

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

U.F.R PHYSIQUE

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Discipline : Sciences des Matériaux

présentée et soutenue publiquement

par

Thibaut SOUBIRON

le 7 décembre 2006

Jonctions nanométriques à base d'électrodes ou de nanofils
en siliciure de titane

Directeur de thèse : Didier STIÉVENARD

Codirecteur de thèse : Bruno GRANDIDIER

Membres du jury :

T. LASRI

C. VIEU

C. HENRY

B. FROMENT

D. STIÉVENARD

B. GRANDIDIER

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Codirecteur de thèse

Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies

Villeneuve d'Ascq

à mon épouse,

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique, et de Nanotechnologies (IEMN) dirigé par monsieur Alain Cappy, ainsi qu'à l'Institut Supérieur d'Electronique et de Nanotechnologies (ISEN) dirigé par monsieur Léon Carrez.

Je tiens à remercier monsieur Tuami Lasri d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse, ainsi que messieurs Claude Henry et Christophe Vieu de s'être intéressés à mes travaux et d'en être les rapporteurs. Je remercie également monsieur Benoît Froment d'avoir accepté d'être l'examineur de ce mémoire.

Monsieur Didier Stiévenard m'a accueilli au sein du département ISEN et a assuré la direction de cette thèse. Je lui exprime ici l'expression de ma profonde gratitude. Je tiens à remercier tout particulièrement monsieur Bruno Grandidier pour avoir encadré mon travail de recherche quotidiennement. Sa passion pour la physique, son dynamisme, sa disponibilité, son sens de la pédagogie ainsi que sa rigueur scientifique ont été de précieux atouts dans la réussite de ce travail. Je lui suis également reconnaissant pour avoir éveillé, lors de sa rencontre il y a quatre ans dans les locaux de l'ISEN, ma curiosité pour le monde de l'infiniment petit.

Une mention toute particulière va à monsieur Jean Philippe Nys qui a été d'une aide décisive dans la réalisation de ce projet. Partageant volontiers ses innombrables connaissances en ultravide, STM, techniques d'analyses (AES, LEED...), mécanique, électronique... ainsi que sa bonne humeur et sa passion pour les belles mécaniques (à deux roues et anglaises de préférences !), il a été un collègue de travail des plus enrichissants. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance, ma gratitude ainsi que ma sincère amitié.

Je remercie monsieur Dominique Deresmes pour son aide et ses conseils précieux durant ces trois années. Sa pédagogie et ses connaissances de la microscopie à sonde locale ont grandement contribué à la réussite de ce travail.

Je tiens à remercier toutes les personnes de l'équipe Physique aux côtés desquelles j'ai évolué durant ces trois années : Messieurs Christophe Delerue, Thierry Melin, Ludger Wirtz, Heinrich Diesinger, Loïc Patout, Rares Stiuftuc, Yannick Coffinier, David Luxembourg, François Vaurette, Maxime Berthe, David Brunel et mademoiselle Sophie Barbet.

Je remercie Madame Florence Senez pour son aide précieuse et sa gentillesse.

Je remercie également toutes les personnes du laboratoire qui de près ou de loin ont concouru à l'aboutissement de cette thèse : Madame Christiane Legrand, Messieurs Marc François, Michel Muller, Pascal Tilmant, Christophe Boyaval, André Leroy, Annie Fattorini, Didier Vandermoere, David Troadec...

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION GENERALE.</u>	3
<u>CHAPITRE I : TECHNIQUES DE MESURE DU TRANSPORT A L'ECHELLE NANOMETRIQUE.</u>	7
I.1 Introduction.	9
I.2 Le transport dans les systèmes nanoscopiques.	10
I.2.1 La quantification de la conductance.	11
I.2.2 L'effet tunnel.	13
I.2.3 Le blocage de Coulomb.	14
I.3 Les techniques issues de réalisations technologiques.	17
I.3.1 La jonction brisée contrôlée mécaniquement.	17
I.3.2 Le nanopore.	20
I.3.3 Les électrodes planaires à nanogap.	23
I.4 Les techniques de microscopies à champ proche.	28
I.4.1 Le microscope à effet tunnel.	28
I.4.2 Le microscope à force atomique.	31
I.5 Présentation du projet.	35
Bibliographie du chapitre 1.	40
<u>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.</u>	43
II.1 Introduction.	45
II.2 La surface de Silicium (111).	46
II.3 L'environnement ultravide.	51
II.3.1 Bâti ultravide : approche « bottom-up ».	51
La spectroscopie tunnel.	52
II.3.2 Bâti ultravide : approche « top-down ».	58
La diffraction d'électrons lents.	59
La spectroscopie Auger.	61
II.4 Etapes technologiques de la fabrication d'un jeu d'électrodes.	66
II.4.1 Les étapes de la lithographie électronique.	66
II.4.2 La métallisation.	69
II.4.3 Le « lift-off ».	71
II.5 Le microscope électronique à balayage.	72

II.6 Le microscope à force atomique.	75
II.7 Conclusion.	79
Bibliographie du chapitre 2.	80
<u>CHAPITRE III : APPROCHE « TOP-DOWN ».</u>	81
III.1 Introduction.	83
III.2 Quelques rappels sur le siliciure de titane.	86
III.3 Réalisation d'électrodes en siliciure de titane sur une surface de Si(111) atomiquement plane et ordonnée.	90
III.3.1 Contraintes instrumentales.	90
III.3.2 Procédé initial de fabrication des électrodes.	91
III.3.3 Diffusion latérale du siliciure de titane et stabilité thermique et chimique des électrodes.	100
III.3.4 Nouveau procédé compatible avec la reconstruction Si(111)-7x7.	113
III.4 Conclusion.	121
Bibliographie du chapitre 3.	122
<u>CHAPITRE IV : APPROCHE « BOTTOM-UP ».</u>	123
IV.1 Introduction.	125
IV.2 Formation de nanofils en siliciure de titane sur Si(111).	128
IV.2.1 Procédé n°1.	128
IV.2.2 Procédé n°2.	137
IV.3 Etudes des nanofils en siliciure de titane par spectroscopie tunnel.	144
IV.4 Conclusion.	149
Bibliographie du chapitre 4.	150
<u>CONCLUSION GENERALE.</u>	153
Bibliographie de la conclusion générale.	158

Introduction générale.

La miniaturisation de plus en plus poussée de la taille des transistors durant ces 30 dernières années a permis d'augmenter considérablement le nombre de ces derniers dans les microprocesseurs. Par exemple, le 8086 d'INTEL, sorti en 1978 comptait 29 000 transistors. Actuellement, les microprocesseurs en dénombrent plus de 120 millions. Ces derniers possèdent des transistors de $90nm$ de largeur de grille, et la prochaine génération devrait atteindre $60nm$. A ce stade, les dépenses associées à la fabrication de ces composants risquent d'atteindre des sommes telles que d'ici quelques années, le marché ne pourra plus absorber les coûts de production, la microélectronique ne sera plus rentable.

Il s'agit donc de trouver des nouvelles approches moins chères et autorisant malgré tout l'accroissement de la densité de transistors par microprocesseur. Les nanotechnologies semblent répondre à ce type d'attente. Elles regroupent des techniques permettant de façonner, de manipuler et d'observer la matière à l'échelle nanométrique. Ce nouveau savoir-faire bouleverse le concept de miniaturisation puisqu'il permet, non pas de réduire les dimensions d'un objet jusqu'à une taille nanométrique mais d'assembler quelques atomes pour former un nano-objet à un coût bien inférieur. L'étude de ces nouveaux objets laisse entrevoir des perspectives d'applications dans de nombreux domaines industriels en rapport avec l'électronique (automobile, aéronautique, communication, biomédicale, ...).

De par la récente émergence des nanosciences, les propriétés de ces nano-objets sont encore mal connues. De plus, à cette échelle, les effets d'origine quantique prédominent et les concepts de la physique classique ne peuvent plus être appliqués. Afin d'intégrer ces nouveaux objets dans les dispositifs électroniques futurs, il est nécessaire de comprendre les phénomènes régissant le transport à travers ces derniers. De manière générale, la caractérisation des propriétés de conduction d'un composant électronique nécessite de connecter ce dernier à des appareils de mesures. Cette connexion peut être assurée via deux électrodes conductrices en contact avec l'élément à étudier. Cependant, dans le cas d'un nanocomposant, la disproportion entre la taille de l'objet à caractériser et celle des liaisons avec les appareils de mesure engendre un certain nombre d'incertitudes comme notamment la nature des contacts électriques avec les électrodes.

Un certain nombre de techniques ont été mises au point pour mesurer le transport dans des objets de taille nanométrique : la jonction brisée, le nanopore, les électrodes planaires séparées par quelques nanomètres... Cependant, ces dispositifs souffrent tous de la même limitation : l'impossibilité d'observer les nano-objets au sein du dispositif de mesure et par conséquent, l'incapacité de déterminer le nombre de ces derniers participant au phénomène de conduction.

Le sujet de thèse a été défini dans ce cadre avec pour projet la réalisation d'un système permettant d'observer des objets de taille nanométrique connectés à deux électrodes conductrices. L'objectif étant, à plus long terme, d'effectuer des mesures de transport parfaitement contrôlées. L'idée proposée est d'utiliser la microscopie à effet tunnel sous ultravide pour observer des nano-objets déposés entre deux électrodes planaires séparées par quelques nanomètres¹. La microscopie à effet tunnel s'impose comme la technique la plus adaptée dans l'observation avec une résolution à l'échelle du nanomètre. Cependant, elle nécessite de travailler avec des échantillons conducteurs ou semi-conducteurs. Comme un substrat métallique court-circuiterait les électrodes, la réalisation de ces dernières sera effectuée sur un substrat semi-conducteur. Aussi, l'observation des nano-objets sera faite à 77K et les mesures de transport pourront être effectuées à 5K, température à laquelle le transport dans la plupart des semi-conducteurs est gelé. Deux approches seront menées pour réaliser ces électrodes : d'une part, la microfabrication par lithographie électronique d'électrodes planaires à nanogap (approche « top-down »), et d'autre part, la nanofabrication de nanofils métalliques utilisés comme électrodes (approche « bottom-up »).

Pour bénéficier de la résolution ultime du STM, la surface semi-conductrice doit être reconstruite à l'échelle atomique. La surface de silicium orientée (111) semble être la mieux appropriée à ce projet. Elle est compatible avec de nombreux procédés de microfabrication et peut être reconstruite à l'échelle atomique selon deux procédés différents. Au chapitre 1, nous exposerons les différentes techniques généralement utilisées pour mesurer le transport dans des objets de taille nanométrique. Afin d'expliquer les motivations de la réalisation de notre système, nous soulignerons les principales limitations de ces techniques. Enfin, nous présenterons les deux approches envisagées pour atteindre notre objectif ainsi que les différents problèmes soulevés par celles-ci. Au chapitre 2, nous décrirons les techniques et

¹ Dans la suite de ce mémoire, la distance séparant deux électrodes sera appelée « gap ».

dispositifs d'analyses mis en œuvre pour mener à bien ce travail de recherche. Le troisième chapitre sera consacré à la réalisation des électrodes sur une surface de Si(111) atomiquement plane et ordonnée par l'approche « top-down ». Nous présenterons le travail de recherche effectué pour former un matériau de bonne conductivité électrique présentant une stabilité chimique et thermique suffisante pour supporter le processus de reconstruction de la surface de Si(111). Au chapitre 4, nous décrirons le procédé de réalisation de nanofils par évaporation d'une faible quantité d'un métal de transition sur une surface de Si(111) reconstruite 7×7 et étudierons le couplage électronique entre ces nanofils et le substrat afin de déterminer si ces derniers peuvent tenir le rôle d'électrodes. Finalement, nous dresserons en conclusion un bilan du travail de thèse et proposerons quelques perspectives d'utilisation des électrodes réalisées par approche « top-down » et « bottom-up ».

CHAPITRE I :

TECHNIQUES DE MESURE DU TRANSPORT A L'ECHELLE NANOMETRIQUE.

I.1 Introduction.	9
I.2 Le transport dans les systèmes nanoscopiques.	10
I.2.1 La quantification de la conductance.	11
I.2.2 L'effet tunnel.	13
I.2.3 Le blocage de Coulomb.	14
I.3 Les techniques issues de réalisations technologiques.	17
I.3.1 La jonction brisée contrôlée mécaniquement.	17
I.3.2 Le nanopore.	20
I.3.3 Les électrodes planaires à nanogap.	23
I.4 Les techniques de microscopies à champ proche.	28
I.4.1 Le microscope à effet tunnel.	28
I.4.2 Le microscope à force atomique.	31
I.5 Présentation du projet.	35
Bibliographie du chapitre 1.	40

I.1 Introduction.

La convergence des sciences physiques, chimiques, et biologiques, vers une discipline unique, les nanosciences, a abouti à la production d'une large variété d'objets de taille nanométrique. Afin d'intégrer ces nouveaux objets dans les dispositifs électroniques futurs, il est nécessaire de déterminer comment s'effectue le transport à travers ces derniers. Nous débuterons ce chapitre par quelques notions de base sur le transport dans des objets de faibles dimensions.

La caractérisation des propriétés de conduction d'un composant électronique nécessite de connecter ce dernier à des appareils de mesures. Cette connexion est généralement assurée via deux électrodes conductrices en contact avec l'élément à étudier. Dans le cas d'un nanocomposant, il existe plusieurs ordres de grandeur entre la taille de l'objet à caractériser et celle des liaisons avec les appareils de mesure. Cette disproportion engendre un certain nombre d'incertitudes comme la configuration adoptée par les nano-objets entre les électrodes ou encore la nature des contacts électriques avec ces dernières. D'autre part, comme les méthodes de fabrication d'un contact électrique diffèrent généralement de celles des nano-objets, il se pose également le problème du transfert de ces derniers entre les électrodes.

Nous poursuivrons ce chapitre par une présentation des principaux dispositifs de caractérisation des propriétés de conduction d'un nano-objet. Nous distinguerons tout d'abord les techniques issues de réalisations technologiques avec la jonction brisée^[1-6], qui consiste à étirer un fil jusqu'à sa rupture puis à rétablir le contact en rapprochant de manière contrôlée ses deux extrémités, le nanopore^[7-9], système permettant de contacter une couche de molécules entre deux films métalliques, et les électrodes planaires à nanogap^[10-15]. Puis, nous présenterons les techniques de microscopies à champ proche avec la microscopie à effet tunnel^[16-26], qui permet d'approcher une pointe métallique fine à quelques angströms au-dessus d'un nano-objet déposé sur une surface métallique ou semi-conductrice et de sonder la densité locale des états électroniques de cet objet, et la microscopie à force atomique^[27]. A l'issue de cette présentation, nous discuterons des avantages et des inconvénients de chacune des techniques.

Nous conclurons ce chapitre en exposant le principal objectif de cette thèse : la réalisation d'un système permettant d'observer des objets de taille nanométrique connectés à deux électrodes conductrices avec pour objectif d'effectuer, à plus long terme, des mesures de transport parfaitement contrôlées.

I.2 Le transport dans les systèmes nanoscopiques.

Pour un système macroscopique de section S et de longueur L , soumis à une différence de potentiel V , la loi d'Ohm prédit que le courant I parcourant le système est égal à $I=G.V$ avec G la conductance, $G=\sigma S/L$, σ étant la conductivité du matériau. Quand les dimensions du système diminuent et atteignent quelques centaines de nanomètres, les effets quantiques prédominent dans le phénomène de conduction du courant et la loi d'Ohm n'est plus applicable. Pour définir la limite de validité de cette relation, il suffit de comparer les dimensions géométriques du système à ces trois longueurs caractéristiques :

- La longueur d'onde de Fermi,

$$\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F} \quad (1.1)$$

liée à l'énergie de Fermi des électrons qui s'exprime, pour un gaz d'électrons libres, par

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\rho \pi^2)^{2/3} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (1.2)$$

avec k_F le vecteur d'onde de Fermi, ρ la densité volumique de charges et m la masse de l'électron. Dans le cas d'un métal comme le cuivre ($\rho=8.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$), $\lambda_F \approx 0.5 \text{ nm}$;¹

- Le libre parcours moyen L_m , qui représente la distance parcourue par un électron avant que son moment initial soit modifié ($L_m \approx 1 \mu\text{m}$ pour les semi-conducteurs de bonne qualité) ;
- La longueur de relaxation de la phase (ou longueur de cohérence) L_ϕ , qui représente la distance parcourue par un électron avant que sa phase initiale soit modifiée (quelques centaines de nanomètres pour les semi-conducteurs).

Ces longueurs varient d'un matériau à l'autre mais de manière générale un système métallique aura un comportement ohmique si ses dimensions sont beaucoup plus grandes que chacune de ces longueurs caractéristiques. Pour des structures ayant des dimensions inférieures au libre parcours moyen, les électrons sont supposés se déplacer sans collision ce qui donne lieu à un régime de transport dit balistique. D'autre part, si la longueur totale du système est plus petite que la longueur de cohérence de la phase, alors les électrons peuvent être décrits par une

¹ Dans le cas d'un semi-conducteur comme le GaAs (gap direct), en se plaçant en Γ ($k=0$), pour un niveau d'énergie E situé à $k_B T$ au-dessus de E_c , nous pouvons écrire dans l'approximation du gaz d'électrons libres

$E - E_c = k_B T = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$, avec $k_B T = 25 \text{ meV}$ et m^* la masse effective d'un électron en bas de bande de conduction du GaAs ($m^* = 0.067m$). Nous obtenons alors $\lambda \approx 30 \text{ nm}$.

fonction d'onde sur tout le système. Des modèles théoriques basés sur des résultats expérimentaux ont permis de comprendre certains phénomènes responsables de la conduction au travers de nanostructures. La section suivante introduit trois types de transports observés à cette échelle : la quantification de la conductance, l'effet tunnel et le blocage de Coulomb.

I.2.1 La quantification de la conductance.

En supposant la loi d'Ohm applicable à un système tel que $L < L_m$, sa conductance devrait tendre vers l'infinie. En effet, si un électron traverse un conducteur sans subir de collisions, il n'y a pas de dissipation d'énergie, ce qui implique que la résistance du conducteur est nulle. Cependant, les résultats expérimentaux montrent que la conductance tend vers une valeur finie $G_0 \approx 77 \mu S$ (résistance $R_0 \approx 12.5 k\Omega$)^[1,28]. *R. Landauer* a été le premier à reformuler le concept de résistance^[29-31]. Il modélise le système de la manière suivante :

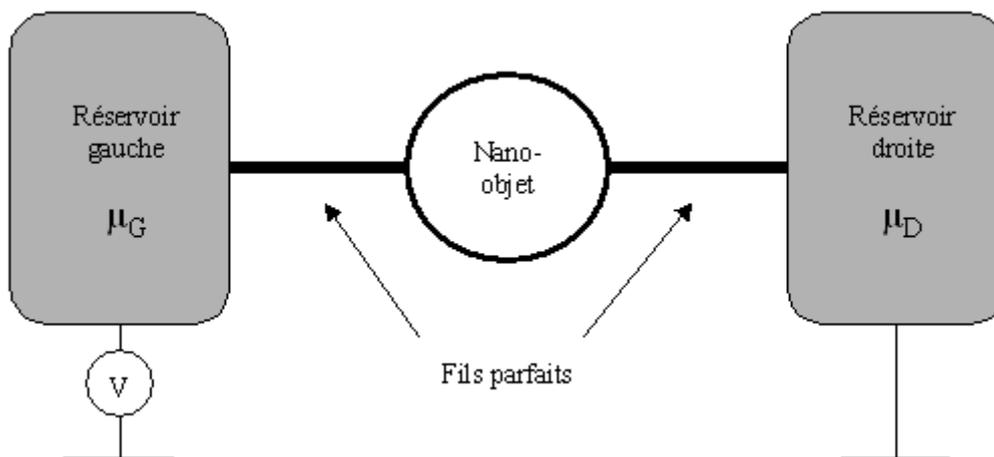


Figure 1.1 : Modèle de Landauer.

L'objet à étudier est connecté à deux réservoirs d'électrons (électrodes) par des fils parfaits (cf. figure 1.1). Le rôle de ces réservoirs est d'injecter des électrons dans un état défini par leur potentiel électrochimique μ (μ_G pour le réservoir de gauche et μ_D pour celui de droite) et d'absorber les électrons qui y parviennent. Les fils transmettent les électrons de façon adiabatique.

Supposons que le nano-objet soit unidimensionnel, qu'il ne possède qu'un seul canal de conduction et que lorsqu'un électron est émis par une des électrodes, la probabilité pour que

ce dernier atteint l'électrode opposée soit de un. Ainsi, pour $\mu_G - \mu_D = eV$, l'expression du courant est égale à :

$$I = e \int_0^{eV} n(E) v(E) dE \quad (1.3)$$

avec

$$n(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{E}} = 2 \left(2\pi \frac{dE}{dk} \right)^{-1} \quad (1.4)$$

la densité d'états par unité de longueur du nano-objet (k étant le vecteur d'onde), et

$$v(E) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (1.5)$$

la vitesse d'un électron. Sous l'intégrale, les dérivées par rapport au vecteur d'onde se simplifient et le courant s'écrit :

$$I = \frac{2e^2}{h} V = G_0 V \quad (1.6)$$

Cette relation montre que même si les électrons se déplacent sans subir de collisions dans un conducteur, il existe une résistance de contact $h/2e^2$ entre le nano-objet et les électrodes. La dissipation d'énergie est due à la disproportion d'états électroniques entre le nombre de sous bandes d'états de conduction des électrodes et ceux de la nanostructure. Pour des nanostructures présentant des impuretés, la probabilité qu'un électron injecté par un des deux réservoirs soit transmis à l'autre réservoir n'est plus égale à un. Elle s'exprime par l'intermédiaire d'un coefficient de transmission $0 < T < 1$ qui dépend de l'état considéré. La conductance s'écrit alors :

$$G = \frac{2e^2}{h} T = G_0 T \quad (1.7)$$

Ce phénomène de quantification de la conductance est observé pour des objets dont les dimensions géométriques vont du nanomètre au micromètre.

¹ Pour un nano-objet présentant N canaux, on peut considérer que le problème du transport multimode se ramène à une superposition de problèmes indépendants à mode unique conduisant à une conductance exprimée sous la

forme d'une somme : $G = \frac{2e^2}{h} \sum_{i=1}^N T_i = G_0 \sum_{i=1}^N T_i$.

I.2.2 L'effet tunnel.

Lorsque la séparation entre le nano-objet et les électrodes est très petite, mais non nulle, les fils reliant ce dernier aux réservoirs peuvent être modélisés par des barrières de potentiel permettant la transition d'un électron d'une électrode vers la nanostructure (ou inversement) par effet tunnel. Ce phénomène, prédit par la mécanique quantique, exprime le fait qu'une particule, décrite par une fonction d'onde obéissant à l'équation de Schrödinger, possède une probabilité non nulle de traverser une barrière de potentiel d'énergie plus élevée que la sienne.

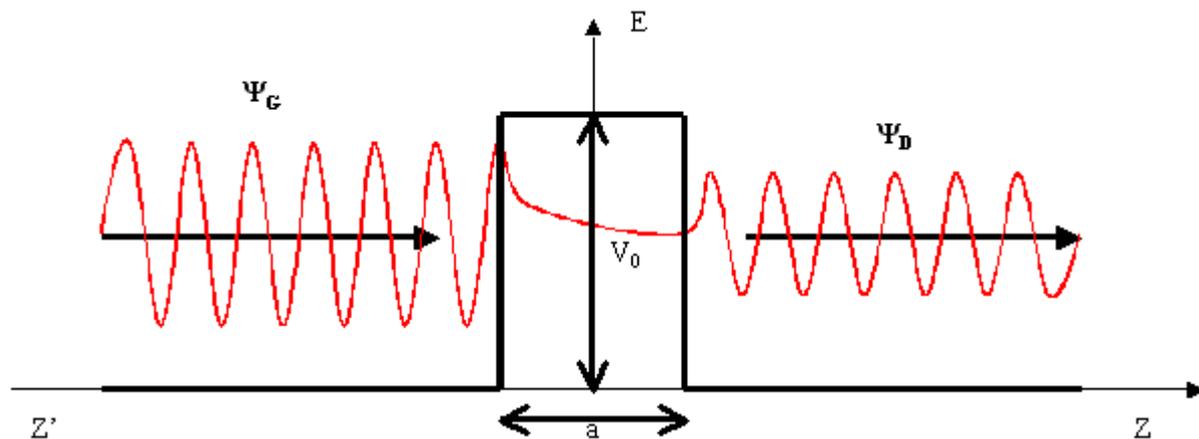


Figure 1.2 : Représentation 1D d'un électron franchissant une barrière de potentiel par effet tunnel.

Soit le modèle unidimensionnel représenté figure 1.2 où un électron incident, auquel est associée une onde Ψ_G , se déplace parallèlement à l'axe $z'z$, de z' vers z , et vient heurter une barrière de potentiel de hauteur V_0 et d'épaisseur a (énergie de l'électron $E < V_0$). Dans le cadre de la théorie quantique, les solutions de l'équation de Schrödinger pour chaque région correspondent à deux ondes progressives :

$$\Psi_G(z) = A \exp(-ikz) + B \exp(ikz) \quad (1.8)$$

$$\Psi_D(z) = A'' \exp(-ikz) \quad (1.9)$$

$$\text{avec } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (1.10)$$

à gauche et à droite de la barrière et à une onde évanescente :

$$\Psi(z) = A' \exp(-\alpha z) + B' \exp(\alpha z) \quad (1.11)$$

$$\text{avec } \alpha = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (1.12)$$

à l'intérieur de celle-ci.

A l'aide des conditions de continuité sur la fonction d'onde et sa dérivée, l'expression du coefficient de transmission $T(E)$ d'un électron d'énergie $E < V_0$, de la partie gauche de la barrière vers la droite, est donnée par :

$$T(E) = \frac{1}{1 + \left(\frac{k^2 + \alpha^2}{2\alpha k}\right)^2 \text{sh}^2 \alpha a} \quad (1.13)$$

$T(E)$ caractérise la transparence de la barrière tunnel.

Soit une barrière de potentiel vue par les électrons de hauteur $V_0 - E = 4.5 \text{ eV}$ (travail de sortie du tungstène¹), le vecteur d'onde α est de l'ordre de 1 \AA^{-1} . Pour une épaisseur de barrière a de quelques angströms, le sinus hyperbolique peut donc s'écrire

$$\text{sh} \alpha a \approx \frac{\exp(\alpha a)}{2} \quad (1.14)$$

d'où
$$T(E) \approx \exp(-2\alpha a) \quad (1.15)$$

Cette relation montre que la transparence d'une barrière tunnel décroît de manière exponentielle avec l'épaisseur de celle-ci. Ainsi, pour une variation de l'épaisseur d'une barrière de $a_{\text{init}} - a_{\text{final}} = 1 \text{ \AA}$,

$$\frac{T(E, a_{\text{init}})}{T(E, a_{\text{final}})} \propto \exp(-2\alpha [a_{\text{init}} - a_{\text{final}}]) \approx 8 \quad (1.16)$$

le coefficient de transmission $T(E)$ décroît alors d'un ordre de grandeur. De manière générale, une barrière tunnel sera caractérisée par une transparence accessible à la mesure si elle n'excède pas la dizaine d'angströms.

1.2.3 Le blocage de Coulomb.

Une barrière tunnel peut également être caractérisée par des éléments classiques de la théorie des circuits, soit une capacité C et une résistance R . La capacité C traduit le fait que des charges peuvent venir s'accumuler de part et d'autre de la barrière. Si deux conducteurs séparés par une jonction tunnel présentent une différence de potentiel V , les électrons viennent s'accumuler contre la barrière jusqu'à ce qu'un électron acquière une énergie favorisant son transfert à travers celle-ci. Ce phénomène se traduit par l'observation de paliers dans la caractéristique $I(V)$ mesurée, appelés escalier de Coulomb.

¹ Matériau généralement utilisé dans la fabrication des pointes d'un microscope à effet tunnel.

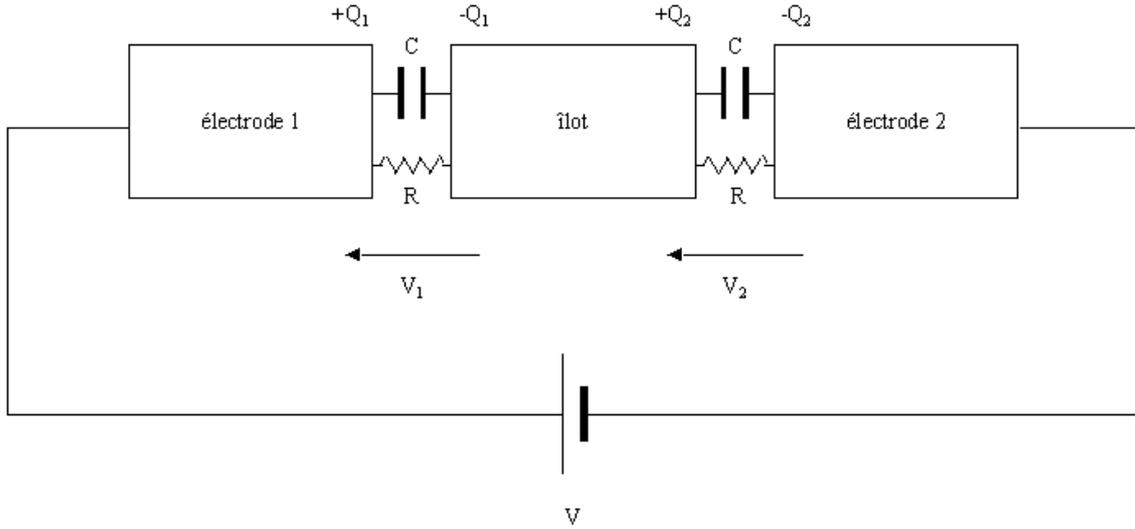


Figure 1.3 : Représentation « circuit » de deux jonctions tunnel en série avec une nanostructure et deux électrodes.

Dans le cas de notre nano-objet (îlot) faiblement couplé aux électrodes, le système peut être modélisé par la mise en série de deux jonctions tunnel avec la nanostructure comme représenté sur la figure 1.3. Le potentiel de référence est choisi de telle sorte que le nombre d'électrons en excès dans l'îlot est égal à 0. Soit Q_1 la charge accumulée au niveau de la jonction tunnel entre l'électrode 1 et l'îlot et Q_2 la charge accumulée au niveau de la jonction tunnel entre l'électrode 2 et l'îlot. Pour $V \neq 0$, le nombre d'électrons dans la nanostructure peut varier grâce à des transferts par effet tunnel à travers l'une ou l'autre des jonctions. Soit C la capacité des jonctions tunnel, $Q_i = Q_2 - Q_1$ le nombre de charges en excès dans le nano-objet, V_1 et V_2 la différence de potentiel aux bornes de la jonction tunnel entre l'électrode 1 et l'îlot et entre l'électrode 2 et l'îlot respectivement. Les équations de Kirchhoff nous donnent

$$V_1 = \frac{CV - Q_i}{2C} \quad \text{et} \quad V_2 = \frac{CV + Q_i}{2C} \quad (1.17)$$

d'où
$$Q_1 = \frac{1}{2}(CV - Q_i) \quad \text{et} \quad Q_2 = \frac{1}{2}(CV + Q_i) \quad (1.18)$$

L'énergie électrostatique stockée dans la double jonction est égale à

$$E_{elec} = \frac{Q_1^2}{2C} + \frac{Q_2^2}{2C} = \frac{1}{4}(CV^2 + \frac{Q_i^2}{C}) \quad (1.19)$$

Le système étant symétrique, l'augmentation de Q_i de $-e$ se produit lorsque les charges Q_1 et Q_2 sont égales à $+e/2$. Ceci correspond à l'apport d'une charge $+e/2$ sur l'électrode 1 par la source. Le phénomène de blocage de Coulomb intervient tant que cette compensation ne peut être effectuée.

Le transfert d'une charge $-e$ se traduit par la relation suivante :

Travail effectué par la source \geq Variation d'énergie électrostatique

Dans notre cas, en prenant comme état initial $Q_{i,i}=0$ et final $Q_{i,f}=-e$, et en utilisant (1.18) et (1.19) :

$$\Delta Q_i V \geq E_{elec,f} - E_{elec,i} \quad (1.20)$$

$$\frac{e}{2} V \geq \frac{e^2}{4C} \quad (1.21)$$

Soit
$$V \geq \frac{e}{2C} \quad (1.22)$$

Prenons le cas, par exemple, d'une bille d'or de $5nm$ de diamètre placée entre deux électrodes planaires conductrices. Sa capacité propre est égale à $C=2\pi\epsilon d$, avec ϵ la permittivité du diélectrique (ici le vide) et d le diamètre de la sphère, soit $C=0.28 \times 10^{-18}F$ (notée $0.28aF$). D'après la relation (1.22), nous pouvons prévoir une zone de non-conduction du courant dans la caractéristique $I(V)$ comprise entre $-285mV$ et $+285mV$. Cette observation peut se faire à

température ambiante puisque $|V| > \frac{k_B T}{e} = 25mV$ ($T=300K$). Considérons à présent que le diamètre de la bille d'or est multiplié par mille ($d=5\mu m$), la zone de non-conduction se réduit au domaine suivant $[-285\mu V ; +285\mu V]$. La mesure doit alors être effectuée à une température inférieure à $\approx 3K$ pour que l'agitation thermique ne rende pas le phénomène « invisible ».

I.3 Les techniques issues de réalisations technologiques.

I.3.1 La jonction brisée contrôlée mécaniquement.

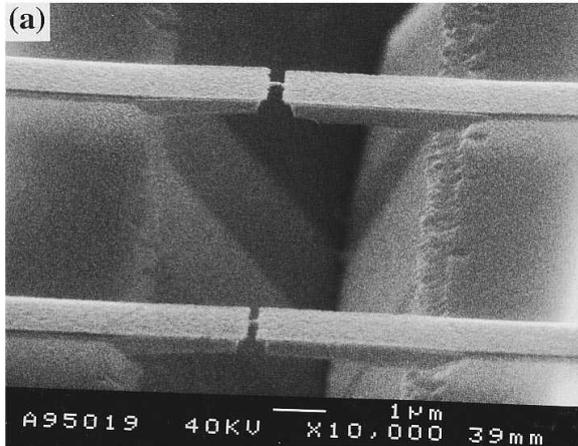


Figure 1.4(a) : Image par microscope électronique à balayage d'une jonction brisée juste avant que le fil d'or soit rompu^[2].

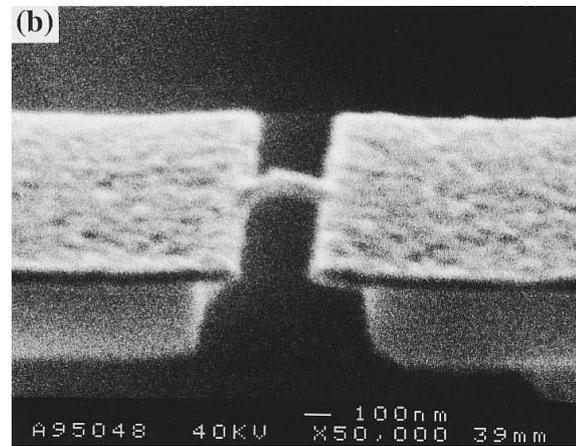


Figure 1.4(b) : Zoom au niveau du fil d'or^[2].

La jonction brisée contrôlée mécaniquement ou « Mechanically Controllable Break Junction » (MCBJ) est présentée au milieu des années 1990 par *M.A. Reed et al*^[2]. Elle est extrêmement sensible aux variations de distances : en régime tunnel, quand le gap entre les deux électrodes métalliques augmente de 1Å , la résistance tunnel augmente approximativement d'un ordre de grandeur (cf. §1.2.2 de ce chapitre). Cette technique présente une stabilité remarquable. Elle peut être utilisée sans boucle de contre réaction garantissant une distance constante entre les deux électrodes. Elle permet également d'ajuster le gap et est compatible avec les procédés de microfabrication issus de la technologie silicium.

La figure 1.5 présente un résumé des étapes de fabrication d'une MCBJ.

Le matériau de départ est un wafer de silicium orienté (100) de $250\mu\text{m}$ d'épaisseur recouvert d'une couche d'oxyde de 400nm . Une bicouche de résine type PMMA (polyméthyle-métacrylate) est déposée sur l'oxyde et les plus petits motifs sont écrits dans cette résine par lithographie électronique.

Après révélation de la résine insolée, une première couche de métal est évaporée : 10Å de titane (couche d'accroche), puis une deuxième : 800Å d'or. Ensuite, un procédé de lithographie optique permet de recouvrir l'échantillon d'une couche d'aluminium sauf sur une distance u centrée sur les petits motifs d'or. L'or et l'aluminium servent alors de couche de protection lors de la gravure de la couche d'oxyde jusqu'au silicium par un plasma au

trétrafluorométhane et dioxygène. L'aluminium est ensuite enlevé par une gravure humide sélective.

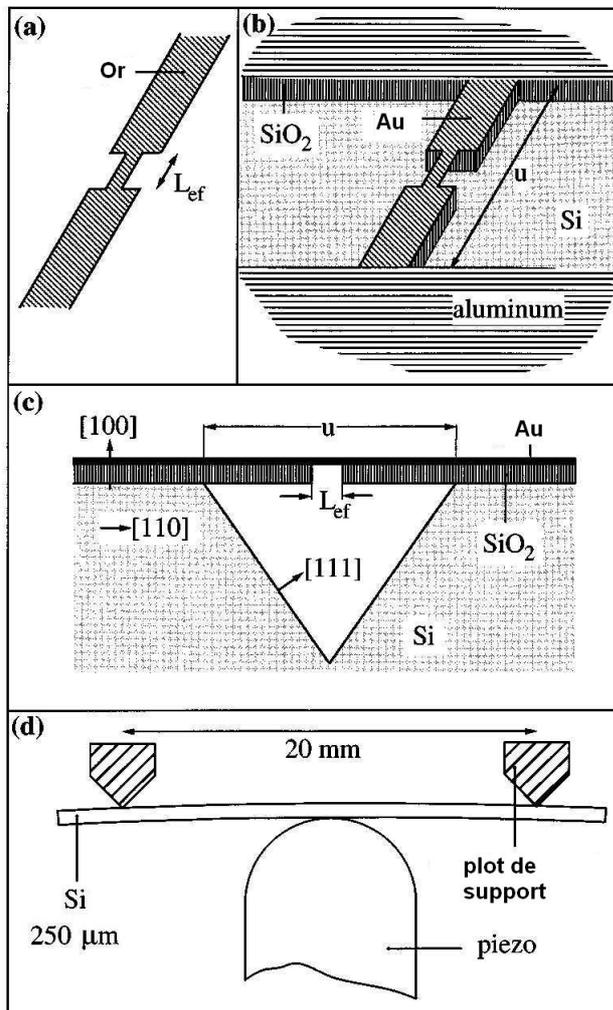


Figure 1.5^[2] :

(a) Fil d'or défini par lithographie électronique. La largeur du fil est de 100nm et L_{ef} est d'environ 250nm .

(b) Les couches d'aluminium et d'or sont utilisées comme couche de protection pour la gravure du SiO_2 jusqu'au substrat.

(c) Une vue en coupe le long du fil d'or une fois la gravure du silicium effectuée.

(d) Schéma de principe du dispositif permettant de contrôler la rupture du fil.

La dernière étape est une gravure humide du silicium permettant d'obtenir une tranchée de forme triangulaire libérant un « pont » formé par l'oxyde recouvert d'or. Le dispositif réalisé comporte alors deux petits leviers (cantilevers) reliés par un fil d'or de longueur L_{ef} et de largeur 100nm .

Le wafer de silicium est ensuite posé sur deux plots et un élément piézo-électrique est utilisé pour appliquer une force sur la face arrière. La face avant est alors soumise à une elongation où la contrainte maximale se situe au niveau de L_{ef} . Il en résulte une cassure du fil d'or tout en laissant le substrat intact. La figure 1.6 présente une mesure « à vide » du courant en régime tunnel lorsque le gap varie en fonction du temps (variation induite volontairement par l'utilisateur grâce au piézo-électrique). Le comportement quasi-linéaire du courant tunnel

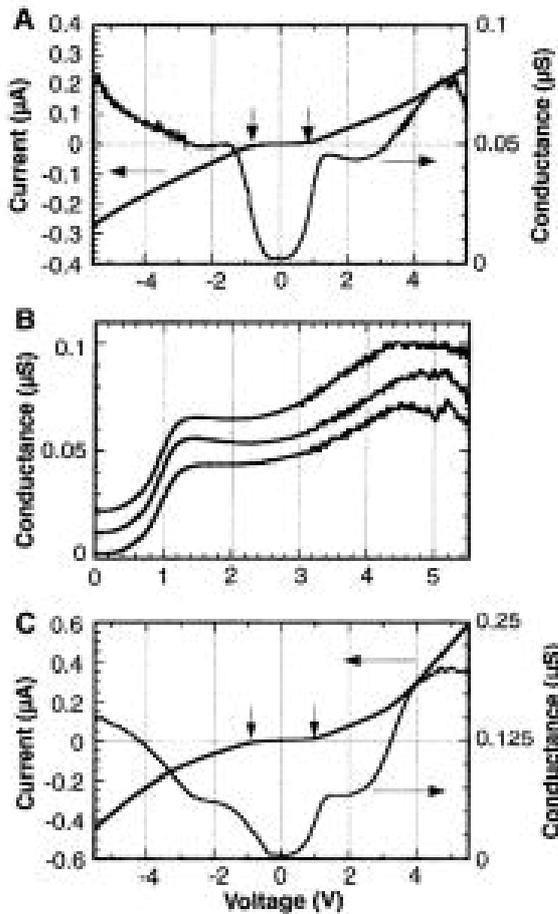


Figure 1.7^[3] :

(A) Caractéristique $I(V)$ affichant un gap de $0.7V$; et mesure de la conductance présentant une structure en escalier.

(B) Trois mesures indépendantes de la conductance, décalées en ordonnées pour plus de clarté.

(C) Caractéristique $I(V)$ et conductance présentant des valeurs quasiment deux fois supérieures à celles de (A).

1.3.2 Le nanopore.

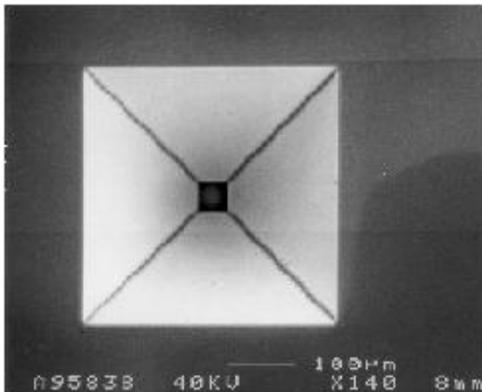


Figure 1.8(a) : Image par microscope électronique à balayage de la membrane inférieure après gravure au KOH^[7].

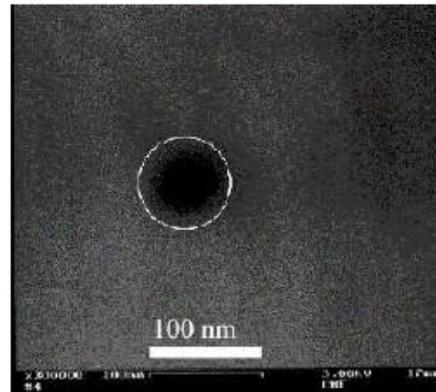


Figure 1.8(b) : Image par microscope électronique à balayage de la membrane supérieure après ouverture du nanopore^[7].

M.A. Reed et al ont mis au point un dispositif appelé nanopore, permettant de mesurer le transport à travers un petit nombre de molécules organiques^[7]. Le principe du nanopore consiste à « piéger » une monocouche auto-assemblée (« Self-Assembled Monolayer » ou

SAM) de molécules organiques entre deux électrodes métalliques. Le procédé de fabrication de ce dispositif reprend les techniques classiques de microfabrication issues de la technologie silicium.



Figure 1.9(a) : Dépôt LPCVD pour former les membranes en Si_3N_4 .

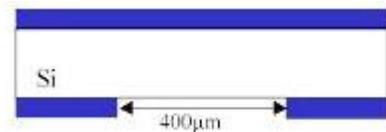


Figure 1.9(b) : Ouverture de la membrane inférieure par lithographie optique et gravure RIE.

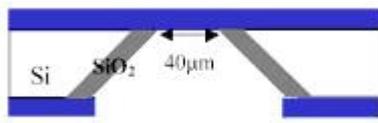


Figure 1.9(c) : Attaque KOH jusqu'à la membrane supérieure et oxydation des flancs.

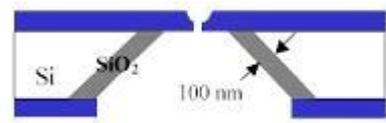


Figure 1.9(d) : Ouverture du nanopore par lithographie électronique et gravure RIE.

La première étape consiste à faire croître sur chaque face d'un substrat de silicium orienté (100) une fine couche de nitrure de silicium ($\sim 70\text{nm}$). Cette croissance utilise la technique de dépôt LPCVD (« Low Pressure Chemical Vapour Deposition ») qui permet d'obtenir une bonne uniformité du film de nitrure. Une ouverture est ensuite réalisée dans la membrane inférieure par lithographie optique et gravure RIE (« Reactive Ion Etching »). Le substrat ainsi exposé est gravé par une attaque chimique à l'hydroxyde de potassium (KOH) jusqu'à la membrane supérieure. La forme triangulaire de l'ouverture est due au caractère anisotrope de la gravure et a pour principal rôle de consolider la structure. Le nanopore est ensuite réalisé en pratiquant une ouverture dans la membrane supérieure par lithographie électronique et gravure RIE. Le diamètre typique d'un nanopore est de $\sim 30\text{nm}$. Cette faible dimension permet d'obtenir un arrangement moléculaire très ordonné et quasi-exempt de défauts. Une fois cette structure réalisée, un film d'or est évaporé afin de remplir l'ouverture de plus faible dimension et former la première électrode. Juste après l'évaporation, le système est immergé dans une solution contenant les espèces à caractériser. Une fois la SAM formée, l'échantillon est retiré de la solution et introduit dans un bâti ultravide pour procéder au dépôt de la deuxième électrode. Celle-ci est formée de 30Å de Ti et 800Å d' Au. Plusieurs mesures sont généralement effectuées pendant cette dernière étape. Elles permettent de contrôler que le métal déposé s'accumule bien sur la surface de la SAM et qu'il ne pénètre pas dans le film risquant le cas échéant un court-circuit.

