HAL
open science

Nanostructuration de surface de plaques de silicium (001) par révélation d'un réseau de dislocations enterrées pour l'auto-organisation à longue distance de nanostructures

Alexis Bavard

To cite this version:

Alexis Bavard. Nanostructuration de surface de plaques de silicium (001) par révélation d'un réseau de dislocations enterrées pour l'auto-organisation à longue distance de nanostructures. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00185768v1

HAL Id: tel-00185768

https://theses.hal.science/tel-00185768v1

Submitted on 7 Nov 2007 (v1), last revised 18 Nov 2007 (v3)

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

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

Université Joseph Fourier – Grenoble I

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE I

Discipline : Microélectronique

Présentée et soutenue publiquement

par

Alexis BAVARD

Le 23 Octobre 2007

Nanostructuration de surface de plaques de silicium (001) par révélation d'un réseau de dislocations enterrées pour l'auto-organisation à longue distance de nanostructures

Directeur de Thèse :

M. Joël EYMERY

Composition du jury

M. Hubert RENEVIER	Président du jury
M. Geneviève GRENET	Examinateur
M. Alain CLAVERIE	Rapporteur
M. Gilles PATRIARCHE	Rapporteur
M. Frank FOURNEL	Co-encadrant
M. Joël EYMERY	Directeur de thèse

Lab. Transfert Films et Circuits
Dpt. Des Technologies Silicium
CEA Grenoble – LETI

Lab. Silicium Nanophysique Photonique Structures
Dpt. De Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée
CEA Grenoble

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) de Grenoble, et plus particulièrement au sein du Laboratoire de Transfert de Films et Circuits (LTFC) appartenant au Laboratoire d'Electronique et des Technologies de l'Information (LETI) - Département Intégration Hétérogène sur Silicium (DIHS) en étroite collaboration avec le laboratoire SiNaPS (Silicium, Nanophysique, Photonique et Structure) du Département de la Recherche de la Matière Condensée (DRFMC) du CEA-Grenoble ainsi qu'avec l'équipe mixte CEA-CNRS « Nanophysique et Semiconducteurs ». A ce titre, je tiens à remercier Mme. Nelly Kernevez et Mr. Laurent Clavelier qui ont été successivement à la tête du Laboratoire de Transfert de Films et Circuits ainsi que Mr. Jean-Michel Gérard et Noël Magnéa (Chefs successifs du laboratoire SiNaPS) et Mr. Henri Mariette pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire respectif.

Je tiens à remercier Mr. Alain Claverie et Mr. Gilles Patriarche pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être rapporteur de cette thèse, ainsi que Mme. Geneviève Grenet et Mr. Hubert Renevier pour avoir également accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'adresse plus particulièrement mes profonds remerciements à Frank Fournel et à Joël Eymery qui m'ont proposé ce sujet passionnant qui m'a permis de découvrir et me familiariser avec ce zoli monde des nanotechnologies. Je tiens à les remercier pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en me confiant ce travail sachant que je connaissais pas grand-chose dans les domaines du collage par adhésion moléculaire, des dislocations et des techniques liées aux rayons X. Je tiens également à les remercier pour leur grande disponibilité qui a donné lieu à de nombreuses discussions enrichissantes et qui, grâce à leurs compétences complémentaires, m'ont permis de mener à bien ce travail de recherche.

Par ailleurs ce travail de thèse étant la poursuite logique des thèses précédentes, à ce titre je tiens à remercier mes prédécesseurs que sont Frank Fournel, Karine Rousseau, Fabien Leroy et Pierre Perreaux qui, sans eux, ce travail n'aurait pu avoir lieu.

Je remercie Jérôme Mézière, ancien post-doc du LTFC, pour avoir assuré l'interim de Frank durant son séjour de paternité en début de thèse avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler à ses côtés, je remercie Alina Pascale, ancienne post-doc du DRFMC, et Pascale Gentile pour les croissances de Germanium et les observations au microscope à effet tunnel.

Je remercie également Anne-Marie Charvet et Florence Madeira pour les nombreuses discussions enrichissantes autours de l'AFM et surtout pour leurs gentillesses et leurs disponibilités et encore un grand MERCI pour les nombreuses caractérisations AFM !!!

Je tiens à remercier les chercheurs avec qui j'ai travaillé lors des expériences ESRF : Gilles Renaud, Tobias Schülli, Marie-Ingrid Richard (tiens bon c'est bientôt fini !!!) et Marion Noblet pour les nombreuses discussions

nocturnes et leur soutien durant ces trois années de thèse. Je les remercie également pour leur accueil et d'avoir consacré du temps pour m'avoir expliqué les subtilités de la diffraction et la diffusion des rayons X en incidence rasante.

Je remercie également Bruno Gilles du Laboratoire de Thermodynamique et PhysicoChimie Métallurgiques (LTPCM) – Sciences et Ingénierie, MAtériaux et Procédés (SIMAP) du CNRS pour son accueil et également sa grande disponibilité ainsi que pour les nombreuses discussions que nous avons eues autours de son bâti d'épitaxie qui fonctionne de nouveau à merveille.

Je remercie Ludovic Douillard et Fabrice Charra pour leur accueil au sein du Laboratoire d'Etudes des Propriétés des Matériaux aux Echelles Nanométriques (LEPMEN) - Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces (SPCSI) - Département de Recherche sur l'Etat Condensé, les Atomes et les Molécules (DRECAM), Direction Science de la Matière (DSM) du CEA-Saclay. Merci Ludovic de m'avoir consacré du temps de manips sur l'étude des résonances plasmons par PEEM-LEEM qui était jusqu'alors une physique qui m'était totalement inconnue et qui m'a réellement passionné. Dans ce contexte, je remercie également Aude Barbara et Yves Souches de l'Institut Louis Néel ainsi que Pierre Barritault du CEA-Grenoble pour leur accueil et leur disponibilité.

Merci également à Dominique Lafond du CEA-Grenoble, Karine Rousseau de la société SERMA ainsi que Valier Poydenot pour les observations MET.

Merci à Mr. Roland Bonnet pour sa gentillesse, sa disponibilité ainsi que les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues autours d'un café.

Je remercie bien entendu toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler, je pense à l'équipe mixte CEA-CNRS « Laboratoire Nanophysique et Semiconducteurs » et bien entendu au personnel du LTFC avec qui j'ai partagé de nombreux bons moments comme les fins d'après-midi pétanques, les nombreux pots et les repas de noël mémorables …

Enfin un grand merci aux personnes qui ont dû me supporter pendant ces trois années de thèse. Je pense tout d'abord à mes co-bureaux : Arnaud Garnier toujours à l'heure, toujours parfait, pas une fausse note, une star quoi ;-), à Mr. Yann « Bogu » toujours de bonne humeur, toujours bronzé quel que soit le temps (et vive l'UCPA … ;-)) et aux personnes de mon aile comme Alain Soubie pour sa bonne humeur et son bronzage quotidien qui nous rappel qu'il n'y a pas que le boulot dans la vie (y a aussi le golf lol), Pierre F. pour également sa bonne humeur matinale et Marek pour ses cours de polonais accélérés.

Je remercie bien entendu toutes les autres personnes du LTFC : Nelly, Aurélie, Sylvie, Anne-Marie, Florence, Chrystel, Barbara, Léa, Laure, Béa., Christine, Laurent C., Alain, Yannick, Marek, Marc R., Fred., Marc Z., Lamine, Christophe (Félicitations !!!), Jérôme, Vincent, Loïc, J.C., Laurent B., Michel, Nicolas, Emmanuel, F² naturellement, et le meilleur pour la fin Mr. Hubert notre expert sénior, la star du labo …, sans oublier les ex- et futurs ex-thésards que j'ai côtoyés: Sébastien. P., Charlotte, Arnaud, Thomas, Damien, Anne-Laure, Caroline, François, J.S., Sébastien V., JD, Julien, et un thésard TRACIT.

Je ne pourrais finir ces remerciements sans adresser un sincère MERCI à Bill G. (#✍✉#☎✉🖫✍☠☠☮?#3-« /#☠# ?? ☠??) *qui, grâce à lui ce manuscrit a pu être écrit dans la joie et la bonne humeur ainsi qu'à la(les) personne(s) responsable(s) de la distribution et l'achat des PC pour m'avoir donné un magnifique PC avec un proc. de 2 GHz mais avec une mémoire de 256 Mo de RAM qui est largement suffisant pour travailler finalement …*

Un merci général à ceux qui m'ont soutenu et supporté durant ces trois années et surtout ces six derniers mois … (je pense plus particulièrement à SBa, MBa et EDa).

Table des Matières

Introduction Générale **1**

CHAPITRE I : Vers l'auto-organisation de nanostructures **3**

I.1. Les différents modes de croissance en phase solide **5**

I.2. Ordre latéral à courte distance **7**
I.2.1. Considérations énergétiques 7
I.2.2. Considérations cinétiques 7
I.2.3. Synthèse sur la croissance d'îlots de Ge sur une surface plane de Si 9
I.3. Ordre latéral à longue distance **9**
I.3.1. Les structurations de surface spontanées 10
I.3.2. Les structurations de surface contrôlées 12
I.3.3. Les surfaces relaxées par un réseau de contrainte ou de déformation 15

I.4. Synthèse **26**

Bibliographie du Chapitre I **28**

CHAPITRE II : Elaboration d'un substrat SOI contenant un joint de grain de torsion quasi pure **33**

II.1. Rappel sur le collage moléculaire **35**
II.1.1. Principe 35
II.1.2. Préparations physico-chimique des surfaces de silicium 35
II.1.3. Mise en contact à température ambiante 37
II.1.4. Stabilisation en température de l'interface de collage 38

II.2. Réalisation d'un substrat SOI avec un réseau de dislocations enterrées 2D **40**
II.2.1. Préparation des surfaces avant collage hydrophobe 41
II.2.2. Hydrophibisation des surfaces de silicium : Le traitement HF 44
II.2.3. Le traitement HF vapeur 46
II.2.4.Alignement des plaques suivi d'un traitement thermique 48
II.2.5. Transfert d'un film mince contenant le réseau de dislocations au sein d'une structure SOI 49
II.2.6. Développement d'un nouveau procédé d'élaboration de substrat TwSOI 50

II.3. Synthèse **54**

Bibliographie du Chapitre II **56**

CHAPITRE III : Etude de la nanostructuration de surface **59**

III.1. Principe des gravures chimiques préférentielles **61**

III.2. Etude de la structuration de surface sur substrats TwSOI **61**

III.2.1. Etude du système CrO_3 – HF – H_2O 62
III.2.2. Etude du système CH_3COOH - HNO_3 - HF sur substrat TwSOI 69

III.3. Etude de la structuration de surface sur substrat Tw 89
III.3.1. Structuration de surface après une attaque CrO_3 – HF – H_2O 89
III.3.2. Structuration de surface après une attaque du système HNA 90
III.3.3. Discussion sur la différence de structuration entre un échantillon TwSOI et Tw à partir d'une gravure chimique du système HNA 94

III.4. Discussion sur l'hétérogénéité de la structuration de surface 96
III.4.1. Etude bibliographique 97
III.4.2. Etude structurale d'un joint de grain de substrat TwSOI 98
III.4.3. Révélation d'un réseau de dislocations issu d'un recuit thermique < 1100 °C 101

III.5. Etude de la nano-structuration de surface par la diffraction des rayons X en incidence rasante 104
III.5.1. Notations 105
III.5.2. Mise en évidence de la disparition de la couche collée 105
III.5.3. Modélisation du signal GIXRD d'une structuration de surface périodique 2D en absence du réseau de dislocations 107

III.6. Impact de l'oxydation thermique sur une surface nanostructurée TwSOI 114
III.6.1. Estimation de la profondeur de tranchée après une oxydation thermique 114
III.6.2. Evolution de la structuration de surface au cours d'un amincissement thermique 115

III.7. Synthèse 119

Bibliographie du Chapitre III 120

CHAPITRE IV : Etude de la croissance de nanostructures de Ge 123

IV.1. Influence de paramètres cinétiques et morphologiques sur l'organisation latérale spontanée d'îlots de Ge 125
IV.1.1. Influence de la vitesse de refroidissement après croissance 125
IV.1.2. Influence du rapport d'aspect de la structuration de surface sur l'organisation latérale des îlots de Germanium 127
IV.1.3. Modélisation analytique du positionnement des îlots de Ge en épitaxie cohérente sur un substrat de silicium nanostructuré 130

IV.2. Etude de la croissance de Germanium par la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD) 139
IV.2.1. Description de la technique de diffraction des rayons X en incidence rasante appliquée aux substrats nanostructurés TwSOI 139
IV.2.2. Résultats de diffraction sur des échantillons de périodicité Λ = 20 nm 141

IV.3. Etude de la croissance de Germanium par la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) 151
IV.3.1. Description de la technique de la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) 151
IV.3.2. Etude de la croissance de Ge sur substrat TwSOI nanostructuré par les techniques de rayons X en incidence rasante. 153

IV.4. Synthèse 158

Bibliographie du Chapitre IV 159

CHAPITRE V : Etude de la croissance de nanostructures métalliques 161

V.1. Introduction à la croissance métallique sur Si et sur SiO_2 163
V.2 Etude de l'auto-organisation latérale d'îlots métalliques sur substrat de silicium nanostructuré (Tw ou TwSOI) 165
V.2.1. Influence de la morphologie sur l'organisation latérale des îlots métalliques 165
V.2.2. Influence de l'épaisseur déposée sur l'auto-organisation latérale des nanostructures métalliques 170

V.3. Etude de l'auto-organisation latérale d'îlots métalliques sur substrats d'oxyde de silicium nanostructurés 176
V.3.1. Croissance d'îlots de nickel 177
V.3.2. Croissance d'îlots d'or 178
V.3.3 Croissance d'îlots d'argent 179

V.4. Etude d'un traitement thermique post dépôt de nanostructures métalliques 181
V.5. Etude des résonances plasmons issues des nanostructures d'or déposées sur substrats TwSOI (ou Tw) nanostructurés 182
V.5.1. Introduction aux plasmons de surface 183
V.5.2. Mesures de réflectivité sur des nanoparticules d'or organisées sur des échantillons nanostructurés TwSOI. 188

V.6. Synthèse 196

Bibliographie du Chapitre V 198

Conclusions & Perspectives 201

Annexe A : Notions sur les dislocations dans le Si (001) 205

Annexe B : Notions sur les rayons X en incidence rasante 215

Annexe C : Diagramme de phases Ni-Si, Au-Si, Ag-Si 219

Introduction

Depuis l'idée de Richard Feynman[1] *« There's plenty of room at the bottom »*, formulée lors d'un discours à l'American Physical Society en 1959, les nanotechnologies deviennent de plus en plus une réalité. Il s'agit ainsi de réaliser des objets de tailles nanométriques (< 100 nm) de manière reproductible, i.e. en maîtrisant leur taille et leur positionnement.

D'un point de vue pratique, l'unique objectif de la diminution des dimensions est d'augmenter la densité de dispositifs sur une même surface. Cette évolution est décrite par la « loi » empirique de Moore[2]. D'un point de vue fondamental, la taille nanométrique de certains matériaux leur confère des nouvelles propriétés (électroniques, magnétiques, optiques, …) susceptibles d'être exploitées pour de nouvelles applications. Seulement, pour ce faire, la forme, la taille, la position et la densité de ces nanostructures doivent être précisément contrôlées.

Ce manuscrit présente le développement d'un substrat innovant pour piloter la croissance de nanostructures vers des sites préférentiels de nucléations. Le procédé de fabrication de ce substrat s'appuie sur le collage par adhésion moléculaire de plaques de Si (001) avec une légère désorientation de torsion par rapport à un axe perpendiculaire à l'interface de collage, et sur la révélation du réseau de dislocations créées à l'interface de collage par gravure chimique préférentielle. Cette révélation induit une structuration de surface de périodicité exactement égale à celle du réseau de dislocations révélées. L'efficacité de la structuration de surface avec des périodicités de 20 et 50 nm est testée pour induire un ordre à longue distance d'îlots de Ge et d'îlots métalliques (nickel, or, argent).

Dans un premier temps, nous présentons brièvement l'état de l'art concernant les méthodes de réalisation de nanostructures par croissance en phase solide. Quelques solutions sont présentées mettant en évidence les paramètres qui permettent d'introduire un ordre à longue distance. Nous montrons qu'une surface plane ne peut pas piloter la croissance ordonnée à longue distance de nanostructures et que le substrat doit être préparé au préalable afin d'introduire une modulation périodique de contrainte ou de déformation. Nous présentons les développements réalisés jusqu'à présent sur les substrats élaborés par collage moléculaire de plaques de Si (001) et nous mettons en évidence les améliorations à apporter afin de mieux contrôler la taille, la position et la densité des nanostructures.

Le second chapitre est consacré à l'élaboration du substrat qui a fait l'objet d'améliorations technologiques permettant de mieux contrôler la nanostructuration de surface induite par la révélation du réseau de dislocations enterrées. Le contrôle du niveau de la surface par rapport au plan du joint de grain est optimisé en introduisant le réseau de dislocations dans le film mince d'une structure SOI (*« Silicon On Insulator »*). Pour ce faire, deux méthodes de réalisations sont présentées dont les avantages et inconvénients de l'une et de l'autre sont mis en évidence lors de la révélation des lignes de dislocations par gravure chimique préférentielle.

[1] Prix Nobel de Physique en 1965
[2] G. E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*, Elect. 38, N° 19 (1965)

La nanostructuration de surface qui consiste à transférer en surface la symétrie du réseau carré de dislocations par gravure chimique préférentielle est étudiée dans le troisième chapitre. Différentes attaques chimiques préférentielles sont étudiées pour estimer leurs efficacités pour graver fortement les lignes de dislocations et par conséquent pour créer une forte structuration. L'objectif étant d'obtenir des nano-plots de silicium séparés par des nano-tranchées étroites et profondes. Les profondeurs de tranchées sont estimées par des techniques de mesures de sondes locales (AFM pour Atomic Force Microscope et STM pour Scanning Tunneling Microscope) et par microscopie électronique ainsi que par la diffraction des rayons X en incidence rasante. Les chapitres suivants sont consacrés aux études de croissances de nanostructures sur les surfaces précédemment nanostructurées par les gravures chimiques préférentielles.

Le quatrième chapitre étudie la croissance de nanostructures de Ge. L'influence des profondeurs de tranchées sur la capacité de la structuration de surface pour induire un ordre latéral sur de longue distance est étudiée. Un modèle basé sur des considérations énergétiques permet d'exprimer le potentiel chimique expliquant en partie les observations expérimentales. Les contraintes dans les îlots de Ge sont estimées par des mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante et des mesures complémentaires de diffractions anomales permettent d'estimer l'interdifffusion au sein de l'îlot. L'analyse de la périodicité et de la forme des îlots de Ge est étudiée par la diffusion aux petits angles des rayons X en incidence rasante.

Le dernier chapitre traite du positionnement d'îlots métalliques (Ni, Au, Ag) observé par microscopie électronique à balayage. La réponse optique à une excitation d'une onde électromagnétique des îlots d'or ordonnés est ensuite analysée par des mesures de réflectivité à l'aide d'un éllipsomètre spectroscopique et par microscopie électronique de photo-émission et à électrons lents.

Enfin nous terminons ce manuscrit en rappelant les principaux résultats de ces trois années de thèse et nous présenterons les différents points qui restent à explorer comme l'utilisation des réseaux de dislocations issues des collages de plaques de silicium (111) pour induire une auto-organisation de nanostructures.

Chapitre I.
Vers l'Auto-Organisation de Nano-Structures

Sommaire

I.1. Les différents modes de croissance en phase solide 5
I.2. Ordre latéral à courte distance 7
I.2.1. Considérations énergétiques 7
I.2.2. Considérations cinétiques 7
I.2.3. Synthèse sur la croissance d'îlots de Ge sur une surface de Si plane 9
I.3. Ordre latéral à longue distance 9
I.3.1. Les structurations de surface spontanées 10
I.3.1.a) Les reconstructions de surface 10
I.3.1.b) Les surfaces vicinales 11
I.3.2. Les structurations de surface contrôlées 12
I.3.2.a) Croissance sur substrat de silicium nano-structuré 12
I.3.2.b) Croissance sur substrat de silicium nano-structuré oxydé 14
I.3.3. Les surfaces relaxées par un réseau de contrainte ou de déformation 15
I.3.3.a) Réseau enterré de dislocations de désaccord paramétrique 16
I.3.3.b) Réseau de dislocations enterrées obtenu par collage moléculaire 17
I.4. Synthèse 26
Bibliographie 28

Dans ce chapitre nous décrivons plusieurs méthodes de croissance de nanostructures en phase solide et plus particulièrement la croissance d'îlots de germanium sur substrat de silicium qui sera détaillée dans ce manuscrit. Nous discutons des limites du substrat plan pour organiser les nanostructures et l'intérêt d'une structuration de surface pour contrôler le positionnement, la taille et la densité des nanostructures. Différentes techniques de structuration de surface sont brièvement décrites afin de mettre en évidence l'intérêt d'une méthode basée sur le collage par adhésion moléculaire et la révélation d'un réseau de dislocations par gravures chimiques préférentielles. La présentation de ces différents travaux permettra de situer le contexte et les motivations de ce travail.

I.1. Les différents modes de croissance en phase solide

Le terme « épitaxie » (du grec « épi » signifiant « par-dessus » et « taxie » signifiant « ordre ») a été proposé en 1928 par le minéralogiste français L. Royer pour désigner la juxtaposition régulière de deux espèces cristallines ([I-1], [I-2]). Si la couche épitaxiée et le substrat sont identiques on parle d'homoépitaxie, et d'hétéroépitaxie dans le cas contraire. Dans ce cas il existe trois modes de croissance qui sont en partie gouvernés par les tensions superficielles du substrat, γ_d, de l'interface, γ_i, et du dépôt, γ_d. Ces énergies de surface sont reliées par la relation de Young-Dupré : $\gamma_s - \gamma_i = \gamma_d \cos\theta$ avec θ l'angle de goutte (voir Figure I-1(a)).

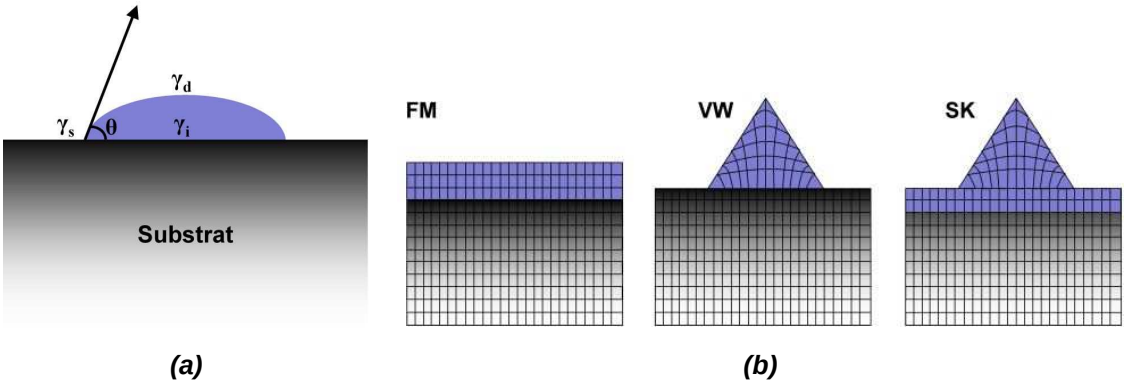


Figure I-1 : (a) Îlot déposé sur un substrat plan avec γ_d, γ_i, et γ_s respectivement les énergies de surface du matériau épitaxié, du substrat et d'interface. (b) Les trois types de mode de croissance hétéroépitaxiale : Franck-Van der Merwe (FM), Volmer-Weber (VW) et Stranski-Krastanow (SK).

Schématiquement deux cas peuvent être distingués :

- Si $\gamma_s > \gamma_d + \gamma_i$, l'augmentation de la surface libre du matériau épitaxié constitue une diminution de l'énergie du système. Le matériau a donc tendance à mouiller la surface et croître de manière bidimensionnelle, conforme à la surface: une nouvelle couche atomique ne se forme que lorsque la précédente a complètement recouvert la surface. Ce mode de croissance couche par couche est le mode *Franck-Van der Merwe* [I-3] (voir Figure I-1(b), mode FM).

- Si en revanche $\gamma_s < \gamma_d + \gamma_i$, l'augmentation de la surface libre du matériau épitaxié constitue une augmentation de l'énergie du système et ce dernier va donc tenter de maintenir la surface libre du substrat aussi grande que possible : il se formera des îlots 3D cohérents, i.e. sans dislocations (jusqu'à une certaine épaisseur), il s'agit d'une croissance tridimensionnelle appelée mode *Volmer – Weber* (voir Figure I-1(b), mode VW).

Il existe une croissance intermédiaire qui fait intervenir l'énergie emmagasinée en volume dans la couche épitaxiée [I-4]. Selon la théorie de l'élasticité linéaire, pour une couche bidimensionnelle, l'énergie totale accumulée dans la couche par unité de surface est :

$$E_{tot} = M\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 h + \gamma_d + \gamma_i \qquad \text{(Éq. I-1)}$$

Avec M le module d'Young biaxial du matériau épitaxié quand il est soumis à une contrainte biaxiale (dépendant du matériau et de l'orientation cristalline), Δa/a le désaccord du paramètre de maille du substrat par rapport à la couche d'épaisseur h. L'augmentation linéaire de l'énergie avec l'épaisseur

n'étant pas relaxée par une croissance 2D, le système doit explorer d'autres mécanismes pour relaxer l'énergie élastique emmagasinée telle qu'un changement de morphologie ou l'introduction de défauts comme les dislocations.

Dans le cas de croissance hétéroépitaxiale de matériaux II-VI (par exemple CdTe/ZnTe) [I-5], la relaxation d'énergie élastique se manifeste d'abord par l'apparition de dislocations avant la transition élastique 3D contrairement aux croissances hétéroépitaxiales de matériaux IV-IV telles que le système Ge/Si.

D'une façon générale, lors d'une croissance hétéroépitaxiale de matériaux IV-IV, la relaxation de la contrainte peut se traduire de deux manières selon la valeur du désaccord de paramètre de maille entre le matériau épitaxié et le substrat :

- Si $\Delta a/a$ est relativement faible (typiquement < 1%), la croissance 2D-cohérente se poursuit jusqu'à une épaisseur critique (dite de Matthews ([I-6]-[I-8])) au-delà de laquelle se forment à l'interface des défauts linéaires dit dislocations de désaccord paramétrique ou de « misfit » en anglais, permettant d'accommoder plastiquement une partie de la contrainte élastique accumulée (pour une revue voir réf. [I-9] et [I-10]). Ces dislocations peuvent généralement se propager de l'interface jusqu'à la surface du film épitaxié : il s'agit de dislocations émergentes (dites en terminaison anglaise « threading dislocations ») qui peuvent être rédhibitoires pour les dispositifs (opto-) électroniques.

- En revanche si $\Delta a/a$ est compris entre 2 et 10 % (cas du Ge/Si où $\Delta a/a \approx 4.2$ %), une fine couche pseudomorphique 2D (dite de mouillage) se forme jusqu'à ce que l'énergie élastique emmagasinée devienne trop importante et la contrainte se relaxe alors de manière élastique par la formation d'îlots cohérents sur la couche de mouillage. Puis si la croissance se poursuit, la relaxation de la contrainte se manifeste par la formation de facettes sur les faces libres des îlots cohérents qui tendent à reprendre leurs propres paramètres de mailles diminuant la contrainte élastique (voir Figure I-1(b), mode SK). Ce mode est appelé croissance *Stranski-Krastanow (SK)* [I-11]. La relaxation de l'énergie élastique ainsi permise sera d'autant plus efficace que l'îlot sera haut. Mais cela va de pair avec une augmentation de sa surface libre et par conséquent de son énergie de surface. C'est donc cette compétition entre la relaxation de l'énergie élastique et l'augmentation de l'énergie de surface qui conditionne la croissance SK. D'autre part, si la croissance du matériau contraint se poursuit, les îlots atteignent une taille au-delà de laquelle la relaxation élastique ne suffit plus et des dislocations apparaissent au sein même de l'îlot tandis qu'ils adoptent le paramètre de maille du matériau libre.

La croissance Stranski-Krastanow est donc bien adaptée pour faire croître des îlots de faibles dimensions. Deux termes sont aujourd'hui utilisés pour désigner la croissance de nanostructures au moyen de ce mode de croissance: l'*auto-assemblage* et l'*auto-organisation*. Ces deux termes sont encore sujets à discussion et varient d'un auteur à l'autre. Certains définissent l'auto-assemblage pour désigner un ordre à courte distance et l'auto-organisation pour désigner un ordre à moyenne ou à longue distance ([I-12], [I-13]). Pour lever toute ambiguïté, nous ne parlerons que d'ordre à courte ou longue distance et les termes d'auto-assemblage ou d'auto-organisation seront utilisés pour désigner les deux configurations.

Dans les paragraphes suivants, nous présentons différentes études permettant d'illustrer, lors d'une croissance en phase solide, l'ordre à courte et longue distance de nanostructures et plus particulièrement des boîtes quantiques de Ge et d'îlots métalliques qui seront étudiés dans ce manuscrit. Le système Ge/Si est un exemple modèle de croissance très étudié dans la littérature qui possède une très bonne qualité cristalline, en général meilleure que celle des dépôts métalliques.

I.2. Ordre latéral à courte distance

I.2.1. Considérations énergétiques

La croissance de Ge sur Si (001) a fait l'objet d'un très grand nombre d'études et l'épaisseur critique est comprise, suivant les conditions expérimentales, entre 3 et 5 monocouches de Germanium (une monocouche de Germanium est égale à $a_{Ge}/4$ avec a_{Ge} le paramètre de maille du Ge). Au-delà, il y a formation d'îlots qui, au cours de la croissance, sont caractérisés par une évolution de leurs formes (pyramides, dômes, superdômes) avec une distribution de taille variable. En cours de croissance, différentes morphologies peuvent coexister mais de façon générale, l'évolution de la forme des îlots en fonction de l'épaisseur déposée peut être représentée comme sur la Figure I-2 [I-15].

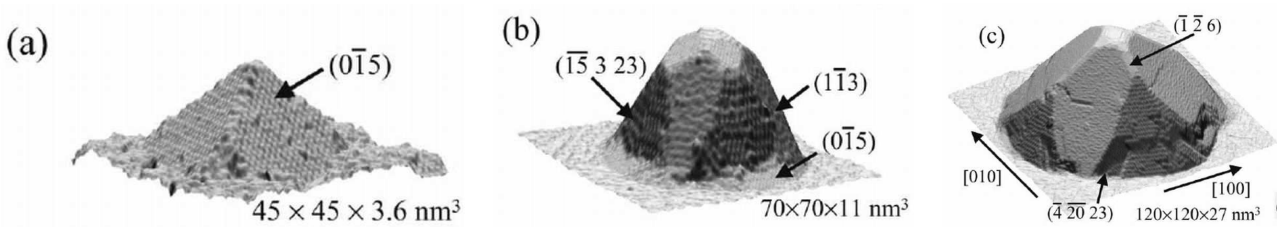


Figure I-2 : Observations au microscope à effet tunnel du changement de morphologie des îlots de Ge au cours de croissance : (a) pyramide, (b) dôme et (c) superdôme [I-15].

Il a été montré qu'aux premiers stades de la croissance, des prépyramides se forment. Elles sont créées par une ondulation de la couche de mouillage contrainte de Ge. En augmentant le dépôt de Ge, certaines prépyramides se transforment en pyramides (ou huttes) à bases carrées (avec des facettes {105}), dont les dimensions sont typiquement 20 nm de côté et 2 nm de hauteur (Figure I-2(a)). Lorsque la quantité de matière déposée augmente, certaines pyramides peuvent se transformer en dôme (Figure I-2(b)) en créant des facettes plus raides que les facettes {105}. Les facettes les plus couramment observées sont du type {15 3 23} ou {1 1 3}. La taille des dômes est comprise entre 50 et 100 nm. Et si l'on poursuit la croissance, au-delà d'une certaine épaisseur, la cohérence avec le substrat est perdue et les dômes se transforment en superdômes présentant des dislocations (Figure I-2(c)). Ces différentes transitions de forme permettent une réduction considérable de l'état de contrainte. En effet, les calculs montrent que le Ge est relaxé de 20% dans les huttes alors qu'il peut l'être jusqu'à 50% dans les dômes [I-14]. Cette morphologie finale de la croissance spontanée des îlots 3D de Ge sur Si (001) est étudiée précisément dans de nombreuses études expérimentales ([I-15],[I-16]) et théoriques ([I-17],[I-18]). Néanmoins pour comprendre plus en détail l'évolution morphologique des îlots il faut prendre en compte des critères cinétiques.

I.2.2. Considérations cinétiques

Des critères cinétiques, tels que la vitesse de croissance ou le temps, peuvent affecter l'évolution morphologique des îlots. Ces deux paramètres peuvent influencer l'épaisseur critique de transition 2D – 3D [I-20], la nucléation des îlots ([I-21], [I-22]), et leur densité ([I-22]-[I-24]). La Figure I-3 présente les différents phénomènes observés lors d'une croissance épitaxiale menant à la formation de noyaux 2D (ce qui conduit à la formation de la couche de mouillage).

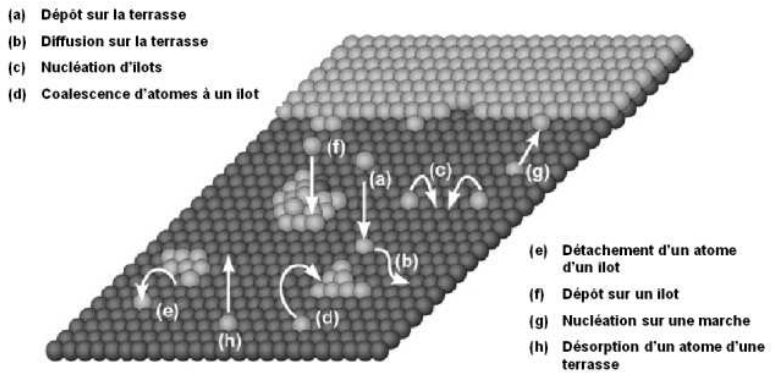
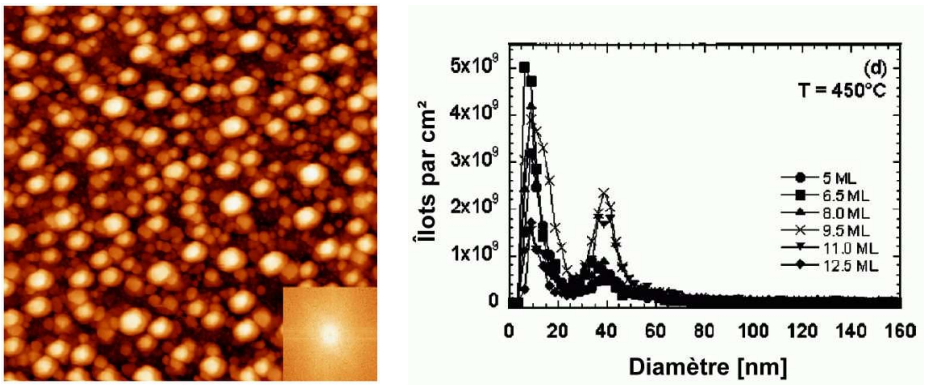


Figure I-3 : Représentation schématique des différents phénomènes se produisant lors d'une croissance épitaxiale menant à l'auto-assemblage d'îlots 2D avant la formation de la couche de mouillage [I-22].

Dans le cas d'ad-atomes sur une surface plane, le paramètre important est la longueur de diffusion (L) des atomes, dépendant du coefficient de diffusion de surface (D_s) et de la vitesse de dépôt (R). Le coefficient de diffusion est thermiquement activé et s'écrit généralement en fonction de l'énergie d'activation (E_a) et de la température de croissance (T) selon une loi de type Arrhenius : $D_s = D_0.\exp(-E_a/k_bT)$, avec D_0 une constante et k_b la constante de Boltzmann. Les atomes déposés en surface vont se fixer de manière préférentielle sur des marches atomiques, des inhomogénéités de contraintes, ou certaines impuretés à condition que leur longueur de diffusion soit suffisante pour les atteindre. Dans le cas contraire, sur une surface plane sans défauts, ils coalescent pour former un noyau 2D. Les flancs de ces noyaux constituent des sites de nucléation préférentielle, si bien que, si la distance entre deux noyaux adjacents est de l'ordre de la longueur de diffusion, il est plus favorable d'incorporer un atome dans un noyau existant que de former un nouveau noyau. Il en résulte une homogénéisation de la taille d'îlot jusqu'à la coalescence de ces derniers pour former une couche 2D. L'ensemble de ces processus s'effectue pour chaque couche constitutive de la couche de mouillage.



(a) ***(b)***

Figure I-4 : (a) Observation STM (700 x 700 nm²) d'une croissance de 0.9 nm de germanium à 550 °C sur du silicium (001). Les gros îlots ont des diamètres compris entre 28 et 45 nm pour des hauteurs de 6 à 7 nm. Le diamètre des petits varie de 14 à 20 nm, pour des hauteurs de 3 nm. La transformée de Fourier en insert montre l'absence d'ordre entre les îlots. (b) Dispersion en taille d'îlots de Ge/Si (001) élaborés à 450°C pour différentes quantités de Ge déposées [I-19].

Pour les îlots issus de la croissance Stranski-Krastanow, la croissance commence sur la couche de mouillage de la même manière que précédemment (à savoir formation de noyaux 2D qui s'étendent) et au-delà d'une certaine épaisseur critique il devient énergétiquement plus favorable de créer des

îlots 3D avec des facettes. L'incorporation des atomes sur les îlots étant énergétiquement plus favorable, ceux-ci vont croître tandis que l'épaisseur de la couche de mouillage restera constante. Au cours de cette croissance, une forte contrainte se développe au sein de leur périphérie [I-25] limitant l'expansion latérale des îlots. Il en résulte une relative homogénéisation de la taille des îlots [I-22] mais qui est relativement mal maîtrisée. La Figure I-4(a) présente une observation STM d'une croissance de 0.9 nm de germanium sur du silicium (001). Les îlots 3D de germanium n'ont un ordre qu'à courte distance et la distribution en taille est assez large (Figure I-4(b)).

I.2.3. Synthèse sur la croissance d'îlots de Ge sur une surface de Si plane

La croissance d'îlots de Ge sur un substrat de Si plan, induite par la transition 2D – 3D Stranski-Krastanow, est un mécanisme simple et rapide pour réaliser des structures 3D cohérentes de tailles suffisamment petites pour induire le confinement des porteurs de charges. Cependant pour certaines applications, ces types de nanostructures ont des limitations. Leur positionnement en surface est aléatoire et ne possède tout au plus qu'un ordre à courte distance. D'autre part, la densité est difficilement contrôlée et une meilleure homogénéité de taille serait souhaitable.

Dans le but d'améliorer ces propriétés, le substrat doit être préalablement traité afin de définir des sites préférentiels de nucléation et de croissance. Dans ce cadre, différentes solutions sont actuellement en cours d'étude, dont certaines sont présentées dans le paragraphe suivant.

I.3. Ordre latéral à longue distance

L'ordre à courte distance est principalement dû à un manque de contrôle des sites de nucléation. Ainsi, afin d'obtenir un ordre à longue distance il peut être intéressant de prédisposer de sites préférentiels ordonnés de nucléation. Ces sites peuvent correspondre à des irrégularités de la morphologie de surface, de contraintes, de déformations, ou d'impuretés. Ces défauts par rapport à une surface idéale plane peuvent être introduits dans l'expression du potentiel chimique (μ) qui est une grandeur thermodynamique permettant de décrire localement le changement d'énergie libre de Helmholtz (H) lorsque le nombre de particules du système change [I-26], $\mu = [dH/dN]_{T,\varepsilon}$ avec T la température et ε la déformation. Appliquée à une surface à une dimension, cette expression peut s'écrire localement dans le cas de faibles courbures et des surfaces non facettées ([I-27], [I-28]):

$$\mu(x) = \mu_0 + \Omega_0([\gamma(\theta) + \gamma''(\theta)]\kappa(x) + E_{elas}(x)) \qquad \text{(Éq. I-2)}$$

où μ_0 est le potentiel chimique d'une surface plane, Ω_0 le volume atomique, $\gamma(\theta)$ l'énergie libre de surface dépendante de l'orientation de la surface, $\gamma''(\theta)$ la dérivée seconde de l'énergie de surface par rapport à la normale à la surface , $\kappa(x)$ la courbure locale de surface et $E_{élas}(x)$ l'énergie élastique locale. Le théorème de Gibbs – Wulff [I-26] énonce qu'un gradient de potentiel chimique est une force motrice de la diffusion sur une surface. Ainsi le flux atomique *j* d'ad-atomes sur une surface est donné par la relation de Nernst – Einstein $j = -nD/(k_B T)\partial\mu/\partial s$ où n est la densité d'ad-atomes de surface, D est le coefficient de diffusion de surface (thermiquement activé) et ∂s une longueur infinitésimale.

Ce modèle très simplifié montre que dans le cas d'une croissance ***homoépitaxiale,*** le terme de courbure de surface (force de capillarité) favorise la diffusion des ad-atomes dans la direction du fond d'une morphologie concave (trous, tranchées …).

Dans le cas d'une ***hétéroépitaxie,*** le terme élastique qui prend en compte le désaccord paramétrique entre les éléments favorise la croissance dans des zones convexes (arrêtes, crêtes, …) où il y aura une relaxation plus importante de l'énergie élastique. De fait, l'épaisseur critique de mise en îlot de la transition Stranski-Krastanow 2D-3D pourra être atteinte plus rapidement à des endroits spécifiques d'un motif. Un ordre à longue distance de la position des boîtes quantiques dépendant directement d'un pas périodique de la gravure peut ainsi être obtenu.

Par conséquent, les sites préférentiels de nucléation sont déterminés par les minima locaux du potentiel chimique qui résultent d'une compétition entre les termes d'énergie de surface et d'énergie élastique. En introduisant une irrégularité contrôlée sur de longues distances, il est alors possible de piloter la croissance vers des sites préférentiels de nucléations préalablement définis. La modulation périodique du potentiel chimique autorisera ainsi un ordre latéral à longue distance de nanostructures.

L'auto-organisation sur de longue distance peut donc être réalisée en utilisant les propriétés intrinsèques des surfaces telles que les reconstructions de surfaces ou les marches vicinales ([I-29], [I-30]) ou bien encore en créant artificiellement une structuration périodique de surface afin de diriger la matière vers des sites privilégiés de nucléation ([I-30], [I-31]). Ces différents exemples sont présentés dans les paragraphes suivants.

I.3.1. Les structurations de surface spontanées

Dans ce paragraphe nous présentons deux exemples de méthodes qui permettent d'obtenir spontanément des sites préférentiels périodiques de nucléation: *les reconstructions de surface* et *les surfaces vicinales*. Il ne s'agit pas d'être exhaustif mais d'illustrer par des exemples concrets le paragraphe précédent.

I.3.1.a) Les reconstructions de surface

La reconstruction de surface résulte d'une ré-organisation périodique des atomes de surface différente de celle qu'ils ont dans le matériau massif, le moteur de ce phénomène consiste en une minimisation de l'énergie de surface en réduisant le nombre de liaisons pendantes. Sur des surfaces reconstruites, certains types de sites peuvent être plus favorables que d'autres à la nucléation d'îlots et il peut en résulter une organisation périodique. Néanmoins, comme l'ont remarqué Repain et al [I-32], les reconstructions de deux zones adjacentes de la surface séparées par une marche atomique peuvent ne pas être corrélées entre elles ce qui annihile l'ordre à longue distance. C'est le cas de la surface d'Au (111) reconstruite 22x√3. Pour pallier à ce problème, une surface d'Au (788) combinant à la fois des reconstructions de surface et des marches périodiquement ordonnées à grande échelle a été réalisée pour ordonner des îlots de cobalt (Figure I-5).

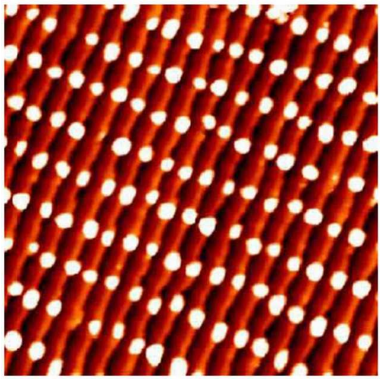


Figure I-5 : Observation STM d'une organisation d'îlots de cobalt sur une surface d'or reconstruite (788) [I-32].

Néanmoins, il subsiste toujours deux inconvénients liés à l'organisation d'îlots au moyen des surfaces reconstruites. Dans les conditions de croissance usuelles, les atomes déposés ne sont pas forcément très sensibles à l'influence des reconstructions de surface. D'autre part, la périodicité de ces reconstructions est fixée par le substrat et ne peut être contrôlée facilement pour faire varier le pas en fonction des besoins. Enfin la préparation de ces surfaces nécessite des préparations ultravides ou thermiques poussées qui ne sont compatibles qu'avec un petit nombre d'utilisations.

I.3.1.b) Les surfaces vicinales

Les marches atomiques sont des sites préférentiels de nucléation pour les îlots auto-assemblés du fait de l'existence de liaisons pendantes. Une surface faiblement désorientée par rapport à une surface de faible indice de Miller est dite vicinale. En optimisant les conditions expérimentales telles que la température et la pression, des marches atomiques périodiques dont les bords sont orientés perpendiculairement à la plus grande pente de la surface peuvent se former. Ces marches séparent des terrasses orientées selon le plan de faibles indices de Miller dont la largeur Λ est géométriquement imposée par la désorientation : $\Lambda = h/\tan\theta$, où h est la hauteur des marches et θ est l'angle de désorientation (ou angle de coupe). Sur les bords de telles marches, il est alors possible d'organiser des îlots (Figure I-6).

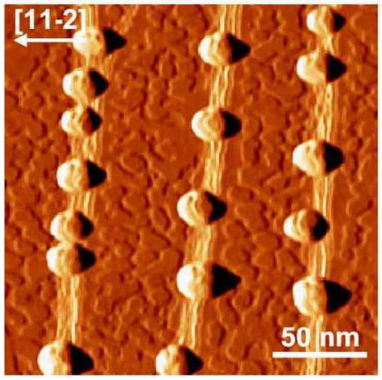


Figure I-6 : Observation STM d'îlots d'Au s'alignant sur les bords de paquets de marches d'une surface vicinale de Si (111) désorientée de 2° vers la direction [11-2] [I-33].

D'autre part, il est possible de profiter du phénomène d'accumulation de marches (« step bunching » en anglais) pour imposer une barrière énergétique plus importante aux atomes déposés et ainsi favoriser davantage la nucléation organisée des îlots.

Cependant, il est difficile de découper un substrat d'une façon régulière sur de grandes longueurs et ainsi d'obtenir des marches bien rectilignes et régulièrement espacées sur toute la surface. De plus cette méthode n'autorise en principe qu'une organisation unidimensionnelle.

Ces surfaces spontanément structurées exigent de lourdes préparations de surface et ne présentent finalement qu'un ordre qu'à plus ou moins longue distance (par exemple simplement le long des lignes sur la Figure I-6). Afin de contrôler précisément les sites de nucléation sur de longues distances, les surfaces peuvent être structurées dans les deux directions de manière artificielle par différentes méthodes de gravure.

I.3.2. Les structurations de surface contrôlées

Pour créer une morphologie périodique contrôlée de surface, différentes techniques de lithographie (lithographie interferométrique, optique, électronique ou ionique) suivies de différentes méthodes de transfert peuvent être utilisées (« lift-off », gravure plasma …). Cette structuration de surface, précisément contrôlée, induit une modulation périodique du potentiel chimique autorisant ainsi un ordre latéral sur de longues distances. Dans ce paragraphe nous présentons brièvement des études qui mettent à la fois en évidence l'ordre sur de longues distances des îlots de Ge et l'impact du potentiel chimique sur le positionnement de ces derniers. Le positionnement des îlots de Ge, pour une épaisseur équivalente donnée, sur silicium et sur oxyde de silicium est complètement différent. Ces différences sont essentiellement dues aux contributions différentes des termes de contraintes et de surfaces impliquées dans l'expression du potentiel chimique sur ces deux surfaces.

Ces deux cas seront étudiés dans ce manuscrit de thèse, et des exemples décrits dans la littérature sont présentés dans les paragraphes suivants.

I.3.2.a) Croissance sur substrat de silicium nano-structuré

Les Figure I-7 et Figure I-8 présentent les résultats d'une auto-organisation d'îlots de Ge sur des surfaces de silicium préalablement nanostructurées respectivement par lithographie holographique [I-34] et par faisceau d'ion Gallium (Technique FIB pour « *Focused Ion Beam* ») [I-35]. Dans ces cas, les îlots de Ge se positionnent préférentiellement dans les trous. Cette observation est le résultat d'une compétition entre tension de surface et énergie élastique minimisant le potentiel chimique dans les trous. Ces minima locaux déterminent ainsi les sites préférentiels de nucléation.

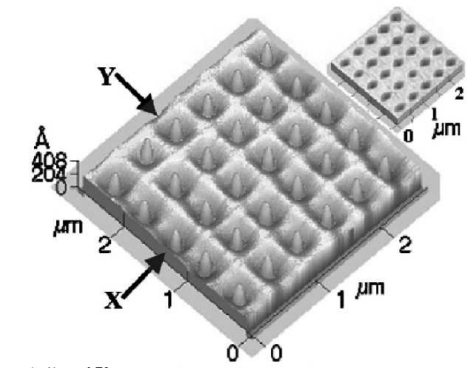


Figure I-7 : Image AFM (Atomic Force Microscopy) de la surface structurée après une lithographie holographique et après une croissance de six monocouches de Ge à 700℃. Au centre de chaque motif, un îlot de Ge. En insert est montrée la structuration de surface avant croissance obtenue par lithographie holographique. Périodicité : 500 nm et une profondeur de 50 nm [I-34].

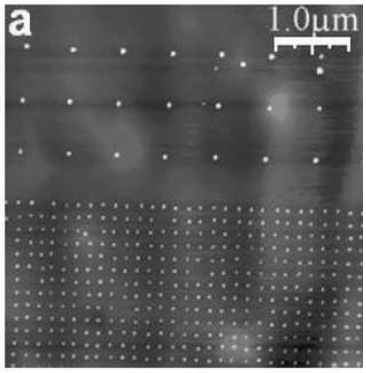
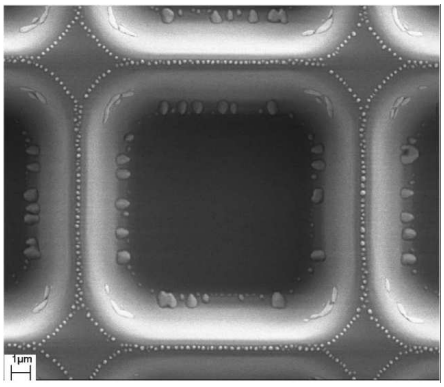
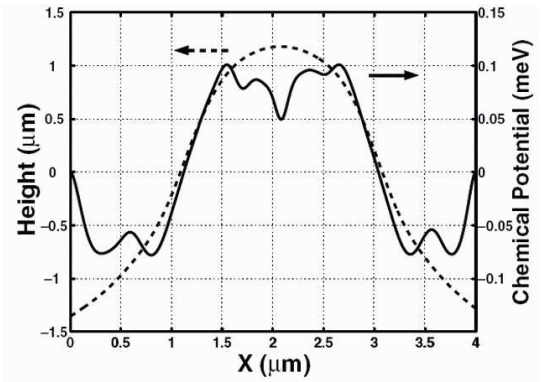


Figure I-8 : Image AFM d'un réseau d'îlots de Ge de différentes périodes obtenu à partir d'une structuration de surface réalisée par faisceau d'ions Ga^+ (FIB) [I-35].

La minimisation du potentiel chimique est fortement dépendante du rapport d'aspect de la morphologie de surface (ratio profondeur sur périodicité de la morphologie) et par conséquent les formes convexes ou les flancs peuvent également être des sites préférentiels de nucléations. De nombreuses études expérimentales ([I-36]-[I-40]) et théoriques ([I-41], [I-42]) montrent ainsi l'impact du potentiel chimique local sur le positionnement des îlots de Ge sur Si nanostructuré.





(a) ***(b)***

Figure I-9 : (a) Observation AFM d'îlots de Ge ordonnés sur une surface Si (001) structurée ; (b) Variation du potentiel chimique local (en trait plein) en fonction de la position X de la structure imagée par une pointe AFM (en pointillé) [I-39].

Par exemple, la Figure I-9(a) montre le positionnement des îlots de Ge sur les parties convexes ainsi que sur les flancs de la morphologie de surface. Ces positions peuvent être expliquées par la position du minimum local du potentiel chimique comme illustré sur la Figure I-9(b). D'autre part, nous pouvons constater que la taille des îlots de Ge est plus importante au niveau des flancs qu'au niveau

du sommet de la morphologie. Cette observation peut être expliquée par la coalescence des îlots de Ge localisés au niveau des flancs qui ne sont pas bloqués cinétiquement par la faible valeur de barrière énergétique entre les deux positions de minima locaux du potentiel chimique (voir Figure I-9(b)).

Dans le cas de la croissance de Ge sur Si nanostructuré, les termes de contraintes épitaxiales ont une forte contribution dans le positionnement des îlots. Dans le paragraphe suivant nous montrons que sur une surface structurée d'oxyde de silicium ces termes sont fortement atténués et dans ce cas, le terme de surface prend davantage de poids dans la minimisation du potentiel chimique.

I.3.2.b) Croissance sur substrat de silicium nano-structuré oxydé

Contrairement au cas précédent où les contraintes épitaxiales contribuaient fortement au positionnement des îlots de Ge, dans le cas d'une croissance sur un oxyde de silicium, celles-ci sont fortement atténuées pouvant devenir négligeables devant le terme surfacique introduit dans l'expression du potentiel chimique. Ainsi le positionnement des îlots de Ge sur oxyde de silicium sera principalement déterminé par la minimisation du potentiel chimique via la minimisation d'énergie de surface qui sera fonction du rapport d'aspect de la morphologie de surface (dépendance avec la courbure de surface et de l'anisotropie de l'énergie de surface).

La Figure I-10 présente l'auto-organisation latérale d'îlots de Ge positionnés dans les trous formés par un faisceau d'ion gallium [I-43] sur un substrat de silicium oxydé. D'après les auteurs [I-44], l'énergie libre de surface emmagasinée par un îlot de Ge sur une surface plane oxydée (autrement dit entre les trous formés par le faisceau d'ion gallium) est plus importante que celle emmagasinée lorsque l'îlot de Ge est positionné au fond d'un trou. Le potentiel chimique est donc plus faible dans un trou que sur une surface plane, ce qui explique la nucléation préférentielle des îlots au fond des trous formés dans l'oxyde.

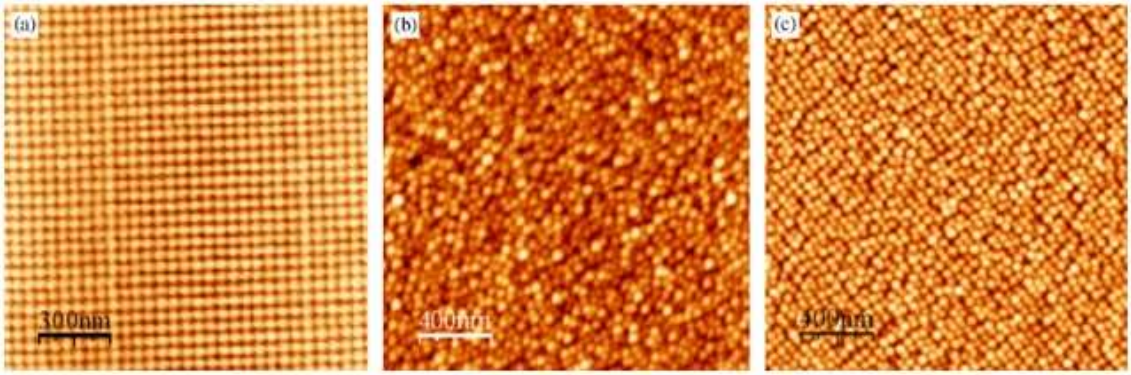


Figure I-10 : Images AFM de : (a) la zone SiO_2/Si structurée par le faisceau d'ions Ga^+. Le diamètre des trous est de 25 nm et de périodicité 50 nm. Après un dépôt d'une épaisseur équivalente de 2 nm de Ge à température ambiante et un recuit à 600 °C pendant 30 min sur (b) une surface non structurée et sur (c) une surface structurée par le faisceau d'ions [I-43].

Dans le cas de la croissance de métaux, une équipe a montré qu'il est également possible d'induire un ordre à longue distance en utilisant un substrat nanostructuré réalisé par lithographie

interférométrique et oxydé par un traitement chimique [I-45]. Cette surface structurée oxydée est constituée de pyramides inversées périodiquement espacées (Figure I-11).

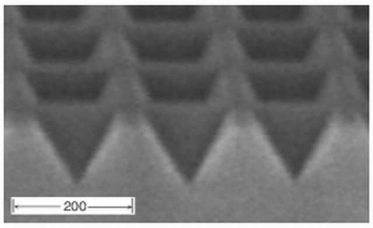


Figure I-11 : Observation MEB d'un réseau carré de pyramides inversées dans une matrice de Si (001). Un oxyde chimique est ensuite créé pour empêcher les réactions entre le Si et les futurs métaux déposés. La barre d'échelle est 200 nm [I-45].

Une couche épaisse d'or est ensuite déposée par évaporation par faisceau d'électrons et un traitement thermique à l'air à 850 °C pendant 2h induit le démouillage du film d'or. Selon la périodicité et la largeur des mésas (surface plane entre deux pyramides inversées) le positionnement des îlots diffère (voir Figure I-12). Selon les auteurs [I-45], la minimisation d'énergie est principalement déterminée par le terme d'énergie de surface via la courbure locale de surface.

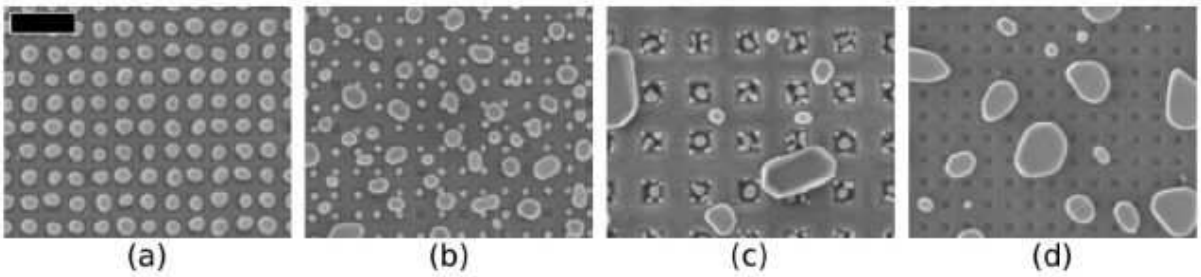


Figure I-12 : Observations MEB du positionnement des îlots d'or sur des surfaces nanostructurées après démouillage d'un film d'or induit par un recuit à 850 °C pendant 2h. (a) Λ = 175 nm avec des mésas étroits et une épaisseur équivalente déposée de 21 nm, (b) Λ = 175 nm avec des mésas larges et une épaisseur équivalente déposée de 16 nm, (c) Λ = 377 nm avec des mésas étroits et une épaisseur équivalente déposée de 16 nm, (d) Λ = 175 nm avec des mésas larges et une épaisseur équivalente déposée de 21 nm. La bar d'échelle en (a) est de 500 µm de long [I-45].

Ces différents résultats montrent la possibilité de contrôler la taille, le positionnement ainsi que la densité des nanostructures (îlots de Ge et îlots d'or) en définissant à la surface une morphologie périodique qui détermine les sites préférentiels de nucléation. Cependant, avec les techniques de lithographie optique il n'est pas possible d'atteindre de fortes densités d'îlots contrairement à la lithographie électronique qui permet d'atteindre des tailles d'une dizaine de nanomètres. L'inconvénient principal de cette technique séquentielle est qu'elle exige énormément de temps pour envisager une organisation sur de grande surface ce qui limite beaucoup son utilisation.

I.3.3. Les surfaces relaxées par un réseau de contrainte ou de déformation

Une autre solution, moins coûteuse en temps, est l'utilisation d'un réseau de contraintes pour induire des sites privilégiés périodiques de nucléation sur de longues distances (motifs enterrés,

implantation ionique, …). Compte tenu de la technique utilisée dans ce manuscrit, seules les contraintes dues à un réseau de dislocations sont présentées par la suite. L'influence quantitative de défauts enterrés a été calculée dans le cadre de l'élasticité continue isotrope pour des dislocations ou inclusions [I-46], et pour le cas de réseaux de dislocations vis, coins, ou mixtes [I-47]. En pratique, deux méthodes sont essentiellement utilisées pour créer des réseaux de dislocations enterrées : l'hétéroépitaxie et le collage par adhésion moléculaire.

I.3.3.a) Réseau enterré de dislocations de désaccord paramétrique

L'hétéroépitaxie, dans certaines conditions de croissance, peut conduire à la formation d'un réseau de dislocations de désaccord paramétrique, dit de « *misfit* » en terminaison anglaise, pour relâcher les contraintes. La Figure I-13 illustre l'utilisation d'un réseau de dislocations de désaccord paramétrique pour organiser la croissance de plots d'Argent sur Pt (111).

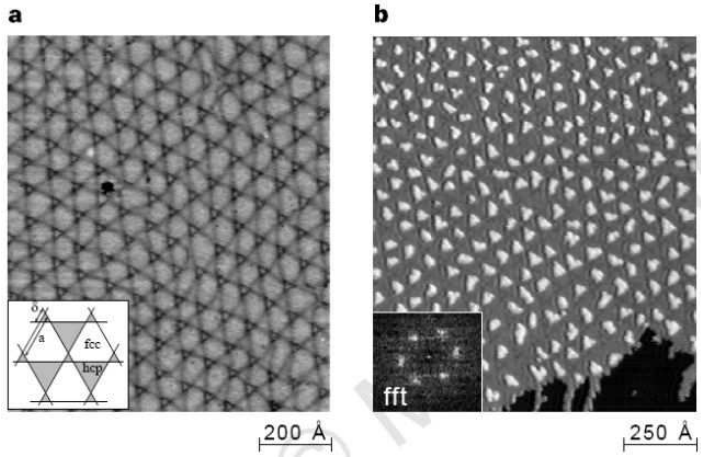


Figure I-13 : (a) Réseau de dislocations de désaccord paramétrique à l'interface Pt (111) – Ag après le dépôt de deux monocouches d'Ag à 400 K suivi d'un recuit à 800 K. (b) Auto-organisation d'îlots d'Ag sur le même substrat après un dépôt supplémentaire de 0.1 monocouche à 110 K [I-48].

De la même manière, sur la Figure I-14 est présentée une image MET (Microscope Electronique à Transmission) mettant en évidence l'efficacité du champ de déformation, généré par les dislocations de misfit 60° obtenues par le dépôt d'un alliage SiGe sur Si (001), pour positionner des boîtes quantiques au voisinage des lignes de dislocations [I-49].

Malheureusement, comme il peut être observé sur la Figure I-14, ces lignes de dislocations ont des distances peu régulières. Des réseaux de dislocations mieux ordonnées (voir Figure I-15) ont été obtenus en utilisant une couche SiGe relaxée sur un substrat Si [I-50] suivie d'une couche de Si contrainte en tension ([I-51], [I-52]). Cette technique a également été utilisée pour organiser des îlots d'InP sur $In_{0.6}Ga_{0.39}P$/GaAs [I-53].

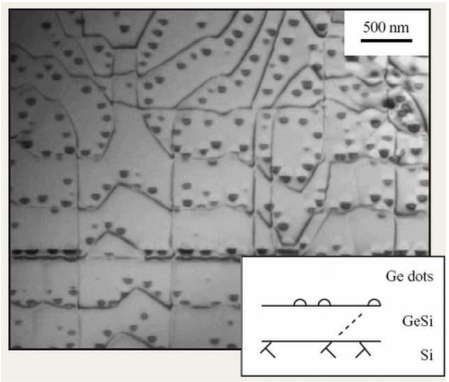


Figure I-14 : Observation MET de la localisation des îlots de Ge près des lignes de dislocations mixtes à 60° obtenues par croissance d'un alliage SiGe sur Si (001) [I-49].

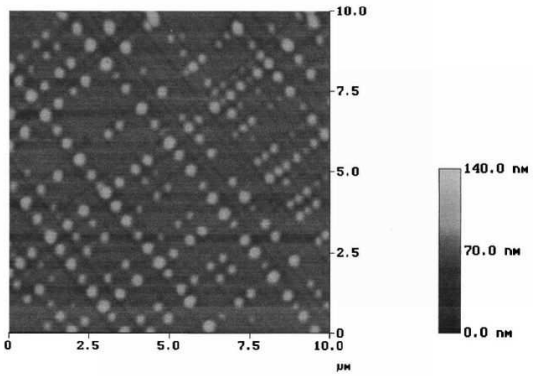


Figure I-15 : Observation AFM de boîtes de Ge déposées sur une couche de Si contraint par une couche SiGe relaxée. Les îlots de Ge s'alignent sur les champs de déformations induits par le réseau enterré de dislocations de misfit [I-51].

Ces méthodes induisent un ordre à longue distance des boîtes quantiques mais elles présentent également des inconvénients majeurs. La densité de dislocations, et donc la périodicité, est déterminée par la différence de paramètre de maille dont la plage de variation est relativement restreinte. De plus, les dislocations de ce réseau ne sont pas réellement périodiques, généralement la distance entre deux dislocations fluctue autour d'une périodicité moyenne. Et enfin, le plus problématique, est la présence, dans certains cas, de dislocations émergentes venant des couches relaxées, ce qui annihile complètement les propriétés optiques et électroniques du confinement électronique.

Une autre méthode, permettant de mieux contrôler la densité et la périodicité du réseau enterré de dislocations sans formation de dislocations traversantes, consiste à réaliser un joint de grain de torsion ou de flexion faiblement enterrée sous la surface obtenu à partir d'un collage par adhésion moléculaire.

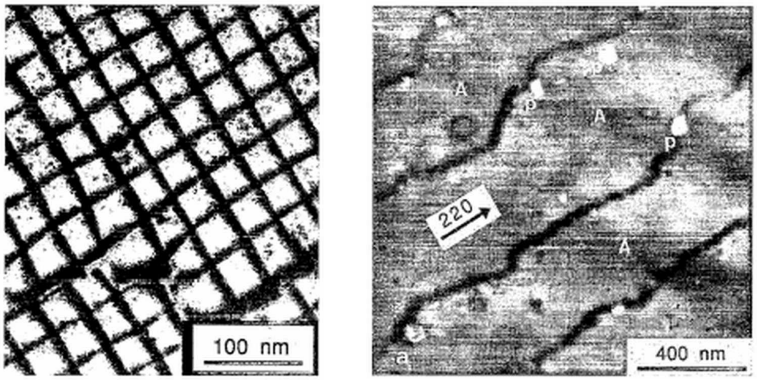
I.3.3.b) Réseau de dislocations enterrées obtenu par collage moléculaire

Avant de s'intéresser au collage moléculaire de plaque de Si (001) appliqué à l'organisation de nanostructures, il est intéressant de citer quelques travaux concernant les applications d'un réseau de dislocations obtenues par collage moléculaire afin de situer ce travail de thèse.

Contexte

Les collages moléculaires hydrophobes (voir chapitre II) engendrant un réseau de dislocations enterrées à l'interface de collage ont suscité beaucoup d'intérêt et il est possible de trouver dans la littérature de nombreux travaux utilisant cette technique pour divers objectifs. Des études ont montré la possibilité d'utiliser ce réseau de dislocations faiblement enterrées pour éviter ou retarder l'apparition de dislocations émergentes à travers la couche épitaxiée ([I-54]-[I-58]) lors d'une croissance hétéroépitaxiale. Lorsque ce réseau de dislocations est utilisé dans cet objectif ce type de substrat est appelé substrat *compliant*. L'exploitation des propriétés optiques ([I-59], [I-60]) et de transports de charges [I-61] de ce type de défauts est également étudiée pour des futures applications en micro et optoélectronique.

Concernant le collage par adhésion moléculaire de grande surface de plaques de silicium, l'une des premières études a été réalisée par Benamarra et al. ([I-62], [I-63]) sur le collage moléculaire de deux plaques de 100 mm de diamètre de Si (001).



(a) (b)

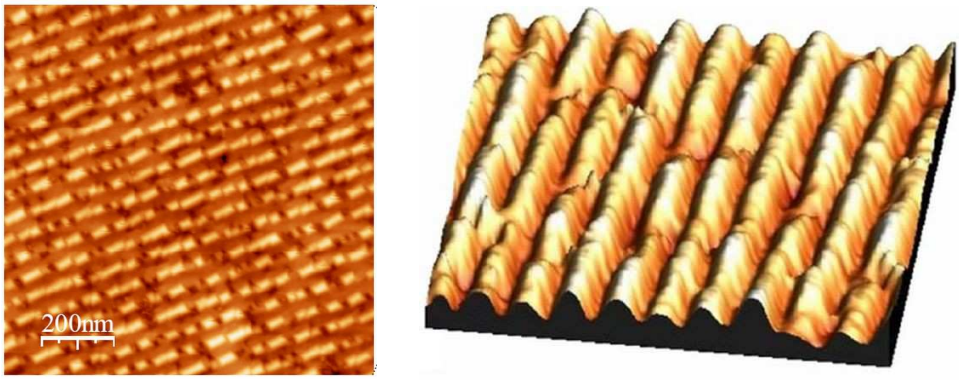
Figure I-16 : Observations MET (a) du réseau carré de dislocations vis de périodicité 38 nm et (b) du réseau de dislocations mixtes alternées et consécutives [I-63].

La structure du joint de grain est constituée d'un réseau bidimensionnel de dislocations vis (voir Figure I-16(a)) accommodant la torsion (rotation par rapport à l'axe perpendiculaire à l'interface de collage) et d'un réseau de lignes de dislocations mixtes 60° alternées et consécutives (voir Figure I-16(b)) accommodant principalement la flexion (rotation par rapport à un axe parallèle à l'interface de collage) liée à la différence d'angle de coupe des surfaces collées (appelé « miscut » en anglais). Ce travail avait pour objectif d'étudier les caractéristiques électriques d'une telle interface.

Etude de l'auto-organisation de nanostructures à partir d'un joint de grain

Dans le but d'organiser des nanostructures à l'aide du champ de contrainte périodique du réseau de dislocations enterrées, des collages moléculaires de matériau III-V ont été étudiés (GaAs/InP ([I-64], [I-65]) et GaAs/GaAs ([I-66]-[I-68])) pour organiser des îlots de GaAs et d'InGaAs. Mais ce genre de collage s'avère plus difficile qu'avec deux plaques de silicium du fait du caractère binaire du composé et donc de la complexité chimique du joint de grain formé.

Dans le cas du joint de grain Si/Si, plusieurs travaux ont étudié la possibilité d'organiser des nanostructures. Deux approches différentes ont été proposées : soit l'utilisation d'un réseau de dislocations vis (2D), soit l'utilisation d'un réseau de dislocations mixtes alternées et consécutives (1D) ([I-69] - [I-71]). Le problème avec ce dernier type de réseau est qu'il n'autorise que l'organisation unidimensionnelle de nanostructures (voir Figure I-17 avec les îlots de germanium) et que le contrôle de la périodicité est difficile par conséquent à mettre en œuvre.



(a) (b)

Figure I-17 : Image AFM (1 x 1 µm²) (a) 2D et (b) 3D [I-72] de l'organisation 1D d'îlots de Ge après un dépôt de 6 monocouches de Ge à 550 °C. Périodicité 44 nm (angle de flexion de 0.34°) [I-69].

Dans le but d'obtenir une organisation réellement bidimensionnelle de nanostructures, le réseau de dislocations vis a été étudié. Pour que le champ de déformation périodique, généré par le réseau régulier de dislocations enterrées, soit le plus efficace possible pour induire l'organisation de nanostructures, l'épaisseur du film de silicium au dessus du réseau doit être relativement faible et précisément contrôlée. Pour ce faire, un film mince de silicium d'un substrat SOI (Silicium sur Isolant) d'épaisseur contrôlée est transféré sur un substrat de silicium par collage moléculaire ([I-73], [I-74]). Par ailleurs, la périodicité du réseau de dislocations vis (2D) peut être calculée en utilisant la relation de Frank [I-75]: $\Lambda_{vis}= [a_{Si}\sqrt{2}]/[4\sin(\Psi/2)]$ avec a_{Si} le paramètre de maille du silicium et ψ l'angle de rotation (Figure I-18) dans le cas de deux surfaces de Si (001).

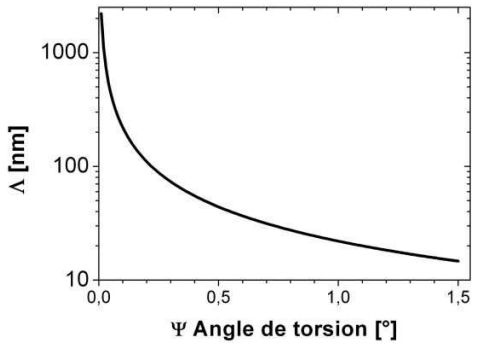


Figure I-18 : Evolution de la périodicité du réseau carré de dislocation vis en fonction de l'angle de torsion entre les deux plaques de Si (001) défini au moment du collage par adhésion moléculaire [I-75]:

$\Lambda_{vis}= [a_{Si}\sqrt{2}]/[4\sin(\Psi/2)]$

Par conséquent, afin de définir précisément la périodicité du réseau carré de dislocations vis, il est nécessaire de contrôler l'angle de rotation entre les deux plaques de Si au moment du collage par adhésion moléculaire.

Dans cet objectif, F. Fournel et al [I-76] ont développé une technique originale permettant de contrôler, à mieux que le centième de degré près (voir Figure I-24(c)), l'angle de rotation entre les deux plaques et également de minimiser l'angle de flexion entre les deux cristaux de Si. Cela a pour conséquence de quasiment éliminer le réseau de dislocations mixtes consécutives et alternées comme le montre les Figure I-19 et Figure I-20.

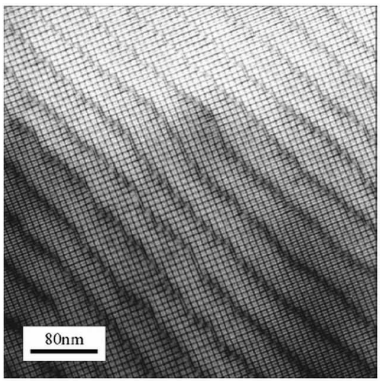


Figure I-19 : Observation MET en vue plane d'un joint de grain obtenu par un collage moléculaire standard Si(001)/Si(001). L'angle de rotation est approximativement contrôlé par les méplats des deux plaques de Si. Un réseau 2D de dislocations vis perturbé par un réseau 1D de dislocations mixtes est obtenu avec un angle de torsion de 2.75°± 0.1°et un angle de flexion de 0.34° ± 0.03°respectivement [I-76].

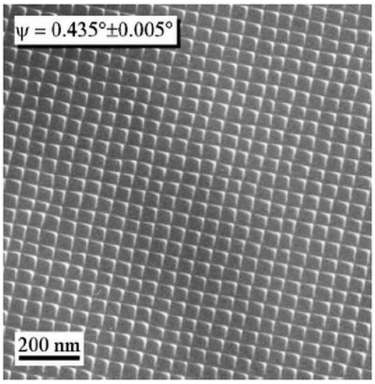


Figure I-20 : Observation MET en vue plane d'un joint de grain de torsion pure obtenu à partir du collage moléculaire de deux plaques de Si(001) de surfaces « jumelles » avec le contrôle des angles grâce aux échelles graduées. La valeur visée était 0.44°pour obtenir une période de 50 nm et la valeur mesurée au MET est de 0.435 ± 0.005°. L'absence du réseau de dislocations mixte indique un angle de flexion inférieur à 0.01°[I-76].

Pour minimiser l'angle de flexion, la solution consiste à prendre deux surfaces issues de la coupe d'un unique cristal d'où l'idée d'utiliser une technologie de transfert de couche mince comme la technologie Smart Cut™ qui consiste à cliver un cristal selon un plan de coupe élaboré par une implantation ionique d'ions H^+ (Figure I-21(a)).

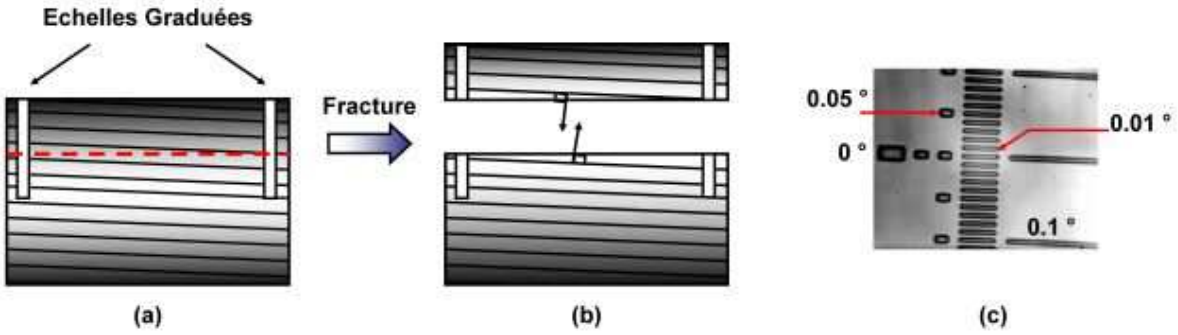


Figure I-21 : Représentation schématique de la fabrication des surfaces jumelles avec le système de repérage pour le contrôle d'angle en rotation. Avant (a) et après (b) la fracture et (c) image de l'échelle graduée obtenue après l'étape de photolithogravure.

Ainsi les deux surfaces ont le même angle de vicinalité (Figure I-21(b)). L'idée est ensuite de recoller les deux surfaces clivées qui ont donc des surfaces « jumelles », i.e. avec le même angle de vicinalité. Cependant, pour créer le réseau bidimensionnel de dislocations vis dont la périodicité dépend de l'angle de rotation, il faut recoller les surfaces jumelles avec une légère désorientation en rotation. Afin de contrôler cet angle de rotation, un système de repérage des positions relatives des deux plaques est mis en place avant la séparation des plaques en réalisant un système d'échelles graduées

™ Marque déposée (Trade Mark) par la société S.O.I.TEC SA

par photolithographie. La profondeur de gravure des marques est ajustée de telle manière que le plan de clivage déterminé par le maximum du profil d'implantation coupe en deux parties le système d'échelle graduée (voir Figure I-21(a-b)). Le silicium absorbant peu dans l'infrarouge, les deux systèmes de graduations sont ensuite visibles sous un microscope infrarouge lors du collage moléculaire. Il est ainsi possible de choisir précisément l'angle de rotation désiré et par voie de conséquence la périodicité du réseau de dislocations enterrées. La précision de cette technique ne dépend que du pas des graduations et de la précision d'alignement des plaques, ce qui dans ce cas donne un contrôle à environ ± 0.005 ° (voir Figure I-21 (c)).

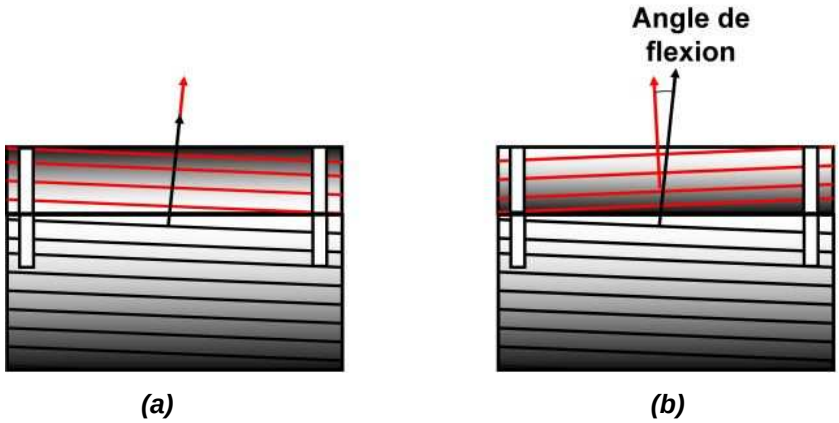


Figure I-22 : Recollage sans (a) angle de torsion : angle de flexion nul et (b) avec un angle de torsion de 180°, l'angle de flexion est égal au dou ble de l'angle de vicinalité de départ.

En fait, l'angle de flexion évolue en fonction de l'angle de torsion imposé au moment du collage par adhésion moléculaire entre 0 lorsque le collage des deux surfaces « jumelles » est réalisé sans angle de torsion (Figure I-22(a)), et deux fois l'angle de vicinalité de départ (voir Figure I-21(b)) lorsque une torsion de 180° est réalisée (Figure I-22(b)). Ainsi, en restant à des faibles angles de torsion, l'angle de flexion sera extrêmement petit quelque soit l'angle de vicinalité de départ. Aussi faible que soit l'angle de flexion, ce dernier va créer un réseau de dislocations mixtes alternées et consécutives de grande périodicité (voir Annexe). Mais puisqu'elles sont fortement éloignées (voir Annexe A), elles interagissent peu entre elles formant un réseau de lignes très peu régulier. Ainsi, le joint de grain interfacial obtenu lors d'un collage par adhésion moléculaire de surfaces « jumelles » est essentiellement constitué d'un réseau bidimensionnel de dislocations vis. C'est la raison pour laquelle, lors d'un collage de surfaces « jumelles » avec une désorientation de faible torsion on parle de joint de grain de torsion quasi-pure.

Cette technique originale a donc été utilisée pour élaborer un substrat de silicium avec un joint de grain de torsion quasi pure. La première étape de ce procédé consiste à créer un oxyde thermique (Figure I-23(a)), typiquement d'une épaisseur d'environ 400 nm, qui deviendra le futur oxyde enterré de la structure SOI puis à effectuer une photolithographie d'échelle graduée, constituée de plusieurs tranchées profondes d'environ 5 µm espacées tous les 0.01° (voir Figure I-21(c)) réparties sur toute la périphérie de la plaquette de silicium telle un cadran de montre. Cette plaque est ensuite implantée par un bombardement d'ions hydrogène H^+ créant une zone fragilisée dans le volume et localisée à une profondeur (dépendant de l'énergie d'implantation) permettant d'intercepter les tranchées des échelles graduées (Figure I-23(b)). Un collage moléculaire est ensuite effectué entre cette plaque oxydée, implantée et une plaque de silicium (Figure I-23(c)). Après par exemple un recuit thermique,

une fracture au niveau du maximum du profil d'implantation se produit conduisant à la structure SOI (appelé Positif) et un substrat de silicium (appelé Négatif) (Figure I-23(d)).

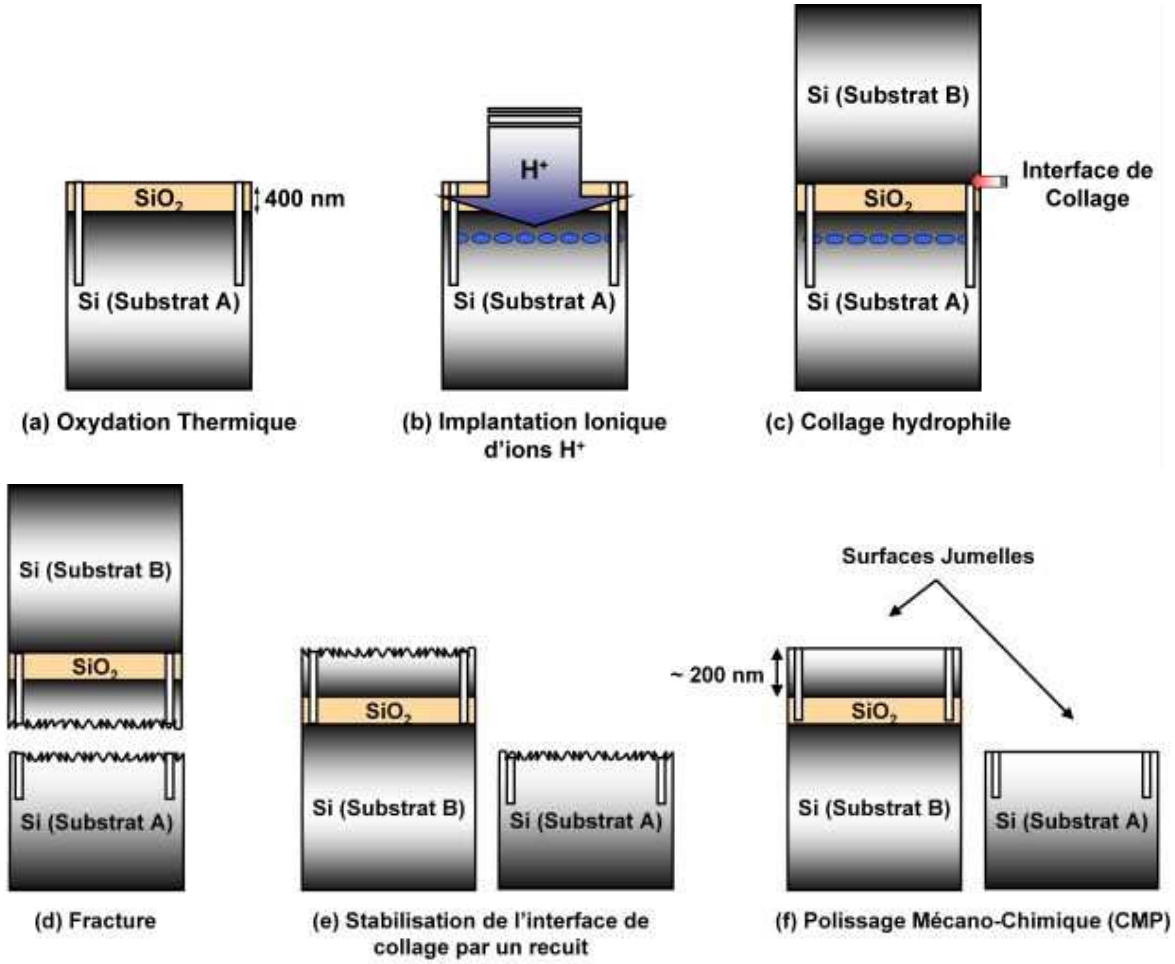


Figure I-23 : Réalisation d'un substrat SOI avec une étape de photolithographie par la technologie de transfert de couche mince Smart Cut™. (a) Une plaque de silicium est oxydée thermiquement et photolithographiée pour créer l'échelle graduée qui servira à contrôler l'angle de torsion au moment du collage hydrophobe. (b) Cette même plaque est ensuite implantée par des ions hydrogène créant une zone fragilisée en volume. (c) Un collage hydrophile de la plaque oxydée et implantée est effectué avec une autre plaque de silicium vierge. (d) Traitement thermique (ou autre apport d'énergie) permettant la fracture au niveau de la zone fragilisée. (e) L'interface de collage est ensuite stabilisée par un recuit thermique. (f) Après un polissage mécano-chimique (CMP) le substrat SOI (substrat B appelé Positif) et le substrat de Si (substrat A appelé Négatif) sont achevés.

Les deux surfaces créées sont « jumelles » (même angle de vicinalité et même échelles graduées). Afin de consolider et stabiliser l'interface de collage Si/SiO_2, la structure SOI subit un nouveau traitement thermique à haute température (Figure I-23(e)). Un polissage mécano-chimique (CMP pour « *Chemical Mechanical Polishing* ») est ensuite réalisé sur le positif (substrat SOI) et le négatif (substrat de silicium) afin de diminuer la rugosité induite par la fracture et d'ajuster l'épaisseur de la couche superficielle de silicium de la structure SOI à environ 200 nm (Figure I-23(f)).

Avant de recoller les deux surfaces « jumelles » le film mince de silicium de la structure SOI est aminci. Une technique classique d'amincissement des films de silicium alliant précision, grande homogénéité et facilitée de mise en œuvre tout en conservant la faible rugosité obtenue après

polissage est l'oxydation thermique. Après l'amincissement thermique du film mince de Si de la structure SOI (≈ 100 nm), les deux substrats (Positif et Négatif) de surfaces « jumelles » sont traités chimiquement pour passiver les surfaces par des liaisons Si-H et sont recollés sous un microscope infrarouge permettant l'observation des échelles graduées des deux surfaces et donc de contrôler précisément l'angle de désorientation (Figure I-24(c)) afin de maîtriser la périodicité du futur réseau de dislocations vis.

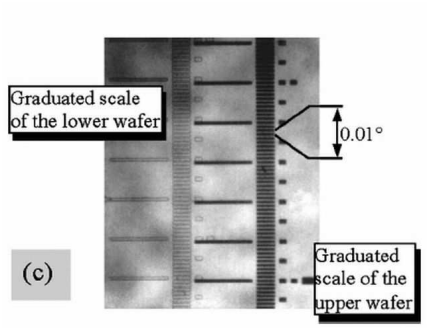


Figure I-24 : Alignement des plaques sous le microscope infrarouge. L'échelle de la plaque du dessus fait face à l'échelle de la plaque du dessous juste avant le recollage pour obtenir l'angle de désorientation désiré [I-76].

Un recuit thermique à haute température (> 1100 °C) est ensuite réalisé pour souder l'interface de collage donnant naissance à un réseau carré de dislocations vis quasi dépourvu du réseau de dislocations mixtes alternées et consécutives (voir Figure I-20). Puis le substrat de silicium au dessus de l'oxyde enterré est éliminé par des procédés standards d'amincissement (détourage suivi d'une gravure chimique, voir Chapitre suivant pour plus de détails) et l'oxyde de silicium est ensuite supprimé par un traitement HF libérant un substrat de Si avec un réseau de dislocations vis enterrées. Le film au dessus du joint de grain de torsion pure est d'environ 100 nm, aussi pour que la surface soit sensible au champ de contrainte développé par le réseau de dislocations enterrées, le film de silicium doit être aminci.

En effet des calculs basés sur la théorie d'élasticité continue montrent que les effets du réseau de dislocations enterrées ne sont significatifs qu'avec une épaisseur de film au dessus du réseau de dislocations inférieur à la moitié de la périodicité du réseau de dislocations ([I-46], [I-47]). Typiquement, les énergies utilisées lors de l'implantation ionique permettent de réaliser des films de SOI d'environ 100 nm d'épaisseur. Si la périodicité du réseau de dislocations est de quelques dizaines de nm, par exemple 20 nm, il faut donc amincir le film à environ 10 nm et ce sur toute la surface de la plaquette. Dans cet objectif et afin de garantir une forte homogénéité en épaisseur, un amincissement thermique a été effectué.

Malheureusement, K. Rousseau et al [I-77] ont mis en évidence l'instabilité en température du réseau de dislocations enterrées. Lorsque la température est supérieure à environ 600 °C (qui est environ la transition ductile-fragile pour le silicium (autour de 550 °C)) et que le ratio t/Λ, épaisseur du film de silicium au dessus du réseau de dislocations sur la périodicité du réseau enterré, est plus petit que 1 (voir Figure I-25(b)) les dislocations ont tendance à glisser vers la surface libre sous l'action de leur force image (équivalente à celle rencontrée en électrostatique). Ce type d'amincissement en température (> 600 °C) est donc inadapté pour se rapprocher de l'interface de collage sans perturber la stabilité du réseau de dislocations enterrées.

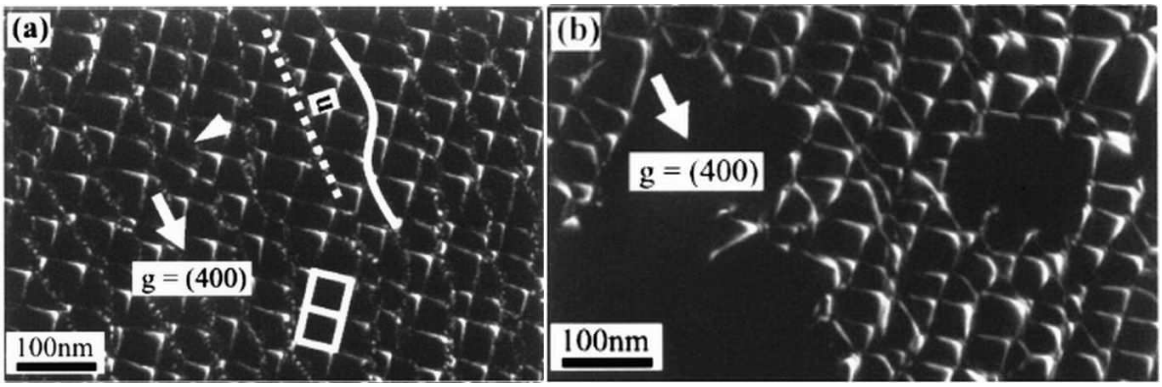
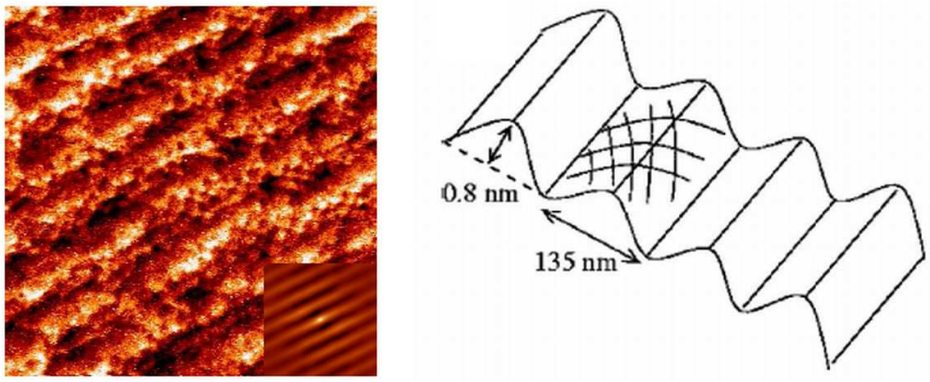


Figure I-25 : Images MET (vue plane) en champ sombre du réseau de dislocations après un amincissement thermique pour (a) t/Λ = 2 et (b) t/ Λ = 0.7. Les régions noires indiquent le mouvement local du joint de grain [I-77].

Cette mobilité est d'autant plus marquée que le joint de grain est constitué presque uniquement de dislocations vis. En effet pour un échantillon collé en torsion et flexion où l'angle de désorientation de torsion a été contrôlé uniquement par les méplats des surfaces de silicium (rotation d'environ 1°), F. Leroy et al [I-78] ont réussi par oxydation sacrificielle à amincir le film de silicium sans déstabiliser le joint de grain mixte. Dans cet exemple, l'oxydation a également structuré la surface en révélant les champs de contraintes des réseaux de dislocations enterrées sous-jacents (voir Figure I-26).



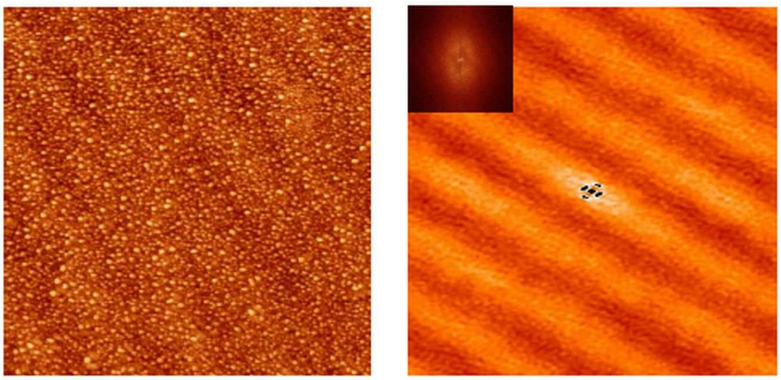
(a) 1.4 x 1.4 µm² ***(b)***

Figure I-26 : (a) Observation STM d'une surface d'un échantillon collé en torsion et flexion recuit à 400℃ après oxydation sacrificielle. L'ins ert donne l'auto-corrélation de cette surface mettant en évidence la déformation de surface due au réseau de dislocations mixtes. (b) Représentation schématique de la structure de surface [I-78].

L'observation STM de la Figure I-26 indique que le réseau de dislocations mixtes alternées et consécutives crée des ondulations à longue distance sous forme de vagues. La périodicité de ces vagues est de 135 nm pour une amplitude de 0.8 nm correspondant à un angle de flexion d'environ 0.115° (±0.004°) qui est en accord avec les valeurs standard d'erreur de coupe donné par le fournisseur de plaque de silicium. La révélation du réseau 2D de dislocations vis peut également être observée. Une périodicité de 36 nm est extraite correspondant à un angle de torsion d'environ 0.61° (±0.04°) qui confirme l'angle imposé au moment du collage des plaques de silicium.

Sur cette surface, une épaisseur équivalente de 1.5 nm de Ge est déposée à 350 °C (pour éviter le mouvement des dislocations au-delà de la température ductile-fragile comme montré dans le

paragraphe précédent). La Figure I-27(a) montre le résultat d'une telle croissance après un recuit de 10 min à 450 °C. Aucun ordre des îlots est clairement visible sur la Figure I-27(a), mais en revanche la transformée de Fourier révèle une symétrie d'ordre 4 (voir l'insert de la Figure I-27(b)) qui était absente avant la croissance (insert de la Figure I-26(a)). Cette symétrie indique par conséquent un ordre à courte distance des îlots de Ge en relation avec le réseau de dislocations enterrées.

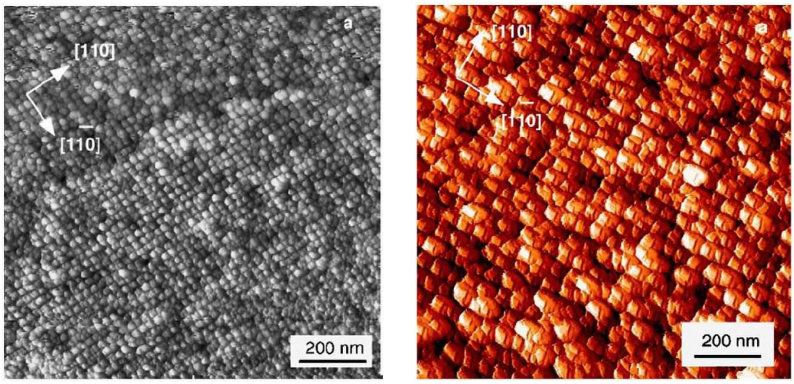


(a) ***(b)***

Figure I-27 : (a) Observation STM (800 x 800 nm²) de la surface après un recuit de 10 min à 450 °C d'un dépôt de Ge à 350 °C. (b) Auto-correlation de (a) avec en insert la transformée de Fourier indiquant une symétrie d'ordre 4 [I-78].

