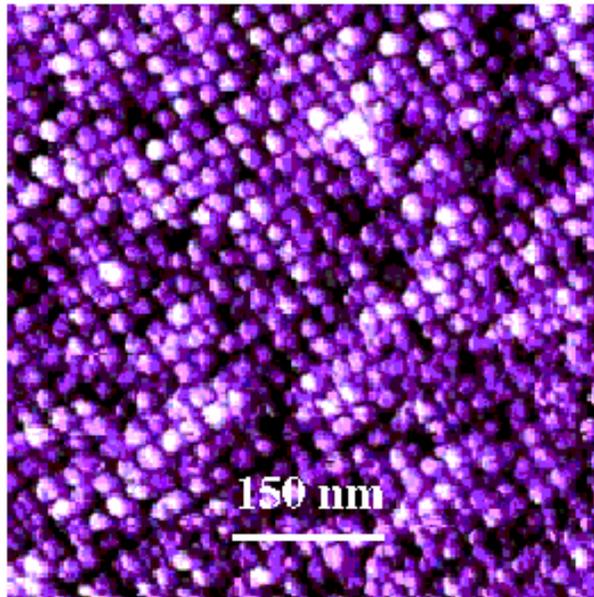


Evolution du profil de surface

Contraintes hétérogènes

Une seule fréquence

Description mathématique
plus compliquée

**Echantillon :**

- rotation : 0.88° (25 nm)
- attaque : Dash etch

Conditions MBE :

- température substrat : 490°C
- épaisseur equiv. Ge : 9 \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 / cm^2

Image STM de référence. Substrat classique

Densité : $3 \cdot 10^{11}$ dots / 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 $T = U - T S$

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

Surface
plane

Volume
atomique

Tension et
Courbure
d'interface

Energie locale due
à la contrainte de surface

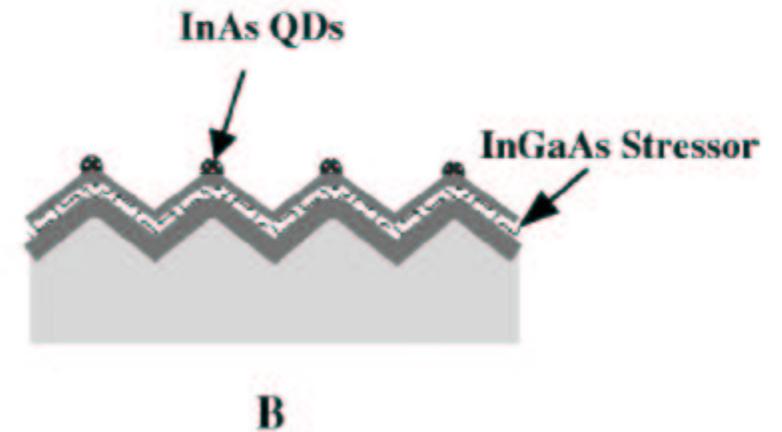
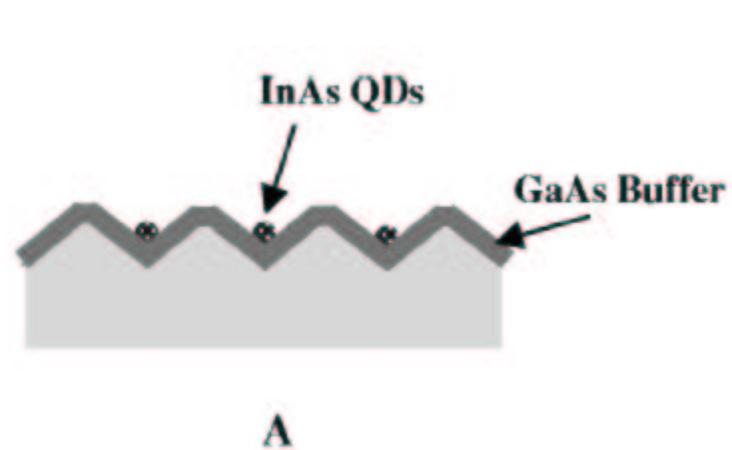
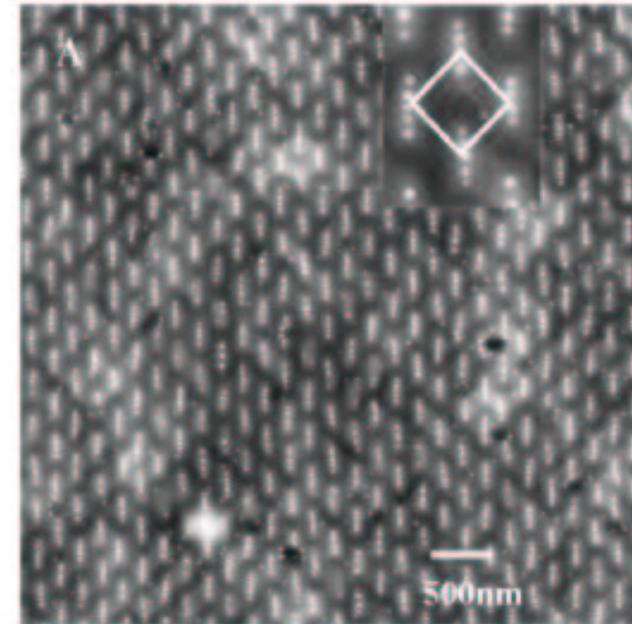
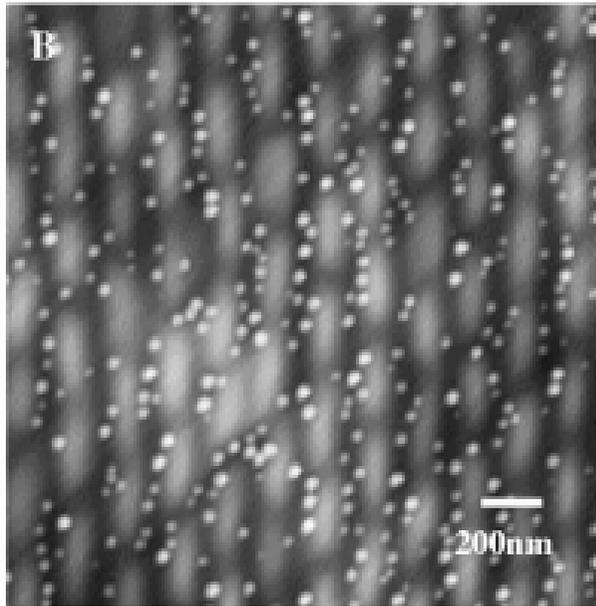
Homoépitaxie

