



**HAL**  
open science

# Etude des mécanismes de nanogravure par FIB-LMAIS

Jean-Benoît Claude

► **To cite this version:**

Jean-Benoît Claude. Etude des mécanismes de nanogravure par FIB-LMAIS . Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Aix Marseille Université, 2017. Français. NNT : 2017AIXM0445 . tel-01846277

**HAL Id: tel-01846277**

**<https://theses.hal.science/tel-01846277>**

Submitted on 21 Jul 2018

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

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

# THÈSE

*présentée à*  
**Aix-Marseille Université**

*pour obtenir*

**LE GRADE DE DOCTEUR  
ÈS**

**MATIÈRE CONDENSÉE et NANOSCIENCES**

---

## **Etude des mécanismes de nanogravure par FIB-LMAIS**

---

*par*

**Jean-Benoît Claude**

*soutenue le*

**07 Décembre 2017**

*devant le jury composé de*

Agnès TRASSOUDAINÉ	IP, UCA, Clermont-Ferrand	Rapporteur
Philippe VENNEGUES	CHREA, CNRS, Valbonne	Rapporteur
Chantal FONTAINE	LAAS, CNRS, Toulouse	Examinatrice
Matthieu VITEAU	Orsay Physics, Fuveau	Examinateur
Luc FAVRE	IM2NP, CNRS, Marseille	Co-directeur de thèse
Isabelle BERBEZIER	IM2NP, CNRS, Marseille	Directrice de thèse

Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP)  
Université Saint Jérôme, Marseille

Ecole Doctorale : Physique et Sciences de la Matière (ED352)

---



## Résumé

Les problématiques liées à la diminution de la taille des dispositifs actuels amènent l'industrie à réfléchir à des techniques de gravure ayant des résolutions à l'échelle de l'atome. Dans ce contexte, les techniques de nanostructuration directes sont très bien adaptées et représentent un potentiel important pour un futur proche dans les laboratoires de recherches.

Le projet sur lequel j'ai travaillé avait pour but de coupler dans un environnement Ultra-Vide (UHV), un Dual-Beam, composé d'un FIB (Faisceau d'Ions Focalisé) et d'un MEB (Microscope électronique à balayage) et un bâti d'épitaxie par jet moléculaire (MBE), technique ultime en termes de dépôt. Cet environnement ultra-vide répond à la nécessité de propreté absolue des substrats et constitue un moyen pertinent de rendre fonctionnels les dispositifs ainsi élaborés dans des domaines aussi variés que la micro-nanoélectronique, l'optoélectronique, le photovoltaïque, la spintronique, la plasmonique, etc. La connexion sous UHV de la nanofabrication FIB à la croissance par épitaxie par jets moléculaires représente une voie unique pour fabriquer des structures 3D en alternant des étapes de gravure et de dépôt.

Parmi les différentes applications, nous avons choisi de nous focaliser sur les nanostructures de silicium. Le principal challenge pour l'industrie microélectronique et pour les chercheurs qui l'accompagnent est d'être capable de réaliser une optoélectronique entièrement intégrée à base de Si. Cela nécessite de convertir les matériaux à base de Si en absorbeur/émetteur efficaces de lumière, ce qui n'est pas le cas des matériaux massifs IV-IV qui ont une bande interdite indirecte. De nombreuses voies ont été testées, sans succès à ce jour. Une des pistes les plus prometteuses pour obtenir une bande interdite directe est de combiner les effets de la fonctionnalisation chimique et du confinement quantique dans les nano-objets.

Des démonstrations récentes ont mis en évidence des géométries de structures « magiques » qui ne peuvent être obtenues que par une combinaison d'étapes Top-Down (gravure) et Bottom-Up (croissance). Le problème de cette combinaison est l'introduction de contaminants et de défauts, entre les étapes, qui sont rédhibitoires pour la fabrication ultérieure de composants électroniques fiables.

Le premier chapitre traitera des différentes techniques de nanostructuration afin de réaliser des structures à l'échelle nanométriques. Les différents procédés de lithographie, permettant la réalisation de motifs sont décrits.

Le chapitre 2 présente le silicium et le germanium, ainsi que l'alliage SiGe. Une fois les propriétés optiques et électroniques présentées, la croissance épitaxiale de cet alliage est abordée, pour la fabrication de boîtes quantiques.

Le chapitre 3 est focalisé sur le FIB et plus particulièrement, un outil LMAIS-FIB de lithographie ultime utilisant différents types d'ions pour réaliser des gravures nanométriques. Pour réaliser ces étapes, j'ai utilisé des faisceaux d'ions focalisés de différentes natures (Si, Ga, Ge et Au) et j'ai comparé leurs caractéristiques et les dégradations induites par la gravure. J'ai dans ce contexte développé un procédé permettant d'éliminer la majorité des défauts créés grâce à des traitements thermiques.

Le chapitre 4 présente les avantages de la gravure ionique sur un substrat poreux afin d'accélérer la vitesse de gravure par rapport à un substrat plein. Grâce à la versatilité du FIB, les motifs à graver peuvent être modulables. Le couplage de cette fabrication avec la lithographie par nano-impression permet l'obtention de masters répliquables pour des applications optiques, notamment des couches anti-réfléctrices.

Enfin, le cinquième chapitre présente l'oxydation du silicium-germanium sur substrat SOI et notamment, l'organisation de nanocristaux de germanium enrobés dans de l'oxyde de silicium induite par une combinaison de nanogravures et de démouillage solide durant le procédé de condensation.

**Mots-clés : Nanostructures, FIB, Silicium, Germanium, Coeur-coquille, SiGe**

## Abstract

The reduction of device sizes represents a major issue in microelectronic industry which motivates several teams of researchers to develop nanopatterning with atomic resolution. In this context, maskless nanostructuring techniques are well-adapted and have an important potential for the nearest future in labs and industry.

The aim of the project I worked on is the connection in a Ultra-High-Vacuum (UHV) environment between a Dual-Beam, equipped with a FIB (Focused Ion Beam) and a SEM (Scanning Electron Microscopy) and a MBE (Molecular Beam Epitaxy) cluster, which is the highest-controlled deposition technique. The UHV environment is the solution for an absolute cleanliness and represents a relevant way to fabricate functionalized devices for micro-nanoelectronics, optoelectronics, photovoltaic, spintronic, plasmonic, etc. . . This UHV connection combining FIB nanostructuring and epitaxy growth technique provides a unique platform to elaborate tridimensional structures with a succession of milling and deposition steps.

Among different applications, we decided to focus on the two well-studied systems : silicon based nanostructures and III-V based nanostructures. Regarding silicon nanostructures, on which I particularly worked, the main challenge for microelectronics industry and for the researchers in this field is the realization of optoelectronics devices fully integrated in silicon systems. This requires to convert silicon based materials into absorber/emitter of light, which is not the case of IV-IV bulk materials, which have an indirect bandgap. Many ways to change this material nature were experimented, but remain unsuccessful nowadays. One of the most promising way to change the electronic structure and to get a direct bandgap is the combination of chemical functionalization and quantum confinement into silicon based nano-objets.

Recently, many demonstrations highlight “magical” geometric structures, whose elaboration requires an alternation between top-down (milling) and bottom-up (epitaxy growth) approaches. The problems in this kind of process is the introduction of contaminants and defects related to the atmosphere, between milling and deposition steps, which are unacceptable and banished for the device reliability.

The first chapter deals with nanostructuring techniques to achieve nanometric-scale structures. The different lithography processes for patterning are described.

Chapter 2 presents silicon and germanium, and the alloy SiGe (Silicon-Germanium). Firstly, optical and electrical properties will be presented, then, SiGe epitaxy growth for quantum well fabrication is briefly recalled.

Chapter 3 is focused on the FIB, an advanced tool for ionic lithography which enables nanomilling for nanometer scale patterning. To achieve this, I used various ion sources such as Au, Si, Ga, Ge. I compared the characteristics and the defects created by the ion beam during patterning. In this context, I developed a process to suppress this kind of defects and to restore the substrate crystallinity via solid phase epitaxy regrowth.

The fourth chapter talks about FIB advantages on porous substrates for speeding up the milling instead of using a bulk substrate. Thanks to the parameters provided by the FIB for shapes and doses, the patterning presents a tremendous choice of parameters for the milling. We coupled this fabrication with nanoimpression lithography to get optical masters for replication. I will show the applications of this process for the fabrication of anti-reflective coatings or Mie resonators.

Chapter 5 presents the condensation of SiGe on SOI substrate. This process is a method to elaborate SGOI or even GOI substrate (SiGe On Insulator / Germanium On Insulator). The fabrication of Ge nanocrystals fully embedded in SiO<sub>2</sub> with sub-30nm diameter is a combination of FIB nanopatterning and solid state dewetting during condensation process.

Key-words : **Nanostructures, FIB, Silicon, Germanium, Core-Shell, SiGe**

*A ma mère,  
Pour mon frère.*



## Remerciements

Le travail de thésard est une épreuve solitaire sur le papier, à chercher des informations, des publications qui peuvent nous faire avancer, à réaliser des expérimentations jusqu'à tard (parfois trop tard pour l'université). Cependant, la thèse est aussi une aventure exceptionnelle. Humainement, les échanges avec des experts du domaine permettent d'apprendre beaucoup et d'avancer plus rapidement. C'est donc dans ces quelques lignes qui vont suivre que je vais rendre hommage aux différentes personnes qui ont pu contribué à la réalisation et à l'aboutissement de ce travail.

Tout d'abord, je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse, Isabelle Berbezier et Luc Favre, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse. Merci pour tous ces échanges, votre disponibilité et les discussions permettant d'aboutir à ce manuscrit pendant toute la durée de ce travail de trois ans.

J'aimerais exprimer ma gratitude envers Antoine Ronda et Léo Métayer pour l'engagement et le professionnalisme dont ils font preuve, pour leur grande réactivité pour faire fonctionner les équipements en cas de soucis.

Je remercie aussi les membres du jury de s'être rendus disponible pour cette soutenance, ainsi que de leurs commentaires et de leurs conseils.

Je remercie David Grosso et Marco Abbarchi, pour leur expertise et leurs connaissances dans des domaines qui se complètent parfaitement et pour les discussions extrêmement riches. Que la passion ne vous quitte pas!

J'aimerais évidemment remercier les personnes qui sont passés par cette épreuve et celles qui vont y passer. L'ancienne génération, physicienne, avec Abdelmalek Benkouider, Meher Naffouti et Kailang Liu. Merci de m'avoir formé sur les différents équipements et d'avoir échangé avec vous, cela a été un vrai plaisir, merci pour les moments passés sur le terrain de foot, ces longues soirées en salle blanche et pour les kebabs! La nouvelle génération, composée de chimistes, Thomas Bottein, Agathe Bouvet-Marchand, Jérôme Loizillon. Merci pour les instants musicales au moment de la pause café, les sorties cinéma, les voyages et le sport. Qui aurait pu croire que j'allais courir un 10 km avant de commencer ma thèse? Merci pour cette atmosphère vivante et dynamique que vous mettez dans cette équipe, j'espère qu'elle perdurera. Et retenez que pour démarrer un nettoyage de salle blanche, rien ne vaut un bon Billie Jean!

J'aimerais aussi louer l'organisation depuis maintenant deux ans, du planning repas, avec des cuisines diverses et variées grâce aux multiples horizons des membres de l'équipe!! La difficulté de faire à manger pour plus de dix personnes relève parfois du défi.

Je remercie aussi les différents thésards qui viennent dans notre équipe dans le cadre de collaborations, Ibtissem, Imen, Fethi, Mohammed, Khawla, Simona et Tarek ainsi que les stagiaires passés dans notre labo,

Florian, Malek et Clara.

Je remercie aussi les post-docs, Thomas, Tom, Elsa, Nasser, Robert et Olivier pour leur bonne humeur et les différents échanges scientifiques.

Je souhaite aussi remercier d'autres doctorants de l'IM2NP, je pense surtout aux doctorants d'OPTO-PV, Myriam, Clément et François (désolé pour les défaites à FIFA ;) )!

Je souhaite dire un merci aux rencontres réalisées, que ce soit avec les autres doctorants dans le cadre de DynAMU ou avec le futsal!

Je remercie aussi les gens qui m'ont supportés pendant ces trois ans à propos des discussions sur le football et dont ma présentation "Pourquoi acheter l'Olympique de Marseille?", à un moment crucial de son histoire, n'a malheureusement pas été comptabilisé dans le cadre des formations de l'école doctorale.

Je voulais remercier aussi Orsay Physics, notamment Anne et Antoine, pour m'avoir permis de réaliser un stage dans leurs locaux afin de me familiariser avec les instruments que j'ai utilisé au cours de ma thèse. Mention particulière pour Damien qui m'a pris sous son aile et qui m'a montré les bases de la microscopie électronique ainsi qu'à toutes les personnes qui se sont déplacées pour faire fonctionner la plate-forme.

Je remercie aussi le service de microscopie de l'université, le CP2M, ainsi que les personnes y travaillant, notamment Martiane et Andréa, pour leur disponibilité et l'intérêt porté aux travaux de chacun.

Un merci bienveillant à Lucile, qui est toujours partante pour faire quelque chose, du moment où il y'a une bonne bière en jeu (même quand il s'agit d'un match de foot!).

Je remercie aussi chaleureusement Anaïs, qui est là depuis biiiiien longtemps, d'être encore et toujours là, avec les années qui passent (15 ans, OMFG), avec ton accent chantant et tes anecdotes! Ne les perds pas, Jo!

Je tiens à remercier les jeunes de mon village, Luc, Basile et Simon, pour les bons moments passés ensemble, à vadrouiller vers les gorges de Trévans et partir à Nulle Part, les soirées FIFA (pas pour toi Basilé) ou aller voir Seb Ogier gagner le Monte Carlo. C'est toujours un plaisir de se retrouver!

Un grand merci pour ma famille, qui a été là dans les bons comme dans les mauvais moments. Je remercie évidemment mes parents qui ont été là depuis le début et qui me supportent depuis tant d'années et qui ont crus en moi quand j'ai décidé de reprendre les études, je n'ai qu'un seul mot à vous dire, merci. J'ai une énorme pensée pour ma maman qui est partie pendant cette thèse, j'espère que tu en es fière. Je pense aussi à ma grand-mère qui elle aussi est partie pendant ces trois années. Je remercie aussi chaleureusement ma soeur et mon frère, Annabelle et Lionel, qui m'ont vus grandir et évoluer. Enfin, pour refermer cette parenthèse familiale, une pensée à mon neveu Louison et à ma nièce Flora, bon courage pour lire ma thèse Loulou!

Enfin, j'aimerais remercier certaines personnes, Thomas (joueur de FIFA qui ne suit pas le foot, quelle idée!!!), Sophie, Benjamin (le Lyonnais fou), Emily, Joffrey (rescapé du collège aussi!), Vincent et Brice (le dernier d'Espigoule). Mes derniers remerciements iront pour Mélanie.

Enfin, merci aussi aux personnes que j'ai pu oubliées de citer.

## Table des matières

<b>1 Nanostructuration</b>	<b>1</b>
1.1 Contexte industriel . . . . .	3
1.2 Contexte microélectronique . . . . .	6
1.3 Nanostructuration dans les laboratoires . . . . .	8
1.3.1 Nanostructures auto-organisées . . . . .	8
1.3.2 Nanostructures classiques en microélectronique . . . . .	9
1.3.3 Nanostructures originales . . . . .	12
1.4 Techniques de nanostructuration . . . . .	13
1.4.1 Lithographie optique . . . . .	13
1.4.2 Lithographies avec particules chargées . . . . .	15
1.4.3 Lithographie par nano-impression . . . . .	17
1.4.4 Comparaison des différentes lithographies . . . . .	18
1.5 Conclusion . . . . .	19
<b>2 Procédés expérimentaux et techniques d'élaboration</b>	<b>21</b>
2.1 Matériaux : silicium et germanium . . . . .	22
2.1.1 Propriétés du silicium et du germanium . . . . .	22
2.1.2 Silicium-germanium . . . . .	24
2.1.3 Applications . . . . .	25
2.2 Elaboration . . . . .	27
2.2.1 Lithographie ionique sous ultra-vide . . . . .	27
2.2.2 Molecular Beam Epitaxy (MBE) . . . . .	28
2.2.3 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) . . . . .	29
2.2.4 Rapid Thermal Processing (RTP) . . . . .	29
2.2.5 Dépôt par voie sol-gel . . . . .	30
2.2.6 Gas Injection System (GIS) et implantation ultime . . . . .	30
2.3 Caractérisations . . . . .	32
2.4 Conclusion . . . . .	37

<b>3 Nanostructuration avancée</b>	<b>39</b>
3.1 Equipement	40
3.1.1 Source	42
3.1.2 Filtre de Wien	43
3.2 Résolution ultime	44
3.2.1 Tension d'accélération	44
3.2.2 Courant de sonde	45
3.3 Structures	46
3.4 Implantation	48
3.5 Pulvérisation	51
3.6 Génération de défauts et restauration	54
3.6.1 Influence des paramètres minimisant la génération de défauts	54
3.6.2 Restauration de la cristallinité du substrat	57
3.7 Développement d'un procédé optimisé	63
3.8 Conclusion	64
<b>4 Fabrication de masters par lithographie ionique</b>	<b>65</b>
4.1 Elaboration de substrat mésoporeux par voie sol-gel	66
4.1.1 Techniques d'élaboration par voie sol-gel	66
4.1.2 Contrôle de l'épaisseur	67
4.1.3 Organisation de la porosité	67
4.2 Fonctionnalisation du substrat par FIB	68
4.2.1 Influence de la porosité	69
4.2.2 Imagerie TEM	74
4.2.3 Influence de l'ion incident	74
4.3 Applications optiques	76
4.3.1 Elaboration du master	76
4.3.2 Transfert des motifs	77
4.3.3 Propriétés optiques des résonateurs de Mie en TiO <sub>2</sub>	78
4.4 Conclusion	82
<b>5 Fabrication de structures Si sur Isolant totalement déplétées FDSOI (Fully Depleted Silicon On Insulator)</b>	<b>83</b>
5.1 Elaboration du substrat - Epitaxie de l'alliage silicium-germanium sur substrat SOI	85
5.1.1 La technologie SOI	85
5.1.2 Hétéroépitaxies du SiGe	85
5.1.3 Substrats créés à partir du SiGe	86
5.2 Condensation du silicium-germanium	86
5.3 Démouillage solide assisté par FIB	88
5.3.1 Démouillage spontané	88
5.3.2 Organisation du démouillage	89
5.4 Applications industrielles du procédé	90
5.5 Conclusion	93



## Introduction

En 1947, trois chercheurs américains, William Shockley, John Bardeen et Walter Brattain construisent le premier transistor de l'histoire. Ce composant, qui permettra aux trois hommes de recevoir le Prix Nobel en Physique, marquera un tournant dans l'industrie des semi-conducteurs. Construit à base de germanium, le transistor a ouvert la voie à la société de l'information et permis la révolution du tube cathodique. En 1958, le premier circuit intégré, était réalisé permettant la combinaison de plusieurs transistors sur un même support. Enfin, en 1965, Gordon Moore, un des deux cofondateurs d'Intel montre que l'économie de l'industrie microélectronique repose sur la miniaturisation de la taille des transistors avec un doublement du nombre de transistors pour une surface équivalente par an. Les chercheurs ont ensuite pris cette évolution comme une «loi» et se sont efforcés de maintenir cette évolution (en réalité, le doublement des transistors sera obtenu tous les 18 mois). La diminution de la longueur du canal dans les transistors atteint un facteur 1000 entre 1972 et aujourd'hui, repoussant ainsi les limites de la physique au fur et à mesure de la miniaturisation des dispositifs. Cependant, au cours de ces années, diverses technologies ont fait leur apparition dans les fonderies afin de repousser les limites de taille des dispositifs. L'augmentation de la taille du wafer de silicium, support de base de la microélectronique, permet de traiter en parallèle plus de composants sur un même substrat. De 30 mm, en 1954, à 300 mm de diamètre à partir de 2003, et en attendant le 450 mm à la fin de la décennie, la multiplication croissante de dispositifs, couplée à la loi de Moore, permet aujourd'hui d'intégrer des milliards de transistors sur une seule plaquette.

Pour réussir cette miniaturisation, d'une part les équipements technologiques de gravure doivent permettre de suivre cette diminution de taille, impliquant des résolutions de plus en plus importantes (actuellement de l'ordre nanométrique). D'autre part, des stratégies de design sont développées afin de réduire les vitesses des procédés et d'améliorer les propriétés des composants. Enfin, le développement de techniques d'élaboration à grande échelle sur des plaquettes de tailles de plus en plus importantes permet d'augmenter le nombre de dispositifs par plaquette tout en gardant une homogénéité des propriétés des dispositifs à l'échelle des plaquettes entières (300 mm aujourd'hui). Parmi les techniques de gravure, les plus utilisées sont les techniques lithographiques qui permettent de transférer un motif à un substrat afin de le nanostructurer. Aujourd'hui, les dimensions des motifs visées (grille de 5-7 nm) deviennent trop faibles pour les procédés de lithographie op-

tique conventionnelle. De nouvelles technologies, comme la lithographie par faisceau d'électrons ou par faisceau d'ions permettent d'atteindre des résolutions ultimes (quelques nanomètres) qui pourraient permettre cette réduction ultime des tailles des composants. Elles présentent aussi comme avantage de pouvoir réaliser les motifs directement sur le substrat, sans présence de masque. Par ailleurs, en ce qui concerne la gravure par des sources ioniques, elle permet aussi d'utiliser des ions de différente nature.

Par ailleurs, l'intégration hétérogène sur une puce entière en technologie silicium semble aujourd'hui devenir une réalité. En particulier, l'implémentation de structures IV-IV (à base de germanium) ouvre la voie de l'ingénierie de structure de bande, avec la possibilité d'obtenir une bande interdite directe pour des applications opto-électroniques. La contrainte épitaxiale induite par les hétérostructures permet en parallèle d'augmenter la mobilité des porteurs ce qui représente un enjeu fondamental et économique extrêmement important.

Le premier chapitre traitera des différentes techniques de nanostructuration afin de réaliser des structures à l'échelle nanométrique. Les différents procédés de lithographie, permettant la réalisation de motifs, sont décrits. Le chapitre 2 introduit le silicium et le germanium, ainsi que l'alliage SiGe. Une fois les propriétés optiques et électroniques présentées, la croissance épitaxiale de cet alliage est abordée, pour la fabrication de boîtes quantiques. Le chapitre 3 concerne le FIB et plus particulièrement, les FIB à source liquide, de technologie LMIS ou LMAIS. En effet, ces sources monoatomiques ou polyatomiques respectivement permettent la réalisation d'une lithographie ultime utilisant les ions pour effectuer des gravures nanométriques. Pour cela, j'ai utilisé des faisceaux d'ions focalisés de différente nature (Si, Ga, Ge, Xe et Au) et j'ai comparé leurs caractéristiques et les dégradations induites par la gravure. J'ai dans ce contexte développé un procédé permettant d'éliminer la majorité des défauts créés grâce à des traitements thermiques. Le chapitre 4 présente les avantages de la gravure ionique sur un substrat poreux qui permet d'augmenter d'au moins un facteur 2,5 la vitesse de gravure par rapport à un substrat massif. La versatilité du FIB, permet de graver des motifs (taille, densité, forme, etc.) entièrement modulables. J'ai montré que le couplage de cette fabrication avec la lithographie par nano-implosion permet l'obtention de masters répliquables pour des applications optiques et photovoltaïques, notamment des couches anti-réfléchissantes. Enfin, le chapitre 5 présente l'oxydation du silicium-germanium (SiGe) sur substrat SOI (Silicon-On-Insulator) et notamment, l'organisation de nanocristaux de germanium enrobés dans de l'oxyde de silicium induite par une combinaison de nanogravures et de démouillage solide durant le procédé de condensation.

## Sigles et acronymes

Technique	En anglais	En français
ADF	Annular Dark Field	Détecteur annulaire en champ sombre
AFM	Atomic Force Microscopy	Microscopie à force atomique
BOX	Buried Oxide	Oxyde enterré
CVD	Chemical Vapor Deposition	Dépôt chimique en phase vapeur
EBID	Electron Beam-Induced Deposition	Dépôt assisté par faisceau d'électrons
EBL	Electron Beam Lithography	Lithographie par faisceau d'électrons
EDX	Energy Dispersion X-ray spectroscopy	Analyse dispersive en énergie
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy	Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons
EOR	End-Of-Range	Fin de course
FDSOI	Fully-Depleted SOI	SOI complètement déplété
FET	Field Effect Transistor	Transistor à effet de champ
FIB	Focused Ion Beam	Faisceau d'ions focalisé
FIBID	FIB Induced Deposition	Dépôt assisté par FIB
GAE	Gas Assisted Etching	Gravure assistée par gaz
GFIS	Gas Field Ion Source	Source gazeuse ionisée par effet de champ
GIS	Gas Injection System	Système d'injection de gaz
GRL	Germanium-Rich-Layer	Couche enrichie en germanium
HAADF	High-Angular ADF	ADF aux forts angles
HIM	Helium Ion Microscopy	Microscopie ionique avec hélium
HRTEM	High-Resolution TEM	TEM à haute résolution
ILIS	Ionic Liquid Ion Source	Source à liquides ioniques
LMIS/LMAIS	Liquid Metal (Alloy) Ion Source	Source ionique (à alliage) liquide
MBE	Molecular Beam Epitaxy	Epitaxie par jet moléculaire
MDE	Modified Droplet Epitaxy	-
MOTIS	Magneto-Optical Trap Ion Sources	Sources ioniques à piège magnéto-optique
MRs	Mie Resonators	Résonateurs de Mie
NCs	Nanocrystals	Nanocristaux
NIL	Nano-Imprint Lithography	Lithographie par nano-impression
NOEMS	Nano-Opto-Electro-Mechanical Systems	Nanosystèmes optoélectromécaniques
PECVD	Plasma Enhanced CVD	CVD assisté par plasma
PDMS	Polydimethylsiloxane	Polydiméthylsiloxane
PIPS	Precision Ion Polishing System	Polissage de précision par système ionique
RIE	Reactive Ion Etching	Gravure ionique réactive
RTP	Rapid Thermal Processing	Recuit thermique rapide
SEM/MEB	Scanning Electron Microscopy	Microscopie électronique à balayage
SiGe	Silicon-germanium	Silicium-germanium
SOI	Silicon-On-Insulator	Silicium sur isolant
SPER	Solid Phase Epitaxy Regrowth	Recristallisation par voie solide
SPM	Scanning Probe Microscopy	Microscopie en champ proche
STEM	Scanning TEM	TEM à balayage
STM	Scanning Tunneling Microscopy	Microscopie à effet tunnel
TEM	Transmission Electron Microscopy	Microscopie électronique à transmission
UHV	Ultra-High-Vacuum	Ultravide
UT-SOI	Ultra-Thin-SOI	SOI ultra fin
VLS	Vapor-Liquid-Solid	Vapeur-liquide-solide
VS-FET	Vertical Surround-gate FET	Transistors à effet de champ verticaux

## Nanostructuration

*"There's plenty of room at the bottom."*

Richard Feynman

La nanostructuration découle de la nécessité de miniaturiser les composants et les circuits intégrés de façon à augmenter leur rapidité de traitement des données et leur capacité de stockage de l'information. Depuis presque quarante ans, le nombre de transistors sur la surface d'une puce a doublé tous les dix-huit mois et les dimensions des grilles de transistors diminuent par un facteur 1,3; tendance décrite par la loi de Moore. Afin de poursuivre cette évolution, la voie couramment utilisée est une voie descendante ("top-down") qui consiste à graver un matériau pour réduire au maximum les dimensions de l'objet ou du composant à fabriquer. C'est la voie qu'a suivie l'électronique, provoquant une révolution technologique dont l'ordinateur et les téléphones portables sont les résultats grand public les plus marquants et qui ont révolutionnés la vie des citoyens.

Cet effort de miniaturisation a d'abord conduit à des composants de dimensions micrométriques qui sont aujourd'hui inférieures à 100 nm pour les dernières générations de transistors avec une taille de grille de 28 nm. Cette voie atteint actuellement la limite de sa résolution et les problèmes techniques de la miniaturisation deviennent de plus en plus difficiles à résoudre et pourraient être insurmontables lorsque les tailles de grilles seront de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Les problèmes ne sont d'ailleurs pas seulement techniques mais aussi économiques, car même si la production de masse permet de réduire le coût de fabrication du transistor, les investissements en équipements de plus en plus résolus deviennent rédhibitoires. Un changement de technologie est donc nécessaire pour pouvoir continuer à diminuer la taille des composants. Dans ce contexte, les chercheurs ont développé une seconde voie dite ascendante ("bottom-up") qui fait l'objet d'un grand nombre de recherches. Cette voie consiste à assembler la matière, atome par atome, pour construire des molécules que l'on intègre ensuite dans des systèmes plus grands. Les procédés s'appuient sur l'auto-assemblage de la matière, basé sur des mécanismes physiques et/ou chimiques fondamentaux.

Durant les dernières décennies, des voies plus complexes faisant intervenir les deux approches (descendante et ascendante) successivement ont été mises au point. Elles consistent à effectuer l'auto-organisation de nano-objets sur des matériaux préalablement gravés par des techniques de lithographie conventionnelles.

Le but de ce premier chapitre est de donner une vue générale de la nanostructuration et des techniques uti-

lisées dans l'industrie et en recherche. Le chapitre est divisé en quatre parties : la première présente le contexte industriel du projet ULTINATOOL sur lequel j'ai travaillé et en particulier les demandes auxquelles répond la plateforme NANOSPACE développée par Orsay Physics et RIBER au cours du projet. Les applications visées seront présentées. Dans une seconde partie, je rappellerai le contexte de la microélectronique et le cahier des charges en termes de nanostructuration (vitesse, résolution, défauts, coût). Je présenterai ensuite différentes études remarquables réalisées dans les laboratoires par nanostructuration et les perspectives en termes d'application de ces études. Je donnerai en exemple différentes nanostructures pour lesquelles une structuration est effectuée et met en évidence de nouvelles propriétés : des nanostructures auto-organisées ou classiques et d'autres plus originales. La dernière partie sera consacrée à la description physique des techniques utilisées : les lithographies optique, avec des particules chargées et la nano-impression. Les avantages et les inconvénients des différentes techniques seront donnés dans cette partie.

## Sommaire

---

<b>1.1 Contexte industriel</b> . . . . .	<b>3</b>
<b>1.2 Contexte microélectronique</b> . . . . .	<b>6</b>
<b>1.3 Nanostructuration dans les laboratoires</b> . . . . .	<b>8</b>
1.3.1 Nanostructures auto-organisées . . . . .	8
1.3.2 Nanostructures classiques en microélectronique . . . . .	9
1.3.3 Nanostructures originales . . . . .	12
<b>1.4 Techniques de nanostructuration</b> . . . . .	<b>13</b>
1.4.1 Lithographie optique . . . . .	13
1.4.2 Lithographies avec particules chargées . . . . .	15
1.4.3 Lithographie par nano-impression . . . . .	17
1.4.4 Comparaison des différentes lithographies . . . . .	18
<b>1.5 Conclusion</b> . . . . .	<b>19</b>

---

## 1.1 Contexte industriel

L'étude que j'ai effectuée entre dans le cadre du projet ULTINATOOL qui s'appuie sur un consortium de deux industriels (Orsay Physics et RIBER) et de deux laboratoires de recherche (LAAS et IM2NP). Le but est de développer des outils permettant d'élaborer des nanodispositifs de plus en plus complexes dans des domaines variés tels que : la microélectronique, l'optoélectronique, le photovoltaïque, la spintronique, la plasmonique, etc. Pour cela, l'objectif est d'allier deux techniques : gravure et croissance avec leurs qualités propres et débouchant sur un outil industriel et flexible d'élaboration de nano-objets à résolution spatiale 3D inégalable. Le projet a démarré sur le fait que, depuis plusieurs années, nous avons observé une demande croissante des laboratoires de recherche, publics comme privés, pour des équipements et techniques de nanostructuration sans masque (faisceaux d'ions et d'électrons focalisés : FIB (Focused Ion Beam) et SEM (Secondary Electron Microscopy), ainsi que les procédés induits (EBID pour Electron Beam Induced Deposition, FIBID pour Focused Ion Beam Induced Deposition,...) fonctionnant en environnement UHV (Ultra High Vacuum). En effet, cet environnement ultra-vide répond à la nécessité de propreté absolue des substrats et constitue le seul moyen de rendre fonctionnels les dispositifs ainsi élaborés dans des domaines aussi variés que ceux présentés précédemment. La connexion sous ultra-vide de la nanofabrication FIB à la croissance par épitaxie par jets moléculaires (MBE) est l'unique voie pour fabriquer des structures 3D en alternant des étapes de gravure et de dépôt de nanostructures empilées.

Par le passé, pour répondre à ce type de besoins, Orsay Physics a fourni des colonnes FIB et SEM-UHV à des laboratoires de recherche qui ont tenté de les combiner à des chambres de croissance. La limitation de ces adaptations «home made» est liée, notamment, à l'absence des conditions environnementales adéquates, ce qui empêche de tirer parti des performances de chacun des équipements ainsi additionnés. C'est ainsi que la résolution des images ou de la gravure perd plusieurs ordres de grandeur par rapport aux spécifications garanties dans un environnement favorable et optimisé en termes de vibrations et de bruits phoniques ou électromagnétiques ambiants. De plus, les propriétés électroniques et optiques des nano-objets ainsi créés par des outils non couplés sont en général décevantes (hormis les cas où les hétérostructures subissent différentes étapes de nettoyage longues et difficilement industrialisables). Cette démarche d'adaptation «home made» résulte de l'absence de solutions intégrées et industrielles sur le marché. Il y a donc une fenêtre de marché à occuper pour une station ultra-vide, modulaire, comportant un panel de nano-outils, couplée à une chambre d'épitaxie par jets moléculaires.

D'une façon générale, des plateformes de structuration multi-échelles sont maintenant mises en oeuvre afin de modifier les propriétés de surface des matériaux (micro ou nanostructures) dans le but de reproduire des formes observées dans la nature et ainsi de changer leurs fonctionnalités et améliorer leurs propriétés. L'une des principales difficultés vient du fait que la structuration doit être effectuée à grande échelle (dans le cas de la microélectronique les plaquettes de silicium ont maintenant des diamètres de 30 cm) mais qu'elle doit permettre en parallèle de réaliser des motifs à l'échelle nanométrique; ces deux niveaux d'échelles demandent la réflexion d'un compromis entre le temps de gravure et la résolution de la technique utilisée. La structuration des substrats est devenue un enjeu capital en particulier dans le domaine de l'optique et plus

précisément en photonique. Le but ultime est de contrôler l'émission, la propagation et la détection de photons en utilisant des architectures complexes.

En ce qui concerne le silicium, le principal intérêt pour l'industrie microélectronique repose sur la réalisation d'une puce entièrement intégrée sur un substrat à base de silicium, avec des composants possédant des propriétés électroniques, photoniques et opto-électroniques. Cela nécessite de convertir les matériaux à base de Si en absorbeur/émetteur efficaces de lumière, ce qui n'est pas le cas des matériaux de la colonne IV massifs, qui ont une bande interdite indirecte. De nombreuses voies ont été testées, sans succès à ce jour. Une des pistes les plus prometteuses pour modifier la structure de bande de ces matériaux et obtenir une bande interdite directe est de combiner les effets de la fonctionnalisation chimique et du confinement quantique dans les nano-objets. Des démonstrations théoriques récentes viennent de mettre en évidence des géométries de structures « magiques » qui ne peuvent être obtenues que par une combinaison d'étapes Top-Down (gravure) et Bottom-Up (croissance) [1]. Le problème de cette combinaison est l'introduction de contaminants et de défauts, entre les étapes (gravure/croissance), qui sont indésirables et pénalisants pour la fabrication ultérieure de composants opto-électroniques fiables.

Par ailleurs, une autre approche est de développer des dispositifs à base de matériaux III-V ayant des fonctionnalités optique et optoélectronique n'existant pas à ce jour. Parmi les nouveaux dispositifs déjà explorés, les avancées les plus spectaculaires concernent les composants nano-photoniques. Ils constituent de nouvelles classes de dispositifs susceptibles de répondre aux défis actuels de l'optoélectronique et qui compenseraient le coût de fabrication élevé engendré par les éléments III-V. Les composants photoniques diffusent dans de nombreux secteurs stratégiques tels que les télécommunications, la production industrielle, le diagnostic médical, le suivi environnemental et l'aérospatial.

Afin de réaliser des nano-sources très efficaces, il faut contrôler le positionnement de nano-motifs au sein ou au-dessus de leur cavité, et être capable d'y localiser (moduler) des boîtes (puits) quantiques présentant des propriétés optiques performantes. De telles structures nécessitent une combinaison d'étapes de gravure/croissance successives qui posent les mêmes problèmes que pour le cas des matériaux IV-IV cités ci-dessus.

**Dans les deux cas, la fabrication des composants nécessite l'intégration des procédés Top-Down (gravure FIB) et Bottom-Up (croissance MBE) dans un bâti unique tel que celui conçu dans le cadre du projet ULTINATOOL.**

**Cependant, même si ce projet était le cœur initial de ma thèse, le développement de la plate-forme prototype a connu un retard conséquent, et les résultats présentés dans cette thèse ne sont pas issus cet outil. Les derniers problèmes techniques sont actuellement en voie de résolution, au moment de l'écriture de ce manuscrit.**

En ce qui concerne les cristaux photoniques, typiquement, il s'agit d'une part de placer une boîte quantique semiconductrice unique dans un cristal photonique qui sert de source de photons uniques et d'autre part de guider les photons dans le circuit en utilisant des guides d'onde [2, 3, 4, 5, 6]. Des circuits photoniques quantiques intégrés ont ainsi été réalisés en utilisant cette approche [7] qui demande des outils de nanostruc-

turation avancés.

De plus, un autre enjeu de la nanostructuration avancée est la réalisation de nanosystèmes optoélectromécaniques (NOEMS) à base de cristaux photoniques utilisant un fort couplage électrique-mécanique-optique. De tels systèmes sont utilisés pour la fabrication de détecteurs optiques avec des performances et des fonctionnalités remarquables. Tous ces systèmes demandent des nanostructurations avec des architectures complexes à des niveaux différents d'échelle et dont les motifs doivent être modifiables à volonté (en dimensions, formes, périodicités et rapports d'aspect) afin de permettre la manipulation de l'environnement électromagnétique de l'émetteur et de sa dynamique de recombinaison radiative.

Un procédé multi-étape complexe (utilisant de la lithographie optique et électronique, de la gravure chimique et de l'auto-assemblage par hétéroépitaxie de boîtes quantiques) a ainsi été possible de contrôler dynamiquement l'émission d'un exciton unique dans une boîte quantique de GaAs placée dans la cavité d'un cristal photonique [8].

Une start-up issue de ces études, nanoPHAB, située à Eindhoven aux Pays-Bas, a été créée. Elle met en œuvre des nanostructurations avancées « à la demande » qui sont couplées à de la croissance MBE afin de réaliser des nanostructures 3D complexes principalement pour des applications photoniques, que ce soit pour les matériaux IV-IV ou III-V (voir figure 1.1).

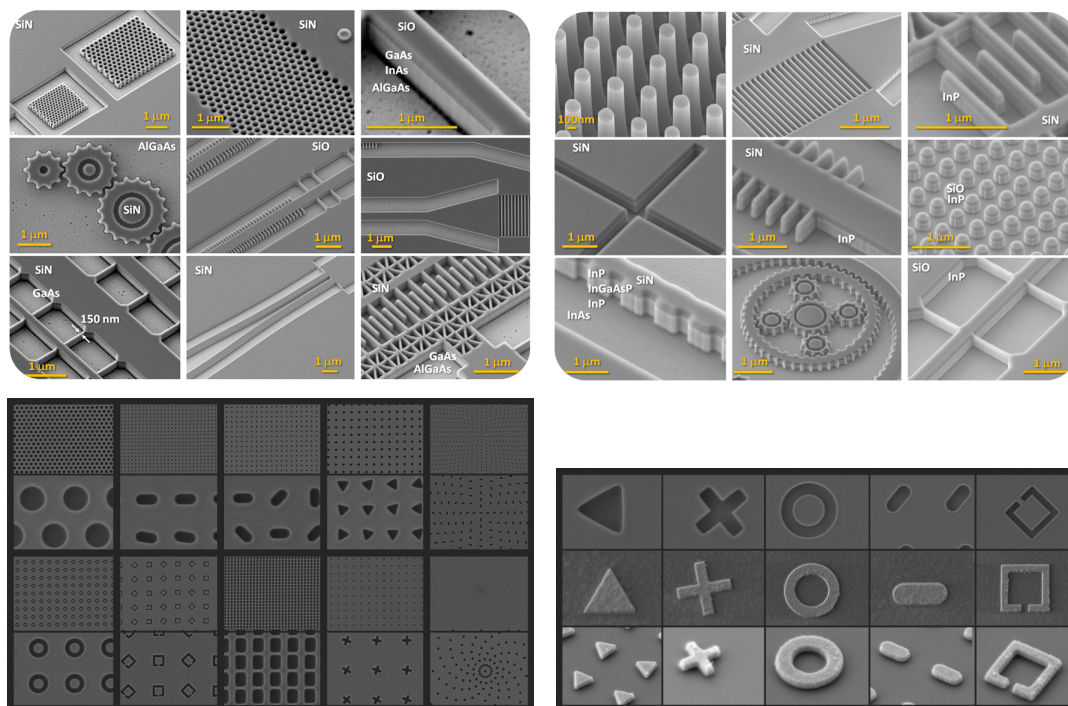


FIGURE 1.1 – Exemples de nanostructures tridimensionnelles [9]



## 1.2 Contexte microélectronique

Ces dernières années, la micro/nanostructuration est devenue le point bloquant de l'industrie microélectronique. Ce procédé joue en effet un rôle majeur dans la réduction ultime des tailles des nano-objets pour produire des systèmes économiquement durables et fiables. L'approche "More than Moore", est ainsi basée sur des procédés top-down qui utilisent l'amélioration des procédés de gravure dans le but d'introduire les nanotechnologies sur le marché industriel. En parallèle des approches top-down, des approches bottom-up et des procédés combinant top-down et bottom-up ont été mises en place.

L'industrie de la microélectronique a employé depuis ses débuts la photolithographie pour créer des gravures de tailles micrométriques, en particulier pour les pistes conductrices. Afin de diminuer la taille des gravures, la lithographie électronique (EBL) a été développée, même si la lithographie X et la lithographie à base de faisceaux d'ions sont restées couramment utilisées. Les principales applications sont les circuits intégrés, le stockage magnétique, les détecteurs, etc. Indépendamment de la source d'énergie, le procédé de lithographie consiste en plusieurs étapes de base comme schématisé en figure 1.2 [10].

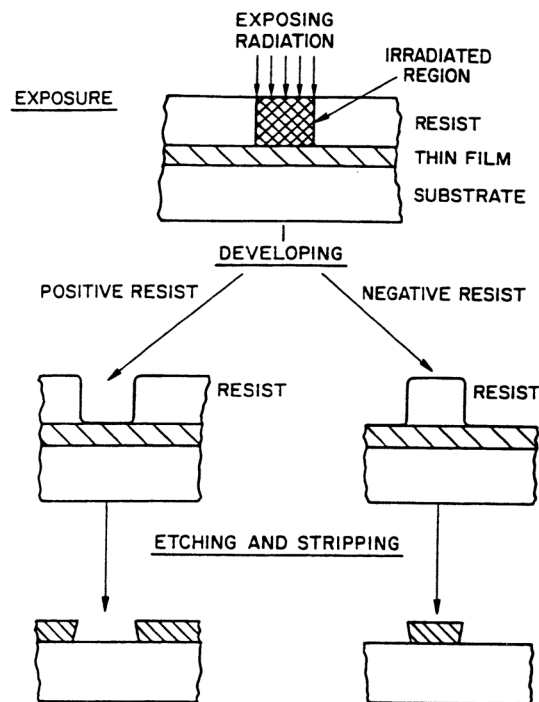


FIGURE 1.2 – Principe de la lithographie

Préalablement à la lithographie, le matériau précurseur doit être préparé, ce qui implique le dépôt d'un film mince sur le substrat. Ensuite une résine photosensible est déposée à la surface. Le film mince est ensuite insolé au travers d'un masque, ce qui permet de créer les motifs.

De la même façon, l'EBL, qui utilise un faisceau d'électrons pour insoler la résine, permet de préparer des matériaux structurés à l'échelle nanométrique. Elle a en particulier été utilisée pour la réalisation de matériaux magnétiques nanostructurés pour des médias de stockage magnétique. Par exemple des lignes et des colonnes

magnétiques en nickel ayant des tailles de 15 à 200 nm ont été préparées à partir des années 90 par EBL [11, 12]. Le procédé impliquait différentes étapes chacune relativement coûteuse et complexe impliquant aussi de la métallisation.

En 1989, c'est la lithographie ionique qui a été expérimentée. Le procédé consistait à exposer à un faisceau d'ions une surface couverte d'un film d'acétate de palladium [Pd(OAc)<sub>2</sub>]. Des lignes de métal de Pd sont obtenues après nettoyage de la surface de son excès de Pd(OAc)<sub>2</sub> [13]. Cependant, il a été montré que ces lignes étaient relativement épaisses (environ 500 nm) et n'avaient pas une bonne conductivité. Un autre procédé utilisant la photolyse d'un sel de cuivre Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>[O<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub> a aussi été développé mais les lignes les plus petites étaient de l'ordre du  $\mu\text{m}$  [14].

Ces dernières années, la lithographie en champ proche a aussi été développée pour réduire la taille des motifs créés. Elle utilise entre autres le microscope à effet tunnel (STM) et la microscopie à force atomique (AFM) [15, 16]. Ces techniques utilisent la pointe du microscope en mode contact ou proche de la surface afin de modifier la surface en utilisant le champ électrique, mécanique ou thermique provenant d'un stimuli externe qui initie des phénomènes tels que du chauffage par effet Joule dans la pointe, une réaction électro-chimique induite par la tension, une indentation mécanique induite par la force, ou encore de la diffusion moléculaire, phénomènes qui se créent dans un volume nanométrique entre la pointe et le substrat. Ces techniques permettent donc de créer des motifs de tailles extrêmement petites. En 2004, des procédés basés sur la nanolithographie STM ont été développés pour la fabrication de nanocomposants [17]. Néanmoins, les problèmes rencontrés pour ces techniques sont le temps et la complexité de la mise en oeuvre du procédé sur des grandes surfaces. Finalement, d'autres techniques lithographiques ont été développées pour augmenter la résolution telles que la nanoimpression, qui ne nécessite pas de masque (NIL), la lithographie à nanosphère (NSL), la lithographie par interférence Laser (LIL), la lithographie par pinceau encreur ou pochoir (DPL), etc.

Par exemple, des réseaux 3D complexes et parfaitement ordonnés de boîtes quantiques nanostructurées de semi-conducteurs ont été obtenues par la nanoimpression d'un polymère à mémoire de forme [18]. Récemment, un procédé combinant la nano-impression par jet d'encre et la gravure chimique assistée par métal a aussi été développé afin de créer des motifs de formes, tailles et densités variables. Les motifs créés par jet d'encre sont ensuite reproduits dans le substrat de silicium par gravure chimique [19]. Les principaux intérêts sont la flexibilité et le coût réduit du procédé. Le procédé a été utilisé pour fabriquer des canaux pour la microfluidique, des surfaces super hydrophobes en utilisant le Si nanostructuré comme tampon sur des polymères [20] et des paquets de nanofils plus ou moins effondrés qui structurent la surface en zones hydrophobes/hydrophiles [21]. Le tableau 1.1 permet de comparer les limites de résolution des différentes techniques.

<b>Technique</b>	<b>Acronyme en anglais</b>	<b>Résolution</b>
Photolithographie	-	80 nm ( $\lambda = 193$ nm)
Lithographie électronique	EBL	5 nm
Lithographie ionique	FIB	5 nm (Ga <sup>+</sup> )
Lithographie par nanoimpression	NIL	5 nm
Lithographie par champ proche	SPM	< 1 nm

TABLE 1.1 – Résolution des techniques lithographiques

## 1.3 Nanostructuration dans les laboratoires

### 1.3.1 Nanostructures auto-organisées

L'auto-organisation est un phénomène observable dans les domaines scientifiques, comme par exemple, l'organisation d'une cellule en biologie ou des dunes de sable en géologie. A l'échelle macroscopique et notamment en sciences des matériaux, l'auto-organisation est gérée par les lois physiques (thermodynamiques ou cinétiques). En effet, un système va toujours avoir tendance à minimiser son énergie afin de se trouver dans un état stable à moins que la barrière énergétique à franchir pour atteindre cet état ne soit trop élevée, ce qui le maintient dans un état métastable.