En revanche, cette méthode d'amincissement ne peut pas être mise en œuvre avec des joints de grain de torsion pure, à savoir sans le réseau de dislocations mixtes alternées et consécutives, du fait d'une très forte instabilité en température. Aussi afin de s'affranchir de cette instabilité en température, une gravure chimique isotrope, appelée SC1 dans la suite du manuscrit (voir Chapitre suivant), à « froid » (température inférieure à 100 °C), a été utilisée pour rapprocher la surface libre du réseau de dislocations enterrées ([I-77], [I-79]). La surface obtenue après ce type de gravure chimique est plane et aucune rugosité corrélée avec le réseau de dislocations sous jacent n'a été observée. De fait, sur ce type de surface (plane), aucune organisation d'îlots de Ge n'a été constatée [I-80]. Il semblerait donc que la rugosité de surface soit prépondérante sur les champs élastiques induits par les dislocations du point de vue de la nucléation. Autrement dit, les variations du potentiel chimique de surface sont essentiellement liées à la rugosité de surface, ce qui semble être en accord avec les faibles valeurs d'énergie élastique calculées ([I-80], [I-82]).

Du fait du caractère limitant de la rugosité sur l'organisation latérale par les contraintes, une solution alternative a été développée par R. A. Wind et al [I-81] qui consiste à créer une rugosité corrélée en révélant en surface les champs de déformations des lignes de dislocations enterrées par l'utilisation d'une gravure chimique préférentielle, en d'autres termes une gravure chimique sélective vis-à-vis des lignes de dislocations enterrées.



(a) *(b)*

Figure I-28 : (a) Image STM (1120 x 1120 nm²) de la surface nanostructurée (Λ = 25 nm). La profondeur de tranchées est de l'ordre de 5 nm. (b) Image STM (560 x 560 nm²) de la surface après un dépôt de 0.9 nm de Ge à 490 °C. L'organisation latérale des îlots de Ge est observée [I-82].

Par la suite, F. Leroy et al ([I-80], [I-82]) ont également réussi à structurer une surface (voir Figure I-28(a)) à partir d'un réseau de dislocations vis pures, quasi dépourvu de dislocations mixtes obtenu par la méthode des surfaces jumelles, de périodicité égale à celle du réseau sous-jacent. Sur ce type de surface les îlots de Ge (voir Figure I-28(b)) se sont spontanément auto-organisés suivant un réseau carré de périodicité égale à celle du réseau de dislocations révélé en surface.

I.4. Synthèse

En résumé, l'auto-assemblage de nanostructures, à partir d'une croissance hétéroépitaxiale sur une surface plane idéale ne permet pas de contrôler facilement, et d'une manière versatile, à la fois la taille, la position, et la densité des nanostructures. Afin de contrôler au moins un de ces paramètres, le substrat avant croissance doit être préparé. Cette préparation consiste à introduire une perturbation périodique à la surface autorisant une modulation périodique du potentiel chimique sur de grande surface. Les minima locaux du potentiel chimique déterminant ainsi la position privilégiée des nanostructures déposées.

Les structurations spontanées de surface ne permettent l'obtention d'une périodicité des nanostructures qu'à courte, voir moyenne distance contrairement aux techniques de structurations contrôlées qui autorisent un ordre à longue distance. Les techniques de lithographies permettent de contrôler simultanément la taille, la position et la densité des nanostructures mais elles sont coûteuses en terme de temps puisqu'elles s'effectuent de façon séquentielle si l'on souhaite obtenir des distances caractéristiques de quelques dizaines de nanomètre.

Une solution alternative consiste à utiliser des champs de contraintes engendrés par des réseaux de dislocations enterrées. Dans le cas d'un réseau de désaccord de paramètre de maille, la périodicité du réseau est déterminée par le choix des matériaux et la présence de dislocations émergentes indique que cette voie n'est pas viable pour certaines utilisations des nanostructures. Afin de moduler cette périodicité sur une large gamme et sur de grandes distances, un joint de grain obtenu à partir d'un collage par adhésion moléculaire peut être utilisé. Pour s'affranchir du réseau 1D de dislocations mixtes, un joint de grain de torsion quasi pure a été obtenu en collant deux surfaces « jumelles ». Pour éviter toute instabilité en température du réseau régulier de dislocations vis produit à l'interface

de collage, une gravure chimique préférentielle à froid a été utilisée afin de révéler la symétrie de ce dernier à la surface. Cette révélation induit une structuration périodique de surface dont la périodicité est exactement égale à celle du réseau de dislocations sous-jacent. Par ailleurs, cette dernière technique a montré qu'elle permet l'auto-organisation latérale spontanée et contrôlée des nanostructures sur de longues distances avec une périodicité contrôlée et compatible avec les technologies de la microélectronique.

Cette technique prometteuse est donc celle qui a été retenue durant ce travail de thèse. Cependant, la nanostructuration de surface (révélation du champ de contrainte périodique induit par le réseau de dislocations enterrées) obtenue précédemment n'était pas présente de façon homogène sur la totalité de la surface de l'échantillon. L'un des objectifs de ce travail fut donc d'apporter une contribution au développement d'une surface nanostructurée sur la totalité de la surface de l'échantillon. Cette optimisation s'est effectuée par le développement du procédé d'élaboration du substrat en introduisant le joint de grain de torsion quasi-pure au sein d'une structure SOI ainsi que par le développement d'une attaque chimique préférentielle contrôlable qui induit une morphologie périodique de surface permettant l'obtention d'un ordre à longue distance de boîtes quantiques de Ge et de nanoparticules métalliques.

Bibliographie

[I-1] L. Royer, *Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes*, Bull. Soc. Fr. Minér. Crist. 51, 7 (1928).

[I-2] L. Royer, De *l'épitaxie: quelques remarques sur le problème qu'elle soulève*, Bull. Soc. Fr. Minér. Crist., 77, 1004 (1954).

[I-3] F. C. Frank, J. H. Van der Merwe, Proc. Roy. Soc. London Ser. A 198, 213 (1949).

[I-4] H. Mariette, *Formation of self-assembled quantum dots induced by the Stranski-Krastanow transition: a comparison of various semiconductor sysMET*, C. R. Physique 6 (2005).

[I-5] F. Tinjod, I.-C. Robin, R. André, K. Kheng, H. Mariette, *Key parameters for the formation of II-VI self-assembled quantum dots*, J. Of Alloys and Compounds 371, 63 (2004).

[I-6] J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit Dislocations*, J. Of Cryst. Growth, 27, 118 (1974).

[I-7] J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers: II. Dislocations pile-ups, threading dislocations, slip lines and cracks*, J. Of Cryst. Growth, 29, 273 (1975).

[I-8] J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers: III. Preparation of almost perfect multilayers*, J. Of Cryst. Growth, 32, 265 (1976).

[I-9] I. A. Ovid'ko, A. G. Sheinerman, *Misfit dislocations in nanocomposites with quantum dots, nanowires and their ensembles,* Ad.in Phys. 55, 627 (2006).

[I-10] C. Teichert, *Self-Organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy*, Phys. Rep. 365, 335 (2002).

[I-11] I. N. Stranski, L. Krastanow, Ber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. K1., Art. IIb 146, 797 (1938).

[I-12] O. Fruchart, *Self-organization on surfaces: foreword*, C. R. Physique 6 (2005).

[I-13] O. Fruchart, *Epitaxial self-organization: from surfaces to magnetic materials,* C. R. Physique, 6(1) (2005).

[I-14] D. J. Eaglesham, M. Cerullo, *Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si (001)*, Phys. Rev. Lett. 64, 1943 (1990).

[I-15] A. Rastelli, H. von Känel, *Surface evolution of faceted islands*, Surf. Sci. 515, L493 (2002).

[I-16] B. Voigtländer, *Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunnelling microscopy during growth*, Surf. Sci. Rep. 43, 127 (2001).

[I-17] J. Tersoff, *Enhanced Nucleation and Enrichment of Strained-Alloy Quantum Dots*, Phys. Rev. Lett. 81, 3183 (1998).

[I-18] J. Tersoff, B. J. Spencer, A. Rastelli, H. von Känel, *Barrierless Formation and Faceting of SiGe Islands on Si(001)*, Phys. Rev. Lett. 89, 196104 (2002).

[I-19] S. A. Chaparro, Y. Zhang, J. Drucker, D. Chandrasekhar, D. J. Smith, *Evolution of Ge/Si(001) islands: Island size and METperature dependence*, J. Appl. Phys. 87, 2245 (2000).

[I-20] C. W. Snyder, J. F. Mansfield, B. G. Orr, *Kinetically controlled critical thickness for coherent islanding and thick highly strained pseudomorphic films of In_xGa_{1-x} on GaAs (001)*, Phys. Rev. B 46, 9551 (1992).

[I-21] K. E. Kohr, S. Das Sarma, *Quantum dot self-assembly in growth of strained-layer thin films: A kinetic Monte Carlo study*, Phys. Rev. B 62, 16657 (2000).

[I-22] B. Voigtländer, M. Kawamura, N. Paul, V. Cherepanov, *Formation of Si/Ge nanostructures at surfaces by self-organization*, J. Phys.: Cond. Matter 16, S1535 (2004).

[I-23] Y. W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, M. G. Lagally, *Activation energy for surface diffusion of Si on Si (001): A scanning-tunneling-microscopy study*, Phys. Rev. Lett. 66, 1998 (1991).

[I-24] P. Kratzer, M. Scheffler, *Reaction-limited island nucleation in molecular beam epitaxy of compound semiconductors*, Phys. Rev. Lett. 88, 036102 (2002).

[I-25] Y. Chen, J. Washburn, *Structural Transition in Large-Lattice-Mismatch Heteroepitaxy*, Phys. Rev. Lett. 77, 4046 (1996).

[I-26] A. Pimpinelli, J. Villain, *Physique de la croissance cristaline*, Collection Alea – Saclay (1995).

[I-27] W. W. Mullins, *Theory of thermal grooving*, J. Appl. Phys., 28, 333 (1957).

[I-28] C. Herring, *Diffusional viscosity of a polycrystalline solid*, J. Appl. Phys., 21, 437 (1950).

[I-29] S. Rousset, B. Croset, Y. Girard, G. Prévot, V. Repain, S. Rohart, *Self-organized epitaxial growth on spontaneously nano-patterned METplates*, C. R. Physique 6 (2005).

[I-30] N Motta, P. D. Szkutnik, M. Tomellini, *Role of patterning in islands nucleation on semiconductor surfaces*, C. R. Physique (2006).

[I-31] J. Eymery, G. Biasiol, E. Kapon, T. Ogino, *Nanometric artificial structuring of semiconductor surfaces for crystalline growth*, C. R. Physique 6 (2005).

[I-32] V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer, S. Rousset, *Two-Dimensional long-range-ordered growth of uniform cobalt nanostructures on a Au (111) vicinal METplate*, Europhys. Lett. 58, 730 (2002).

[I-33] A. Martinez-Gil, A. Rota, T. Maroutian, B. Bartenlian, P. Beauvillain, E. Moyen, M. Hanbücken, *Nano-patterned silicon surfaces fort he self-organised growth of metallic nanostructures*, Superlattices and Microstructures 36, 235 (2004).

[I-34] Z. Zhong, A. Halivovic, T. Fromherz, F. Schäffler, G. Bauer, *Two-dimensional periodic positioning of self-assembled Ge islands on prepatterned Si (001) substrates*, Appl. Phys. Lett. 82, 4779 (2003).

[I-35] A. Portavoce, M. Kammler, R. Hull, M. C. Reuter, F. M. Ross, *Mechanism of the nanoscale localization of Ge quantum dot nucleation on focused ion beam METplated Si (001) surfaces*, Nanotechnology 17, 4451 (2006).

[I-36] Z. Zhong, A. Halilovic, M. Mühlberger, F. Schäffler, G. Bauer, *Positioning of self-assembled Ge islands on stripe – patterned Si (001) substrates*, J. Appl. Phys. 93, 6258 (2003).

[I-37] L. Vescan, T. Stoica, B. Holländer, A. Nassiopoulou, A. Olzierski, I. Raptis, E. Sutter, *Self-assembling of Ge on finite Si (001) areas comparable with the island size*, Appl. Phys. Lett. 82, 3517 (2003).

[I-38] M. Borgström, V. Zela, W. Seifert, *Arrays of Ge islands on Si (001) grown by means of electron-beam pre-patterning*, Nanotechnology 14, 264 (2002).

[I-39] B. Yang, F. Liu, M. G. Lagally, *Local Strain – Mediated Chemical Potential Control of Quantum Dot Self-Organization in Heteroepitaxy*, Phys. Rev. Lett. 92, 025502-1 (2004).

[I-40] A. Karmous, A. Cuenat, A. Ronda, I. Berbezier, S. Atha, R. Hull, *Ge dot organization on Si sbstrates patterned by focused ion beam*, Appl. Phys. Lett. 85, 6401 (2004).

[I-41] R. V. Kukta, D. Kouris, *On the mechanisms of epitaxial island alignment on patterned substrates*, J. Appl. Phys. 97, 033527 (2005).

[I-42] M. Bavencoffe, E. Houdart, C. Priester, *Strained heteroepitaxy on nanomesas: a way toward perfect lateral organization of quantum dots* J. Of. Cryst. Growth 275, 305 (2005).

[I-43] I. Berbezier, A. Karmous, P. D. Szkutnik, A. Ronda, A. Sgarlata, A. Balzarotti, P. Castrucci, M. Scarselli, M. De Crescenzi, *Formation and ordering of Ge nanocrystals on SiO_2 using FIB nanolithography*, Mat. Sc. Sem. Proc. 9, 812 (2006).

[I-44] A. Karmous, I. Berbezier, A. Ronda, *Formation and ordering of Ge nanocrystals on SiO_2*, Phys. Rev. B 73, 075323 (2006).

[I-45] A. L. Giermann, C. V. Thompson, *Solid-state dewetting for ordered arrays of crystallographically oriented metal particles*, Appl. Phys. Lett. 86, 121903 (2005).

[I-46] A. E. Romanov, P. M. Petroff, J. S. Speck, *Lateral ordering of quantum dots by periodic subsurface stressors*, Appl. Phys. Lett. 74, 2280 (1999).

[I-47] A. Bourret, *How to control the self-organization of nanoparticles by bonded thin layers*, Surf. Sci. 432, 37 (1999).

[I-48] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann, K. Kern, *Self-organized growth of nanostructures arrays on strain-relief patterns*, Nature 394 (1998).

[I-49] F. M. Ross, *Growth processes and phase transformations studied by in situ transmission electron microscopy*, IBM, J. Res. Dev. 44, 489 (2000).

[I-50] C. Shin, H. Jin, J. Chang, H. Kim, W. W. Kim, *Computation of the preferential nucleation sites for Ge quantum dots on a relaxed SiGe layer*, Acta Mat. 55, 225 (2007).

[I-51] Y. H. Xie, S. B. Samavedam, M. Bulsara, T. A. Langdo, E. A. Fitzgerald, *Relaxed Template for fabricating regularly distributed quantum dots arrays*, Appl. Phys. Lett. 71, 3586 (1997).

[I-52] S. Y. Shiryaev, F. Jensen, J. L. Hansen, J. W. Petersen, A. N. Larsen, *Nanoscale structuring by misfit dislocations in $Si_{1-x}Ge_x$/Si epitaxial systems*, Phys. Rev. Lett. 78, 503 (1997).

[I-53] K. Häusler, K. Eberl, F. Noll, A. Trampert, *Strong alignment of self-assembling InP quantum dots*, Phys. Rev. B 54, 4913 (1996).

[I-54] F. E. Ejeckam, Y. H. Lo, S. Subramanian, H. Q. Hou, B. E. Hammons, *Lattice engineered compliant substrate for defect-free heteroepitaxial growth*, Appl. Phys. Lett. 70, 1685 (1997).

[I-55] G. Patriarche, C. Mériadec, G. LeRoux, C. Deparis, I. Sagnes, J.-C. Harmand, F. Glas, *GaAs/GaAs twist-bonding for compliant substrates: interface structure and epitaxial growth*, Appl. Surf. Sci. 164, 15 (2000).

[I-56] C. Chen, K. N. Tu, C. H. Tung, T. T. Sheng, A. Ploessl, R. Scholz, U. Gösele, *Twist-type bicrystals and compliant substrates prepared from silicon-on-insulator wafers*, Phil. Mag. A 80, 881 (2000).

[I-57] A. Bourret, *Compliant substrates: a review on the concept, techniques and mechanisms*, Appl. Surf. Sci. 164, 3 (2000).

[I-58] S. Rohart, G. Grenet, C. Priester, *Compliant effect in twist-bonded systems*, Appl. Surf. Sci. 188, 193 (2002).

[I-59] M. Kittler, X. Yu, O. F. Vyvenko, M. Birkholz, W. Seifert, M. Reiche, T. Wilhelm, T. Arguirov, A. Wolff, W. Fritzsche, M. Seibt, *Self-organized pattern formation of biomolecules at silicon surfaces: Intended application of a dislocation network*, Mat. Sci. And Eng. C 26, 902 (2006).

[I-60] X. Yu, T. Arguirov, M. Kittler, W. Seifert, M. Ratzke, M. Reiche, *Properties of dislocation networks formed by Si wafer direct bonding*, Mat. Sci. In Sem. Proc. 9, 96 (2006).

[I-61] Y. Ishikawa, C. Yamamoto, M. Tabe, *Single-electron tunneling in a silicon-on-insulator layer embedding an artificial dislocation network*, Appl. Phys. Lett. 88, 073112 (2006).

[I-62] M. Benamara, *Contribution à l'étude des interfaces de soudure directe dans le silicium*, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (1996).

[I-63] M. Benamara, A. Rocher, P. Sopéna, A. Claverie, A. Laporte, G. Sarrabayrouse, L. Lescouzères, A. Peyre-Lavigne, *Structural and electrical investigations of silicon wafer bonding interfaces*, Mat. Sci. Eng. B 42, 164 (1996).

[I-64] G. Patriarche, F. Jeannès, J.-L. Oudar, F. Glas, *Structure of the GaAs/InP interface obtained by direct wafer bonding optimised for surface emitting optical devices*, J. Appl. Phys. 82, 4892 (1997).

[I-65] T. Akatsu, A. Plössl, R. Scholz, H. Stenzel, U. Gösele, *Wafer bonding of different III-V compound semiconductors by atomic hydrogen surface cleaning*, J. Appl. Phys. 90, 3856 (2001).

[I-66] J. Coelho, *Organisation à longue distance par un réseau de dislocations faiblement enterré de nanostructures de semiconducteurs III-V auto-assemblées sur substrat de GaAs*, Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI Orsay (2004).

[I-67] J. Coelho, C. Mériadec, C. David, I. Sagnes, G. Saint-Girons, L. Largeau, F. Glas, G. Patriarche, *Organization of III-V nanostructures mediated by an underlying dislocation network*, J. Phys. : Condens. Matter 16, 7941 (2004).

[I-68] J. Coelho, G. Patriarche, F. Glas, G. Saint-Girons, I. Sagnes, L. Largeau, *Buried dislocation networks designed to organize the growth of III-V semiconductor nanostructures*, Phys. Rev. B 70, 155329 (2004).

[I-69] V. Poydenot, *Boîtes et Fils de Ge sur Si (001) ordonnés à longue distance par des réseaux aux dislocations de flexion*, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2005).

[I-70] V. Poydenot, R. Dujardin, J. L. Rouvière, A. Barski, F. Fournel, *Ordered growth of germanium hut islands on Si (001) molecular bonded substrates*, Appl. Phys. Lett. 85, 5700 (2004).

[I-71] V. Poydenot, R. Dujardin, J. L. Rouvière, A. Barski, J. Mézière, F. Fournel, *Ordered growth of germanium dots induced by the strain field of tilt dislocations in molecular bonded silicon (001) thin films*, Surf. Sci. 600, L135 (2006).

[I-72] V. Poydenot, R. Dujardin, F. Fournel, J. L. Rouvière, A. Barski, *Highly ordered germanium nanostructures grown by molecular beam epitaxy on twist-bonded silicon (001) substrates*, J. Cryst. Growth 278, 83 (2005).

[I-73] F. Fournel, *Réalisation par adhesion moléculaire d'un substrat induisant l'auto-organisation latérale et contrôlée du dépôt de nanostructures*, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2001).

[I-74] F. Fournel, H. Moriceau, N. Magnea, J. Eymery, D. Buttard, J. L. Rouvière, K. Rousseau, B. Aspar, *Ultra thin silicon films directly bonded onto silicon wafers,* Mat. Sci. Eng. B 73, 42 (2000).

[I-75] F. C. Frank, *Conference on plastic deformation of crystalline solids,* Canergie Institute of Tech. And Office of Naval Research, p. 150 (1950).

[I-76] F. Fournel, H. Moriceau, B. Aspar, K. Rousseau, J. Eymery, J. L. Rouvière, N. Magnéa, *Accurate control of the misorientation angles in direct wafer bonding*, Appl. Phys. Lett. 80, 793 (2002).

[I-77] K. Rousseau, J. L. Rouvière, F. Fournel, H. Moriceau, *Stability of interfacial dislocations in (001) silicon surfacial grain boundaries*, Appl. Phys. Lett. 80, 4121 (2002).

[I-78] F. Leroy, J. Eymery, P. Gentile, F. Fournel, *Ordering of Ge quantum dots with buried Si dislocation network*, Appl. Phys. Lett. 80, 3078 (2002).

[I-79] K. Rousseau, *Etude géométrique, structurale et chimique par Microscopie Electronique en Transmission de joints de grains de surface dans Si*, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (2002).

[I-80] F. Leroy, *Auto-organisation de nano-structures par des réseaux de dislocations enterrées*, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2003).

[I-81] R. A. Wind, M. J. Murtagh, F. Mei, Y. Wang, M. A. Hines, S. L. Sass, *Fabrication of nanoperiodic surface structures by controlled etching of dislocations in bycristals*, Appl. Phys. Lett. 78, 2205 (2001).

[I-82] F. Leroy, J. Eymery, P. Gentile, F. Fournel, *Controlled surface nanopatterning with buried dislocation arrays*, Surf. Sci. 545, 211 (2003).

Chapitre II.
Elaboration de Substrats SOI contenant un Joint de Grain de Torsion Quasi-Pure

Sommaire

II.1. Rappel sur le collage par adhésion moléculaire 35
II.1.1. Principe 35
II.1.2. Préparations physico-chimique des surfaces de silicium 35
II.1.2.a) Traitements physiques de surfaces 35
II.1.2.b) Traitements chimiques de surfaces 36
II.1.3. Mise en contact à température ambiante 37
II.1.4. Stabilisation en température de l'interface de collage 38
II.1.4.a) Le collage hydrophile 38
II.1.4.b) Le collage hydrophobe 39
II.2. Réalisation d'un substrat SOI avec un réseau de dislocations enterrées 2D 40
II.2.1. Préparation des surfaces avant collage hydrophobe 41
II.2.1.a) Etapes de finition du substrat SOI (Positif) 41
II.2.1.b) Etapes de finition du Négatif (substrat de silicium) 42
II.2.2. Hydrophobisation des surfaces de silicium : le traitement HF 44
II.2.2.a) Contamination interfaciale 45
II.2.2.b) Interaction entre les particules et le substrat 45
II.2.3. Le traitement HF vapeur 46
II.2.3.a) Principe 46
II.2.3.b) Impact du traitement HF vapeur sur le collage moléculaire hydrophobe 48
II.2.4. Alignement des plaques suivi d'un traitement thermique 48
II.2.5. Transfert du film mince contenant le réseau de dislocations au sein d'une structure SOI 49
II.2.6. Développement d'un nouveau procédé d'élaboration de substrat TwSOI 52
II.3. Synthèse 54
Bibliographie 56

Dans ce chapitre, nous décrivons les améliorations du procédé de fabrication d'un substrat nanostructuré basé sur la révélation d'un réseau de dislocations obtenu par collage moléculaire de surfaces « jumelles » de plaques de Si (001). Après un bref rappel des techniques de collage par adhésion moléculaire de plaques de silicium, nous montrons comment ces différentes techniques peuvent être utilisées pour élaborer un substrat SOI contenant un réseau de dislocations de torsion quasi pure dans le film mince de silicium de la structure SOI. Ce type de structure permettra de contrôler précisément le niveau de la surface par rapport au plan du joint de grain au cours de la gravure chimique préférentielle et donc au cours de la nanostructuration de surface qui fera l'objet de l'étude du chapitre suivant.

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent, nous avons utilisé le réseau de dislocations vis enterrées obtenu lors d'un collage par adhésion moléculaire de deux plaques de Si (001) pour induire un ordre bidimensionnel à longue distance de nanostructures. Afin de mieux contrôler la nanostructuration de surface nous avons développé un substrat SOI avec un réseau de dislocations introduit dans le film mince de la structure. Nous allons donc décrire les différentes étapes d'élaboration après avoir présenté la technique du collage par adhésion moléculaire qui nécessite des traitements physico-chimiques de surface et thermiques bien adaptés.

II.1. Rappel sur le collage par adhésion moléculaire

II.1.1. Principe

Le collage par adhésion moléculaire est un procédé qui consiste à établir une liaison entre deux matériaux sans l'apport de matière extérieure (comme la colle ou une matière adhésive). Il en existe différents types, applicables à différents matériaux ([II-1], [II-2]) et classés en général, en fonction des forces utilisées pour rapprocher les plaques ou pour effectuer le scellement ([II-3], [II-4]).

Dans notre étude nous nous limiterons au collage par adhésion moléculaire de plaques de silicium qui consiste à mettre en contact deux plaques de silicium, lisses et propres, à température ambiante, et à provoquer la soudure directe des deux cristaux avec un recuit thermique de stabilisation. Pour obtenir une interface de collage de bonne qualité, il est nécessaire de préparer, préalablement au collage et à la stabilisation en température, les deux surfaces de silicium par des traitements physico-chimiques.

II.1.2. Préparations physico-chimique des surfaces de silicium

II.1.2.a) Traitements physiques de surfaces

Pour réussir un bon collage par adhésion moléculaire, les substrats ainsi que les surfaces doivent posséder certaines spécificités : une faible flèche, une bonne planéité ainsi qu'une faible microrugosité.

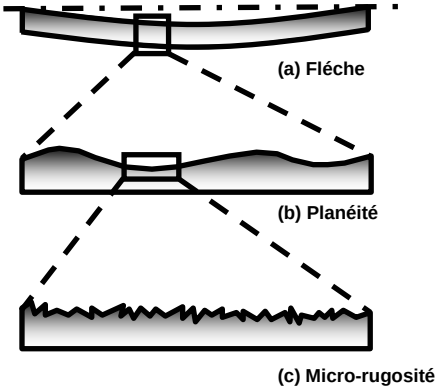


Figure II-1 : Représentation schématique des caractéristiques morphologiques d'une surface à différentes échelles d'observations.

Au niveau du substrat, la flèche (voir Figure II-1(a)) caractérise la déformation à l'échelle de la plaque de silicium. Lors du collage par adhésion moléculaire, il faudra fournir une certaine énergie élastique pour déformer les deux plaques de silicium et réussir à établir un contact sur toute la surface. Or, si l'énergie nécessaire à la déformation élastique des plaques est supérieure à l'énergie fournie par les forces de collage, les deux plaques ne pourront pas se coller (ou rester collées l'une à l'autre). Typiquement, avec des plaques de silicium de 100 mm de diamètre et de 520 µm d'épaisseur, des valeurs de flèche de 25 µm ne sont pas un obstacle au collage [II-3].

Au niveau de la surface, il existe différentes rugosités qui dépendent de l'échelle d'observation :

Pour une rugosité dont la longueur d'onde est comprise entre une centaine de micromètres à quelques millimètres et avec une amplitude inférieure à quelques microns nous parlerons de planéité de surface qui est caractérisée par les ondulations de la surface (Figure II-1(b)).

Et pour des longueurs d'onde plus faibles, nous parlerons de microrugosité (Figure II-1(c)) qui se mesure généralement par un AFM (Atomic Force Microscope) et exprimée par sa valeur quadratique RMS (Root Mean Square) en nanomètre :

$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{i=N} Z_i}$ où N est le nombre de points de mesure et Z_i la distance entre ces points et le plan moyen de la surface.

Contrairement à la planéité où la déformation mécanique permet encore de mettre en contact intime les deux surfaces, la microrugosité va imposer, de façon quasiment fixe à température ambiante, le pourcentage de surface réellement en contact. La microrugosité va donc influencer directement le collage moléculaire à température ambiante mais aussi la qualité de l'interface de collage même après stabilisation thermique. Typiquement pour deux surfaces d'oxyde de silicium dans le cas d'un collage hydrophile sa valeur limite est de 0.63 nm RMS [II-5]. Dans le cadre de ce travail, il a été établit que cette limite est bien plus faible pour les collages hydrophobes : environs 0.2-0.3 nm RMS [II-5]. Cette diminution est majoritairement imputable à l'énergie des liaisons mise en jeu dans le cas où la liaison hydrogène du collage hydrophile est remplacée par des liaisons de Van Der Waals (d'énergie plus faible) pour les collages hydrophobes. Dans une plus faible proportion, la plus faible élasticité du silicium (par rapport à l'oxyde de silicium) pourrait aussi intervenir car même au niveau de la microrugosité, la déformation locale du matériau en contact est à prendre en compte [II-6].

La qualité du collage sera donc d'autant meilleure que la microrugosité sera faible.

Lors d'étapes technologiques cette valeur peut être grandement dégradée, et pour retrouver des valeurs correctes de rugosité pour le collage moléculaire il est nécessaire de passer par une étape de polissage mécano-chimique (CMP pour « Chemical Mechanical Polishing »).

II.1.2.b) Traitements chimiques de surfaces

Les propriétés morphologiques ne sont pas les seules à intervenir lors d'un collage par adhésion moléculaire. Les surfaces doivent être exemptes de contaminations organiques ou particulaires afin d'assurer un collage de bonne qualité. Les contaminations organiques sont principalement des hydrocarbures qui peuvent provenir de diverses origines, comme simplement le stockage d'une plaque dans une boîte de conditionnement. Quant à la contamination particulaire, une simple particule de seulement 0.5 µm coincée à l'interface de collage, peut induire un défaut de collage d'un diamètre de 2.5 mm [II-8] comme illustrée sur la Figure II-2.

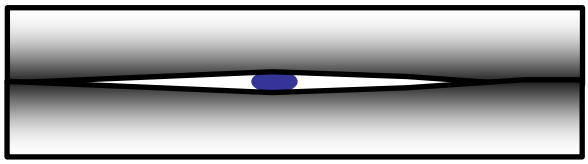


Figure II-2 : Formation d'un défaut de collage de 2.5 mm de diamètre induit par une particule de 0,5 µm de diamètre coincée à l'interface de collage.

Il faut donc être très vigilant à ce type de contamination et imposer un seuil de tolérance extrêmement bas (typiquement inférieur à 0.2 µm) pour le diamètre des particules présentes après le nettoyage.

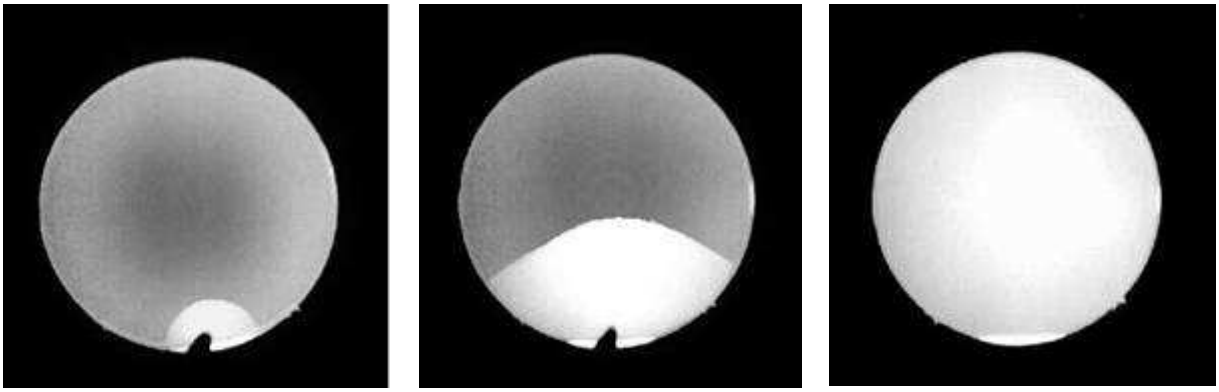
Pour nettoyer les surfaces de silicium [II-9], nous pouvons citer le SPM (« Sulfuric Peroxide Mixture » : H_2SO_4/H_2O_2) autrement appelé *CARO* qui est bien adapté pour éliminer les hydrocarbures et l'APM (« Ammonium Peroxyde Mixture » : $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$) qui sera appelé dans la suite du manuscrit *SC1* (pour « Standard Cleaning 1 »), pour éliminer les contaminations particulaires en descellant les particules de la surface grâce à des successions d'étapes d'oxydation et de réduction de l'oxyde formé [II-3]. Notons que cette solution grave très lentement le silicium (environ 14 nm/h) et que c'est celle-ci qui est utilisée pour amincir à froid (< 100 °C) le film de silicium au dessus du futur réseau de dislocations pour garantir sa stabilisation dans le plan de l'interface de collage.

Selon la nature des liaisons présentes à la surface, le collage par adhésion moléculaire est soit hydrophile, soit hydrophobe. Le premier type de collage est basé sur la mise en contact de deux surfaces saturées par des liaisons Si-OH, tandis que le second fait intervenir des surfaces de silicium passivées par des liaisons Si-H. La préparation chimique nécessaire à l'obtention de ces deux surfaces est spécifique à chacune de ces deux techniques.

Par exemple, pour rendre une surface de silicium hydrophile, un nettoyage SC1 est préconisé. Cette solution, basique (donc fortement concentrée en groupement OH^-) et oxydante, génère un oxyde natif (d'épaisseur 1 à 2 nm environ) et sature la surface avec des ions hydroxyles. En revanche, l'obtention d'une surface hydrophobe s'effectue en supprimant l'oxyde natif et en saturant la surface par des liaisons Si-H souvent obtenues à partir de solution d'acide fluorhydrique (HF).

II.1.3. Mise en contact à température ambiante

Apres avoir effectué les différents traitements physico-chimiques décrits précédemment, les surfaces de silicium sont planes, lisses et propres et donc prêtes pour être collées l'une sur l'autre. Dû à l'air, plus ou moins humide, piégé entre les deux plaques, un phénomène de capillarité apparaît. Ensuite, en attendant que l'air s'échappe ou en exerçant une petite pression locale sur la face arrière d'une des plaques, les surfaces vont se rapprocher. Localement, d'autres forces vont alors entrer en action, comme les forces de Van Der Waals pour les collages hydrophobes ou les liaisons hydrogènes [II-11] pour les collages hydrophiles. En ce point particulier, les forces attirent les deux surfaces jusqu'à une certaine distance d'équilibre caractéristique de la liaison impliquée. Ce rapprochement va permettre à d'autres liaisons d'apparaître un peu plus loin induisant le rapprochement des surfaces jusqu'à ce que les deux surfaces soient totalement collées. Ce rapprochement progressif des surfaces se traduit par une onde de collage se propageant à travers toute la plaque à partir du premier point de contact. Cette onde peut être visualisée par une observation (voir Figure II-3) dans le proche infrarouge (1 à 10 µm) puisque le silicium absorbe faiblement dans cette gamme de longueur d'onde.



(a) *(b)* *(c)*

Figure II-3 : Observations d'une onde de collage sous un microscope infrarouge (autour de 1.3 µm) pendant le collage de deux plaquettes de silicium de 100 mm de diamètre. (a) Après avoir posé les deux substrats l'un sur l'autre, le contact entre les deux surfaces est initié en périphérie par une légère pression locale. (b) Propagation de l'onde de collage. (c) Fin de la propagation, les deux surfaces sont collées.

En se scellant, les plaques se rapprochent modifiant l'intensité transmise qui met en évidence les zones collées et non collées. La vitesse de propagation de l'onde de collage, l'uniformité de son mouvement et la forme du front d'onde sont caractéristiques de l'état de surface des deux matériaux assemblés et de la qualité du collage moléculaire ainsi réalisé. A la fin de la propagation de l'onde, le collage est beaucoup plus fort qu'avec la capillarité, il n'est plus possible, par exemple, de faire glisser les plaques l'une sur l'autre. Ce scellement est toutefois toujours réversible. A température ambiante, il est possible d'obtenir, suivant les types de liaisons créées, des énergies de collage de l'ordre de 10 à 30 mJ/m² pour les collages hydrophobes et quelques centaines de mJ/m² pour les collages hydrophiles. Pour atteindre des énergies plus fortes ou un scellement irréversible, lié à la présence d'un grand nombre de liaisons covalentes, il faut modifier le type de liaisons à l'interface de collage, généralement à l'aide d'un traitement thermique.

II.1.4. Stabilisation en température de l'interface de collage

Une fois la structure collée à température ambiante, un recuit thermique est réalisé pour renforcer l'interface de collage. L'énergie thermique apportée à l'interface de collage favorise la diffusion de certaines espèces et/ou casse certaines molécules et peut même provoquer l'apparition de liaisons covalentes entre les deux matériaux collés si le budget thermique (couple Température/Temps de recuit) est suffisant. Cependant, les évolutions chimiques de l'interface de collage diffèrent suivant le type de collage.

II.1.4.a) Le collage hydrophile

De nombreuses études ont déjà été effectuées sur ce sujet et pour de plus amples informations le lecteur pourra consulter les différents travaux cités en référence ([II-3], [II-4],[II-6], [II-8], [II-9], [II-12]). Globalement, l'évolution d'une interface hydrophile se décompose en trois étapes. De 25 à 200 °C, il y a disparition d'une partie des molécules d'eau qui ont été emprisonnées

au moment de la mise en contact à température ambiante. De 200 à 700 °C, un réarrangement des liaisons et des espèces chimiques modifie légèrement la distance entre les deux surfaces [II-13] sans grande modification de l'énergie de surface comme observée sur la Figure II-4. En revanche, lors de la troisième étape qui se passe au dessus de 700 °C, des liaisons silanol, Si-O-Si, apparaissent en grande proportion (présente dès 400 °C mais en faible proportion). Ces liaisons étant covalentes, l'énergie de surface augmente fortement jusqu'à atteindre l'énergie de rupture du matériau, soit pour le silicium environ 2.5 J/m² (voir Figure II-4). Ce type de collage a permis le développement d'une technique de transfert de couches minces que nous avons largement utilisée dans notre étude et qui sera décrite dans la partie suivante. Dans la plupart des cas, lors d'un collage hydrophile l'interface de collage est constituée d'une couche d'oxyde thermique enterrée mise en vis-à-vis d'un oxyde natif.

II.1.4.b) Le collage hydrophobe

Lors d'un collage hydrophobe à température ambiante, l'interface de collage est principalement constituée de liaisons Si-H. En dessous de 400 °C, l'interface de collage subi peu de modifications (voir Figure II-4). Au dessus de cette température, les liaisons Si-H se rompent laissant s'échapper l'hydrogène le long de l'interface de collage. Des liaisons covalentes Si-Si commencent alors à se former puis lorsque la température augmente, l'hydrogène peut également s'échapper dans la matrice de silicium.

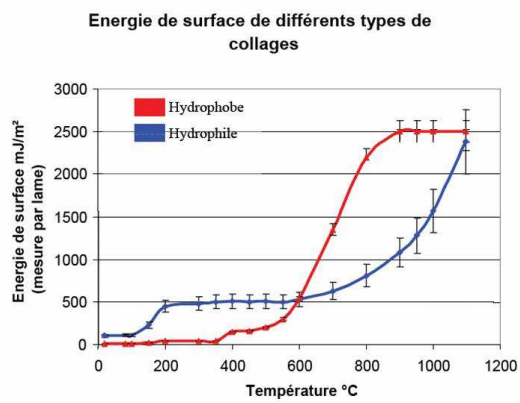
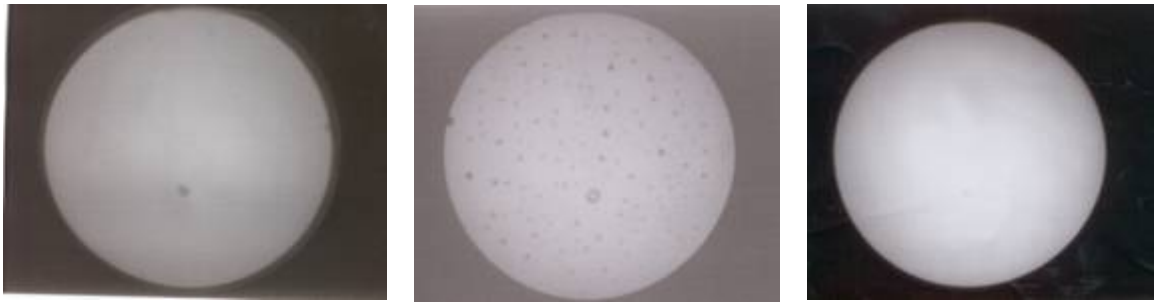


Figure II-4 : Evolution de l'énergie de surface en fonction de la température de stabilisation pour un collage hydrophile (oxyde provenant d'une attaque chimique sur un oxyde thermique) et hydrophobe dans le cas d'une jonction de deux plaques de silicium de 100 mm de diamètre et de 520 µm d'épaisseur (courbes extraites de travaux internes au laboratoire qui peuvent également être trouvées dans la littérature [II-12]).

Ce processus n'est cependant pas efficace en dessous de 700 °C car comme il est montré sur la Figure II-5, de nombreuses bulles apparaissent à l'interface de collage témoignant la migration de l'hydrogène entre les deux surfaces. Au dessus de 700 °C, ces défauts de collages se résorbent (Figure II-5(c)) et l'ensemble des liaisons covalentes Si-Si disponibles se forment et soudent les deux substrats de silicium grâce à la mobilité de surface du silicium qui permet de combler la microrugosité des deux surfaces collées. Il est intéressant de noter que la mobilité du silicium se passant à plus faible température que le fluage de l'oxyde, les collages hydrophobes nécessitent beaucoup moins d'énergie thermique pour obtenir une très forte énergie de collage (dès 800 – 1000 °C) au lieu de 1000 – 1200 °C.



(a) (b) (c)

Figure II-5 : Observations sous microscope infrarouge de l'interface d'un collage hydrophobe après (a) le collage à température ambiante, (b) un recuit à 500 °C pendant 1h et (c) un recuit à 900 °C pendant 1h.

L'exodiffusion de l'hydrogène au sein de la matrice de Si permet la formation des liaisons Si-Si directement entre les deux monocristaux. Ce type de collage induit donc la formation d'un joint de grain (voir Chapitre I) que Benamara et al ([II-15], [II-16]) ont caractérisé. Dans le cas de deux monocristaux de Si (001), ce joint est constitué de deux réseaux de dislocations (voir chapitre précédent) : un réseau de dislocations mixtes alternées et consécutives (1D) lié à la différence d'erreur de coupe (dit « miscut » en anglais) des deux surfaces de silicium et un réseau carré de dislocations vis (2D) lié à une désorientation cristalline en torsion.

En résumé, le collage par adhésion moléculaire de plaque de silicium peut se décomposer en deux grandes familles : le collage hydrophile, surfaces passivées par des groupements hydroxyles (–OH), et le collage hydrophobe caractérisé par des surfaces passivées par des atomes d'hydrogène induisant un joint de grain constitué d'un réseau de dislocations à l'interface de collage après un traitement thermique.

Par la suite, nous allons décrire les différentes étapes de réalisation d'un substrat SOI nanostructuré basées sur ces deux types de collages moléculaires.

II.2. Réalisation d'un substrat SOI avec un réseau de dislocations enterrées 2D

Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent concernant l'état de l'art, au cours de ce travail de thèse j'ai utilisé la technique de contrôle des angles développée par F. Fournel et al ([II-17], [II-18]) qui permet également d'obtenir deux surfaces de silicium « jumelles ».

Dans cette partie je vais donc développer les points qui ont fait l'objet d'améliorations technologiques. Ces améliorations ont notamment permis l'introduction du réseau de dislocations enterrées au sein d'un film mince de silicium d'un substrat SOI (Silicon On Insulator). L'intérêt d'une telle structure est la présence de l'oxyde de silicium enterré qui permet de contrôler directement par ellipsométrie le niveau de la surface libre par rapport au plan du joint de grain au cours de la gravure chimique préférentielle, et donc au cours de la nanostructuration de surface (étudiée dans le chapitre suivant).

Ces différents procédés technologiques ont été réalisés sur des plaques de diamètre 100 mm et développés sur des plaques de 200 mm de diamètre. Les différentes améliorations du procédé ont été réalisées après l'élaboration des surfaces « jumelles » à l'aide de la technologie de transfert de couche mince Smart Cut™ présentée dans le chapitre précédent.

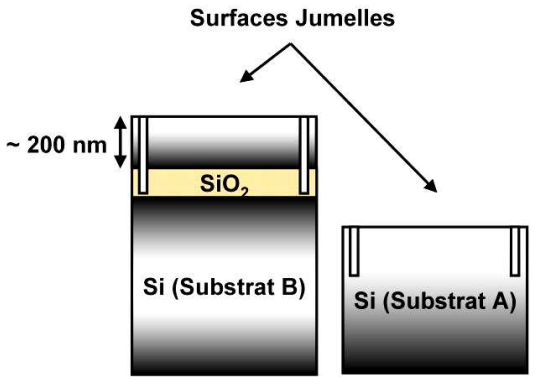


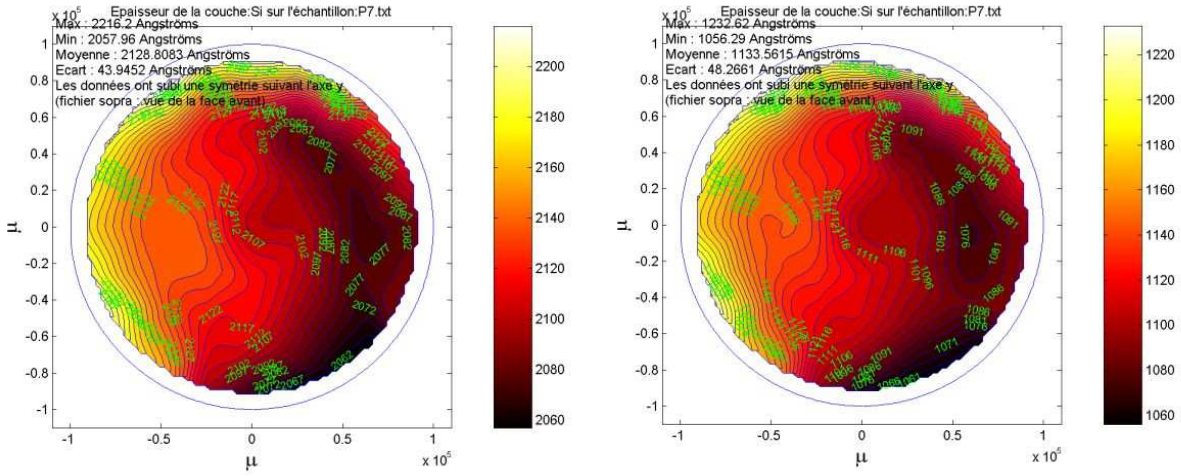
Figure II-6 : Réalisation d'un substrat SOI (appelé Positif) et d'un substrat de silicium (appelé Négatif) de surfaces « jumelles » à l'aide de la technologie Smart Cut™.

A ce niveau du procédé, nous avons donc un substrat SOI et un substrat de silicium avec des surfaces jumelles, i.e. même angle de vicinalité et la même échelle graduée. Avant de recoller ces plaques avec une légère désorientation afin de créer un réseau de dislocations à l'interface de collage, le Positif (structure SOI) et le Négatif (plaque de silicium) doivent subir quelques traitements physico-chimiques afin d'optimiser le collage hydrophobe et les traitements ultérieurs.

II.2.1. Préparation des surfaces avant collage hydrophobe

II.2.1.a) Etapes de finition du substrat SOI (Positif)

Avant le collage hydrophobe, le film mince de silicium de la structure SOI est aminci par une oxydation sacrificielle pour amener le film mince à une épaisseur d'environ 100 nm.



(a) Après CMP ***(b) Après Oxydation Sacrificielle***

Figure II-7 : Cartographies des épaisseurs de silicium (a) après un polissage mécano-chimique et (b) après une oxydation sacrificielle sur des plaques de 200 mm de diamètre.

Après l'amincissement thermique, une cartographie en épaisseur (voir Figure II-7) de la couche mince de silicium de la structure SOI est mesurée par ellipsométrie spectroscopique avant d'être retransférée sur le négatif.

Cependant, ce type de traitement pose quelques problèmes technologiques. Lors de la désoxydation de l'oxyde sacrificiel par l'acide fluorhydrique (HF), les échelles graduées risquent d'être dégradées ou partiellement décollées par « lift-off » (décollement) si la plaque reste trop longtemps dans le bain d'acide. En effet, les marques gravées de l'échelle graduée traversent l'oxyde enterré, et par conséquent l'acide peut s'infiltrer dans ces tranchées pour graver la couche d'oxyde enterrée pouvant provoquer un affaissement local du film de silicium comme illustré sur la Figure II-8.

L'étape de désoxydation doit donc être calibrée au mieux afin de limiter ces effets et conserver des gravures lisibles pour l'alignement des plaques sous le microscope infrarouge. Plusieurs essais ont permis de mettre en évidence l'importance du temps de surgravure (pour s'assurer du retrait total de l'oxyde de surface) en fonction de la concentration du HF utilisé.

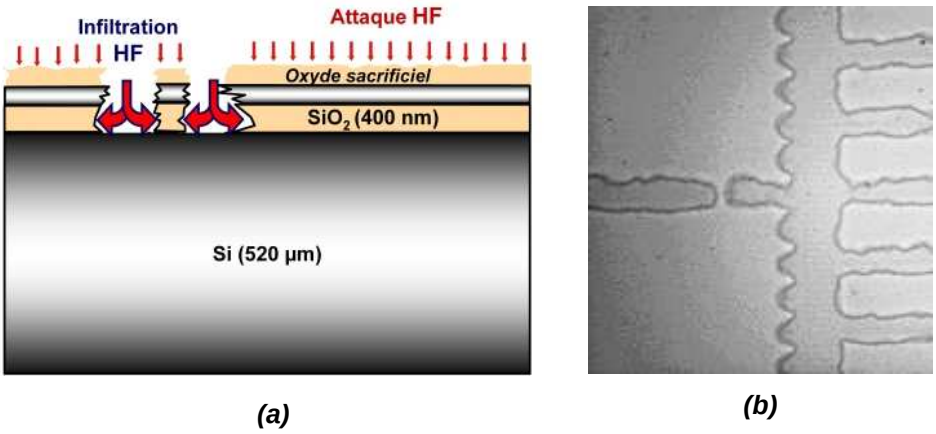


Figure II-8 : (a) Schéma représentatif de l'attaque HF sur l'oxyde enterré au niveau des tranchées de l'échelle graduée. (b) Image de l'échelle graduée après désoxydation.

La surface du SOI est maintenant prête pour le collage hydrophobe et l'épaisseur du film mince de silicium qui sera par la suite transféré sur le substrat « négatif » est connue précisément. Il est important de noter que dans ce procédé, c'est lors de cette étape que l'on définit l'épaisseur du cristal de Si au dessus du futur joint de grain. Il ne sera ensuite plus possible de mesurer précisément ce paramètre.

Le Négatif doit subir également un traitement spécifique avant d'effectuer le collage hydrophobe.

II.2.1.b) Etapes de finition du Négatif (substrat de silicium)

Lors du transfert de la couche de silicium sur l'oxyde thermique pour former le substrat SOI, une couronne de 3 mm en bord de la plaque (dû au chanfrein) n'est pas transférée (voir Figure II-9). Le négatif ne se présente donc plus comme une surface plane, et il faut éliminer cette couronne.

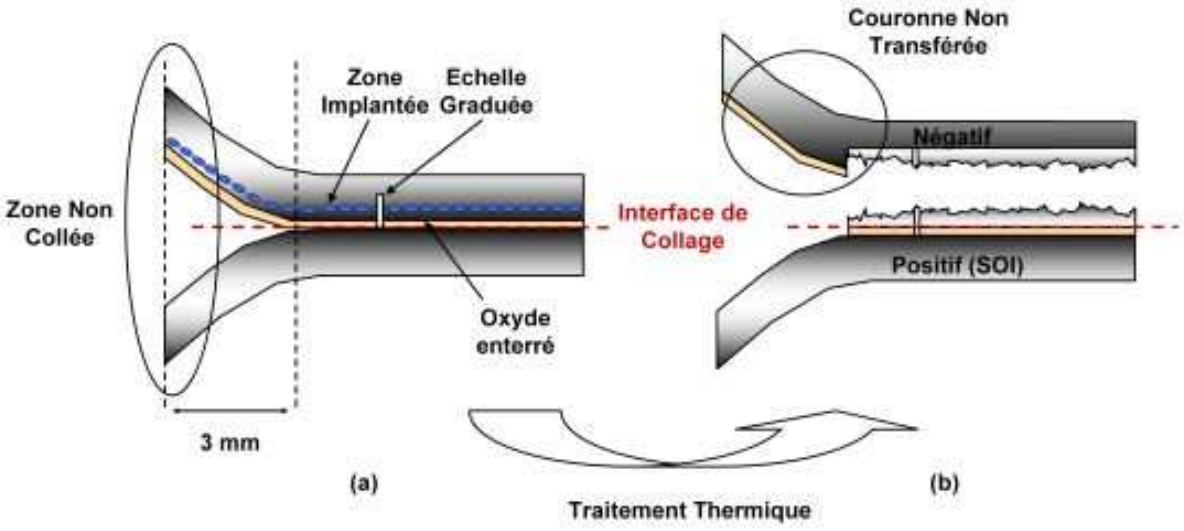


Figure II-9 : Représentation schématique d'un bord de plaque (a) avant et (b) après transfert. L'extrême bord de la plaque n'est pas transféré dû au chanfrein.

Pour ce faire, on utilise un procédé de rectification (« grinding » en anglais) qui consiste à utiliser une roue pourvue de grains diamantés pour amincir un substrat. Dans notre cas, seul le bord de plaque passe sous la roue diamantée afin d'abraser le silicium jusqu'à une épaisseur donnée avec une précision de l'ordre du micron. Avec un désaxage suffisamment grand, les premiers 5 mm du bord de la plaque peuvent être abrasés permettant ainsi de supprimer la couronne non transférée (voir Figure II-10). Par la suite, une gravure chimique au TMAH (TétraMéthyl Ammonium Hydroxide) est réalisée afin d'éliminer la zone écrouie du silicium abrasé (environ 25 µm) qui pourrait générer des poussières susceptibles de rayer la surface de la plaque lors du polissage final.

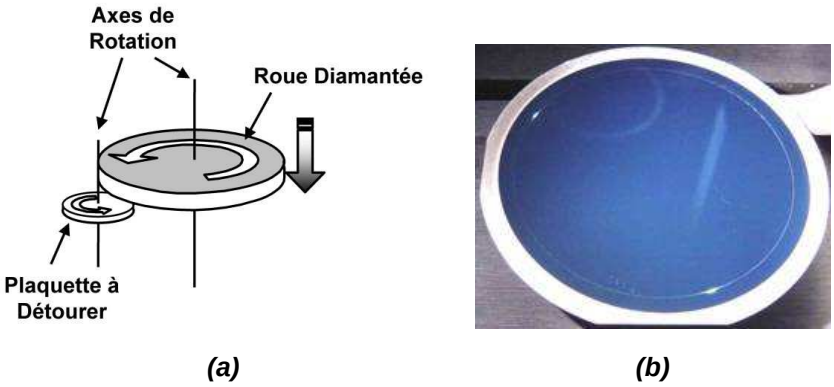


Figure II-10 : (a) Schéma de principe du détourage. La roue diamantée et la plaque à détourer tournent en sens contraire. La roue descend graduellement abrasant la périphérie de la plaque et s'arrête à une côte donnée avec une précision de 1 µm. (b) Photo d'un Négatif détouré avec l'échelle graduée en périphérie de la plaque.

Au cours de cette étude, ce procédé a fait l'objet d'une amélioration. En effet, la zone détourée après traitement TMAH présente une rugosité de surface telle qu'elle s'est avérée problématique pour les traitements chimiques ultérieurs dédiés à la passivation des surfaces de silicium par les liaisons Si-H pour la préparation du collage hydrophobe. Au cours de cette étape chimique spécifique, et en fin de

procédé les plaques sont plongées rapidement dans l'eau (voir paragraphe suivant) et à cause de cette rugosité résiduelle, quelques particules d'eau restent « accrochées » et un temps d'attente est donc nécessaire pour que celles-ci disparaissent avant de coller les plaques. Pendant ce temps d'attente, la surface passivée risque d'être contaminée ce qui peut engendrer des défauts de collage.

Afin de diminuer cette rugosité, une nouvelle roue diamantée a été utilisée. Le diamètre moyen des grains diamantés est défini par une loi empirique 16000/[Référence de la roue]. Cette référence est commune à tous les fournisseurs de roue diamantée. La première roue utilisée est une roue référencée « 325 » qui a donc des grains de 40 µm environ de diamètre et la seconde utilisée est référencée « 2000 » possédant donc des grains de 8 µm de diamètre en moyenne. Or, plus le diamètre moyen des grains est grand et plus la surface après détourage est rugueuse. Ainsi, la roue « 2000 » a permis de diminuer considérablement la rugosité de surface issue de ce détourage réduisant les problèmes de gouttes d'eau résiduelles sur la surface de la plaque avant collage. Par ailleurs avec ce type de roue, l'épaisseur de la zone écrouie a fortement diminué réduisant également le nombre de particules susceptibles de rayer la surface. Par conséquent, le traitement TMAH après détourage s'est avéré être une étape optionnelle.

A ce niveau du procédé, les deux plaques sont polies (faible rugosité) et planes, et l'épaisseur du film de silicium de la structure SOI est précisément connue, nous pouvons donc poursuivre la réalisation du substrat nanostructuré par l'étape du collage hydrophobe qui donnera lieu au réseau carré de dislocations vis à l'interface de collage après traitement thermique.

II.2.2. Hydrophobisation des surfaces de silicium : le traitement HF

Dans ce paragraphe nous présentons les inconvénients du traitement HF liquide afin de passiver les surfaces de silicium par des liaisons Si-H. Par suite, une nouvelle méthode est présentée pour rendre hydrophobe les surfaces de silicium utilisant les vapeurs d'une solution liquide concentrée en HF.

Après avoir éliminé les contaminants organiques par un nettoyage CARO et les contaminants particulaires par un léger[1] nettoyage SC1, les surfaces doivent être traitées chimiquement pour devenir hydrophobe afin d'éviter la présence d'eau ou d'oxygène à l'interface de collage.

Un bain d'acide fluorhydrique (HF) dilué à 1% en masse est habituellement utilisé [II-21] pour rendre les surfaces de Si hydrophobes. L'acide fluorhydrique a la particularité de graver l'oxyde de silicium et de passiver une surface de silicium par des liaisons Si-H. Une telle surface est dite hydrophobe car l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur cette surface est d'environ 80° [II-3]. Ce type de nettoyage n'est cependant pas sans conséquence sur la surface de silicium car le HF grave très lentement (environ 1 $nm.h^{-1}$) les surfaces de silicium (001) augmentant légèrement la rugosité de surface. Un autre problème spécifique au nettoyage HF en vue d'un collage hydrophobe vient du fait que le passage d'une plaque dans un bain HF entraîne une pollution particulaire relativement importante. Le taux de particules passe d'une ou deux particules (> 0.2 µm) par plaquettes de 100 mm de diamètre avant nettoyage HF à une centaine de particules après nettoyage HF. Cette contamination particulaire est essentiellement due à deux mécanismes. Le premier est dû au passage des tranches à travers l'interface air-liquide et le second a lieu au sein de la solution ([II-22], [II-23]).

[1] car ce dernier à tendance à rugosifier la surface [II-17] : de 0,1 nm RMS avant nettoyage, la rugosité passe à 0,3 nm RMS, mesures effectuées sur des surfaces de 500 x 500 nm² après 10 min à 70 °C

Dans les paragraphes suivants sont présentés des résultats tirés de la littérature et de travaux internes au laboratoire qui permettent de justifier l'utilisation des vapeurs d'une solution liquide concentrée en HF.

II.2.2.a) Contamination interfaciale

Lorsque les plaques sont plongées en solution, leurs déplacements engendrent des mouvements de convection au sein de la solution. Des simulations réalisées dans le cadre d'une thèse [II-23] ont montré que la convection en solution est propice à la contamination interfaciale uniquement en cours de plongée. En effet, lors de l'immersion, le déplacement du liquide à l'interface est dirigé en direction des tranches alors que le contraire se produit lorsque les tranchées sortent de solution (pour des vitesses de plongée inférieure à 0.5 $m.s^{-1}$ en régime laminaire). Pour éviter cette contamination, une trempe au préalable dans l'eau ultra pure (eau désionisée et filtrée) peut être effectuée, le film d'eau en surface peut ainsi protéger la surface de la plaquette. Une autre solution consiste à effectuer une trempe rapide de telle manière que le système passe dans un régime turbulent et que le flux qui dirige les particules présentes à l'interface vers la tranche soit annihilée.

II.2.2.b) Interaction entre les particules et le substrat

Lorsque des plaques de silicium sont plongées en solution, des forces d'interactions électrostatiques et de Van der Waals coexistent entre ces tranches et les particules présentes en solutions. Les forces de Van der Waals sont des interactions à courtes distances. Les forces électrostatiques, quant à elles, peuvent être attractives ou répulsives selon que les substrats et les particules en solution sont de signes opposés ou de même signes. Ces interactions peuvent être localisées près des tranches lorsque la force ionique en solution est forte ou bien dans un large volume lorsque la force ionique est faible.

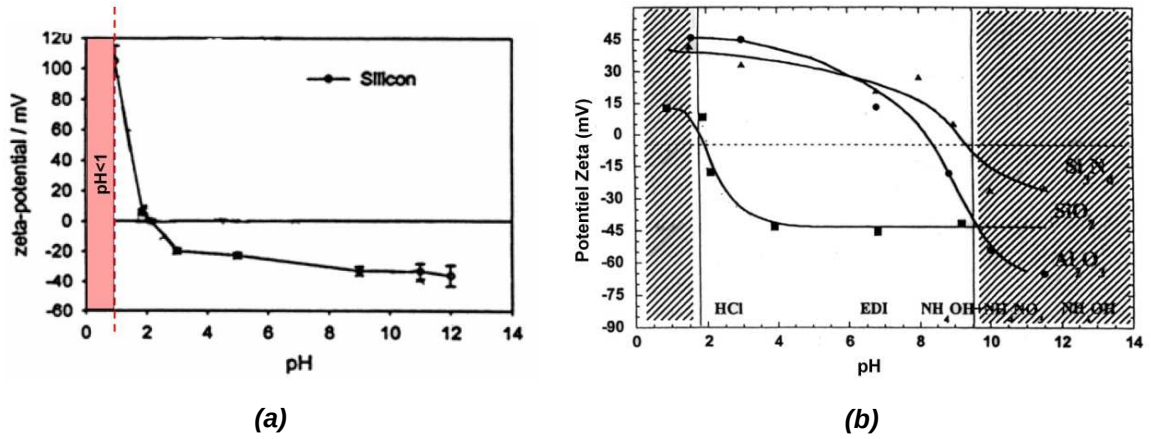


Figure II-11 : Evolution du potentiel Zéta pour (a) une surface de silicium [II-24] et pour (b) différents contaminants [II-22].

Pour les forces électrostatiques, la mesure du potentiel Zéta (potentiel de surface des particules écrantées par leur cortège ionique) ne permet pas d'évaluer la charge à la surface mais seulement son

signe. Dans le cas d'une solution de $HF_{1\%}$, le pH est de l'ordre de 1. La Figure II-11 présente l'évolution du potentiel Zéta pour le silicium et différents contaminants. Pour un pH de l'ordre de 1, les potentiels Zéta pour le silicium et pour de nombreux contaminants sont de même signes entraînant une force répulsive. Les forces électrostatiques ne sont donc pas responsables de la contamination observée lors d'un traitement HF liquide.

Les forces de Van der Waals peuvent être définies par l'expression suivante ([II-23], [II-24]):

$$F = \frac{-A_{123}R}{6x}$$

Où R est le rayon de la particule, x la distance particule-surface, A la constante de Hamaker qui est fonction de la nature du substrat (milieu 1), du fluide (milieu 2) et de la particule (milieu 3) comme illustrée sur la Figure II-12.

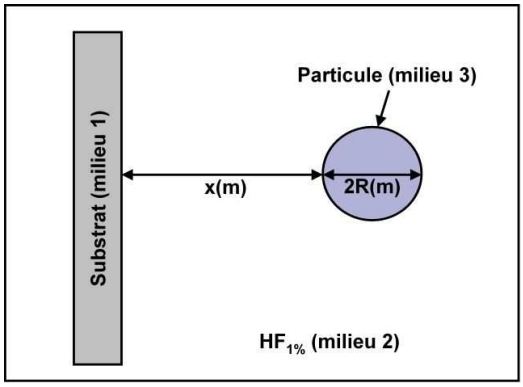


Figure II-12 : Représentation schématique de l'interaction particule-surface.

Suivant le signe de la constante de Hamaker, plusieurs cas sont possibles:

Si $A_{123}>0$, alors $F<0$ (force attractive)

Si $A_{123}<0$, alors $F>0$ (force répulsive)

Dans la configuration de la Figure II-12, la constante de Hamaker est positive [II-25] et par conséquent la force de Van der Waals est attractive. Il est donc impossible d'éliminer toute contamination particulaire lorsque la plaquette est plongée dans une solution HF diluée.

Ainsi, afin de limiter la contamination particulaire d'une plaque de silicium plongée dans une solution HF diluée, seule une trempe dans l'eau ultra pure peut être envisagée. Il est donc indispensable d'utiliser un bain de HF le plus pur possible et de préférence dans un bain re-circulé et filtré.

Pour éviter cette contamination particulaire fortement nuisible au collage moléculaire hydrophobe, une nouvelle méthode basée sur le HF vapeur a été développée.

II.2.3. Le traitement HF vapeur

II.2.3.a) Principe

Le procédé utilisé consiste à placer une solution de HF concentrée (typiquement 49%) dans une enceinte fermée hermétique et laisser les vapeurs de HF saturer l'atmosphère de l'enceinte. Par la suite, une plaque de silicium est placée dans l'enceinte.

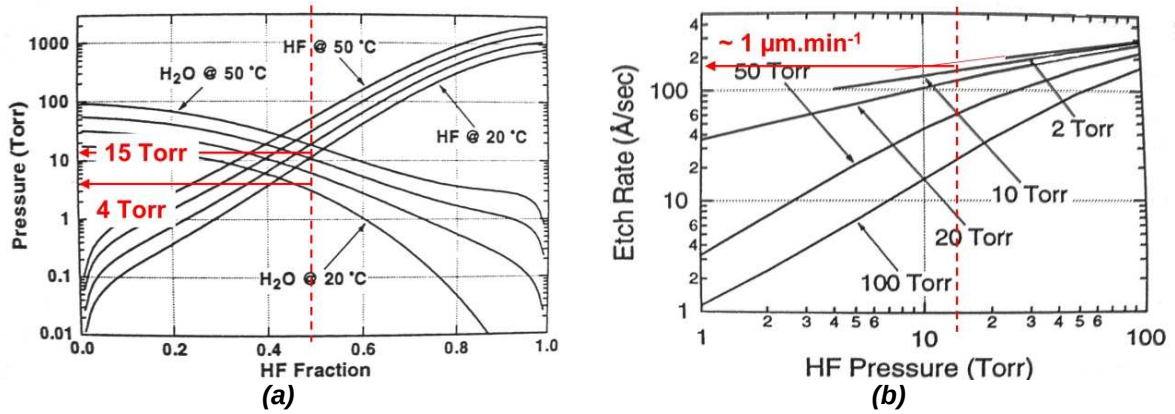


Figure II-13 : (a) Evolution de la pression de vapeur saturante du HF et de l'eau en fonction de la fraction volumique de HF dans l'eau pour différentes températures [II-26]. (b) Evolution de la vitesse de gravure du SiO_2 à 25 °C pour différentes pressions d'eau en fonction de la pression de vapeur saturante de HF [II-26].

Pour une solution de HF diluée à 49%, la pression de vapeur saturante à température ambiante (environ 20 – 25 °C) du HF est de l'ordre de 15 Torr et de l'eau de l'ordre de 3 Torr (voir Figure II-13(a)). Ainsi, sur la plaque se condense une solution très riche en HF qui grave l'oxyde silicium à une vitesse de l'ordre de 1 µm.min^{-1} (voir Figure II-13(b)). L'oxyde natif obtenu après nettoyages CARO-SC1 est ainsi gravé en quelques secondes et la surface de la plaque devient hydrophobe en quelques secondes.

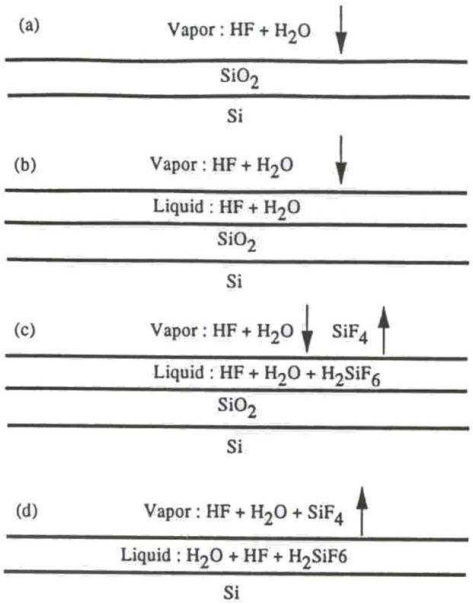
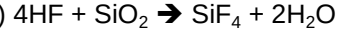


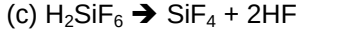
Figure II-14 : Mécanismes de réactions d'une vapeur de HF/H_2O sur un oxyde de silicium [II-26].

Un schéma de principe de la décomposition du SiO_2 par la vapeur de HF est donné Figure II-14 [II-26] et les réactions pouvant expliquer les phénomènes se produisant à la surface sont les suivantes :



(a) $4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$

(b) $6HF + SiO_2 \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$



(c) $H_2SiF_6 \rightarrow SiF_4 + 2HF$

Lorsqu'une plaquette de silicium recouverte d'une fine couche de SiO_2 est exposée à de la vapeur de HF/H_2O (Figure II-14(a)), un film de HF (et H_2O) se condense sur toute la surface (Figure II-14(b)). Ensuite, commence le processus d'attaque avec formation de $H_2SiF_6/HF/H_2O$ et dégagement de SiF_4 (Figure II-14(c)). Une fois l'arrêt de l'attaque (couche de SiO_2 enlevée, retrait de l'atmosphère HF vapeur), le film liquide de $H_2SiF_6/HF/H_2O$ peut s'évaporer ou être rincé (Figure II-14(d)).

II.2.3.b) Impact du traitement HF vapeur sur le collage moléculaire hydrophobe

Le principal avantage de ce procédé est la diminution significative de la contamination particulaire par rapport aux traitements chimiques liquides classiques (environ une centaine de particules pour un traitement HF liquide contre seulement quelques particules (<10) [II-27] pour un traitement HF vapeur). En effet, les vapeurs de HF ne peuvent pas transporter les particules contenues en solution et puisque ce traitement s'effectue en salle blanche de classe 100 (soit 100 particules par pied cube), le mouvement de convection induit par les vapeurs HF ne rajoute pas (ou très peu) de particules.

Cependant, malgré ces bons résultats en terme de contaminations particulaires, il nous a été impossible d'amorcer le collage moléculaire ayant subi ce traitement. Des travaux internes au sein du laboratoire [II-27] ont constaté qu'une trempe dans de l'eau désionisée (DI) très pure est nécessaire pour l'obtention d'un collage de bonne qualité. Plusieurs hypothèses sont actuellement en cours d'étude pour expliquer ce phénomène. Pour certains [II-28] ce problème d'amorçage serait dû aux liaisons fluorées qui, du fait de leurs polarisations négatives, entraîneraient une réaction de répulsion annihilant les forces de Van der Waals. Le rinçage à l'eau DI permettrait alors de remplacer les liaisons fluorées par des groupements silanols autorisant le collage moléculaire. Cette hypothèse est cependant peu probable puisque après ce rinçage l'hydrophobie de surface est encore de bonne qualité (soit un angle de goutte supérieur à environ 70°). Puisque l'angle de goutte est peu modifié par le rinçage à l'eau DI, la densité de liaisons Si-F y était donc très faible et il est donc peu probable que ce mécanisme soit à l'origine de ce problème d'amorçage. Une autre hypothèse a été étudiée par Yong-Pil Han [II-25]. Au cours de son étude, il a pu mettre en évidence la présence de nombreux précipités fluorés qui seraient donc responsables des problèmes d'amorçage en agissant comme une contamination particulaire (particule < 50 µm). D'après Yong-Pil Han ces précipités sont solubles dans l'eau et un rinçage à l'eau DI lui permet de les éliminer.

Quoiqu'il en soit, après un rinçage à l'eau DI, un collage moléculaire avec une vitesse de propagation de l'onde de collage très satisfaisante (près de dix secondes pour se propager sur toute la surface de la plaque de diamètre 200 mm) est obtenu avec pas, voir très peu de défauts.

II.2.4. Alignement des plaques suivi d'un traitement thermique

Après avoir passivé les surfaces à coller par le traitement HF vapeur, les plaques sont ensuite alignées précisément grâce aux échelles graduées présentes à la surface des deux plaques sous un microscope infrarouge. Un exemple d'alignement des plaques est montré sur la Figure II-15.

Une fois, les plaques alignées et collées, un recuit haute température (> 1100 °C) est effectué afin de consolider l'interface de collage où va se créer un joint de grain de torsion quasi-pure (quasi dépourvu du réseau de dislocations mixtes, voir Chapitre I pour plus de détails).

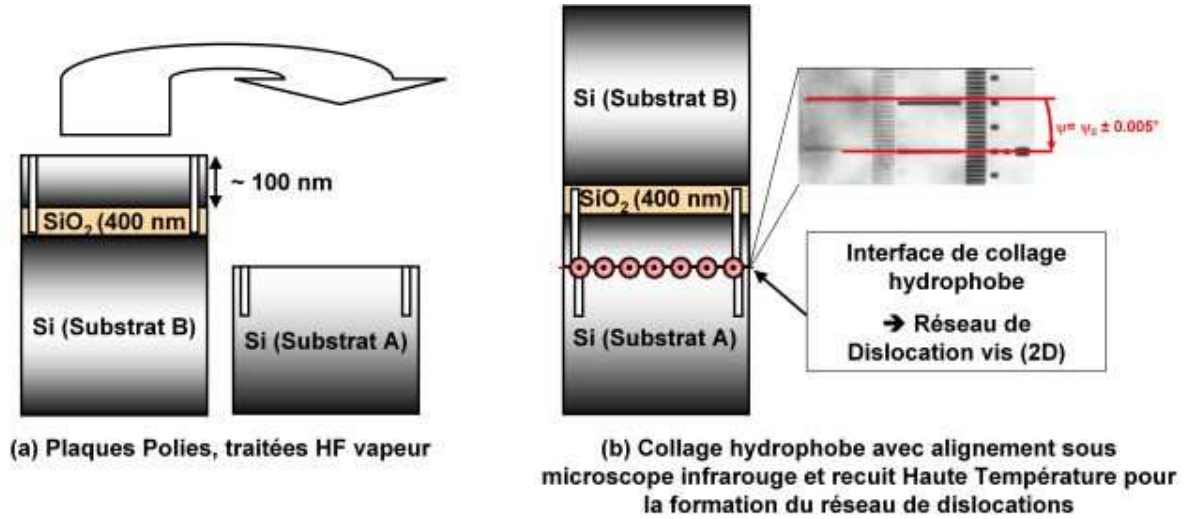


Figure II-15 : Suite du procédé de fabrication : (a) Traitement HF vapeur suivi de (b) l'alignement des plaques sous microscope infrarouge et d'un traitement thermique haute température créant un réseau bidimensionnel de dislocations vis à l'interface de collage.

Historiquement, la température de recuit supérieure à 1100 °C a été choisie afin de stabiliser le réseau de dislocations mixtes [II-18]. Aussi, il n'y avait aucune raison de modifier cette valeur pour la création du joint de grain de torsion quasi-pure. Cependant, nous verrons dans le chapitre suivant que cette valeur s'est avérée critique pour la stabilité du réseau de dislocations de périodicité 20 nm. En effet, il sera montré que la fluctuation verticale du joint de grain est dépendante de la périodicité du réseau de dislocations enterrées. Pour s'affranchir de cette fluctuation, des recuits à plus basses températures ont également été réalisés (900 et 1100 °C) permettant l'obtention d'une structuration de surface homogène sur toute la surface de l'échantillon ce qui indique une très faible fluctuation verticale du joint de grain et une bonne qualité du joint de grain.

II.2.5. Transfert du film mince contenant le réseau de dislocations au sein d'une structure SOI

Une fois le collage moléculaire hydrophobe effectué et l'interface de collage stabilisée, la face arrière du SOI est ensuite éliminée. L'étape consiste d'abord par un premier amincissement rapide par rectification mécanique suivie d'une gravure chimique en utilisant la couche d'oxyde enterré du substrat SOI comme couche d'arrêt. Dans ce travail, la gravure chimique utilisée est le TMAH qui a une vitesse de gravure de l'ordre de 25 µm.h^{-1} à 80 °C et qui possède une forte sélectivité vis-à-vis de l'oxyde de silicium. En effet, le TMAH grave environ 1000 à 10 000 fois plus vite le silicium que l'oxyde de silicium.

Après la gravure du substrat de silicium B (voir Figure II-16), deux possibilités s'offrent à nous :

- soit l'oxyde thermique est éliminé par une gravure chimique HF libérant un substrat de silicium avec un réseau de dislocations enterrées à environ 100 nm au dessous de la surface,
- soit l'oxyde thermique est conservé et le procédé d'élaboration se poursuit.

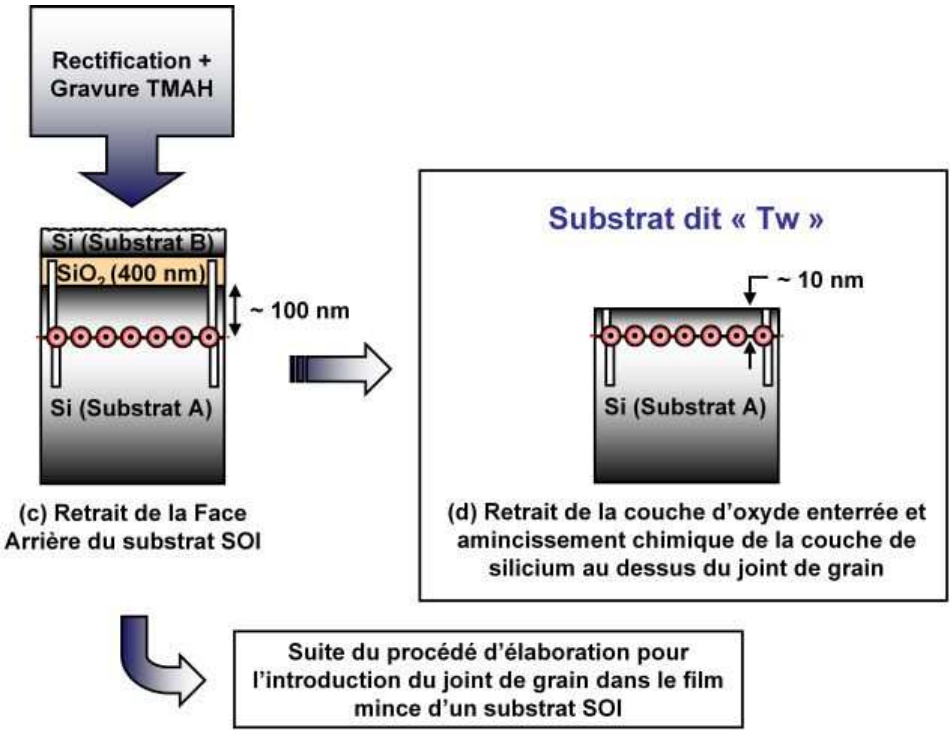


Figure II-16 : (c) Retrait de la face arrière du SOI (substrat B) par rectification suivie d'une gravure chimique TMAH utilisant la couche de SiO_2 comme couche d'arrêt. (c) Retrait de l'oxyde thermique par une gravure chimique HF libérant le substrat de silicium avec un réseau de dislocations enterrées (substrat « Tw ») ou poursuite du procédé d'élaboration pour introduire le réseau de dislocations au sein d'une structure SOI.

Dans le premier cas, le substrat ainsi créé sera appelé dans la suite du manuscrit « substrat Tw » (Tw pour « Twist » en anglais). Afin d'être le plus sensible possible au champ de contrainte dû au réseau de dislocations enterrées, le film de silicium au dessus du joint de grain est aminci chimiquement à froid par la gravure chimique appelée SC1. Comme sera expliqué dans le chapitre suivant, ce type de substrat ne permet pas de contrôler précisément le niveau de la surface par rapport au joint de grain, notamment lors de la gravure chimique préférentielle qui a pour but de nanostructurer la surface. En effet, ce substrat n'étant constitué que de silicium et le joint de grain formé n'introduisant pas de modification de l'indice optique du silicium, il est impossible de mesurer directement l'épaisseur du film mince du silicium autrement que par une méthode destructive telle que le MET.

La connaissance précise de la distance verticale « surface – plan du joint de grain » étant primordiale pour contrôler la future nanostructuration de surface, nous avons transféré le joint de grain dans le film mince de silicium d'une structure SOI. L'avantage d'une telle structure est la présence de l'oxyde enterré qui permet la mesure directe de l'épaisseur gravée au cours de la structuration de surface par une simple mesure ellipsométrique. En effet, après transfert, l'épaisseur du film total de silicium (comprenant le réseau de dislocations enterrées) au dessus de l'oxyde enterré est mesurée par ellipsométrie et connaissant précisément l'épaisseur du film de silicium au dessous du joint de grain (mesurée précédemment sur la cartographie de la Figure II-7), il suffit d'effectuer une soustraction pour déterminer l'épaisseur du film de silicium au dessus du réseau de dislocations enterrées.

Après le retrait de la face arrière (substrat B), l'oxyde est libéré (voir Figure II-16). A ce niveau du procédé, nous avons un substrat de silicium oxydé thermiquement. Afin de transférer le réseau de

dislocations au sein d'une structure SOI, nous avons de nouveau utilisé la technologie de transfert de couche mince Smart Cut™ qui a été détaillée dans le chapitre I.

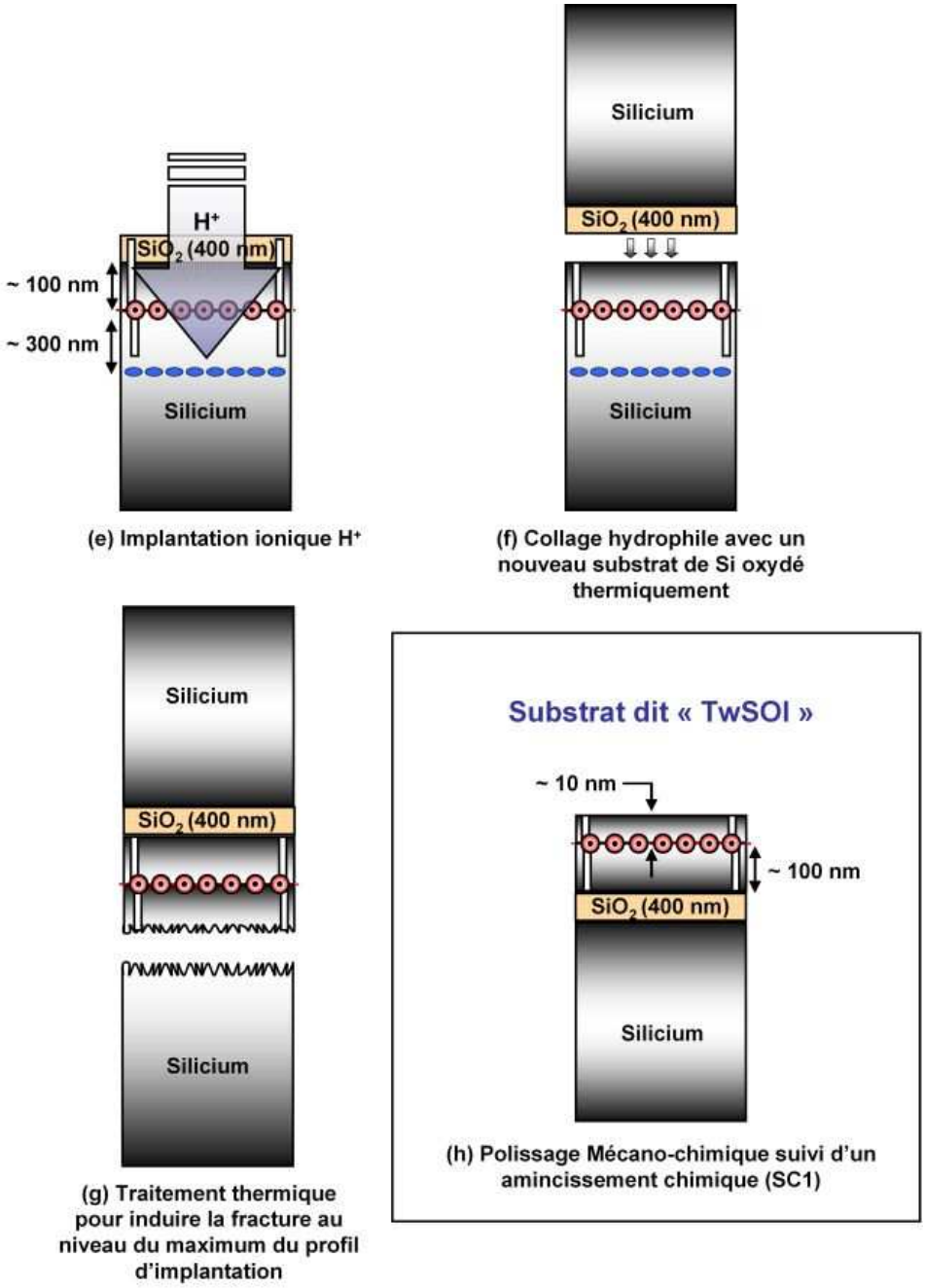


Figure II-17 : Transfert du joint de grain au sein d'une structure SOI à l'aide de la technologie de transfert de couche mince Smart Cut™.

Une implantation ionique d'ions H^+ est effectuée à travers l'oxyde thermique de manière à ce que le maximum du profil d'implantation se situe sous le réseau de dislocations enterrées (Figure II-17(e)). Par suite, ce substrat est soit poli, avant collage avec une autre plaque de silicium, afin de diminuer la rugosité de l'oxyde créé par l'attaque chimique TMAH; soit l'oxyde est éliminé par une gravure HF libérant une surface de silicium polie. Afin de s'affranchir d'une étape de polissage, le second cas a été la méthode la plus pratiquée au cours de ce travail de thèse. Le substrat de silicium implanté est alors

collé avec un autre substrat de silicium oxydé thermiquement et les différentes étapes du transfert de couche sont réalisées comme illustrées sur la Figure II-17. La fracture s'effectuant vers 500 °C (inférieure à la température de la transition ductile-fragile qui est de l'ordre de 550 °C [II-29]) la stabilité du joint de grain n'est pas affectée.

Après la fracture, il faut nécessairement renforcer l'interface de collage. Habituellement, un traitement thermique à environ 1100 °C est réalisé mais à cette température il est possible que le joint de grain disparaisse par glissement vers l'une des interfaces Si/air ou Si/SiO_2. En pratique, nous avons donc effectué un recuit à 900 °C et les images MET du chapitre suivant montrent l'innocuité de ce recuit sur le réseau de dislocations. Après cette étape, une cartographie de l'épaisseur totale du film de silicium est mesurée par ellipsomètrie spectroscopique et, comme déjà mentionné précédemment, connaissant l'épaisseur de silicium sous le joint de grain, qui n'est autre que l'épaisseur du film de silicium aminci par l'oxydation sacrificielle (voir §II.2.1.a), l'épaisseur du film de silicium au dessus du réseau de dislocations peut donc être déduite par la différence des deux cartographies. Par la suite, un amincissement chimique à froid (gravure chimique SC1 à 70 °C) de la couche de silicium est effectué afin que le champ de contrainte généré par le réseau de dislocations enterrées atteigne la surface.

L'élaboration de ce substrat consiste donc à transférer une couche mince avec un réseau de dislocations enterrées au sein d'une structure SOI. Afin de limiter la manipulation du joint de grain lors de la fabrication du substrat TwSOI et notamment de diminuer les étapes de traitements thermiques susceptibles de perturber la stabilité du joint de grain, un second procédé original d'élaboration a été développé.

II.2.6. Développement d'un nouveau procédé d'élaboration de substrat TwSOI

Dans ce paragraphe, nous présentons un nouveau procédé d'élaboration du substrat TwSOI. Contrairement à la méthode précédente, seul un substrat TwSOI peut être réalisé.

Les principales étapes de fabrication sont résumées sur la Figure II-18 et constituent les mêmes étapes que la fabrication du substrat Tw, à la seule différence près, est que le substrat initial n'est plus un substrat de Si oxydé mais un substrat SOI oxydé. Il va donc s'agir de créer un substrat SOI à partir d'un premier substrat SOI par la technologie Smart Cut™ afin d'obtenir deux substrats SOI avec des surfaces jumelles. Le point critique de cette méthode est l'amincissement par oxydation sacrificielle des films de silicium de chaque substrat SOI avant le collage hydrophobe. En effet, lors du traitement thermique final, si les épaisseurs sont trop faibles, les dislocations risquent de glisser vers les interfaces Si/SiO_2 de part et d'autre de l'interface de collage et donc de disparaître de l'interface de collage. Les étapes d'amincissement, et notamment lors du polissage mécano-chimique, sont donc cruciales pour la stabilité du joint de grain en température. Avant d'effectuer le collage hydrophobe, les épaisseurs de chaque film de silicium sont mesurées par ellipsométrie afin de connaître précisément l'épaisseur de silicium de part et d'autre du futur réseau de dislocations qui sera formé après traitement thermique (Figure II-18(f)).

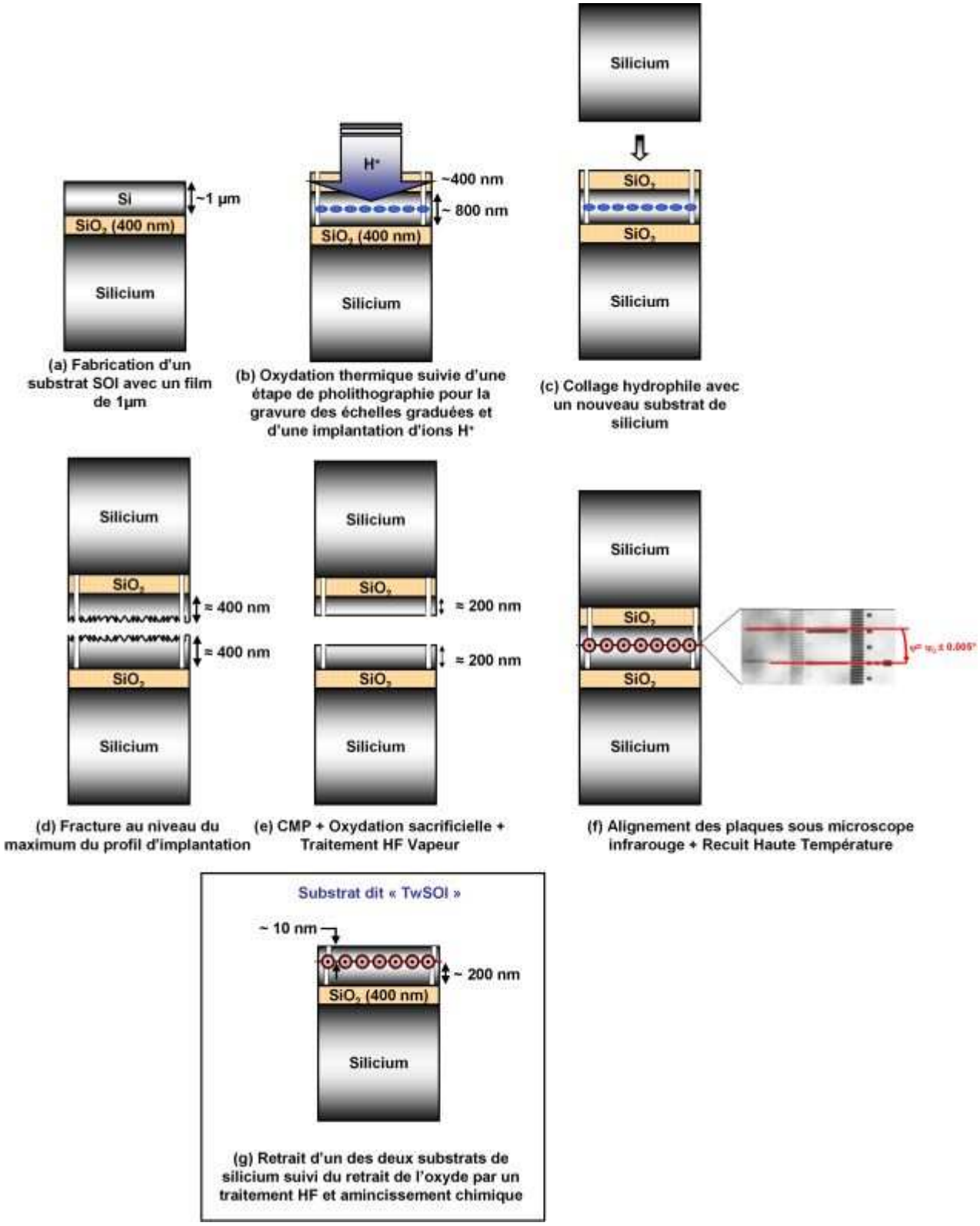


Figure II-18 : Réalisation d'un substrat TwSOI avec un joint de grain de torsion quasi-pure à partir d'un substrat SOI

Et puisque la structure obtenue est symétrique vis-à-vis du joint de grain, un des deux substrats de silicium est supprimé par rectification suivie d'une gravure chimique TMAH. L'oxyde de silicium est

ensuite éliminé par un traitement HF libérant la structure dite TwSOI. Et enfin de la même manière que précédemment, la couche mince de Si au dessus du réseau de dislocations est amincie par une gravure chimique à froid SC1 afin que le champ de contrainte puisse atteindre la surface libre.

II.3. Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les différentes améliorations technologiques mises au point au cours de ce travail du procédé d'élaboration des substrats de Si avec un réseau de dislocations enterrées obtenu par collage moléculaire de surfaces « jumelles » de Si (001) réalisées en utilisant la technologie de transfert de couche mince Smart Cut™.

Ces améliorations ont plus particulièrement permis le développement d'un substrat SOI contenant le joint de grain de torsion quasi-pure dans le film mince de la structure. Pour obtenir un tel substrat, deux techniques d'élaboration ont été développées dont la première consiste à transférer un film mince de silicium contenant le réseau de dislocations enterrées. Par cette technique, il est possible de réaliser soit un substrat Tw (voir Figure II-19(a)), soit un substrat TwSOI (Figure II-19(b)). Afin de minimiser les étapes de traitement thermiques pouvant provoquer l'instabilité du joint de grain à l'interface de collage, un second procédé d'élaboration a été développé. Il consiste à effectuer les mêmes étapes technologiques que précédemment mais appliquées à un substrat SOI. De cette manière, le réseau de dislocations ne subit aucun traitement thermique après sa formation.

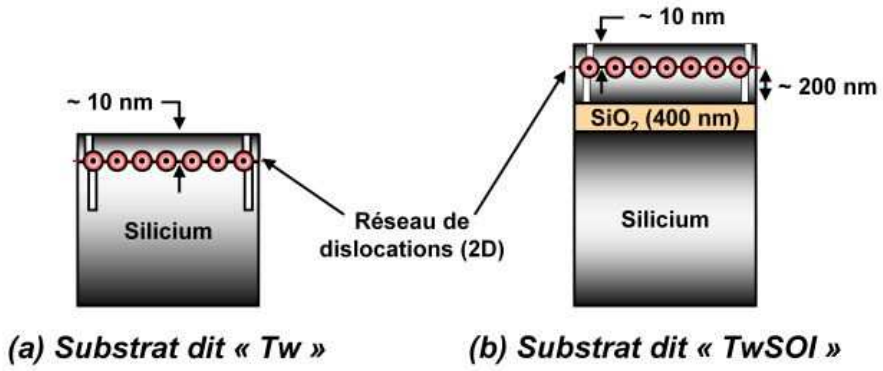


Figure II-19 : Représentation schématique des substrats Tw et TwSOI possédant un joint de grain de torsion quasi-pure constitué d'un réseau de dislocations vis bidimensionnel de périodicité contrôlée par la méthode des échelles graduées.

Pour conclure, deux types de substrats avec un réseau de dislocations enterrées sous la surface ont été réalisés.

Le premier substrat, substrat Tw, ne permet pas de mesurer directement l'épaisseur gravée au cours de la nanostructuration et donc le niveau de la surface par rapport au plan du joint de grain est mal déterminé, mais il présente l'avantage de ne pas avoir d'oxyde enterré et donc de se rapprocher d'un substrat de silicium massif en terme de caractéristique électrique, thermique pour les futurs dispositifs.

Quant au substrat TwSOI, il présente l'avantage de pouvoir mesurer précisément le niveau de la surface par rapport au joint de grain par ellipsométrie.

La nanostructuration de surface par révélation du réseau de dislocations enterrées de ces deux types de substrats sera étudiée dans le chapitre suivant. Il sera montré les avantages et inconvénients de chaque structure dans le but d'obtenir une structuration de surface homogène sur la totalité de la surface de l'échantillon.

Bibliographie

[II-1] J. Cohelo, *Organisation à longue distance par un réseau de dislocations faiblement enterré de nanostructures de semiconducteurs III-V auto-assemblées sur substrat de GaAs*, Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI Orsay (2004).

[II-2] T. Akatsu, A. Plössl, R. Scholz, H. Stenzel, U. Gösele, *Wafer bonding of different III-V compound semiconductors by atomic hydrogen surface cleaning*, J. Appl. Phys. 90, 3856 (2001).

[II-3] O. Rayssac*, Etude du collage par adhésion moléculaire hydrophile: Application au contrôle de l'énergie de collage*, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (1992).

[II-4] C. Lagahe, *Etude de la fracture impliquée dans le procédé Smart Cut™ Application au matériau SOI*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (2000).

[II-5] H. Moriceau, O, Rayssac, B. Aspar, B. Ghyselen, *The Bonding Energy Control: An Original Way to Debondable Substrates*, Elect. Chem. Soc. Proceedings, Semi. Waf. Bond. VII: Sci. Techn. And Appl.19, 49 (2003).

[II-6] F. Rieutord, L. Capello, R. Beneyton, C. Morales, A. M. Charvet, H. Moriceau, *Rough Surface Adhesion Mechanisms for Wafer Bonding*, Elect. Chem. Soc. Proceedings, Semi. Waf. Bond. 9: Sci. Techn. And Appl.3 (6), 205 (2006).

[II-7] Steigerwald et al., *Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials*, Wiley Interscience, p139 (1997).

[II-8] U. Gösele, Q. Y. Tong, *Semiconductor Wafer Bonding: Science and Technology*, The Elect. Chem. Soc. Series, Wiley-Interscience (1999).