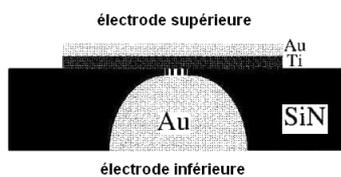


Figure 1.10(a) : Vue en coupe de la membrane supérieure de la structure après dépôt des électrodes et de la SAM^[7].

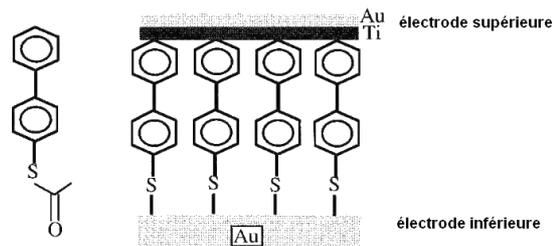


Figure 1.10(b) : Vue en coupe au niveau de la SAM (ici 4-thioacetylbiphenyl)^[7].

M.A. Reed et al ont pu caractériser grâce à cette technique le mécanisme de transport à travers des fils moléculaires de 4-thioacetylbiphenyl d'une longueur de 12Å ^[7]. La caractéristique $I(V)$ du système à température ambiante est visible sur la figure 1.11. Elle présente un comportement de type rectificateur : pour des polarisations positives et supérieures à $\approx 0.1\text{V}$, le courant augmente de manière exponentielle alors que pour des polarisations négatives, il varie très lentement. Comme un contact de type métal-métal (court-circuit) entraînerait une caractéristique linéaire, le résultat observé permet de conclure quant à la présence de molécules dans la jonction et à la participation de ces dernières dans la conduction du courant.

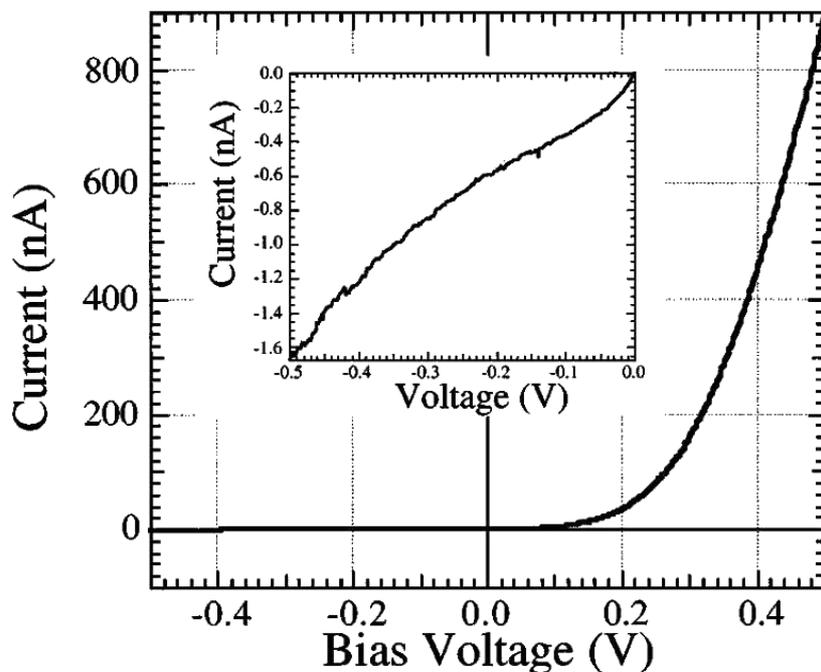


Figure 1.11 : Caractéristique $I(V)$ à température ambiante ; vue détaillée pour une polarisation négative^[7].

Tout comme la jonction brisée, la limitation principale du nanopore est l'absence de connaissances sur le nombre et l'arrangement des molécules dans la jonction. Par ailleurs, le nanopore est limité à la caractérisation du transport pour des films moléculaires très organisés. Dans le cas contraire, la métallisation de l'électrode supérieure conduit à une pénétration des atomes de métal dans la SAM et induit des courants de fuite importants voire des courts-circuits.

I.3.3 Les électrodes planaires à nanogap.

Les avancées technologiques en terme de lithographie électronique permettent aujourd'hui de réaliser des électrodes séparées par un gap inférieur à $10nm^{[10-15]}$. La figure 1.12 reprend les principales étapes du procédé de fabrication.

Le matériau de départ est un wafer de silicium recouvert d'un oxyde thermique d'une centaine de nanomètres. Une couche de résine type PMMA est enduite sur la surface et les motifs représentant les électrodes sont écrits par lithographie électronique. Après révélation de la résine insolée dans une solution à base de méthyle-isobutyle-cétone, une couche de 5 à $7nm$ de titane est évaporée suivie d'une couche d'une vingtaine de nanomètres d'or ou de platine. La dernière étape, appelée lift off, consiste à « dégager » les structures métalliques en dissolvant la résine non insolée et recouverte de métal.

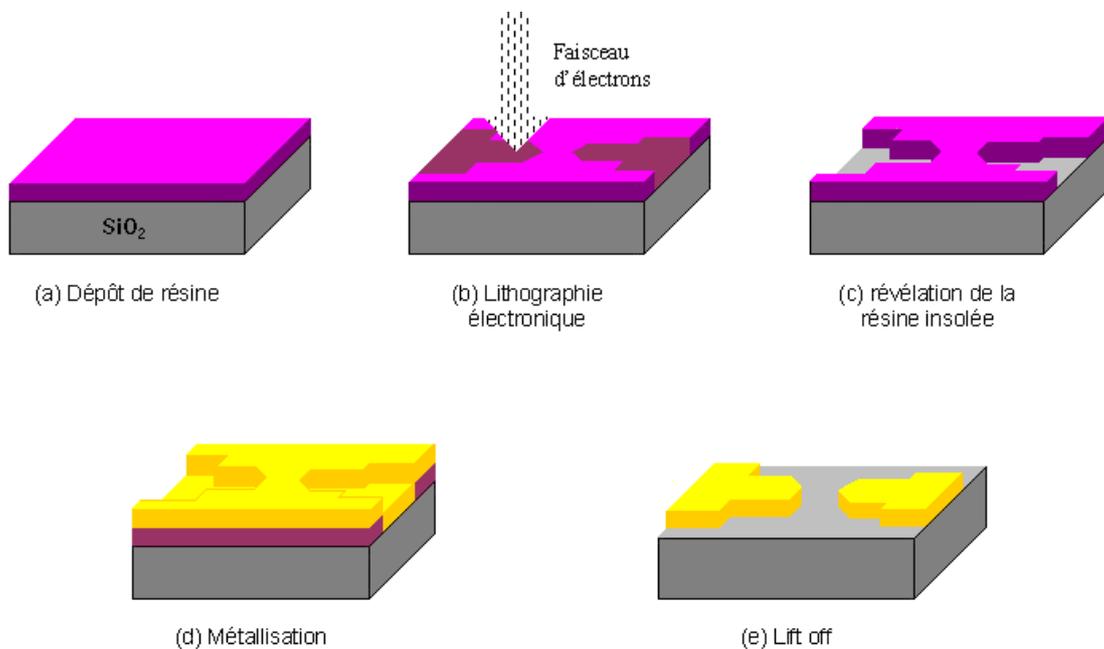


Figure 1.12 : Principales étapes du procédé de fabrication d'électrodes planaires.

P. Avouris et al ont mis au point une méthode basée sur le recouvrement du faisceau électronique et sur la surexposition de la résine pour réaliser des électrodes distantes de 3 à 4nm. Ils démontrent le bon fonctionnement de leur procédé en caractérisant les propriétés de transport de particules de Co de 8nm de diamètre^[15].

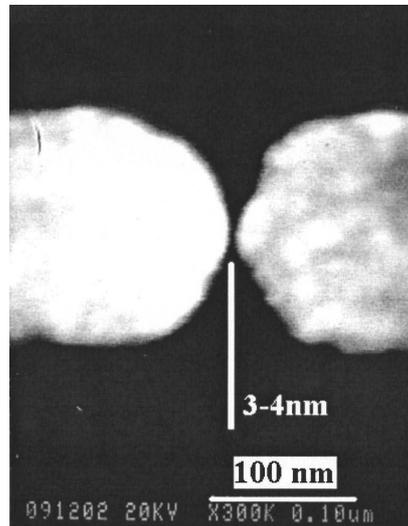


Figure 1.13 : Image par microscope électronique d'un gap de 3-4nm obtenu par lithographie électronique^[15].

A.F. Mopurgo al ont mis au point un procédé permettant d'atteindre des gaps inférieurs à 5nm^[10]. Cette technique combine à la fois la lithographie électronique et le dépôt électrolytique de métal. La première étape de cette technique reprend le procédé décrit ci-dessus, c'est-à-dire qu'elle consiste à utiliser la lithographie électronique pour réaliser des électrodes en or ou en platine séparées de 20 à 40nm. La deuxième étape consiste à réduire le gap entre deux paires d'électrodes en effectuant un dépôt de métal sur celles-ci par électrolyse (cf. figure 1.14). Le contrôle de la croissance se fait en mesurant la résistance électrique du gap entre deux électrodes pendant l'électrolyse.

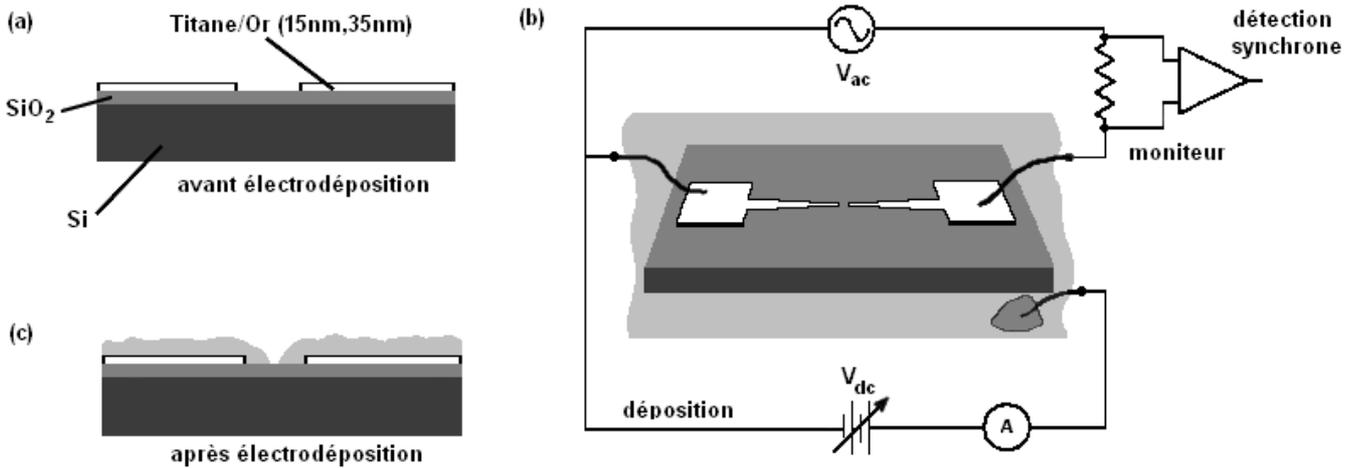


Figure 1.14 : (a) Vue en coupe du système avant électrodéposition ; (b) Schéma du dispositif permettant d'effectuer l'électrodéposition ; (c) Vue en coupe du système après électrodéposition^[14].

Ce procédé a permis à *A.F. Morpurgo et al* d'étudier les propriétés de transport d'un nombre limité mais inconnu de particules d'Or de 5nm de diamètre insérées entre les électrodes. La figure 1.15(b) présente les mesures $I(V)$ effectuées à 290K . Le gap autour de 0V met en évidence la présence d'une zone sans courant centrée en 0 , caractéristique du phénomène de blocage de Coulomb^[14] (cf. section 1.2.3 de ce chapitre).

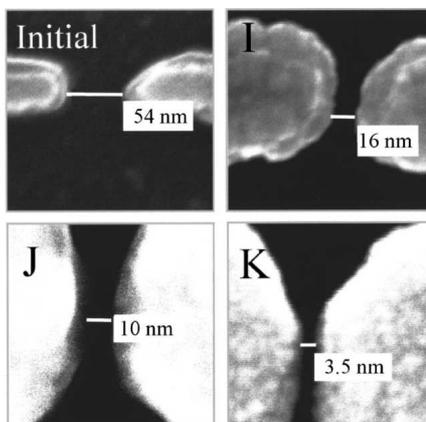


Figure 1.15(a) : En haut à gauche, électrodes avant électrodéposition ; images I, J et K : électrodes pour différents temps d'électrodéposition^[14].

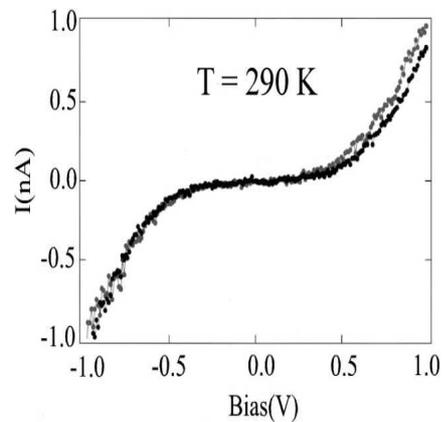


Figure 1.15(b) : Deux mesures $I(V)$ à température ambiante effectuées à quelques minutes d'intervalle^[14].

La technique de l'électromigration (ou claquage) est également employée pour former des jonctions nanométriques entre deux électrodes planaires. L'électromigration, qui désigne le déplacement d'atomes dans un conducteur sous l'effet d'un courant électrique, est connue depuis longtemps en microélectronique pour être la principale origine des défaillances des

circuits imprimés¹. *McEuen et al* ont su tirer profit de cette défaillance pour rompre un fil d'or ($\sim 200\text{nm}$ de diamètre) court-circuitant deux électrodes planaires et former ainsi une jonction de quelques nanomètres^[11] (cf. figure 1.16(a)).

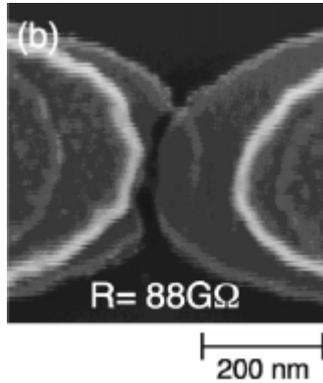


Figure 1.16(a) : Image par microscopie électronique d'une jonction nanométrique formée par claquage entre deux électrodes^[11].

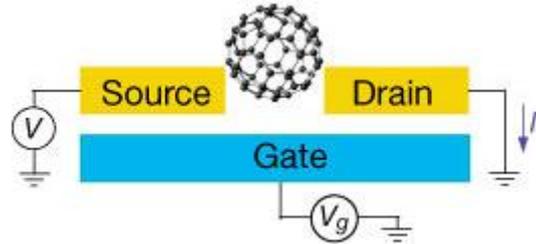


Figure 1.16(b) : Schéma du dispositif utilisé pour étudier le transport à travers des molécules de C_{60} ^[13].

Ils utilisent cette technique pour étudier le transport à travers des molécules de C_{60} ^[13]. Une solution contenant ces molécules est déposée au niveau de la jonction et le solvant est évaporé. Pour obtenir une configuration de type transistor, le substrat est utilisé comme contact de grille (cf. figure 1.16(b)).

La figure 1.17 présente les spectres de conductance obtenus. Ces derniers révèlent des diamants de Coulomb avec des zones de conductance nulle (régions blanches sur la figure 1.17(a) et noires sur la figure 1.17(b)) et des zones de conductance non nulle. Dans ces zones de conductance non nulle, nous pouvons observer des fluctuations du courant (lignes indiquées par les flèches) associées à l'excitation d'un mode de vibration interne à la molécule de C_{60} ou à l'oscillation de celle-ci dans la jonction. Ce dispositif permet donc de réaliser des mesures spectroscopiques électroniques et vibrationnelles.

¹ P.S. Ho et T. Kwok, *Rep. Prog. Phys.*, 52, 301 (1989).

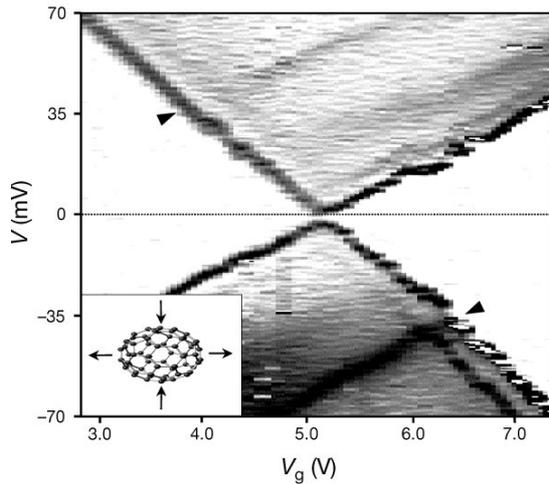


Figure 1.17(a)^[13] : Spectre de conductance obtenu après dépôt d'une solution contenant des molécules de C_{60} (blanc=0nS et noire=30nS). Deux lignes interceptant le gap de conductance à $V=35mV$ sont visibles (flèches noires). Le quantum d'énergie de cette excitation est environ égal à celui du mode de vibration interne d'une molécule de C_{60} (schéma en bas à gauche).

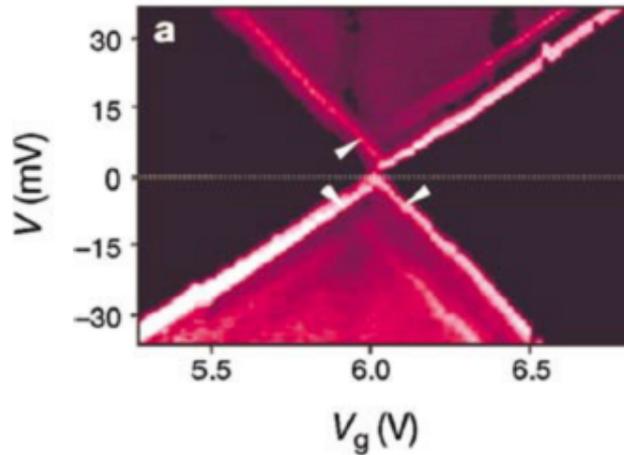


Figure 1.17(b)^[13] : Spectre de conductance obtenu après dépôt d'une solution contenant des molécules de C_{60} (noire=0nS et blanc=30nS). Des lignes interceptant le gap de conductance à $V=5mV$ sont visibles (flèches blanches). Le quantum d'énergie de cette excitation est attribué à celui d'un mode de vibration de la molécule à l'intérieur de la jonction.

Les dispositifs présentés ci-dessus, apparus au début des années 1990, trouvent leur utilisation essentiellement dans l'électronique moléculaire. Ils ont permis de comprendre et de mettre en évidence un certain nombre de phénomènes impliqués dans le transport à l'échelle microscopique. Cependant, ils se heurtent à la difficulté de connaître précisément le nombre d'objets placés entre les électrodes. Apparue dans les années 1980, la microscopie à champ proche permet l'étude d'objets individuels. Grâce à la découverte des matériaux piézo-électriques, il a été possible d'approcher une sonde à quelques angströms d'une surface (voire en contact) et d'acquérir des données pertinentes relatives à la zone « scannée ».

La section suivante de ce chapitre présente deux types de microscopies à champ proche utilisées pour mesurer les propriétés de conduction de nano-objets : la microscopie à effet tunnel et la microscopie à force atomique.

I.4 Les techniques de microscopies à champ proche.

I.4.1 Le microscope à effet tunnel.

Le microscope à effet tunnel ou « Scanning Tunneling Microscope » (STM), inventé en 1982 par *G. Binnig* et *H. Rohrer*^[32], a pour première fonction l'observation de surfaces avec une résolution atomique. Il permet également, via le mode spectroscopique, d'analyser une structure électronique locale de ces surfaces^[33,34].

Principe du STM.

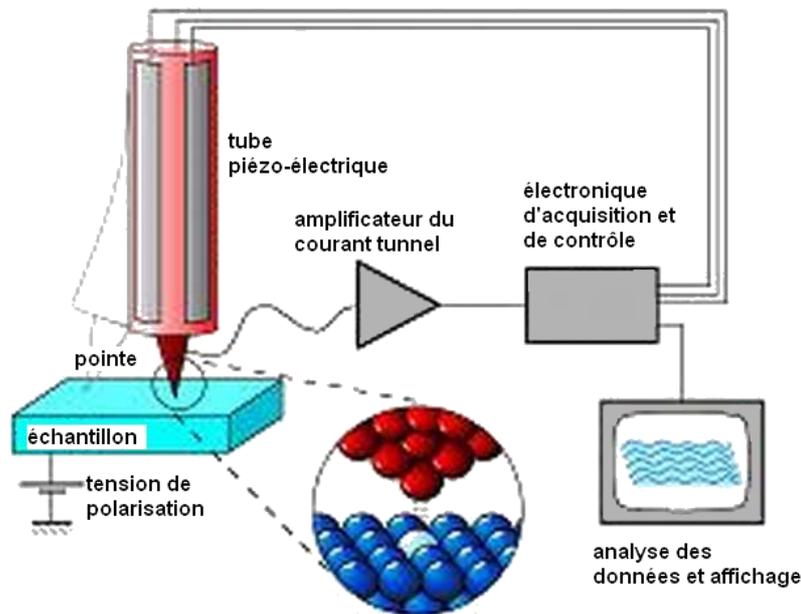


Figure 1.18 : Représentation schématisée du principe d'un STM.

Un schéma de principe du STM est donné à la figure 1.18. Une pointe métallique est fixée à un tripode piézo-électrique permettant à celle-ci un déplacement latéral (dans le plan de l'échantillon, selon x et y) et vertical (normal à l'échantillon, selon z). Cette pointe, dont l'apex est idéalement composé d'un atome unique, est approchée à une distance a de la surface d'un échantillon conducteur. Une différence de potentiel V est appliquée entre la pointe et l'échantillon et pour une distance a de l'ordre de la dizaine d'angströms, un courant tunnel I_T est mesuré. A température nulle et pour une faible tension V , le courant, la tension et la distance a pointe-surface sont reliés par la relation (cf. §1.2.2 de ce chapitre)

$$I_T \approx V \exp(-2\alpha a) \quad (1.23)$$

où α (de l'ordre de 1\AA^{-1}) est le vecteur d'onde associé aux électrons dans la barrière tunnel (ici le vide entre la pointe et la surface). Cette relation illustre bien l'extrême sensibilité du courant tunnel en fonction de la distance pointe-surface.

Pour obtenir la topographie d'une surface, l'expérimentateur travaille à courant constant, c'est à dire il fixe la valeur du courant tunnel à une valeur de consigne I_0 . Lors du balayage de la surface par la pointe, le courant tunnel mesuré est comparé à la valeur I_0 et une boucle de contre réaction permet via le tube piézo-électrique de diminuer ou d'augmenter la distance verticale pointe-surface, ramenant ainsi I_T à la valeur I_0 . Le courant tunnel étant associé aux densités d'états de la pointe et de la surface, la « topographie STM » obtenue est en fait le résultat d'une convolution entre des effets purement topographiques et des effets électroniques. Durant l'acquisition, i.e. le balayage de la pointe au-dessus de la surface, les tensions appliquées en x, y et z sont envoyées vers un ordinateur qui permet de tracer ligne par ligne la zone « scannée » par la pointe STM. Le relief en z est obtenu par un dégradé de la couleur avec en général la convention de plus sombre au plus clair associé du minimum au maximum de la topographie.

Outre le mode topographique, le STM peut être utilisé en mode spectroscopique. Ce mode consiste à immobiliser la pointe au-dessus de la surface de l'échantillon et à mesurer les variations du courant en fonction des principaux paramètres comme la tension appliquée ou la distance. Ces mesures donnent accès à des informations électroniques locales. Ainsi, en faisant varier la distance, il est possible d'étudier l'affinité électronique de l'échantillon (mesure $I(Z)$) ou alors, en faisant varier la polarisation, d'obtenir des informations sur la densité d'états électroniques locale de l'échantillon (mesure $I(V)$).

Ce type de mesure est largement utilisé pour étudier les propriétés de transport d'un objet de taille nanométrique déposé sur une surface conductrice ou semi-conductrice. Par exemple, *G. Meyer et al* se sont servis de la spectroscopie tunnel pour étudier les propriétés électroniques de molécules organiques isolées déposées sur une surface de cuivre^[34]. Afin de résoudre les propriétés individuelles de la molécule et diminuer le couplage molécule métal (substrat), ils ont fait croître un film isolant de NaCl de quelques couches atomiques sur la surface de cuivre avant de déposer les molécules. La figure 1.19 présente les résultats des mesures spectroscopiques. Le spectre de la conductance différentielle présente deux pics, le premier centré autour de $-2.4V$ et le deuxième centré autour de $1.7V$, séparés par une large région de conductance nulle.

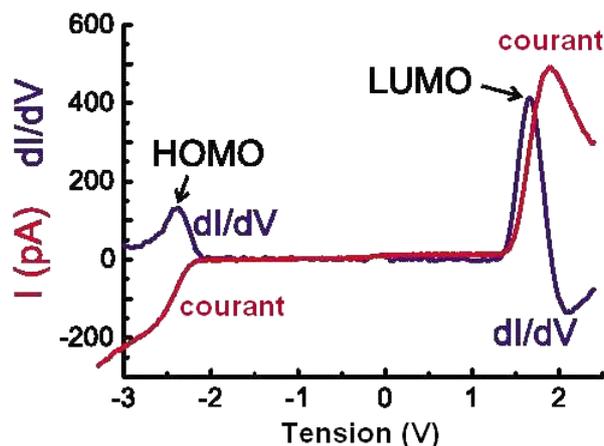


Figure 1.19 : Mesure $I(V)$ et conductance différentielle obtenues par spectroscopie tunnel sur une molécule de pentacène^[34].

En utilisant ces valeurs de tension pour imager des molécules individuelles adsorbées sur NaCl par STM, *G. Meyer et al* ont pu observer les orbitales moléculaires de molécules de pentacène (cf. figure 1.20). Les pics observés dans le spectre de conductance sont donc attribués à l'HOMO (« Highest Occupied Molecular Orbital ») et au LUMO (« Lowest Unoccupied Molecular Orbital ») de la molécule de pentacène.

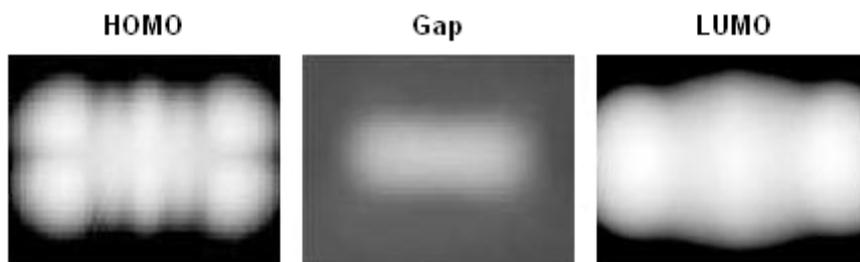


Figure 1.20 : Images STM d'une molécule de pentacène obtenues pour des tensions V , respectivement de gauche à droite, $V < -2.4V$, $-2.4V < V < 1.7V$, $V > 1.7V$ ^[34].

Récemment, la mise en contact d'une surface d'or et d'une pointe STM, puis le retrait de celle-ci dans une solution contenant des molécules, a permis de piéger une molécule unique entre ces deux électrodes et de mesurer le transport à travers ce nouveau type de jonction^[26]. Cependant, seul le mode spectroscopique peut être utilisé dans de telles conditions, et la molécule n'a pu être observée.

Cette section nous a permis de présenter brièvement le microscope à effet tunnel. Ce dernier permet de rendre compte des propriétés électroniques d'objets de taille nanométrique, isolés sur une surface.

I.4.2 Le microscope à force atomique.

Le microscope à force atomique, ou « Atomic Force Microscope » (AFM), a été inventé par *G. Binnig, C.F. Quate* et *C. Gerber* en 1986^[35]. Tout comme le STM, le principe de l'AFM repose sur l'asservissement de la position d'une sonde locale. La différence majeure entre ces deux microscopes se trouve au niveau de la grandeur physique à l'origine de la régulation : courant tunnel pour le STM et force d'interaction entre la sonde et la surface de l'échantillon pour l'AFM.

Principe de l'AFM.

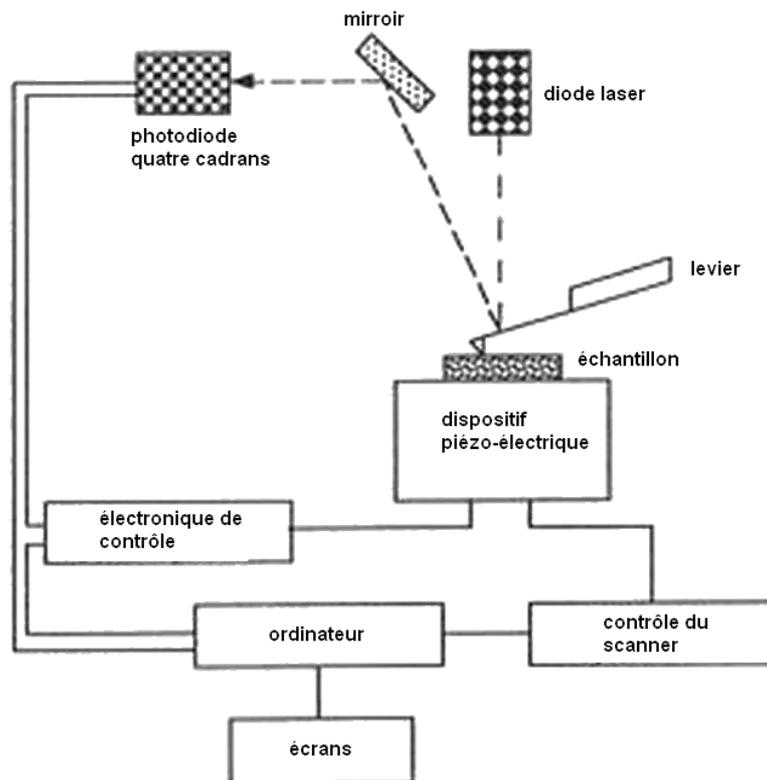


Figure 1.21 : Représentation schématisée du principe de l'AFM.

Le schéma de principe d'un microscope à force atomique est représenté figure 1.21. L'échantillon à « sonder » est fixé sur un plateau piloté par un dispositif composé de

céramiques piézo-électriques permettant des déplacements horizontaux (plan (xy)) et verticaux (selon z). La sonde de l'AFM est constituée d'une pointe ultra fine intégrée à un levier dont la face arrière permet la réflexion d'un faisceau laser sur une photodiode. La force d'interaction entre la pointe et la surface est mesurée en terme de déviation du faisceau par rapport au centre de la photodiode. Une boucle de contre-réaction permet d'annuler cette déviation via une régulation de la position verticale de l'échantillon dans le but de ramener le faisceau au centre de la photodiode. Durant le balayage, les coordonnées (x, y, z) ainsi que le signal différentiel (position en z après régulation - position en z avant régulation) sont envoyés vers un ordinateur qui permet de tracer ligne par ligne la zone scannée par la pointe. L'image obtenue représente la topographie de la surface. Le relief en z est représenté par un dégradé de la couleur avec en général la convention de plus sombre au plus clair associé du minimum au maximum de la topographie.

Le balayage de la pointe AFM peut s'effectuer selon trois modes : le mode contact, le mode non-contact et le mode contact intermittent. Ceux-ci seront décrits dans le deuxième chapitre.

Le domaine d'application d'un microscope à force atomique ne se restreint pas à la mesure topographique de surface. Au fil des années, différentes sondes (ensemble levier pointe) ont été développées pour élargir les champs d'application de l'AFM. Ces sondes permettent de mesurer des forces électriques (EFM pour Electric Force Microscopy), des forces magnétiques (MFM pour Magnetic Force Microscopy), la conductivité thermique... ou encore, à l'aide d'un levier métallique et d'un dispositif permettant de polariser l'échantillon étudié, il est possible de mesurer un courant et donc d'étudier les propriétés électroniques d'un matériau ou d'un objet physisorbé sur une surface. Cette technique porte le nom de « Conducting AFM ». Elle a permis à *J. Gomez-Herrero et al* de caractériser le type de transport dans des nanotubes de carbone^[27]. La figure 1.22(a) décrit le dispositif employé. Les nanotubes de carbone sont tout d'abord déposés sur une surface de SiO₂. Ils sont ensuite connectés à une seule électrode en or via un procédé de lithographie. Enfin, la pointe du C-AFM est utilisée comme seconde électrode pour venir effectuer des mesures en plusieurs points du nanotube.

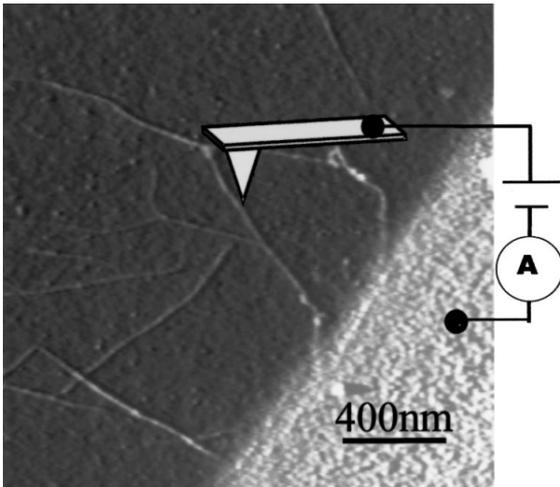


Figure 1.22(a) : Représentation schématisée du dispositif de mesure $I(V)$ ^[27].

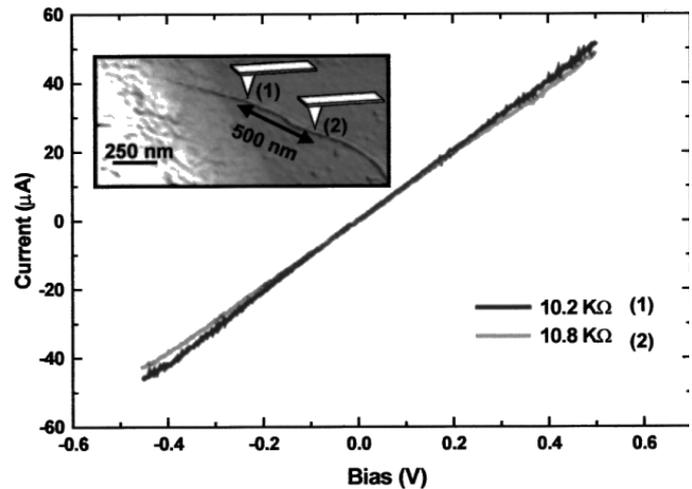


Figure 1.22(b) : Deux mesures $I(V)$ effectuées sur le même nanotube à 500nm d'intervalle^[27].

La figure 1.22(b) montre deux mesures $I(V)$ effectuées sur le même nanotube à 500nm d'intervalle. Nous pouvons observer que la résistance est indépendante de la distance entre l'électrode et la pointe du C-AFM. Ce comportement traduit un transport de type balistique dans le nanotube. La plus grande longueur de cohérence mesurée lors de cette expérience est d'environ $5\mu m$ (à température ambiante).

Le principal inconvénient de cette technique est qu'elle requiert l'utilisation de l'AFM en mode contact, c'est à dire que la pointe se déplace en appuyant sur la surface de l'échantillon. Il est donc très difficile de caractériser une nanostructure physisorbée sans la déplacer voire même l'endommager.

Etude comparative des différentes techniques.

Pour conclure cette présentation, voici un tableau récapitulatif mettant en avant les principaux avantages et inconvénients des différentes techniques exposées.

	Avantages	Inconvénients
Jonction brisée	<ul style="list-style-type: none"> •Sensible à des variations de distances de l'ordre de l'angström. •Stable dans le temps. 	<ul style="list-style-type: none"> •Besoin de molécules organiques pour lier l'objet aux électrodes donc impossibilité d'étudier des objets physisorbés. •Pas de connaissances sur le nombre et l'arrangement des molécules dans la jonction.
Nanopore	<ul style="list-style-type: none"> •Stable dans le temps. 	<ul style="list-style-type: none"> •Limité à la caractérisation de films moléculaires très organisés. •Pas de connaissances sur le nombre et l'arrangement des molécules dans la jonction.
Electrodes planaires à nanogap	<ul style="list-style-type: none"> •Stable dans le temps. 	<ul style="list-style-type: none"> •Pas de connaissances sur le nombre et l'arrangement des molécules dans la jonction.
Microscope à effet tunnel	<ul style="list-style-type: none"> •Observation d'objets avec des tailles aussi petites que l'atome. •Combine observation et mesures spectroscopiques. 	<ul style="list-style-type: none"> •Difficulté pour localiser les objets à étudier. •Objets déposés sur un substrat conducteur ou semi-conducteur d'où couplage non négligeable entre les états électroniques du substrat et de la nanostructure. •Sensible aux dérives thermiques. •Inadapté à l'étude du transport parallèle à la surface du substrat.
Conducting AFM	<ul style="list-style-type: none"> •Combine observation et mesures spectroscopiques. •Objets découplés du substrat. 	<ul style="list-style-type: none"> •Moins bonne résolution que le STM d'où difficultés pour étudier des molécules uniques. •Sensible aux dérives thermiques. •Possible détérioration du nano-objet lors de la mesure $I(V)$.

Les trois premières techniques présentent l'inconvénient majeur de ne pouvoir observer les objets présents dans la jonction. Elles ne permettent pas de connaître précisément leur nombre. Les deux autres techniques combinent l'observation et la mesure $I(V)$ de l'objet étudié. Le STM offre une meilleure résolution que l'AFM mais le couplage objet/substrat rend l'interprétation des mesures plus délicate.

I.5 Présentation du projet.

En 2003, à la fin de mon stage de Diplôme d'Études Approfondies, nous étions capables de faire croître des nanocristaux de molécules de 3,4,9,10-pérylènetetracarboxylique-3,4,9,10-dianhydride (PTCDA) sur une surface de silicium hydrogénée reconstruite à l'échelle atomique, et d'observer ces derniers par microscopie à effet tunnel^[36] (cf. figure 1.23). La dimension latérale de ces îlots varie de $\sim 10\text{nm}$ à $\sim 60\text{nm}$.

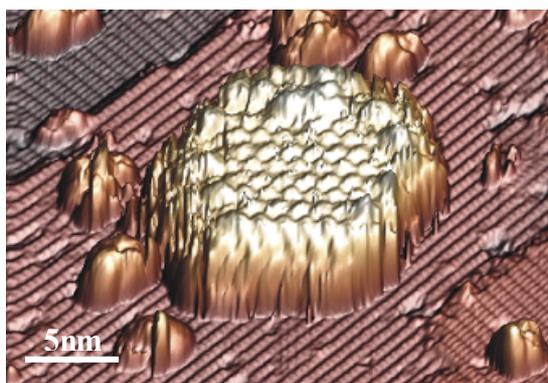


Figure 1.23 : Image STM à 3D d'un nanocristal de PTCDA sur une surface de Si hydrogénée et reconstruite à l'échelle atomique. Diamètre de l'îlot : 13nm et hauteur : 12Å .

Les films minces de molécules de PTCDA étant utilisés pour réaliser des diodes électroluminescentes organiques^[37], notre projet prévoyait par la suite de connecter ces nanocristaux entre deux électrodes conductrices afin d'étudier leurs propriétés d'électroluminescence. Prenant en compte les limitations des techniques présentées dans les sections précédentes, l'enjeu de cette thèse était de mettre au point des jonctions nanométriques permettant d'effectuer des mesures de transport parfaitement contrôlées, grâce à l'observation par microscopie à effet tunnel des nano-objets au sein même de la jonction. Nous avons vu dans la section I.4 que cette technique permet d'observer des objets individuels déposés sur une surface, mais avec quelques restrictions. Tout d'abord, la surface doit être propre, i.e. exempte de pollutions, autrement il est très difficile de différencier les

objets déposés des adsorbats dus aux contaminations. D'autre part, à cette échelle, la surface doit être atomiquement plane afin de résoudre précisément la structure géométrique des objets déposés. Par ailleurs, les dérives thermiques des céramiques piézo-électriques engendrent inévitablement des artefacts sur les images STM qui faussent les dimensions des objets observés. Pour corriger ces effets parasites par traitement informatique des images, il faut pouvoir identifier sur ces dernières une structure aux dimensions théoriques connues comme le paramètre de maille d'une reconstruction de surface. Ce paramètre peut alors être utilisé comme unité de mesure pour re-calibrer les images STM. En résumé, l'observation de nano-objets par microscopie à effet tunnel nécessite de travailler avec des surfaces propres, atomiquement plane et ordonnée.

Les matériaux à utiliser pour le substrat et les électrodes doivent satisfaire les différentes contraintes imposées par notre projet. La microscopie à effet tunnel impose de travailler avec des substrats métalliques ou semi-conducteurs. Comme un substrat métallique court-circuiterait nos électrodes, la réalisation de ces dernières est effectuée sur un substrat semi-conducteur, d'autant plus que dans ce type de matériau, le transport peut être « gelé » à basse température, limitant ainsi les courants de fuite lors des mesures électriques. Le silicium semble être le matériau le mieux approprié à ce projet. Il est compatible avec de nombreux procédés de microfabrication et notre équipe possède une bonne connaissance de la préparation des surfaces de silicium. Le matériau constituant les électrodes doit, de par sa fonction, présenter une faible résistivité. De plus, pour être compatible avec les procédés de microfabrication ainsi que la préparation des surfaces, ce matériau doit être stable chimiquement et thermiquement. Aux vues de ces trois caractéristiques et prenant en compte l'utilisation d'un substrat de silicium, les siliciures de métaux réfractaires semblent les plus adaptés à cette étude. Parmi ces siliciures, le siliciure de titane présente la plus faible résistivité et est largement utilisé dans la microélectronique actuelle^[38]. Par ailleurs, des études menées par d'autres laboratoires ont montré que ce matériau permet de former des nanofils métalliques de plus de $1\mu m$ de long sur une surface de silicium reconstruite à l'échelle atomique^[39]. Intégrés dans un système de mesure « quatre pointes », ces nanofils pourraient être utilisés comme nanoélectrodes.

Le travail de recherche de cette thèse a donc consisté à réaliser des électrodes en siliciure de titane sur une surface de silicium reconstruite à l'échelle atomique selon deux types d'approches.

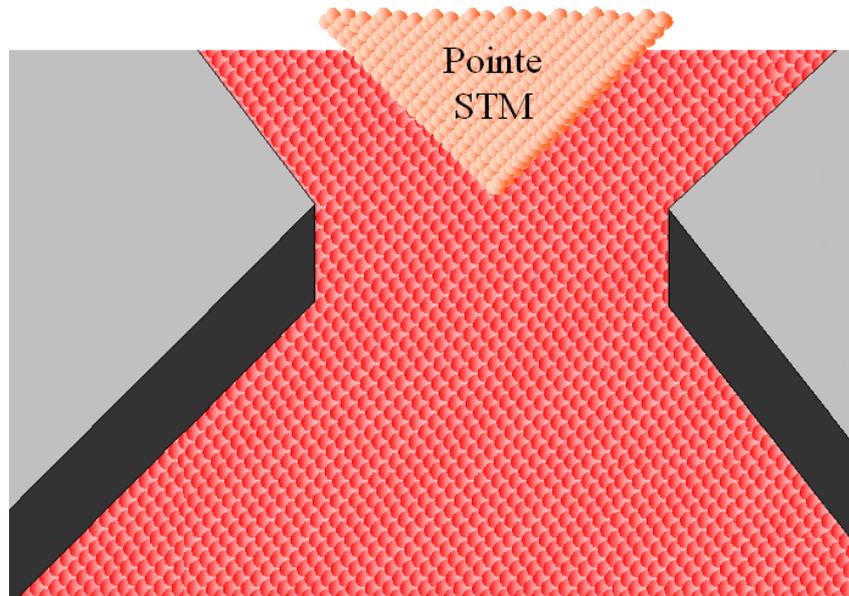


Figure 1.24 : Représentation schématisée d'une jonction nanométrique entre deux électrodes réalisées par lithographie électronique sur une surface reconstruite à l'échelle atomique.

La première, dite « top-down », consiste à utiliser les techniques classiques de microfabrication (lithographie électronique, métallisation, lift-off...) pour concevoir des électrodes planaires séparées par un gap de quelques dizaines de nanomètres, afin d'être compatible avec la connexion d'un nanocristal de PTCDA, puis à reconstruire la surface de silicium à l'échelle atomique (cf. figure 1.24). La principale difficulté de cette approche se situe au niveau du procédé post-élaboration des électrodes. Un chauffage à très haute température est généralement nécessaire pour obtenir une surface propre, atomiquement plane et parfaitement ordonnée, mais entraîne une réaction entre le substrat et le siliciure de titane constituant les électrodes. Même si ce dernier présente une température de fusion très élevée ($\sim 1500^{\circ}\text{C}$), le silicium est très mobile à hautes températures et va venir s'incorporer dans le film métallique. Par conséquent, la géométrie des électrodes risque de se modifier et des contraintes mécaniques vont apparaître. La question est donc de savoir comment obtenir la reconstruction de la surface de silicium sans détériorer les caractéristiques géométriques et électriques de nos électrodes ?

Dans le cadre de cette approche, le travail de cette thèse consiste tout d'abord à réaliser par lithographie électronique des électrodes planaires en siliciure de titane sur une surface de silicium, puis à adapter le procédé permettant d'obtenir la reconstruction de la surface de silicium en fonction du comportement du matériau constituant les électrodes.

Notre deuxième démarche repose sur une approche dite « bottom-up ». Des études menées par d'autres laboratoires ont montré que la concomitance de l'évaporation d'une faible quantité de titane sur une surface de silicium atomiquement plane et ordonnée et le chauffage de cette dernière entraînait la croissance spontanée de structures aux dimensions nanométriques^[39,40]. En contrôlant la quantité de métal évaporé, la densité de ces nanostructures peut être telle que la distance séparant deux d'entre elles soit inférieure à la centaine de nanomètres^[40]. Il suffirait alors de faire croître des nanocristaux de PTCDA et de positionner deux pointes métalliques sur chacune des deux structures formant un gap pour effectuer une étude de transport (cf. figure 1.25, « mesure quatre pointes »). Cette mesure peut être réalisée grâce à quatre microscopes à effet tunnel sous ultravide, dont le déplacement indépendant des quatre sondes se fait sous le contrôle d'un microscope électronique à balayage (système « multi-pointes »).