On peut citer l'exemple des dunes de sable qui forment des ondulations périodiques parallèles sur des distances très importantes (1.3), les ondulations sur les chemins de terre formées par le passage des voitures, etc. La croissance cristalline présente aussi de nombreux exemples dans la nature d'auto-organisation comme le cas d'un flocon de neige qui peut s'organiser de manières très différentes en fonction des conditions de température et de pression (voir figure 1.4). A partir des années 1950, des modèles mathématiques ont commencé à émerger afin de modéliser les instabilités qui créent ces phénomènes et en particulier les instabilités de croissance cristalline [22].



FIGURE 1.3 – Motifs dans le sable dans la Vallée de la Mort (USA)

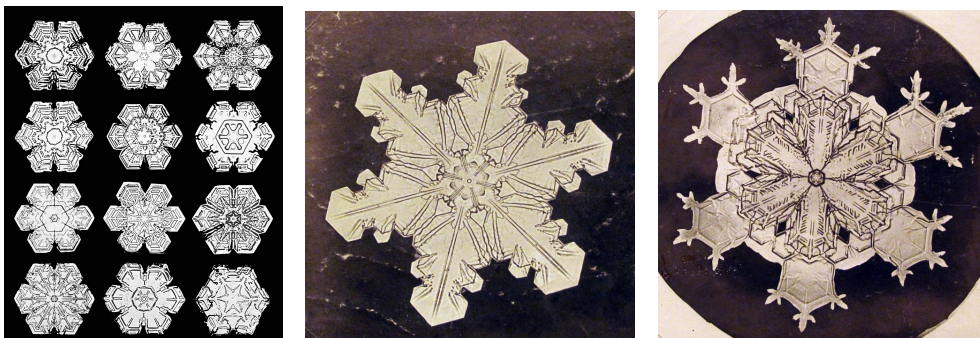


FIGURE 1.4 – Flocons de neige observés par Wilson Bentley dans les années 1880 [23]

Pour les matériaux étudiés dans notre équipe, les différents mécanismes d'auto-organisation observés dans le cas de l'hétéroépitaxie SiGe/Si ont été détaillés dans un article de revue [24]. Dans le cas de la croissance épitaxiale des semiconducteurs, des instabilités de croissance sont souvent observées. Elles produisent des réseaux périodiques de rides dont l'amplitude et la longueur d'onde dépendent en première approximation, de la concentration en Ge et de l'épaisseur déposée (énergie élastique) [25]. Plus récemment, des modèles beaucoup plus sophistiqués ont été développés combinant théorie et expérience, qui prennent en compte à la fois la thermodynamique et la cinétique des systèmes [26].

Dans le domaine des matériaux, les nanostructures auto-organisées ont une place importante. Les phénomènes qui régissent l'organisation des objets sont totalement différentes qu'elle soit obtenue de manière

spontanée ou réalisée technologiquement; de plus, d'autres mécanismes peuvent être à l'origine de l'auto-organisation spontanée. Par exemple, il n'y a aucun rapport entre la formation des ondulations sur les dunes de sable (ou la tôle ondulée sur la route) et les ondulations obtenues lors de la croissance épitaxiale. En effet, les premières résultent des effets inertiels dans l'écoulement des fluides (mécanisme similaire à la force d'interaction entre les roues et le sable, due au sable entraîné par les roues et à l'enfoncement de ces dernières pour la tôle ondulée). Les secondes résultent de l'énergie élastique accumulée dans les couches épitaxiales. Dans tous les cas, les figures formées de façon spontanée ne sont jamais totalement régulières à grande échelle. Afin de créer une auto-organisation parfaite à grande échelle, une des voies les plus prometteuses est de pré-structurer les substrats par gravure et de « forcer » les instabilités à s'organiser au niveau des motifs créés. Cette technique a été développée dans le groupe où j'ai effectué ma thèse et où des réseaux périodiques de nanocristaux et de boîtes quantiques ont ainsi été obtenus (figure 1.5).

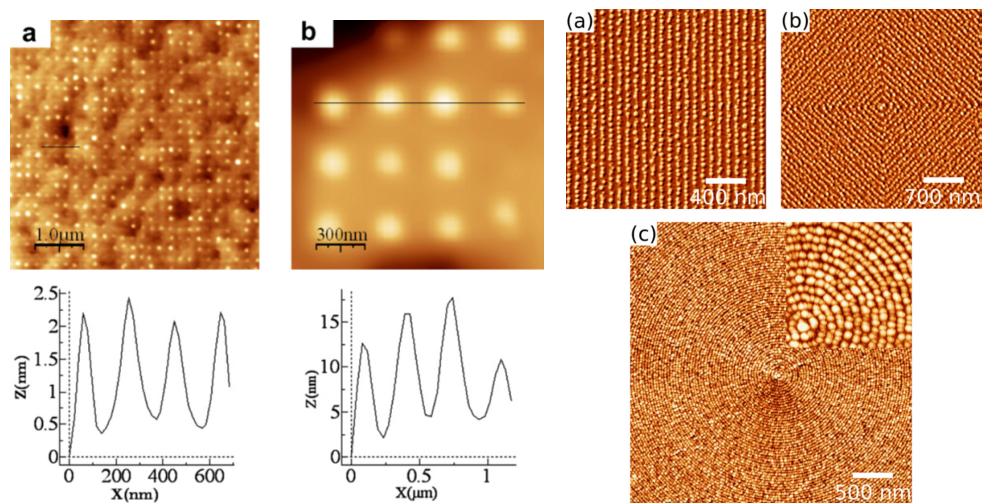


FIGURE 1.5 – Images AFM montrant l'organisation de nanocristaux de germanium par différentes formes réalisées au FIB [27, 28]

En utilisant ces procédés, nous avons pu démontrer la fabrication de résonateurs de Mie qui représentent une alternative efficace aux nanoparticules plasmoniques afin de manipuler la lumière. La fabrication de ces résonateurs a été réalisée en utilisant un substrat SOI (Silicon-On-Insulator) dans une configuration où l'épaisseur de la couche de surface du silicium cristallin est d'une dizaine de nanomètres. Cet échantillon est placé dans un bâti MBE sous ultra-vide ( $10^{-10}$  torr). Dans ces conditions, le démouillage de cette couche de silicium est obtenu, en fonction des conditions de temps et de température (voir figure 1.6), aboutissant à un démouillage partiel ou total, composé de nano-objets de silicium cristallins et facettés [29, 30].

### 1.3.2 Nanostructures classiques en microélectronique

On parle de nanostructures lorsque la taille des objets devient nanométrique dans au moins une des trois dimensions du volume. En fonction de la dimension de l'objet à étudier, les propriétés électroniques vont être complètement différentes (Figure 1.7). Les niveaux d'énergie vont être totalement modifiés entre une structure tridimensionnelle et une boîte quantique à dimension 0D, où la discrétisation des niveaux d'énergie, due aux



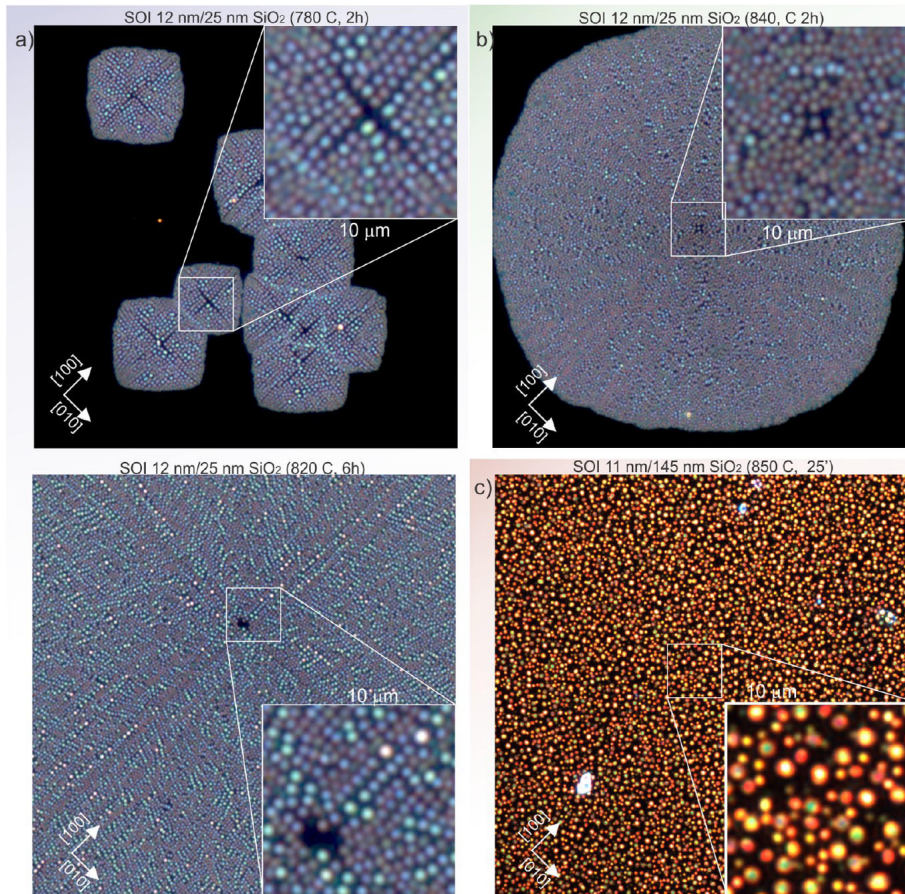


FIGURE 1.6 – Images prises au microscope optique en mode dark-field de nanocristaux de silicium [30]

quelques atomes présents dans cet objet, aboutit à des transitions énergétiques parfaitement quantifiées.

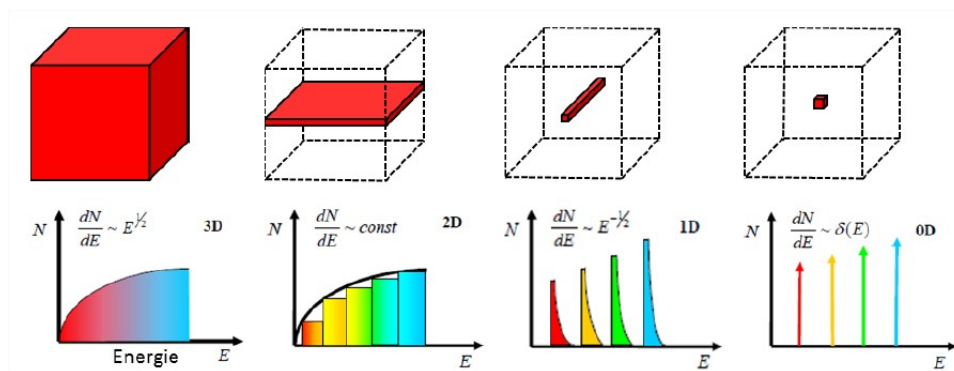


FIGURE 1.7 – Densités d'état suivant la dimensionnalité de l'objet étudié

- Les **nanostuctures 2D** représentent généralement des couches minces de quelques dizaines de nanomètres déposées sur un matériau massif. Ces couches sont confinées dans une direction, ce qui peut avoir une grande influence sur la fonctionnalisation de la surface.
- Les **nanostuctures 1D** possèdent deux dimensions nanométriques, elles sont donc confinées dans ces deux directions. Les *nanofils*, possèdent un diamètre qui varie généralement entre quelques nano-

mètres et une centaine de nanomètres. De nombreux groupes se sont intéressés à ces nanostructures qui présentent des propriétés optiques et électriques remarquables et pour lesquels les applications sont vastes. Les *nanotubes* sont des structures filaires creuses et peuvent être concentriques. Parmi les nanostructures 1D, les nanotubes de carbone ou les nanofils de semi-conducteurs (IV/IV, III-V et II/VI) sont les objets 1D les plus étudiés.

### Nanofils

Les nanofils sont des fils présentant un rapport de forme important suivant une des 3 directions de l'espace. L'élaboration de ces nanostructures peut être réalisée soit par une approche dite "top-down" comme dans le cas des nanofils planaires obtenus après gravure du substrat, soit par une approche dite « bottom-up » comme dans les cas des nanofils verticaux. Dans la figure 1.8, la gravure par faisceau d'ions focalisés a été utilisée afin d'amincir des fils de silicium obtenus par lithographie électronique et ayant un diamètre initial de 1000 nm afin de diminuer le diamètre à 100 nm en utilisant des ions  $\text{Ga}^+$ . Le substrat utilisé est un SOI avec un oxyde enterré (BOX) de 145 nm et une couche de silicium de 70 nm d'épaisseur. Les nanofils verticaux sont obtenus par croissance vapeur liquide solide (Vapor-Liquid-Solid : VLS). Dans ce processus, réalisée dans un bâti MBE, la présence de catalyseurs liquides (des gouttes de AuSi dans le cas de la croissance de nanofils de silicium) permet de favoriser la croissance verticale. Les atomes de silicium sont envoyés vers la surface, et du fait de la température élevée du substrat (550°C), diffusent jusqu'aux gouttes d'or, prédéposées sur la surface de l'échantillon. La goutte va progressivement s'enrichir en silicium jusqu'à atteindre la composition eutectique. L'excès de silicium envoyé sur la goutte va diffuser jusqu'à l'interface substrat/goutte et va précipiter dessous à cause de la sursaturation de la goutte. La longueur du nanofil dépendra du temps d'exposition à la sursaturation en silicium.

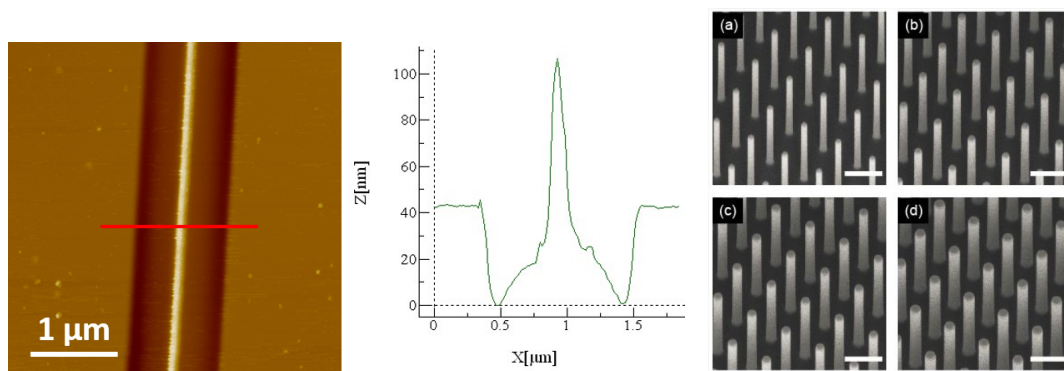


FIGURE 1.8 – Exemple de nanofil planaire de silicium à gauche, obtenu après une gravure FIB  $\text{Ga}^+$  avec image et profil AFM et de nanofils verticaux, à droite, avec des diamètres de 80, 100, 120 et 140 nm, la barre d'échelle représentant 1  $\mu\text{m}$  [31]

- Les **nanosstructures 0D** sont en théorie composées de quelques centaines voire milliers d'atomes. Elles sont confinées dans les trois directions et présentent des propriétés optoélectroniques uniques (sources/émetteurs de lumière et stockage de l'information). Les nanocristaux, les boîtes quantiques,

les agrégats et les colloïdes font partie de cette catégorie.

### **Boîtes quantiques**

Les boîtes quantiques représentent une catégorie d'objets dont la taille est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de l'électron, soit quelques nanomètres dans un semi-conducteur. Quelques atomes sont regroupés pour former le nano-objet, et ils peuvent être appelés atomes artificiels. Ces puits de potentiel permettent un confinement quantique améliorant grandement leurs propriétés. En effet, puisque quelques atomes sont concernés, les niveaux d'énergie sont discrètement séparés, ce qui permet de réaliser de l'ingénierie de structure de bande. La technique d'épitaxie par jet moléculaire permet de former ces nano-objets. Différents mécanismes de croissance peuvent y aboutir : la croissance Volmer Weber (croissance 3D) ou la croissance Stranski-Krastanov (croissance 2D suivie d'une croissance 3D). Ce dernier mode de croissance sera développé dans le chapitre suivant. La croissance résulte de la contrainte épitaxiale induite par le substrat sur les atomes déposés que ce soit dans le domaine des matériaux III-V [32] ou pour les matériaux IV-IV [33, 34]. Un autre type d'approche, spécifique aux matériaux III-V, est l'épitaxie par goutte (MDE pour Modified Droplet Epitaxy) inventée dans les années 1990 par Koguchi, de l'université de Tsukuba [35]. L'avantage de cette méthode est la possibilité de déposer un plus large choix de matériaux mais aussi d'une plus grande pureté [36, 37, 38, 39, 40].

### **1.3.3 Nanostructures originales**

L'une des découvertes majeures marquant le coup d'envoi de recherches associées aux propriétés fortement innovantes de nanostructures concerne les matériaux à base de carbone. En effet, depuis leur découverte dans les années 1990, les nanotubes de carbone ont suscités un énorme intérêt : ils présentent des propriétés mécaniques proches de l'acier, voire supérieures, pour une masse volumique nettement plus faible. Peu de temps après les nanotubes, les fullerènes, molécules composées d'atomes de carbone regroupés en sphères, ont été découvertes. Elles sont aujourd'hui une des nanoparticules les plus utilisées, pour des applications dans des domaines aussi variés que le photovoltaïque, la pharmaceutique ou la cosmétique. Enfin, la dernière découverte, datant de 2004, concerne le graphène. Constitué d'une monocouche bidimensionnelle de carbone, il présente une bande interdite nulle, avec des mobilités théoriques de porteurs bien supérieures à ce qui se fait actuellement dans l'industrie de la microélectronique. Mais ses domaines d'applications sont potentiellement larges : il est, par exemple, envisagé pour le stockage énergétique, améliorant grandement la durée de vie et le temps de recharge des composants [41].

Un des principaux verrous industriels reste la production de ce matériau à grande échelle pour un coût abordable. Cette découverte reste néanmoins emblématique de l'augmentation de l'effort de recherche dans l'élaboration de nanostructures.

À l'échelle nanométrique, la réalisation de structures originales a pour but l'émergence de nouvelles propriétés. Les structures cœur-coquille font partie de cette catégorie, et sont l'objet d'une partie de cette thèse.

Les paramètres liés à leur élaboration sont nombreux : la taille, la forme, la nature du matériau du cœur et de la coquille, leur conféreront des propriétés spécifiques. Pour les semi-conducteurs, les applications visées concernent essentiellement les propriétés électroniques et optiques. Dans ces structures sont en jeu la taille nanométrique des objets, conjuguée à l'interaction cœur-coquille.

Le cas de nanostructures cœur-coquille CdSe/ZnS peut être pris en exemple pour lesquelles le signal en fluorescence est exacerbé [42]. Le gap du semi-conducteur va dépendre de la dimension nanométrique de la structure. Dans cet exemple, le cœur, seul, présente de piètres caractéristiques de fluorescence, à cause des pièges présents en surface du nanocrystal, qui favorisent une recombinaison non-radiative des paires électrons-trous. Pour inhiber ce phénomène, le dépôt de quelques monocouches permet d'augmenter considérablement le rendement de fluorescence, passant de 10 à 98 %. Le choix du matériau à déposer ici est dû à la proximité du paramètre de maille entre les deux espèces ainsi qu'à ses propriétés électroniques (gap plus élevé) (figure 1.9). Si le cœur et la coquille sont épitaxiés, la contrainte liée à la différence de paramètre de maille peut permettre une modification substantielle des propriétés de l'objet. Des calculs ont, par exemple, montré la modification de la bande interdite et une augmentation de la mobilité des porteurs [43]. De telles structures ont déjà été réalisées sur des nanofils, démontrant l'amélioration des performances en termes de transport [44, 45]. Nous nous intéresserons dans ce manuscrit à une technique originale, permettant d'obtenir des nanostructures de type cœur-coquille, nanofils ou boîtes quantiques, à base de silicium-germanium.



FIGURE 1.9 – a) Exemple de nanocrystal coeur-coquille SiGe/Si [46], b) Différentes couleurs dues à une structure coeur-coquille Au-SiO<sub>2</sub>, coeur de 60 nm et variation de l'épaisseur de la coquille [47], c) représentation schématique du graphène

## 1.4 Techniques de nanostructuration

La nanostructuration peut être obtenue par différentes techniques. La lithographie (du grec, litho- signifiant pierre, et graphie l'idée d'écrire) permet de transférer des motifs sur un substrat. La technique est inventée en 1798 par Aloys Senefelder qui, à l'époque, l'avait appelée **impression chimique** dans son livre *Histoire de la lithographie*, imprimé en 1815. Dans ce paragraphe, les techniques de lithographie optique, avec des particules chargées et de nano-impression seront développées.

### 1.4.1 Lithographie optique

Depuis plus d'un demi-siècle, et le développement des procédés planaires utilisés en microélectronique, la lithographie optique, appelée aussi photolithographie, est fortement utilisée pour ses possibilités de produc-



tion de masse et ses facilités de mise en place. Le principe est expliqué de manière schématique dans la figure 1.10 : une résine photosensible (généralement un polymère) est déposée sur la surface à traiter. Un masque est alors utilisé afin de déterminer les zones qui vont être exposées, il est constitué d'une plaque de verre avec des motifs de métal, généralement du chrome, afin de délimiter le motif à transférer sur la surface. Ensuite, une insolation à la lumière, de courte durée, est appliquée sur cette résine. Cette insolation provoque une réaction de polymérisation. Suivant le choix de la résine (positive ou négative), la réaction a lieu au niveau des motifs de chrome ou l'inverse. Le transfert du motif est alors réalisé sur la résine, mais pas encore au niveau de la surface du substrat. Une technique chimique (gravure chimique...) ou physique (RIE : Reactive Ion Etching...) est alors réalisée pour graver les zones exposées. Enfin, le retrait de la résine est obligatoire afin de continuer les futures étapes technologiques.

L'évolution de la diminution des motifs a pu être possible grâce à des insolateurs possédant une lumière excitatrice de longueur d'onde de plus en plus petite, se tournant donc de plus en plus vers les rayonnements ultra-violet (436 nm en 1980 (lampes de mercure), 365 nm en 1988, 248 nm en 1998 (lasers à excimer krypton-fluor), 193 nm en 2001 (lasers à excimer argon-fluor) et 157 nm en 2007 (laser au fluor) [48, 49]. Cette dernière valeur représente d'ailleurs la limite théorique pour une photolithographie classique, à cause de la diffraction de la lumière pour des longueurs d'onde plus petites. Evidemment, la corrélation entre les noeuds technologiques atteints et les longueurs d'onde utilisées en photolithographie est forte. Par exemple, le noeud de 32 nm, atteint en 2010, utilise un faisceau de longueur d'onde de 193 nm mais en utilisant un environnement particulier appelée technologie à immersion, intégrant au parcours des photons vers le substrat, le passage dans un liquide. Cette idée, datant des années 1980 [50] permet ainsi de gagner en résolution [51]. Les résolutions atteintes sont cependant de l'ordre de 80 à 90 nm, ce qui reste très élevé. D'autres techniques sont utilisées pour la réduction des dimensions des dispositifs nanométriques, notamment la lithographie extrême ultraviolet et permet de descendre à 50 nm. Cependant, de nouvelles problématiques apparaissent (longueur d'onde choisie de 13,5 nm, optique à base de miroirs, utilisation d'une source de plasma chaud, obligation de travailler sous vide...).

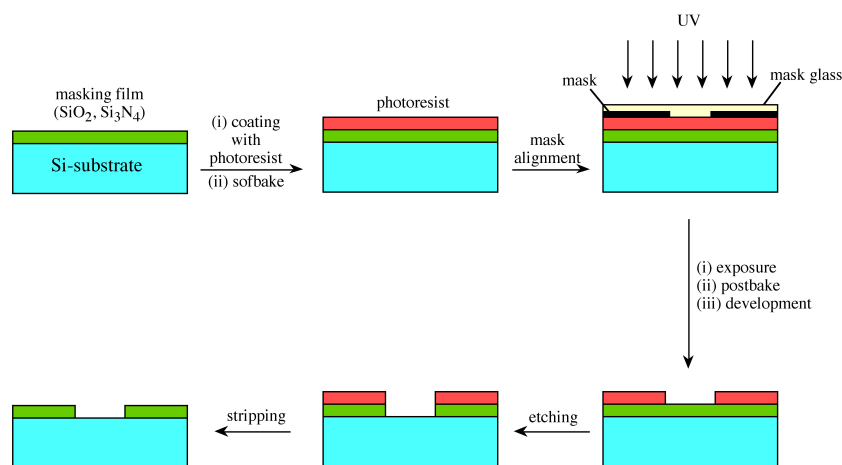


FIGURE 1.10 – Principe de la photolithographie

## 1.4.2 Lithographies avec particules chargées

Les faisceaux de particules chargées (électron ou ion) jouent un rôle très important dans la nanofabrication. En effet, les ions ou les électrons sont accélérés dans une colonne sous un vide secondaire, avec des énergies variant de la centaine d'eV à quelques dizaines de keV. Ces techniques présentent un très fort potentiel mais restent des techniques de laboratoire du fait de la nanostructuration séquentielle des substrats. Face aux problématiques économiques liées à la création de masques pour la photolithographie, les particules chargées présentent une grande flexibilité au niveau des motifs à transférer sur le substrat. De plus, la focalisation des faisceaux permet d'atteindre des tailles de sonde largement inférieures à 20 nm.

### Lithographie électronique

La lithographie électronique (EBL pour Electron Beam Lithography en anglais) est apparue avec les premiers microscopes électroniques à balayage mais aussi en même temps que la photolithographie, dans les années 1960. Par rapport à la photolithographie, la diffraction électronique ne représente pas la limite physique de la méthode. Dès les années 1970, la résolution de ce type d'équipement était déjà très au point, de l'ordre de 60 nanomètres. Très tôt aussi, la mise en place de la lithographie électronique dans la ligne de fabrication de microprocesseurs a été envisagée [52]. La limite actuelle est de l'ordre de 4-5 nm [53, 54].

Comme pour la photolithographie, la présence d'une résine (électrosensible, généralement le PMMA) est obligatoire afin de transférer le motif sur la surface à traiter. La technique présente quelques inconvénients qui font que malgré une meilleure résolution que la lithographie optique, elle n'est pas encore utilisée à l'échelle industrielle. Des solutions permettant d'utiliser plusieurs faisceaux afin de réaliser une écriture en parallèle sont d'ailleurs mises à l'essai afin de gagner en vitesse d'écriture et donc en productivité [55, 56, 57]. Dans cette optique, 3 systèmes ont été développés : PML2, REBL et MAPPER. Les deux premiers systèmes utilisent une seule source électronique tandis que MAPPER utilise 13000 faisceaux d'électrons pour une écriture en parallèle. La lithographie électronique multi-faisceaux est d'ailleurs la seconde technique envisagée par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) en 2013 comme technique après la lithographie optique [58].

### Lithographie ionique

La lithographie ionique est une technique qui présente différents avantages comme le fait de ne pas utiliser de masque par rapport aux autres types de lithographie, car les ions sont beaucoup plus lourds que les électrons (au moins d'un facteur 2000), ce qui permet une écriture directe sur les substrats en pulvérisant la matière de celui-ci. Une seule étape est nécessaire pour ce type de lithographie, ce qui permet d'éliminer les temps d'insolation et de développement, nécessaires aux autres techniques lithographiques. La lithographie ionique est réalisée avec un FIB (Focused Ion Beam) qui permet une très grande versatilité des motifs à graver. Les premiers équipements ont été créés au milieu des années 1970 [59]. Les interactions ion/matière sont extrêmement complexes et sont résumées sur la figure 1.11 [60]. Dans les années 1990, la résolution latérale des colonnes FIB était déjà proche de 10 nm [61]. La colonne ionique est identique à une colonne électronique d'un point de vue composition de la colonne, seule la source est différente. Le choix des sources ioniques est

Source	Temp. fusion	Applications
Au <sub>73</sub> Ge <sub>27</sub>	356°C	Au : Gravure et nanoclusters
Au <sub>73</sub> Ge <sub>27</sub>	356°C	Ge : dopage d'alliage SiGe
Au <sub>77</sub> Ge <sub>14</sub> Si <sub>9</sub>	365°C	Si : Processus sans contamination
Au <sub>82</sub> Si <sub>18</sub>	363°C	Si : Processus sans contamination
Co <sub>36</sub> Nd <sub>64</sub>	566°C	Applications optiques et magnétiques
Co <sub>27</sub> Ge <sub>73</sub>	817°C	Co : Applications magnétiques
Er <sub>69</sub> Ni <sub>31</sub>	765°C	Er : Applications optiques
Er <sub>70</sub> Fe <sub>22</sub> Ni <sub>5</sub> Cr <sub>3</sub>	862°C	Fe, Ni, Cr : Application magnétiques
Sn <sub>74</sub> Pb <sub>26</sub>	183°C	Sn : Dopage et recherche fondamentale
Mn <sub>45</sub> Ge <sub>54</sub> Si <sub>1</sub>	720°C	Mn : Implantation dans circuits intégrés

TABLE 1.2 – Exemples de sources à alliages LMAIS utilisées pour le FIB [62]

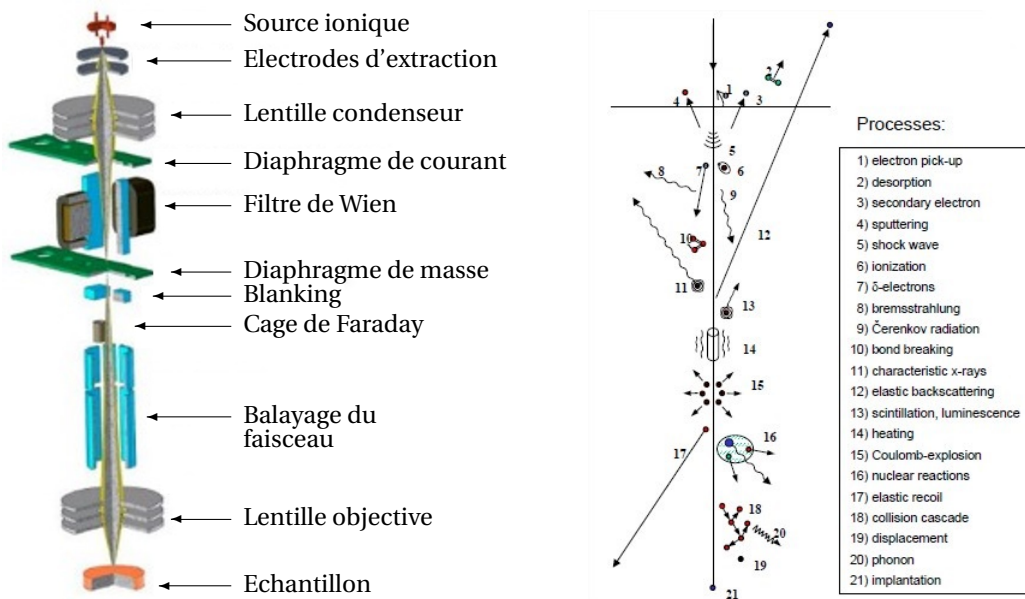


FIGURE 1.11 – Composition d'une colonne FIB (courtoisie de Orsay Physics), à gauche et interactions ion-matière à droite

d'une grande variété : des sources de type LMIS (Liquid Metal Ion Source) sont des sources monoatomiques, la plus connue étant celle au gallium. Des sources de type LMAIS (Liquid Metal Alloy Ion source) sont des sources polyatomiques pouvant contenir de 2 à 4 éléments et dont quelques exemples sont cités dans le tableau 1.2.

Des sources gazeuses à technologie GFIS (Gas Field Ionization Source) sont aussi développées, généralement des gaz inertes, comme l'hélium, le néon, l'argon et le xénon [63, 64]. L'avantage de ce type de source est que la brillance [65, 66] peut surpasser celle des sources liquides. L'utilisation de l'hélium comme source ionique, appelée HIM (Helium Ion Microscopy) permet de réaliser de l'imagerie ionique tout en ne détruisant pas (ou peu, ce qui permet de réaliser de la nanostructuration [67]) de l'échantillon du fait de la faible section efficace de l'élément [68]. La taille de faisceau grâce à cette technique est inférieure au nanomètre avec une limite théorique de 2,5 Å [69] tandis qu'avec une source gallium, la taille du faisceau peut atteindre 5 nm. Tous ces aspects seront davantage détaillés dans le chapitre 3.

### 1.4.3 Lithographie par nano-impression

La lithographie par nano-impression (NIL en anglais pour NanoImprint Lithography) est une technique de chimie douce qui a été développée dans les années 1990 [70] et qui permet de réaliser des transferts de motifs jusqu'à l'échelle nanométrique. Le principe de cette technique est représentée schématiquement à la figure 1.12.

Dans un premier temps, un master est structuré par une technique lithographique. Ce master peut être directement utilisé pour imprimer cependant, généralement, celui-ci est répliqué dans un polymère (créant un négatif). Ce polymère est généralement du PDMS (polydiméthylsiloxane) présentant des propriétés mécaniques et une flexibilité bien plus intéressantes pour effectuer une impression à l'échelle micrométrique (pas de problèmes de cassure du substrat final ou du moule, impression sans pression, dégazage du moule possible...). Le transfert du motif du moule sur une couche, pouvant être un polymère chauffé mais également d'autres matériaux tels que des colloïdes ou un sol-gel, est alors réalisé afin d'avoir de nouveau la forme initiale du master, ce qui confère à la couche ainsi déposée une texturation de surface permettant d'améliorer ses propriétés [71] (voir figure 1.12).

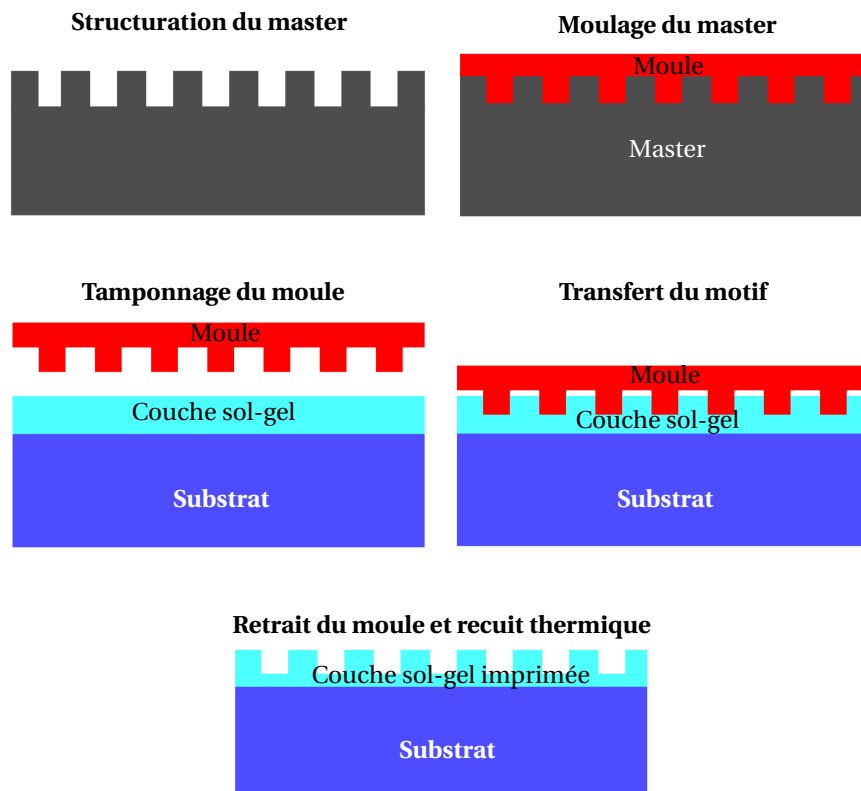


FIGURE 1.12 – Etapes de lithographie par nano-impression

Cette technique peut être utilisée pour fabriquer des structures de taille micro et nanométrique dans des domaines tels que la nanoélectronique, l'optoélectronique ou la photonique [72]. Pour la création de diodes électroluminescentes, deux technologies émergentes, la nanostructuration sur substrat de saphir et les cristaux photoniques sont des solutions prometteuses pour améliorer la brillance de ces composants. L'utili-

sation de la lithographie par nano-impression ici permet d'obtenir des motifs uniformes sur une longue distance, qui n'est pas possible avec les autres techniques de lithographie et qui n'est pas non plus possible sur un substrat non-planaire. La création de boîtes quantiques est aussi un domaine extrêmement attractif pour des applications optiques (lasers, émetteur d'un seul photon) et photovoltaïques (cellules solaires de troisième génération...). La position spatiale ainsi que la taille des BQs sont des paramètres cruciaux pour les propriétés finales de ces nano-objets. Tommila [73] a organisé des BQs de InAs par un procédé de nanoimpression avec des périodicités et des tailles différentes couplé à l'épitaxie sur un substrat de GaAs pour réaliser la croissance des boîtes.

#### 1.4.4 Comparaison des différentes lithographies

Les techniques de lithographie développées précédemment possèdent des avantages et des inconvénients. Pour transmettre des motifs sur un substrat, deux paramètres sont cruciaux pour une intégration à grande échelle : la vitesse d'écriture et la résolution spatiale atteinte. Le graphique 1.13 permet de mettre en évidence la difficulté d'allier ces deux paramètres. Le type d'écriture utilisé, qu'il soit séquentiel ou parallèle, est aussi important, et dépend de la technique. En effet, les techniques d'écritures séquentielles vont se trouver au bas du graphique. L'EBL, le FIB et la lithographie à champ proche permettent d'atteindre des résolutions comprises entre le nanomètre et quelques dizaines de nanomètres. Cependant, comme développé précédemment, la possibilité de diviser les faisceaux, pour atteindre une écriture parallèle permet d'augmenter la vitesse d'écriture avec une excellente résolution. Actuellement, la technique lithographique la plus utilisée dans le domaine microélectronique est la lithographie optique, compromis entre vitesse d'écriture et résolution.

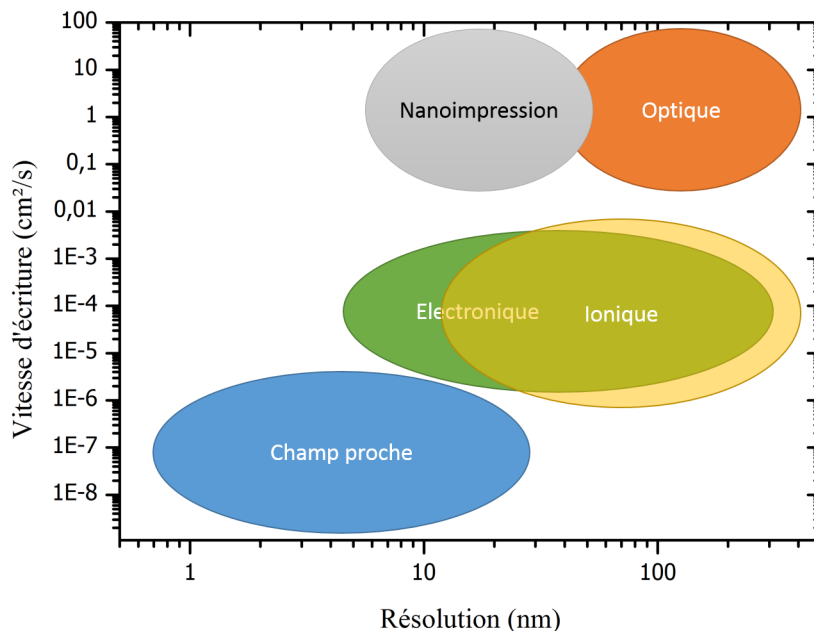


FIGURE 1.13 – Vitesse d'écriture en fonction de la résolution (adapté de [74])

## 1.5 Conclusion

La recherche de la miniaturisation des composants et les techniques associées est historiquement liée à l'industrie de la microélectronique. Les enjeux visent à améliorer constamment l'intégration des composants pour obtenir une augmentation de la puissance de calcul, du volume de stockage d'information, une diminution de la consommation énergétique, etc.

Matériellement, la démarche a consisté, durant de nombreuses années, à améliorer la résolution des outils nécessaires à la production. Mais le concept est resté le même : structurer la matière grâce à une succession d'étapes utilisant des outils capables de modifier la matière sur de petites échelles. Le contrepoint de cette approche, dite « Top-Down » ou descendante, est une diminution de la vitesse de production et une augmentation du coût.

C'est donc vers l'approche « Bottom-Up », aussi dite ascendante, que la recherche s'est tournée. Moins onéreuse et présentant un meilleur rendement, elle cherche à s'appuyer sur les propriétés propres de la matière pour la pousser à s'auto-organiser. Ses limitations, à l'heure actuelle résident dans un manque d'uniformité des structures générées, aussi bien en taille, forme, organisation que composition.

L'une des pistes envisagées réside donc dans une hybridation des démarches : alterner des étapes de fabrication relevant de l'approche Top-Down et de l'approche Bottom-Up. La plate-forme ULTINATOOL a été conçue dans cette perspective, en permettant l'utilisation d'un outil de lithographie haute résolution, le FIB, couplé sous ultravide à une technologie d'épitaxie par jet moléculaire, permettant une approche Bottom-Up. Dans la suite un chapitre sera dédié à la caractérisation des performances de ce nouvel outil.



## Procédés expérimentaux et techniques d'élaboration

*"It is poor comfort to hope that human ingenuity will find ways and means of overcoming this limit."*

Ernst Abbe

*Dans ce chapitre, les deux matériaux de base de la microélectronique étudiés dans notre équipe, le silicium et le germanium, seront développés. Une revue des propriétés ainsi qu'un éventail des applications possibles en alliant ces deux matériaux sera exposé. L'ingénierie de bande interdite permettant la création de dispositifs optoélectroniques mais aussi de l'ingénierie de contrainte grâce à une croissance épitaxiale de type Stranski-Krastanov permet de développer de nouvelles structures améliorant les composants actuels. L'organisation de boîtes quantiques pour des applications photoniques et électroniques sera développée. Les techniques d'élaboration utilisées dans cette thèse seront développées ainsi que les caractérisations utilisées.*

### Sommaire

<b>2.1 Matériaux : silicium et germanium</b> . . . . .	<b>22</b>
2.1.1 Propriétés du silicium et du germanium . . . . .	22
2.1.2 Silicium-germanium . . . . .	24
2.1.3 Applications . . . . .	25
<b>2.2 Elaboration</b> . . . . .	<b>27</b>
2.2.1 Lithographie ionique sous ultra-vide . . . . .	27
2.2.2 Molecular Beam Epitaxy (MBE) . . . . .	28
2.2.3 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) . . . . .	29
2.2.4 Rapid Thermal Processing (RTP) . . . . .	29
2.2.5 Dépôt par voie sol-gel . . . . .	30
2.2.6 Gas Injection System (GIS) et implantation ultime . . . . .	30
<b>2.3 Caractérisations</b> . . . . .	<b>32</b>
<b>2.4 Conclusion</b> . . . . .	<b>37</b>



L'industrie de la microélectronique, malgré l'introduction de composants semi-conducteurs utilisant des alliages III-V ou II-VI, continue d'exploiter essentiellement le silicium comme matériau de base. Les enjeux restent donc importants de pouvoir intégrer facilement les nouveaux composants dans la filière silicium. C'est donc vers une combinaison de deux matériaux, le silicium et le germanium, que de nombreuses recherches se sont tournées : présentant le même système cristallin et formant un alliage pour n'importe quelle stœchiométrie, des objets de taille nanométrique peuvent aisément être synthétisés sur des substrats de silicium. En exploitant les différences de paramètres de maille, nous verrons également que leurs propriétés peuvent être grandement améliorées.

Nous détaillerons dans ce chapitre les caractéristiques de ces deux matériaux et fournirons un éventail non-exhaustif, des applications possibles. Il sera notamment question d'ingénierie de bande interdite permettant la création de dispositifs optoélectroniques, en faisant appel aux contraintes basées sur des croissances hétéroépitaxiales. En particulier, l'exemple d'organisation de boîtes quantiques pour des applications photoniques et électroniques sera développé.

La mise en œuvre d'outils relevant à la fois de l'approche Top-Down/Bottom-Up, a été nécessaire dans l'élaboration des nanostructures silicium-germanium dont cette thèse fait l'objet. Nous expliciterons donc le principe de chacune de ces techniques pour comprendre les propriétés des objets obtenus et les paramètres critiques des procédés de synthèse. Dans une volonté de conjugaison des techniques et des savoirs, nous verrons qu'en plus d'associations entre étapes relevant de l'approche Top-Down et Bottom-Up, nous avons fait appel à des savoir-faire en nanotechnologies, issus du monde de la physique et de la chimie.

## 2.1 Matériaux : silicium et germanium

### 2.1.1 Propriétés du silicium et du germanium

Dans la classification périodique de Mendéleiev, silicium (Si) et germanium (Ge) sont deux éléments de la colonne IV, tout comme le carbone. Ces deux éléments cristallisent selon une structure de type diamant (figure 2.1) ou dans une structure cubique à faces centrées avec la moitié alternée des sites tétraédriques occupés. Ce sont les deux seuls matériaux semi-conducteurs qui peuvent être utilisés seuls dans la conception de dispositifs de la microélectronique dont quelques propriétés sont répertoriées dans le tableau 2.1.

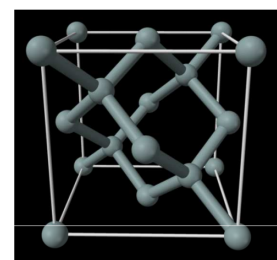


FIGURE 2.1 – Structure diamant

Le silicium et le germanium font partie de la catégorie des semi-conducteurs. Ces matériaux sont caractérisés notamment par la présence d'une bande interdite (gap) qui ne permet pas directement la transition des porteurs, que ce soit les électrons ou les trous, entre la bande de valence et la bande de conduction sans un apport d'énergie initiale. Les semi-conducteurs sont généralement séparés en deux types : ceux qui possèdent un gap direct, et ceux qui possèdent un gap indirect. Dans le premier cas, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont alignés dans l'espace des  $k$ , ce qui n'est pas le cas du silicium ni du germanium (voir figure 2.2).

Paramètres	Unité	Silicium	Germanium
Numéro atomique		14	32
Densité atomique	atomes/cm <sup>3</sup>	5,02.10 <sup>22</sup>	4,42.10 <sup>22</sup>
Structure cristalline		Diamant	Diamant
Structure électronique		[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>2</sup>
Paramètre de maille (à 298 K)	Å	5,43107	5,65791
Point de fusion	°C	1414	938,2
Masse volumique	g.cm <sup>-3</sup>	2,33	5,323
Mobilité des électrons	cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	1400	3900
Mobilité des trous	cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	500	1900

TABLE 2.1 – Propriétés du silicium et du germanium

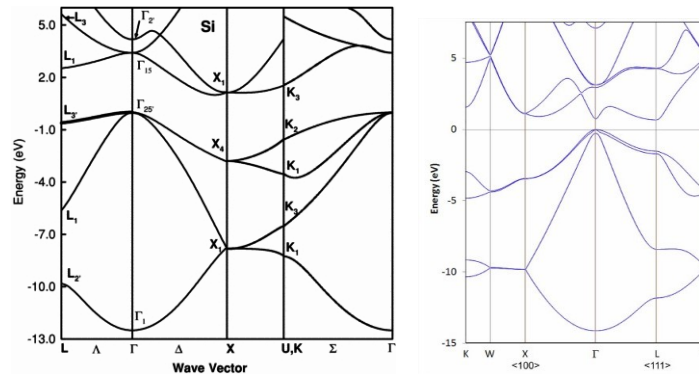


FIGURE 2.2 – Diagramme de bande du silicium à gauche [75] et du germanium à droite [76]

Les semiconducteurs à bande interdite directe peuvent générer des dispositifs optiques émetteurs de lumière comme des lasers, permettant la création de photons d'énergie égale à la valeur de la bande interdite, par exemple les alliages composés d'éléments issus des colonnes III et V de la classification périodique. En ce qui concerne les semiconducteurs à bande interdite indirecte, les performances en termes d'émission ou de détection de la lumière sont très mauvaises. Dans le second cas, quand le gap est indirect, cette transition implique, en plus de la génération d'un photon, la création d'un phonon intermédiaire permettant la conservation du moment total. A cause de cette transition de second ordre, la probabilité de recombinaison est bien inférieure (d'un facteur 10<sup>3</sup>) par rapport à un semi-conducteur à gap direct.