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 :

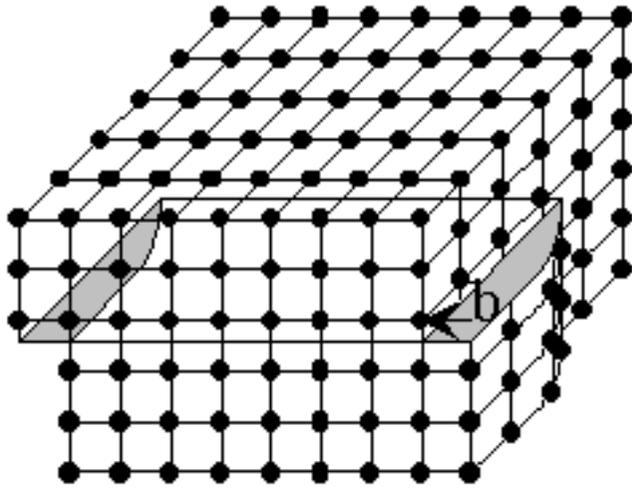
Substrats collés gravés

Substrats lithographiés

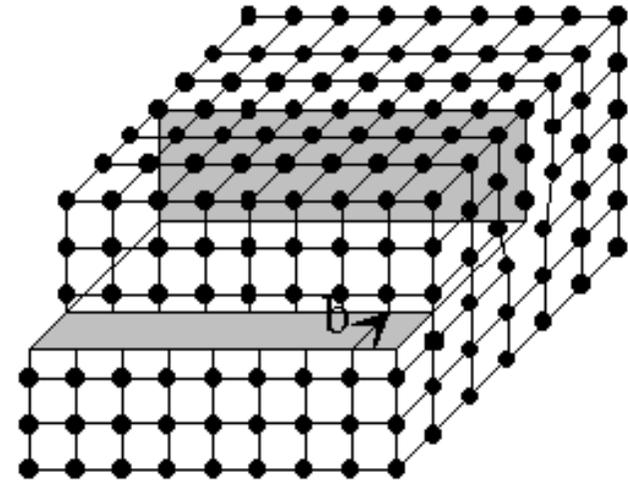
Post Doc RTB (2)

Applications en microélectronique

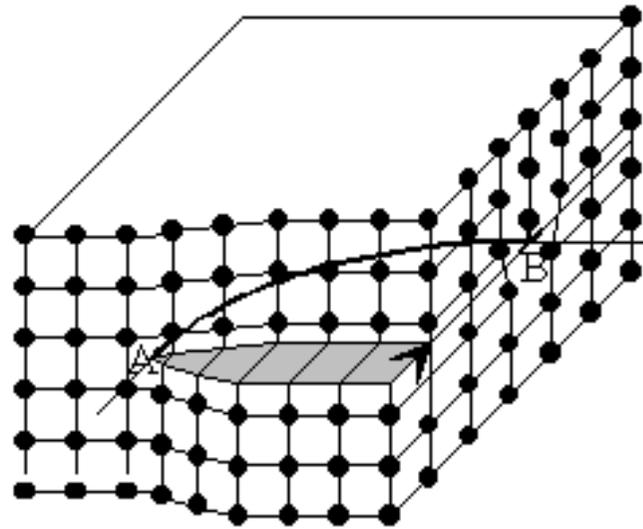
Tous mes remerciements
aux personnes qui ont contribuées à ce
travail, en particulier aux laboratoires
DTS/STME/LTFC et **DRFMC/SP2M/SiNaPS**
et à nos (ex)étudiants F. Fournel,
K. Rousseau et F. Leroy



Vis



Coin



Mixte