[II-9] R. Stengl, T. Tan, U. Gösele, *A model for the Silicon Wafer Bonding Process*, Jpn. J. Appl. Phys. 28, 1735 (1989).

[II-10] U. Gösele, S. Hopfe, S. Li, S. Mack, T. Martini, M. Reiche, E. Schmidt, H. Stenzel, *What determines the lateral bonding speed in silicon wafer bonding?*, Appl. Phys. Lett. 67, 863 (1995).

[II-11] A. Roche, *Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence*, Le vide et les couches minces 47-257, 197 (1991).

[II-12] A. Plössl, G. Kräuter, *Wafer direct bonding: tailoring adhesion between brittle materials,* Mat. Sci. And Eng. R25, 1-88 (1999).

[II-13] F. Rieutord, J. Eymery, F. Fournel, D. Buttard, R. Oeser, O. Plantevin, H. Moriceau, B. Aspar, *High-Energy X-ray reflectivity of buried interfaces created by wafer bonding*, Phys. Rev. B 63-12, 125408 (2001).

[II-14] U. Gösele, Y. Bluhm, G. Kästner, P. Kopperschmidt, G. Kräuter, R. Scholz, A. Schumacher, St. Senz, Q.-Y. Tong, L.-J. Huang, Y.-L. Chao, T.H. Lee, *Fundamental issues in wafer bonding*, J. Vac. Sci. Tech. A, 17, 4 (1999).

[II-15] M. Benamara, *Contribution à l'étude des interfaces de soudure directe dans le silicium* , Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse (1996).

[II-16] M. Benamara, A. Rocher, P. Sopéna, A. Claverie, A. Laporte, G. Sarrabayrouse, L. Lescouzères, A. Peyre-Lavigne, *Structural and electrical investigations of silicon wafer bonding interfaces*, Mat. Sci. & Eng/ B 42, 164 (1996).

[II-17] F. Fournel, *Réalisation par adhésion moléculaire d'un substrat induisant l'auto-organisation latérale et contrôlée du dépôt de nanostructures*, Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2001).

[II-18] F. Fournel, H. Moriceau, B. Aspar, K. Rousseau, J. Eymery, J. L. Rouvière, N. Magnea, *Accurate control of the misorientation angles in direct wafer bonding*, Appl. Phys. Lett. 80, 793 (2002).

[II-19] M. Bruel, *Silicon on insulator material technology*, Electron. Lett. 31, 1201 (1995).

[II-20] M. Bruel, *Applications of hydrogen ions beams to Silicon On Insulator material technology*, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B 108-3, 313 (1996).

[II-21] S. Bengtsson, *Preparation and Electronical Characterization of Silicon Structures Formed by Wafer Bonding*, Technical Report N° 223, Department of Solid State Electronics, Chalmers Unversity (1991).

[II-22] I. Mansart-constant, *Mécanisme de retrait des contaminations particulaires et métalliques sur les substrats de la microélectronique: optimisation des procédés de nettoyage après polissage mécano-chimique*, Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille II (2000).

[II-23] L. Mouche, *Etude des mécanismes de contamination particulaire et métallique des substrats de silicium en solution*, Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille II (1994).

[II-24] Z. Chen,R. K. Singh, *Mechanism of particle deposition on silicon surface during dilute HF cleans*, J. of Electrochem. Soc. 150, G667 (2003).

[II-25] Yong-Pil Han, *HF Vapor Etching and Cleaning of Silicon Wafer Surfaces*, Thèse de Doctorat de l'Université Technologique du Massachussets (Massachussets Institute of Technology, MIT), 30 Juin 1999.

[II-26] B. E. Deal, C. R. Helms, *Vapor Phase Wafer Cleaning Technology,* Handbook of semiconductor wafer cleaning technology, Ed. W. Kern, Chap. 7, 294 (1993).

[II-27] P. Perreau, *Réalisation, par adhésion moléculaire et gravure préférentielle, de substrats nanostructurés*, Thèse CNAM de Grenoble (2004).

[II-28] G. F. Cerofilini, L. Meda, *Chemistry at silicon crystalline surfaces*, Appl. Surf. Sci. 89, 351 (1995).

[II-29] P. B. Hirsch, S. G. Roberts, *The brittle-ductile transition in silicon*, Phil. Mag. A, 64, 55 (1991).

Chapitre III.
Etude de la Nano-Structuration de Surface

Sommaire

III.1. Principe des gravures chimiques préférentielles 61
III.2. Etude de la structuration de surface sur substrats TwSOI 61
III.2.1. Etude du système CrO_3 – HF – H_2O 62
III.2.1.a) Etude de l'homogénéité en épaisseur d'une solution à base de Chrome sur substrats témoins SOI 62
III.2.1.b) Etude de la sélectivité de l'attaque Y7 sur des échantillons TwSOI 64
III.2.1.c) Evolution de la nano-structuration de surface au cours de la gravure chimique Y7 65
III.2.1.d) Etude de la croissance de Ge sur des surfaces faiblement nano-structurées (obtenues après gravure chimique préférentielle Y7) 68
III.2.1.e) Conclusion sur l'attaque chimique préférentielle Y7 69
III.2.2. Etude du système CH_3COOH - HNO_3 - HF sur substrat TwSOI 69
III.2.2.a) Mise en évidence expérimentale de l'intérêt d'une seconde attaque chimique 69
III.2.2.b) Caractéristiques du système CH_3COOH-HNO_3-HF : Etat de l'art 71
III.2.2.c) Etude de l'attaque Dash sur substrat TwSOI 74
III.2.2.d) Etude d'une solution diluée en HF sur substrat TwSOI 79
III.2.2.e) Conclusion sur la gravure chimique basée sur le système HNA 88
III.3. Etude de la structuration de surface sur substrat Tw 89
III.3.1. Structuration de surface après une attaque CrO_3 – HF – H_2O 89
III.3.2. Structuration de surface après une attaque du système HNA 90
III.3.2.a) Structuration de surface après une attaque Dash 90
III.3.2.b) Structuration de surface après une double attaque chimique préférentielle 93
III.3.3. Discussion sur la différence de structuration entre un échantillon TwSOI et Tw à partir d'une gravure chimique du système HNA 94
III.4. Discussion sur l'hétérogénéité de la structuration de surface 96
III.4.1. Etude bibliographique 97
III.4.2. Etude structurale d'un joint de grain de substrat TwSOI 98
III.4.3. Révélation d'un réseau de dislocations issu d'un recuit thermique < 1100 °C 101
III.5. Etude de la nano-structuration de surface par la diffraction des rayons X en incidence rasante 104
III.5.1. Notations 105
III.5.2. Mise en évidence de la gravure du réseau de dislocations enterrées 106
III.5.3. Modélisation de l'intensité diffractée d'une surface nanostructurée périodique 2D en absence du réseau de dislocations 107
III.5.3.a) Expression du facteur de structure : S(q) 108
III.5.3.b) Expression du facteur de forme : F(q) 109
III.5.3.c) Résultats de simulations du signal de diffraction appliquée à des substrats nanostructurées de périodicité Λ = 50 nm sans réseau de dislocations enterrées. 110
III.6. Impact de l'oxydation thermique sur une surface nanostructurée TwSOI 114
III.6.1. Estimation de la profondeur de tranchée après une oxydation thermique 114
III.6.2. Evolution de la structuration de surface au cours d'un amincissement thermique 115
III.7. Synthèse 119
Bibliographie 120

Dans ce chapitre, nous décrivons les principes de la nano-structuration de surface par la révélation du réseau de dislocations enterrées à l'aide de gravures chimiques préférentielles et nous mettons en évidence l'intérêt de la structure TwSOI dans le but de contrôler la structuration de surface. Deux attaques chimiques préférentielles de nature différente sont présentées et nous montrons que, suivant l'angle de désorientation des plaques de silicium lors du collage par adhésion moléculaire, la fluctuation du joint de grain n'est pas équivalente engendrant une différence de structuration de surface. Par la suite, grâce à des mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD), la disparition du joint de grain par la gravure chimique préférentielle peut être confirmée et les paramètres caractéristiques moyens de la structuration de surface sont extraits par une modélisation du signal de diffraction. Il sera également montré que la structuration de surface ainsi obtenue est maintenue lors d'un amincissement thermique.

Après avoir élaboré des substrats SOI de diamètre 100 et 200 mm contenant un joint de grain de torsion quasi-pure, différents échantillons de 1 cm² sont clivés pour étudier la révélation du réseau de dislocations enterrées qui va induire une structuration de surface. Pour révéler la symétrie du réseau de dislocations à la surface, nous avons utilisé des gravures chimiques préférentielles, à savoir des solutions chimiques sensibles aux défauts cristallins.

Par ailleurs, tous les échantillons étudiés au cours de cette thèse (sauf mention contraire) ont des réseaux de dislocations enterrées issus d'un recuit de stabilisation à haute température (> 1100 °C). D'autre part, tous les échantillons étudiés dans ce manuscrit ont un réseau de dislocations enterrées de périodicité 20 et 50 nm, soit respectivement un angle de torsion de 1.1 et 0.44°.

III.1. Principe des gravures chimiques préférentielles

Les défauts cristallins tels que les dislocations, les fautes d'empilements, les macles peuvent être révélées à la surface à l'aide de gravure chimique préférentielle. La révélation de ces défauts s'illustre par des morphologies de surface bien spécifiques dont la géométrie dépend du défaut cristallin révélé, de l'orientation cristalline et du dopage. Le caractère préférentiel d'une gravure chimique se détermine par une forte anisotropie de la vitesse de gravure entre deux régions d'une même surface, autrement dit par un fort rapport des vitesses de gravure par exemple au niveau d'un défaut, d'une contrainte et d'une région exempte de défaut. Historiquement, ces solutions ont été utilisées pour comptabiliser le nombre de dislocations émergentes d'un matériau [III-1]. Or, dans notre cas, il s'agit de dislocations parallèles à la surface et confinées dans le plan de l'interface de collage. L'approche est donc différente et exige une étude particulière.

La gravure chimique préférentielle s'effectue en deux étapes : la première consiste à oxyder le silicium et la seconde à réduire l'oxyde de silicium. La réduction de l'oxyde de silicium est donc plus rapide au niveau des défauts que dans des zones cristallines idéales. Dans la littérature (voir [III-1] et [III-2] pour une revue), les solutions proposées sont généralement composées d'un agent oxydant et d'un agent réducteur qui est très souvent l'acide fluorhydrique. Selon l'agent oxydant utilisé, il existe deux grandes familles : les solutions à base de chrome (Sirtl etch [III-3], Secco etch [III-4], Schimmel etch [III-5], Yang etch [III-6]) et les solutions à base d'acide nitrique (Dash etch [III-7], Wrigth etch [III-8]). En parallèle d'autres solutions chimiques sont développées permettant d'éviter l'usage d'acide fluorhydrique ou encore de Cr(VI) qui sont deux produits extrêmement toxiques et dangereux. Il est ainsi possible de trouver des solutions à base d'ammoniaque et d'acide acétique qui ont également tendance à révéler des défauts sur du silicium orienté (111) [III-9].

Par la suite, dans le but de nanostructurer les surfaces par révélation du réseau de dislocations enterrées, la gravure chimique préférentielle Yang-Etch a particulièrement été étudiée. En effet, Yang a montré que le système HF – CrO_3 – H_2O était efficace pour révéler les dislocations parallèles à la surface [III-6]. Par ailleurs, cette attaque a déjà montré ses preuves lors de la révélation d'un réseau de dislocations enterrées ([III-10], [III-11]) comme illustrées dans le Chapitre I.

III.2. Etude de la structuration de surface sur substrats TwSOI

Les proportions optimales trouvées par Yang [III-6] pour des surfaces d'orientation (100) sont 50 mL de HF 50%, 50 mL de H_2O et 7.5 g de CrO_3. Cependant, la vitesse d'attaque de cette solution

de 1.5 µm/min est beaucoup trop élevée pour contrôler précisément le niveau de la surface par rapport au plan d'interface de collage (plan dans lequel est situé le réseau de dislocations), autrement dit la structuration de surface. Différentes solutions plus diluées ont été testées [III-11]. Les critères retenus pour la gravure chimique préférentielle des échantillons sont l'homogénéité de l'attaque à la surface de l'échantillon, le contrôle de la profondeur de gravure (vitesse de gravure lente) et une révélation des lignes de dislocations enterrées fortement marquée.

III.2.1. Etude du système CrO_3 – HF – H_2O

III.2.1.a) Etude de l'homogénéité en épaisseur d'une solution à base de Chrome sur substrats témoins SOI

Pour étudier l'homogénéité de la gravure chimique, des substrats SOI exempts de dislocations enterrées (dit échantillon Témoin SOI par la suite) ont été utilisés et, grâce à l'oxyde enterré de la structure, l'épaisseur de film mince gravée peut être mesurée précisément par ellipsométrie. D'autre part, l'homogénéité de l'épaisseur peut s'observer à l' « œil », car sur SOI les variations d'épaisseurs de la couche supérieure induisent des changements de couleurs très nettes à la surface. Les différents résultats sont rappelés dans la thèse de F. Leroy [III-11], où il a été constaté que plus la vitesse d'attaque était lente et plus l'attaque chimique était sélective vis-à-vis des dislocations. Dans cette optique, nous avons développé une nouvelle attaque encore un peu plus lente et toujours aussi homogène en épaisseur [III-12]. La solution développée par F. Leroy est l'attaque nommée Y3 et la nouvelle attaque testée est nommée Y7. Cette dernière est environ trois fois plus diluée en HF que la gravure précédente (voir Tableau III-1).

Nom	CrO_3	$HF_{49\%}$	H_2O
Y3	0.012 g	1 mL	100 mL
Y7	0.01 g	0.3 mL	100 mL

Tableau III-1 : Deux exemples de solutions Yang Etch modifiées testées.

Pour chaque gravure chimique le protocole expérimental est le suivant :

- Nettoyage chimique pour éliminer les composants organiques : CARO (10 min)
- Rinçage à l'eau désionisée avec mesure de la résistivité (12 Ω.cm)
- Désoxydation $HF_{1\%}$ (2 à 3 min) jusqu'au démouillage de la surface
- Rinçage à l'eau désionisée avec mesure de la résistivité
- Gravure chimique préférentielle à température ambiante
- Rinçage à l'eau désionisée avec mesure de la résistivité
- $HF_{1\%}$ pour éliminer les résidus d'oxyde en surface de la gravure chimique
- Rinçage à l'eau désionisée avec mesure de la résistivité
- Nettoyage chimique CARO pour créer un oxyde chimique et rendre la surface hydrophile
- Rinçage à l'eau désionisée avec mesure de la résistivité

Les résultats des gravures Y3 et Y7 appliquées à des substrats témoins SOI (de surface 2x2 cm²) sont résumés dans le Tableau III-2.

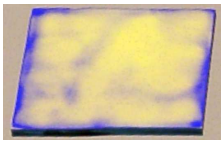
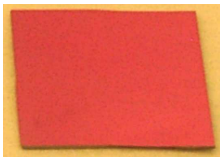
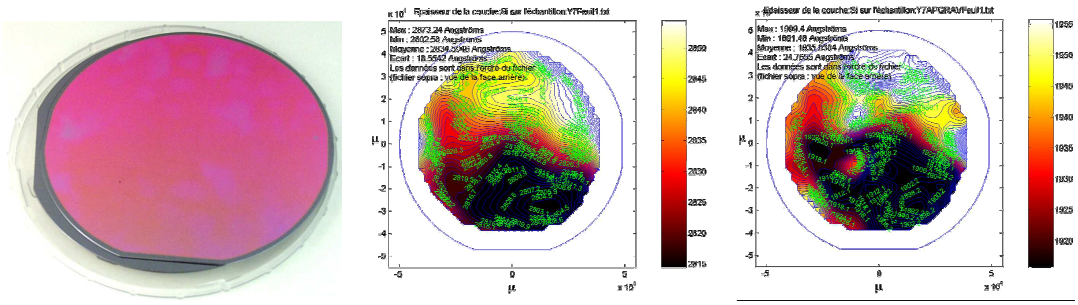
Nom de l'attaque	Temps d'attaque	Epaisseur gravée	Photos	
			Sous éclairage normal	Sous lumière blanche
Y3	3 min	17 nm		
Y3	10 min	44.3 nm		
Y7	30 min	84.5 nm		

Tableau III-2 : Observations des surfaces des échantillons SOI témoins après des gravures Y3 et Y7 sous éclairage normal et sous lumière blanche.

La solution Y3 indique une bonne homogénéité d'épaisseur (homogénéité de la couleur sur toute la surface de l'échantillon) pour une épaisseur gravée de 17 nm, au-delà la gravure semble moins homogène s'illustrant par l'apparition de différentes teintes de couleurs sur la surface de l'échantillon. En revanche, l'épaisseur de silicium gravée par la solution Y7 semble homogène et ce, même après 30 min d'attaque. Ce résultat a été confirmé sur une plaque SOI de diamètre 100 mm (Figure III-1(a)).



(a) ***(b)*** ***(c)***

Figure III-1 : (a) Plaque SOI de diamètre 100 mm après une gravure chimique Y7 de 30 min (près de 90 nm gravée) ; cartographies de l'épaisseur de silicium par ellipsométrie avant (a) et après attaque Y7 (b).

Les nuances de couleurs sur la plaque SOI correspondent à une variation d'épaisseur de l'ordre de 6 nm après avoir gravé près de 90 nm de silicium (Figure III-1(b-c)). Or, le film de silicium est aminci à 20/30 nm au dessus du plan du réseau de dislocations ce qui devrait minimiser cette hétérogénéité d'épaisseur et qui sera d'autant plus vrai sur des échantillons de faibles surfaces (typiquement 1 cm²). L'attaque Y7 est donc plus homogène et moins rapide que l'attaque Y3, ce qui est favorable pour démontrer un fort caractère préférentiel.

III.2.1.b) Etude de la sélectivité de l'attaque Y7 sur des échantillons TwSOI

Le réseau de dislocations étant introduit dans le film mince de silicium d'une structure SOI, et puisque les épaisseurs de films de silicium au dessus et au dessous du plan du réseau de dislocations sont préalablement mesurées par éllipsomètrie (voir Chapitre précédent sur l'élaboration du substrat), le niveau de la surface par rapport au plan du joint de grain est précisément connu.

Pour chaque périodicité, l'évolution de la nano-structuration de surface a été étudiée en fonction du niveau de la surface par rapport au plan du joint de grain. Par convention, le plan du réseau de dislocations est pris comme référence (z = 0), et l'épaisseur de silicium au dessus (resp. au dessous) du réseau est mesurée positivement (resp. négativement). La Figure III-2 illustre l'évolution attendue de la nano-structuration de surface en fonction du niveau de la surface par rapport au plan du réseau de dislocations enterrées.

A mesure que la surface se rapproche de l'interface de collage, le champ de contrainte, induit par le réseau de dislocations enterrées, augmente affectant la vitesse de gravure locale si celle-ci est fortement préférentielle. Du fait de cette anisotropie de vitesse de gravure, une structuration de surface va ainsi apparaître et s'accentuer jusqu'à la disparition du moteur responsable de cette structuration de surface : le réseau de dislocations enterrées.

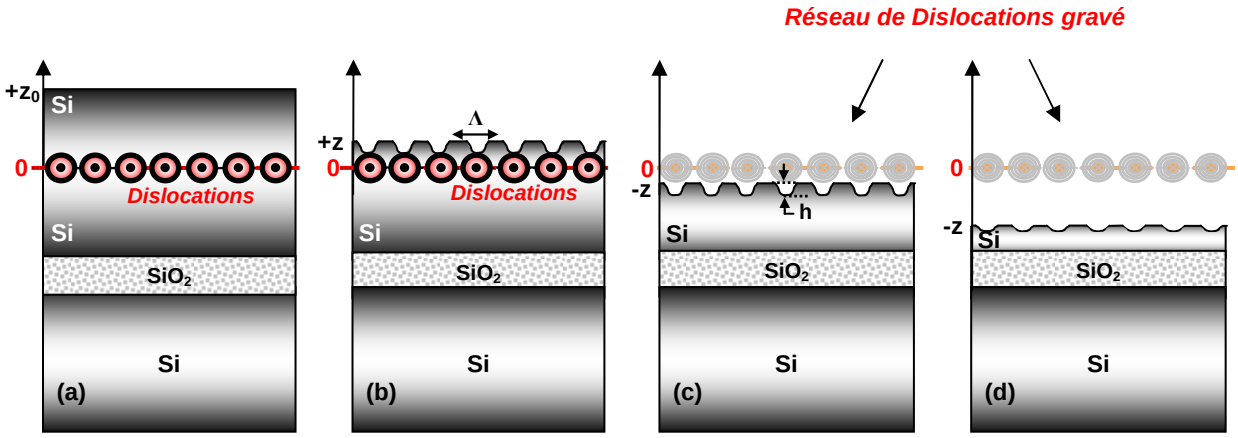
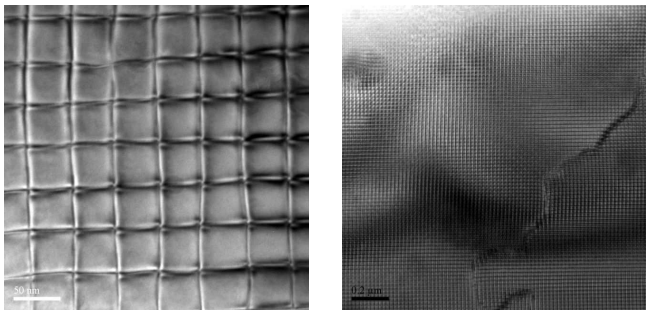


Figure III-2 : Illustration de l'évolution attendue de la nano-structuration de surface en fonction du niveau de la surface par rapport au plan du joint de grain. (a) Avant gravure sélective (⇔ préférentielle) : aucune structuration. (b) Structuration de surface lorsque la gravure chimique sélective est stoppée avant d'atteindre l'interface de collage, (c) lorsque la gravure sélective dépasse le réseau de dislocations le supprimant et (d) loin de l'interface de collage : l'amplitude de la structuration (i.e. la profondeur de tranchée notée h) diminue jusqu'à disparaître définitivement. A noter que les épaisseurs et les profondeurs de gravure ne sont pas à l'échelle et sont exagérées pour plus de clarté.

Dans le paragraphe suivant, l'anisotropie de la vitesse de gravure de la solution chimique Y7 sur des échantillons TwSOI est étudiée.

III.2.1.c) Evolution de la nano-structuration de surface au cours de la gravure chimique Y7

Sur tous les échantillons étudiés le film de silicium est aminci dans la gamme [10 – 20] nm au dessus du plan du réseau de dislocations par une gravure chimique isotrope nommée SC1 (voir chapitre précédent). Avant l'attaque chimique Y7, la présence du réseau de dislocations a été observée par une caractérisation MET en vue plane pour chaque périodicité.



(a) Λ = 50 nm ***(b) Λ = 20 nm***

Figure III-3 : Observations MET en vue plane d'échantillons TwSOI amincis à +10 nm avec une périodicité de (a) 50 nm et (b) 20 nm [D.Lafond].

Au cours de cette étude, plusieurs échantillons ont été étudiés en parallèle avec des niveaux de surface de départ z_0 (voir Figure III-2) plus ou moins haut par rapport au plan du joint de grain. Il n'a été constaté aucune différence en terme de structuration de surface. L'épaisseur de film de silicium initiale (au dessus du plan du réseau de dislocations) ne semble donc pas être un paramètre pertinent pour la structuration de surface. Pour des réseaux de dislocations de périodicités 20 et 50 nm, l'évolution de l'épaisseur gravée en fonction du temps d'attaque de la gravure chimique Y7 a été mesurée (Figure III-4).

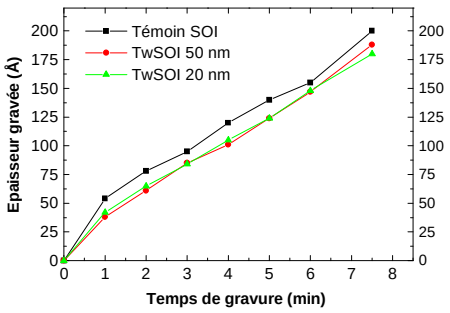


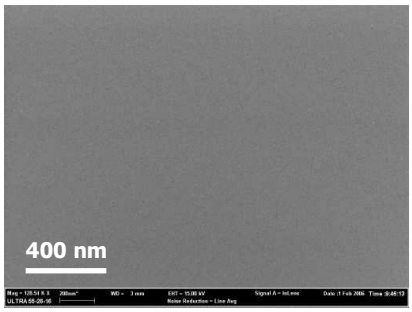
Figure III-4 : Epaisseur de silicium gravée en fonction du temps de gravure pour un échantillon TwSOI de périodicité 20 et 50 nm ainsi qu'un échantillon témoin SOI exempt de dislocations enterrées.

L'évolution linéaire de l'épaisseur gravée en fonction du temps indique une vitesse de gravure constante de l'ordre de 2.5 $nm.min^{-1}$ quelle que soit la périodicité du réseau de dislocations et quasi identique à un substrat témoin SOI (exempt de réseau de dislocations). La présence du réseau de dislocations semble donc avoir un faible impact sur la vitesse de gravure, ce qui ne signifie pas que l'attaque Y7 n'est pas préférentielle nous allons le voir par la suite.

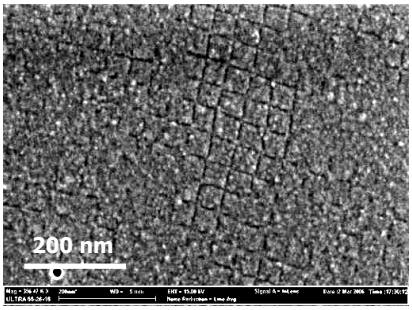
La Figure III-5 présente les résultats des observations MEB après la gravure chimique Y7 pour cinq niveaux de la surface par rapport au plan du réseau de dislocations enterrées de périodicité 50 nm.

Les niveaux de la surface par rapport au plan du joint de grain indiqués par la valeur de z sont à prendre avec précaution et nous estimons une erreur de ± 1 nm.

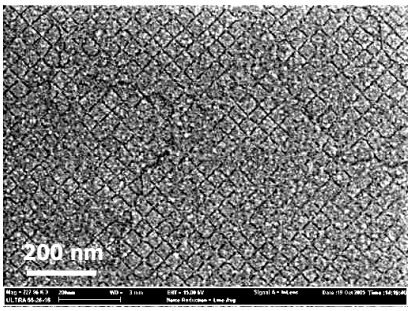
Une très faible structuration de surface locale apparaît dès environ 5 nm au dessus du réseau de dislocations. Puis au cours de la gravure, la structuration de surface s'étend sur la surface de l'échantillon jusqu'à devenir homogène lorsqu'une épaisseur de 5 nm au dessous du niveau du réseau de dislocations est gravée. Au-delà, l'amplitude de la structuration semble diminuer de façon homogène sur toute la surface de l'échantillon.



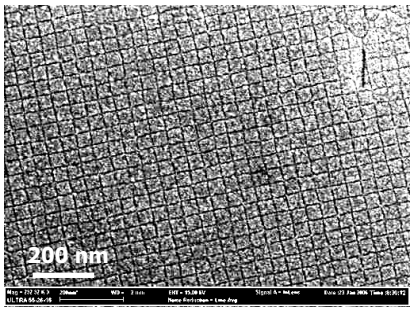
(a) z_0 = +10 nm: Pas de structuration



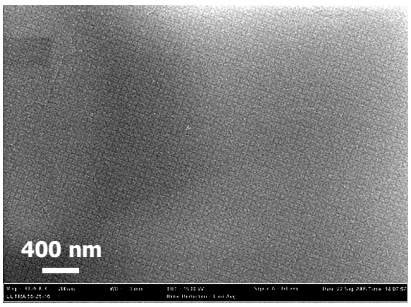
(b) z = +3 nm: Structuration localisée



(c) z = +1 nm: Développement de la structuration de surface



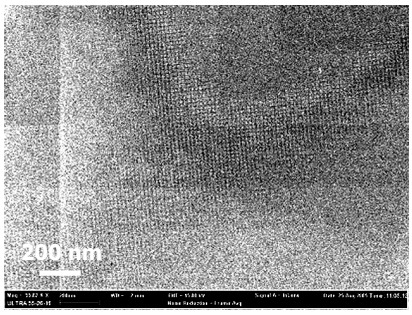
(d) z = -5 nm: Structuration de surface homogène



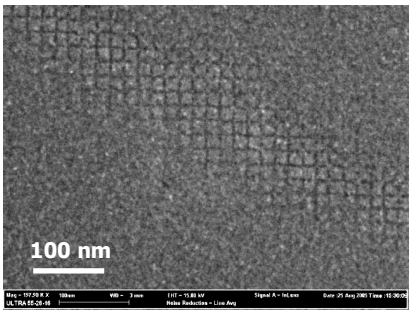
(e) z = -15 nm : Diminution homogène de l'amplitude de la structuration

Figure III-5 : Observations MEB de la structuration de surface (Λ = 50 nm) pour différents niveaux de la surface par rapport au plan du joint de grain : (a)+10 nm, (b) +3 nm, (c) +1 nm, (d) -5 nm et (e) -15 nm.

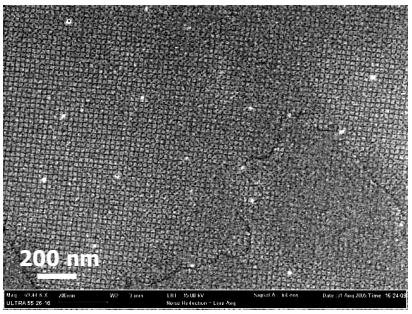
Quant à l'échantillon de périodicité 20 nm (voir Figure III-6), la structuration de surface apparaît par bandes à une altitude beaucoup plus haute (environ 10 nm, Figure III-6(a)) que pour l'échantillon de pas 50 nm (environ 5 nm, Figure III-5(b)). D'autre part, la structuration de surface s'effectue par l'apparition de nombreuses bandes plus ou moins bien structurées jusqu'à environ 15 nm d'épaisseur gravée au dessous du réseau de dislocations, où dès ce passage la structuration devient homogène avec une amplitude qui semble avoir considérablement diminué.



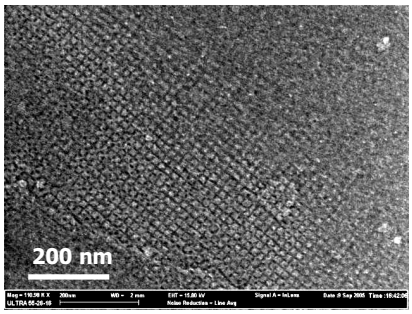
(a) z = +11 nm : Structuration locale



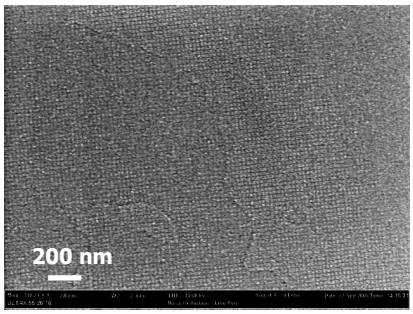
(b) z = +7 nm:Structuration locale



(c) z = +0.3 nm : Développement des bandes structurées



(d) z = -4 nm : Développement des bandes structurées



(e) z = -15 nm : Structuration homogène de faible amplitude

Figure III-6 : Observations MEB de la structuration de surface (Λ = 20 nm) pour différents niveaux de la surface relativement au plan du joint de grain : (a)+11 nm, (b) +7 nm, (c) +0.3 nm, (d) -5 nm et (e) -15 nm.

Les Figure III-5 et Figure III-6 indiquent que les lignes des deux familles de dislocations vis, formant le réseau carré enterré, ont été révélées par la gravure chimique Y7. La structuration de surface est constituée de « nano-plots » carrés séparés par des « nano-tranchées » formées par la gravure des lignes de dislocations enterrées. La périodicité de la structuration de surface est exactement celle du réseau de dislocations révélées (Λ = 20 ou 50 nm). Ces différentes observations révèlent que la solution Y7 est sélective vis-à-vis des dislocations.

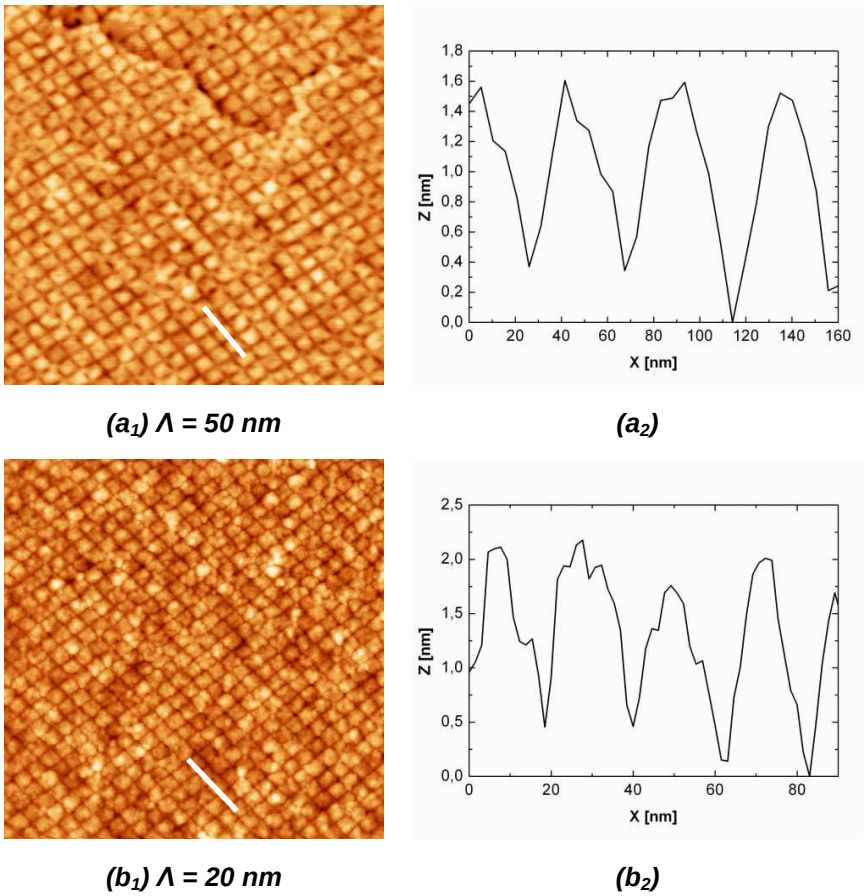
Cependant, la révélation du réseau de dislocations de périodicité 50 et 20 nm ne s'effectue pas de la même manière : de façon homogène pour le premier et par bande pour le second.

Nous montrerons dans la suite de ce chapitre que cette différence n'est pas due à la nature de la gravure chimique utilisée mais plutôt à une importante fluctuation verticale du joint de grain pour des réseaux de dislocations de périodicité 20 nm comparée aux fluctuations du joint de périodicité 50 nm. Nous montrerons donc que le joint de grain d'un réseau de dislocations enterrées de périodicité 20 nm n'est pas plan mais plutôt sinueux engendrant une structuration de surface locale.

Malgré ces problèmes d'hétérogénéité de structuration de surface pour les réseaux de dislocations espacées tous les 20 nm, l'efficacité de cette morphologie de surface obtenue après une gravure chimique préférentielle Y7 a été testée pour induire l'auto-organisation de nano-structures telles que les îlots de germanium.

III.2.1.d) Etude de la croissance de Ge sur des surfaces faiblement nano-structurées (obtenues après gravure chimique préférentielle Y7)

La profondeur de tranchée obtenue après une gravure chimique préférentielle Y7 est mesurée par AFM et/ou STM (voir Figure III-7). Pour les deux périodicités, une profondeur de tranchée de l'ordre de 1,5 – 2 nm au maximum est mesurée. Sur la Figure III-7(a) nous pouvons constater une marche provenant sans doute du réseau de dislocations mixtes alternées et consécutives résiduelles induit lors du collage par adhésion moléculaire hydrophobe. Il est intéressant de noter que la révélation de cette dislocation (qui a un caractère principalement coin et donc un champ de contrainte plus important que celui d'une dislocation vis) n'est pas plus prononcée que pour les dislocations vis.

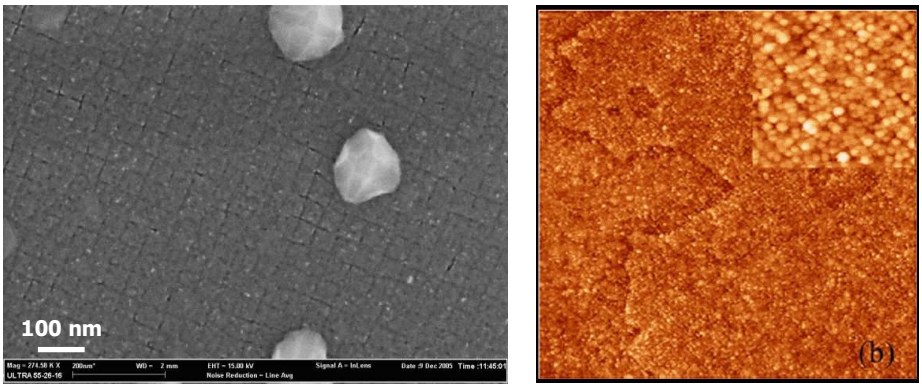


(a_1) Λ = 50 nm ***(a_2)***

(b_1) Λ = 20 nm ***(b_2)***

Figure III-7 : (a_1) Image AFM et (b_1) STM de la structuration de surface après une attaque chimique préférentielle Y7 pour un réseau de dislocations de périodicité (a_1) Λ = 50 nm et (b_1) Λ = 20 nm avec (a_2) et (b_2) leurs profils respectifs mesurés au niveau des traits blancs sur les images AFM (a_1) et STM (b_1).

L'efficacité de ces structurations de surface a ensuite été testée en vue d'organiser des îlots de Ge. La Figure III-8 présente les résultats d'une croissance d'une épaisseur équivalente de 1 nm et de 0.8 nm de Ge sur des surfaces nanostructurées de périodicités 50 et 20 nm obtenues après une gravure chimique préférentielle Y7.



(a) Λ = 50 nm *(b) Λ = 20 nm*

Figure III-8 : (a) Image MEB de la surface après une croissance de 1 nm de Ge sur une surface nanostructurée Y7 de périodicité Λ = 50 nm, et (b) image STM (1 x 1 µm²) de la surface après une croissance de 0.8 nm de Ge sur une surface nanostructurée Y7 de périodicité Λ = 20 nm. L'insert correspond à une taille d'observation 200 x 200 nm² [III-13].

Sur une surface structurée de périodicité 50 nm, de gros îlots de germanium facettés sont observés (voir Figure III-8(a)) et les tranchées ont pour la plupart été comblées par du germanium. Quant au dépôt sur une surface structurée de périodicité 20 nm (Figure III-8(b)) plusieurs îlots de Ge par plot de silicium sont observés.

Ces observations révèlent que la morphologie obtenue après la gravure chimique préférentielle Y7 a très peu d'impact sur l'auto-organisation des îlots de Ge. Autrement dit, les profondeurs de tranchées ne sont pas suffisamment profondes pour guider la matière vers des sites privilégiés. Nous montrerons dans le chapitre suivant qu'il existe une barrière énergétique dépendante de la profondeur de tranchées qui empêche la coalescence des îlots bloquant localement la cinétique de diffusion et induisant ainsi un ordre latéral des îlots.

III.2.1.e) Conclusion sur l'attaque chimique préférentielle Y7

La gravure chimique Y7 montre une certaine sélectivité vis-à-vis des lignes de dislocations induisant une structuration de surface. Celle-ci est plus ou moins homogène pour des réseaux de périodicité 50 nm tandis qu'elle apparaît de manière hétérogène pour des réseaux de périodicité 20 nm. D'autre part, cette structuration de surface est inefficace pour piloter la croissance d'îlots de germanium du fait d'une trop faible profondeur de tranchée. Cependant, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, ces tranchées peuvent être plus profondément gravées par l'application d'une seconde attaque chimique préférentielle de nature différente.

III.2.2. Etude du système CH_3COOH - HNO_3 - HF sur substrat TwSOI

III.2.2.a) Mise en évidence expérimentale de l'intérêt d'une seconde attaque chimique

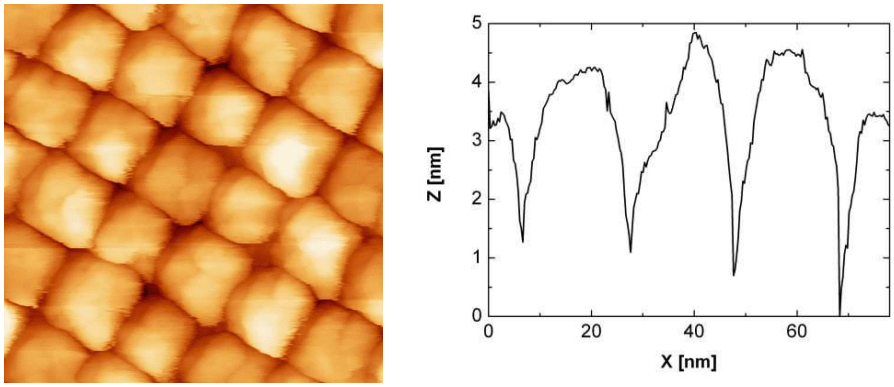
Afin d'amplifier la structuration de surface, une seconde attaque chimique préférentielle a été utilisée. Notre choix s'est penché sur l'attaque chimique nommée Dash Etch qui s'appuie sur le

système CH_3COOH - HNO_3 - HF ou HNA (H pour l'acide fluorHydrique, N pour l'acide Nitrique, et A pour acide Acétique).

Historiquement, Dash [III-7] a montré le potentiel de ce système pour révéler les dislocations. Les proportions de sa solution, appelée par la suite *Dash-etch,* sont les suivantes (en volume) :

CH_3COOH (99% ou glacial): HNO_3 (69.5%): HF (49%) = 10: 3: 1

Les pourcentages correspondent à la proportion en poids de l'espèce considérée diluée dans l'eau. Sur un échantillon TwSOI de périodicité 20 nm, une double gravure chimique préférentielle a été effectuée, i.e. une gravure chimique préférentielle Y7 (stoppée à environ 3 nm au dessus du réseau de dislocations) suivie d'une attaque chimique Dash (Figure III-9).



(a) ***(b)***

Figure III-9 : (a) Observation STM (100 x 100 nm²) de la surface nano-structurée (Λ = 20 nm) obtenue après la double attaque (Y7+Dash) et (b) le profil obtenu à partir de l'observation (a).

Les profondeurs de tranchées ont considérablement augmenté passant de 1.5 – 2 nm après une simple gravure chimique préférentielle Y7 (Figure III-7) à environ 3 – 4 nm après une attaque chimique *Dash-etch* (voir profil sur la Figure III-9(b)). Sur cet échantillon, la structuration de surface étant par bandes, des zones plus ou moins bien nanostructurées coexistent.

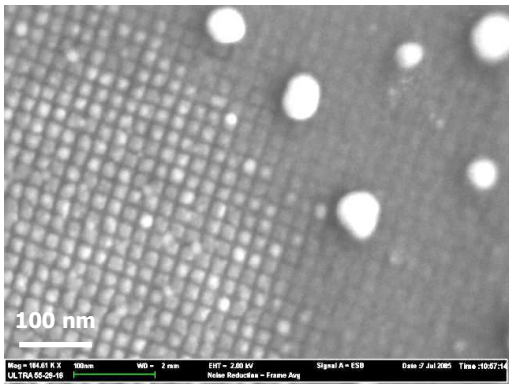


Figure III-10 : Observation MEB de la surface nanostructurée (Λ = 20 nm) obtenue après une double gravure chimique (Y7 + Dash) suivie d'une croissance de 1 nm de germanium à 600 °C.

Sur cette surface fortement structurée, une épaisseur équivalente de 1 nm de Ge a été déposée à 600 °C. Sur la Figure III-10 l'auto-organisation des îlots de Ge est observée sur les zones fortement structurées tandis que la formation de gros îlots est observée sur les zones avec des tranchées moins

profondes. Cette dernière configuration est comparable à une croissance équivalente sur une surface plane.

Les mécanismes entrant en jeu dans le positionnement et la formation des îlots seront étudiés plus en détail dans le chapitre suivant. Cette observation illustre cependant clairement l'impact de la profondeur des tranchées sur l'organisation latérale des nanostructures telles que les îlots de germanium. La profondeur de tranchée semble agir comme une barrière énergétique empêchant la coalescence des plus petits îlots ordonnés.

Dans ce paragraphe, l'efficacité d'une seconde attaque chimique pour augmenter les profondeurs de tranchées et pour induire un ordre latéral spontané des nanostructures a été mise en évidence. Cependant, comme nous le montrerons par la suite, les proportions de l'attaque *Dash-etch* ont besoin d'être modifiées afin de mieux contrôler ses effets et ainsi augmenter la reproductibilité des gravures chimiques basées sur le système HNA.

III.2.2.b) Caractéristiques du système CH_3COOH-HNO_3-HF : Etat de l'art

Avant d'étudier la nanostructuration de surface à partir de ce système, il est nécessaire de connaître certains mécanismes de gravure spécifique à ce système ce qui permettra par la suite de mieux comprendre les observations MEB et AFM de la structuration de surface obtenue. Les différents points sont les suivants :

- *Vitesses d'attaque :* Les premiers à avoir étudié les mécanismes de gravure dans le système HNA sont Schwartz et Robbins qui ont publié une série d'article ([III-14]-[III-17]) sur le sujet. Leur objectif était de trouver une solution qui grave de façon isotrope avec une vitesse relativement rapide pour des procédés de microélectronique. Ils ont alors établi un diagramme ternaire pour différencier des domaines et ils ont ainsi déterminé des régions dans lesquelles l'état de surface (par exemple : polie, rugueuse,…) est caractéristique de la composition des constituants.

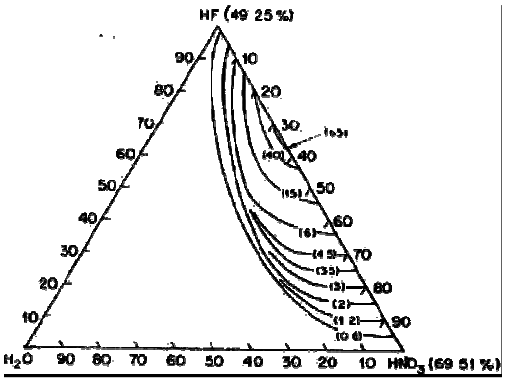


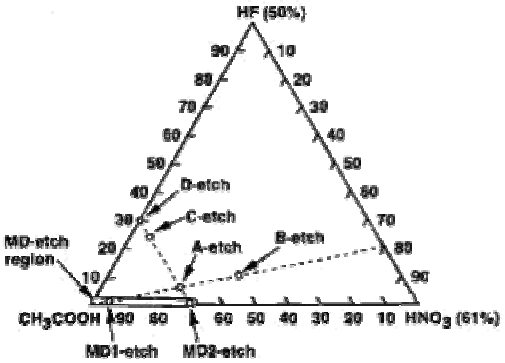
Figure III-11 : Diagramme Ternaire du système HNA avec les courbes d'iso-vitesse de gravure en fonction des concentrations de chaque constituant. Les vitesses sont exprimées en mils par minute (soit 25,4 µm/min) [III-14].

En résumé, dans les régions fortement concentrées en acide nitrique, les vitesses d'attaques sont limitées par le procédé de gravure de l'oxyde, lui-même contrôlé par la diffusion de l'acide fluorhydrique en solution. Tandis que dans les régions fortement concentrées en HF, la vitesse de gravure est limitée par l'étape d'oxydation par l'acide nitrique. D'autre part, ils ont également constaté que la vitesse de gravure est d'autant plus rapide que la surface est rugueuse.

▪ *Formation d'une couche poreuse :* Schwartz et Robbins ont mis en évidence le caractère auto-catalytique de ce système. En effet, il est montré que le procédé d'oxydation du silicium par l'acide nitrique (HNO_3) crée un produit qui est, selon les auteurs, soit l'acide nitreux (HNO_2) [III-14], soit l'espèce NO^+ [III-18] qui est lui-même un fort agent oxydant. Quoiqu'il en soit, l'une de ces espèces (voir les deux) participe à l'étape d'oxydation de la gravure chimique du silicium et à la formation de silicium poreux ([III-18]-[III-20]) lorsqu'elle est en quantité suffisante. Du fait de ce caractère auto-catalytique, il existe un certain *temps d'induction* qui est inversement proportionnel à la concentration d'acide nitrique [III-20] avant que se forme le silicium poreux. Ce temps d'induction dépendant de la rugosité de surface pourrait être repoussé par une agitation en solution.

▪ *Etudes théoriques :* Récemment, une série d'études théoriques et expérimentales ont décrit et prédit les mécanismes de gravure chimique en général mettant en évidence l'impact de paramètres comme le transfert de masse ou les effets cinétiques sur le caractère de la gravure chimique considérée ([III-21]-[III-23]) confirmant les observations de Schwartz et Robbins. Ils ont ainsi montré que selon la proportion des constituants, cette attaque avait un caractère lissant ou décorant (sélectivité par rapport aux défauts cristallins). D'autre part, ils ont également montré que la formation de bulles (dégagement de NO_x) au cours de gravure pouvait avoir un effet de masquage et ainsi affecter la morphologie de surface.
Les effets catalytiques, associés à des effets limitants, sont mentionnés pour être des paramètres difficilement contrôlables et avoir une influence non négligeable sur la vitesse de gravure pouvant devenir fortement non reproductible. Néanmoins, en travaillant avec des systèmes fortement dilués, nous allons montrer qu'il est possible de mieux contrôler cette vitesse de gravure.

Concernant le caractère sélectif vis-à-vis des dislocations d'une solution issue du système HNA, nous nous sommes fortement intéressés aux travaux de Kashiwagi et al [III-24] qui ont étudié le système HNA dans le but de révéler des dislocations dans les cellules solaires à base de silicium. Pour cette raison, les principales conclusions de leur étude sont rappelées ce qui permettra de mieux appréhender les propriétés sélectives de cette attaque vis-à-vis d'une dislocation.



HF :HNO_3 :CH_3COOH

Ratio HF/HNO_3 constant
A : (6 :24 :70)
B : (1 :4 :5)
MD1 : (1 :4 :95)

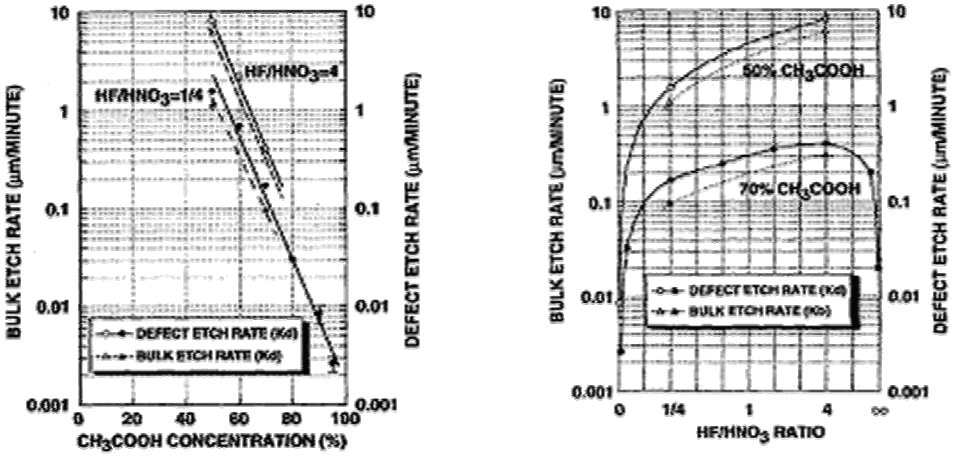
CH_3COOH constant
C : (24 :6 :70)
D : (299 :1 :700)
MD2 : (2 :298 :700)

Figure III-12 : Diagramme ternaire des constituants dans le système HNA. Les différentes solutions testées par Kashiwagi et al sont indiquées sur le diagramme. Les solutions A, B et MD1 ont le même ratio HF/HNO_3, seule la concentration en acide acétique change, et réciproquement, les solutions C, D et MD2 sont à volume d'acide acétique constant et seul le ratio HF/HNO_3 change [III-24].

Ils se sont appuyés sur le diagramme ternaire développé par Schwartz et Robbins et ont investigué la zone fortement concentrée en acide acétique ignorée par Schwartz et Robbins. Deux familles de

solutions ont été testées: à ratio HF/HNO_3 constant (Solutions A, B, MD1) et à concentration d'acide acétique constante (solutions C, D, MD2). Ces solutions sont indiquées sur le diagramme ternaire de la Figure III-12.

Pour déterminer le caractère préférentiel de ces solutions, des observations au microscope optique ont été réalisées pour déterminer la géométrie des défauts révélés. Pour chaque solution, les vitesses de gravure au niveau d'un défaut et au niveau d'une zone parfaite de silicium ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre mécanique : en mesurant la profondeur du trou du défaut révélé et en mesurant la marche entre le silicium masqué par une résine et le silicium gravé.



(a) *(b)*

Figure III-13 : (a) Evolution de la vitesse de gravure du silicium massif (triangles) et sur les défauts cristallins (cercles) en fonction de la concentration d'acide acétique pour deux ratios HF/HNO_3 donnés et (b) évolution de la vitesse de gravure du silicium massif (triangles) et sur les défauts cristallins (cercles) en fonction du ratio HF/HNO_3 et pour deux concentrations d'acide acétique données à 50% et à 70% [III-24].

L'évolution linéaire des vitesses de gravure en échelle semi-logarithmique (voir Figure III-13(a)) met en évidence l'évolution exponentielle des vitesses de gravure en fonction de la concentration d'acide acétique illustrant l'effet auto-catalytique déjà observé par Schwartz et Robbins. Ils ont par ailleurs constaté que pour des concentrations d'acide acétique inférieures à 50%, et ce quel que soit le ratio HF/HNO_3, aucun défaut ne semblait être révélé et la surface parait être lissée. En observant la géométrie des défauts révélés, ils ont également constaté que plus la concentration en acide acétique était élevée et plus la solution était sélective vis-à-vis des défauts. Il en est de même pour le ratio HF/HNO_3, plus celui-ci est faible et plus la géométrie des défauts révélés était anisotrope illustrant le caractère préférentiel de la solution. Nous constatons dans cette étude l'importance du ratio HF/HNO_3 sur le caractère préférentiel. Le rôle du HF dans le mécanisme de gravure peut être vu comme suit : au début de la gravure, dans la solution hautement diluée, la concentration du catalyseur est très faible, de fait, la vitesse de dissolution de l'oxyde due au HF est plus grande que la vitesse d'oxydation. Puis au fur et à mesure, l'étape de catalyse s'effectue (*temps d'induction*) et puisque la concentration de l'espèce responsable de la catalyse augmente exponentiellement, la concentration de HF à la surface de l'échantillon chute provoquant ainsi une baisse drastique de la vitesse de gravure.

Pour conclure, les auteurs ont constaté que la solution la plus efficace en terme de sélectivité vis-à-vis des dislocations était la solution nommée MD2 (MD pour MicroDefect) dont les concentrations sont

indiquées sur la Figure III-14 . C'est d'ailleurs cette dernière qui a été retenue et qui fera l'objet d'une attention toute particulière dans la suite du chapitre.

Aussi, pour des raisons de clarté ne seront présentés que les résultats les plus significatifs des solutions testées Dash et MD2 (70%). L'attaque MD1 ayant été testée n'a pas montré de résultats satisfaisants en terme de structuration de surface comparativement à l'attaque MD2.

Les résultats présentés dans la suite du manuscrit proviennent de différentes gravures chimiques effectuées à température ambiante et sans ultrasons. Les expériences menées avec ultrasons n'ont pas montré d'impact sur la nanostructuration de surface et en outre, comme mentionné précédemment, les nombreuses bulles provoquées par les ultrasons pourraient être responsables d'un effet masquant pour la gravure chimique. Cependant ce phénomène n'a pas été observé au cours de cette étude.

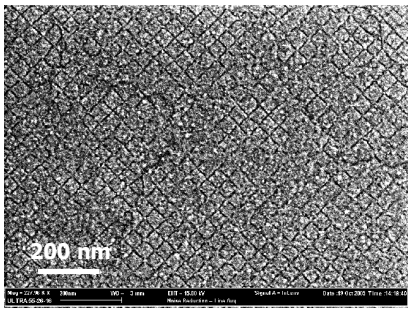
III.2.2.c) Etude de l'attaque Dash sur substrat TwSOI

Pour rappel, les proportions en volume de l'attaque Dash sont les suivantes :

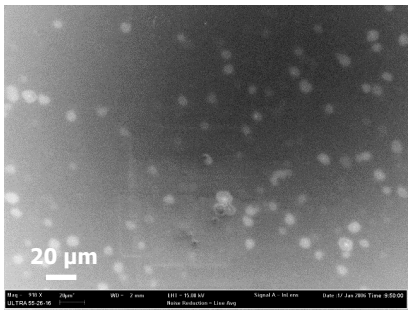
CH_3COOH (99% ou glacial): HNO_3 (69.5%): HF (49%) = 10: 3: 1

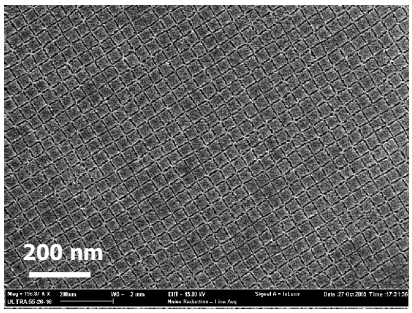
Pour cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés aux échantillons de périodicité Λ = 50 nm. Ne connaissant pas l'effet de cette attaque, nous avons effectué une gravure de 5 minutes sur un échantillon TwSOI aminci par la première gravure préférentielle Y7 à +1 nm au dessus du réseau de dislocations. Les observations MEB avant et après la seconde attaque chimique Dash sont présentées sur la Figure III-15.

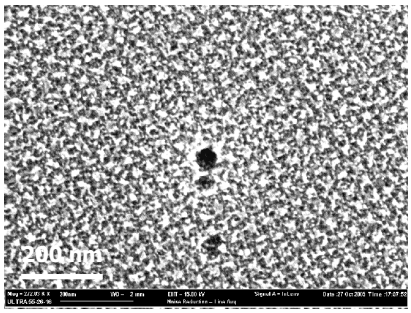
La vitesse d'attaque de la gravure Dash est de l'ordre de 0.2-0.3 $nm.min^{-1}$ (mesurée sur un échantillon témoin SOI), par conséquent, après 5 min de gravure, le réseau de dislocations enterrées est donc totalement éliminé. Sur les Figure III-15(b_2-b_3), qui sont deux observations MEB à deux lieux différents sur la surface, différentes structurations de surface sont observées. Tout d'abord, l'attaque Dash semble avoir augmenté les profondeurs de tranchées (Figure III-15(b_2)), même si elle semble avoir également provoqué l'apparition locale d'une structure ressemblant à du silicium « poreux » (Figure III-15(b_3)) près d'un trou qui est vraisemblablement un défaut dit « défaut HF ». Il s'agit d'un défaut dans la couche mince du film de silicium (trou, précipité traversant, défaut cristallin traversant, …) qui constitue un chemin de percolation entre la surface et l'oxyde enterré de la structure SOI (voir Figure III-16(a)). Et comme ces défauts sont révélés par l'acide fluorhydrique, ils sont appelés « défauts HF ». Ces défauts sont inhérents à la fabrication de substrat SOI et des précautions particulières lors de leur fabrication doivent être prises afin de les éliminer (nettoyages spécifiques, traitements thermiques adaptés). La Figure III-15(b_1) permet d'estimer la densité extrêmement grande de défauts HF décorés par l'attaque chimique Dash.



(a) Y7 amenant la surface à +1 nm du réseau de dislocations







(b_1) Y7 + 5 min Dash ***(b_2) Y7 + 5 min Dash*** ***(b_3) Y7 + 5 min Dash***

Figure III-15 : Observations MEB de la structuration de surface (a) après la gravure chimique préférentielle Y7 amenant la surface à +1 nm au dessus du réseau de dislocations et (b_1-b_3) après 5 minutes d'attaque Dash. (b_1) Image à faible grandissement montrant des défauts HF révélés lors de la gravure Dash. Images à fort grandissement respectivement loin (b_2) et proche (b_3) d'un défaut HF.

Pour mieux comprendre comment se révèle un défaut HF, la Figure III-16 présente différentes configurations de révélations de défauts HF. La Figure III-16(a) présente l'état de surface avant attaque chimique et montre un précipité d'oxyde, par exemple, qui relie la surface à l'oxyde enterré de la structure SOI. Au cours de la gravure chimique à base de HF, ce dernier sera gravé et d'autres précipités d'oxyde enterré dans la couche mince de silicium seront accessibles et deviendront des défauts HF s'ils sont reliés à l'oxyde enterré comme illustrés sur la Figure III-16(b). Puis au fur et à mesure que l'attaque chimique se développe, des nouveaux précipités d'oxyde sont décorés mais puisqu'ils n'atteignent pas l'oxyde enterré ils ne forment qu'un cratère à la surface. Ce cratère ne deviendra un défaut HF que lorsque celui-ci atteindra l'oxyde enterré comme illustré sur la Figure III-16(d). Le HF contenu dans la solution s'infiltre alors dans les défauts HF décorés et peut alors attaquer l'oxyde enterré pouvant créer un décollement local du film mince de silicium contenant le réseau de dislocations.

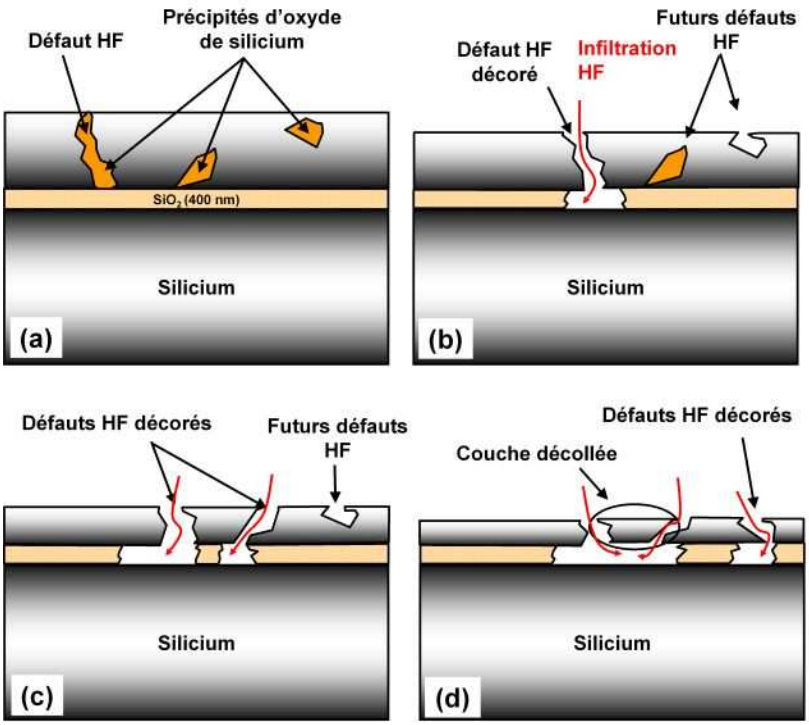
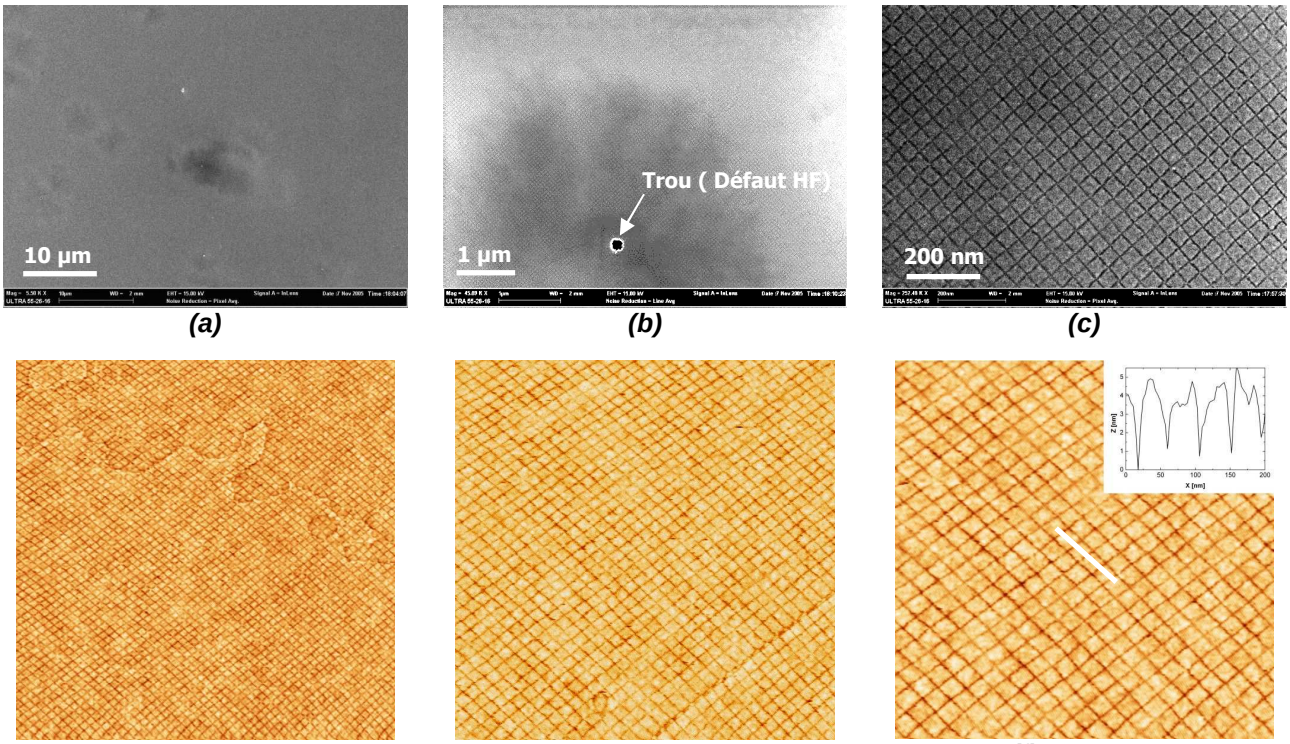


Figure III-16 : Représentation schématique de défauts HF introduits dans le film mince d'un substrat SOI. (a) Avant attaque chimique Dash. (b-d) Au cours de la gravure chimique les défauts HF enterrés se révèlent.

Ce trou génère sans doute un niveau de contrainte plus élevé que le champ de contrainte périodique du réseau de dislocations enterrées, de fait il est préférentiellement attaqué. En effet, l'oxyde enterré, à cause de la différence de coefficient de dilatation thermique entre l'oxyde de silicium et le silicium ([III-25], [III-26]), est en forte compression (quelque centaine de MPa). Tant que la couche d'oxyde est intègre, le film de silicium ne présente aucune contrainte. En revanche, si une surface libre apparaît perpendiculairement à la couche d'oxyde, des effets de bords apparaissent et l'oxyde enterré tente de relaxer sa compression. La couche de silicium est alors mise localement en tension. Par conséquent, puisque la gravure Dash est sensible aux contraintes, la vitesse d'attaque devient très élevée à ce niveau générant rapidement le catalyseur qui est par la suite responsable de la zone « poreuse » observée sur la Figure III-15(b_3).

Pour limiter ces effets d'auto-catalyse, le temps d'attaque a été diminué. Un résultat intéressant est la gravure d'un échantillon aminci Y7 à +3 nm au dessus du réseau de dislocations suivi de 3 attaques successives de 3 minutes de l'attaque Dash (voir Figure III-17). Les observations MEB de la Figure III-17 permettent de vérifier l'homogénéité de la structuration de surface sur de grande surface. Ceci est par la suite confirmé par des observations STM (Figure III-17(d-f)) qui permettent, quant à elles, la mesure des profondeurs de tranchées obtenues.

Une légère décoration des défauts HF est observée sur la Figure III-17(a) mais comme le montre la Figure III-17(b) aucune zone poreuse n'est apparue autour de ce défaut. Entre les défauts HF la structuration de surface quasi-parfaite (voir Figure III-17(c)) peut être observée. Les profondeurs de tranchées ont considérablement augmenté, ce qui est confirmé par le profil obtenu des caractérisations STM (voir insert de la Figure III-17(f)). En effet, les profondeurs de tranchées sont passées de 1.5 - 2 nm après gravure chimique préférentielle Y7 à environ 4 nm après l'attaque chimique Dash.



(a) (b) (c)

(d) 2.5 x 2.5 µm² (e) 1.5 x 1.5 µm² (f) 1 x 1 µm²

Figure III-17 : Observations MEB (a-c) et STM (d-f) de la surface nanostructurée (Λ = 50 nm) après une double gravure chimique préférentielle : Y7 + 3x3 min de gravure Dash pour différentes tailles d'observations. Le profil de la structuration indiqué en insert est mesuré au niveau du trait blanc.

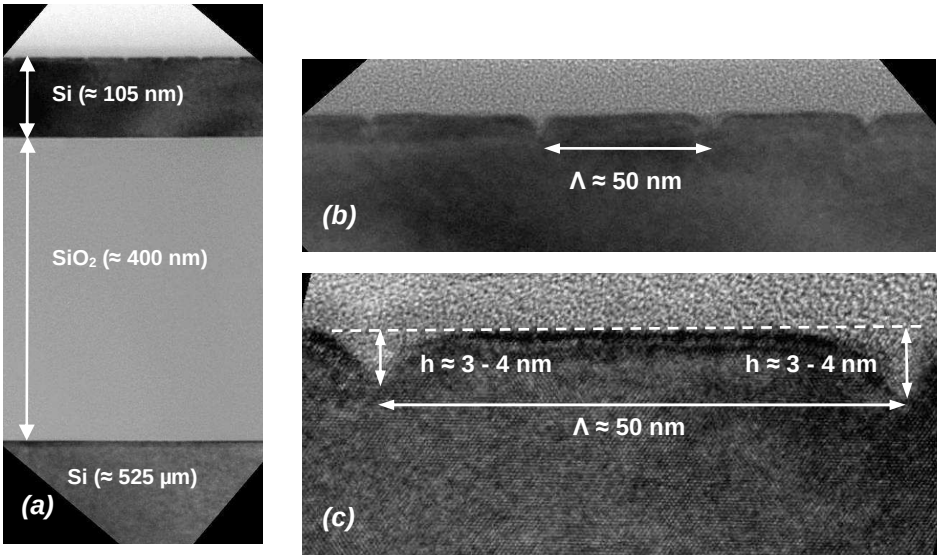
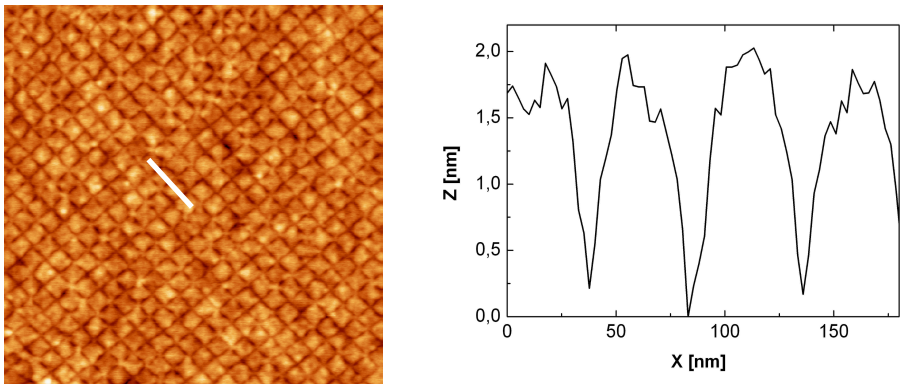


Figure III-18 : Images MET en coupe du substrat TwSOI nanostructuré (Λ = 50 nm) obtenu après une double gravure chimique préférentielle. (a) Vue en coupe d'un substrat TwSOI structuré. (b) Agrandissement au niveau de la structuration de surface, et (c) image Haute Résolution (HRTEM) sur un mésa de silicium permettant d'extraire les profondeurs de tranchées [D. Lafond, K. Rousseau (Société SERMA)].

La Figure III-18 présente une caractérisation MET en coupe de l'échantillon présenté sur la Figure III-17. Les profondeurs de tranchées mesurées par les pointes AFM et STM ainsi que les valeurs d'épaisseur mesurées par ellipsométrie sont donc confirmées.

Il est intéressant de noter qu'après 3x3 min d'attaque Dash sur une surface préalablement amincie par la gravure chimique préférentielle Y7 amenant la surface à environ +3 nm au dessus du réseau de dislocations, la surface se trouve à environ (3 – 3x3x0,2) 1 nm de la surface. Mais ce niveau correspond au haut des mésas, or les tranchées sont profondes de 3 – 4 nm. Par conséquent, les dislocations seraient donc gravées ce qui semble être confirmé sur l'image MET haute résolution (voir Figure III-18(c)) où aucune dislocation n'est observée.

Pour discriminer l'impact du réseau de dislocations et de la morphologie de surface initiale, obtenue par la gravure chimique préférentielle Y7, sur l'augmentation de la profondeur de tranchée après une gravure chimique Dash, un échantillon a été aminci et structuré par une gravure chimique préférentielle Y7 amenant la surface à environ 3 nm au dessous de l'interface de collage. Le réseau de dislocations est donc sensé avoir disparu. Sur cet échantillon 3x3 min de gravure Dash a également été menée. La Figure III-19 présente l'observation AFM de la structuration de surface obtenue.



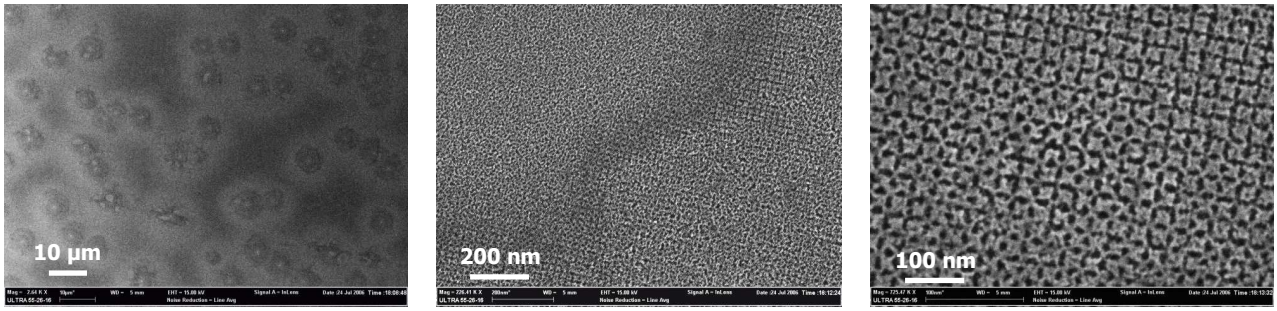
(a) *(b)*

Figure III-19 : (a) Observation AFM (700 x 700 nm²) d'un échantillon TwSOI nanostructuré (Λ = 50 nm) obtenue après une double gravure : Y7 ➔ -3 nm + 3x3 min Dash. (b) Le profil de la structuration de surface obtenu au niveau du trait blanc en (a) indique des profondeurs de tranchées de l'ordre de 2 nm.

La structuration de surface est homogène sur la totalité de la surface mais le profil AFM révèle une profondeur de tranchée de l'ordre de 2 nm contre une profondeur de tranchée de 4 nm lorsque l'attaque chimique Dash est appliquée sur un échantillon préalablement structuré par la première gravure préférentielle Y7 stoppée à environ +3 nm au dessus du réseau de dislocations. Cette étude révèle qu'une morphologie de surface seule ne permet pas d'amplifier la structuration. Le champ de contrainte généré par le réseau de dislocations enterrées est donc bien le moteur responsable de l'augmentation des profondeurs de tranchées.

Ces résultats encourageants sont cependant difficilement reproductibles. En effet, cette attaque est extrêmement sensible aux défauts HF dont le nombre peut varier d'un échantillon à un autre. Ainsi, le temps d'induction, autrement dit le temps avant lequel la quantité de catalyseur soit formée pour induire une zone « poreuse », est très dépendant de l'état de surface initiale et notamment de la densité de défauts HF. A titre d'exemple, la surface d'un échantillon de périodicité 20 nm sur lequel

une double attaque chimique a été effectuée avec seulement 1 minute de gravure Dash est observée sur la Figure III-20. De nombreux défauts HF sont décorés (voir Figure III-20(a)), associés à des zones « poreuses » (Figure III-20(a-b)). Après ce type de gravure, il est néanmoins possible de trouver des zones structurées sans « porosité » comme le montre la Figure III-20(c).



(a) *(b)* *(c)*

Figure III-20 : Observations MEB d'une surface nanostructurée (Λ = 20 nm) après une double gravure chimique (Y7 + 1min Dash).

Ainsi dans le but de diminuer l'agressivité de cette attaque et augmenter la reproductibilité de la structuration de surface, une solution fortement diluée a été développée et est étudiée dans le paragraphe suivant.

III.2.2.d) Etude d'une solution diluée en HF sur substrat TwSOI

Nous venons de voir que l'attaque Dash est trop agressive (formation de zones « poreuses ») et fortement non reproductible pour la nanostructuration de surface. En revanche, les gravures chimiques basées sur le système HNA montrent un fort potentiel pour augmenter considérablement les profondeurs de tranchées.

Nous nous sommes donc intéressés à l'attaque MD2 étudiée précédemment par Kashiwagi et al. [III-24]. Cette attaque a été modifiée et les proportions utilisées en volume sont les suivantes:

MD2(70%) = CH_3COOH (99%): HNO_3 (69.5%): HF (49%) = 700: 298: 2

A titre de comparaison l'attaque Dash a en volume les proportions suivantes :

Dash = CH_3COOH (99% ou glacial): HNO_3 (69.5%): HF (49%) = 714: 214: 72

L'attaque MD2(70%) est donc légèrement plus oxydante que l'attaque Dash et plus diluée en HF. Le ratio HF/HNO_3 (~ 0.006) de la solution MD2(70%) est bien plus faible que le ratio de la solution Dash (~ 0.34) ce qui, d'après les travaux de Kashiwagi et al [III-24], suit la bonne tendance pour augmenter la sensibilité aux dislocations puisque il est montré que plus ce ratio est faible et plus l'anisotropie de la vitesse de gravure de la solution vis-à-vis des dislocations est importante.

Pour des raisons de simplicité l'acide nitrique à 69.5% qui existe déjà en solution préparée en bouteille, a été utilisée au lieu de l'acide nitrique à 61% en masse utilisée dans l'article de référence [III-24]. Aucunes différences en terme de structuration de surface entre les deux solutions n'ont été observées et dans la suite du manuscrit, cette attaque sera nommée MD2 (70%) ou MD2 par facilité.

Cette étude a principalement été réalisée sur des échantillons de périodicité 20 nm car ces derniers, malgré leur forte structuration hétérogène, ont révélé le plus fort rapport d'aspect (défini comme le ratio entre la profondeur de tranchée sur la périodicité de la structuration de surface) autorisant plus facilement l'ordre spontané des nanostructures déposées telles que les îlots de Ge (voir Chapitre IV) et métalliques (voir Chapitre V).

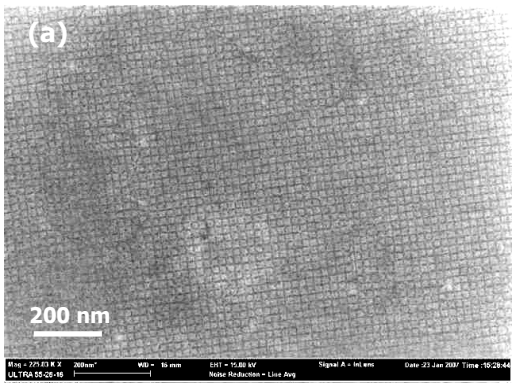
(1) Etude de la structuration de surface au cours d'une gravure chimique MD2 (70%) sur une surface plane amincie par une gravure chimique isotrope SC1

Avant de vérifier l'impact de la gravure chimique préférentielle MD2 sur la nanostructuration de surface en tant que seconde attaque chimique préférentielle, cette attaque a également été testée en tant que première attaque chimique au lieu de l'attaque Y7. L'évolution de la structuration de surface a été étudiée en fonction du temps de gravure, ou autrement dit en fonction du niveau de la surface par rapport au niveau du « plan » du joint de grain qui, comme mentionné précédemment, n'est pas réellement plan mais plutôt sinueux expliquant la révélation (ou la structuration de surface) du réseau de dislocations par bandes. Par conséquent, les valeurs du niveau de la surface par rapport au niveau du « plan » de l'interface de collage sont vraisemblablement erronées localement. Néanmoins elles permettent de suivre d'une manière globale l'évolution de la structuration de surface en fonction du temps de gravure.

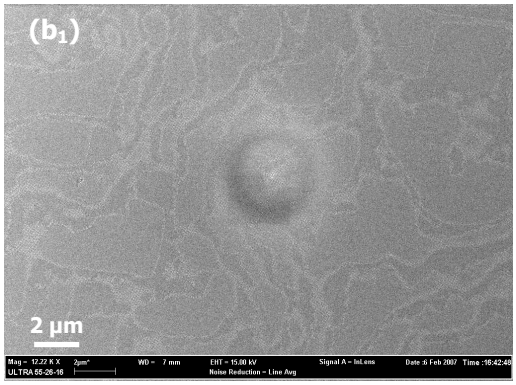
Pour estimer l'homogénéité de la structuration de surface au cours de la gravure chimique préférentielle, l'évolution de la révélation du réseau de dislocations enterrées a été suivie au MEB sur un échantillon TwSOI de périodicité Λ = 20 nm aminci par une gravure chimique isotrope SC1 amenant le niveau de la surface à +4 nm au dessus du plan du réseau de dislocations. A ce niveau de la gravure, aucune structuration de surface n'a été observée. Après 30 min de gravure MD2 (70%) supplémentaires, amenant la surface à environ 2 nm au dessus du réseau de dislocations, toujours aucune structuration de surface n'est apparue.

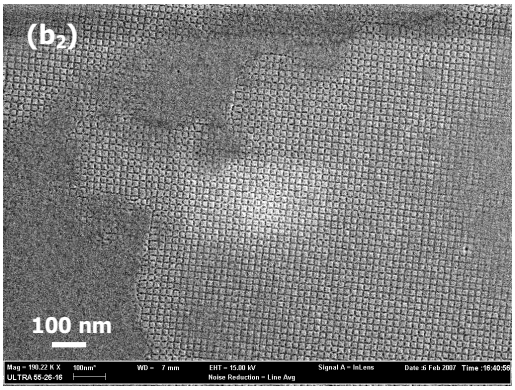
Les différentes observations MEB de la structuration de surface obtenues sont ensuite résumées sur la Figure III-21.

Sur les différentes observations MEB à faible grandissement (Figure III-21(a, b_1-e_1)), le contraste permet d'identifier les zones structurées ou non, à savoir les zones en gris claires correspondent aux bandes structurées et les plus foncées aux zones non structurées. Ainsi la structuration de surface apparaît par bandes et se développe au cours du temps de la gravure chimique préférentielle MD2 (70%) (voir Figure III-21) comme déjà observées lors de l'étude de la sélectivité de la gravure chimique Y7 (voir § III.2.1.b)).

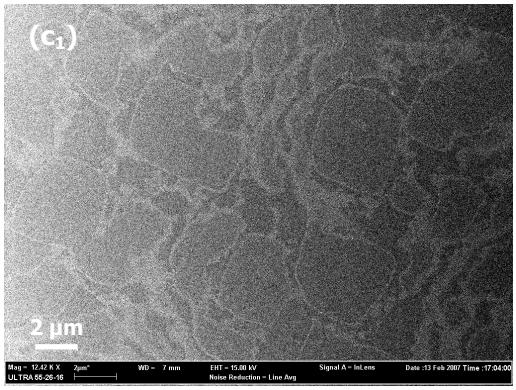


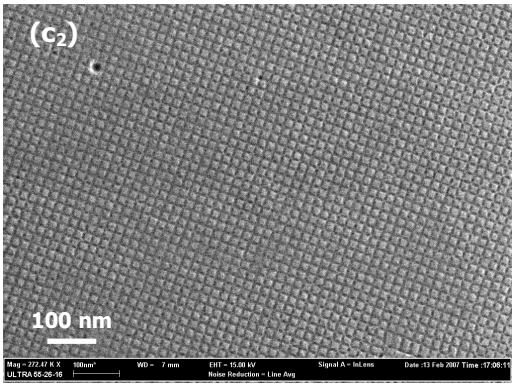
(a) 1h MD2 (70%) ⇔ -0.4 nm au dessous du réseau de dislocations



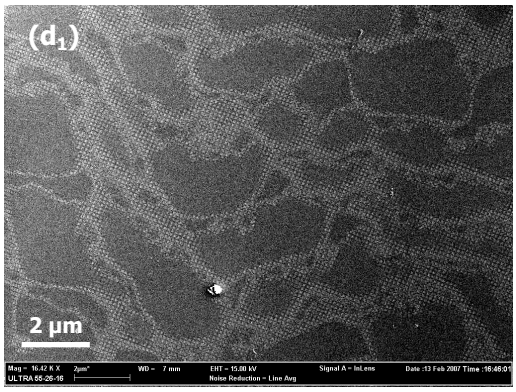


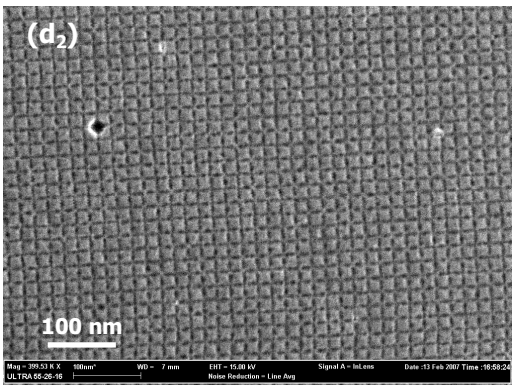
(b) 1h 30 min MD2 (70%) ⇔ -2 nm au dessous du réseau de dislocations



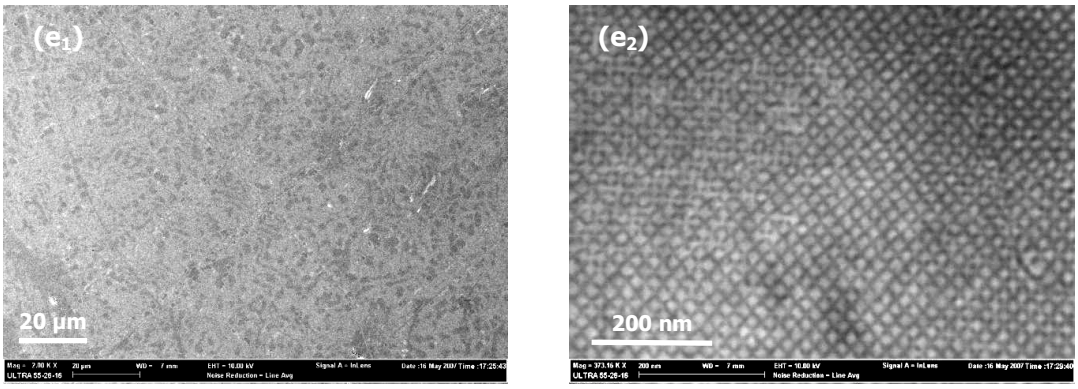


(c) 2h MD2 (70%) ⇔ -3 nm au dessous du réseau de dislocations





(d) 2h 30 min MD2 (70%) ⇔ -4.2 nm au dessous du réseau de dislocations

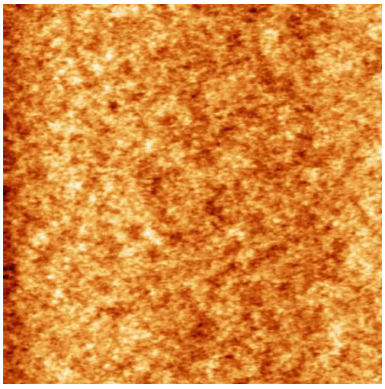


(e) 3h 30 min MD2 (70%) ⇔ -7 nm au dessous du réseau de dislocations

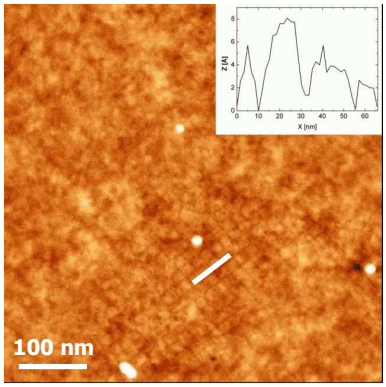
Figure III-21 : Observations MEB de l'évolution de la structuration de surface (Λ = 20 nm) au cours de la gravure chimique MD2 (70%) après amincissement SC1 menant le niveau de la surface à +4 nm au dessus du réseau de dislocations enterrées. Structuration de surface après (a) 1h, (b) 1h 30 min, (c) 2h, (d) 2h 30 min, (e) et 3h 30 min de gravure chimique MD2. Observations (b_1 - e_1) à faible et à fort (b_2 – e_2) grandissement. En parallèle est indiqué le niveau estimé de la surface par rapport au niveau du « plan » du joint de grain par des mesures ellipsométriques.

Afin d'apprécier quantitativement cette attaque, l'évolution de la profondeur de tranchée au cours de la gravure chimique MD2 pour différents niveaux de la surface par rapport au niveau du « plan » du réseau de dislocations enterrées a été suivie par des mesures AFM (voir Figure III-22).

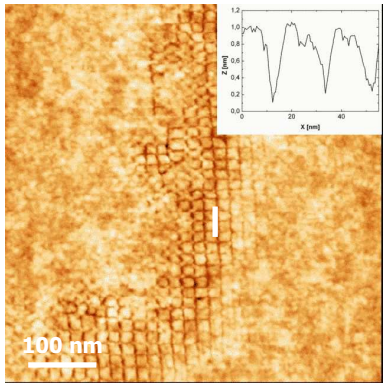
Comme observée précédemment au MEB, on retrouve à l'AFM une structuration de surface qui apparaît par bandes qui s'agrandit au cours de la gravure chimique comme le montre les Figure III-21 et Figure III-22(f). Pour chaque niveau de la surface par rapport au plan du réseau de dislocations, différentes profondeurs de tranchées peuvent être mesurées. Afin de suivre une tendance, nous avons suivi les différents maxima de profondeurs de tranchées pour chaque niveau de la surface par rapport au plan du joint de grain (voir profil de la structuration sur chaque observation AFM). Des profondeurs maximales de tranchées de l'ordre de 2 – 2.5 nm sont alors mesurées (voir Figure III-22(e-f)) lorsque le niveau de la surface est à environ 4 nm au dessous du niveau du plan du joint de grain.



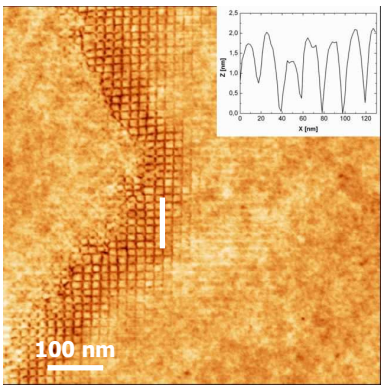
(a) Post SC1 ⇔ +4 nm (1x1 µm²)



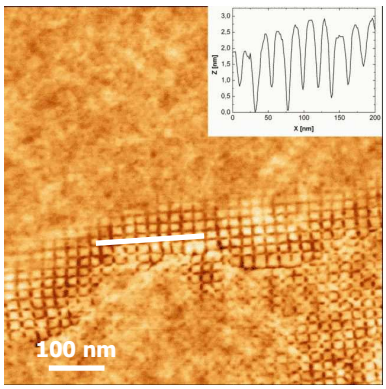
(b) 30 min MD2 ⇔ +2.1 nm



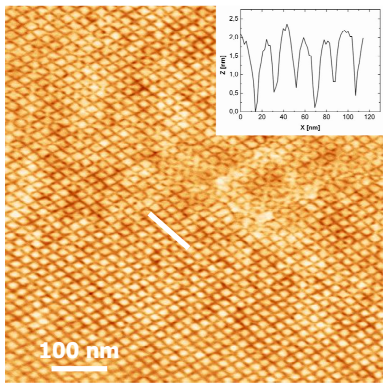
(c) 1h MD2 ⇔ -0.4 nm



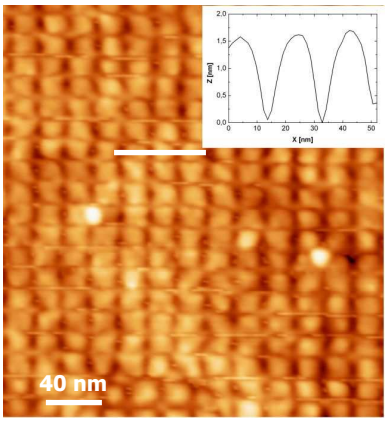
(d) 1h 30 min MD2 ⇔ -2 nm



(e) 2h MD2 ⇔ -3 nm



(f) 2h 30 min MD2 ⇔ -4.2 nm



(g) 3h 30 min MD2 ⇔ -7 nm

Figure III-22 : Observations AFM de l'évolution de la structuration de surface (Λ = 20 nm) au cours de la gravure chimique MD2 (70%) après amincissement chimique SC1. En insert sont donnés les profils des structurations de surface au niveau des traits blancs.

Structuration de surface après (a) amincissement SC1 suivi de (b) 30 min, (c) 1h, (d) 1h 30min, (e) 2h, (f) 2h 30 min, (g) 3h 30 min de gravure chimique MD2 correspondant à des niveaux de surface par rapport au « plan » du joint de grain : (a) +4 nm, (b) +2.1 nm, (c) -0.4 nm, (d) -2 nm, (e) -3 nm, (f) -4.2 nm, et (g) -7 nm respectivement.

La Figure III-23 présente l'évolution de la profondeur de tranchée (notée h) et de la vitesse de gravure du silicium en fonction de la distance « Surface – Plan du Réseau de Dislocations ». Le signe de la distance « Surface – Réseau de dislocations » (noté z) est comme indiqué sur la Figure III-2, i.e. positif si le niveau de la surface n'a pas dépassé le niveau du « plan » du joint de grain et négatif dans le cas contraire. D'autre part, le graphique de la Figure III-23 se lit de droite à gauche puisque l'attaque chimique préférentielle commence pour des niveaux de surfaces supérieurs au niveau du joint de grain.

Au début de gravure, la profondeur de gravure augmente linéairement (Figure III-23(a)) à mesure que la surface libre se rapproche du joint de grain. Le fait que celle-ci augmente également pour des distances négatives (où le réseau de dislocations enterrées est sensé avoir disparu) peut s'expliquer

par le fait que l'interface de collage soit très sinueuse comme il a déjà été mentionné précédemment et comme il le sera montré par la suite. Localement, il est donc probable que le réseau de dislocations n'est pas été totalement gravé contribuant ainsi à cette augmentation.

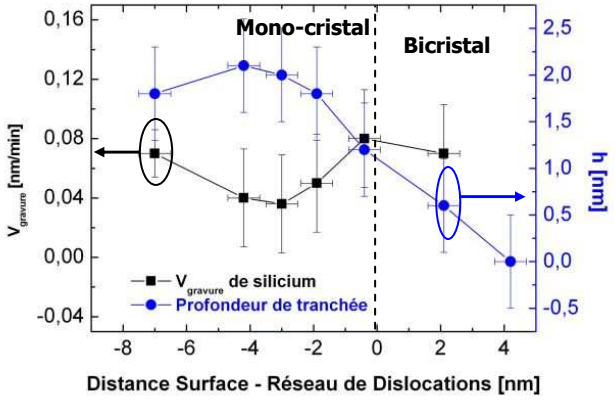


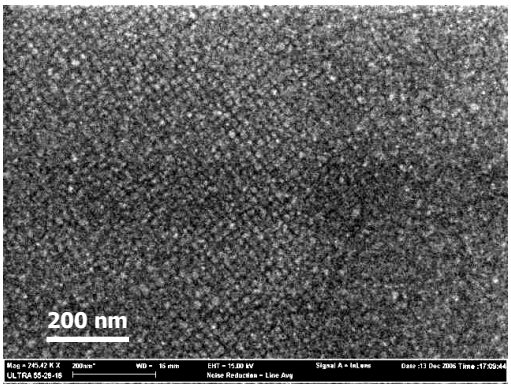
Figure III-23 : (a) Evolution de la profondeur de tranchée et de la vitesse de gravure en fonction de la distance « Surface – Réseau de dislocations » au cours de la gravure chimique MD2 sur un échantillon TwSOI (Λ = 20 nm) de surface plane aminci préalablement par une gravure chimique SC1 amenant la surface à + 4 nm au dessus du joint de grain.

A la barre d'erreur près, la vitesse de gravure (estimée par des mesures ellipsométriques) est quasi constante. On peut néanmoins constater que lorsque celle-ci diminue légèrement proche de l'interface de collage (z = 0), la profondeur de tranchée augmente jusqu'à chuter lorsque la vitesse de gravure augmente de nouveau. Ce comportement traduit bien le caractère préférentiel de l'attaque chimique MD2. Autrement dit, à mesure que la surface se rapproche du plan du joint de grain, l'attaque chimique devient de plus en plus sensible au champ de contrainte généré par le réseau de dislocations enterrées, et l'attaque chimique grave préférentiellement les lignes de dislocations formant des tranchées dont la profondeur augmente jusqu'à ce que le réseau de dislocations soit totalement gravé.

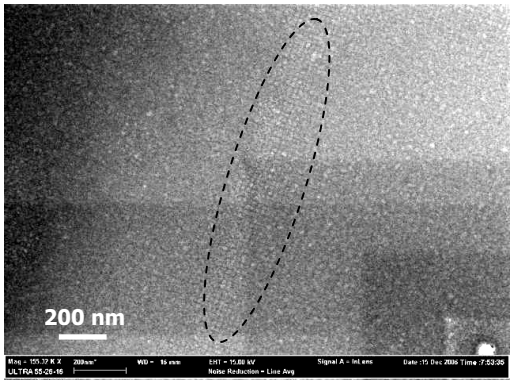
L'attaque MD2(70%) permet donc de structurer la surface par révélation des lignes de dislocations avec des profondeurs de tranchées maximales de l'ordre de 2 – 2.5 nm contre seulement 1.5 nm après une gravure chimique préférentielle Y7. En revanche, pour le moment elle ne semble pas permettre d'atteindre des tranchées de l'ordre de 3 à 4 nm comme déjà observée lors d'une double gravure chimique préférentielle : Y7 suivie d'une attaque chimique Dash. Nous allons donc maintenant étudier cette attaque chimique sur une surface préalablement structurée par l'attaque chimique préférentielle Y7.