Hormis la nature de la bande interdite, l'autre paramètre important à prendre en compte sera la valeur énergétique de cette bande interdite. En effet, si l'énergie du rayonnement électromagnétique incident n'est pas supérieure à la bande interdite, le déplacement du porteur à travers la bande interdite n'aura pas lieu, ce qui limite la gamme de fonctionnement des semi-conducteurs.

Par exemple, pour les cellules photovoltaïques, d'après Shockley-Queisser [77], pour une cellule à homojonction, le gap optimum du matériau utilisé est légèrement supérieur à 1 eV. En effet, cette limite thermodynamique permet d'absorber la grande majorité du spectre solaire, qui peut-être modélisé par l'émission d'un corps noir à une température de 5800 K.

Pour le silicium, qui possède une énergie de bande interdite de 1,12 eV, une limite théorique de 30 % est possible, ce qui est proche du maximum possible (33 %). Cependant, avec la réalisation de cellules à hétérojonctions et en réalisant des empilements de couches, il est possible de couvrir une plus large plage de

longueurs d'onde à absorber. Le choix des matériaux est alors dépendant de l'énergie de gap puisque les matériaux absorbant en premier doivent avoir une bande interdite plus large puis de plus en plus petite.

En parallèle de l'énergie de la bande interdite, le paramètre de maille des matériaux utilisés doit être choisi judicieusement. Etant donné que les empilements sont effectués par épitaxie, les différences de paramètres de maille cristallin entre les matériaux vont aussi jouer un rôle important. En effet, la présence de défauts aux interfaces des couches est le siège de recombinaisons non désirées qui diminuent de manière significative les rendements de conversion, si le désaccord de paramètre de maille est importante. En optimisant le gap et les paramètres de maille des matériaux, des rendements supérieurs à 45 % ont pu être obtenus avec des dispositifs permettant de concentrer la lumière sur les panneaux [78, 79]. De telles démonstrations ont en particulier été démontrées avec des matériaux III-V, mais leur coût est rédhibitoire pour la fabrication de cellules à grande échelle. L'alliage SiGe qui possède un coût faible peut être utilisé afin de couvrir une gamme de longueur d'ondes plus importante que le silicium seul et le germanium est alors utilisé comme élément à bande interdite réduite.

Pour les applications microélectroniques, une des propriétés essentielles des semi-conducteurs concerne la mobilité des porteurs (voir figure 2.3). Ce paramètre permet d'évaluer la vitesse des électrons et des trous sous l'influence d'un champ électrique avec une mobilité supérieure pour les électrons par rapport aux trous. Le germanium présente une mobilité de porteurs bien supérieure au silicium : la mobilité des trous et des électrons est multipliée par un facteur 3 et 4 respectivement. Mieux, le germanium possède la mobilité des trous la plus élevée des semi-conducteurs traditionnels, ce qui en fait un matériau de choix pour la microélectronique.

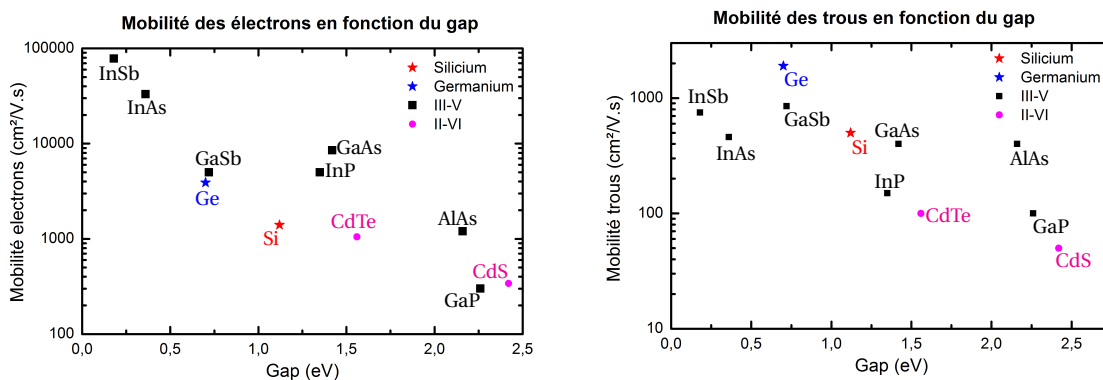


FIGURE 2.3 – Mobilité des porteurs dans les principaux matériaux semi-conducteurs

### 2.1.2 Silicium-germanium

Le silicium et le germanium sont entièrement miscibles, ce qui permet la réalisation d'alliages  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  où  $x$  indique le pourcentage atomique de germanium. La structure cristalline de cet alliage binaire est identique à celle du Si ou du Ge décrite plus haut. Les atomes de Si et de Ge sont répartis aléatoirement et de manière homogène dans l'alliage. Le paramètre de maille du Ge est plus élevé ( $a_{\text{Ge}} = 5,658 \text{ \AA}$ ) que celui du Si ( $a_{\text{Si}} = 5,431 \text{ \AA}$ ). En première approximation, la loi de Végard permet de déterminer le paramètre de maille du SiGe en

fonction de la fraction  $x$  de Ge (Equation 2.1).

$$a(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x) = a_{\text{Si}} + x.(a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}}) \quad (2.1)$$

Cependant, en utilisant des valeurs expérimentales [80], pour les alliages aux environs de 50 %, le paramètre de maille est sous-estimé de manière importante [81]. De meilleures approximations peuvent être obtenues avec des équations du second degré (Equation 2.2). Le calcul permet d'obtenir un paramètre de maille en nanomètre.

$$a(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x) = 0.002733x^2 + 0.01992x + 0,543 [82] \quad (2.2)$$

La croissance se réalise généralement sur un substrat de silicium, possédant un paramètre de maille inférieur à celui d'une couche SiGe. Ces couches croissent suivant le mode de croissance Stranski-Krastanov, c'est-à-dire sous la forme de couches contraintes à l'interface avec un alignement des plans cristallins de la couche SiGe, ce qui va induire une compression biaxiale de celle-ci. Une elongation tétragonale prend alors place dans le plan perpendiculaire au plan de croissance. L'épaisseur de la couche SiGe déposée pour rester dans un régime 2D est soumise à une épaisseur critique [83] qui dépend de l'orientation du substrat de base et de la composition de la couche déposée. Plus la composition en germanium de la couche sera élevée, plus l'épaisseur critique de la couche contrainte sera faible. Au-dessus de cette épaisseur critique, le système forme d'abord des îlots, puis des dislocations d'interface. Dans les dispositifs électroniques actuels, les défauts générés lors de la croissance comme les dislocations sont à éviter, car ils détériorent fortement les propriétés électroniques. Il est donc nécessaire de déposer des couches de SiGe possédant une épaisseur inférieure à l'épaisseur critique et ayant aussi des concentrations en Ge relativement faibles pour obtenir des couches planes.

Suivant la composition de la couche en germanium, deux évolutions morphologiques vont apparaître : la nucléation d'îlots dans un régime de haute contrainte ( $x > 0,5$ ) et l'instabilité ATG (Asaro-Tiller-Grinfeld) dans le régime de basse contrainte ( $x < 0,5$ ).

De plus, suivant le substrat utilisé, qu'il soit suivant l'orientation (001) ou (111), la morphologie des objets va être complètement différente [33]. Le substrat (001) va permettre la formation d'îlots SiGe en forme de prépyramides (a), pyramides tronquées (b), pyramides (c), dômes (d,e) et superdômes (f) en fonction de l'épaisseur de la couche déposée comme montré sur la figure 2.4.

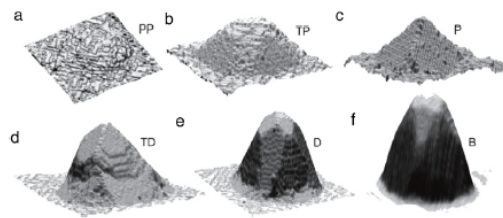


FIGURE 2.4 – Différents régimes de Ge sur Si(001) [84]

### 2.1.3 Applications

L'alliage SiGe possède une large gamme d'applications dans les domaines optiques et électroniques. La possibilité de réaliser des boîtes quantiques de silicium-germanium ou Ge sur substrat de Si a été très étudié

[85, 86, 87]. Généralement, les objets quantiques, qu'il s'agisse de fils ou de boîtes, permettant un confinement quantique respectivement dans 2 et 3 dimensions, doivent avoir des dimensions comprises entre 1 et une dizaine de nanomètres. Ainsi, la fabrication de nanocristaux de Ge entourés d'oxyde de silicium pour des technologies de mémoire non volatiles à grille flottante est un exemple d'application industrielle. La fabrication de boîtes quantiques de silicium permettant une émission dans le spectre visible a été aussi réalisée avec des émissions dans les longueurs d'onde bleue, verte, orange et rouge. La longueur d'onde d'émission est dépendante du diamètre du nanocristal élaboré et est due à des recombinaisons d'excitons ou de porteurs à cause de défauts dans le nanocristal ou à des défauts situés à l'interface entre du silicium et son oxyde [88].

Par ailleurs, la possibilité de réaliser des fils par mécanisme VLS en présence de gouttes d'or comme catalyseur permet la croissance de fils soit de silicium, soit de silicium-germanium [89] ce qui ouvre de nouvelles applications potentielles comme la fabrication de transistors MOSFET verticaux à nanofil enrobé par la grille (VS-FET). Des structures coeur-coquille, que ce soit des nanocristaux ou des nanofils peuvent aussi être réalisés avec des concentrations élevées en Ge. Dans ce cas, il a été montré que la structure de bande était modifiée afin d'obtenir un gap direct, ce qui permettrait des applications en optoélectronique intégrées sur Si.

Même si les propriétés optiques des deux semi-conducteurs présentés ne sont pas optimales, la réalisation de dispositifs tout SiGe et plus généralement la photonique à base de Si et SiGe continue d'être la quête du Graal pour les chercheurs de ce domaine. Récemment, la fabrication de résonateurs de Mie diélectriques permettant de piéger efficacement la lumière, a été démontrée. Dans cette étude, les nanocristaux sont réalisés par un dépôt de SiGe sur oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) qui est ultérieurement nanostructuré par FIB [90], puis démouillé par recuit sous ultra-vide à haute température. En fonction de la période de la nanostructuration dont dépend directement la dimension des îlots après démouillage, des filtres de différentes longueurs d'onde peuvent être réalisés et dans les conditions expérimentales utilisées, le domaine correspondant au visible a été balayé.

Nous avons vu qu'en raison de la bande interdite indirecte du Si et du Ge, les propriétés d'émission et de détection de ces matériaux pour des applications optoélectroniques sont extrêmement faibles. Des architectures intégrant d'autres types de matériaux sur des substrats de Si qui ont un faible coût, généralement les semi-conducteurs III-V ont été réalisées, au lieu d'un substrat en matériau III-V, beaucoup plus cher à élaborer [91, 92]. Cependant, de nombreuses études sont dédiées à l'intégration de dispositifs à base de SiGe en utilisant différentes méthodes permettant un repliement des bandes d'énergie dans l'espace des  $k$  et ainsi atteindre une transition directe entre la bande de valence et la bande de conduction. La réduction de la taille des dispositifs ainsi que l'ajout d'une contrainte (de tension ou de compression) sont des méthodes provoquant des variations de la structure de bande.

La possibilité de réaliser une puce entièrement à base de silicium-germanium avec des technologies CMOS pour des applications à la fois optique et électronique reste le plus pertinent (voir figure 2.5).

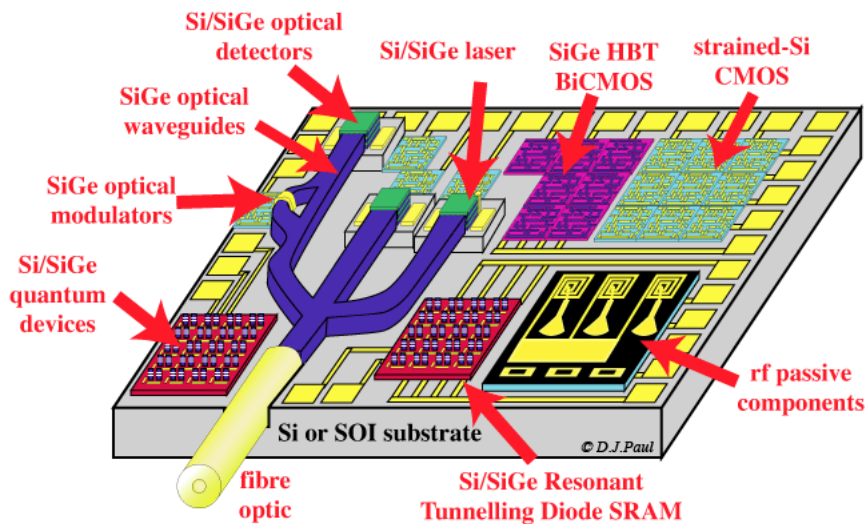


FIGURE 2.5 – Système sur une puce (System On a Chip ou SoC en anglais) illustrant le potentiel du silicium et d'hétérostructures SiGe [34]

## 2.2 Elaboration

### 2.2.1 Lithographie ionique sous ultra-vide

Comme on l'a vu dans le premier chapitre, les gravures FIB se réalisent généralement sous vide secondaire. Cependant, cet environnement est limitant en termes d'impuretés. De plus pour éliminer totalement les impuretés entre les étapes de gravure et les étapes de dépôt, un couplage entre le bâti d'épitaxie, fonctionnant en environnement UHV et le FIB doit être réalisé. Actuellement, dans notre équipe, le passage entre les deux équipements est conditionné au passage à l'atmosphère de la salle blanche.

**Le projet de ma thèse est justement d'aider au développement d'une chambre de connexion entre un cluster tool MBE 8 pouces (DCA 8000) et un Dual-Beam Orsay Physics (Nanospace) dans un environnement UHV. La réalisation de dispositifs sans remise à l'air conduira à des structures sans contamination extérieure, mais aussi à une alternance entre les techniques FIB et MBE, autorisant la formation de dispositifs complexes.** De plus, l'association d'un GIS assisté par faisceau d'ions ou d'électrons dans un environnement le plus propre possible est aussi envisagée pour le dépôt de couches protectrices ou pour des contacts électriques par exemple.

La plateforme est modulaire et permet aussi bien d'utiliser des colonnes ioniques de différente technologie, que ce soit des sources liquides ou à plasma, élargissant les champs d'applications des dispositifs ainsi élaborés. La colonne ionique, nouvellement développée par Orsay Physics, permet grâce à un moteur piézoélectrique un alignement complet de la gamme de tension étudiée, de 500 eV à 30 keV. Ce balayage en énergie, qui n'a pas pu être étudié, entraîne une diminution de l'extension des défauts ainsi générés. De plus, cette colonne filtrée possède une lentille objective avec 5 mm de distance de travail, parfaitement adaptée pour les gravures extrêmement précises à faible courant, la distance de travail correspondant à la distance entre la lentille objective et le substrat à structurer.



## 2.2.2 Molecular Beam Epitaxy (MBE)

L'épithaxie par jet moléculaire est une technique de croissance permettant d'amener à la surface d'un cristal des atomes constituant le matériau à faire croître de manière ordonnée, c'est-à-dire couche atomique par couche atomique. La chambre de croissance est placée sous ultra-vide, de l'ordre de  $10^{-10}$  torr, ce qui permet d'éliminer totalement la contamination durant la croissance. Par ailleurs, cette technique utilise de très petits flux atomiques qui procurent un contrôle extrêmement précis de l'épaisseur du dépôt et de la composition. Dans le bâti 2 pouces de l'équipe (figure 2.6), nous utilisons un canon à électrons pour le Si et des cellules à effusion pour le Ge, B et Sb (dites cellules de Knudsen). Le bore et l'antimoine sont utilisés pour le dopage type P et type N respectivement des couches SiGe.



FIGURE 2.6 – Photo générale de l'ancien bâti RIBER-MBE 32 de l'équipe avec chambre d'analyse VSW

### Modes de croissance

L'épithaxie englobe en général l'homoépithaxie qui est la croissance d'un matériau cristallin sur un substrat de même nature, par exemple un dépôt de silicium sur silicium et l'hétéroépithaxie, qui est la croissance d'un matériau sur un substrat de nature différente, par exemple germanium sur un substrat de silicium. Différents modes de croissances sont possibles. Le premier mode de croissance, Frank-Van-Der-Merwe correspond à une croissance couche par couche (croissance 2D), généralement obtenue par homoépithaxie ou par hétéroépithaxie quand le désaccord de maille entre les deux matériaux est faible. Ce désaccord de maille est représenté par  $\Delta a/a$ , avec  $a$  le paramètre de maille du substrat et  $\Delta a$ , la différence entre le paramètre de maille de la couche déposée et celui du substrat. Le second mode de croissance appelé Stranski-Krastanov correspond à une épi-

taxie de couches bidimensionnelles durant les premières couches déposées puis tridimensionnelles durant le reste de la croissance. Ce type de croissance peut résulter des contraintes induites par une grande différence des paramètres de maille entre les deux matériaux. Un exemple de croissance Stranski-Krastanov est le cas d'un dépôt de Ge sur substrat de silicium ( $\Delta a/a = 4,2\%$ ), au delà de 4 monocouches de germanium déposées [83], la croissance 2D bascule vers une croissance 3D. Le troisième type de croissance est purement tridimensionnel (3D), il est appelé Volmer-Weber et correspond à la formation d'îlots sur le substrat. La formation de ces îlots permet de minimiser les interactions entre le substrat et la couche déposée.

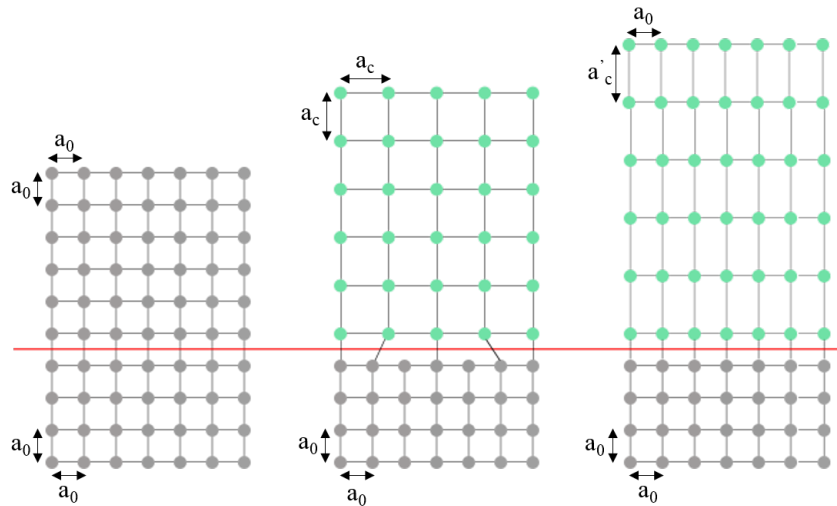


FIGURE 2.7 – Croissance épitaxiale : Homoépitaxie à gauche, hétéroépitaxie avec défauts à l'interface au centre (couche relaxée) et hétéroépitaxie pseudomorphique (couche contrainte avec  $a_0 < a_c$  et  $a'_c > a_0$ )

### 2.2.3 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)

La PECVD est une technique qui permet de réaliser un dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma. Les gaz disponibles pour la création du plasma sont l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), le silane ( $\text{SiH}_4$ ), le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ), le tétrafluorure de carbone ( $\text{CF}_4$ ) et l'azote ( $\text{N}_2$ ). J'ai utilisé ce bâti principalement pour faire des dépôts de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) et d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ).

### 2.2.4 Rapid Thermal Processing (RTP)

Le four RTP permet de réaliser des recuits extrêmement rapides, avec des rampes de chauffe pouvant aller jusqu'à  $50^\circ\text{C}$  par seconde. Les gaz présents sur cet équipement sont l'azote, l'oxygène ou un mélange azote/hydrogène. Les techniques utilisant le four incluent l'oxydation thermique rapide RTO (Rapid Thermal Oxidation) et les traitements de recuits thermiques rapides RTA (Rapid Thermal Annealing), ces étapes peuvent être effectuées sous vide secondaire. Le four a été notamment utilisé pour la réalisation de la condensation de couches silicium-germanium, qui sera développée au chapitre V.



## 2.2.5 Dépôt par voie sol-gel

Le dépôt par voie sol-gel est une technique d'élaboration issue de la chimie dite douce permettant la formation de couches minces d'oxydes principalement, de quelques nanomètres à quelques microns d'épaisseur. La technique permet de traiter des grandes surfaces à basse température. Elle peut être utilisée par différentes voies (figure 2.8) : la centrifugation (spin-coating), le trempage (dip-coating) et par jet (spray-coating) permettant de traiter une face (spin-coating et spray coating) ou les deux (dip-coating). Les films obtenus peuvent être de différente nature en fonction du matériau déposé et des conditions d'élaboration, ils peuvent être denses ou de type xérogel ou aérogel. De plus, les propriétés optiques et électriques des couches déposées peuvent être variées à volonté. Le principe chimique de la méthode repose sur un équilibre entre les réactions d'hydrolyse et de condensation, et sera développée dans le chapitre IV.

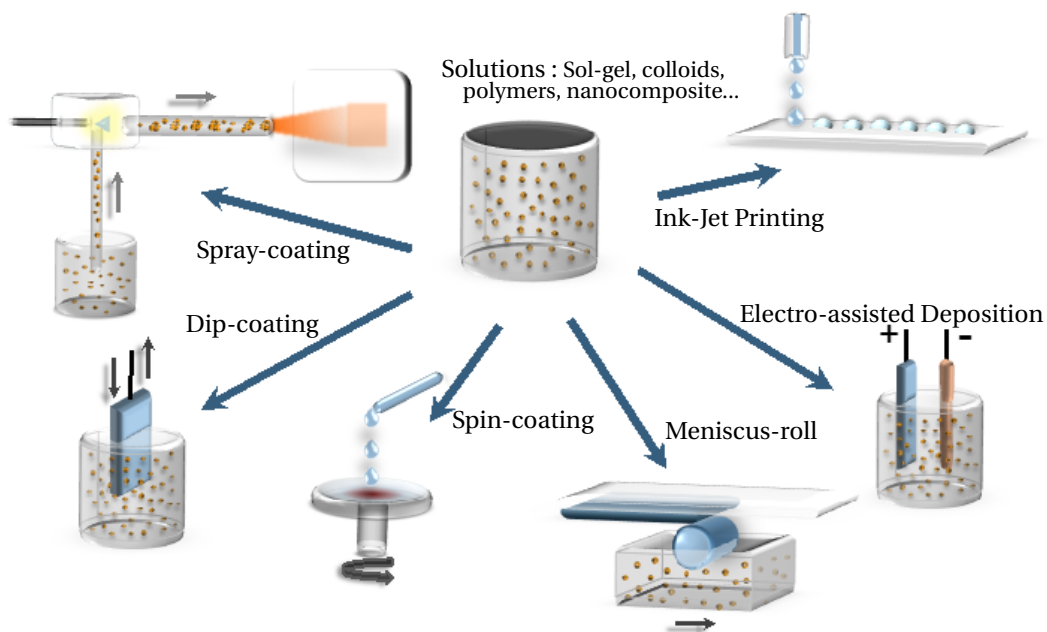


FIGURE 2.8 – Techniques de dépôt par voie sol-gel

Des propriétés comme l'hydrophobicité ou la résistance mécanique peuvent ainsi être ajoutés au substrat de base qui, au départ, en est dépourvu. Pour avoir des films minces hydrophobes, une approche consiste à l'utilisation de composés fluorés. Une autre possibilité est de réaliser un dépôt d'oxyde de silicium par dip-coating en ajoutant des groupements méthyl dans la composition de départ de la solution. Ces groupements seront répartis de manière homogène dans la couche, assurant ainsi la présence de méthyl à la surface. De plus, il est possible de rajouter un agent porogène, qui permet de diminuer l'indice de réfraction de la couche élaborée dans la solution afin de minimiser la réflexion de la lumière.

## 2.2.6 Gas Injection System (GIS) et implantation ultime

Le système GIS permet d'augmenter les possibilités de process d'un dual-beam conventionnel. Il permet de réaliser de manière localisée soit des dépôts, métalliques (platine, tungstène...) ou isolants ( $\text{SiO}_x$ ), soit de la

gravure sélective en utilisant la fluorine ( $XeF_2$ ). Une buse est insérée à l'intérieur de la chambre et est placée à une distance de quelques centaines de microns de l'échantillon (figure 2.9).

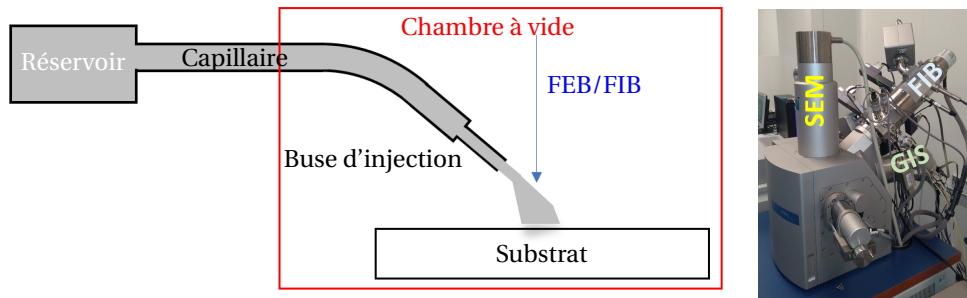


FIGURE 2.9 – Configuration d'une arrivée de gaz à l'intérieur de la chambre à gauche et configuration actuelle de la plateforme TESCAN Lyra avec GIS connecté

L'appellation FIB GAE (Gas Assisted Etching) est aussi utilisée dans la littérature pour qualifier la gravure accélérée et FIB CVD (Chemical Vapor Deposition) pour la réalisation de dépôts. Les gaz injectés dans la chambre sont de nature organo-métalliques dans le cas des dépôts. Les espèces volatiles sont injectées dans la chambre et sont décomposées par un faisceau énergétique, qu'il soit de nature électronique ou ionique comme le montre la figure 2.10.

Dans le cas de la gravure sélective du Si, les taux de gravure peuvent être augmentés d'un facteur  $\approx 10$  en utilisant de la fluorine [93]. Une liste non-exhaustive de précurseurs est détaillée dans la table 2.2.

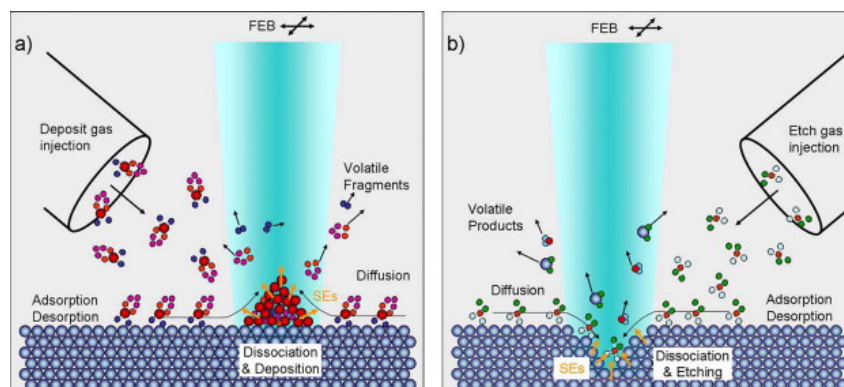


FIGURE 2.10 – Principe des deux modes de fonctionnement du GIS : Dépôt à gauche, Gravure sélective à droite [94]

<b>Dépôt</b>		
<b>Précurseur</b>	<b>Formule chimique</b>	<b>Application</b>
Pentacène	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	Dépôt C
Héxacarbonyle de tungstène	W(CO) <sub>6</sub>	Dépôt W
Dimethylgold-acetylacetonate	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> AuO <sub>2</sub>	Dépôt Au
Methyl-cyclopentadienyl-(trimethyl) Pt	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Pt	Dépôt Pt
Orthosilicate de tétraméthyle	(CH <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> Si	Dépôt SiO <sub>x</sub>
Orthosilicate de tétraéthyle	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>4</sub> Si	Dépôt SiO <sub>x</sub>

<b>Gravures accélérées</b>		
<b>Précurseur</b>	<b>Formule chimique</b>	<b>Application</b>
Difluorure de xénon	XeF <sub>2</sub>	Gravure Si
Eau	H <sub>2</sub> O	Gravure C ou de résine
Dichlore	Cl <sub>2</sub>	Gravure Si, Al
Dibrome	Br <sub>2</sub>	Gravure Cu, Ti
Diiodo	I <sub>2</sub>	Gravure Si et de métaux

TABLE 2.2 – Précurseurs gazeux disponibles avec le système GIS [95]

## 2.3 Caractérisations

### Microscope électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission est une technique nécessitant une préparation de l'échantillon afin d'obtenir une coupe mince (épaisseur < 200 nm) : celle-ci peut être réalisée par un polissage mécanique suivi par un amincissement au PIPS (Precision Ion Polishing System). Généralement, le polissage mécanique ne permet pas de réaliser une préparation d'échantillon inférieure à une épaisseur micrométrique. Le PIPS permet de réaliser un amincissement de cette coupe en bombardant l'échantillon avec des faisceaux d'argon de quelques keV effectuant des passages successifs sur la zone à amincir. Ce type de préparation est particulièrement adaptée pour les substrats aux surfaces homogènes. Pour les substrats qui ont subi des lithographies sur des zones réduites, une préparation au FIB en cross-section est nécessaire. En biologie, le ultramicrotome permet de réaliser une coupe pour obtenir la lame mince. Un couteau de verre ou de diamant est utilisé afin de faire une coupe de 80 à 100 nm sous le contrôle d'une loupe binoculaire. Enfin, dans certains cas, pour l'étude de certains matériaux, le grattage est utilisé. Il consiste à gratter un matériau et à le dissoudre dans une solution. En prélevant de faibles quantités de cette solution, et en la déposant sur une grille, l'évaporation du solvant conduit au dépôt de ces morceaux sur la grille. Cette méthode est par exemple utilisée pour étudier les nanoparticules.

Cette technique donne accès à des interactions électron-matière qui ne sont pas disponibles avec un matériau volumique : les électrons transmis au travers de l'échantillon sont soit diffractés soit diffusés élastiquement ou inélastiquement. Le TEM peut être couplé avec des techniques de spectroscopie telles que la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) et la spectroscopie en énergie dispersive (EDS) décrite ci-dessous, la diffraction sur aire sélectionnée (SAED) ou en faisceaux convergents (CBED). Le mode haute résolution (HRTEM) permet d'observer les colonnes atomiques de l'échantillon. Les défauts de type dislocations,

joints de grains, macles, fautes d'empilement sont observés en contraste de diffraction. De plus, les images à haute résolution permettent de déterminer les positions relatives des atomes dans une couche, dans le but de déterminer par exemple la contrainte par la technique d'analyse de phase (GPA), décrite ci-après.

Le mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) permet de réaliser le balayage du faisceau électronique à transmission sur l'échantillon à observer. Le principe d'imagerie est identique à celle du MEB : l'image est reconstituée à partir du signal diffusé en chaque point de la zone balayée. Le diamètre du faisceau est de dimension sub-nanométrique, ce qui permet l'utilisation de techniques d'analyse chimique, résolues spatialement. Dans notre cas, l'imagerie a été réalisée grâce à la présence de deux détecteurs annulaires pour réaliser des images en champ sombre et en champ clair. Le détecteur en champ clair est placé dans l'axe optique du faisceau transmis tandis que pour le champ sombre, le détecteur est placé autour de celui-ci, collectant les électrons transmis qui ont été déviés de leur trajectoire. Enfin, un autre type de détecteur est aussi utilisé, le HAADF (High-Angle Annular Dark-Field). Il permet de collecter des électrons fortement déviés et permet d'avoir un contraste chimique en fonction du numéro atomique. Les configurations de l'imagerie TEM en mode conventionnel (CTEM) et de l'imagerie STEM sont présentés dans la figure 2.11.

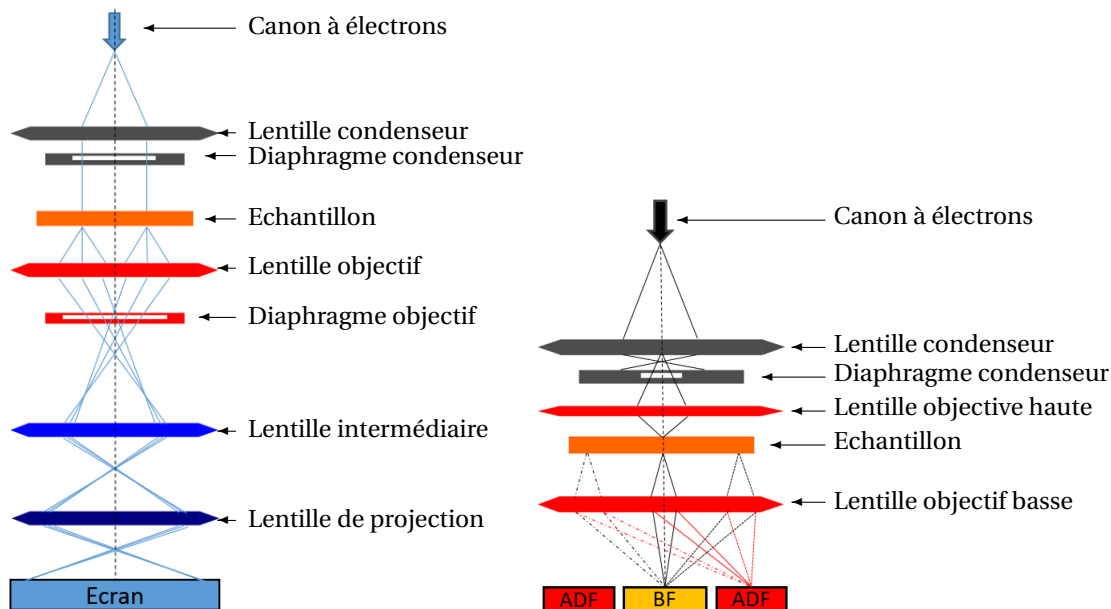


FIGURE 2.11 – Comparaison entre le mode TEM conventionnel (CTEM) à gauche et le mode TEM en balayage (STEM) à droite

## GPA

L'analyse GPA (Geometric Phase Analysis) est une technique utilisant l'imagerie HRTEM. Elle permet de déterminer le champ de déformation d'un réseau cristallin. Connaissant les constantes élastiques du matériau, on peut alors remonter au champ de contraintes de la zone étudiée. On obtient une cartographie bidimensionnelle des contraintes (en compression ou en tension) par rapport à une région de l'échantillon pris comme référence. Un résultat est illustré sur la figure 2.12. Une couche de SiGe, à faible teneur en germanium,

a été déposée en épitaxie sur un substrat SOI, puis enrichie en Ge par le procédé de condensation jusqu'à atteindre une concentration de 50 %. Son paramètre de maille étant plus important que celui de la couche de silicium qui la supporte, elle est soumise à une contrainte en compression suivant l'axe  $x$ , dans le plan de l'interface (horizontal sur la figure). Dans la direction  $y$ , perpendiculaire, la maille se déforme en s'allongeant. L'analyse GPA du cliché HRTEM, avec comme référence le silicium, ne montre pas de déformation suivant l'axe  $x$  dans la couche SiGe (croissance épitaxiale pseudomorphe), mais un allongement proche de 4 % dans la direction  $y$ , normale à la surface.

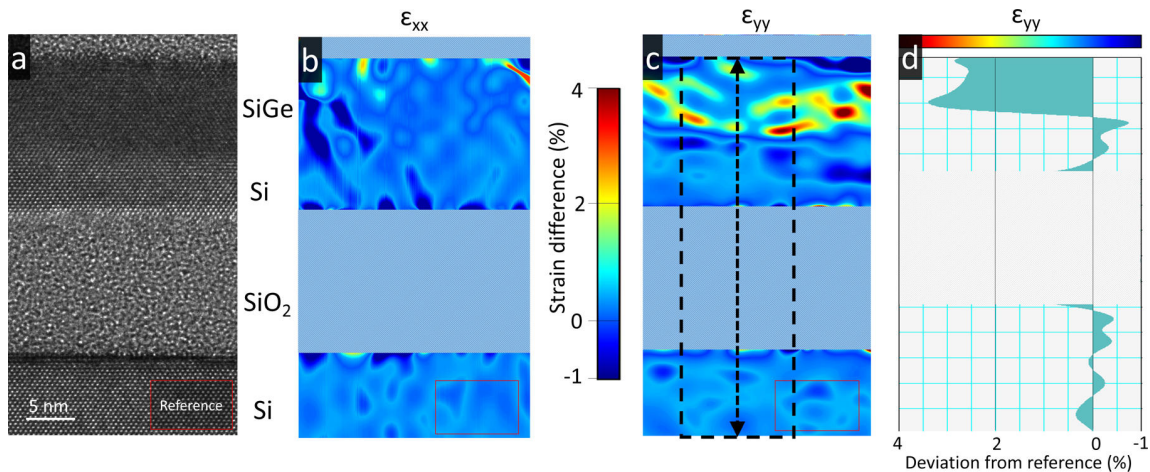


FIGURE 2.12 – Exemple d'une analyse GPA : a) Image HRTEM d'une structure SiGe sur SOI, b) et c) GPA suivant les axes  $x$  et  $y$  respectivement, d) déformation moyenne suivant l'axe  $y$  dans la région encadré en pointillés

## Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique permettant de déterminer les épaisseurs de couches minces, allant du nanomètre au micron, et leurs indices de réfraction en mesurant le changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur la surface des échantillons. Elle est utilisée en routine dans notre équipe.

L'ellipsométrie-porosimétrie ou EEP consiste à enregistrer les propriétés optiques et l'épaisseur de films minces en fonction de l'humidité relative ou la pression partielle de gaz. Pour cela, le substrat est placé dans une cellule adaptée à l'ellipsomètre et dans laquelle l'hygrométrie peut être ajustée à pression et température ambiante à l'aide d'un contrôleur de débit en air sec et saturé en eau. Ces mesures fournissent des informations telles que les tailles de pores et le volume poreux des films minces.

## Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) utilise un fin faisceau d'électrons émis par un canon à électrons. Différentes lentilles permettent de focaliser le faisceau incident sur l'échantillon. Le pouvoir de résolution du MEB est meilleur que celui du microscope optique (à cause de la longueur d'onde des électrons), ce qui permet l'observation de détails de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Les échantillons doivent être capables d'évacuer les charges s'accumulant à la surface : des échantillons non conducteurs peuvent être ob-

servés après avoir été métallisés. Les différentes interactions générées quand le faisceau électronique incident interagit avec l'échantillon produisent : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger, etc (figure 2.13). Toutes ces interactions permettent d'avoir différents types d'informations topographiques (électrons secondaires) ou sur la nature chimique (électrons Auger, rétrodiffusés...).

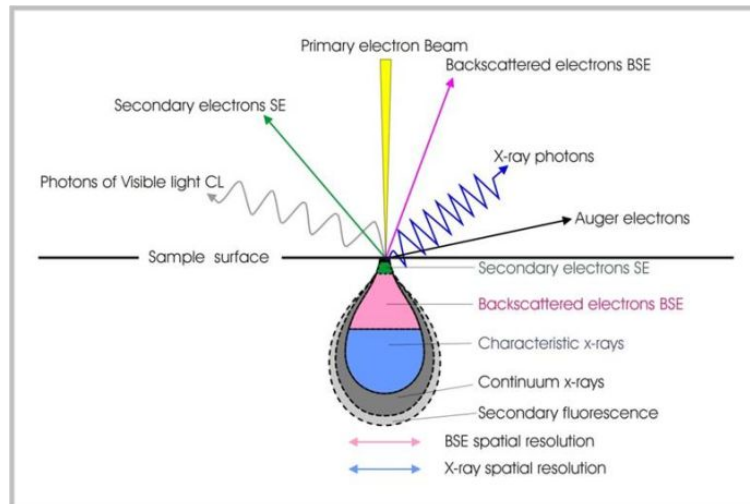


FIGURE 2.13 – Interactions électron-matière

## Microscope à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) est une technique permettant de mesurer la topographie d'un échantillon jusqu'à une résolution atomique. L'ensemble se décompose en deux parties : le support de la pointe et l'alignement du laser avec le photodétecteur. Le support de la pointe est composé du cantilever avec la pointe placée juste au bout de celui-ci. Une image MEB d'une pointe AFM en bon état est présentée en figure 2.14.

L'alignement du laser sur la pointe permet de suivre l'évolution résultant des interactions (de Van Der Waals) entre la pointe et la surface de l'échantillon. Le faisceau laser est renvoyé vers un photodétecteur 4 cadrans. En fonction de la déviation du faisceau laser sur la pointe, relevée par le photodétecteur, la topographie de la surface est ainsi suivie. Trois

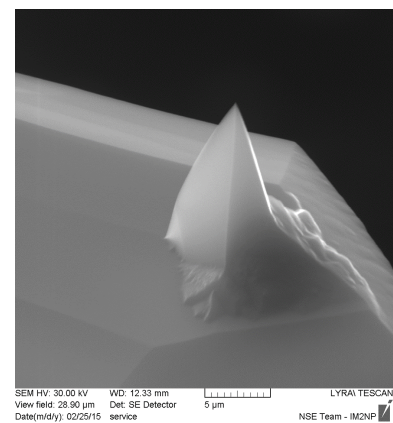


FIGURE 2.14 – Image MEB d'une pointe AFM (x 5000)

modes différents peuvent être utilisés : le mode contact, le mode non-contact, et le mode tapping (figure 2.15). Dans le mode contact, le levier appuie sur l'échantillon en analyse et permet la mesure directe de la force répulsive entre les électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans le mode tapping, ou mode intermittent, le levier est mis en oscillation avec une amplitude constante et élevée, permettant à la pointe de frapper sur la surface de l'échantillon à chaque vibration. Les forces d'attraction exercées de l'échantillon sur la pointe font varier l'amplitude du levier, permettant de tracer la topographie de la surface. Enfin, le mode non-contact est

utilisé pour une distance plus élevée entre la pointe et l'échantillon (quelques centaines de nanomètres).

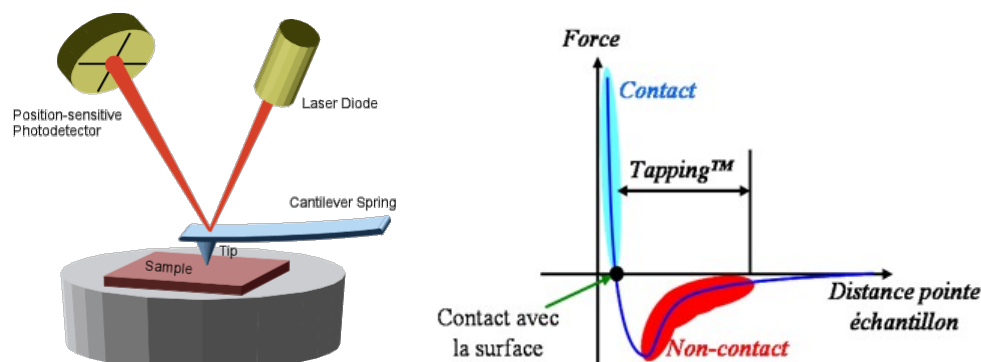


FIGURE 2.15 – Principe et description des 3 modes de l'AFM [96]

La pointe utilisée doit être la plus fine possible, idéalement la taille atomique, afin d'atteindre une résolution du même ordre de grandeur. Dans cette thèse, les pointes utilisées possèdent un rayon de courbure de 20 nm.

## RHEED

La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) est une technique non destructive utilisée in-situ, dans la chambre de croissance. Un faisceau d'électrons à haute énergie (typiquement entre 15 et 30 keV) bombarde la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence de  $1^\circ$ . A cette énergie (longueur d'onde) les électrons sont réfléchis sur la surface et ne pénètrent que la dernière monocouche de l'échantillon. L'information provient principalement du dernier plan atomique. Plusieurs informations peuvent être extraites du cliché de diffraction RHEED obtenu dans l'espace réciproque : la rugosité, le mode de

croissance (2D ou 3D), la vitesse de croissance, les orientations cristallines, les relations épitaxiales, la relaxation/contrainte. Toutes ces mesures sont obtenues en cours de croissance. La figure 2.16 montre qu'on peut aussi étudier en fonction du temps de dépôt, l'intensité du faisceau réfléchi, jusqu'au dépôt de deux couches atomiques (recouvrement). Le maximum d'intensité est observé quand la surface est plane, ce qui correspond au remplissage complet d'une monocouche, tandis que l'intensité est minimale quand la rugosité de la monocouche est maximale, équivalent à un recouvrement à hauteur de 50 % de la monocouche. La période des oscillations observées indique la vitesse de croissance. Enfin, le terme  $\Theta$  représente le nombre de monocouche ainsi déposée à chaque étape de la croissance.

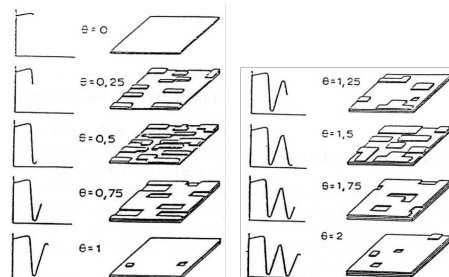


FIGURE 2.16 – Suivi de l'intensité du RHEED en fonction du nombre de couches déposées



## Analyse dispersive en énergie

La spectroscopie dispersive en énergie (EDS ou EDX en anglais pour Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) est une technique de caractérisation chimique. Sous l'effet du bombardement électronique, un électron d'un des niveaux de coeur est arraché et éjecté hors du noyau atomique et l'atome se retrouve dans un état excité. Pour retrouver sa stabilité, des électrons des couches supérieures vont changer de couche électronique en émettant un photon X (voir figure 2.17). Les raies d'émission des photons X émis sont connues puisque les transitions énergétiques entre chaque niveau électronique sont propres à chaque élément. A partir du carbone ( $Z=6$ ), tous les éléments sont détectables. L'avantage de la technique est de donner une analyse quantitative de tous les éléments de l'échantillon sur des zones de dimensions nanométriques.

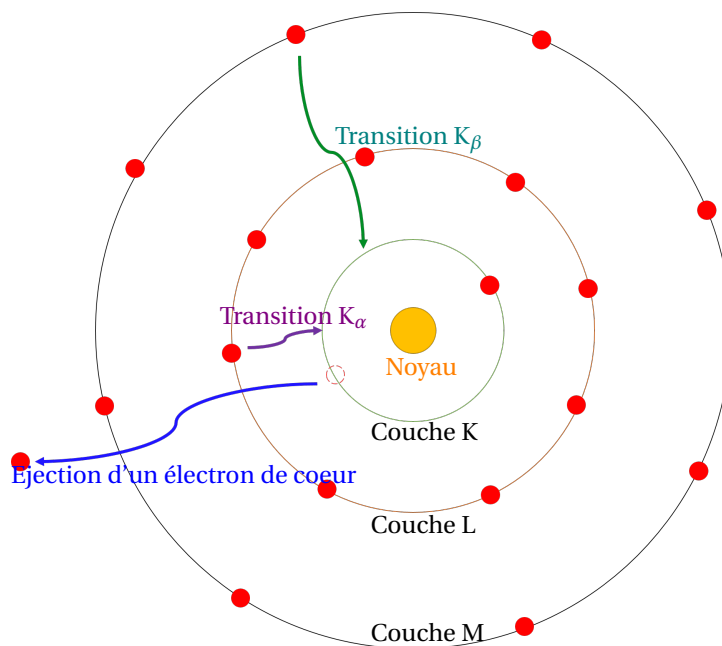


FIGURE 2.17 – Configuration de la radiation X émise due à l'exclusion d'un électron de coeur

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai montré l'intérêt de travailler avec l'alliage SiGe pour des applications optoélectroniques. Ces deux matériaux, miscibles pour toute composition, cristallisent sous forme « diamant ». Ils peuvent aisément être déposés sous forme de couches minces, par hétéroépitaxie soit en croissance bidimensionnelle soit en croissance de type Stranski-Krastanov suivant le désaccord de maille de la couche déposée, dépendant directement de la concentration en Ge. Il en résulte un grand nombre de débouchés possibles : au-delà d'une épaisseur critique, la croissance fait apparaître des instabilités puis des structures en îlots. Ces deux phénomènes sont propices à des procédés de synthèse de type Bottom-Up pour la création de boîtes quantiques organisées, par exemple. En se plaçant en deçà de l'épaisseur critique, plusieurs études ont montré la possibilité d'obtenir des couches semi-conductrices à gap direct, levant un obstacle majeur pour les applications optiques des composants à base de silicium ou germanium. Dans le cas de nano-objets, la preuve a été ame-



née que la contrainte engendrée par l'hétéroépitaxie permettait d'augmenter considérablement la vitesse des porteurs. Le spectre des applications pour des structures 2D, 1D ou 0D à base de SiGe est donc très large, avec des enjeux économiques importants à la clef.