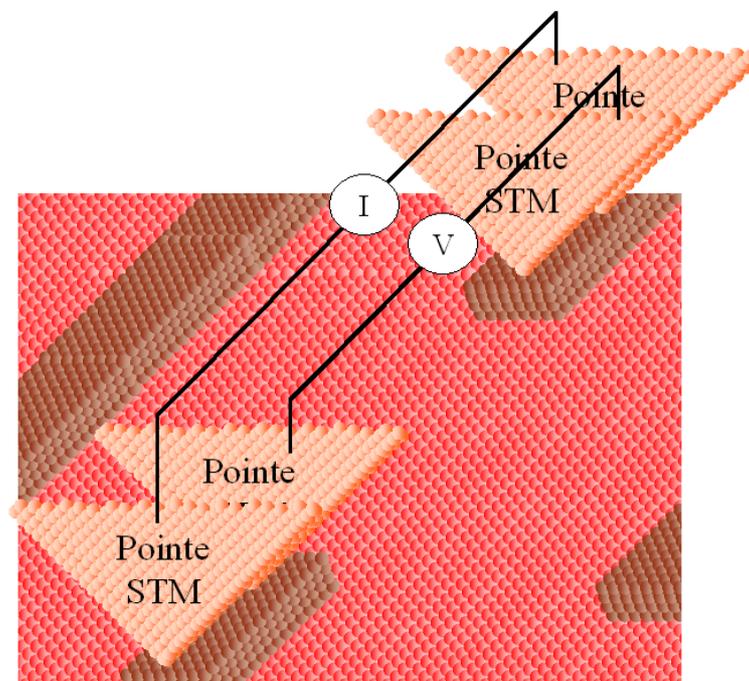


Figure 1.25 : Représentation schématisée d'un dispositif de mesure du transport utilisant la faible séparation de deux nanofils en siliciure de titane (en marron) sur une surface reconstruite à l'échelle atomique. Quatre pointes STM permettent d'injecter un courant et de mesurer la chute de potentiel.

Cette approche écarte les risques de détérioration des électrodes lors de la reconstruction de la surface de silicium puisque cette étape est effectuée avant dépôt du métal. Cependant, bien que ces structures se forment à partir d'un métal et de silicium, quel type de comportement adoptent-elles à ces dimensions ? Quelle interaction électrique existe-t-il entre les états électroniques de la nanostructure et ceux du volume et/ou de la surface du silicium ? Présentent-elles une résistivité assez faible pour être utilisés comme électrode ?

Dans le cadre de cette approche, le travail de cette thèse consiste dans un premier temps, à réaliser des structures aux dimensions nanométriques dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus ; puis à étudier leurs propriétés électroniques afin de définir s'ils sont métalliques, semi-conducteurs ou isolants.

La continuité de ce projet consisterait donc à faire croître des nanocristaux de PTCDA entre deux électrodes séparées par quelques dizaines de nanomètres réalisées par approche « top-down » ou « bottom-up », à utiliser le microscope à effet tunnel pour les observer, puis à mesurer le transport à travers ces îlots à une température de $5K$ pour diminuer les interactions électroniques entre, d'une part, les électrodes et le substrat, et d'autre part, les îlots de PTCDA et le substrat. Afin d'éviter toutes pollutions dues à l'exposition des échantillons à l'air libre, le dépôt, l'observation et la mesure $I(V)$ des nano-objets doivent être réalisés dans un environnement ultravide.

- [1] C.J. Muller, J.M. Van Ruitenbeek, et L.J. De Jongh, *Physica C*, 191, 485 (1992).
- [2] C. Zhou, C.J. Muller, M.R. Deshpande, J.W. Sleight, et M.A. Reed, *Appl. Phys. Lett.*, 67, 1160 (1995).
- [3] M.A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin, et J.M. Tour, *Science*, 278, 252 (1997).
- [4] C. Kergueris, J.P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, et C. Joachim, *Phys. Rev. B*, 59, 12505 (1999)
- [5] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H.B. Weber, M. Mayor, H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.*, 88, 176804 (2002).
- [6] H.B. Weber, J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor, et H.v. Löhneysen, *Physica E*, 18, 231 (2003).
- [7] C. Zhou, M.R. Deshpande, L. Jones II, J.M. Tour, et M.A. Reed, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 611 (1997).
- [8] J. Chen, L.C. Calvet, M.A. Reed, D.W. Carr, D.S. Grubisha et D.W. Bennett, *Chem. Phys. Lett.*, 313, 741 (1999).
- [9] J. Chen, M.A. Reed, A.M. Rawlett, et J.M. Tour, *Science*, 286, 1550 (1999).
- [10] A.F. Mopurgo, C.M. Marcus, et D.B. Robinson, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 2084 (1999).
- [11] H. Park, A.K. Lim, A.P. Alivisatos, J. Park, et P.L. McEuen, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 301 (1999).
- [12] C.Z. Li, H.X. He, et N.J. Tao, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 3995 (2000).
- [13] H. Park, J. Park, A.K. Lim, E.H. Anderson, A.P. Alivisatos, et P.L. McEuen, *Nature*, 407, 57 (2000).
- [14] Y.V. Kervennic, H.S.J. Van der Zant, A.F. Morpurgo, et L. Gurevich, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 321 (2002).
- [15] K. Liu, Ph. Avouris, J. Bucchignano, R. Martel, et S. Sun, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 865 (2002).
- [16] J.K. Gimzewski, E. Stoll, et R.R. Schlittler, *Surface Science*, 181, 267 (1987).
- [17] R.M. Feenstra, et P. Martensson, *Phys. Rev. Lett.*, 61, 447 (1988).
- [18] Ph. Avouris, et R. Wolkow, *Phys. Rev. B*, 39, 5091 (1989).
- [19] J.I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A.M. Baró, N. García, et V.T. Binh, *Phys. Rev. Lett.*, 71, 1852 (1993).
- [20] R.M. Feenstra, J.M. Woodall, and G.D. Pettit, *Phys. Rev. Lett.*, 71, 1176 (1993).
- [21] L.A. Bumm, J.J. Arnold, M.T. Cygan, T.D. Dunbar, T.P. Burgin, L. Jones II, D.L. Allara, J.M. Tour, et P.S. Weiss, *Science*, 271, 1705 (1996).

- [22] D. Porath, Y. Levi, M. Tarabiah, et O. Millo, *Phys. Rev. B*, 56, 9829 (1997).
- [23] S. Datta, W. Tian, S. Hong, R. Reifenberger, J.I. Henderson, et C.P. Kubiak, *Phys. Rev. Lett.*, 79, 2530 (1997).
- [24] B. Legrand, B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stiévenard, J. M. Gérard, et V. Thierry-Mieg, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 96 (1998).
- [25] P.M. Albrecht, et J.W. Lyding, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 5029 (2003).
- [26] L. Venkataraman, J.E. Klare, C. Nuckolls, M.S. Hybertsen, et M.L. Steigerwald, *Nature*, 442, 904 (2006).
- [27] P.J. de Pablo, C. Gomez-Navarro, M.T. Martinez, A.M. Benito, W.K. Maser, J. Colchero, J. Gomez-Herrero et A.M. Baro, *Applied Physics Letter*, 80, 1462 (2002).
- [28] B.J. Van Wees, H.H. Van Houten, C.W.J. Beenakker, J.G. Williamson, L.P. Kouwenhoven, D. Van der Marel et C.T. Foxon, *Phys. Rev. Lett.*, 60, 848 (1988).
- [29] R. Landauer, *IBM Journal of Research & Development*, 1, 223-231 (1957).
- [30] R. Landauer, *Philosophical Magazine*, 21, 863-867 (1970).
- [31] R. Landauer, *IBM Journal of Research & Development*, 32, 306 (1988).
- [32] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, et E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, 49, 57 (1982).
- [33] J.A. Stroscio, R.M. Feenstra, et A.P. Fein, *Phys. Rev. Lett.*, 57, 2579 (1986).
- [34] J. Repp, G. Meyer, S.M. Stojkovic, A. Gourdon, et C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 026803 (2005).
- [35] G. Binnig, C.F. Quate et C. Gerber, *Physical Review Letters*, 56, 930-933 (1986).
- [36] T. Soubiron, F. Vaurette, J.P. Nys, B. Grandidier, X. Wallart and D. Stiévenard, *Surface Science*, 581, 178 (2005).
- [37] V. Bulovic, P. Tian, P.E. Burrows, M.R. Gokhale, S.R. Forrest, M.E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, 70, 2954 (1997).
- [38] E.G. Colgan, J.P. Gambino, et Q.Z. Hong, *Mater. Sci. Eng.*, R16, 43 (1996).
- [39] Z. He, M. Stevens, D.J. Smith et P.A. Bennett, *Surface Science*, 524, 148 (2003).
- [40] K. Ezoe, H. Kuriyama, T. Yamamoto, S. Ohara, S. Matsumoto, *Applied Surface Science*, 130-132 (1998).

CHAPITRE II :

TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

II.1 Introduction.	45
II.2 La surface de Silicium (111).	46
II.3 L'environnement ultravide.	51
II.3.1 Bâti ultravide : approche « bottom-up ».	51
La spectroscopie tunnel.	52
II.3.2 Bâti ultravide : approche « top-down ».	58
La diffraction d'électrons lents.	59
La spectroscopie Auger.	61
II.4 Etapes technologiques de la fabrication d'un jeu d'électrodes.	66
II.4.1 Les étapes de la lithographie électronique.	66
II.4.2 La métallisation.	69
II.4.3 Le « lift-off ».	71
II.5 Le microscope électronique à balayage.	72
II.6 Le microscope à force atomique.	75
II.7 Conclusion.	79
 Bibliographie du chapitre 2.	 80

II.1 Introduction.

Ce chapitre est consacré à la présentation des outils de fabrication et techniques d'analyses utilisées pour mener à bien notre projet. Nous introduisons tout d'abord la surface de Si(111) ainsi que les procédés permettant de reconstruire cette surface à l'échelle atomique.

Nous décrivons ensuite les bâtis et les techniques d'analyses ultraviolettes employées. Notre approche dite « bottom-up », a consisté à former des îlots aux dimensions nanométriques afin de les intégrer dans un dispositif de mesure du transport. La croissance de ces structures se fait à partir de l'évaporation d'une faible quantité de titane et du chauffage d'un substrat dont la surface est préalablement reconstruite. La microscopie à effet tunnel est la technique principalement utilisée lors de cette étude. Le mode topographique est employé pour contrôler la reconstruction de la surface de silicium pré et post évaporation du titane ainsi que pour caractériser les îlots formés. Le mode spectroscopique est utilisé pour étudier les propriétés électroniques de ces nanostructures. Le microscope servant à cette étude se trouve dans un bâti ultraviolet et fonctionne soit à température ambiante soit à basses températures (77K et 5K).

Pour l'approche « top-down », notre travail a consisté à élaborer un procédé permettant d'obtenir une reconstruction correcte de la surface de silicium tout en minimisant la température de chauffage de l'échantillon. Ce procédé est basé sur différents traitements thermiques et chimiques. Sa mise au point a nécessité l'utilisation de plusieurs techniques et dispositifs d'analyses ultraviolettes tels qu'un système d'analyse par spectroscopie Auger pour étudier l'évolution du matériau constituant les électrodes et des espèces chimiques présentes sur la surface de l'échantillon ; un système d'analyse par diffraction d'électrons lents pour déterminer la structure de la surface de silicium ; un microscope à effet tunnel sous ultraviolet fonctionnant à température ambiante, pour contrôler la reconstruction et la densité de pollution de la surface de silicium à l'échelle atomique.

Enfin, nous présentons les étapes technologiques de la fabrication d'un jeu d'électrodes (approche « top-down »). Chacune de ces étapes demande à être validée avant de poursuivre le procédé de fabrication. Il s'agit essentiellement de mesurer des épaisseurs de matériau déposé (résine et métal) ou des dimensions (dimensions des motifs écrits par lithographie électronique, dimensions des électrodes et distance entre deux électrodes). Afin d'effectuer ces différents contrôles, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage ainsi qu'un microscope à force atomique.

II.2 La surface de Silicium (111).

Élément de la colonne IV de la table périodique, l'atome de silicium présente une couche électronique externe contenant 4 électrons ($[\text{Ne}]3s^23p^2$) et forme des liaisons de type sp_3 avec les atomes voisins. Il résulte de cette hybridation sp_3 une structure cristallographique de type diamant (cf. figure 2.1(a)).

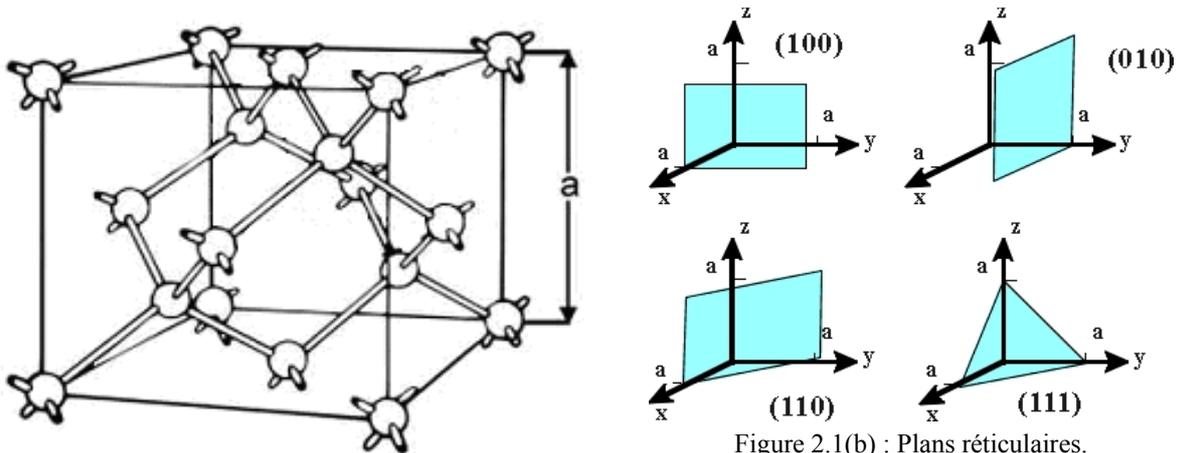


Figure 2.1(a) : Structure cristallographique du silicium, les ronds blancs représentent les atomes de Si ($a=5.43\text{\AA}$).

Figure 2.1(b) : Plans réticulaires.

Pour cette étude, la surface de Si(111) est choisie car il est possible d'obtenir une surface atomiquement plane et ordonnée selon deux procédés différents : la préparation dans un environnement ultravide et la préparation par voie humide.

Le procédé de préparation dans un environnement ultravide permet d'obtenir une surface de Si(111) reconstruite 7×7 , c'est à dire que le paramètre de maille est 7 fois plus grand que celui de la surface non reconstruite. La première étape consiste à chauffer par effet joule à 600°C pendant plusieurs heures l'échantillon afin que ce dernier dégaze, c'est à dire que la contamination résultant du séjour à l'air de l'échantillon désorbe partiellement de la surface. Afin de supprimer la couche d'oxyde, l'échantillon est ensuite chauffé à 900°C pendant une heure environ avant d'être flashé plusieurs fois à 1250°C pendant 10s tout en maintenant un vide de l'ordre de 10^{-9} torr. Ces flashes permettent de casser les liaisons entre les atomes de silicium et de carbone (qui sont les liaisons de plus forte énergie) et donc de désorber ces derniers. La dernière étape consiste à ramener la température de l'échantillon à la température ambiante. Cette étape est primordiale et doit être menée avec rigueur. En effet, la transition de phase pour le silicium entre la maille 1×1 et la maille 7×7 s'effectue autour de $820^\circ\text{C}^{[1]}$. Afin

d'obtenir un nombre réduit de défauts en surface, il convient de ramener l'échantillon à 700°C en baissant sa température de 10°C par minute.

Depuis son observation en diffraction d'électrons lents en 1959^[2], la surface de silicium(111) reconstruite 7x7 a été beaucoup étudiée^[3-9]. Parmi les diverses reconstructions de la surface Si(111) telles la 5x5, la 9x9,... la reconstruction 7x7 est la plus stable. En étudiant cette surface sous ultravide en diffraction d'électrons par transmission^[8], *K. Takayanagi* proposa un modèle atomique en 1985, le Dimer-Adatom-Stacking-fault (DAS), unanimement accepté et en accord avec les premières images par microscopie à effet tunnel de cette surface obtenues par *G. Rohrer* et *C. Binnig*^[9].

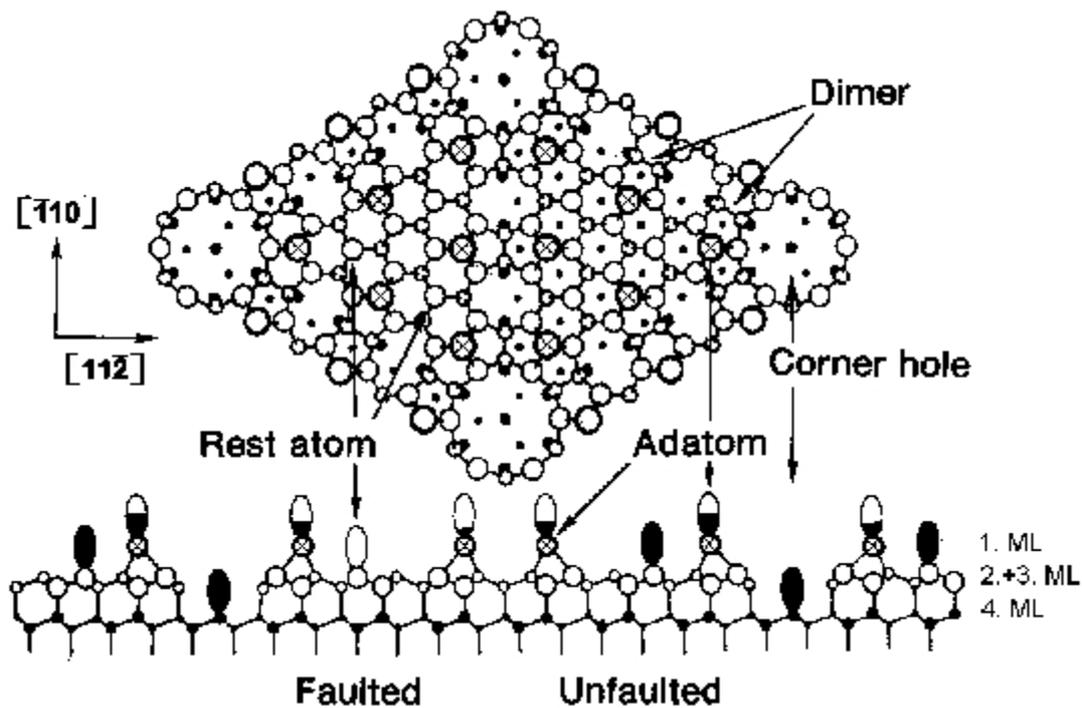


Figure 2.2 : Modèle DAS de la 7x7.

Le modèle DAS de la 7x7 est caractérisé par 12 adatoms (atomes saturant les liaisons pendantes de la première couche) arrangés en deux demi-cellules, 6 rest-atomes (atomes de la première couche non saturés par un adatome) et 1 corner-hole (lacune).

Cette reconstruction complexe contient 102 atomes :

- 48 atomes au-dessus de la 1x1 du Si(111) (comprenant les dimères),
- 42 atomes (rest-atomes compris) dans la couche supérieure. Cette couche de 42 atomes, due à une dimérisation au bord de la cellule, correspond à une diminution d'atomes par rapport à la 1x1 qui en contient 49 atomes,
- 12 adatoms.

Les reconstructions de surface apparaissent de manière à minimiser l'énergie libre de surface ; ainsi, la surface 7×7 apporte une réduction du nombre de liaisons pendantes de 49 à 19 ce qui est énergétiquement plus favorable (12 liaisons pendantes sur les adatoms, 6 sur les rest-atomes et 1 sur le corner-hole).

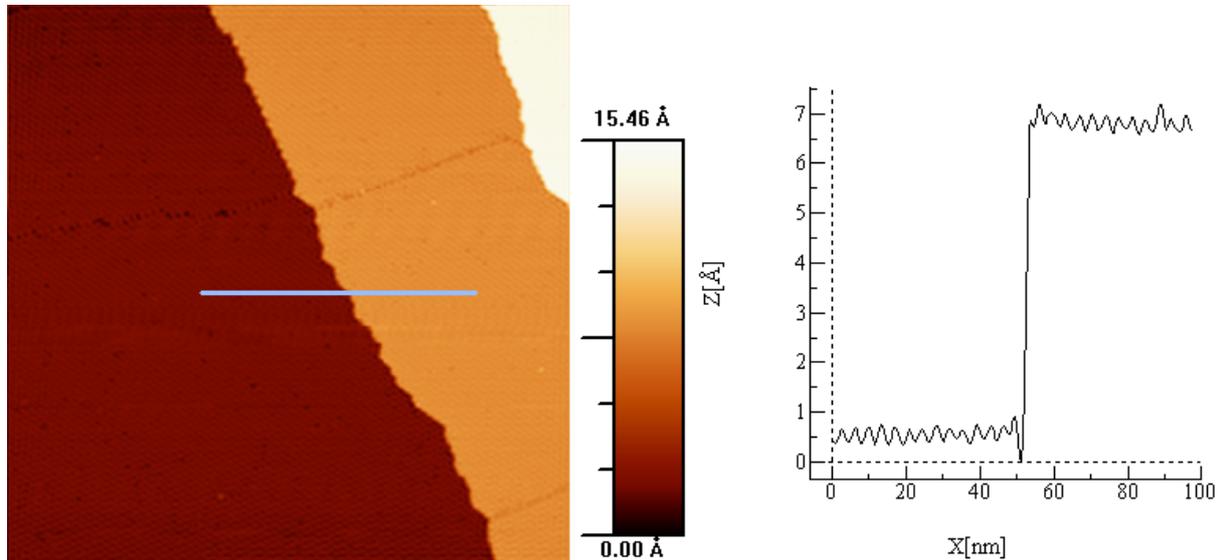


Figure 2.3 : Image STM $200\text{nm}\times 200\text{nm}$ d'une surface de Si(111) après préparation en ultravide ; tension de polarisation : -2.8V ; courant : 80pA . (à droite) Profil d'une marche atomique.

La figure 2.3 présente une image STM d'une surface de Si(111) préparée selon le procédé décrit ci-dessus. Nous pouvons observer la présence de terrasses planes séparées par une hauteur d'environ 6.2Å ¹. Celles-ci sont attribuées à des plans atomiques séparés par une double marche atomique, soit $2\times 3.14\text{Å}$. La rugosité de ces plans est très faible ($<0.3\text{Å}$), ce qui indique que la surface est propre et exempte de pollutions.

La figure 2.4 montre une image STM de la surface de silicium à la résolution atomique. L'arrangement périodique observé est identifié comme étant la reconstruction 7×7 du Si(111).

¹ L'image est obtenue à polarisation de -2.8V pour s'affranchir au maximum des effets électroniques.

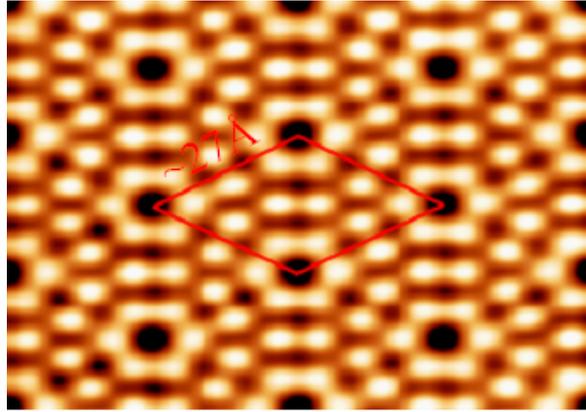


Figure 2.4 : Image STM d'une surface de Si(111) où la reconstruction 7x7 est visible ; tension de polarisation : +2.5V ; courant : 100pA. L'échelle des couleurs varie de noir (0Å) à blanc (1.78Å).

A l'inverse du chauffage, la préparation par voie humide permet d'obtenir une surface de Si(111) reconstruite 1x1. Elle consiste en une attaque chimique par une solution d'acide fluorhydrique (HF) diluée à 50% tamponnée par du fluorure d'ammonium (NH₄F) diluée à 40% (notée NH₄F 40%). Cette solution dissout tout d'abord l'oxyde natif recouvrant la surface de silicium puis attaque le silicium^[10]. La dissolution du silicium passe par la formation préliminaire de liaison Si-F :



L'instabilité des liaisons entre le silicium en surface et les 3 atomes de Si du plan dessous, en raison de la forte polarisabilité de la liaison Si-F, conduit à l'élimination du silicium en surface sous forme de SiF₄, qui se trouve dans la solution de HF complexé en SiF₆²⁻, et à la passivation monohydrée des 3 atomes de silicium :



En raison de la force de la liaison chimique qui existe entre les atomes de silicium en surface et les atomes d'hydrogène, la surface de Si(111) hydrogénée n'est pas reconstruite et possède la maille 1x1.

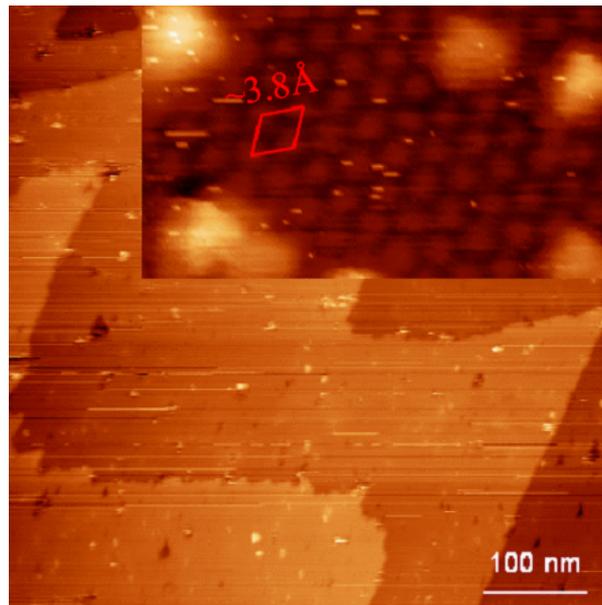


Figure 2.5 : Image STM d'une surface de Si(111) après attaque par une solution de NH_4F pendant 15min. (en haut à droite) Zoom montrant la résolution atomique.

La figure 2.5 présente une image STM d'une surface de Si(111) après attaque par une solution de NH_4F pendant 15min. Une telle surface présente une jonction tunnel moins stable comparée à une surface préparée en ultravide, d'où la présence de raies sur cette image. Nous pouvons observer de larges plans atomiques. Une vue de la surface à la résolution atomique est présentée en haut à droite de la figure 2.5. L'arrangement 1x1 des atomes d'hydrogène est visible ainsi que des absorbas qui proviennent de la remise à l'air de l'échantillon entre l'attaque chimique et l'observation par STM en ultravide. Ce procédé offre une bonne alternative au chauffage à haute température pour éliminer le couche d'oxyde et obtenir une surface reconstruite à l'échelle atomique.

II.3 L'environnement ultravide.

L'environnement ultravide ($<10^{-10} Torr$) permet de réduire de manière significative la contamination des échantillons et de travailler plusieurs jours sur des surfaces reconstruites à l'échelle atomique. Il permet également de déposer des matériaux sans être contaminé par l'oxygène. Nous l'utilisons donc lors de nos deux approches.

II.3.1 Bâti ultravide : approche « bottom-up ».

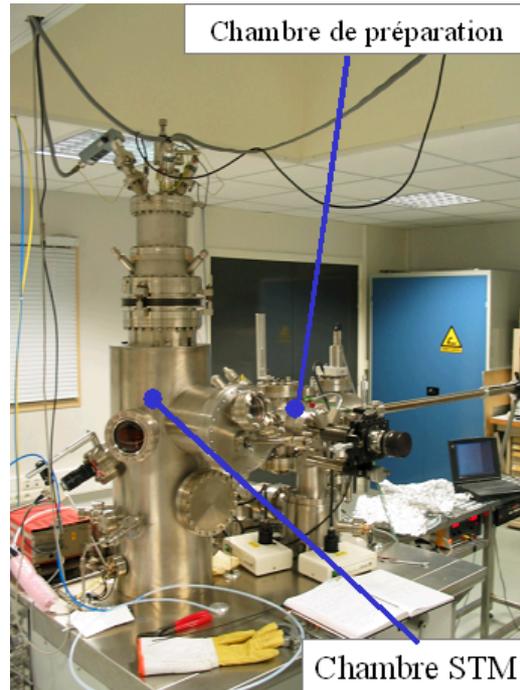


Figure 2.6 : Photographie du bâti ultravide utilisé pour l'approche « bottom-up ».

La figure 2.6 présente le bâti ultravide utilisé lors de notre approche « bottom-up ». Il comporte deux chambres. Comme son nom l'indique, la chambre STM abrite la tête du microscope à effet tunnel, mais également un cryostat qui permet de travailler jusqu'à des températures de $5K$. La chambre de préparation est équipée pour permettre la préparation des surfaces de silicium, la préparation des pointes STM et également l'évaporation d'une faible quantité de titane.

L'approche « bottom-up » consiste à former des nanofils en siliciure de titane sur une surface de silicium reconstruite à l'échelle atomique puis à étudier les mécanismes de transport à l'interface nanofils/Si. La microscopie à effet tunnel est utilisée lors de cette approche pour observer les nanofils via le mode topographique et pour étudier le transport à l'interface nanofils/substrat via le mode spectroscopique. Le principe de fonctionnement d'un STM ainsi

que son utilisation en mode topographique ont été décrites lors du chapitre précédent. Cette section a pour but d'établir la relation entre le courant tunnel et la densité locale des états d'une surface, et ainsi introduire les mesures spectroscopiques.

La spectroscopie tunnel.

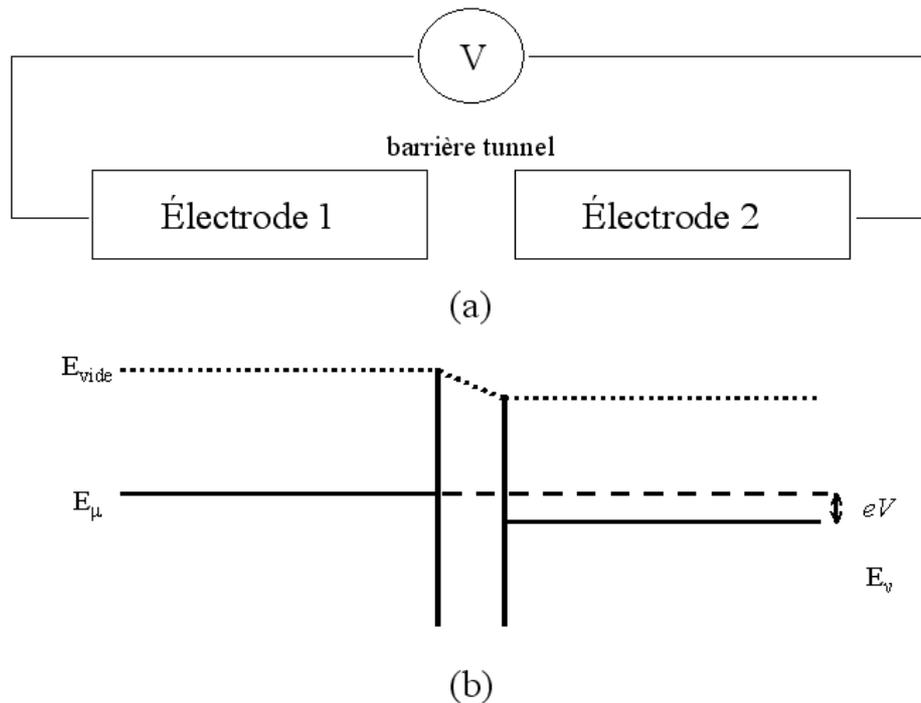


Figure 2.7 : (a) Représentation schématisée de deux électrodes séparées par une barrière tunnel et portées à une différence de potentiel V ; (b) Diagramme en énergie correspondant.

Soit un système composé par deux électrodes métalliques séparées par une barrière tunnel et portées à une différence de potentiel V (cf. figure 2.7). Le formalisme Hamiltonien tunnel développé par *J.Bardeen*^[11] utilise la théorie des perturbations au premier ordre pour établir l'expression du courant tunnel. L'idée consiste à séparer le système couplé en deux sous-systèmes indépendants, et à calculer le courant tunnel comme le recouvrement des fonctions d'ondes de ces deux systèmes en utilisant la règle d'or de Fermi.

Ainsi, la probabilité de transition d'un électron d'un état Ψ_μ du niveau d'énergie E_μ de l'électrode de gauche vers un état X_ν du niveau d'énergie E_ν de celle de droite est donnée par

$$w_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.3)$$

où
$$M_{\mu\nu} = \langle X_\nu | V | \Psi_\mu \rangle \quad (2.4)$$

représente le couplage entre les deux électrodes.

Le delta de Dirac dans l'équation (2.3) traduit le caractère élastique du courant tunnel calculé dans cette approche (conservation de l'énergie).

L'expression du courant tunnel circulant d'une électrode à l'autre s'obtient en sommant ces probabilités pour chaque niveau d'énergie

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e \sum_{\mu y} |M_{\mu y}|^2 f(E_{\mu}) [1 - f(E_{\nu} + eV)] \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \quad (2.5)$$

avec e la charge de l'électron, $f(E_{\mu})$ la probabilité que le niveau E_{μ} soit occupé et $1 - f(E_{\nu} + eV)$ la probabilité que le niveau $E_{\nu} + eV$ soit libre.

Pour obtenir le courant tunnel total, il faut prendre en compte les deux sens de circulation du courant, soit

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e \sum_{\mu y} |M_{\mu y}|^2 [f(E_{\mu}) (1 - f(E_{\nu} + eV)) - f(E_{\nu} + eV) (1 - f(E_{\mu}))] \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \quad (2.6)$$

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e \sum_{\mu y} |M_{\mu y}|^2 [f(E_{\mu}) - f(E_{\nu} + eV)] \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \quad (2.7)$$

Comme les études par STM sont effectuées à température inférieure ou égale à la température ambiante et à faible tension ($\sim 10 meV$ pour un transfert par effet tunnel métal-métal), nous pouvons nous placer dans la limite des basses températures et des faibles tensions. Aussi, la fonction de Fermi-Dirac peut être approximée par une fonction de Heaviside :

$$\theta(E - E_F) = 0 \text{ si } E < E_F$$

et

$$\theta(E - E_F) = 1 \text{ si } E > E_F \quad (2.8)$$

d'où

$$f(E) = 1 - \theta(E - E_F) \quad (2.9)$$

Ainsi, l'expression du courant tunnel s'écrit

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e \sum_{\mu y} |M_{\mu y}|^2 [1 - \theta(E_{\mu} - E_F) - (1 - \theta(E_{\nu} + eV - E_F))] \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \quad (2.10)$$

soit

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e \sum_{\mu y} |M_{\mu y}|^2 [\theta(E_{\nu} + eV - E_F) - \theta(E_{\mu} - E_F)] \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \quad (2.11)$$

Pour des valeurs de V très petites, la fonction de Heaviside $\Theta(E_{\nu} + eV - E_F)$ peut se développer sous la forme suivante :

$$\theta(E_{\nu} + eV - E_F) \approx \theta(E_{\nu} - E_F) + \delta(E_{\nu} - E_F) eV \quad (2.12)$$

ainsi

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e \sum_{\mu y} |M_{\mu y}|^2 [\theta(E_{\nu} - E_F) + \delta(E_{\nu} - E_F) eV - \theta(E_{\mu} - E_F)] \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \quad (2.13)$$

soit

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e \sum_{\mu y} |M_{\mu y}|^2 [\theta(E_{\nu} - E_F) - \theta(E_{\mu} - E_F)] \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) + \frac{2\pi}{\hbar} e \sum_{\mu y} |M_{\mu y}|^2 \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \delta(E_{\nu} - E_F) eV \quad (2.14)$$

Le premier terme de la relation (2.14) est toujours nul.

Le courant tunnel s'écrit finalement

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu, \nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (2.15)$$

Le principal problème revient à évaluer la matrice de transition en fonction de l'expression analytique des états des deux électrodes. Pour mieux rendre compte du fonctionnement du microscope, l'une des électrodes est remplacée par une pointe : la mesure du courant tunnel devient ainsi locale.

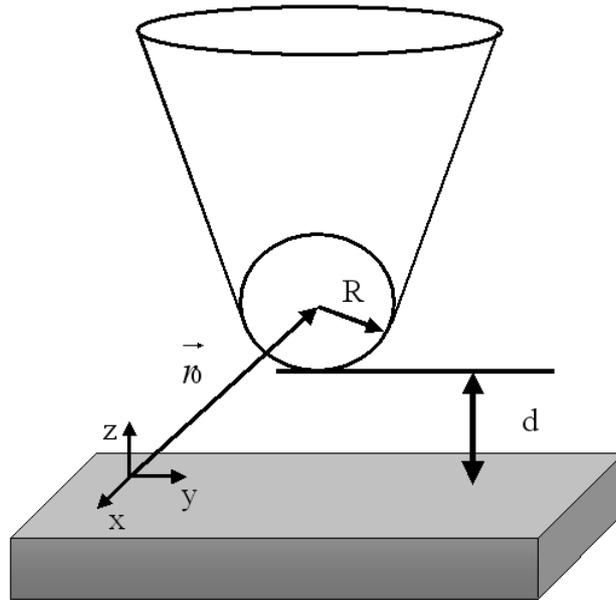


Figure 2.8 : Géométrie d'une pointe d'après Tersoff et Hamann^[4].

J. Tersoff et D.R. Hamann proposent en 1983 les premiers calculs de courant tunnel sur les reconstructions 2×1 et 3×1 de la surface de Au(110), à partir de considérations simples sur la géométrie de la pointe et la forme des fonctions d'onde en présence^[12]. Dans leurs travaux, la pointe est modélisée par un puit de potentiel sphérique (orbitale atomique s). L'extrémité de la pointe est représentée comme une sphère de rayon R centrée en \vec{r}_0 (cf. figure 2.8). La fonction d'onde X_{ν} associée à la pointe s'écrit sous la forme :

$$X_{\nu} \propto k \exp(kR) \frac{\exp(-k|\vec{r} - \vec{r}_0|)}{k|\vec{r} - \vec{r}_0|} \quad (2.16)$$

\vec{r} repère un point d'une surface quelconque située entièrement entre les deux électrodes.

Les fonctions d'onde des états électroniques de surface Ψ_{μ} associées à l'échantillon sont développées sous la forme :

$$\Psi_{\mu} \propto \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}} \exp \left[- \left(k^2 - \left| \vec{k}_{\parallel} + \vec{G} \right|^2 \right)^{1/2} z \right] \exp \left[i \left(\vec{k}_{\parallel} + \vec{G} \right) \cdot \vec{x} \right] \quad (2.17)$$

où $k = \sqrt{2m\Phi} / \hbar$, Φ représente le travail de sortie des électrons (considéré comme étant le même pour la surface et la pointe), \vec{k}_{\parallel} est un vecteur d'onde de Bloch et \vec{G} un vecteur du réseau réciproque de la surface. Ces fonctions d'ondes sont périodiques dans le plan de la surface et décroissantes dans le vide.

A partir de ces définitions de Ψ_{μ} et de X_{ν} , l'expression analytique de la matrice de transition $M_{\mu\nu}$ s'écrit :

$$M_{\mu\nu} = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) 4\pi k^{-1} \Omega_t^{-1/2} k R \exp(kR) X_{\nu}(\vec{r}_0) \quad (2.18)$$

avec Ω_t le volume de la pointe.

L'expression du courant tunnel devient alors :

$$I = \frac{32\pi^3}{\hbar} e^2 V \Phi^2 \rho_t(E_F) R^2 k^{-4} \exp(2kR) \sum_{\mu} \left| \Psi_{\mu}(\vec{r}_0) \right|^2 \delta(E_{\mu} - E_F)^2 \quad (2.19)$$

$$\text{avec} \quad \rho_t(E_F) = \frac{1}{\Omega_t} \sum_{\nu} \left| X_{\nu}(\vec{r}_0) \right|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (2.20)$$

la densité d'états de la pointe à la position \vec{r}_0 et au niveau de Fermi,

$$\text{et} \quad \rho_s(\vec{r}_0, E_F) = \sum_{\mu} \left| \Psi_{\mu}(\vec{r}_0) \right|^2 \delta(E_{\mu} - E_F) \quad (2.21)$$

la densité locale d'états (Local Density Of States) de la surface à la position \vec{r}_0 et au niveau de Fermi. La relation (2.19) montre que le courant tunnel est proportionnel à la densité locale des états de la surface observée. En réalité, cette relation ne s'applique que pour des tensions V de l'ordre de quelques millivolts (cas des métaux). Pour l'étude des semi-conducteurs où la bande interdite impose de travailler à des tensions de l'ordre du volt, l'approximation du couplage faible n'est plus valable. *A. Selloni et al* ont proposé une forme qualitative du courant tenant compte de l'allure trapézoïdale du potentiel dans la barrière^[13]. L'effet de la tension apparaît alors sous l'aspect d'un coefficient de transmission $T(E, eV)$ et le courant s'écrit :

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) \rho_t(E - eV) T(E, eV) dE \quad (2.22)$$

$$\text{avec} \quad T(E, eV) = \exp \left(- \frac{2z\sqrt{m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\Phi_s + \Phi_t}{2} + \frac{eV}{2} - E} \right) \quad (2.23)$$

avec Φ_s et Φ_t les travaux de sortie de la surface et de la pointe. Il est intéressant de noter que pour $eV < 0$ (surface polarisée négativement), le coefficient de transmission $T(E, eV)$ est maximum pour les électrons dont l'énergie se situe au niveau de Fermi de la surface ($E=0$).

D'autre part, pour $eV > 0$, $T(E, eV)$ est maximum pour $E = eV$ ce qui correspond aux électrons dont l'énergie se situe au niveau de Fermi de la pointe (cf. figure 2.9).

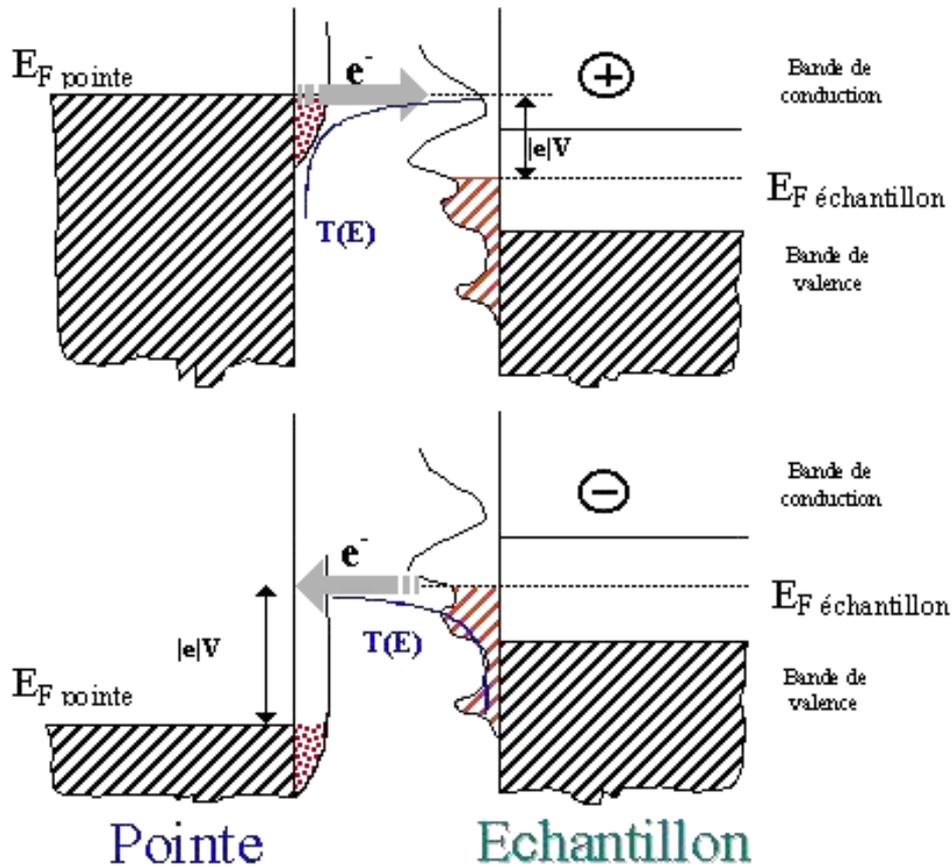


Figure 2.9 : Contribution au courant tunnel en fonction de la polarité et de la tension.

Une mesure spectroscopique locale consiste à immobiliser la pointe du STM au dessus de la surface, à ouvrir la boucle de contre réaction et à effectuer une mesure $I(V)$. Pour obtenir la densité des états de la surface en ce point, la relation (2.22) rend compte qu'il suffit de calculer la dérivée du courant par rapport à la tension.

En supposant la densité d'états de la pointe constante, nous pouvons écrire ¹:

$$\frac{dI(V)}{dV} \propto \rho_t \int_0^{eV} \frac{\partial}{\partial V} (\rho_s(E) T(E, eV)) dE + e \rho_t \rho_s(eV) T(eV, eV) \quad (2.24)$$

Le niveau de Fermi de l'échantillon étant pris comme référence, $\rho_s(E)$ ne dépend pas de V , d'où

¹ Soit $\Lambda = \int_{x_0}^X f(X, y) dy$, aussi $\frac{d\Lambda}{dX} = \int_{x_0}^X \frac{\partial}{\partial X} f(X, y) dy + f(X, X) \frac{dX}{dX} - f(X, x_0) \frac{dx_0}{dX}$.

$$\frac{dI(V)}{dV} \propto \rho_t \int_0^{eV} \rho_s(E) \frac{\partial}{\partial V} (T(E, eV)) dE + e \rho_t \rho_s(eV) T(eV, eV) \quad (2.25)$$

En considérant que $T(E, eV)$ est une fonction monotone de la tension^[14], nous obtenons finalement :

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_s(eV) \quad (2.26)$$

La relation (2.26) traduit donc le fait que la spectroscopie tunnel $I(V)$ permet de mesurer la densité d'états locale d'une surface.