(2) Etude de la structuration de surface au cours d'une gravure MD2 (70%) sur une surface préalablement nanostructurée par une gravure chimique préférentielle Y7

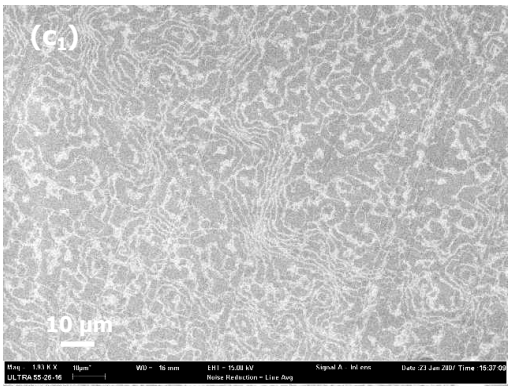
De la même manière que précédemment, l'évolution de la structuration de surface en fonction de la distance « Surface – Réseau de Dislocations » a été étudiée au MEB (Figure III-24) et à l'AFM (Figure III-25). L'échantillon présenté a été aminci et structuré par une première gravure chimique préférentielle Y7 stoppée à + 3 nm au dessus de l'interface de collage (Figure III-24(a)).

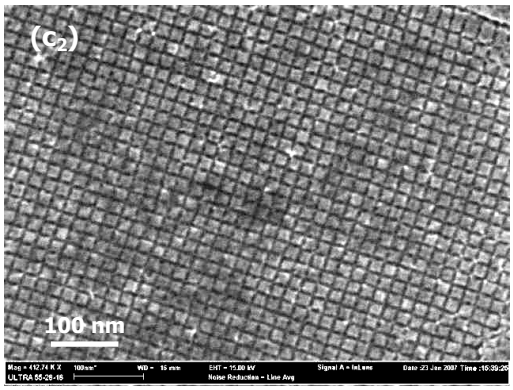


(a) Y7 +3 nm

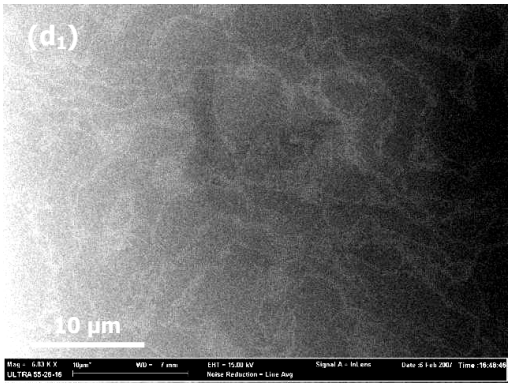


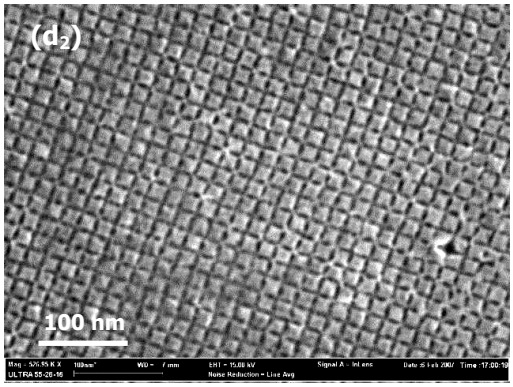
(b) Y7 + 30 min MD2 ⇔ +1.3 nm



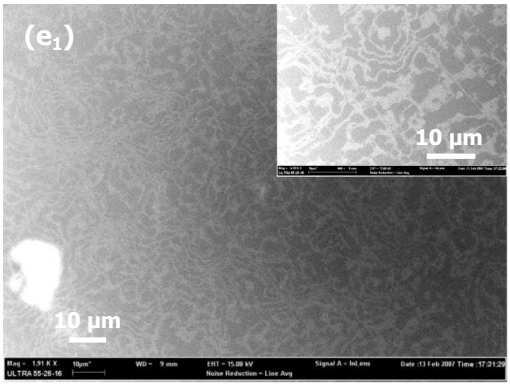


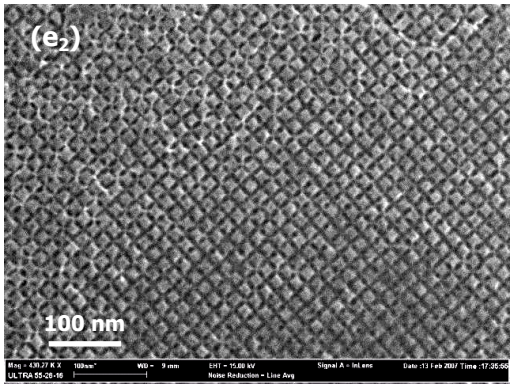
(c) Y7 + 1h MD2 ⇔ -2.6 nm



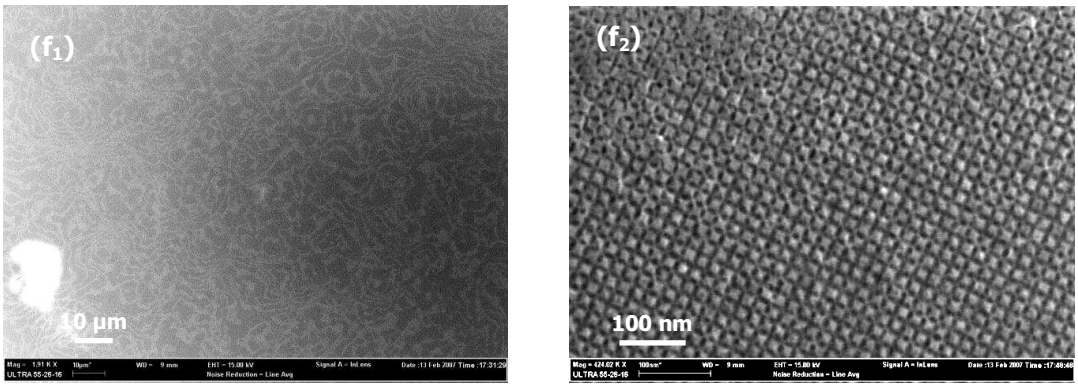


(d) Y7 + 1h 30 min MD2 (70%) ⇔ -3.5 nm

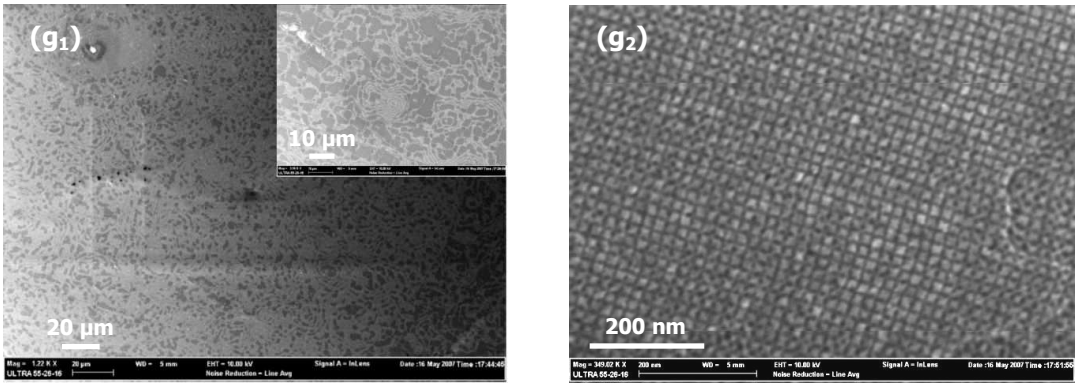




(e) Y7 + 2h MD2 (70%) ⇔ -5.5 nm



(f) Y7 + 2h 30 min MD2 (70%) ⇔ -6.3 nm

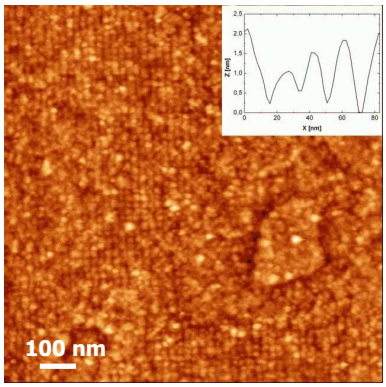


(g) Y7 + 3h 30 min MD2 (70%) ⇔ -10 nm

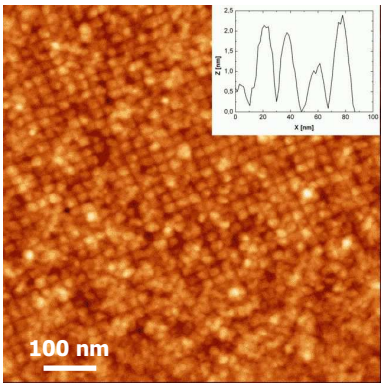
Figure III-24 : Observations MEB de l'évolution de la structuration de surface (Λ = 20 nm) au cours de la gravure chimique MD2 (70%) après une gravure chimique préférentielle Y7 amenée à +3 nm au dessus du « plan » du réseau de dislocations enterrées. Structuration de surface après (a) une gravure Y7, et après (b) 30 min, (c) 1h, (d) 1h 30 min, (e) 2h, (f) 2h 30 min, et (g) 3h 30 min de gravure chimique MD2. En parallèle est indiqué le niveau de la surface par rapport au « plan » du joint de grain.

Sur les différentes observations MEB de la Figure III-24, on peut de nouveau observer la multiplication des bandes révélées au cours de gravure. Celles-ci semblent s'étendre en fonction du temps de gravure et des grandes zones nanostructurées de quelques µm² peuvent être observées (voir Figure III-24(g)). De plus ces bandes semblent plus larges qu'après une attaque MD2(70%) seule (voir Figure III-21).

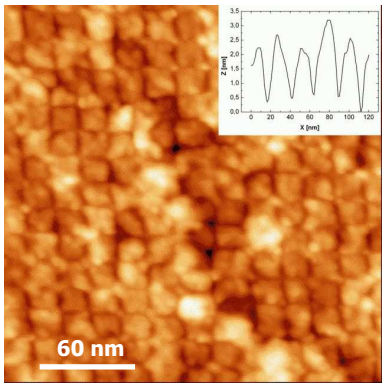
Les différentes surfaces observées au MEB ont été caractérisées à l'AFM permettant d'extraire l'évolution de la profondeur de tranchée en fonction du temps de gravure chimique (voir Figure III-25). Les images AFM de la Figure III-25 révèlent que la profondeur de tranchée maximale augmente avec le temps de gravure et celle-ci atteint des valeurs avoisinant 4 à 5 nm. L'exploitation des mesures AFM est présentée sur la Figure III-26. Comme précédemment, l'évolution de la profondeur de tranchée en fonction du niveau de la surface par rapport au plan du joint de grain a été suivie en considérant uniquement la valeur maximale mesurée sur chaque image AFM.



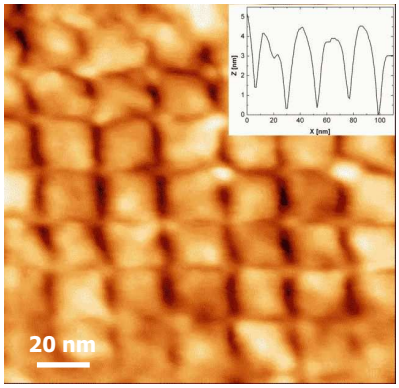
(a) Y7 +3 nm



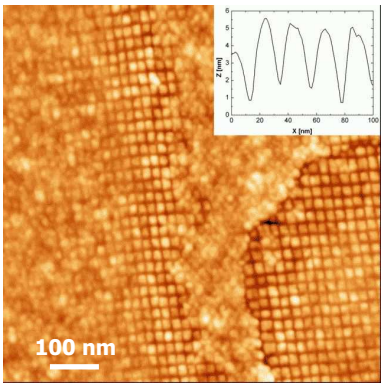
(b) 30 min MD2 ⇔ +1.3 nm



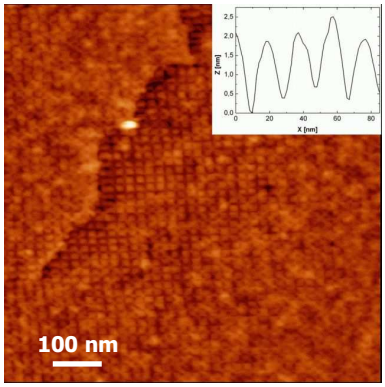
(c) 1h MD2 ⇔ -2.6 nm



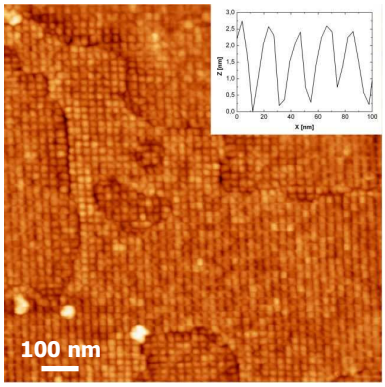
(d) 1h 30 min MD2 ⇔ -3.5 nm



(e) 2h MD2 ⇔ -5.5 nm



(f) 2h 30 min MD2 ⇔ -6.3 nm



(g) 3h 30 min MD2 ⇔ -10 nm

Figure III-25 : Observations AFM de l'évolution de la structuration de surface (Λ = 20 nm) au cours de la gravure chimique MD2 (70%) après une première gravure chimique préferentielle Y7 amenée à +3 nm au dessus du réseau de dislocations. En insert est donné un profil de la structuration de surface au niveau du trait blanc.

Structuration de surface après (a) une gravure Y7, et après (b) 30 min, (c) 1h, (d) 1h 30 min, (e) 2h, (f) 2h 30 min, (g) 3h 30 min de gravure chimique MD2.

Comme précédemment, à la barre d'erreur près, la vitesse de gravure est quasi constante. Malgré tout, une tendance peut être notée. La profondeur de tranchée, h, augmente linéairement (voir Figure III-26) jusqu'à ce que la surface libre atteigne environ 2 nm au dessous de l'interface de collage. A ce niveau, la vitesse de gravure du silicium semble légèrement diminuer tandis que la profondeur de tranchée augmente rapidement pour atteindre une valeur maximale de 4 - 5 nm à environ 5 nm au dessous du « plan » du réseau de dislocations. Cette forte augmentation dénote une forte sélectivité de l'attaque chimique. Au-delà, la profondeur de tranchée diminue traduisant la disparition du moteur responsable de la structuration de surface : le réseau de dislocations. Ce comportement montre également que cette attaque est plus sensible au champ de contrainte généré par le réseau de dislocations enterrées que par une morphologie de surface comme déjà observé lors d'une gravure chimique Dash (voir Figure III-19).

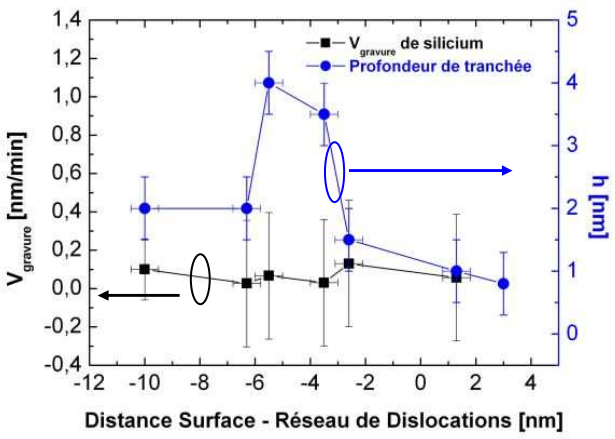


Figure III-26 : (a) Evolution de la profondeur de tranchée et de la vitesse de gravure en fonction de la distance « Surface – Réseau de dislocations» au cours de la gravure chimique MD2 sur un échantillon TwSOI (Λ = 20 nm) nanostructuré par une gravure chimique préférentielle Y7 amenant la surface à + 3 nm au dessus du joint de grain.

En revanche, la morphologie de surface initiale obtenue par la gravure chimique préférentielle Y7 a permis d'augmenter considérablement la profondeur de tranchée. En effet, lorsque la gravure chimique MD2 est appliquée sur une surface plane, la profondeur de tranchée maximale mesurée est d'environ 2 nm (Figure III-27) contre 4 – 5 nm (Figure III-28) lorsque cette gravure est appliquée sur une surface préalablement structurée par une gravure chimique préférentielle Y7.

Cette différence semble provenir de la profondeur de tranchée présente initialement avant l'attaque chimique MD2(70%). En effet, après une gravure chimique isotrope SC1, aucune structuration de surface est présente, autrement dit une profondeur de tranchée nulle contre une profondeur de tranchée d'environ 1.5 nm après une gravure chimique préférentielle Y7. Dans le dernier cas, le fond des tranchées est plus près des dislocations, et donc des champs de contrainte qui y sont plus élevés que sur une surface plane permettant ainsi d'accentuer la structuration de surface illustrant ainsi la forte sélectivité de l'attaque chimique MD2 vis-à-vis des dislocations.

III.2.2.e) Conclusion sur la gravure chimique basée sur le système HNA

Pour conclure, les gravures chimiques basées sur le système HNA ont montré une forte sélectivité vis-à-vis des lignes de dislocations. Cependant, selon les proportions utilisées, elles sont susceptibles de dégrader la surface par la formation de silicium poreux. Afin de contrôler ses effets, une solution fortement diluée en acide fluorhydrique nommée MD2(70%) été développée permettant de diminuer considérablement la porosité globale même si une locale apparaît au voisinage d'un défaut HF. Il s'est avéré que celle-ci est plus efficace pour augmenter les profondeurs de tranchées de la structuration de surface lorsqu'elle est appliquée sur surface préalablement structurée par une gravure chimique préférentielle (Y7).

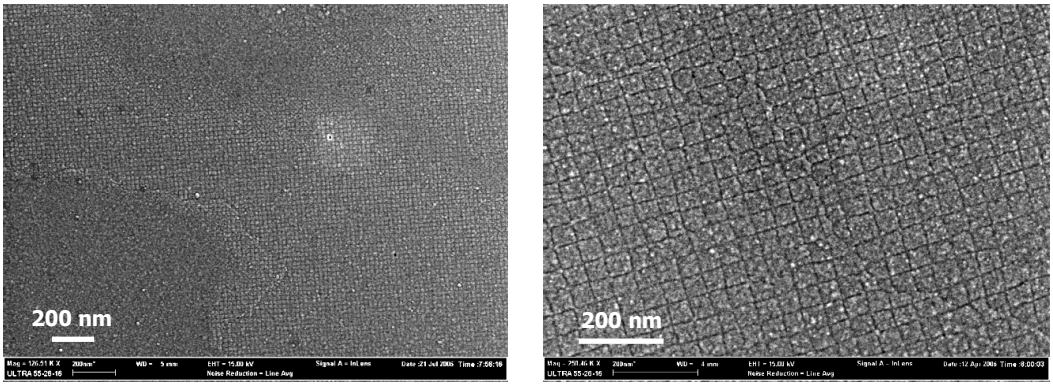
Dans ce paragraphe, nous avons donc développé un procédé de gravure chimique viable pour nanostructurer des échantillons TwSOI. L'inconvénient des substrats TwSOI est le nombre aléatoire plus ou moins important de défauts HF, inhérents à la fabrication du substrat et responsables de nombreuses zones « poreuses » locales qui sont des points faibles sur la surface. En effet, au niveau des zones « poreuses », la couche de silicium au dessus de l'oxyde enterré est susceptible d'être décollée par « lift-off » car l'acide fluorhydrique contenu dans la solution a tendance à vouloir graver l'oxyde enterré sous la couche de silicium nanostructurée. C'est la raison pour laquelle nous avons également étudié en parallèle la structuration de surface des échantillons Tw qui sont pour rappel des échantillons avec un réseau de dislocations enterrées mais sans la couche d'oxyde enterré.

III.3. Etude de la structuration de surface sur substrat Tw

Dans ce paragraphe nous comparons les différentes structurations de surface obtenues sur des échantillons Tw et TwSOI (respectivement sans et avec une couche d'oxyde enterré) avec les différentes attaques chimiques développées précédemment. Nous montrons que la structuration de surface entre les deux types d'échantillons (TwSOI et Tw) est identique après une attaque chimique à base de Chrome (Y7) mais est différente après une attaque chimique basée sur le système HNA.

III.3.1. Structuration de surface après une attaque CrO_3 – HF – H_2O

Dans le cas de substrats Tw, le niveau de la surface par rapport au plan du joint de grain est connu initialement avant toute attaque chimique sélective, puisque celle-ci est transférée à partir d'un substrat SOI où l'épaisseur a été mesurée avec précision à l'ellipsomètre (voir Chapitre II). Le problème consiste à connaître l'épaisseur du film collé au cours d'une gravure chimique sélective. Pour ce faire, un échantillon témoin SOI, exempt du réseau de dislocations, est gravé en même temps que l'échantillon Tw. Du fait de la couche d'oxyde enterré du témoin SOI, l'épaisseur gravée est déduite des mesures ellipsométriques et est associée à l'épaisseur gravée sur l'échantillon Tw. Cette technique est donc beaucoup moins précise que par l'utilisation d'un échantillon TwSOI où la mesure de l'épaisseur est directe.



(a) Λ = 20 nm ***(b) Λ = 50 nm***

Figure III-29 : Observations MEB de structuration de surface obtenue après une gravure chimique préférentielle Y7 sur un échantillon Tw de périodicité (a) Λ = 20 nm et (b) Λ = 50 nm menant la surface à 5 nm au dessous du plan du réseau de dislocations enterrées.

La Figure III-29 présente les résultats d'une gravure chimique préférentielle Y7 amenant la surface à environ 5 nm au dessous du plan du réseau de dislocations sur deux échantillon Tw de périodicité Λ = 20 et 50 nm respectivement. La révélation du réseau de dislocations enterrées de périodicité Λ = 20 nm apparaît par bandes (voir Figure III-29(a)) tandis qu'elle est homogène pour un réseau de périodicité Λ = 50 nm (Figure III-29 (b)). La structuration de surface hétérogène pour un réseau de 20 nm n'est donc pas due au type de substrat puisque le même type de structuration est également observé sur des échantillons TwSOI.

Ainsi, la structuration de surface d'un échantillon Tw et TwSOI après une gravure chimique préférentielle Y7 est équivalente en dépit d'un manque de contrôle des épaisseurs gravées pour les échantillons Tw.

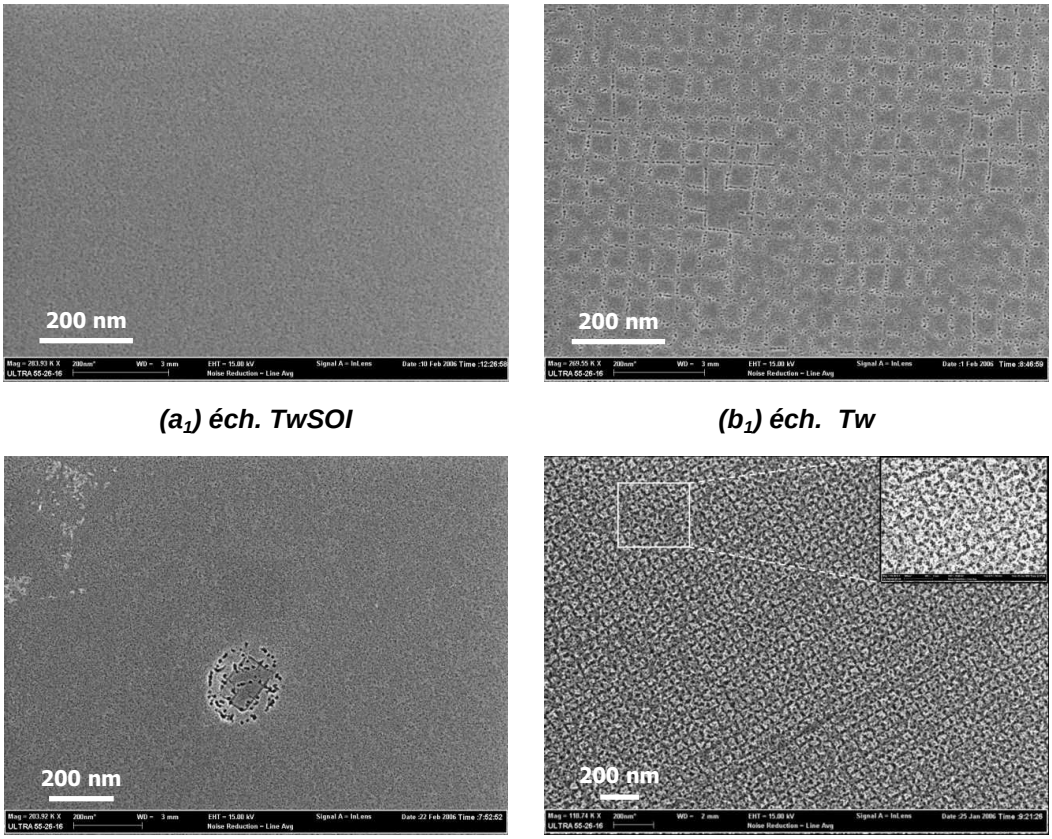
III.3.2. Structuration de surface après une attaque du système HNA

III.3.2.a) Structuration de surface après une attaque Dash

- **Etude d'un échantillon de périodicité Λ = 50 nm**

La Figure III-30 présente les résultats d'une structuration de surface d'un échantillon TwSOI (Figure III-30(a_1)) et Tw (Figure III-30(b_1)) obtenue après une gravure Dash (3 minutes) sur une surface plane amincie par une gravure chimique isotrope SC1, à environ 14 nm au dessus du réseau de dislocations.

Aucune structuration de surface n'apparaît pour l'échantillon TwSOI contrairement à l'échantillon Tw qui met en évidence une légère structuration piquée au niveau des tranchées. Dans les deux cas le silicium paraît « poreux ».



(a_1) éch. TwSOI ***(b_1) éch. Tw***

(a_2) éch. TwSOI ***(b_2) éch. Tw***

Figure III-30 : Observations MEB de la surface (Λ = 50 nm) après 3 minutes de gravure Dash obtenue sur un échantillon TwSOI (a_1) et Tw (b_1) et après 6 minutes supplémentaires sur les mêmes échantillons (a_2) pour l'échantillon TwSOI et (b_2) pour le Tw (en insert est montrée un agrandissement de la surface).

Par la suite, la gravure chimique Dash a été poussée sur ces deux échantillons, et les Figure III-30(a_2) et Figure III-30(b_2) présentent respectivement les structurations de surface des échantillons TwSOI et Tw. Après cette gravure supplémentaire, aucune structuration de surface n'est apparue sur la surface de l'échantillon TwSOI, (si ce n'est peut être à quelques endroits comme au centre de la Figure III-30(a_2)), tandis que pour l'échantillon Tw la structuration de surface s'est développée en rendant complètement « poreux » la totalité de la surface. Sachant que la vitesse de gravure de l'attaque Dash est environ 0.2 – 0.3 nm/s, après les 9 min de gravure Dash, le niveau de la surface des deux échantillons est à environ 12 nm au dessus du « plan » du joint de grain.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises concernant ce résultat.

- Soit la vitesse de gravure de la solution Dash est plus rapide sur un substrat Tw que sur un substrat TwSOI, ce qui est probable car dans le cas contraire, nous aurions obtenu des profondeurs de tranchées d'environ 10 nm puisque nous sommes sensés avoir commencé l'attaque à environ 14 nm au dessus du plan du joint de grain.

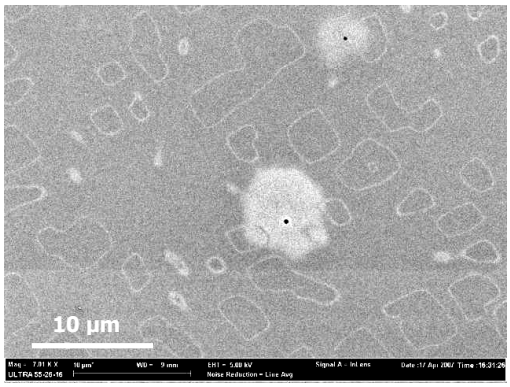
- Soit l'épaisseur de la couche mince au dessus du réseau de dislocations dans le cas d'un substrat Tw est surestimée et donc dans ce cas, la surface est beaucoup plus proche du joint de grain que ce que nous pensions. Seules des caractérisations MET en coupe avant et après l'attaque Dash sur les deux types de substrats (Tw et TwSOI) permettraient ainsi de trancher.

Une dernière hypothèse serait de supposer que le mécanisme de gravure est différent sur un substrat Tw et sur un substrat TwSOI qui pourrait s'expliquer par une différence de transfert de charge lors des mécanismes de gravure sur les deux types de substrats. En effet, ce type de gravure fait appel à des couples d'oxydo-réduction et l' « isolation » électrique du film du SOI vis-à-vis de son substrat pourrait perturber les potentiels de surface développés au cours de la gravure ([III-19], [III-20], [III-27]).

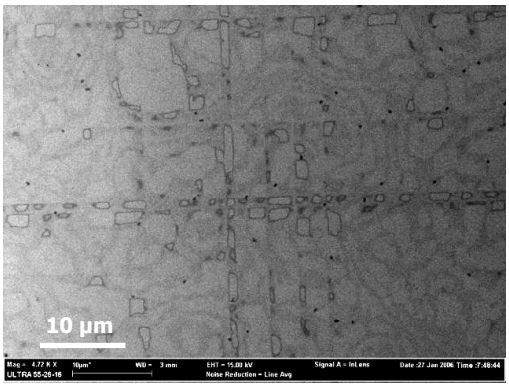
- **Etude d'un échantillon de périodicité Λ = 20 nm**

De la même manière, pour des échantillons de pas 20 nm amincis par une gravure chimique isotrope SC1 à environ 15 nm au dessus de l'interface de collage, l'attaque Dash a été testée sur des échantillons TwSOI et Tw. Sur les deux types d'échantillons (Tw et TwSOI) la structuration de surface est apparue par bandes dont la densité semble plus importante sur un échantillon Tw que sur un TwSOI. D'autre part, nous pouvons constater une forte « porosité » sur la surface de l'échantillon Tw (Figure III-31(b_1)) comparativement à la surface de l'échantillon TwSOI (Figure III-31(b_2)).

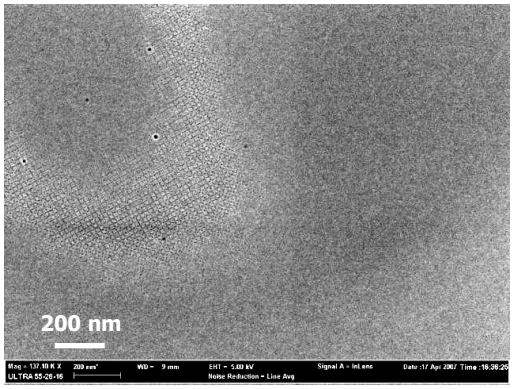
Par ailleurs, il est intéressant de noter que sur la Figure III-31(a_2), il semble apparaître des alignements de bandes structurées suivants les directions <110>. Cependant cet alignement ne s'observe pas sur tous les échantillons nanostructurés ou seulement partiellement (voir Figure III-24(c)). Nous n'avons pas d'explication à ces alignements pour le moment, mais comme les bandes de structuration sont liées à l'oscillation du joint de grain, on peut imaginer que ces directions <110> soient bien des directions privilégiées de l'oscillation.



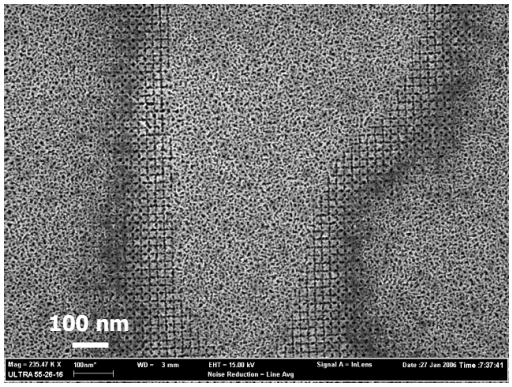
(a_1) éch. TwSOI



(a_2) éch. Tw



(b_1) éch. TwSOI



(b_2) éch. Tw

Figure III-31 : Observations MEB de la structuration de surface (Λ = 20 nm) après 5 minutes de gravure Dash obtenue sur un échantillon TwSOI (a_1 – b_1) et un échantillon Tw (a_2 – b_2) pour différentes tailles de balayages.

Comparativement à l'échantillon TwSOI de périodicité 50 nm (voir Figure III-30), la structuration de surface est apparue sur un échantillon TwSOI de périodicité 20 nm (voir Figure III-31(b_1)). Il est peu probable que la différence de périodicité soit responsable de la différence de comportement entre le TwSOI (50 nm) et TwSOI (20 nm). Il est vraisemblable que l'oscillation du joint de grain ait permis d'approcher le joint de grain de la surface dans le cas du TwSOI (20 nm) expliquant la nanostructuration de surface de l'échantillon de périodicité 20 nm. La raison de l'inefficacité de la nanostructuration sur l'échantillon TwSOI (50 nm) semble donc être liée à l'épaisseur entre la surface et le joint de grain. Comme l'échantillon Tw (50 nm) s'est nanostructuré, il est vraisemblable que la vitesse d'attaque soit plus rapide sur un substrat Tw que sur un substrat TwSOI.

La différence de structuration de surface entre un échantillon Tw et TwSOI obtenue après une gravure chimique Dash a été mise en évidence :

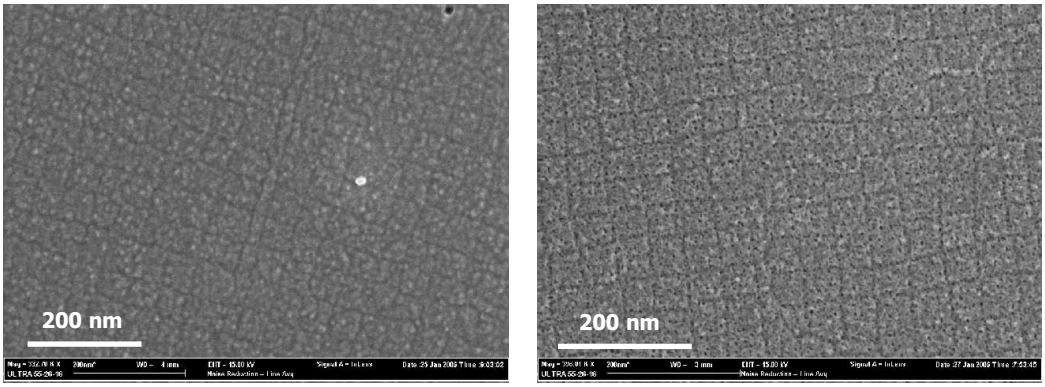
L'apparition d'un silicium « poreux » est quasi systématique sur un échantillon Tw tandis qu'elle n'apparaît qu'au voisinage des défauts HF sur une structure type SOI lors d'une gravure chimique Dash.

Par la suite, nous avons également étudié la structuration de surface lors d'une double attaque chimique préférentielle (Y7 suivie d'une gravure Dash (ou MD2)).

III.3.2.b) Structuration de surface après une double attaque chimique préférentielle

Afin d'augmenter les profondeurs de tranchées, des attaques Dash et MD2 ont également été réalisées sur des échantillons Tw préalablement structurés par l'attaque chimique Y7. A titre d'exemple la Figure III-32 présente la structuration de surface d'un échantillon Tw (Λ = 50 nm) aminci Y7 à +2 nm au dessus du réseau de dislocations puis aminci par l'attaque Dash.

La structuration de surface obtenue après la gravure chimique sélective Y7 est relativement homogène (Figure III-32(a)). Aussi d'après l'étude précédente sur TwSOI, à ce niveau de la surface (+2 nm au dessus du plan du réseau enterré) la structuration de surface n'est pas sensée être aussi homogène (Figure III-5(b)) que ne l'est sur cet échantillon. Si l'on suppose que les champs de contraintes sont équivalents dans les deux types d'échantillons (Tw et TwSOI), ces observations impliquent que la valeur mesurée à partir de l'échantillon témoin SOI n'est pas réellement la valeur de l'épaisseur gravée sur l'échantillon Tw illustrant ainsi l'inconvénient majeur du substrat Tw sur le TwSOI.



(a) Après Y7 *(b) Après Y7 + 3min Dash-etch*

Figure III-32 : Observations MEB de la structuration de surface après une gravure Y7 (a) et suivi de (b) 3 minutes d'attaque Dash sur un échantillon Tw de périodicité Λ = 50 nm.

Mise à part ce problème de reproductibilité, la structuration de surface obtenue après une attaque Dash est fortement « piquée » et « poreuse » (Figure III-32(b)) en dépit d'une réelle augmentation des profondeurs de tranchées. Contrairement aux échantillons TwSOI, sur les échantillons Tw il n'y a pas de défauts « HF » (trou dans la couche aboutissant sur la couche d'oxyde enterré) qui sont, d'après l'étude précédente, des lieux de forte activité auto-catalytique engendrant de la « porosité » locale. La structuration « poreuse » obtenue sur un échantillon Tw révèle une forte activité auto-catalytique sur la totalité de la surface puisque celle-ci est totalement « poreuse ».

Ces observations montrent une nouvelle fois que l'attaque Dash est trop agressive. L'attaque MD2(70%), développée précédemment, a alors été testée sur des échantillons Tw (Figure III-33).

Les observations MEB présentées sur la Figure III-33 révèlent une structuration de surface par bandes ainsi qu'une forte « porosité » qui est absente sur des échantillons TwSOI (voir §III.2.2.d)(2)).

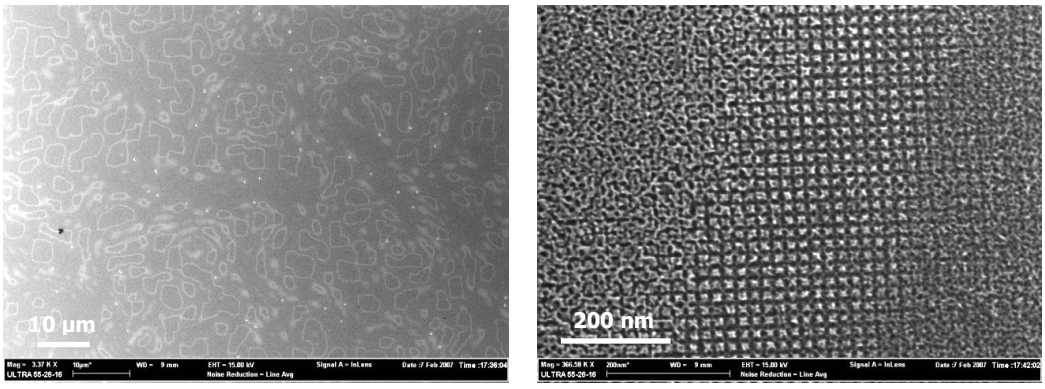


Figure III-33 :Observations MEB de la structuration de surface d'un échantillon Tw de périodicité Λ = 20 nm obtenue après une double gravure Y7 + 1h MD2(70%) pour deux tailles de balayages.

Par conséquent, sur des échantillons Tw, dépourvus de couche d'oxyde enterré, les solutions Dash et MD2(70%) rendent le silicium « poreux » systématiquement tandis que sur des échantillons TwSOI, seules les régions présentant des défauts HF sont affectées par la « porosité ».

Ces différences de structurations de surface montrent des mécanismes de gravures différents qui sont discutés dans le paragraphe suivant.

III.3.3. Discussion sur la différence de structuration entre un échantillon TwSOI et Tw à partir d'une gravure chimique du système HNA

Comme il a été mentionné dans le premier paragraphe de ce chapitre, les gravures chimiques préférentielles consistent en une série de réactions d'oxydo-réduction. Dans la solution chimique Y7, l'agent oxydant est l'oxyde de Chrome, CrO_3, et dans les solutions basées sur le système HNA, l'agent oxydant est l'acide nitrique, HNO_3, qui est susceptible de donner, après réaction, un acide nitreux HNO_2 qui a lui-même un fort pouvoir oxydant engendrant une réaction d'auto-catalyse. Dans les deux cas, l'agent réducteur est l'acide fluorhydrique.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la structuration de surface après une attaque Y7 est équivalente sur un échantillon Tw et TwSOI contrairement aux attaques basées sur le système HNA qui rend systématiquement « poreux » la surface d'un échantillon Tw (exempt de l'oxyde enterré).

Pour expliquer cette différence de comportement, dans ce paragraphe nous évoquons qualitativement quelques points qui peuvent expliquer l'apparition d'une surface de silicium poreuse.

La raison pour laquelle une couche poreuse se forme sur du silicium lorsqu'il est gravé chimiquement par le système HNA a été étudiée par Turner et al [III-19]. La gravure chimique peut être considérée comme un procédé électrochimique. D'un point de vue microscopique, les sites où s'effectuent l'oxydation et la réduction, autrement dit, l'anode et la cathode respectivement, ne sont pas forcément fixés et peuvent varier sur la surface de l'échantillon au cours de la gravure. La réaction de l'anode consiste principalement à dissoudre le silicium, tandis que la réaction de la cathode consiste en de nombreuses réactions complexes de réduction de l'acide nitrique (HNO_3) qui injectent des trous (noté h^+) au sein du silicium. Les réactions chimiques proposées sont les suivantes [III-20]:

Anode: $\mathbf{Si} + 2H_2O + nh^+ \rightarrow \mathbf{SiO_2} + 4H^+ + (4\text{-}n)e^-$ (1)

$\mathbf{SiO_2} + 6\mathbf{HF} \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$ (2)

Cathode: $\mathbf{HNO_3} + 3H^+ \rightarrow NO + 2H_2O + 3h^+$ (3a)

$\mathbf{Si} + 2\mathbf{HNO_3} \rightarrow \mathbf{SiO_2} + 2\mathbf{HNO_2}$ (3b)

Auto-catalyse:

$\mathbf{Si} + 4\mathbf{HNO_2} \rightarrow \mathbf{SiO_2} + 2H_2O + 4NO$ (très rapide) (3c)

$4NO + 2\mathbf{HNO_3} + 2H_2O \rightarrow 6\mathbf{HNO_2}$ (rapide) (3d)

Bilan: $3Si + 4HNO_3 + 18HF \rightarrow 3H_2SiF_6 + 4NO + 8H_2O + 3(4\text{-}n)h^+ + 3(4\text{-}n)e^-$ (4)

Il a été observé expérimentalement que l'acide nitrique [III-19], HNO_3, est sensible aux défauts cristallins à la surface tels que les dislocations et joints de grain. Selon les réactions chimiques proposées, la région où l'acide nitrique attaque deviendra la cathode locale (Eq. 3a) en injectant des trous dans le silicium. Si les trous injectés réagissent avec le silicium, un oxyde de silicium se formera (voir Eq. 1) qui sera ensuite dissout par le HF en solution (Eq. 2), et la position de l'anode deviendra la future position de la cathode. Les protons H^+ résiduels seront alors susceptibles de réagir de nouveau avec l'acide nitrique (Eq. 3a) et le cycle se répètera. Si les sites anodiques et cathodiques alternent de façon aléatoire et rapidement sur la surface de l'échantillon, la gravure sera homogène et induira une surface de faible rugosité.

En revanche, si les trous produits par réduction de l'acide nitrique se recombinent avec des électrons (d'après les auteurs « libres » en solution[1]) avant de réagir avec la surface de silicium, la durée de vie du site cathodique augmentera engendrant une surface rugueuse susceptible de devenir poreuse. Ce type de réaction induirait également une gravure chimique préférentielle dont le mécanisme est toujours en cours d'étude [III-20]. Par conséquent, les caractères poreux et préférentiels semblent donc aller de paire.

De plus, l'oxyde résiduel sur la surface de silicium est supposé faire barrière entre les trous et le silicium empêchant l'échange des sites anodiques/cathodiques et provoquant ainsi la formation d'une couche poreuse. Ainsi plus la vitesse d'échange entre ces sites sera importante et plus la couche d'oxyde résiduel responsable du blocage des sites d'oxydoréduction, et donc de la couche « poreuse », sera faible diminuant ainsi la sélectivité de l'attaque chimique. Par conséquent, plus la solution est concentrée en acide nitrique et plus la couche d'oxyde résiduel est importante engendrant rapidement une couche poreuse mais augmentant également le caractère préférentiel de l'attaque chimique.

D'autre part, au niveau de la cathode de nombreuses sous-réactions auto-catalytiques se produisent selon les Eq. 3 dans lesquelles HNO_2 participe également à l'oxydation du silicium selon l'équation 3c. Le dégagement gazeux de monoxyde d'azote produit également du HNO_2 par réaction avec l'acide nitrique présent en solution entraînant une réaction en chaîne. De ce fait, plus la quantité de HNO_3 est

[1] En toute rigueur dans une solution il n'y a pas d'électron, mais puisque les auteurs considèrent la gravure comme un procédé électrochimique où les électrons sont sensés circuler dans les électrodes, ils considèrent que les électrons circulent en solution.

importante et plus la quantité de HNO_2 l'est également, formant ainsi une importante quantité d'oxyde résiduel à la surface du silicium participant à empêcher les trous d'attaquer le silicium et donc d'échanger les sites de réaction qui a pour conséquence la formation d'une couche poreuse. Les réactions d'auto-catalyse contribueraient donc à la formation de la couche poreuse mais également à augmenter le caractère préférentiel de l'attaque chimique. Néanmoins, la couche poreuse ne commence à apparaître qu'à partir d'une certaine quantité d'acide nitreux. Il existe donc un temps d'induction avant que les réactions auto-catalytiques ne jouent un rôle important dans le mécanisme de gravure chimique.

Ces différentes explications permettent de mieux comparer les attaques Dash et MD2(70%). Ces deux solutions chimiques ont à peu près, en proportion, la même quantité de CH_3COOH et de HNO_3, mais la solution Dash est 36 fois plus concentrée en acide fluorhydrique qui dissout donc plus efficacement la couche résiduelle d'oxyde responsable de la formation de la couche poreuse et du caractère préférentiel de l'attaque. Les sites anodiques/cathodiques alternent donc plus rapidement dans la solution Dash que dans la solution MD2(70%). Ainsi, la solution Dash est beaucoup moins sélective que l'attaque MD2(70%) comme montrée précédemment mais en revanche l'attaque MD2(70%) aurait dû également provoquer l'apparition d'une couche poreuse sur les échantillons TwSOI, ce qui n'a pas été observée en dehors des zones au voisinage des défauts HF. De plus, sur des échantillons Tw, les deux attaques ont systématiquement provoqué l'apparition d'une couche poreuse contrairement à ce qui a été constaté sur les échantillons TwSOI. L'existence de la couche poreuse sur les échantillons Tw signifierait donc que les trous, résultant de la réduction de l'acide nitrique, auraient très peu réagi avec le Si et qu'ils se seraient essentiellement recombinés avec les électrons « libres présents en solution ». La couche résiduelle d'oxyde semblerait donc être plus importante sur un échantillon Tw que sur un échantillon TwSOI produisant donc une couche poreuse plus facilement sur un échantillon Tw que sur un échantillon TwSOI.

Ces différences de structurations peuvent sans doute être dues à des problèmes de transfert de charge. En effet, P. Zhang et al [III-28] ont récemment montré une différence dans le transport électronique dans des films ultraminces de SOI à l'échelle nanométrique. Nous pouvons par exemple supposer que l'oxyde enterré de la structure SOI joue un rôle non négligeable dans le transfert de charge et donc dans la formation de la couche poreuse et par voie de conséquence dans le caractère préférentiel de l'attaque chimique.

Dans tous les cas, que ce soit sur des substrats Tw ou TwSOI, les études précédentes ont montré que la structuration de surface par la révélation du réseau de dislocations enterrées s'effectue de manière hétérogène pour des périodicités de 20 nm et homogène pour des périodicités de 50 nm, et ce quelle que soit la gravure chimique préférentielle utilisée. Cette différence de structuration est discutée dans le paragraphe suivant et par suite, une solution est proposée afin d'obtenir une structuration de surface homogène indépendamment de la périodicité du réseau de dislocations formées.

III.4. Discussion sur l'hétérogénéité de la structuration de surface

Suite aux résultats de gravure chimique préférentielle, nous avons cherché à comprendre les raisons pour lesquelles la révélation d'un réseau de dislocations de périodicité 50 nm se révèle de façon homogène tandis qu'elle s'effectue de façon hétérogène pour des réseaux de dislocations de périodicité 20 nm.

Pour tenter d'expliquer cette différence de structuration de surface, nous avons mené une étude bibliographique suivie de caractérisations MET en vue transverse afin d'observer le joint de grain pour différentes étapes de gravures.

III.4.1. Etude bibliographique

Dans la littérature, il a été montré que le joint de grain constitué d'un réseau de dislocations vis pouvait se dissocier en deux dislocations partielles 30° séparées d'une faute d'empilement [III-29]. Une telle faute est illustrée sur la Figure III-34 tirée de la référence [III-32].

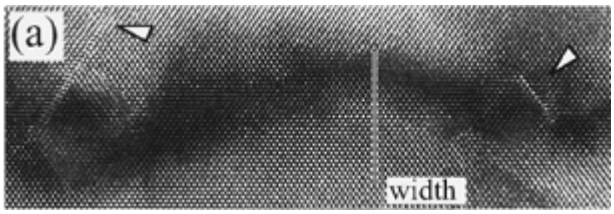


Figure III-34 : Image MET Haute Résolution d'un échantillon avec un angle de torsion de 0.84°. L'interface semble « rugueuse » et les dislocations sont dissociées. Les fautes d'empilements sont indiquées par des flèches et ont une longueur de 4.5 nm [III-32].

D'autres travaux ([III-30]-[III-32]) ont montré que la longueur de dissociation des fautes d'empilement diminue avec l'angle de torsion imposé au moment du collage moléculaire. En outre, ils ont également remarqué l'existence d'une certaine « rugosité » du joint se traduisant par une différence d'altitude des fautes d'empilement dépendant aussi de l'angle de torsion. Ces différentes observations sont résumées dans le Tableau III-3 et la Figure III-34.

Ψ (°)	Θ (°)	$\Lambda_{réseau\ vis}$ (nm)	$\Lambda_{réseau\ mixte}$ (nm)	Longueur de dissociation (nm)	Largeur du joint de grain (nm)
0.84	0.23	26.0	67.8	4.5	5.0 ±1.0
1.28	0.46	17.2	33.8	3.4	1.5 ±0.5
2.75	0.85	7.3	18.2	2.0	1.3 ±0.4
5.04	0.70	4.3	50.9		1.0 ±0.3
6.37	0.31	3.5	50.9		0.5 ±0.3
9.55	0.23	2.3	65.8		0.5 ±0.3

Tableau III-3 : Tableau récapitulatif des échantillons tiré de la réf. [III-32]. Ψ et θ sont respectivement les angles de rotation (twist) et de flexion (tilt). $\Lambda_{réseau\ vis}$ et $\Lambda_{réseau\ mixte}$ sont respectivement les distances entre dislocations du réseau vis et du réseau mixte.

La gravure chimique préférentielle est donc tout d'abord sensible à l'extrémité « haute » de la faute d'empilement qui a une longueur de l'ordre de 3 nm. La rugosité du joint de grain, qui se présente par une différence d'altitude des fautes d'empilement, permettrait d'expliquer en partie cette structuration

locale, ainsi que le développement des bandes structurées lorsque le joint de grain est sensé être totalement gravé (conclusion déduite des mesures ellipsométriques).

Cependant, d'après ces résultats nous aurions donc dû obtenir une structuration de surface plus homogène pour un pas de 20 nm (Ψ = 1.1°) que pour un pas de 50 nm (Ψ = 0.44°) puisque cette rugosité diminue avec l'angle de torsion (voir Tableau III-3). Or ce n'est pas ce qui a été observé (voir les observations MEB précédentes). Dans l'étude précédente citée en référence (cf Tableau III-3), les surfaces de Si (001) collées n'ont pas le même angle de vicinalité (dit de « miscut ») engendrant un réseau de dislocations mixtes alternées et consécutives supplémentaires. Ce réseau, dont nous nous sommes affranchis (voir chapitre précédent concernant l'élaboration du joint de grain de torsion quasi-pure) aurait un impact sur le joint de grain de torsion pure ? Se traduisant par une instabilité du joint grain?

Pour mieux comprendre les différences de révélation du réseau de dislocations enterrées en fonction de sa périodicité, une étude structurale du joint de grain a été menée par une campagne de caractérisations MET en vue transverse.

III.4.2. Etude structurale d'un joint de grain de substrats TwSOI

Deux caractérisations MET en vue transverse ont été réalisées sur des échantillons TwSOI de périodicité 20 nm. La première après une gravure chimique isotrope SC1 et la seconde après une gravure chimique préférentielle Y7. Une caractérisation MET en coupe a également été effectuée sur un échantillon TwSOI de périodicité 50 nm aminci SC1 à environ + 30 nm afin de comparer les deux joints de grain.

- **Etude du joint de grain d'un échantillon TwSOI avec Λ = 20 nm**

Le premier échantillon analysé a été aminci par la gravure chimique isotrope SC1 à environ + 34 nm de l'interface de collage. La Figure III-35 présente les différentes observations MET en coupe:

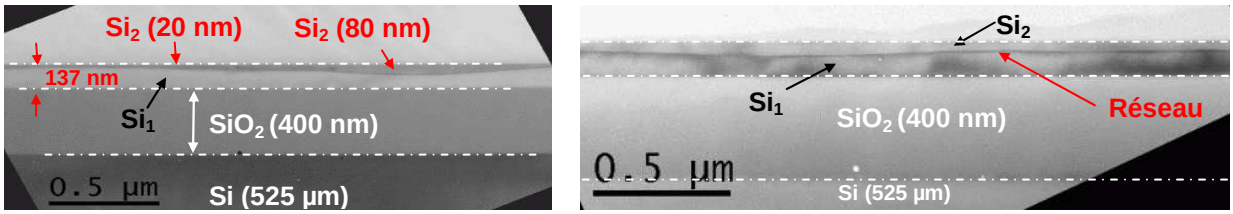


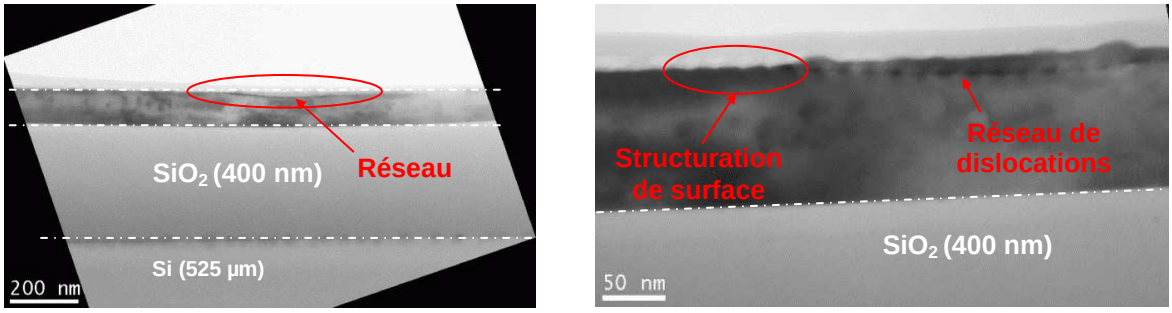
Figure III-35 : Images MET en vue transverse d'un échantillon TwSOI de périodicité 20 nm aminci par une gravure chimique SC1 amenant la surface à environ +34 nm de l'interface de collage. L'interface de collage entre les deux cristaux de silicium apparaît avec une certaine fluctuation verticale [V. Poydenot].

Les caractérisations MET en coupe indiquent que toutes les interfaces enterrées sont planes et parallèles (lignes blanches en pointillées) à la surface de l'échantillon. Seule l'interface de collage présente des fluctuations à grande échelle (du même ordre de grandeur que sur les observations AFM

et MEB) induisant de fortes irrégularités de l'épaisseur du film collé (Si_2). En se calibrant sur l'épaisseur de l'oxyde enterré, mesurée par ellipsométrie, de 400 nm, l'épaisseur du film (notée Si_2 sur la Figure III-35) peut fortement varier localement de, par exemple, 20 nm à 80 nm comme le montre la Figure III-35. Ces valeurs oscillent autour de la valeur mesurée par ellipsométrie de 34 nm qui est donc localement erronée. En revanche, l'épaisseur totale de film mince au dessus de l'oxyde enterré (Si_1 + Si_2) est constante et égale à 137 nm, qui est une valeur cohérente avec celle mesurée par ellipsométrie.

De la même manière, le joint de grain après l'attaque chimique préférentielle Y7 a été observé au MET (voir Figure III-36).

D'après les mesures ellipsométriques, la gravure chimique préférentielle Y7 est sensée s'être arrêtée à environ +5 nm au dessus du réseau de dislocations, or les différentes observations MET de la Figure III-36(a et b) révèlent la disparition locale du film aminci comme indiqué par le cercle rouge sur la Figure III-36(b). La Figure III-36(b) permet également d'observer la structuration de surface ainsi que le joint de grain qui n'est pas parallèle à la surface.



(a) *(b)*

Figure III-36 : Observations MET en vue transverse d'un échantillon TwSOI de périodicité 20 nm après attaque chimique préférentielle Y7. (a) Le cercle rouge indique une zone où le réseau de dislocations est encore sous la surface mais dont les extrémités sont déjà gravées. (b) Zone structurée (indiquée par un cercle rouge) avec disparition locale du réseau de dislocations. [V. Poydenot].

Ces différentes observations indiquent la forte hétérogénéité de l'épaisseur du film de silicium au dessus du réseau de dislocations. Cette hétérogénéité n'est pas due à l'attaque chimique sélective Y7 car elle est également observée avant cette dernière. D'autre part, l'épaisseur du film totale de silicium semble être constante et l'épaisseur mesurée au MET est cohérente avec celle mesurée à l'ellipsomètre spectroscopique. Les gravures chimiques isotropes SC1 et préférentielle Y7 ne sont donc pas responsables de cette hétérogénéité d'épaisseur. Seule une fluctuation du joint de grain peut expliquer ces observations et celle-ci ne peut avoir lieu qu'au moment de sa formation lors du recuit thermique (> 1100 °C).

Ces différentes observations permettent donc de comprendre les raisons pour lesquelles la structuration de surface pour une périodicité Λ = 20 nm apparaît par bandes et que celles-ci se développent même pour des niveaux de gravure où le réseau de dislocations est sensé avoir disparu. Qu'en est-il de la planéité d'un joint de grain d'un réseau de dislocations enterrées de périodicité Λ = 50 nm ?

- **Etude d'un joint de grain d'un échantillon TwSOI avec Λ = 50 nm**

Un échantillon TwSOI de périodicité Λ = 50 nm aminci par la gravure chimique isotrope SC1 à environ + 27 nm de l'interface de collage (mesure ellipsométrique) a été caractérisé au MET afin d'observer la planéité du joint de grain de la même manière que précédemment.

L'image MET en coupe de la Figure III-37(a) a été réalisée en juxtaposant plusieurs observations le long de la tranche afin d'avoir une grande zone d'observation. La surface libre et l'interface Si/SiO_2, indiquées par des lignes noires pointillées, sont parfaitement parallèles. Les épaisseurs mesurées au MET sont cohérentes avec celles mesurées à l'ellipsomètre et le joint de grain semble être assez plan avec certes de légères fluctuations (de l'ordre de 5 nm en moyenne) mais qui sont bien moins importantes (voir Figure III-37(b)) que dans le cas d'un réseau de périodicité 20 nm (voir Figure III-35).

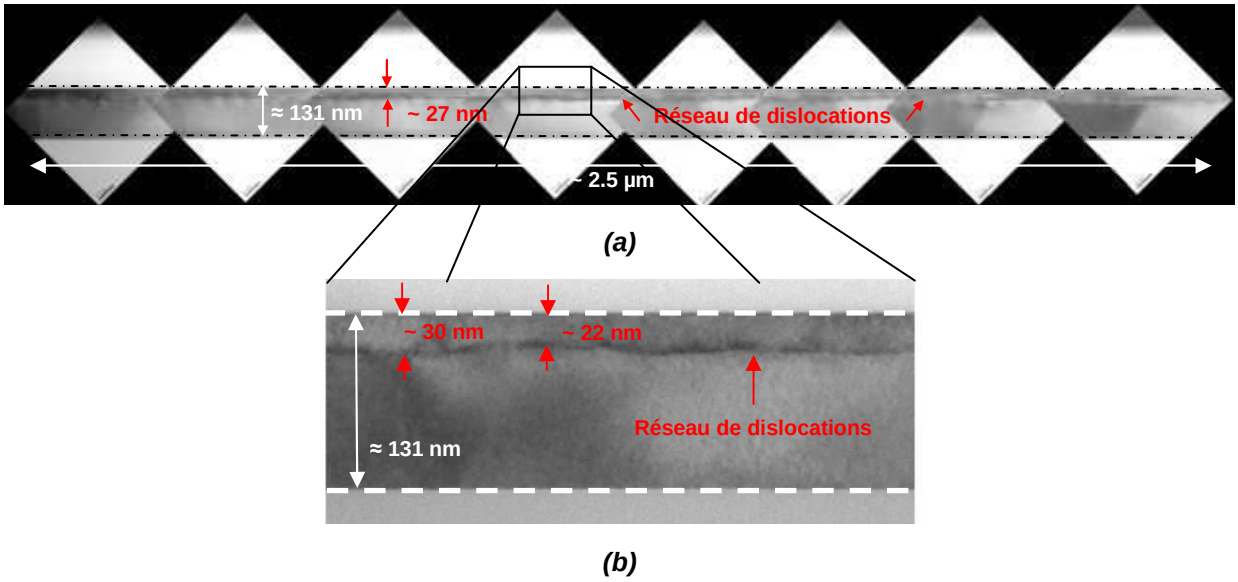
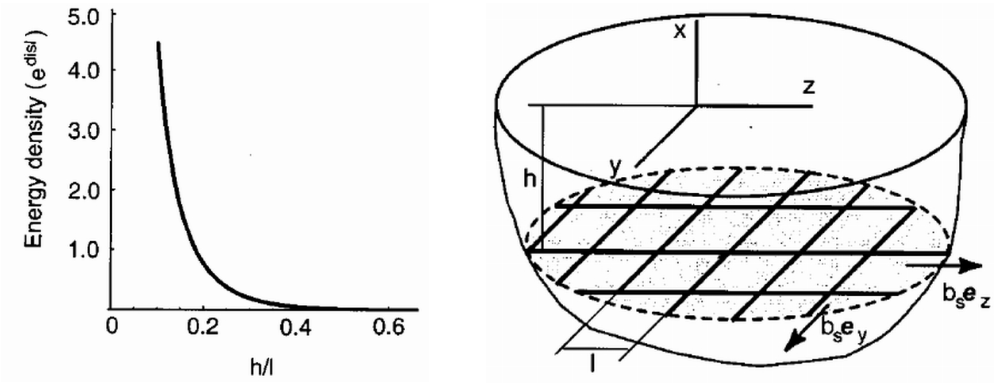


Figure III-37 : (a) Observations MET en coupe juxtaposées pour obtenir une grande zone d'observation. Le joint de grain d'un échantillon TwSOI (Λ = 50 nm) aminci par gravure chimique isotrope SC1 amenant la surface à environ + 27 nm est bien visible et semble plan malgré une légère fluctuation. (b) Agrandissement de l'image (a) indiquant la faible oscillation du joint de grain. [D. Lafond, K. Rousseau (Société SERMA)].

Ces différentes observations indiquent que le joint de grain de périodicité 20 nm est beaucoup moins plan que le réseau de périodicité 50 nm. Ces différences ne peuvent pas être dues aux gravures chimiques puisque, d'une part, elles s'effectuent à température ambiante (les dislocations sont donc immobiles étant donné que la température ductile/fragile est au voisinage de 550 °C [III-33]) et d'autre part, la surface libre et l'interface Si/SiO_2 sont planes indiquant une attaque homogène de la solution chimique. Seule l'activation thermique lors de la formation du joint de grain semble donc être responsable de cette fluctuation dépendante de la périodicité du réseau de dislocations.

Afin d'expliquer ce comportement, nous pouvons considérer la Figure III-38(a) qui présente l'évolution de la densité d'énergie élastique en surface induite par un réseau de dislocations vis en fonction de la distance normalisée h/l [III-34], où h est l'épaisseur du film de silicium au dessus du réseau de

dislocations et « l » la périodicité du réseau de dislocations (voir Figure III-38(b)). La décroissance exponentielle de la densité d'énergie élastique met en évidence l'écrantage du champ de contrainte lorsque la périodicité du réseau de dislocations diminue. En effet, pour avoir la même densité d'énergie donnée, la surface libre doit être plus proche du réseau de dislocations de périodicité 20 nm que pour un réseau de périodicité 50 nm. Autrement dit, le champ de contrainte d'un réseau de dislocations de périodicité 50 nm s'étend plus dans le volume que le champ de contrainte généré par un réseau de dislocations de périodicité 20 nm. Les interactions entre dislocations sont donc plus importantes dans un réseau de périodicité 20 nm que dans un réseau de périodicité 50 nm.



(a) *(b)*

Figure III-38 : (a) Evolution de la densité d'énergie élastique (en unité de Gψ² avec G le module de cisaillement et ψ l'angle de désorientation) en fonction de la distance normalisée h/l où h est l'épaisseur de film au dessus du réseau de dislocations et l la périodicité du réseau de dislocations comme illustré en (b) [III-34].

A partir de ces considérations, on peut supposer que la tension d'interface d'un réseau de dislocations de périodicité 20 nm soit plus faible que celle d'un réseau de périodicité 50 nm. Par conséquent, un réseau de dislocations de périodicité 20 nm est plus facilement sujet à une instabilité (comme la température) qu'un réseau de périodicité 50 nm.

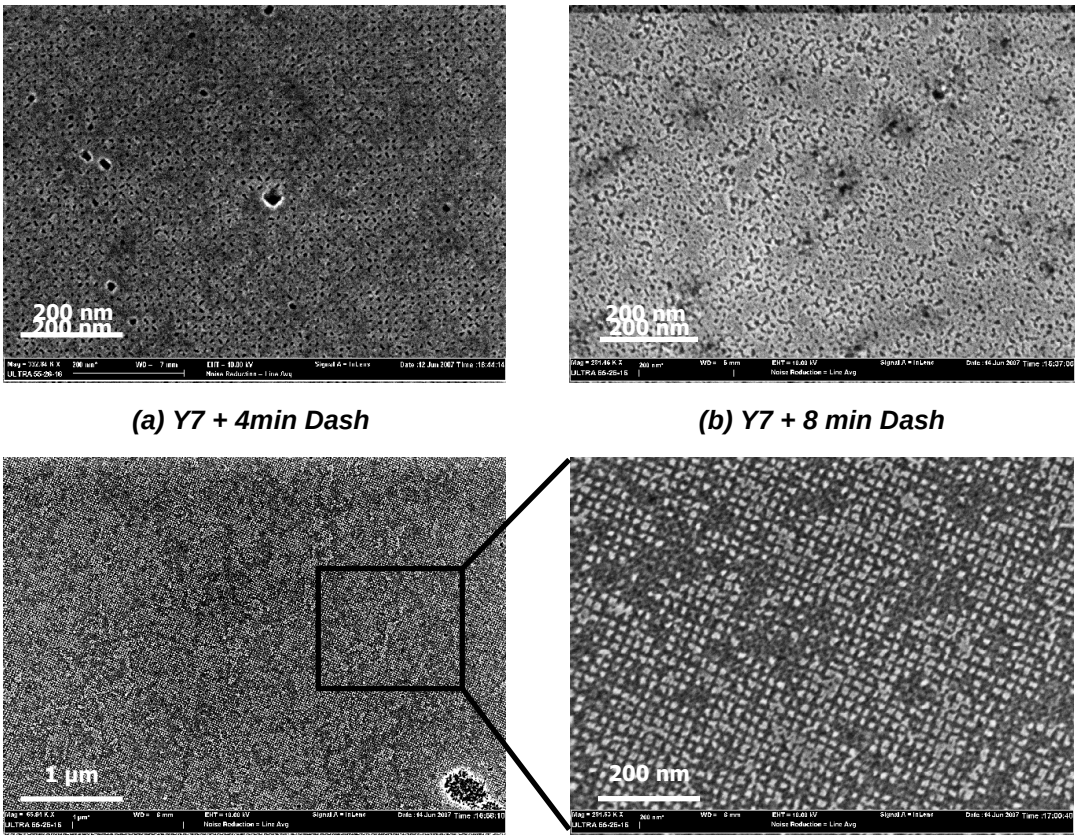
Lors de la fabrication du joint de grain, pour les deux périodicités étudiées (20 et 50 nm), nous avons collé un film de Si de 100 nm sur un substrat de silicium. La force image devrait donc avoir plus d'impact sur un réseau de périodicité 50 nm que sur un réseau de périodicité 20 nm du fait d'une plus grande étendue du champ de contrainte. La force image ne permet donc pas a priori d'expliquer la fluctuation du joint de grain dépendant de la périodicité du réseau de dislocations. Une expérience permettant de discriminer les effets (tension d'interface et extension du champ de contrainte) serait de coller un film beaucoup plus épais (environ > 200 nm) pour voir l'impact de la force image sur un tel joint de grain.

III.4.3. Révélation d'un réseau de dislocations issu d'un recuit thermique < 1100 °C

Puisque cette instabilité semble être activée thermiquement, d'autres substrats ont été élaborés avec des températures de recuit plus faibles (< 1100 °C), à savoir à 1100 °C et 900 °C. Afin de vérifier la planéité de ce type de joint de grain, deux échantillons issus de ces deux substrats Tw ont été structurés par une double gravure chimique préférentielle (Y7+ Dash). La Figure III-39

permet d'observer l'évolution de la structuration de surface par révélation d'un réseau de dislocations issues d'un recuit thermique à 900 °C.

Le fait marquant est l'observation d'une structuration de surface homogène pour une périodicité de 20 nm (Figure III-39(c_1)) malgré une surface assez endommagée due à l'attaque Dash qui comme on l'a vu précédemment rend le silicium « poreux ». La Figure III-39(c_2) montre des zones où la structuration de surface est absente. Cette absence peut être due à la gravure chimique Dash trop agressive ou peut être à des précipités d'oxydes devenus vraisemblablement plus nombreux à l'interface de collage lors d'un recuit < 1100 °C.



(a) Y7 + 4min Dash *(b) Y7 + 8 min Dash*

(c_1) Y7 + 12 min Dash *(c_2) Y7 + 12 min Dash*

Figure III-39 : Révélation homogène du réseau de dislocations enterrées (Λ = 20 nm) issu d'un recuit thermique à 900 °C. Observations MEB de la surface après (a) une double gravure chimique préférentielle (Y7 (+5 nm) + 4 min Dash), suivie de (b) 4 min et de (c_1-c_2) 8 min supplémentaires d'une attaque Dash.

Il est intéressant de noter sur la Figure III-39(a) que les tranchées apparaissent au milieu d'une arrête d'un carré avant de se développer le long de la ligne de dislocations. Cette observation peut être liée à la densité d'énergie élastique stockée qui, comme l'ont montré certains auteurs ([III-11], [III-34], [III-35]), se trouve à l'aplomb du milieu des lignes de dislocations (voir Figure III-40).

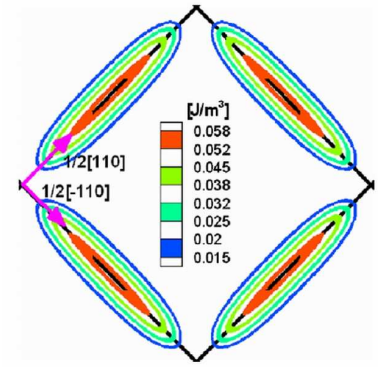
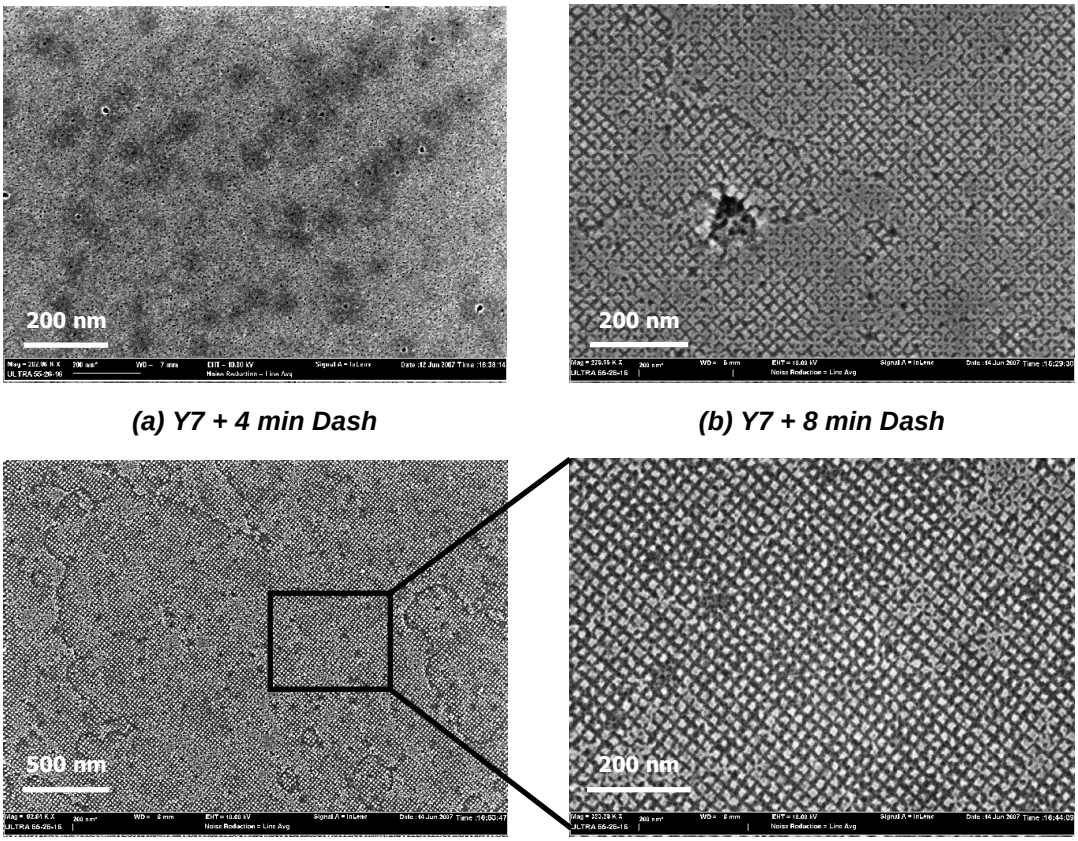


Figure III-40 : Energie élastique stockée sous la surface due à un réseau carré de dislocations vis pures [III-35].

Le même type de gravure chimique a été réalisé sur un échantillon Tw de périodicité 20 nm issu d'un recuit à 1100 °C (Figure III-41).



(a) Y7 + 4 min Dash ***(b) Y7 + 8 min Dash***

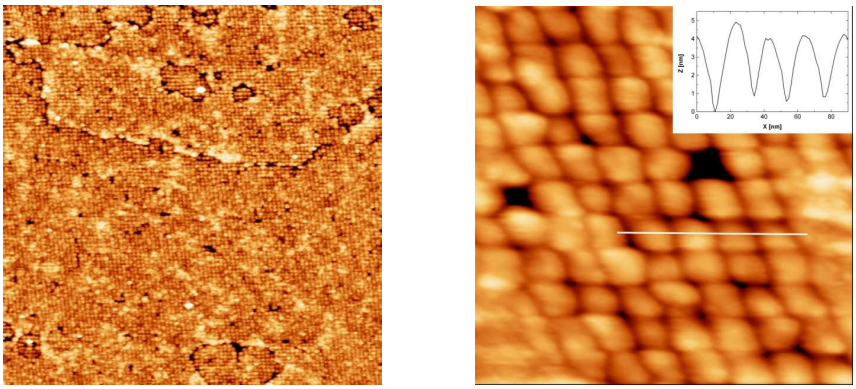
(c_1) Y7 + 12 min Dash ***(c_2) Y7 + 12 min Dash***

Figure III-41 : Révélation homogène du réseau de dislocations enterrées (Λ = 20 nm) issu d'un recuit thermique à 1100 °C. Observations MEB de la surface après (a) une double gravure chimique préférentielle (Y7 (+5 nm) + 4 min Dash), suivie de (b) 4 min et de (c_1-c_2) 8 min supplémentaires d'une attaque Dash.

De la même manière que précédemment, la structuration de surface est apparue de façon homogène. En plus de mettre en évidence l'homogénéité de la structuration de surface, la Figure III-41(c_1) montre également de nombreuses marches. L'origine de ces marches n'est essentiellement pas due à

l'angle de flexion résiduel mais vraisemblablement aux marches présentes initialement sur les deux surfaces avant collage. Une solution pour minimiser ces marches serait de coller les deux plaques après un recuit thermique sous hydrogène. Le recuit permettrait ainsi d'aligner les marches atomiques avant collage et l'atmosphère hydrogénée permettrait la saturation des liaisons par des atomes d'hydrogène.

Une mesure AFM (voir Figure III-42) permet d'extraire une profondeur de tranchée de l'ordre de 4 à 5 nm équivalente à celles mesurées lors des révélations des réseaux de dislocations issues de recuit thermique > 1100 °C.



(a) 2 x 2 µm² ***(b) 200 x 200 nm²***

Figure III-42 : Observations AFM d'une surface nanostructurée (Λ = 20 nm) obtenue par révélation d'un réseau de dislocations issu d'un recuit thermique à 1100 °C suite à une double gravure chimique préférentielle (Y7+Dash).

Ainsi, les révélations des réseaux de dislocations issues des recuits plus basses températures (≤ 1100 °C) étant devenues homogènes, le joint de grain est vraisemblablement devenu plan. Des caractérisations au MET en vue transverse sont donc nécessaires pour confirmer ce point.

Ce résultat étant arrivé tardivement au cours de ce travail, aucunes croissances de nanostructures n'ont pu être réalisées. Néanmoins comme nous allons le voir dans les chapitres suivants, les structurations de surfaces réalisées précédemment (structurations de surface non homogènes) ont tout de même permis l'organisation latérale spontanée de nanostructures (Ge et métaux).

Après avoir étudié la révélation du réseau de dislocations par gravures chimiques préférentielles, nous allons maintenant étudier les structurations de surfaces par la diffraction des rayons X en incidence rasante et étudier l'impact d'une oxydation thermique sur la structuration de surface.

III.5. Etude de la nano-structuration de surface par la diffraction des rayons X en incidence rasante

Ces surfaces nanostructurées ont été étudiées par la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD pour « Grazing Incidence X-Ray Diffraction » pour GIXRD) menées sur les lignes BM32 et ID01 à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities) à Grenoble.

La diffraction des rayons X est à la fois sensible aux contraintes et à la morphologie de surface (voir Annexe B pour plus de détails sur cette technique). Nous montrons qu'avec cette technique, le retrait du film collé sur toute la surface de l'échantillon (disparition du réseau de dislocations enterrées) peut être vérifié. En absence du réseau enterré, le signal de diffraction contient donc uniquement des informations sur le facteur de forme des objets diffractants (morphologie périodique de surface). Ainsi en simulant le signal de diffraction, il est possible d'extraire les principales caractéristiques de la nanostructuration de surface obtenue à partir des différentes gravures chimiques préférentielles : la périodicité, les profondeurs de tranchées, et la largeur des mésas. Ces mesures de diffractions de rayons X permettent ainsi d'ajouter une valeur statistique aux mesures ponctuelles de microscopie à force atomique (AFM) ou à effet tunnel (STM) ou bien encore de microscopie électronique à transmission (MET).

III.5.1. Notations

La Figure III-43(a) présente la configuration de la mesure sur une surface nanostructurée et Figure III-43(b) présente le réseau réciproque autour de la réflexion (220) dans le référentiel moyen, à savoir situé à l'interface de collage, et donc à Ψ/2 du réseau de la couche supérieure et à Ψ/2 du réseau de la couche inférieure avec Ψ l'angle de torsion imposé lors du collage par adhésion moléculaire.

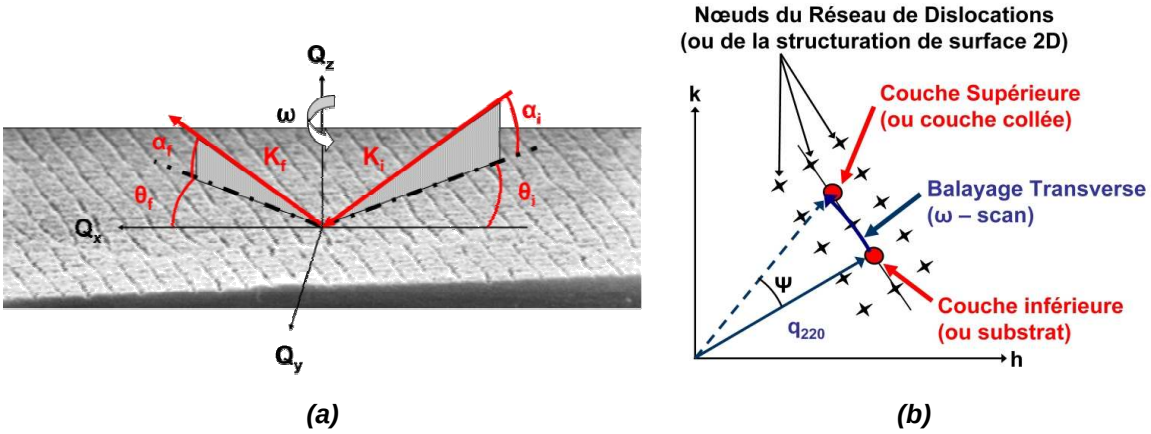


Figure III-43 : (a) Schéma des angles et vecteurs utilisés en diffraction des rayons X en incidence rasante. (b) Espace réciproque autour de la raie (220) dans le référentiel moyen. Les croix noires représentent les nœuds du réseau réciproque du réseau de dislocations enterrées (ou de la structuration de surface 2D). Les deux ronds rouges symbolisent les pics de Bragg de la couche collée (couche supérieure) et du substrat (couche inférieure). L'arc de cercle est le trajet du transfert de moment lors d'un balayage angulaire suivant ω (appelé ω-scan).

Les vecteurs d'ondes en incidence et en émergence sont notés respectivement $\vec{K}_i$ et $\vec{K}_f$ et de norme égale à K=2π/λ avec λ la longueur d'onde du rayonnement synchrotron. L'intensité diffractée est mesurée en un point de l'espace réciproque repéré par l'extrémité du vecteur de transfert de moment **Q** ($\vec{Q} = \vec{K}_f - \vec{K}_i$) dont les composantes peuvent s'exprimer en fonction des angles d'incidences et d'émergences :

$$\begin{cases} Q_x = K(\cos\alpha_f \cos\theta_f - \cos\alpha_i \cos\theta_i) \\ Q_y = K(\cos\alpha_f \sin\theta_f + \cos\alpha_i \sin\theta_i) \\ Q_z = K(\sin\alpha_f + \sin\alpha_i) \end{cases} \qquad \text{(Éq. III-1)}$$

Lors de la rotation (ω) de l'échantillon autour de sa normale pour une position du détecteur fixe, autrement dit à angles d'incidence et d'émergence fixes, le transfert de moment Q effectue un mouvement transverse dans l'espace réciproque (voir Figure III-43(b)) et permet de sonder les pics de diffraction de la couche supérieure et inférieure vis-à-vis du joint de grain. Un tel balayage est appelé ω-scan et permet de déterminer rapidement la présence du réseau de dislocations enterrées et, si tel est le cas, de vérifier l'angle associé définissant la périodicité de ce réseau.

III.5.2. Mise en évidence de la gravure du réseau de dislocations enterrées

Dans ce paragraphe, nous présentons des mesures de diffractions des rayons X en incidence rasante qui permettent de confirmer les mesures elllipsométriques. Pour ce faire, nous présentons des mesures réalisées sur des échantillons de périodicité 50 nm qui, du fait de leur faible fluctuation verticale du joint de grain comparativement aux échantillons de périodicité 20 nm, permettent d'être relativement confiant sur les mesures ellipsométriques.

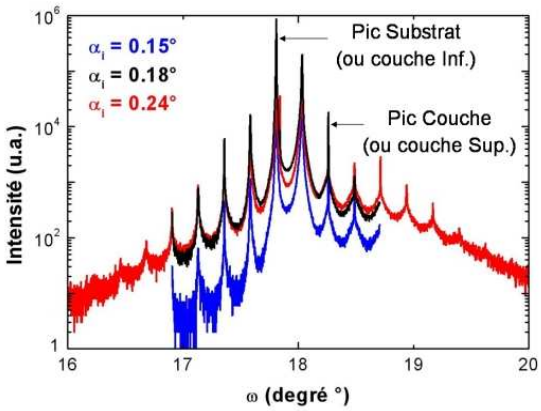


Figure III-44 : Balayages angulaire (ω-scan) autour de la raie (220), pour trois incidences différentes permettant la détermination des pics de Bragg (couche supérieure ou inférieure par rapport au plan du réseau de dislocations).

Energie : 10 keV.

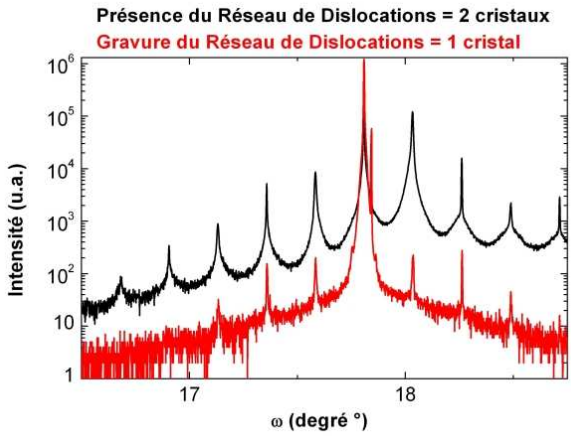


Figure III-45 : Balayages angulaires ω-scan autour de la raie (220) sur un même échantillon avec deux niveaux de gravure différents : pour la courbe noire, la gravure s'est arrêtée avant d'atteindre le réseau de dislocations (environ +5 nm) et pour la courbe rouge, la gravure s'est arrêtée au-delà du réseau de dislocations (environ -5 nm). $\alpha_i = \alpha_f = 0{,}24°$ et E = 10 keV.

La Figure III-44 présente des résultats de diffraction de rayons X en incidence rasante lors d'un balayage angulaire ω-scan autour de la raie (220) et pour différents angles d'incidences sur un échantillon TwSOI nanostructuré de périodicité Λ = 50 nm dont le niveau de la surface est mesuré par ellipsométrie à environ 5 nm au dessus du réseau de dislocations. Les clichés de diffraction présentent de nombreux pics dont l'évolution de l'intensité diffractée avec l'angle d'incidence permet l'indexation

des pics. Nous pouvons constater la présence des pics de Bragg correspondants à la couche supérieure et inférieure (resp. couche collée et substrat pour un substrat Tw) indiquant la présence du joint de grain et donc du réseau enterré. Les autres pics, de part et d'autre ([III-11], [III-36]-[III-38]) des pics de Bragg, sont des pics de sur-structures qui sont à la fois dus au champ de contrainte périodique généré par le réseau de dislocations enterrées et à la structuration de surface de périodicité égale à celle du réseau sous-jacent.

Pour déterminer la nature des pics de Bragg, en pratique une mesure est effectuée avec un angle d'incidence très rasant, au dessous de l'angle critique, afin d'augmenter considérablement la sensibilité du signal provenant de la surface (mesure non montrée dans ce manuscrit). Dans ce cas, le pic de Bragg de la couche supérieure apparaît beaucoup plus intense que celui de la couche inférieure. Cette technique a donc été utilisée pour indexer les pics de Bragg de la Figure III-44. L'espacement angulaire entre ces deux pics de Bragg permet de mesurer directement l'angle de torsion imposé au moment du collage par adhésion moléculaire et donc d'en déduire la périodicité via la formule de Frank, soit $\Lambda \approx 48.57$ nm. Cette mesure permet de contrôler ainsi la précision de l'alignement.

L'indexation des pics de Bragg peut être confirmée en supprimant le cristal au dessus du joint de grain par gravure chimique préférentielle comme observé sur la Figure III-44.

En effet, en poursuivant la gravure chimique préférentielle au-delà du plan du réseau de dislocations enterrées (environ -5 nm au dessous du plan du réseau de dislocations enterrées), nous avons mesuré le cliché de diffraction présenté en rouge sur la Figure III-44. Nous pouvons observer la gravure du pic de Bragg associé à la couche supérieure laissant la place à un pic satellite dû à la structuration périodique de surface. Ce cliché permet donc de confirmer la nature des pics de Bragg ainsi que la disparition de la couche supérieure et par suite du réseau de dislocations enterrées confirmant également la mesure ellipsométrique.

Dans ce cas, le champ de contrainte périodique induit par le réseau de dislocations enterrées ne contribue plus au signal de diffraction, et seule la morphologie périodique de surface est responsable des pics satellites de part et d'autre du pic de Bragg de la couche inférieure (ou substrat pour les substrats Tw). La périodicité de la structuration périodique peut donc être extraite en mesurant la distance angulaire entre chaque pic satellite.

Par conséquent, le signal de diffraction provenant d'une telle surface contient des informations moyennées sur la structuration de surface : périodicité, largeur de mésa et profondeur de tranchée. L'extraction de ces paramètres peut être réalisée en modélisant ce signal.

Le paragraphe suivant présente le modèle utilisé pour exprimer l'intensité diffractée permettant l'extraction des caractéristiques moyennes de la surface nanostructurée.

III.5.3. Modélisation de l'intensité diffractée d'une surface nanostructurée périodique 2D en absence du réseau de dislocations

Considérons une onde plane et négligeons tout effet géométrique, d'absorption ou de diffusion multiple. Soit $\vec{Q}$ le vecteur transfert de moment et l'amplitude diffractée par un ensemble d'atomes identiques de facteur de diffusion f peut s'écrire :

$$A(\vec{Q}) = f \sum_{\vec{r_i}} e^{i\vec{Q}.\vec{r_i}} \qquad \text{(Éq. III-2)}$$

les $\vec{r_i}$ décrivant l'ensemble des positions atomiques. L'intensité diffractée s'écrit simplement:

$$I(h,k,l) = \left|A(h,k,l)\right|^2 \qquad \text{(Éq. III-3)}$$

Cette expression peut être réécrite comme le produit d'un facteur de forme F par un facteur de structure S. Ce dernier prend en compte la périodicité de la structuration diffractante. Nous avons finalement :

$$\begin{cases} A(\vec{Q}) = F(\vec{Q}).S(\vec{Q}) \\ I(\vec{Q}) = \left|A(\vec{Q})\right|^2 \end{cases} \qquad \text{(Éq. III-4)}$$

L'objectif est donc d'exprimer les facteurs de structures et de formes des surfaces nanostructurées TwSOI sans réseau de dislocations enterrées, donc sans champ de contrainte périodique pouvant contribuer à l'expression du facteur de forme.

III.5.3.a) Expression du facteur de structure : S(q)

Afin de simuler le signal GIXRD provenant de la structuration de surface de périodicité Λ, le facteur de structure peut être exprimé par la fonction suivante :

$$S(\vec{Q}) = S(\Delta Q_x) = \left[\frac{\sin(m\Delta Q_x \Lambda/2)}{\sin(\Delta Q_x \Lambda/2)}\right]^2 \qquad \text{(Éq. III-5)}$$

Avec m une constante qui définit la largeur du pic illustrant l'homogénéité de la structuration de surface. Cette fonction est donc périodique en $2\pi/\Lambda$ (Λ étant la périodicité de la structuration de surface) comme illustrée sur la Figure III-46 :

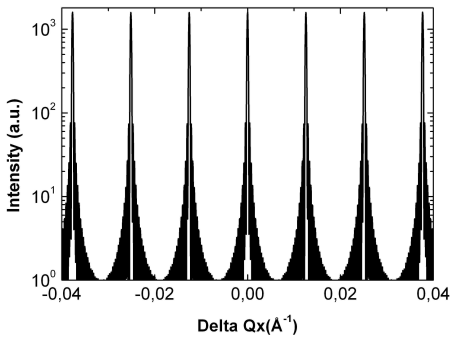


Figure III-46 : Simulation du facteur de structure avec m = 40 et Λ = 50 nm. L'intensité est tracée en fonction de la variation du transfert de moment projeté dans la direction x (avec $\Delta Q_x = 2\pi/\Lambda$).

Le facteur de structure peut donc être directement exprimé par la seule connaissance de la périodicité de la structuration de surface qui est elle-même déduite du cliché de diffraction expérimental.

III.5.3.b) Expression du facteur de forme : F(q)

L'intensité diffractée provient d'une surface structurée périodique constituée de nanoplots de silicium séparés par des nano-tranchées plus ou moins profondes. Pour exprimer le facteur de forme de cette morphologie de surface, nous avons utilisé le modèle développé par Baumbach et al ([III-39]-[III-41]) en associant le profil de la structuration de surface à une forme trapézoïdale comme illustrée sur la Figure III-47 avec Λ la périodicité de la structuration de surface, b la largeur de mésa, h la profondeur de tranchée et P_l (resp. P_r) la pente de la tranchée à gauche (resp. à droite) du mésa.

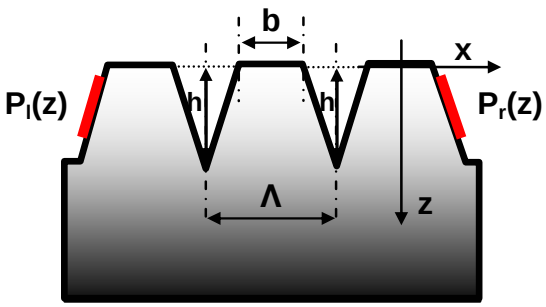


Figure III-47 : Représentation schématique de la structuration de surface utilisée pour la modélisation du signal GIXRD : trapèze symétrique (P_l=P_r=P). Λ étant la périodicité de la structuration de surface, b la largeur du mésa et h la profondeur de tranchée.

L'amplitude diffractée d'une surface nanostructurée périodique dépend uniquement de la transformée de Fourier de la fonction de forme $\Omega_H(z)$ de l'objet diffractant périodique, soit:

$$F_H(Q_Z) \approx \int \Omega_H(z) e^{-iq_z z} dz \qquad \text{(Éq. III-6)}$$

où la fonction de forme $\Omega_H(z)$ peut s'écrire [III-39] :

$$\Omega_H(z) = \frac{1}{\Lambda} \int_{a_l(z)}^{a_r(z)} e^{-iHx} dx$$

$$Avec: \qquad \text{(Éq. III-7)}$$

$$\begin{cases} a_l(z) = -\int_0^z p_l(z')dz' - \frac{b}{2} \\ a_r(z) = \frac{b}{2} + \int_0^z p_r(z')dz' \\ H = \frac{2\pi}{\Lambda} \end{cases}$$

Les limites d'intégration $a_l(z)$ et $a_r(z)$ sont données par les limites sur le mesa (à la cote z = 0) $a_{r,l}(z=0) = \pm b/2$ et par les fonctions pentes $p_{l,r}(z) = \pm dx/dz$ (voir Figure III-47).

Pour simplifier les calculs, et compte tenu des différents profils mesurés par STM (et/ou AFM) des structurations de surface, nous avons imposé une forme trapézoïdale symétrique qui implique une pente constante $p_{l,r}(z)=p=2h/(\Lambda-b)$ de part et d'autre du mésa. En introduisant les vecteurs de diffusion, il vient:

$$\begin{cases} q_+ = Q_z + Hp \\ q_- = Q_z - Hp \end{cases} \qquad \text{(Éq. III-8)}$$

L'expression du facteur de forme se réécrit comme suit :

$$F_H(Q_z) \approx \frac{1}{H\Lambda} e^{-iHb/2}[F_H^+(Q_z) - F_H^-(Q_z)]$$

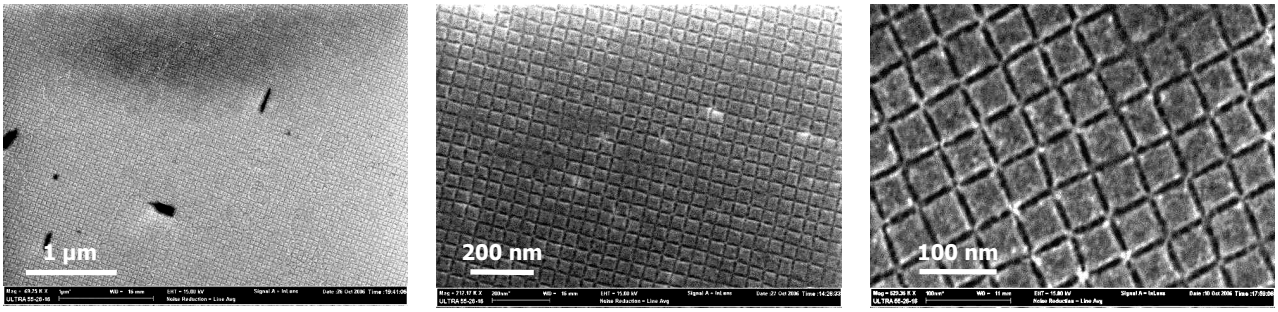
$$Avec: \qquad \text{(Éq. III-9)}$$

$$F_H^{+/-}(Q_z) = i\left[e^{-iHb/2} \frac{(e^{-iq_{+/-}h} - 1)}{-iq_{+/-}} \right]$$

Dans le paragraphe suivant, nous présentons les résultats du modèle développé sous le logiciel de simulation Mathématica confrontés à un cliché expérimental d'une surface nanostructurée TwSOI.

III.5.3.c) Résultats de simulations du signal de diffraction appliquée à des substrats nanostructurées de périodicité Λ = 50 nm sans réseau de dislocations enterrées

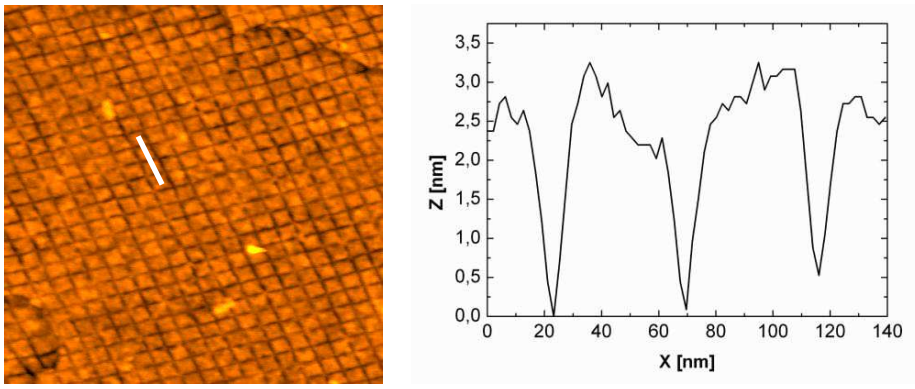
Avant de mesurer l'échantillon par la diffraction des rayons X, ce dernier a été observé au MEB pour vérifier l'homogénéité de la structuration de surface et à l'AFM pour mesurer les profondeurs de tranchées afin de pouvoir comparer ces mesures avec les paramètres déduits de la simulation du signal de diffraction des rayons X.



(a) *(b)* *(c)*

Figure III-48 : Observations MEB de la surface nanostructurée (Λ = 50 nm) issue d'une double gravure chimique Y7+MD2 pour différentes tailles d'observations.

La Figure III-48 présente des observations MEB de la surface nanostructurée en différents endroits de la surface après une double gravure chimique préférentielle. La première gravure chimique préférentielle (Y7) s'étant arrêtée à +5 nm au dessus du réseau de dislocations et la seconde (MD2 (70%)) à environ -5 nm au dessous du réseau de dislocations. Ce dernier est donc sensé avoir complètement été gravé. Sur les différentes observations, et notamment à grand champ sur la Figure III-48(a), nous pouvons constater la grande homogénéité de la structuration de surface. Une mesure AFM a ensuite été effectuée pour déterminer la profondeur de tranchée (voir Figure III-49).