Pour parvenir à synthétiser ces structures, nous avons détaillé les techniques qui ont été mises en œuvre durant cette thèse. Elles alternent des procédés relevant de l'approche Top-Down/Bottom-Up, et issus de la nanophysique et de la nano-chimie. L'un d'eux, le FIB, élément clef des procédés utilisés dans ces travaux, sera exposé plus en détails dans le prochain chapitre.

Enfin, pour caractériser les structures ainsi obtenues, nous avons fait appel à un ensemble de techniques complémentaires, adaptées à l'échelle nanométrique. Elles ont permis d'obtenir des informations sur la structure, la morphologie et la composition des objets. Ces propriétés seront exposées aux chapitres IV et V de ce manuscrit.

## Nanostructuration avancée

*"In theory, theory and practice are the same.  
In practice, they are not."*

Albert Einstein

Après avoir traité les différentes techniques de nanostructuration (bottom-up et top-down), ce chapitre sera dédié à une technique de lithographie, la lithographie par faisceau d'ions focalisés. Permettant une gravure en une seule étape, la technique présente de nombreux intérêts. En effet, pouvant atteindre des résolutions ultimes, le FIB peut être intégré dans un procédé de nanotechnologies. Les structures ainsi créées peuvent être très diverses, que ce soit d'un point de vue des dimensions ou de la forme des motifs à réaliser. Le couplage avec un microscope électronique à balayage permet de créer une plateforme Dual-Beam, alliant les avantages du FIB (technique de gravure directe) avec un MEB, technique non-destructive d'observation. Ce chapitre est destiné à comprendre le fonctionnement d'un FIB et les paramètres essentiels mis en jeu. Les conditions permettant d'obtenir une résolution ultime seront étudiées.

La seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux principaux phénomènes entre les ions et la matière, l'implantation et la pulvérisation induite par le faisceau ionique. Une comparaison entre l'implantation ionique classique et l'implantation par FIB sera discutée. Ensuite, la dernière partie traitera de la problématique de génération de défauts dus au faisceau ionique et de la réduction de ceux-ci. Des traitements thermiques post-FIB ont aussi été réalisés afin d'éliminer en majorité les défauts induits. Enfin, une trame illustrant un procédé optimisé sera exposée en prenant en compte toutes les explications citées précédemment.

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Equipement</b>	<b>40</b>
<b>3.2</b>	<b>Résolution ultime</b>	<b>44</b>
<b>3.3</b>	<b>Structures</b>	<b>46</b>
<b>3.4</b>	<b>Implantation</b>	<b>48</b>
<b>3.5</b>	<b>Pulvérisation</b>	<b>51</b>
<b>3.6</b>	<b>Génération de défauts et restauration</b>	<b>54</b>
<b>3.7</b>	<b>Développement d'un procédé optimisé</b>	<b>63</b>
<b>3.8</b>	<b>Conclusion</b>	<b>64</b>

---

Les premiers faisceaux d'ions focalisés haute résolution ont vu le jour au début des années 70. Il aura fallu encore quelques décennies pour que cet outil se répande plus largement, grâce à ses applications en tant que procédé de lithographie. Il est longtemps resté l'outil privilégié pour l'analyse de défaillances dans l'industrie de la microélectronique, et est aujourd'hui très largement utilisé pour la préparation d'échantillons destinés à la microscopie électronique en transmission.

Néanmoins, les récentes améliorations technologiques dont il a été l'objet ont considérablement élargi ses domaines d'applications et en font un outil concurrençant directement les meilleures techniques de lithographie électronique. Ses atouts sont nombreux. La gravure par pulvérisation du matériau sous bombardement ionique permet de s'affranchir des étapes liées à l'utilisation d'une résine et de gravure par voie physique (RIE) ou chimique, nécessaires aux techniques de lithographies électronique et photonique. Les motifs gravés sont réalisés en pilotant le faisceau d'ions focalisé, qui balayera les zones à graver. Aucun masque n'est nécessaire. La conception des motifs est réalisée via une interface graphique simple d'utilisation. Toutes les géométries sont envisageables. L'instrument bénéficie donc d'une grande souplesse d'utilisation.

Nous verrons également que de nombreux ajouts technologiques ont permis d'étendre sa palette d'applications. En couplant, une colonne FIB avec celle d'un microscope électronique à balayage, les étapes de gravure sont immédiatement caractérisées, parfois même durant la gravure, sans engendrer de dommages. De plus, les colonnes FIB, utilisées durant notre étude, présentent deux avantages. D'une part, elles sont conçues pour atteindre de très hautes résolutions en gravure. Mais, surtout, elles contiennent un filtre de masse qui permet l'utilisation d'une grande variété d'ions, alors que la plupart des colonnes FIB utilisent par défaut le gallium ou le xénon. Nous verrons que la possibilité d'utiliser des ions semi-conducteurs comme le silicium ou le germanium se révélera importante pour éviter les phénomènes de contamination par implantation durant les gravures. Ajoutons que l'une des colonnes FIB utilisées dans ces travaux dispose d'un système d'injection de gaz : il est possible d'accélérer la gravure ou de déposer des couches sous le faisceau d'ions.

Enfin, la plate-forme ULTINATOOL, possède la propriété unique de pouvoir fonctionner sous ultravide, et de pouvoir être couplée à un bâti d'épitaxie par jet moléculaires. Il est alors techniquement possible d'enchaîner des étapes de gravure et de dépôt, sans passage à l'air, évitant toute oxydation ou contamination de la surface. Des procédés innovants, jamais réalisés, peuvent être ainsi élaborés.

### **3.1 Equipement**

Afin de mieux comprendre les possibilités multiples du FIB, je vais dans une première partie présenter l'équipement et ses divers constituants. La colonne FIB peut être séparée en 2 éléments, suivant le type de configuration utilisée : la source ionique utilisée et les systèmes optiques permettant de mettre en forme et de focaliser le faisceau sur l'échantillon, qui sont composés par les lentilles condenseur et objectif, et les dia-

phragmes associés. Dans la figure 3.1 sont présentés les deux types de colonnes ioniques pour des sources liquides ou solides. A gauche se trouve la colonne LMIS (Liquid Metal Ion Source) qui possède un seul diaphragme de sélection de courant.

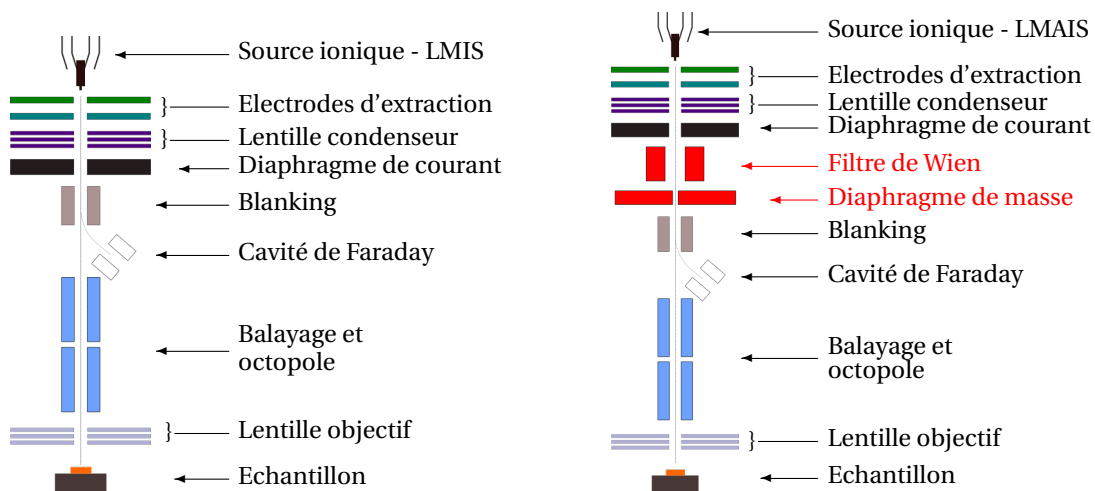


FIGURE 3.1 – Schéma d’une colonne classique (Liquid Metal Ion Source : LMIS-FIB) à gauche, et d’une colonne filtrée (Liquid Metal Alloy Ion Source : LMAIS-FIB) avec un filtre de Wien à droite

Les colonnes LMIS sont principalement utilisées avec du gallium, car cet élément présente d’excellentes propriétés comme source ionique :

- Une **température de fusion basse**, ce qui le rend quasiment liquide à température ambiante (29,8 °C),
- Une **masse atomique** ( $Z=31$ ) assez élevée, permettant de réaliser de la pulvérisation afin de nanostructurer une surface,
- Une source **très stable dans le temps**, et avec une **durée de vie** longue,
- Une **faible pression de vapeur saturante**,
- une faible dispersion en énergie.

La production du faisceau ionique se réalise au niveau de la partie haute de la colonne, avant la lentille condenseur (figure 3.2). Pour cela, les atomes du réservoir chauffés au-dessus de leur température de fusion, donc à l’état liquide, vont mouiller entièrement la pointe en tungstène. Ensuite, l’application d’un champ électrique assez fort (généralement dans la gamme 5-7 kV) sur l’électrode d’extraction, génère l’émission d’ions dans un cône appelé cône de Taylor [97]. Plus le potentiel d’extraction augmente, plus le courant d’émission est élevé, impliquant un courant de sonde (au niveau de l’échantillon) d’autant plus fort. Le maintien dans le temps d’un courant d’émission constant est réalisé par l’électrode de suppression. La lentille condenseur permet la mise en forme du faisceau, afin de modifier la densité de courant. La focalisation du faisceau incident sur l’échantillon est réalisée grâce à la lentille objectif.

Pour toutes ces raisons, le FIB-Gallium s’est imposé comme un outil puissant de nanofabrication, notamment pour réaliser la préparation de lames minces pour la microscopie électronique à transmission. Cependant, pour certaines applications, le gallium n’est pas un élément désiré, puisqu’il est contaminant et détériore les propriétés électriques des dispositifs. Dans cette logique, le développement d’autres types de sources a été

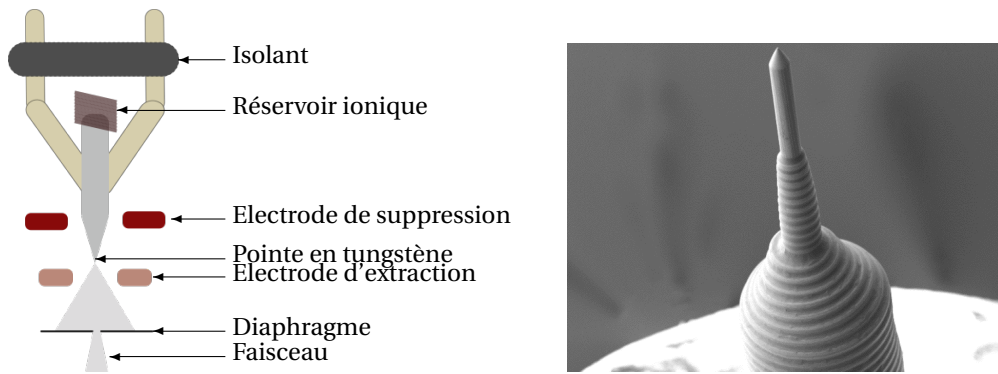


FIGURE 3.2 – Vue schématique d’une source ionique à gauche et exemple de pointe LMIS-FIB à droite

réalisé. En effet, l’ajout du filtre de Wien et du diaphragme de masse, permet l’utilisation de sources d’alliages binaires, ternaires voire quaternaires.

Cependant, tous les éléments ne peuvent pas être obtenus avec des sources à alliages liquides. Une autre approche consiste à utiliser des gaz comme source primaire. On y retrouve la technologie GFIS (Gas Field Ionization Source) qui utilise une pointe en tungstène soumise à un champ électrique qui va ioniser les ions proches de celle-ci. L’hélium est l’élément le plus utilisé pour cette technique. Enfin, deux autres familles de sources existent : les sources plasmas, utilisées principalement pour le xénon, et les sources refroidies à basse température, pour le lithium et le césium, avec des avancées récentes leur conférant de très bonnes propriétés, notamment pour la brillance [98, 99]. Chacune de ces sources possède un champ de domaine très spécifique : l’hélium pour réaliser des images et des gravures à très haute résolution, le gallium pour son passé dans le domaine et son compromis entre la résolution, la pulvérisation et la stabilité et le xénon pour excaver des volumes importants.

### 3.1.1 Source

Les paramètres les plus importants pour le FIB sont la brillance réduite, la dispersion en énergie, la durée de vie de la source ainsi que la stabilité du faisceau. La brillance permet de décrire l’intensité angulaire de la source. Elle est définie par l’équation (3.1).

$$B_r = \frac{I}{Ad\Omega V} \quad (3.1)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{ll} B_r & \text{la brillance réduite en } \text{A m}^{-2} \text{ sr}^{-2} \text{ V}^{-1} \\ I & \text{le courant en A} \\ A & \text{l’aire de la source virtuelle en m}^2 \\ d\Omega & \text{l’angle solide à travers lequel sont émis les ions en sr}^2 \\ V & \text{la tension d’accélération en V} \end{array} \right.$$

Pour avoir une brillance réduite élevée, les paramètres importants sont la taille de la source, autrement dit la couche de mouillage des ions sur la pointe en tungstène qui doit être la plus fine possible, et l’ouverture angulaire. Une faible dispersion d’énergie permet de réduire les aberrations chromatiques apportées par les

lentilles au cours du trajet du faisceau dans la colonne, typiquement pour une source gallium, environ 5 eV avec un courant d'émission de 2  $\mu\text{A}$ . Une comparaison entre deux technologies de sources, les sources Ga-LMIS et He-GFIS sont présentés en tableau 3.1.

Paramètre	Unité	Ga (LMIS)	He (GFIS)
Brillance réduite	$\text{A m}^{-2} \text{sr}^{-2} \text{V}^{-1}$	$10^6$	$5.10^9$
Dispersion d'énergie	eV	5	0,35
Durée de vie	$\mu\text{A h cm}^3$	5000	-
Courant d'émission typique	$\mu\text{A}$	2	0,5 - 0,8

TABLE 3.1 – Caractéristiques générales des sources [95]

### 3.1.2 Filtre de Wien

Le filtre de Wien permet la déviation des isotopes grâce au rapport masse/charge. Pour un couple de valeur champ électrique/champ magnétique donné, les isotopes vont être déviés (ou non pour l'espèce sélectionnée) et être arrêtés par le diaphragme de masse situé juste derrière le filtre.

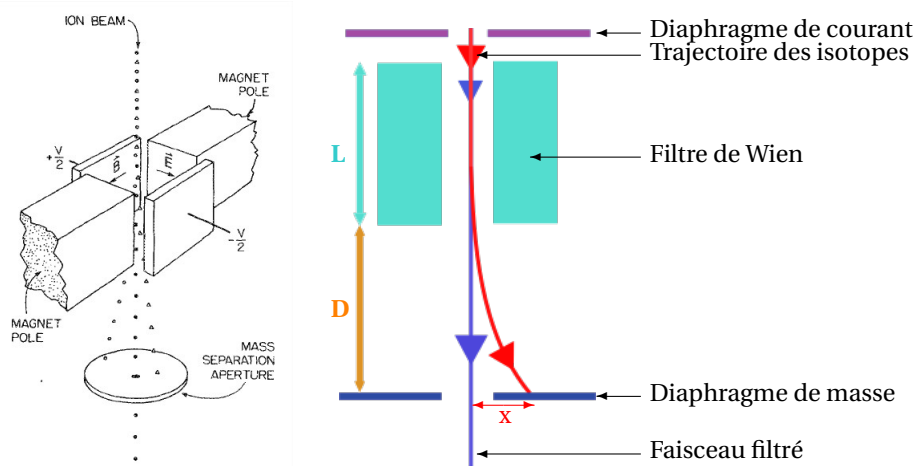


FIGURE 3.3 – Schéma du filtre de Wien à gauche [100] et déviation des espèces dans le filtre de Wien, à droite

Le pouvoir de résolution du filtre va dépendre de la taille du diaphragme de sortie et de la géométrie de la colonne entre les deux diaphragmes. La déviation  $x$  peut être calculée avec la formule suivante :

$$x = \left( \frac{L^2}{2} + LD \right) \left( \frac{1}{2} V \right) \left[ E - B \sqrt{\frac{2qV}{m}} \right] \quad (3.2)$$

avec :

- $x$  la déviation du faisceau en m
- $L$  la longueur du filtre de Wien en m
- $D$  la distance entre le filtre de Wien et le diaphragme de masse en m
- $V$  le potentiel des ions en V
- $E$  le champ électrique appliqué en N/C
- $B$  le champ magnétique appliqué en T
- $q$  la valeur de la charge élémentaire en C
- $m$  la masse des ions en kg

En fixant le champ magnétique, un balayage en tension est effectué afin de visualiser un spectre complet des espèces émises par la source. Le spectre d'une source or-germanium est présenté sur la figure 3.4. L'alliage AuGe possède un point eutectique pour une composition atomique  $Au_{73}Ge_{27}$  à une température de 356 °C. Pour la préparation des sources AuGe, c'est cette composition qui est utilisée puisqu'elle permet de rendre liquide cet alliage à la température la plus basse possible (356 °C), ce qui est beaucoup plus faible que la température des deux éléments de base (1063 et 937 °C pour Au et Ge respectivement). Grâce au rapport masse/charge, possible d'être modifié à l'aide du filtre de Wien, l'identification des pics de courant ionique, correspondant aux isotopes de cette source, est ainsi effectuée.

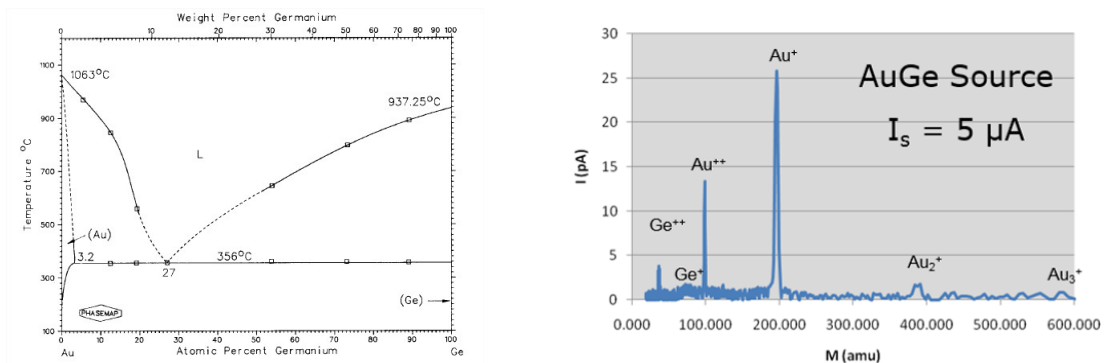


FIGURE 3.4 – Diagramme de phase AuSi [101] et balayage en tension des différents isotopes de l'alliage AuGe (Données Orsay Physics)

Après avoir développé l'instrumentation de l'équipement afin de mieux comprendre son fonctionnement, je vais présenter les paramètres de mise en forme du faisceau pour atteindre une résolution ultime dans le prochain paragraphe.

## 3.2 Résolution ultime

Pour atteindre une taille de sonde minimale, deux paramètres sont à considérer : la tension d'accélération des ions incidents et le courant ionique utilisé.

### 3.2.1 Tension d'accélération

La tension d'accélération (en kV) ou énergie d'accélération (en keV) correspond à l'accélération à laquelle sont soumis les ions pendant leur trajet optique dans la colonne. Généralement, la gamme d'énergie dans laquelle la colonne FIB fonctionne varie entre 500 eV et 30 keV. Suivant l'énergie incidente, l'impact du faisceau sur l'échantillon sera plus ou moins important. Kasahara [102] a calculé à partir de différentes tensions d'accélération et en fonction du courant, la taille du faisceau ionique. Il réalise aussi des calculs avec un mode "retardateur" correspondant à la mise d'une électrode polarisée entre la lentille objective et l'échantillon. Le diamètre du faisceau est alors plus faible à basse énergie (entre 1 et 10 kV) qu'en utilisation normale. Par ailleurs, la tension d'accélération influence aussi le taux de pulvérisation de la matière (voir figure 3.5).

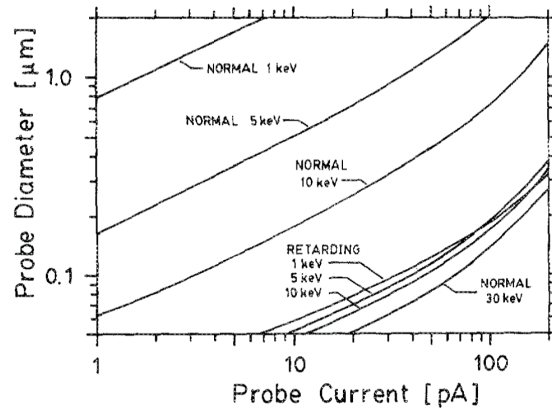


FIGURE 3.5 – Evolution de taille du faisceau ionique en fonction de la tension d'accélération et du courant [102]

Bassim en 2014 [103] compare les caractéristiques de différentes sources FIB, pour des énergies comprises entre 30 et 35 keV. Suivant l'application désirée, que ce soit de la micro ou de la nanofabrication (voir figure 3.6) et la résolution/vitesse d'abrasion requises, il est possible d'utiliser une source xénon, (taille de sonde minimale de 10 nm pour un courant de 1 pA), ou une source d'hélium (taille de sonde minimale de 0,5 nm pour un courant de 1 pA).

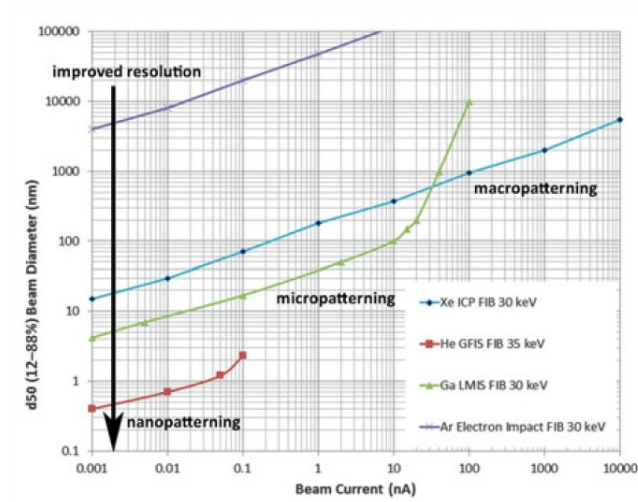


FIGURE 3.6 – Evolution de la taille de faisceau en fonction du courant ionique et de la technologie [103]

### 3.2.2 Courant de sonde

Dans des conditions optimales, la taille de faisceau est atteinte pour une tension élevée ( $\approx 30$  kV) et un courant faible. Beaucoup d'équipes se sont penchées sur la taille du faisceau en fonction du courant ionique [95, 104, 105]. Ces études ont montrées que pour obtenir une sonde la plus petite possible, un courant ionique de l'ordre du picoampère est la solution la mieux adaptée. Ainsi, une fois les paramètres de faisceaux optimisés, des dispositifs à résolution ultime peuvent être réalisés. Pour les sources LMAIS, la résolution ultime atteinte est aux alentours du nanomètre, ce qui permet la réalisation de motifs extrêmement fins et précis [106] avec



des motifs de 15 nm de diamètre, de 2 nm de profondeur et 24 nm de pas, dont un exemple est montré en figure 3.7 sur un substrat de silicium. En utilisant un procédé de masque [107], il est possible d'atteindre une résolution ultime de gravure de  $\approx 5$  nm. Pour atteindre ces résolutions, le courant ionique doit être le plus petit possible, ce qui permet de limiter la dose d'ions à envoyer.

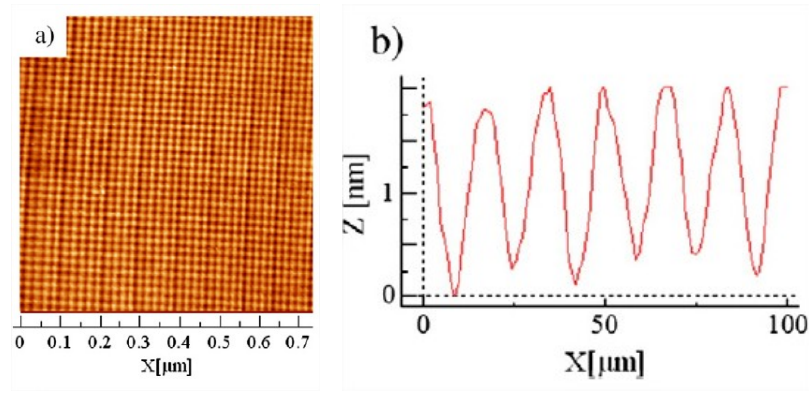


FIGURE 3.7 – Image et profil AFM avec un pas de 24 nm et un diamètre de motif de 15 nm

La stratégie de balayage du faisceau sur la surface influence aussi le motif final. Des paramètres comme le temps par pixel (dwell time) ou encore la superposition des points au cours de la gravure (overlap) ont été étudiés afin d'optimiser les gravures [108, 109, 110, 111]. Le redépôt et la forme en V sont deux phénomènes induits par la gravure ionique. La pulvérisation des atomes du substrat par les ions incidents va provoquer un déplacement de la matière sur la surface de l'échantillon. Cependant, les atomes pulvérisés n'ont pas tous la même énergie, ni la même liberté de se déplacer, ce qui induit le redépôt. Ce phénomène va donc d'une part augmenter la taille des motifs et d'autre part diminuer les taux de pulvérisation. De nombreuses études ont été consacrées afin de limiter le redépôt [105, 112, 113].

De même, la forme en V observée après gravure ionique est due au manque de degré de liberté à être éjecté du fond du motif par rapport aux atomes situés proche de la surface du motif, qui en possède plus. De plus, le faisceau possède une distribution énergétique spatiale en forme de gaussienne, ce qui induit une pulvérisation plus importante en son centre que sur les queues de faisceaux.

### 3.3 Structures

Comparé aux autres techniques de lithographie, le FIB permet de réaliser une gravure directe sur la surface de l'échantillon. L'absence de masque permet à l'utilisateur de réaliser n'importe quel type de motif. Le logiciel de l'équipement permet de réaliser des formes de base (points, lignes, rectangles, cercles) mais aussi des variantes de ces motifs (rectangles en escalier, utilisés dans les premières étapes de la préparation de lame TEM ou encore des anneaux concentriques). Des motifs sont présentés en figure 3.8. La création de réseaux de motifs, grâce à un module implémenté dans le logiciel, permet d'organiser les motifs à grande échelle afin de fabriquer divers systèmes. Un exemple est la réalisation de résonateurs de Mie, organisés et contrôlés en taille, position et composition ou la réalisation de nanostructures diélectriques tridimensionnelles présentant des

propriétés d'absorption, aboutissant à un piégeage de la lumière [114]. Ce type de procédé ouvre des voies intéressantes pour des applications photovoltaïques, afin d'améliorer les paramètres des cellules en diminuant la réflexion en surface, générant plus de porteurs, ainsi que dans les dispositifs optiques.

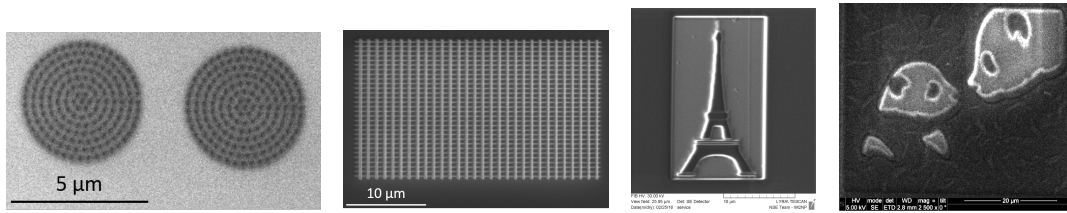


FIGURE 3.8 – Différents motifs réalisés par FIB

Dans les prochaines parties, je vais m'intéresser aux différents phénomènes qui se déroulent entre le faisceau ionique primaire et le substrat, c'est-à-dire l'interaction ion-matière (figure 3.9).

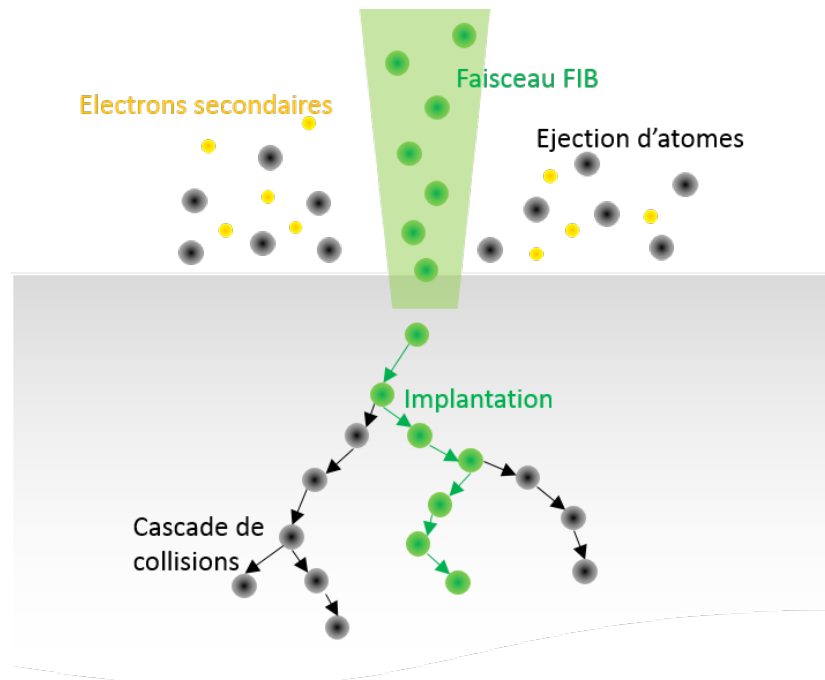


FIGURE 3.9 – Interactions ion-matière

A l'échelle macroscopique, trois phénomènes sont mis en avant : la pulvérisation, issue du bombardement ionique énergétique des atomes du substrat, l'implantation ionique et la génération de défauts, correspondant à une amorphisation. Ces défauts sont issus des cascades de collisions générées par le trajet des ions dans le substrat. Enfin, on peut aussi réaliser de l'imagerie grâce à l'émission d'électrons secondaires issus de cette interaction.

### 3.4 Implantation

L'implantation est un des phénomènes induit naturellement par le FIB. Comparé aux implanteurs traditionnels, dont l'énergie est beaucoup plus élevée (jusqu'à quelques MeV) [115], le FIB travaille principalement autour de quelques dizaines de keV (typiquement 30 keV) [100, 102]. Une autre différence entre FIB et implanteur réside dans le système de focalisation du FIB, permettant de réaliser une implantation très localisée.

La dose critique de génération de défauts est atteinte plus rapidement par FIB que par implantation ionique. En effet, un facteur pouvant aller jusqu'à 10 pour les éléments légers est observé par Tamura [116] et est présenté en figure 3.10.

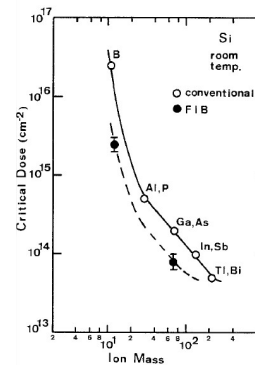


FIGURE 3.10 – Comparaison des doses critiques d'amorphisation suivant l'ion utilisé

De plus, grâce à la possibilité d'intégrer des sources à alliages dans la colonne ionique, il est possible d'implanter différents éléments successivement sans sortir l'échantillon de la chambre. Les différents éléments qui peuvent être implantés sont répertoriés dans la figure 3.11. Actuellement 60 % des éléments de la classification périodique sont disponibles comme source de FIB [117].

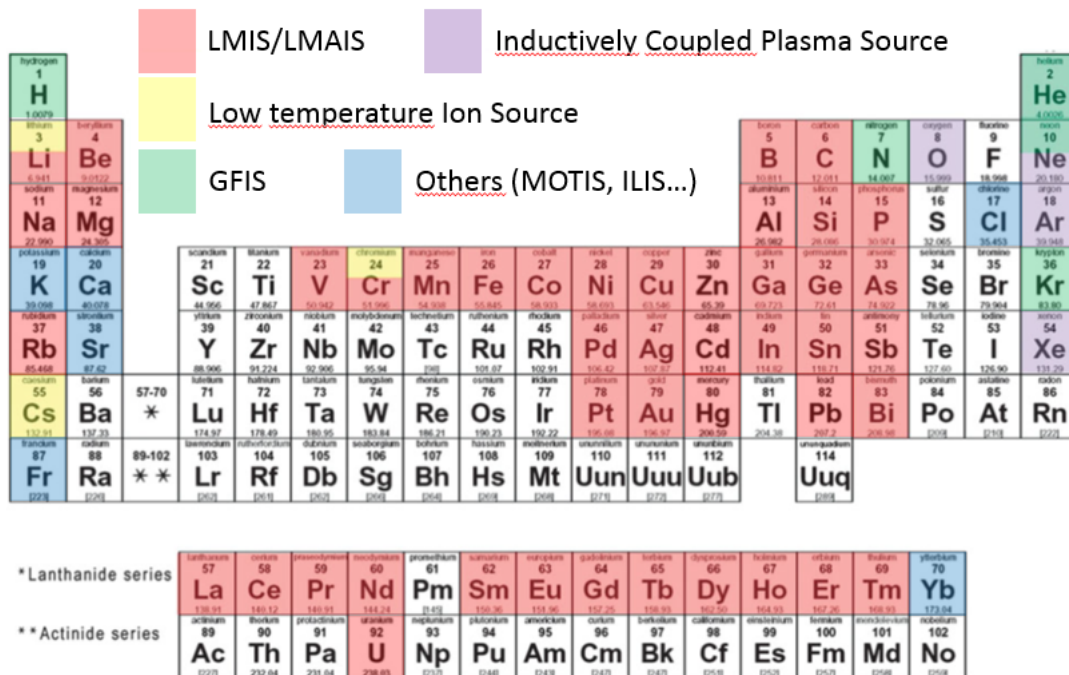


FIGURE 3.11 – Classification périodique des éléments disponibles pour une source ionique [103]

L'implantation permet de changer la nature de la surface et peut modifier les propriétés électriques (dopage), optiques [115, 118] ou électrochimiques [119]. Elle peut aussi être utilisée comme technique de masquage [120, 121].

Paramètre	Implantation ionique	FIB
Diamètre de faisceau	1 cm	0,1 - 1 $\mu\text{m}$
Densité de courant	0,1 mA/cm <sup>2</sup>	0,1 A/cm <sup>2</sup>
Vitesse de balayage	10 <sup>4</sup> cm/s	0,01-10 cm/s
Zone traitée	10 x 10 cm <sup>2</sup>	300 x 300 $\mu\text{m}^2$

TABLE 3.2 – Différence entre les caractéristiques d'un implantateur ionique et d'un FIB [122]

### Modélisations mathématiques

Des modélisations mathématiques ont été élaborées afin de déterminer le trajet des ions incidents dans le substrat et l'implantation finale dans celui-ci. Deux types d'approches fondamentales se retrouvent dans la littérature : l'approche par dynamique moléculaire et l'approche Monte Carlo. La grande différence entre les deux méthodes est d'une part, la précision du modèle et, d'autre part, le temps de calcul.

Dans le cas de la dynamique moléculaire, la détermination de la position et de la vitesse des particules est déterminée à chaque pas de temps incrémenté. Pour des systèmes complexes, cette approche est donc très gourmand en calcul et ne permet de réaliser des simulations que pour des temps de l'ordre de la nanoseconde et pour un nombre peu élevé d'interactions, ce qui permet des simulations précises à très basse énergie et/ou pour des temps très courts [123]. Les résultats sont ensuite extrapolés pour des temps plus longs.

La simulation Monte Carlo, qui repose sur une approche plus probabiliste, permet des temps de calcul raisonnables mais pour des gammes de temps plus élevées. Elle est basée sur l'approximation des collisions binaires (Binary Collision Approximation), meilleure méthode pour décrire la cascade de collisions engendrée par l'ion incident. Les modèles reposant sur cette méthode sont nombreux : MARLOWE [124], TriDYN [125], SRIM : Stopping Range of Ion in Matter [126], ACAT [127]. Les modèles se sont affinés avec le temps : SRIM, par exemple, ne prend pas en compte la cristallinité des substrats, tandis que Crystal-TRIM [128] prend en compte ce paramètre, ce qui permet de prendre en considération les phénomènes de canalisation (channeling). Le programme SRIM-TRIM, qui est le programme le plus populaire en termes d'implantation ionique, réalise des calculs en utilisant des simulations Monte Carlo. Il permet d'étudier tous les éléments de la classification avec une large gamme d'énergie (de 10 eV à 2 GeV). Les informations données par ce logiciel sont nombreuses : la pulvérisation, la distribution tridimensionnelle des ions implantés dans le substrat, le détail des pertes énergétiques... Cependant, ce programme possède quelques inconvénients : hormis l'aspect amorphe des substrats, SRIM ne prend pas en compte la dose envoyée sur l'échantillon. De plus, la taille de faisceau est ponctuelle, ce qui n'est pas le cas lors d'une gravure réelle. Les résultats SRIM montrés dans cette thèse sont tous issus de simulations que j'ai réalisées.

Dans la figure 3.12, je montre quelques exemples de résultats obtenus en utilisant le programme SRIM-TRIM. Nous avons fait varier l'ion incident (gallium, germanium et or) et l'énergie d'implantation (5, 10, 20 et 30 kV). Les différents graphiques ont été réalisés en comptabilisant la trajectoire de 10000 ions, traités de manière séparée et non pas de manière cumulative, ce qui ne représente pas complètement la réalité du FIB.

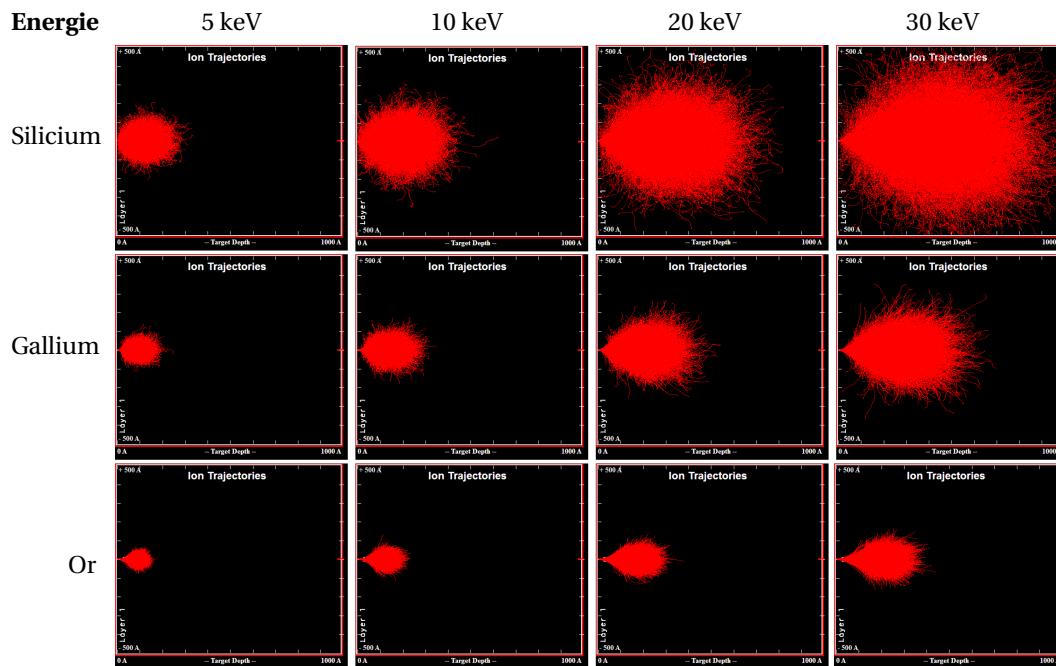


FIGURE 3.12 – Implantation ionique en fonction de l'ion incident et de l'énergie avec SRIM

La détermination des trajets des ions à l'intérieur du substrat peut-être divisée en trois étapes : la première consiste à la pénétration de l'ion dans la première couche du substrat, la deuxième correspond au trajet de l'ion dans l'échantillon et enfin la dernière est l'implantation finale de l'ion, correspondant à son arrêt, dû à une énergie qui n'est plus suffisante pour pouvoir générer des déplacements dans le substrat. La première étape est la pulvérisation au point d'impact du faisceau. Elle correspond à la première perte d'énergie de l'ion incident qui est très peu significative. La seconde étape consiste à la pénétration de l'ion dans le volume, l'ion incident va percuter plusieurs atomes du substrat, correspondant à des collisions inélastiques avec déplacement de ceux-ci, l'ion incident perdant son énergie au fur et à mesure de la cascade de collisions provoquées, avec une énergie  $E - \Delta E$  tandis que l'atome percuté va se déplacer et peut aussi déplacer d'autres atomes (voir figure 3.13). L'énergie perdue au cours de cette cascade de collisions va être perdue sous forme de deux interactions : par pouvoir d'arrêt électronique (interactions avec le cortège électronique) et par pouvoir d'arrêt nucléaire (interactions avec les noyaux des atomes). Aux énergies utilisées par le FIB (< 30 keV), le pouvoir d'arrêt électronique est négligeable et le pouvoir d'arrêt nucléaire est le terme prépondérant.

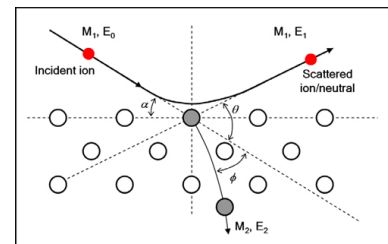


FIGURE 3.13 – Schématisation d'une collision entre deux atomes

### Cas de l'implantation de gallium dans silicium

Un des cas les plus étudiés est l'implantation de Ga dans un substrat de Si [129, 116, 130]. Gnaser [131] rapporte l'évolution de la concentration de Ga en fonction de la dose (de  $10^{14}$  à  $10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>), pour une tension de 30 kV. Au-delà de  $10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>, la concentration de Ga n'excède pas 30% dans le volume.

Sur la figure 3.14, j'ai réalisé des gravures sur le FIB en utilisant une source gallium et préparé une lame TEM



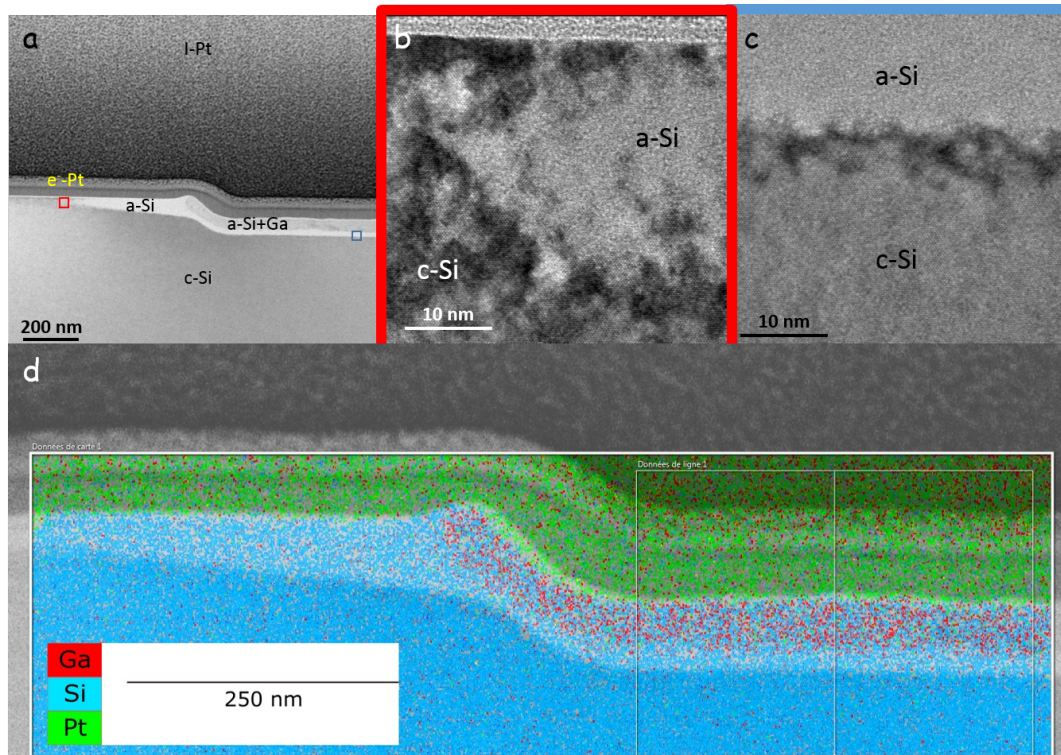


FIGURE 3.14 – a) Image STEM-HAADF d'une tranchée gravée avec l'ion  $\text{Ga}^+$ , b) Zoom dans la partie rouge sur l'image a, à l'interface amorphe/cristal, c) Zoom dans la partie bleue à l'interface en profondeur entre la zone amorphe/cristal, d) Cartographie EDS montrant l'implantation de gallium

sur un échantillon où des gravures à 30 kV ont été réalisés. Les différents contrastes de couleur permettent de déterminer les zones implantées par le FIB. Juste au-dessous du motif, on peut voir une couche continue et homogène riche en gallium (en rouge), détectée sur une profondeur d'environ 55 nm, implantée dans une couche de silicium amorphe (bleu clair) qui elle possède une épaisseur atteignant 70 nm. Une configuration identique a été observée pour 5 doses variant entre  $3 \cdot 10^{16}$  et  $1,5 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. Sur les bords du motif, une extension latérale de l'amorphisation de 500 nm est observable. Elle s'amincit au fur et à mesure que l'on s'éloigne du motif.

Afin d'activer les dopants et de supprimer les défauts cristallins créés, nous avons copié les étapes utilisées en microélectronique. En effet, dans le domaine des semi-conducteurs, l'implantation de dopants est une étape cruciale lors de la création de jonctions PN, notamment lorsqu'on veut réaliser l'activation de ces derniers afin d'améliorer les propriétés électroniques des dispositifs. Une étape, généralement thermique, est alors réalisée afin de rendre effective cette activation (figure 3.15).