Un des principaux facteurs limitant la résolution en énergie des mesures spectroscopiques est la température. Prenant par exemple $\rho_s(E) = \delta(E - E_0)$, la température élargit ce pic en une gaussienne centrée sur E_0 dont la largeur à mi-hauteur est égale à $\sim 4k_B T$. A température ambiante ($T = 300K$), la résolution en énergie est égale à $\Delta E \approx 80 meV$, alors qu'à $5K$ elle est de $\sim 1.4 meV$. C'est pourquoi, pour notre approche « bottom-up », nous utilisons un bâti permettant de travailler à $5K$.

¹ Markus Ternes, Thèse de doctorat n°3465 (2006), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

II.3.2 Bâti ultravide : approche « top-down ».

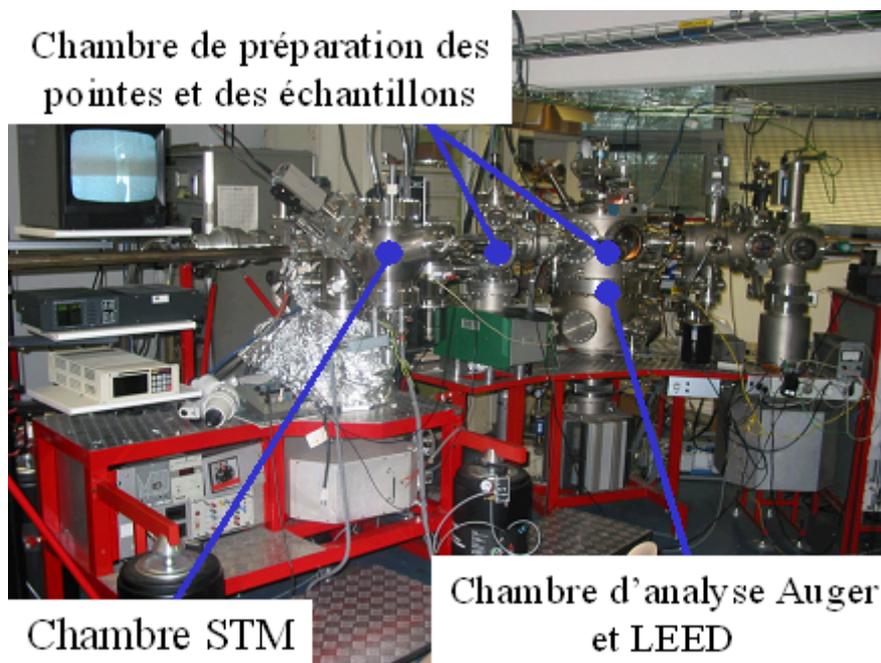


Figure 2.10 : Photographie du bâti ultravide utilisé pour l'approche « top-down ».

La figure 2.10 présente le bâti ultravide utilisé lors de notre approche « top-down ». Il comporte une chambre abritant la tête du STM (celui-ci permet de travailler à température ambiante), une chambre de préparation des pointes STM et des échantillons, et également les dispositifs nécessaires pour effectuer des analyses par diffraction d'électrons lents (LEED) et par spectroscopie Auger (AES). Dans le cadre de cette approche, la microscopie à effet tunnel est utilisée pour contrôler à l'échelle atomique la planéité, la reconstruction ainsi que la densité de pollution de la surface afin de déterminer si cette dernière est compatible avec le dépôt et l'observation de nano-objets.

Cependant, comme la microscopie à effet tunnel ne permet d'analyser qu'une zone très restreinte de la surface d'un échantillon ($1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ dans le cas du STM utilisé pour cette approche), nous complétons cette analyse de surface par la diffraction d'électrons lents et la spectroscopie Auger qui permettent d'analyser plusieurs centaines de micromètres carrés d'une surface.

La diffraction d'électrons lents.

La diffraction d'électrons lents ou LEED (Low Energy Electron Diffraction) est une technique qui permet d'étudier la structure des surfaces. Cette technique repose sur la nature ondulatoire des électrons et sur la forte interaction de ceux-ci avec la matière. Elle consiste à envoyer en incidence normale sur une surface des électrons de faible énergie (10 à 150 eV), puis à détecter les électrons diffractés sur un écran concentrique phosphorescent (cf. figure 2.11).

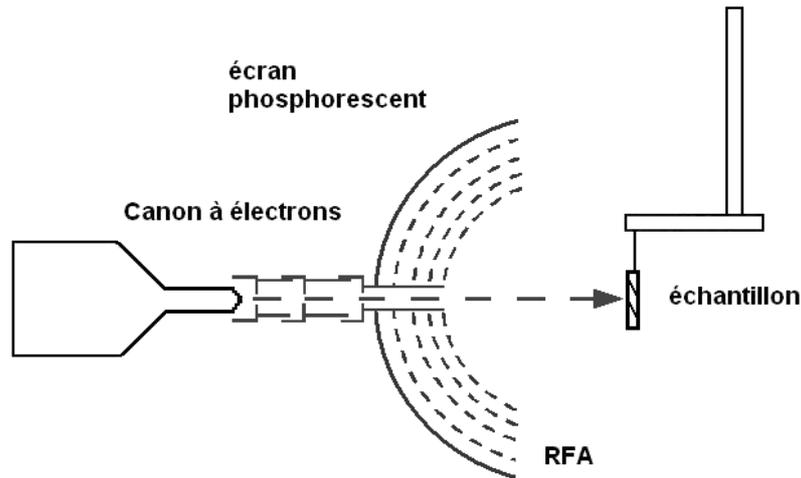


Figure 2.11 : Représentation schématisée d'un système LEED. Le canon à électrons produit un faisceau électronique monoénergétique dirigé vers la surface. Le système de visualisation comprend un analyseur à potentiel retardateur (Retarding Field Analyzer ou RFA) et un écran concentrique phosphorescent.

Lorsque des électrons énergétiques pénètrent dans un échantillon, ils interagissent avec les atomes et sont diffusés soit d'une manière élastique, c'est-à-dire sans perte significative d'énergie (électrons rétrodiffusés), soit d'une manière inélastique. Dans ce cas, ils cèdent une partie de leur énergie au système qui la relaxe ensuite sous différentes formes (émission d'électrons secondaires, de photons, excitations de plasmons ou de phonons...). Dans le cas du LEED, un analyseur à potentiel retardateur (Retarding Field Analyzer ou RFA) placé devant l'écran phosphorescent a pour fonction de piéger les électrons secondaires et de laisser passer les rétrodiffusés. Ainsi, une figure de diffraction constituée de taches lumineuses est formée sur l'écran. De par la faible énergie des électrons incidents, seuls les premiers plans atomiques sont sondés. Le motif créé est donc caractéristique de la structure de la surface de l'échantillon. La condition d'interférence cohérente entre les ondes diffusées par la surface est donnée par la loi de Bragg :

$$\frac{2\pi}{\lambda} \sin(2\theta_{hk}) = \frac{2\pi n}{d_{hk}} \quad (2.27)$$

avec λ la longueur d'onde associée à l'électron incident, n un entier, d_{hk} la distance entre rangées réticulaires d'indices (h,k) et θ_{hk} l'angle de Bragg de la raie (h,k). Il est possible également d'interpréter cette condition grâce à la construction d'Ewald :

A deux dimensions, le réseau réciproque (noté RR) est constitué de tiges qui traversent la surface aux nœuds du RR définis par les vecteurs du RR. La condition d'interférence cohérente entre les ondes diffusées par la surface est satisfaite lorsque la sphère d'Ewald, matérialisée dans le dispositif expérimental par l'écran concentrique phosphorescent, intercepte les tiges du réseau réciproque du cristal (cf. figure 2.12). La sphère d'Ewald est centrée au point d'incidence du faisceau sur le cristal et son rayon est de $2\pi/\lambda$. L'origine du réseau réciproque est placée à l'extrémité du vecteur d'onde incident \vec{k}_i :

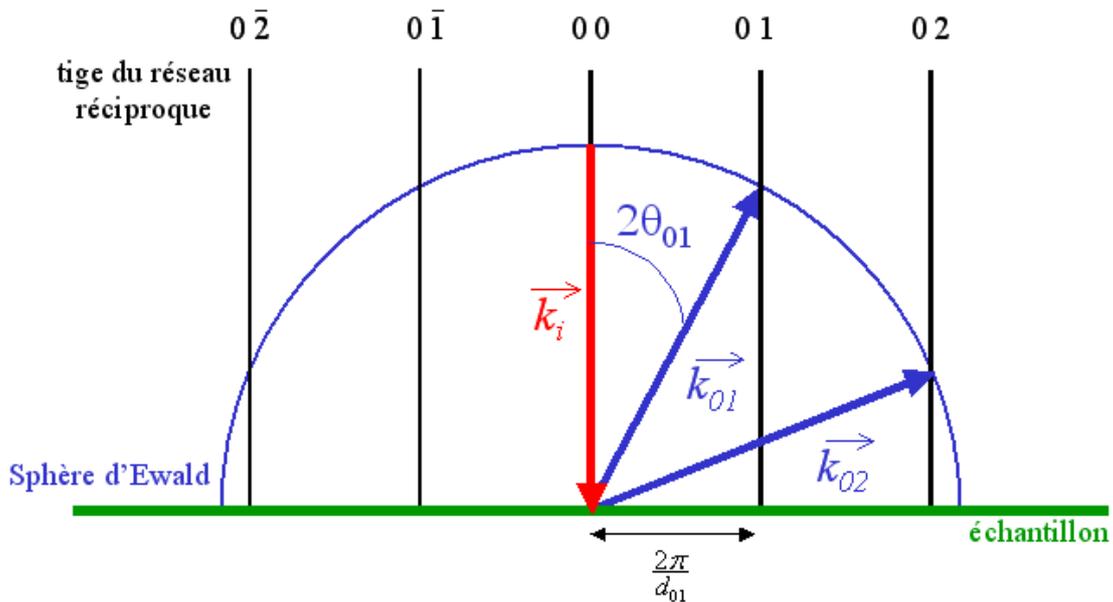


Figure 2.12 : Construction d'Ewald.

Les taches du diagramme de diffraction correspondent aux nœuds du réseau réciproque traversés par les tiges qui interceptent la sphère d'Ewald. Une image LEED permet donc l'observation directe du réseau réciproque d'un cristal.

La figure 2.13 présente un motif de diffraction obtenu en analysant une surface de Si(111) préparée sous ultravide. Nous pouvons observer la présence de deux réseaux : le premier de maille 1×1 et le deuxième de maille 7 fois plus grande (7 fois plus petit dans l'espace réciproque).

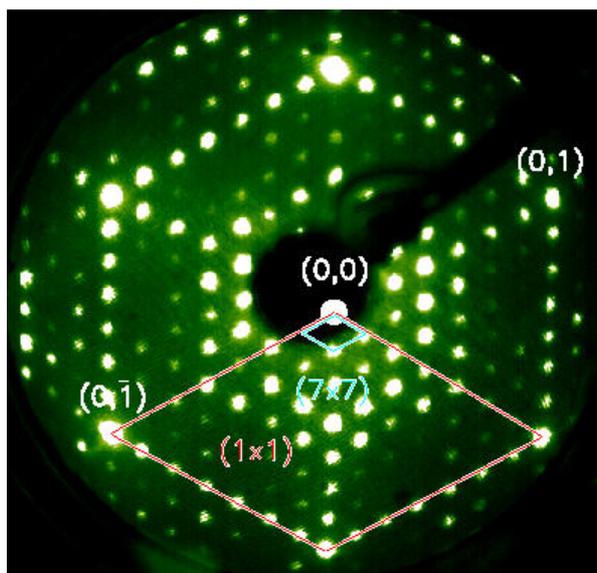


Figure 2.13 : Figure de diffraction obtenue en analysant une surface de Si(111) préparée sous ultraviole.

Cette technique est utilisée dans le cadre de notre approche « top-down » pour déterminer la durée minimale du traitement thermique permettant d'obtenir la reconstruction de la surface de silicium de nos échantillons. Pour cela, nous chauffons l'échantillon par effet joule pendant un temps donné (généralement par tranche de une à deux minutes), puis nous analysons sa surface par diffraction d'électrons lents. Si le diagramme de diffraction correspondant à la reconstruction de surface voulue apparaît sur l'écran phosphorescent, alors cette étape de chauffage est validée. Dans le cas contraire, nous réitérons le procédé.

La spectroscopie Auger.

La spectroscopie Auger ou AES (Auger Electron Spectroscopy) est une technique d'analyse chimique de surface. Elle consiste à bombarder une surface sur quelques micromètres carrés avec un faisceau d'électrons et à recueillir les électrons Auger émis. Un spectromètre Auger est principalement composé d'un canon à électrons et d'un détecteur d'électrons Auger. Nous avons vu dans la section sur le LEED que lorsque des particules énergétiques pénètrent dans un échantillon, elles peuvent interagir avec la matière de deux manières différentes : soit de façon élastique donnant lieu à l'émission d'électrons rétrodiffusés, soit de façon inélastique provoquant l'émission d'électrons secondaires. Les électrons Auger, découvert par *P. Auger* en 1925^[15], appartiennent à cette deuxième classe de particules.

Le principe de l'émission Auger pour une transition KL_1L_2 est représenté sur la figure 2.14. Une excitation extérieure (dans ce cas, un électron) arrache un électron de la couche K d'un atome. Ce dernier passe alors de son état d'énergie fondamental à un état d'énergie excité

correspondant à l'ionisation de la couche K . La désexcitation peut se produire selon deux processus, soit par émission d'un photon, soit par émission d'un électron Auger. Dans ce cas, un électron du niveau L_1 vient combler le trou de la couche K et pour qu'il y ait conservation de l'énergie, un électron du niveau L_2 est émis hors du solide. Ce dernier est appelé électron Auger. Son énergie est plus faible que celle de l'électron arraché à la couche K . Il peut donc être détecté sélectivement par rapport à ce dernier.

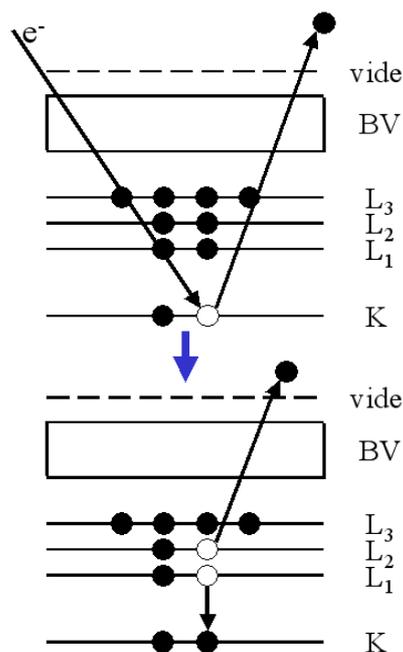


Figure 2.14 : Schéma énergétique d'une désexcitation par émission d'un électron Auger. Les cercles pleins (vides) représentent les électrons (trous).

L'énergie de l'électron Auger correspond à la différence entre l'état initial de la transition à un trou sur le niveau K et l'état final à deux trous sur les niveaux L_1 et L_2 . Une bonne approximation consiste à négliger tous les phénomènes de relaxation et d'interaction entre les deux trous finaux. Ainsi, l'expression de l'énergie de l'électron Auger peut s'écrire :

$$E_{Auger} \approx E_L(K) - E_L(L_1) - E_L(L_2) \quad (2.28)$$

où $E_L(K)$, $E_L(L_1)$ et $E_L(L_2)$ sont respectivement les énergies de liaisons des électrons au niveau K , L_1 et L_2 . Les électrons Auger ayant une faible énergie (de quelques eV à quelques milliers d' eV), seuls ceux provenant des premières couches atomiques possèdent une énergie caractéristique et permettent de déterminer les espèces chimiques présentes en surface d'un l'échantillon.

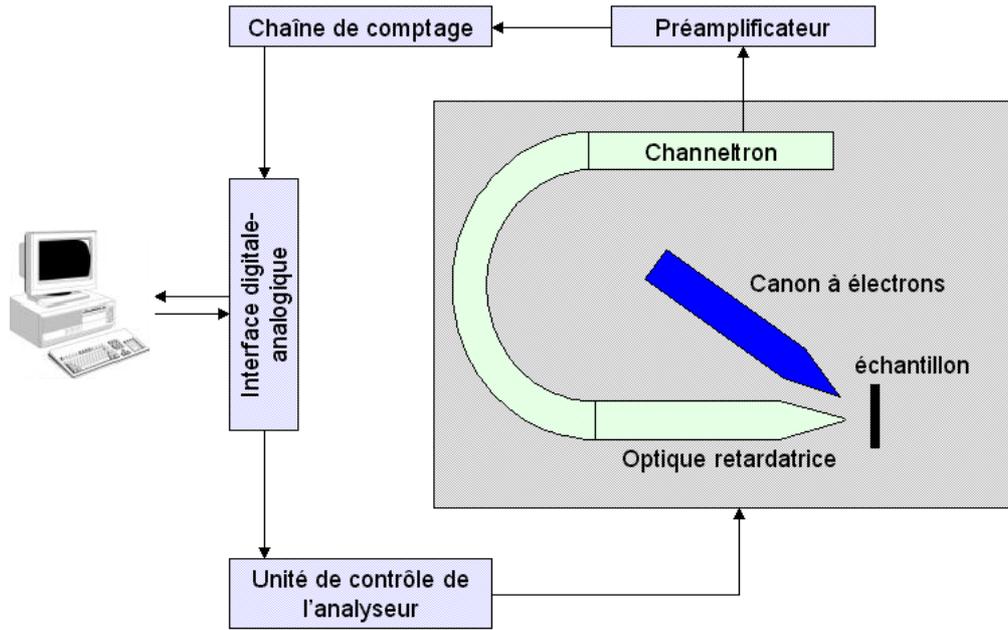


Figure 2.15 : Représentation schématisée du dispositif d'analyse Auger.

La figure 2.15 représente le système d'analyse par spectroscopie Auger situé dans le bâti utilisé lors de l'approche « top-down ». La source d'excitation est un faisceau électronique produit par un canon à électrons limité à $5keV$. Les électrons Auger sont détectés par un analyseur hémisphérique avec optique retardatrice. La sortie de l'analyseur est connectée à un multiplicateur d'électrons (« channeltron ») suivi d'une chaîne de comptage des particules. L'ensemble analyseur-chaîne de comptage est piloté par un micro-ordinateur.

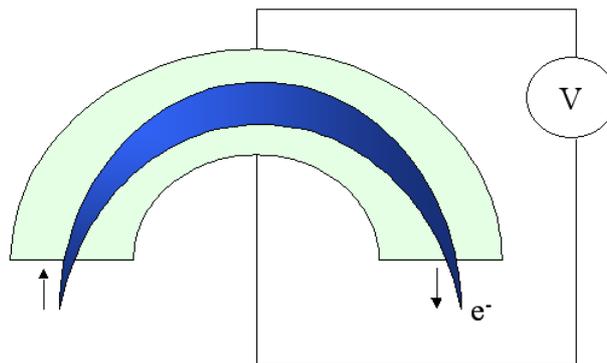


Figure 2.16 : Schéma d'un analyseur hémisphérique.

L'analyseur hémisphérique est composé de deux plaques (cf. figure 2.16). En appliquant une différence de potentiel V entre ces deux plaques, un champ électrique E est créé et la force résultante F fait décrire aux électrons entrants la trajectoire donnée par l'équation :

$$F = qE = m\left(\frac{v^2}{R}\right) \quad (2.29)$$

avec F la force, q la charge élémentaire, E le champ électrique résultant de la différence de potentiel, m la masse de l'électron, v la vitesse de l'électron et R le rayon de la trajectoire. D'après cette équation, à un champ électrique donné et donc à une différence de potentiel V , correspond une énergie cinétique. L'analyseur hémisphérique se comporte en filtre d'énergie. Le courant sortant de l'analyseur est faible ($10^{-12}A$) et doit donc être amplifié par un multiplicateur d'électrons (channeltron) dont le gain varie de 10^6 à 10^8 . La géométrie d'un channeltron est faite de telle sorte qu'il y ait collision entre un électron entrant et la paroi interne du multiplicateur, provoquant ainsi une émission d'électrons secondaires. Ces électrons sont ensuite accélérés vers l'autre extrémité et produisent des impulsions électriques. Chaque impulsion est comptée comme un électron sortant de l'analyseur.

Un spectre Auger expérimental est constitué de pics Auger. Un pic comporte trois caractéristiques : son intensité, sa forme et son énergie. L'étude de l'intensité donne lieu à une analyse quantitative, c'est à dire qu'elle permet de déterminer la concentration des espèces chimiques présentes sur la surface d'un échantillon. Ce type d'examen ne peut être effectué que sur des échantillons présentant des surfaces homogènes, il ne sera donc pas utilisé dans le cadre de cette thèse. L'étude de la forme et de l'énergie d'un pic permet une analyse chimique.

La figure 2.17 présente deux spectres Auger obtenus en analysant une surface de Si(111) préparée sous ultravide selon le procédé décrit dans la section II.2. Nous pouvons observer un pic à $\sim 92eV$ qui d'après la littérature est attribué à la transition LVV du silicium^[16]. Par contre, aucun pic n'est visible à $\sim 270eV$ et à $\sim 502eV$ qui sont les pics respectivement attribués à la présence de carbone^[17] et d'oxyde de silicium^[18]. Cette analyse permet de conclure que la surface de silicium est propre et exempte de pollution.

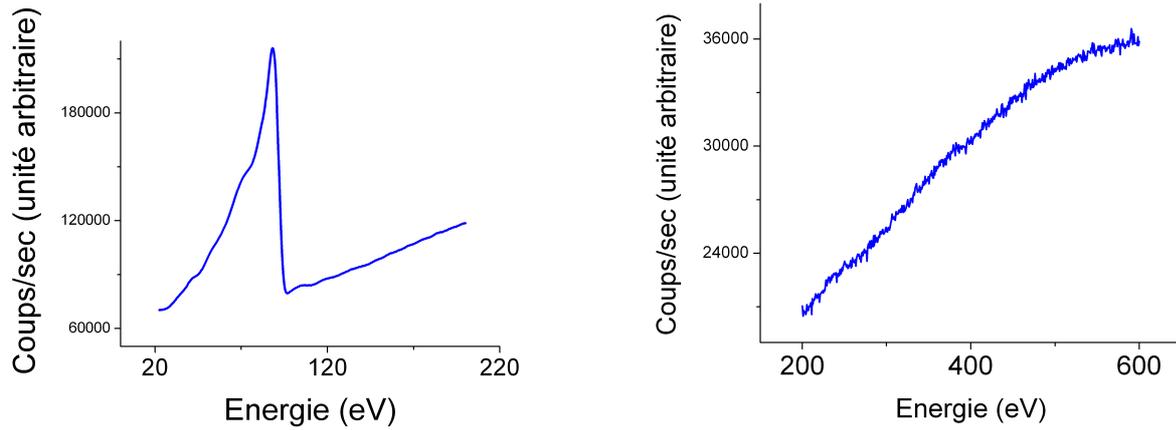


Figure 2.17 : Spectres Auger obtenus en analysant une surface de Si(111) reconstruite 7x7, préparée sous ultravide.

Cette technique est utilisée dans le cadre de notre approche « top-down » pour évaluer l'efficacité des traitements chimiques et thermiques visant à éliminer les espèces polluantes telles que le carbone et l'oxyde de silicium recouvrant la surface de nos échantillons.

Cette section nous a permis d'introduire les techniques d'analyses utilisées sous ultravide. Nous présentons dans la section suivante les étapes de la fabrication d'un jeu d'électrodes par approche « top-down » ainsi que les outils utilisés pour caractériser celles-ci.

II.4 Etapes technologiques de la fabrication d'un jeu d'électrodes.

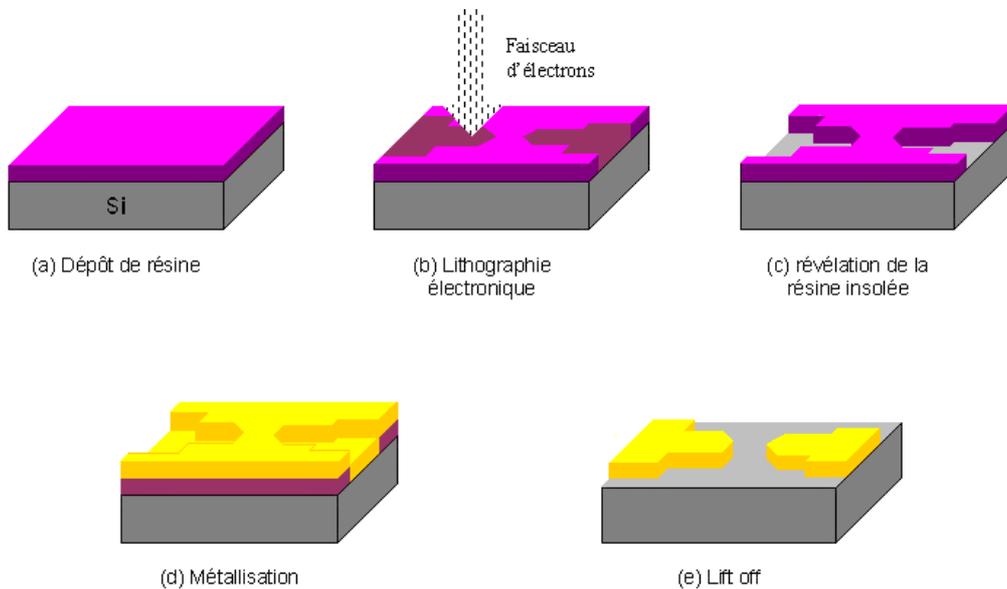


Figure 2.18 : Représentation schématisée des différentes étapes de réalisation des électrodes.

La figure 2.18 reprend les principales étapes technologiques de la réalisation des électrodes par approche « top-down ». Le matériau de départ est un wafer de silicium de deux pouces de diamètre. Une couche de résine type PMMA (polyméthylmétacrylate) est enduite sur la surface (figure 2.18(a)) et les motifs représentant les électrodes sont écrits par lithographie électronique (figure 2.18(b)). Après révélation de la résine insolée dans une solution contenant différents solvants (figure 2.18(c)), une couche de titane est évaporée (figure 2.18(d)). La dernière étape, appelée lift off, consiste à « dégager » les structures métalliques en dissolvant la résine non insolée et recouverte de métal (figure 2.18(e)).

II.4.1 Les étapes de la lithographie électronique.

La lithographie électronique est devenue un outil incontournable dans la conception de dispositifs à l'échelle microscopique. Elle permet d'inscrire des motifs dans une couche appelée résine, par interaction localisée entre ce film et un faisceau d'électrons.

La première étape consiste à enduire la surface du substrat d'une couche de résine constituée d'un polymère sensible à un bombardement électronique. Ce polymère est formé de très longues macromolécules fortement enchevêtrées et est caractérisé par son poids moléculaire. Ce dernier définit la sensibilité de la résine à l'exposition du faisceau électronique : plus celui-ci est petit, plus la résine est sensible (typiquement les résines PMMA vont de 5×10^3 à

2×10^6 g/mol). La résine, diluée dans un solvant pour faciliter l'enduction homogène sur la surface du substrat, est dispensée sur les deux tiers de la surface du wafer à l'aide d'une pipette puis répartie de manière uniforme par centrifugation grâce à une tournette (cf. figure 2.19).

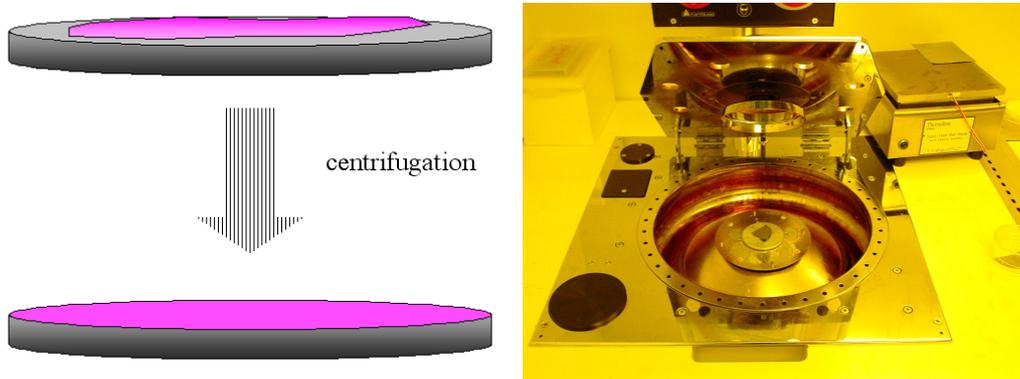


Figure 2.19 : (à gauche) Représentation schématisée de la répartition uniforme de la résine (en fuchsia) sur un substrat (en gris) par centrifugation. (à droite) Photographie de la tournette utilisée pour enduire le substrat de résine.

En choisissant les paramètres adéquats d'accélération, de vitesse et de temps de la centrifugation, et connaissant la dissolution du polymère dans le solvant ainsi que la viscosité de ses macromolécules, l'épaisseur de résine peut être contrôlée à la dizaine de nanomètres près. Après enduction, l'échantillon est placé dans une étuve afin d'évaporer le diluant et d'homogénéiser l'épaisseur de la résine.

La deuxième étape consiste à insoler la résine par lithographie électronique. L'ensemble des motifs à inscrire, appelé masque, est tout d'abord élaboré grâce à un logiciel informatique, converti en une série de coordonnées de points puis transmis au « masqueur électronique » (cf. figure 2.20).

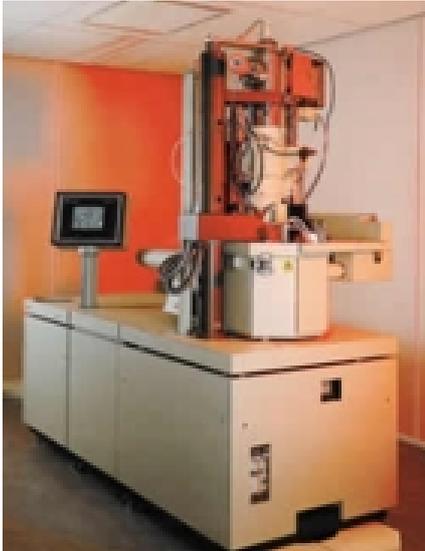


Figure 2.20 : Photographie du masqueur électronique utilisé pour l'approche « top-down ».

LEICA EBPG-5000plus avec blindage μ métal :

Tension d'accélération : 20, 50 et 100kV.

Diamètre de spot mini : < 10nm.

Courant de faisceau de 100pA à 200nA.

Stabilité du faisceau meilleur que 150nm/heure.

Le principe de ce dernier consiste à positionner successivement en chacun des points constituant le masque un faisceau d'électrons focalisé afin de modifier localement le poids moléculaire du polymère. Cette interaction a pour effet de briser les chaînes du polymère, augmentant ainsi (dans le cas d'une résine positive) la dissolution de cette zone par un solvant approprié. Pour une résine de type PMMA, l'énergie nécessaire pour initier cette réaction est très faible. Ceci implique que le polymère peut être modifié chimiquement par les électrons primaires mais également par les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par le substrat. Ainsi, des effets de proximité peuvent apparaître et entraîner un élargissement des zones insolées. L'épaisseur de la couche de résine détermine l'énergie à fournir aux électrons incidents. Le temps d'insolation d'un point dépend de la sensibilité de la résine, de l'intensité du rayonnement électronique (appelée dose et exprimée en *coulomb/cm²*) et de la proximité d'un autre point du motif. La dose est le paramètre déterminant dans l'écriture d'un masque. Comme le faisceau électronique d'un masqueur présente une dispersion de forme gaussienne, une dose trop élevée entraîne l'insolation de la résine entre deux motifs adjacents, et une dose trop faible crée des discontinuités de l'insolation de la résine sur un même motif. De manière générale, ce paramètre est fixé expérimentalement et à chaque masque correspond une dose.

La dernière étape du procédé de lithographie électronique consiste à révéler les motifs inscrits dans la couche de PMMA. Pour cela, le wafer est plongé dans une solution composée d'un tiers de méthyle isobutyle cétone (MIBK) et de deux tiers d'alcool isopropylique. Le rinçage s'effectue immédiatement dans une solution d'IPA. Ce procédé permet de dissoudre

sélectivement les zones insolées, conduisant à la formation de trous laissant apparaître le substrat. Le temps de révélation est le paramètre sensible de cette opération. Un temps trop long entraîne la dissolution de la résine non insolée et par conséquent l'élargissement des motifs révélés. Il est donc fondamental de contrôler le temps de révélation. A contrario, un temps trop court ne permet pas de révéler toute la résine insolée.

II.4.2 La métallisation.

La métallisation est un procédé qui consiste à déposer de manière contrôlée un métal ou un alliage. Il existe deux « familles » de techniques : les dépôts physiques en phase vapeur ou PVD (Physical Vapor Deposition) et les dépôts chimiques en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition). La CVD est utilisée pour déposer ou faire croître une couche de matériau solide sur un substrat à partir de gaz spécifiques par réactions chimiques. Le substrat est placé dans un réacteur où des gaz réactifs sont introduits en quantité contrôlée. La réaction chimique peut être induite par chauffage de l'échantillon, par activation plasma ou encore par irradiation photonique. Les conditions de dépôt rendent cette technique incompatible avec la présence d'une résine électro-sensible. Notre choix s'est donc porté sur la PVD.

La pulvérisation cathodique et l'évaporation sont les principales techniques de PVD. La première s'effectue dans une enceinte contrôlée en pression. Un gaz neutre (typiquement l'argon) est introduit et un plasma Radio Fréquence (13,6MHz) est généré à l'intérieur du bâti préalablement sous très bon vide. Les ions créés viennent bombarder le matériau cible (ce dernier étant relié à l'anode) et les atomes arrachés à ce dernier viennent se déposer sur le substrat. Dans le cadre de notre étude, cette technique comporte deux inconvénients majeurs. Tout d'abord, le procédé provoque un échauffement plus ou moins important du substrat (en fonction de la puissance du plasma) qui peut entraîner la polymérisation de notre résine électro-sensible. Il est alors impossible de procéder au lift off. D'autre part, et d'une manière générale, la pulvérisation cathodique est réservée à des recouvrements pleine plaque (wafer complet) du fait du caractère isotrope du dépôt. La figure 2.21 illustre le problème de « chemisement » des motifs rendant impossible le dégagement des structures lors du lift off.

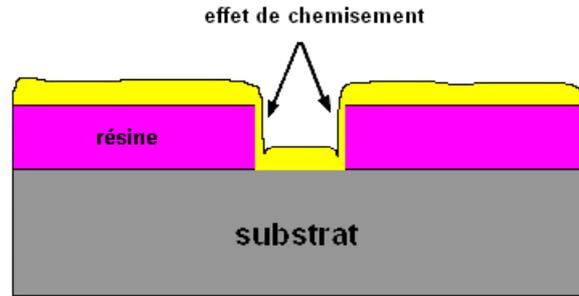


Figure 2.21 : Schéma représentant le « chemisement » de la résine par pulvérisation cathodique d'un métal (en jaune).

La technique de dépôt la mieux adaptée à notre réalisation est l'évaporation. Celle-ci consiste à chauffer dans un environnement sous vide le matériau à déposer (appelé cible). Les atomes de la cible reçoivent une énergie calorifique. La sublimation se produit lorsque leur énergie vibratoire devient supérieure à leur énergie de liaison. Le matériau vient alors se condenser sur la surface de l'échantillon placé au-dessus.

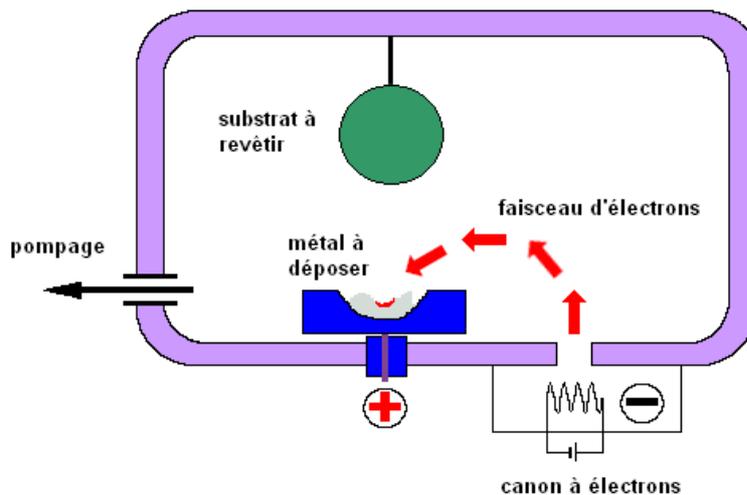


Figure 2.22 : Schéma d'un dispositif d'évaporation par bombardement électronique de la cible.

Dans notre cas, le bombardement électronique est utilisé pour chauffer la cible. Cette technique d'évaporation est représentée figure 2.22. Des électrons sont émis à partir d'un filament de tungstène chauffé. Ils sont attirés par une anode accélératrice percée d'un trou afin de les laisser passer. Le faisceau électronique formé est accéléré et dirigé sur le creuset contenant la matière à déposer. Le matériau atteint ainsi son point de fusion, est évaporé et se condense sur le substrat. La métallisation par évaporation présente deux atouts majeurs pour notre réalisation. D'une part, le substrat est soumis à de faibles températures. Le risque de

polymérisation de la résine est alors quasi nul. D'autre part, ce type de procédé est caractérisé par un dépôt unidirectionnel. Il permet de réaliser des structures fines ($\approx 10nm$) sans risque pour les étapes ultérieures.

II.4.3 Le « lift off ».

La dernière étape du procédé de fabrication, appelée « lift off », consiste à dégager les structures métalliques en contact direct avec le substrat. Pour cela, l'échantillon est plongé dans une solution composée d'un solvant permettant de dissoudre la résine non insolée. Cette attaque doit se faire de façon sélective afin de ne pas dégrader le film métallique.

Le risque majeur de cette étape est la re-déposition de fragments du film métallique recouvrant la résine non insolée, sur la surface du substrat. Le cas échéant, les forces de capillarité et électrostatiques sont telles qu'il devient alors impossible de décoller ces morceaux de métal. Un moyen de réduire ce risque est d'agiter légèrement la solution pendant cette phase. Dans le cadre de cette étude, l'acétone est utilisé pour dissoudre la PMMA sélectivement par rapport au titane. Le bécher contenant la solution et l'échantillon est placé dans un bain à ultrasons. Cette technique est utilisée pour deux raisons. D'une part, les bulles formées par cavitation permettent à l'acétone de s'immiscer plus facilement sous le film métallique recouvrant la résine non insolée. D'autre part, ce procédé réduit le risque de re-déposition évoqué ci-dessus.

Afin de caractériser la structure géométrique des électrodes à différents stades de l'approche « top-down », nous utilisons la microscopie électronique à balayage ainsi que la microscopie à force atomique. Ces deux techniques sont parfaitement adaptées à cette approche puisqu'elles permettent d'observer des objets dont les dimensions varient de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres.

II.5 Le microscope électronique à balayage.

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par *Knoll* et *Von Ardenne* et développé par *Zworykin*, *Hillier* et *Snyder* dans les laboratoires de la *Radio Corporation of America* aux Etats-Unis (1940). Cette technique connaît son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès de la télévision et des détecteurs d'électrons ainsi qu'aux recherches de *Oatley* et de ses collègues à Cambridge.

Le principe du MEB consiste à balayer par lignes successives la surface d'un échantillon avec un faisceau focalisé d'électrons (énergie $3 \leq E_0 \leq 30 \text{keV}$). Sous l'impact du bombardement électronique, des particules sont émises par l'échantillon (cf. figure 2.23) puis recueillies sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui de l'objet.

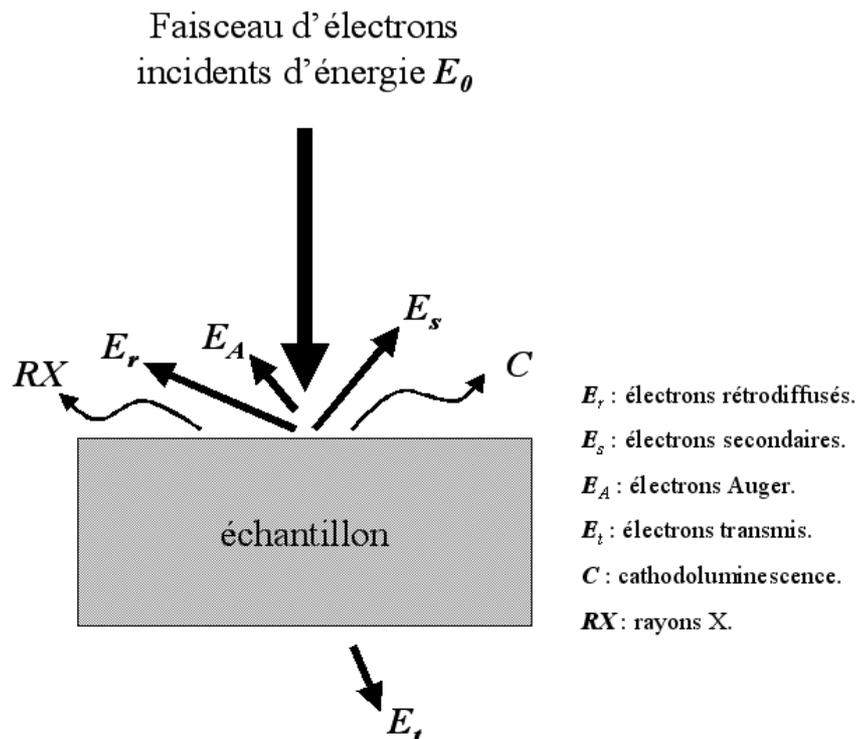


Figure 2.23 : Représentation schématisée de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

Tous ces processus d'émission prennent place dans un volume appelé « poire de diffusion » (cf. figure 2.24) dont la forme dépend principalement de l'énergie des électrons incidents et du numéro atomique des éléments constituant l'échantillon. Dans ce volume, les électrons sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques.

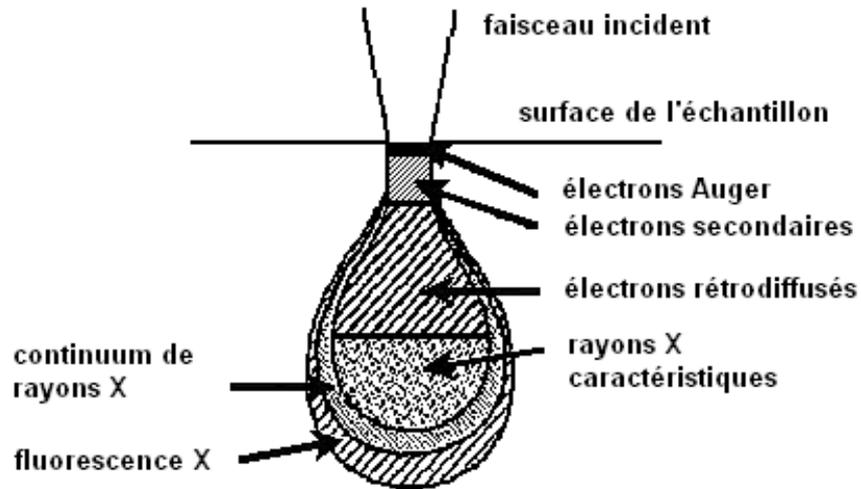


Figure 2.24 : Poire de diffusion.

La microscopie électronique à balayage offre la possibilité d'observer des objets dont la gamme des dimensions s'étend de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Cette technique convient donc parfaitement à l'observation de nos électrodes réalisées par lithographie électronique. Dans le cadre de cette approche, elle est utilisée afin d'élaborer le mode opératoire de notre procédé de reconstruction de la surface de silicium. Elle permet de contrôler le niveau de détérioration des électrodes après certaines attaques chimiques ou certains traitements thermiques. La validation de ces étapes s'effectue en contrôlant qualitativement la géométrie des motifs ainsi que la rugosité du film métallique constituant les électrodes. Afin de résoudre au mieux les variations topographiques, les images acquises sont obtenues par détection des électrons secondaires. En effet, de part leur faible énergie ($<50eV$), ces particules ont une profondeur d'échappement d'environ $10nm$. Seules celles émises à proximité de la surface peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillies par le détecteur. Par conséquent, la moindre variation topographique modifie notablement la quantité d'électrons secondaires collectés.

La figure 2.25 présente le MEB utilisé pour cette étude. Ce dispositif se situe dans un bâti à l'intérieur duquel un vide d'environ $10^{-8}Torr$ est maintenu par un système de pompage. Un sas permet de rentrer ou de sortir les échantillons à caractériser. Afin de réduire les risques de contaminations de ceux-ci par une exposition à l'air ambiant, ce bâti se trouve au sein même de la salle blanche du laboratoire.



Figure 2.25 : photographie du MEB.

Caractéristiques :

MEB LEO Gemini 982.

Accélération : 200V–30kV.

Résolution : 2nm à 1kV-1.5nm à 30kV.

Agrandissement : 20X à 900 000X.

Déplacement : X-100mm ; Y-100mm ; Z-34mm.

Inclinaison : -10° à 85°.

La microscopie électronique à balayage est une technique rapide à mettre en œuvre. Elle permet d'obtenir des résultats en un temps très court (formation d'une image MEB en moins d'une minute). Aussi, nous l'utilisons de manière générale préalablement à d'autres techniques d'analyses afin de connaître rapidement les conséquences de tel ou tel traitement sur les électrodes. De par son principe de fonctionnement, le MEB est incompatible avec la caractérisation des résines électro-sensibles. Par conséquent, nous n'avons pas pu utiliser cette technique pour contrôler les dimensions latérales des motifs écrits par lithographie électronique. De plus, les données acquises ne renseignent pas sur la hauteur de nos électrodes, à moins de procéder à une découpe de l'échantillon. C'est pourquoi, pour compléter cette étude, nous avons eu recours à un microscope à force atomique.

II.6 Le microscope à force atomique.

Le chapitre précédent nous a permis d'introduire le principe de fonctionnement d'un AFM. Rappelons que celui-ci repose sur l'asservissement de la force d'interaction entre une pointe et la surface de l'échantillon étudié. Cette section vient en complément afin de présenter les trois modes de fonctionnement d'un tel microscope.