(a) 1x1 µm² *(b)*

Figure III-49 : (a) Observation AFM de la surface nanostructurée (Λ = 50 nm) obtenue après une double gravure chimique préférentielle (Y7+MD2). (b) Profil AFM de la structuration de surface au niveau du trait blanc (a) donnant une profondeur de tranchée h ≈ 3 nm.

Les observations MEB et AFM permettent d'affirmer que l'échantillon étudié a une structuration de surface homogène (sur une surface de l'échantillon d'environ 1x1 cm²) avec une profondeur de tranchée de l'ordre de 3 nm.

Par la suite, cet échantillon a été analysé par diffraction des rayons X en incidence rasante lors d'un balayage angulaire ω-scan autour de la raie (220) (Figure III-50).

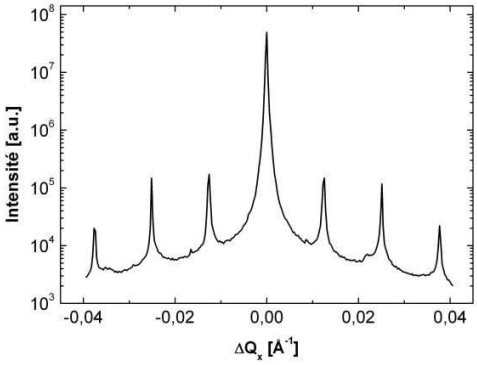


Figure III-50 : Cliché de diffraction de rayons X obtenu à partir d'un balayage angulaire ω-scan autour de la raie (220) tracé en fonction du transfert de moment projeté dans la direction x.

Energie=11.043 keV et angles d'incidence et d'émergence $\alpha_i = \alpha_f$ = 0.166°.

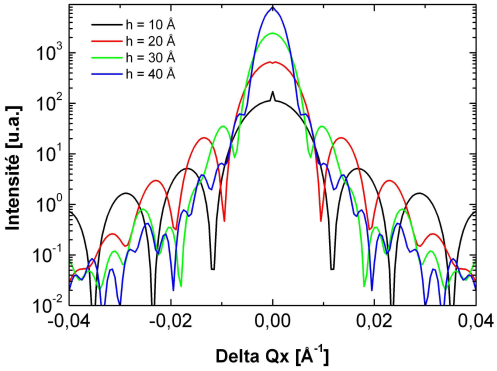
La présence d'un seul pic de Bragg sur la Figure III-50 confirme la gravure complète du réseau de dislocations par la double gravure chimique préférentielle, et la finesse des pics traduit une grande homogénéité de la structuration de surface comme observée précédemment au MEB. D'autre part, ce balayage angulaire a été tracé en fonction du transfert de moment Q projeté dans la direction x, soit :

$$\Delta Q_x = \Delta\omega Q = (\omega - \omega_0).\frac{4\pi \sin\theta_B}{\lambda} = \frac{2\pi}{\Lambda} \qquad \text{(Éq. III-10)}$$

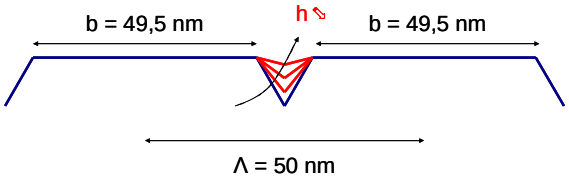
Avec θ_B l'angle de Bragg pour la diffraction des plans (220), ω_0 la valeur de l'azimut pour laquelle $\theta_i = \theta_B = \theta_{220}$. En mesurant précisément la distance entre deux pics satellites consécutifs, la périodicité de structuration de surface peut directement être déterminée, soit Λ = 50,08 nm. Cette valeur déduite des mesures de diffraction est cohérente avec l'angle mesuré après le collage moléculaire (x ± 0.01°) et montre de nouveau la grande précision avec laquelle l'étape d'alignement est réalisée.

Connaissant précisément la périodicité de la structuration de surface, le facteur de structure est directement déterminé par l' Eq. III-5.

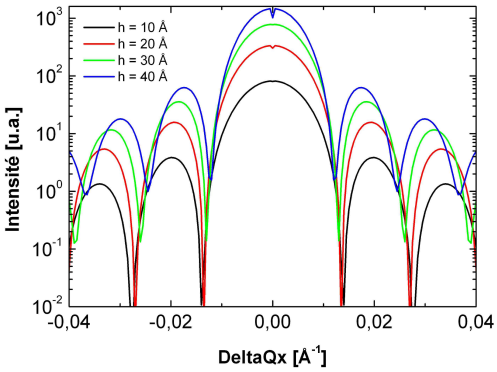
Par suite, nous avons étudié la sensibilité du facteur de forme en fonction des paramètres géométriques de la structuration de surface pour différentes valeurs de profondeurs de tranchées (h) et de largeurs de plot de silicium (b) pour une périodicité donnée Λ = 50 nm (voir Figure III-51).



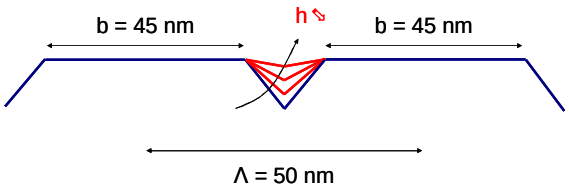
(a_1) b =49.5 nm



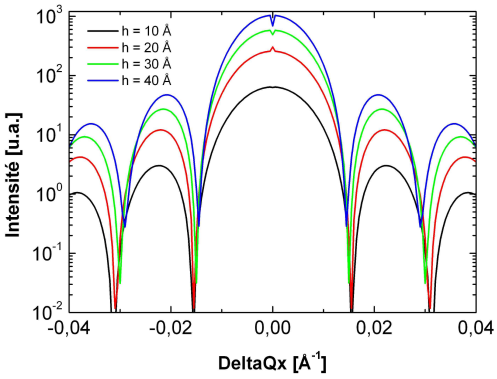
(a_2)



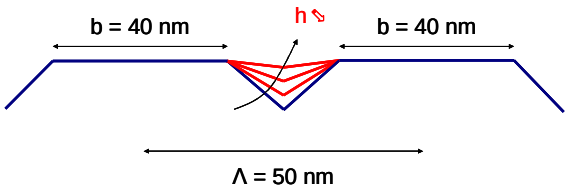
(b_1) b = 45 nm



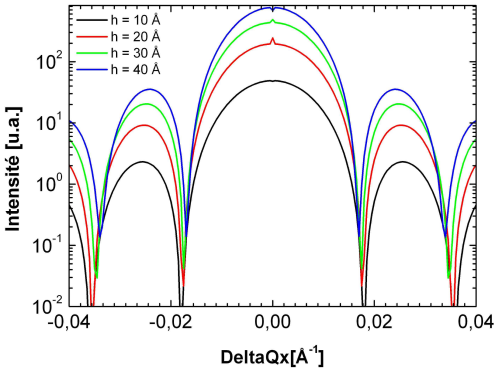
(b_2)

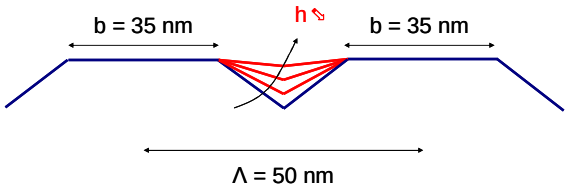


(c_1) b = 40 nm

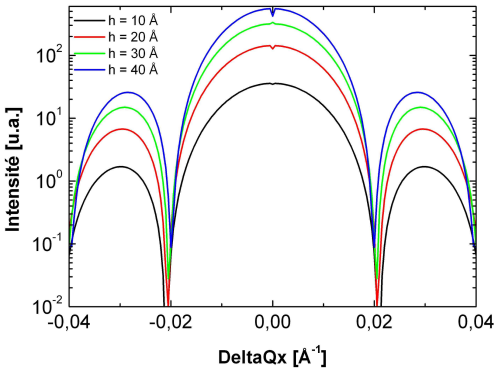


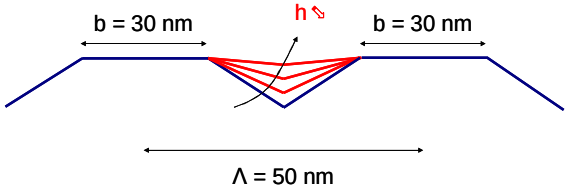
(c_2)





(d_1) b = 35 nm ***(d_2)***

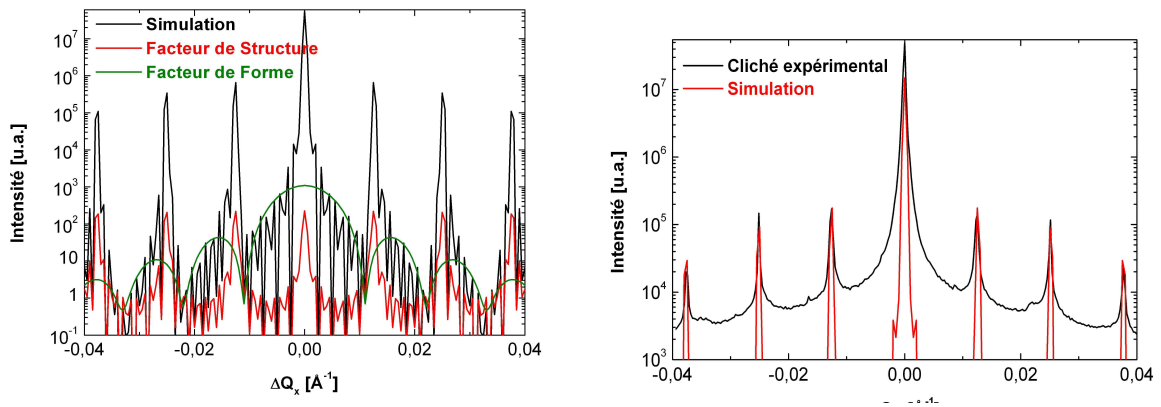




(e_1) b= 30 nm ***(e_2)***

Figure III-51 : (a_1 – e_1) Evolution du facteur de forme F en fonction de la profondeur de tranchée pour différentes valeurs de largeur de plot pour une périodicité donnée Λ = 50 nm. E = 11.043 keV. Angle d'incidence et d'émergence $\alpha_i = \alpha_f$ = 0.166°. (a_2 – e_2) Représentation schématique des différentes structurations de surface étudiées pour différentes profondeurs de tranchées et de largeurs de mésa.

La principale observation de l'évolution du facteur de forme pour différents rapports d'aspect (Figure III-51) est la forte sensibilité des minima du facteur de forme lorsque la largeur de mésa est proche de la périodicité de la structuration de surface (voir Figure III-51(a_1)) comparativement aux autres configurations. De plus, quelle que soit la périodicité, l'intensité du facteur de forme augmente avec la profondeur de tranchée.



(a) (b)

Figure III-52 : (a) Simulation du facteur de forme (en vert), du facteur de structure (en rouge). La courbe noire présente le produit FxS. (b) Le signal GIXRD expérimental (courbe noire) et le signal simulé avec b = 48 nm et h = 3 nm (courbe rouge).

En étudiant ces paramètres et en confrontant les résultats de simulations au cliché de diffraction expérimental, nous en avons déduit les différents paramètres de la structuration de surface. Plusieurs couples (b, h) permettent de simuler plus ou moins bien le signal expérimental. La fluctuation du paramètre b est de l'ordre de ± 5 nm et est de l'ordre de 0.5 nm pour le paramètre h. Les paramètres de la simulation permettant au mieux de rendre compte l'intensité diffractée[2] sont donc b = 48 ±5 nm et h = 3 ±0.5 nm (Figure III-52(b)). Le facteur de structure (en rouge) et de forme (en vert) simulés avec ces paramètres sont présentés sur la Figure III-52(a).

A la barre d'erreur près, les valeurs extraites du modèle sont donc cohérentes avec les valeurs de profondeurs de tranchées, h ≈ 3 nm, et de largeur de mésa, b ≈ 40 – 45 nm, mesurées à l'AFM (Figure III-49(b)).

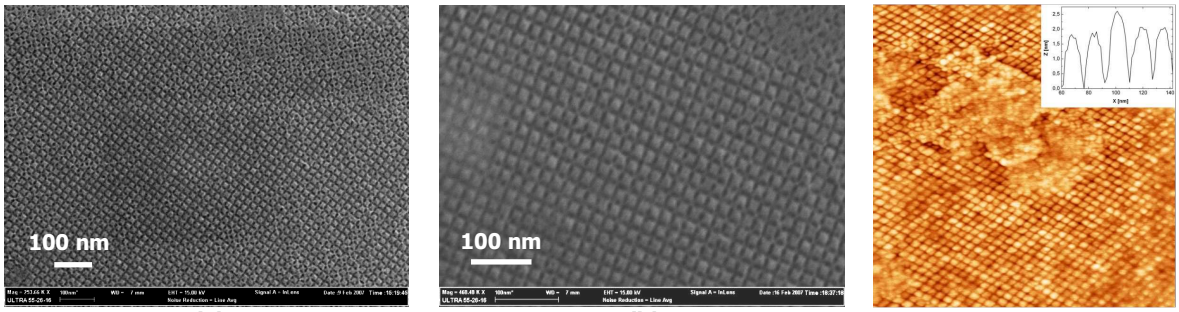
Après avoir étudié la structuration de surface à l'aide des rayons X en incidence rasante, dans le paragraphe suivant nous étudions l'impact d'une oxydation thermique sur les caractéristiques de la structuration de surface.

III.6. Impact de l'oxydation thermique sur une surface nanostructurée TwSOI

III.6.1. Estimation de la profondeur de tranchée après une oxydation thermique

Sur un échantillon TwSOI nanostructuré obtenu par une double gravure chimique préférentielle (Y7+MD2) de périodicité 20 nm et de profondeur de tranchée de l'ordre de 4 nm (voir caractérisations AFM précédentes), nous avons formé un oxyde de silicium thermique à 900 °C épais de 10 nm. La Figure III-53 présente la surface nanostructurée après une double gravure chimique préférentielle (Figure III-53(a)), et après une oxydation thermique (Figure III-53(b)).

[2] Le fond diffus du signal expérimental de diffraction est principalement du aux inhomogénéités statiques de surface telles que les fluctuations de période, défauts de collage, de gravure …) mais provient également de la diffusion par les phonons (TDS pour *Thermal Diffuse Scattering* en anglais). Ces différentes contributions n'ont pas été prises en compte lors de la simulation.



(a) (b) (c)

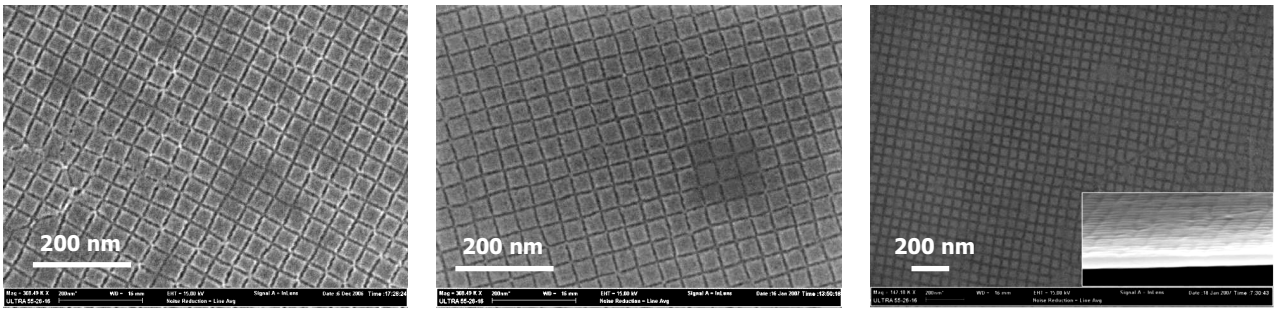
Figure III-53 : Observations MEB de la surface nanostructurée (Λ = 20 nm) avant (a) et après (b) l'oxydation thermique. (c) Observation AFM (700 x 700 nm²) de la surface nanostructurée oxydée. En insert est indiqué un profil de la structuration de surface.

Le profil indiqué en insert de la Figure III-53(c) révèle une profondeur de tranchée dans l'oxyde d'environ 2 nm contre une profondeur de tranchée de l'ordre de 4 nm dans le silicium (voir les différents profils mesurés précédemment) après une double gravure chimique préférentielle et avant oxydation thermique. Cette perte de profondeur est a priori prévisible car la formation de l'oxyde de silicium se traduit par un « gonflement » de la maille cristalline. Le ratio entre l'épaisseur d'oxyde de silicium formé et l'épaisseur de silicium oxydé est d'environ 0.46 [III-42]. C'est d'ailleurs grâce à ce ratio que nous pouvons prévoir l'épaisseur d'oxyde à former pour amincir un film de silicium par exemple. Néanmoins, après une désoxydation chimique, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, nous retrouvons bien la profondeur de tranchée initiale.

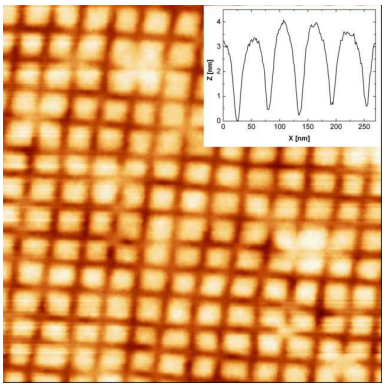
Malgré cette perte de profondeur de tranchée, la structuration de surface (oxydée) est toujours présente et nous verrons dans les chapitres suivants que ce type de structuration permet l'obtention d'un ordre à longue distance d'îlots de Ge et de nanoparticules de Nickel et d'Argent.

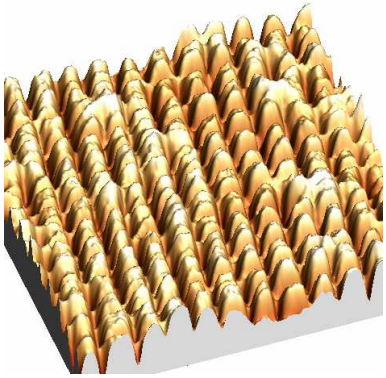
III.6.2. Evolution de la structuration de surface au cours d'un amincissement thermique

Sur un échantillon TwSOI nanostructuré obtenu après une double gravure chimique préférentielle (Y7+MD2) de périodicité 50 nm, nous avons suivi l'évolution de la structuration de surface en fonction de l'amincissement thermique afin de se rapprocher de l'oxyde enterré de la structure SOI. Partant d'un film de silicium d'épaisseur ~ 110 nm, nous avons tout d'abord effectué un oxyde thermique épais de ~ 65 nm amenant la surface, après une désoxydation chimique au HF, à environ 80 nm au dessus de l'oxyde enterré. La Figure III-54 présente différentes observations de la surface avant et après oxydation (et désoxydation).



(a) Après une double attaque chimique préférentielle *(b) Après une oxydation thermique à 900 °C* *(c) Après Désoxydation chimique $HF_{1\%}$*



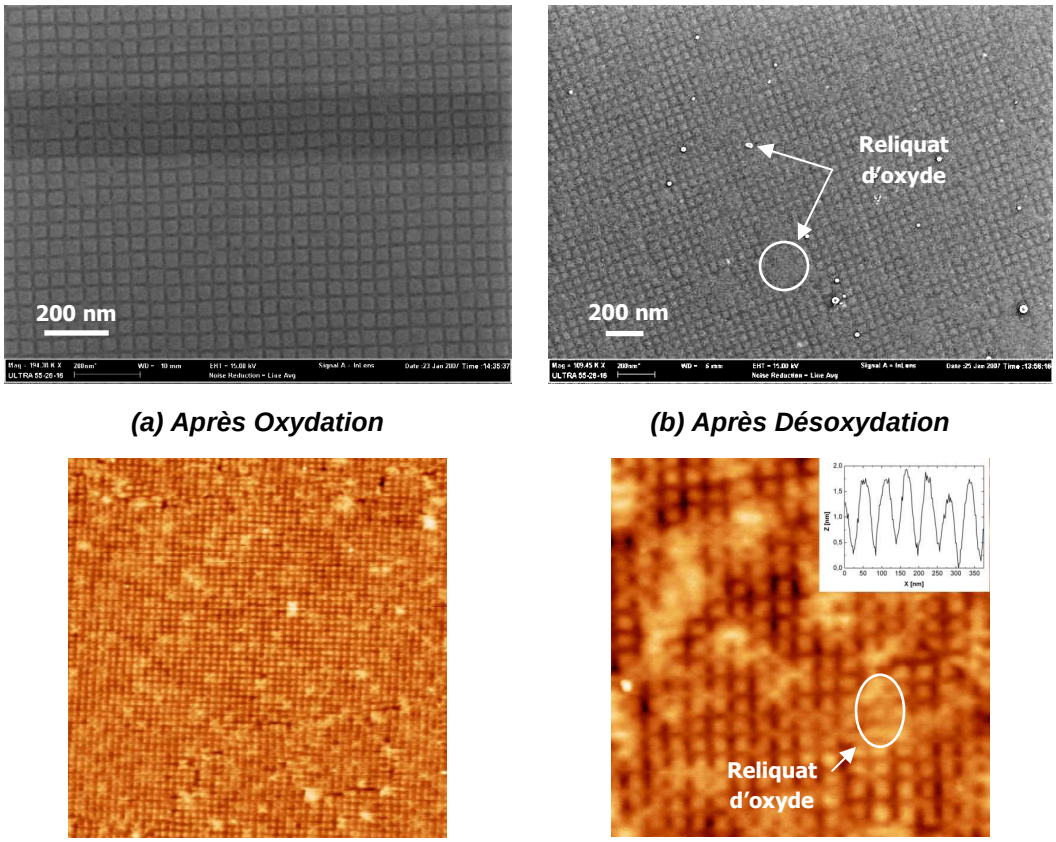


(d) Vue 2D après Désoxydation *(e) Vue 3D après Désoxydation*

Figure III-54 : Observations MEB de la surface nanostructurée (Λ = 50 nm) (a) après une double gravure chimique préférentielle et (b) après une oxydation thermique. (c) La même surface après la désoxydation par un traitement $HF_{1\%}$ (en insert est montrée une observation de la surface en vue légèrement transverse). Après la désoxydation HF, la surface est à 80 nm au dessus de l'oxyde enterré. Observations AFM 2D (700 x 700 nm²) (d) et 3D (e) de la surface après une désoxydation.

Les observations MEB permettent de contrôler la présence de la structuration de surface avant et après oxydation et désoxydation sur la totalité de la surface de l'échantillon. D'un point de vue qualitatif, d'après les images de la Figure III-54(a-b), nous pouvons constater la diminution de la profondeur de tranchée après oxydation comme déjà observée précédemment avec un échantillon de périodicité 20 nm. Après la gravure de l'oxyde thermique par l'acide fluorhydrique, nous pouvons toujours constater la structuration de surface dont les mésas semblent moins abruptes ce qui est confirmé par une caractérisation AFM (voir Figure III-54(d-e)). Le profil AFM a également permis d'extraire une profondeur de tranchée de l'ordre de 4 nm qui est comparable à une valeur de profondeur de tranchée avant oxydation, i.e. après une double gravure chimique préférentielle, ce qui révèle la conformité de l'oxydation thermique.

Nous avons poursuivi le procédé d'oxydation sacrificielle en formant de nouveau un oxyde thermique d'épaisseur ~ 55 nm amenant la surface à environ 55 nm de l'oxyde enterré après désoxydation au HF.



(a) Après Oxydation *(b) Après Désoxydation*

(c) Après Désoxydation : 3x3 µm² *(d) Après Désoxydation : 700 x 700 nm²*

Figure III-55 : Observations MEB avant (a) et après (b) désoxydation par $HF_{1\%}$. (c-d) Observations AFM après désoxydation. La surface est à environ 55 nm au dessus de l'oxyde enterré. Les cercles blancs indiquent des zones où la désoxydation ne s'est pas achevée complètement.

Les observations MEB de la Figure III-55 permettent de confirmer la présence de la structuration homogène de surface. Le profil AFM de la Figure III-55(d) permet d'extraire une profondeur de tranchée de l'ordre de 2 nm qui est deux fois plus faibles que la mesure précédente (voir Figure III-54(d)). D'autre part, après la désoxydation au $HF_{1\%}$, de nombreuses « tâches » sont présentes à la surface (voir Figure III-55(c-d)) comme également observées sur la Figure III-54(d) mais en plus faible densité.

Ces tâches semblent être des résidus d'oxyde lors de la désoxydation par le traitement $HF_{1\%}$. En effet, l'oxydation thermique étant connue pour être un procédé d'amincissement conforme (possibilité de conserver des marches atomiques par différentes oxydations sacrificielles successives ([III-36], [III-43]), il est surprenant d'observer une perte de profondeur de tranchée aussi importante. L'hypothèse repose donc sur le fait que la désoxydation chimique par le traitement HF ne s'est pas totalement achevée, même si au cours de ce traitement, la surface de l'échantillon est devenue hydrophobe (démouillage de la surface dans l'eau DI).

Le problème lors de ce traitement de désoxydation par gravure chimique HF est le risque de décoller la couche mince de silicium du SOI par l'infiltration du HF au sein des nombreux défauts HF présents sur les échantillons TwSOI. Par conséquent, l'étape de désoxydation est délicate et dans le cas précédent (Figure III-55) la gravure de l'oxyde par le $HF_{1\%}$ n'a pas été trop poussée pour éviter ce problème, d'où les reliquats d'oxydes observés sur les images MEB et AFM.

D'autre part, puisque cet amincissement thermique est réalisé sur un échantillon TwSOI structuré et que l'amplitude de la structuration reste constante au cours de l'amincissement, il est envisageable d'amincir le film de Si nanostructuré de telle manière que le fond des tranchées atteigne l'oxyde enterré (Figure III-56(c)). Par conséquent après la désoxydation, il ne restera plus en surface que les plots de silicium sur une couche d'oxyde qui constitueront des nanocristaux de silicium ordonnés [III-44] de hauteur équivalente à celle des tranchées (environ 3 – 4 nm) et de taille latérale de 50 nm. La Figure III-56 illustre schématiquement l'évolution de l'amincissement thermique du film mince de Si nanostructuré d'un échantillon TwSOI aboutissant à la formation de nanocristaux de Si.

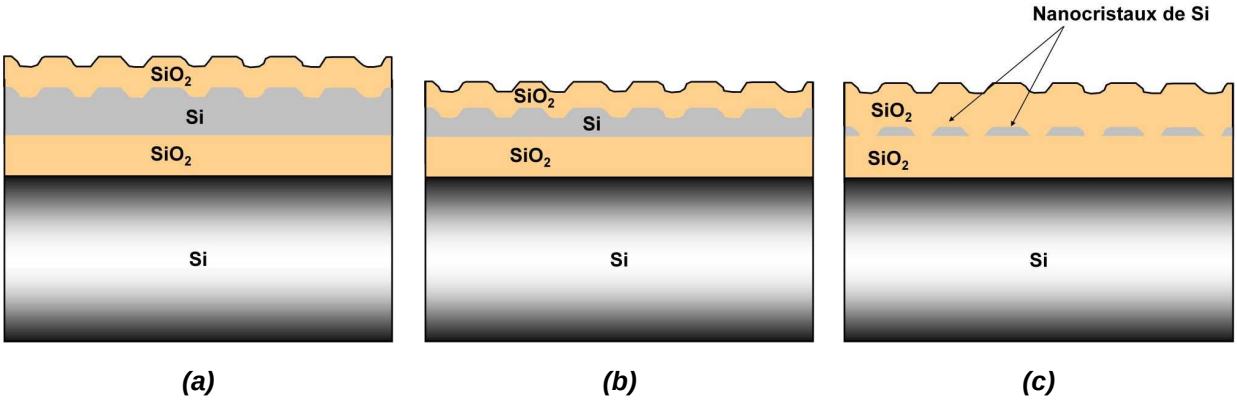


Figure III-56 : Représentation schématique de l'évolution de l'amincissement thermique (a-b) d'un film de Si nanostructuré issu d'un échantillon TwSOI pour l'obtention (c) de nanocristaux de Si sur oxyde de silicium.

Dans le but d'être dans la configuration de la Figure III-56(c), une troisième étape d'oxydation thermique a été réalisée amenant l'interface SiO_2/Si à environ 1 nm de l'oxyde enterré. Autrement dit, il ne reste quasiment plus de film de silicium au dessus de l'oxyde enterré de la structure SOI, si ce n'est peut être les mésas de silicium de la structuration de surface amincie.

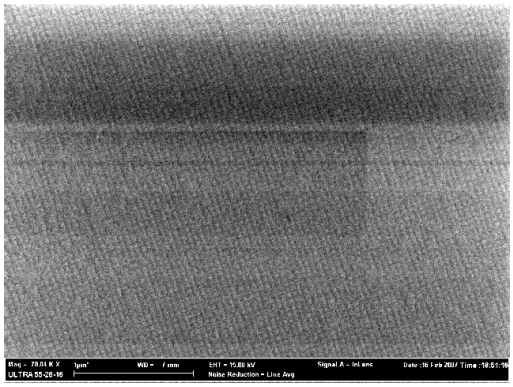


Figure III-57 : Observations MEB de la surface après une troisième oxydation thermique amenant la surface à environ 1 nm de l'oxyde enterré.

La Figure III-57 présente la surface de l'échantillon TwSOI après la troisième oxydation thermique indiquant la présence de la nanostructuration de surface. Pour vérifier la présence de nanocristaux de Si formés par les étapes d'oxydation – désoxydation, la surface présentée sur la Figure III-57 a été désoxydée. Suite à l'étape de désoxydation aucuns nanocristaux de Si n'ont été observés au MEB. Soit

l'oxydation a été trop poussée oxydant entièrement le film de Si résiduel; soit les nanocristaux de Si ont été décollés par « lift-off » lors de l'étape de désoxydation dans la solution de $HF_{1\%}$.

III.7. Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons étudié la structuration de surface par la révélation d'un réseau de dislocations enterrées à l'aide de gravure chimique préférentielle. Une première gravure chimique préférentielle nommée Y7, à base de CrO_3, HF et d'eau, a été développée et a permis d'obtenir des profondeurs de tranchées de l'ordre de 1,5 à 2 nm qui sont cependant insuffisantes pour autoriser l'auto-organisation d'îlots de Ge par exemple. Par conséquent, une seconde attaque chimique de nature différente a été appliquée afin d'augmenter le rapport d'aspect. Nous avons développé une gravure chimique préférentielle nommée MD2 (à base de CH_3COOH, HNO_3 et HF) fortement diluée en HF permettant de limiter l'apparition d'une structuration d'apparence « poreuse » sur substrat TwSOI. En combinant ces deux gravures chimiques préférentielles, des profondeurs de tranchées d'environ 4 nm sont mesurées.

Au cours de cette étude, nous avons également mis en évidence la fluctuation du joint de grain dépendante de la périodicité du réseau de dislocations. Il s'est avéré que la fluctuation d'un réseau de dislocations de périodicité 20 nm est plus importante qu'un réseau de périodicité 50 nm se traduisant par une structuration de surface par bandes pour le premier et une structuration de surface homogène pour le second. La diminution de la température de stabilisation du joint de grain (≤ 1100 °C) a permis l'obtention d'une structuration de surface sur la totalité de la surface de l'échantillon illustrant l'atténuation de la fluctuation du joint de grain du réseau de dislocations de périodicité 20 nm.

Par des mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante, le retrait du réseau de dislocations enterrées par gravures chimiques préférentielles a été vérifié confirmant les mesures ellipsométriques. La simulation de l'intensité diffractée d'une surface structurée sans réseau de dislocations a permis l'extraction des valeurs moyennes d'une structuration de surface de périodicité 50 nm, à savoir la largeur moyenne des mésas, la périodicité moyenne de la structuration de surface et la profondeur moyenne des tranchées.

Nous avons également montré qu'une oxydation thermique à 900 °C permettait un amincissement du film structuré sans perte d'amplitude de la structuration de surface. En revanche, une surface structurée oxydée présente une diminution des profondeurs de tranchées mais comme nous le verrons dans les chapitres suivants, ce type de surface permet tout de même l'obtention d'un ordre à longue distance de nanostructures.

Après avoir structuré les surfaces par révélation du réseau de dislocations enterrées, dans les chapitres suivants nous étudions la croissance de nanostructures (îlots de Ge et métalliques) sur les différentes surfaces structurées issues de recuit de stabilisation (> 1100 °C).

Bibliographie

[III-1] S. W. Bedell, D. K. Sadana, K. Fogel, H. Chen, A. Domenicucci, *Quick Turnaround Technique for Highlighting Defects in Thin Si/SiGe Bilayers*, Electrochem. And Solid-State Lett. 7, G105 (2004).

[III-2] K. R. Williams. *Silicon preferential (defect delineation) etch rate*, in R. Hull, editor, Properties of crystalline silicon, number 20 in Datareviews Series, p. 822. INSPEC (1999).

[III-3] E. Sirtl, A. Adler, Z. Mettalkd, *Chromsäure-Flusssäure als Spezifisches System zur Ätzgrubenentwicklung auf Silicium*, 52, 529 (1961).

[III-4] F. Secco d'Aragona, *Dislocations etch for (100) planes in silicon*, J. Electrochem. Soc., 119, 948 (1972).

[III-5] D. G. Schimmel, *A comparison of chemical etches for revealing <100> silicon crystal defects*, J. Electrochem. Soc., 123, 734 (1976).

[III-6] K. H. Yang, *An etch for delineation of defects in silicon*, J. Electrochem. Soc., 131, 1140 (1984)

[III-7] W. C. Dash, *Copper precipitation on dislocations in silicon*, J. App. Phys., 27, 1193 (1956).

[III-8] M. W. Jenkins, *A new preferential etch for defects in silicon crystals*, J. Electrochem. Soc., 124, 757 (1977).

[III-9] N. Gabouze, *A new preferential etch of silicon (111) with ammonia system*, Surf. Sci., 507-510, 429-433 (2002).

[III-10] R. A. Wind, M. J. Murtagh, F. Mei, Y. Wang, M. A. Hines, S. L. Sass, *Fabrication of nanoperiodic surfaces structures by controlled etching of dislocations in bicrystals*, Appl. Phys. Lett., 78, 2205 (2001).

[III-11] F. Leroy, *Auto-organisation de nano-structures par des réseaux de dislocations enterrées*, Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1, 29 octobre 2003.

[III-12] P. Perreau, *Réalisation, par adhérence moléculaire et gravure préférentielle, de substrats nanostructurés*, Thèse CNAM Grenoble (2004).

[III-13] A. Pascale, P. Gentile, J. Eymery, J. Mézière, A. Bavard, T. U. Schülli, F. Fournel, *Ge quantum dots growth on nanopatterned Si(001) surface: Morphology and stress relaxation study*, Surf. Sci., 600, 3187 (2006).

[III-14] H. Robbins, B. Schwartz, *Chemical Etching of Silicon: I. The System HF, HNO_3, and H_2O*, J. Electrochem. Soc., 106, 505 (1959).

[III-15] H. Robbins, B. Schwartz, *Chemical Etching of Silicon: II. The system HF, HNO_3, H_2O, and $HC_2H_3O_2$*, J. Electrochem. Soc., 107, 108 (1960).

[III-16] B. Schwartz, H. Robbins, *Chemical Etching of Silicon: III. A Temperature Study in the Acid System*, 108, 365 (1961).

[III-17] B. Schwartz, H. Robbins, *Chemical Etching of Silicon: IV. Etching Technology*, 123, 1903 (1976).

[III-18] M. T. Kelly, J. K. M. Chun, A. B. Bocarsly, *High efficiency chemical etchant for the formation of luminescent porous silicon*, Appl. Phys. Lett. 64, 1693 (1994).

[III-19] D. R. Turner,*On the Mechanism of Chemically Germanium and SIlicon* , J. Electrochem. Soc., 107, 810 (1960).

[III-20] S. Shih, K. H. Jung, et al., *Photoluminescence and formation mechanism of chemically etched silicon*, Appl. Phys. Lett., 60, 1863 (1992).

[III-21] S. K. Millind, H. F. Erk, *Acid-Based Etching of Silicon Wafers: Mass-Transfer and Kinetic Effects*, J. Electrochem. Soc. 147, 176-188 (2000).

[III-22] S. K. Millind, J. Libbert, S. Keltner, L. Muléstagno, *A Theorical and Experimental Analysis of Macrodecoration of Defects in Monocrystalline Silicon*, J. Electrochem. Soc., 149, G153-G165 (2002).

[III-23] S. K. Millind, *A Review and Unifying Analysis of Defect Decoration and Surface Polishing by Chemical Etching in Silicon Processing*, Ind. Eng. Chem. Res. 42, 2558 (2003).

[III-24] Y. Kashiwagi, R. Shimokawa, and M. Yamanaka, *Highly Sensitive Etchants for Delineation of Defects in Single- and Polycrystalline Silicon Materials*, J. Electrochem. Soc., 143, 4079 (1996).

[III-25] *Properties of silicon published by INSPEC*, The Institution of Electrical Engineers, London and New York, ISBN 0 85296, 475, 7 (1988).

[III-26] E. Kobeda, E. A. Irene, J. Vac Sc. Tech. B, 5 (1), 15 (1987).

[III-27] X. Yu, T. Arguirov, M. Kittler, W. Seifert, M. Ratzke, M. Reiche, *Properties of dislocation networks formed by Si wafer direct bonding*, Mat. Sci. In Sem. Proc. 9, 96 (2006).

[III-28] P. Zhang, E. Tevaarwerk, B-N. Park, D. E. Savage, G. K. Celler, I. Knezevic, P. G. Evans, M. A. Eriksson, M. Lagally, *Electronic transport in nanometre-scale silicon-on-insulator membranes*, Nature 439, 703 (2006).

[III-29] A. Yu. Belov, R. Scholz, and K. Scheerschmidt, *Dissociation of screw dislocations in (001) low-angle twist boundaries: a source of the 30° partial dislocations in silicon*, Phil. Mag. Lett., 79, 531 (1999).

[III-30] K. Rousseau, *Etude géométrique, structurale et chimique par Microscopie Electronique en Transmission de joint de grains de surface dans le Si*, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 10 décembre 2002.

[III-31] K. Rousseau, J. L. Rouvière, F. Fournel, H. Moriceau, *Structural characterization of ultra-thin (001) silicon films bonded onto (001) silicon wafers : a transmission electron microscopy study*, Mat. Sci. Sem. Proc. 4, 101 (2001).

[III-32] J. L. Rouvière, K. Rousseau, F. Fournel, H. Moriceau, *Huge differences between low- and high- angle twist grain boundaries: The case of ultrathin (001) Si films bonded to (001) Si wafers*, Appl. Phys. Lett. 77, 1135 (2000).

[III-33] P. B. Hirsch, S. G. Roberts, *The brittle-ductile transition in silicon*, Phil. Mag. A, 64, 55 (1991).

[III-34] A. E. Romanov, P. M. Petroff, J. S. Speck, *Lateral ordering of quantum dots by periodic subsurface stressors*, Appl. Phys. Lett. 74, 2280 (1999).

[III-35] C. Shin, H. Jin, J. Chang, H. Kim, W. W. Kim, *Computation of the preferential nucleation sites for Ge quantum dots on a relaxed SiGe layer*, Acta Materiala 55, 225 (2007).

[III-36] F. Fournel, *Réalisation par adhesion moléculaire d'un substrat induisant l'auto-organisation laterale et contrôlée du dépôt de nanostructures*, Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I, 18 juin 2001.

[III-37] J. Eymery, F. Leroy, F. Fournel, *GIXRD of nanoscale strain patterning in wafer bonding*, Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B, 200, 73 (2003).

[III-38] J. Eymery, D. Buttard, F. Fournel, H. Moriceau, G. T. Baumbach, D. Lübbert, *Dislocations strain field in ultrathin bonded silicon wafers studied by grazing incidence x-ray diffraction*, Phys. Rev. B., 65, 165337 (2002).

[III-39] T. Baumbach and D. Lübbert, *Grazing incidence diffraction by laterally patterned semiconductor nanostructures*, J. Phys. D: Appl. Phys. 32, 726 (1999).

[III-40] T. Baumbach, D. Lübbert, M. Gailhanou, *Strain and shape analysis of multilayer surface gratings by coplanar and by grazing incidence x-ray diffraction*, J. Appl. Phys., 87, 3744 (2000).

[III-41] V. Holy, U. Pietsch, T Baumbach, *High Resolution X-Rays Scattering from Thin Films and Multilayers*, Springer, Berlin, 149 (1998).

[III-42] S. M. Sze, *Semiconductor Devices. Physics and Technology*, J. Wiley Inc. 1st Edition (1985).

[III-43] Y. Homma, M. Suzuki, N. Yabumoto, *Observation of atomic step morphology on silicon oxide surfaces*, J. Vac. Sci. Techn. A. 10, 2055 (1992).

[III-44] F. Fournel, H. Moriceau, C. Deguet, Déposant CEA, N° E.N. 05 54108.

Chapitre IV.
Etude de la Croissance de Nano-Structures de Germanium

Sommaire

IV.1. Influences de paramètres cinétiques et morphologiques sur l'organisation latérale spontanée d'îlots de Ge 125
IV.1.1. Influence de la vitesse de refroidissement après croissance 125
IV.1.2. Influence du rapport d'aspect de la structuration de surface sur l'organisation latérale des îlots de Germanium 127
IV.1.3. Modélisation analytique du positionnement des îlots de Ge en épitaxie cohérente sur un substrat de silicium nanostructuré 130
IV.1.3.a) Estimation de la courbure de surface modélisée par un profil de forme cycloïdale 130
IV.1.3.b) Estimation de l'énergie de contrainte épitaxiale 131
IV.1.3.c) Résultats et Discussion 133
IV.2. Etude de la croissance de Germanium par la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD) 139
IV.2.1. Description de la technique de diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD) appliquée aux substrats nanostructurés TwSOI 139
IV.2.2. Résultats de diffraction sur des échantillons de périodicité Λ = 20 nm 141
IV.2.2.a) Estimation de la contrainte et de l'interdiffusion 141
IV.2.2.b) Description de la technique de diffraction anomale des rayons X 144
IV.2.2.c) Estimation de la concentration de Germanium au sein des îlots 146
IV.2.2.d) Extraction des facteurs de diffusion atomique du Si et du Ge 148
IV.3. Etude de la croissance de Germanium par la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) 151
IV.3.1. Description de la technique de la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) 151
IV.3.2. Etude de la croissance de Ge sur substrat TwSOI nanostructuré par les techniques de rayons X en incidence rasante. 153
IV.4. Synthèse 158
Bibliographie 159

Après avoir étudié la nanostructuration de surface, nous allons désormais nous intéresser aux dépôts de nanostructures sur ces surfaces nanostructurées. Un système modèle pour étudier l'auto-organisation sur substrat de silicium est le système Si-Ge. Dans ce chapitre, nous étudions la croissance d'îlots de germanium sur les substrats obtenus par double gravure chimique. A l'aide d'un modèle très simple, basé uniquement sur des considérations énergétiques, nous montrons que le positionnement des îlots est conditionné par la minimisation du potentiel chimique qui dépend de la profondeur de tranchées. Par la suite, la morphologie des îlots de Ge ainsi que les déformations engendrées sont analysées par STM, MEB et par des techniques de diffraction et diffusion des rayons X en incidence rasante (GIXRD et GISAXS) menées à l'ESRF.

IV.1. Introduction

L'objectif des études de croissance de nanostructures, telles que les îlots de Ge et les îlots métalliques (système étudié dans le chapitre suivant), est de déterminer les paramètres (quantité de matière déposée, profondeur de tranchée de la structuration de surface) qui permettent le contrôle du positionnement périodique des nanostructures vis-à-vis de la structuration de surface obtenue après gravure chimique préférentielle.

Dans ce chapitre, nous montrons que l'ordre latéral des îlots de Ge peut être influencé par des paramètres cinétiques de croissance ainsi que par le rapport d'aspect de la structuration de surface. Ce rapport d'aspect, qui est défini par le ratio h/Λ avec h la profondeur de tranchée et Λ la périodicité latérale de la structuration de surface, peut être ajusté par la gravure chimique préférentielle employée pour la révélation de ce réseau comme montrée dans le Tableau IV-1:

Gravures chimiques préférentielles	Λ = 20 nm	Λ = 50 nm
Après une gravure chimique sélective Y7 (h_{max} ≈ 2 nm)	0.1	0.04
Après une double attaque chimique sélective (h_{moyen} ≈ 4 nm)	**0.2**	0.08

Tableau IV-1 : Estimation des rapports d'aspect pour différentes structurations de surface selon l'attaque chimique utilisée. Les valeurs des profondeurs de tranchées « h » sont celles mesurées dans le chapitre précédent.

Le rapport d'aspect le plus faible est obtenu pour une surface structurée après une gravure chimique préférentielle Y7 pour une périodicité Λ = 50 nm et le rapport d'aspect le plus fort est obtenu pour une surface structurée obtenue après une double attaque chimique sélective (gravure Y7 suivie d'une gravure MD2(70%)) pour une périodicité Λ = 20 nm. Les rapports d'aspect étudiés varient donc entre 0.04 et 0.2.

Dans les paragraphes suivants, nous présentons des résultats de croissance de Ge qui ont été réalisées dans trois bâtis d'épitaxie par jets moléculaires différents: l'un localisé au CEA/DRFMC couplé à une chambre STM permettant l'observation *in-situ* et les deux autres sont localisés sur deux lignes de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility situé à Grenoble): la ligne CRG/IF (BM32) qui permet d'effectuer des caractérisations *in-situ* des rayons X au cours de croissance et la ligne ID01.

IV.1. Influences de paramètres cinétiques et morphologiques sur l'organisation latérale spontanée d'îlots de Ge

IV.1.1. Influence de la vitesse de refroidissement après croissance

Dans ce paragraphe, nous étudions la croissance de Ge d'une épaisseur équivalente de 1 nm déposée à 600 °C avec une vitesse de dépôt de l'ordre 0.07 $nm.s^{-1}$ sur des échantillons TwSOI nanostructurés de périodicité 50 nm avec des profondeurs de tranchées d'environ 4 nm (voir Figure III-17 du chapitre précédent). D'après le Tableau IV-1, le rapport d'aspect de ce type d'échantillon n'est pas le plus important mais il est tout de même deux fois plus grand que celui obtenu après une simple gravure chimique préférentielle Y7 qui, comme il a été montré dans le chapitre précédent (voir

Figure III-8), ne permet pas d'induire un ordre spontané d'îlots de Ge dans des conditions de croissance équivalentes.

Les observations MEB (Figure IV-1(a_1 et a_2)) et STM (Figure IV-1(a_3)) présentent la morphologie finale de cette croissance. Contrairement à une croissance sur une surface faiblement nanostructurée issue d'une gravure chimique préférentielle Y7, aucun gros îlot facetté n'est observé indiquant un fort impact de la forte structuration de surface sur la croissance des îlots de Ge. En revanche, de nombreux petits îlots de différentes tailles sont présents sur chaque mésa de Si. Sur certains mésas, on peut mesurer des îlots de hauteur d'environ 5 nm (voir le profil d'un îlot obtenu par une pointe STM indiqué par un trait noir entouré d'un cercle sur la Figure IV-1(a_3)). Dans l'objectif d'obtenir plus qu'un seul îlot de Ge sur chaque mésa en modifiant la morphologie et la densité, la vitesse de rampe de descente en température a été modifiée (échantillon B) pour des conditions de croissance de Ge équivalentes.

Echantillons	Epaisseur déposée	Condition de remise à Température Ambiante
A	1 nm de Ge à 600℃	descente lente à Température A mbiante
B	1 nm de Ge à 600℃	descente rapide à Température Ambiante

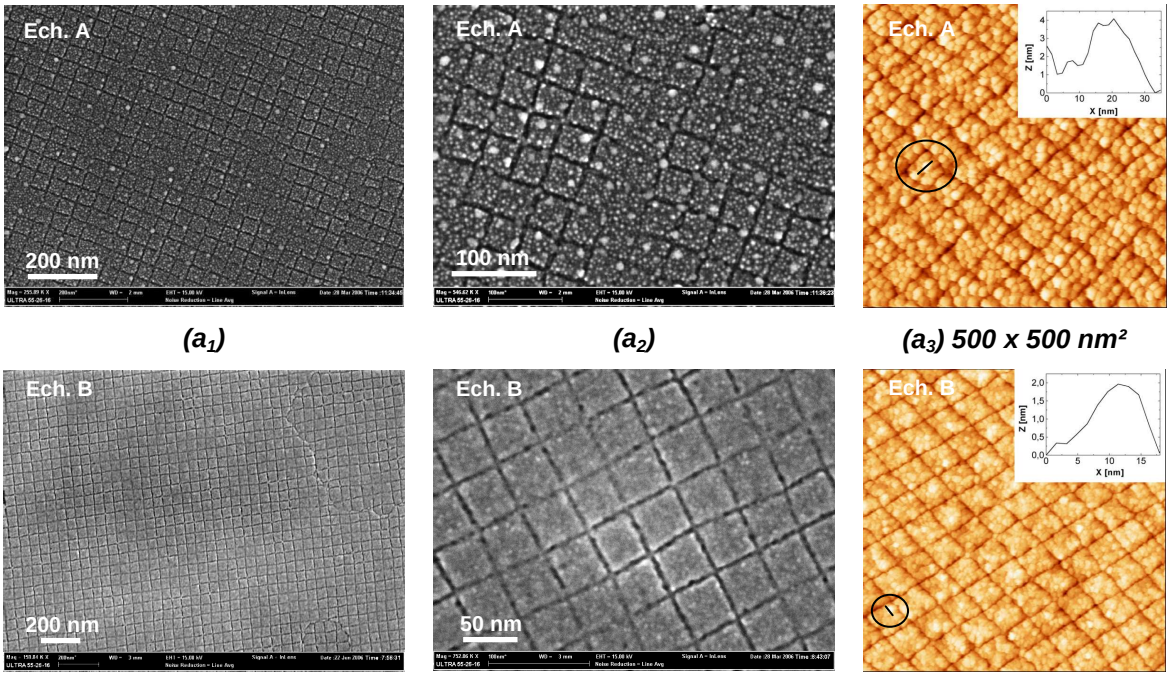
Tableau IV-2 : Caractéristiques des croissances réalisées.

Contrairement à l'échantillon A qui est resté sur le four en suivant une cinétique de descente en température lente imposée par l'inertie thermique du four jusqu'à la température ambiante, l'échantillon B a été remis à température ambiante très rapidement après croissance en le désolidarisant du four.

Les observations MEB (Figure IV-1($b_{1,2}$)) et STM (Figure IV-1(b_3)) présentent les résultats de la croissance réalisée sur l'échantillon B.

Dans le cas d'une croissance de Ge suivie d'une descente rapide à température ambiante (échantillon B) plusieurs îlots de Ge par mesa de silicium sont également observés, mais ils sont de tailles plus petites (environ 2 nm, voir profil sur la Figure IV-1(b_3)) que les îlots issus d'une descente lente jusqu'à la température ambiante. De plus, les îlots résultants d'un refroidissement rapide de l'échantillon, ont une forme plus arrondie (Figure IV-1(b_3)) que les îlots obtenus après une rampe en température beaucoup plus lente (Figure IV-1(a_3)) qui sont presque plats avec des flancs assez abrupts.

Les différences de forme et de taille des îlots de Ge entre les deux méthodes de refroidissement sont essentiellement dues à une limitation du mûrissement thermique des îlots dans le cas d'une descente rapide en température jusqu'à la température ambiante. Dans ce cas, les îlots n'ont pas eu le temps de coalescer et d'explorer d'autres configurations pour minimiser leurs énergies.



(a_1) (a_2) (a_3) 500 x 500 nm²

(b_1) (b_2) (b_3) 500 x 500 nm²

Figure IV-1 : Observations MEB ($a_{1,2}$ et $b_{1,2}$) et STM (a_3 et b_3) de la surface nanostructurée après croissance de 1 nm de Ge : avec une rampe de descente en température (jusqu'à l'ambiante) lente (a_1 – a_3) et rapide (b_1 – b_3). Les inserts montrent les profils des îlots de Ge sur un mesa de silicium indiqué par le trait noir entouré par un cercle noir.

Après avoir observé l'impact cinétique sur l'organisation latérale spontanée des îlots de Ge, nous étudions dans le paragraphe suivant l'influence du rapport d'aspect sur le positionnement des îlots de Ge lorsque la température de l'échantillon revient lentement à température ambiante en suivant l'inertie thermique de descente en température du four.

IV.1.2. Influence du rapport d'aspect de la structuration de surface sur l'organisation latérale des îlots de Germanium

Dans le but de vérifier l'efficacité des profondeurs de tranchées sur l'organisation latérale de nanostructures, obtenues après différentes attaques chimiques préférentielles, des croissances de Ge ont été effectuées sur des échantillons ayant des facteurs de formes assez différents les uns des autres. La croissance de Ge sur une surface faiblement structurée (après Y7) a déjà été illustrée dans le chapitre précédent (Figure III-12) et il a été mis en évidence l'absence d'ordre latéral. De gros îlots facettés, semblables à une croissance sur substrat plan, ont été observés. Pour des raisons de clarté dans la lecture du manuscrit, je ne vais m'attarder que sur un seul échantillon (Λ = 20 nm) qui, de fait de sa grande hétérogénéité en terme de structuration de surface, permet d'observer les différentes configurations possibles.

Les Figure IV-2(a_1 – a_3) présentent les observations MEB de la structuration de surface avant croissance de Ge. La structuration de surface apparaît par bandes comme illustrées dans le chapitre précédent et différentes structurations de surface coexistent sur la surface. Des zones non structurées, fortement structurées séparées par des zones faiblement structurées peuvent ainsi être observées.

Sur ce type d'échantillon, une épaisseur équivalente de 6 monocouches de Ge (environ 0.85 nm) à 500 °C a été déposée avec une vitesse de dépôt de 0.07 nm.s^{-1}. Les Figure IV-2(b_1 – b_3) présentent les observations MEB illustrant l'impact des profondeurs de tranchées sur l'organisation latérale des îlots de Ge.

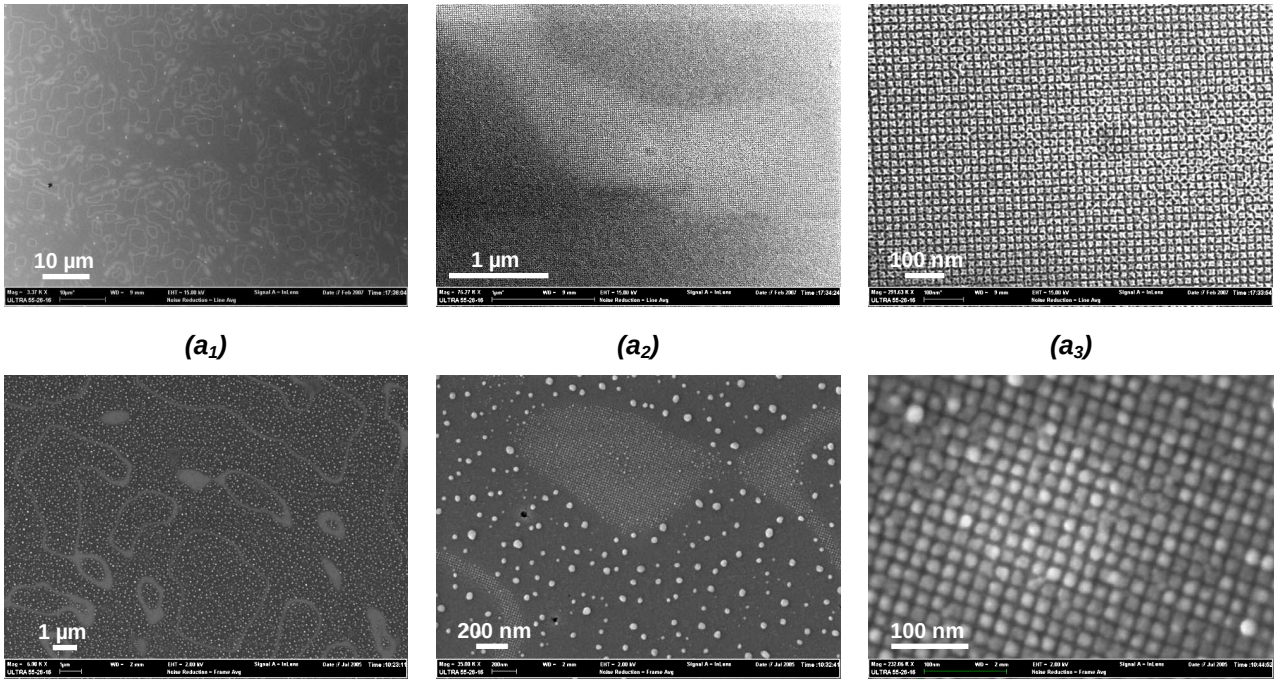


Figure IV-2 : Observations MEB pour différentes échelles d'une structuration de surface (Λ = 20 nm) après (a_1 – a_3) une double gravure chimique préférentielle et après (b_1 – b_3) une croissance d'une épaisseur équivalente de 6 monocouches (environ 0.85 nm) de Ge déposées à 500 °C.

Selon la profondeur de tranchée, deux tailles d'îlots sont observées sur les Figure IV-3(a-b) :

- de petits îlots de Ge par mesa de silicium dans les régions fortement structurées,

- de larges îlots recouvrant plusieurs mesas de silicium dans les régions faiblement structurées (au bord des bandes fortement structurées) dont la taille est semblable aux îlots formés sur les zones non structurées.

Ces observations mettent en évidence le faible impact des tranchées faiblement gravées sur l'organisation latérale des îlots. Tandis que dans le cas des tranchées profondes, le phénomène de diffusion qui était responsable de la coalescence des îlots de Ge de part et d'autre des tranchées peu profondes, semble être cinétiquement bloqué par une barrière énergétique locale dépendante de la profondeur des tranchées.

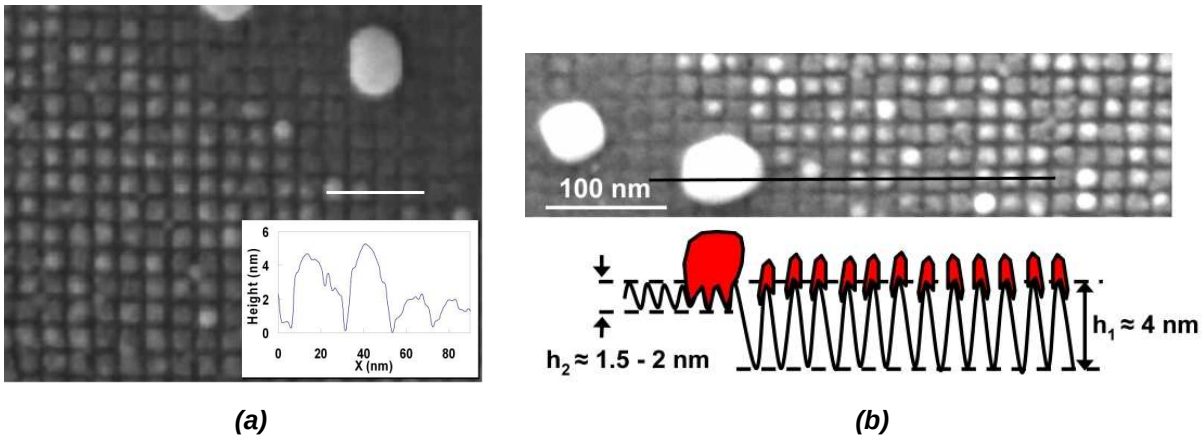


Figure IV-3 : Observation MEB de la surface structurée (Λ = 20 nm) après les 6 monocouches de germanium déposées avec (a) en insert un profil STM de la surface et le schéma représentatif est donné en (b).

Pour vérifier la localisation des îlots de Ge vis-à-vis de la morphologie de surface, une caractérisation MET en coupe a été réalisée (Figure IV-4). Sur la Figure IV-4(a) nous pouvons observer la structuration de surface avec un léger contraste au niveau des mésas qui laisserait penser à une trace des îlots de Ge. En mode haute résolution (Figure IV-4(b)), nous pouvons estimer la hauteur totale du mésa à environ 6 nm. Sachant que les tranchées sont profondes d'environ 4 nm, nous avons tracé sur l'image haute résolution la hauteur correspondante qui se situe quasiment au niveau du contraste. Ces observations laissent supposer que le Ge est bien positionné sur les sommets des mésas et non dans les tranchées. Des études plus approfondies devraient être menées pour confirmer cette hypothèse en utilisant par exemple la spectroscopie de perte d'énergies des électrons (EELS pour «Electron Energy Loss Spectroscopy») ou encore la diffusion des rayons X (voir la fin de ce chapitre).

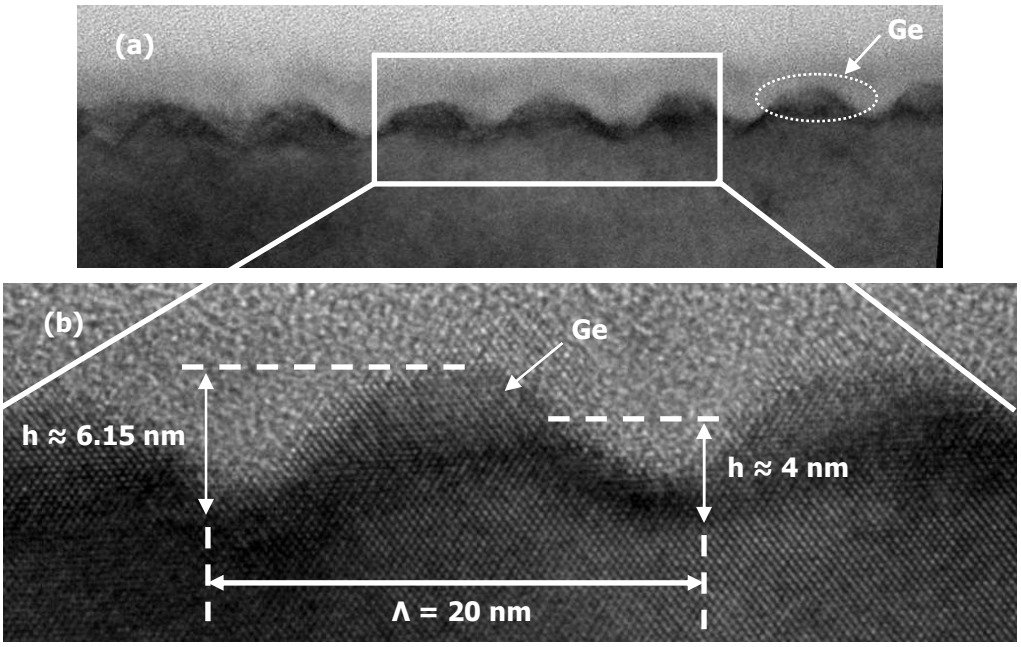


Figure IV-4 : Observations MET d'une surface nanostructurée (Λ = 20 nm) par une double gravure chimique préférentielle (Y7+MD2) après une croissance de 6 monocouches de Ge à faible grandissement (a) et en mode Haute Résolution (b). [D. Lafond, K. Rousseau].

Après avoir montré expérimentalement le positionnement des îlots de Ge vis-à-vis de la morphologie de surface, dans le paragraphe suivant, nous développons un modèle simplifié prenant en compte uniquement des considérations énergétiques pour expliquer la localisation préférentielle des îlots de Ge en fonction de la profondeur de tranchée.

IV.1.3. Modélisation analytique du positionnement des îlots de Ge en épitaxie cohérente sur un substrat de silicium nanostructuré

Comme mentionné dans le premier chapitre, les sites préférentiels de nucléation sont guidés par la minimisation locale du potentiel chimique μ. Pour rappel, le potentiel chimique est une grandeur thermodynamique qui permet de décrire localement l'énergie du système. Il décrit le changement d'énergie libre de Helmholtz (H) lorsque le nombre de particules (N) du système change [IV-1], $\mu=[dH/dN]_{T,\varepsilon}$ à température T et déformation ε fixées. Appliquée à une surface à une dimension et dans le cas de faibles perturbations cette expression peut s'écrire localement ([IV-2], [IV-3]):

$$\mu(x) = \mu_0 + \Omega_0[(\gamma(\theta) + \gamma''(\theta))\kappa(x) + E_s(x)] \qquad \text{(Éq. IV-1)}$$

avec μ_0 le potentiel chimique d'une surface plane non contrainte, Ω_0 le volume atomique, $\gamma(\theta)$ l'énergie de surface libre dépendant de l'orientation de la surface, $\gamma''(\theta)$ la dérivée seconde de l'énergie de surface par rapport à la normale à la surface, $\kappa(x)$ la courbure de surface locale, et $E_s(x)$ la contribution de l'énergie de contrainte locale prenant en compte les effets de relaxations.

Dans le cas d'une croissance hétéroépitaxiale (telle que la croissance de Ge sur Si) la minimisation locale du potentiel chimique sera déterminée par le résultat d'une compétition entre l'énergie de surface et l'énergie de contrainte élastique (qui n'est autre que la contrainte épitaxiale due à la différence de paramètre de maille entre le Ge et le Si qui est d'environ 4.2 %)

A partir de ces considérations énergétiques, de nombreux auteurs ([IV-4] - [IV-9]) ont utilisé le potentiel chimique afin d'expliquer les différentes observations expérimentales (voir Chapitre I). Mais dans la plupart des cas, les dimensions des morphologies périodiques de surface mises en jeu sont au moins d'un ordre de grandeur plus grand que ceux obtenues à partir des échantillons nanostructurés Tw (ou TwSOI).

Sans avoir recours à une description atomistique comme utilisée par M. Bavencoffe et al.[IV-10], dans le paragraphe suivant, nous allons exprimer analytiquement la morphologie périodique de surface qui va nous permettre à partir d'un modèle simple, basé sur des considérations énergétiques d'exprimer les termes de surface et élastiques permettant ainsi l'expression du potentiel chimique et ainsi prédire le positionnement des îlots de Ge sur une surface structurée.

IV.1.3.a) Estimation de la courbure de surface modélisée par un profil de forme cycloïdale

Pour estimer analytiquement le potentiel chimique en chaque point de la surface nanostructurée et notamment la courbure de surface locale, nous avons modélisé la structuration périodique de surface par un profil de forme cycloïdale qui permet alors de moduler simplement le rapport d'aspect (profondeur de tranchées sur périodicité de la structuration de surface). En effet, l'équation paramétrique de la cycloïde met en jeu deux paramètres R (>0) et α ($0< \alpha <1$) qui décrivent respectivement la périodicité et la profondeur de tranchée :

$$\begin{cases} x(\theta) = R(\theta + \alpha \sin\theta) \\ z(\theta) = R(1 + \alpha \cos\theta) \end{cases} \qquad \text{(Éq. IV-2)}$$
$$0 \le \alpha < 1$$

La Figure IV-5 montre l'impact du paramètre α sur la structuration de surface, l'amplitude de la structuration augmentant avec le paramètre α pour une périodicité donnée.

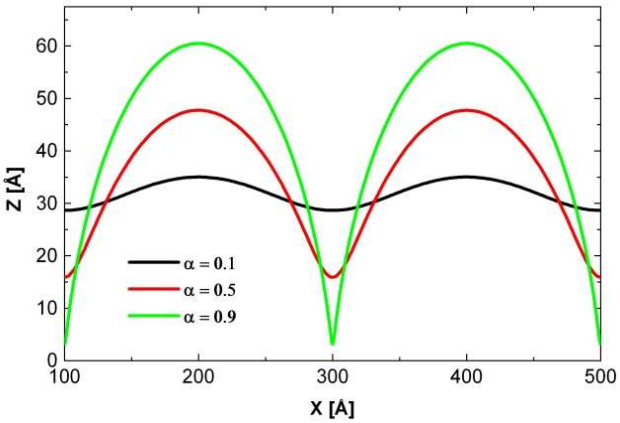


Figure IV-5 : Morphologie de la surface modélisée par une cycloïde avec R=200/2π (périodicité Λ = 20 nm) et pour différentes valeurs de α. Il est important de noter la forte dilation de l'axe Z.

A partir de l'équation paramétrique (Eq. IV-2), la courbure de surface locale peut être calculée analytiquement. En posant par convention une courbure négative pour une morphologie concave, il vient :

$$\kappa(\theta) = -\frac{1}{\rho(\theta)} = -\frac{(x'z'' - x''z')}{(x'^2 + z'^2)^{3/2}} = \frac{\alpha(\alpha + \cos\theta)}{R(1 + \alpha^2 + 2\alpha\cos\theta)^{3/2}} \qquad \text{(Éq. IV-3)}$$

où ρ(θ) est le rayon de courbure local, α et R les paramètres décrivant l'amplitude (ou la profondeur de tranchée) et la périodicité de la cycloïde (ou de la structuration de surface).

Sur cette surface de forme cycloïdale (Figure IV-5), on considère une couche de mouillage de Ge en épitaxie cohérente (i.e. sans dislocations de désaccord paramétrique) avec le substrat de Si nanostructuré. L'énergie de surface sera donc celle du Ge, et dans notre cas nous considérons cette énergie comme constante et égale à γ_{Ge} = 1.927 J/m² [IV-11] tout en ne prenant pas en compte également l'anisotropie de l'énergie de surface.
A partir de ces simplifications, la densité volumique d'énergie du terme de surface peut donc être calculée localement :

$$\gamma_{Ge}\kappa(\theta) = \gamma_{Ge}\frac{\alpha(\alpha + \cos\theta)}{R(1 + \alpha^2 + 2\alpha\cos\theta)^{3/2}} \qquad \text{(Éq. IV-4)}$$

Pour exprimer complètement le potentiel chimique, il faut alors déterminer l'énergie stockée dans des îlots de Ge dont l'expression est détaillée dans le paragraphe suivant.

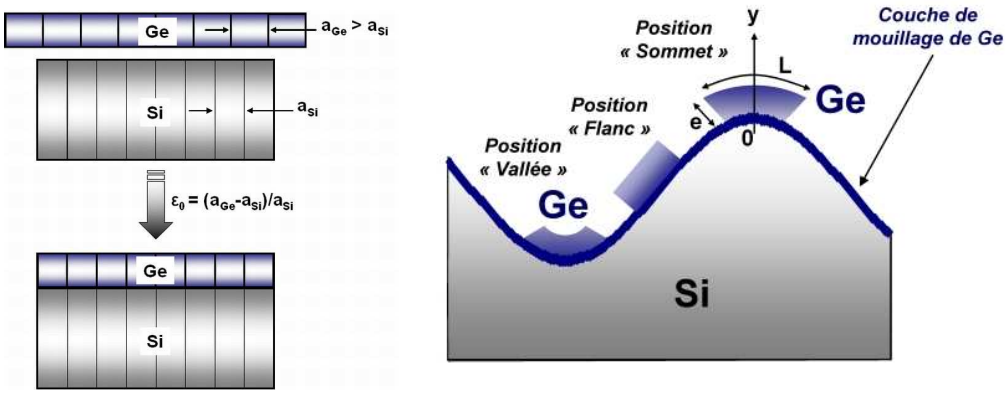
IV.1.3.b) Estimation de l'énergie de contrainte épitaxiale

Dans le calcul de l'énergie de contrainte élastique, la relaxation du substrat et l'interdiffusion du Si au sein des îlots de Ge ne seront pas pris en compte pour des questions de simplicité de la

discussion. On considère simplement la contrainte due au désaccord paramétrique entre le Si et le Ge, cette contrainte pourrait être modifiée au premier ordre pour tenir compte de phénomènes plus réalistes comme par exemple l'interdiffusion qui peut jouer un rôle important dans la relaxation élastique (cf §IV.2.2.c). L'estimation de la contrainte élastique calculée dans ce paragraphe est donc dans tous les cas surestimée.

Considérons un îlot de Ge cohérent (en épitaxie avec le substrat de Si, i.e. exempt de dislocations) comme une pastille localisée de longueur « L » et d'épaisseur « e » avec une base courbée conforme au profil du substrat de silicium comme illustrée sur la Figure IV-6. Il est important de rappeler que cette pastille est positionnée sur une fine couche de mouillage (typiquement 2 - 3 monocouches comme dans le cas des croissances sur surface plane).

Cette hypothèse implique une condition aux limites à l'interface Ge/Si (y = 0): $\varepsilon(y=0) = \varepsilon_0$ qui est la valeur de la déformation due au désaccord paramétrique entre le silicium et le germanium (environ 4.2 %) (voir Figure IV-6(a)).



(a) *(b)*

Figure IV-6 : Schéma de la contrainte élastique biaxiale d'une pastille de Ge plate (a) et (b) courbée. Les différentes positions envisageables de l'îlot de Ge sont indiquées. Les courbures sont exagérées pour montrer les phénomènes.

Pour y = 0, la pastille de Ge a une longueur L = ρθ avec ρ (=1/κ) le rayon de courbure local défini dans le paragraphe précédent par l'Eq. IV-3. En y ≠ 0, la longueur de la pastille est L' = (ρ+y) θ, ce qui conduit à l'expression de la déformation ε = ΔL/L = (L-L')/L = -yρ. En tenant compte de la condition limite en y = 0 décrite précédemment, il vient :

$$\varepsilon(y,x) = \varepsilon_0 - y\kappa(x) \qquad \text{(Éq. IV-5)}$$

La déformation varie donc linéairement dans l'îlot pour une courbure de surface donnée. De plus, à cause du signe de la courbure de surface locale, la contrainte compressive de la pastille de Ge est plus relaxée au sommet de la morphologie de surface que dans les vallées (voir Figure IV-6). Lorsque l'îlot est positionné sur une forme convexe (au sommet d'un mésa de Si), le paramètre de maille au sein de l'îlot de Ge en épitaxie cohérente avec le Si est plus proche de la valeur du paramètre de maille du Ge pur relaxé qu'au niveau de l'interface Ge/Si, et la configuration contraire se produit lorsque l'îlot est positionné dans une morphologie concave comme les tranchées.

D'après la théorie de l'élasticité linéaire continue et isotrope, l'énergie de contrainte par unité de surface s'écrit :

$$E_{élast.}(y,e) = \frac{C}{2}\int_0^e \varepsilon(y)\sigma(y)dy \qquad \text{(Éq. IV-6)}$$

avec $\sigma(y) = E\varepsilon(y)$ (la loi de Hooke) où E est le module d'Young et C = 1/(1-γ) une constante élastique (γ est le coefficient de Poisson). Le module d'Young et le coefficient de Poisson du Ge sont pris égaux à : E = 103 GPa et γ = 0.273 [IV-11[IV-10] M. Bavencoffe, E. Houdart, C. Priester, *Strained heteroepitaxy on nanomesas: a way toward perfect lateralorganization of quantum dots*, J. Cryst. Growth 275, 305 (2005).

[IV-11].
Soit en explicitant le résultat :

$$E_{élast.}(x,e) = \frac{C\varepsilon_0^{\,3}}{6\kappa(x)}[(\frac{e\kappa(x)}{\varepsilon_0}-1)^3+1] \qquad \text{(Éq. IV-7)}$$

Il est intéressant de noter que l'Eq. IV-7 remplit les conditions aux limites classiques :

$$\begin{cases} E_{élast}(e=0,\kappa(x))=0 \\ E_{élast}(e,\kappa(x)\to 0)=\frac{1}{2}Ce\varepsilon_0^2 \end{cases} \qquad \text{(Éq. IV-8)}$$

Lorsqu'il n' y a pas de Ge, l'énergie élastique est nulle, et lorsque la courbure tend vers 0, autrement dit lorsque la surface structurée tend vers une surface plane, l'énergie calculée correspond à la formule d'une couche 2D de l'épitaxie cohérente.

Les termes de capillarité et de contrainte compris dans l'expression du potentiel chimique μ (Eq. IV-1) sont calculés pour différentes épaisseurs « e » de Ge. La variation locale de l'énergie du système, relativement à une surface plane, est donc :

$$\Delta E(x,e,\alpha) = \mu(x,e,\alpha)-\mu_0 = \Delta E_{Surface}(x,\alpha)+\Delta E_{Elastique}(x,e,\alpha)$$
$$Avec: \qquad \text{(Éq. IV-9)}$$
$$\begin{cases} \Delta E_{Surface}(x,\alpha)=\gamma\kappa(x,\alpha) \\ \Delta E_{Elastique}(x,e,\alpha)=[\frac{C\varepsilon_0^{\,3}}{6\kappa(x,\alpha)}[(\frac{e\kappa(x,\alpha)}{\varepsilon_0}-1)^3+1]-\frac{eC}{2}\varepsilon_0^{\,2}]/e \end{cases}$$

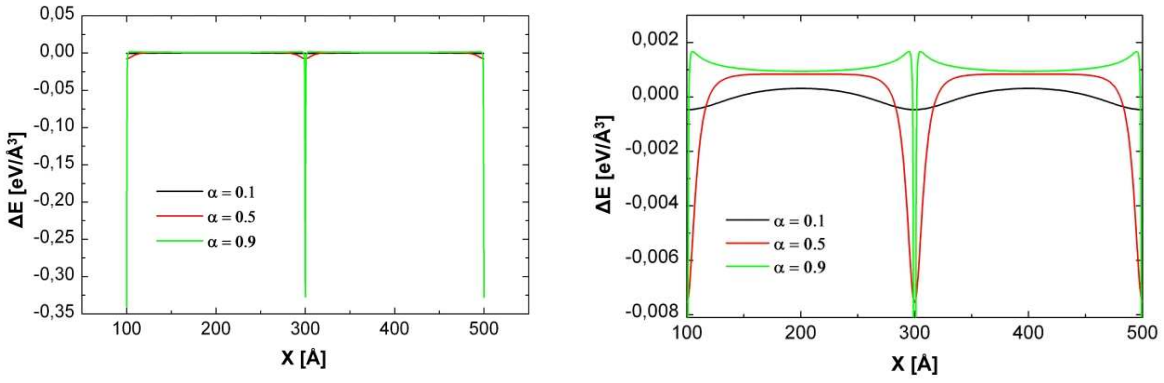
Dans le paragraphe suivant, nous étudions l'impact de la structuration de surface, via le paramètre α, ainsi que la quantité de matière déposée (« e ») sur ces différents termes et nous étudions la position du minimum local du potentiel chimique déterminant la position la plus favorable à la nucléation des îlots de Ge d'un point de vue énergétique.

IV.1.3.c) Résultats et Discussion

- **Etude du terme de surface en fonction de la morphologie de surface**

La variation de la densité d'énergie de surface en fonction de la morphologie de surface, fonction du paramètre α, est tracée sur la Figure IV-7. Plus le rapport d'aspect de la structuration est grand (α proche de 1), et plus la variation de la densité d'énergie est grande: de l'ordre de quelques meV pour une faible structuration (α = 0.1) contre une centaine de meV pour la structuration la plus importante (α = 0.9). D'autre part, les minima de l'énergie de surface sont principalement localisés dans les vallées. En effet, plus l'amplitude augmente et plus se forme un puit de potentiel profond et

étroit au niveau des vallées (voir Figure IV-5 et Figure IV-7(b)). Pour une forte valeur de α (= 0.9) il y a deux minima locaux d'énergie : dans les vallées, définies par les puits de potentiel, et au niveau des sommets. Les minima correspondants aux sommets ont une barrière énergétique de l'ordre de 1 meV beaucoup plus faible que celles des vallées (centaine d'eV). En absence de contrainte élastique, ce terme capillaire aurait donc tendance à induire la nucléation dans les formes concaves comme mentionné précédemment.



(a) *(b)*

Figure IV-7 : Variation de la densité d'énergie de surface pour différentes structurations de surface paramétrées par les valeurs de α pour une périodicité donnée (Λ = 20 nm).

Dans le paragraphe suivant, nous montrons qu'en introduisant les contributions élastiques, le terme de surface peut être contre balancé et que les positions des minima locaux du potentiel chimique peuvent être différentes de celles définis précédemment.

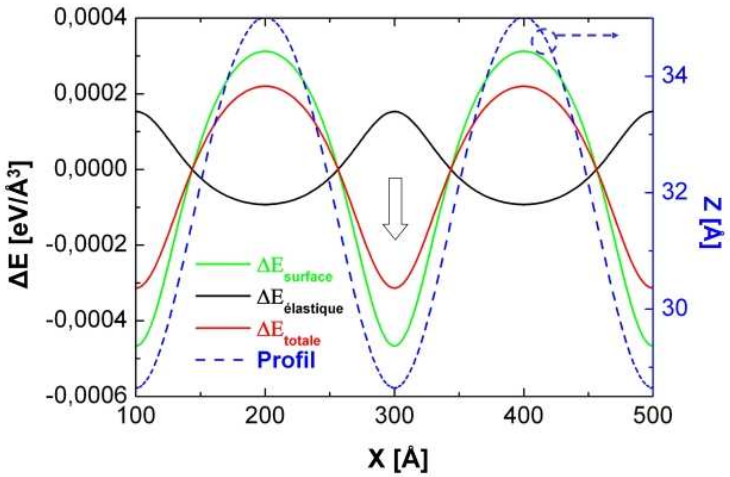
- **Etude du potentiel chimique pour différents rapports d'aspect en fonction de l'épaisseur déposée**

Les Figure IV-8, Figure IV-9 et Figure IV-10 présentent les variations des différentes contributions énergétiques introduites dans l'expression du potentiel chimique en fonction de l'épaisseur déposée pour différentes structurations de surface avec des profondeurs de tranchées différentes (α = 0.1, 0.5, et 0.9). Les courbes vertes, noires et rouges correspondent respectivement à la variation d'énergie surfacique, élastique et du potentiel chimique. En bleu pointillé est également tracé le profil cycloïdal représentant la structuration de surface étudiée dans chaque cas.

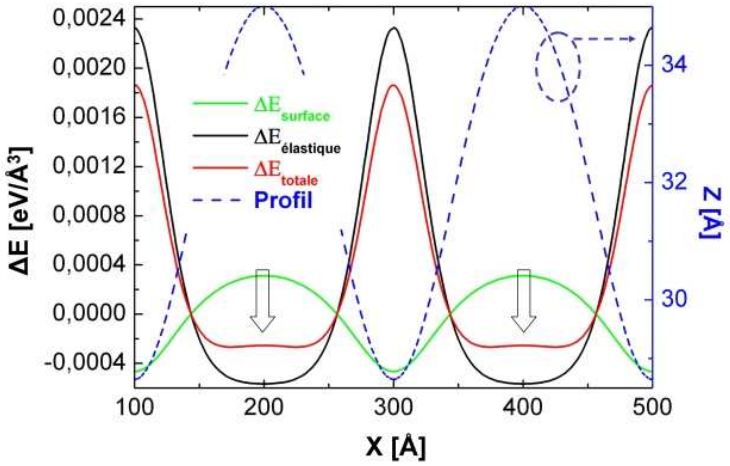
Etude du positionnement pour un faible rapport d'aspect : α = 0.1

La Figure IV-8 présente les variations des énergies de surface, élastiques ainsi que le potentiel chimique pour trois épaisseurs déposées et pour une faible profondeur de tranchée h ≈ 0,6 nm (voir le profil tracé en bleu sur la Figure IV-8).

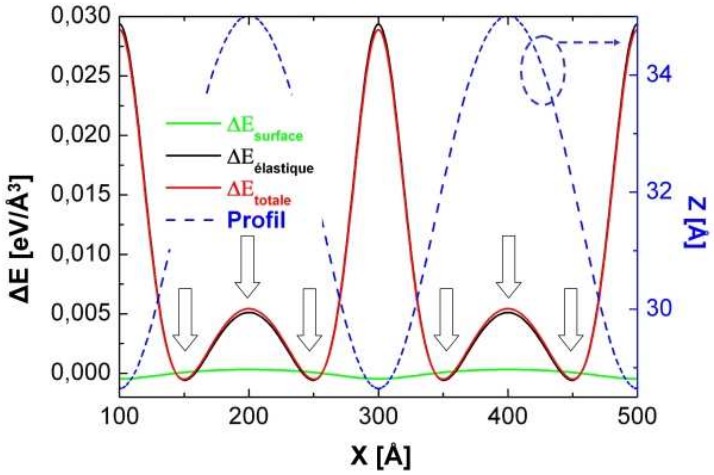
Les minima d'énergie (indiqué par les flèches sur la Figure IV-8) du potentiel chimique (courbes rouges) définissent les sites préférentiels de nucléation d'un point de vue énergétique. Ces minima locaux changent en fonction de l'épaisseur déposée d'une position « vallée » (Figure IV-8(a_1)), à une position « sommet » (Figure IV-8 (a_2)) puis à une position intermédiaire sur les flancs (Figure IV-8(a_3)) de la structuration. Ce comportement indique une augmentation relative du terme de contrainte comparée à celui de capillarité. Pour une épaisseur de 10 nm (Figure IV-8(a_3)), il y a en fait deux minima locaux correspondant aux flancs.



(a_1) e = 0.2 nm ➔ Position « Vallée »



(a_2) e = 2 nm ➔ Position « Sommet »



.

(a_3) e = 10 nm ➔ Position « Flanc-Vallée »

Figure IV-8 : Variation des différentes contributions énergétiques du potentiel chimique en fonction de l'épaisseur déposée « e » pour α = 0.1.

Le profil de la structuration de surface (α = 0.1) est tracé en pointillés bleus, la variation d'énergie de surface est tracée en vert, celle de l'énergie élastique en noire et la variation du potentiel chimique est tracée en rouge.

Les flèches indiquent les minima locaux de la variation du potentiel chimique.

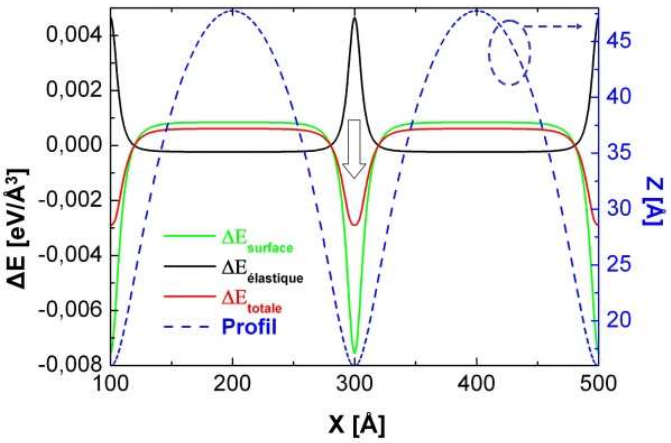
Notons qu'entre ces deux positions sur les flancs, il y a une barrière énergétique beaucoup plus faible que celle qui donnerait une position dans les vallées du profil. Dans ce dernier cas les positions « flancs » et « sommets » sont équivalentes d'un point de vue énergétique.

D'une façon générale, dans cette configuration de faible profondeur de tranchée, les barrières énergétiques impliquées sont relativement faibles (quelques meV) et les effets cinétiques pourraient alors jouer un rôle important dans le développement de gros îlots chevauchant plusieurs petites tranchées comme observée précédemment au MEB avec la croissance de Ge (voir Figure IV-3).

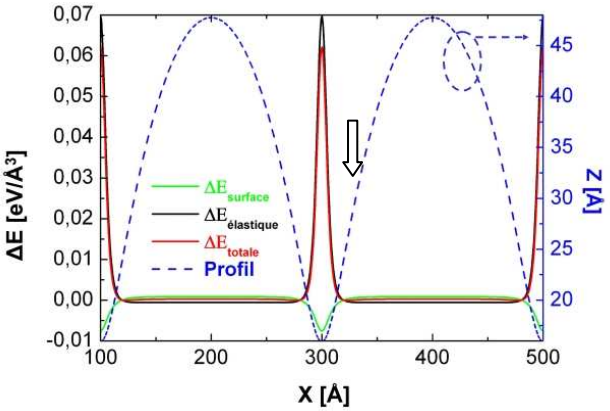
Etude du positionnement pour un rapport d'aspect moyen (α = 0.5)

La Figure IV-9 présente les variations des contributions énergétiques pour trois épaisseurs déposées et pour une profondeur de tranchée équivalente à celle obtenue après une gravure chimique préférentielle Y7, soit h ≈ 2 nm.

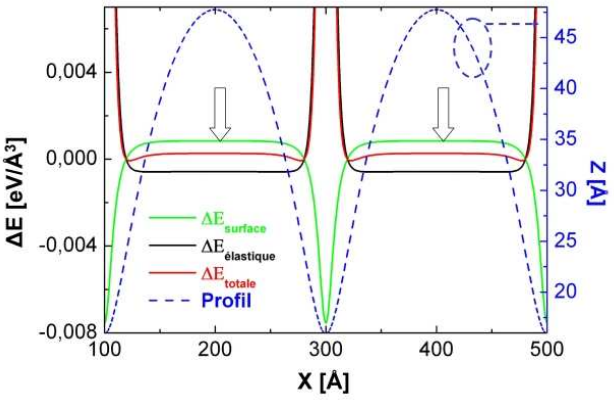
La position « vallée » est de nouveau (Figure IV-9(a)) privilégiée pour des faibles épaisseurs déposées puis en augmentant l'épaisseur, les minima locaux indiquent deux positions équivalentes (indiqué par les flèches): les positions « sommets » et « flancs » (Figure IV-9(b_2, c_2)). En effet, la barrière énergétique entre ces deux positions est très faible (quelques meV/Å^3) devant celle qui sépare ces positions de la position « vallée » (quelques eV/Å^3, voir Figure IV-9(c_1)). La barrière énergétique entre les deux positions «flancs » augmentant avec l'épaisseur déposée, les positions sur les flancs deviennent de plus en plus favorable à la nucléation.



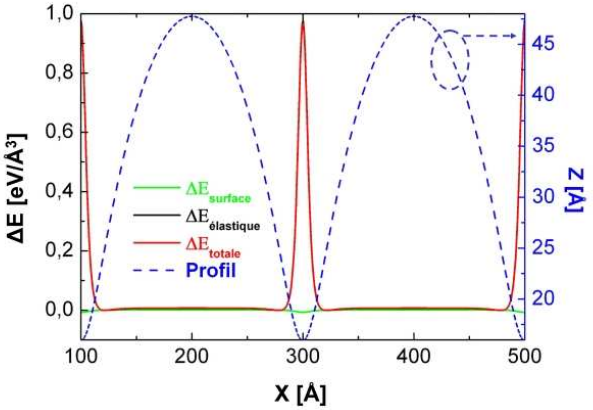
(a) e = 0.2 nm ➔ Position « Vallée »



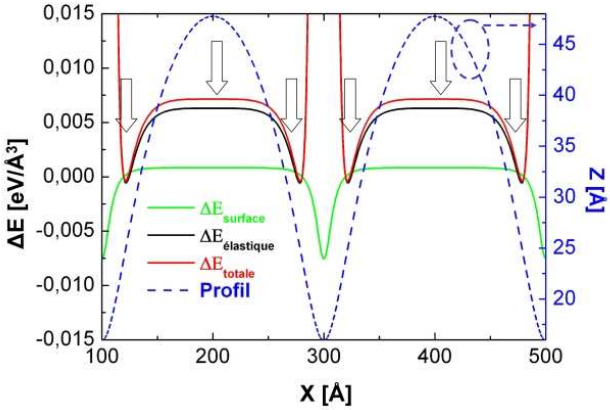
(b_1) e = 1 nm ➔ Position « Flanc - Sommet »



(b_2) e = 1 nm ➔ Position « Flanc - Sommet »



(c_1) e = 4 nm ➔ Position « Flanc-Sommet »



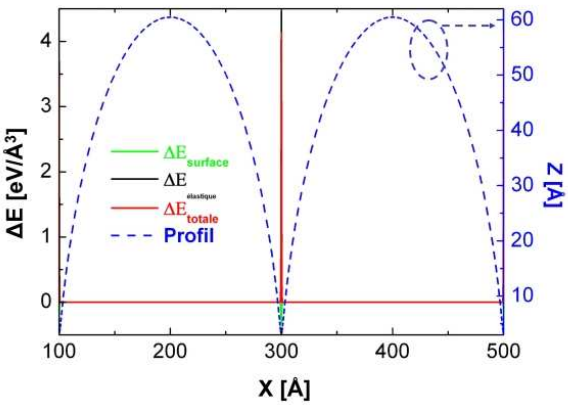
(c_2) e = 4 nm ➔ Position « Flanc-Sommet »

Figure IV-9 : Variation des différentes contributions énergétiques du potentiel chimique en fonction de l'épaisseur déposée « e » pour α = 0.5. Le profil de la structuration de surface (α = 0.5) est tracé en pointillés bleus, la variation d'énergie de surface est tracée en vert, celle de l'énergie élastique en noire et la variation du potentiel chimique est tracée en rouge. (b_2 – c_2) sont des agrandissements des zones proches des très faibles énergies pour observer les faibles variations énergétiques. Les flèches indiquent les minima locaux de la variation du potentiel chimique.

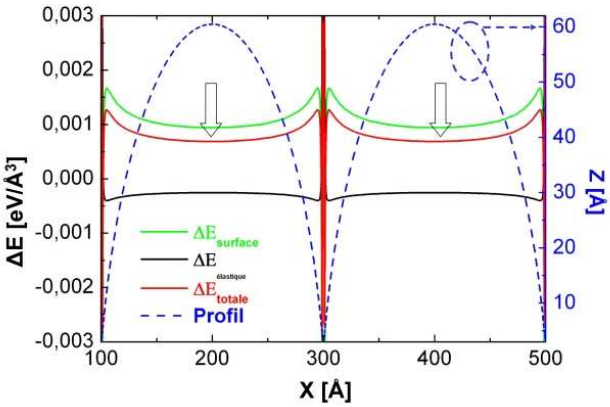
Etude du positionnement pour un fort rapport d'aspect (α = 0.9)

La Figure IV-10 présente les variations des contributions énergétiques pour trois épaisseurs déposées et pour une forte profondeur de tranchée sensiblement équivalente à celle obtenue après une double gravure chimique préférentielle, h ≈ 6 nm (voir profil en pointillés bleus sur la Figure IV-10).

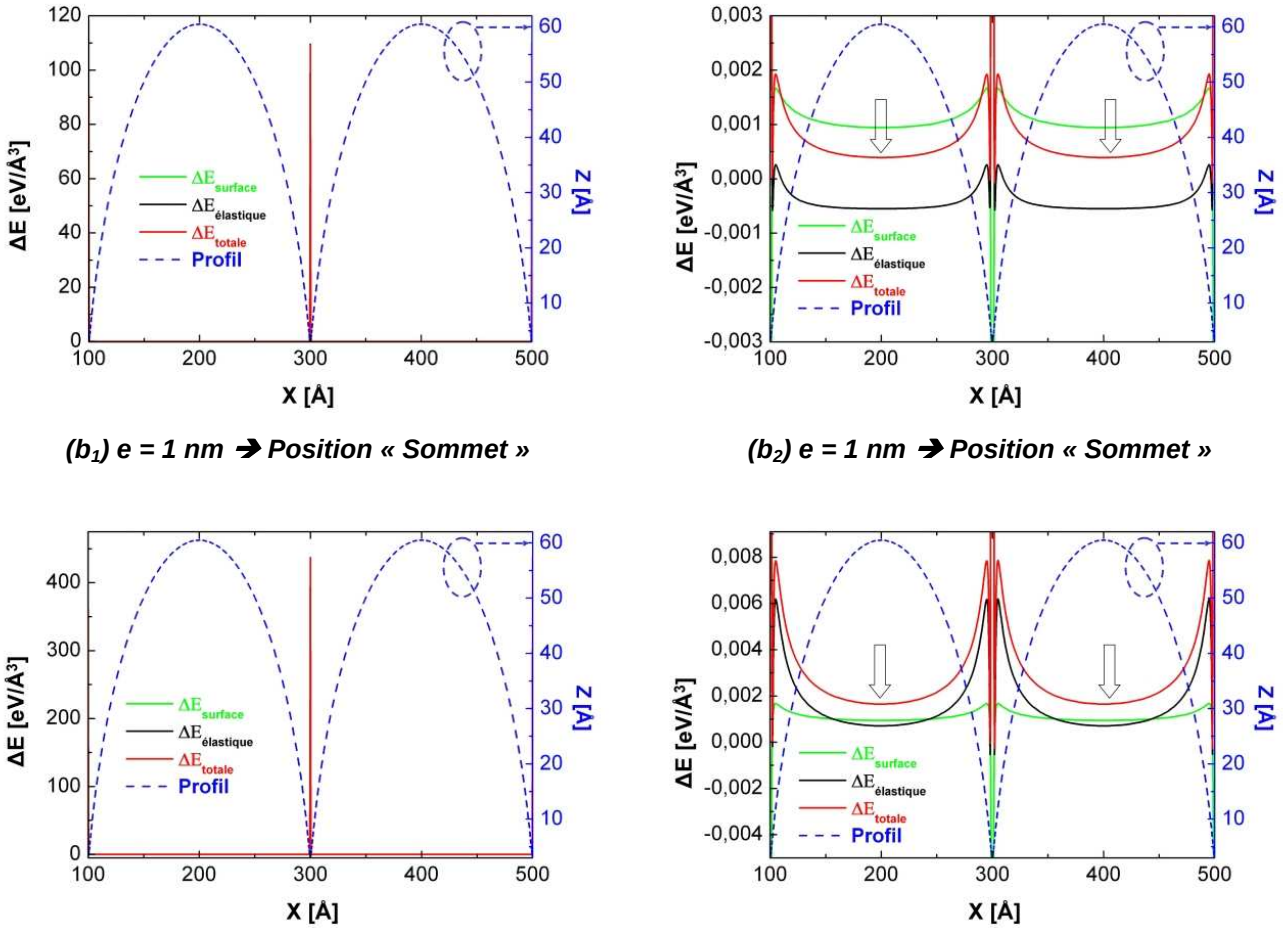
Pour des facteurs de forme encore plus importants, les positions « sommet » sont systématiquement favorisées et les barrières énergétiques sont devenues très grandes : de l'ordre de l'eV pour e = 0. 2 nm (voir Figure IV-10(a_1)), à dizaine d'eV/Å^3 pour e = 1 nm (voir Figure IV-10(b_1)) et une centaine d'eV/Å^3 pour e = 2 nm (voir Figure IV-10(c_1)). Dans cette configuration, les variations de la densité d'énergie élastique prédominent devant les termes d'énergie surfacique et par conséquent, la variation du potentiel chimique peut quasiment être assimilée à la variation d'énergie élastique.



(a_1) e = 0.2 nm ➔ Position « Sommet »



(a_2) e = 0.2 nm ➔ Position « Sommet »



(b_1) e = 1 nm ➔ Position « Sommet »

(b_2) e = 1 nm ➔ Position « Sommet »

(c_1) e = 2 nm ➔ Position « Sommet »

(c_2) e = 2 nm ➔ Position « Sommet »

Figure IV-10 : Variation des différentes contributions énergétiques du potentiel chimique en fonction de l'épaisseur déposée « e » pour α = 0.9. Le profil de la structuration de surface (α = 0.9) est tracé en pointillés bleus, la variation d'énergie de surface est tracée en vert, celle de l'énergie élastique en noire et la variation du potentiel chimique est tracée en rouge. (a_2 – c_2) sont des agrandissements des zones proches des très faibles énergies pour observer les faibles variations énergétiques. Les flèches indiquent les minima locaux de la variation du potentiel chimique.