### 3.5 Pulvérisation

Le but de cette partie est non plus de considérer l'implantation, mais de se concentrer sur le phénomène de pulvérisation de la matière, qui est à l'origine de la nanostructuration de surface. La formule la plus simple pour calculer cette pulvérisation est une formule semi-empirique de Yamamura [132] donnée dans l'équation

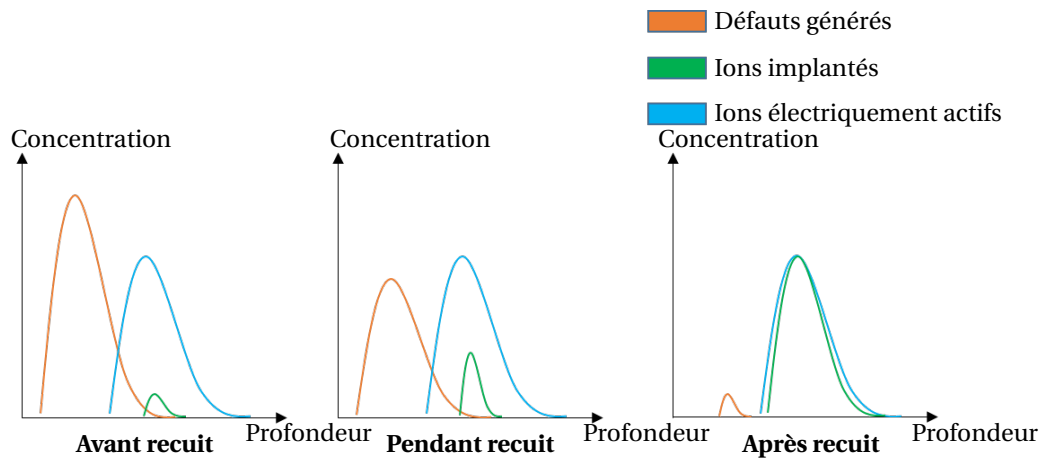


FIGURE 3.15 – Influence du recuit thermique sur la concentration des défauts et de l'implantation

ci-dessous. Cette formule se repose sur la formule de Sigmund [133] basée sur le pouvoir d'arrêt électronique défini par Lindhard, le pouvoir d'arrêt nucléaire et l'énergie de liaison de surface entre autres.

$$Y(E) = \frac{0,042\alpha(m_2/m_1)S_n(E, Z_1, Z_2)}{NU_0} \quad (3.3)$$

avec :

{	$Y(E)$	Taux de pulvérisation en atomes/ion
	$U_0$	Energie de liaison en eV
	$\alpha(m_2/m_1)$	Fonction dépendant de la masse des atomes du substrat et des ions incidents
	$Z_1, Z_2$	Numéros atomiques des ions incidents et des atomes du substrat respectivement
	$S_n$	Pouvoir d'arrêt nucléaire
	$E$	Energie d'accélération des ions incidents en keV
	$N$	Densité du substrat

Cette équation donne des résultats corrects en incidence normale mais s'écarte des données expérimentales lorsque l'angle d'incidence devient trop élevé [134]. La pulvérisation dépend de la masse des espèces (substrat et ion) mais aussi de l'énergie d'accélération des ions incidents et de l'interaction (pouvoir d'arrêt) entre les ions et les atomes du substrat. Pour améliorer la pulvérisation, plusieurs méthodes sont possibles : l'ajout d'un gaz qui permet une gravure sélective plus rapide, en ajoutant une réaction chimique au phénomène physique de pulvérisation, l'augmentation de la dose afin d'augmenter le nombre d'atomes pulvérisés, le changement de l'angle d'incidence du faisceau sur la surface.

En effet, si on s'intéresse à ce dernier paramètre, en incidence normale, la profondeur de pénétration des ions dans le substrat est maximale. Plus on va modifier cet angle, et plus ce taux de pulvérisation sera élevé, car l'interaction va se rapprocher de plus en plus de la surface. L'angle permettant d'obtenir le taux de pulvérisation le plus élevé se situe à un angle de 80°. Dans la figure 3.16 est présentée l'évolution de la pulvérisation en fonction de l'angle lorsqu'il est compris entre une incidence normale et 45°. Plus le faisceau est incliné, plus le taux d'abrasion sera important. Les motifs réalisés pour cette étude étaient des carrés de  $2 \times 2 \mu\text{m}$  avec des ions  $\text{Si}^{++}$ , provenant d'une source AuSi, pour une dose de  $3,5 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, ce qui permet une gravure plus rapide.

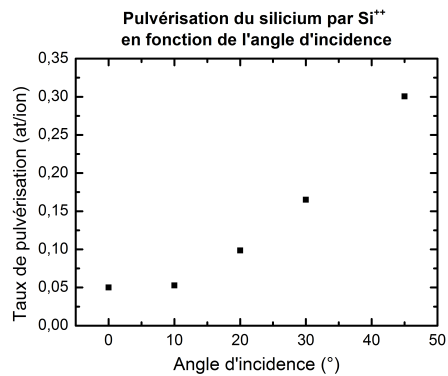


FIGURE 3.16 – Evolution de la pulvérisation en fonction de l'angle pour  $\text{Si}^{++}$  sur Si

De plus, afin de faciliter la pulvérisation, qui se produit lorsque le substrat est déjà amorphe, le gonflement (swelling) de celui-ci va avoir lieu, ce qui va entraîner la rupture de liaisons entre atomes du substrat. Frey a observé que pour le système ion  $\text{Ga}^+$  /substrat Si, la dose critique entre ces deux régimes est aux alentours de  $3 \cdot 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> [135] pour une tension de 30 kV. Pour le même système, la dose critique d'amorphisation est atteinte deux décades plus tôt (aux alentours de  $10^{14}$  [129]).

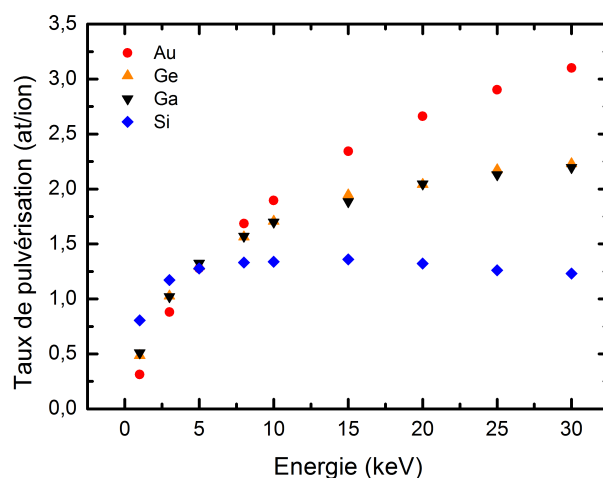


FIGURE 3.17 – Evolution de la pulvérisation en fonction de l'énergie d'accélération des ions sur un substrat de Si (Résultats SRIM sur 5000 ions) [126]

Afin de vérifier les résultats prédits par SRIM, une étude en fonction de la dose a été réalisée avec les ions  $\text{Ga}^+$  et  $\text{Au}^+$ . Des doses comprises entre  $3 \cdot 10^{16}$  et  $5 \cdot 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup> ont été étudiées avec un courant de sonde de 10 pA dans les deux cas et les motifs gravés étaient des carrés de  $1 \times 1 \mu\text{m}$ .

A 30 kV, la pulvérisation des atomes de silicium par  $\text{Ga}^+$  est sous-estimée d'un facteur 1,09 par SRIM, tandis qu'elle est sous-estimée d'un facteur 1,33 par SRIM pour  $\text{Au}^+$ . Cette différence peut être expliquée par le fait que la dose n'est pas prise en compte par le programme SRIM, surtout pour la gravure avec l'or.



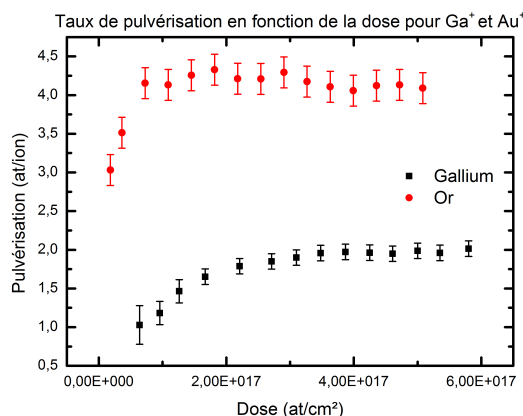
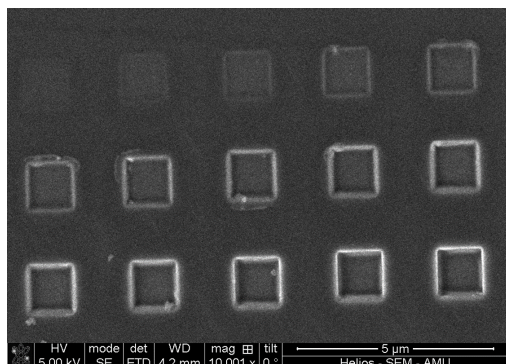


FIGURE 3.18 – Image MEB des motifs réalisés au gallium et comparaison de la pulvérisation du silicium par les ions gallium et or

Enfin, j’ai regardé l’influence de l’énergie sur le taux de pulvérisation. L’étude a été réalisée avec l’ion  $\text{Ga}^+$  à des énergies de 8, 20 et 30 keV. Puis, j’ai comparé le taux de pulvérisation expérimental avec deux types de simulations (tableau 3.3). Les trois résultats obtenus sont concordants.

	Pulvérisation (at/ion)		
	8 kV	20 kV	30 kV
Expérimentale	1,69	1,97	2,37
SRIM	1,57	1,96	2,18
Yamamura	1,78	2,25	2,41

TABLE 3.3 – Comparaison des taux de pulvérisation expérimentaux et théoriques (2 modèles) en fonction de l’énergie

[Comparaison des taux de pulvérisation expérimentaux et théoriques (2 modèles) en fonction de l’énergie]

## 3.6 Génération de défauts et restauration

### 3.6.1 Influence des paramètres minimisant la génération de défauts

L’interaction du faisceau ionique, très énergétique, avec la surface du substrat va générer plusieurs défauts à l’intérieur du substrat : substitution des atomes du réseau, déplacement en site interstitiel et implantation de l’ion incident. Ces défauts ponctuels peuvent être accompagnés de défauts plus étendus (fautes d’empilement et dislocations). Lorsque le désordre cristallin devient trop important cela provoque l’amorphisation de la zone impactée par le faisceau ionique. Plusieurs stratégies visant à minimiser la zone amorphe générée par le faisceau sont possibles :

- réduire l’énergie des ions incidents [136, 137, 138],
- réduire la dose [107],
- réduire la masse de l’ion incident [139],
- réduire la température du substrat [140, 141].

### Influence de l'énergie des ions incidents sur l'amorphisation

Avec les ions gallium, un balayage en énergie (8, 20, 30 kV) à dose identique ( $2,1 \cdot 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>) a été réalisé afin de déterminer l'impact de l'énergie du faisceau sur la génération des défauts. En effet, une réduction de l'énergie d'accélération permet de réduire la profondeur d'implantation des ions incidents, ce qui limite la génération de défauts en profondeur. Des images TEM montrant les motifs gravés sont présentés en figure 3.19. Un agrandissement au niveau de l'interface entre le platine de protection et la zone de gravure FIB est montrée dans cette même figure, mettant en évidence une zone amorphe plus profonde à haute énergie.

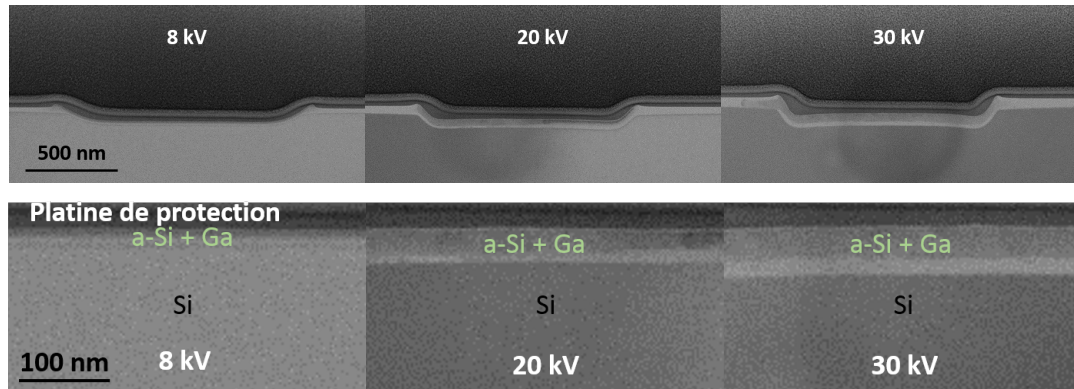


FIGURE 3.19 – Evolution de l'amorphisation en fonction de la tension d'accélération (8, 20, 30 keV)

L'étude a permis de comparer la profondeur d'implantation à trois tensions différentes avec à la fois la détermination de la zone amorphe par imagerie TEM, la limite de la zone d'implantation par profilométrie EDX du gallium. Un bon accord est observé entre les résultats expérimentaux et les simulations obtenues avec le logiciel SRIM pour les trois tensions d'accélération choisies (figure 3.20).

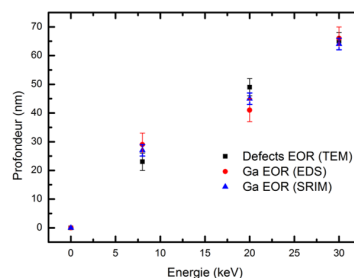


FIGURE 3.20 – Comparaison TEM, EDX et SRIM de la fin de course des ions gallium dans silicium

### Influence de la dose sur l'amorphisation

De très bonnes estimations sont obtenues avec SRIM en termes de profondeur d'implantation et de génération de défauts. Cependant, l'extension latérale de l'amorphisation est mal simulée car le logiciel ne considère qu'un impact ponctuel des ions sur le substrat, ce qui n'est pas représentatif de la condition réelle puisque le faisceau possède une distribution de densité de courant ionique étalée spatialement. Dans une seconde étape, l'influence de la dose sur l'extension des zones amorphisées a été déterminée. Pour cela, j'ai réalisé des

gravures à différentes doses et observé par TEM en section transverse les zones gravées (figure 3.19). Ces expériences se sont déroulées pour une énergie de 30 keV avec des doses variant entre  $3.10^{16}$  et  $1,5.10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>. Le choix de cette énergie se justifie par le fait qu'elle permet une pulvérisation élevée, mais aussi l'obtention de la meilleure résolution. Les amorphisations latérales ont été moyennées des deux côtés sauf pour la dernière dose, située en bord de lame (figure 3.21).

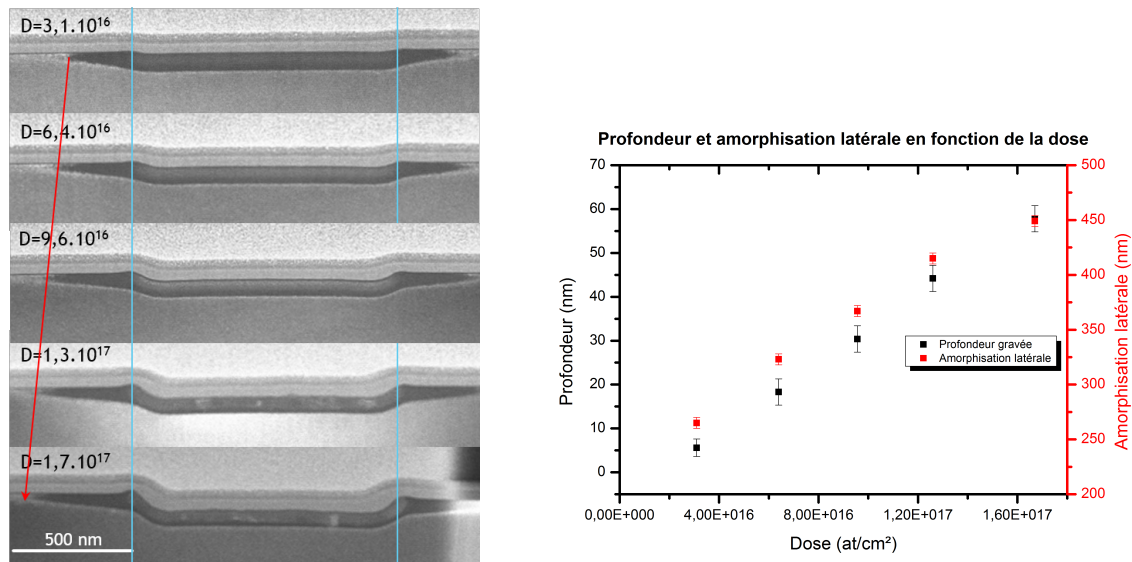


FIGURE 3.21 – Images STEM montrant les 5 tranchées en Ga<sup>+</sup> à gauche, et évolution de la profondeur gravée et de l'amorphisation latérale en fonction de la dose

En fonction de la dose, la profondeur gravée dans le substrat augmente mais l'extension latérale aussi. Cette extension est due principalement aux queues de faisceaux qui amorphisent de plus en plus loin du motif initial. Dès la dose limite de pulvérisation,  $\approx 3.10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>, l'amorphisation latérale mesurée sur les images TEM atteint 250 nm, ce qui est déjà important. Plus la dose augmente et plus cette extension de défauts devient importante, proportionnellement à la profondeur de gravure.

La figure 3.22 permet d'observer l'étendue de la zone amorphe dans un substrat de silicium en fonction de la dose. La dose la plus faible, située en haut à gauche, correspond à une amorphisation très proche du point d'impact du faisceau. A partir de la quatrième dose, l'extension latérale devient de plus en plus importante. Enfin, les étapes réelles de nanostructuration se déroulent avec la pulvérisation des atomes du substrat. L'extension latérale de génération de défauts est due aux queues de faisceaux, provoquées par la dispersion du faisceau au cours du système optique dans la colonne. Pour la dernière dose, la zone du substrat amorphisée est étendue par rapport au motif initial.

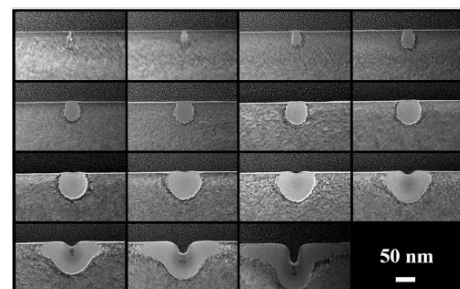


FIGURE 3.22 – Amorphisation d'un substrat de silicium en fonction de la dose de Ga<sup>+</sup> (de  $1,1.10^{-9}$  à  $1,8.10^{-5}$  C/m) [142]

### 3.6.2 Restauration de la cristallinité du substrat

La restauration est une étape thermique essentielle qui permet de recristalliser les zones amorphisées du substrat. Le phénomène se produisant lors de cette restauration est appelé cristallisation par épitaxie en phase solide (Solid-Phase Epitaxy Regrowth). Cette recristallisation apparaît quand une zone amorphe est en contact avec un substrat cristallin. Sous l'effet de la température, les atomes de la région amorphe vont se réarranger localement pour recréer des liaisons à l'interface entre la zone amorphe et la zone cristalline, avec cette dernière qui sert de modèle d'arrangement à la région désordonnée, tout ce procédé se déroulant en phase solide. La vitesse de recristallisation va dépendre de l'orientation cristalline du substrat, du dopage, de la température et du temps [143, 144, 145, 146]. Cependant, un type de défauts reste très stable malgré les paramètres préconisés, ce sont les défauts dits de fin de course (End-Of-Range defects). Ces défauts sont générés à l'interface entre la zone amorphe et la zone cristalline du substrat durant l'étape de recristallisation et correspondent à un excès de silicium interstitiel à l'interface amorphe/cristal. A faibles doses, comprises entre  $5.10^{12}$  et  $1.10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> [147] ces défauts disparaissent complètement avec un recuit approprié. Cependant, les doses utilisées en FIB sont généralement plus élevées que celles-ci, ce qui conduit systématiquement à la création d'une couche amorphe. Dans le cas de l'implantation de silicium dans un substrat de silicium, Claverie a suivi l'évolution de ces défauts EOR avec la température et le temps. Dans un premier temps, les défauts vont être ponctuels suivant les plans {113}. Plus la température est élevée, plus les défauts vont grossir par un murissement d'Ostwald, avec un même nombre d'atomes mis en jeu, ce qui signifie que le rayon des boucles de dislocations va augmenter mais que le nombre de ces défauts va diminuer [148, 149, 150].

La restauration du silicium se produit à partir de 450 °C et l'évolution du taux de cristallisation suit une loi d'Arrhénius en fonction de la température. Différents procédés de recristallisation ont été testés en faisant varier la température et le temps de recuit ainsi que la nature des ions incidents (Si, Au et Ga). Les résultats sont rapportés pour chaque type d'ion dans les sections suivantes.

#### Restauration après gravure Ga<sup>+</sup>

L'énergie des ions Ga<sup>+</sup> utilisés variait entre 8, 20 et 30 keV avec une dose de  $2,1.10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>. Le recuit a été réalisé en deux étapes : 600 °C pendant 10 minutes puis 850 °C pendant 5 minutes sous UHV. Ce recuit est utilisé dans l'industrie microélectronique afin de réaliser l'activation des dopants après implantation. Une observation TEM en coupe a alors été réalisée afin de vérifier la recristallisation du substrat. Les observations montrent une densité importante de dislocations traversantes qui prennent naissance sur les défauts EOR (figure 3.23).

Par ailleurs, après recuit, le gallium n'est plus détecté par EDX, comme on peut le voir sur la figure 3.24. Par contre du Ga est détecté dans la couche de Pt de protection, ce qui est attendu puisque le dépôt de Pt est assisté par des ions Ga<sup>+</sup>). En ce qui concerne le Ga implanté, il a été montré que lors d'un recuit, il diffusait à la fois vers la surface [151] et dans le volume où il se retrouve ensuite très dilué à des pourcentages inférieurs à la limite de détection EDX.

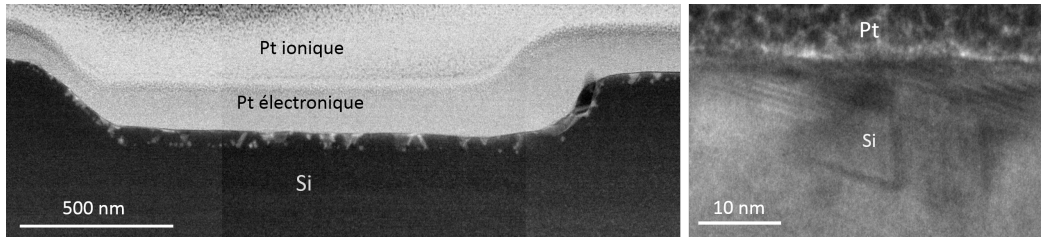


FIGURE 3.23 – Observation STEM en coupe de la tranchée à 30 kV à gauche et image TEM de défauts proches de la surface à droite

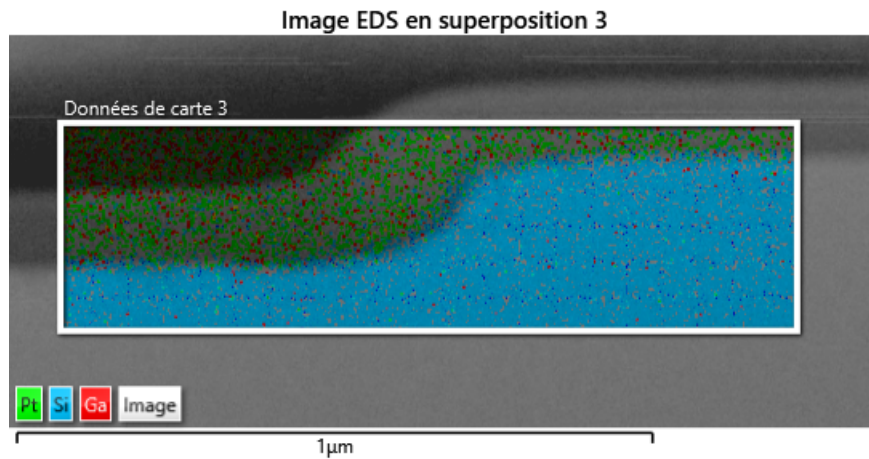


FIGURE 3.24 – Cartographie EDX de la tranchée à 30 keV après recuit

### Amorphisation induite par un faisceau $\text{Si}^{++}$

Trois tranchées et deux lignes ont été gravées avec des ions  $\text{Si}^{2+}$ , avec des doses de 1,7;3,5 et 7  $\text{nC}/\text{cm}^2$  pour les tranchées et 0,16 et 0,32  $\text{nC}/\mu\text{m}$  pour les lignes, ces motifs sont référencés respectivement T1, T2, T3 et L1, L2. Cependant, la distance entre les motifs gravés n'était pas suffisante et une interférence (non voulue) entre les zones amorphes des différents motifs a été observée (figure 3.25). On peut noter aussi, une asymétrie des motifs induite par un mauvais réglage de l'astigmatisme. Cette asymétrie est aussi visible au niveau de la forme de la zone amorphe.

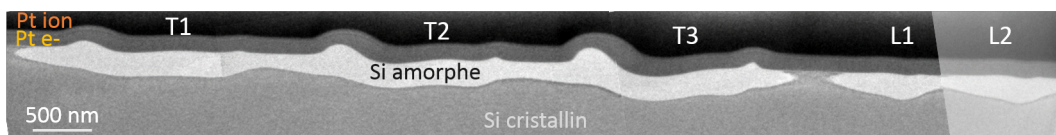


FIGURE 3.25 – Image TEM en coupe du substrat de Si gravé par FIB avec  $\text{Si}^{++}$

La profondeur d'implantation maximale de ces ions, calculée par SRIM, est alors d'environ 200 nm. Expérimentalement, la profondeur moyenne d'amorphisation est constante pour les 5 motifs étudiés et est de  $214 \pm 7$  nm. L'estimation donnée par SRIM est donc juste malgré l'approximation faite sur la charge des ions incidents. Si on s'intéresse aux amorphisations latérales induites par les tranchées, la détermination est plus complexe. Le tableau 3.25 résume les résultats obtenus.

Motif	Côté	Extension (nm)
Tranchée 1	Gauche	530
Tranchée 3	Droit	360
Ligne 1	Gauche	626
Ligne 2	Droit	362

TABLE 3.4 – Extension latérale des motifs

Les extensions latérales mesurées montrent une différence d'un facteur 1,5 à 1,8 entre le côté droit et le côté gauche des motifs, confirmant que l'astigmatisme joue un rôle très important dans le réglage du faisceau. La comparaison avec les ions  $\text{Ga}^+$  est difficile car les ions  $\text{Si}^{2+}$  sont chargés deux fois, ils subissent donc deux fois l'énergie d'accélération soit 60 keV et non pas 30 keV comme dans le cas du Ga. Ceci explique en partie la plus forte épaisseur des zones amorphisées dans le cas des ions Si. Par ailleurs, le silicium étant un élément plus léger et plus petit, il est attendu que les ions  $\text{Si}^{2+}$  pénètrent plus que les ions  $\text{Ga}^+$ . En effet, d'après SRIM, la profondeur de pénétration du  $\text{Si}^{2+}$  est 3 fois plus importante que celle des ions gallium (200 nm contre 60 nm).

### Restauration après gravure $\text{Si}^{++}$

Pour restaurer les défauts générés par le FIB, trois procédés ont été effectués à différents temps / températures.

- 600°C - 10 minutes puis 850°C - 5 minutes
- 450°C pendant 30 minutes
- 700°C pendant 30 minutes

**Traitement à 600°- 10 min et 850°- 5 min** Nous avons tout d'abord suivi les procédés utilisés en microélectronique pour la recristallisation des couches après implantation ionique des dopants. Ce sont en général des procédés en deux étapes : une première étape, à basse température, est censée recristalliser le substrat, puis une seconde à plus haute température, doit permettre d'éliminer les derniers défauts. Le recuit a été réalisé dans le bâti MBE, sous ultra-vide ( $10^{-10}$  torr). La tranchée T3 et la ligne L1 sont présentés en figure 3.26.

Le procédé a permis de recristalliser entièrement la couche amorphe jusqu'à la surface. Cependant, des défauts EOR sont encore observés enterrés dans le volume du substrat.

**Traitement à 450°C - 30 min** Le second traitement est un recuit à 450°C. L'aspect général après recuit est montré en figure 3.27. Les zones amorphes sont encore visibles et très étendues, excepté entre les tranchées 2 et 3 où le Si a été recristallisé.

Les extensions latérales d'amorphisation mesurées après recuit sont les suivantes sont présentées dans le tableau 3.5.

Des images au niveau des défauts de EOR ont été réalisées pour montrer la progression du front de recristallisation. J'ai ainsi pu déterminer que la couche recristallisée avait progressé de 20 nm en 30 minutes dans



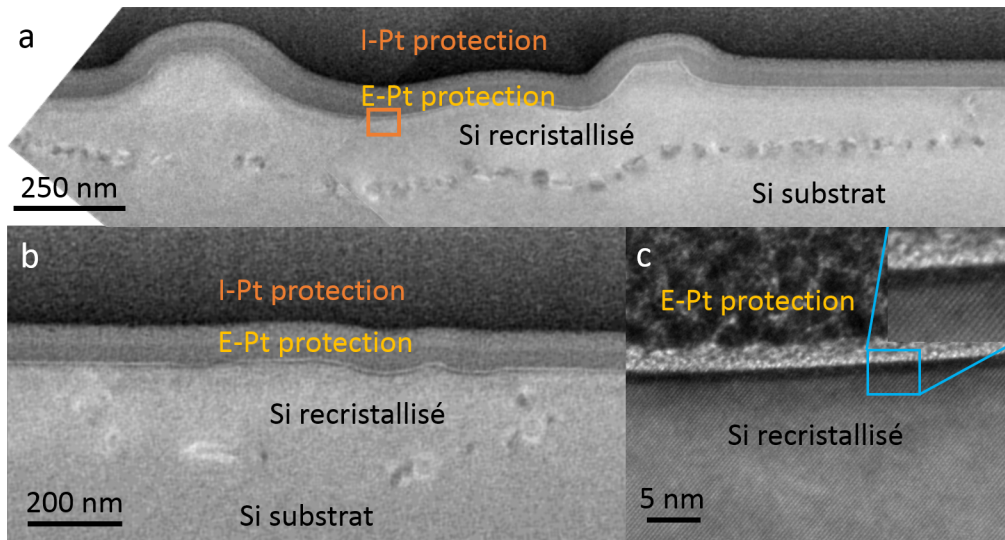


FIGURE 3.26 – a) Image TEM de T3 avec les défauts de EOR visibles après recuit, b) Image TEM de L1 et c) Image HRTEM montrant la recristallisation jusqu'à la surface - Recuit 600°-10min + 850°-5min

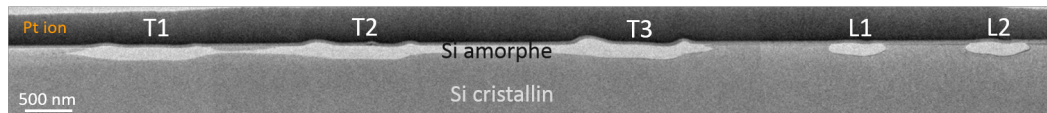


FIGURE 3.27 – Image TEM après recuit à 450 degrés Celsius

Ligne	Dose (nC/ $\mu$ m)	Extension gauche	Extension droite	Profondeur
L1	0,16	550 nm	320 nm	180 nm
L2	0,32	620 nm	340 nm	190 nm

TABLE 3.5 – Extension en profondeur et latérale de l'amorphisation suite au recuit à 450 °C

l'axe z. La figure 3.28 permet de visualiser le caractère cristallin de la couche recuite, la position du front de recristallisation et les défauts de EOR.

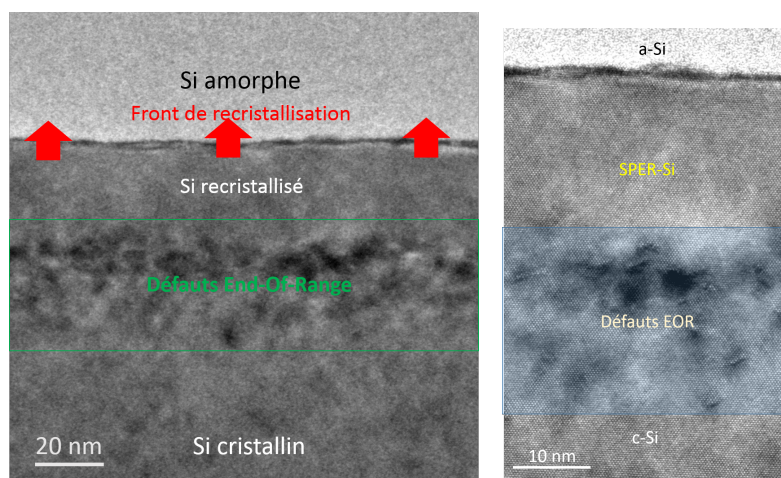


FIGURE 3.28 – Image TEM du front de recristallisation et des défauts EOR à 450°C - 30 min

La vitesse de recristallisation dans ces conditions est donc d'environ 0,7 nm par minute, légèrement plus élevée que les données de la littérature, aux alentours de 0,5 nm par minute en extrapolant les courbes trouvées dans la littérature. Cet écart peut être expliqué par le temps de la montée en température de l'échantillon qui n'est pas instantanée dans le bâti MBE, ce qui implique un budget thermique plus élevé. Si on compare la différence d'amorphisation latérale pour les deux lignes (L1 et L2), on observe une légère augmentation de l'extension de l'amorphisation pour la dose la plus élevée ( $\approx 10\%$  en plus), ce qui peut être expliqué par un impact plus important des queues de faisceaux.

**Traitement à 700°C - 30 min** Le troisième recuit a été effectué à une température de 700°C pendant 30 minutes. Une image à faible grandissement de la couche (figure 3.29) montre que les zones amorphisées ont été totalement recristallisées.

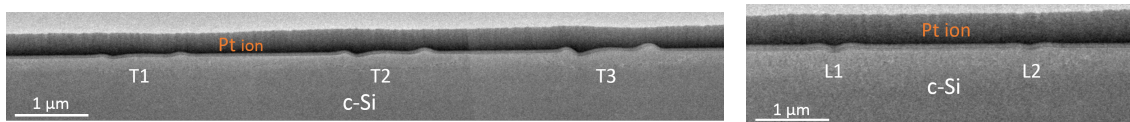


FIGURE 3.29 – Image TEM à grande échelle du substrat gravé après un recuit à 700 degrés Celsius

Ce recuit a conduit à la recristallisation complète de la couche de silicium amorphe mais quelques défauts EOR, bien que de densité très faible, sont encore présents. La tranchée T3 est montrée, bien que les défauts EOR soient peu visibles en figure 3.30.

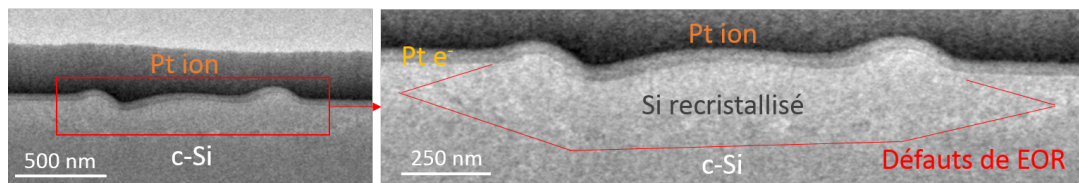


FIGURE 3.30 – Image TEM de la tranchée T3 - 700°C - 30 min

En conclusion des gravures silicium, j'ai montré qu'il était possible d'éliminer totalement la zone amorphe par des recuits à haute température (typiquement 700°C pendant 30 min). Par ailleurs, le recuit à 700°C permet aussi d'éliminer presque la totalité des défauts EOR créés par le bombardement ionique, tandis que le recuit en deux étapes (600 puis 850°) aboutit à la formation de défauts EOR plus importants. Un tel résultat n'avait pas été obtenu avec les ions  $\text{Ga}^+$  puis la présence de dislocations transverses avait été observée et remontaient des défauts EOR jusqu'à la surface. Le recuit à 450°C ne permet pas de recristalliser toute la couche amorphe dans le temps que nous avons décidé. La condition réalisée à 700°C pendant 30 minutes semble donc être la plus adaptée pour recristalliser les substrats sur lesquels nous travaillons, parmi les trois recettes de recuits étudiés.



## Restauration après gravure Au<sup>+</sup>

Les doses utilisées pour les gravures Au<sup>+</sup> sont les mêmes que celles utilisées dans la section précédente avec les ions Si<sup>2+</sup> (courant de 135 pA). Cependant, les tranchées obtenues sont beaucoup plus profondes par rapport à celles obtenues avec le silicium (voir figure 3.31).

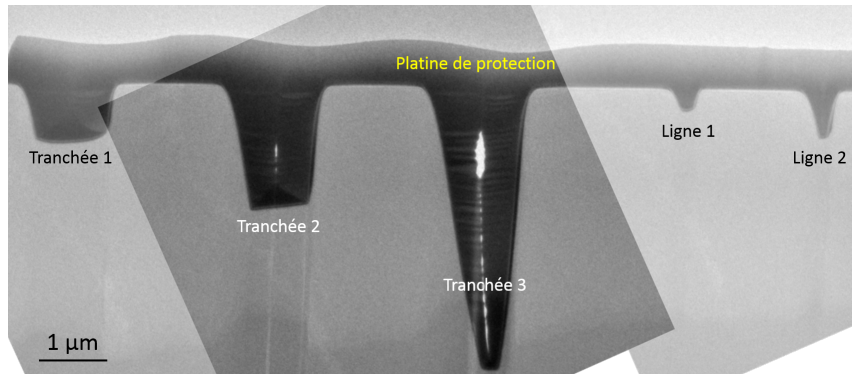


FIGURE 3.31 – Image générale TEM après gravure or

Avec ces gravures, la forme en V est clairement mise en évidence, notamment pour la tranchée 3. Une cartographie EDX de la tranchée T2 met en évidence une couche continue riche en or sous la surface 3.32.

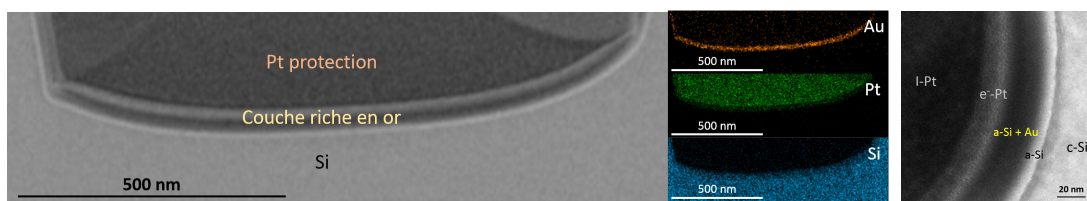


FIGURE 3.32 – Image TEM de T2 + cartographie EDX à gauche après gravure Au<sup>+</sup> et image TEM montrant plus précisément la couche implantée d'or à droite

Le profil chimique en profondeur obtenu par EDX afin de déterminer le pourcentage d'or implanté est présenté en figure 3.33. Il est en très bon accord avec le profil de distribution des ions implantés à énergie de 30 keV simulé par SRIM 3.33.b)).

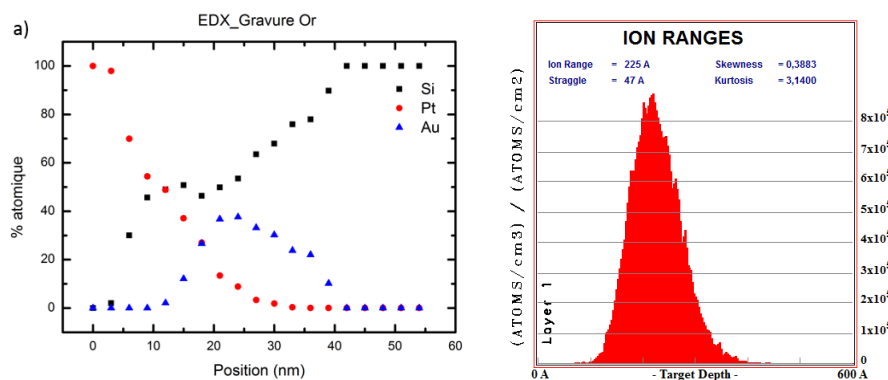


FIGURE 3.33 – (a) profil chimique EDX en profondeur du substrat après gravure et (b) simulation du profil d'implantation Au<sup>+</sup>

Dans les deux cas, le maximum d'implantation se situe à environ 22 nm avec une courbe d'allure PearsonIV de 40 nm et 12 nm de largeur à mi-hauteur, respectivement pour la mesure sur échantillon et SRIM. Cette différence peut s'expliquer par le faisceau STEM qui a un diamètre de 3 nm.

Les motifs gravés à l'or ont ensuite été recuits à 600°C pendant 10 minutes puis 850°C - 5 minutes, toujours sous UHV dans le bâti MBE. Une recristallisation totale de la zone amorphe a été obtenue (et est présentée en figure 3.34) ainsi que la suppression des défauts EOR.

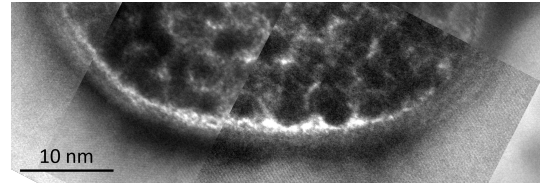


FIGURE 3.34 – Image TEM montrant la recristallisation jusqu'à la surface

Néanmoins, le recuit a conduit à la formation de gouttes or-silicium juste en bord de motifs gravés, que ce soit au niveau des tranchées ou des lignes. Un exemple en est présenté à la figure 3.35 avec le coin de la tranchée ayant une dose de 7 nC/cm<sup>2</sup>. Cette technique de formation des gouttes avait été utilisée lors de la thèse de A. Benkouider afin d'organiser des réseaux de gouttes de Au pour la croissance de nanofils SiGe [152].

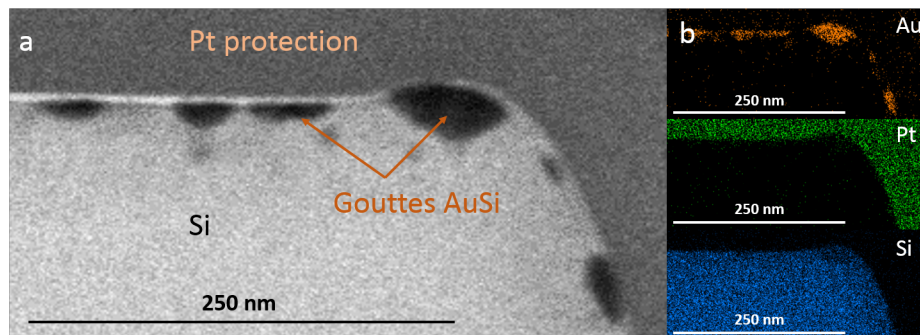


FIGURE 3.35 – a) Image STEM et b) cartographie EDX des zones gravées après recuit à 600°C - 10 min puis 850°C - 5 min

Une recristallisation quasi-complète est donc aussi obtenue avec les ions Au<sup>+</sup>, permettant une utilisation du FIB avec cette espèce, si elle n'est pas jugée contaminante pour le procédé.

### 3.7 Développement d'un procédé optimisé

Nous avons vu qu'en fonction des conditions de gravure, dépendante des ions utilisés et du substrat à nanostructurer ainsi que de l'énergie et de la dose ionique, les défauts engendrés par le FIB peuvent être étendus. Ces défauts peuvent être annihilés suite à un traitement thermique permettant une recristallisation quasi-complète de la couche impactée. La majorité des FIB fonctionne avec une source gallium avec de très bonnes caractéristiques. Cependant, ce type de sources peut engendrer une contamination suivant le substrat utilisé. Dans cette optique, il est préférable d'utiliser des sources à alliages n'amenant aucune contamination, dans notre cas, des sources AuSi ou AuGe pour les ions Si<sup>++</sup> ou Ge<sup>+</sup> respectivement. Pour atteindre des résolutions les plus poussées de l'équipement, l'utilisation d'un courant le plus faible possible sera fortement conseillé pour faire des motifs directs nanométriques. En effet, cette stratégie permet d'obtenir une taille de sonde la plus fine possible, tout en utilisant des ions Si<sup>++</sup> suivi d'une étape de recuit thermique à 700 °C pendant 30

minutes afin de restaurer la cristallinité. En revanche, pour excaver des volumes importants, il faudra utiliser un fort courant, de l'ordre du nanoampère, avec des ions  $\text{Au}^+$  ou  $\text{Xe}^+$ , permettant un taux de pulvérisation très élevé.

### 3.8 Conclusion

En conclusion, le FIB permet la réalisation de structures de très faibles dimensions en une étape directe par rapport aux autres techniques de lithographie. Après avoir développé la composition de la colonne et les paramètres importants aboutissant à la formation d'un faisceau ionique le plus fin et le plus précis possible, je me suis intéressé aux interactions ion-matière. Les principaux phénomènes, la pulvérisation et l'implantation ont été développés, ce qui permet d'utiliser le FIB comme un planteur ionique sur des zones extrêmement précises avec des doses très modulables. L'utilisation de colonnes filtrées permet de travailler avec de nombreux éléments et même d'éviter tout élément étranger, ce qui permet de renforcer les côtés pratique et versatile du FIB. Cependant, la génération de zones amorphes induites par le FIB sont recristallisées suite à un traitement thermique à haute température. Enfin, le développement d'un procédé optimisé a été abordé afin de réaliser des structures précises ou pour pulvériser des volumes importants, en utilisant de manière intelligente la tension d'accélération et le courant de sonde adéquats à ce type d'applications.

Avec le projet ULTINATOOL et la création de structures novatrices combinant les approches ascendante et descendante sous ultra-vide, évitant ainsi tout type de contamination extérieure, une nouvelle approche de nanofabrication est atteinte. Avec la possibilité de descendre la tension d'accélération, l'extension des défauts sera plus faible. De plus, le recuit in-situ dans le bâti MBE permet de réaliser des structures cristallines, qui pourront être utilisées pour des applications futures.

## Fabrication de masters par lithographie ionique

*"Nothing in life is to be feared, it is only to be understood. Now is the time to understand more, so that we may fear less."*

Marie Curie

*Dans ce chapitre, une nouvelle approche, originale, aboutit à la fabrication d'un master, en utilisant le FIB comme technique de lithographie sur une couche poreuse, et la technique de nano-impression pour répliquer les motifs sur substrat de verre et de silicium. Je montrerai dans ce chapitre les avantages non négligeables que la lithographie ionique procure sur les substrats poreux. Puis, nous montrerons comment la réplification du master modifie les propriétés d'une couche réalisée par dip-coating et comment les propriétés des couches évoluent. En travaillant sur le dioxyde de titane, les caractérisations optiques permettent de mettre en évidence le "Black Titania", en répliquant des piliers où la résonance de Mie a été obtenue.*

### Sommaire

<b>4.1</b>	<b>Elaboration de substrat mésoporeux par voie sol-gel</b>	<b>66</b>
4.1.1	Techniques d'élaboration par voie sol-gel	66
4.1.2	Contrôle de l'épaisseur	67
4.1.3	Organisation de la porosité	67
<b>4.2</b>	<b>Fonctionnalisation du substrat par FIB</b>	<b>68</b>
4.2.1	Influence de la porosité	69
4.2.2	Imagerie TEM	74
4.2.3	Influence de l'ion incident	74
<b>4.3</b>	<b>Applications optiques</b>	<b>76</b>
4.3.1	Elaboration du master	76
4.3.2	Transfert des motifs	77
4.3.3	Propriétés optiques des résonateurs de Mie en TiO <sub>2</sub>	78
<b>4.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>82</b>

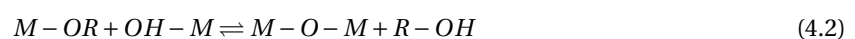
Aujourd'hui, le contrôle de la propagation des ondes électromagnétiques peut être réalisé grâce à des objets dont la taille est voisine de la longueur d'onde de la lumière incidente. Une catégorie de ces objets, les résonateurs de Mie diélectriques, ont été beaucoup étudiés ces dernières années avec, pour perspectives, de nombreuses applications dans les domaines de l'optique et de la photonique. Suivant les caractéristiques de ces nano-objets, l'obtention d'une absorption parfaite ou d'une réflexion parfaite peut être obtenue. La taille des nano-objets est un paramètre critique pour le contrôle de la propagation de la lumière, avec l'indice de réfraction du matériau utilisé [153, 154]. Les principaux matériaux candidats, possédant un haut indice de réfraction, sont le GaP [155], l'AlGaAs [156], le TiO<sub>2</sub> [157], et le SiGe [90]. Il est à noter que le couplage de la lumière entre le substrat et les nanostructures élaborées joue un rôle clef pour l'obtention d'un confinement optimum de la lumière.

Notre étude va se concentrer sur le deuxième paramètre : le contrôle de la taille et de la position des objets. Différentes techniques sont actuellement utilisées : lithographie électronique [158, 159], gravure par voie chimique [160] ou encore PVD [161]. Cependant, ces procédés peuvent être longs, fastidieux et nécessitent souvent plusieurs étapes. Ici, nous présenterons une méthode permettant de créer un moule maître (master), réalisé par FIB. En utilisant une couche poreuse, l'étape de gravure sera beaucoup plus rapide, sans nuire aux propriétés nécessaires à la nanoimpression qui s'en suit. Une étude sur les phénomènes mis en jeu et les gains possibles en termes de taux de pulvérisation sera détaillée. Nous illustrons ce procédé par la réalisation de piliers de TiO<sub>2</sub> de taille micrométrique, et de rapport d'aspect ajustable qui, une fois déposés sur un substrat de verre ou de silicium, en modifient drastiquement les propriétés optiques. Cette technique, basée sur la production de résonateurs de Mie sous forme de piliers en TiO<sub>2</sub>, est une voie de production rapide, versatile et peu onéreuse pour manipuler la lumière à l'échelle nanométrique.