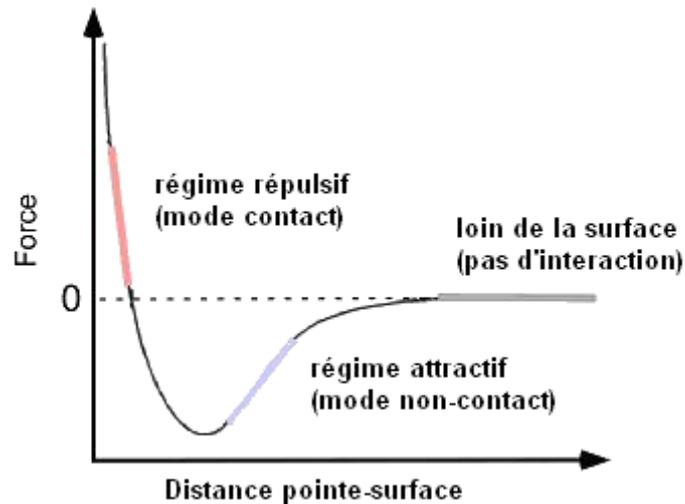


Figure 2.26 : Potentiel de Lennard-Jones représentant les différents régimes d'interactions entre la pointe et la surface.

Le mode contact.

Comme représenté sur la figure 2.26, le mode contact consiste à avoir entre la pointe et la surface des forces de nature répulsive (force de contact). En mode contact, la pointe se déplace en appuyant sur la surface de l'échantillon. Les interactions pointe-surface se traduisent par une déflexion du levier et donc par une déviation du faisceau laser (cf. chapitre 1, figure 1.19). Le levier obéissant à la loi de Hooke dans l'approximation des petits déplacements, le signal différentiel transmis par la photodiode peut être interprété comme étant une mesure de la force d'interaction entre la pointe et la surface. En mode contact, une image topographique s'obtient en balayant la surface d'un échantillon à force constante. Une force de référence est associée à une déflexion nulle du levier. Ainsi, durant le balayage, la force mesurée (i.e. la déflexion du levier) est comparée à la force de référence et la boucle de contre réaction annule l'erreur en modifiant la position z de l'échantillon.

Le mode non-contact.

En mode non-contact les interactions pointe surface se situent dans le régime attractif. Une cale piézo-électrique placée sous le levier permet de faire osciller ce dernier proche de sa fréquence de résonance avec une certaine amplitude. La détection des interactions est basée sur les variations de la fréquence d'oscillation du levier. Les forces d'interactions en mode non contact sont de l'ordre du piconewton, c'est pourquoi l'utilisation de ce mode nécessite de travailler dans un environnement contrôlé : faible bruit et faible pollution.

Le mode contact intermittent.

Le mode contact intermittent ou « tappingTM » est un compromis entre le mode contact et le mode non contact. Les interactions pointe surface oscillent entre le régime attractif et le régime répulsif. Comme pour le mode non contact, une cale piézo-électrique placée sous le levier permet de faire osciller ce dernier proche de sa fréquence de résonance (cette fréquence varie selon la longueur et le type de levier utilisé). L'amplitude des oscillations doit être assez importante afin que la pointe ne reste pas « scotchée » sur la surface à cause de la force d'adhésion. En mode tapping, la pointe est positionnée au-dessus de la surface et « tape » l'échantillon à chaque oscillation. Comme l'amplitude de l'oscillation change en fonction de la topographie, une boucle de contre réaction permet de maintenir l'amplitude initiale constante en modifiant la position z de l'échantillon. Différentes données peuvent être acquises pendant le balayage. Le tapping standard consiste à relever les variations z de l'échantillon, mais il est également possible de mesurer la différence de phase entre les oscillations délivrées par le matériau piézo-électrique et les oscillations détectées. Cette donnée procure des informations sur les propriétés d'élasticité et de viscosité de la surface. Ce mode a pour principal avantage d'éliminer les forces latérales de frottement intrinsèques au mode contact. De plus, il permet de retarder la détérioration de l'échantillon et de la pointe.

L'AFM permet de caractériser des objets dont la gamme des dimensions varie de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. Comme le MEB, cette technique convient parfaitement à la caractérisation de nos électrodes réalisées par lithographie électronique. Dans le cadre de cette approche, le mode tapping est préféré afin d'éviter toutes détériorations de l'échantillon. L'AFM est utilisé, en complément du MEB, afin d'élaborer le mode opératoire de notre procédé de reconstruction de la surface de silicium en mesurant quantitativement les caractéristiques géométriques de nos électrodes. Les données acquises permettent, par exemple, de déterminer les vitesses d'attaques des produits chimiques utilisés

sur le matériau constituant nos électrodes. Par traitement informatique des images formées, il est possible d'obtenir des données pertinentes comme le profil de nos contacts électriques, leur rugosité ou encore la distance séparant deux électrodes. Par ailleurs, lors de la réalisation de nos électrodes, les étapes de résinage, métallisation et d'écriture par lithographie électronique sont validées en mesurant par AFM l'épaisseur des matériaux déposés (résine et métal) ainsi que les dimensions des motifs écrits.

L'AFM utilisé pour cette étude est un *Dimension 3000* de chez *Veeco*. Il se trouve dans un caisson sous flux d'azote et est isolé mécaniquement des vibrations parasites par un système hydraulique (cf. figure 2.27 (gauche)). Ce microscope permet d'analyser des échantillons d'une taille allant jusqu'à 150mm de diamètre. Son scanner autorise le balayage d'une surface de $100\mu\text{m}$ par $100\mu\text{m}$ et jusqu'à $6\mu\text{m}$ de hauteur. La figure 2.27 (droite) représente une photographie de la partie comprenant le scanner ainsi que la détection optique.



Figure 2.27 : (gauche) Photographie du Dimension 3000 dans son caisson sous flux d'azote ; (droite) photographie du scanner.

A l'instar du MEB, la caractérisation par AFM est une technique rapide à mettre en œuvre. Cependant, elle a un rendement plus faible que le MEB. Il faut en moyenne une dizaine de minutes pour obtenir une image. Par ailleurs, la qualité des images obtenues dépend fortement de l'état de la pointe. Les leviers utilisés (figure 2.28) sont en général usinés dans des matériaux tels que le silicium ou le nitrure de silicium. Ils possèdent des constantes d'élasticité d'une quarantaine de N/m , ce qui permet de mesurer des interactions de l'ordre du nanonewton.

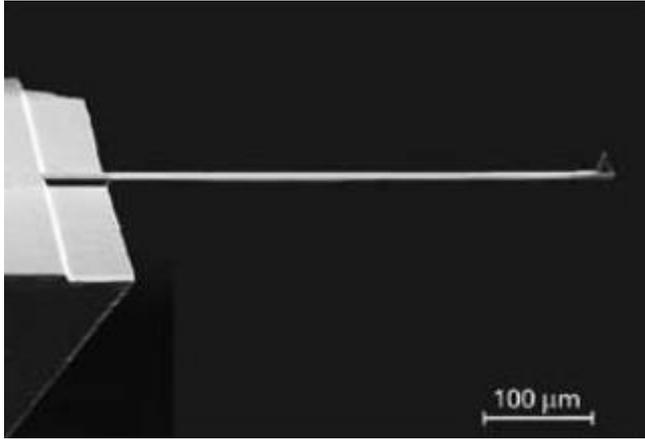


Figure 2.28(a) : Image MEB d'un levier AFM.

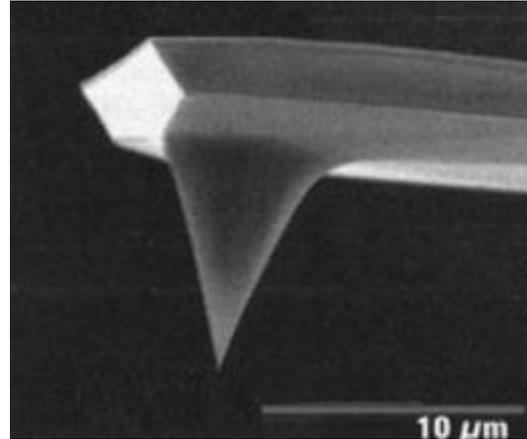


Figure 2.28(b) : Image MEB d'une pointe AFM.

Cette technique aurait pu être utilisée pour effectuer des mesures électriques locales (configuration C-AFM en mode contact). Cependant, l'utilisation du mode contact nous aurait fait courir le risque d'endommager la surface et notamment la partie située entre les électrodes (gap).

II.7 Conclusion.

Ce chapitre nous a permis d'introduire les techniques et dispositifs expérimentaux utilisés lors de ce travail de recherche. La microscopie à effet tunnel permet d'effectuer une étude complète des nanostructures formées lors de notre approche « bottom-up », avec d'une part, via le mode topographique, l'observation des nanostructures réalisées, et d'autre part, via le mode spectroscopique, l'étude du couplage électronique entre les états des nanostructures et ceux du silicium. Pour l'approche « top-down », deux types de techniques se distinguent : celles permettant d'observer dans l'espace réel la surface et les électrodes (MEB, AFM et STM), et celles relatives à l'analyse de la structure et de la composition chimique de la surface des électrodes et du substrat (LEED et AES). Ces techniques imposent, pour la plupart, des limitations au niveau de la géométrie et de l'homogénéité de la surface de l'échantillon. Aussi, la réalisation technologique des électrodes doit également prendre en compte les différentes contraintes liées aux techniques d'analyses utilisées.

- [1] M.D. Pashley, K.W. Haberern, et W.Friday, *Journal of Vacuum Science & Technology*, A6, 2, (1988).
- [2] R.E. Schlier, et H.E. Farnsworth, *Journal of Chemical Physics*, 30, 917 (1959).
- [3] N. Osakabe, K. Yagi, et G. Honjo, *Jap. J. appl. Phys.*, 19, L309–L312 (1980).
- [4] N. Osakabe, Y. Tanishiro, K. Yagi et G. Honjo, *Surface Science*, 109, 353 (1981).
- [5] P.A. Bennett, et M.W. Webb, *Surface Science*, 104, 74 (1981).
- [6] W. Telieps et E. Bauer, *Surface Science*, 162, 163 (1985).
- [7] S. Kitamura, T. Sato, et M. Iwatsuki, *Nature*, 351, 215 (1991).
- [8] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, et M. Takahashi, *Surface Science*, 164, 367 (1985).
- [9] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Physical Review Letters*, 50, 120 (1983).
- [10] G.W. Trucks, K. Raghavachari, G.S. Higashi, Y.C. Chabal, *Phys. Rev. Lett.*, 65, 504 (1990).
- [11] J. Bardeen, *Physical Review Letters*, 6, 57 (1961).
- [12] J. Tersoff et D. Hamann, *Physical Review Letters*, 50, 1998 (1983).
- [13] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti et C.D. Chen, *Physical Review B*, 31, 2602 (1985).
- [14] R. Feenstra, *Physical Review B*, 50, 4561 (1994).
- [15] P. Auger, *Compt. Rend.*, 180 (1925) 1939.
- [16] F. Pavlyak, I. Bertoti, I. Biczó, J. Giber, M. Mohai, *Surface and Interface Analysis*, Vol 20, 221-227 (1993).
- [17] C.W. Wilmsen, K.M. Geib, S. Nakamura, T. Miyasato, Y. Mizokawa, *Surface Science*, 182, 431 (1987).
- [18] L. Cao, Y. Zhu, *Appl. Surf. Sci.*, 133, 213 (1998).

CHAPITRE III: APPROCHE “TOP-DOWN”.

III.1 Introduction.	83
III.2 Quelques rappels sur le siliciure de titane.	86
III.3 Réalisation d'électrodes en siliciure de titane sur une surface de Si(111) atomiquement plane et ordonnée.	90
III.3.1 Contraintes instrumentales.	90
III.3.2 Procédé initial de fabrication des électrodes.	91
III.3.3 Diffusion latérale du siliciure de titane et stabilité thermique et chimique des électrodes.	100
III.3.4 Nouveau procédé compatible avec la reconstruction Si(111)-7x7.	113
III.4 Conclusion.	121
Bibliographie du chapitre 3.	122

III.1 Introduction.

L'évolution de la lithographie électronique au cours de ces dernières années permet aujourd'hui d'atteindre des résolutions inférieures à la dizaine de nanomètres^[1,2]. Aussi, la réalisation d'électrodes planaires séparées par plusieurs dizaines de nanomètres ne pose plus de véritables problèmes technologiques. Le travail de recherche de cette étude se situe principalement au niveau de la formation d'électrodes capables de supporter le processus permettant d'obtenir une surface de Si(111) propre, atomiquement plane et parfaitement ordonnée. Cette reconstruction de surface est nécessaire à la caractérisation précise des dimensions de nano-objets par microscopie à effet tunnel. Le procédé généralement utilisé pour obtenir une telle surface de silicium comporte des étapes de chauffage à très hautes températures (>1100°C) ainsi qu'une descente en température lente (10°C/min de 950°C à 700°C). Cependant, lorsqu'un film métallique de faible épaisseur est chauffé à de telles températures, des contraintes mécaniques apparaissent et entraînent la rupture de celui-ci. Ces étapes de chauffage à très hautes températures visant à éliminer les polluants organiques et l'oxyde de silicium recouvrant la surface peuvent être substituées par des traitements chimiques appropriés. Toutefois, le chauffage de l'échantillon à ~820°C reste inéluctable puisque cette température correspond à la transition de phase pour le silicium entre la maille 1x1 et la maille 7x7 pour la surface de Si(111)^[3]. Par conséquent, le matériau constituant les électrodes doit être caractérisé non seulement par une bonne conductivité électrique mais également par une bonne stabilité thermique et chimique.

Les principaux candidats répondant à ce type de critères sont les siliciures de métaux réfractaires tels que le siliciure de titane (TiSi₂), de tungstène (WSi₂), de molybdène (MoSi₂), de nickel (NiSi), de cobalt (CoSi₂)... La formation de ces siliciures s'effectue généralement par une réaction solide-solide entre le film métallique et le substrat de silicium. Largement utilisés dans l'industrie de la microélectronique au niveau des contacts de grille, de source et de drain dans les transistors de type CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor), ces matériaux sont également convoités dans le domaine des nanosciences pour leur bonne stabilité thermique et leur faible résistivité. Les travaux de *L.J. Geerligs et al* sur les siliciures de cobalt, de platine et de tungstène ont montré que ces derniers avaient le potentiel nécessaire pour former des contacts à l'échelle nanométrique^[4]. De même, les résultats obtenus par *G.P. Lopinski et al* ou encore par *Robert A. Wolkow et al* sur le TiSi₂ encouragent à poursuivre les études sur ce matériau^[5,6]. Le tableau suivant présente les valeurs de la résistivité et de la température de fusion de différents siliciures de métaux.

	CoSi ₂	PtSi	NiSi	TiSi₂	MoSi ₂	WSi ₂
Résistivité d'un film mince ($\mu\Omega.cm$)	14-20	25-35	14-20	13-20 C54	100-120	60-70
Température de fusion (°C)	1326	1394	992	1500	2020	2160

Tableau 1 : Résistivité et température de fusion de quelques siliciures de métaux^[7].

A la vue de ce tableau et compte tenu de notre objectif ainsi que de la littérature, le siliciure de titane apparaît comme la meilleure alternative pour constituer nos électrodes.

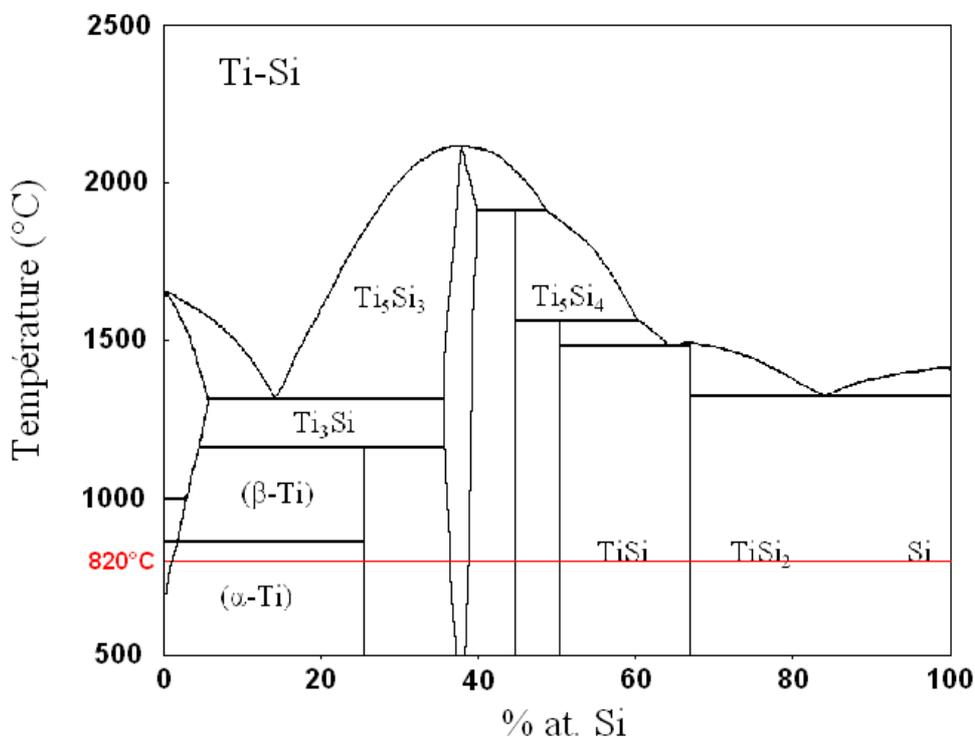


Figure 3.1 : Diagramme binaire de phase Ti-Si^[4].

Comme le montre le diagramme de phase Ti-Si de la figure 3.1, lorsqu'un film de titane déposé sur un substrat de silicium est chauffé à $\sim 820^\circ\text{C}$, la phase majoritairement formée est le disiliciure de titane, notée TiSi₂. Le TiSi₂, matériau polymorphe, présente deux phases : la phase métastable C49 de résistivité égale à $50-70\mu\Omega.cm$, et la phase stable C54 de résistivité égale à $13-20\mu\Omega.cm$ ^[8]. A l'évidence, lors de la réalisation des électrodes en siliciure de titane, l'objectif recherché est d'obtenir cette dernière. Le procédé généralement utilisé pour former le TiSi₂ à partir d'un film de titane déposé sur une surface de silicium, comprend deux étapes.

La première consiste à chauffer l'échantillon entre 600-700°C pour former la phase *C49* (l'utilité de cette étape est discutée par la suite), et la deuxième est constituée d'un chauffage à plus de 750°C et permet de transformer la phase *C49* en *C54*. Toutefois, cette transition de phase ainsi que la stabilité thermique du siliciure de titane dépend de plusieurs paramètres tels que la largeur des motifs métallisés^[9,10], l'épaisseur du film de titane^[11,12], ou encore la présence de contaminations et notamment de l'oxygène^[13,14].

L'objectif final de cette étude est de former des électrodes en siliciure de titane séparées par un nanogap, et thermiquement stables à ~820°C afin d'obtenir une surface de Si(111) reconstruite 7x7.

Ce chapitre est donc consacré à la réalisation d'électrodes par lithographie électronique sur une surface de silicium reconstruite à l'échelle atomique. La première partie introduit brièvement le siliciure de titane et souligne les limitations inhérentes à son utilisation dans un procédé de microfabrication. La deuxième partie décrit les contraintes relatives aux techniques d'analyses utilisées et l'influence de ces dernières sur la géométrie des électrodes. La troisième partie présente les différents procédés mis au point en distinguant pour chacun d'entre eux la réalisation technologique des électrodes, la formation du siliciure de titane et la reconstruction de la surface de silicium à l'échelle atomique.

III.2 Quelques rappels sur le siliciure de titane.

Les siliciures de métaux réfractaires occupent une place importante dans la microélectronique actuelle. Ils sont largement utilisés dans l'intégration à grande échelle (VLSI/ULSI) des transistors CMOS pour former les contacts de grille, source et drain. Grâce à leur stabilité thermique, ces matériaux résistent aux recuits à haute température nécessaire à la diffusion et l'activation des dopants. De plus, les contacts de grille en siliciures de métaux réfractaires présentent des résistivités plus faibles que ceux en polysilicium dopé (de 500 à 1000 $\mu\Omega.cm$ pour le polysilicium dopé, inférieure à 100 $\mu\Omega.cm$ pour la plupart des siliciures de métaux réfractaires). Par conséquent, l'utilisation de ces matériaux augmente considérablement la vitesse de commutation du dispositif (réduit les constantes de temps RC). Dans le domaine des nanosciences, ces matériaux sont également convoités pour leur bonne stabilité thermique ainsi que leur faible résistivité^[4,5]. Ces propriétés en font des candidats potentiels pour former des contacts électriques à l'échelle microscopique. Parmi les siliciures de métaux réfractaires, le siliciure de titane, noté $TiSi_2$, reçoit une attention toute particulière puisqu'il affiche la plus faible résistivité (13-20 $\mu\Omega.cm$).

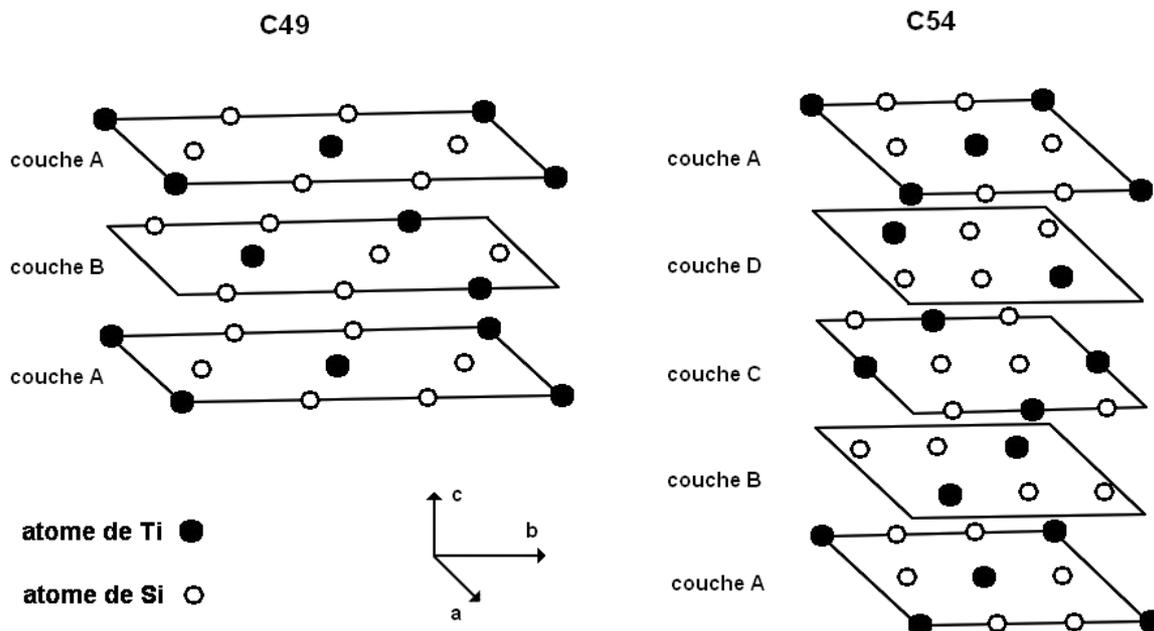


Figure 3.2 : Représentation schématisée de la structure cristalline de la phase *C49* (à gauche) et *C54* (à droite).

Le TiSi_2 est un matériau polymorphe, il présente deux phases ayant chacune une structure cristalline propre : la structure orthorhombique à base centrée, notée $C49$, et la structure orthorhombique à face centrée, notée $C54$. La lettre « C » indique que la molécule de TiSi_2 est composée de trois atomes (un titane et deux silicium) et les nombres « 49 » et « 54 » désignent le groupe d'espace auquel chaque phase appartient. Les deux structures sont représentées sur la figure 3.2. Toutes les deux présentent une superposition de plans avec un arrangement hexagonal d'atomes de silicium centré sur un atome de titane. La phase $C49$ affiche un empilement de couches selon l'axe c avec une périodicité de type ABA. Elle a pour paramètres de maille $a=3.62\text{Å}$, $b=13.76\text{Å}$ et $c=3.60\text{Å}$. La phase $C54$ présente également un empilement de couches selon l'axe c mais cette fois-ci avec une périodicité de type ABCDA. Elle a pour paramètres de maille $a=8.25\text{Å}$, $b=4.78\text{Å}$ et $c=8.54\text{Å}$.

Outre des caractéristiques cristallographiques distinctes, ces deux phases affichent des résistivités très différentes : de 50 à $70\mu\Omega\text{ cm}$ pour la $C49$ et de 13 à $20\mu\Omega\text{ cm}$ pour la $C54$.

Le procédé standard utilisé pour obtenir cette phase et connu sous le nom de « salicide process », se déroule généralement en deux temps. Tout d'abord, après dépôt du titane, l'échantillon est chauffé entre 600 et 700°C et la phase $C49$ se forme majoritairement. Ensuite, un deuxième chauffage, supérieur à 750°C , est effectué pour convertir la phase $C49$ en $C54$. La phase $C49$ est donc métastable, alors que la $C54$ est stable. L'intérêt de la première étape de chauffage se justifie de la manière suivante. L'espèce majoritairement diffusante lors de la réaction Ti-Si étant le silicium^[7], une seule étape de chauffage supérieur à 750°C entraînerait une diffusion latérale importante de cette espèce, et par conséquent une formation excessive de siliciure se produirait latéralement aux motifs métallisés. Ceci pourrait avoir comme effet de court-circuiter des structures adjacentes. Aussi, la mobilité des atomes de Si augmentant avec la température, un chauffage initial entre 600 et 700°C permet de minimiser cette diffusion latérale.

La transformation de la phase $C49$ en $C54$ s'effectue en chauffant l'échantillon à une température supérieure à 750°C . Alors que la formation de la phase $C49$ est limitée par la diffusion des atomes de silicium à l'interface substrat/film de titane, celle de la $C54$ est limitée par le phénomène de nucléation^[7]. Aussi, plus le nombre de sites de nucléation est petit, plus il devient difficile d'obtenir la phase $C54$. Les travaux de *Ma et al* montrent que lorsque l'épaisseur du film de titane est inférieure à plusieurs dizaines de nanomètres, il

devient plus difficile d'obtenir la phase *C54* et la température de transition *C49-C54* augmente^[11]. Ce phénomène est attribué à une densité de sites de nucléation plus faible comparée à celle d'un film plus épais. Un autre paramètre agissant sur la densité de sites de nucléation, et par conséquent sur la transition *C49-C54*, est la dimension des motifs métallisés. Cette limitation a été étudiée par *Clevenger et al*^[9]. La littérature est abondante à propos de cette transition entre la phase *C49* et *C54*. Le but de cette section n'est pas de dresser une liste exhaustive de toutes les publications parues à ce sujet, mais de souligner quelques limitations importantes relatives à notre approche « top-down ».

Le point critique de cette étude concerne la stabilité thermique du film de siliciure de titane. Les travaux de *Colgan et al* montrent que les risques de détérioration du film de TiSi_2 augmentent lorsque la largeur des motifs et l'épaisseur initiale du film décroissent^[12]. Par ailleurs, nous avons vu que la température de transition *C49-C54* augmente lorsque ces deux paramètres diminuent. Aussi, dans le cas de motifs étroits et de faible épaisseur, la fenêtre des températures permettant de transformer la phase *C49* en *C54* sans aboutir à la rupture du film est très petite. De plus, la cinétique de croissance, la température de formation du TiSi_2 ainsi que la qualité du film obtenu dépendent en grande partie des impuretés présentes à l'interface substrat/métal et dans le film déposé. Dans un procédé de microélectronique telle que la réalisation des électrodes par lithographie électronique, les contaminations sont inévitables. Suivant leur nature, leur localisation et leur mobilité, ces dernières peuvent élever la température de formation du siliciure et diminuer sa stabilité thermique, limiter les phénomènes de diffusion à l'interface substrat/métal, et dégrader les caractéristiques électriques du film^[13,14].

L'oxygène est la principale espèce chimique qui limite la formation de TiSi_2 et dégrade les propriétés du film. Elle peut intervenir à plusieurs niveaux. Tout d'abord, à l'interface entre le film de titane et la surface du substrat, l'oxygène sous forme d'oxyde natif paralyse généralement le développement du siliciure^[13]. En effet, pendant l'étape du chauffage, cette couche d'oxyde se dissout dans le film de titane à l'interface Ti-Si ^[15] et cette dissolution se prolonge jusqu'à ce que l'oxygène atteigne son seuil limite de solubilité dans le titane (34 at. % à 400°C). Une fois que l'oxyde natif est complètement dissous, la réaction entre le titane et le silicium commence. Aussi, lorsqu'un oxyde natif est présent à l'interface Ti-Si , il existe un temps d'incubation avant que la formation du TiSi_2 débute correspondant au temps de

dissolution de l'oxygène dans le titane^[13]. Bien entendu, si cette couche d'oxyde est trop épaisse, i.e. si le seuil de solubilité limite de l'oxygène dans le titane est franchi, l'épaisseur de TiSi_2 formé est très faible et la stabilité thermique du film diminue. La contamination par l'oxygène peut également venir de l'environnement dans lequel le titane est déposé sur le substrat ou encore dans lequel la réaction Ti-Si s'effectue. En effet, si ces milieux présentent des taux de vapeur d'eau trop élevés, l'oxygène vient alors s'incorporer au film de titane. Comme pour l'oxyde natif, si le seuil de solubilité est atteint, la réaction de formation du TiSi_2 est inhibée et le risque de détérioration du film est accru. Il convient donc de pratiquer ces deux étapes (dépôt et chauffage) sous un environnement contrôlé dans lequel le taux d'oxygène ne dépasse pas les 5ppm^[16].

Cette partie nous a permis d'introduire brièvement le siliciure de titane ainsi que les limitations inhérentes à son utilisation dans un procédé de microélectronique. Nous avons vu que la formation de siliciure dépendait essentiellement de trois paramètres : l'épaisseur du film de titane, la largeur des motifs métallisés et la présence d'oxygène. Ces paramètres seront à prendre en compte pour fabriquer des électrodes en siliciure de titane sur une surface de Si(111) atomiquement plane et ordonnée.

III.3 Réalisation d'électrodes en siliciure de titane sur une surface de Si(111) atomiquement plane et ordonnée.

III.3.1 Contraintes instrumentales.

L'ensemble des motifs écrits par lithographie électronique est appelé masque. Ce dernier est tout d'abord créé grâce à un logiciel informatique, puis converti en une série de coordonnées qui sont transmises ensuite au masqueur électronique. L'élaboration du masque des électrodes doit prendre en compte les contraintes inhérentes aux techniques d'analyses utilisées pour notre étude. Afin d'expliquer notre démarche dans la réalisation de celui-ci, la section suivante expose les différentes contraintes instrumentales auxquelles nous avons été confrontés.

Le microscope à effet tunnel.

Dans le cadre de notre étude, le STM est utilisé pour contrôler la reconstruction de la surface de silicium, notamment entre deux électrodes. Il s'agit donc de trouver une zone de $100nm \times 100nm$ sur une surface de $12mm \times 5mm$. Cependant, la fonction première du mode topographique d'un STM est l'observation de surfaces avec une résolution atomique. Ce microscope n'est pas adapté pour localiser un endroit précis sur une surface. Généralement, les échantillons étudiés présentent des surfaces homogènes et le positionnement de la pointe STM importe peu.

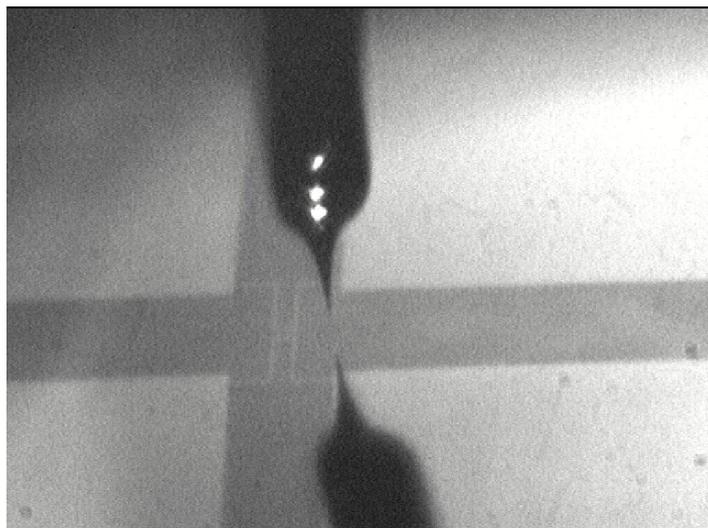


Figure 3.3 : Vue de la caméra du bâti n°1.

La chambre STM du bâti utilisé pour notre approche « top-down » (appelé par la suite bâti n°1) est équipée d'une caméra permettant de visualiser sur un moniteur le reflet de la pointe STM sur la surface de l'échantillon. Le but premier de cette caméra est d'autoriser une approche manuelle de la pointe à quelques micromètres de la surface afin d'écourter la phase d'approche automatique. Pour notre étude, le grossissement de celle-ci ($\times 150$) est insuffisant pour distinguer directement les jonctions nanométriques sur le moniteur et positionner la pointe STM au-dessus de ceux-ci (cf. figure 3.3).

Le scanner du STM utilisé permet de balayer au maximum une zone de $1\mu m \times 1\mu m$. Afin de ne pas endommager la pointe lorsque celle-ci balaye une électrode, il convient de fixer la vitesse de balayage à une valeur relativement faible. Aussi, pour une image STM de $1\mu m \times 1\mu m$, de résolution 512 points par 512 lignes et une vitesse de balayage de $250nm/s$, le temps d'acquisition est d'un peu plus d'une heure.

Une dernière limitation imposée par le STM et plus généralement par le bâti n°1 se situe au niveau de la taille des échantillons. En effet, les « portes échantillons » n'acceptent que des échantillons dont la taille est d'environ $12mm \times 5mm$. Cependant, la plupart des ressources de microfabrication ne peuvent recevoir que des wafers deux pouces ou plus.

L'analyse par spectroscopie Auger.

Cette technique est utilisée pour analyser les espèces chimiques présentes sur la surface des échantillons. La largeur du faisceau électronique et donc de la zone analysée est d'environ $400\mu m \times 400\mu m$. Aussi, pour permettre une analyse sélective entre le matériau constituant les électrodes et la surface de silicium, les pistes connectant les électrodes doivent présenter une largeur supérieure à celle du faisceau d'électrons.

III.3.2 Procédé initial de fabrication des électrodes.

Nous présentons dans cette section le premier procédé mis au point pour réaliser des électrodes en siliciure de titane séparées de 25 à $100nm$, à partir d'un film de titane de $100nm$ d'épaisseur, sur une surface de Si(111)- 7×7 .

1) Réalisation technologique.

Le masque :

La figure 3.4 présente le masque utilisé pour ce premier procédé. Trois types de motifs sont visibles : un quadrillage en vert, des plots rectangulaires d'une longueur de $400\mu m$ et d'une

largeur de $500\mu\text{m}$, auxquels des doigts de dimensions $950\mu\text{m}\times 70\mu\text{m}$ sont connectés (en violet), et des électrodes (gris hachuré) de $5\mu\text{m}$ de long et dont la largeur décroît de 400nm à 150nm . Les doigts inter-digités, séparés de $10\mu\text{m}$, forment trois « tranchées » avec dans celle de gauche, des électrodes séparées par un gap de 100nm , dans celle du milieu un gap de 60nm et dans celle de droite un gap de 25nm .

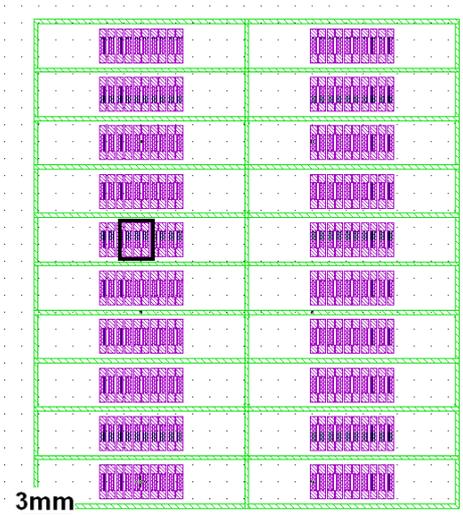


Figure 3.4(a) : Masque à inscrire par lithographie électronique (procédé n°1).

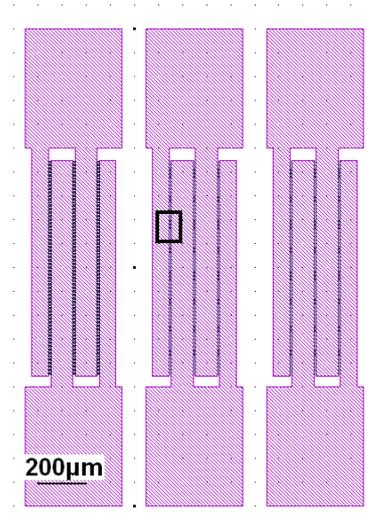


Figure 3.4(b) : Zoom sur la partie encadrée en noir sur la figure 3.4(a).

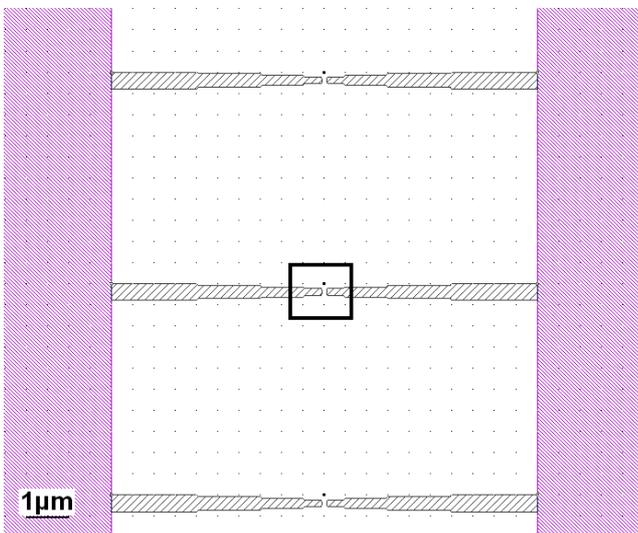


Figure 3.4(c) : Zoom sur la partie encadrée en noir sur la figure 3.4(b).

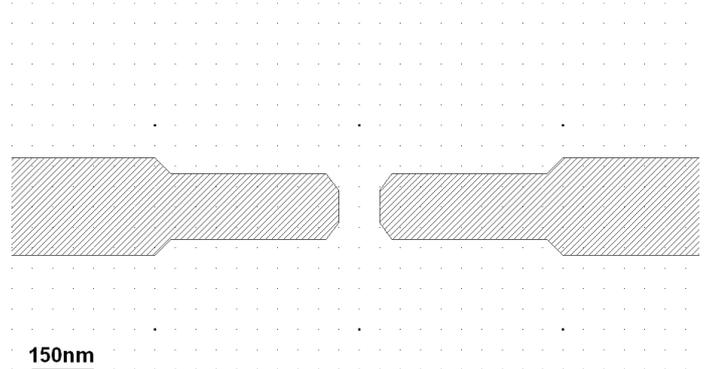


Figure 3.4(d) : Zoom sur la partie encadrée en noir sur la figure 3.4(c).

Le quadrillage constitue un repère pour effectuer le découpage du wafer deux pouces en plusieurs échantillons dont les dimensions sont compatibles avec les « porte échantillons » du bâti ultravide n°1. Les plots $400\mu\text{m}\times 500\mu\text{m}$ permettent d'effectuer une analyse sélective par

AES entre le métal et la surface de silicium. Les doigts inter-digités constituent un repère visible à la caméra pour positionner la pointe STM proche d'une tranchée contenant des électrodes. Bien que des paires d'électrodes puissent être court-circuitées après la formation du siliciure, ce qui empêche toute caractérisation électrique, il est tout d'abord nécessaire de pouvoir observer des électrodes au cours des différentes étapes de fabrication. En raison de la difficulté à localiser les électrodes par STM, ces paires sont espacées de $5\mu\text{m}$ le long des doigts. Ainsi, dans chaque tranchée, nous avons 180 paires d'électrodes.

L'enduction de résine :

Pour cette réalisation, nous utilisons un bicouche de résine afin d'obtenir un profil dit « en casquette ». Ce type de système permet de diminuer les risques de « chemisement » de la résine lors de la métallisation et par conséquent, d'augmenter les chances de réussite de l'étape du lift-off. Un tel profil s'obtient en utilisant pour la couche inférieure une résine plus électro-sensible que pour la couche supérieure. Lors de l'écriture des motifs, les électrons incidents modifient chimiquement les deux couches de résine et les électrons rétrodiffusés et secondaires ne modifient que la couche inférieure. Ainsi, les motifs inscrits dans cette dernière sont plus larges (cf. figure 3.5).

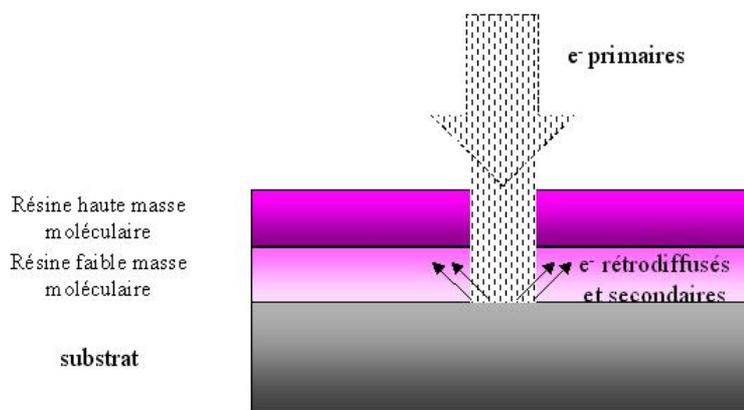


Figure 3.5(a) : Irradiation d'un bicouche de résine par un faisceau électronique.



Figure 3.5(b) : Etat du bicouche après lithographie électronique.

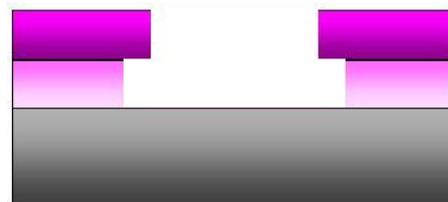


Figure 3.5(c) : Profil « en casquette » obtenu après révélation.

Couche inférieure :

- Copolymère composé à 91.5% de polyméthacrylate de méthyle (noté PMMA), et à 8.5% d'acide méthacrylique (noté MAA), dilué à 13% dans de l'éthyle lactate.
- Epaisseur : 350nm.
- Poids moléculaire : 50 000g/mol.

Couche supérieure :

- PMMA dilué à 3% dans de l'anisole.
- Epaisseur : 60nm.
- Poids moléculaire : 495 000g/mol.

Lithographie électronique :

L'écriture d'un nouveau masque entraîne une inconnue majeure : la dose à utiliser. Celle-ci dépend de la géométrie des motifs et plus particulièrement de leur proximité. Une dose trop forte entraîne l'insolation de la résine séparant deux motifs ce qui, dans notre cas, se traduirait par la perte du gap entre deux électrodes et donc entraînerait un court-circuit. A contrario, une dose trop faible ne permet pas d'insoler complètement la résine ce qui, dans notre cas, se traduirait par un gap plus grand que celui du masque. L'absence d'informations sur la dose à utiliser nous a conduit à faire varier la taille du gap de 100 à 25nm (100nm est égal à un ordre de grandeur au-dessus de la résolution ultime du nanomasqueur utilisé). Ainsi, même si la dose est inadaptée, le risque de recouvrement des motifs adjacents est diminué.

Paramètres d'écriture pour les motifs représentant les électrodes :

- Tension d'accélération : 50kV.
- Dose : 300 μ C/cm².
- Courant de faisceau : 1100pA (taille de spot ~10nm).

Révélation :

Le révélateur utilisé est une solution composée d'un tiers de méthyle isobutyle cétone (MIBK) et de deux tiers d'alcool isopropylique (IPA). Le wafer est plongé pendant 1min30sec dans ce mélange puis rincé pendant 1min dans une solution d'IPA.

Métallisation :

Le dépôt de 100nm de titane est réalisé par évaporation dans un bâti présentant un vide de $\sim 10^{-8}$ Torr. Afin d'éliminer la couche d'oxyde natif recouvrant la surface de silicium et éviter ainsi la dissolution de l'oxygène dans la couche de titane lors de la formation du siliciure,

l'échantillon est plongé pendant 30sec dans une solution d'acide fluorhydrique diluée à 5% juste avant d'être introduit dans le bâti d'évaporation. Le bombardement ionique aurait également pu être utilisé pour supprimer cette couche d'oxyde. Cependant, cette technique présente deux inconvénients majeurs. D'une part, si ce bombardement est trop « violent », la surface de silicium peut être endommagée et par conséquent l'interface substrat/métal risque d'être de mauvaise qualité (inhomogène). De plus, les travaux de *W. Tsai et al* ont montré que la présence d'argon à l'interface substrat/métal inhibait la formation de siliciure^[17].

Lift-off :

Le wafer est placé dans une solution d'acétone agitée par ultrasons pendant 4h.

Le tableau suivant résume les paramètres utilisés pour les différentes étapes technologiques de ce premier procédé :

Enduction de résine	Lithographie électronique	Révélation	Métallisation	Lift-off
Bicouche : PMMA/MAA (8.5%) 50K, 350nm PMMA 3% 495K, 60nm recuit 30min à 170°C	50kV 300μC/cm ² 1100pA.	1min30s 1/3MIBK+2/3IPA 1min IPA.	30sec HF 5% 100nm de Ti par évaporation.	4h acétone ultrasons.

Tableau 2 : Paramètres des étapes technologiques du premier procédé.

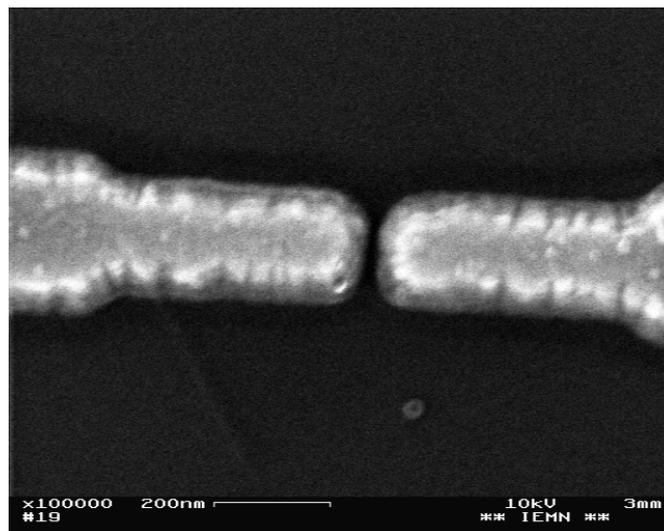


Figure 3.6 : Image MEB d'une paire d'électrodes après lift-off (procédé n°1).