Malgré les nombreuses approximations (énergie de surface constante en fonction de l'orientation cristalline, relaxation du substrat et interdiffusion négligées), ces différents résultats, basés sur des calculs simples d'élasticité continue, montrent la grande sensibilité du positionnement des îlots en fonction de la morphologie de surface et de l'épaisseur déposée. On peut donc en tirer un important résultat du point de vue expérimental. Plus les profondeurs de tranchées sont importantes et plus la variation énergétique entre deux positions sera grande bloquant localement la diffusion des îlots et empêchant la coalescence.

Après avoir présenté les mécanismes conditionnant le positionnement des nanostructures de Ge sur un substrat de silicium nanostructuré, nous étudions dans le paragraphe suivant, la forme et les déformations des îlots de Ge par des mesures de diffractions des rayons X en incidence rasante menées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) situé à Grenoble.

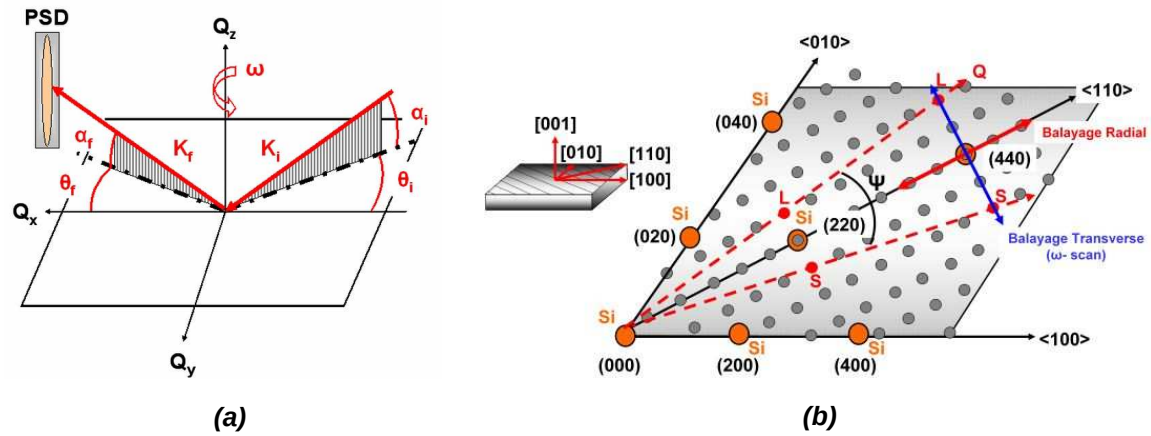
IV.2. Etude de la croissance de Germanium par la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD)

Des croissances de Ge ont été réalisées sur des échantillons Tw et TwSOI nanostructurés dans deux bâtis d'épitaxie ultravide situés sur les lignes CRG - BM32 et ID01 de l'ESRF pour effectuer des mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante.

IV.2.1. Description de la technique de diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD) appliquée aux substrats nanostructurés TwSOI

Afin de minimiser la pénétration du faisceau de rayons X dans le volume et d'être sensible aux contraintes (dislocations, motifs enterrés …) et à la croissance d'îlots de Ge, la diffraction s'effectue en incidence rasante (GIXRD pour « Grazing Incidence X-Ray Diffraction »), pour un angle proche de l'angle critique de réflexion totale (voir Annexe B pour une brève description de la technique). La Figure IV-11(a) présente la configuration de mesure dans l'espace réel et la Figure IV-11(b) un schéma dans l'espace réciproque.

L'intensité diffractée est mesurée en un point de l'espace réciproque repéré par l'extrémité du vecteur de transfert de moment ***Q*** (=2π/d avec d la distance inter-réticulaire) dont les composantes peuvent s'exprimer en fonction des angles d'incidences et d'émergences définis sur la Figure IV-11(a) (voir chapitre précédent et annexe B pour plus de détails). Le référentiel tracé sur la Figure IV-11(b) est le référentiel moyen, autrement dit situé à l'interface de collage, et donc à Ψ/2 du réseau de la couche supérieure et à Ψ/2 du réseau de la couche inférieure avec Ψ l'angle de torsion imposé lors du collage par adhésion moléculaire.



(a) *(b)*

Figure IV-11 : (a) Définition des angles et vecteurs utilisés en diffraction en incidence rasante. (b) L'espace réciproque, autour d'une raie de diffraction, dans le plan Q_z = 0. Le référentiel tracé est le référentiel moyen, les points orange représentent les nœuds du référentiel moyen, les points gris représentant une partie des pics de diffraction dus au réseau de dislocations de torsion pure. Les deux points rouges symbolisent les pics de Bragg de la Couche (L) et du Substrat (S) (couche supérieure et inférieure de part et d'autre du réseau de dislocations pour un substrat TwSOI) et Ψ l'angle de désorientation entre les deux cristaux. Les différents balayages angulaires utilisés sont indiqués par les flèches rouges (balayage radial) et bleues (balayage transverse).

Construction de l'espace réciproque du réseau de dislocations de torsion pures :

- Le réseau réciproque du réseau de dislocations (ou de la structuration de surface) peut être positionné dans le référentiel moyen associé au collage. Le réseau réciproque d'un réseau carré de périodicité Λ est un réseau carré de périodicité $2\pi/\Lambda$. Chaque nœud du réseau réciproque du réseau de dislocations est donc séparé de $2\pi/\Lambda$.

- D'autre part, le nœud (220) du référentiel moyen se trouve exactement au milieu des nœuds des pics de Bragg de la couche et du substrat. En effet, d'après la formule de Frank, pour de faibles angles de torsion Ψ, la distance entre deux nœuds du réseau réciproque du réseau de dislocations est $q_{vis} = 2\pi/(a_0\sqrt{2}/2\Psi)$. La distance, dans l'espace réciproque, des deux pics de Bragg de la couche et du substrat séparés d'un angle Ψ se trouve à : $\Psi \times q_{(220)} = \Psi \times 2\pi \times 2\sqrt{2}/a_0 = 2q_{vis}$. A partir d'un calcul similaire, la distance entre les pics de Bragg de la couche et du substrat autour de la raie (440) du référentiel moyen est égale à $4q_{vis}$ (voir schéma de l'espace réciproque Figure IV-11).

Construction de la cartographie des déformations dans l'espace réciproque induites par le réseau de dislocations :

Pour étudier les contraintes proches de la surface lors de la croissance des îlots, nous nous intéressons uniquement à la diffraction de plans perpendiculaires à la surface, c'est-à-dire aux nœuds de l'espace réciproque du type {hk0}, et plus particulièrement aux réflexions mesurables (220) et (440). Autour de ces nœuds, l'espace réciproque du réseau de dislocations (ou de la structuration de surface) est sondé par le vecteur de transfert de moment **Q** grâce à différents balayages angulaires :

- Le *balayage transverse* (souvent appelé ω-scan) du vecteur de transfert de moment **Q** (constant) est réalisé en effectuant une rotation de l'échantillon autour de sa normale (pour une position du détecteur fixe). Ce type de balayage permet de sonder l'espace réciproque comme illustré par les flèches bleues sur la Figure IV-11(b). Le trajet de ce balayage est en réalité un arc de cercle mais puisque l'amplitude du balayage est très faible, il est approximé par une droite. Ce balayage permet, en autre, de déterminer le facteur de forme de l'objet diffractant pour une valeur de paramètre de maille donnée (comme cela a été montré dans le chapitre précédent lors de la simulation du signal de diffraction permettant l'extraction des paramètres caractéristiques de la structuration de surface en absence du réseau de dislocations) ainsi que la présence du réseau de dislocations enterrées.

- Le *balayage radial* du vecteur de transfert de moment **Q** ($= 4\pi\sin\theta_i/\lambda$) est réalisé en effectuant une rotation simultanée de l'échantillon autour de sa normale ($\Delta\omega$) et du détecteur ($2\times\Delta\omega$). Ce type de balayage permet de sonder l'espace réciproque comme illustré par les flèches rouges sur la Figure IV-11(b), i.e. un déplacement du vecteur de transfert de moment le long d'une droite passant par l'origine du réseau réciproque et le point (hk0) considéré. Dans cette configuration, la variation du module du vecteur de transfert de moment permet de sonder différents paramètres de mailles puisqu'il peut également s'écrire dans l'espace réciproque : $Q = 2\pi/d$ avec $d = a/\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}$ où a est le paramètre de maille de l'objet sondé et h,k,l les coordonnées du nœud sondé dans l'espace réciproque. Ce type de balayage permet ainsi de déterminer les déformations et par conséquent les contraintes.

Du fait du grand nombre de nœuds du réseau de dislocations (ou de la structuration de surface), il est plus aisé de travailler avec les indices de Miller liés au réseau de dislocations (H,K). Pour ce faire, nous supposons le collage commensurable où la coïncidence entre les deux cristaux est strictement périodique. En d'autres termes, l'hypothèse consiste à dire que la périodicité du réseau de dislocations dont les lignes de dislocations sont orientées dans les directions <110> est un multiple de la distance inter-atomique dans la direction <110>, $a_0\sqrt{2}/2$, soit $\Lambda = n \times a_0\sqrt{2}/2$, avec n un entier. Par exemple,

si l'on considère le nœud (440) du silicium, les nœuds du réseau de dislocations dans l'espace réciproque peuvent ainsi être indexés à partir du ratio : $\Lambda/d_{(440)}$ avec Λ la périodicité du réseau de dislocations et $d_{(440)}$ la distance inter-réticulaire des plans (440) (voir schéma de la Figure IV-12).

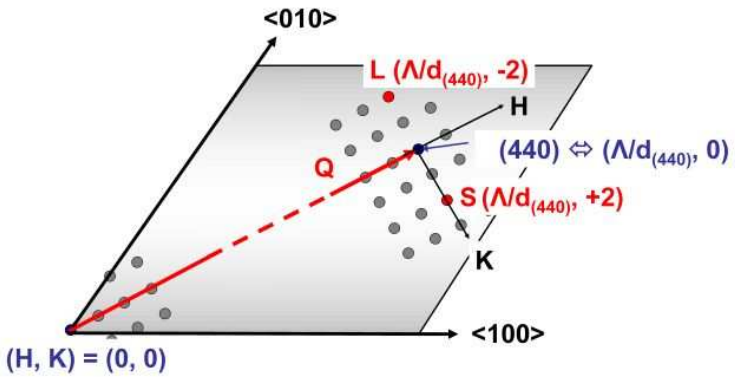


Figure IV-12 : Schéma de l'espace réciproque (dans le plan Q_z = 0) indexé avec les indices de Miller du réseau de dislocations (H,K). Un exemple est montré pour le nœud (440) du référentiel moyen et avec un réseau de dislocations de périodicité Λ.

Les cartographies de l'intensité diffractée des rayons X en incidence rasante ont été effectuées autour du nœud (440) du référentiel moyen afin d'augmenter la séparation des pics dans l'espace réciproque (voir Figure IV-11(b)). En effet, l'arc de cercle défini par l'extrémité du vecteur de transfert de moment Q est plus grand au voisinage de la réflexion (440) qu'au voisinage de la réflexion (220) comme illustré sur la Figure IV-11(b). L'ordre 0 du réseau de dislocations (autrement dit le nœud (440) du référentiel moyen) est indexé par (H,K) = ($\Lambda/d_{(440)}$, 0) et les pics de Bragg de la couche collée (L) et du substrat (S) (respectivement couche supérieure et inférieure pour un échantillon TwSOI) sont respectivement ($\Lambda/d_{(440)}$, -2) et ($\Lambda/d_{(440)}$, +2) comme indiqué sur le schéma de la Figure IV-12.

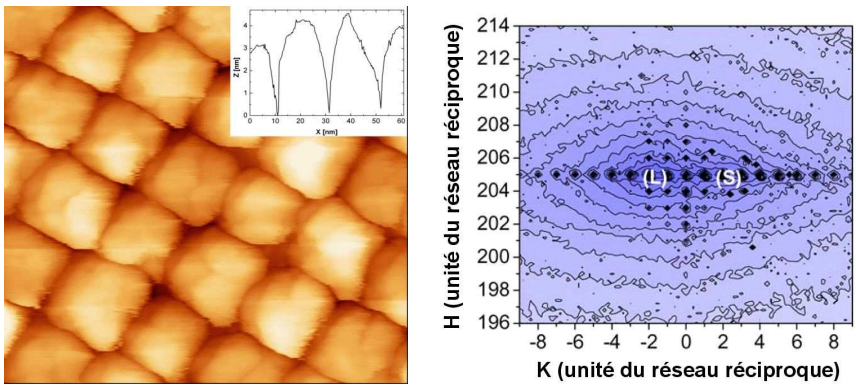
IV.2.2. Résultats de diffraction sur des échantillons de périodicité Λ = 20 nm

IV.2.2.a) Estimation de la contrainte et de l'interdiffusion

Les expériences de diffraction ont été réalisées sur la ligne ID01 de l'ESRF sur un échantillon Tw Bulk (sans couche d'oxyde enterré) nanostructuré par une double gravure chimique préférentielle de périodicité de l'ordre de 20 nm. Cette valeur a été vérifiée à partir d'un balayage transverse (ω-scan) autour de la réflexion (440). La distance angulaire entre les pics de Bragg de la couche et du substrat (non présenté) ont permis d'en déduire une périodicité $\Lambda \approx 19.68$ nm. La cartographie des intensités diffractées de cet échantillon a été mesurée dans l'espace réciproque du réseau de dislocations et la matrice d'orientation du réseau de dislocations permettant d'indexer les pics à partir des indices de Miller liés au réseau de dislocations (H, K) a été calculée à partir du ratio : $\Lambda/d_{(440)} = \Lambda/[a_0/(4\sqrt{2})] \approx 205$ u.r.r. (unité du réseau réciproque en $2\pi/\Lambda$). Par conséquent, dans le plan (H, K), la réflexion des pics de Bragg de la couche et du substrat peuvent être indexées par (205, -2) et (205, +2) respectivement, comme illustrée sur la Figure IV-12 et Figure IV-13(b).

La Figure IV-13 présente la morphologie de la structuration de surface de l'échantillon mesurée par STM ainsi que la cartographie de l'intensité diffractée des rayons X en incidence rasante dans l'espace réciproque autour des plans de diffraction (440) exprimés à partir des indices de Miller liés au réseau de dislocations [IV-12].

La mesure des pics de Bragg de la couche et du substrat confirme la présence du joint de grain et donc que la gravure chimique préférentielle s'est stoppée avant que la surface n'atteigne l'interface de collage. Autrement dit, les fonds des nano-tranchées n'ont pas atteint les lignes de dislocations enterrées.



(a) *(b)*

Figure IV-13 : (a) Image STM (200 x 200 nm²) d'une surface nanostructurée de périodicité Λ ≈ 19.68 nm obtenue par une double gravure préférentielle (Y7+Dash). (b) Cartographie de l'intensité diffractée autour des pics de Bragg (440) de la couche (L) (205,-2) et du substrat (S) (205, +2) dans l'espace réciproque du réseau de dislocations enterrées. Le point (205, 0) correspond à l'ordre 0 du réseau de dislocations. Energie : 10 keV et angle d'incidence et d'émergence = 0.175°.

Sur ce même type d'échantillon, des croissances de Ge ont été réalisées afin d'étudier la morphologie et la déformation des îlots de Ge avant et après un recuit thermique. Sur deux morceaux d'un échantillon de périodicité Λ ≈ 19.86 ± 0.2 nm, déterminée par un balayage transverse autour de la réflexion (440), avec une structuration de surface équivalente à celle illustrée sur la Figure IV-13, une épaisseur d'environ 1 nm de Ge a été déposée à 600°C avec une vitesse de dépôt de l'ordre de 0.07 nm/s. Un des échantillons a été ramené à température ambiante immédiatement après la croissance, tandis que le second est resté une demi-heure à 600°C. Sur ces deux échantillons, des caractérisations STM et des cartographies de l'intensité diffractée ont été réalisées.

La Figure IV-14 présente les observations STM et les cartographies de l'intensité diffractée des deux échantillons. La valeur du ratio $\Lambda/d_{(440)}$ est environ égale dans ce cas à 207. Les pics de diffraction de la couche et du substrat sont donc respectivement indexés par (207, -2) et (207, +2).

La Figure IV-14(a_1) présente l'organisation latérale des îlots de Ge sur la surface pré-nanostructurée par une double gravure chimique préférentielle. En fonction du recuit thermique, la morphologie des îlots de Ge a évolué. En effet, sur la Figure IV-14(a_1) les îlots de Ge avant le recuit sont presque plats avec des tranchées assez abruptes dont la profondeur est de l'ordre de 5 nm, tandis que, après le recuit (Figure IV-14(b_1)) les îlots sont arrondis avec des tranchées moins abruptes et moins profondes (entre 2 et 3 nm).

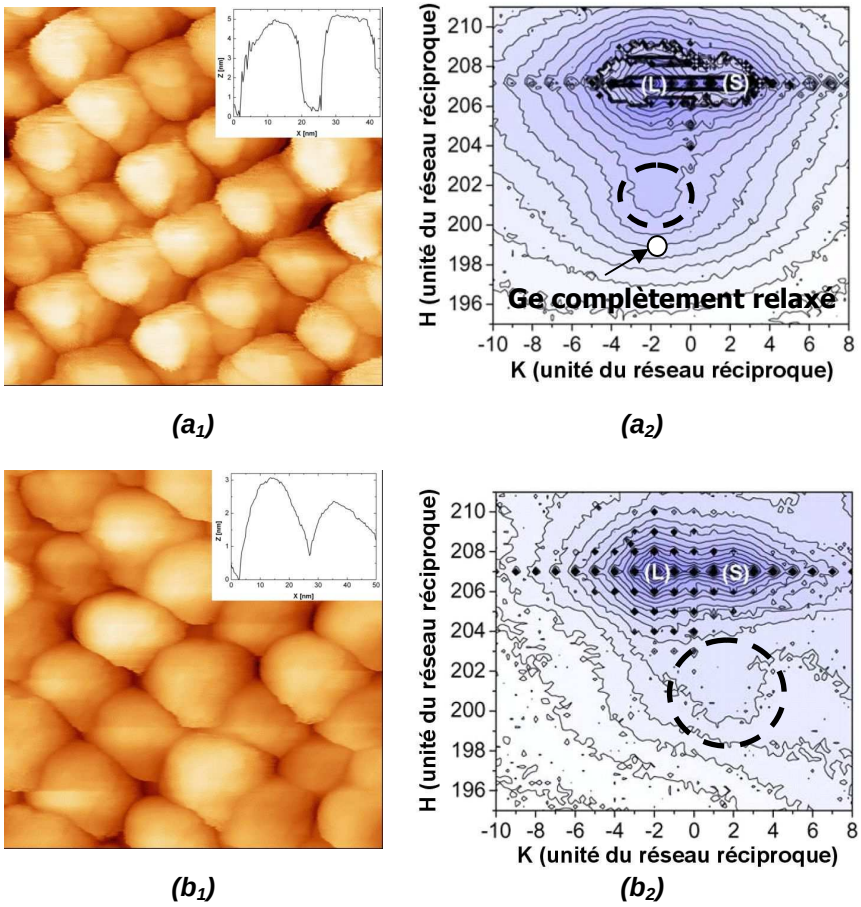


Figure IV-14 : Observations STM (100 x 100 nm²) de la morphologie des îlots de Germanium obtenus après une croissance d'une épaisseur équivalente de 1 nm avant (a_1) et après (b_1) un recuit de 30 min à 600°C. Cartographie de l'intensi té diffractée avant (a_2) et après (b_2) le recuit thermique autour de la raie (440) dans l'espace réciproque du réseau de dislocations enterrées. Les cercles en pointillés indiquent la contribution du Ge avant (a_2) et après (b_2) un recuit thermique.

D'autre part, sur la cartographie d'intensité diffractée de la Figure IV-14(a_2) issue de l'échantillon avant recuit, une large contribution du Ge est clairement apparente pour (H, K) ~ (201, -2) indiquant une épitaxie des îlots de Ge (ou de l'alliage SiGe) avec la couche collée (L). Celle-ci apparaît pour une valeur de H plus faible que pour le Si puisque le paramètre de maille du Ge (0.566 nm) est plus grand que celui du silicium (0.5431 nm). De plus, sachant que le pic de Bragg d'un îlot de Ge complètement relaxé devrait être situé à environ H = 199.1 u.r.r. ($2\pi/\Lambda$), les îlots de Ge ont dans ce cas une déformation de l'ordre de 1% ($=\Delta H/H=(201-199.1)/199.1$). Autrement dit, en absence de recuit, le Ge a déjà fortement relaxé sur la couche collée.

Apres le recuit (voir Figure IV-14(b_2)), un fort élargissement de l'intensité diffractée se produit menant à une dilution du signal dans le fond diffus du substrat et de la couche collée. Lors du recuit thermique à 600°C, les atomes de Ge interdiffusent dans le silicium. Le paramètre de maille du système devient alors celui d'un alliage dilué en Ge et les contributions de chaque élément sont très rapprochées sur la cartographie de la Figure IV-14(b_2).

Ces observations ont également été observées lors de croissances sur substrat plan. Ce phénomène n'est donc pas directement lié à la structuration de surface. Afin d'estimer la concentration de Ge dans les îlots, des mesures de diffraction anomales ont été réalisées sur l'échantillon non recuit.

IV.2.2.b) Description de la technique de diffraction anomale des rayons X

Avant d'estimer la concentration de Ge au sein des îlots, nous allons tout d'abord décrire brièvement la méthode de la diffraction anomale. Cette méthode non destructive permet d'être sensible au contraste chimique d'un élément au sein d'un alliage (en l'occurrence $Si_{1-x}Ge_x$). L'intensité diffractée étant proportionnelle au carré du facteur de diffusion atomique, une variation du facteur de diffusion atomique d'une espèce (ici le Ge) va induire une modification de la valeur de l'intensité diffractée. C'est au voisinage d'un seuil d'absorption que cette variation sera la plus importante [IV-13]. Dans le domaine des rayons X, les transitions électroniques K et L sont généralement utilisées. La dépendance en énergie (E) et en transfert de moment (Q) du facteur de forme de diffusion atomique peut s'exprimer par :

$$f(Q,E) \approx f_0(Q) + f^{'}(E) + if^{''}(E) \qquad \text{(Éq. IV-10)}$$

avec f_0 la valeur du facteur de diffusion atomique (loin de la résonance) répertoriée dans les tables internationales, $f^{'}(E)$ et $f^{''}(E)$ sont respectivement les parties réelles et imaginaires des corrections dépendantes de l'énergie qui peuvent fortement varier au voisinage d'un seuil d'absorption. La partie réelle contribue à la diffusion et la partie imaginaire contribue à l'absorption des rayons X. Le facteur de forme f_0 représente la transformée de Fourier de la densité électronique. Sa dépendance en Q (voir Figure IV-16(a) dans le cas du Ge et du Si) reflète la distribution spatiale des électrons dans l'atome. Pour une géométrie en transmission ($\theta = 0$), f_0 est égal au nombre total d'électrons de l'atome et diminue pour les grands transferts de moments Q. La diminution des termes correctifs f' et f'' en fonction du transfert de moment est généralement négligée car les électrons des couches internes, qui sont responsables des termes correctifs, sont fortement localisés dans l'espace et par conséquent leur facteur de diffusion s'étend davantage en Q (propriété de la transformée de Fourier) de telle manière qu'ils sont quasi constants en fonction de Q. Quant à leur dépendance en énergie, elle est tracée sur la Figure IV-15. En pratique le facteur correctif $f^{''}(E)$ est mesurée par fluorescence (ou par absorption), puis $f^{'}(E)$ est déduit à partir de la relation de Kramers-Kronig [IV-16] pour les valeurs de $f^{''}(E)$ proches du seuil d'absorption. Les autres valeurs de $f^{''}(E)$, loin du seuil, sont extraites des valeurs des tables internationales (qui peuvent également être extraites des réf. [IV-17] et [IV-18]).

L'approche la plus simple, et c'est celle qui a été retenue au cours de ce travail pour estimer la concentration de Ge au sein des îlots, consiste ensuite à mesurer deux balayages radiaux (sensible au paramètre de maille) à deux énergies différentes dont l'une est proche du seuil d'absorption de l'espèce considérée (voir Figure IV-15) afin d'avoir une forte variation de l'intensité diffractée mesurée. D'autres équipes utilisent plus de deux énergies (par exemple 9 pour la réf. [IV-14] et 12 pour la réf. [IV-15]) de part et d'autre du seuil d'absorption pour augmenter la précision de l'estimation de la concentration de l'espèce considérée. Après avoir mesuré les intensités diffractées à ces différentes énergies on effectue le ratio de ces intensités, qui dans le cas d'un alliage $Si_{1-x}Ge_x$ s'écrit :

$$\frac{I_{Si_{1-x}Ge_x}(E_1)}{I_{Si_{1-x}Ge_x}(E_2)} \approx \left| \frac{(1-x)[f_0^{Si}(Q) + f_{Si}^{'}(E_1) + if_{Si}^{''}(E_1)] + x[f_0^{Ge}(Q) + f_{Ge}^{'}(E_1) + if_{Ge}^{''}(E_1)]}{(1-x)[f_0^{Si}(Q) + f_{Si}^{'}(E_2) + if_{Si}^{''}(E_2)] + x[f_0^{Ge}(Q) + f_{Ge}^{'}(E_2) + if_{Ge}^{''}(E_2)]} \right|^2 \qquad \text{(Éq. IV-11)}$$

Dans notre cas, il va s'agir de faire varier le facteur de diffusion atomique du Ge (pour un facteur de diffusion atomique de silicium fixe) et pour ce faire deux énergies proches de la transition K du Ge (environ 11,109 keV, voir Figure IV-15) sont choisies. Sachant que les énergies des seuils d'absorption du Si (environ 1.83 keV pour la raie K) sont inférieures à celle de la transition K du Ge, les facteurs correctifs ($f^{'}(E)$ et $f^{''}(E)$) du Si sont négligeables. Par conséquent, seul le facteur de diffusion atomique

du Ge sera modifié en fonction de l'énergie. Par ailleurs, le terme correctif f" du Ge peut être négligé car celui-ci est très petit pour les deux énergies prises au dessous du seuil d'absorption du Ge (Figure IV-15). Compte tenu de ces considérations, le ratio des intensités diffractées peut être simplifié en :

$$\frac{I_{Si_{1-x}Ge_x}(E_1)}{I_{Si_{1-x}Ge_x}(E_2)} \approx \left| \frac{(1-x)[f_0^{Si}(Q)] + x[f_0^{Ge}(Q) + f'_{Ge}(E_1)]}{(1-x)[f_0^{Si}(Q)] + x[f_0^{Ge}(Q) + f'_{Ge}(E_2)]} \right|^2 \qquad \text{(Éq. IV-12)}$$

D'autre part, la sensibilité du signal peut être nettement améliorée si les mesures sont effectuées pour des transferts de moment Q grand. La Figure IV-16(b), extraite de la référence [IV-19], présente l'évolution des ratios des intensités diffractées en fonction du transfert de moment Q pour deux énergies proches du seuil d'absorption du Ge (E_1 = 11.043 keV et E_2 = 11.103 keV), dans le cas du Ge pur et pour deux alliages : $Si_{0.1}Ge_{0.9}$ et $Si_{0.3}Ge_{0.7}$. Il est montré que plus la mesure s'effectue à haut Q et plus la différence des ratios d'intensité entre un Ge pur et un alliage est grand traduisant ainsi une augmentation de la sensibilité de détection au Ge.

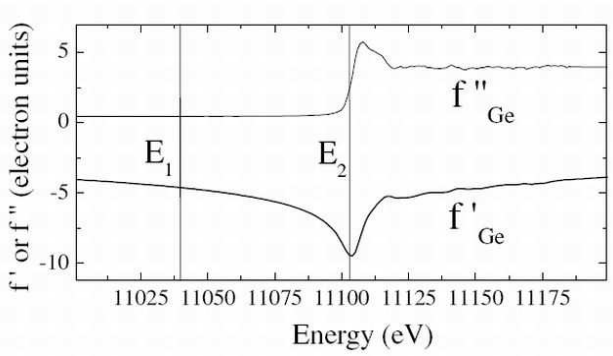


Figure IV-15 : Dépendance en énergie de la partie réelle f' et imaginaire f'' des facteurs correctifs du facteur de diffusion du Ge.

Les lignes perpendiculaires indiquent les deux énergies E_1 et E_2 choisies pour étudier la diffraction anomale [IV-19].

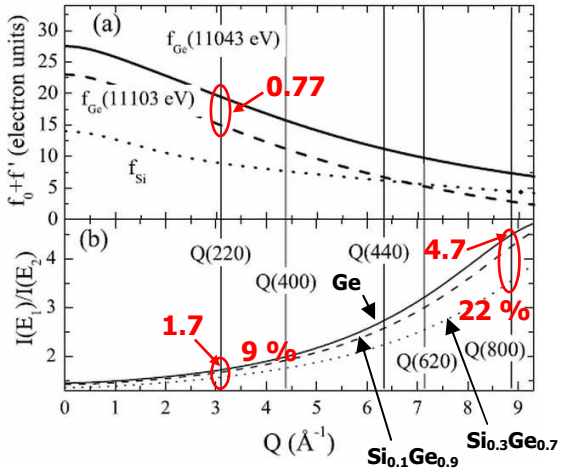


Figure IV-16 : (a) Evolution de la partie réelle du facteur de diffusion atomique pour le silicium (pointillés) et le Ge à deux énergies E_1 = 11043 eV (trait plein) et E_2 = 11103 eV (tirets) en fonction du transfert de moment Q. (b) Dépendance théorique du ratio des intensités diffractées à E_1 = 11.043 keV et à E_2 = 11.103 keV en fonction du transfert de moment Q pour le Ge pur (trait plein), pour l'alliage $Si_{0,1}Ge_{0,9}$ (tirets) et $Si_{0,3}Ge_{0,7}$ (pointillés) [IV-19].

Les lignes perpendiculaires indiquent les positions des plans de diffraction sondés.

En effet, pour la raie (220), le ratio des intensités diffractées atteint 1.7 pour le Ge pur (voir Figure IV-16(b)) et les différences de ratio d'intensité entre le Ge pur et les alliages SiGe sont très faibles comparativement aux différences obtenues pour des mesures réalisées à des réflexions plus grandes (par exemple la réflexion (800)). Pour des valeurs de Q proches de la réflexion (220), le facteur de diffusion du Ge est plus important que celui du Si, d'où une très faible variation du ratio des intensités entraînant une extraction délicate de la concentration en Ge. Tandis pour des valeurs de Q proches de la réflexion (800), le facteur de diffusion du Si devient plus important que celui du Ge, et le ratio des

intensités pour du Ge pur atteint 4.7. De ce fait, la variation de ce ratio est de l'ordre de 22% pour des valeurs de Q proches de (800) contre 9% proche de (220) pour une variation de Ge pur à l'alliage $Si_{0.3}Ge_{0.7}$. Par conséquent, la mesure des intensités pour des grandes valeurs de Q augmente considérablement la détection d'une faible variation de la concentration de Ge dans un alliage $Si_{1-x}Ge_x$.

En combinant les balayages transverses (qui détermine le facteur de forme de l'objet diffractant) et radiaux (qui détermine le paramètre de maille au sein de l'îlot), il est possible d'extraire le profil de concentration de Ge dans l'îlot [IV-19].

Ainsi, en mesurant les réflexions de Bragg pour des grands transferts de moment Q, on améliore à la fois la sensibilité de la détection de la contribution du Ge ainsi que le pouvoir de séparation de deux pics d'intensités.

IV.2.2.c) Estimation de la concentration de Germanium au sein des îlots

Cette technique a donc été utilisée pour estimer la concentration de Ge dans les îlots auto-organisés tout de suite après la croissance et avant le recuit de 30 min à 600°C. Les deux énergies utilisées pour cette étude sont E_1 = 11.050 keV et E_2 = 11.103 keV (voir Figure IV-17).

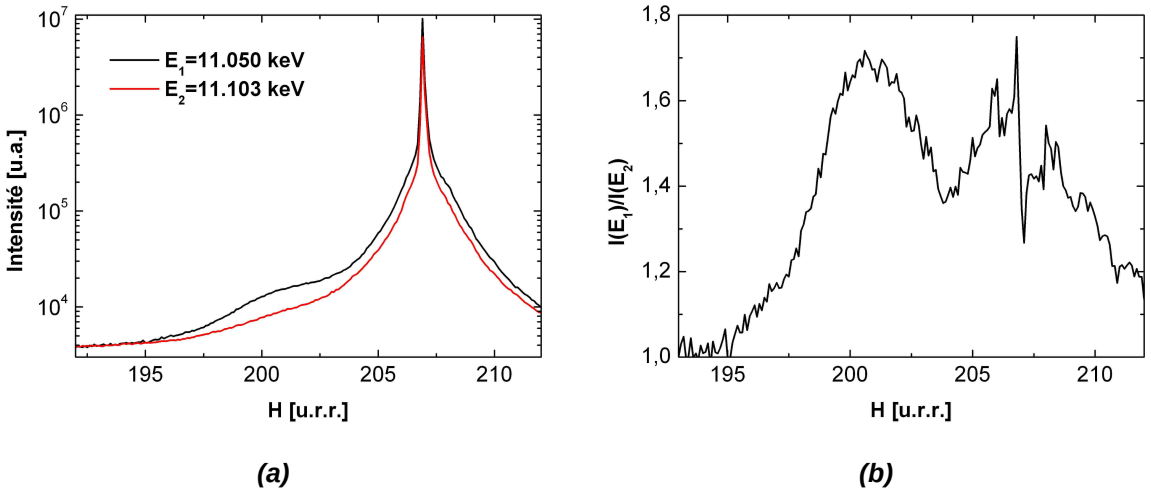


Figure IV-17 : Balayage radial autour de la raie (440) sur le pic de la couche collée (autrement dit autour de la raie (H,K) = (201, -2)) de l'échantillon présenté sur la Figure IV-14(b) pour deux énergies (E_1 = 11. 050 keV et E_2 = 11.103 keV) au dessous du seuil d'absorption du Germanium. (b) Ratio des deux intensités en fonction de l'indice de Miller H du réseau réciproque du réseau de dislocations.

La Figure IV-17 présente les résultats de mesure des intensités diffractées pour les deux énergies considérées au dessous du seuil d'absorption de Ge et le rapport des intensités mesurées à ces deux énergies autour de la raie (440). Nous pouvons vérifier que l'intensité diffractée pour l'énergie E_1 est plus grande que l'intensité diffractée pour l'énergie E_2 du fait que le facteur correctif f' du facteur de diffusion (négatif voir Figure IV-15) est plus important à l'énergie E_2 qu'à E_1. La Figure IV-17(b) présente l'évolution du ratio des deux intensités diffractées en fonction de l'indice de Miller H du

réseau réciproque du réseau de dislocations enterrées. La contribution du Ge autour de (H, K) ≈ (201, -2) est clairement mise en évidence comme illustré sur la Figure IV-14(b)[1].

A partir de ce ratio via l'Eq. IV-12, nous pouvons donc en déduire la concentration x de Ge au sein des îlots. Cependant, il faut avant tout déterminer les facteurs de diffusion atomique $f_0(Q)$ du Si et du Ge aux valeurs de Q balayés lors du balayage radial en H. Pour ce faire, nous écrivons :

$$Q(H) = H.\frac{2\pi}{\Lambda} \qquad \text{(Éq. IV-13)}$$

Avec H l'indice de Miller balayé dans l'espace du réseau réciproque du réseau de dislocations enterrées et Λ la périodicité du réseau de dislocations déterminée lors du balayage transverse (≈ 19.86 nm). Connaissant les valeurs de Q pour chaque valeur de H, nous pouvons en déduire les valeurs des facteurs de diffusion atomique $f_0(Q)$ (voir Figure IV-16(a)) via les tables internationales et par conséquent la valeur de la concentration x de Ge.

La concentration x de Ge peut être tracée en fonction du paramètre de maille sondé lors du balayage radial (voir Figure IV-18). L'extraction du paramètre de maille (a_x) peut s'effectuer à partir de l'Eq. IV-14:

$$a_x(H) = a_{Si} + a_{Si}(1 - \frac{H}{207}) \qquad \text{(Éq. IV-14)}$$

Avec H_{Si} = 207, la valeur de l'indice de Miller de la réflexion (440) du Si exprimée dans le réseau réciproque du réseau de dislocations.

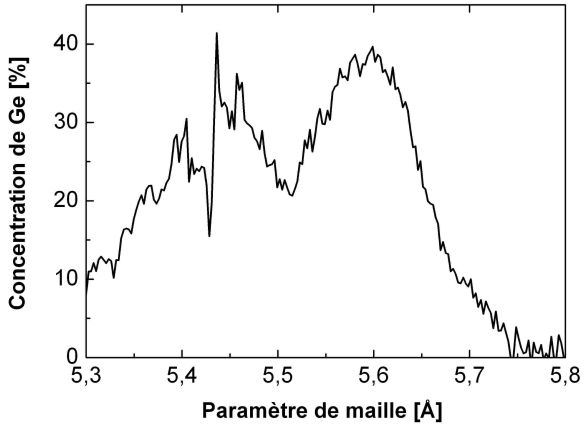


Figure IV-18 : Estimation de la concentration de Ge à partir des valeurs du ratio des intensités diffractées pour les deux énergies (E_1 = 11.050 keV et E_2 = 11.103 keV) au dessous du seuil d'absorption du Ge pour la réflexion (440).

Les îlots formés lors de la croissance ont une concentration maximum de Ge près de 40 ±10% confirmant la forte interdiffusion au cours des 14 minutes de dépôt. Pour tenter de quantifier cette interdiffusion, nous allons extraire de l'intensité diffractée la contribution du Si et du Ge en estimant leur facteur de structure respectif.

[1] Le pic de droite résulte probablement des effets de fond diffus à la base du pic intense de Si. Des effets identiques sont observés pour des croissances de boîtes quantiques sur substrat plan. Ils sont difficiles à estimer quantitativement.

IV.2.2.d) Extraction des facteurs de diffusion atomique du Si et du Ge

La technique de diffraction anomale a également été utilisée pour extraire les facteurs de diffusion atomique du Si et du Ge. En reprenant l'Eq. IV-10 pour le Si et le Ge, il vient :

$$f_{Ge}(Q,E) \approx f_{0,Ge}(Q) + f_{Ge}^{'}(E) + if_{Ge}^{''}(E) \qquad \text{(Éq. IV-15)}$$

et pour les autres atomes (Si) :

$$f_{Si}(Q,E) \approx f_{0,Si}(Q) + f_{Si}^{'}(E) + if_{Si}^{''}(E) \qquad \text{(Éq. IV-16)}$$

Selon un formalisme introduit par J. Karles [IV-20], trois facteurs de structures peuvent être définis pour exprimer l'intensité diffractée :

$$\begin{cases} F_{Si}(\vec{Q}) = \sum_{j}^{Si} f_{0,Si}(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}.\vec{R}_j} = \sum_{j}^{Si} f_{0,Si}(\vec{Q}) e^{i\varphi_{Si_j}} = \|F_{Si}\| e^{i\varphi_{Si}} \\ F_{Ge}(\vec{Q}) = \sum_{j}^{Ge} f_{0,Ge}(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}.\vec{R}_j} = \sum_{j}^{Ge} f_{0,Ge}(\vec{Q}) e^{i\varphi_{Ge_j}} = \|F_{Ge}\| e^{i\varphi_{Ge}} \end{cases} \qquad \text{(Éq. IV-17)}$$

$$F_T(\vec{Q}) = F_{Ge}(\vec{Q}) + F_{Si}(\vec{Q}) = \|F_T\| e^{i\varphi_T}$$

F_{Ge} regroupe la contribution de Thomson (fonction de Q) des atomes de Ge, et F_{Si} la contribution des atomes de Si. Parmi les 6 inconnues $\|F_{Ge}\|$, φ_{Ge}, $\|F_{Si}\|$, φ_{Si}, $\|F_T\|$, et φ_T seules 4 sont indépendantes puisque $F_T = F_{Ge} + F_{Si}$. La Figure IV-19 représente dans le plan complexe les 6 inconnues ainsi définies.

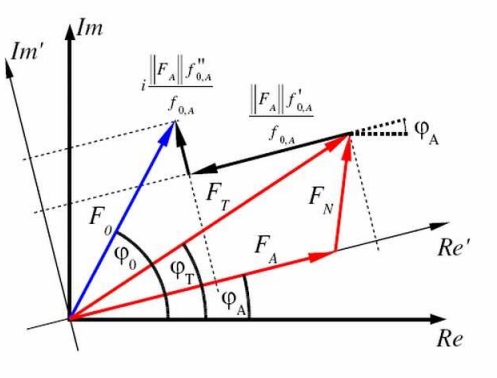


Figure IV-19 : Construction dans le plan complexe des facteurs de structure et de leurs phases [IV-22].

Dans l'approximation de Born (i.e. de diffusion simple) le facteur de structure s'écrit, en un point **Q** de l'espace réciproque, pour une énergie donnée, et en tenant compte des corrections anomales [IV-21]:

$$F_0(\vec{Q},E) = F_T(\vec{Q}) + \frac{\|F_{Ge}(\vec{Q})\|}{f_{0,Ge}(\vec{Q})}[f_{0,Ge}^{'}(E) + if_{Ge}^{''}(E)]e^{i\varphi_{Ge}} \qquad \text{(Éq. IV-18)}$$

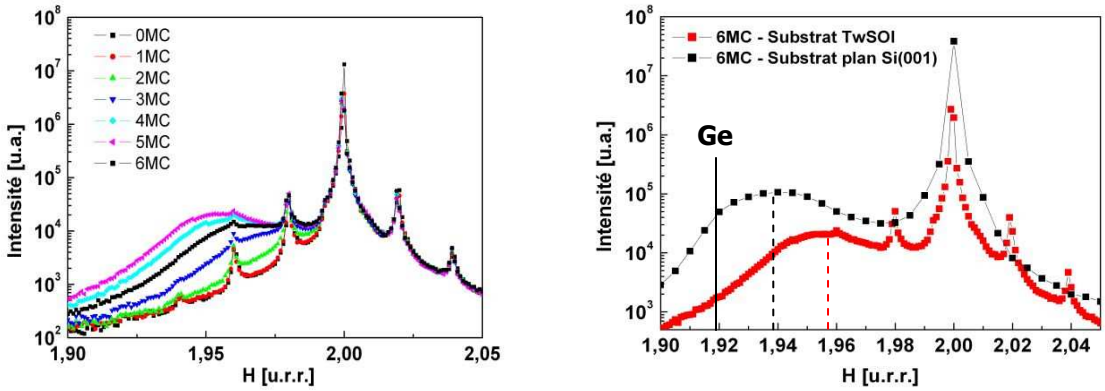
D'où l'intensité diffractée :

$$I(\vec{Q},E) \approx \|F_T(\vec{Q})\|^2 + \frac{\|F_{Ge}(\vec{Q})\|}{f_{0,Ge}(\vec{Q})}{}^2[f_{0,Ge}^{'}(E)^2 + f_{Ge}^{''}(E)^2] + 2\frac{\|F_{Ge}(\vec{Q})\|\|F_T(\vec{Q})\|}{f_{0,Ge}}[f_{0,Ge}^{'}(E)\cos(\varphi_T - \varphi_{Ge}) + f_{0,Ge}^{''}(E)\sin(\varphi_T - \varphi_{Ge})] \qquad \text{(Éq. IV-19)}$$

Pour une réflexion donnée (**Q** fixé), et connaissant notamment les variations des termes correctifs anomaux du Ge avec l'énergie (voir Figure IV-15), il suffit à priori de 3 mesures de l'intensité pour en déduire $\Delta\varphi = \varphi_T - \varphi_{Ge}$, F_T, et F_{Ge}. Il est alors possible d'en déduire $\varphi_T - \varphi_{Si}$ et F_{Si}, ainsi que $\varphi_0 - \varphi_{Ge}$.

Cependant, l'utilisation de 3 énergies est très souvent insuffisante pour extraire ces paramètres. Pour augmenter la précision d'extraction, nous avons utilisé une méthode développée par V. Favre-Nicolin [IV-21] qui consiste à utiliser 12 énergies (de part et d'autre du seuil d'absorption du Ge dans une gamme de 100 eV) pour affiner les paramètres structuraux $\Delta\varphi$, F_T, et F_{Ge} en ajustant une intensité calculée $I_{calc.}(E_i)$ (Eq. IV-18) aux différentes intensités expérimentales $I_{exp.}$ (E_i) par la méthode des moindres carrés. Pour davantage de détails le lecteur pourra se reporter aux références [IV-21] et [IV-22]. Ce programme permettant d'extraire ces paramètres est nommé NanoMAD (pour « *Multiwavelength Anomalous Diffraction* ») et a été écrit en langage C++ par V. Favre-Nicolin [IV-21].

L'échantillon étudié est celui observé au MEB sur la Figure IV-2. Il s'agit d'un échantillon TwSOI nanostructuré par une double gravure chimique préférentielle de périodicité 20 nm. Nous avons donc effectué un balayage radial autour de la réflexion (220) pour chaque monocouche de Ge déposée à 500 °C (Figure IV-20(a)).



(a) *(b)*

Figure IV-20 : (a) Balayages radiaux en incidence rasante autour de la raie (220) du silicium pour chaque monocouche de Ge déposée à 500 °C sur un substrat TwSOI nanostructuré (Λ = 20 nm). (b) Comparaison de l'intensité diffractée issue d'une croissance de 6 monocouches de Ge à 500°C sur un substrat TwSOI nanostructuré (Λ = 20 nm) et sur un substrat de Si (001) plan. Energie = 11 keV. Angles d'incidence et d'émergence : $\alpha_i = \alpha_f = 0.166$ °.

Sur la Figure IV-20(a), nous pouvons constater les pics satellites dus à la structuration de surface périodique et au champ de contrainte périodique engendrée par le réseau de dislocations enterrées. On peut également constater un début de relaxation du Ge dès la seconde monocouche déposée se traduisant par un épaulement du signal. En d'autres termes, la couche de mouillage semble être de l'ordre d'une monocouche contrairement à ce qui est observé sur un substrat de Si (001) plan (équivalent à 3 - 4 monocouches). Au dessus de 2 monocouches, l'épaulement se décale progressivement vers les faibles valeurs de H se rapprochant de la valeur théorique de l'indice de Miller d'une couche de Ge complètement relaxée (H ≈ 1.92). Ceci indique une augmentation relative de la relaxation au sein, ou au dessous, de l'îlot. Il est intéressant de noter que cette relaxation est plus faible que celle obtenue, à la même température de croissance, sur un substrat plan puisque

l'épaulement du signal provenant d'un substrat plan s'étale moins en H que celui obtenu à partir d'un échantillon Tw comme illustré sur la Figure IV-20(b).

Par la suite nous avons effectué ce même type de mesure pour 9 énergies (E_1 = 11.093 keV, E_2 = 11.098 keV, E_3 = 11.101 keV, E_4 = 11.102 keV, E_5 = 11.103 keV, E_6 = 11.104 keV, E_7 = 11.105 keV, E_8 = 11.108 keV, E_9 = 11.153 keV) dans le but d'extraire les facteurs de structure du Ge et du Si pour chaque monocouche déposée de la Figure IV-20. Autrement dit, nous allons extraire les contributions du Si et du Ge contenues dans le signal mesuré de diffraction. La Figure IV-21(a-b) présente les facteurs de structure du Ge (F_{Ge}) et du Si (F_{Si}) extraits de la méthode développée précédemment en fonction du nombre de monocouches déposées.

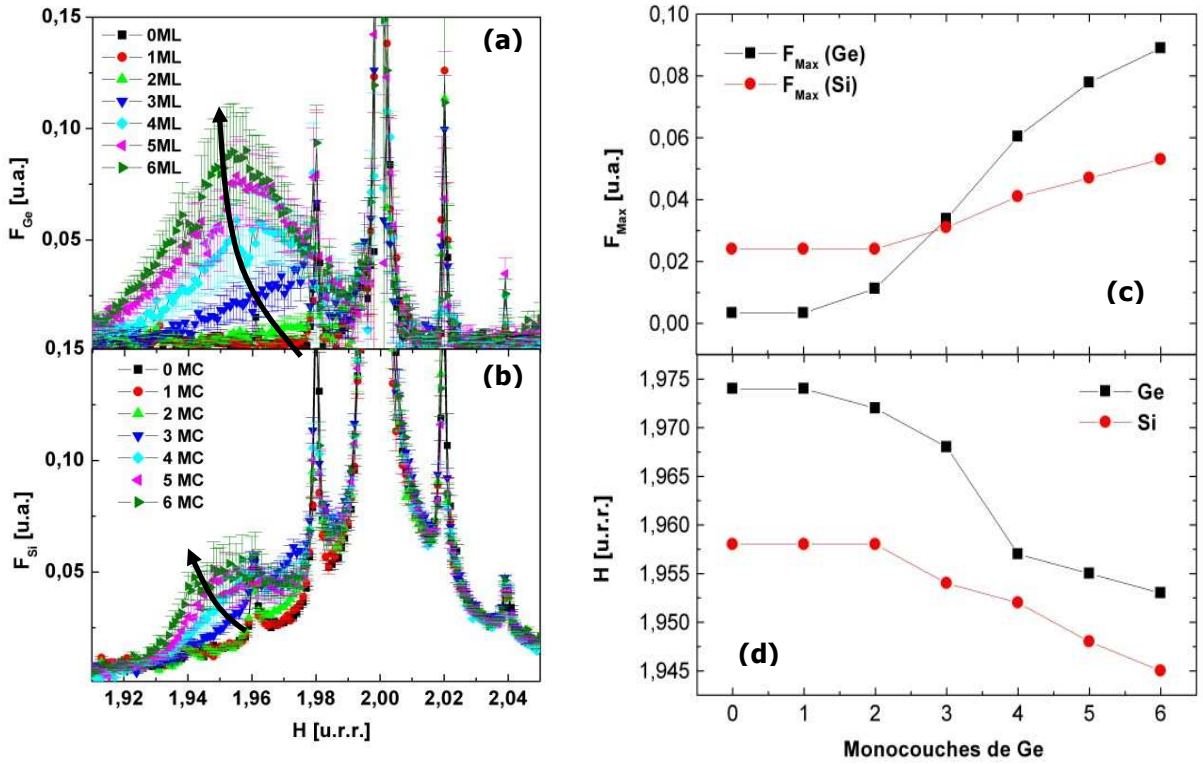


Figure IV-21 : Facteurs de structure du (a) Ge et du (b) Si extraits des mesures GIXRD pour 9 énergies de part et d'autre du seuil d'absorption du Ge. (c) Evolution de la valeur maximale du facteur de structure du Si et du Ge en fonction du nombre de monocouches déposées de Ge. (d) Evolution de la position du maximum du facteur de structure (indexé par l'indice de Miller H) en fonction du nombre de monocouches déposées de Ge.

Dès la seconde monocouche de Ge déposée, le facteur de structure du Ge et du Si augmente en fonction de la quantité de matière déposée. Les deux signaux se décalent vers les faibles valeurs de H. En ce qui concerne le Ge, ce comportement est logique puisqu'il tend vers sa valeur relaxée (H ≈ 1,92), en revanche pour le Si, ce décalage indique que, soit le Si a diffusé au sein de l'îlot de Ge, soit on assiste à la relaxation/déformation du substrat structuré (le plot de Si se déforme pour s'adapter au paramètre de maille du Ge). Des simulations atomistiques sont actuellement en cours pour tenter de répondre à cette question[2]. Ces observations confirment néanmoins les analyses précédentes avec les cartographies d'intensité diffractée et l'estimation de la concentration de Ge au sein de l'îlot.

[2] Calculs basés sur le code développé par C. Priester (voir réf.[IV-10])

La Figure IV-21(c) présente l'évolution du maximum du facteur de structure du Ge et du Si pour des valeurs de H inférieures à 1.98 en fonction du nombre de monocouches déposées de Ge. L'évolution du facteur de structure du Ge en fonction du nombre de monocouches de Ge déposées est beaucoup plus rapide que celui du Si. La position de ces maxima en terme d'indice de Miller H est également tracée en fonction du nombre de monocouche de Ge déposée (Figure IV-21(d)) et ces maxima tendent vers des faibles valeurs de H et plus particulièrement vers la valeur du Ge complètement relaxée à environ 1.92.

Après avoir étudié la croissance de Ge par la diffraction des rayons X en incidence rasante sur des surfaces nanostructurées de périodicité 20 nm, dans le paragraphe suivant nous étudions la croissance de Ge sur une surface structurée de périodicité 50 nm par la diffusion des rayons X en incidence rasante.

IV.3. Etude de la croissance de Germanium par la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS)

Dans cette partie, nous étudions une croissance d'îlots de Ge sur un substrat TwSOI nanostructuré obtenu par une double gravure chimique préférentielle de périodicité 50 nm en combinant la diffraction et la diffusion des rayons X en incidence rasante. La diffraction des rayons X permet d'estimer les contraintes, la diffusion des rayons X permet l'étude d'objets de tailles nanométriques (en surface ou enterrés à de faibles profondeurs) en donnant des informations sur la taille moyenne et la morphologie des objets (présence de facettes) ou les corrélations spatiales entre les objets. Cette technique permet de suivre l'évolution d'une morphologie de surface in-situ pendant un dépôt (lent en général) [IV-23].

Avant d'analyser les résultats issus des observations MEB et des techniques des rayons X en incidence rasante, la technique de diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS pour *« Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering »*) est brièvement présentée.

IV.3.1. Description de la technique de la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS)

La géométrie de la mesure est présentée sur la Figure IV-22(a). En complément de la réflectivité X qui consiste à mesurer l'intensité spéculaire permettant d'accéder aux variations de densité électronique perpendiculaire à la surface, la technique GISAXS mesure l'intensité diffusée hors spéculaire au voisinage de l'origine du réseau réciproque.

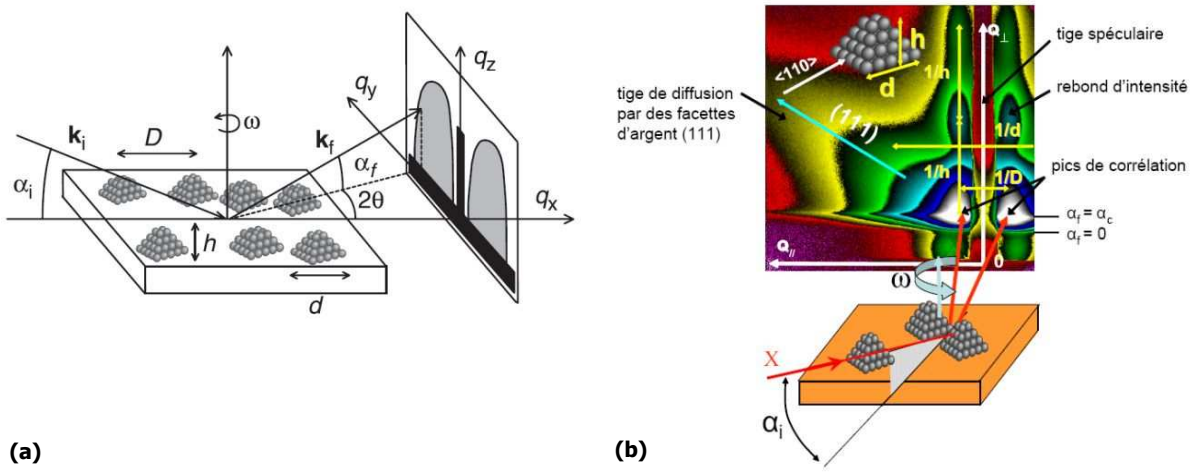


Figure IV-22 : (a) Géométrie d'une expérience de GISAXS avec respectivement α_i et α_f les angles d'incidence et d'émergence. Le signal diffusé par la topographie de surface est collecté par une caméra CCD (Charge Coupled Digital) [IV-23]. (b) Cliché expérimental obtenue pour un dépôt équivalent de 2 nm d'argent sur MgO(001) à 550 K. Le faisceau est aligné selon la direction <110> du substrat. L'échelle des intensités est logarithmique : à un changement de couleur correspond une décade d'intensité, le maximum étant la couleur blanche, h et d sont respectivement la hauteur et la taille latérale des agrégats ; D est la distance moyenne entre agrégats [IV-24].

Des informations sur les corrélations latérales, les formes et les tailles d'agrégats peuvent être extraites comme illustré sur la Figure IV-22(b) qui présente un cliché expérimental GISAXS obtenu lors d'un dépôt équivalent de 2 nm d'Ag sur MgO(001) à 550 K (Figure IV-22(b)) extrait de la thèse de F. Leroy [IV-24].L'image GISAXS, qui est une image enregistrée par une caméra CCD, donne donc une cartographie d'intensité diffusée dont l'abscisse est une mesure de l'angle 2θ et l'ordonné une mesure de l'angle α_f. Connaissant la distance « échantillon – caméra CCD », le nombre de pixel sur la caméra (1152 x 1241) et la taille des pixels (56.25 µm), l'image peut directement être convertie en coordonnées $Q_\perp$ et $Q_{//}$. En effet, d'après la Figure IV-22(a), nous pouvons écrire :

$$\text{Sin}(2\theta) = (\text{largeur du pixel x n° Pixel})/\ \text{distance (Ech. – Cam. CCD)}$$

$$\text{Sin}(\alpha_f) = (\text{largeur du pixel x n° Pixel})/\ \text{distance (Ech. – Cam. CCD)}$$

Et connaissant, l'expression de Q_x, Q_y, et Q_z en fonction de θ et α_f (voir Eq. III-1), il vient :

$$\begin{cases} Q_{//} = \sqrt{Q_x^2 + Q_y^2} \\ Q_\perp = Q_z \end{cases} \qquad \text{(Éq. IV-20)}$$

Le cliché est symétrique par rapport à la tige spéculaire en $Q_{//} = 0$ qui est masquée par un puit pour masquer les faisceaux directs et réfléchis de forte intensité. De part et d'autre de cette tige, deux pics de corrélations caractéristiques d'une interférence constructive entre les ondes diffusées par les nanoparticules peuvent être distingués. L'écart angulaire entre ces lobes est inversement proportionnel à la distance moyenne D entre les agrégats. La hauteur h des nanostructures peut être obtenue en mesurant la décroissance de l'intensité du pic principal le long de $Q_\perp$. Une caractéristique particulière de ce cliché est la présence d'une tige inclinée par rapport à la normale à la surface qui peut s'interpréter en évoquant la diffusion par les facettes des nanostructures.

D'un point de vue quantitatif, en considérant le faisceau incident comme une onde plane, l'amplitude diffusée peut s'écrire :

$$A(\vec{q}) = A_e(q)\int \rho(\vec{r_1})e^{-i\vec{q}.\vec{r_1}}dr_1 \qquad \text{(Éq. IV-21)}$$

Avec $A_e(q)$ l'amplitude diffusée par un électron et $\rho(r_1)$ la densité électronique. L'intensité est obtenue en multipliant l'amplitude diffusée par son complexe conjugué :

$$I(\vec{q}) \propto \iint \rho(\vec{r_1})\rho(\vec{r_2})e^{-i\vec{q}.(\vec{r_1}-\vec{r_2})}dr_1dr_2 \qquad \text{(Éq. IV-22)}$$

Le changement de variable $r=r_1-r_2$ permet d'écrire l'intensité diffusée par une particule comme la transformée de Fourier de la fonction de Patterson :

$$P(\vec{r}) \propto \iint \rho(\vec{r})\rho(\vec{r_1}-\vec{r})dr_1 \qquad \text{(Éq. IV-23)}$$

La fonction de Patterson P(r) est directement liée à la fonction de corrélation des fluctuations de densité G(r) à travers la relation $G(\vec{r}) = P(\vec{r}) - V\rho_0^{\,2}$ (V étant le volume diffusant pour lequel la fonction de Patterson est calculée et ρ_0 la densité électronique moyenne). L'intensité diffusée est donc sensible à toute variation de densité électronique. L'intensité s'écrit donc :

$$I(\vec{q}) = \int G(\vec{r})e^{-i\vec{q}.\vec{r}}dr \qquad \text{(Éq. IV-24)}$$

Cette expression de l'intensité diffusée par une particule n'est autre que le facteur de forme de la particules que nous noterons F(q). Pour décrire les corrélations latérales entre les particules à la surface, nous pouvons introduire une fonction S(q), nommée facteur de structure. L'intensité peut s'écrire alors :

$$I(\vec{q}) = ANF(\vec{q})S(\vec{q})T(\alpha_f) \qquad \text{(Éq. IV-25)}$$

avec A une constante, N le nombre de nanoparticules et T le coefficient de Fresnel en transmission.

Pour une présentation plus exhaustive des techniques de diffusion centrale, et pour un formalisme plus approfondi, on se reportera aux travaux de Guinier et Fournet [IV-25] et de Levine [IV-26], aux thèses de Robah [IV-27] et Revenant [IV-28] et pour l'analyse et la simulation du GISAXS on se reportera aux travaux de Lazzari [IV-29] ainsi qu'aux travaux de Renaud ([IV-23], [IV-30]).

Dans le paragraphe suivant, nous présentons les résultats d'une étude GISAXS combinée à la diffraction des rayons X lors d'une croissance d'îlots de Ge sur un substrat TwSOI nanostructuré de périodicité 50 nm.

IV.3.2. Etude de la croissance de Ge sur substrat TwSOI nanostructuré par les techniques de rayons X en incidence rasante.

L'échantillon étudié ici est identique à celui ayant été analysé pour extraire les paramètres de la structuration de surface (voir Chapitre précédent). Le réseau de dislocations enterrées a complètement été gravé comme on a pu le vérifier par ellipsométrie et le confirmer par des mesures de GIXRD (voir par exemple la Figure IV-23). Les profondeurs de tranchées sont de l'ordre de 3 nm.

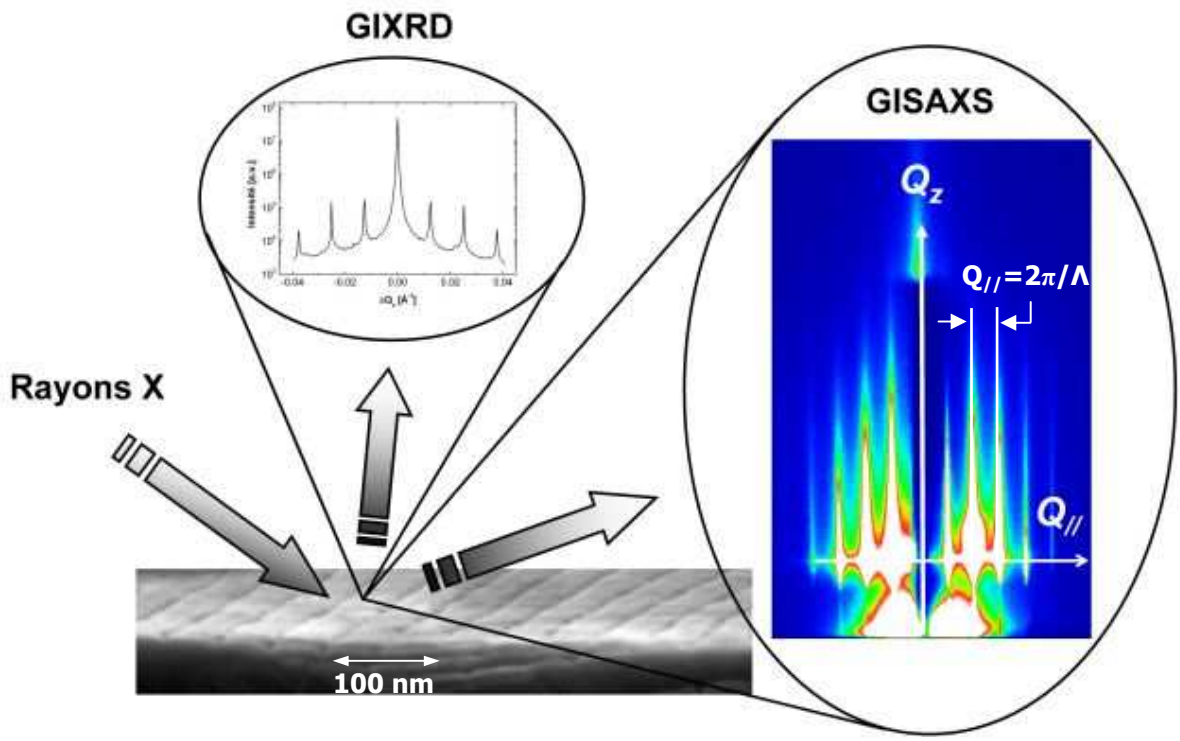


Figure IV-23 : Cliché GIXRD et GISAXS suivant l'azimut <110> d'un échantillon TwSOI nanostructuré (Λ = 50 nm) avant croissance de Ge. E = 10 keV et angles d'incidence et d'émergence : $\alpha_i = \alpha_f = 0.166°$.

Lors de l'analyse de l'échantillon par les rayons X, nous mesurons simultanément la diffraction et la diffusion. Le cliché GISAXS de la Figure IV-23 présente des tiges régulièrement espacées de part et d'autre de la tige spéculaire parallèles à l'axe Q_z. Ces tiges sont caractéristiques d'une organisation périodique de la structuration périodique de surface. La périodicité de la nanostructuration de surface peut donc être extraite en mesurant la distance entre chaque tige qui dans ce cas donne une périodicité de ≈ 50 nm. La seconde remarque est que le cliché GISAXS n'est pas tout à fait symétrique par rapport à la tige spéculaire ce qui est dû à un désalignement par rapport à ω. D'autre part, l'absence de tiges inclinées indique que les plots de Si ordonnés ne sont pas facettés suivant l'azimut <110>.

En effectuant des profils le long de $Q_{//}$ et en utilisant le programme IsGISAXS développé par R. Lazzari [IV-29], il est possible d'extraire les profondeurs de tranchées ainsi que la largeur des mésas et la périodicité de la structuration de surface. Ce type de traitement quantitatif est actuellement en cours.

Sur cet échantillon, 7 monocouches de Ge ont été déposées à 500 °C, et pour chaque monocouche déposée, des mesures GIXRD et GISAXS ont été réalisées afin de suivre respectivement l'évolution des contraintes, la forme et la corrélation spatiale des îlots de Ge en cours de dépôt.

La Figure IV-24 présente les observations MEB de la surface structurée finale après la croissance des 7 monocouches de Ge. Sur les différentes images, de nombreux îlots de différentes tailles sont observés et notamment la présence d'îlots facettés ainsi que la présence de la structuration de surface. En vue plane (Figure IV-24(a-b)), il est difficile d'observer la présence du Ge sur les mésas, en revanche en vue légèrement transverse (Figure IV-24(c-d)) un léger gonflement au niveau des mésas peut être observé qui serait vraisemblablement dû au Ge. Il est donc difficile de conclure quant à l'auto-organisation latérale des îlots de Ge.

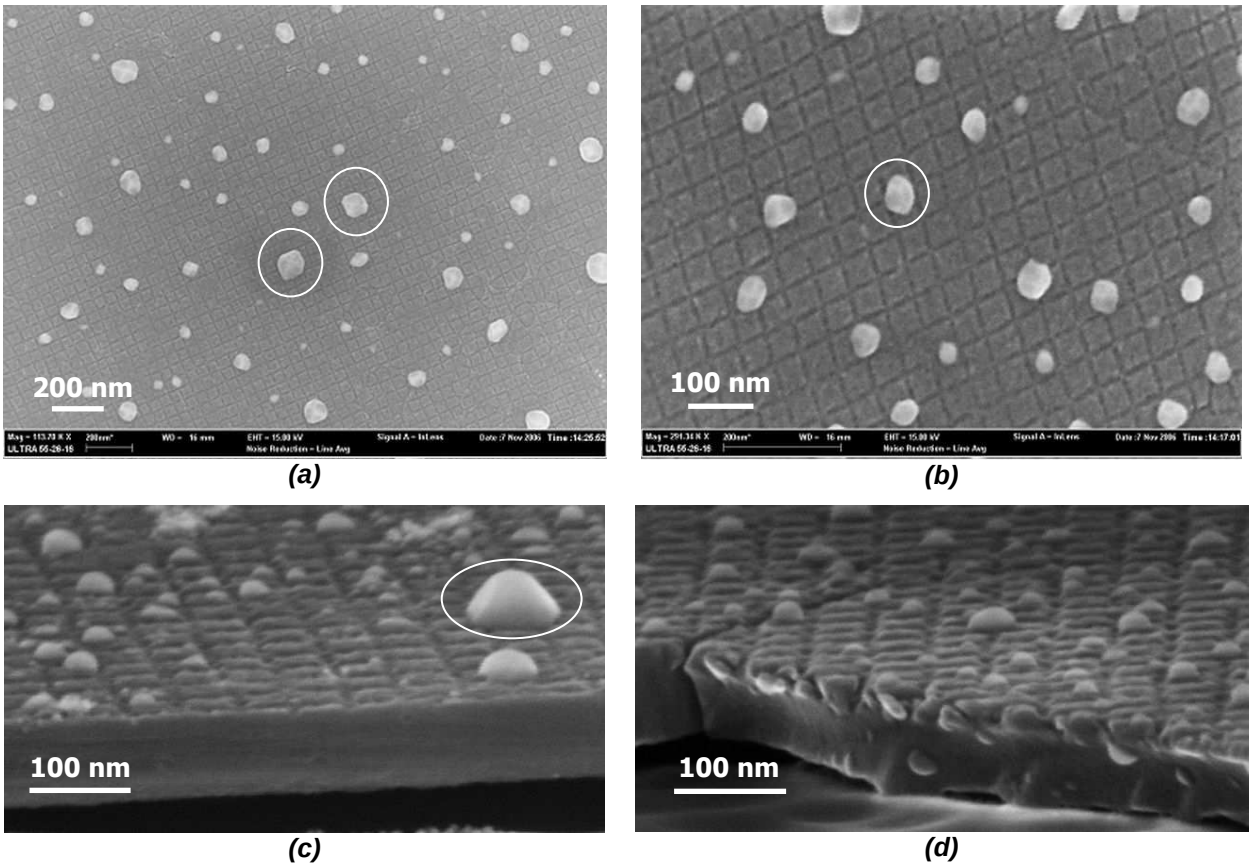


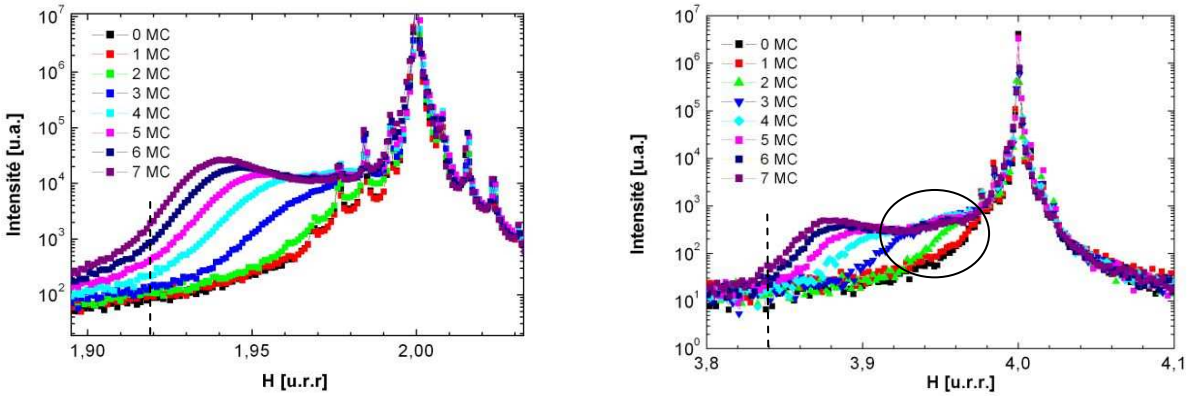
Figure IV-24 : Observations MEB en vue plane (a-b) et désorientée (« tiltée ») en coupe (c-d) de la surface d'un échantillon TwSOI nanostructuré (Λ = 50 nm) après une croissance de 7 monocouches de Ge à 500 °C. Les cercles noirs indiq uent quelques îlots de Ge facettés.

- **Etude GIXRD**

Pour chaque monocouche de Ge déposée, des mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante ont été effectuées autour des raies (220) et (440) du Si.

Sur la Figure IV-25(a) nous pouvons constater, dès la seconde monocouche déposée de Ge, la relaxation du Ge. Puis au fur et à mesure de la croissance, la relaxation augmente avec l'épaisseur déposée et le pic de diffraction associé tend vers la valeur d'une couche de Ge complètement relaxée (H ≈ 1.92). En effectuant un balayage radial autour de la réflexion (440), nous pouvons également constater la relaxation du Ge mais dans ce cas deux épaulements semblent se développer au cours de la croissance (indiqué par le cercle sur la Figure IV-25(b)). Ceci dénote une croissance bimodale, à savoir une croissance induisant majoritairement deux tailles d'îlots. Comme déjà mentionné précédemment, plus le vecteur de transfert de moment Q est grand ($Q_{(440)}>Q_{(220)}$) et plus le pouvoir de séparation de deux pics d'intensité est grand. En effet, dans l'espace réciproque la distance entre la réflexion H_{Si}=2 du Si et H_{Ge}=1.92 du Ge pur (égale à 0.08) est plus petite que la distance entre la réflexion H_{Si}=4 et H_{Ge}=3.84 (égale à 0.16). Par conséquent, lorsque nous effectuons un balayage radial au voisinage du pic de réflexion (440) du Si, nous sommes plus sensibles à de faibles variations du paramètre de maille que lors de balayages au voisinage du pic de réflexion (220). Sur la Figure IV-25(b), nous constatons donc deux types d'îlots avec des niveaux de contraintes différents dès la croissance de la 4ième monocouche de Ge. Par exemple, après une croissance de 7 monocouches de Ge, le premier épaulement situé à environ H ≈ 3.95 correspond à des îlots de Ge contraints à environ

3 % et le second situé à environ H ≈ 3.875 correspond à des îlots de Ge contraints à environ 1 %. Les îlots de Ge sont donc fortement relaxés comme nous l'avions déjà mentionné précédemment. Nous pouvons supposer que les îlots responsables de l'épaulement au voisinage de H ≈ 3.875 sont les gros îlots facettés observés sur les observations MEB de la Figure IV-24 et l'épaulement au voisinage de H ≈ 3.95 serait dû aux îlots organisés sur les mésas de la structuration de surface illustré par le léger gonflement observé sur la Figure IV-24(c,d).



(a) *(b)*

Figure IV-25 : Balayages radiaux au voisinage de la réflexion (a) (220) et (b) (440) du silicium pour chaque monocouche de Ge déposée sur une surface nanostructurée Λ = 50 nm. Energie = 10 keV, angle d'incidence et d'émergence : $\alpha_i = \alpha_f = 0.166°$. Les droites verticales en pointillé indiquent les valeurs de H pour le Ge complètement relaxé au voisinage des pics de réflexion (220) et (440) du Si soit respectivement H ≈ 1.92 et H ≈ 3.84.

- **Etude GISAXS**

Pour vérifier cette hypothèse, nous allons étudier les clichés GISAXS enregistrés pour chaque monocouche de Ge déposée. Pour estimer l'impact du Ge, nous avons soustrait chaque cliché GISAXS mesuré pour chaque monocouche déposée par le cliché GISAXS sans couche de Ge (voir Figure IV-26). Le cliché GISAXS de la seconde monocouche n'a pas été enregistré à cause d'un problème expérimental. Cependant, nous pouvons constater l'apparition des tiges inclinées dès la croissance de la 3ième monocouche de Ge indiquant la présence d'îlots facettés. Ces tiges inclinées sont de plus en plus marquées au cours du dépôt. L'angle entre l'axe Q_Z et la direction de cette tige est caractéristique d'une facette orientée selon un plan {113} [IV-31] ce qui confirment les observations MEB. Dans tous les cas, les tiges régulièrement espacées parallèles à l'axe Q_z sont toujours visibles indiquant un ordre à longue distance sur la surface de périodicité égale à celle de la structuration de surface.

Cependant, ces observations qualitatives ne permettent pas de conclure sur l'auto-organisation des îlots de Ge induite par la morphologie de surface. Le signal contenu dans les tiges provient d'objets ordonnés sur la surface tandis que des objets désordonnés sur la surface donnent lieu à un signal plus diffus qui s'étend hors des tiges. En d'autres termes, pour savoir si le Ge s'est organisé vis-à-vis de la structuration de surface au cours du dépôt, il faudrait connaître la contribution du Ge au niveau des tiges parallèles à l'axe Q_z et entre ces tiges pour chaque monocouche de Ge déposée.

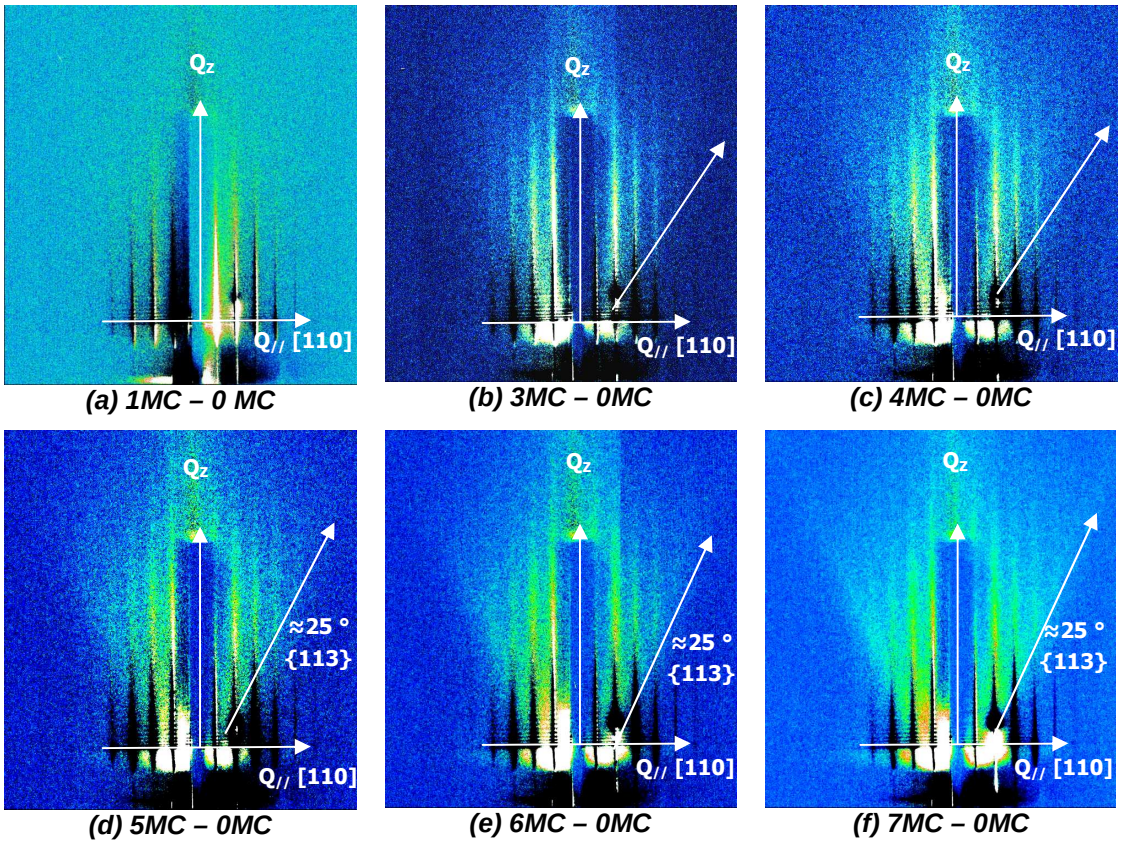


Figure IV-26 : Clichés GISAXS obtenus par soustraction du cliché brut par le cliché GISAXS sans monocouche de Ge pour (a) 1 MC, (b) 3 MC, (c) 4 MC, (d)5 MC, (e) 6 MC, (f) 7 MC de Ge déposée à 500 °C sur une surface nanostructurée Λ = 50 nm.

Une technique permettant d'extraire la contribution du Ge contenue dans les tiges et hors des tiges est la méthode du GISAXS anomale. De la même manière que la diffraction anomale, la technique GISAXS anomale consiste à réaliser plusieurs mesures à différentes énergies de part et d'autre du seuil d'absorption du Ge pour extraire les facteurs de structure F_{Ge}, et F_{Si} définis précédemment (Eq. IV-17) et déterminer la concentration de Ge au niveau des tiges de corrélations et entre les tiges de corrélations. Plusieurs profils d'intensité au niveau des tiges et entre les tiges sont réalisés pour toutes les énergies et pour chaque monocouche déposée de Ge, et de la même manière que précédemment avec la diffraction anomale, il va s'agir de comparer l'intensité expérimentale avec l'intensité modélisée en affinant tous les paramètres par la méthode des moindres carrées.

La comparaison des intensités calculées et expérimentales permet d'extraire les facteurs de structure F_T et F_{Ge}. Pour chaque profil (au niveau d'une tige et entre deux tiges), la concentration x de Ge peut donc être calculée à partir de l' Eq. IV-17 en écrivant :

$$\frac{|F_{Ge}|}{|F_T|} = \frac{x f_{Ge}^0(Q)}{x f_{Ge}^0(Q) + (1-x) f_{Si}^0(Q)} \qquad \text{(Éq. IV-26)}$$

Les facteurs de diffusion atomique $f_0^{Ge,Si}(Q)$ sont tirées des tables internationales pour chaque valeurs de Q, elles-mêmes extraites des images GISAXS de la Figure IV-26.

En première approximation, sachant que la mesure GISAXS s'effectue proche de l'origine de l'espace réciproque, Q est a priori proche de 0 et par conséquent les valeurs des facteurs de diffusion atomiques devraient être voisin du numéro atomique de l'espèce considérée (voir Figure IV-16).

Le traitement quantitatif des profils pour déterminer la contribution du Ge dans les tiges et en dehors des tiges pour chaque monocouche de Ge déposée est actuellement en cours et fera l'objet prochainement d'une publication[3].

IV.4. Synthèse

Au cours de ce chapitre nous avons étudié la croissance d'îlots de Ge sur des substrats TwSOI nanostructurés obtenus par gravures chimiques préférentielles. Nous avons montré expérimentalement l'influence des profondeurs de tranchées sur l'auto-organisation latérale des îlots de Ge. En modélisant la surface structurée par une forme cycloïdale, nous avons exprimé analytiquement le potentiel chimique qui nous a permis d'expliquer les observations expérimentales. Plus précisément, nous avons mis en évidence une barrière énergétique dépendante de la profondeur de tranchée empêchant la diffusion des îlots.

Par la suite, nous avons étudié la croissance de Ge par des mesures de diffraction et de diffusion des rayons X en incidence rasante grâce au rayonnement synchrotron de l'ESRF. Des cartographies d'intensité diffractée ont permis de mettre en évidence la forte relaxation des îlots de Ge et grâce à des mesures de diffractions anomales nous avons estimé l'interdiffusion du Si au sein des îlots de Ge.

En combinant ces mesures avec des mesures de diffusion anomales des rayons X aux petits angles (GISAXS), nous sommes actuellement en train d'estimer la contribution du Ge organisé pour conclure sur l'ordre latéral des îlots de Ge sur une surface nanostructurée de périodicité 50 nm.

Après avoir étudié la croissance de Ge sur des surfaces nanostructurées, le prochain chapitre sera consacré à l'étude de la croissance de nanostructures métalliques (Ni, Au, Ag).

[3] Le traitement quantitatif sera détaillé dans la thèse de Marie-Ingrid Richard (Thèse CEA-DRFMC)

Bibliographie

[IV-1] J. Villain, A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, Collection Aléa-Saclay, Eyrolles (1995).

[IV-2] C. Herring, *Diffusional Viscosity of a polycrystalline solid*, J. App. Phys. 21, 437 (1950).

[IV-3] W.W. Mullins, *Theory of thermal grooving*, J. Appl. Phys. 28, 333 (1957).

[IV-4] B. Yang, A.R. Woll, P. Rugheimer, M.G. Lagally, *One-Dimensional Ordering of Self-assembled Ge dots on Photolithographically Patterned Structures on Si (001)*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 715 (2002).

[IV-5] B. Yang, F. Liu, and M.G. Lagally, *Local Strain-Mediated Chemical Potential Control Of Quantum Dots Self-Organization in Heteroepitaxy*, Phys. Rev. Lett. 92, 2 (2004).

[IV-6] Z. Zhong, A. Halilovic, T. Fromherz, F. Schäffler, and G. Bauer, *Two-dimensional periodic positioning of self-assembled Ge islands on prepatterned Si (001) substrates*, App. Phys. Lett, 82, 26 (2003).

[IV-7] Z. Zhong, A. Halilovic, M. Mühlberger, F. Schäffler, and G. Bauer, *Positioning of self-assembled Ge islands on stripe-patterned Si (001) substrates*, J. Appl. Phys. 93, 10 (2003).

[IV-8] R.V Kukta, D. Kouris, *On the mechanisms of epitaxial island alignment on patterned substrates*, J. Appl. Phys. 97, 033527 (2005).

[IV-9] A. Karmous, I. Berbezier, A. Ronda, *Formation and ordering of Ge nanocrystals on SiO_2*, Phys. Rev. B 73, 075323 (2006).

[IV-10] M. Bavencoffe, E. Houdart, C. Priester, *Strained heteroepitaxy on nanomesas: a way toward perfect lateralorganization of quantum dots*, J. Cryst. Growth 275, 305 (2005).

[IV-11] R. A. Budiman, H. E. Ruda, *Relaxation model of coherent island formation in heteroepitaxial thin films* , J. Appl. Phys. 88, 4586 (2000).

[IV-12] A. Pascale, P. Gentile, J. Eymery, J. Mézière, A. Bavard, T. U. Schülli, F. Fournel, *Ge quantum dots growth on nanopatterned Si(001) surface: Morphology and stress relaxation study*, Surf. Sci., 600, 3187-3193 (2006).

[IV-13] G. Materlik, C. J. Sparks, K. Fisher, *Resonant Anomalous X-Rays Scattering : Theory and Applications*, North-Holland, Amsterdam (1994).

[IV-14] A. Létoublon, V. Favre-Nicolin, H. Renevier, M. G. Proietti, C. Monat, M. Gendry, O. Marty, C. Priester, *Strain, Size, and Composition of InAs Quantum Sticks Embedded in InP Determined via Grazing Incidence X-Ray Anomalous Diffraction*, Phys. Rev. Lett. 92, 186101 (2004).

[IV-15] T. U. Schülli, M. I. Richard, G. Renaud, V. Favre-Nicolin, *In situ investigation of the island nucleation of Ge on Si(001) using x-ray scattering methods*, Appl. Phys. Lett. 89, 143114 (2006).

[IV-16] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed., Wyley, New York (1995).

[IV-17] L. Kissel, B. Zhou, S. C. Roy, S. K. Sen Gupta, R. H. Pratt, *The Validity of Form-Factor, Modified-Form-Factor and Anomalous-Scattering-Factor. Approximations in Elastic Scattering Calculations*, Acta Cryst. Sect. A 51, 271 (1995).

[IV-18] S. Sasaki, *Numerical tables of anomalous scattering factors calculated by the cromer and liberman method*, KEK Report, 88, N°14,p.1 (1989)

[IV-19] T. U. Schülli, J. Stangl, Z. Zhong, R. T. Lechner, M. Sztucki, T. H. Metzger and G. Bauer, *Direct Determination of Strain and Composition Profiles in SiGe Islands by Anomalous X-Ray Diffraction at High Momentum Transfer*, Phys. Rev. Lett. 90, 066105-1 (2003).

[IV-20] J. Karle, *Some developments in anomalous dispersion for the structural investigation of macromolecular systems in biology*, Intern. Journ. Of Quant. Chem. Symp., 7, 357 (1980).

[IV-21] V. Favre-Nicolin, *Développement de la diffraction anomale dispersive, application à l'étude de structures moduléesninorganiques et de macromolécules biologiques*. Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (1999).

[IV-22] J. Coraux, *Etude par spectroscopie X en condition de diffraction de la croissance et de l'encapsulation de boîtes quantiques GaN/ AlN*, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2006).

[IV-23] G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borensztein, C. R. Henry, J-P. Deville, F. Scheurer, J. Mane-Mane, O. Fruchart, *Real-Time Monitoring of Growing Nanoparticles*, Science 300,1416 (2003).

[IV-24] F. Leroy, *Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante appliquée à l'étude in situ de la croissance de nanostructures: Vers la croissance auto-organisée*, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2004).

[IV-25] A. Guinier, G. Fournet, *Small angle scattering of X-rays*, John Wiley & Sons, Inc – New York (1955).

[IV-26] J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, P. Georgopoulos, *Grazing incidence small angle x-ray scattering: new tool for studying thin film growth,* J. Appl. Cryst. 22(6): 528 (1989).

[IV-27] O. Robah, *Etude in situ de la croissance d'Ag sur MgO(001) et de Ni/Ag (001), et de la nitruration du GaAs par diffusion de rayons X en incidence rasante*, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (1997).

[IV-28] C. Revenant, *Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante. Faisabilité et application à l'étude morphologique de couches d'or assistées par implantation ionique*, Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers (1996).

[IV-29] R. Lazzari, *IsGISAXS: a program for Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering analysis of supported islands*, J. Appl. Cryst. 35, 406 (2002).

[IV-30] G. Renaud, *Oxide surfaces and metal/oxide interfaces studied by grazing incidence X-ray scattering*, Surf. Sci. Reports, 32(1/2) (1998).

[IV-31] T. U. Schülli, M.-I. Richard, G. Renaud, V. Favre-Nicolin, *In situ investigation of the island nucleation of Ge on Si(001) using x-ray scattering methods*, Appl. Phys. Lett. 89, 143114 (2006).

Chapitre V.
Etude de la Croissance de Nanostructures Métalliques

Sommaire

V.1. Introduction à la croissance métallique sur Si et sur SiO_2 163
V.2. Etude de l'auto-organisation latérale d'îlots métalliques sur substrats TwSOI nanostructurés 165
V.2.1. Influence de la morphologie de surface sur l'organisation latérale des îlots métalliques 165
V.2.1.a) Croissance d'îlots de nickel 166
V.2.1.b) Croissance d'îlots d'or 168
V.2.2. Influence de l'épaisseur déposée sur l'auto-organisation latérale des nanostructures métalliques .. 170
V.2.2.a) Croissance d'îlots d'or 170
V.2.2.b) Croissance d'îlots d'argent 171
V.3. Etude de l'auto-organisation latérale d'îlots métalliques sur substrats TwSOI nanostructurés oxydés 176
V.3.1. Croissance d'îlots de nickel 177
V.3.2. Croissance d'îlots d'or 178
V.3.3. Croissance d'îlots d'argent 179
V.4. Etude d'un traitement thermique post dépôt de nanostructures métalliques 181
V.5. Etude des résonances plasmons issues des nanostructures d'or déposées sur substrats TwSOI (ou Tw) nanostructurés 182
V.5.1. Introduction aux plasmons de surface 183
V.5.1.a) Excitation d'un plasmon polariton de surface 184
V.5.1.b) Excitation d'un plasmon de surface localisé 187
V.5.2. Mesures de réflectivité par ellipsométrie spectroscopique 188
V.6. Synthèse 196
Bibliographie 198

Après avoir étudié l'auto-organisation des îlots de Ge sur des surfaces nanostructurées Tw (et/ou TwSOI), dans ce chapitre nous étudions le positionnement de nanostructures métalliques et plus particulièrement des nanoparticules d'or, de nickel, et d'argent qui peuvent par exemple être utilisées en tant que catalyseur pour la croissance de nanofils semiconducteurs [V-1] ou de nanotubes de carbones [V-2]. Nous montrons que l'auto-organisation latérale spontanée de ces nanostructures métalliques dépend des profondeurs de tranchées de la morphologie de surface, de la quantité de matière déposée ainsi que de la nature du substrat sur lequel est réalisée la croissance (Si ou SiO_2). Par suite, nous présentons une des applications liée à ces nanostructures qui suscite actuellement beaucoup d'intérêts: les plasmons de surface.

V.1. Introduction à la croissance métallique sur Si et sur SiO_2

Dans ce chapitre, nous étudions le positionnement d'îlots métalliques (Ni, Au, Ag) sur les surfaces nanostructurées présentées précédemment. Tous les dépôts de métaux ont été réalisés dans un bâti d'évaporation par faisceau d'électrons à température ambiante dans un vide résiduel de l'ordre de 10^{-7} mbar. Les dépôts d'or et de nickel ont été réalisés dans un bâti situé au CEA/DRFMC tandis que les croissances d'argent ont été réalisées dans un bâti d'épitaxie par Jets Moléculaires situé au CNRS/SIMAP. Par ailleurs, toutes les croissances ont en général été effectuées avec une vitesse de dépôt de l'ordre de 0.01 – 0.02 $nm.s^{-1}$.

Dans le cas de la croissance de métaux sur silicium, les contributions élastiques et surfaciques introduites dans l'expression du potentiel chimique (voir Chapitre I et Chapitre IV) sont beaucoup plus difficiles à définir que dans le système précédent (Ge sur Si) car la croissance des métaux à température ambiante n'est plus en épitaxie cohérente (c'est-à-dire sans formation de dislocations). En effet, dans le cas de la croissance de métaux sur Si, les contraintes élastiques dues au désaccord paramétrique sont fortement atténuées du fait de la présence d'une beaucoup plus grande densité de dislocations[1] qui relaxent la contrainte. Par conséquent, les termes surfaciques et d'interface prennent davantage de poids dans le calcul du potentiel chimique par rapport au cas du Ge/Si. De plus, du fait de l'affinité de certains métaux avec le silicium, des siliciures (Si_xM_y) se forment ce qui complique encore l'estimation de la contrainte élastique.

- Pour prédire l'affinité d'un métal avec le Si et l'oxyde de silicium d'un point de vue énergétique, le Tableau V-1 donne les énergies de surface des métaux étudiés dans le cadre de ce travail, les énergies d'enthalpie de formation des oxydes métalliques et des siliciures ainsi que les énergies libres de réaction entre un métal et un oxyde de silicium à température ambiante.

Métal M	Energie de surface γ (J/m²)	Oxyde M_xO_y	ΔH (M_xO_y) (kJ/mol)	Siliciure Si_xM_y	ΔH (Si_xM_y) (kJ/mol)	ΔH^a (SiO_2) (kJ/mol)	ΔH^b (SiO) (kJ/mol)	ΔG (SiO_2) (kJ/mol)	ΔG (SiO) (kJ/mol)
Ni	≈ 2.5	**NiO**	-241	**NiSi**	-67	36	122	363	127
				Ni_2Si	-98	331	91	333	97
Au	≈ 1.6	**Au_2O_3**	-3	**AuSi**	-16	2678	1239	2677	1253
Ag	≈ 1.2	**Ag_2O**	-30	**AgSi**	+19	849	399	834	397

Tableau V-1 : Energies de surface ([V-5], [V-6]), enthalpies de formation [V-7] de l'oxyde métallique et du siliciure, énergies libres de réaction [V-7] du nickel, de l'or et de l'argent à température ambiante avec : $^aSiO_2 + 3M \rightarrow 2MO + MSi$ et $^bSiO + 2M \rightarrow MO + MSi$.

Plus l'enthalpie de formation d'un siliciure est négative, plus l'affinité du métal considéré avec le silicium est grande. Le nickel est donc le métal qui a la plus grande affinité avec le silicium, puis vient l'or et bien après l'argent qui a une enthalpie de formation de siliciure positive, autrement dit le siliciure d'argent se forme très difficilement, voire pas du tout. Malgré l'absence de composé défini dans le diagramme de phase du système Au-Si (voir diagrammes de phases en annexe C), il est possible de trouver des phases métastables ([V-3], [V-4]).

[1] L'enthalpie de formation de dislocations est plus faible dans les métaux que dans les semiconducteurs

Sur oxyde, les réactions sont quelques peu différentes et les valeurs d'enthalpie de réaction sont toutes positives traduisant une affinité relativement faible des métaux considérés avec un oxyde de silicium. Dans ce cas, la contrainte élastique sera fortement atténuée (voir négligée) et il est vraisemblable que seul le terme de surface via la courbure locale de surface aura un impact sur le positionnement des îlots métalliques.

- Mise à part la forte densité de dislocations, les îlots métalliques déposés à température ambiante présentent également de nombreux grains nanométriques fortement désorientés (voir [V-8] pour le nickel sur une surface plane de Si et [V-9] pour l'or sur une surface plane de SiO_2) ce qui complexifie également la problématique et rend très difficile l'estimation de la relation épitaxiale entre un métal (ou son siliciure) et une surface de silicium TwSOI nanostructurée. Par ailleurs, même si les îlots n'étaient pas polycristallins, leurs paramètres de mailles et leurs structures cristallines sont fortement différents de ceux du Si (voir Tableau V-2).

	Si	**Ni**	**Ni_2Si**	**NiSi**	**Au**	**Au_xSi_y**	**Ag**
Structure	diamant	Cubique Faces Centrées[a]	Ortho-rhombique[a]		Cubique Faces Centrées[b]	Ortho-rhombique[c]	Cubique Faces Centrées[b]
a (nm)	0.5431	0.3523[a] ($\varepsilon \approx$ -35%)	0.703[a] ($\varepsilon \approx$ +29%)	0.5233[a] ($\varepsilon \approx$ -3.6 %)	0.408[b] ($\varepsilon \approx$ -25 %)	0.68[c] ($\varepsilon \approx$ +25%)	0.409[b] ($\varepsilon \approx$ -25 %)
b (nm)			0.499[a] ($\varepsilon \approx$ -8 %)	0.3258[a] ($\varepsilon \approx$ -40 %)		0.75[c] ($\varepsilon \approx$ +38%)	
c (nm)			0.372[a] ($\varepsilon \approx$ -31 %)	0.5659[a] ($\varepsilon \approx$ -4.2 %)		0.956[c] ($\varepsilon \approx$ +76 %)	

Tableau V-2 : Structures et paramètres de mailles du Si, des métaux purs et des siliciures associés. [a][V-10], [b][V-11], [c][V-3]. ε étant les valeurs du désaccord paramétrique avec le Si pour une épitaxie qui respecte les orientations cristallines.

La valeur de ces paramètres, la structure cristalline des siliciures et les relations épitaxiales entre un métal (ou un siliciure) et le Si dépendent énormément des conditions expérimentales, de l'état de surface du substrat (reconstruction de surface, liaisons pendantes passivées Si-H, etc…), et également de la morphologie de surface [V-9].

Des mesures exhaustives de microscopies électroniques à transmission, combinées à des mesures de diffraction des rayons X, sont donc indispensables pour pouvoir déterminer respectivement le paramètre de maille et la structure cristalline des îlots déposés sur une surface Tw (ou TwSOI) nanostructurée. Seule la connaissance de ces paramètres pourrait nous permettre d'estimer les termes élastiques et surfaciques et ainsi de prédire le positionnement des îlots en fonction de la morphologie de surface.

Par conséquent, le modèle développé dans le chapitre précédent avec le Ge qui nous permettait d'expliquer le positionnement des îlots en fonction de la profondeur de tranchée n'est, dans le cas des métaux, plus du tout applicable. Il nous est donc quasiment impossible d'estimer quel paramètre (élastique ou surfacique) est prépondérant pour expliquer le positionnement des îlots métalliques sur une surface Tw nanostructurée.