## 4.1 Elaboration de substrat mésoporeux par voie sol-gel

### 4.1.1 Techniques d'élaboration par voie sol-gel

Comme décrit dans le chapitre 2, l'élaboration de couches minces par voie sol-gel permet d'améliorer les substrats vitreux, généralement. Cette méthode permet de réaliser principalement des oxydes. Toutes les techniques d'élaboration par sol-gel reposent sur une réaction chimique simple : l'hydrolyse-condensation. En général, les alkoxydes de métaux sont dispersés dans un solvant organique ou sous forme de poudre, prête à être dissoute. La cinétique de compétition entre l'hydrolyse (équation 4.1) et la condensation (équation 4.2) va dépendre du pH. En effet, en fonction des précurseurs et du pH du milieu, une des deux réactions va être limitante, ce qui permet de déposer soit une couche liquide dans le cas où la condensation est l'étape limitante, soit directement des nanoparticules formées en solution si l'hydrolyse est limitante.



avec R qui représente un groupement organique alkyle de formule générale  $C_nH_{n-1}$  et M le métal de départ. Enfin, suivant le traitement post-réaction appliqué à la solution, celle-ci peut se présenter de différentes manières :

- Dépôt sur un substrat et densification par traitement thermique,
- Séchage pour l'élaboration de xérogels ou de poudres,
- Séchage supercritique pour la réalisation d'aérogels.

L'élaboration de matériaux mésoporeux permet de modifier les propriétés optiques intrinsèques en abaissant l'indice de réfraction. En effet, la présence de porosité abaisse la valeur de ce paramètre, ce qui est notamment utilisé pour le développement de revêtements anti-reflets [162, 163]. De plus, ces matériaux s'avèrent également intéressants car ils peuvent piéger la lumière en introduisant une rugosité de surface de la couche mésoporeuse à l'échelle nanométrique.

La technique d'élaboration utilisée ici est l'induction par trempage (dip-coating) dont le schéma explicatif est présenté en figure 4.1. Les trois étapes montrent successivement la plongée du substrat dans la solution, la formation de la couche déposée pendant le retrait et l'évaporation du solvant.

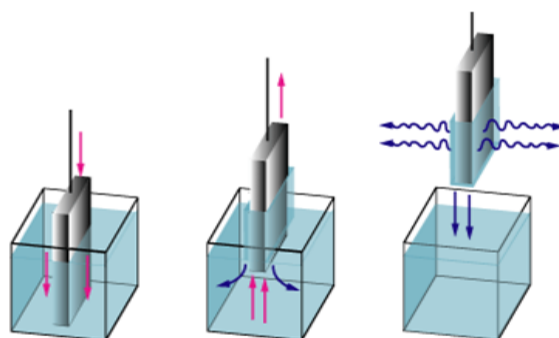


FIGURE 4.1 – Principe du dip-coating [164]

#### 4.1.2 Contrôle de l'épaisseur

La solution est composée de solvants et de précurseurs qui vont former la couche à la suite des réactions d'hydrolyse-condensation. De plus, comme mentionné plus haut, des agents porogènes peuvent être ajoutés au sein de la formulation afin de créer de la porosité à l'intérieur du matériau. L'épaisseur de la couche déposée est contrôlée par la vitesse de trempage. Il existe deux régimes de dépôt, le régime drainant pour des vitesses relativement élevées (1 mm/s) et le régime capillaire pour des vitesses de dépôt plus lentes (0,01 mm/s) [165].

#### 4.1.3 Organisation de la porosité

Lors du retrait du substrat de la solution, le solvant s'évapore, permettant aux espèces présentes en solution de s'organiser. Tout se déroule à l'interface entre l'air et la solution, au niveau du ménisque. Pendant le retrait du substrat, une fine couche se dépose à l'interface avec la solution, la concentration des espèces (pré-

courseurs et agents porogènes) devient de plus en plus importante. Les agents porogènes vont se structurer en micelles lorsque la concentration dépasse la concentration micellaire critique, au cours d'un processus appelé auto-assemblage induit par évaporation [166]. Les micelles vont ensuite s'auto-organiser au sein du réseau inorganique flexible partiellement condensé permettant la génération du réseau poreux. Suivant les conditions utilisées, différentes géométries de pores (hexagonales, cubiques...) sont obtenues. Enfin, un recuit thermique permet de finaliser la réaction de condensation et d'éliminer l'agent porogène afin de créer la porosité. Suivant la température de recuit, une cristallisation du réseau inorganique est réalisée.

Pour déterminer la porosité de la couche élaborée, il faut connaître l'indice de réfraction. Pour cela, nous utilisons l'approximation de Bruggeman (Bruggeman Effective Medium Approximation - BEMA) qui permet de calculer la fonction diélectrique pour un système constitué de deux matériaux connus (par exemple, une couche poreuse de SiO<sub>2</sub> avec les pores remplis d'air).

$$f \frac{\epsilon_1 - \tilde{\epsilon}}{\epsilon_1 + 2\tilde{\epsilon}} + (1 - f) \frac{\epsilon_2 - \tilde{\epsilon}}{\epsilon_2 + 2\tilde{\epsilon}} = 0 \quad (4.3)$$

avec :

$$\begin{cases} \epsilon_1 & \text{Fonction diélectrique du matériau constituant les parois (SiO}_2 \text{ ou TiO}_2\text{)} \\ \epsilon_2 & \text{Fonction diélectrique du matériau contenu dans les pores (air dans notre cas)} \\ \epsilon & \text{Fonction diélectrique du milieu} \\ f & \text{Fraction volumique de chaque matériau} \end{cases}$$

Dans le cas de dépôt de matériaux diélectriques transparents, la fonction diélectrique est directement liée à l'indice de réfraction suivant la formule :

$$\tilde{\epsilon} = n^2 \quad (4.4)$$

Dans notre cas, quand les pores sont remplis d'air, une simplification peut-être réalisée puisque l'indice du milieu 2 vaut 1, ce qui signifie que la fonction diélectrique est aussi égale à 1. Ainsi, connaissant l'indice de réfraction de la couche, on peut remonter au pourcentage d'air présent dans la couche et donc à la porosité.

Les différents avantages de la technique de dépôt sont les suivants : élaboration de couches de matériaux solides à basse température, sans recourir à une température de fusion (qui pour les oxydes est généralement élevée), la possibilité de traitement de grandes surfaces pour des applications industrielles, le parfait contrôle de l'épaisseur du dépôt, la très grande pureté des produits et enfin, la possibilité de changer les propriétés des couches déposées en ajoutant un agent porogène, ou en mélangeant plusieurs espèces. Les revêtements fonctionnels issue de la technologie sol-gel présentent des champs d'applications extrêmement larges : hydrophobicité [167], biologie (bioencapsulation [168]), optique (anti-reflet [169, 170]), etc.

## 4.2 Fonctionnalisation du substrat par FIB

La réalisation de masters peut se révéler extrêmement longue et complexe. La lithographie permet de traiter de grandes surfaces en réalisant des motifs sur un substrat. La versatilité du FIB lui confère des possibilités plus importantes pour la génération de motifs divers et originaux. Cependant, graver un matériau volumique comme le silicium peut se révéler long et fastidieux. Une idée originale a été le dépôt d'une couche poreuse

sur un substrat de silicium, permettant une pulvérisation et une mise en forme du master plus rapide.

#### 4.2.1 Influence de la porosité

Pour vérifier cela, nous avons élaborés des couches de dioxyde de silicium par dip-coating. Les motifs réalisés étaient des carrés de  $1,5 \mu\text{m}$  de côté avec des doses variant de  $3.10^9$  à  $1,5.10^{10}$   $\text{pC}/\text{cm}^2$ . Après gravure ionique, la profondeur des carrés a été mesurée par AFM, ce qui permet de connaître le volume excavé. Les gravures FIB ont été réalisées en utilisant les ions  $\text{Au}^+$  avec un courant de 130 pA, permettant de pulvériser rapidement la matière. Les premiers essais présentés en figure 4.2. Le volumé pulvérisé devient important lorsque la dose est élevée et quand le substrat est de plus en plus poreux.

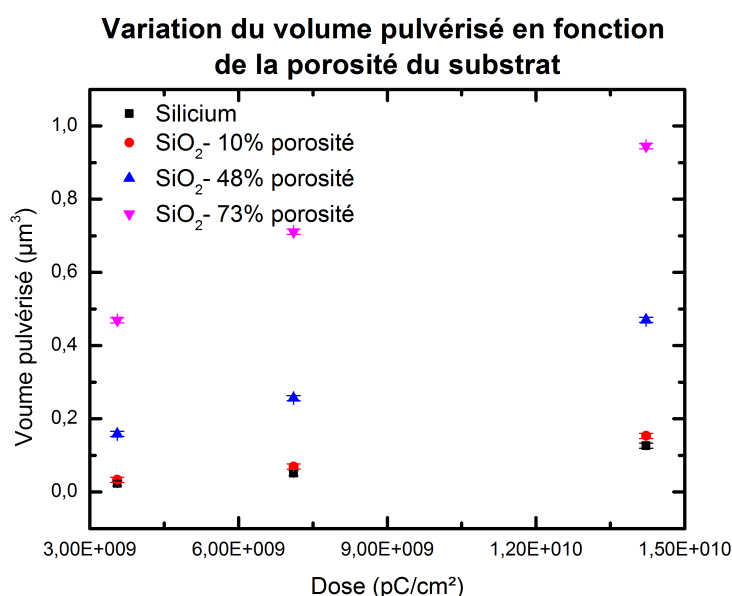


FIGURE 4.2 – Comparaison de la pulvérisation entre silicium et différentes porosités de  $\text{SiO}_2$

Nous avons ensuite regardés, à une dose fixe, l'influence de la porosité sur le taux de pulvérisation. Une étude a été réalisée avec des couches déposées de dioxyde de silicium et de dioxyde de titane élaborées par dip-coating, avec des porosités variant entre 0 à 73 % pour le  $\text{SiO}_2$  et entre 0 et 60 % pour le  $\text{TiO}_2$ . La figure 4.3 présente les pulvérisations normalisées à dose fixe de  $3.10^9$   $\text{pC}/\text{cm}^2$ .

En fonction de la porosité de la couche déposée, une allure exponentielle du volume pulvérisé peut être déterminée pour cette dose, qui est la plus faible envoyée sur les différents échantillons. Cependant, il devient extrêmement compliqué de faire des couches avec 80 % de porosité pour des problématiques mécaniques. La pulvérisation est plus importante pour le  $\text{SiO}_2$  que pour le  $\text{TiO}_2$  du fait de la masse molaire du silicium, plus faible que celle du titane.

Par rapport aux substrats cristallins, les couches poreuses amorphes ne sont pas sensibles au faisceau ionique en termes d'amorphisation et d'implantation, ce qui permet d'utiliser des doses plus importantes. Les mesures ont été effectuées en utilisant une plage plus importante de dose, allant de  $10^8$  à  $10^{11}$   $\text{pC}/\text{cm}^2$ , et une couche déposée plus épaisse ( $> 1 \mu\text{m}$ ) de  $\text{SiO}_2$  avec une porosité de 48 %. Le volume pulvérisé en fonction de



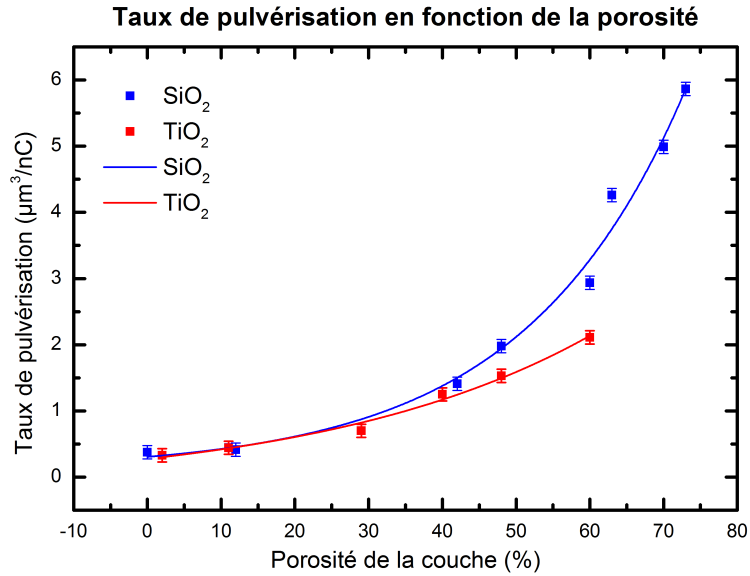


FIGURE 4.3 – Dépendance du taux de pulvérisation en fonction de la porosité

la dose est présenté dans le graphique 4.4.

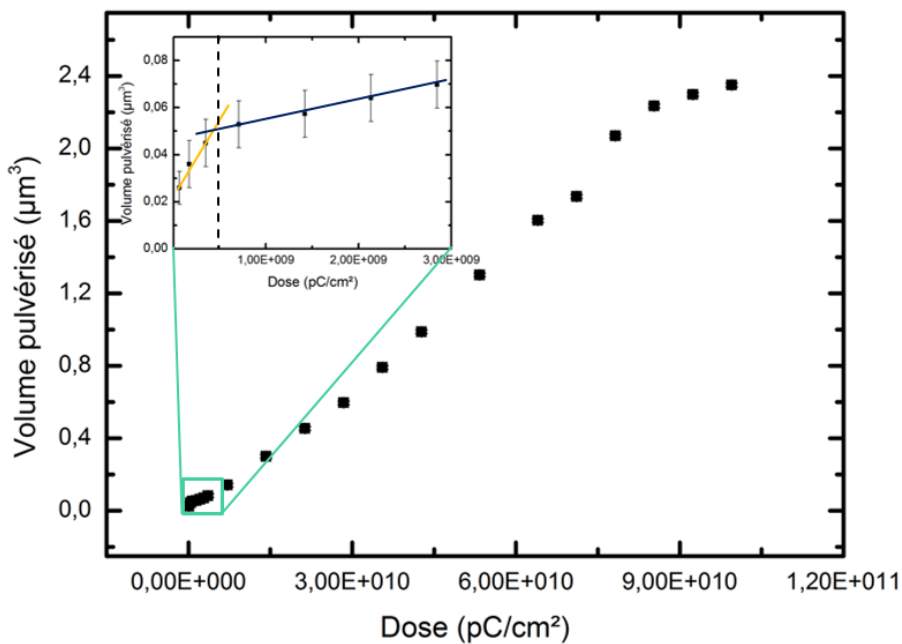


FIGURE 4.4 – Volume pulvérisé de SiO<sub>2</sub> en fonction de la dose

L'allure générale de la courbe présente une partie linéaire pour une large gamme de dose (entre  $5.10^8$  et  $8.10^{10}$  pC/cm<sup>2</sup>). Cependant, en regardant le graphique incrusté, se concentrant sur la partie avec des doses faibles, on observe une rupture de pente pour une valeur de dose de  $5.10^8$  pC/cm<sup>2</sup>. Le coefficient directeur de la partie linéaire pour les doses plus faibles que cette valeur est de  $7.10^{-11}$  µm<sup>3</sup>/(pC/cm<sup>2</sup>) tandis que pour les doses plus élevées, ce coefficient directeur est de  $2,6.10^{-11}$  µm<sup>3</sup>/(pC/cm<sup>2</sup>). Pour que cette différence soit plus

marquée, nous avons ensuite tracé la pulvérisation instantanée.

Les deux derniers points correspondent à l'abrasion du substrat de silicium sous la couche poreuse car la profondeur mesurée par AFM est supérieure à celle de la couche de SiO<sub>2</sub> déposée. Pour une meilleure visualisation de ces deux régimes, la pulvérisation instantanée a été tracée en fonction de la dose (figure 4.5).

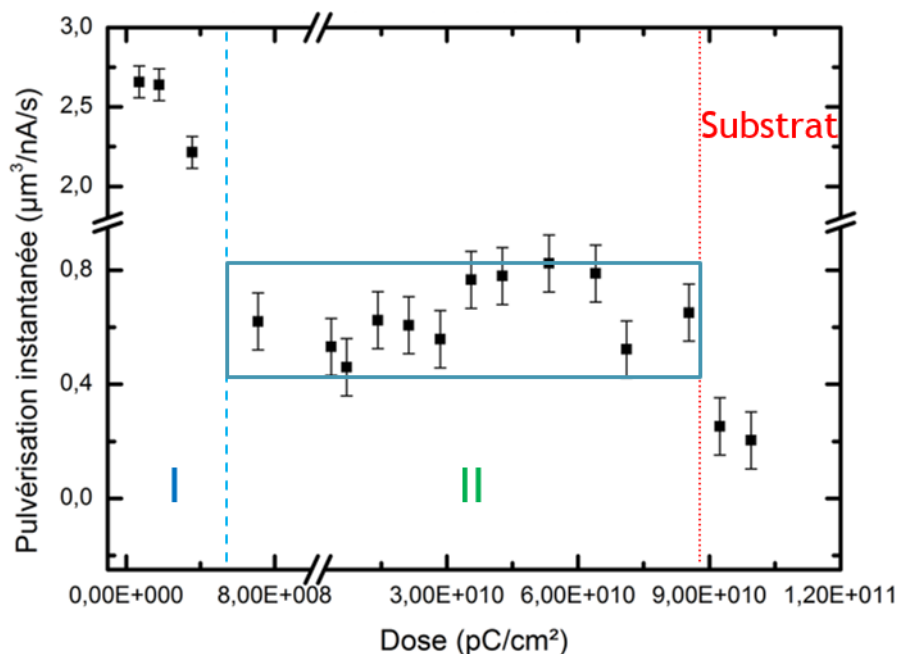


FIGURE 4.5 – Pulvérisation instantanée en fonction de la dose pour une couche de SiO<sub>2</sub>

Dans le premier régime, le taux de pulvérisation est supérieur à 2 µm³/nC tandis que dans le deuxième régime, il est de  $0,6 \pm 0,2 \mu\text{m}^3/\text{nC}$  pour une couche poreuse de SiO<sub>2</sub>. Dans les deux cas, le taux de pulvérisation est plus important que pour le Si massif (taux de pulvérisation  $\approx 0,3\mu\text{m}^3/\text{nC}$ ).

Pour mieux comprendre ces régimes, une analyse ellipsométrique a été réalisée pour des doses correspondant au premier régime (doses inférieures à  $5.10^8 \text{ pC}/\text{cm}^2$ ). Pour cela, des carrés de 400 µm de côté ont été gravés, permettant au faisceau de l'ellipsomètre d'être focalisé, grâce à l'ajout de microspots, sur des aires inférieures (200 µm de diamètre) permettant une mesure de l'indice de réfraction, et donc de la porosité.

Plus la dose est importante, plus la porosité est détruite jusqu'à atteindre une porosité nulle, correspondant à une couche dense. Ce phénomène est dû à l'implantation d'or dans la couche poreuse. Le premier régime est donc caractérisé par l'effondrement de la structure poreuse due au faisceau ionique.

Pour confirmer cette conclusion, des mesures par ellipsométrie-porosimétrie ont permis de mieux comprendre la distinction entre les deux régimes. La porosité initiale de la couche étudiée était élevée (66 %) avec un agent porogène permettant de réaliser des pores de 7 nm de diamètre.

Les deux isothermes ont été réalisées en utilisant l'eau comme adsorbant. En fonction de la pression partielle injectée en eau dans la chambre, on mesure le pourcentage volumique poreux disponible. Les résultats sont présentés en figure 4.7. La première isotherme d'adsorption (en bleu clair), correspondant à la couche

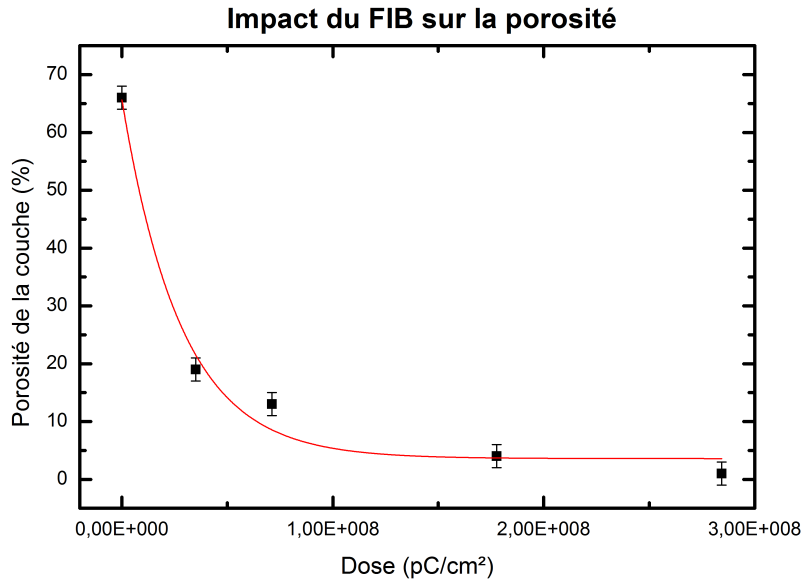


FIGURE 4.6 – Evolution de la porosité de la couche impactée par le faisceau ionique

non gravée, montre un isotherme de type IV, synonyme d'une couche mésoporeuse avec condensation capillaire. Ce phénomène n'est pas réversible d'où la présence de l'hystérésis entre les courbes d'adsorption, en trait plein, et de désorption, en pointillés. Le maximum du volume sondé pour une pression partielle en eau ( $p/p_0 = 1$ ) permet de retrouver le volume poreux initial (66 %). La seconde isotherme, correspondant au régime II (en bleu foncé), ne présente aucun phénomène d'adsorption, ce qui signifie que le volume disponible poreux est nul, confirmant l'effondrement de la porosité dans ce régime et donc une densification de la couche.

Parallèlement à la mesure réalisée sur la couche non gravée, la courbe de désorption permet de déterminer la distribution en taille des pores en utilisant l'équation de Kelvin, présentée ci-dessous. Celle-ci met en relation la pression partielle d'un adsorbant, la tension de surface entre le liquide (l'eau) et l'air d'une interface courbée et la variation de surface occupée par le liquide avec le volume adsorbé [171].

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = \gamma V_l \cos \theta \frac{dS}{dV} \quad (4.5)$$

avec :

{	$R$	Constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
	$T$	Température en K
	$p/p_0$	Pression partielle du milieu
	$\gamma$	Tension de surface en N/m
	$V_l$	Volume molaire du liquide ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )
	$\theta$	Angle de mouillage entre le solide et le liquide
	$dS$	Variation de surface entre le liquide et la surface
$dV$	Variation de volume	

On retrouve, lors de la désorption cette distribution centrée sur un diamètre de 7 nm, ce qui est consistant avec l'agent porogène utilisé (formant des micelles de 7 nm).

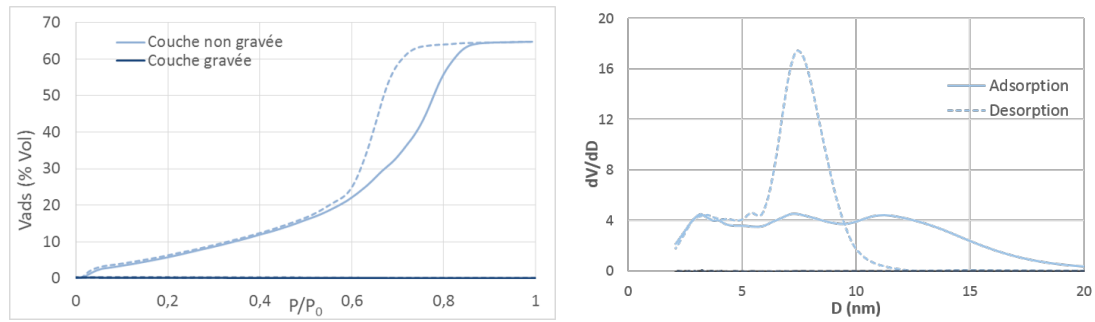


FIGURE 4.7 – Résultats obtenus par les techniques d'ellipsométrie-porosimétrie : à gauche : isothermes d'adsorption d'une couche gravée ou non, à droite, distribution de taille de pores

Toujours sur ce même substrat ( $\text{SiO}_2$  avec 66 % de porosité et épais de 430 nm), nous avons étudiés les paramètres optiques  $n$  et  $k$  (indice de réfraction et absorbance) en fonction de la longueur d'onde. En effet, ces paramètres varient fortement lorsque la couche a été gravée ou non, les résultats étant présentés en figure 4.8. Pour une couche diélectrique, l'absorption  $k$  est nulle tandis que l'indice de réfraction  $n$  décroît en fonction de la longueur d'onde suivant la loi  $n = a + b / \lambda^2$ , ce que l'on retrouve pour la couche non impactée avec  $a \approx 1,17$  et  $b = 0,01$ , ce qui correspond bien à une couche très poreuse puisque l'indice de réfraction du matériau dense est de 1,5 à  $\lambda = 600$  nm. Pour la couche impactée, la réponse est différente et dépend de la longueur d'onde. Un pic caractéristique est observé en absorbance vers 420 nm, tandis qu'un maximum de l'indice de réfraction est observé à 600 nm. L'allure de cette courbe est typique d'une présence de plasmons à l'intérieur de la couche impactée. La gravure aux ions  $\text{Au}^+$ , a abouti à la création de nanoparticules d'or. Pour l'application visée, ces nanoparticules n'ont pas d'effet négatif.

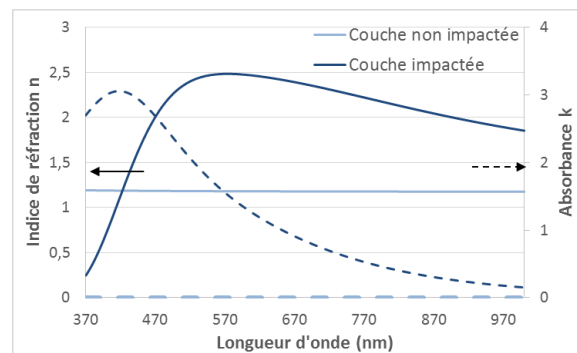


FIGURE 4.8 – Modification des indices de réfraction et de l'absorbance suivant la gravure ionique mesurés par ellipsométrie

Pour confirmer la disparition des pores en fonction de la dose, nous avons observés les couches par MEB. Après abrasion au FIB, en restant dans le premier régime (dose  $< 5.10^8$  at/cm<sup>2</sup>), les pores de la couche déposée ne sont quasiment plus visibles, ce qui confirme l'effondrement des pores. La coupe en tranche n'a pas pu être réalisée car la couche sol-gel n'a pas supporté le clivage réalisé.

La porosité est donc progressivement détruite jusqu'à obtenir une surface presque lisse. De plus, pour la dose la plus élevée ( $3,5.10^8$  at/cm<sup>2</sup>), des nanoparticules sont observées à la surface, ce qui correspond à la résonance plasmonique observée précédemment.

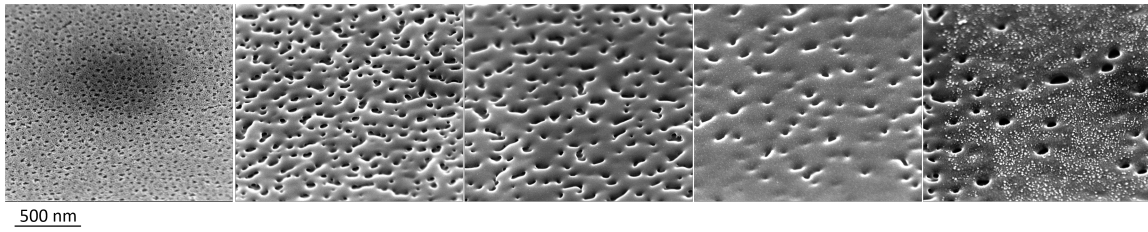


FIGURE 4.9 – Images MEB en fonction de la dose croissante du FIB, de gauche à droite : dose nulle, 3,6 - 7,2 - 17,8 et  $35,5 \cdot 10^7$  at/cm<sup>2</sup>

## 4.2.2 Imagerie TEM

Afin de vérifier l'implantation de l'or dans la couche poreuse, une lame TEM a été réalisée suite à la gravure de carrés avec des doses croissantes en régime II. Une préparation au dual-beam a alors été réalisée pour une observation au TEM Tecnai fonctionnant à 200 kV. Les images présentées en figure 4.10 ont été réalisées en STEM-HAADF en mode champ clair.

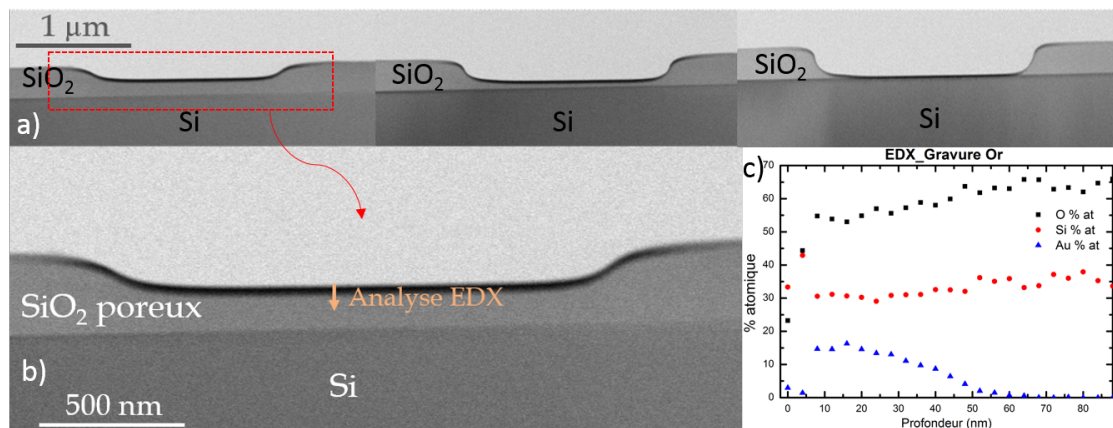


FIGURE 4.10 – a) Image STEM de 3 tranchées avec une dose croissante ( $1,8 \cdot 10^9$  -  $7,1 \cdot 10^9$  et  $2,84 \cdot 10^{10}$  at/cm<sup>2</sup> de gauche à droite, b) et c) Analyse EDX de la tranchée à  $1,8 \cdot 10^9$  at/cm<sup>2</sup>

La zone plus sombre sous-jacente à la tranchée correspond à la couche densifiée contenant l'or implanté. Le même aspect est retrouvé en bord de motif, résultant de l'effet des queues de faisceaux, comme développé au chapitre 3. Une analyse EDX a été réalisée afin de quantifier la proportion d'or implantée au niveau de la tranchée en utilisant une dose de  $3 \cdot 10^9$  at/cm<sup>2</sup>.

L'implantation d'or s'étend sur une profondeur d'environ 60 nm avec un maximum de concentration aux alentours de 20 % atomique. Au-delà de la zone implantée par Au, on retrouve la stoechiométrie de l'oxyde de silicium (67 % d'oxygène et 33 % de silicium). A dose croissante, le maximum de concentration d'or augmente jusqu'à atteindre 40 % atomique pour la dose la plus élevée étudiée ( $1,5 \cdot 10^{10}$  pC/cm<sup>2</sup>).

## 4.2.3 Influence de l'ion incident

Pour déterminer l'effet des ions incidents, des faisceaux de gallium et de xénon en plus des ions Au<sup>+</sup>, ont été expérimentés. Cependant, par rapport au gallium et l'or, le xénon ne peut pas être utilisé avec une technologie

de source liquide. Nous avons donc utilisé une technologie à plasma (gazeuse) afin de réaliser ces gravures. Le FIB utilisé est le Fera3 de Tescan et les expériences ont été réalisées dans les locaux de Tescan Analytics (ex Biophy-Research).

Par rapport aux sources LMIS-LMAIS, les courants possibles avec les technologies de sources gazeuses permet d'obtenir des courants de sonde beaucoup plus élevé (jusqu'à 100 nA contre 20 nA), ce qui implique une vitesse de gravure plus rapide mais en contrepartie, une large taille de faisceau. Cette source n'est donc pas adéquate pour réaliser des motifs avec une grande précision [172].

Trois courants (1 nA, 10 nA et 30 nA) ont été utilisés avec  $Xe^+$  en maintenant une dose constante, le paramètre modifié pour garder ce paramètre identique étant le temps. Les tendances des différentes courbes sont identiques (voir figure 4.11).

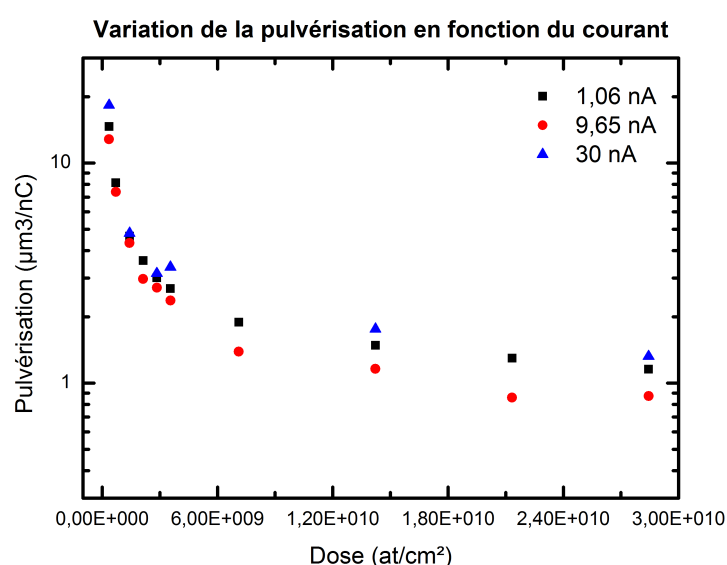


FIGURE 4.11 – Variation du taux de pulvérisation en fonction du courant pour les ions  $Xe^+$

La comparaison entre les trois types d'ions utilisés, à savoir  $Au^+$ ,  $Ga^+$  et  $Xe^+$ , est présentée dans le tableau 4.1. L'énergie primaire des trois espèces ioniques était de 30 keV. Une moyenne a été réalisée sur 4 points du régime II pour des doses entre  $5.10^9$  et  $3.10^{10}$  pC/cm<sup>2</sup>. Ces pulvérisations sur substrat de SiO<sub>2</sub> poreux (48 %) ont été comparées à celles réalisées sur substrat de silicium pour une dose de  $3.10^{10}$  pC/cm<sup>2</sup> (Régime II).

Ion	Pulvé SiO <sub>2</sub> (µm <sup>3</sup> /nC)	Masse (amu)	Pulvé-Si (µm <sup>3</sup> /nC)	Rapport poreux / Si
Ga <sup>+</sup>	0,65	69,7	0,23	2,82
Xe <sup>+</sup>	1,07	131	0,33	3,24
Au <sup>+</sup>	1,49	197	0,41	3,63

TABLE 4.1 – Pulvérisation moyennée sur dioxyde de silicium poreux

La gravure de substrats poreux permet d'obtenir un taux de pulvérisation supérieur d'un facteur 2,5 à celui d'un substrat de silicium pour une couche poreuse à 60 %, quelle que soit la nature des ions incidents utilisés. Pour les ions or et gallium, la résolution ultime est comparable, par contre pour le Xe, on peut excaver de très

grands volumes avec des courants beaucoup plus élevés mais avec une perte de la résolution des motifs gravés.

### 4.3 Applications optiques

En combinant la versatilité du FIB avec la porosité des couches à graver, il est possible de réaliser des masters pour des applications optiques. La fabrication de réseaux de résonateurs de Mie basée sur des matériaux diélectriques représente un sujet de recherche très étudié avec des défis importants pour les applications optiques et photoniques [173]. Grâce à leurs dimensions sub-micrométriques, ces réseaux permettent une manipulation de la lumière pour des longueurs d'onde variant du visible au proche infra-rouge, avec par exemple, la fabrication de miroirs de Bragg, ou de revêtements anti-réfléchissants.

Depuis 2010 [174], l'intérêt des résonateurs de Mie (MRs) en silicium n'a cessé de croître. Les techniques d'auto-assemblage par démouillage sur substrat SOI [30, 46] permettent de réaliser des nanostructures sub-micrométriques avec des indices de réfraction élevés. Cette étude montre la possibilité d'ajustement de la réponse en longueur d'onde en fonction de la taille et de la composition des structures formées ainsi que la possibilité de traiter des wafers entiers.

Cependant, le choix d'utiliser le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) comme matériau pour la réalisation de MRs comme alternative au Si permettrait de capter une plus grande gamme spectrale, jusqu'au proche ultraviolet. La possibilité d'utiliser le  $\text{TiO}_2$  pour des MRs a été démontrée récemment [175, 176].

Ici, j'ai développé un procédé original pour créer des résonateurs de Mie à base de  $\text{TiO}_2$  en deux étapes :

- la fabrication accélérée d'un master en utilisant le FIB
- le transfert par nano-impression du master sur une couche de  $\text{TiO}_2$

Le procédé est expliqué dans la figure 4.13. L'étude a été réalisée à la fois sur un substrat de silicium (pour les images de microscopie électroniques et caractérisations optiques) et sur substrat de verre (pour les caractérisations optiques) [114].

#### 4.3.1 Elaboration du master

Dans un premier temps, un master est généré grâce au FIB en gravant des réseaux de lignes de profondeurs variables dans une couche de  $\text{SiO}_2$  poreuse pour obtenir une vitesse de gravure plus rapide pour la fabrication d'un master grande échelle. Les rapports d'aspect des piliers allant jusqu'à une valeur de 1,5 sont possibles grâce à la gravure FIB. Un schéma décrivant les différentes étapes d'élaboration du master et du moule en PDMS est montré dans la figure 4.12 avec des images MEB de réseaux de lignes gravés. Différents pas ont été utilisés pour structurer le master. Ici, je présenterais des résultats concernant des lignes de pas 800 et 1000 nm.

Les piliers ainsi obtenus, sont ensuite répliqués dans du PDMS qui permet de réaliser un négatif du master où toutes les dimensions du master initial sont respectées.

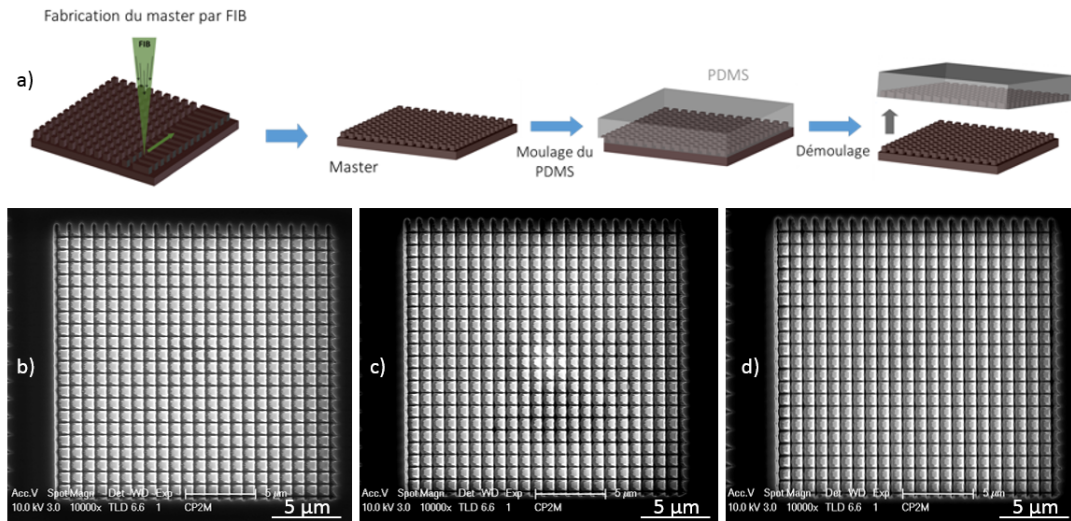


FIGURE 4.12 – a) Schéma représentant les différentes étapes d’élaboration du master jusqu’au tampon en PDMS (courtoisie de Thomas Bottein). Images MEB de piliers créés par FIB avec des pas de  $1\ \mu\text{m}$  et une dose faible en b), moyenne en c) et élevée en d)

### 4.3.2 Transfert des motifs

Ce tampon de PDMS est alors appliqué sur une couche de  $\text{TiO}_2$ , fraîchement élaborée par dip-coating, très peu condensée, ce qui permet un remplissage des cavités du moule en PDMS par la couche sol-gel par l’action des forces capillaires. Un premier recuit, à  $120\ ^\circ\text{C}$ , est réalisé afin de condenser la couche sol-gel élaborée afin de pouvoir enlever le moule en PDMS sans déformer les structures ainsi imprimées. Enfin, un second recuit thermique est réalisé, à une température de  $350\ ^\circ\text{C}$  afin de stabiliser la couche de  $\text{TiO}_2$ . Ces étapes sont résumées dans la figure 4.13 a).

La figure 4.13 b) permet de montrer l’application et le retrait du tampon en PDMS sur la couche xérogel élaborée aboutissant à la formation de pyramides tronquées. Ensuite, sur la figure 4.13 c) et d), on peut observer des images électroniques respectivement du master et de la réplique. La transformée de Fourier des images a été réalisée et est montrée dans des fenêtres réduites en haut à droite. Le résultat révèle un élargissement et un doublement des taches pour la réplique qui pourrait être du à une légère déformation du tampon de PDMS pendant l’impression. Les dimensions des motifs réalisés sont répertoriés dans le tableau 4.2.

Dimensions	Master	Réplique
Hauteur	$320 \pm 20\ \text{nm}$	$200 \pm 15\ \text{nm}$
Largeur	$640 \pm 30\ \text{nm}$	$415 \pm 20\ \text{nm}$
Pas	$800 \pm 30\ \text{nm}$	$800 \pm 30\ \text{nm}$
Largeur basse	-	$400 \pm 25\ \text{nm}$
Largeur haute	-	$200 \pm 10\ \text{nm}$

TABLE 4.2 – Dimensions des motifs mesurés sur le master et sur la réplique

La réduction en taille des motifs transférés est due à une contraction volumique du matériau liée à l’élimination des espèces volatiles inhérents au séchage et au traitement thermique de la couche sol-gel, et est observée sur la figure 4.13 d). La coupe TEM met en évidence la réduction en taille des motifs. On observe une



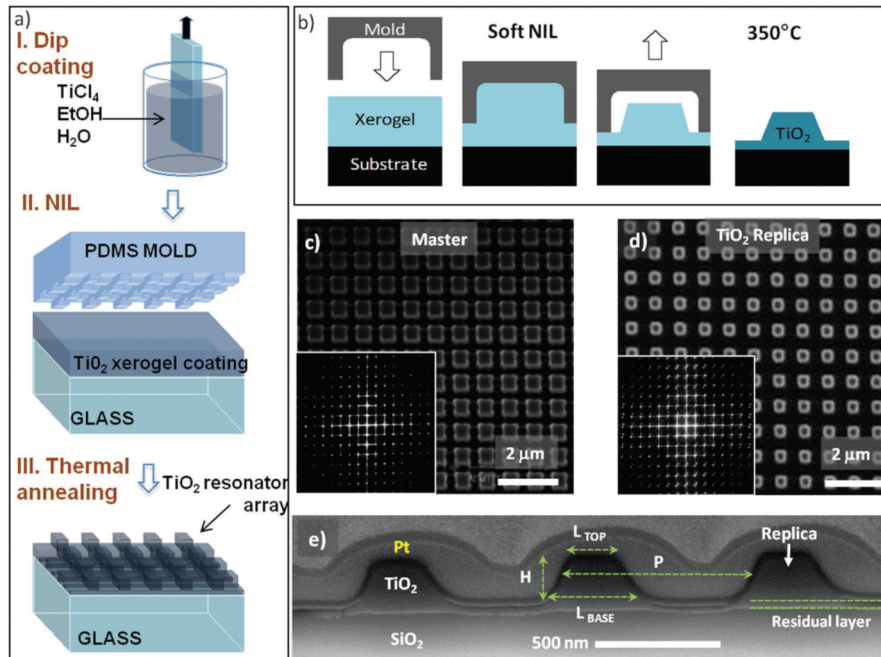


FIGURE 4.13 – a) Schématisation du procédé en 3 étapes. b) Détail du procédé de nano-impression. Images MEB : c) du master et d) de la réplique. e) Image TEM en coupe transverse du système réalisé.

couche résiduelle de  $\text{TiO}_2$  d'une épaisseur de 25 nm environ (figure 4.13 e). Dans la suite, les propriétés optiques des couches répliquées présentant des résonateurs de Mie en  $\text{TiO}_2$  sur substrat de verre et sur substrat de silicium sera développée.

### 4.3.3 Propriétés optiques des résonateurs de Mie en $\text{TiO}_2$

Les résonances de Mie sont observées dans des structures présentant une faible absorption et un haut indice de réfraction. Ces structures peuvent donc être décrites comme des résonateurs de Mie. Elles vont interagir avec la lumière et modifier les propriétés de l'onde incidente. Le premier ordre de résonance des particules diélectriques est obtenu quand la longueur d'onde de la lumière pénètre dans des structures de même dimension que celle-ci. La condition de résonance de Mie s'exprime par la formule suivante :

$$D = \frac{\lambda}{n} \quad (4.6)$$

avec  $D$  la dimension des objets élaborés,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $n$  l'indice de réfraction du milieu.

En considérant la hauteur des motifs obtenus ici (200 nm), la résonance fondamentale est attendue aux alentours d'une longueur d'onde de 500 nm pour un indice de réfraction légèrement inférieur à 2 pour le  $\text{TiO}_2$ . La figure 4.14 montre la caractérisation optique d'un réseau de résonateurs de Mie (MRs) de  $\text{TiO}_2$  sur verre (piliers de hauteur de 300 nm, de largeur de 230 nm à la base et de 185 nm en haut).

Un pic est observé pour une longueur d'onde d'environ 480 nm avec une largeur à mi-hauteur étalée ( $\approx 150$  nm), ce qui est cohérent avec les résultats attendus.

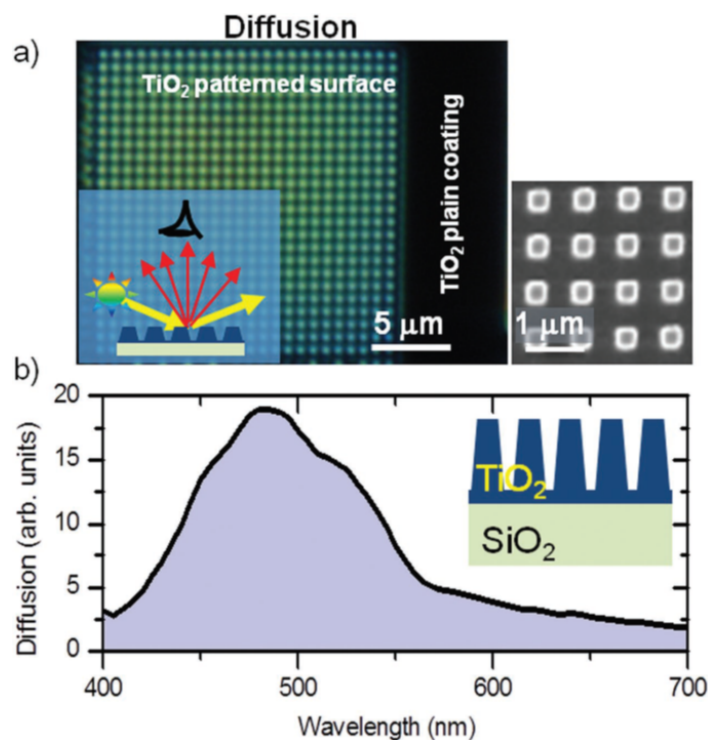


FIGURE 4.14 – a) Caractérisation optique en champ sombre du réseau de  $\text{TiO}_2$ . b) Diffusion résonante en fonction de la longueur d'onde.