La figure 3.6 présente une image MEB d'une paire d'électrodes après lift-off. Le gap a été correctement dégagé lors de cette dernière étape. Le film de titane ne présente pas de discontinuité et l'épaisseur semble homogène. Les mesures des dimensions latérales révèlent cependant un élargissement de ces dernières par rapport aux valeurs théoriques d'environ 30% (200nm à l'extrémité des électrodes au lieu de 150nm). D'autre part, comme le montre le graphique de la figure 3.7, la majorité des paires d'électrodes réalisées lors de ce premier procédé sont court-circuitées (absence de gap). Ce phénomène pourrait provenir de l'utilisation d'une dose trop forte lors de l'écriture des motifs ou bien d'un temps de révélation trop long ou encore d'un dégagement incomplet des structures au cours du lift-off. Cependant, les paires d'électrodes court-circuitées sont observées dans les tranchées correspondant à des tailles théoriques de gap de 25 et 60nm, et dans les tranchées correspondant à des tailles théoriques de gap de 100nm, nous observons des paires d'électrodes séparées par un gap d'une taille moyenne de $\sim 40nm$. Il semble donc que l'origine des courts-circuits soit l'élargissement des motifs et non un dégagement incomplet des structures métallisées.

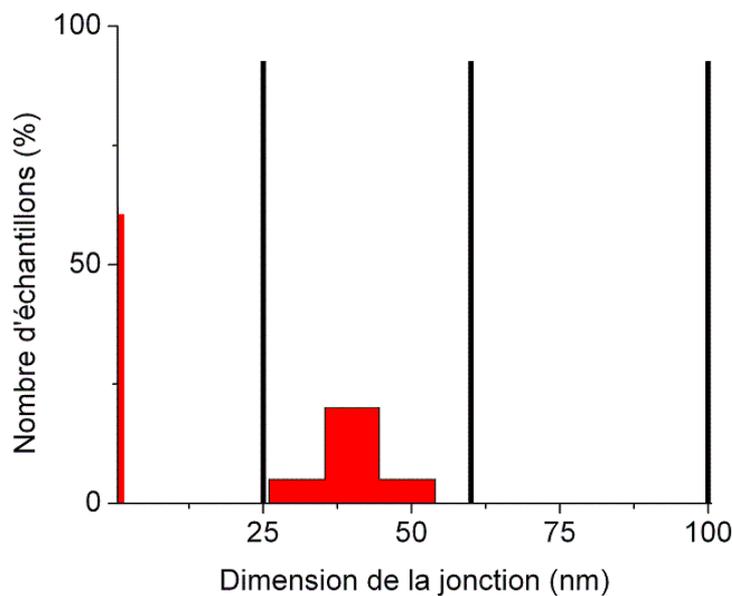


Figure 3.7 : Statistique de la dispersion de la dimension du gap (procédé n°1) avec en noir, la dimension théorique des gaps.

2) Formation du siliciure de titane.

La deuxième phase de ce procédé consiste à former un siliciure de titane au niveau des électrodes. Pour cela, les échantillons sont chauffés à $\sim 600^{\circ}\text{C}$ pendant 20min sous ultravide (bâti n°1).

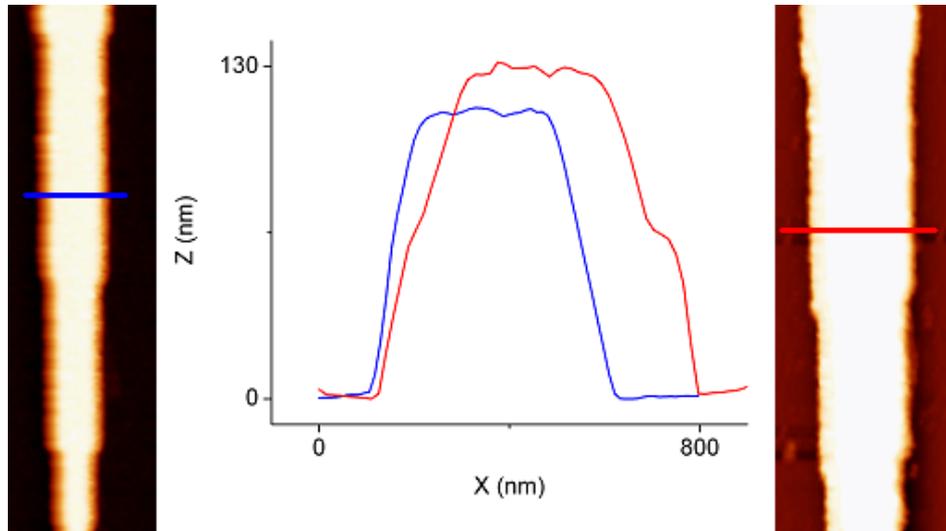


Figure 3.8 : (à gauche) Image AFM d'une électrode après lift-off ; (à droite) Image AFM d'une électrode après chauffage à 600°C sous ultravide pendant 20min ; (au centre) profil des deux électrodes.

Observations :

L'image AFM située à gauche sur la figure 3.8 présente une électrode après lift-off. Le contraste de la surface de l'électrode est homogène, ce qui traduit une épaisseur uniforme. Le profil révèle une épaisseur égale à $\sim 110\text{nm}$ et une largeur égale à $\sim 420\text{nm}$. L'image AFM située à droite sur la figure 3.8 présente une électrode après chauffage à 600°C pendant 20min sous ultravide. La différence de contraste de la surface de cette électrode traduit une épaisseur hétérogène. D'après le profil, cette électrode affiche une largeur supérieure ($\sim 620\text{nm}$) et une épaisseur plus importante ($\sim 130\text{nm}$).

Interprétation :

Comme le montrent les images AFM de la figure 3.8, après chauffage, les électrodes affichent des dimensions latérales plus importantes qu'avant celui-ci. Plusieurs leviers AFM ont été utilisés pour s'assurer que l'élargissement des électrodes n'était pas dû à un effet de pointe. Observant le même résultat malgré les différents leviers, l'élargissement des électrodes est

attribué à la formation latérale d'un siliciure de titane. La température du chauffage initial est suffisante pour qu'il y ait diffusion latérale du silicium et du titane.

En outre, l'augmentation de l'épaisseur moyenne n'est pas cohérente avec la formation d'un siliciure. Bien que l'espèce majoritairement diffusante lors du chauffage à 600°C soit le silicium, le titane diffuse également dans le substrat. L'épaisseur de la couche de siliciure formée doit donc être inférieure à celle du film de titane.

3) Reconstruction de la surface de silicium à l'échelle atomique.

La dernière phase consiste à reconstruire la surface de silicium à l'échelle atomique. Pour cela, l'échantillon est chauffé à plus de 900°C sous ultravide comme décrit dans la section II.2 du chapitre 2.

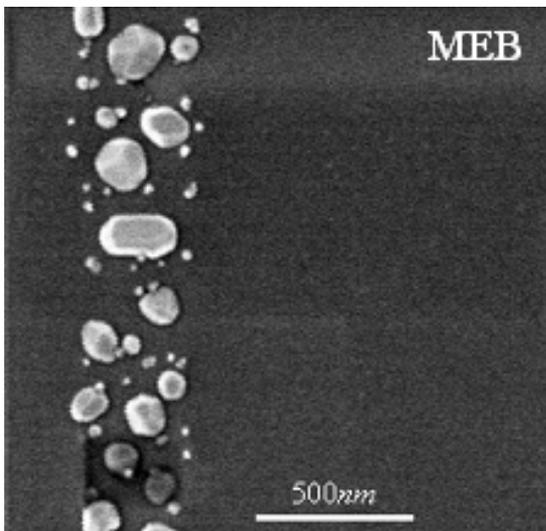


Figure 3.9(a) Image MEB d'une électrode après préparation sous ultravide de la surface de Si.

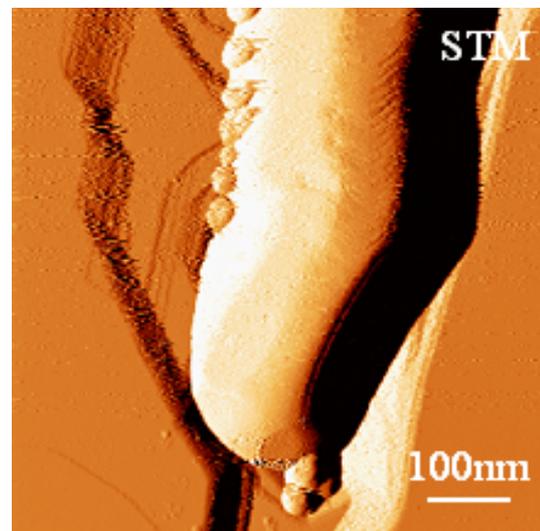


Figure 3.9(b) : Image STM (dérivée) d'un grain formé après préparation sous ultravide de la surface de Si.

Observations :

La figure 3.9(a) présente une image MEB d'une électrode après préparation sous ultravide de la surface de Si. Le film métallique est discontinu et formé d'îlots isolés. La figure 3.9(b) montre la dérivée d'une image STM d'un îlot. Nous pouvons observer que la surface de silicium est propre et qu'elle présente des plans et des marches atomiques. Des « tranchées » sont visibles uniquement autour de l'îlot.

Interprétation :

Le chauffage à plus de 900°C a entraîné la rupture du film de siliciure et la formation d'îlots. En outre, nous attribuons la formation des dépressions autour des îlots à une forte consommation du silicium par les électrodes. Bien que ces dépressions n'étaient pas visibles par AFM après chauffage à 600°C, elles semblent traduire le fait qu'une partie du titane n'ait pas pu réagir à 600°C. A 900°C, les atomes de Si possèdent une plus grande mobilité et peuvent franchir la barrière de diffusion formée par le siliciure de titane entre le substrat de silicium et la partie supérieure des électrodes en titane.

Limitations du procédé n°1 :

Comme le montrent les résultats ci-dessus, ce premier procédé présente un certain nombre de faiblesses. La première se situe au niveau de la réalisation technologique des électrodes. Après fabrication, la majorité des paires d'électrodes sont court-circuitées. Cela est attribué à l'élargissement des motifs. Pour diminuer ce risque, une résine moins sensible est utilisée pour les procédés ultérieurs.

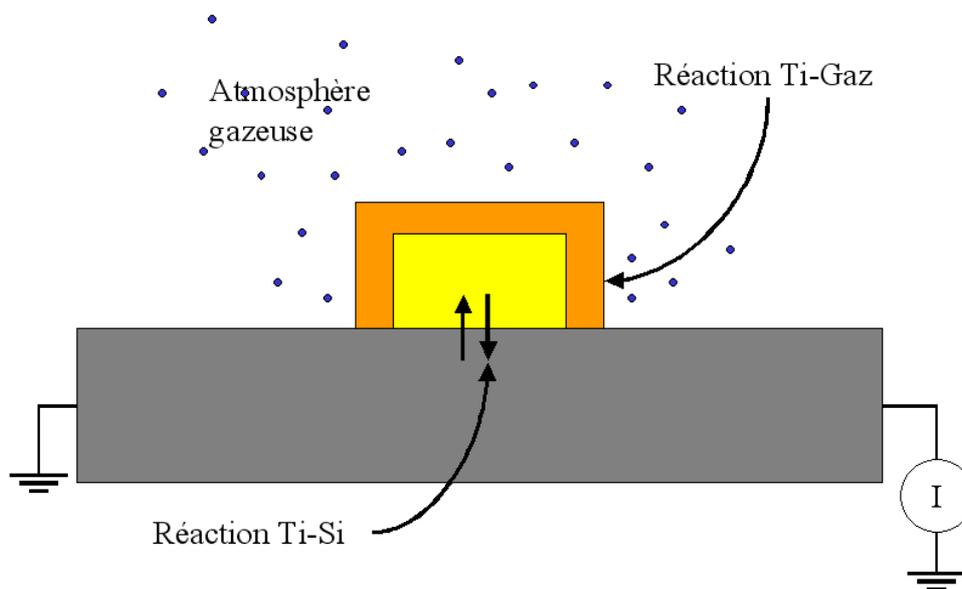


Figure 3.10 : Schéma de la formation d'une barrière de diffusion en surface des électrodes par chauffage sous atmosphère gazeuse.

Afin d'empêcher la formation latérale d'un siliciure de titane et donc l'élargissement des motifs, une barrière de diffusion doit être formée au niveau de la surface des électrodes. Le dépôt d'un matériau jouant ce rôle consécutivement à l'évaporation du titane ne permettrait de recouvrir que la face supérieure des électrodes et non les côtés. Aussi, l'idée est de former cette barrière par réaction entre le titane en surface des électrodes et une espèce chimique sous forme gazeuse lors de la formation du siliciure (cf. figure 3.10).

Le nitrure de titane, noté TiN, est utilisé en microélectronique comme barrière de diffusion entre les contacts en TiSi₂ et les connexions en tungstène en raison de sa faible résistivité ($25\mu\Omega.cm$). Aussi pour notre étude, une atmosphère d'azote est utilisée lors de la formation du siliciure (chauffage de l'échantillon à 600°C). De cette manière, l'azote réagit avec le titane au niveau de la surface des électrodes et forme un nitrure de titane. La calotte ainsi formée agit comme une barrière et s'oppose à la diffusion du silicium et du titane latéralement aux motifs. Cette couche limite également la diffusion de l'azote en profondeur dans le film de titane. Il y a donc compétition entre les réactions Ti-Si et Ti-N. Cependant, à 600°C, la phase C49 du TiSi₂ se forme plus rapidement que le nitrure de titane^[18-20].

Par ailleurs, afin de limiter la consommation latérale de silicium durant le chauffage à plus de 900°C, l'épaisseur du film de titane doit être diminuée pour que tout le titane réagisse lors du premier chauffage à 600°C. Cependant, pour conserver la stabilité thermique du film de siliciure, comme l'épaisseur est diminuée, la largeur des électrodes doit être augmentée.

III.3.3 Diffusion latérale du siliciure de titane et stabilité thermique et chimique des électrodes.

Nous présentons dans cette section le deuxième procédé mis au point pour réaliser des électrodes en siliciure de titane, toutes séparées de 80nm, à partir d'un film de titane d'épaisseur inférieure à celle du premier procédé, soit 60nm.

1) Réalisation technologique.

Modifications par rapport au procédé n°1:

Le masque réalisé pour ce procédé (cf. figure 3.11) ne présente pas de grandes modifications par rapport à celui du premier procédé si ce n'est que les motifs des électrodes sont élargis à 1 μm .

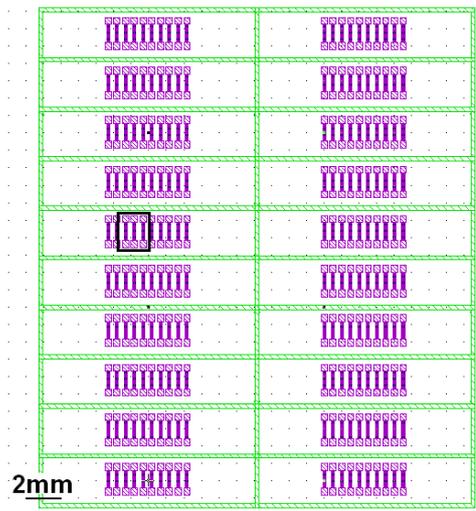


Figure 3.11(a) : Masque à inscrire par lithographie électronique (procédé n°2).

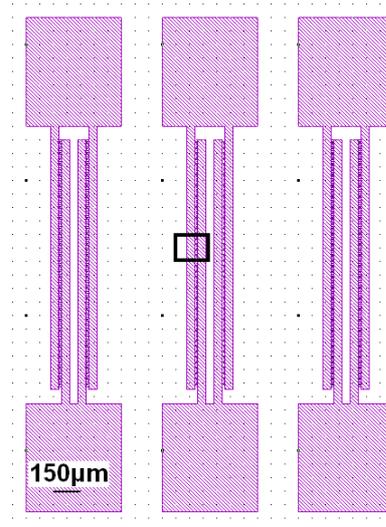


Figure 3.11(b) : Zoom sur la partie encadrée en noir sur la figure 3.11(a).

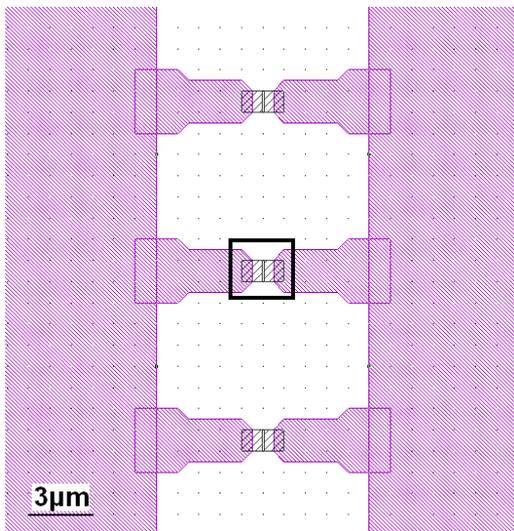


Figure 3.11(c) : Zoom sur la partie encadrée en noir sur la figure 3.11(b).

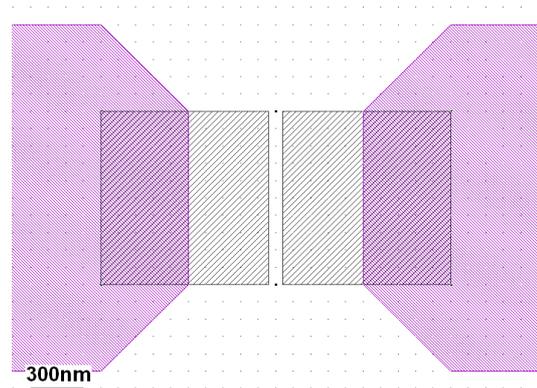


Figure 3.11(d) : Zoom sur la partie encadrée en noir sur la figure 3.11(c).

Comme la métallisation de motifs de 60nm d'épaisseur ne nécessite pas l'utilisation d'un bicouche de résine, nous utilisons pour ce deuxième procédé une monocouche de PMMA dilué à 4% dans de l'anisole et de poids moléculaire égal à $950\,000\text{g/mol}$. Ce polymère est donc nettement moins sensible à l'irradiation par faisceau d'électrons que celui du premier procédé. La dose utilisée pour l'écriture des motifs est réajustée par un coefficient de correction égal à 1.84. Mis à part un dépôt de 60nm de titane, les paramètres des étapes suivantes sont conservés à l'identique du premier procédé.

Enduction de résine	Lithographie électronique	Révélation	Métallisation	Lift-off
Monocouche : PMMA 4% 950K, 120nm.	50kV 1.84x300 μ C/cm ² 1100pA.	1min30s 1/3MIBK+2/3IPA 1min IPA.	30sec HF 5% 60nm de Ti par évaporation.	4h acétone ultrasons.

Tableau 3 : Paramètres des étapes technologiques du deuxième procédé.

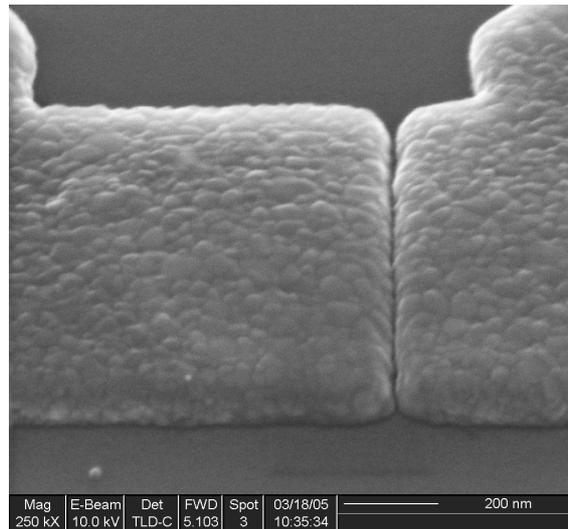


Figure 3.12 : Image MEB d'une paire d'électrodes après lift-off (procédé n°1).

La figure 3.12 présente une image MEB d'une paire d'électrodes après lift-off. Nous pouvons observer que le gap a été correctement dégagé lors de cette dernière étape. Bien que des grains soient visibles sur la surface des électrodes, l'épaisseur du film semble homogène. Les mesures des dimensions latérales confirment une largeur de 1μ m, en accord avec le cahier des charges. Contrairement au procédé n°1, aucun élargissement des motifs est observé. Cependant, les gaps affichent une taille inférieure à 80nm . Ce phénomène est probablement lié à la proximité des deux motifs. Lors de l'écriture, la résine au niveau du gap peut être faiblement insolée par les électrons rétrodiffusés et secondaires, et cela par deux fois. Cette zone devient alors plus soluble qu'une zone non-isolée mais reste moins soluble qu'une zone complètement insolée. Aussi, pour un temps de révélation supérieur à 1min30sec, nous aurions probablement observé un court-circuit.

2) Formation du siliciure de titane.

Afin d'empêcher la formation latérale de siliciure, une barrière de diffusion en TiN doit être formée au niveau de la surface des électrodes. Pour cela, les échantillons sont chauffés à 600°C pendant 20min dans un bâti préalablement sous vide primaire dans lequel de l'azote est introduit.

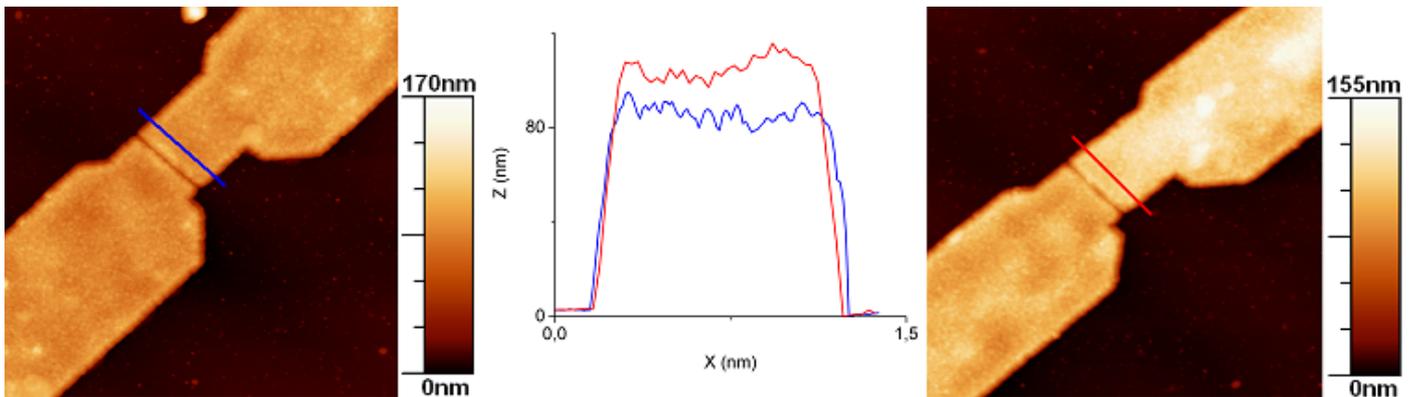


Figure 3.13 : (à gauche) Image AFM d'une paire d'électrodes après lift-off ; (à droite) Image AFM d'une paire d'électrodes après chauffage à 600°C sous azote pendant 20min ; (au centre) profil des deux électrodes.

Observations :

L'image AFM située à gauche sur la figure 3.13 présente une paire d'électrodes après lift-off. Le contraste de la surface de ces dernières est relativement homogène, traduisant une épaisseur quasi-uniforme. Le profil révèle une hauteur égale à $\sim 80\text{nm}$ et une largeur égale à $1\mu\text{m}$. L'image AFM située à droite sur la figure 3.13 présente une paire d'électrodes après chauffage à 600°C pendant 20min sous azote. D'après le contraste de la surface des électrodes, il semble que l'épaisseur soit relativement homogène. Le profil révèle une hauteur égale à $\sim 100\text{nm}$ et une largeur de $1\mu\text{m}$. Des images AFM semblables à celle de droite sur la figure 3.13 sont obtenues après chauffage à $\sim 820^{\circ}\text{C}$ pendant 10min en ultravide.

Interprétation :

Comme le montrent les images AFM de la figure 3.13, les électrodes présentent les mêmes dimensions latérales avant et après chauffage. Ceci est donc cohérent avec la formation d'une barrière de diffusion au niveau de la surface des électrodes.

L'augmentation de la hauteur des électrodes peut provenir du chauffage sous azote et de la formation d'un nitrure de titane en surface. Le chauffage à $\sim 820^{\circ}\text{C}$ n'engendre aucune modification de la structure géométrique des électrodes. Aussi, des motifs de $1\mu\text{m}$ de large et

de 80nm d'épaisseur présentent une stabilité thermique suffisante pour être chauffés à $\sim 820^\circ\text{C}$.

3) Reconstruction de la surface de silicium à l'échelle atomique.

Afin d'obtenir la reconstruction de la surface de silicium à l'échelle atomique, une préparation sous ultravide est effectuée.

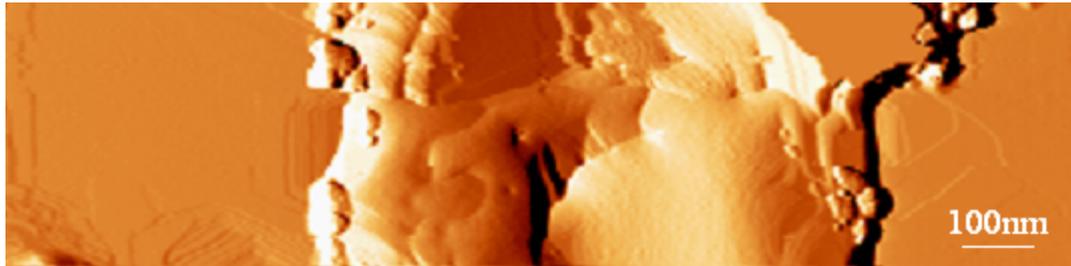


Figure 3.14 : Image STM (dérivée) d'une partie d'une électrode après préparation de la surface de Si(111) sous ultravide.

Observations :

La figure 3.14 présente la dérivée d'une image STM d'une électrode après préparation de la surface de Si(111) sous ultravide. Aucune pollution n'est visible sur la surface de silicium et nous pouvons observer la présence de plans et de marches atomiques ainsi que l'absence de tranchées autour de l'électrode. Cependant, l'épaisseur du film métallique est fortement inhomogène.

Interprétation :

Le chauffage à plus de 900°C de l'échantillon a entraîné la détérioration du film métallique. Des motifs de $1\mu\text{m}$ de large et de 80nm d'épaisseur ne présentent pas une stabilité thermique suffisante pour être chauffés à plus de 900°C . Le chauffage à haute température ne peut pas être utilisé dans notre cas pour éliminer les polluants organiques ainsi que la couche d'oxyde. Il s'agit à présent d'élaborer un procédé permettant d'obtenir une reconstruction « correcte » de la surface de silicium tout en minimisant la température de chauffage de l'échantillon. Cette minimisation peut se faire en substituant les étapes de chauffage à très hautes températures par des traitements chimiques appropriés, qui permettront de réduire considérablement les contaminations organiques et de supprimer la couche d'oxyde natif sur la surface de silicium.

Objectif : Eliminer les polluants organiques dus aux étapes technologiques précédentes.

Solution n°1 : Attaque chimique par une solution de $H_2O_2 : H_2SO_3$ (appelée piranha).

Description :

Comme le siliciure de titane présente une meilleure stabilité chimique que le titane^[7], les échantillons sont chauffés à $600^\circ C$ sous azote avant d'effectuer l'attaque chimique. Ensuite, une solution composée d'un tiers de peroxyde d'hydrogène et de deux tiers d'acide sulfurique est utilisée pour éliminer les éléments carbonés. L'échantillon est plongé dans le mélange pendant 15min.

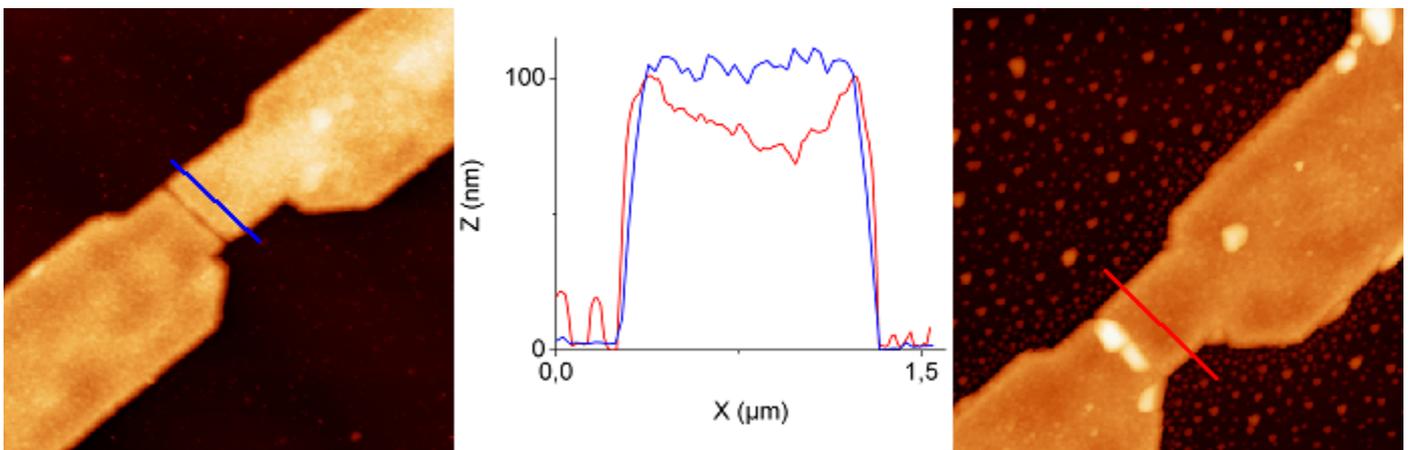


Figure 3.15 : (à gauche) Image AFM d'une paire d'électrodes après chauffage sous d'azote à $600^\circ C$ pendant 20min ; (à droite) Image AFM d'une paire d'électrodes après chauffage sous azote à $600^\circ C$ pendant 20min et attaque chimique par un piranha pendant 15min. (au centre) Profil des électrodes.

Observations :

La figure 3.15 présente une image AFM (à droite) d'un échantillon ayant subi un piranha pendant 15min. La surface est recouverte d'un grand nombre de petits amas et le gap semble obstrué par ces derniers. Comme le montre le profil, les électrodes affichent à présent une hauteur égale à $\sim 80nm$, alors qu'elle était de $\sim 100nm$ avant le piranha. L'origine de ces amas est donc attribuée à la re-déposition d'une couche de $20nm$ d'épaisseur recouvrant la surface des électrodes au cours de l'attaque chimique. Comme ce mélange est également utilisé lors de la formation de siliciure pour attaquer sélectivement les matériaux à base de titane ayant réagi avec d'autres éléments que le silicium^[7], cette re-déposition implique que le siliciure ne s'est formé que sur une épaisseur de $\sim 80nm$. Ce résultat est en accord avec le premier procédé et montre qu'il reste du titane dans la partie supérieure des électrodes qui n'a pas réagi avec le silicium.

Une solution de $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2$ peut être utilisée pour éliminer ces amas métalliques sur la surface^[7]. Cependant, avant d'effectuer une nouvelle attaque, la présence de carbone sur la surface est contrôlée par AES. La figure 3.16 présente le spectre Auger obtenu en positionnant le canon à électron de telle sorte que l'analyse soit effectuée sur la surface de silicium. La dérivée du spectre Auger présente un pic à $\sim 270\text{eV}$, et trois autres à $\sim 468\text{eV}$, $\sim 484\text{eV}$ et $\sim 506\text{eV}$. D'après la littérature, le pic à $\sim 270\text{eV}$ est attribué au carbone d'une liaison Si-C, et ceux à $\sim 468\text{eV}$, $\sim 484\text{eV}$ et $\sim 506\text{eV}$ à l'oxygène d'un oxyde de silicium.

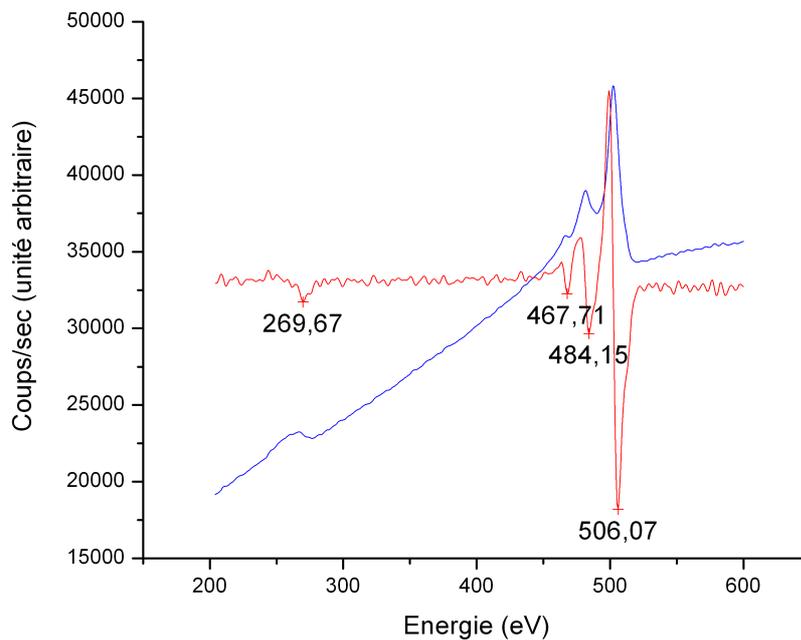


Figure 3.16 : Spectre AES (en bleu) et sa dérivée (en rouge) de la surface de silicium d'un échantillon ayant subi un piranha après chauffage sous flux d'azote à 600°C .

Interprétation :

La persistance de la pollution au carbone est attribuée à la formation d'un carbure de silicium dû au chauffage à 600°C sans nettoyage préalable. Pendant le chauffage à 600°C , le carbone présent sur la couche d'oxyde a probablement diffusé à travers celle-ci et formé des liaisons Si-C avec le substrat. Ce type de liaison est extrêmement difficile à briser et pour y parvenir, il est nécessaire de chauffer momentanément l'échantillon à plus de 1100°C . Ces flashes à très haute température n'étant pas compatibles avec la présence des électrodes, il nous faut donc éliminer toutes traces de carbone avant de former le siliciure de titane. La solution de l'élimination des polluants organiques par le mélange piranha est donc écartée.

Solution n°2 : La gravure sèche par plasma O₂.

Description :

Cette technique de gravure, inoffensive pour les électrodes ainsi que le substrat lorsque les paramètres sont adéquats, combine à la fois une attaque chimique et physique. Dans un réacteur, l'oxygène est introduit et un plasma Radio Fréquence (13,6MHz) est généré à l'intérieur du bâti préalablement sous très bon vide. Les ions créés viennent bombarder la surface de l'échantillon (ce dernier étant relié à l'anode), réagissent avec les éléments carbonés et entraînent la désorption de ces derniers. Afin d'évaluer l'efficacité de ce traitement, l'échantillon est ensuite rentré dans le bâti n°1 et caractérisé par AES. Le canon à électrons est positionné successivement de telle sorte que le faisceau électronique balaye d'abord une zone sans électrodes, puis un plot de titane¹.

Observations :

Les figures 3.17 et 3.18 (3.19 et 3.20) représentent le spectre Auger d'un échantillon avant (respectivement, après) plasma O₂.

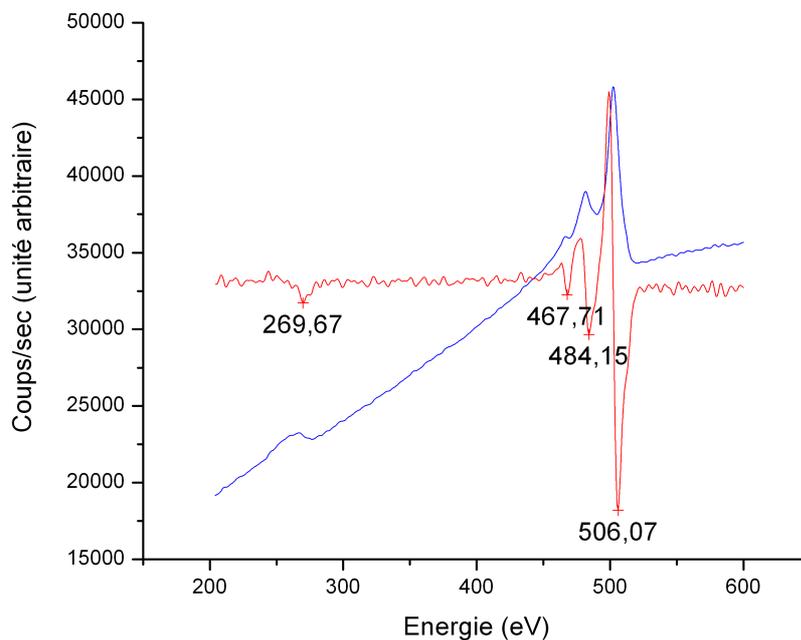


Figure 3.17 : Spectre AES (en bleu) et sa dérivée (en rouge) de la surface de silicium avant plasma O₂.

¹ L'échantillon n'a pas encore été chauffé, le plasma est effectué juste après lift-off.

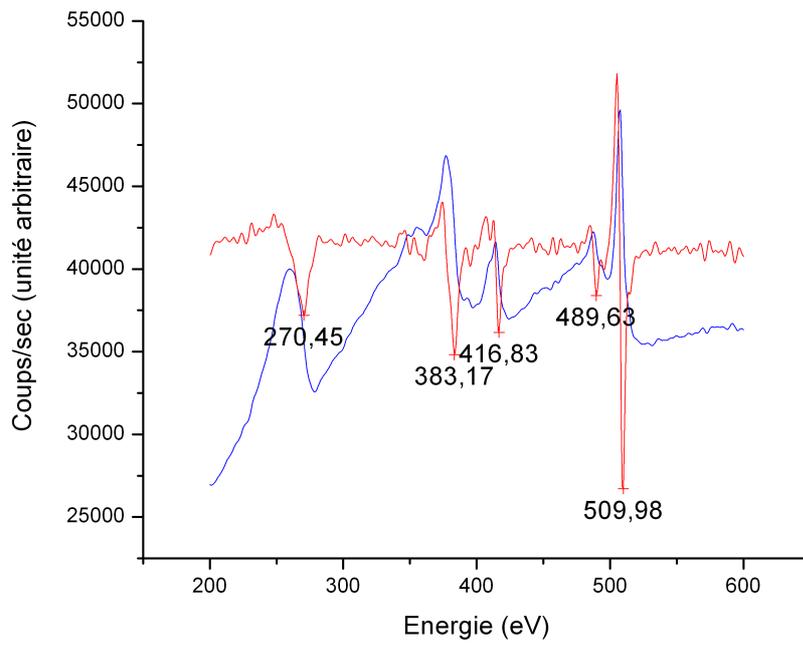


Figure 3.18 : Spectre AES (en bleu) et sa dérivée (en rouge) d'un plot de titane avant plasma O₂.

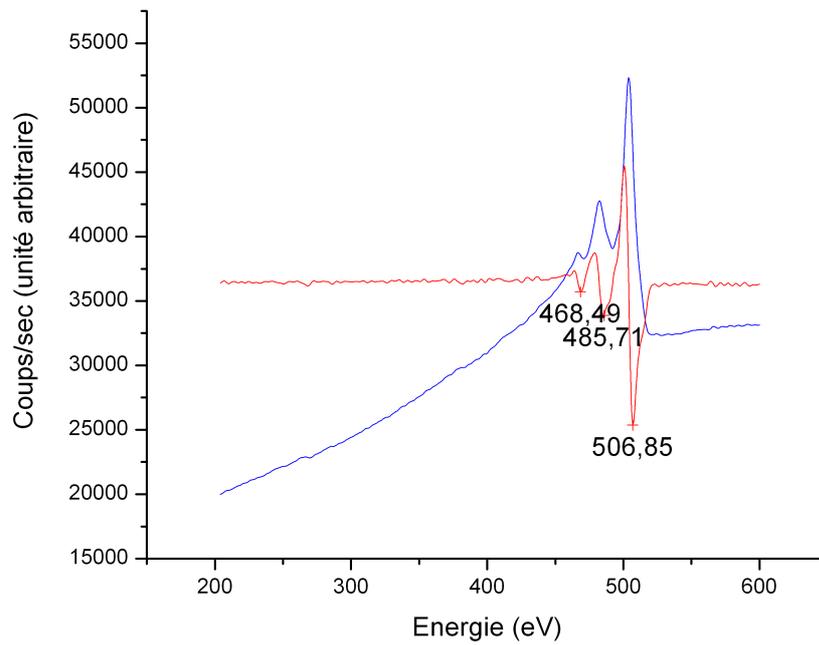


Figure 3.19 : Spectre AES (en bleu) et sa dérivée (en rouge) de la surface de silicium après plasma O₂.

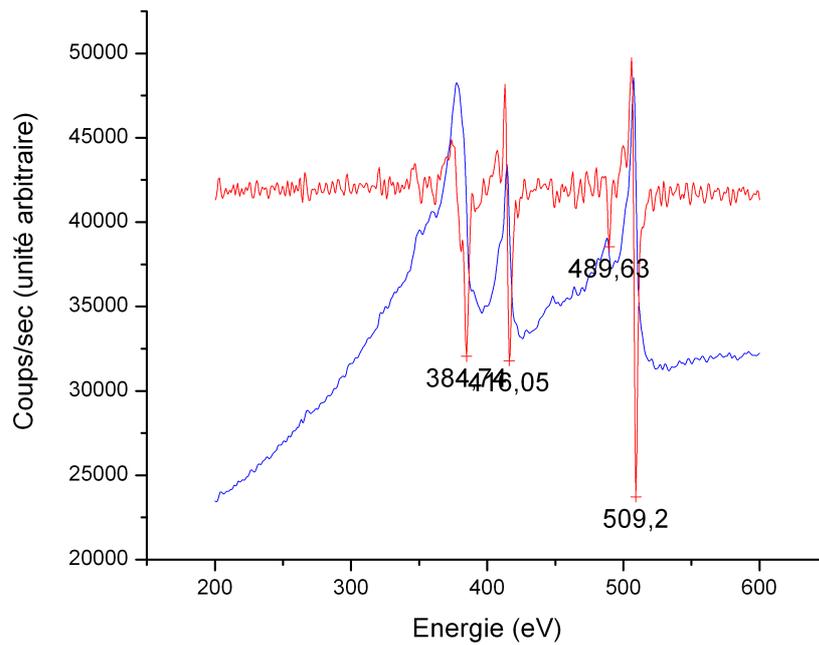


Figure 3.20 : Spectre AES (en bleu) et sa dérivée (en rouge) d'un plot de contact après plasma O₂.

La dérivée du spectre Auger de la figure 3.17 présente quatre pics principaux : le premier à $\sim 270\text{eV}$, et les trois autres à $\sim 468\text{eV}$, $\sim 484\text{eV}$ et $\sim 506\text{eV}$. Celle du spectre Auger de la figure 3.18 en révèle cinq : le premier à $\sim 270\text{eV}$, deux à $\sim 383\text{eV}$ et $\sim 417\text{eV}$ et les deux derniers à $\sim 490\text{eV}$ et $\sim 509\text{eV}$. D'après la littérature, le pic à $\sim 270\text{eV}$ est attribué au carbone, ceux à $\sim 383\text{eV}$ et $\sim 417\text{eV}$ au titane, les trois pics à $\sim 468\text{eV}$, $\sim 484\text{eV}$ et $\sim 506\text{eV}$ à l'oxygène d'un oxyde de silicium et les derniers à $\sim 490\text{eV}$ et $\sim 509\text{eV}$ sont attribués à l'oxygène sous forme de vapeur d'eau. En comparant ces spectres à ceux obtenus par analyse Auger d'un échantillon ayant subi un plasma O₂ (cf. figure 3.19 et 3.20), nous retrouvons exactement les mêmes pics excepté celui relatif au carbone, à $\sim 270\text{eV}$.

Interprétation :

Le plasma O₂ est donc efficace contre les contaminations au carbone puisque les spectres Auger obtenus pour des échantillons ayant subis un tel traitement ne présentent aucune trace de cet élément.

Objectif : Eliminer la couche d'oxyde recouvrant la surface de silicium.

Solution n°1 : Le bombardement par des ions Ar^+ .

Description :

Ce bombardement est effectué dans la chambre Auger du bâti n°1, après chauffage de l'échantillon à $600^{\circ}C$ sous azote. Un courant de faisceau de $5mA$ et une tension d'accélération de $3kV$ sont utilisés. La présence d'oxyde est contrôlée par AES tout en bombardant l'échantillon. La durée moyenne du bombardement est d'une vingtaine de minutes. Ensuite, l'échantillon est caractérisé par AFM pour évaluer le niveau de détérioration des électrodes.

Observations :

La figure 3.21 présente le spectre Auger obtenu en analysant la surface de silicium (zone sans électrodes) de l'échantillon. Le spectre ne présente aucun pic relatif à la présence d'oxygène.

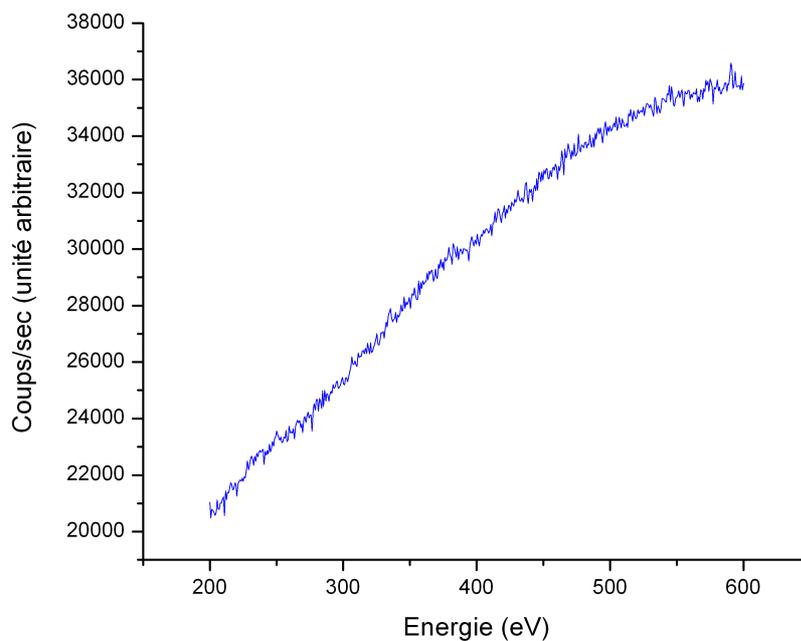


Figure 3.21 : Spectre Auger de la surface de silicium d'un échantillon ayant subi un plasma O_2 , puis chauffé à $600^{\circ}C$ sous flux d'azote et bombardé à l'argon.