Néanmoins dans ce chapitre, nous présentons des résultats de croissance de métaux (Ni, Au, Ag) sur des échantillons TwSOI nanostructurés sur lesquels le positionnement des îlots diffère selon le métal et la structuration considérés indiquant clairement un impact des contributions élastiques et surfaciques.

Dans le but d'évaluer l'impact de ces termes sur le positionnement des îlots métalliques, nous avons fait varier :

- le rapport d'aspect (ratio profondeur de tranchée sur périodicité de la structuration de surface) pour une épaisseur donnée,

- la quantité de matière déposée pour un rapport d'aspect donné,

- et la nature de la surface sur laquelle s'effectue la croissance pour un rapport d'aspect donné.

Avant l'introduction des échantillons dans le bâti de croissance, les échantillons sont nettoyés chimiquement. Pour les croissances sur Si nanostructuré un nettoyage CARO (pour éliminer les contaminations organiques) est suivi d'un traitement HF pour passiver la surface par des liaisons Si-H. Pour les croissances sur les surfaces structurées oxydées, un simple nettoyage CARO est effectué.

V.2. Etude de l'auto-organisation latérale d'îlots métalliques sur substrats TwSOI nanostructurés

Dans cette partie, nous étudions le positionnement des îlots métalliques sur silicium nanostructuré en fonction d'une part, du rapport d'aspect pour une épaisseur donnée, et d'autre part, en fonction de l'épaisseur déposée pour une structuration de surface donnée.

V.2.1. Influence de la morphologie de surface sur l'organisation latérale des îlots métalliques

Dans ce paragraphe, seuls le nickel et l'or sont étudiés sur différentes surfaces structurées avec des rapports d'aspect (ratio profondeur de tranchée sur périodicité) plus ou moins importants selon la nature de la gravure chimique préférentielle employée et la périodicité du réseau de dislocations révélées. Pour rappel, le Tableau V-3 permet d'estimer le rapport d'aspect, $r=h/\Lambda$ avec h la profondeur de tranchée et Λ la périodicité de la structuration de surface, pour les différentes structurations de surfaces étudiées.

Gravures chimiques préférentielles	Λ = 20 nm	Λ = 50 nm
Après une gravure chimique sélective Y7 ($h_{max} \approx 2$ nm)	0.1	0.04
Après une double attaque chimique Y7 + MD2 ($h \approx 4$ nm)	0.2	0.08

Tableau V-3 : Estimation des rapports d'aspect pour différentes structurations de surface selon l'attaque chimique préférentielle utilisée. (Les valeurs de « h » sont celles mesurées dans le chapitre III).

Le rapport d'aspect le plus faible est obtenu pour une surface structurée après une gravure chimique sélective Y7 pour une périodicité de 50 nm et le rapport d'aspect le plus fort est obtenu pour une

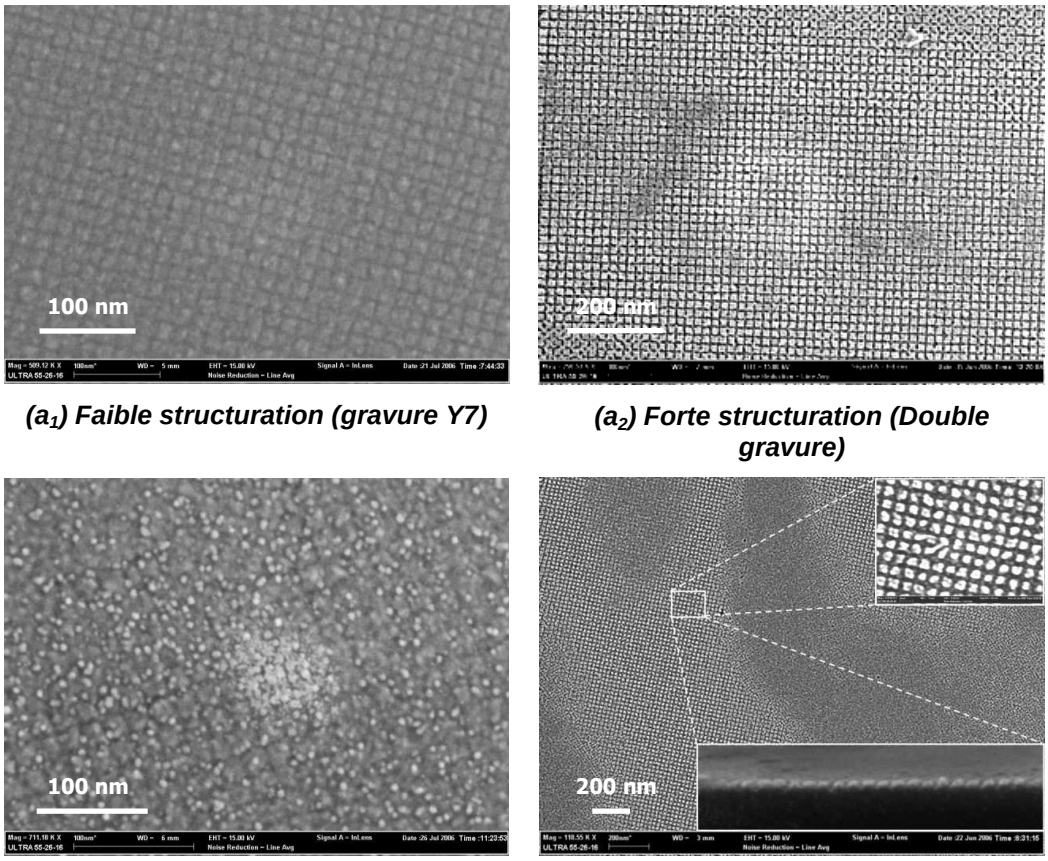
surface structurée obtenue après une double attaque chimique sélective (gravure Y7 suivie d'une gravure MD2(70%)) pour une périodicité de 20 nm.

Les échantillons de périodicités 20 nm étudiés dans ce chapitre sont issus d'un recuit de stabilisation > 1100 °C, par conséquent la structuration de surface n'est pas homogène sur la totalité de la surface de l'échantillon.

V.2.1.a) Croissance d'îlots de nickel

- **Positionnement pour les plus forts rapports d'aspect : Λ = 20 nm**

L'observation MEB (voir Figure V-1) montre l'impact de la structuration de surface pour une périodicité de 20 nm sur l'organisation latérale de nanoparticules de nickel. L'amplitude de la structuration de surface est plus ou moins importante selon la gravure chimique préférentielle employée (Figure V-1(a_1 – a_2)).



(a_1) Faible structuration (gravure Y7)

(a_2) Forte structuration (Double gravure)

(b_1) Y7 + 3 nm de Ni

(b_2) (Y7 + Dash) + 3 nm de Ni

Figure V-1 : Observations MEB d'une surface nanostructurée (Λ = 20 nm) après (a_1) une gravure chimique préférentielle Y7 et après (a_2) une double gravure chimique préférentielle (Y7+Dah). Croissance d'une épaisseur équivalente de 3 nm de Nickel à température ambiante sur (b_1) une surface nanostructurée Y7 et sur (b_2) une surface nanostructurée Y7+Dash. En insert de (b_2) est montré un agrandissement d'une zone organisée d'îlots de Ni ainsi qu'une image MEB en vue transverse d'îlots organisés.

Après une croissance d'une épaisseur équivalente de 3 nm de nickel à température ambiante sur une surface faiblement nanostructurée, obtenue après une gravure chimique préférentielle Y7 (voir Figure V-1 (b_1)), aucun site préférentiel de nucléation n'est observé. En d'autres termes, la variation locale du potentiel chimique est trop faible pour induire une nucléation préférentielle.

En revanche, sur une surface fortement structurée, les nombreux îlots précédemment observés coalescent pour former un unique îlot de nickel sur chaque mésa de silicium (voir Figure V-1 (b_2)). L'observation MEB en coupe (montrée en insert de la Figure V-1(b_2)) permet de confirmer le positionnement des îlots de Ni sur le sommet des plots de silicium.

Ce résultat suggère l'existence d'une barrière énergétique au niveau des tranchées bloquant la diffusion des îlots positionnés sur les sommets des mésas de Si comme dans le cas du Ge/Si. Par analogie avec ce système, le terme d'énergie élastique pourrait être responsable de ce positionnement.

Le rapport d'aspect d'une surface nanostructurée de périodicité 20 nm obtenue après une double gravure chimique préférentielle permet de contrôler le positionnement des îlots de nickel tandis qu'une surface structurée de périodicité 20 nm obtenue après une gravure chimique Y7 n'a aucun impact sur l'ordre latéral des îlots de Ni.

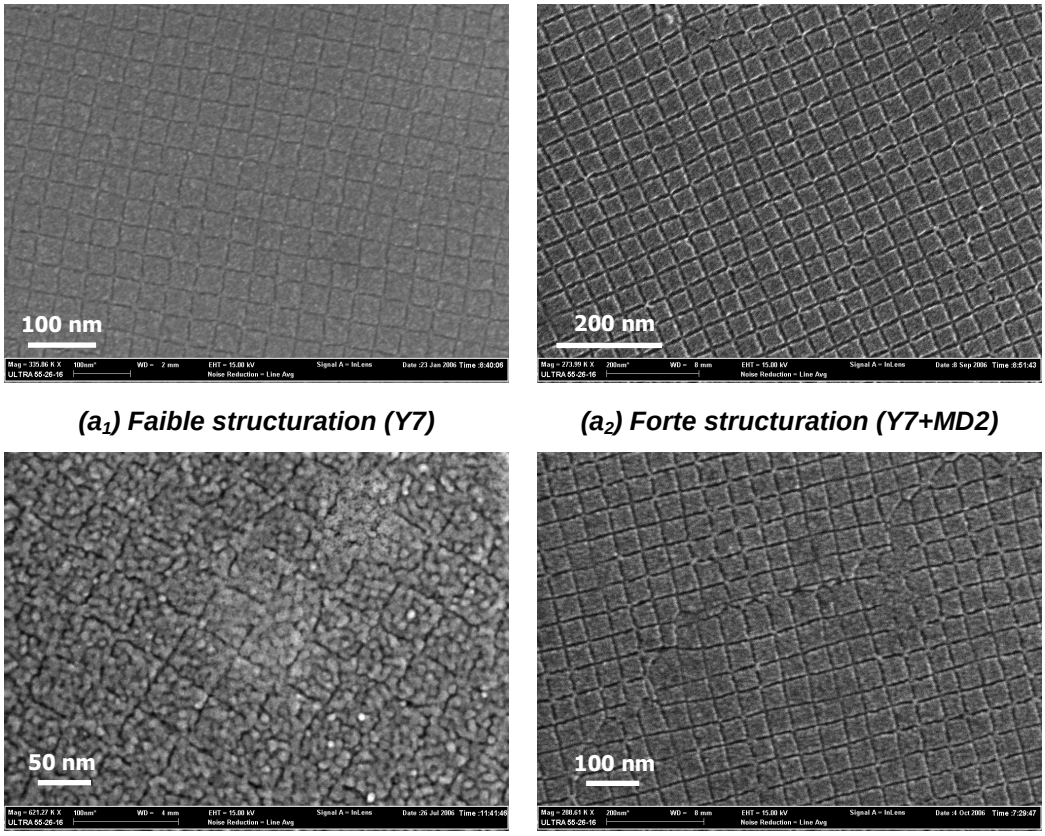
De la même manière, nous avons également étudié l'efficacité d'une structuration de surface de périodicité 50 nm pour organiser des îlots de nickel.

- **Positionnement pour les plus faibles rapports d'aspect : Λ = 50 nm**

La Figure V-2 présente respectivement la structuration de surface obtenue après une gravure chimique préférentielle Y7 (faiblement structurée, voir Figure V-2(a_1)) et après une double gravure, Y7+Dash (fortement structurée, voir Figure V-2(a_2)). Une épaisseur équivalente de 6 nm de nickel a été déposée sur ces deux surfaces nanostructurées.

Les observations MEB mettent en évidence l'impact de la structuration de surface sur l'organisation latérale des îlots de Ni. Comme précédemment, si la surface est faiblement nanostructurée, on observe plusieurs îlots sur chaque mésa de silicium et la disparition quasi complète des tranchées (voir Figure V-2(b_1)). Ces observations indiquent une faible influence de la barrière énergétique au niveau des tranchées.

En revanche, pour une surface fortement structurée, la structuration de surface est toujours bien présente. Il est cependant plus difficile de conclure quant à l'organisation des îlots de nickel. En effet, il semblerait qu'il y soit déposé une « pastille » sur chaque mésa même si, sur certains mésas, de très petits îlots peuvent être observés. Les îlots formés précédemment dans le cas d'une faible structuration de surface ont probablement coalescé pour ne former qu'une seule pastille sur les mésas (voir Figure V-2(b_2)).



(a_1) Faible structuration (Y7) ***(a_2) Forte structuration (Y7+MD2)***

(b_1) Y7 + 6 nm Ni ***(b_2) (Y7+MD2) + 6 nm Ni***

Figure V-2 : Observations MEB d'une surface nanostructurée (Λ = 50 nm) après (a_1) une gravure Y7 et (a_2) après une double gravure chimique (Y7+MD2). Croissance d'une épaisseur équivalente de 6 nm de Nickel à température ambiante sur une surface nanostructurée (b_1) Y7 et sur une surface nanostructurée Y7+MD2 (b_2).

Pour résumer, les surfaces comportant un grand facteur de forme ont montré une forte capacité à piloter les îlots vers des sites de nucléations préférentielles. Plusieurs îlots par plots de silicium sont observés pour des faibles profondeurs de tranchées et lorsque les tranchées sont suffisamment profondes, ces îlots coalescent pour former un seul îlot (peut être polycristallin) au sommet du plot de silicium. On peut là encore évoquer l'existence d'une barrière de diffusion suffisante pour empêcher le remplissage des tranchées.

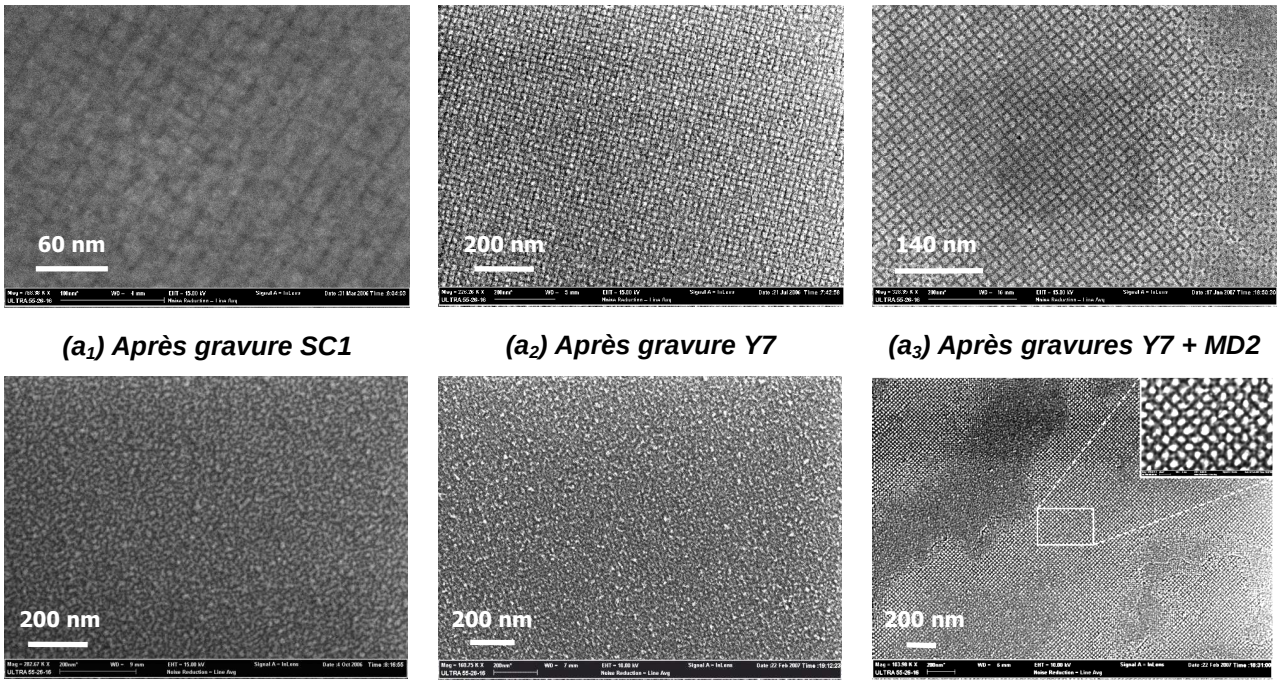
Après avoir étudié le positionnement des îlots de nickel, nous allons maintenant étudier l'impact du rapport d'aspect sur le positionnement des îlots d'or.

V.2.1.b) Croissance d'îlots d'or

- **Echantillon de périodicité Λ = 20 nm**

La Figure V-3 présente des observations MEB de surfaces plus ou moins structurées selon la gravure chimique utilisée et ces mêmes surfaces après des croissances d'or. La surface obtenue après la gravure chimique isotrope SC1 (voir Figure V-3(a_1)) est très légèrement structurée de périodicité égale à celle du réseau de dislocations. Cette structuration est simplement due au fait que la gravure

s'est arrêtée au niveau du réseau enterré et donc au niveau d'un défaut cristallin qui a laissé une trace de son existence.



(a_1) Après gravure SC1 ***(a_2) Après gravure Y7*** ***(a_3) Après gravures Y7 + MD2***

(b_1) Après gravure SC1 + 1.5 nm Au ***(b_2) Après gravure Y7 + 3 nm Au*** ***(b_3) Après gravures (Y7+MD2) + 3 nm Au***

Figure V-3 : Observations MEB des surfaces structurées (Λ = 20 nm) obtenues après une gravure isotrope (a_1) SC1, (a_2) préférentielle Y7, et (a_3) après une double gravure préférentielle (Y7+ MD2(70%)). (b_1 – b_3) Observations MEB de ces mêmes surfaces après respectivement une croissance d'or d'une épaisseur équivalente de (b_1) 1.5 nm, et (b_2-b_3) 3 nm. (b_3) En insert est montrée une zone auto-organisée d'îlots d'or.

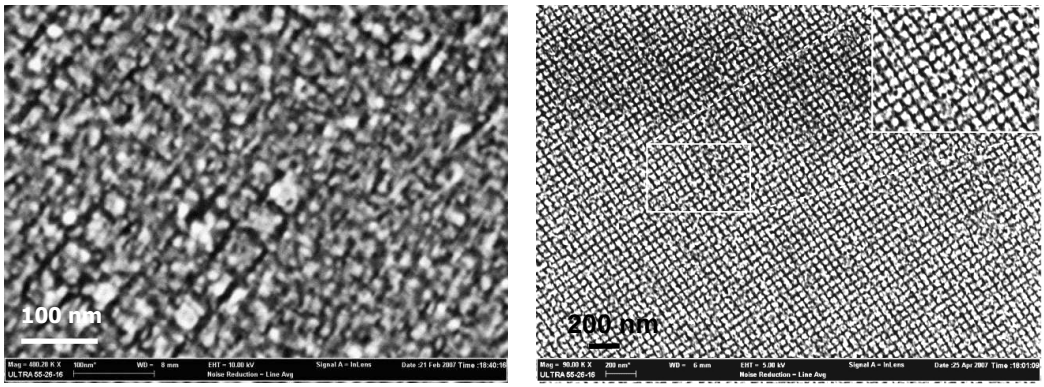
Dans le cas de surfaces faiblement structurées (voir Figure V-3(a_1-a_2)), autrement dit après une gravure chimique isotrope SC1 ou préférentielle Y7, la structuration de surface est totalement recouverte d'une couche d'or fortement rugueuse, mais sans structuration. Tandis que pour une surface fortement structurée, typiquement après une double gravure chimique préférentielle (Y7+MD2), l'or déposé se présente sous forme d'îlots positionnés préférentiellement sur les sommets des plots de silicium (Figure V-3(b_3)).

De la même manière que précédemment, le positionnement des îlots d'or est fortement dépendant de la structuration de surface. L'ordre latéral des îlots d'or n'est observé que pour des tranchées profondes pour les mêmes raisons déjà évoquées dans le cas du nickel.

- **Echantillon de périodicité Λ = 50 nm**

Des croissances d'or ont également été réalisées sur des échantillons de plus faible rapport d'aspect (Λ = 50 nm). Une épaisseur équivalente de 4 nm est déposée sur deux types de surfaces structurées obtenues par une double gravure chimique préférentielle. La structuration de surface du premier échantillon est très hétérogène se traduisant par une organisation locale des îlots d'or (Figure V-4(a)).

Tandis que sur le second échantillon qui présente une structuration de surface homogène, l'ordre à longue distance des îlots d'or est réalisée sur la totalité de la surface (Figure V-4(b)).



(a) *(b)*

Figure V-4 : Observations MEB après le dépôt d'une épaisseur équivalente d'or (4 nm) sur une structuration de surface hétérogène (a) et homogène (b) de périodicité Λ = 50 nm.

L'ensemble des observations MEB présentées montre la similitude du positionnement des îlots de nickel et d'or en fonction de la morphologie de surface. Ces résultats peuvent en partie s'expliquer par des valeurs d'enthalpie de formation de siliciures voisines et négatives.

Après avoir étudié l'impact du rapport d'aspect sur le positionnement des îlots de Ni et d'Au, l'influence de l'épaisseur déposée sur l'ordre latéral des îlots est étudiée dans le paragraphe suivant.

V.2.2. Influence de l'épaisseur déposée sur l'auto-organisation latérale des nanostructures métalliques

Cette étude a été réalisée sur les échantillons présentant les plus forts rapports d'aspect, autrement dit des échantillons de périodicité Λ = 20 nm (voir Tableau V-1) structurés par une double gravure chimique préférentielle.

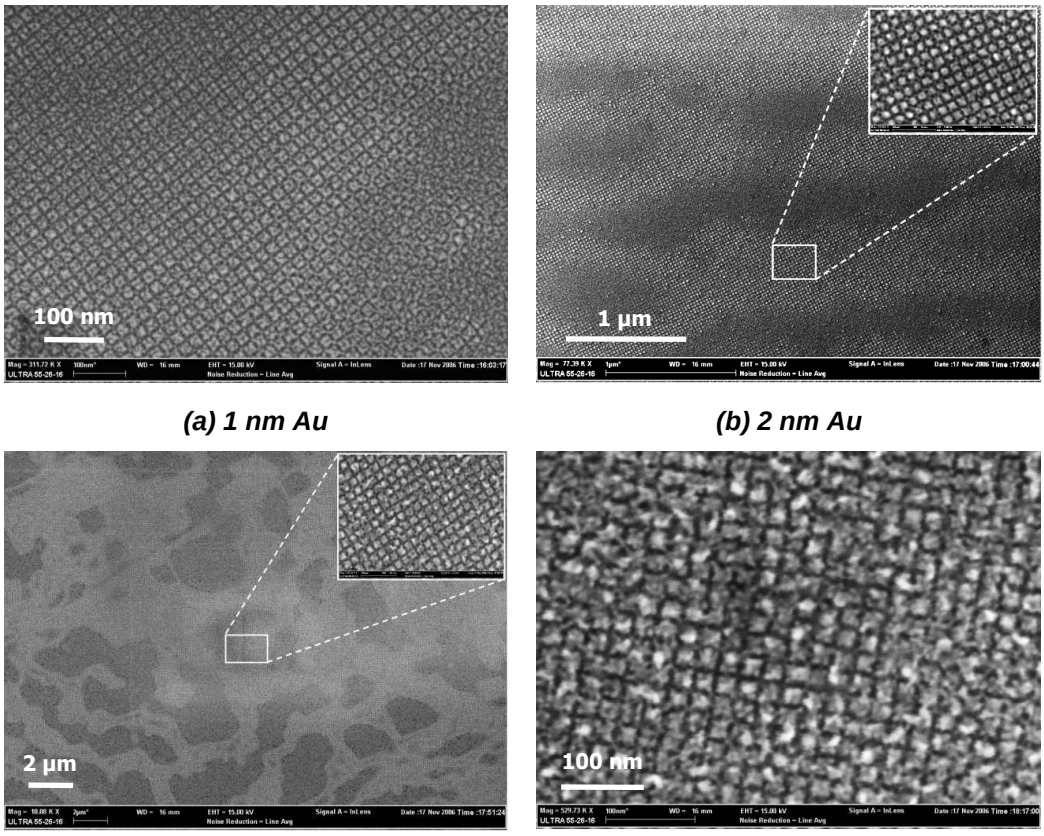
Pour pouvoir comparer la formation des îlots pour différentes épaisseurs de dépôt, le même échantillon initial clivé en 4 morceaux a été utilisé.

V.2.2.a) Croissance d'îlots d'or

Des épaisseurs équivalentes de 1, 2, 3 et 4 nm d'or sont déposées et les résultats sont présentés par des observations MEB sur la Figure V-5.

Pour une épaisseur déposée équivalente d'or de 1 nm (Figure V-5(a)), les îlots d'or ne sont pas positionnés sur des sites particuliers. Si l'on poursuit la croissance, les îlots coalescent pour former un unique îlot d'or sur chaque mésa de silicium (Figure V-5(b)). Dans ce cas, il semble qu'il soit énergétiquement plus favorable que les îlots d'or soient positionnés sur les mésas de Si que dans les tranchées. Au-delà (Figure V-5(c-d)), les îlots d'or organisés coalescent sans tenir compte des

tranchées profondes mettant ainsi en évidence la perte d'efficacité de la barrière énergétique induite par les tranchées pour bloquer la diffusion.



(a) 1 nm Au *(b) 2 nm Au*

(c) 3 nm Au *(d) 4 nm Au*

Figure V-5 : Observations MEB des surfaces après dépôt de (a) 1 nm, (b) 2 nm, (c) 3 nm, (d) 4 nm d'or sur une surface fortement nanostructurée de périodicité Λ = 20 nm.

Finalement, l'épaisseur équivalente déposée optimale afin d'organiser des îlots d'or sur une surface nanostructurée de périodicité 20 nm avec des tranchées de l'ordre de 3 – 4 nm se situe au voisinage de 2 nm, autrement dit nous avons formé des îlots de taille latérale de 20 nm et de hauteur de l'ordre de 2 nm.

Après avoir étudié le positionnement des îlots d'or en fonction de la quantité de matière déposée, dans le paragraphe suivant nous étudions le positionnement des îlots d'argent également en fonction de l'épaisseur équivalente déposée mais aussi en fonction de la vitesse de dépôt.

V.2.2.b) Croissance d'îlots d'argent

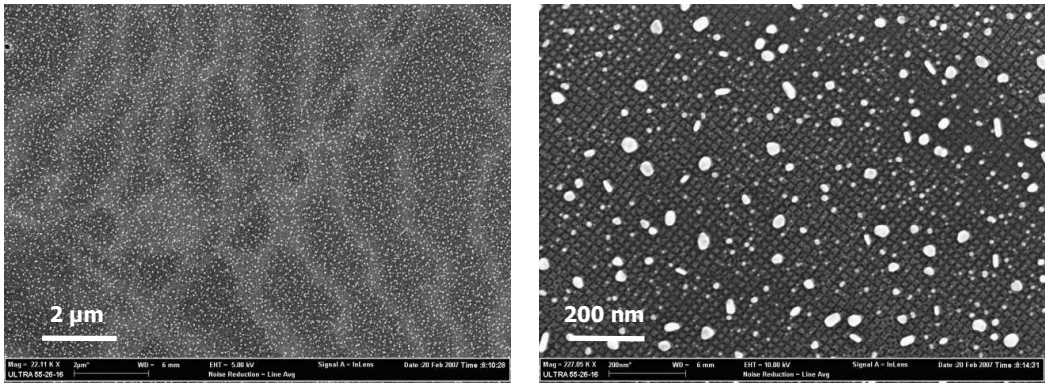
Dans ce paragraphe, nous montrons la forte différence de positionnement des îlots d'argent par rapport aux métaux précédemment étudiés. Des épaisseurs équivalentes de 1, 2, 3 et 4 nm sont déposées pour deux vitesses de croissances différentes.

Nous présentons tout d'abord les résultats des croissances pour différentes quantités de matière déposée pour une vitesse de dépôt d'environ 0.01 nm/s équivalente aux vitesses de dépôts des précédentes croissances.

(1) Etude de la croissance d'argent à $v_{dépôt} \approx 0.01$ nm/s

- **Dépôt de 1 nm à $v_{dépôt}$ = 0,01 nm/s.**

Le contraste de l'image MEB (Figure V-6(a)) permet d'observer simultanément les bandes structurées et les îlots d'argent. La Figure V-6(b) met en évidence l'absence d'ordre latéral des îlots d'argent positionnés préférentiellement dans les tranchées et également la présence de petits et de gros îlots.



(a) *(b)*

Figure V-6 : Observations MEB de la surface nanostructurée (Λ = 20 nm) après un dépôt de 1 nm d'argent (Λ = 20 nm) pour deux tailles d'observations.

Globalement, très peu de petits îlots sont proches des gros îlots illustrant la croissance des plus gros au détriment des plus petits. Ce phénomène met en évidence la faible efficacité de la barrière énergétique induite par les profondes tranchées.

- **Dépôt de 2 nm à $v_{dépôt}$ = 0,01 nm/s.**

La Figure V-7 présente le résultat d'une croissance d'une épaisseur équivalente de 2 nm d'argent. La densité des îlots est bien plus importante que précédemment et 3 tailles d'îlots peuvent être remarquées. Quelle que soit la taille, les îlots d'argent se positionnent dans les tranchées et un ordre à plus ou moins longue distance, dépendant de la taille des îlots, est observé en relation avec la morphologie de surface.

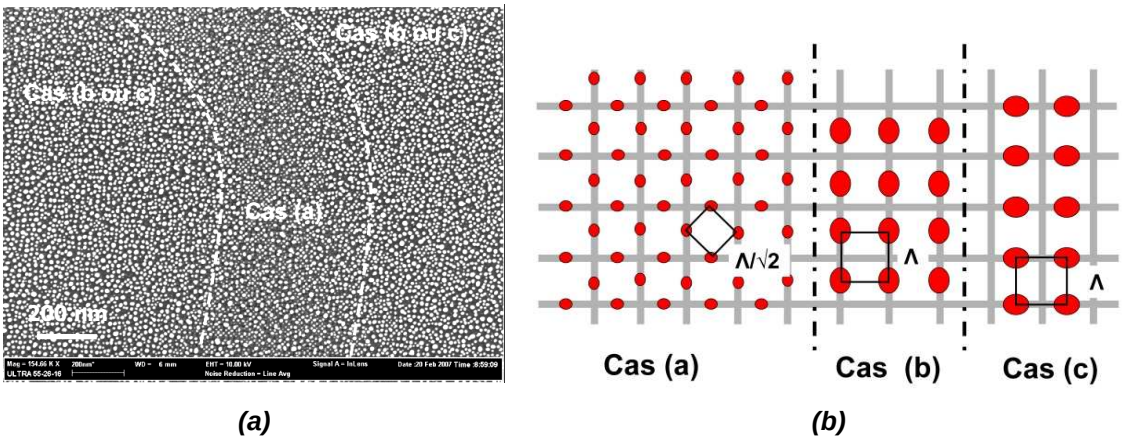


Figure V-7 : (a) Observation MEB de la croissance d'une épaisseur équivalente de 2 nm d'argent sur une surface nanostructurée (Λ = 20 nm) ; (b) Représentation schématique du positionnement des îlots d'argent (plots rouges) selon leur taille, en fonction de la morphologie de surface (les lignes grises correspondent aux lignes de dislocations gravées, i.e. les tranchées).

Les plus petits îlots ont tendance à se positionner au milieu des tranchées formant un réseau carré de longueur Λ/√2 (voir Figure V-7(a) et Figure V-8(a)) orienté suivant la direction <110> des tranchées, avec Λ la période du réseau carré de dislocations révélées. Cette configuration est représentée schématiquement par le cas (a) de la Figure V-7(b).

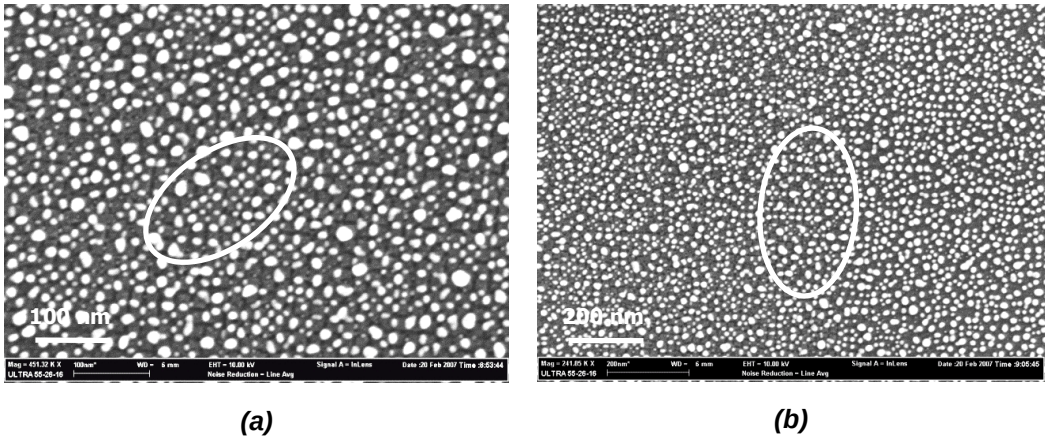


Figure V-8 : Observations MEB de la surface nanostruturée (Λ = 20 nm) après une croissance de 2 nm d'argent. (a) Ordre à courte distance des plus petits îlots formant un réseau carré de périodicité Λ/√2 ; (b) Ordre à courte distance d'îlots d'argent de taille légèrement plus grande de périodicité Λ. Ces deux configurations sont entourées par des cercles blancs où l'on peut également encore apercevoir la structuration de surface entre les îlots.

De plus gros îlots sont également organisés à courte distance et forment un réseau carré de périodicité et d'orientation égales à celle de la structuration de surface (voir Figure V-7(a) et Figure V-8(b)). Il semblerait que ces îlots proviennent de la coalescence des plus petits, préalablement positionnés au milieu des arrêtes comme schématisé sur la Figure V-7(b). Selon le cas, les petits îlots coalescent dans les tranchées « verticales » (Figure V-7(b)) : cas (b), ou dans les tranchées « horizontales » (Figure V-7(b)) : cas (c).

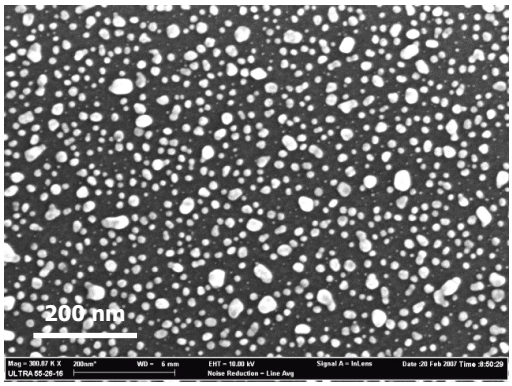
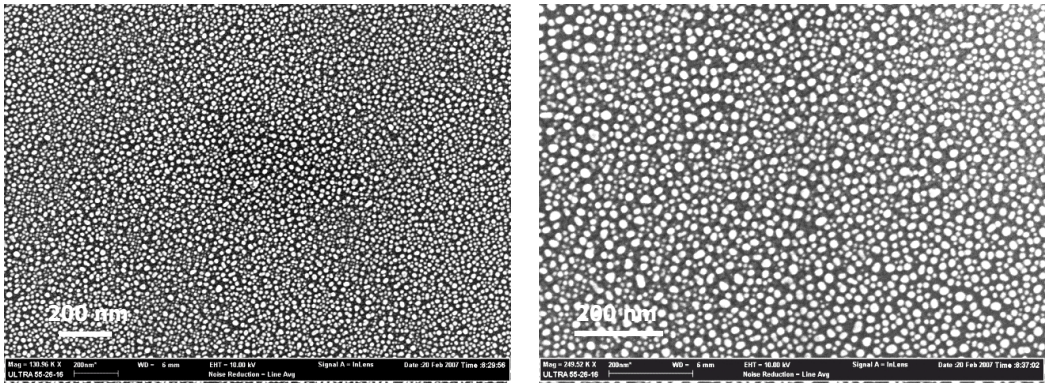


Figure V-9 : Observation MEB d'une zone très faiblement structurée (Λ = 20 nm) illustrant la croissance de gros îlots non ordonnés au détriment des plus petits.

En absence de structuration de surface, ou sur une surface très faiblement structurée, de gros îlots d'argent sont observés. La distance entre plus proches voisins est plus grande pour les plus gros îlots que pour les plus petits, illustrant une nouvelle fois la croissance des gros au détriment des plus petits (Figure V-9).

- **Dépôt de 3 nm à $v_{dépôt}$ = 0.01 nm/s**

La Figure V-10 présente la surface obtenue après une croissance d'une épaisseur équivalente de 3 nm d'argent à $v_{dépôt}$ = 0.01 nm/s. De la même manière que précédemment de gros et de petits îlots coexistent. Leurs positionnements sont équivalents au cas précédent, i.e. au milieu des tranchées avec deux périodicités différentes, une en $\Lambda/\sqrt{2}$ avec une orientation suivant la diagonale du réseau carré de la structuration de surface et une seconde en Λ suivant l'orientation du réseau carré de la structuration de surface. Dans ce cas, l'ordre latéral est réalisé sur de plus faible distance que dans le cas précédent probablement dû à un phénomène de coalescence plus important.



(a) ***(b)***

Figure V-10 : Observations MEB de la surface nanostructurée (Λ = 20 nm) après une croissance de 3 nm d'argent à $v_{dépôt}$ = 0.01 nm/s pour deux tailles d'observations.

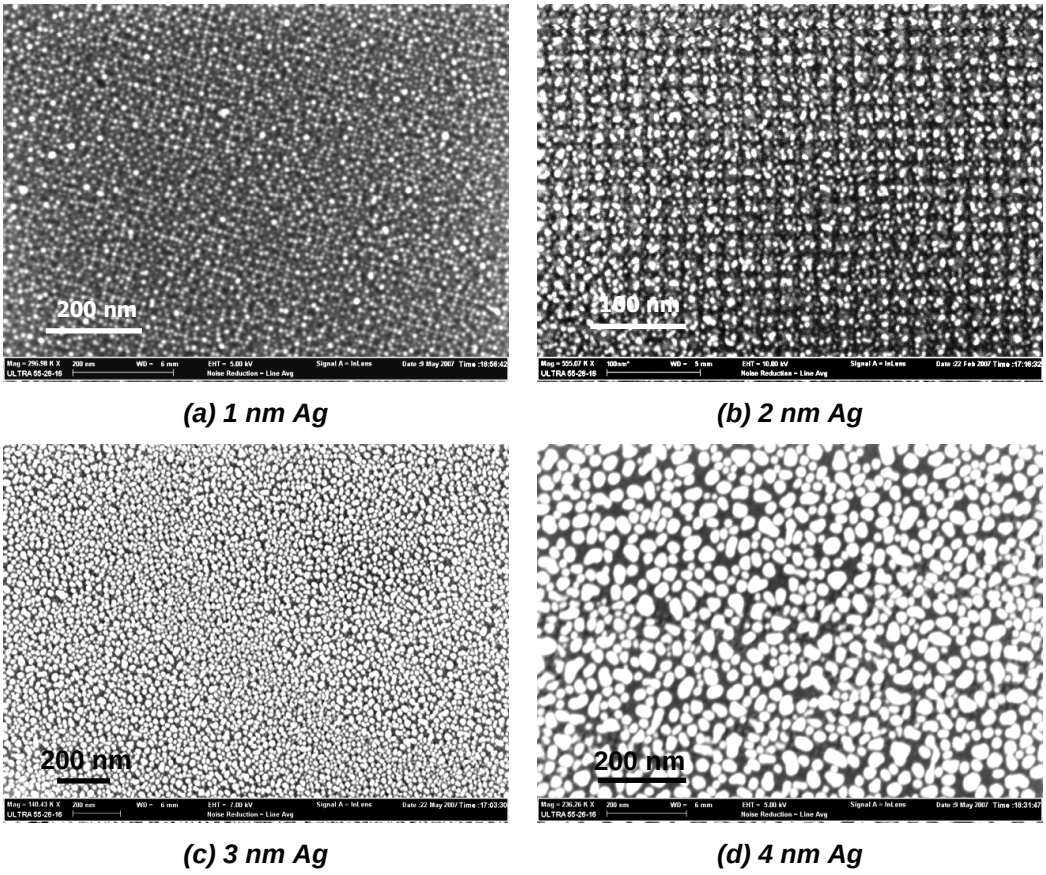
Cette étude indique que la structuration de surface testée dans le cas de la croissance d'argent n'est capable de créer qu'une organisation latérale à courte distance. Les îlots d'argent ont tendance à vouloir se positionner dans les tranchées et mouillent très mal avec le silicium ce qui est en accord

avec la valeur d'enthalpie de formation positive du siliciure d'argent (voir Tableau V-1). Lorsque la quantité de matière augmente les îlots ont tendance à coalescer et l'ordre à courte distance disparaît.

Ainsi, afin de diminuer la mobilité de surface des îlots et ainsi atténuer le phénomène de coalescence des îlots, une croissance à plus basse température aurait été souhaitable. N'ayant pas pu refroidir l'échantillon, nous avons étudié l'influence de la vitesse de croissance en la multipliant par un ordre de grandeur.

(2) Etude de la croissance d'Ag à $v_{dépôt}$ = 0.1 nm/s

Dans ces conditions et pour 1 nm de dépôt d'argent, nous voyons que de nombreux îlots n'ont pas eu le temps de coalescer. Dans les zones structurées, plusieurs îlots semblent se positionner dans les tranchées « décorant » le plot carré de la structuration de surface (voir Figure V-11(a)).



(a) 1 nm Ag *(b) 2 nm Ag*

(c) 3 nm Ag *(d) 4 nm Ag*

Figure V-11 : Observations MEB de la surface nanostructurée (Λ = 20 nm) après une croissance de (a) 1 nm, (b) 2 nm, (c) 3 nm et (d) 4 nm d'argent à $v_{dépôt}$ = 0.1 nm/s.

Pour une épaisseur équivalente déposée de 2 nm (Figure V-11(b)), les îlots se positionnent aussi bien dans les tranchées que sur les mésas de silicium, même si les « plus gros » îlots semblent se positionner préférentiellement sur les mésas. Globalement aucun ordre latéral n'est observé. Puis si la croissance se poursuit (avec 3 et 4 nm, voir Figure V-11(c-d)), les îlots grossissent sans tenir compte de la structuration de surface.

Ces différentes observations indiquent que la structuration utilisée pour induire un ordre latéral sur de longue distance des îlots d'argent est inefficace. Seul un ordre à courte distance a été observé pour de faibles épaisseurs déposées (environ 1 nm pour une vitesse de dépôt de 0.1 nm/s et environ 2 nm pour une vitesse de dépôt de 0.01 nm/s). Il est clair que l'argent ne se comporte pas de la même manière vis-à-vis de la structuration de surface que les autres métaux étudiés dans ce chapitre (Nickel et Or). Cette différence étant principalement due à la valeur d'enthalpie de formation positive pour l'argent et négative pour l'or et le nickel.

Dans le paragraphe suivant, nous étudions la croissance de ces mêmes métaux mais sur une surface TwSOI structurée oxydée. Dans ce contexte, la contribution de l'énergie élastique dans le positionnement des îlots métalliques sera en principe encore plus atténuée que dans les cas précédents.

V.3. Etude de l'auto-organisation latérale d'îlots métalliques sur substrats TwSOI nanostructurés oxydés

Dans de nombreuses applications, les nanoparticules doivent être isolées électriquement du substrat pour souhaiter utiliser leurs propriétés électriques ou optiques. De plus, un traitement thermique est souvent nécessaire après dépôt selon l'application envisagée. Aussi afin de s'affranchir de la diffusion de la particule métallique au sein de la matrice de silicium, une fine couche d'oxyde est souvent utilisée pour agir comme barrière de diffusion. A titre d'exemple, les nanotubes de carbones croissent à partir d'un catalyseur métallique, tel que le nickel, déposé sur une fine couche d'oxyde [V-2].

Ainsi, pour montrer la faisabilité d'organiser des nanostructures métalliques dans ces conditions, les substrats TwSOI nanostructurés ont été oxydés thermiquement pour former une fine couche d'oxyde de silicium d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm (voir observation MEB de la Figure V-12).

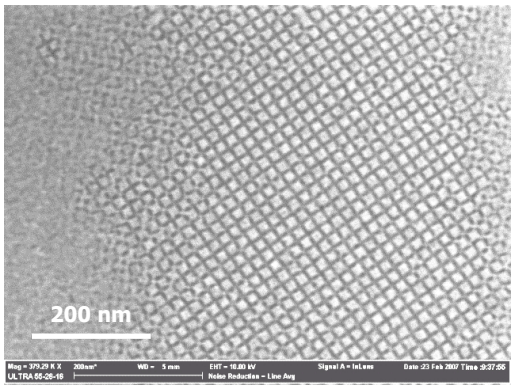


Figure V-12 : Observation MEB d'une surface TwSOI nanostructurée oxydée thermiquement (Λ = 20 nm) à 900 °C pendant 10 min pour former une couche d'oxyde de silicium épaisse de e_{SiO2} = 10 nm.

D'après les mesures AFM sur ce type de structure (voir chapitre III), les profondeurs de tranchée ne sont plus de l'ordre de 4 nm mais plutôt d'environ 2 nm. Ce type de surface a malgré tout été testé pour piloter les croissances métalliques.

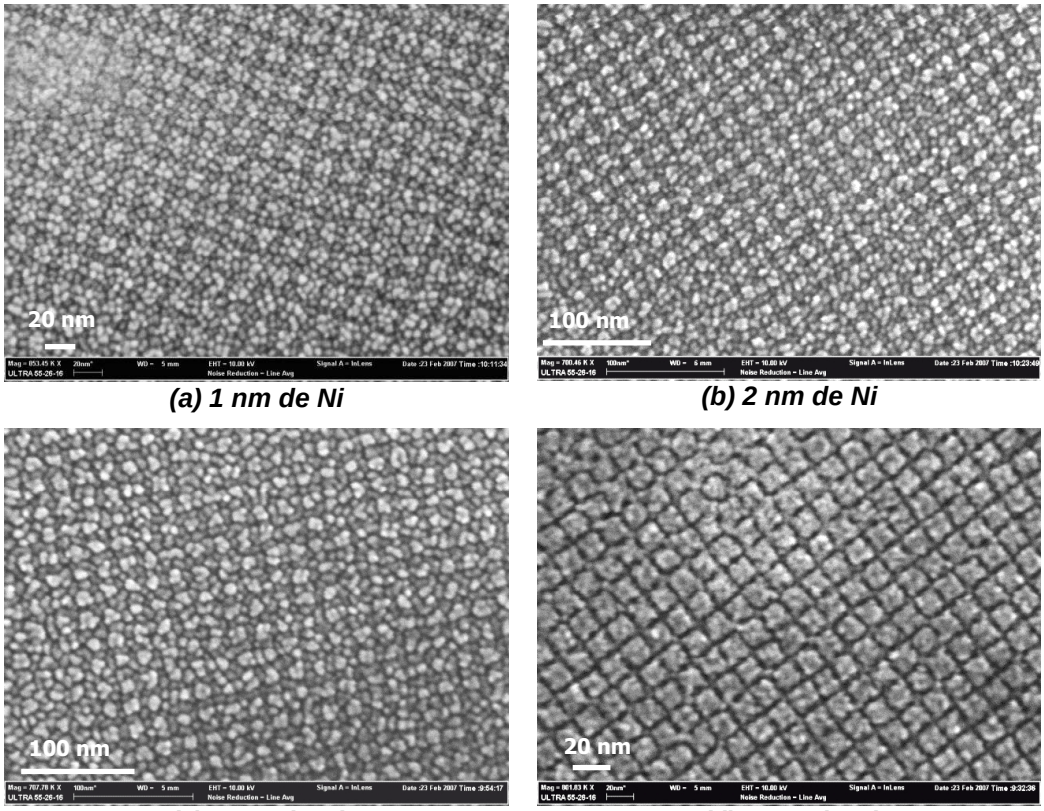
D'autre part, l'énergie de surface de l'oxyde de silicium (environ 600 mJ/m² [V-13]) étant bien plus faible que celle du silicium (environ 1 – 1.5 J/m² [V-14]) la formation des îlots métalliques devrait donc être favorisée. En outre, du fait des fortes valeurs positives d'énergies libres de formation d'un siliciure ou d'un alliage MSiO (voir Tableau V-1) entre un métal et un oxyde de silicium, il est attendu

que l'affinité des métaux avec l'oxyde de silicium soit très faible à l'exception des métaux de transition via les oxydes NiO, FeO, … qui sont susceptibles de réagir avec l'oxyde de silicium.

Comme précédemment, afin d'étudier uniquement l'impact de l'épaisseur déposée sur l'ordre latéral des îlots métalliques pour une structuration donnée, un échantillon nanostructuré par une double gravure chimique préférentielle et ensuite oxydé thermiquement a été clivé en 4 pour chaque croissance.

V.3.1. Croissance d'îlots de nickel

Sur les 4 échantillons clivés de structurations équivalentes, une épaisseur équivalente de 1, 2, 3, et 4 nm de nickel a été déposée à une vitesse de dépôt de 0.01 nm/s. La Figure V-13 présente les observations MEB de ces différentes croissances et met clairement en évidence le positionnement, l'évolution de la forme, et de la taille des îlots de nickel en fonction de l'épaisseur équivalente déposée.



(a) 1 nm de Ni *(b) 2 nm de Ni*

(c) 3 nm de Ni *(d) 4 nm de Ni*

Figure V-13 : Observations MEB des croissances de (a) 1 nm, (b) 2 nm, (c) 3 nm, et (d) 4 nm de nickel à température ambiante et à $v_{dépôt}$ = 0.01 nm/s sur des échantillons TwSOI nanostructurés (Λ = 20 nm) oxydés.

A faible épaisseur déposée (Figure V-13(a-c)), les îlots de Ni, ou plutôt les germes de Ni, sont très petits et n'ont pas de position préférentielle sur la structuration de surface. Au fur et à mesure du dépôt, les petits îlots coalescent diminuant leur densité. Ces derniers ont davantage tendance à se positionner sur le sommet des mésas que dans les tranchées pour produire une auto-organisation

quasi-parfaite d'îlots de Ni de périodicité égale à celle de la structuration oxydée sous-jacente (Figure V-13(d)).

Compte tenu de la valeur de l'enthalpie de formation du NiSi avec le SiO_2 et de la valeur de l'énergie de surface du Ni par rapport à celles du Si et du SiO_2 (voir Tableau V-1), nous nous attendions au démouillage du Ni comme dans le cas de l'argent sur silicium. Cependant, dans la littérature il est connu que le nickel (qui est un métal de transition) s'oxyde très facilement ($\Delta H \approx -241$ kJ/mol, voir Tableau V-1) avec par exemple formation de NiO. Cet alliage NiO pourrait mouiller le SiO_2 contrairement aux métaux nobles (ici Au, Ag) qui s'oxydent difficilement. Ces derniers démouillent assez bien sur SiO_2 comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants.

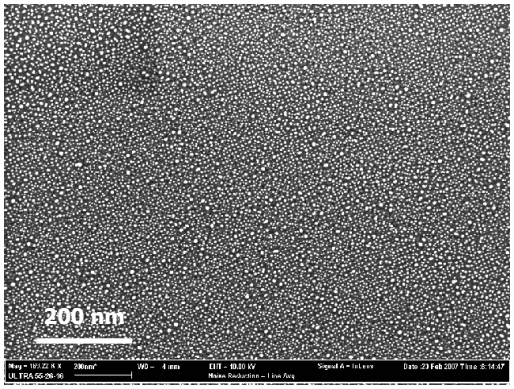
V.3.2. Croissance d'îlots d'or

Une série d'expérience similaire a été réalisée avec la croissance d'îlots d'or. La Figure V-14 présente les différentes observations MEB des croissances d'or sur une surface TwSOI nanostructurée oxydée.

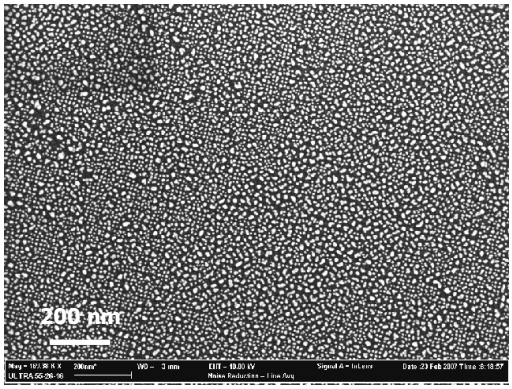
Le cas de l'or sur oxyde nanostructuré est équivalent au cas de l'argent sur silicium nanostructuré, à savoir quelle que soit l'épaisseur déposée, dans la gamme [1 - 4] nm, l'or a démouillé sur l'oxyde de silicium provoquant la création d'îlots positionnés dans le fond des tranchées. Ce comportement était attendu du fait de la forte valeur positive d'enthalpie de formation de l'alliage MSiO et du siliciure d'or (voir Tableau V-1).

Par conséquent, de la même manière qu'avec l'argent sur silicium nanostructuré, les îlots positionnés dans les tranchées forment également deux organisations latérales à courte distance de périodicités et d'orientations différentes. En effet, pour une épaisseur équivalente de 1 ou de 2 nm d'or, nous pouvons observer simultanément les configurations notées (a) et (b) schématisées sur la Figure V-7(b). Néanmoins, nous avons principalement des îlots d'or positionnés dans les tranchées formant un ordre latéral de périodicité $\Lambda/\sqrt{2}$ et orienté suivant la diagonale de la structuration de surface (configuration (a) de la Figure V-7).

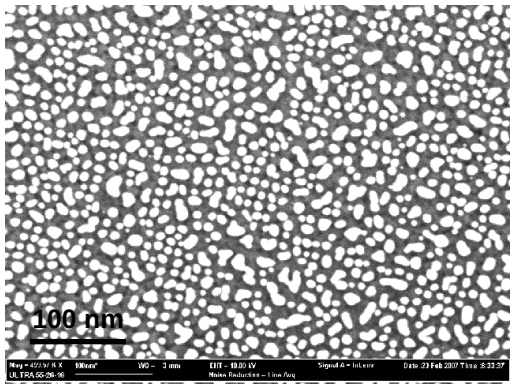
Pour des épaisseurs équivalentes déposées plus importantes (3 et 4 nm), la structuration de surface n'a plus aucun impact sur le positionnement des îlots d'or, la barrière énergétique induite par les tranchées est devenue trop faible pour empêcher une coalescence plus importante des îlots.



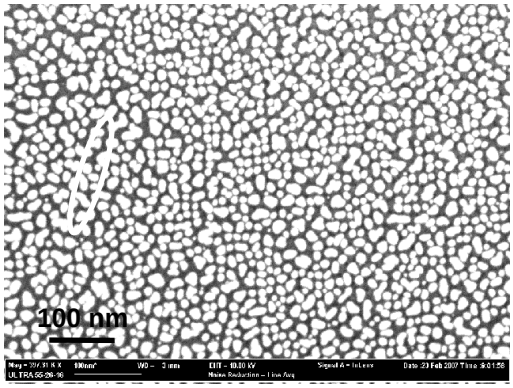
(a) 1 nm d'Or



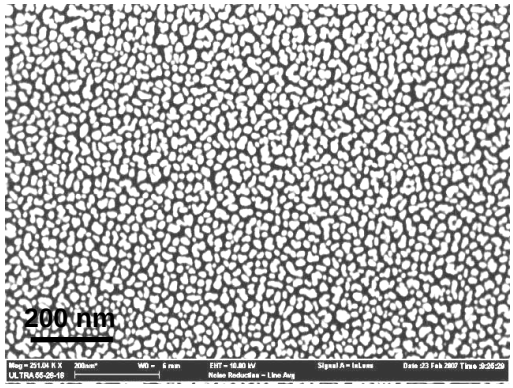
(b_1) 2 nm d'Or



(b_2) 2 nm d'Or



(c) 3 nm d'Or

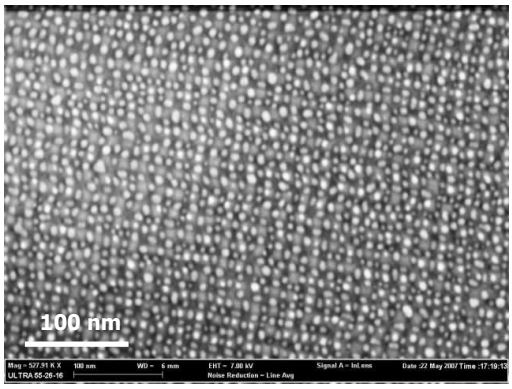


(d) 4 nm d'Or

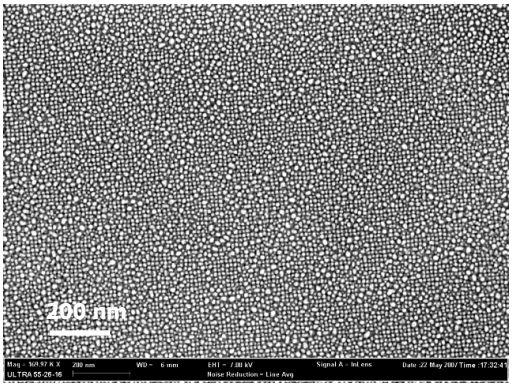
Figure V-14 : Observations MEB des surfaces nanostructurées (Λ = 20 nm) oxydées après des croissances de (a) 1 nm, (b_1-b_2) 2 nm, (c) 3 nm, et (d) 4 nm d'or à température ambiante et à $v_{dépôt}$ = 0.01 nm/s.

V.3.3. Croissance d'îlots d'argent

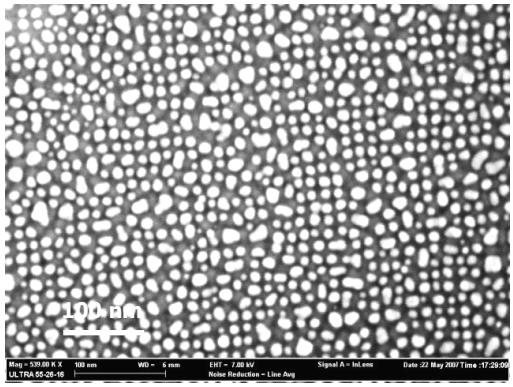
De la même manière que précédemment, nous avons effectué des croissances d'argent sur des surfaces nanostructurées oxydées à une vitesse de croissance de 0.01 nm/s (voir Figure V-15).



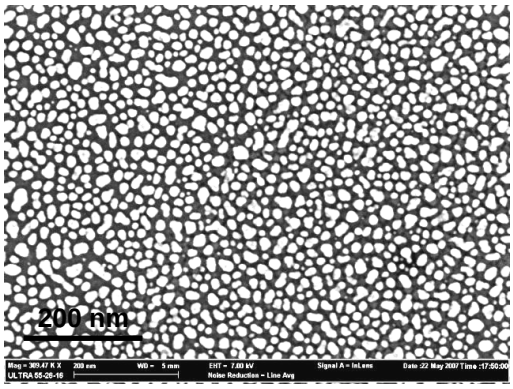
(a) 1 nm d'Argent



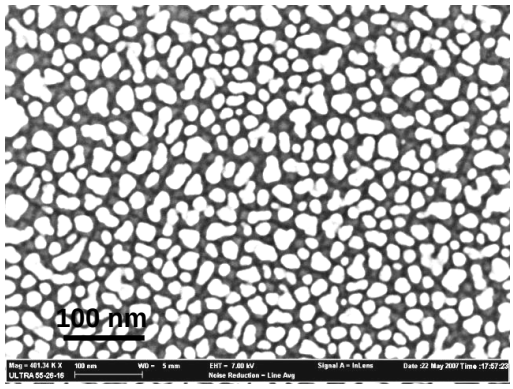
(b_1) 2 nm d'Argent



(b_2) 2 nm d'Argent



(c) 3 nm d'Argent



(d) 4 nm d'Argent

Figure V-15 : Observations MEB des croissances de (a) 1 nm, (b_1-b_2) 2 nm, (c) 3 nm, et (d) 4 nm d'argent à température ambiante et à $v_{dépôt}$ = 0.01 nm/s sur des surfaces nanostructurées (Λ = 20 nm) oxydées.

Les observations MEB de la Figure V-15 indiquent que le positionnement des îlots d'argent sur une couche d'oxyde structurée déposés à une vitesse de 0.01 nm/s est équivalent au positionnement des îlots d'argent déposés sur une surface de Si structurée à une vitesse de 0.1 nm/s (voir Figure V-12).

En effet, dans les deux cas, pour une faible épaisseur déposée de 1 nm (voir Figure V-12(a) sur Si et voir Figure V-15(a) sur SiO_2), plusieurs îlots ont tendance à se positionner dans les tranchées de telle manière à s'aligner selon une direction d'une des tranchées (voir Figure V-15) et à décorer ainsi les plots carrés de la surface nanostructurée.

Puis pour une épaisseur de l'ordre de 2 nm, on retrouve les îlots positionnés préférentiellement au milieu des tranchées de telle manière que l'ordre latéral prépondérant soit suivant une direction à 45°

des lignes de dislocations révélées et de périodicité $\Lambda/\sqrt{2}$ comme schématisé sur la Figure V-7(b). Dans ce cas, l'ordre latéral est obtenu sur des plus grandes distances que dans le cas de l'argent sur Si avec de temps en temps la coalescence d'îlots interrompant l'ordre localement.

Pour des épaisseurs plus importantes (3 et 4 nm, voir Figure V-15(c et d)), les îlots ont coalescé sans tenir compte de la structuration de surface mettant en évidence la perte d'efficacité de la barrière énergétique induite par les profondes tranchées.

Ces nanoparticules métalliques sont connues pour être d'excellents catalyseurs comme par exemple pour la croissance de nanofils semiconducteurs et/ou de nanotubes de carbone. Cependant, ces croissances s'effectuent à environ 400 – 500 °C et il faut donc s'assurer que l'ordre latéral obtenu à température ambiante soit également conservé à des températures plus élevées. En d'autres termes, il est nécessaire de vérifier que les barrières énergétiques induites par les profondeurs de tranchées soient suffisamment importantes devant l'énergie thermique pour empêcher la diffusion des îlots.

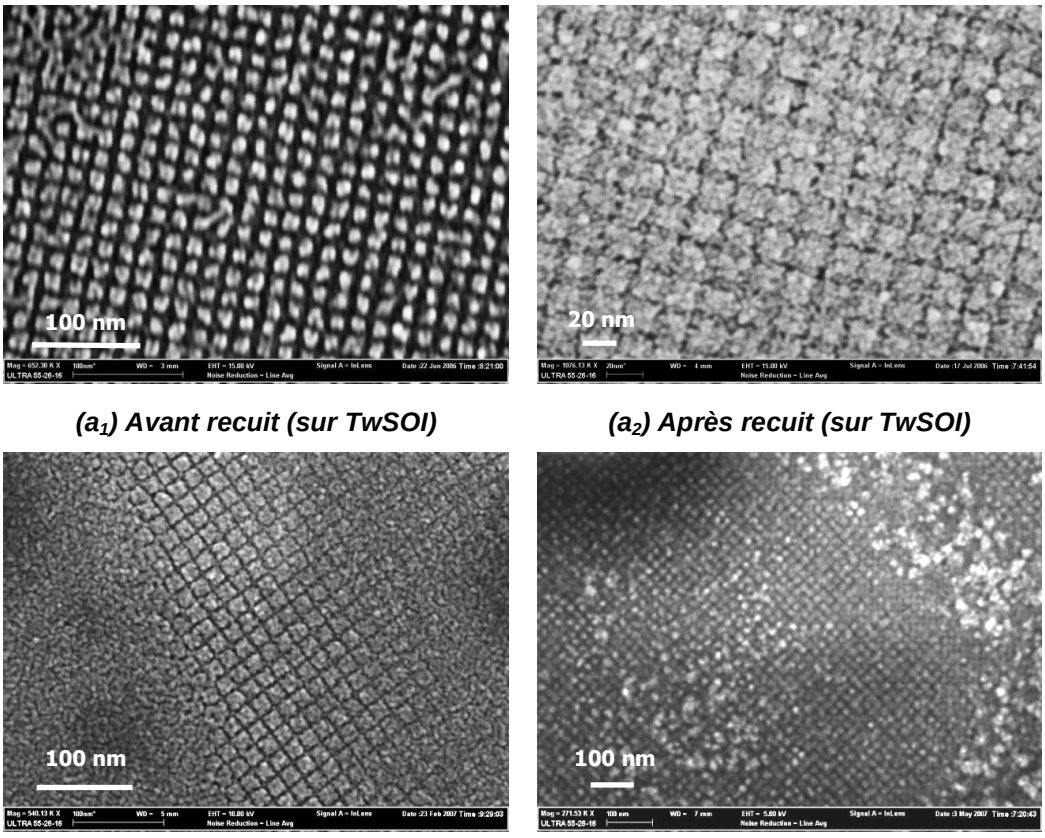
V.4. Etude d'un traitement thermique post dépôt de nanostructures métalliques

Dans ce paragraphe, nous présentons des observations MEB de la surface après des traitements thermiques de dépôts de Ni ordonnés à longue distance à température ambiante sur deux échantillons nanostructurés TwSOI et TwSOI oxydés.

Le premier échantillon (TwSOI) a subi un recuit d'une heure à 500 °C sous atmosphère d'azote (Figure V-16(a_2)) et le second (TwSOI oxydé) a subi un recuit de 15 min à 500 °C sous atmosphère d'azote (Figure V-16(b_2)) également. A titre de comparaison, les observations MEB avant traitement thermique (Figure V-16) sont rappelées.

Après un recuit thermique, la structuration de surface est toujours observée, néanmoins les îlots de nickel ne semblent plus être localisés sur les mésas. Dans le cas du substrat TwSOI (substrat non oxydé), le nickel semble avoir diffusé au sein de la matrice de silicium, quant à l'échantillon TwSOI oxydé, le nickel semble se présenter sous forme de gros agglomérats très éloignés les uns des autres. Dans tous les cas, l'ordre latéral des îlots de nickel semble globalement avoir disparu.

Ces observations suggèrent que la barrière énergétique générée par les profondes tranchées est efficace à température ambiante mais devient trop faible devant l'énergie thermique apportée lors des recuits à 500 °C pour empêcher la diffusion latérale des îlots métalliques. Des rapports d'aspect plus importants sont donc nécessaires pour conserver l'ordre latéral sur de longues distances dans le cas de substrats TwSOI oxydés.



(a_1) Avant recuit (sur TwSOI) ***(a_2) Après recuit (sur TwSOI)***

(b_1) Avant recuit (sur TwSOI oxydé) ***(b_2) Après recuit (sur TwSOI oxydé)***

Figure V-16 : Observations MEB de l'organisation latérale des îlots de Nickel sur (a_1) substrat TwSOI et sur (b_1) TwSOI oxydé avant recuit et les mêmes échantillons mais après un recuit de 1h à 500 °C (a_2) et de 15 min à 500 °C (b_2) respectivement.

Après avoir étudié le positionnement des nanostructures métalliques vis-à-vis de la morphologie de surface, nous allons désormais nous intéresser à une des applications liée aux métaux nobles en particulier qui suscite actuellement beaucoup d'intérêt : les plasmons de surface. Dans le paragraphe suivant, nous nous intéressons aux propriétés optiques des nanoparticules métalliques auto-organisées que nous venons d'élaborer et principalement aux îlots d'or.

V.5. Etude des résonances plasmons issues des nanostructures d'or déposées sur substrats TwSOI (ou Tw) nanostructurés

Au cours de cette étude, nous avons cherché à mettre en évidence une résonance plasmon caractéristique des îlots d'or ordonnés. Dans ce paragraphe, nous rappelons brièvement les grands principes théoriques liés aux résonances plasmons de surface qui permettront de discuter les réponses optiques mesurées.

V.5.1. Introduction aux plasmons de surface

Les plasmons de surface résultent d'une réponse collective des électrons libres délocalisés d'un métal (dans la bande de conduction) à une excitation électromagnétique. Deux types de modes plasmons de surface peuvent coexister: les modes propagatifs, appelés *plasmons polaritons* de surface (voir Figure V-17(a)) et les modes non propagatifs souvent appelés *plasmons de surface localisés* (voir Figure V-17(b)) (ou encore LSP pour « Localized Surface Plasmon »).

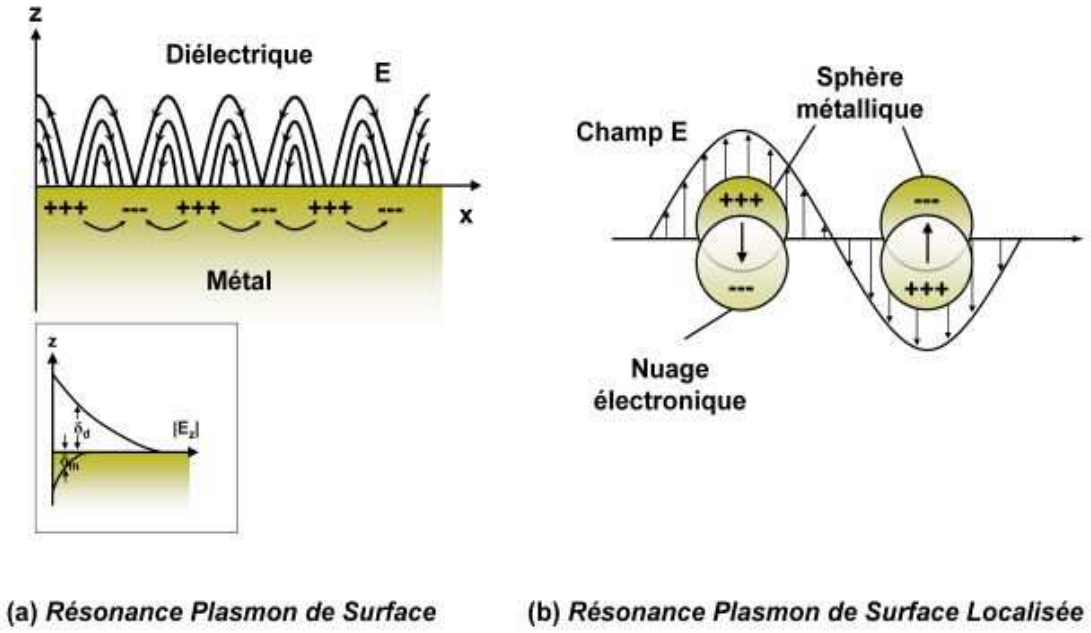


Figure V-17 : Représentation schématique d'une résonance plasmon de surface (a): une onde électromagnétique se propage le long d'une interface métal/diélectrique grâce à des densités de charges surfaciques. L'insert montre l'extension spatiale du champ électrique perpendiculairement à sa direction de propagation. Le champ E s'atténue exponentiellement sur des longueurs caractéristiques des milieux mis en jeu. Typiquement, δ_d est de l'ordre de la moitié de la longueur d'onde utilisée pour l'excitation plasmon et δ_m est déterminée par l'épaisseur de peau. (b) Représentation schématique d'une résonance plasmon localisée sur une nanoparticule métallique. Aucune onde électromagnétique ne peut se propager sauf lors de fort couplage entre nanoparticules excitées [V-15].

- Les ***plasmons polaritons de surface*** sont des ondes électromagnétiques qui se propagent le long d'une interface métal/diélectrique (voir Figure V-17(a)) avec des composantes perpendiculaires qui s'atténuent exponentiellement loin de l'interface métal/diélectrique. La longueur de décroissance dans le diélectrique est de l'ordre de la moitié de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique incidente et, dans le métal, cette longueur est déterminée par l'épaisseur de peau [V-15] qui est de l'ordre de 4 – 5 nm. D'autre part, ces ondes sont associées à des densités de charges surfaciques (supports de la résonance plasmon) qui ne peuvent se créer que si la polarisation du champ électrique incident est polarisée *p*, champ E parallèle au plan d'incidence (mode TM pour « Transverse Magnetic »). En effet, les lois de continuité du champ électrique à une interface métal/diélectrique impliquent la continuité de la composante tangentielle du champ E et la discontinuité de la composante normale qui se traduit par la création d'une densité de charge surfacique. Donc pour bénéficier de cette charge surfacique, il faut au moins qu'une composante du champ électrique incident soit normale à la surface.

- Contrairement aux plasmons polaritons, les ***plasmons de surface localisés*** sont propres à une résonance localisée sur une particule métallique (voir Figure V-17(b)). La résonance plasmon de surface est un effet purement diélectrique. Elle résulte de l'exaltation de l'amplitude du champ interne par le confinement dans une nanoparticule, par rapport au champ incident E. En effet, le champ électrique induit une oscillation du nuage électronique : la densité électronique de chaque objet oscille à la fréquence optique par rapport aux ions du réseau, créant une charge oscillante à leur surface. Cette charge crée à la fois une force de rappel et un champ électrique dipolaire qui rétroagissent sur le mouvement électronique. L'amplitude du champ électrique est fortement renforcée pour une fréquence particulière, la fréquence de résonance. Cette oscillation est analogue à celle d'un gaz d'électrons libres dans un système massif, mode plasmon à la fréquence ω_p, modifiée par la présence des interfaces, d'où le nom de résonance plasmon de surface localisée.

Les fréquences de résonances des plasmons polaritons et des plasmons de surface localisés sont extrêmement sensibles à l'environnement diélectrique, à la taille, à la distribution de taille, et à la forme des nano-particules métalliques [V-16]. Pour les métaux nobles tels que l'or ou l'argent, les résonances plasmons ont lieu dans la région spectrale du visible et du proche infrarouge. Par ailleurs, des études ont montré que selon la distance, la taille, la forme, et l'arrangement des nanoparticules métalliques, de nombreux couplages électromagnétiques peuvent se produire décalant la fréquence de résonance plasmon vers le rouge ou le bleu selon la configuration ([V-17] - [V-19]). Etant donnée la forte densité des nanoparticules métalliques sur les échantillons TwSOI, i.e. des nanoparticules d'or de 20 ou 50 nm de tailles latérales et espacées tous les 2 à 4 nm environ (voir images MEB des paragraphes précédents), un fort couplage électromagnétique est attendu.

Ainsi, les nouvelles propriétés optiques des nano-objets métalliques, et la possibilité de les modifier en jouant sur leur structure et leur environnement, sont à la base du très large intérêt qu'ils suscitent actuellement. L'exploitation de ces résonances plasmons est ainsi largement étudiée pour différentes applications telles que : les guides d'onde ([V-20]-[V-22]), le stockage de données optiques, le développement de nano-dispositifs optiques, de capteurs et bio-capteurs, pour les manipulations biomoléculaires, l'adressage, et la détection [V-23] (pour une revue voir référence [V-22]).

Ces deux types de plasmon de surface doivent satisfaire des conditions particulières pour se développer et selon le type de plasmon, le processus d'excitation est différent.

V.5.1.a) Excitation d'un plasmon polariton de surface

Pour exciter une résonance plasmon à partir d'une onde électromagnétique, il est nécessaire de vérifier les lois de conservation d'énergie et de moment k entre l'onde électromagnétique incidente et le plasmon de surface qui s'est développé.

Du fait de leur caractère propagatif, les modes de plasmons de surface suivent une relation de dispersion qui, par résolution des équations de Maxwell avec les conditions aux limites appropriées ([V-24], [V-25]), vérifie l'expression suivante :

$$k_{plasmon} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \qquad \text{(Éq. V-1)}$$

Avec ε_d et ε_m les permittivités du diélectrique et du métal respectivement, et k_0 le moment de l'onde incidente ($\omega/c = 2\pi/\lambda$). La permittivité diélectrique du métal peut être exprimée par le modèle de Drude qui consiste à prendre le modèle des électrons libres ([V-26], [V-27]), soit :

$$\varepsilon_{métal}(\omega) = 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \qquad \text{(Éq. V-2)}$$

Avec ω_p la fréquence plasma de volume. D'après l'Eq. V-1, nous avons l'inégalité suivante:

$$k_{photon,air} = \frac{\omega}{c} \leq k_{plasmon} = k_0\sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \qquad \text{(Éq. V-3)}$$

Cette équation met en évidence le problème de couplage entre l'onde électromagnétique incidente et le plasmon de surface (polariton). En effet, si la courbe de dispersion plasmon ne coupe pas la droite de dispersion de l'onde électromagnétique incidente (en dehors de l'origine), aucun mode plasmon ne peut se développer (voir Figure V-18(c)) par une excitation directe sur une surface plane.

Pour réaliser un couplage, deux méthodes existent afin d'apporter la contribution (Δk) manquante:

$$k_{Plasmon} = k_{Photon} + \Delta k \qquad \text{(Éq. V-4)}$$

Δk peut être apporté soit en introduisant un indice de réfraction élevé par l'intermédiaire d'un prisme, soit en utilisant une surface métallique structurée qui agit comme un coupleur.

Couplage par un prisme

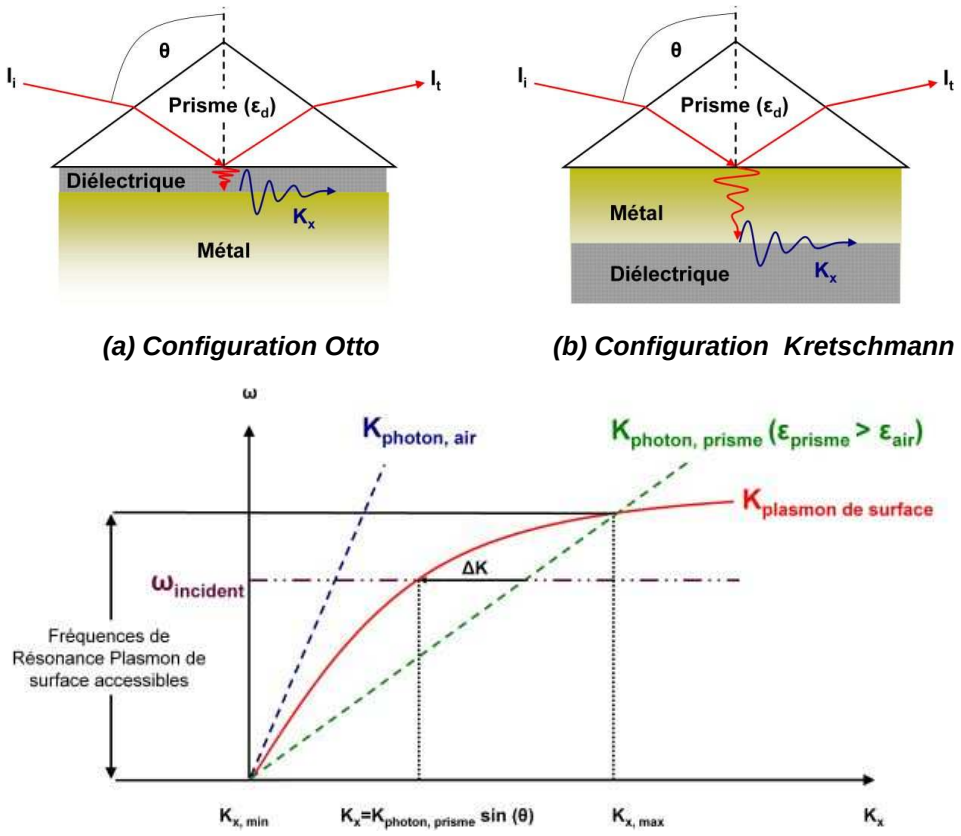
La première méthode consiste à utiliser un prisme sous des conditions de réflexions internes totales. Deux configurations sont envisageables pour exciter un plasmon polariton à partir d'un prisme : la configuration Otto [V-28] (Figure V-18(a)) qui consiste à introduire un diélectrique entre le prisme et la couche métallique, et la configuration Kretschmann Raether [V-29] (Figure V-18(b)) qui consiste à placer le prisme directement sur l'échantillon.

Dans les deux cas, les plasmons de surface (ondes électromagnétiques évanescentes) se développent aux interfaces métal/diélectrique comme déjà évoqué précédemment. Par conséquent, le vecteur d'onde qui doit vérifier l'Eq. V-1 est le vecteur d'onde projeté suivant l'interface métal/diélectrique.

Le plasmon de surface est donc excité par un photon provenant du prisme qui possède une fonction diélectrique plus grande que celle de l'air. Dans ce cas, les vecteurs d'ondes vérifient l'égalité suivante:

$$k_{Plasmon} = k_{Photon,prisme}\sin\theta = \frac{\omega_{photon}}{C}\sqrt{\varepsilon_d}\sin\theta \qquad \text{(Éq. V-5)}$$

En introduisant un indice de réfraction plus élevé que l'air, la pente de la relation de dispersion de l'onde incidente diminue (courbe verte en pointillées de la Figure V-18(c)) de telle manière que cette droite coupe la courbe de dispersion plasmonique (courbe rouge sur la Figure V-18(c)) en un point autre que l'origine. Dans ce cas, toutes les fréquences plasmons, définies sur la courbe rouge supérieure à la droite de la lumière (droite en pointillées verts) provenant du prisme, sont accessibles. En effet, pour une longueur d'onde donnée comprise dans cette gamme, et en modulant l'angle θ, il est possible de trouver un moment k_x qui coupe la courbe de dispersion plasmonique, autorisant le développement d'un plasmon de surface à l'interface métal/diélectrique. Des mesures de réflectivité pour une longueur d'onde donnée en fonction de l'angle d'incidence permettent de vérifier cette relation de dispersion.



(a) Configuration Otto *(b) Configuration Kretschmann*

(c) Relation de dispersion plasmonique

Figure V-18 : Couplage par un prisme selon la configuration Otto (a) et selon la configuration Kretschmann (b). (c) Relation de dispersion plasmon pour un couplage par un prisme.

Couplage par une surface structurée

Une autre façon de coupler le vecteur d'onde k_x de l'onde incidente avec celui du plasmon de surface est d'utiliser la diffraction par un réseau. Pour un réseau unidimensionnel de périodicité Λ et éclairé sous un angle d'incidence θ, les vecteurs d'ondes vérifient l'équation suivante :

$$k_{Plasmon} = k_{photon} \sin\theta \pm m\frac{2\pi}{\Lambda} \qquad \text{(Éq. V-6)}$$

m étant l'ordre de la diffraction (voir Figure V-19(a)). La Figure V-19(b) présente la relation de dispersion plasmonique pour une surface périodique structurée (1D). Contrairement au cas précédent, sans avoir recours au prisme, il est possible d'exciter un plasmon de surface car il existe des courbes de dispersion dans le cône de lumière (entre les lignes bleues pointillées) autorisant le couplage.

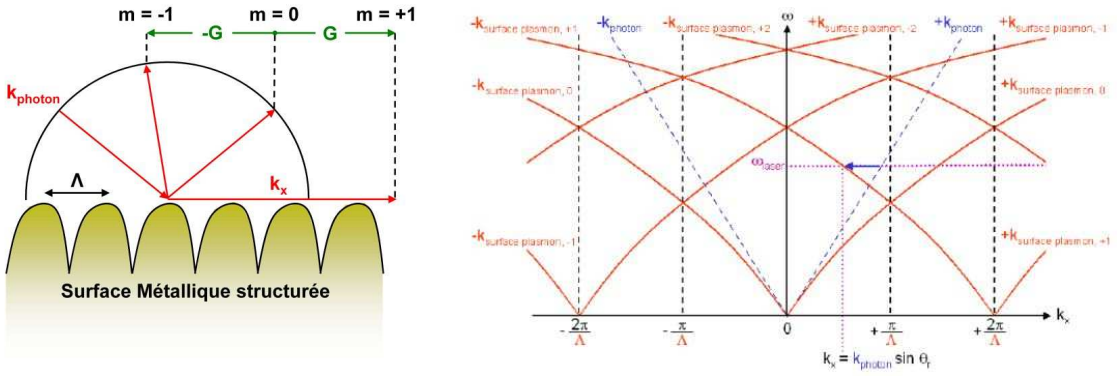


Figure V-19 : Couplage par une surface structurée unidimensionnelle. (a) Schéma de la diffraction de la lumière par la structuration de surface agissant comme un coupleur d'onde. Le schéma est équivalent à la construction de la sphère d'Ewald dans l'espace réciproque utilisé pour la diffraction des rayons X. Le vecteur G permet le couplage des vecteurs d'onde de l'onde incidente et du plasmon de surface. (b) Relation de dispersion plasmonique pour une surface structurée unidimensionnelle (extrait de [V-25]).

Sur une couche métallique continue les plasmons de surfaces (ou polaritons) se développent donc seulement si le vecteurs d'onde de l'onde incidente est égal au vecteur d'onde du plasmon de surface. Pour une surface plane, ces polaritons ne peuvent être excités qu'à l'aide d'un prisme, tandis que pour une couche continue structurée, le plasmon (polariton) de surface peut se développer sans l'usage d'un prisme. Il est à noter que les rugosités de surface peuvent également être responsables d'une résonance plasmon. En effet, les descriptions de celles-ci dans un espace de Fourier mettent en jeu des ensembles de réseaux dont les pas varient continûment (décompositions spectrales larges).

V.5.1.b) Excitation d'un plasmon de surface localisé

La réduction de la taille d'un objet métallique à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres conduit à de fortes modifications de ses propriétés physiques et en particulier de sa réponse optique. Les propriétés optiques spécifiques de ces nano-objets sont une conséquence de l'apparition d'une résonance dans leur spectre d'absorption : la résonance plasmon de surface.

Pour des nanoparticules de diamètre D << λ (la longueur d'onde de l'onde électromagnétique incidente), le coefficient d'extinction κ (partie imaginaire de l'indice de réfraction) peut s'exprimer comme suit ([V-30], [V-31]):

$$\kappa(\lambda) = \frac{18\pi N V \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{\left[\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m\right]^2 + \varepsilon_2^2} \qquad \text{(Éq. V-7)}$$

Avec λ la longueur d'onde de l'onde incidente, N le nombre de particules, V le volume de chaque particule, ε_m la fonction diélectrique du milieu diélectrique dans lequel les nanoparticules sont plongées, et ε_1 et ε_2 la partie réelle et imaginaire respectivement de la fonction diélectrique des nanoparticules métalliques.

Si la partie imaginaire de la fonction diélectrique de la nanoparticule métallique est faible, proche de la résonance, la condition de résonance plasmon s'écrit alors :

$$\varepsilon_1(\lambda_R) + 2\varepsilon_m = 0 \qquad \text{(Éq. V-8)}$$

La relation de dispersion d'un plasmon de surface localisé est une droite $\omega = \omega_R$ quel que soit le vecteur d'onde k (Figure V-20). La droite de lumière coupe donc la droite $\omega = \omega_R$ et un plasmon de surface localisé peut donc toujours être créé à condition d'exciter le plasmon avec la bonne longueur d'onde.

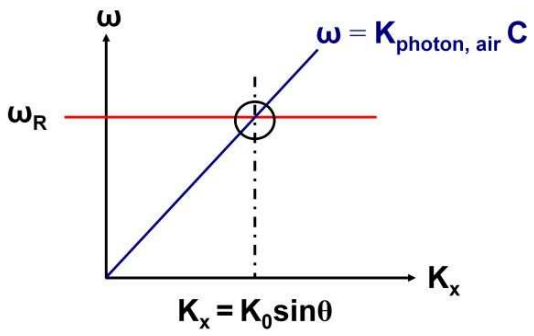


Figure V-20 : Relation de dispersion plasmonique ω(K) dans le cas de nanoparticules métalliques.

Cependant, cette condition approchée ne prend pas en compte de nombreux couplages électromagnétiques susceptibles de se produire lorsque la distance entre les nanoparticules diminue avec pour conséquence un décalage de la fréquence de résonance [V-32]. Les calculs numériques deviennent alors indispensables pour connaître théoriquement l'évolution de la fréquence de résonance en fonction des distances entre nanoparticules, et de la forme des nano-objets métalliques.

Après avoir brièvement défini les différents modes plasmons et les façons de les exciter, dans le paragraphe suivant nous étudions la réponse optique des particules d'or auto-organisées sur des échantillons TwSOI et Tw nanostructurés.

V.5.2. Mesures de réflectivité par ellipsométrie spectroscopique

De nombreux auteurs ont étudié les réponses optiques d'un réseau 2D de nanoparticules d'or mais les dimensions mises en jeu sont beaucoup plus grandes que celles obtenues lors des dépôts d'or sur les échantillons TwSOI (et Tw) nanostructurés ([V-33]-[V-35]). Les résultats risquent vraisemblablement d'être différents de ceux observés dans la littérature et notamment du fait d'un très fort couplage entre nanoparticules d'or.

Etant donné l'hétérogénéité de la surface de l'échantillon, plusieurs zones coexistent et ces différentes zones peuvent être à l'origine du développement de plasmons de surface de différentes natures.

Par conséquent, les types de plasmon auxquels nous pourrions nous attendre sont, a priori:

- des plasmons localisés sur les particules individuelles,

- des modes collectifs propagatifs résultant des couplages entre particules,

- des modes collectifs sur les rugosités (qui ne peuvent pas être qualifiés de propagatifs au sens strict du terme),

- des modes propagatifs purs sur des couches d'or non structurées dont l'excitation résulterait de la présence des rugosités. (Les plasmons excités sur des rugosités peuvent en effet se relaxer sous forme de plasmons propagatifs si le milieu le permet).

Ainsi afin de mettre en évidence une résonance plasmon, nous avons effectué des mesures de réflectivité à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique pour différents angles d'incidence (par rapport à la normale à la surface de l'échantillon) et en polarisations *p* (mode TM) afin de créer une densité de charge surfacique nécessaire au développement d'une résonance plasmon.

Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons TwSOI nanostructurés (Λ = 20 nm) après dépôts de nanoparticules d'or obtenues à partir de différentes épaisseurs équivalentes (voir observations MEB précédentes sur la Figure V-5) et sur des échantillons de référence SOI de surface plane sans or et avec une épaisseur équivalente déposée de 4 nm d'or. La comparaison des réponses optiques de ces échantillons permettra d'estimer la contribution de la structuration de surface relativement à une surface plane.

Le but est donc d'essayer de mettre en évidence la nature du plasmon qui contribue à la réponse optique de l'excitation électromagnétique utilisée.

La Figure V-21 permet de comparer les différents spectres de réflectivité pour différentes épaisseurs équivalentes d'or déposées sur des substrats nanostructurés (TwSOI) ou plans (Témoin SOI) en fonction de l'angle d'incidence. Du fait de la structure SOI (empilement d'une couche de silicium sur une couche d'oxyde de silicium sur un substrat de silicium), les spectres de réflectivité présentent de nombreux pics d'absorption provenant de phénomènes d'interférences. Il nous faut donc discriminer les pics provenant de la structure SOI et celui dû à la présence de la couche d'or. Pour ce faire, les mesures ont été réalisées avec trois angles d'incidence par rapport à la normale à la surface des échantillons. En effet, lorsque l'angle d'incidence par rapport à la normale augmente, le signal devient de plus en plus sensible à la surface et donc à la couche d'or déposée en surface.

Par exemple, pour un angle d'incidence de 75° (Figure V-21(c)), la courbe bleue cyan, correspondant au substrat Témoin SOI sans couche d'or, ne présente pas d'absorption au voisinage de 680 nm (pics entourés par une ellipse sur la Figure V-21 (c)) contrairement aux autres échantillons qui possèdent de l'or en surface. La présence du pic au voisinage de 680 nm semble donc être influencée par la couche d'or en surface et les autres pics semblent uniquement provenir de la structure SOI.

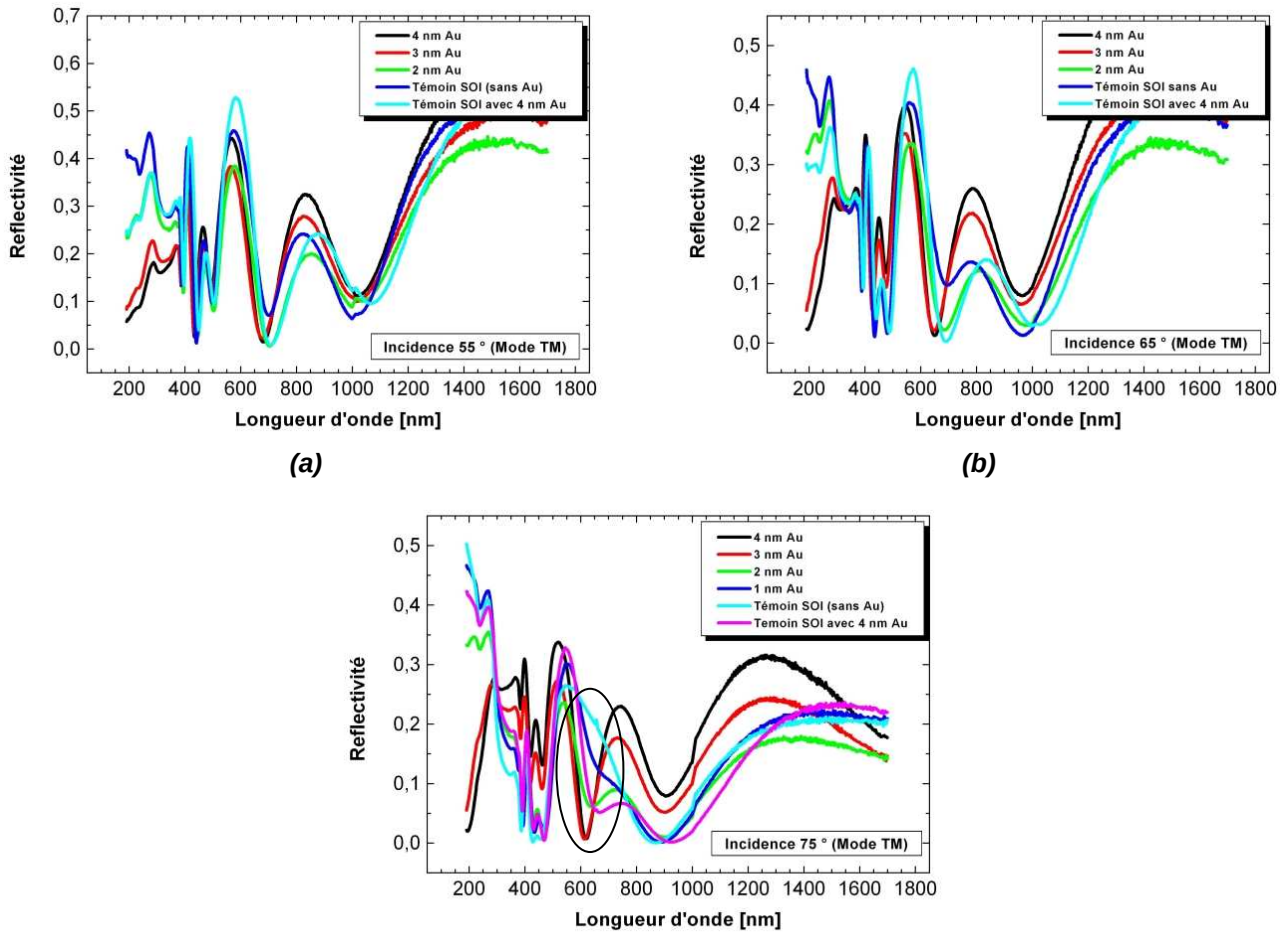


Figure V-21 : Mesures de réflectivité en polarisation TM (polarisation « p ») sur des échantillons TwSOI nanostructurés (Λ = 20 nm) sur lesquels sont déposées une épaisseur équivalente d'or de 1, 2, 3 et 4 nm respectivement et sur un échantillon témoin SOI (non structuré) sans or et avec une couche d'or de 4 nm. Les angles d'incidence par rapport à la normale des échantillons sont de (a) 55°, (b) 65° et (c) 75°. L 'ellipse noire en (c) semble indiquer la contribution de la couche d'or.

Pour vérifier la nature de ce pic d'absorption, des calculs basés sur le modèle d'Abelès ([V-36], [V-37]), qui consiste à déterminer les modes guidés dans un empilement à faces parallèles (se traduisant par des minima de réflectivité), ont été réalisés par une équipe du CEA-Saclay (Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces).

Ces calculs ont permis de déterminer des minima de réflectivité au voisinage de 690 nm pour une couche d'or homogène de 4 nm déposée sur une structure SOI (Si (100 nm)/ SiO_2 (400 nm)/ Substrat Si (500 µm)) de surface plane et pour différents angles d'incidence par rapport à la normale de la surface des échantillons. Les résultats de la simulation sont reportés dans le Tableau V-4 et sont comparés aux mesures expérimentales extraites de la Figure V-21.

Angle d'incidence	Minimum de Réflectivité	$\Lambda_{Théorique}$	$\Lambda_{Expérimental}$
55°	0.00381 %	733 nm	707 nm
65°	0.00155 %	709 nm	690 nm
75°	0.02297 %	652 nm	664 nm

Tableau V-4 : Résultats des simulations donnant les minima de réflectivité pour une couche d'or déposée sur une surface plane d'un empilement Si (100 nm)/SiO_2 (400 nm)/Si (5000 nm) au voisinage de 690 nm. Les mesures expérimentales sont également indiquées (extraites de la Figure V-21). [CEA-Saclay/ DSM].

Ces valeurs, qui sont proches des longueurs d'onde d'absorption supposées provenir des résonances plasmons (au voisinage de 680 nm), indiquent que les pics d'absorption issus des échantillons TwSOI situés au voisinage de 690 nm pourraient être attribués à des modes guidés dans la structure Au/Si/SiO_2/Si et non pas à des pics d'absorption d'origine plasmonique. Néanmoins, ceci est valable pour des échantillons SOI non structurés (de surfaces planes) et il est intéressant de remarquer que pour un angle d'incidence de 75° le pic d'absorption issu d'une couche d'or de 4 nm déposée sur un substrat TwSOI structuré (courbe noire sur la Figure V-21(c)) est plus étroit, plus marqué et décalé vers le bleu d'environ 50 nm par rapport au pic d'absorption issu d'une couche d'or de 4 nm déposée sur un substrat SOI de surface plane. Ceci indique donc une réponse optique particulière de la « couche » d'or déposée sur les échantillons TwSOI nanostructurés.

Par ailleurs, si on trace l'évolution de la longueur d'onde des pics d'absorption en fonction de l'épaisseur équivalente déposée (voir Figure V-22) pour un angle d'incidence de 75° par rapport à la normale à la surface des échantillons, on constate un décalage de la longueur d'onde d'absorption vers le bleu. Cette tendance est également observée dans le cas de nanoparticules d'or ordonnées dont la hauteur des particules varie entre 15 et 65 nm espacées tous les 200 nm [V-38]. Cependant, notre étude n'est pas tout à fait équivalente à celle-ci puisque les « particules » d'or déposées sur les échantillons TwSOI nanostructurés ont des tailles latérales de 20 ou 50 nm espacées d'environ tous les 2 nm (voir les caractérisations STM, AFM et MET des chapitres précédents). Compte tenu de la tendance observée de la Figure V-22, ces pics d'absorption semble être à l'origine d'un développement de plasmons de surface localisés, donc provenant des nanoparticules d'or ordonnées.