#### Influence du rapport d'aspect sur la réflexion et la transmission sur lame de verre

L'influence du rapport d'aspect de piliers de  $\text{TiO}_2$  a été analysé sur verre. Les dimensions des piliers sont répertoriées dans le tableau 4.3. En raison de la forme pyramidale des piliers, nous avons mesuré la largeur à mi-hauteur par AFM et par imagerie MEB.

Rapport d'aspect	Hauteur (nm)	Largeur (nm)	Pas (nm)	Lettre (figure 4.15)
0,75	440	330	1000	C
0,92	425	390	1000	B
1,1	390	440	1000	A

TABLE 4.3 – Paramètres des piliers étudiés

Trois valeurs (0,75 - 0,92 - 1,1) de rapport d'aspect ont été étudiées en spectroscopie en réflexion et en transmission. Les spectres de réflexion et de transmission sont présentés sur la figure 4.15. Chaque échantillon après nanoimpression possède une couche résiduelle de  $25 \pm 5$  nm comme vu précédemment. L'intensité a été normalisée par rapport à un spectre de référence correspondant à une couche plane de  $\text{SiO}_2$  (visible en pointillé noir sur les spectres).

Tous les échantillons présentent une réduction de l'intensité lumineuse par rapport à une couche plane de  $\text{SiO}_2$ . Les zones paténées apparaissent plus sombres en transmission et en réflexion ((figure 4.15 a) et c)) que les zones non structurées. Cette couche que l'on peut donc appeler "black titania" montre une réduction de la réflexion et de la transmission sur une large gamme de longueurs d'onde pour les trois rapports d'aspect. Les spectres de réflexion montrent deux minima, à 450 et 700 nm. De plus, le rapport d'aspect le plus élevé ( $\approx$

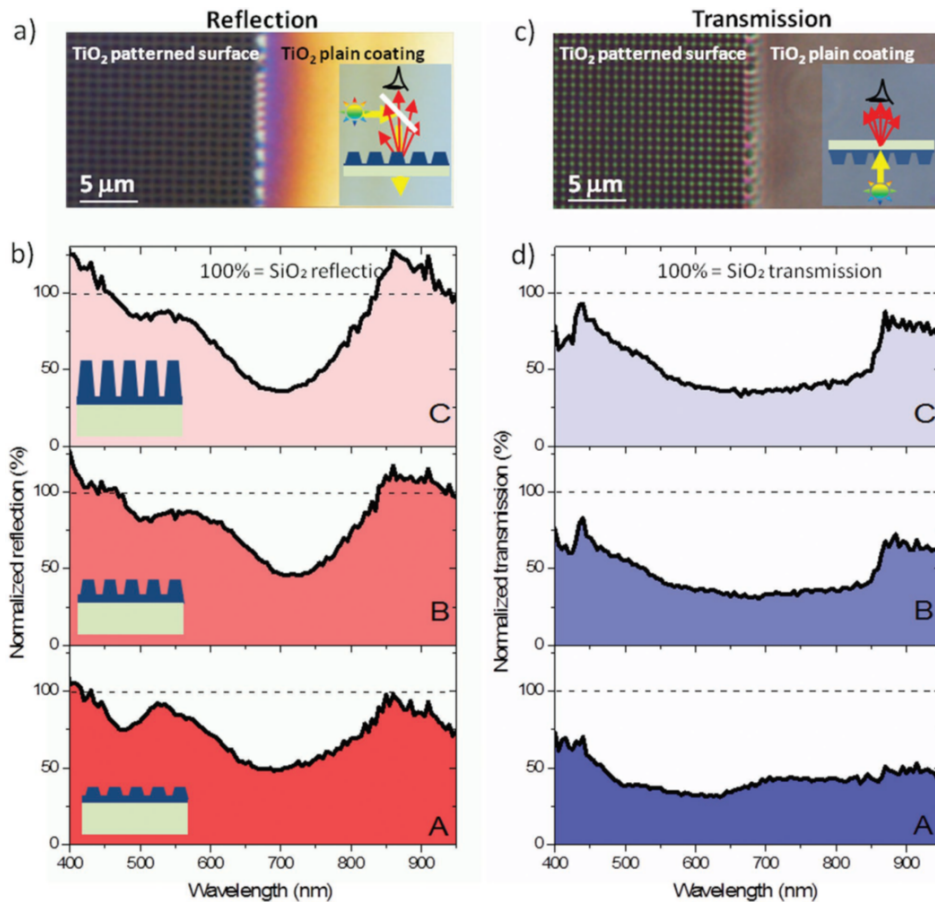


FIGURE 4.15 – Images (a) en réflexion et (c) en transmission d'une zone structurée (gauche) et d'une zone non structurée (droite). Intensités (b) réfléchie et (d) transmise normalisées en fonction du rapport d'aspect des piliers sur un substrat de SiO<sub>2</sub>

1) présente les meilleures propriétés par rapport aux deux autres échantillons avec une réflexion de 37% à 700 nm.

En revanche, les effets les plus marquants en transmission sont observés pour l'échantillon présentant le rapport d'aspect le plus faible (0,75). En effet, le réseau de piliers joue ici un rôle filtrant : 60% de la lumière incidente est piégée. Ces deux effets expliquent l'apparence sombre du substrat ayant subi la nano-impression, que ce soit en réflexion ou en transmission.

### Influence du rapport d'aspect sur la réflexion et la transmission sur substrat de silicium

La réplique de piliers ayant un rapport d'aspect intermédiaire (i.e. 0,92 avec une hauteur de 390 nm) a été réalisée sur substrat de silicium. Après caractérisation spectroscopique, montrée en figure 4.16 a), une large bande du spectre visible anti-reflets est mise en évidence entre 400 et 1000 nm, avec une réduction pouvant aller jusqu'à 70% par rapport au silicium bulk. Une comparaison entre deux spectres de réflexion (expérimental et théorique) est montrée en figure 4.16 b). Cependant, la partie théorique n'est basée que sur une réflexion en incidence normale tandis que la mesure spectrale a été intégrée sur un angle de 60°, ce qui conduit à une surestimation de la réflectivité. Pour la courbe théorique, tracée en rouge, un indice de réfraction de 2,1 avait

été choisi.

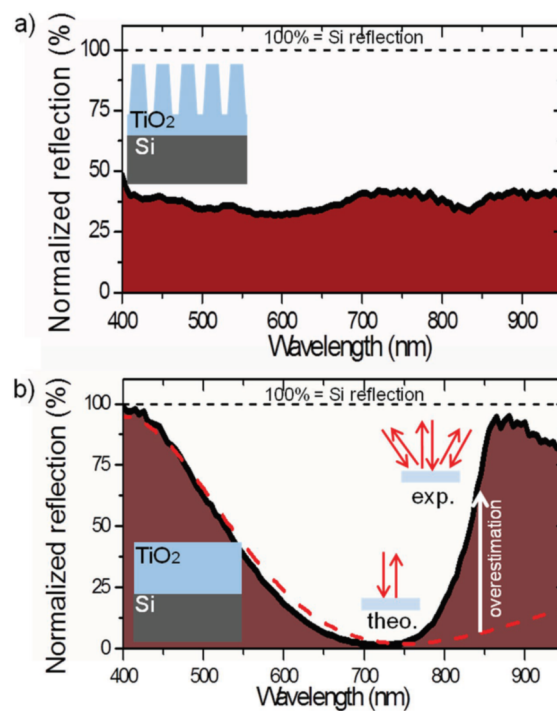


FIGURE 4.16 – a) Spectre en réflexion mesuré (a) avec des piliers de rapport d'aspect 0,92; b) sur une couche de dioxyde de titane plane de 90 nm d'épaisseur

Ces propriétés optiques peuvent être fortement améliorées après une optimisation des paramètres des piliers imprimés sur substrat de verre et de silicium. Néanmoins, ces premières expériences utilisant la technique de nanoimpression avec le dioxyde de titane montrent des résultats très intéressants pour la synthèse de couche anti-reflets pour des applications large bande et fort angle.

## 4.4 Conclusion

La création de masters par lithographie ionique permet la réalisation rapide, et polyvalente, de structures destinées à la nanoimpression, en une seule étape. L'impact du FIB sur la couche poreuse se traduit par une pulvérisation plus importante que sur des matériaux massifs, ce qui permet, à dose équivalente, une gravure plus rapide, mais également une densification de la couche bombardée, lui conférant une meilleure tenue mécanique. Deux régimes ont été mis en évidence au cours de cette étude. En premier lieu, pour des doses faibles, on assiste à la perte progressive de la porosité de la couche, s'effondrant sous l'impact du faisceau ionique avec un taux de pulvérisation important. Par la suite, il s'établit un régime caractérisé par des taux de pulvérisation plus faibles liés à une porosité de la couche devenue quasi nulle. L'imagerie TEM a permis de mettre en évidence la couche d'or implantée à la surface, lors de la gravure FIB. Cet effet est probablement accentué par la nature poreuse de la couche, facilitant l'implantation. Néanmoins, l'étude a également montré que tout type d'ions incidents peut être utilisé pour la fabrication de masters. L'éventuel problème de contamination peut donc être évité.

Cette technique a été utilisée pour la réalisation de masters destinés à la fabrication de couches anti-reflets. Le principe réside sur l'utilisation de résonateurs de Mie, dont les rapports d'aspect, cruciaux pour l'obtention des propriétés optiques désirées, sont facilement contrôlés par la gravure FIB. Nous avons donc démontré la faisabilité de réalisation de substrats recouverts de piliers en  $\text{TiO}_2$ , réduisant significativement la quantité de lumière transmise (moins de 50 % sur des substrats de verre) et réfléchi (moins de 3 % sur des substrats de verre, et moins de 16 % sur du silicium massif). De nombreux avantages, tels qu'un faible budget thermique, un bas coût et une vitesse de procédé élevée permettent de rendre viable ce procédé.

Le couplage des techniques sol-gel et de nanolithographie est donc un procédé efficace pour la fabrication de structures tridimensionnelles qui, outre des propriétés optiques anti-réfléchissantes, ouvre la voie à la réalisation de composants pour des applications dans le domaine du photovoltaïque ou la réalisation de dispositifs optiques.

## Fabrication de structures Si sur Isolant totalement déplétées FDSOI (Fully Depleted Silicon On Insulator)

*"Crystals are like people, it is the defects in them which tend to make them interesting!"*

Colin Humphreys

*Dans ce chapitre, nous étudions la réalisation de structures SiGe sur isolant totalement déplétées (FD-SGOI). Ce type de technologie, basé sur un substrat SOI, permet un gain en rapidité et énergétique par rapport à des technologies sur silicium massif. L'intérêt croissant porté au SiGe sera présenté avec l'implémentation de cette technologie dans les dispositifs électroniques d'aujourd'hui. Le procédé de condensation d'un substrat SGOI sera expliqué avec la possibilité d'utiliser ce procédé pour réaliser des couches de SiGe très riches en Ge, totalement contraintes ou relaxées, conduisant à une mobilité accrue des porteurs. Je montrerai que le processus complet de condensation aboutit à la formation d'une couche de germanium pure, qui finalement démouille lors de l'oxydation à haute température, ce qui conduit à la formation de nanocristaux de Ge entièrement enrobés dans une couche de SiO<sub>2</sub> thermique. Dans une dernière partie, je montrerai finalement un procédé aboutissant à la formation de NCs de Ge auto-organisés en couplant la nanostructuration par FIB et la condensation du SiGe.*

### Sommaire

<b>5.1</b>	<b>Elaboration du substrat - Epitaxie de l'alliage silicium-germanium sur substrat SOI</b>	<b>85</b>
5.1.1	La technologie SOI	85
5.1.2	Hétéroépitaxies du SiGe	85
5.1.3	Substrats créés à partir du SiGe	86
<b>5.2</b>	<b>Condensation du silicium-germanium</b>	<b>86</b>
<b>5.3</b>	<b>Démouillage solide assisté par FIB</b>	<b>88</b>
5.3.1	Démouillage spontané	88
5.3.2	Organisation du démouillage	89
<b>5.4</b>	<b>Applications industrielles du procédé</b>	<b>90</b>
<b>5.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>93</b>

Aujourd'hui, les objets connectés font partie intégrante de notre vie quotidienne. Les appareils nomades doivent être plus petits et plus légers, tandis que les téléphones d'aujourd'hui intègrent plus de technologies que ceux d'il y'a 20 ans, avec les présences d'appareil photo, de wifi, d'une mémoire nettement supérieure, et de processeurs puissants. Les champs d'application et les marchés sont vastes : de la santé aux transports, de l'énergie à la communication. Tous ces marchés montrent un potentiel économique énorme qui représentent des dizaines de milliards d'euros actuellement et des centaines dans un futur proche [177]. Cependant, les structures et les dimensions des dispositifs aujourd'hui arrivent à des limites physiques intrinsèques au substrat de Si qui ne garantit plus des propriétés optimales des composants. Le SOS (Silicon-On-Sapphire) a été le premier système développé en 1964 [178], puis plus tard le silicium sur isolant (SOI) a vu le jour dans les années 1990. Actuellement, deux types de technologies sont à l'étude pour les prochaines générations de composants : les transistors à effet de champ à canal vertical et fin (FinFET) et ceux à canal Si planaire totalement déplété sur isolant (FDSOI). Cette dernière architecture présente des avantages se rapprochant des besoins actuels : une intégration à grande échelle et faible surcoût par rapport aux technologies actuelles, des consommations énergétiques réduites, l'utilisation des chaînes de production CMOS et enfin d'excellentes performances pour les mémoires. D'ailleurs il a été montré que la technologie FDSOI 28 nm présentait de meilleures propriétés que la technologie bulk en 20 nm en polarisant le substrat en face arrière [179, 180]. La nature des matériaux utilisés aussi fait partie intégrante de recherches intensives. En effet, le silicium cristallin relaxé est remplacé par le Si contraint en tension pour les NFET tandis que la concentration de SiGe contraint est augmentée en passant de la technologie 14 à 10 nm de 55 à 60 %. La roadmap de l'ITRS de 2015 prévoit un changement de matériaux pour les prochaines générations, abandonnant le silicium dans le canal et en utilisant du germanium ou des alliages III-V. Cependant, l'intégration de ces matériaux représente un énorme défi : le désaccord de maille entre ces alliages et le silicium. Néanmoins, l'utilisation d'un alliage SiGe permet de moduler le paramètre de maille en fonction de la concentration en Ge présent dans la couche initiale. De plus, un procédé permettant d'arriver à la formation d'une couche de germanium pure de quelques nanomètres d'épaisseur est possible avec le procédé de condensation.

Le but de cette partie est d'éliminer les verrous technologiques rencontrés par l'industrie de la microélectronique, lors du développement des 2ème et 3ème technologies Complementary Metal Oxide Semiconductor Fully-Depleted (CMOS-FD) basée sur du Silicium-sur-Isolant (SOI) ultra-mince et pour laquelle l'ingénierie des contraintes dans les couches de Si et de SiGe des grilles est devenue le principal blocage. Les caractéristiques uniques des grilles de taille nanométrique doivent induire des changements spectaculaires des modes de croissance et de redistribution des éléments et des contraintes, qui sont conceptuellement nouveaux par rapport à la situation sur des substrats plats massifs. Le but de mon étude est donc de comprendre, contrôler et prédire l'évolution morphologique et élastique des couches et la distribution des éléments lors du processus de condensation dans des systèmes de différentes configurations. Dans ce contexte, j'ai déterminé les mécanismes de base et les forces motrices de redistribution des éléments chimiques ainsi que les gradients de contraintes développés à la fois dans les structures. Les principaux points bloquants actuels des structures FD-SOI en termes de matériaux concernent la redistribution des éléments (Si/Ge et dopants) et le contrôle de

la contrainte appliquée dans les canaux de sSOI / sSGOI lors des différentes étapes de fabrication des composants. Les résultats doivent permettre d'optimiser le développement des noeuds sub-28nm pour lesquels il n'existe pas de technologie à l'heure actuelle et qui nécessite de la recherche fondamentale.

## 5.1 Elaboration du substrat - Epitaxie de l'alliage silicium-germanium sur substrat SOI

### 5.1.1 La technologie SOI

Au début des années 1990, le développement du procédé SmartCut™, qui permet de réutiliser un substrat Si conventionnel, tout en créant des structures nouvelles avec une couche fine de Si sur SiO<sub>2</sub> avec une épaisseur bien déterminée, a ouvert la voie à de nouvelles gammes de composants. La société SOITEC, basée près de Grenoble, s'est créée pour développer ce procédé. Les différentes étapes de fabrication des substrats SOI sont résumées schématiquement dans la figure 5.1.

Dans un premier temps, le substrat de silicium est oxydé afin d'être passivé et est suivie d'une implantation d'hydrogène. Suivant l'énergie d'implantation utilisée, l'hydrogène va pénétrer plus ou moins dans le silicium sous-jacent à l'oxyde. Un collage moléculaire est alors effectué entre deux plaquettes mises tête-bêche. La zone d'implantation d'hydrogène correspond à une zone fragilisée qui permet une découpe facile de la plaquette. Après polissage mécano-chimique, le substrat de SOI est prêt à être utilisé en production.

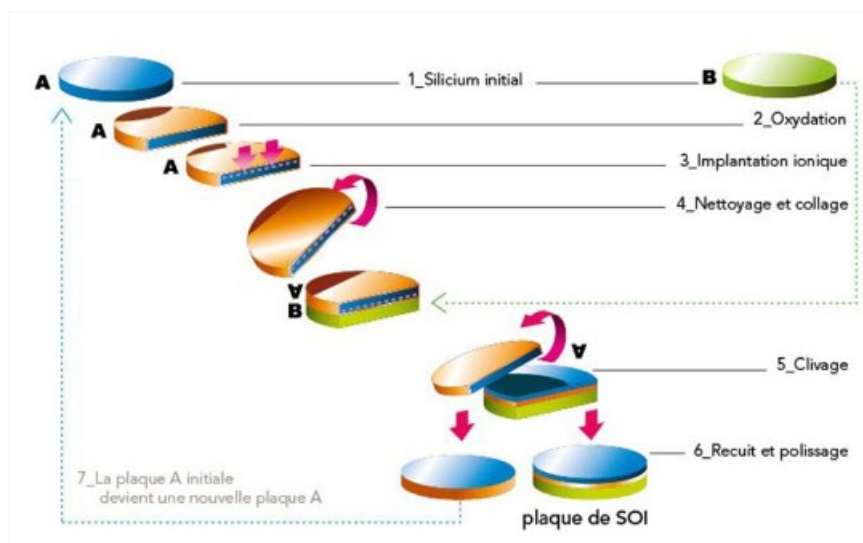


FIGURE 5.1 – Schéma récapitulant les étapes du procédé SmartCut™ [181]

### 5.1.2 Hétéroépitaxies du SiGe

Historiquement, le germanium est le matériau de base du premier transistor réalisé. Cependant, l'attrait pour le silicium, de plus en plus important, a pris un énorme tournant en 1955 où le rôle de l'oxyde de silicium a joué un rôle prépondérant dans le processus de photolithographie par son rôle de masque, permettant le dépôt



de la résine [182]. De plus, cet oxyde possède d'autres qualités comme sa stabilité thermique et mécanique, ainsi que la qualité de l'interface SC/isolant (Si/SiO<sub>2</sub>) réalisée. Enfin, l'élaboration de silicium a été grandement améliorée par la technique de zone fondue, ce qui permettait d'obtenir des cristaux de qualité comparables à ceux obtenus avec du germanium. La combinaison de ces avancées a relégué le germanium à un élément secondaire de l'industrie de la microélectronique [183].

Néanmoins, les alliages de silicium et de germanium ont été considérés pendant la même période. Parmi les premières expérimentations, la structure de bande de cet alliage a été étudiée [184]. Cependant, le dépôt de ce type de couche n'était pas soumis à la contrainte. Celle-ci est mise en oeuvre au milieu des années 1970 [185] tandis que la première couche épitaxiée dans un bâti MBE est réalisée une décennie plus tard [186]. Le premier transistor bipolaire à hétérojonction est réalisé 3 ans plus tard [187]. L'ajout de carbone en très faible quantité dans les hétérostructures SiGe a aussi été fortement étudié car cet élément présente les avantages suivants : la réduction de la diffusion du bore permettant la création de profils abrupts de dopants dans les transistors [188], une petite réduction de la contrainte épitaxiale, ce qui permet la croissance de couches à plus haute teneur de germanium et d'épaisseur plus élevée [189] et, surtout, une augmentation de la mobilité des porteurs de charge.

### 5.1.3 Substrats créés à partir du SiGe

L'épitaxie de couches planes de silicium-germanium contraintes et bi-dimensionnelles ne peut être effectuée que pour des épaisseurs et des concentrations en Ge faibles. En effet, comme observé dans le chapitre 2, pour un couple concentration/épaisseur des couches épitaxiales, la relaxation élastique des contraintes dans la couche aboutit à une croissance d'îlots. Par ailleurs, la relaxation des couches SiGe peut aussi être utilisée pour la croissance de couches de silicium contraintes, ce qui ouvre de nouvelles possibilités de technologie de dispositifs. En effet, l'ajout de contraintes extensives dans le silicium va induire un changement du paramètre de maille à l'intérieur de la couche épitaxiée (déformation tétragonale, maille plus petite dans la direction de croissance, et adaptée au paramètre de maille du SiGe dans la direction perpendiculaire de croissance). Ce procédé permet la création de substrats sSOI (Strained Silicon-On-Insulator) [190].

De plus, l'utilisation de substrats SGOI (Silicon-Germanium On Insulator) présente plusieurs avantages par rapport à des substrats SOI : une plus faible consommation des dispositifs et une mobilité des porteurs électroniques meilleure [191]. Ce type de substrat permet d'obtenir des dispositifs optoélectroniques modulables en filtre de longueur d'onde.

La fabrication de SGOI peut se réaliser suivant différentes méthodes : SIMOX (silicium sur isolant par implantation d'oxygène), collage et dépôt de SiGe voire Ge pur sur SOI.

## 5.2 Condensation du silicium-germanium

Le mécanisme de condensation du silicium-germanium a été mis en évidence pour la première fois en 2001 par l'équipe de Tanuka [192]. Durant l'oxydation d'une couche de silicium-germanium à faible concentration

de germanium, il y a création d'une couche de dioxyde de silicium en surface, énergétiquement plus favorable par rapport au dioxyde de germanium (-8,2 eV et -4,7 eV respectivement). La concentration de silicium dans la couche va alors diminuer et, inversement, celle de germanium augmenter. Le principe du procédé est présenté en figure 5.2.

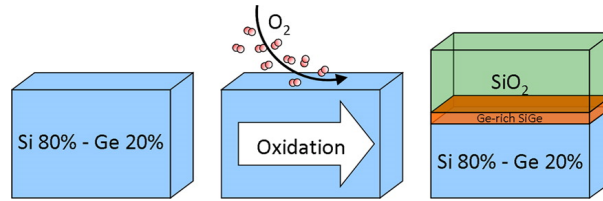


FIGURE 5.2 – Principe de la condensation du silicium-germanium [193]

Pour mieux comprendre à la fois la cinétique d'oxydation et d'enrichissement de la couche SiGe, Thomas David a étudié l'évolution en épaisseur et concentration en Ge de la couche riche en Ge formée durant une oxydation sèche à une température de 750°C [193]. Dans ce cas, la couche épitaxiée de  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  avait une épaisseur de 34 nm sur une couche ultra-fine de Si sur substrat SOI appelée UT-SOI (Ultra-Thin-SOI) avec respectivement des épaisseurs de 12 et 10 nm pour la couche supérieure de silicium et l'oxyde enterré.

Trois régimes cinétiques différents sont observés (figure 5.3) :

- entre 0 et 6 heures : la transformation de la couche  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  en une couche riche en Ge (GRL)  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  qui conserve une concentration fixe à 50% durant toute cette phase d'oxydation. La GRL atteint une épaisseur de 10nm lorsque la totalité de la couche  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  a été oxydée,
- entre 6 et 13 heures : l'oxydation du UT-SOI sous-jacent tout en maintenant la concentration de la GRL à 50%,
- après 13 heures : l'enrichissement final de GRL lorsque tout le UT-SOI a été oxydé, jusqu'à atteindre une couche de germanium pure. Le système a été étudié aux différentes étapes de l'oxydation par TEM. La concentration et l'épaisseur de couches ont été déterminées.

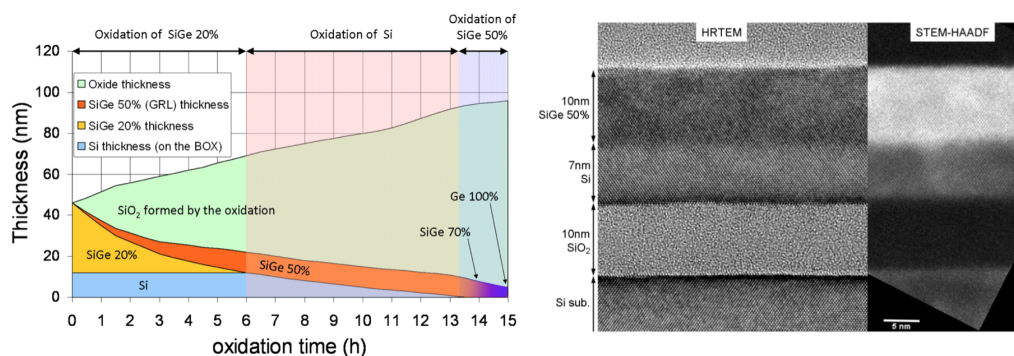


FIGURE 5.3 – Cinétique d'oxydation du SiGe aboutissant à une GRL et image HRTEM/STEM après 8 heures d'oxydation [193]

Au bout de 15 heures, avec cette configuration, la couche de germanium pure obtenue possède une épaisseur de 7 nm environ. Cette épaisseur de la couche de Ge est directement égale à l'épaisseur multipliée par la

composition de la couche épitaxiale initiale, car il n'y a pas de consommation du Ge (pas de formation d'oxyde de Ge).

La condensation permet la réalisation de couches enrichies en germanium à partir de couches présentant des pourcentages faibles au départ (10 - 20 %). L'épitéxie ne permet pas d'obtenir de couches très épaisses et très concentrées de SiGe à cause de la contrainte trop importante dans la couche aboutissant à la formation de dislocations dans la couche épitaxiée et la relaxation par formation d'îlots tridimensionnels. Par cette méthode, et à basse température (dans la gamme de 700 à 850 °C), une couche avec une interface abrupte de SiGe est obtenue. De plus, la condensation permet la formation de couches SiGe complètement contraintes, ne présentant aucun défaut et parfaitement planes [194].

### 5.3 Démouillage solide assisté par FIB

Dans la nature, beaucoup de systèmes composés de films minces sont dans des états métastables ou instables. Sous l'effet d'un apport d'énergie extérieure, comme par exemple la température, la couche mince se fragmente et forme des îlots afin de minimiser l'énergie du système (énergie de surface / énergie élastique) par diffusion de surface. C'est par exemple le cas d'une fine pellicule d'eau sur une surface hydrophobe (figure 5.4). En première approximation, on peut dire que le film reste bidimensionnel ou démouille en fonction de la balance entre les trois énergies interfaciales suivantes ( $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{lv}$  et  $\gamma_{ls}$ ). Ces trois termes représentent respectivement la tension superficielle des interfaces solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur. A l'équilibre thermodynamique, la caractérisation du démouillage est déterminée par l'angle de contact  $\theta$ , donné par l'équation de Young-Dupré.



FIGURE 5.4 – Mouillage de l'eau sur une feuille

$$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (5.1)$$

Si  $\gamma_{sv} > \gamma_{lv} \cos \theta + \gamma_{ls}$ , alors le film reste bidimensionnel. Dans le cas inverse, alors le film se transforme en îlots, qui sont énergétiquement plus favorables.

Le démouillage peut se dérouler de deux manières différentes : soit de manière spontanée, le démouillage est alors homogène sur toute la surface de l'échantillon, soit il peut être initié par des motifs à la surface de l'échantillon, ce qui aboutit à un démouillage hétérogène contrôlé.

#### 5.3.1 Démouillage spontané

Comme décrit précédemment, la finalité de la condensation est l'obtention d'une couche de Ge pure après consommation totale du silicium présent dans la couche SGOI de départ, pouvant aboutir à un substrat GOI (Germanium-On-Insulator) après retrait de l'oxyde thermique élaboré. Cependant, si on continue l'oxydation de ce substrat, cette couche de Ge va finalement démouiller à l'intérieur de l'oxyde. Ce démouillage solide aboutit à la formation de gouttes cristallines de Ge. Un exemple est présenté en figure 5.5.

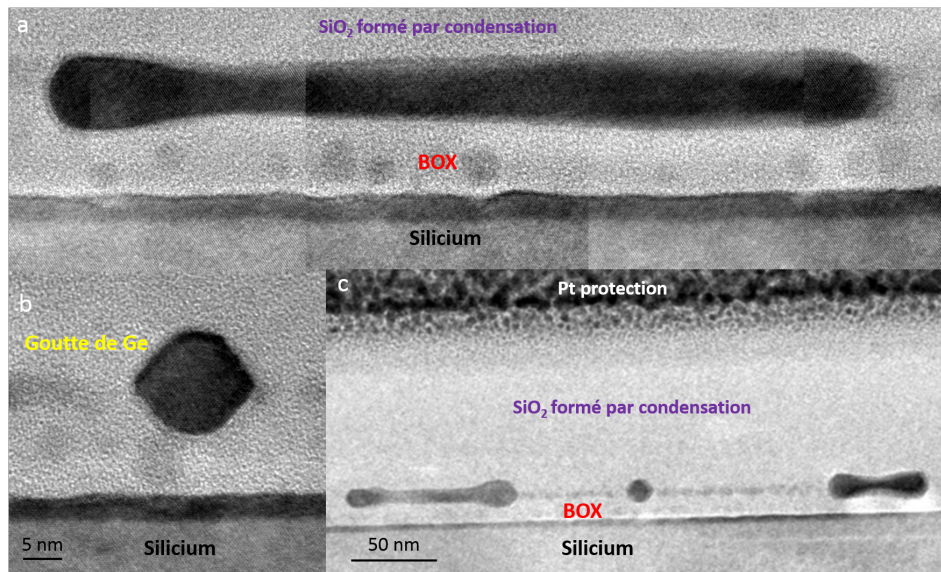


FIGURE 5.5 – a) Couche continue de SiGe condensée avec formation de bourrelets à chaque extrémité, b) Goutte de Ge facettée, c) Vue à plus grande échelle de la condensation spontanée

### 5.3.2 Organisation du démouillage

L'idée d'organiser des NCs de silicium et de germanium, en utilisant des substrats de SOI ou des couches amorphes (de Si et Ge) a déjà été étudiée à maintes reprises [27, 28]. Dans l'étude que j'ai menée, afin d'organiser les NCs de germanium, une gravure ionique a été réalisée sur une couche épitaxiée de  $\text{Si}_{0,77}\text{Ge}_{0,23}$ . Les différentes étapes du procédé que j'ai développé sont présentées dans la figure 5.6.

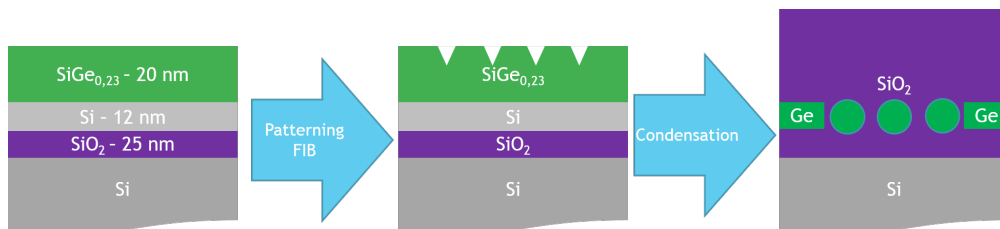


FIGURE 5.6 – Principe du procédé combinant FIB et condensation

Les substrats utilisés sont des SOI fournis par STMicroelectronics. Dans un premier temps, une gravure aux ions  $\text{Si}^{++}$  a été réalisée. L'usage de ces ions n'induit pas de contamination dans le substrat. Le courant ionique utilisé était de 3 pA, pour avoir une taille de sonde la plus faible possible. Des réseaux de points avec des doses variant entre 0,833 pC/point et 8,33 pC et des pas compris entre 100 et 200 nm ont été réalisés.

Ensuite, les échantillons ont été recuits dans le four RTO à une température de 800°C, sous atmosphère de 200 sccm d'oxygène. Après un temps de 2h20, le démouillage organisé commence à être observé mais celui-ci n'est pas atteint pour toutes les doses. En effet, une dose plus importante conduit à un démouillage plus rapide, du en majorité aux défauts générés. Une observation au MEB a alors été réalisée à une énergie de 10 kV.

Les réseaux de trous sont en bleu et orange, respectivement pour des pas de 200 et 130 nm sur la figure

5.7. Suivant ce paramètre, l'obtention d'un ou plusieurs nano-objets, représentés sur l'image par les taches blanches, est observée. L'organisation de ces gouttes est donc obtenue pour un pas de 130 nm. Pour vérifier la formation des cristaux, une coupe transverse a été prélevée avec un pas de 130 nm et une dose de 0,833 pC par point.

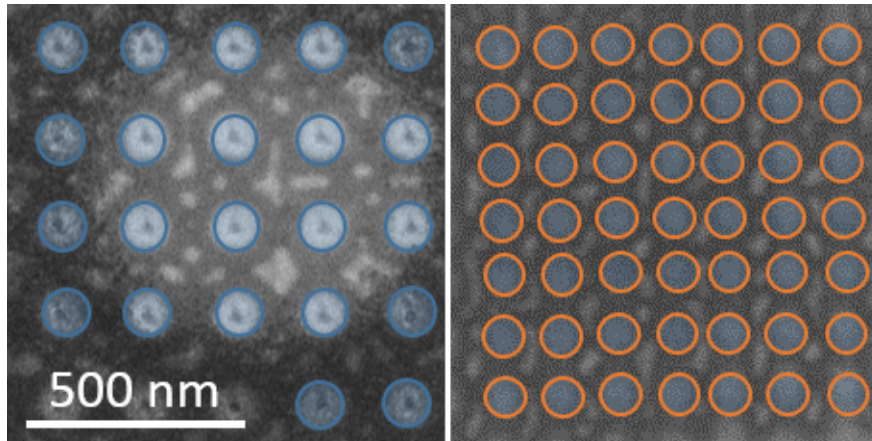


FIGURE 5.7 – Comparaison de réseaux de points de pas de 200 et 130 nm au MEB par transparence de l'oxyde

La couche continue de SiGe condensée a été impactée par les motifs FIB et a effectivement formé des gouttes auto-assemblées dans le SiO<sub>2</sub>. La disposition des îlots avec une périodicité de 130 nm est montrée en figure 5.8 a). La couche cristalline de SiGe condensée qui n'a pas été impactée est aussi parfaitement cristalline et possède une épaisseur de 8 nm. Du fait de la préparation FIB, la lame est épaisse et plusieurs nano-objets peuvent se superposer dans les images en coupe (ex. dans la figure 5.8 c). L'observation de Moiré dans cette image peut être induite soit par l'orientation cristalline des îlots formés, ce qui est peu probable ou d'une différence de concentration en Ge dans le nano-objet. La cristallinité des gouttes formées de germanium est vérifiée.

La dimension des NCs de germanium est comprise entre 25 et 30 nm, ce qui est en adéquation avec la concentration et l'épaisseur de la couche SiGe de départ (vue la densité de gouttes obtenue). En conclusion, la méthode développée permet la réalisation de NCs organisés de germanium enrobés dans de l'oxyde de silicium. Elle a été mise en place grâce à un procédé en deux étapes utilisant la lithographie ionique et la condensation du SiGe. En fonction des configurations de départ, c'est à dire, la concentration et l'épaisseur de la couche SiGe épitaxiée, une variation des paramètres des NCs telles que leur taille ou leur périodicité peut être attendue.

## 5.4 Applications industrielles du procédé

Le développement de la nouvelle génération de transistors CMOS est principalement limitée par les courants de fuite avec la miniaturisation continue des dispositifs. Afin de contourner cette limite, l'utilisation de substrats SOI, avec un oxyde de silicium enterré semble être une solution judicieuse pour poursuivre la loi de Moore. Une des voies possibles pour améliorer la mobilité des porteurs est d'utiliser l'ingénierie de contrainte.



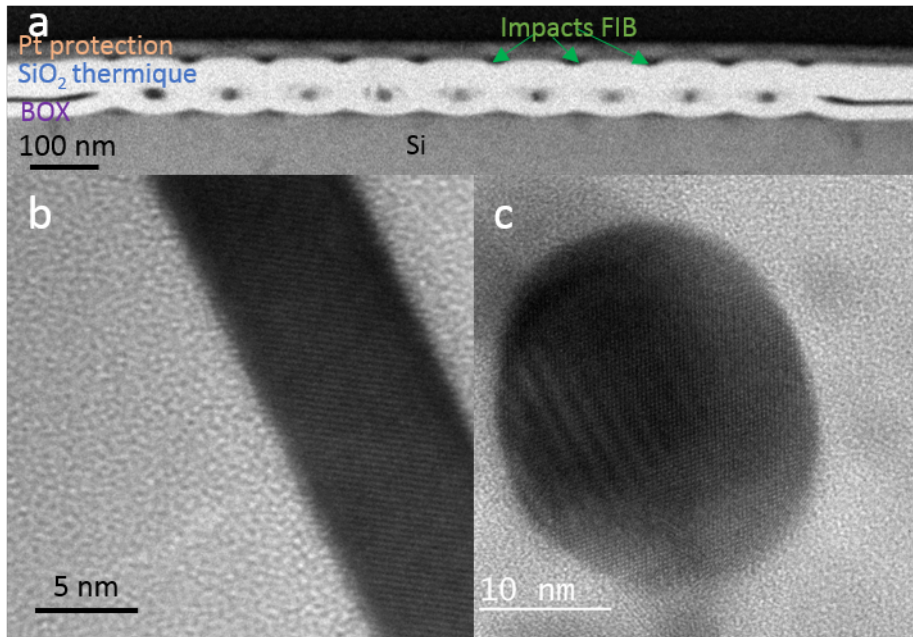


FIGURE 5.8 – a) Organisation à grande échelle des gouttes de Ge, b) Couche continue de SiGe partiellement condensée c) Exemple d'une goutte de germanium cristalline

En effet, notamment pour les transistors à effet de champ dopés p, l'alliage SiGe, sans utiliser de dopants, est une solution grâce à la contrainte appliquée.

De ce concept, les premiers transistors sont développés par AMD, en 2003 pour le noeud de 130 nm. On retrouve notamment les PDSOI (Partially Depleted SOI) et les FDSOI (Fully Depleted SOI). Les premiers cités sont encore utilisés dans les noeuds technologiques de 45 à 22 nm, l'épaisseur de la couche supérieure de silicium est de 88 nm, et un oxyde enterré de 145 ou 190 nm. Les FDSOI sont utilisés pour les noeuds de 65 à 12 nm par les principales fonderies. L'épaisseur de la couche supérieure de silicium est uniquement de 12 nm tandis que l'oxyde varie entre 150 et 300 Å. Les trois principales technologies actuelles de transistors sont présentées en figure 5.9.

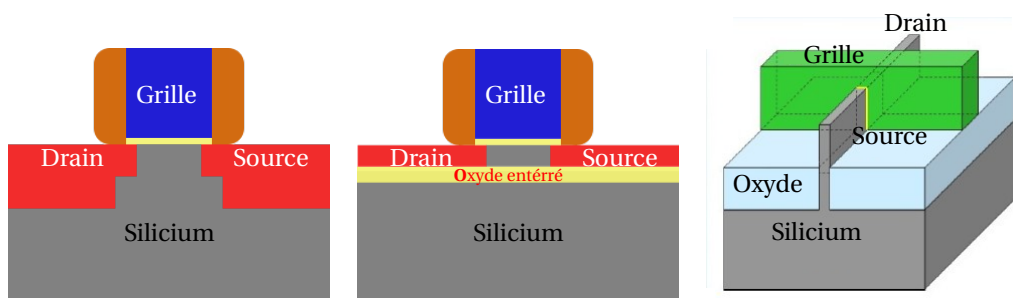


FIGURE 5.9 – Technologies des transistors : Bulk à gauche, FDSOI au centre et FinFET à droite

Les substrats de silicium sur isolant à canaux complètement désertés sont les supports les plus utilisés aujourd'hui. Deux types d'architectures sont aujourd'hui en concurrence : la technologie FDSOI, qui reste une technologie planaire, entièrement réalisée sur un substrat SOI et l'architecture FinFET (Fin-Field-Effect-

Transistor). Cette dernière qui est différente des technologies planaires est utilisée par Intel et TSMC pour les noeuds sub-32nm. Une autre variante en trois dimensions, appelée Tri-gate est aussi utilisée [195]. Des images TEM en coupe transverse des technologies FDSOI et FinFET sont montrées en figure 5.10.

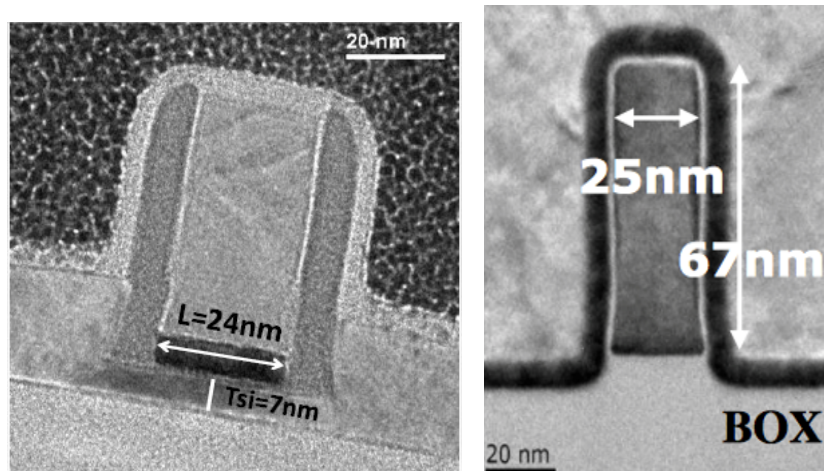


FIGURE 5.10 – Vues par microscopie électronique à transmission des architectures FDSOI (à gauche) [180] et FinFET (à droite) adapté de [196]

L'architecture FDSOI est pour l'instant la mieux adaptée pour une réduction rapide des tailles, car elle présente un coût moindre par rapport à la technologie FinFET. De nouvelles approches concernant l'intégration hétérogène de nouveaux matériaux, comme les III-V ou du Ge pur représentent des nouvelles voies de recherche pour les transistors de noeud < 28 nm. Cependant, l'intégration de matériaux III-V dans les chaînes industrielles CMOS à base de Si est plus compliquée que celle du germanium. Récemment (juin 2017), IBM a montré la faisabilité d'un transistor pour le noeud 5 nm, en utilisant une technologie GAAFET (Gate-All-Around FET) et en se basant sur des nanofeuillets de silicium. une vue en coupe est présentée dans la figure 5.11.

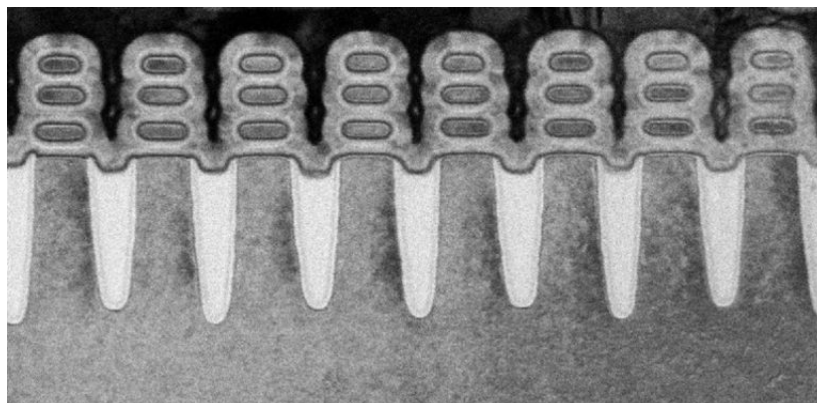


FIGURE 5.11 – Image TEM du noeud 5 nm présenté par IBM [197]

En ce qui concerne les applications hautes fréquences, le silicium seul présente de mauvaises propriétés dans ce domaine. En effet, la fréquence de coupure de ce dispositif atteignait péniblement les 40 GHz à la fin des années 80 tandis que les matériaux III-V présentaient déjà des fréquences 4 fois supérieures. A ce moment-

là, fut intégré le silicium-germanium dans les transistors et la fréquence de coupure fut doublée par rapport au silicium seul [198]. Le potentiel du SiGe pour ces applications prit alors son envol. Le pic des 100 GHz fut passé en 1993, celui des 200 en 2003, et celui des 500 GHz en 2006 [199] dans des conditions basses températures. Cependant, les transistors bipolaires à hétérojonction à technologie III-V gardaient une longueur d'avance avec une fréquence de coupure dépassant les 700 GHz dès 2004. Chacun de ces systèmes possède des avantages (meilleur comportement en basse fréquence et réduction du bruit à faible densité de courant pour le SiGe, meilleure rapidité de réponse en fréquence pour les III-V [200]). Les applications industrielles potentielles dans les circuits avec ces caractéristiques sont importantes : amplificateurs, diviseurs ou multiplicateurs de fréquence...

## 5.5 Conclusion

Afin de répondre aux enjeux liés à l'internet des objets, l'utilisation d'objets connectés dans la vie quotidienne impose des problématiques telles qu'une faible consommation électrique, une miniaturisation des dispositifs ou encore la portabilité. La technologie FDSOI est une solution alternative très prometteuse pour l'élaboration de dispositifs électroniques avec une consommation réduite, une vitesse élevée, une grande fiabilité et une homogénéité à grande échelle. L'amélioration continue des propriétés du canal, basé sur le silicium puis le SiGe contraint, permet une augmentation non négligeable de la vitesse des porteurs dans les MOSFETs. La méthode de condensation permet d'obtenir des couches SiGe parfaitement contraintes, sans défauts, complètement planes et modulables en terme de composition / épaisseur de la couche de Ge. Sur-tout, cette méthode permet d'implémenter un canal en germanium pur dans les FDSOI, facilement intégrable dans les lignes de production avec un coût réduit, améliorant de manière significative les propriétés des transistors. Cependant, le SiGe ou le Ge ne sont pas les seuls matériaux étudiés, les III-V ou encore les nanotubes de carbone présentent des propriétés très intéressantes. De plus, l'intégration sur silicium présente d'énormes enjeux scientifiques, en créant des interfaces sans défauts, qui diminuent significativement les performances des dispositifs ainsi élaborés.

Nous avons aussi démontrés la possibilité de réaliser un réseau périodique de nanocristaux de germanium avec une taille de 25 nm de diamètre, organisés par lithographie ionique. En fonction de l'épaisseur de la couche et de la concentration en Ge dans la couche de départ, la taille des NCs peut être ajustée pour obtenir les propriétés voulues. En effet, la taille des NCs influence grandement l'énergie de la bande interdite de l'élément en question, que ce soit Si ou Ge. Cette valeur augmente quand la taille des nanocristaux diminue [201]. Un balayage en longueur d'onde de l'absorption de la lumière peut donc être réalisé en faisant varier la taille des NCs pour des propriétés en optique. De plus, ces nano-objets possèdent des propriétés de confinement quantique pour des tailles plus importantes que les NCs de silicium (entre 11,5 et 25,3 nm contre 4,5 nm), ce qui peut être très intéressant pour les applications présentées ici.





## Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de tester la structuration par FIB comme solution pour la fabrication de nanostructures SiGe. Le projet ULTINATOOL permet d'une part la réalisation de motifs par lithographie ionique et d'une autre part l'épitaxie par jet moléculaire, l'ensemble dans un environnement ultra-vide pour la réalisation de dispositifs originaux pour des applications en micro-, nano- et opto-électronique.

Après deux chapitres principalement bibliographiques, je montre les phénomènes physiques liés à la gravure ionique pour expliquer le changement de nature du substrat, dû à une implantation, ou encore le côté abrasif du FIB, avec la pulvérisation. Liée à l'implantation, la génération de défauts a été traitée et caractérisée. En effet, l'interaction de l'ion incident à une énergie de l'ordre de la dizaine de keV provoque une cascade de collisions, cassant l'ordre cristallin à l'intérieur du substrat. Un procédé de recristallisation à différentes températures a été développé et a permis de restaurer la grande majorité des défauts induits par le faisceau ionique.