Afin d'évaluer le niveau de détérioration des électrodes, l'échantillon est ensuite caractérisé par AFM. La figure 3.22 montre une image AFM présentant une forte variation du contraste au niveau des électrodes et également de la surface. Cette variation traduit une importante inhomogénéité de l'épaisseur des électrodes ainsi qu'une surface non-plane. Certaines parties

des électrodes ont disparu et le profil révèle la présence de trous dans le film métallique dont la profondeur se situe en dessous de la surface de silicium.

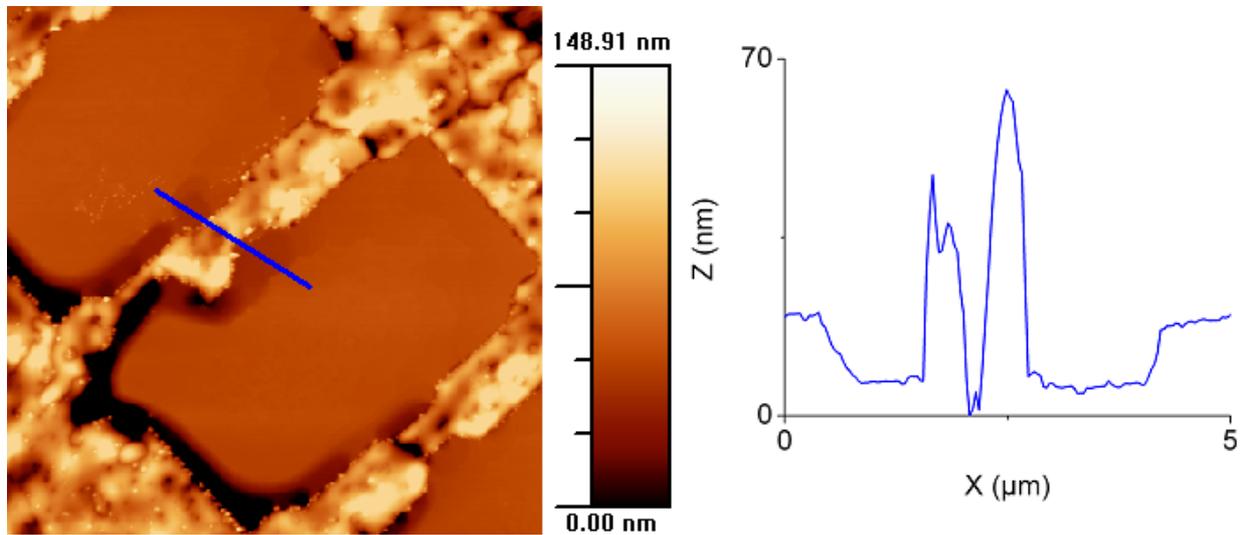


Figure 3.22 : (à gauche) Image AFM $15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$ de paires d'électrodes après plasma O_2 , chauffage sous d'azote à 600°C et bombardement à l'argon. (à droite) Profil d'une électrode.

Interprétation :

Le bombardement ionique à l'argon permet d'éliminer la couche d'oxyde recouvrant la surface de silicium, mais entraîne une détérioration importante des électrodes, ainsi que de la surface de silicium.

Solution n°2 : Gravure humide par une solution d'acide fluorhydrique (HF) diluée à 50% tamponnée par du fluorure d'ammonium (NH_4F) diluée à 40% (notée NH_4F 40%).

Avant vérification par AES de l'élimination de la couche d'oxyde, les échantillons sont caractérisés par AFM pour contrôler le niveau de détérioration des électrodes.

Description :

Cette solution est utilisée en chimie pour dissoudre l'oxyde de silicium. Cependant, cette méthode est limitée à l'utilisation d'échantillons de type Si(111) car les plans [111] du silicium étant plus denses que les plans [100], il en résulte une attaque plus rapide suivant ces derniers. Aussi, pour éviter d'obtenir une surface rugueuse (à l'échelle atomique) qui serait incompatible avec le dépôt de nano-objets, il est préférable d'utiliser des échantillons de Si(111). Cette attaque est pratiquée sur les échantillons une fois le chauffage à 600°C sous azote effectué.

Observations :

La figure 3.23 présente une image AFM d'un échantillon après chauffage à 600°C sous azote et attaque au NH₄F(40%) pendant 15min. Les motifs représentant les électrodes sont visibles mais le profil révèle que le matériau constituant ces dernières a été dissous par l'attaque chimique, laissant place à des trous d'environ 70nm de profondeur.

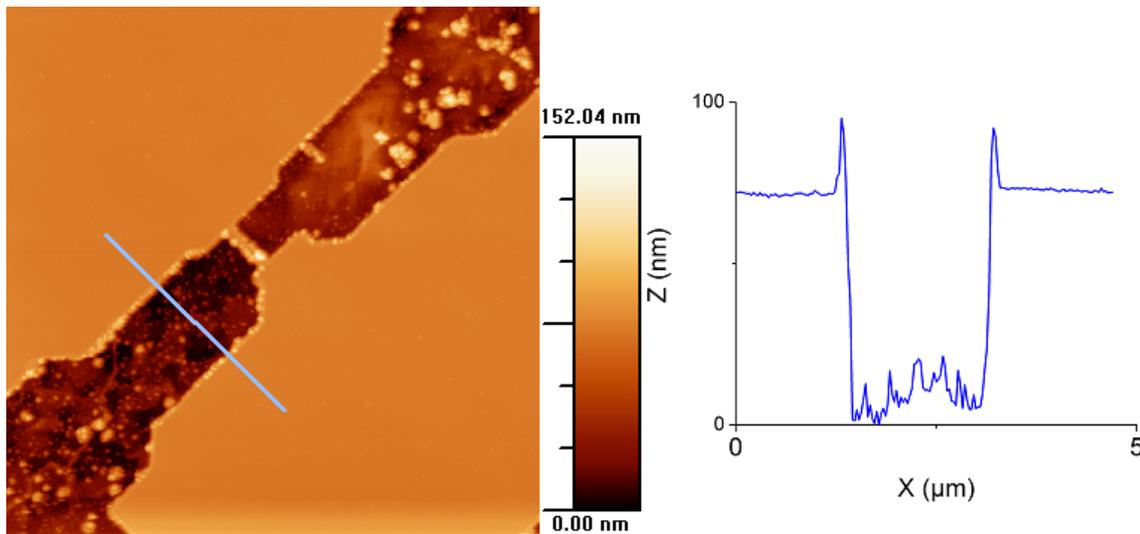


Figure 3.23 : (à gauche) Image AFM 10μm×10μm d'une paire d'électrodes après chauffage sous d'azote à 600°C et attaque au NH₄F pendant 15min. (à droite) Profil de l'électrode.

Les vitesses d'attaque du nitrure et du siliciure de titane par une solution de NH₄F(40%) sont bien inférieures à celles de l'oxyde de silicium^[5,21]. Cependant, nous observons la dissolution des électrodes lors de l'attaque chimique.

La figure 3.24 présente un spectre Auger obtenu en analysant des électrodes avant attaque par la solution de NH₄F. Ce spectre révèle quatre pics : deux à ~380eV et ~416eV et deux autres à ~490eV et ~509eV. D'après la littérature, les deux premiers pics sont attribués à la présence de titane et les deux autres à celle d'oxygène.

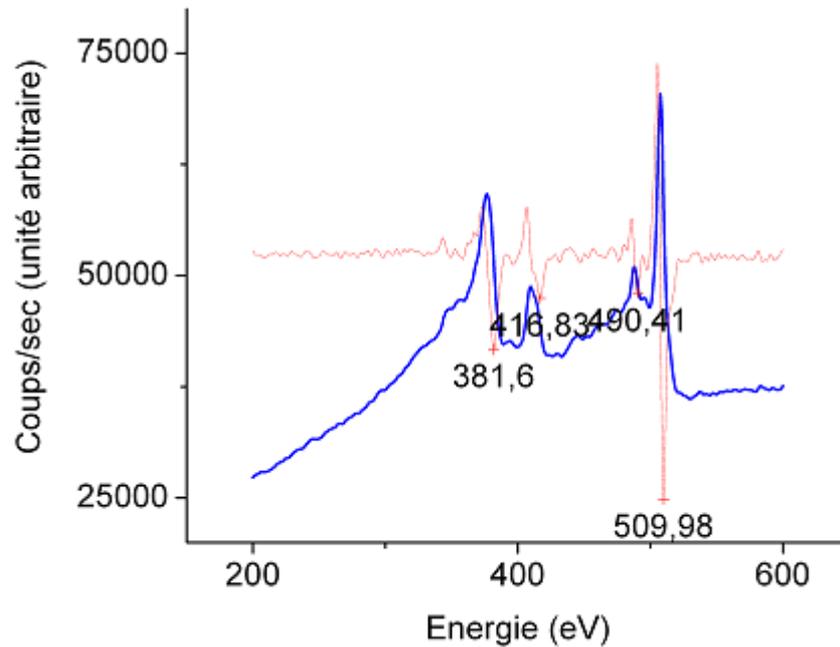


Figure 3.24 : Spectre Auger de la surface d'électrodes d'un échantillon ayant subi un plasma O₂, puis chauffé à 600°C sous azote pendant 20min.

Interprétation :

Corrélant les résultats obtenus par AES et par AFM, il semble que le film de siliciure de titane présente un taux d'oxygène trop élevé le rendant instable à une attaque chimique par une solution de fluorure d'ammonium. Pour obtenir un film de siliciure de titane stable chimiquement au NH₄F (40%), les contaminations à l'oxygène doivent être réduites.

III.3.4 Nouveau procédé compatible avec la reconstruction Si(111)-7x7.

Nous présentons dans cette section le troisième procédé mis au point pour réaliser des électrodes en siliciure de titane séparées de 100nm, à partir d'un film de titane de 30nm d'épaisseur, sur une surface de Si(111)-7x7.

1) Réalisation technologique.

Modifications par rapport au procédé n°2:

Le masque réalisé pour ce troisième procédé présente des plots de 500µm de côté auxquels sont connectées des électrodes dont la largeur décroît de 2µm à 1µm et dont l'extrémité est en forme de pointe (cf. figure 3.25).

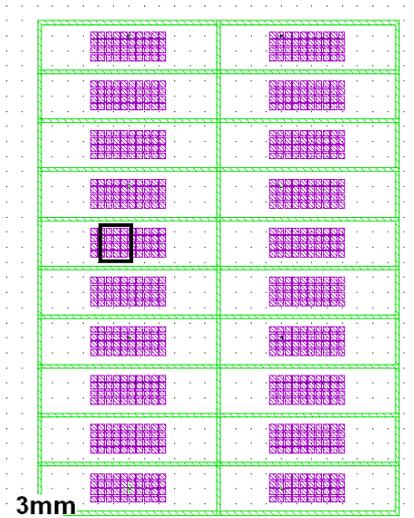


Figure 3.25(a) : Masque à inscrire par lithographie électronique (procédé n°3).

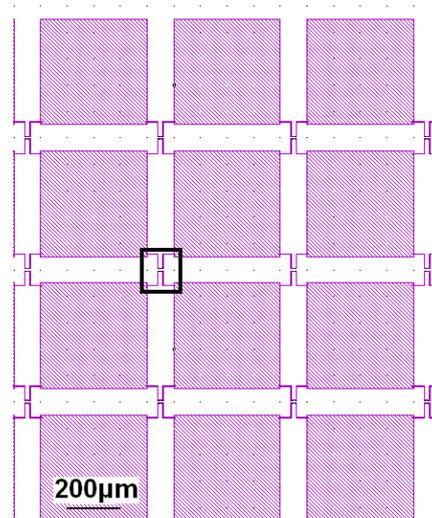


Figure 3.25(b) : Zoom sur la partie encadrée en noir sur la figure 3.25(a).

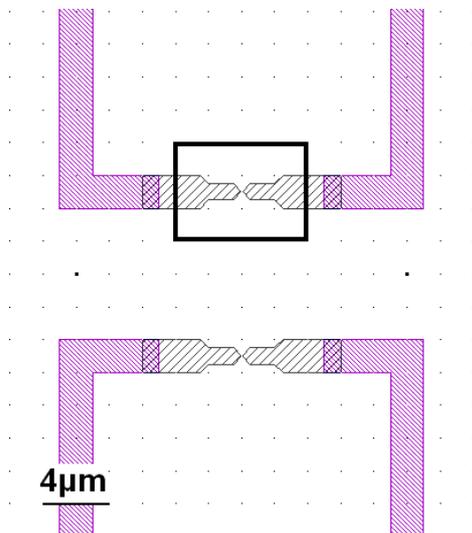


Figure 3.25(c) : Zoom sur la partie encadrée en noir sur la figure 3.25(b).

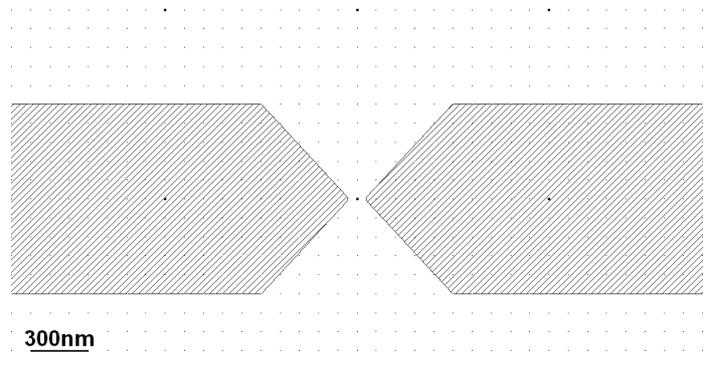


Figure 3.25(d) : Zoom sur la partie encadrée en noir sur la figure 3.25(c).

Les résultats précédents ont montré que des motifs de $1\mu m$ de large et de $60nm$ d'épaisseur étaient stables thermiquement à un chauffage à $\sim 820^\circ C$. Aussi, afin de diminuer les risques de détérioration de la pointe STM lors de l'observation des électrodes, l'épaisseur de ces dernières est une nouvelle fois diminuée. Prenant en compte les travaux de *L.A. Clevenger et al*^[10], cette épaisseur est fixée à $30nm$.

Afin de protéger le film de titane des contaminations à l'oxygène pendant la fin du procédé de fabrication et durant le plasma O_2 , celui-ci est recouvert d'une très fine couche d'or ($5nm$). Cette deuxième métallisation est effectuée juste après le dépôt de titane, dans le même bâti.

Cette fine couche sera enlevée par une attaque chimique sélective par rapport au titane et au silicium juste avant la formation du siliciure.

Enduction de résine	Lithographie électronique	Révélation	Métallisation	Lift-off
Monocouche : PMMA 4% 950K, 120nm.	50kV 1.84x300μC/cm ² 1100pA.	1min30s 1/3MIBK+2/3IPA 1min IPA.	30sec HF 5% 30nm de Ti puis 5nm d' Au (par évaporation).	4h acétone ultrasons.

Tableau 4 : Paramètres des étapes technologiques du procédé n°3.

Le graphe de la figure 3.26 montre la statistique de la dispersion de la taille des gaps obtenus pour les dernières réalisations. Partant d'un gap théorique de 100nm, la séparation entre deux électrodes varie de 150 à 7nm, avec une majorité de gaps autour de 60nm. Cette forte dispersion est attribuée à une répartition inhomogène de la résine sur la surface du wafer. Lors de l'écriture des motifs, des électrons rétrodiffusés et secondaires peuvent venir irradier la résine au niveau du gap. En fonction de l'épaisseur locale de la résine, cette modification chimique peut être plus ou moins importante. Ainsi, lors de la révélation, les zones de plus faibles épaisseurs vont être dissoutes plus vite que celles d'épaisseurs plus importantes.

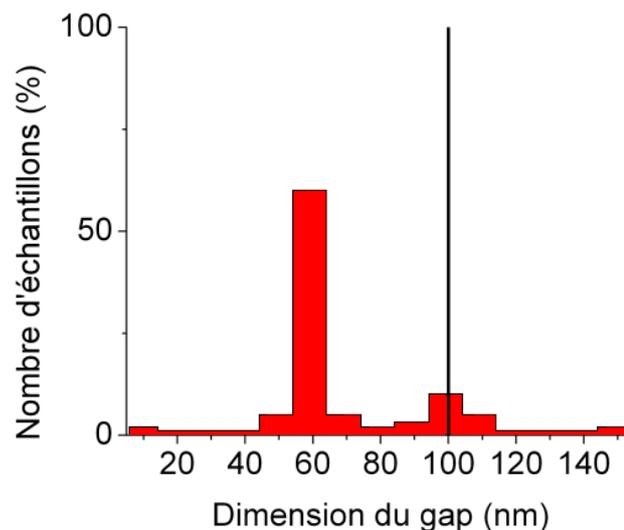


Figure 3.26 : Statistique de la dispersion de la dimension du gap (procédé n°3) avec en noir, la dimension théorique du gap.

2) Formation du siliciure de titane.

Afin de diminuer les risques d'incorporation de l'oxygène dans le film de siliciure pendant la phase de chauffage à 600°C, le bâti n°1 est équipé d'un dispositif permettant d'introduire un azote de pureté égale 99.99% dans une chambre préalablement sous ultravide ($10^{-10} Torr$). Après lift-off, les polluants organiques sont éliminés par un plasma O₂, puis la couche d'or est dissoute par une solution à base d'iodure de potassium et de diiodure pendant 2min. Les échantillons sont ensuite chauffés à 600°C pendant 20min sous atmosphère d'azote dans le bâti n°1.

Observations :

L'image AFM située à gauche sur la figure 3.27 présente une paire d'électrode après lift-off, plasma O₂ et attaque de la couche d'or. Le gap a été correctement dégagé pendant cette dernière étape et l'uniformité du contraste de la surface des électrodes traduit une épaisseur homogène. Le profil révèle une hauteur égale à 55nm et des dimensions latérales en accord avec le cahier des charges. L'image AFM située à droite sur la figure 3.27 montre une paire d'électrodes après chauffage à 600°C sous azote. D'après le profil, la largeur de cette dernière n'est pas supérieure à la largeur avant chauffage. Il n'y a donc pas eu formation latérale de siliciure. De nombreuses taches claires sont visibles sur la surface de ces dernières. Le profil révèle une forte rugosité de celles-ci (40nm) et une hauteur moyenne égale à ~45nm, soit inférieure à celle avant chauffage (55nm).

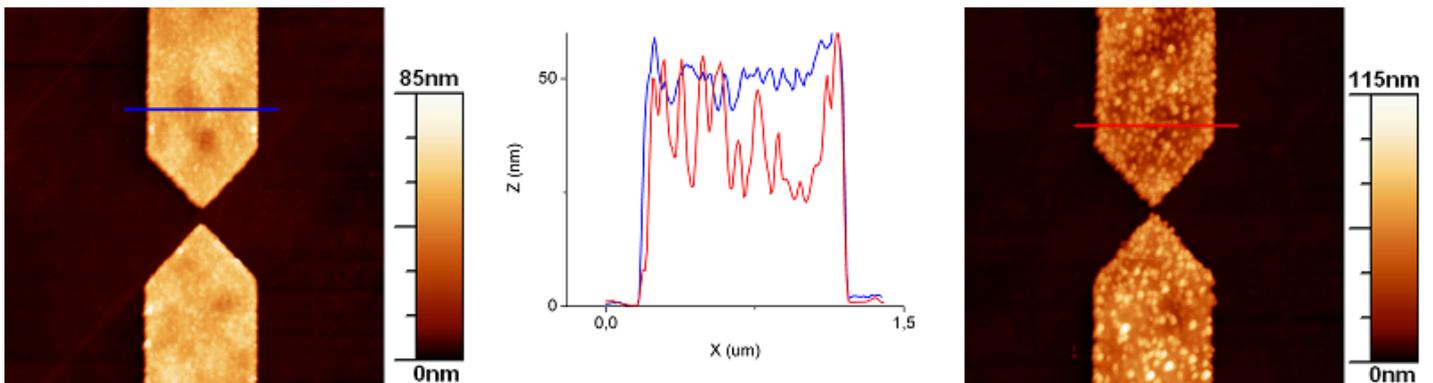


Figure 3.27 : (à gauche) Image AFM d'une paire d'électrodes après lift-off, plasma O₂ et attaque de la couche d'or ; (à droite) Image AFM d'une paire d'électrodes après chauffage à 600°C sous atmosphère d'azote. (au centre) Profil des électrode.

Interprétation :

La diminution de l'épaisseur moyenne des électrodes est cohérente avec la formation d'un siliciure de titane^[7]. Les taches claires observées sur la surface des électrodes sont attribuées à des grains formés pendant le chauffage. Contrairement au deuxième procédé où nous avons observé après chauffage à 600°C une augmentation uniforme de l'épaisseur des électrodes (cf. figure 3.13), la croissance de grains est cohérente avec la formation d'un siliciure de titane au niveau des électrodes. Cependant, il faudrait réaliser une analyse chimique de ces grains pour confirmer que leur croissance résulte bien de la formation d'un siliciure de titane. Ne disposant pas du matériel nécessaire pour effectuer cette analyse chimique, aucune conclusion ne peut être faite.

3) Reconstruction de la surface de silicium à l'échelle atomique.

Afin d'éliminer la couche d'oxyde recouvrant la surface de silicium, les échantillons sont plongés dans une solution de NH₄F (40%) pendant 15min.

Observations :

L'image AFM située à gauche sur la figure 3.28 présente un gap entre deux électrodes après plasma O₂, attaque de la couche d'or et chauffage à 600°C pendant 20min sous azote dans le bâti n°1. Des grains sont visibles sur la surface des électrodes mais un effet de pointe empêche la caractérisation de ces derniers. L'image AFM située à droite sur la figure 3.28 montre un gap entre deux électrodes d'un échantillon après chauffage à 600°C sous une atmosphère d'azote (bâti n°1) et attaque au NH₄F(40%) pendant 15min. Ces dernières présentent une rugosité de ~20nm, soit inférieure à celle avant l'attaque chimique (~40nm) et une hauteur moyenne égale à ~40nm. Aucune détérioration du film métallique n'est visible.

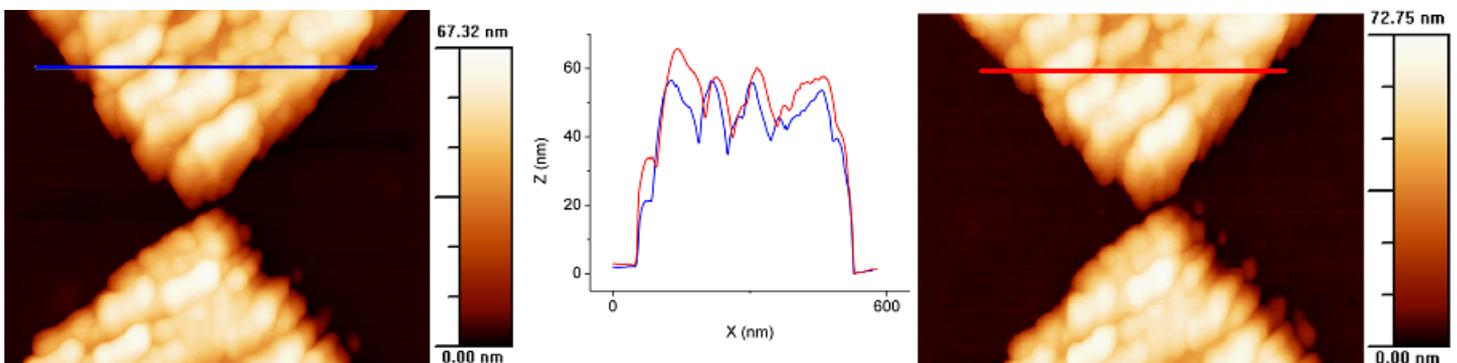


Figure 3.28 : (à gauche) Image AFM 1µm x 1µm d'électrodes (M3) après chauffage sous azote à 600°C et attaque au NH₄F pendant 15min. (à droite) Profil de l'électrode selon le trait mauve.

Afin d'effectuer une analyse par spectroscopie Auger, les échantillons sont introduits dans le bâti n°1. Le spectre de la figure 3.29 est obtenu en analysant la surface de silicium de l'échantillon précédent. Aucun pic relatif à la présence d'oxygène n'est visible.

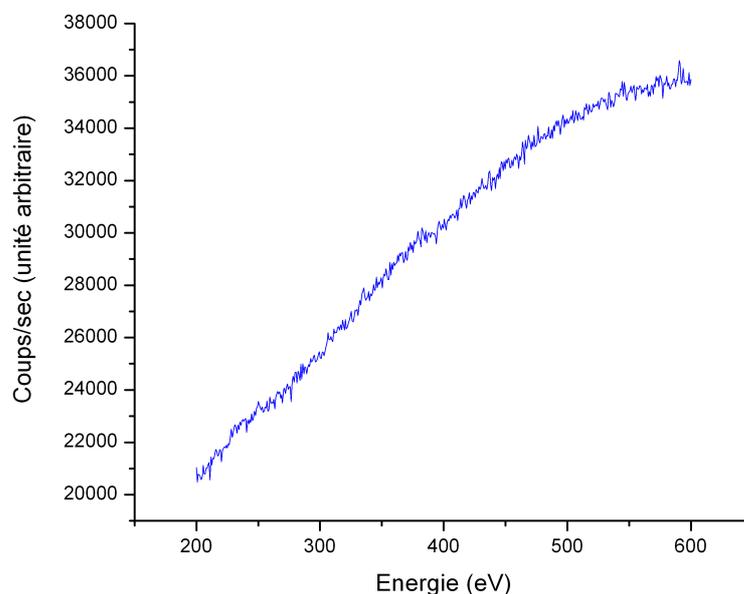


Figure 3.29 : Spectre Auger de la surface de silicium d'un échantillon après chauffage sous azote à 600°C et attaque au NH₄F pendant 15min.

Interprétation :

L'attaque chimique au fluorure d'ammonium a permis d'éliminer la couche d'oxyde recouvrant la surface de silicium. Par ailleurs, les précautions prises pour réduire les contaminations à l'oxygène durant ce troisième procédé ont permis de former un siliciure présentant une stabilité chimique suffisante pour supporter une attaque au NH₄F.

La dernière étape consiste à chauffer les échantillons à ~820°C afin d'obtenir la reconstruction 7x7 de la surface de silicium. Ce chauffage a lieu dans le bâti n°1 pendant 10min.

Observations :

La figure 3.30 présente le motif de diffraction obtenue à partir d'un échantillon ayant subi le procédé décrit ci-dessus. La maille 1x1 du silicium est clairement visible. Nous pouvons

également observer la présence d'un second réseau de maille plus grande qui semble correspondre à la maille 7x7 de la surface de silicium. Afin de vérifier la présence de cette reconstruction à l'échelle atomique, l'échantillon est observé par STM.

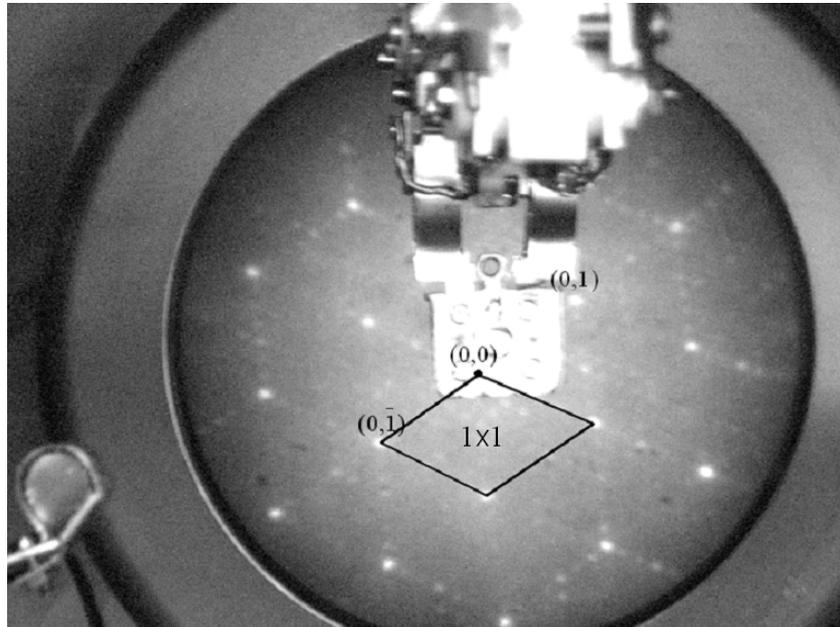


Figure 3.30 : Figure de diffraction obtenue à partir d'un échantillon ayant subi : un plasma O_2 , une attaque de la couche d'or, un chauffage sous azote à $600^\circ C$, une attaque au NH_4F (40%) et un chauffage sous ultravide à $\sim 820^\circ C$.

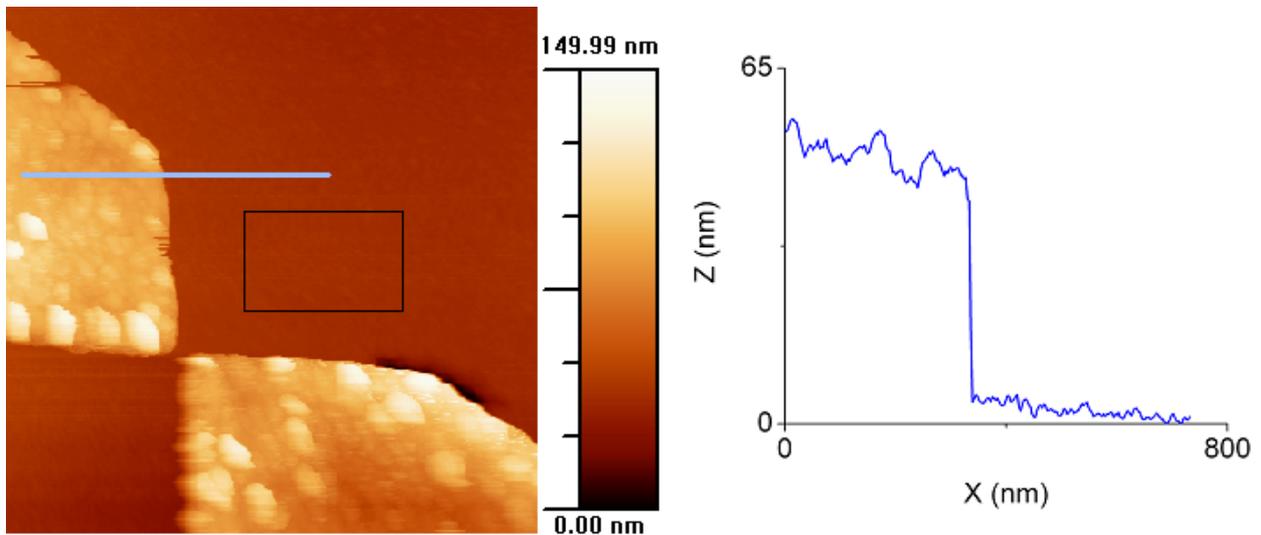


Figure 3.31 : (à gauche) Image STM d'une paire d'électrodes après chauffage à $\sim 820^\circ C$ sous ultravide. (à droite) Profil selon le trait mauve.

La figure 3.31 montre une image STM d'une paire d'électrode d'un échantillon ayant subi le procédé décrit ci-dessus. Le contraste de la surface des électrodes est quasi-uniforme, traduisant une épaisseur homogène de ces dernières. Quelques taches claires sont visibles sur la surface des électrodes. Le profil de l'électrode en haut de l'image révèle une hauteur moyenne de $\sim 40\text{nm}$, identique à celle avant chauffage. Le chauffage à $\sim 820^\circ\text{C}$ pendant 10min n'a apparemment entraîné aucune modification de la géométrie des électrodes.

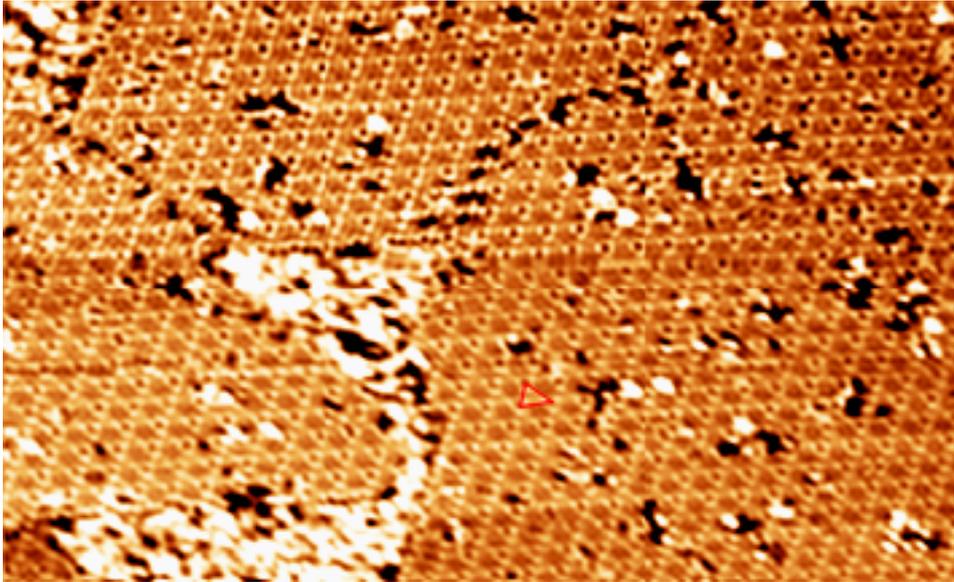


Figure 3.32 : Image STM $82\text{nm}\times 50\text{nm}$ de la surface de silicium d'un échantillon après chauffage à $\sim 820^\circ\text{C}$ pendant 10min. Bien que la surface comporte un certain nombre de défauts, la reconstruction 7×7 est visible (rouge). L'échelle des couleurs varie de noire (0\AA) à blanc (1.69\AA).

La figure 3.32 montre une image STM de la surface de silicium à côté d'une électrode (région correspondant à celle encadrée en noire sur l'image STM de la figure 3.31). Cette surface présente un arrangement périodique identifié comme étant la reconstruction 7×7 du Si(111). Les petites taches noires sur la surface représentent des défauts de reconstruction. Des dislocations sont également visibles sur cette surface ainsi que de nombreuses taches claires regroupées en forme de triangle. Ces dernières sont attribuées à des amas métalliques probablement re-déposés lors de l'attaque au $\text{NH}_4\text{F}(40\%)$.

III.4 Conclusion.

Ce chapitre nous a permis de présenter la réalisation d'électrodes en siliciure de titane séparées par un nanogap et compatibles avec une surface de Si(111)-7x7 ordonnée. Nous avons vu que l'utilisation du titane dans un procédé de microélectronique et la formation consécutive d'un siliciure engendraient un certain nombre de problèmes, notamment celui de la contamination par l'oxygène. Nous avons montré qu'un chauffage initial sous atmosphère d'azote permettait de former une barrière de diffusion empêchant ainsi la formation latérale de siliciure de titane. Ainsi, la structure géométrique initiale des électrodes a pu être conservée. Ce travail de recherche a également permis de réduire les contaminations par l'oxygène en utilisant une trempe dans une solution d'acide fluorhydrique juste avant le dépôt de titane, en recouvrant le film de titane par une fine couche d'or et en formant le siliciure dans un bâti préalablement sous ultravide. Nous avons vu que les échantillons réalisés dans ces conditions présentaient une stabilité chimique suffisante pour résister à une attaque au NH₄F et ainsi la couche d'oxyde natif recouvrant la surface de silicium a pu être éliminée.

Les résultats obtenus lors du troisième procédé ont mis en évidence d'une part, qu'un chauffage à ~820°C pendant 5min consécutivement à un plasma O₂ et une attaque chimique de 15 min dans une solution de NH₄F(40%) étaient suffisants pour obtenir une surface de Si(111)-7x7 atomiquement plane et ordonnée, et d'autre part, que le siliciure formé au niveau des électrodes ne présentait aucune modification géométrique après un tel chauffage. Ceci implique que des motifs de 1µm de large et de ~40nm d'épaisseur présentent une stabilité thermique suffisante pour subir un chauffage à ~820°C pendant 10min.

Par ailleurs, les paramètres utilisés lors des différentes étapes technologiques du procédé de fabrication des électrodes ont permis d'obtenir des gaps variant de ~7 à plus de 100nm.

En conclusion, nous avons démontré la formation d'électrodes en siliciure de titane distantes de 7nm compatibles avec une surface de Si(111)-7x7 plane.

- [1] K.Liu, Ph.Avouris, J.Bucchignano, R.Martel, et S.Sun, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 865 (2002).
- [2] Y.V.Kervennic, H.S.J.Van der Zant, A.F.Morpurgo, et L.Gurevich, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 321 (2002).
- [3] M.D.Pashley, K.W.Haberern, W.Friday, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6, 2 (1988).
- [4] G. Palasantzas, B. Ilge, S. Rogge, et L.J. Geerligs, *Microelectronics Engineering*, 46, 133 (1999).
- [5] O.V. Hul'ko, R. Boukherroub, et G.P. Lopinski, *J. Appl. Phys.*, 90, 1655 (2001).
- [6] X. Tong, et R.A. Wolkow, *Appli. Phys. Lett.*, 86, 203101 (2005).
- [7] J.P. Gambino, et E.G. Colgan, *Materials Chemistry and Physics*, 52, 99 (1998).
- [8] R. Beyers et R. Sinclair, *J. Appl. Phys.*, 57, 5240 (1985).
- [9] L.A. Clevenger, R.A. Roy, C. Cabral, Jr., K.L. Saenger, S. Brauer, G. Morales, K.F. Ludwig, Jr., G. Gifford, J. Bucchignano, J. Jordan-Sweet, P. Dehaven, et G.B. Stephenson, *J. Mater. Res.*, 10,2355 (1995).
- [10] L.A. Clevenger, et R.W. Mann, *Materials Res. Soc., Pittsburg, PA*, Vol. 320, p.15 (1994).
- [11] Z. Ma, et L.H. Allen, *Phys. Rev. B*, 49, 13501 (1994).
- [12] E.G. Colgan, J.P. Gambino, et Q.Z. Hong, *Mater. Sci. Eng.*, R16, 43 (1996).
- [13] H.J.W van Houtum, et I.J.M.M. Raaijmakers, *Mat. Res. Soc., Pittsburg, PA*, Vol.54, p.37 (1986).
- [14] T. Yoshida, S. Ogawa, S. Okuda, T. Kouzaki, et K. Tsukamoto, *Mat. Res. Soc., Pittsburg, PA*, Vol. 10, p.470 (1989).
- [15]D. Pramanik, A.N. Saxena, O.K. Wu, G.G. Peterson, et M. Tanielaian, *J. Vac. Sci. Technol.*, B2, 775 (1984).
- [16] H. Berger, et S.Y. Lin, *Electrochemical Soc.*, Vol. 87-11, p.434 (1987).
- [17] W. Tsai, M. Delfino, M.E. Day, et J.A. Fair, *IEEE Trans. Electron Devices*, 41, 1396 (1994).
- [18] M.F.C Willemsen, A.E.T Kuiper, A.H. Reader, R. Hokke, et J.C. Barbour, *J. Vac. Sci. Technol.*, B6, 53 (1988).
- [19] M.M. Farahani, S. Garg, et B.T. Moore, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 479 (1994).
- [20] M. Erola, *Thin Solid Films*, 156, 117 (1988).
- [21] K.R Williams et al, *J. Micro. Sys.*, vol.12, NO.6 (2003).

CHAPITRE IV: APPROCHE “BOTTOM-UP”.

IV.1 Introduction.	125
IV.2 Formation de nanofils en siliciure de titane sur Si(111).	128
IV.2.1 Procédé n°1.	128
IV.2.2 Procédé n°2.	137
IV.3 Etudes des nanofils en siliciure de titane par spectroscopie tunnel.	144
IV.4 Conclusion.	149
Bibliographie du chapitre 4.	150

IV.1 Introduction.

Les siliciures de métaux réfractaires tels que le TiSi_2 , TaSi_2 , MoSi_2 et WSi_2 sont largement utilisés dans la microélectronique actuelle et notamment au niveau des connexions entre les composants électroniques^[1,2]. Parmi ceux-ci, le siliciure de titane se distingue en raison de sa très faible résistivité ($13\text{-}20\mu\Omega\text{ cm}$) et de sa stabilité thermique remarquable (température de fusion 1500°C)^[3]. La première partie du chapitre 3 nous a permis d'introduire le TiSi_2 ainsi que le procédé généralement utilisé pour former la phase $C54\text{-TiSi}_2$ à partir d'un film de titane déposé sur une surface de silicium. Alors que le processus de formation de la phase $C49$ est limité par la diffusion du silicium à l'interface substrat/métal, celui de la phase $C54$ est limité par le nombre de sites de nucléation disponibles^[4]. À l'évidence, les joints de grains et les joints triples de grains sont des sites préférentiels de nucléation de la phase $C54\text{-TiSi}_2$ ^[5,6]. Aussi, lorsque les dimensions latérales du film $C49\text{-TiSi}_2$ diminuent ($<1\mu\text{m}$) et que son épaisseur descend en dessous de quelques dizaines de nanomètres, le nombre de sites de nucléation de la phase $C54\text{-TiSi}_2$ devient très faible. Pour obtenir la transition $C49\text{-C54}$, il faut alors chauffer à plus haute température (en comparaison avec un film plus large et/ou plus épais)^[5,6]. Ce chauffage entraîne une plus forte consommation de silicium et l'apparition de contraintes mécaniques importantes dans le film métallique. De plus, la rugosité de l'interface substrat/métal et de la surface du film augmentent fortement. Lorsque la densité de sites de nucléation de la phase $C54\text{-TiSi}_2$ devient insuffisante, ces défauts engendrent la détérioration des propriétés électriques du film de TiSi_2 . Il faut donc trouver des approches alternatives pour former des connexions de TiSi_2 à l'échelle nanométrique.

Récemment, des études menées par d'autres laboratoires ont montré que l'évaporation d'une faible quantité de terres rares ou de métaux de transition sur une surface de silicium atomiquement plane et ordonnée entraînait la croissance spontanée de nouvelles structures suite au chauffage du substrat^[7-17]. Ces dernières présentent des dimensions typiques de $1\text{-}10\text{nm}$ de haut, $10\text{-}40\text{nm}$ de large et de plus de $1\mu\text{m}$ de long. Elles portent ainsi la dénomination de nanofils (notés NWs). De par la récente découverte de ce procédé de nanofabrication, les études concernant les propriétés de conduction de ces NWs de siliciure sont encore peu nombreuses, mais les résultats obtenus sont des plus encourageants. Citons, par exemple, les travaux de *Z. Zhang et al*^[18] sur les NWs de Ni_2Si qui ont montré que la résistivité de ces derniers pouvaient atteindre $10\mu\Omega\text{.cm}$. Par ailleurs, les mesures électriques quatre pointes réalisées récemment par *P.A. Bennet et al*^[19] sur des NWs de siliciure de cobalt ont permis de montrer que ceux-ci affichaient une résistivité d'environ $30\mu\Omega\text{.cm}$ (soit

quasiment celle d'un film épais). De tels NWs pourraient donc offrir la possibilité de réaliser des interconnexions ou des nanoélectrodes à une échelle que les techniques conventionnelles de lithographie ne peuvent atteindre.

Des études récentes ont montré que des NWs de TiSi^1 , noté NWs-TiSi, pouvaient être formés à partir de l'évaporation d'une faible quantité de titane (inférieure à une couche atomique) sur un substrat de Si(111) chauffé à $\sim 850^\circ\text{C}^{[20]}$. Tout comme ceux en CoSi_2 et Ni_2Si , les NWs en siliciure de titane présentent une structure cristalline parfaite^[15] et devraient par conséquent afficher une faible résistivité. Alors que ce matériau est le siliciure le plus employé actuellement dans la microélectronique, il semble intéressant de déterminer si les NWs de TiSi sont de sérieux candidats pour former des interconnexions, et dans notre cas, des nanoélectrodes. En contrôlant la quantité de métal évaporé, la densité de ces NWs peut être telle que la distance séparant deux d'entre eux soit inférieure à la centaine de nanomètres^[21]. Il suffirait alors de déposer des nano-objets et de positionner deux pointes métalliques sur chacun des deux îlots formant un gap pour effectuer une étude de transport (cf. figure 1.25, « mesure quatre pointes »). Par rapport à notre approche « top-down », cette méthode écarte les risques de détérioration des électrodes lors de la reconstruction de la surface de silicium puisque celle-ci est effectuée avant dépôt du métal. Afin de déterminer si des mesures de transport peuvent être réalisées à travers des nano-objets déposés entre deux NWs-TiSi, il est cependant essentiel de comprendre les mécanismes de transport à l'interface NW-TiSi/substrat.

Pour mener l'étude de ces structures, nous avons choisi d'utiliser la microscopie à effet tunnel. Cette technique offre à la fois la possibilité d'observer des surfaces avec une résolution atomique, via le mode topographique (cf. chapitre 1), et également d'analyser une structure électronique locale via le mode spectroscopique (cf. chapitre 2). Le microscope utilisé pour cette étude se trouve dans le bâti décrit dans la section II.3.1 du chapitre 2 (appelé par la suite bâti n°2).

Notre travail de recherche consiste dans un premier temps, à réaliser ces NWs-TiSi. Aux vues des travaux de *Bennett et al*^[14], il semblerait que la croissance de ces îlots se fasse par endotaxie, c'est à dire que les atomes de titane passent en dessous de la surface et réagissent avec des atomes de silicium pour former des îlots enterrés facettés. La croissance de ces îlots se fait dans une direction privilégiée pour laquelle le désaccord de maille doit être plus faible.

¹ Comme plusieurs phases ont été observées, la notation TiSi désigne le système Ti-Si plutôt que la phase.