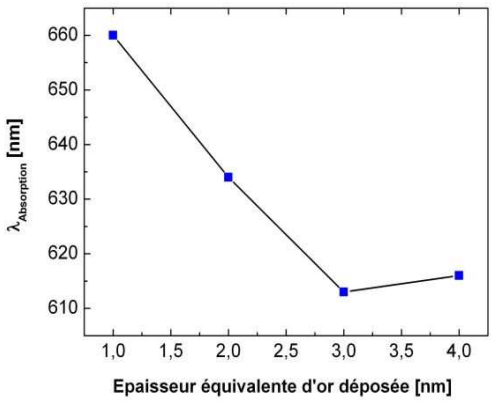


Figure V-22 : Evolution de la longueur d'onde d'absorption en fonction de l'épaisseur équivalente déposée d'or sur des échantillons TwSOI nanostructurés (Λ = 20 nm) pour un angle d'incidence de 75°.

En revanche, si on suppose que les pics d'absorption au voisinage de 600 – 700 nm pour les différents angles d'incidence correspondent à des pics d'origines plasmoniques et que l'on trace l'évolution de la

pulsation ω en fonction du vecteur moment projeté dans le plan $K_x = K_0 \sin\theta$ (Figure V-23), autrement dit, si on trace la relation de dispersion ω(k), le produit $K_0 \sin\theta$ n'est pas égal à une constante comme attendu dans le cas d'une résonance due à un plasmon de surface localisé (voir Figure V-20). La relation de dispersion ne correspond donc pas à celle de nanoparticules d'or mais semble plutôt provenir d'un plasmon propagatif, à savoir d'un plasmon de surface provenant d'une rugosité de surface ou d'une couche d'or structurée périodique. Cependant, si ces pics d'absorption proviennent d'un plasmon de surface propagatif, la relation de dispersion devrait être comparable à celle tracée sur la Figure V-19(b) pour la première harmonique ($-k_{plasmon}+1$) situé dans le cône de lumière (entre les lignes bleues de la Figure V-19(b)). Or ce n'est pas le cas puisque cette relation est une fonction décroissante avec le vecteur d'onde projeté dans le plan contrairement à l'évolution extraite sur la Figure V-23 à moins qu'il ne s'agisse de l'harmonique notée $+K_{plasmon}-1$ sur la Figure V-19(b) qui est bien dans ce cas une fonction croissante avec le vecteur moment projeté k_x.

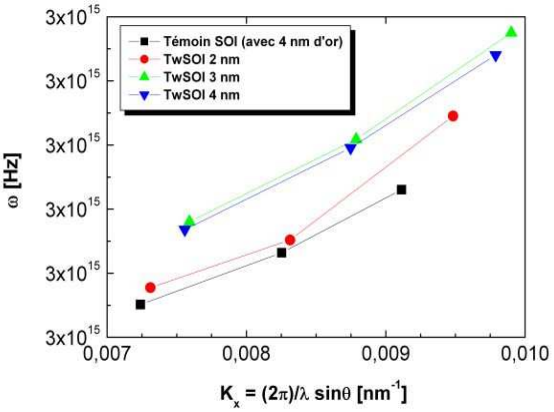
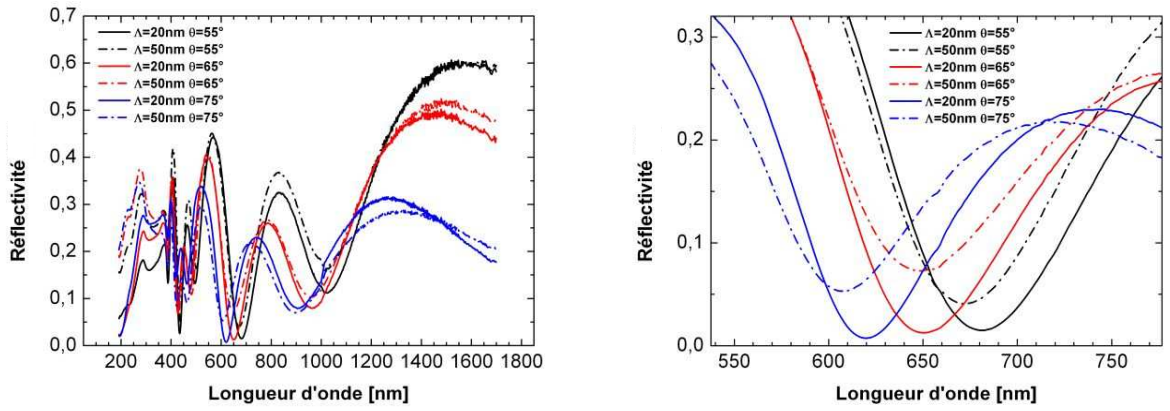


Figure V-23 : Evolution de la pulsation ω en fonction du vecteur d'onde projeté K_x à partir des mesures de réflectivités de la Figure V-21.

Par la suite, nous avons vérifié la dépendance de la périodicité de la structuration sur la position en longueur d'onde de ce pic d'absorption. Des mesures de réflectivité ont donc été effectuées sur un échantillon TwSOI nanostructuré de périodicité 50 nm sur lequel une épaisseur équivalente de 4 nm a été déposée (voir les observations MEB de la surface sur la Figure V-4(b)).

La Figure V-24 présente les spectres de réflectivité pour différents angles d'incidence issus de mesures effectuées sur deux échantillons TwSOI nanostructurés de périodicité 20 et 50 nm sur lesquels une épaisseur équivalente de 4 nm a été déposée.

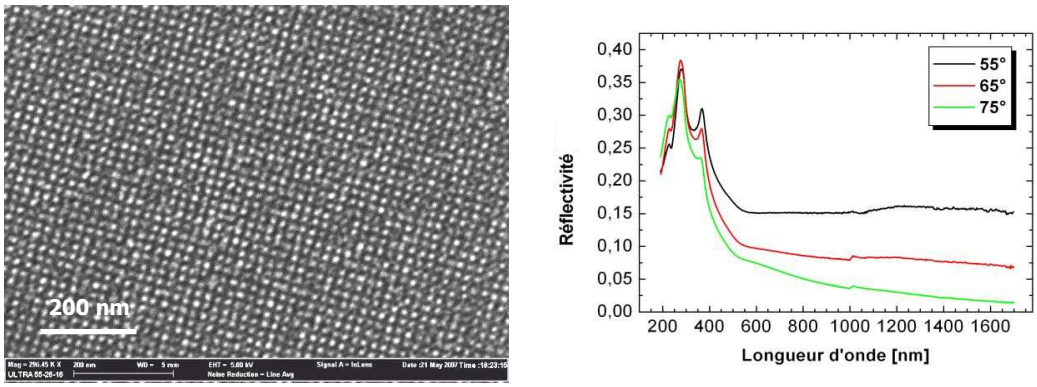
Nous pouvons constater que les longueurs d'onde d'absorption de périodicité 50 nm sont légèrement décalées vers le bleu comparativement aux pics d'absorption d'un échantillon TwSOI de périodicité 20 nm (Figure V-24(b)). Il est donc intéressant de noter que la longueur d'onde d'absorption semble être légèrement dépendante de la périodicité de la structuration de surface. Cependant, ce décalage vers le bleu n'est pas la tendance observée dans la littérature [V-38] dans le cas de nanoparticules d'or ordonnées ce qui semble confirmer que ces pics d'absorption ne proviendraient sans doute pas d'une résonance issue d'un plasmon de surface localisé. Cependant, il s'agit peut être d'une résonance provenant d'un plasmon de surface propagatif car la longueur d'onde d'absorption semble être légèrement dépendante de la périodicité de la structuration de surface (Figure V-24(b)).



(a) *(b)*

Figure V-24 : (a) Spectres de réflectivité pour différents angles d'incidence sur deux échantillons TwSOI de périodicité 20 et 50 nm (traits pleins et pointillés respectivement) sur lesquels une épaisseur équivalente de 4 nm a été déposée. (b) Un agrandissement de la région supposée correspondre à une absorption d'origine plasmonique au voisinage de 650 nm.

- Pour s'affranchir des nombreux pics d'absorptions mesurés sur les échantillons TwSOI dus à l'empilement $Si/SiO_2/Si$, nous avons mené des mesures similaires aux précédentes mais sur des échantillons Tw nanostructurés (sans couche d'oxyde enterré) avec des épaisseurs équivalentes de 3.5 nm d'or déposées.



(a) *(b)*

Figure V-25 : (a) Observation MEB de la surface d'un échantillon nanostructuré Tw (sans couche d'oxyde enterré) de périodicité Λ = 20 nm avec une épaisseur équivalente de 3.5 nm d'or déposée et (b) le spectre de réflectivité mesuré sur cet échantillon pour différents angles d'incidence en polarisation P.

La Figure V-25(a) présente une observation MEB de la surface nanostructurée (Λ = 20 nm) avec des îlots d'or auto-organisés sur un échantillon Tw nanostructuré et la Figure V-25(b) présente son spectre de réflectivité pour différents angles d'incidence par rapport à la normale à la surface de l'échantillon.

Sur le spectre de réflectivité présenté sur la Figure V-25(b), aucun pic d'absorption au voisinage de 650 nm n'est observé. Pour expliquer ce résultat, nous pouvons supposer que le signal d'origine plasmonique issu d'un substrat nanostructuré Tw est a priori trop faible pour être détecté par

l'instrument tandis que sur substrat TwSOI, ce faible signal se révèle par une forte variation de la réponse optique dues aux modes résonants induits par la structure SOI.

Afin d'être plus sensible au signal d'origine plasmonique, nous avons également effectué des mesures par microscopie de photo-émission d'électrons (PEEM pour « Photo-Emission Electron Microscopy ») combiné à un microscope à électrons lents (LEEM pour « Low Energy Electron Microscopy ») au CEA-Saclay (voir Figure V-26 pour une représentation schématique de l'instrumentation). Pour une présentation plus exhaustive de ces techniques, le lecteur pourra se reporter aux références [V-39] - [V-43].

La technique PEEM consiste à utiliser un laser impulsionnel femtoseconde pour exciter les plasmons de surface et à récolter les photoélectrons émis par amortissement (relaxation) des plasmons de surface ([V-44]-[V-46]). La gamme spectrale du faisceau laser impulsionnel femtoseconde utilisé est comprise entre 720 et 900 nm.

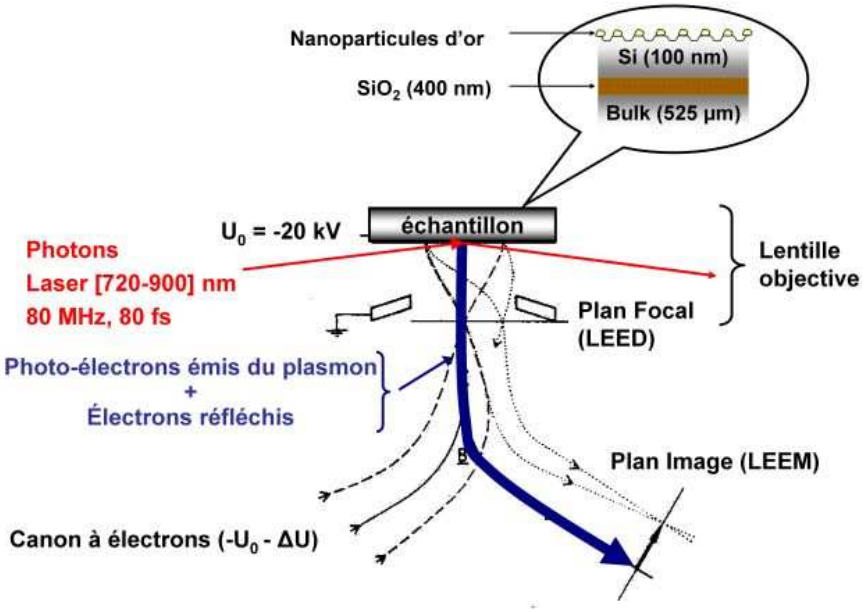
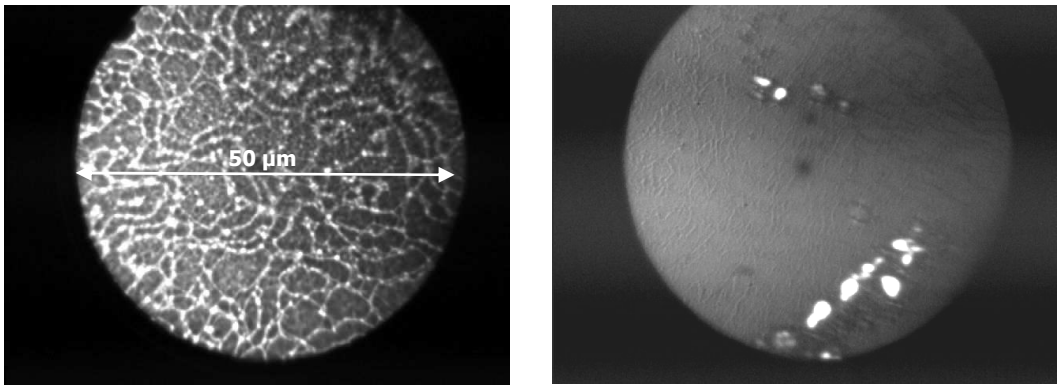


Figure V-26 : Représentation schématique de l'instrumentation du PEEM-LEEM avec le tracé des différents chemins des électrons provenant soit de la source à électrons, soit des photo-électrons générés par photo-émission.

Quant au LEEM, il s'agit d'envoyer des électrons de faibles énergies cinétiques (obtenu par un fort freinage électrostatique) sur la surface qui sont ensuite réfléchis et récoltés sur l'écran d'une caméra CCD (« Charge-Coupled Device ») permettant d'imager la surface tout en observant les plasmons de surfaces excités par le faisceau laser du PEEM. La combinaison de ces deux techniques (voir Figure V-26) permet donc de mettre en évidence les particules responsables des résonances plasmon [V-46] (superposition des signaux topographiques et plasmoniques).

La Figure V-27 présente une observation LEEM associée au PEEM et une observation PEEM seule de la surface d'un échantillon TwSOI nanostructuré (Λ = 20 nm) sur lequel une épaisseur équivalente de 2 nm d'or a été déposée (voir observation MEB sur la Figure V-5(b)). L'image LEEM associée au PEEM (Figure V-27(a)) met en évidence les régions d'îlots d'or organisées par bandes (comme déjà observées au MEB) et l'image PEEM (Figure V-27(b)) ne présente que des tâches lumineuses provenant vraisemblablement d'un plasmon de surface propagatif issu d'une rugosité de surface.

Puisque sur l'image PEEM, aucunes bandes lumineuses semblables à celles observées sur l'image LEEM combinée au PEEM n'ont été observées, aucun plasmon de surface localisé ne s'est a priori développé dans la gamme de longueur d'onde accessible [720, 900] nm.



(a) LEEM ($E_{cinétique}$ = 2.8 eV) + PEEM ***(b) PEEM***

Figure V-27 : Observations (a) LEEM ($E_{cinétique}$ = 2.8 eV) associé au PEEM et une observation (b) PEEM de la surface d'un échantillon TwSOI nanostructuré (Λ = 20 nm) sur lequel une épaisseur équivalente de 2 nm est déposée. Longueur d'onde d'excitation du faisceau laser : 720 nm et un champ de vue = 50 µm. [L. Douillard].

Ces résultats impliquent donc que la résonance plasmon des nanoparticules d'or ordonnées est :

- soit au dessous de la limite de détection de l'instrument de mesure,
- soit la longueur d'onde de résonance plasmon est en dehors de la gamme accessible de [720 – 900] nm ce qui conforte l'hypothèse du pic mesuré au voisinage de 630 nm sur les échantillons TwSOI.

D'autre part, puisque la résonance plasmon d'une nanoparticule d'or isolée de taille latérale 20 nm se situe au voisinage de 530 nm (voir Figure V-28 extrait de [V-47]) et qu'un fort couplage électromagnétique est attendu, la résonance plasmon des « nanoparticules » d'or organisées sur les substrats TwSOI (et Tw) nanostructurés semble donc se situer dans une fenêtre spectrale [530 – 720] nm.

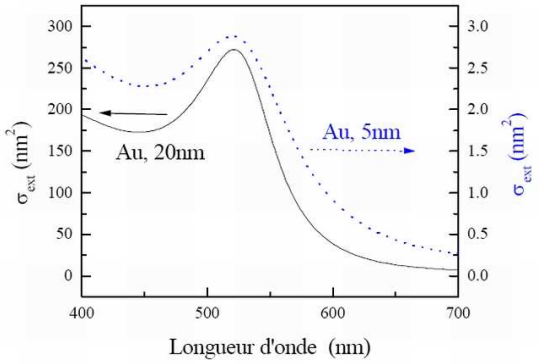


Figure V-28 : Section efficace d'extinction calculée pour une nanoparticule d'or déposée sur une surface, de diamètre D = 20 nm (trait continu) et D = 5 nm (trait pointillé) [V-47].

Il faudrait donc effectuer les mêmes mesures mais avec un laser impulsionnel femtoseconde de gamme spectrale inférieure à 720 nm pour vérifier la présence d'une plausible résonance plasmon de surface localisée.

A la vue de ces différentes expériences, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Nous n'avons pas de signature expérimentale claire d'un pic plasmon,

- Le pic d'absorption au voisinage de 630 nm reste un candidat à confirmer,

- La signature d'un signal plasmon est à rechercher dans la gamme [530, 720] nm.

Des mesures complémentaires doivent donc être poursuivies pour déterminer plus précisément la nature du plasmon de surface qui se développe sur les surfaces nanostructurées TwSOI (et Tw).

V.6. Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons étudié le positionnement de nanoparticules de nickel, d'or et d'argent en fonction de la morphologie de surface, de la quantité de matière déposée et de la nature de la surface sur laquelle se sont réalisées les croissances.

- Sur silicium nanostructuré:

Les observations MEB des différents dépôts de métaux sur les échantillons Tw (ou TwSOI) fortement nanostructurés montrent que les barrières énergétiques induites par les tranchées profondes autorisent l'auto-organisation sur de longue distance des îlots de nickel et d'or positionnés sur les sommets des mésas. En revanche, en ce qui concerne les croissances d'argent, les îlots se sont positionnés dans le fond des tranchées formant un ordre à courte distance de périodicité $\Lambda/\sqrt{2}$ et orienté à 45° des directions <110> des tranchées, avec Λ la périodicité de la structuration de surface.

Les différences d'organisations latérales entre ces métaux sont probablement fortement influencées par les fortes variations d'énergie d'enthalpie de formation des différents siliciures.

- Sur oxyde de silicium nanostructuré :

Sur une surface oxydée fortement nanostructurée, le positionnement des îlots d'or et d'argent est similaire au positionnement des îlots d'argent sur une surface nanostructurée de silicium, et donc seul un ordre à courte distance a pu être observé.

En revanche les îlots de nickel se sont préférentiellement positionnés sur les sommets des mésas provoquant un ordre latéral sur de longue distance de périodicité Λ.

Les principales observations MEB sont résumées dans le Tableau V-5.

<table>
<tr><th colspan="2"></th><th colspan="2">Ni</th><th colspan="2">Au</th><th colspan="2">Ag</th></tr>
<tr><th colspan="2"></th><th>Position</th><th>Périodicité</th><th>Position</th><th>Périodicité</th><th>Position</th><th>Périodicité</th></tr>
<tr><td rowspan="2">Tw</td><td>Faib. Structuré (h ≈ 1.5 – 2 nm)</td><td>Aléatoire</td><td>Aucune</td><td>Aléatoire</td><td>Aucune</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>Fort. Structuré (h ≈ 4 nm)</td><td rowspan="3">Au sommet des mésas</td><td rowspan="3">Λ</td><td>Au sommet des mésas</td><td>Λ</td><td rowspan="3">Au fond des tranchées</td><td rowspan="3">Λ/√2</td></tr>
<tr><td colspan="2">Tw oxydé (Fort. Structuré ➔ h ≈ 2 nm)</td><td>Au fond des tranchées</td><td>Λ/√2</td></tr>
</table>

Tableau V-5 : Résumé des observations MEB sur le positionnement et la périodicité des îlots métalliques en fonction du rapport d'aspect et de la nature du substrat pour une épaisseur déposée optimale avec Λ (= 20 nm) la périodicité de la nanostructuration de surface et h la profondeur de tranchée.

Par la suite, les croissances d'or ont fait l'objet d'une attention particulière pour mettre en évidence une résonance plasmon. Des mesures de réflectivité ont été menées par ellipsométrie spectroscopique et un pic d'absorption au voisinage de 630 nm a été mis en évidence sur des échantillons TwSOI. Etant donnée la relation de dispersion obtenue, ce pic d'absorption n'a pas les caractéristiques franches d'un plasmon de surface localisé (non propagatif) mais semble plutôt provenir d'un plasmon de surface propagatif.

Afin de s'affranchir des différents minima de réflectivité provenant de la structure SOI qui empêche la détermination directe de la signature plasmonique, des mesures de réflectivité ont été réalisées sur des échantillons Tw nanostructurés. Malheureusement, probablement du fait d'une limite de détection trop faible, le signal de réflectivité n'a pas révélé d'absorption d'origine plasmonique.

Des mesures ont ensuite été réalisées par microscopie électronique de photoémission combinées au microscope électronique à électrons lents. Aucune résonance plasmon de surface localisé n'a été observée vraisemblablement due au fait que la longueur d'onde de résonance plasmon est en dehors de la gamme spectrale de la source d'excitation.

Bibliographie

[V-1] W. Lu, C. M. Lieber, *Semiconductor nanowires*, J. of Phys. D: Appl. Phys. 39, R387 (2006).

[V-2] S. Esconjauregui, C. M. Whelan, K. Maex, *Carbon nanotube catalysis by metal silicide: resolving inhibition versus growth*, Nanotech. 18, 015602 (2007).

[V-3] H. L. Gaigher, N. G. Van der Berg, *The structure of Gold Silicide in thin Au/Si film*, Thin Solid Films 68, 373 (1980).

[V-4] E. Landree, D. Grozea, C. Collazo-Davila, L. D. Marks, *UHV high-resolution electron microscopy and chemical analysis of room temperature Au deposition on Si (001)- 2x1*, Phys. Rev. B 55, 7910 (1997).

[V-5] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, A. K. Niessen, *Cohesion in Metals*, North-Holland, Amsterdam (1988).

[V-6] H. L. Skriver, N. M. Rosengaard, *Surface energy and work function of elemental metals*, Phys. Rev . B 46, 7157 (1992).

[V-7] R. McGrath, J. F. McGilp, I. T. McGovern, S. J. Morgan, W. G. Herrenden-Harker, R. H. Williams, *Metal adatoms on oxidised silicon surfaces*, Semicond. Sci. Technol. 3, 937 (1988).

[V-8] V. Teodorescu, L. nistor, H. Bender, A. Steegen, A. Lauwers, K. Maex, J. Van Landuyt, *In situ transmission electron microscopy study of Ni silicide phases formed on (001) Si actives lines*, J. Appl. Phys. 90, 167 (2001).

[V-9] A. L. Giermann, C. V. Thompson, *Solid-state dewetting for ordered arrays of crystallographically oriented metal particles*, Appl. Phys. Lett. 86, 121903 (2005).

[V-10] C. Rivero, P. Gergaud, M. Gailhanou, O. Thomas, *Combined synchrotron x-ray diffraction and wafer curvature measurements during Ni-Si reactive film formation*, Appl. Phys. Lett. 87, 041904 (2005).

[V-11] M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, *Applications of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals: Elastic constants, vacancies, and surfaces of monoatomic metals*, Phys. Rev. B, 54, 4519 (1996).

[V-12] W. Yang, D. N. Lambeth, L. Tang, D. E. Laughlin, *Epitaxial Ag templates on Si (001) for bicrystal CoCrTa media*, J. Appl. Phys. 81, 4370 (1997).

[V-13] A. Karmous, I. Berbezier, A. Ronda, *Formation and ordering of Ge nanocrystals on SiO_2*, Phys. Rev. B 73, 075323 (2006).

[V-14] Q. Jiang, H. M. Lu, M. Zhao, *Modelling of surface energies of elemental crystals*, J. Phys.: Cond. Matter 16, 521 (2004).

[V-15] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, *Surface Plasmon subwavelength optics*, Nature 424, 824 (2003).

[V-16] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment,* J. Phys. Chem. B 107, 668 (2003).

[V-17] C. L. Haynes, A. D. McFarland, L. Zhao, R. P. Van Duyne, G. C. Schatz, *Nanoparticles Optics: The Importance of Radiative, Dipole Coupling in Two-Dimensionnal Nanoparticles Arrays*, J. Phys. Chem. B 107, 7337 – 7342 (2003).

[V-18] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, F.R. Aussenegg, *Optical properties of two interacting gold nanoparticles*, Opt. Com. 220, 137 (2003).

[V-19] K.-H. Su, Q.-H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith, S. Schultz, *Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles*, NanoLett. 3, 1087 (2003).

[V-20] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, *Optical pulse propagation in metal nanoparticle chain waveguides*, Phys. Rev. B 67, 205402 (2003).

[V-21] J. A Dionne, L. A. Sweatlock, H. A. Atwater, *Plasmon slot waveguides: Towards chip-scale propagation with subwavelength-scale localization*, Phys. Rev. B 73, 035407 (2006).

[V-22] E. Hutter, J. H. Fendler, *Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance*, Adv. Mat. 16, 1685 (2004).

[V-23] E. Hutter, M. P. Pileni, *Detection of DNA Hybridization by Gold Nanoparticle Enhanced Transmission Surface Plasmon Resonance Spectroscopy*, J. Phys. Chem. B 107, 6497 (2003).

[V-24] J. R. Sambles, G. W. Bradbery, F. Z. Yang, *Optical - excitation of surface-plasmons – an introduction*, Contemp. Phys. 32, 173 (1991).

[V-25] A. H. Nicol, *Grating Coupled Surface Plasmon Enhanced Fluorescence Spectroscopy*, Thèse de Doctorat de l'Université de Mainz (Allemagne) (2005).

[V-26] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics* (HRW International Editions), Philadelphia (1988).

[V-27] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. (John Wiley & Sons, New York) (1996).

[V-28] A. Otto, *Excitation of Non Radiative Surface Waves in Silver by the Method of Frustrated Total Reflection*, Zeitschrift für Physik, 216, 398 (1968).

[V-29] E. Kretschmann, H. Raether, *Radiative Decay of Non-radiative Surface Plasmons Excited by Ligth*, Zeitschrift für Naturforschung, 23A, 2135 (1968).

[V-30] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin, Allemagne (1995).

[V-31] A. Arbouet, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, J. R. Huntzinger, L. Arnaud, P. Billaud, M. Broyer, *Direct Measurement of the Single-Metal-Cluster Optical Absorption*, Phys. Rev. Lett. 93, 127401 (2004).

[V-32] C. L. Haynes, A. D. McFarland, L. Zhao, R. P. Van Duyne, G. C. Schatz, *Nanoparticles Optics: The Importance of Radiative, Dipole Coupling in Two-Dimensionnal Nanoparticles Arrays*, J. Phys. Chem. B 107, 7337 (2003).

[V-33] L. Zhao, K. L. Kelly, G. C. Schatz, *The extinction Spectra of Silver Nanoparticle Arrays: Influence of Array Structure on Plasmon Resonance Wavelength and Width*, J. Phys. Chem. B 107, 7343 (2003).

[V-34] N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, M. Salerno, G. Schider, B. Lamprecht, A. Leitner, F. R. Aussenegg, *Controlling the optical response of regular arrays of gold particles for surface-enhanced Raman scattering*, Phys. Rev. B 65, 075419 (2002).

[V-35] N. Félidj, G. Laurent, J. Aubard, G. Lévi, A. Hohenau, J. R. Krenn, F. R. Aussenegg, *Grating-induced plasmon mode in gold nanoparticule arrays*, J. Chem. Phys. 123, 221103 (2005).

[V-36] F. Abelès, *Optique – Nouvelles formules relatives à la lumière réfléchie et transmise par un empilement de lames à faces parallèles*, Comptes Rendus Hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences 223 (22), 891 (1946).

[V-37] F. Abelès, *Optique – Formules de récurrence et deux théorèmes relatifs à la lumière réfléchie et transmise par un empilement de lames minces à faces paralèlles*, Comptes Rendus Hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences 223 (26), 1112 (1946).

[V-38] J. Grand, P. M. Adam, A.S. Grimault, A. Vial, M. Lamy de la Chapelle, J. L. Bijeon, S. Kostcheev, P. Royer, *Optical extinction spectroscopy of Oblate, Prolate and Ellipsoid Shaped Gold Nanoparticles : Experiments and Theory*, Plasmonics 1, 135 (2006).

[V-39] W. Telieps, *Surface imaging with LEEM*, Appl. Phys. A 44, 55 (1987).

[V-40] E. Bauer, M. Mundschau, W. Swiech, W. Telieps, *Surface studies by low-energy electron microscopy (LEEM) and conventional UV photoemission electron microscopy (PEEM)*, Ultramicroscopy 31, 49 (1989).

[V-41] E. Bauer, *Ultrahigh vacuum surface electron microscopy with a cathode lens*, Inst. Phys. Conf. Ser. N° 119: Section 1 (1991).

[V-42] E. Bauer, *Low Energy Electron Microscopy of Nanostructures*, Phys. Stat. Sol. (b) 192, 375 (1995).

[V-43] R. M. Tromp, *Low Energy Electron Microscopy*, IBM J. Res. Dev. 44, 4 (2000).

[V-44] P. Monchicourt, M. Raynaud, H. Saringar, J. Kupersztych, *Resonant electron emission of silver spheroids induced by laser surface plasmon excitation*, J. Phys.: Cond. Matter 9, 5765 (1997).

[V-45] M. Munzinger, C. Wiemann, M. Rohmer, L. Guo, M. Aeschlimann, M. Bauer, *The lateral photoemission distribution from a defined cluster/substrate system as probed by photoemission electron microscopy*, New Journ. Phys. 7, 68 (2005).

[V-46] L. Douillard, F. Charra, C. Fiorini, P. M. Adam, R. Bachelot, S. Kostcheev, G. Lerondel, M. Lamy de la Chapelle, P. Royer, *Optical properties of metal nanoparticles as probed by photoemission electron microscopy*, Journ. Of Appl. Phys. 101, 083518 (2007).

[V-47] F. Vallée, *Réponses optiques spectrales et temporelles des nanoparticules métalliques*, Cours Nanosciences (2005).

Conclusions & Perspectives

L'objectif de cette étude fut d'étudier la nanostructuration de surface réalisée par la révélation d'un réseau de dislocations enterrées obtenu lors d'un collage par adhésion moléculaire de plaques de silicium (001) de surfaces « jumelles » pour contrôler la position, la taille et la densité des futures nanostructures déposées sur cette surface nanostructurée.

Dans ce contexte, différents travaux sur l'élaboration de nanostructures par croissance en phase solide ont été étudiés. Il a été mis en évidence les limites du substrat plan pour piloter la matière vers des sites préférentiels de nucléations. L'approche ascendante (« *bottom-up* ») couplée à une approche descendante (« *top-down* ») semble être une voie prometteuse pour contrôler la croissance qui est conditionnée par la minimisation du potentiel chimique. La solution retenue dans ce manuscrit est la révélation par gravure chimique préférentielle d'un réseau de dislocations enterrées issu d'un collage par adhésion moléculaire de surfaces de Si « jumelles » pour réaliser une nanostructuration de surface organisée sur de longues distances.

Ce travail de thèse fut la continuation logique de thèses précédentes où j'ai pu bénéficier de nombreux développements technologiques du substrat concernant notamment la technique du contrôle angulaire associée à la réalisation de surfaces « jumelles » pour l'élaboration d'un joint de torsion quasi-pure et dont la périodicité du réseau de dislocations est précisément contrôlée. Néanmoins, au cours de cette thèse de nombreuses améliorations technologiques ont également été développées dans le but d'optimiser la nanostructuration de surface. Ces points concernent plus particulièrement l'introduction du réseau carré de dislocations au sein d'un film mince de silicium d'une structure SOI. Pour ce faire, deux méthodes ont été développées. La première technique consiste à transférer un film mince contenant le réseau de dislocations sur un substrat de silicium oxydé. La seconde technique consiste à créer un substrat SOI à partir d'un substrat SOI à l'aide de la technologie Smart Cut™ afin de réaliser deux surfaces « jumelles ». L'avantage de cette dernière technique par rapport à la première est la minimisation des étapes de traitements thermiques susceptibles d'impacter la stabilité du joint de grain. L'intérêt d'une structure SOI (dite TwSOI) est de pouvoir contrôler précisément le niveau de la surface libre par rapport au plan du réseau de dislocations au cours de la nanostructuration de surface.

La nanostructuration de surface s'est effectuée par la révélation du réseau de dislocations enterrées par gravure chimique préférentielle. Une première gravure chimique préférentielle à base de CrO_3, HF et d'eau a été développée et a permis d'obtenir des profondeurs de tranchées de l'ordre 1.5 – 2 nm qui se sont avérées peu efficaces pour piloter la croissance d'îlots de Ge. Par conséquent, une seconde gravure chimique préférentielle à base de CH_3COOH, HNO_3 et HF a été appliquée afin d'augmenter l'amplitude de la structuration de surface. Une solution extrêmement diluée en HF a également été développée permettant d'augmenter considérablement les profondeurs de tranchées à environ 4 nm et de repousser l'apparition d'une structuration d'apparence « poreuse » sur substrat TwSOI. Ces profondeurs de tranchées ont été mesurées par des techniques de mesures de pointes (AFM et STM) et confirmées par des caractérisations MET en coupe. La diffraction des rayons X a également permis de vérifier la présence ou non du réseau de dislocations enterrées après gravure

chimique préférentielle. L'intensité diffractée issue d'une surface nanostructurée en absence du réseau de dislocations enterrées été modélisée permettant l'extraction des paramètres moyens de la nanostructuration de surface.

Au cours de cette étude, nous avons également mis en évidence la forte fluctuation du joint de grain du réseau de dislocations enterrées de périodicité 20 nm issu d'un recuit thermique > 1100 °C se traduisant par une structuration de surface hétérogène contrairement à la révélation du réseau de dislocations de périodicité 50 nm qui s'effectue de manière homogène. En diminuant la température de stabilisation du joint de grain (≤ 1100 °C), nous avons réussi à minimiser cette fluctuation qui s'est illustrée par une révélation homogène du réseau de dislocations enterrées à la surface. Malgré ce problème de fluctuation, les échantillons nanostructurés issus de recuit thermique > 1100 °C ont été étudiés pour contrôler le positionnement de nanostructures telles que les îlots de Ge et métalliques (Ni, Au, Ag).

Des croissances de Ge ont été réalisées sur des surfaces nanostructurées de périodicités 20 et 50 nm. Seules les surfaces structurées avec les plus forts rapports d'aspect ont démontré une forte capacité à induire un ordre latéral sur de longue distance. A l'aide d'un modèle très simple basé uniquement sur des considérations énergétiques, nous avons montré que le positionnement des îlots de Ge est conditionné par la minimisation du potentiel chimique qui est dépendante de la profondeur de tranchée. Par des mesures de diffractions des rayons X en incidence rasante, nous avons estimé les contraintes au sein des îlots et des mesures de diffractions anomales ont permis d'estimer l'interdiffusion du Si dans les îlots ainsi que la concentration de Ge. Au cours de la croissance, la forme et l'ordre des îlots de Ge ont également été étudiés par la diffusion aux petits angles des rayons X en incidence rasante.

L'auto-organisation d'îlots métalliques a également été étudiée. Nous avons montré que les îlots de Ni et d'Au pouvaient s'ordonnés sur de longues distances sur le sommet des mésas de silicium tandis que les îlots d'Ag se positionnent préférentiellement dans les tranchées pour créer un ordre à plus ou moins courte distance de périodicité $\Lambda\sqrt{2}$ (Λ étant la périodicité de la structuration de surface) orientée suivant la direction <001>. Sur oxyde, les îlots de nickel s'ordonnent spontanément sur le sommet des mésas tandis que les îlots d'or et d'argent se positionnent préférentiellement dans le fond des tranchées. La réponse optique des îlots d'Au auto-organisés a ensuite été étudiée par des mesures de réflectivité par ellipsométrie spectroscopique. Un pic d'absorption au voisinage de 630 nm a été identifié sur des échantillons TwSOI nanostructurés comme étant un possible candidat d'une résonance plasmon. Des mesures par microscopie électronique à photo-émission dans une gamme spectrale de [720 – 900] nm et à électrons lents ont également été réalisées. Aucune signature d'une résonance plasmon localisée n'a été constatée ce qui laisse supposer que la longueur d'onde de résonance des nanoparticules d'or est en dehors de la fenêtre spectrale investiguée.

A l'issu de ces trois années de thèse, quelques points pourraient être améliorés.

En ce qui concerne la fabrication du substrat, la réalisation du joint de grain devrait faire l'objet d'une attention particulière. Il faudrait étudier l'impact de la force image en fonction de la périodicité du réseau de dislocations enterrées et de la température de stabilisation par des caractérisations au MET en vue transverse. Les défauts HF doivent également faire l'objet d'une attention particulière si nous voulons améliorer la structuration de surface sur substrats TwSOI.

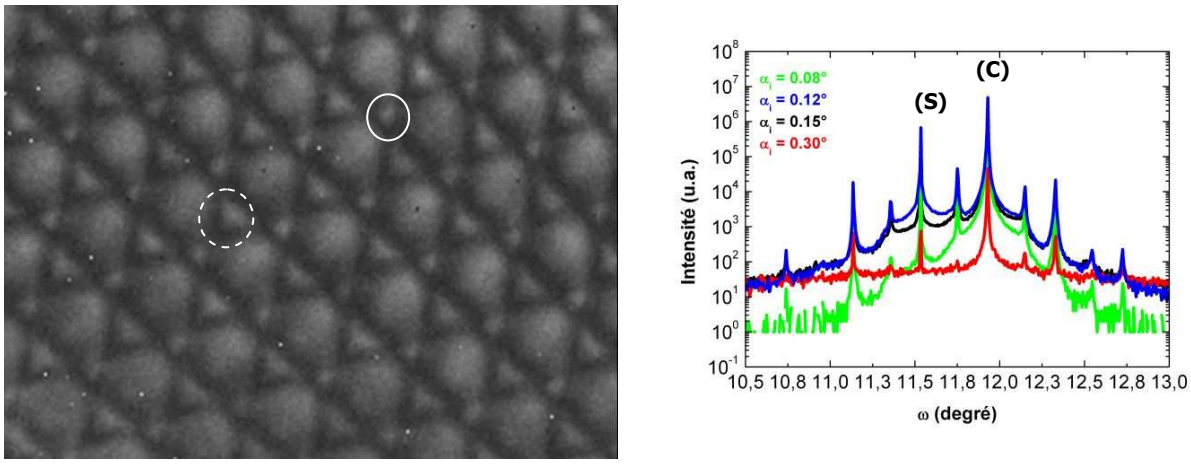
Concernant la nanostructuration de surface, il semble nécessaire d'optimiser les gravures chimiques. D'autres solutions chimiques pourraient se révéler efficace en terme de sensibilité aux dislocations comme les péracides qui sont des solutions très oxydantes mais n'engendrant pas d'auto-catalyse

contrairement aux attaques chimiques basées sur le système HNA. Les oxydes de chrome étant très toxiques et devenant peu à peu interdits d'utilisation, il est également nécessaire de développer de nouvelles attaques sans l'usage du chrome. Au cours de cette thèse nous nous sommes focalisés sur la gravure chimique préférentielle, mais il serait également intéressant d'étudier la capacité de certaines gravures sèches RIE (à base de CF_4 ou CCl_4 par exemple) pour révéler les lignes de dislocations pour induire une structuration de surface.

D'un point de vue simulation, pour estimer plus précisément les variations du potentiel chimique responsables du positionnement des îlots, l'anisotropie de l'énergie de surface ainsi que la relaxation du substrat nanostructuré devraient être prises en compte. Les effets cinétiques sont également à considérer.

D'un point de vue expérimental, il faudrait poursuivre les mesures de diffractions et de diffusions anomales de rayons X en incidence rasante sur des échantillons de périodicité 20 nm issu d'un recuit ≤ 1100 °C où la structuration de surface est homogène sur toute la surface de l'échantillon. Après avoir étudié l'organisation des îlots métalliques, il faudrait également étudier les croissances de nanofils semiconducteurs et de nanotubes de carbones sur ces surfaces nanostructurées issues de ces catalyseurs métalliques.

Au cours de ce travail, nous avons également commencé à étudier le collage de plaques de Si (111) de surfaces « jumelles » avec la méthode des échelles graduées pour contrôler précisément l'angle de torsion. La symétrie d'une surface (111) est d'ordre 3 comme on peut l'observer sur la Figure 1 où l'on peut voir une vue plane en MET et un spectre de diffraction de rayons X en incidence rasante.

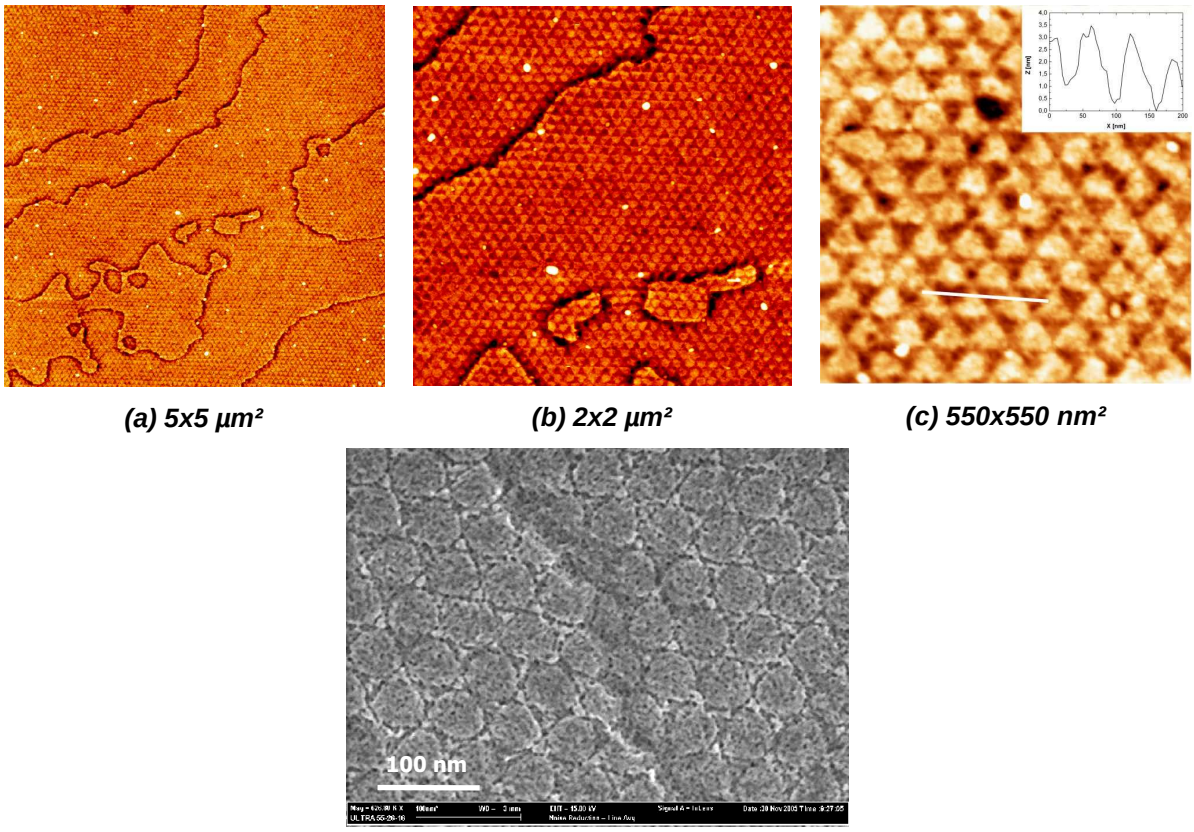


(a) *(b)*

Figure 1 : (a) Observations MET en vue plane en axe de zone [111] d'un échantillon issu d'un collage de surface « jumelles » de Si (111) avec un angle de désorientation de 0.4 °. Le cercle en pointillé et en trait plein montre des fautes d'empilement extrinsèques et intrinsèques respectivement. (b) Spectre GIXRD pour différents angles d'incidence permettant l'indexation des pics de Bragg.

Un premier essai de gravure chimique a été effectué (voir Figure 2). Ce résultat préliminaire est intéressant et devrait être poursuivit. En effet, les champs de contrainte induits par les dislocations issues d'un collage Si (111)/Si (111) sont plus importants que ceux induits par les dislocations issues d'un collage Si (001)/Si (001) car les dislocations issues d'un collage Si (111)/Si (111) ont une composante coin plus importante que les dislocations issues d'un collage Si (001)/Si (001). Par conséquent, il est vraisemblable que les champs de contrainte issus de ce type de collage soient plus

efficaces pour piloter la croissance de nanostructures (telles que les îlots de Ge) que ceux obtenus par collage Si/Si (001). Et pour la même raison, la révélation du réseau de dislocations issue d'un collage Si/Si (111) devrait être plus efficace que celle réalisée au cours de ce travail, i.e. issu d'un collage Si/Si (001).



(a) 5x5 µm² ***(b) 2x2 µm²*** ***(c) 550x550 nm²***

Figure 2 : Observations AFM (a-c) et MEB (d) de la surface après une double gravure chimique préférentielle (Y7+Dash) sur un échantillon issu d'un collage de surfaces « jumelles » de Si/Si(111) avec un angle de désorientation de 0.4 °.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons également cherché à étudier l'impact des dislocations sur le transport de charge[1] et notamment la probable anisotropie du courant vis-à-vis des directions des lignes de dislocations.

Les premiers tests n'ont pas donné de résultats intéressants mais la réalisation des véhicules de test et les mesures s'étant avérées compliquées, ce travail n'a pas pu être mené à son terme. Néanmoins, la possibilité de moduler les bandes de conduction du silicium de manière périodique et contrôlée reste une perspective très intéressante qu'il faudrait poursuivre.

En parallèle de la recherche de surfaces nanostructurées, ces substrats originaux mériteraient donc des études complémentaires et fondamentales aussi bien sur le plan cristallographique, mécanique qu'électrique.

[1] Y. Ishikawa, C. Yamamoto, M. Tabe, *Single-electron tunnelling in a silicon-on-insulator layer embedding an artificial dislocation network*, Appl. Phys. Lett. 88, 073112 (2006).

Annexe A :
Notions sur les dislocations issues d'un collage moléculaire Si (001) / Si (001)

A.1. Généralité sur les dislocations

Les dislocations sont des défauts linéaires du réseau cristallin qui permettent une déformation plastique du matériau lorsqu'elles se déplacent. Dans le cas du silicium, la structure cristalline est la structure cubique diamant, i.e. constituée de deux réseaux cubiques faces centrées, décalée l'un l'autre d'une translation de a_{Si} [¼ ¼ ¼] (Figure A1).

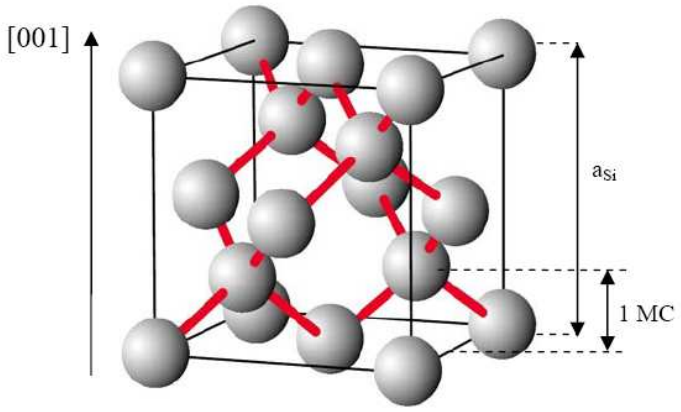


Figure A1 : Maille Diamant du silicium. Le paramètre de maille est a_{Si} = 5.431 Å.

Les plans de glissement sont des plans denses de types {111} et les dislocations les plus courantes ont des vecteurs de Burgers a_{Si}/2<110>.

A.1.1. Les différents types de dislocations

Il existe essentiellement trois types de dislocations : la dislocation coin, la dislocation vis et la dislocation mixte qui présente à la fois un caractère coin et vis.

A.1.1.a) La dislocation coin

La dislocation coin peut être représentée par l'insertion d'un demi-plan supplémentaire dans le cristal matérialisé par la ligne DC sur la Figure A2(a). Une dislocation parfaite est caractérisée par son vecteur de Burgers qui est un vecteur du réseau cristallin. Le vecteur de Burgers est défini en dessinant un circuit fermé par les nœuds du réseau cristallin autour de la dislocation et suffisamment loin du cœur (voir Figure A2(b)). Le même circuit dessiné dans un cristal parfait (Figure A2(c)) permet de déterminer le vecteur de Burgers qui est la différence des chemins dans le cristal défectueux et le cristal parfait.

Dans le cas d'une dislocation coin le vecteur de Burgers est perpendiculaire à la direction des lignes de dislocations notée D.

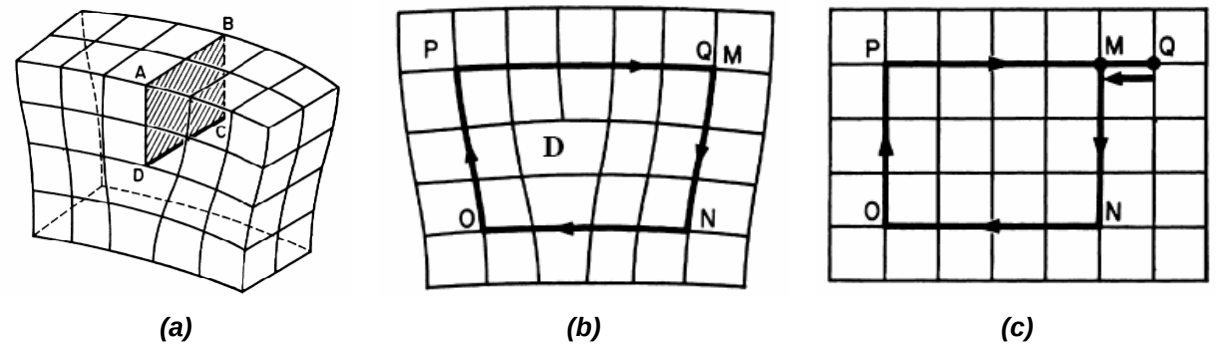


Figure A2: (a) Représentation de la dislocation coin. (b) Circuit de Burgers autour d'une dislocation coin. (c) Le même circuit dans un cristal parfait. Le vecteur QM nécessaire à la fermeture du circuit de Burgers de la dislocation de la figure (a) définit le vecteur de Burgers.

A.1.1.b) La dislocation vis

La dislocation vis résulte du décalage inter-atomique d'une partie du cristal par rapport à l'autre. Elle est la manifestation d'un cisaillement. Elle porte ce nom car si on décrit un circuit de Burgers autour de la ligne de dislocation, on monte ou descend d'un niveau atomique, à la manière du filet d'une vis. Si l'on monte d'un niveau, la dislocation vis est dite droite tandis que si l'on descend d'un niveau elle est dite gauche (voir Figure A3)

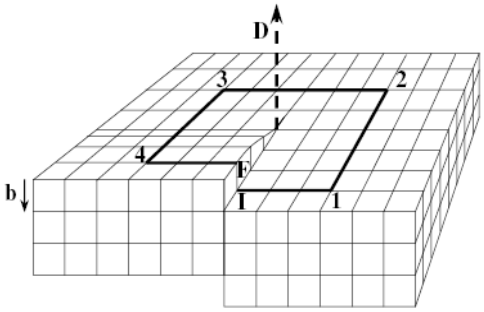


Figure A3 : Représentation d'une dislocation vis. Le circuit de Burgers I-1-2-3-4-F autour d'une dislocation vis D orientée positivement vers le haut de la page.

Dans le cas d'une dislocation vis le vecteur de Burgers (le vecteur FI) est parallèle à sa ligne de dislocation D.

A.1.1.c) La dislocation mixte

Une dislocation mixte possède à la fois un caractère vis et un caractère coin. Son vecteur de Burgers forme un angle quelconque avec sa ligne de dislocation, il y a donc localement une composante parallèle et perpendiculaire à la ligne de dislocation.

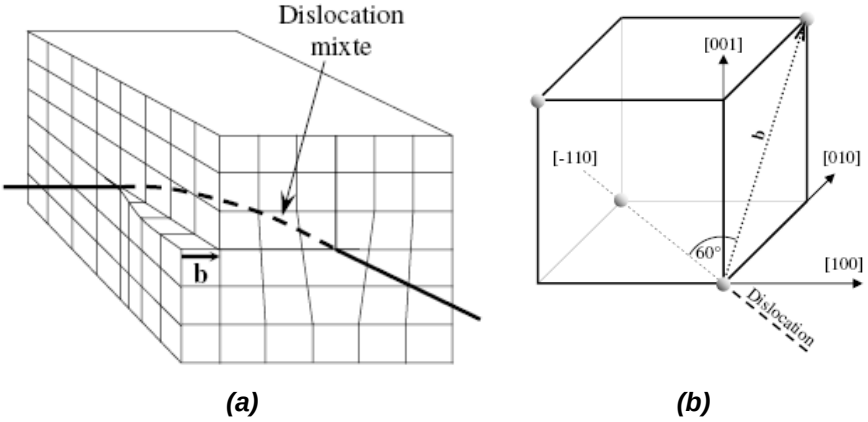


Figure A4 : (a) Représentation d'une dislocation mixte. (b) Une dislocation mixte : la dislocation 60° (les arêtes du cube ont pour longueur a/2 où a est le paramètre de maille du silicium)

Sur la Figure A4(a), la dislocation est de type vis à l'extrémité gauche, coin à l'extrémité droite et mixte entre les deux. Une dislocation particulière souvent rencontrée dans les structures diamants est la dislocation 60° (voir Figure A4(b)), autrement dit la direction du vecteur de Burgers (a/2[011]) fait un angle de 60° avec sa ligne de dislocation de direction [-110].

A.1.1.d) Considérations énergétiques des dislocations

Afin de minimiser l'énergie du système une dislocation peut se « terminer » soit à la surface d'un cristal, soit sur un joint de grain mais jamais au sein même du cristal. A l'intérieur de celui-ci, les dislocations vont interagir pour minimiser leur énergie associée soit en se recombinant avec d'autres dislocations, soit en se dissociant en plusieurs dislocations. L'énergie d'une dislocation étant proportionnelle à $\boldsymbol{b^2}$, Frank[1] a montré qu'une dislocation de vecteur de Burgers b_1 peut se dissocier en deux dislocations de vecteurs de Burgers b_2 et b_3 respectivement si :

$$b_1^2 > b_2^2 + b_3^2 \qquad \text{(Éq.A1)}$$

[1]J. P. Hirth and J. Lothe, *"Theory of Dislocations"*, 2nd Edition, edited by Wiley, New York (1982).

Cette condition particulière étant appelée critère de stabilité de Frank. Une manifestation de ce comportement a été clairement mis en évidence dans la littérature[2] dans le cas des dislocations vis qui se dissocient en deux dislocations partielles 30° séparées par une faute d'empilement le long des plans {111}. Le vecteur de Burgers s'écrit :

$$\vec{b} = \frac{a_0}{2}[110] = \frac{a_0}{6}[211] + \frac{a_0}{6}[12-1] \qquad \text{(Éq. A2)}$$

En séparant la composante coin des composantes vis, il vient :

$$\vec{b} = \frac{a_0}{4}[110] + \frac{a_0}{12}[1-10] + \frac{a_0}{6}[001] \qquad \text{(Éq. A3)}$$

$$+\frac{a_0}{4}[110] - \frac{a_0}{12}[1-10] - \frac{a_0}{6}[001]$$

A.2 Les réseaux de dislocations

L'interface entre deux grains cristallins ayant des orientations ou des paramètres de mailles différents est appelée joint de grains. Dans notre cas il s'agit d'un joint de grain produit par *adhésion moléculaire* de deux plaques de silicium formant à l'interface de collage un réseau de dislocations permettant d'accommoder la discontinuité cristalline entre les deux grains cristallins.

A.2.1. Les différents types de réseau de dislocations

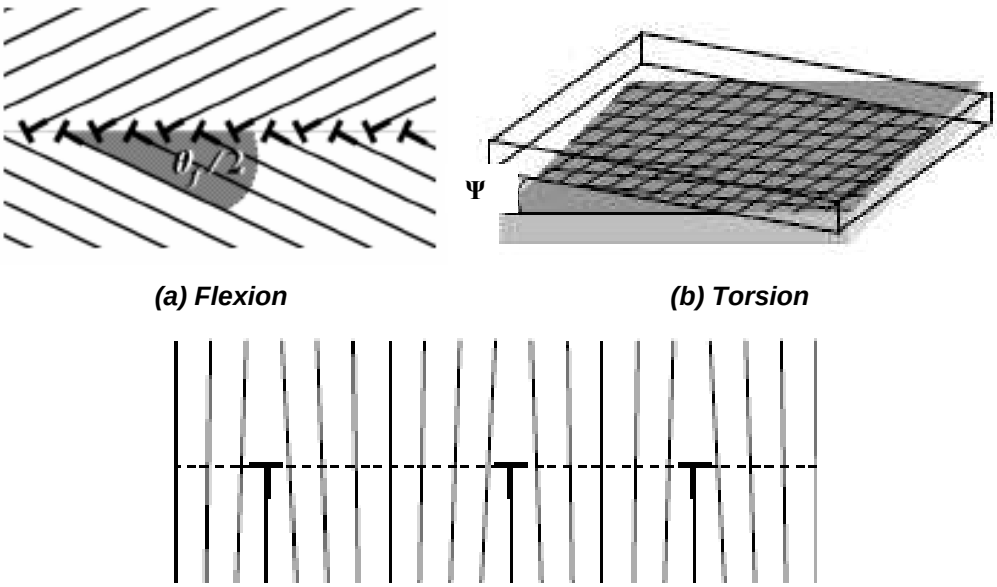
Il existe trois types de joint de grain formant un réseau périodique de dislocations. Le collage moléculaire est susceptible de provoquer trois types de joint de grain :

- un joint de flexion (Figure A5(a)) correspondant à une rotation d'un cristal par rapport à l'autre dont l'axe est contenu dans le plan de l'interface,
- un joint de torsion (Figure A5(b)) correspondant à une rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de l'interface,
- un joint de grain dû à une différence de paramètre de maille (Figure A5(c)) entre deux matériaux différents.

Dans le cas d'un collage moléculaire de deux surfaces de Si (001) :

- le joint de flexion est constitué d'un réseau unidimensionnel (1D) de dislocations coins qui est essentiellement due à la vicinalité des deux surfaces collées,
- le joint de torsion est constitué d'un réseau carré (2D) de dislocations vis provenant de la désorientation en rotation des deux plaques de silicium.
- Le joint de désaccord paramétrique donne lieu à un réseau bidimensionnel de dislocations coins afin de relaxer les contraintes de désaccord paramétrique.

[2] A. Y. Belov et al. *"Dissociation of screw dislocations in (001) low-angle twist boundaries: a source of the 30° partial dislocations in silicon",* Phil. Mag. Lett. 79, 531 (1999)



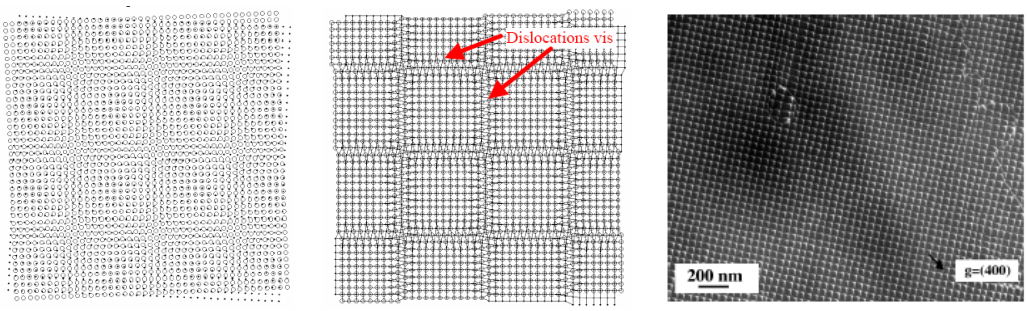
(a) Flexion *(b) Torsion*

(c) Désaccord Paramétrique

Figure A5 : Représentation schématique de joints de grain obtenus par collage moléculaire de plaque de Si (001) flexion (a), d'un joint de torsion (b) et d'un joint de désaccord paramétrique (c).

A.2.1.a) Le joint de grain en torsion issu d'un collage moléculaire Si (001)/Si (001)

Une torsion est une rotation entre les plans cristallins des deux cristaux liés, mais dont l'axe est lié à l'interface de jonction. Après un recuit à haute température des contraintes périodiques apparaissent avec la formation de liaisons covalentes. Un réseau carré de dislocations vis se forme pour accommoder la rotation. La formation de ce réseau peut être plus facilement comprise avec une simple figure de Moiré (Figure A6(a)).



(a) *(b)* *(c)*

Figure A6 : (a) Figure de Moiré obtenue en superposant deux réseaux carrés identiques (cas de surface de silicium {001}) tournés l'un par rapport à l'autre d'un angle θ. (b) Réarrangement des colonnes atomiques au niveau des zones de mauvaises coïncidences pour former les dislocations de types vis. (c) Image TEM en vue plane d'un réseau carré de dislocations vis accommodant une rotation pure (θ ≈ 0°), l'angle de torsion (Ψ) étant de 0.43° la périodicité est de l'ordre de 50 nm.

La figure de Moiré permet uniquement de mettre en évidence les zones de bonnes et mauvaises coïncidences des colonnes atomiques. Dans les zones de fortes coïncidences, les liaisons atomiques vont se déformer élastiquement. Au fur et à mesure que nous nous éloignons des zones de fortes coïncidences, l'énergie nécessaire à la déformation des liaisons devient importante de telle manière qu'à partir d'une certaine distance il est énergétiquement plus favorable de déformer plastiquement les liaisons par la formation de deux familles de dislocation vis (Figure A6(b)) de directions moyennes [110] et [1-10] respectivement entre le référentiel du substrat et de la couche collée.

La périodicité de ce réseau est donnée par la formule de Frank[3]:

$$\Lambda = \frac{b_{eff}}{2\sin(\theta/2)} \qquad \text{(Éq. A4)}$$

Avec b_{eff} la norme de la composante du vecteur de Burgers efficace pour accommoder la discontinuité cristalline au niveau du joint et Ψ (ou θ) l'angle de désorientation. Dans le cas d'un joint de torsion, il s'agit des vecteur de Burgers : $a_{Si}/2$<110> et a_{Si}<1-10> de norme $a_{Si}\sqrt{2}/2$ avec a_{Si} le paramètre de maille du silicium.

Autrement dit la distance entre dislocations est de :

$$\Lambda_{vis} = \frac{a_{Si}\sqrt{2}}{4\sin(\psi/2)} \qquad \text{(Éq. A5)}$$

Le contrôle de cet angle détermine donc la précision de la périodicité du réseau. Par exemple sur la Figure A6(c) l'angle de torsion est de 0.43 ° ce qui conduit à une distance entre lignes de dislocations de l'ordre de 50 nm.

A.2.1.b) Le joint de grain en flexion issu d'un collage moléculaire Si (001)/Si (001)

Une flexion est une rotation entre les plans cristallins des deux cristaux liés dont l'axe est contenu dans le plan de la jonction. Ce type de joint est essentiellement du à l'erreur de coupe, ou en terminologie anglaise *« miscut »,* de la surface réelle par rapport au plan cristallin idéal qui devrait se terminer par une surface {001} par exemple. Ses surfaces dites vicinales ont un angle de désalignement, θ_s, avec le plan cristallin (001) de surface. Cet angle est défini entre le vecteur normal à la surface et le vecteur normal aux plans cristallins (voir Figure A7(a)). Cet angle est appelé angle de vicinalité ou angle d'erreur de coupe. Commercialement, une surface de silicium (001) présente toujours un angle de vicinalité de quelques dixième de degré par rapport à la direction nominale <001> (les spécifications commerciales sont de ±1° et dépendent énormément du fournisseur de plaques). Lors de la mise en contacte de deux surfaces vicinales d'angle de vicinalité θ_{s1} et θ_{s2} respectivement, un réseau de dislocations coin apparaît pour accommoder la désorientation de flexion (θ) présente à l'interface.

[3]F. C. Frank, *"Conference on plastic deformation of crystalline solids"* Carnegie Institute Of Tech. and Office of Naval Research (1950) p. 150

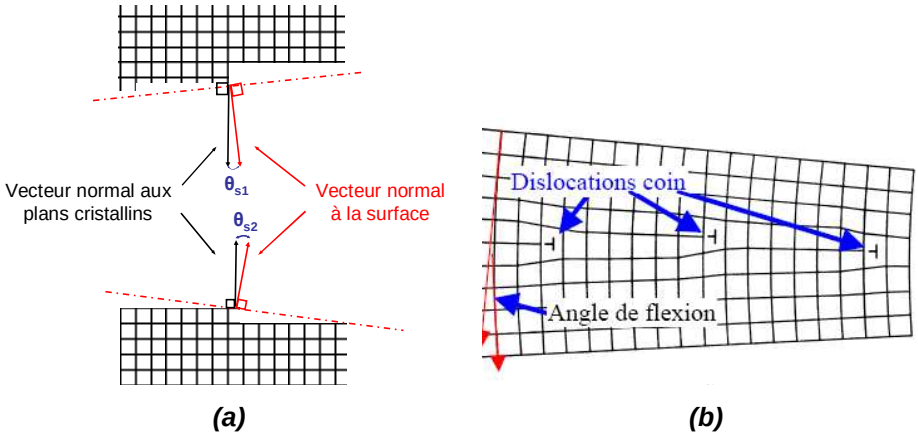


Figure A7 : (a) Définition des angles de vicinalité (θs1 et θs2) de deux surfaces avant leur mise en contact. (b) Formation du réseau 1D de dislocations coin (symbolisé par ⊥) pour relaxer les contraintes dues à la désorientation de flexion entre les deux cristaux. La désorientation de flexion correspond dans ce cas à l'angle entre les vecteurs normaux aux plans cristallins à l'interface de collage.

Dans le cas du silicium les vecteurs de Burgers sont du type $a_{Si}/2$ <110>, les dislocations ne sont donc pas exactement des dislocations coins mais plutôt des dislocations mixtes 60°. Ces vecteurs ont obligatoirement une composante perpendiculaire à l'interface de collage pour accommoder la flexion, soit dans la direction [100]. Quatre des huit vecteurs de Burgers possibles (les quatre autres étant identiques à ceux-là au signe près) pour ce joint de flexion sont illustrés dans la Figure A8.

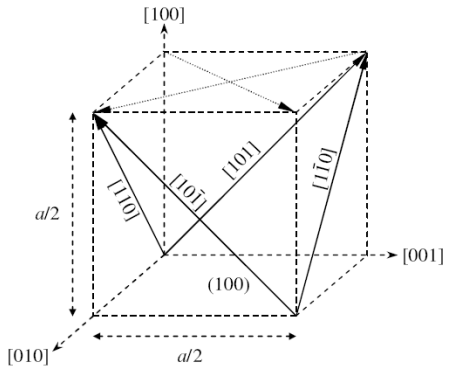


Figure A8 : Quatre des huit vecteurs de Burgers possibles (les flèches en trait continu) pour des dislocations mixtes accommodant une flexion dont l'axe est contenu dans le plan (001).

Des dislocations ayant des vecteurs de Burgers dans le plan (001) (les flèches en trait pointillé) ne permettent pas d'accommoder une telle flexion mais plutôt une torsion.

Cependant, le réseau linéaire ne peut pas être seulement définie par une de ces dislocations car elles possèdent toutes une composante vis qui pourrait générer une déformation à longue distance ce qui est physiquement impossible[4]. Par conséquent, afin d'éliminer cette composante vis (loin du cœur des dislocations), le joint de flexion pure est constitué de deux familles de dislocations. Il s'agit des vecteurs de Burgers $a_{Si}/2$ [110] et a_{Si} [1-10] ou a_{Si} [101] et a_{Si} [10-1].

[4] J. P. Hirth and J. Lothe, "*Theory of Dislocations*", 2nd Edition, edited by Wiley, New York (1982).

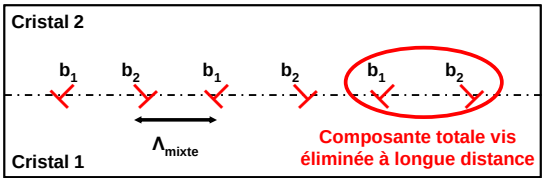


Figure A9 : Représentation du joint de grain de flexion par des dislocations mixtes alternées et consécutives. Toutes les dislocations possèdent la même composante perpendiculaire à l'interface de collage mais avec l'autre composante qui change de signe lorsque l'on passe d'une dislocation (b_1) à la suivante (b_2) afin d'éliminer la composante totale vis et ainsi obtenir un comportement asymptotique (loin du cœur des dislocations) d'une dislocation coin pure.

Seule la composante normale à l'interface de collage de la dislocation mixte 60° alternée et consécutive est efficace pour l'accommodation de la flexion, soit :

$$\|b_{coin}\| = \|a_{Si}/2<110>\|.\cos(\pi/4) = a_{Si}.\sqrt{2}.\sqrt{2}/2 = a_{Si}/2 \qquad \text{(Éq. A6)}$$

Ainsi, la formule de Frank permet d'estimer la valeur de cet espacement en fonction de l'angle de flexion θ, soit :

$$\Lambda_{mixte} = \frac{a_{Si}}{4\sin(\theta/2)} \qquad \text{(Éq. A7)}$$

La Figure A10 donne les valeurs de périodicité des deux réseaux de joints de grain en fonction de leur angle de désorientation respectif.

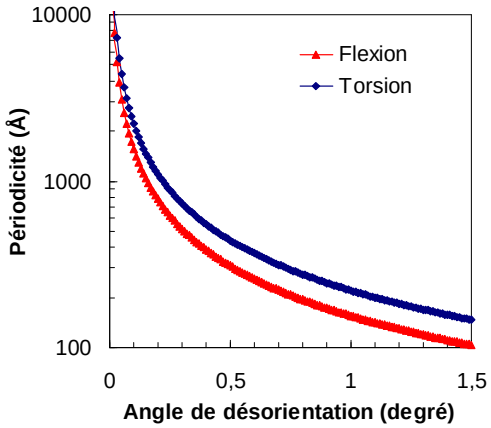


Figure A10 : Périodicité des réseaux de dislocations en fonction de l'angle de désorientation.

A.2.2. Interactions entre dislocations

Si aucune précaution n'est prise sur le choix des plaques de silicium lors d'un collage moléculaire hydrophobe de plaques de silicium (001), le joint de grain est mixte, i.e. les deux types de joints (torsion et flexion) coexistent (voir Figure A11). Dans ce cas nous pouvons observer des interactions entre les deux types de dislocations.

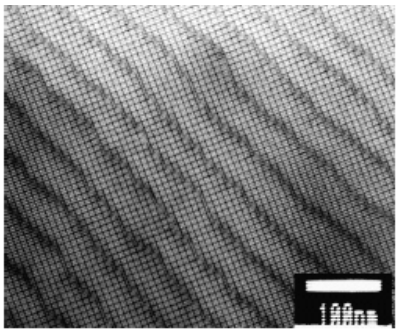


Figure A11 : Présence simultanée du réseau de flexion et de torsion.

Des critères énergétiques ont permis de déterminer les différentes configurations possibles[5,6]. A partir de ces travaux, Zhu[7] a développé une méthode qui a pour but de décomposer l'interaction de deux dislocations en utilisant les notations compactes fournies par le tétraèdre de Thomson[8] (voir Figure A12).

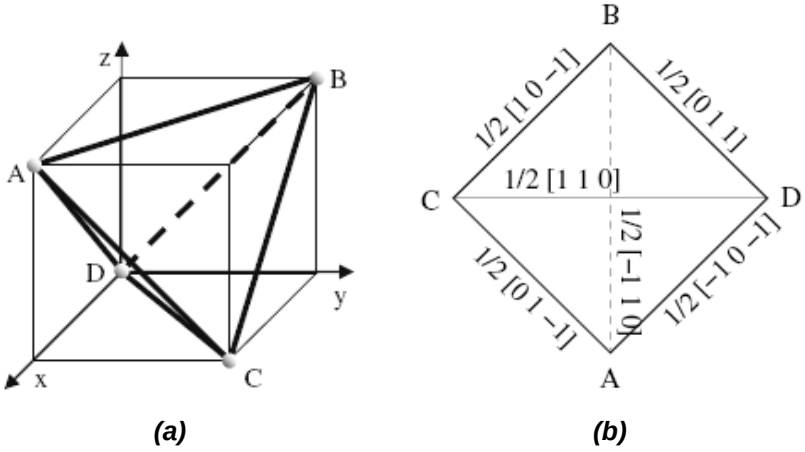


Figure A12 : Le tétraèdre de Thomson selon deux points de vue. (a) Les directions Dx, Dy, Dz, sont du type <100> et les arêtes du cube ont pour longueur a/2. (b) AB et CD représentent les vecteurs de Burgers des dislocations vis accommodant la rotation et CB, CA, AD, et BD représentent les vecteurs de Burgers des dislocations mixtes 60° accommodant la flexion. L'orientation des vecteurs se fait dans l'ordre alphabétique des extrémités des vecteurs.

Considérons l'interaction d'une dislocation vis (**AB**) de vecteur de Burgers **b** = $a_{Si}/2$ [-110] de direction [-110] et d'une dislocation mixte 60° (**CA**) de direction [110] et de vecteur de Burgers $\mathbf{b_1}$ = $a_{Si}/2$ [0-11]. Au nœud d'interaction, ces deux dislocations réagissent pour donner naissance à une troisième dislocation de vecteur $\mathbf{b_2}$ (**CB**):

$$\vec{b_2} = \vec{b_1} + \vec{b} = \frac{a_{Si}}{2}[-101] \qquad \text{(Éq. A8)}$$

Cette réaction a lieu car elle est énergétiquement favorable. En effet, l'énergie d'une dislocation est proportionnelle à b^2. Avant l'interaction, l'énergie de la jonction est proportionnelle à $\mathbf{AB}^2+\mathbf{CA}^2$. La

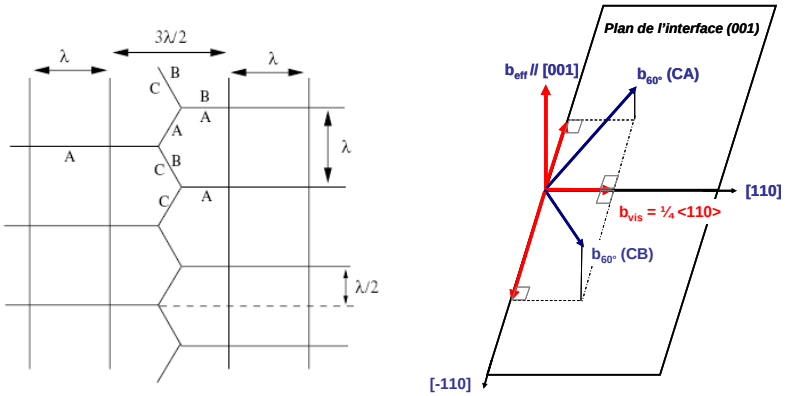
[5]F. C. Frank, *"Defects in crystalline solids"*, London: Physical Society (1954)

[6]S. Amelinckx, *"Dislocations in particular structures"*, Dislocations in Solids, Vol. 2, Chap. 6, F. R. N. Nabarro (North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1979)

[7]J. G. Zhu, C. B. Carter, *"60° dislocations in (001) GaAs/Si interfaces"*, Phil. Mag. A. 62(3) : 319 (1990)

[8]W. Bollmann, *"Crystals defects and crystalline interfaces"*, Springer Verlag Berlin (1970)

nouvelle jonction formée a une énergie proportionnelle à **CB**^{2}= (**CA**+**AB**)^2=**CA**^{2}+**AB**^{2}+2**CA**.**AB** or l'angle entre CA et AB est supérieur à 90° donc CA.AB<0. Nous avons donc $b_1^2+b^2>b_2^2$, il est donc énergétiquement plus favorable de créer un segment **CB** pour la jonction CA et AB. De plus on peut montrer qu'un réarrangement de ces segments avec des angles de 120° environ est plus favorable d'un point de vue énergétique. Ainsi le vecteur de Burgers de la dislocation de flexion alterne régulièrement tous les $\Lambda_{vis}/2$ entre deux valeurs : $\mathbf{b_1}$ = $a_{Si}/2$ [-101] et $\mathbf{b_2}$ = $a_{Si}/2$ [0-11] (voir Figure A13 (a)).



(a) (b)

Figure A13 : (a) Représentation schématique de Interaction d'un réseau carré de dislocation vis avec une ligne de dislocations mixtes. La période du réseau carré est Λ. L'interaction du réseau vis avec la ligne de dislocations mixtes décale le réseau carré d'une demi-période parallèlement à la ligne des dislocations mixtes. (b) Représentation de la dislocation mixte 60° avec sa composante vis ¼<110> contribuant à accommo der une partie de la torsion.

Par ailleurs, après la réaction, les deux dislocations $\mathbf{b_1}$ et $\mathbf{b_2}$ ont une composante coin égale en module mais dirigée en sens contraire. *La composante coin totale disparaît donc avec le déphasage d'une demi-période des dislocations vis* (voir Figure A13(b)). La présence de ces deux dislocations augmente de $\Lambda_{vis}/2$ la distance entre les deux dislocations vis qui les bordent de $\Lambda_{vis}/2$ car elles ont toutes la même composante efficace pour rattraper la torsion ($a_{Si}/4$ <110>) moitié moindre de celle des dislocations vis (voir Figure A12(b)). La dislocation de flexion contribue donc à accommoder une partie de la torsion.

Annexe B :
Notions sur les rayons X en incidence rasante

B1. Intérêt des rayons X en incidence rasante

Afin d'étudier le réseau de dislocation enterrées localisé à une dizaine de nanomètres sous la surface le rayonnement synchrotron en incidence rasante de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) situé à Grenoble est l'outil le plus adapté. En effet, avec cette technique le champ de déformation induit par le réseau de dislocations enterrées peut être mesuré. Le vecteur de Burgers de ces dislocations vis étant, pour des angles de désorientations pas trop importants, orientés le long de la direction <110>, leur champ de déplacement est donc perpendiculaire aux directions <110>. Comme le réseau de dislocations vis est carré, les quatre familles de plan cristallographiques {110} vont être périodiquement modulées. La diffraction de ces plans permet donc de remonter au champ de déplacement. Cependant, le facteur de structure du silicium de la réflexion (110) est éteint (condition d'extinction), en revanche il est important pour la raie (220). Ainsi afin de faire diffracter ces plans, qui sont quasi perpendiculaires à la surface (100), il est nécessaire de travailler en incidence rasante.

D'autre part, du fait de la très faible quantité de matière sondée il nous faut une source de photon X de forte brillance et une faible divergence du faisceau afin de pouvoir résoudre les pics provenant des champs de contrainte induit par le réseau de dislocations sous-jacent. Nous avons donc utilisé principalement la ligne SUV – BM32 située à l'ESRF (voir Figure B1) pour étudier la qualité structurale de nos échantillons ainsi que pour suivre in-situ la croissance de nanostructures de Germanium.

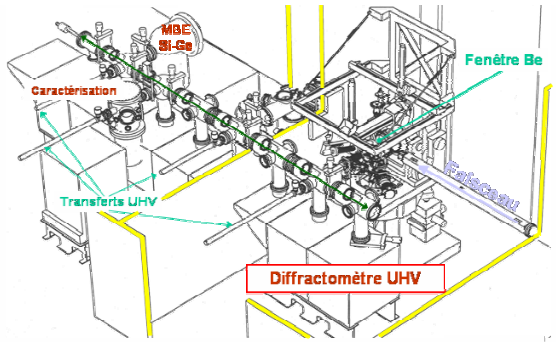
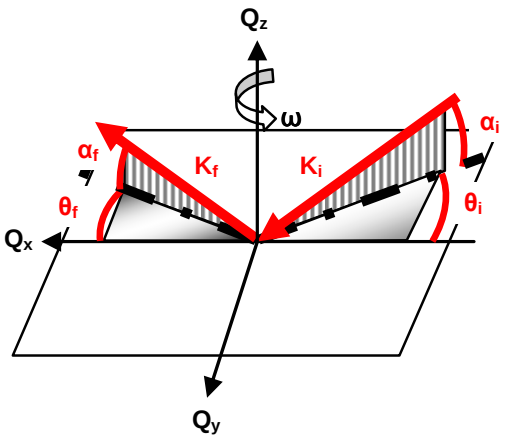


Figure B1 : Représentation schématique de la ligne SUV-BM32 constituée d'un bâti d'épitaxie par jet moléculaire permettant la caractérisation in-situ de la croissance de nanostructures par les Rayons X synchrotrons.

B2. Propriétés des rayons X en incidence rasante

Pour comprendre l'intérêt de cette technique il faut décrire la propagation du faisceau X en incidence rasante sur une surface. La Figure B2 reporte les différents angles et notations utilisés en diffraction en incidence rasante. Les vecteurs d'ondes en incidence et émergence sont notés respectivement K_i et K_f. Les angles d'incidence et d'émergence sont notés α_i et α_f, les angles d'incidence et d'émergences dans le plan de l'échantillon sont notés θ_i et θ_f. L'angle ω défini l'angle de rotation de l'échantillon autour de sa normale. Soit Q le transfert de moment défini par $\vec{Q} = \overrightarrow{K_f} - \overrightarrow{K_i}$. L'intensité diffractée peut être exprimée en fonction de ce vecteur Q et les composantes du vecteur Q peuvent s'exprimer en fonction des différents angles définis précédemment (voir Figure B2).



$$\|\vec{K}\| = 2\pi/\lambda$$
$$Q_x = K(\cos\alpha_f \cos\theta_f - \cos\alpha_i \cos\theta_i)$$
$$Q_y = K(\cos\alpha_f \sin\theta_f + \cos\alpha_i \sin\theta_i)$$
$$Q_z = K(\sin\alpha_f + \sin\alpha_i)$$

Figure B2 : Schéma des angles et vecteurs utilisés en diffraction en incidence rasante et expression des composantes du vecteur Q en fonction des angles d'incidence et d'émergence.

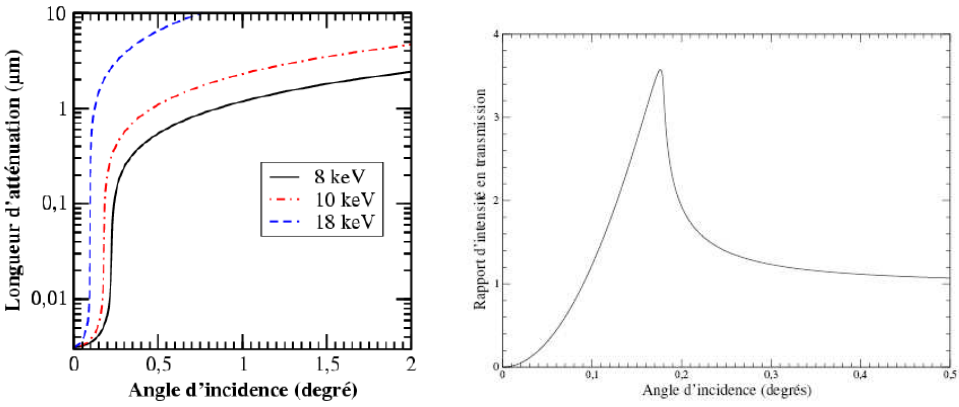
Dans le domaine des rayons X l'indice de réfraction est complexe et peut s'écrire n=1-δ-iβ. La partie réelle de cet indice est caractéristique de la réfraction tandis que sa partie imaginaire est caractéristique de l'absorption. A titre d'exemple, pour du silicium, à une énergie de 10 KeV, δ = $4{,}917.10^{-6}$ et β = $7{,}354.10^{-8}$.

Lorsque le faisceau X est suffisamment rasant il peut se produire le phénomène de réflexion totale, autrement dit il existe un angle d'incidence, appelé angle critique noté α_c, pour lequel α_t=0. Dans ce cas l'onde transmise se propage parallèlement à la surface et les ondes perpendiculaires à la surface sont dites évanescentes. Cette partie du faisceau est très intéressante car en se propageant parallèlement sous la surface à une faible profondeur, le faisceau transmis va être diffusé par les objets à la surface ou faiblement enterrés. La longueur de pénétration des rayons X à l'intérieur du matériau, définie comme étant la longueur sur laquelle l'intensité du faisceau incident est atténuée d'un facteur 1/e, est donnée par l'expression suivante:

$$L_0 = \frac{\lambda\sqrt{2}}{4\pi}\left(\sqrt{(\alpha_i^{\,2} - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - \alpha_i^{\,2} + 2\delta\right)^{-1/2}$$

Avec λ la longueur d'onde du faisceau de rayon X

Pour du silicium, à une énergie de 10 keV, l'angle critique est de α_c=0.18°. A cet angle, la longueur de pénétration est de l'ordre de 35 nm (voir Figure B3(a)). D'autre part, nous pouvons constater une forte augmentation du rapport de transmission (voir Figure B3(b)) autour de l'angle critique (environ 3.5 fois plus fort que l'intensité incidente). Afin de bénéficier de cette amplification et donc être sensible à la surface, nous avons tout intérêt à travailler au voisinage de l'angle critique. Nous disposons alors d'une sonde qui pénètre de quelques nanomètres sous la surface de l'échantillon.



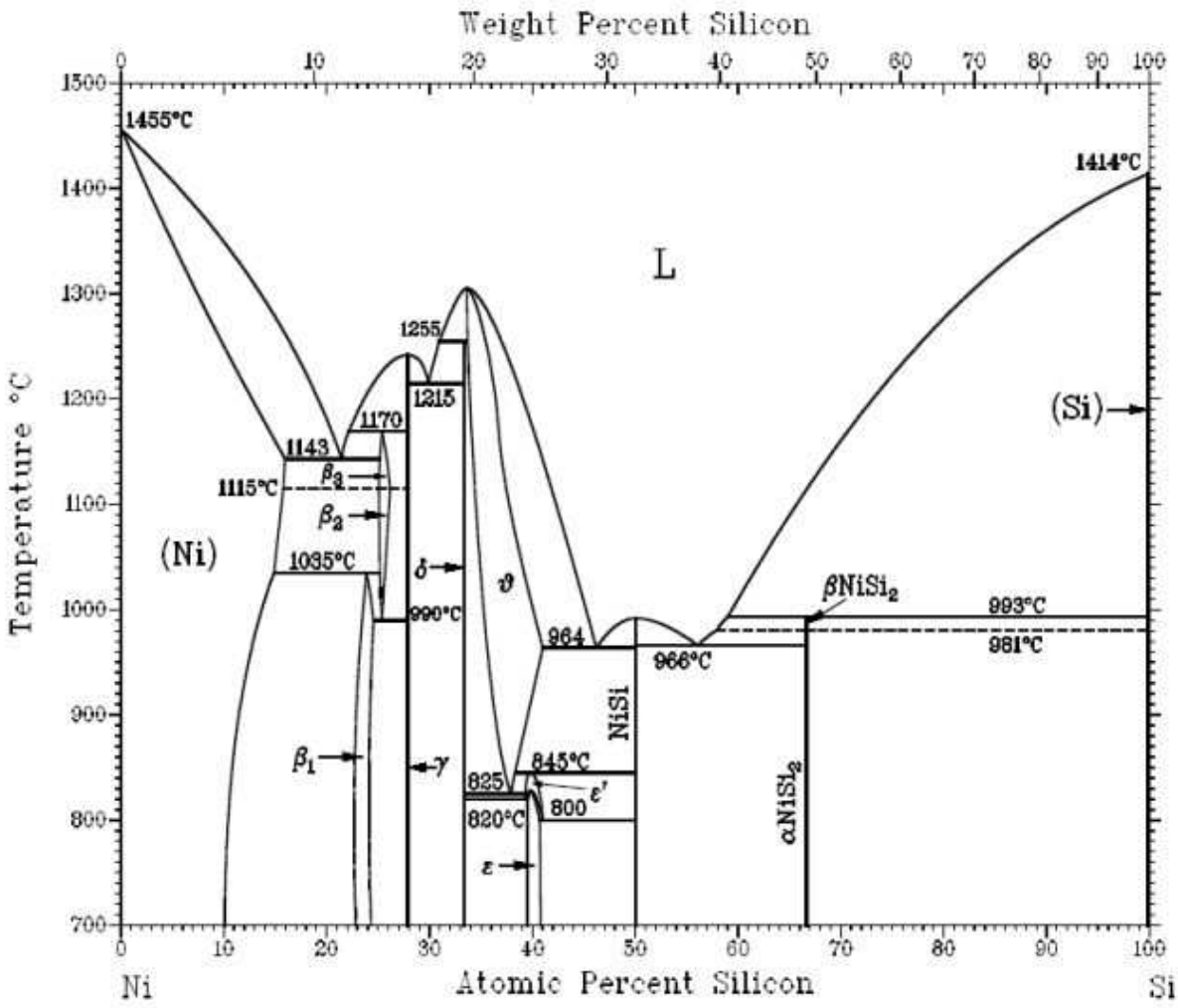
(a) ***(b)***

Figure B3 : (a) Longueur d'atténuation des rayons X en fonction de l'angle d'incidence pour différentes énergies et (b) Rapport de transmission en intensité T en fonction de l'angle d'incidence pour une énergie de 10 keV. Le maximum correspond à l'angle critique.

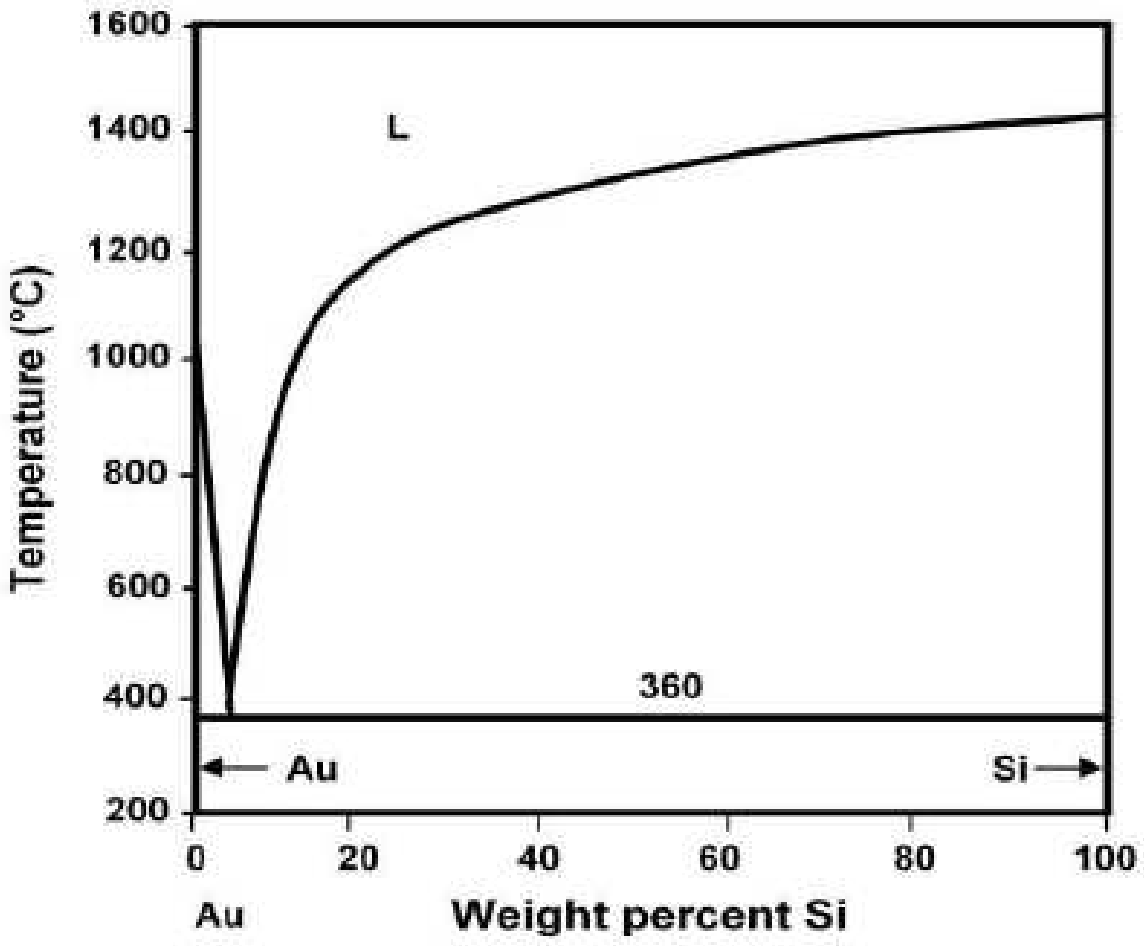
Annexe C :

Diagrammes de phases Ni-Si, Au-Si, Ag-Si

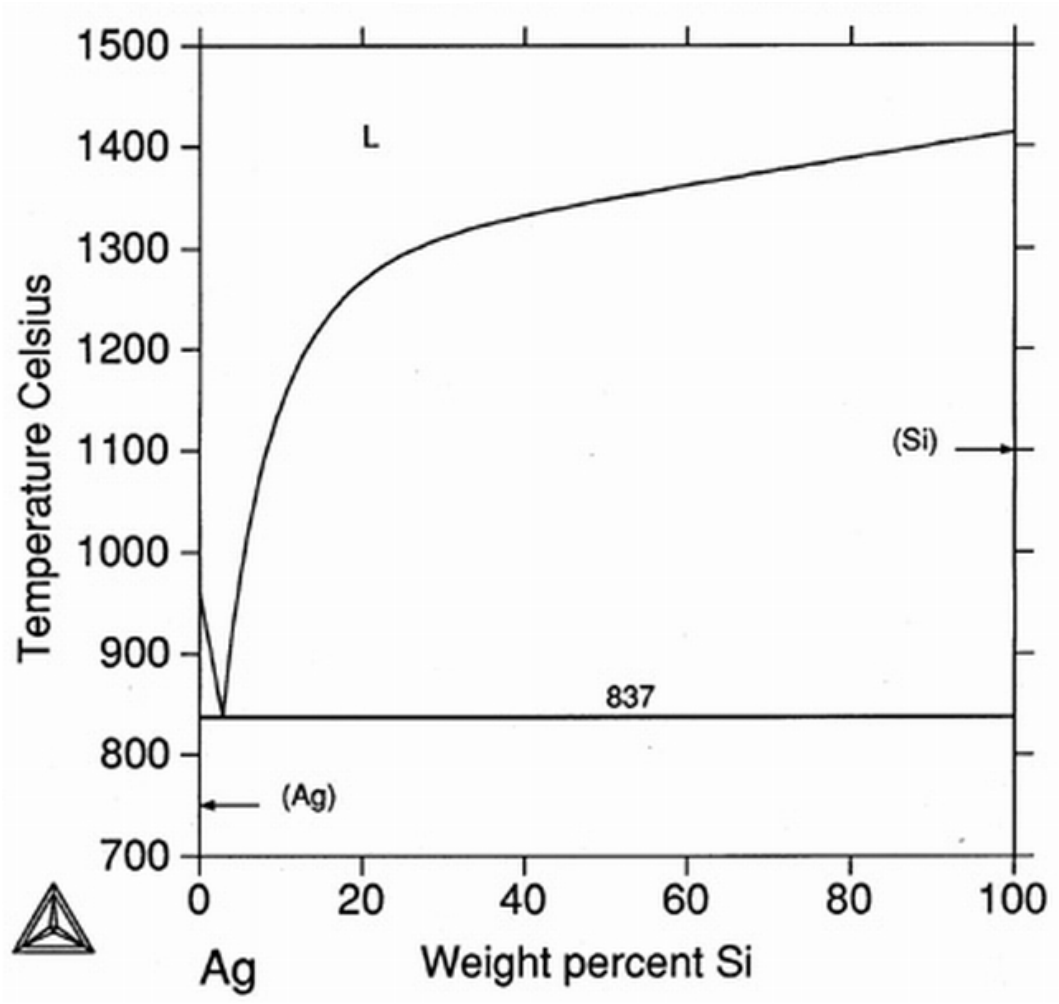
C1. Diagramme de phases du système Ni-Si



C2. Diagramme de phases du système Au-Si



C3. Diagramme de phases du système Ag-Si



Nanostructuration de surface de plaques de silicium par révélation d'un réseau de dislocations enterrées pour l'auto-organisation à longue distance de nanostructures

Afin de poursuivre la tendance de réduction des dimensions des dispositifs optiques ou électroniques, les nanostructures sont pressenties comme une solution aux limites des technologies micro-électroniques actuelles. Néanmoins, leur exploitation n'est possible que si leur taille, leur densité et leur positionnement latéral sont précisément contrôlés. Pour un gain de temps, ces nano-objets sont réalisés par croissance collective, et l'ordre latéral n'apparaît en général que si la surface est préalablement préparée. Dans ce contexte, nous avons développé un substrat nanostructuré par la révélation d'un réseau régulier bidimensionnel de dislocations enterrées obtenu lors d'un collage par adhésion moléculaire de plaques de silicium (001). L'utilisation de gravure chimique préférentielle a été optimisée pour révéler les lignes de dislocations formant en surface un réseau carré de nano-plots de silicium séparés par des nano-tranchées plus ou moins profondes. Ce type de surface a été testé pour induire un ordre latéral d'îlots de Ge et de nanostructures métalliques (Ni, Au, Ag). Nous avons montré que l'auto-organisation de ces nanostructures n'était possible que si la barrière énergétique induite par les profondeurs de tranchées était suffisamment grande pour bloquer les effets cinétiques. Dans ces conditions, les îlots ordonnés de Ge ont été analysés par des techniques de rayons X et les nanostructures métalliques par des mesures de résonance plasmon.

Mots-clés : Silicium, structuration de surface, réseaux de dislocations, gravure chimique préférentielle, germanium, nanoparticules métalliques, GIXRD, GISAXS, résonance plasmon.

Surface nanopatterning of silicon wafers by revealing of buried dislocations network for the self-organization on long range of nanostructures

In order to carry on the trend of optical and electronical devices dimensions shrinking, nanostructures are expected to be an alternative solution to conventional microelectronics technology. Nevertheless, to be exploited, the size, density and positioning of these nanostructures have to be accurately controlled. To avoid time consuming solutions, collective growth is privileged and long range positional order displays in general only if the surface is first prepared. In this framework, we developed a nanopatterned substrate by revealing of a buried dislocations (2D) regular network elaborated by direct twist bonding of (001) silicon wafers. Use of preferential chemical etching has been optimized to reveal dislocations lines creating at the surface a square network of silicon nano-dots disjointed by nano-trenches more or less deep. This kind of template has been tested to induce a long range positional order of Ge dots and metallic nanoparticles (Ni, Au, Ag). We shown that self-organization of these nanostructures was possible only if the energetic barrier induced by trenches depth was large enough to prevent the kinetic effects. In these conditions, self-assembled Ge islands have been analyzed by X-rays methods and metallic nanoparticles by plasmon resonance.

Keywords: Silicon, surface nanopatterning, dislocations network, preferential chemical etching, germanium, metal nanoparticles, GIXRD, GISAXS, plasmon resonance.