La quatrième partie de ma thèse montre une application originale qui consiste à nanostructurer un master par lithographie ionique en vue de son utilisation pour un procédé de nano-impession. Tout d'abord, pour nanostructurer ce master, j'ai montré l'intérêt d'utiliser une couche poreuse, et mis en évidence deux types de régimes. Plus la couche est poreuse, plus la gravure ionique est rapide, avec des dimensions bien maîtrisées. Ce travail permet donc d'obtenir des gravures avec des vitesses plus de 2,5 fois supérieures à celles obtenues sur substrat de silicium, ce qui est une amélioration énorme en termes de pulvérisation pour des applications telle que la gravure de master. En effet, cela permet de réduire drastiquement le temps de procédé et donc son coût. Une application pour les couches anti-reflets à base de dioxyde de titane a montré d'excellents résultats en termes de piégeage et de réflexion sur silicium avec des gains au-delà de 60 %. Les dimensions des piliers permettent d'obtenir, pour la première fois, des résonateurs de Mie diélectriques fabriqués uniquement par un procédé sol-gel à bas-coût, améliorant le couplage de la lumière entre la couche déposée et le substrat. Des domaines diversifiés, notamment photovoltaïques ou photoniques, pourraient être révolutionnés ces prochaines années par ce type de procédés et de structures.

Enfin, le dernier chapitre de ma thèse présente la réalisation de nanocristaux de germanium directement enrobés dans l'oxyde de silicium. Après une gravure ionique, n'amenant pas de contamination dans le substrat,

le procédé de condensation complet a été réalisé jusqu'à aboutir à une couche pure de Ge. Cette couche était brisée grâce de la gravure FIB, provoquant le démouillage solide de germanium, de dimensions périodiques et contrôlées par lithographie ionique.

En conclusion, la lithographie ionique permet une structuration de la surface avec une résolution de quelques nanomètres. Les nano-objets formés sont contrôlés dimensionnellement et spatialement, ce qui rend la technique très intéressante par exemple, pour le couplage de la lumière dans le but de modifier les propriétés optiques. Ce potentiel de nanostructuration pourra aboutir à l'élaboration et au développement d'objets innovants et sans contamination dans la plate-forme ULTINATOOL.

## Bibliographie

- [1] B. G. Lee, J.-W. Luo, N. R. Neale, M. C. Beard, D. Hiller, M. Zacharias, P. Stradins, and A. Zunger, "Quasi-Direct Optical Transitions in Silicon Nanocrystals with Intensity Exceeding the Bulk," *Nano Letters*, vol. 16, pp. 1583–1589, Mar. 2016.
- [2] B. Corcoran, C. Monat, C. Grillet, D. J. Moss, B. J. Eggleton, T. P. White, L. O'Faolain, and T. F. Krauss, "Green light emission in silicon through slow-light enhanced third-harmonic generation in photonic-crystal waveguides," *Nature Photonics*, vol. 3, pp. 206–210, Apr. 2009.
- [3] M. Notomi, E. Kuramochi, and H. Taniyama, "Ultra-high-Q Nanocavity with 1d Photonic Gap," *Optics Express*, vol. 16, pp. 11095–11102, July 2008.
- [4] B.-S. Song, S. Noda, T. Asano, and Y. Akahane, "Ultra-high-Q photonic double-heterostructure nanocavity," *Nature Materials*, vol. 4, pp. 207–210, Mar. 2005.
- [5] Y. Akahane, T. Asano, B.-S. Song, and S. Noda, "High-Q photonic nanocavity in a two-dimensional photonic crystal," *Nature*, vol. 425, pp. 944–947, Oct. 2003.
- [6] F. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli, and T. F. Krauss, "Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics," *Nature Nanotechnology*, vol. 9, pp. 19–32, Jan. 2014.
- [7] C.-Y. Jin, R. Johne, M. Y. Swinkels, T. B. Hoang, L. Midolo, P. J. van Veldhoven, and A. Fiore, "Ultrafast non-local control of spontaneous emission," *Nature Nanotechnology*, vol. 9, pp. 886–890, Nov. 2014.
- [8] F. Pagliano, Y. Cho, T. Xia, F. v. Otten, R. Johne, and A. Fiore, "Dynamically controlling the emission of single excitons in photonic crystal cavities," *Nature Communications*, vol. 5, p. ncomms6786, Dec. 2014.
- [9] "nanoPHAB. The Nanophotonics Foundry - Nanofabrication," Oct. 2017.
- [10] E. Reichmanis and L. F. Thompson, "Polymer materials for microlithography," *Chemical Reviews*, vol. 89, pp. 1273–1289, Sept. 1989.
- [11] P. R. Krauss, P. B. Fischer, and S. Y. Chou, "Fabrication of single-domain magnetic pillar array of 35 nm diameter and 65 Gbits/in.<sup>2</sup> density," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 12, pp. 3639–3642, Nov. 1994.
- [12] S. Y. Chou, P. R. Krauss, M. S. Wei, and P. B. Fischer, "Nanolithographically defined magnetic structures," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 33, pp. 1537–1544, Dec. 1995.
- [13] M. E. Gross, W. L. Brown, L. R. Harriott, K. D. Cummings, J. Linnros, and H. Funsten, "Ion-beam direct-write mechanisms in palladium acetate films," *Journal of Applied Physics*, vol. 66, pp. 1403–1410, Aug. 1989.
- [14] A. A. Avey and R. H. Hill, "Solid State Photochemistry of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{c}(\text{CH}_2)_4\text{ch}_3)_4$  in Thin Films : The Photochemical Formation of High-Quality Films of Copper and Copper(I) Oxide. Demonstration of a Novel Lithographic Technique for the Patterning of Copper," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, pp. 237–238, Jan. 1996.
- [15] P. Avouris, *Atomic and Nanometer-Scale Modification of Materials : Fundamentals and Applications*. Springer Science & Business Media, Dec. 2012. Google-Books-ID : frvxCAAQBAJ.

- [16] C. M. Lieber, J. Liu, and P. E. Sheehan, "Understanding and Manipulating Inorganic Materials with Scanning Probe Microscopes," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 35, pp. 686–704, Apr. 1996.
- [17] F. J. Ruess, L. Oberbeck, M. Y. Simmons, K. E. J. Goh, A. R. Hamilton, T. Hallam, S. R. Schofield, N. J. Curson, and R. G. Clark, "Toward Atomic-Scale Device Fabrication in Silicon Using Scanning Probe Microscopy," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 1969–1973, Oct. 2004.
- [18] J. D. Eisenhaure, T. Xie, S. Varghese, and S. Kim, "Microstructured shape memory polymer surfaces with reversible dry adhesion," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 5, pp. 7714–7717, Aug. 2013.
- [19] H. Han, Z. Huang, and W. Lee, "Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications," *Nano Today*, vol. 9, pp. 271–304, June 2014.
- [20] S. Hoshian, V. Jokinen, V. Somerkivi, A. R. Lokanathan, and S. Franssila, "Robust superhydrophobic silicon without a low surface-energy hydrophobic coating," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, pp. 941–949, Jan. 2015.
- [21] C. Dorrer and J. Rühle, "Wetting of Silicon Nanograss : From Superhydrophilic to Superhydrophobic Surfaces," *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 159–163, Jan. 2008.
- [22] A. M. Turing, "The Chemical Basis of Morphogenesis," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B : Biological Sciences*, vol. 237, pp. 37–72, Aug. 1952.
- [23] J. Jones, "The strange tale of the Snowflake Man," Dec. 2015.
- [24] I. B. J. N. Aqua, "Growth and self-organization of SiGe nanostructures," *Physics Reports*, vol. 522, no. 2, pp. 59–189, 2013.
- [25] I. Berbezier and A. Ronda, "Self-assembling of Ge dots on nanopatterns : Experimental investigation of their formation, evolution and control," *Physical Review B*, vol. 75, p. 195407, May 2007.
- [26] J.-N. Aqua, A. Gouyé, A. Ronda, T. Frisch, and I. Berbezier, "Interrupted Self-Organization of SiGe Pyramids," *Physical Review Letters*, vol. 110, p. 096101, Feb. 2013.
- [27] M. Aouassa, I. Berbezier, L. Favre, A. Ronda, M. Bollani, R. Sordan, A. Delobbe, and P. Sudraud, "Design of free patterns of nanocrystals with ad hoc features via templated dewetting," *Applied Physics Letters*, vol. 101, p. 013117, July 2012.
- [28] A. Karmous, "Ordering of Ge nanocrystals using FIB nanolithography," *Surface Science - SURFACE SCI*, vol. 601, no. 13, pp. 2769–2773, 2007.
- [29] M. Naffouti, T. David, A. Benkouider, L. Favre, A. Delobbe, A. Ronda, I. Berbezier, and M. Abbarchi, "Templated Solid-State Dewetting of Thin Silicon Films," *Small*, vol. 12, pp. 6115–6123, Nov. 2016.
- [30] M. Abbarchi, M. Naffouti, B. Vial, A. Benkouider, L. Lermusiaux, L. Favre, A. Ronda, S. Bidault, I. Berbezier, and N. Bonod, "Wafer Scale Formation of Monocrystalline Silicon-Based Mie Resonators via Silicon-on-Insulator Dewetting," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 11181–11190, Nov. 2014.
- [31] H. Park, "Vertical Silicon Nanowires for Image Sensor Applications," *Doctoral dissertation, Harvard University*, Oct. 2014.
- [32] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars, and P. M. Petroff, "Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 63, pp. 3203–3205, Dec. 1993.
- [33] I. Berbezier, A. Ronda, and A. Portavoce, "SiGe nanostructures : new insights into growth processes," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 14, no. 35, p. 8283, 2002.
- [34] D. J. Paul, "Si/SiGe heterostructures : from material and physics to devices and circuits," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 19, p. R75, Oct. 2004.
- [35] N. Koguchi, S. Takahashi, and T. Chikyow, "New MBE growth method for InSb quantum well boxes," *Journal of Crystal Growth*, vol. 111, pp. 688–692, May 1991.
- [36] N. Koguchi and K. Ishige, "Growth of GaAs Epitaxial Microcrystals on an S-Terminated GaAs Substrate by Successive Irradiation of Ga and As Molecular Beams," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 32, p. 2052, May 1993.
- [37] A. Nemcsics, "Quantum Dots Prepared by Droplet Epitaxial Method," in *Quantum Dots - Theory and Applications*, InTech, 2015.

- [38] L. G. Wang, P. Kratzer, N. Moll, and M. Scheffler, "Size, shape, and stability of InAs quantum dots on the GaAs(001) substrate," *Physical Review B*, vol. 62, pp. 1897–1904, July 2000.
- [39] K. Watanabe, N. Koguchi, and Y. Gotoh, "Fabrication of GaAs Quantum Dots by Modified Droplet Epitaxy," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, p. L79, Feb. 2000.
- [40] V. Mantovani, S. Sanguinetti, M. Guzzi, E. Grilli, M. Gurioli, K. Watanabe, and N. Koguchi, "Low density GaAs/AlGaAs quantum dots grown by modified droplet epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, pp. 4416–4420, Oct. 2004.
- [41] L. Oakes, A. Westover, J. W. Mares, S. Chatterjee, W. R. Erwin, R. Bardhan, S. M. Weiss, and C. L. Pint, "Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors," *Scientific Reports*, vol. 3, p. srep03020, Oct. 2013.
- [42] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan, and J. P. Hermier, "Measurement of the Radiative and Nonradiative Decay Rates of Single CdSe Nanocrystals through a Controlled Modification of their Spontaneous Emission," *Physical Review Letters*, vol. 93, p. 107403, Sept. 2004.
- [43] X. Peng, F. Tang, and P. Logan, "Band structure of Si/Ge core-shell nanowires along the [110] direction modulated by external uniaxial strain," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 23, p. 115502, Mar. 2011.
- [44] L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, and C. M. Lieber, "Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures," *Nature*, vol. 420, pp. 57–61, Nov. 2002.
- [45] J. Xiang, W. Lu, Y. Hu, Y. Wu, H. Yan, and C. M. Lieber, "Ge/Si nanowire heterostructures as high-performance field-effect transistors," *Nature*, vol. 441, pp. 489–493, May 2006.
- [46] M. Naffouti, T. David, A. Benkouider, L. Favre, A. Ronda, I. Berbezier, S. Bidault, N. Bonod, and M. Abbarchi, "Fabrication of poly-crystalline Si-based Mie resonators via amorphous Si on SiO<sub>2</sub> dewetting," *Nanoscale*, vol. 8, pp. 2844–2849, Jan. 2016.
- [47] C. Loo, A. Lin, L. Hirsch, M.-H. Lee, J. Barton, N. Halas, J. West, and R. Drezek, "Nanoshell-enabled photonics-based imaging and therapy of cancer," *Technology in Cancer Research & Treatment*, vol. 3, pp. 33–40, Feb. 2004.
- [48] CEA, "CEA - Technologies - Le nanomonde, de la science aux applications - DES NANOSCIENCES AUX NANOTECHNOLOGIES - Micro et nanotechnologies pour l'électronique - La lithographie dans l'extrême ultraviolet pour des circuits encore plus fins," Sept. 2007.
- [49] T. Ito and S. Okazaki, "Pushing the limits of lithography," *Nature*, vol. 406, pp. 1027–1031, Aug. 2000.
- [50] B. J. Lin, "The future of subhalf-micrometer optical lithography," *Microelectronic Engineering*, vol. 6, pp. 31–51, Dec. 1987.
- [51] M. Switkes, R. R. Kunz, M. Rothschild, R. F. Sinta, M. Yeung, and S.-Y. Baek, "Extending optics to 50 nm and beyond with immersion lithography," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 21, pp. 2794–2799, Nov. 2003.
- [52] H. C. Pfeiffer, "Recent advances in electron-beam lithography for the high-volume production of VLSI devices," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 26, pp. 663–674, Apr. 1979.
- [53] S. Yasin, D. G. Hasko, and H. Ahmed, "Fabrication of <5 nm width lines in poly(methylmethacrylate) resist using a water :isopropyl alcohol developer and ultrasonically-assisted development," *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 2760–2762, Apr. 2001.
- [54] W. W. Hu, K. Sarveswaran, M. Lieberman, and G. H. Bernstein, "Sub-10 nm electron beam lithography using cold development of poly(methylmethacrylate)," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 22, pp. 1711–1716, June 2004.
- [55] E. Platzgummer, S. Cernusca, C. Klein, J. Klikovits, S. Kvasnica, and H. Loeschner, "eMET : 50 keV electron mask exposure tool development based on proven multi-beam projection technology," vol. 7823, pp. 782308–782308–12, 2010.
- [56] C. Klein, J. Klikovits, L. Szikszai, E. Platzgummer, and H. Loeschner, "50 keV electron-beam projection maskless lithography (PML2) : results obtained with 2,500 programmable 12.5-nm sized beams," vol. 7637, pp. 76370B–76370B–6, 2010.

- [57] D. Rio, C. Constancias, M. Martin, B. Icard, J. van Nieuwstadt, J. Vijverberg, and L. Pain, "5 kV multielectron beam lithography : MAPPER tool and resist process characterization," *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 28, pp. C6C14–C6C20, Nov. 2010.
- [58] Z. Cui, *Nanofabrication*. Cham : Springer International Publishing, 2017. DOI : 10.1007/978-3-319-39361-2.
- [59] W. H. Escovitz, T. R. Fox, and R. Levi-Setti, "Scanning transmission ion microscope with a field ion source.," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 72, pp. 1826–1828, May 1975.
- [60] L. Giannuzzi, B. Prenitzer, and B. Kempshall, "Introduction to focused ion beam," *Chapitre 2*, 2004.
- [61] K. Gamo, "Low Energy Focused Ion Beam Processing," in *Symposium A – Beam-Solid Interactions–Fundamentals and Applications*, vol. 279 of *MRS Online Proceedings Library Archive*, p. 577 (10 pages), 1992.
- [62] L. Bischoff, "Application of mass-separated focused ion beams in nano-technology," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, no. 8, pp. 1846–1851, 2008.
- [63] S. Tan, R. Livengood, D. Shima, J. Notte, and S. McVey, "Gas field ion source and liquid metal ion source charged particle material interaction study for semiconductor nanomachining applications," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 28, pp. C6F15–C6F21, Nov. 2010.
- [64] R. L. Seliger and W. P. Fleming, "Focused ion beams in microfabrication," *Journal of Applied Physics*, vol. 45, pp. 1416–1422, Mar. 1974.
- [65] S. Kalbitzer, "Bright ion beams for the nuclear microprobe," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 158, pp. 53–60, Sept. 1999.
- [66] B. W. Ward, J. A. Notte, and N. P. Economou, "Helium ion microscope : A new tool for nanoscale microscopy and metrology," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 24, pp. 2871–2874, Nov. 2006.
- [67] D. Fox, Y. Chen, C. C. Faulkner, and H. Zhang, "Nano-structuring, surface and bulk modification with a focused helium ion beam," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 3, pp. 579–585, Aug. 2012.
- [68] M. S. Joens, C. Huynh, J. M. Kasuboski, D. Ferranti, Y. J. Sigal, F. Zeitvogel, M. Obst, C. J. Burkhardt, K. P. Curran, S. H. Chalasani, L. A. Stern, B. Goetze, and J. A. J. Fitzpatrick, "Helium Ion Microscopy (HIM) for the imaging of biological samples at sub-nanometer resolution," *Scientific Reports*, vol. 3, p. srep03514, Dec. 2013.
- [69] V. Sidorkin, E. van Veldhoven, E. van der Drift, P. Alkemade, H. Salemink, and D. Maas, "Sub-10-nm nanolithography with a scanning helium beam," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 27, pp. L18–L20, July 2009.
- [70] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers," *Applied Physics Letters*, vol. 67, pp. 3114–3116, Nov. 1995.
- [71] C.-C. Yu and H.-L. Chen, "Nanoimprint technology for patterning functional materials and its applications," *Microelectronic Engineering*, vol. 132, pp. 98–119, Jan. 2015.
- [72] H. Lan, "Soft UV Nanoimprint Lithography and Its Applications," 2013.
- [73] J. Tommila, A. Schramm, T. V. Hakkarainen, M. Dumitrescu, and M. Guina, "Size-dependent properties of single InAs quantum dots grown in nanoimprint lithography patterned GaAs pits," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 23, p. 235204, 2013.
- [74] M. Lahmani and C. Dupas, *Les nanosciences (Tome 1) - Nanotechnologies et nanophysique : Nanotechnologies et nanophysique*. Humensis, July 2015. Google-Books-ID : nBKWDgAAQBAJ.
- [75] O. Zitouni, K. Boujdaria, and H. Bouchriha, "Band parameters for GaAs and Si in the 24-k ##IMG## [http://ej.iop.org/icons/Entities/sdot.gif] sdot p model," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, no. 9, p. 908, 2005.
- [76] C. Persson and S. Mirbt, "Improved electronic structure and optical properties of sp-hybridized semiconductors using LDA+U SIC," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, pp. 286–290, June 2006.

- [77] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, pp. 510–519, Mar. 1961.
- [78] R. Krause, M. Piccin, N. Blanc, M. M. Rico, C. Charles-Alfred, C. Drazek, E. Guiot, F. Dimroth, A. Bett, M. Grave, P. Beutel, C. Karcher, T. Tibbits, E. Oliva, G. Siefer, M. Schachtner, A. Wekkeli, and T. Signamarcheix, "Wafer bonded 4-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1616, pp. 45–49, Sept. 2014.
- [79] A. Dobrich, K. Schwarzburg, T. Hannappel, T. Signamarcheix, A. Tauzin, J. Wasselin, B. Hoarau, L. Farrugia, F. Janin, C. Drazek, C. Charles-Alfred, E. Guiot, C. Arena, M. Muñoz-Rico, N. Blanc, M. Piccin, R. Krause, A. W. Bett, F. Dimroth, M. Schachtner, A. Wekkeli, G. Siefer, E. Oliva, C. Karcher, M. Grave, P. Beutel, and T. N. D. Tibbits, "New Efficiency Frontiers with Wafer-Bonded Multi-Junction Solar Cells.," *29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pp. 1975–1978, Nov. 2014.
- [80] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, and R. J. Paff, "Lattice Parameter and Density in Germanium-Silicon Alloys1," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 68, pp. 3021–3027, Oct. 1964.
- [81] E. Kasper, A. Schuh, G. Bauer, B. Holländer, and H. Kibbel, "Test of Vegard's law in thin epitaxial SiGe layers," *Journal of Crystal Growth*, vol. 157, pp. 68–72, Dec. 1995.
- [82] E. Kasper and H. J. Herzog, "1 - Structural properties of silicon-germanium (SiGe) nanostructures," in *Silicon-Germanium (SiGe) Nanostructures*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, pp. 3–25, Woodhead Publishing, 2011. DOI : 10.1533/9780857091420.1.3.
- [83] H. J. Herzog, T. Hackbarth, G. Höck, M. Zeuner, and U. König, "SiGe-based FETs : buffer issues and device results," *Thin Solid Films*, vol. 380, pp. 36–41, Dec. 2000.
- [84] A. Rastelli, M. Stoffel, G. Katsaros, J. Tersoff, U. Denker, T. Merdzhanova, G. S. Kar, G. Costantini, K. Kern, H. von Känel, and O. G. Schmidt, "Reading the footprints of strained islands," *Microelectronics Journal*, vol. 37, pp. 1471–1476, Dec. 2006.
- [85] D. J. Eaglesham and M. Cerullo, "Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100)," *Physical Review Letters*, vol. 64, pp. 1943–1946, Apr. 1990.
- [86] H. Lam, V. Le Thanh, V. Yam, D. Débarre, M. Halbwax, and D. Bouchier, "Formation and optical properties of Ge quantum dots selectively grown on patterned Si(001) substrates," 2004.
- [87] A. R. I. Berbezier, "SiGe nanostructures," *Surface Science Reports*, vol. 64, no. 2, p. 47–98, 2009.
- [88] L. V. Shcherbyna and T. V. Torchynska, "Si Quantum Dot Structures and Some Aspects of Applications," *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 1534, pp. A5–A12, Jan. 2013.
- [89] D. J. Lockwood, N. L. Rowell, A. Benkouider, A. Ronda, L. Favre, and I. Berbezier, "Bright photoluminescence from ordered arrays of SiGe nanowires grown on Si(111)," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 5, pp. 2498–2504, Dec. 2014.
- [90] T. Wood, M. Naffouti, J. Berthelot, T. David, J.-B. Claude, L. Métayer, A. Delobbe, L. Favre, A. Ronda, I. Berbezier, N. Bonod, and M. Abbarchi, "All-Dielectric Color Filters Using SiGe-Based Mie Resonator Arrays," *ACS Photonics*, vol. 4, pp. 873–883, Apr. 2017.
- [91] S. Minari, L. Cavigli, F. Sarti, M. Abbarchi, N. Accanto, G. Muñoz Matutano, S. Bietti, S. Sanguinetti, A. Vinattieri, and M. Gurioli, "Single photon emission from impurity centers in AlGaAs epilayers on Ge and Si substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 101, p. 172105, Oct. 2012.
- [92] L. Cavigli, M. Abbarchi, S. Bietti, C. Somaschini, S. Sanguinetti, N. Koguchi, A. Vinattieri, and M. Gurioli, "Individual GaAs quantum emitters grown on Ge substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 103104, Mar. 2011.
- [93] J. D. Casey, A. F. Doyle, R. G. Lee, D. K. Stewart, and H. Zimmermann, "Gas-assisted etching with focused ion beam technology," *Microelectronic Engineering*, vol. 24, pp. 43–50, Mar. 1994.
- [94] G. Rius, "Technology basis and perspectives on focused electron beam induced deposition and focused ion beam induced deposition," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 341, pp. 37–43, Dec. 2014.
- [95] I. Utke, S. Moshkalev, and P. Russell, *Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams : Principles and Applications*. Oxford University Press, Mar. 2012. Google-Books-ID : GBVpAgAAQBAJ.
- [96] M. Fielden, "Scanning Probe Microscopy Lab (AFM) | KTH," Oct. 2017.



- [97] G. Taylor, "Disintegration of Water Drops in an Electric Field," *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 280, pp. 383–397, July 1964.
- [98] J. J. McClelland, A. V. Steele, B. Knuffman, K. A. Twedt, A. Schwarzkopf, and T. M. Wilson, "Bright focused ion beam sources based on laser-cooled atoms," *Applied physics reviews*, vol. 3, Mar. 2016.
- [99] A. V. Steele, A. Schwarzkopf, J. J. McClelland, and B. Knuffman, "High-brightness Cs focused ion beam from a cold-atomic-beam ion source," *Nano Futures*, vol. 1, no. 1, p. 015005, 2017.
- [100] J. Melngailis, "Focused ion beam technology and applications," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 5, pp. 469–495, Mar. 1987.
- [101] H. Okamoto and T. B. Massalski, "The Au-Si (Gold-Silicon) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 4, pp. 190–198, Sept. 1983.
- [102] H. Kasahara, H. Sawaragi, R. Aihara, K. Gamo, S. Namba, and M. H. Shearer, "A 0–30 keV low-energy focused ion beam system," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 6, pp. 974–976, May 1988.
- [103] N. Bassim, K. Scott, and L. A. Giannuzzi, "Recent advances in focused ion beam technology and applications," *MRS Bulletin*, vol. 39, pp. 317–325, Apr. 2014.
- [104] J. Orloff, M. Utlaut, and L. Swanson, *High Resolution Focused Ion Beams: FIB and its Applications*. Boston, MA: Springer US, 2003.
- [105] H. Yamaguchi, A. Shimase, S. Haraichi, and T. Miyauchi, "Characteristics of silicon removal by fine focused gallium ion beam," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 3, pp. 71–74, Jan. 1985.
- [106] A. Benkouider, I. Berbezier, A. Ronda, L. Favre, E. R. Gomes, I. C. Marcus, I. Alonso, A. Delobbe, and P. Sudraud, "Ultimate nanopatterning of Si substrate using filtered liquid metal alloy ion source-focused ion beam," *Thin Solid Films*, vol. 543, pp. 69–73, Sept. 2013.
- [107] J. Gierak, A. Madouri, A. L. Biance, E. Bourhis, G. Patriarche, C. Ulysse, D. Lucot, X. Lafosse, L. Auvray, L. Bruchhaus, and R. Jede, "Sub-5 nm FIB direct patterning of nanodevices," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, pp. 779–783, May 2007.
- [108] W. C. L. Hopman, F. Ay, W. Hu, V. J. Gadgil, L. Kuipers, M. Pollnau, and R. M. d. Ridder, "Focused ion beam scan routine, dwell time and dose optimizations for submicrometre period planar photonic crystal components and stamps in silicon," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 195305, May 2007.
- [109] H.-B. Kim, G. Hobler, A. Steiger, A. Lugstein, and E. Bertagnolli, "Full three-dimensional simulation of focused ion beam micro/nanofabrication," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 245303, June 2007.
- [110] H.-B. Kim, G. Hobler, A. Steiger, A. Lugstein, and E. Bertagnolli, "Simulation-based approach for the accurate fabrication of blazed grating structures by FIB," *Optics Express*, vol. 15, pp. 9444–9449, July 2007.
- [111] A. Sabouri, C. J. Anthony, J. Bowen, V. Vishnyakov, and P. D. Prewett, "The effects of dwell time on focused ion beam machining of silicon," *Microelectronic Engineering*, vol. 121, pp. 24–26, June 2014.
- [112] M. Y. Ali, W. Hung, and F. Yongqi, "A review of focused ion beam sputtering," *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, vol. 11, pp. 157–170, Apr. 2010.
- [113] V. La Ferrara, P. M. Aneesh, P. Delli Veneri, L. V. Mercaldo, I. Usatii, T. Polichetti, A. Ricciardi, G. Quero, and A. Cusano, "Focused ion beam strategy for nanostructure milling in doped silicon oxide layer for light trapping applications," *Vacuum*, vol. 99, pp. 135–142, Jan. 2014.
- [114] T. Bottein, T. Wood, T. David, J. B. Claude, L. Favre, I. Berb ezier, A. Ronda, M. Abbarchi, and D. Grosso, "'Black' Titania Coatings Composed of Sol–Gel Imprinted Mie Resonators Arrays," *Advanced Functional Materials*, Nov. 2016.
- [115] A. Polman, "Erbium implanted thin film photonic materials," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, pp. 1–39, July 1997.
- [116] M. Tamura, S. Shukuri, M. Moniwa, and M. Default, "Focused ion beam gallium implantation into silicon," *Applied Physics A*, vol. 39, pp. 183–190, Mar. 1986.
- [117] L. Bischoff, P. Mazarov, L. Bruchhaus, and J. Gierak, "Liquid metal alloy ion sources—An alternative for focused ion beam technology," *Applied Physics Reviews*, vol. 3, p. 021101, May 2016.
- [118] N. Kukharchyk, S. Probst, S. Pal, K. Xia, R. Kolesov, A. Ludwig, A. V. Ustinov, P. Bushev, and A. D. Wieck, "Optical and microwave properties of focused ion beam implanted Erbium ions in Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> crystals," in *2015 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*, pp. 1–2, May 2015.

- [119] P. L. Alexander Eifert, “Focused ion beam (FIB)-induced changes in the electrochemical behavior of boron-doped diamond (BDD) electrodes,” *Electrochimica Acta*, vol. 130, pp. 418–425, 2014.
- [120] B. Schmidt, L. Bischoff, and J. Teichert, “Writing FIB implantation and subsequent anisotropic wet chemical etching for fabrication of 3d structures in silicon,” *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 61, pp. 369–373, June 1997.
- [121] N. Chekurov, K. Grigoras, A. Peltonen, S. Franssila, and I. Tittonen, “The fabrication of silicon nanostructures by local gallium implantation and cryogenic deep reactive ion etching,” *Nanotechnology*, vol. 20, p. 065307, Feb. 2009.
- [122] M. Tamura, “Damage formation and annealing of ion implantation in Si,” *Materials Science Reports*, vol. 6, pp. 141–214, Apr. 1991.
- [123] M. Ghaly and R. S. Averback, “Effect of viscous flow on ion damage near solid surfaces,” *Physical Review Letters*, vol. 72, pp. 364–367, Jan. 1994.
- [124] M. T. Robinson and I. M. Torrens, “Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation,” *Physical Review B*, vol. 9, pp. 5008–5024, June 1974.
- [125] W. Möller and W. Eckstein, “Tridyn — A TRIM simulation code including dynamic composition changes,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 2, pp. 814–818, Mar. 1984.
- [126] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, “The Stopping and Range of Ions in Matter,” in *Treatise on Heavy-Ion Science* (D. A. Bromley, ed.), pp. 93–129, Springer US, 1985.
- [127] Y. Yamamura and Y. Mizuno, “Low-energy sputterings with the Monte Carlo Program ACAT,” tech. rep., May 1985.
- [128] M. Posselt, “Crystal-trim and its application to investigations on channeling effects during ion implantation,” *Radiation Effects and Defects in Solids*, vol. null, pp. 87–119, July 1994.
- [129] C. Lehrer, L. Frey, S. Petersen, M. Mizutani, M. Takai, and H. Ryssel, “Defects and gallium-contamination during focused ion beam micro machining,” in *Conference on Ion Implantation Technology, 2000*, pp. 695–698, 2000.
- [130] Y. J. Xiao, F. Z. Fang, Z. W. Xu, W. Wu, and X. C. Shen, “The study of Ga+ FIB implanting crystal silicon and subsequent annealing,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 307, pp. 253–256, July 2013.
- [131] H. Gnaser, A. Brodyanski, and B. Reuscher, “Focused ion beam implantation of Ga in Si and Ge : fluence-dependent retention and surface morphology,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 40, pp. 1415–1422, Nov. 2008.
- [132] Y. Yamamura and H. Tawara, “Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monoatomic solids at normal incidence,” *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 62, pp. 149–253, Mar. 1996.
- [133] P. Sigmund, “Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets,” *Physical Review*, vol. 184, pp. 383–416, Aug. 1969.
- [134] Z. M. Wang, *FIB Nanostructures*. Springer, 2013.
- [135] L. Frey, C. Lehrer, and H. Ryssel, “Nanoscale effects in focused ion beam processing,” *Applied Physics A*, vol. 76, pp. 1017–1023, May 2003.
- [136] L. A. Giannuzzi, R. Geurts, and J. Ringnalda, “2 keV Ga+ FIB Milling for Reducing Amorphous Damage in Silicon,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 11, pp. 828–829, Aug. 2005.
- [137] S. Rubanov and P. R. Munroe, “FIB-induced damage in silicon,” *Journal of Microscopy*, vol. 214, pp. 213–221, June 2004.
- [138] L. Pastewka, R. Salzer, A. Graff, F. Altmann, and M. Moseler, “Surface amorphization, sputter rate, and intrinsic stresses of silicon during low energy Ga+ focused-ion beam milling,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 267, pp. 3072–3075, Sept. 2009.
- [139] K.-W. Wang, W. G. Spitzer, G. K. Hubler, and D. K. Sadana, “Ion implantation of Si by  $^{12}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , and  $^{120}\text{Sn}$  : Amorphization and annealing effects,” *Journal of Applied Physics*, vol. 58, pp. 4553–4564, Dec. 1985.
- [140] E. C. Baranova, V. M. Gusev, Y. V. Martynenko, and I. B. Haibullin, “Effect of irradiation temperature on Si amorphization process,” *Radiation Effects*, vol. 25, pp. 157–162, Jan. 1975.

- [141] Y. Drezner, Y. Greenzweig, D. Fishman, E. van Veldhoven, D. Maas, A. Raveh, and R. Livengood, "Structural characterization of He ion microscope platinum deposition and sub-surface silicon damage," *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 30, p. 041210, July 2012.
- [142] Y. Greenzweig, Y. Drezner, S. Tan, R. H. Livengood, and A. Raveh, "Current density profile characterization and analysis method for focused ion beam," *Microelectronic Engineering*, vol. 155, pp. 19–24, Apr. 2016.
- [143] L. Csepregi, E. F. Kennedy, J. W. Mayer, and T. W. Sigmon, "Substrate-orientation dependence of the epitaxial regrowth rate from Si-implanted amorphous Si," *Journal of Applied Physics*, vol. 49, pp. 3906–3911, July 1978.
- [144] J. S. Williams, "Solid phase epitaxial regrowth phenomena in silicon," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 209, pp. 219–228, May 1983.
- [145] G. L. Olson and J. A. Roth, "Kinetics of solid phase crystallization in amorphous silicon," *Materials Science Reports*, vol. 3, pp. 1–77, Jan. 1988.
- [146] A. Gouye, I. Berbezier, L. Favre, G. Amiard, M. Aouassa, Y. Campidelli, and A. Halimaoui, "Low-temperature solid phase epitaxy for integrating advanced source/drain metal-oxide-semiconductor structures," *Applied Physics Letters*, vol. 96, pp. 063102–063102, Mar. 2010.
- [147] D. J. Eaglesham, P. A. Stolk, H. J. Gossmann, T. E. Haynes, and J. M. Poate, "Implant damage and transient enhanced diffusion in Si," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 106, pp. 191–197, Dec. 1995.
- [148] A. Claverie, B. Colombeau, B. d. Mauduit, C. Bonafos, X. Hebras, G. B. Assayag, and F. Cristiano, "Extended defects in shallow implants," *Applied Physics A*, vol. 76, pp. 1025–1033, May 2003.
- [149] F. Cristiano, *Ion Implantation-Induced extended defects : structural investigations and impact on Ultra-Shallow Junction properties*. thesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III, Mar. 2013.
- [150] C. Bonafos, D. Mathiot, and A. Claverie, "Ostwald ripening of end-of-range defects in silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, pp. 3008–3017, Mar. 1998.
- [151] H. Wang and J. L. Gray, "Fabrication of discrete gallium nanoislands on the surface of a Si(001) substrate using a focused ion beam," *Nanotechnology*, vol. 22, p. 425602, Oct. 2011.
- [152] A. Benkouider, A. Ronda, T. David, L. Favre, M. Abbarchi, M. Naffouti, J. Osmond, A. Delobbe, P. Sudraud, and I. Berbezier, "Ordered arrays of Au catalysts by FIB assisted heterogeneous dewetting," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 50, p. 505602, 2015.
- [153] J. Proust, F. Bedu, B. Gallas, I. Ozerov, and N. Bonod, "All-Dielectric Colored Metasurfaces with Silicon Mie Resonators," *ACS Nano*, vol. 10, pp. 7761–7767, Aug. 2016.
- [154] W. Yue, S. Gao, S.-S. Lee, E.-S. Kim, and D.-Y. Choi, "Subtractive Color Filters Based on a Silicon-Aluminum Hybrid-Nanodisk Metasurface Enabling Enhanced Color Purity," *Scientific Reports*, vol. 6, July 2016.
- [155] P. Albella, R. Alcaraz de la Osa, F. Moreno, and S. A. Maier, "Electric and Magnetic Field Enhancement with Ultralow Heat Radiation Dielectric Nanoantennas : Considerations for Surface-Enhanced Spectroscopies," *ACS Photonics*, vol. 1, pp. 524–529, June 2014.
- [156] L. Carletti, A. Locatelli, D. Neshev, and C. De Angelis, "Shaping the Radiation Pattern of Second-Harmonic Generation from AlGaAs Dielectric Nanoantennas," *ACS Photonics*, vol. 3, pp. 1500–1507, Aug. 2016.
- [157] C. Zou, P. Gutruf, W. Withayachumnankul, L. Zou, M. Bhaskaran, S. Sriram, and C. Fumeaux, "Nanoscale TiO<sub>2</sub> dielectric resonator absorbers," *Optics Letters*, vol. 41, pp. 3391–3394, Aug. 2016.
- [158] K. E. Chong, B. Hopkins, I. Staude, A. E. Miroshnichenko, J. Dominguez, M. Decker, D. N. Neshev, I. Brener, and Y. S. Kivshar, "Observation of Fano Resonances in All-Dielectric Nanoparticle Oligomers," *Small*, vol. 10, pp. 1985–1990, May 2014.
- [159] A. E. Miroshnichenko, A. B. Evlyukhin, Y. F. Yu, R. M. Bakker, A. Chipouline, A. I. Kuznetsov, B. Luk'yan-chuk, B. N. Chichkov, and Y. S. Kivshar, "Nonradiating anapole modes in dielectric nanoparticles," *Nature Communications*, vol. 6, p. ncomms9069, Aug. 2015.
- [160] J. Proust, F. Bedu, S. Chenot, I. Soumahoro, I. Ozerov, B. Gallas, R. Abdeddaim, and N. Bonod, "Chemical Alkaline Etching of Silicon Mie Particles," *Advanced Optical Materials*, vol. 3, pp. 1280–1286, Sept. 2015.

- [161] M. Garín, R. Fenollosa, R. Alcubilla, L. Shi, L. F. Marsal, and F. Meseguer, “All-silicon spherical-Mie-resonator photodiode with spectral response in the infrared region,” *Nature Communications*, vol. 5, p. ncomms4440, Mar. 2014.
- [162] B. E. Yoldas, “Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces,” *Applied Optics*, vol. 19, pp. 1425–1429, May 1980.
- [163] G. Wu, J. Wang, J. Shen, T. Yang, Q. Zhang, B. Zhou, Z. Deng, B. Fan, D. Zhou, and F. Zhang, “A novel route to control refractive index of sol-gel derived nano-porous silica films used as broadband antireflective coatings,” *Materials Science and Engineering : B*, vol. 78, pp. 135–139, Dec. 2000.
- [164] G. Singh, K. Agrawal, S. Singh, and s. Prakash, “Hydroxyapatite coating for bio implants and problem associated with coating techniques : a review,” Dec. 2010.
- [165] M. Faustini, B. Louis, P. A. Albouy, M. Kuemmel, and D. Grosso, “Preparation of Sol-Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 7637–7645, May 2010.
- [166] D. Grosso, F. Cagnol, G. J. d. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, and C. Sanchez, “Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly,” *Advanced Functional Materials*, vol. 14, pp. 309–322, Apr. 2004.
- [167] R. V. Lakshmi, T. Bharathidasan, and B. J. Basu, “Superhydrophobic sol-gel nanocomposite coatings with enhanced hardness,” *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 10421–10426, Oct. 2011.
- [168] T. Coradin and J. Livage, “Aqueous Silicates in Biological Sol-Gel Applications : New Perspectives for Old Precursors,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, pp. 819–826, Sept. 2007.
- [169] A. Gombert, W. Glaubitt, K. Rose, J. Dreiholz, B. Bläsi, A. Heinzl, D. Sporn, W. Döll, and V. Wittwer, “Antireflective transparent covers for solar devices,” *Solar Energy*, vol. 68, pp. 357–360, Jan. 2000.
- [170] H. Krüger, E. Kemnitz, A. Hertwig, and U. Beck, “Transparent MgF<sub>2</sub>-films by sol-gel coating : Synthesis and optical properties,” *Thin Solid Films*, vol. 12, no. 516, pp. 4175–4177, 2008.
- [171] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. B. Bruneau, and C. Sanchez, “Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry,” *Langmuir*, vol. 21, pp. 12362–12371, Dec. 2005.
- [172] T. L. Burnett, R. Kelley, B. Winiarski, L. Contreras, M. Daly, A. Gholinia, M. G. Burke, and P. J. Withers, “Large volume serial section tomography by Xe Plasma FIB dual beam microscopy,” *Ultramicroscopy*, vol. 161, pp. 119–129, Feb. 2016.
- [173] S. Jahani and Z. Jacob, “All-dielectric metamaterials,” *Nature Nanotechnology*, vol. 11, pp. 23–36, Jan. 2016.
- [174] A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, A. Seidel, B. S. Luk’yanchuk, and B. N. Chichkov, “Optical response features of Si-nanoparticle arrays,” *Physical Review B*, vol. 82, p. 045404, July 2010.
- [175] P. Gutruf, C. Zou, W. Withayachumnankul, M. Bhaskaran, S. Sriram, and C. Fumeaux, “Mechanically Tunable Dielectric Resonator Metasurfaces at Visible Frequencies,” *ACS Nano*, vol. 10, pp. 133–141, Jan. 2016.
- [176] P. Spinelli, B. Macco, M. A. Verschuuren, W. M. M. Kessels, and A. Polman, “Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nano-pattern antireflection coating with ultralow surface recombination,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, p. 233902, June 2013.
- [177] L. Columbus, “Internet Of Things Market To Reach \$267b By 2020,” Jan. 2017.
- [178] H. M. Manasevit and W. I. Simpson, “Single-Crystal Silicon on a Sapphire Substrate,” *Journal of Applied Physics*, vol. 35, pp. 1349–1351, Apr. 1964.
- [179] “FD-SOI Keeps Moore’s Law on Track,” Feb. 2014.
- [180] N. Planes, O. Weber, V. Barral, S. Haendler, D. Noblet, D. Croain, M. Bocat, P. O. Sassoulas, X. Feder-spiel, A. Cros, A. Bajolet, E. Richard, B. Dumont, P. Perreau, D. Petit, D. Golanski, C. Fenouillet-Béranger, N. Guillot, M. Rafik, V. Huard, S. Puget, X. Montagner, M. A. Jaud, O. Rozeau, O. Saxod, F. Wacquant, F. Monsieur, D. Barge, L. Pinzelli, M. Mellier, F. Boeuf, F. Arnaud, and M. Haond, “28nm FDSOI technology platform for high-speed low-voltage digital applications,” in *2012 Symposium on VLSI Technology (VLSIT)*, pp. 133–134, June 2012.
- [181] “Soitec,” Oct. 2017.

- [182] C. J. Frosch and L. Derick, "Surface Protection and Selective Masking during Diffusion in Silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 104, pp. 547–552, Jan. 1957.
- [183] I. M. Ross, "The foundation of the silicon age," *Bell Labs Technical Journal*, vol. 2, pp. 3–14, Sept. 1997.
- [184] R. Braunstein, A. R. Moore, and F. Herman, "Intrinsic Optical Absorption in Germanium-Silicon Alloys," *Physical Review*, vol. 109, pp. 695–710, Feb. 1958.
- [185] E. Kasper, H. J. Herzog, and H. Kibbel, "A one-dimensional SiGe superlattice grown by UHV epitaxy," *Applied physics*, vol. 8, pp. 199–205, Nov. 1975.
- [186] J. C. Bean, T. T. Sheng, L. C. Feldman, A. T. Fiory, and R. T. Lynch, "Pseudomorphic growth of GeSi<sub>1-x</sub> on silicon by molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 44, pp. 102–104, Jan. 1984.
- [187] S. S. Iyer, G. L. Patton, S. S. Delage, S. Tiwari, and J. M. C. Stork, "Silicon-germanium base heterojunction bipolar transistors by molecular beam epitaxy," in *1987 International Electron Devices Meeting*, vol. 33, pp. 874–876, 1987.
- [188] H. Rücker, B. Heinemann, W. Röpke, R. Kurps, D. Krüger, G. Lippert, and H. J. Osten, "Suppressed diffusion of boron and carbon in carbon-rich silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 73, pp. 1682–1684, Sept. 1998.
- [189] J. Bouvier, *Etude des épitaxies sélectives des alliages SiGe(C) pour électrode de base des transistors bipolaires performants : tudy of SiGe(C) alloys selective epitaxial growth for high performances bipolar transistor base electrode*. 2010.
- [190] M. Yoshimi, I. Cayrefourcq, and C. Mazure, "Strained-SOI (sSOI) technology for high-performance CMOSFETs in 45nm-or-below technology node," in *2006 8th International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology Proceedings*, pp. 96–99, Oct. 2006.
- [191] Y. Ishikawa, N. Shibata, and S. Fukatsu, "Achievement of SiGe-on-Insulator Technology," in *Science and Technology of Semiconductor-On-Insulator Structures and Devices Operating in a Harsh Environment*, NATO Science Series II : Mathematics, Physics and Chemistry, pp. 65–75, Springer, Dordrecht, 2005. DOI : 10.1007/1-4020-3013-4\_6.
- [192] T. Tezuka, N. Sugiyama, T. Mizuno, M. Suzuki, and S.-i. Takagi, "A Novel Fabrication Technique of Ultra-thin and Relaxed SiGe Buffer Layers with High Ge Fraction for Sub-100 nm Strained Silicon-on-Insulator MOSFETs," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, p. 2866, Apr. 2001.
- [193] T. David, A. Benkouider, J.-N. Aqua, M. Cabie, L. Favre, T. Neisius, M. Abbarchi, M. Naffouti, A. Ronda, K. Liu, and I. Berbezier, "Kinetics and Energetics of Ge Condensation in SiGe Oxidation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 24606–24613, Oct. 2015.
- [194] T. David, K. Liu, S. Fernandez, M.-I. Richard, A. Ronda, L. Favre, M. Abbarchi, A. Benkouider, J.-N. Aqua, M. Peters, P. Voorhees, O. Thomas, and I. Berbezier, "Remarkable Strength Characteristics of Defect-Free SiGe/Si Heterostructures Obtained by Ge Condensation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 20333–20340, Sept. 2016.
- [195] "Intel Announces New 22 nm 3d Tri-gate Transistors."
- [196] "Intel 22nm 3-D Tri-Gate Transistor Technology," 2011.
- [197] "5 nanometer transistors inching their way into chips," June 2017.
- [198] J. H. Comfort, G. L. Patton, J. D. Cressler, W. Lee, E. F. Crabbe, B. S. Meyerson, J. Y. C. Sun, J. M. C. Stork, P. F. Lu, J. N. Burghartz, J. Warnock, G. Scilla, K. Y. Toh, M. D'Agostino, C. Stanis, and K. Jenkins, "Profile leverage in self-aligned epitaxial Si or SiGe base bipolar technology," in *International Technical Digest on Electron Devices*, pp. 21–24, Dec. 1990.
- [199] R. Krithivasan, Y. Lu, J. D. Cressler, J.-S. Rieh, M. H. Khater, D. Ahlgren, and G. Freeman, "Half-terahertz operation of SiGe HBTs," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 27, pp. 567–569, July 2006.
- [200] J. D. Cressler and G. Niu, *Silicon-germanium Heterojunction Bipolar Transistors*. Artech House, 2003. Google-Books-ID : f0EwDwAAQBAJ.
- [201] D. Carolan, "Recent advances in germanium nanocrystals : Synthesis, optical properties and applications," *Progress in Materials Science*, vol. 90, pp. 128–158, Oct. 2017.