Cette croissance aboutit donc à la formation de structures aux dimensions anisotropes. Pour former des structures aux dimensions importantes, il faut que les atomes de titane puissent diffuser sur la surface. *La température est donc le paramètre qui va permettre de contrôler principalement la croissance de ces structures.*

Dans un deuxième temps, il s'agit d'étudier les mécanismes de transport à l'interface NW-TiSi/substrat.

IV.2 Formation de NWs-TiSi sur Si(111).

Les premiers travaux relatant la formation de NWs concernent les siliciures de terres-rares déposés sur Si(100) à 650°C ^[7,8,10,22]. La forme typique de ces structures est à priori attribuée à l'anisotropie du désaccord entre la maille du NW et celle de la surface. Par conséquent, la croissance est favorisée selon la direction où le désaccord de mailles est le plus faible, et aboutit à la création de fines structures s'étendant sur quelques micromètres. La formation de NWs à partir de Ti sur Si(111) (noté Ti/Si(111)) constitue une alternative intéressante par rapport aux terres-rares/Si(100). En effet, le Si(111) possède une symétrie d'ordre trois, ce qui laisse présager une croissance des NWs-TiSi selon trois directions. À l'inverse des NWs-terres-rares/Si(100) où une marche atomique sépare deux NWs de directions différentes, il est alors possible qu'il se forme sur une même terrasse atomique des NWs ayant chacun une direction différente et donc que leurs extrémités soient adjacentes. La surface de Si(111) augmente ainsi les chances d'utiliser ces NWs comme nanoélectrodes.

Cette section présente les deux modes opératoires utilisés pour former des NWs-TiSi sur une surface de Si(111) reconstruite 7×7 . Tout d'abord, l'évaporation de titane sur la surface à température ambiante suivi de chauffages à différentes températures. Puis, l'évaporation de titane sur la surface maintenue à la température de $\sim 800^{\circ}\text{C}$. Pour chaque méthode, nous décrivons les conditions expérimentales puis nous présentons les résultats obtenus.

IV.2.1 Procédé n°1.

Préparation de la surface de silicium.

Pour cette étude, nous avons utilisé des substrats de Si(111) de type n ($0.005\Omega\cdot\text{cm}$). La préparation de la surface de silicium se fait sous ultravide, dans la chambre de préparation du bâti n°2 (cf. §II.2 Chapitre2). L'échantillon est ensuite placé dans la chambre STM afin de contrôler l'absence de pollutions et la nature de la reconstruction de la surface.

Dépôt du titane.

Le dépôt est effectué sous ultravide par sublimation du titane en chauffant un fil de Ti (pureté 99.6%) par effet joule pendant une dizaine de minutes et en positionnant l'échantillon au-dessus du filament. La quantité de métal déposé (environ une couche atomique, notée $\sim 1\text{ML}$) est contrôlée par une balance à quartz située au-dessus de l'échantillon.

Chauffage à $\sim 700^\circ\text{C}$.

Consécutivement à ce dépôt, l'échantillon est chauffé $5mn$ à $\sim 700^\circ\text{C}$ et ramené à température ambiante. Les images STM présentées dans la section suivante ont été acquises à $77K$.

Observations :

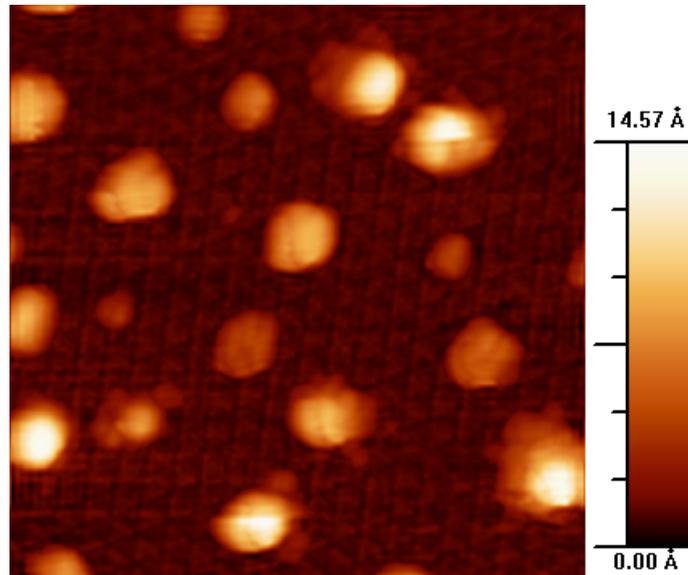


Figure 4.1 : Image STM $50nm \times 50nm$ de la surface de l'échantillon après dépôt de $\sim 1ML$ de Ti et d'un chauffage consécutif à $\sim 700^\circ\text{C}$; tension de polarisation : $-2.5V$; courant : $130pA$.

La figure 4.1 montre une image STM $50nm \times 50nm$ de la surface de l'échantillon. Nous pouvons observer une distribution inhomogène de petits îlots avec un taux de couverture de $\sim 0.6ML$. Ces derniers présentent une forme géométrique se rapprochant d'un demi-ellipsoïde de révolution aplati. Le diamètre de ces îlots s'étend de 2 à $12nm$ et la hauteur de 2.5 à 12Å , avec une majorité d'îlots affichant $\sim 8nm$ de diamètre et $\sim 8\text{Å}$ de haut (cf. figure 4.2).

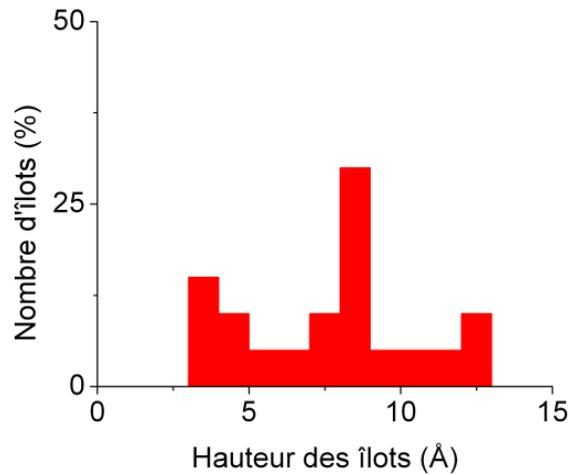


Figure 4.2 : Statistique de la dispersion de la hauteur des îlots après chauffage à $\sim 700^{\circ}\text{C}$.

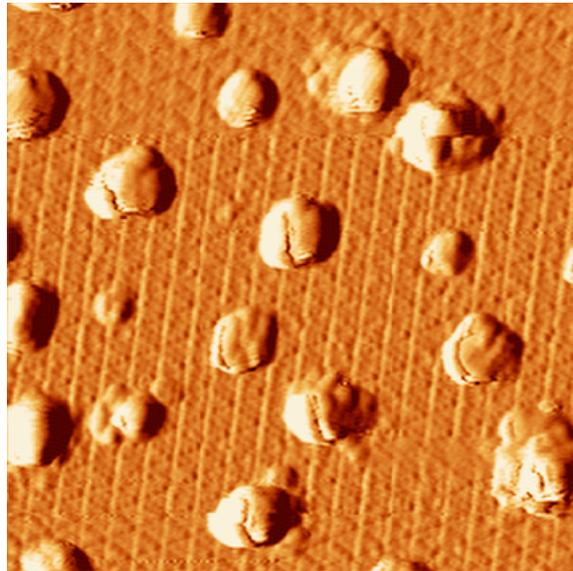


Figure 4.3 : Dérivée de la figure 4.1.

La figure 4.3 montre la dérivée de l'image STM présentée sur la figure 4.1. Un tel traitement permet d'uniformiser le contraste d'une image et ainsi de faire ressortir les détails des zones de plus faible hauteur. Bien que le recuit ait été effectué à une température de 700°C , température inférieure à la température de transition de phase $1\times 1 \rightarrow 7\times 7$, il semble que les atomes de Si parviennent à s'arranger dans la phase 7×7 , sans donner lieu à la formation d'un grand nombre de défauts.

La figure 4.4(a) présente une image STM agrandie d'un îlot de diamètre égal à 8nm et de hauteur égale à $\sim 7\text{\AA}$. Ce dernier présente une forme géométrique se rapprochant d'un demi-ellipsoïde de révolution aplati, mais aucune reconstruction de surface n'est visible sur celui-ci. La figure 4.4(b) montre une représentation 3D de cet îlot. Nous pouvons constater que la reconstruction de la surface de silicium est conservée autour de celui-ci.

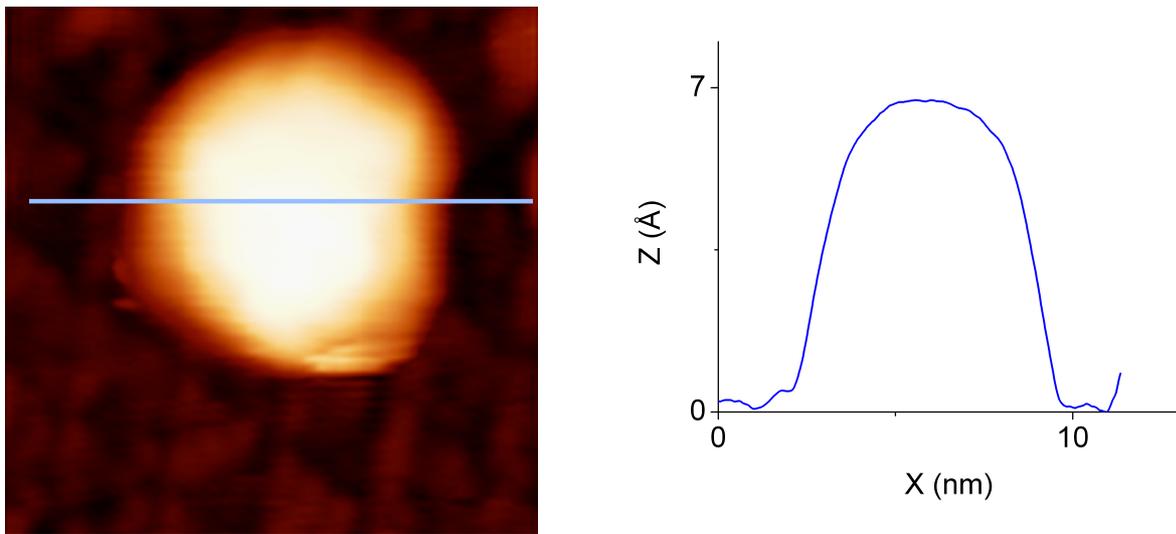


Figure 4.4(a) : (à gauche) : Image STM d'un îlot typiquement observé après dépôt de $\sim 1\text{ML}$ de Ti et d'un chauffage consécutif à $\sim 700^\circ\text{C}$; tension de polarisation : -2.6V et courant de 55pA . (à droite) Profil de l'îlot.

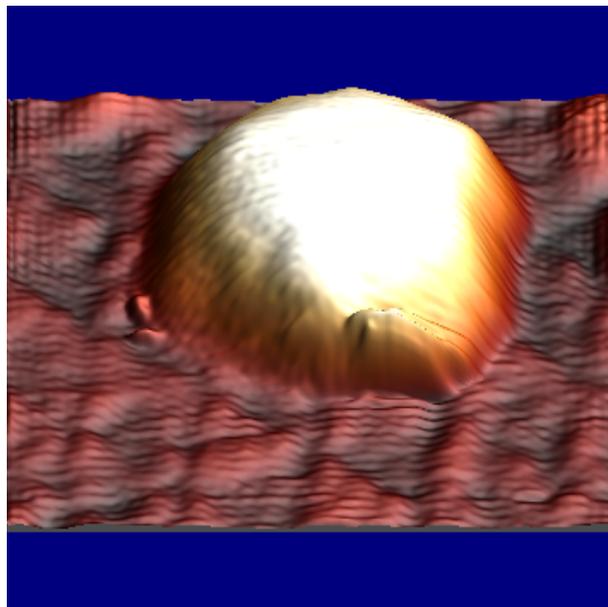


Figure 4.4(b) : Représentation 3D de l'îlot de l'image STM agrandie de la figure 4.4(a).

Chauffage à $\sim 850^\circ\text{C}$.

Afin de connaître l'évolution de la structure de ces îlots par un apport d'énergie supplémentaire, l'échantillon est chauffé *5mn* sous ultravide à $\sim 850^\circ\text{C}$ puis ramené à température ambiante. Les images STM présentées dans la section suivante ont été acquises à 77K .

Observations :

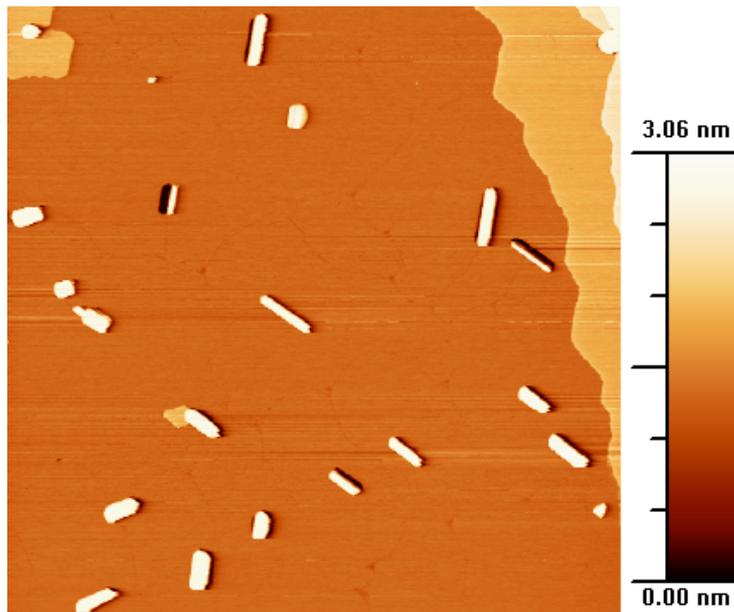


Figure 4.5 : Image STM $1.3\mu\text{m} \times 1.3\mu\text{m}$ de la surface de l'échantillon après un chauffage à $\sim 850^\circ\text{C}$; tension de polarisation : $+2\text{V}$; courant : 70pA .

La figure 4.5 présente une image STM $1.3\mu\text{m} \times 1.3\mu\text{m}$ de la surface de l'échantillon. Nous pouvons observer une distribution aléatoire de structures aux dimensions nanométriques avec un taux de couverture égal à $\sim 0.3\text{ML}$. La majorité des îlots ($\sim 75\%$, noté classe A) affichent une forme rectangulaire de 30 à 40nm de large, 60 à 90nm de long et une hauteur de 4 à 8nm ; $\sim 25\%$ des îlots (noté classe B) présentent une structure plus fine et allongée de 10 à 30nm de large, 70 à 120nm de long et 4 à 7nm de haut. De manière générale, le plus grand axe des îlots est orienté parallèlement à une des directions $\langle 110 \rangle$. Cependant, d'autres orientations non identifiables sont également observées.

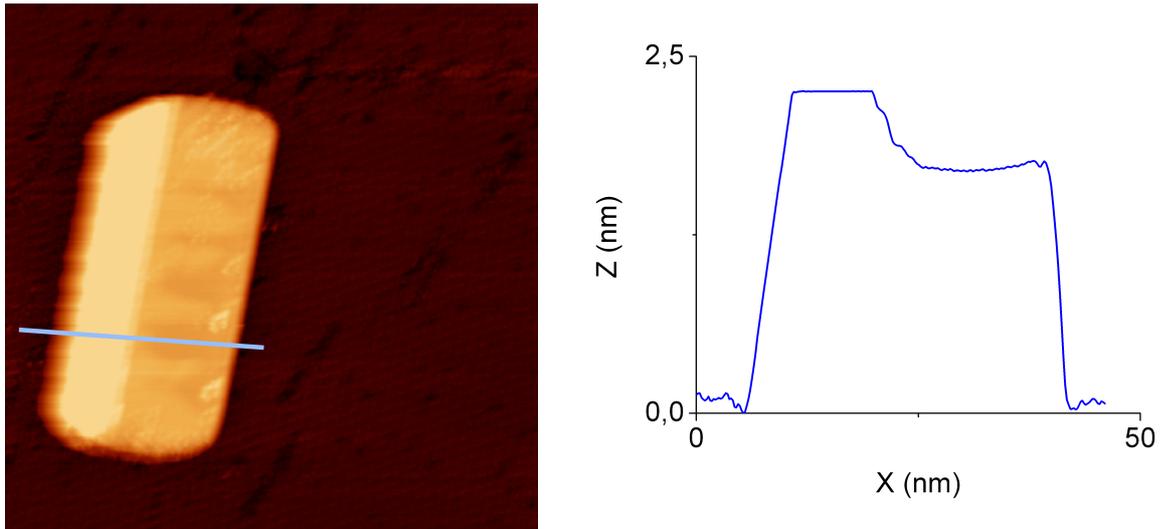


Figure 4.6 : (à gauche) Image STM $100\text{nm}\times 100\text{nm}$ d'un îlot de classe A ; tension de polarisation : -1V ; courant : 70pA . (à droite) Profil de l'îlot.

La figure 4.6 présente une image STM $100\text{nm}\times 100\text{nm}$ d'un îlot de classe A aux dimensions typiques de $\sim 40\text{nm}$ de large sur $\sim 70\text{nm}$ de long. Le côté définissant la longueur est généralement parallèle aux directions $\langle 110 \rangle$. La surface de cet îlot est composée de deux plateaux parallèles à la surface de Si(111). Le plateau supérieur situé à une hauteur de 25Å par rapport à la surface de Si(111) affiche une rugosité indiscernable par notre pointe STM. Le plateau inférieur se situe à 15Å au-dessus de la surface de Si(111) et possède une rugosité de $\sim 1\text{Å}$. Comme le montre l'image 3D de la figure 4.7, la surface de ce plateau présente une alternance de zones plus hautes que d'autres et une reconstruction est visible sur cette terrasse.

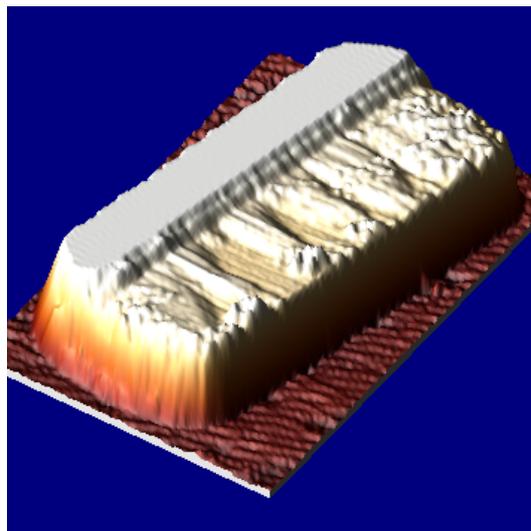


Figure 4.7 : Représentation 3D de l'îlot de classe A de l'image STM de la figure 4.6.

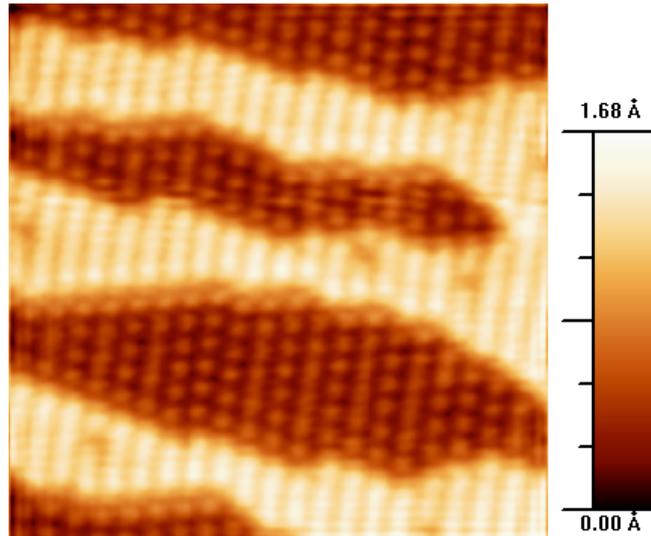


Figure 4.8 : Image STM $15\text{nm}\times 15\text{nm}$ de la reconstruction de surface d'un plateau inférieur d'un îlot de classe A ; tension de polarisation : $+1.5$; courant : 50pA .

La figure 4.8 présente une image STM $15\text{nm}\times 15\text{nm}$ du plateau inférieur d'un îlot de classe A. Nous pouvons distinguer deux types de zones. Les zones les plus foncées affichent des liaisons pendantes bien distinctes formant des colonnes parallèles et des lignes discontinues. Les colonnes sont espacées de $\sim 7.2\text{Å}$ et les (pseudo-)lignes de $\sim 6.4\text{Å}$. Une analyse par transformée de Fourier de l'image ne révèle aucune structure périodique. Les zones les plus claires sont constituées de colonnes. La hauteur apparente entre une zone claire et une zone sombre est de $\sim 1\text{Å}$.

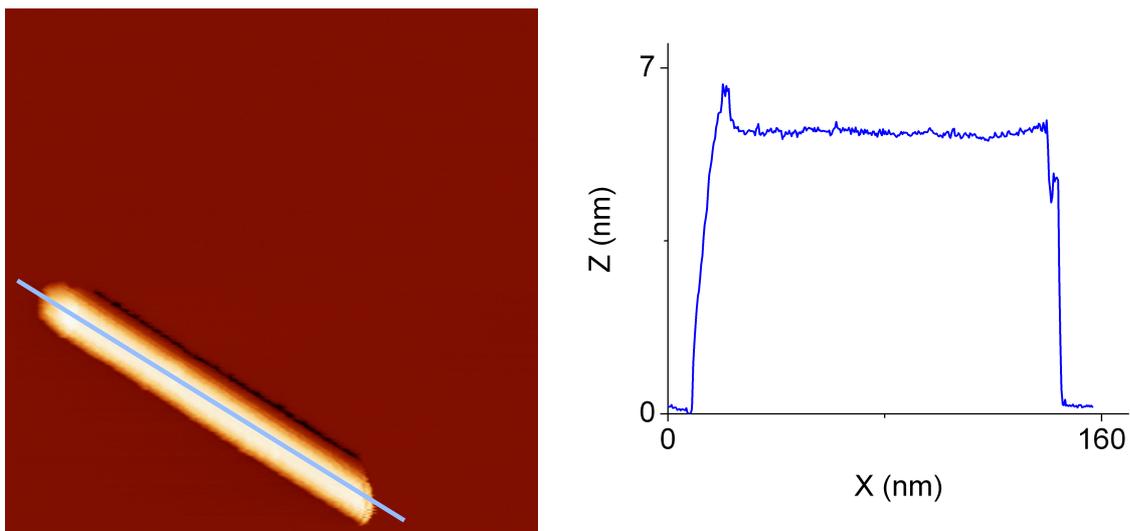


Figure 4.9 : (à gauche) Image STM $180\text{nm}\times 180\text{nm}$ d'un îlot de classe B ; tension de polarisation : -2V ; courant : 70pA . (à droite) Profil de l'îlot.

La figure 4.9 représente une image STM d'un îlot de classe B typiquement observé. Ce dernier affiche une longueur de $\sim 140\text{nm}$, une largeur de $\sim 20\text{nm}$ et une hauteur de $\sim 6\text{nm}$. Le côté définissant la longueur est généralement parallèle aux directions $\langle 110 \rangle$. La forme géométrique se rapproche d'un parallélépipède avec une base plus large que le sommet. La face supérieure de ces îlots présente une faible rugosité ($\sim 1\text{Å}$) et aucune reconstruction de surface n'y est visible.

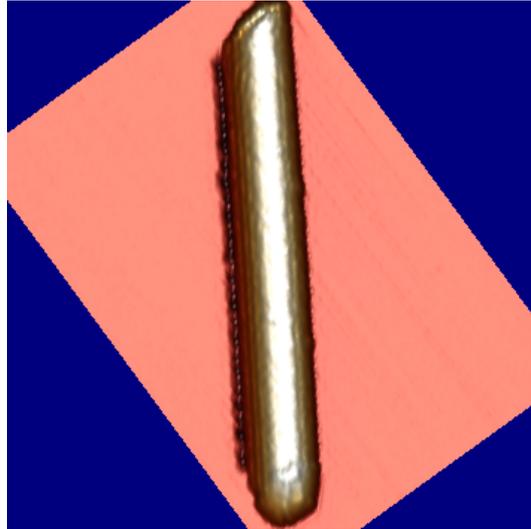


Figure 4.10 : Représentation 3D de l'îlot de classe B de l'image STM de la figure 4.9.

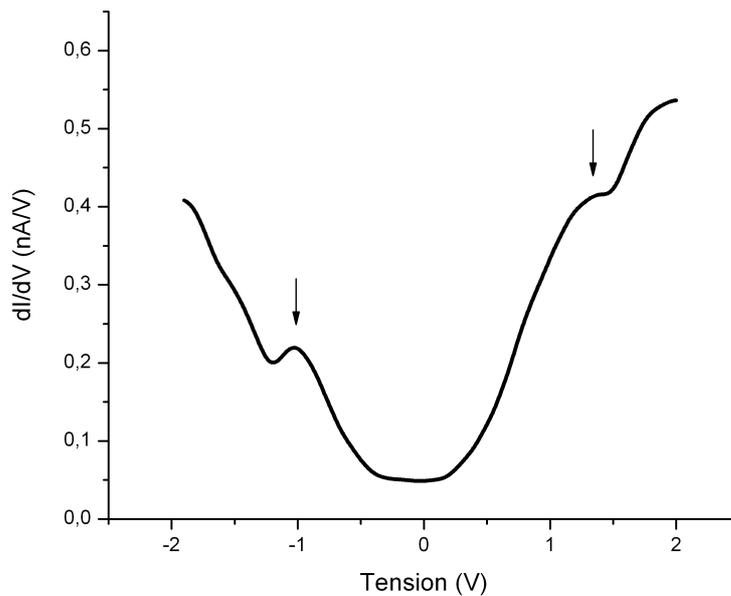


Figure 4.11 : Spectre de la conductivité obtenu à 77K sur le plateau inférieur des îlots de classe A.

La figure 4.11 présente un spectre de conductivité typiquement obtenu à $77K$ sur le plateau inférieur des îlots de classe A. Nous pouvons observer que la conductance différentielle affiche une valeur finie en $0V$, ce qui traduit un comportement métallique de ces derniers. Ce résultat permet d'envisager d'utiliser ces nanostructures comme nanoélectrodes. Les pics situés à $\sim -1eV$ et $\sim +1.5eV$ sont probablement reliés aux bandes des états de surface.

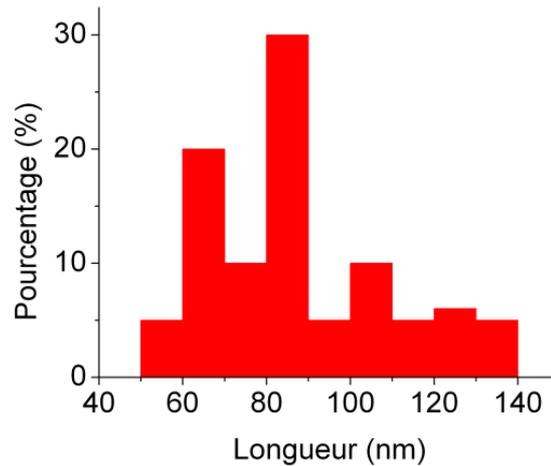


Figure 4.12 : Statistique de la dispersion de la longueur des structures formées par chauffage à $\sim 850^{\circ}C$.

Aux vues des dimensions géométriques des îlots formés par ce type de procédé (cf. figure 4.12), l'étude par spectroscopie tunnel n'a pas été menée plus en avant. En effet, aucun NW n'a été observé au cours de cette première étude. Les systèmes présentant la longueur la plus importante sont les îlots de classe B. Comme mentionné ci-dessus, ces derniers affichent des dimensions typiques de $\sim 140nm$ de long, $\sim 20nm$ de large et $\sim 6nm$ de haut et ne représentent que $\sim 25\%$ des îlots formés. Le dépôt de Ti sur un substrat à température ambiante suivi d'un recuit semble favoriser la nucléation d'une phase Ti-Si plutôt que la diffusion des atomes de titane. Il paraît donc difficile de réaliser des structures aux longueurs supérieures à $1\mu m$. C'est pourquoi une autre approche a été mise en œuvre afin de favoriser la diffusion des atomes de titane sur la surface de silicium et non la nucléation d'une phase Ti-Si.

IV.2.2 Procédé n°2.

La préparation de la surface de silicium est effectuée et contrôlée selon la même démarche que celle décrite pour le procédé n°1.

Dépôt du titane.

Le dépôt est effectué sous ultravide par sublimation du titane en chauffant un fil de Ti (pureté 99.6%) par effet joule pendant une dizaine de minutes et en positionnant l'échantillon au-dessus du filament. La quantité de métal déposé (environ une couche atomique, notée ~1ML) est contrôlée par une balance à quartz située au-dessus de l'échantillon. Pendant le dépôt, la surface de Si(111) reconstruite initialement 7×7 est chauffée à $\sim 800^\circ\text{C}$ et la pression dans la chambre de préparation est maintenue en dessous des $5 \times 10^{-10} \text{Torr}$. Après le dépôt, l'échantillon est ramené en moins de 5sec à température ambiante puis transféré vers le microscope à effet tunnel où il est refroidi à des températures inférieures à 77K.

Observations :

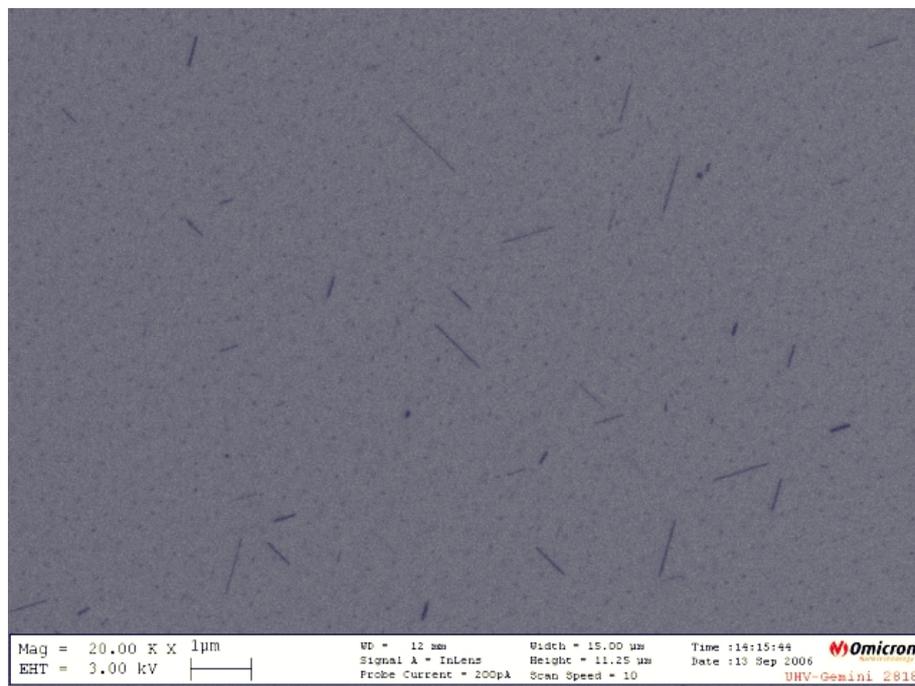


Figure 4.13 : Image MEB de la surface de l'échantillon après dépôt selon le procédé n°2.

La figure 4.13 présente une image MEB de la surface de Si(111) après dépôt de $\sim 1\text{ML}$ de titane et chauffage simultané de l'échantillon à $\sim 800^\circ\text{C}$. Nous pouvons observer la présence d'îlots parmi lesquels des NWs de plus de $1\mu\text{m}$ de long sont clairement visibles. L'échelle de cette image ne permet pas de distinguer les autres types d'îlots. Cependant, il est intéressant de noter que certains NWs ne sont séparés que par quelques dizaines de nanomètres et pourraient donc être utilisés comme nanoélectrodes.

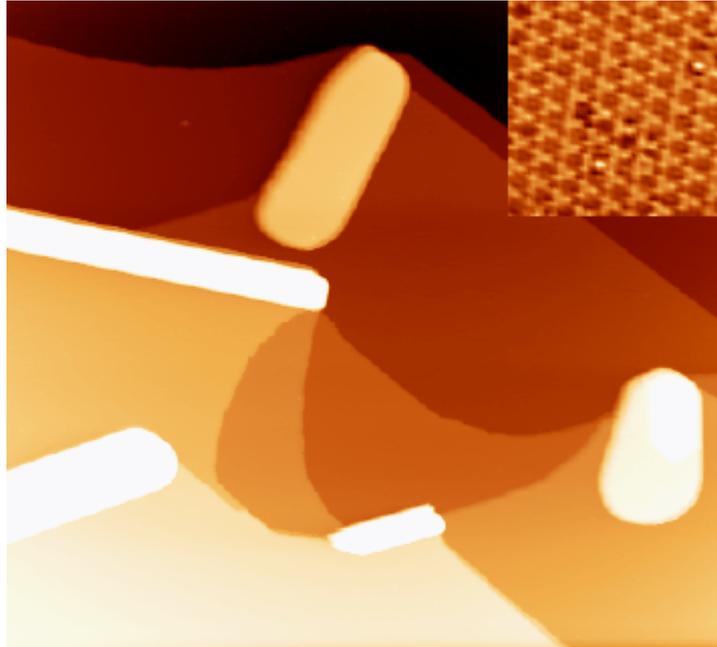


Figure 4.14 : Image STM $1.2\mu\text{m} \times 1.1\mu\text{m}$ de la surface de silicium après dépôt de Ti et d'un chauffage simultané à $\sim 800^\circ\text{C}$; tension de polarisation : $+2\text{V}$; courant : 100pA . En haut à droite de l'image, agrandissement de la surface de silicium entre les nanofils.

La figure 4.14 présente une image STM $1.2\mu\text{m} \times 1.1\mu\text{m}$ d'îlots typiquement observés sur la surface de Si(111) après dépôt selon le procédé décrit ci-dessus. Deux types d'îlots ont été généralement observés. Les premiers exhibent une forme quasi-rectangulaire de dimensions ~ 50 à $\sim 170\text{nm}$ de large, ~ 140 à $\sim 500\text{nm}$ de long et ~ 0.8 à 3nm de haut avec une face supérieure plane. Les deuxièmes s'apparentent à des nanofils avec une largeur de ~ 30 à $\sim 110\text{nm}$, une longueur supérieure à $1\mu\text{m}$ et une hauteur de ~ 2.5 à $\sim 7\text{nm}$. Le taux de recouvrement de la surface de silicium par ces îlots est difficile à déterminer étant donné que la densité de ces derniers varie d'une région à l'autre de l'échantillon. D'après une statistique basée sur les images STM obtenues, nous avons déterminé que $\sim 60\%$ des îlots se conformaient au premier type décrit ci-dessus, et $\sim 40\%$ présentaient les caractéristiques d'un

nanofil. La reconstruction de la surface de silicium ne semble pas avoir été perturbée par le dépôt de Ti et le chauffage simultané à $\sim 800^{\circ}\text{C}$ (cf. image STM agrandie de la surface de Si(111) en haut à droite de la figure 4.14). De plus, le substrat ne présente à priori aucune « tranché » ou « cratère », déformations pourtant typiques de la formation d'électrodes en TiSi_2 à partir du chauffage d'un film de Ti déposé sur un substrat de Si^[27,28]. Cependant, comme observé sur l'image STM de la figure 4.14, les zones de forte densité d'îlots présentent une multitude de doubles marches atomiques.

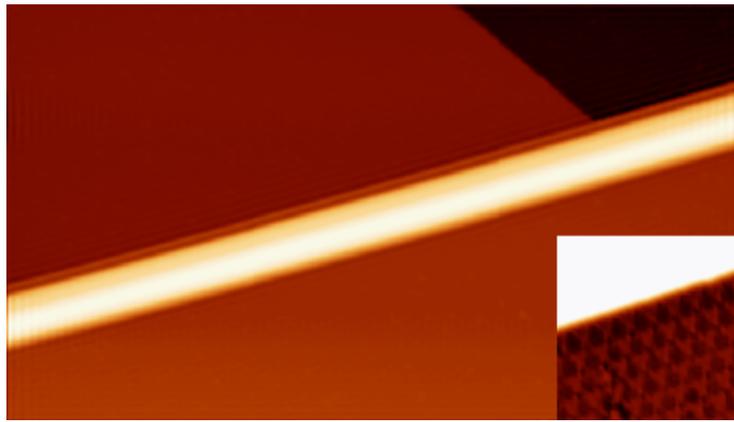


Figure 4.15 : Image STM $1.3\mu\text{m}\times 0.72\mu\text{m}$ d'un NW ; tension de polarisation : $+2\text{V}$; courant : 100pA . (en bas à droite) Zoom sur l'interface NW/Si. (à droite) Profil du NW.

La figure 4.15 présente une image STM $1.3\mu\text{m}\times 0.72\mu\text{m}$ d'une portion d'un NW affichant une largeur de $\sim 110\text{nm}$, une hauteur de $\sim 4\text{nm}$ et une longueur de plus de $1.3\mu\text{m}$. Ce type de NW a été typiquement observé pendant cette étude. De manière générale, nous avons constaté que les NWs se formaient le long des bords de marches atomiques, sans orientation cristallographique préférentielle. Bien qu'aucune reconstruction de surface n'ait été identifiée, la morphologie singulière de ce type de système laisse supposer un arrangement ordonné de la structure. De plus, l'interface abrupte entre le NW et la surface de Si tend à confirmer cette hypothèse (cf. image STM agrandie de l'interface NW/Si en bas à droite de l'image STM de la figure 4.15).

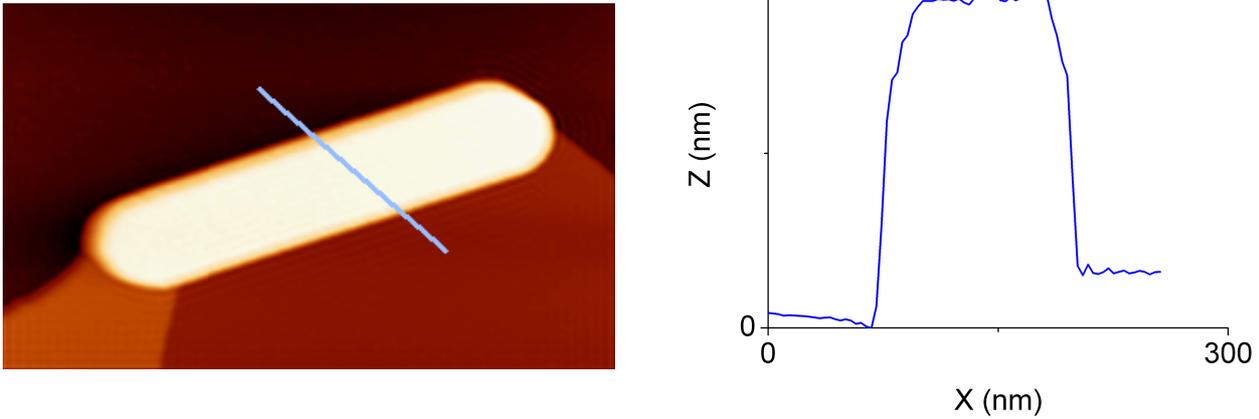


Figure 4.16 : (à gauche) Image STM $630nm \times 380nm$ d'un îlot quasi-rectangulaire ; tension de polarisation : $+2V$; courant : $100pA$. (à droite) Profil de l'îlot.

Parmi les îlots de forme quasi-rectangulaire, nous avons distingué trois types. Les dimensions typiques du premier type d'îlot (cf. figure 4.16) sont $\sim 130nm$ de large, $\sim 500nm$ de long et $\sim 3nm$ de haut. Il a été observé que ce dernier se formait préférentiellement le long des bords de marches atomiques. Bien que ce type d'îlot présente une face supérieure plane de très faible rugosité ($< 1\text{\AA}$), aucune reconstruction de surface n'a été identifiée. Pourtant, l'interface abrupte entre la surface et l'îlot et la morphologie structurée de ce dernier laisse supposer un arrangement ordonné de la structure.

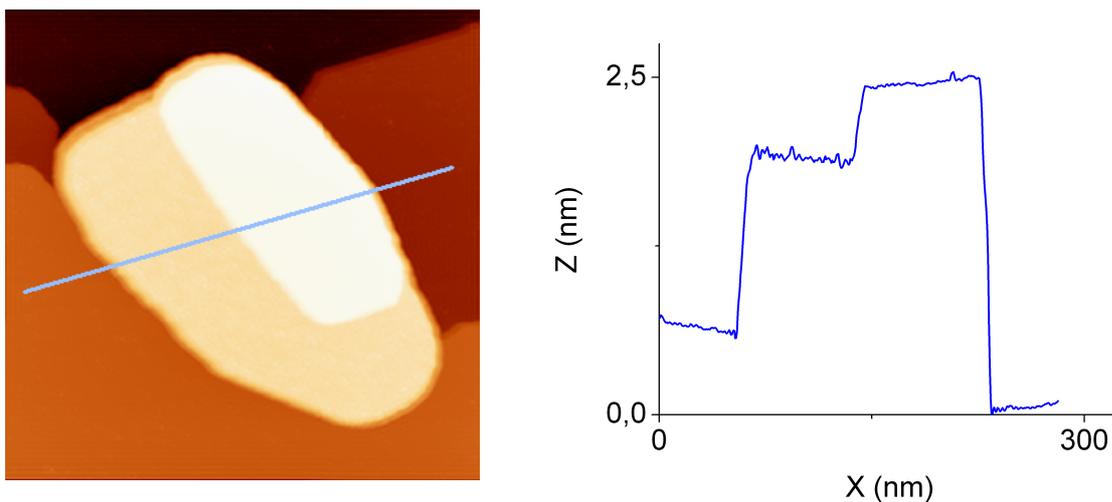


Figure 4.17 : (à gauche) Image STM $300nm \times 300nm$ d'un îlot ; tension de polarisation : $+2V$; courant : $100pA$. (à droite) Profil de l'îlot.

Le deuxième type d'îlot (cf. figure 4.17) présente les dimensions typiques de $\sim 180\text{nm}$ de large et $\sim 270\text{nm}$ de long. La face supérieure est constituée de deux plateaux parallèles au plan (111) de la surface de silicium. Le plateau inférieur affiche une hauteur de $\sim 1.5\text{nm}$ et une rugosité de $\sim 1.2\text{\AA}$. Le plateau supérieur se situe $\sim 5\text{\AA}$ au-dessus du plateau inférieur et présente une rugosité de $\sim 0.5\text{\AA}$. Aucune reconstruction n'a été identifiée sur ces deux plateaux. Il a été observé que ce type d'îlot se formait aussi bien le long des bords de marches atomiques que sur les terrasses. Tout comme les îlots précédemment décrits, ceux-ci exposent une interface abrupte avec la surface de silicium. L'observation d'une face supérieure composée de deux plateaux tend à démontrer une croissance couche par couche.

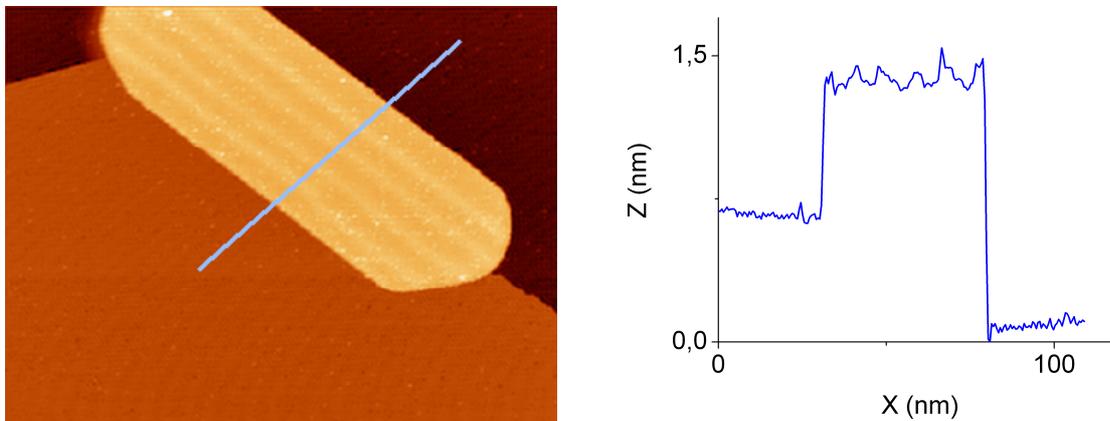


Figure 4.18 : (à gauche) Image STM $170\text{nm} \times 140\text{nm}$ d'un îlot présentant une reconstruction de surface ; tension de polarisation : $+2\text{V}$; courant : 100pA . (à droite) Profil de l'îlot.

L'image STM de la figure 4.18 montre le troisième type d'îlots rectangulaires typiquement observés. Ce dernier présente les dimensions suivantes : $\sim 50\text{nm}$ de large, $\sim 150\text{nm}$ de long et $\sim 0.7\text{nm}$ de haut. Il se forme préférentiellement sur le bord des marches atomiques. Sa face supérieure est parallèle à la surface de silicium et présente une reconstruction de surface.

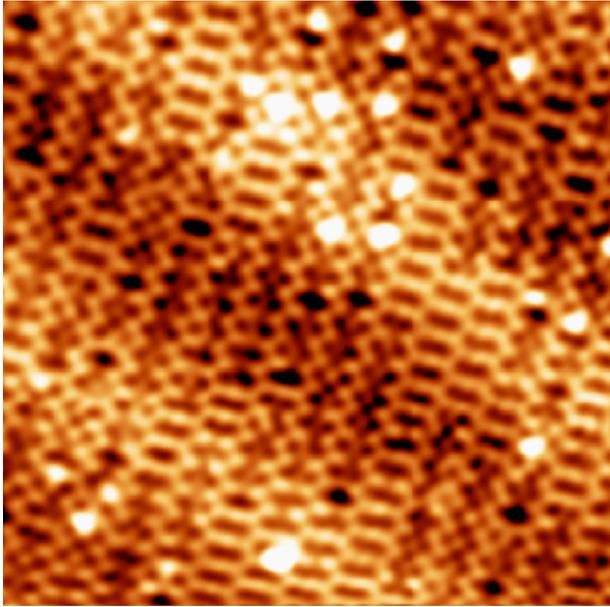


Figure 4.19(a) : Image STM $30nm \times 30nm$ de la surface d'un îlot présentant une reconstruction de surface ; tension de polarisation : $+2V$; courant : $100pA$.

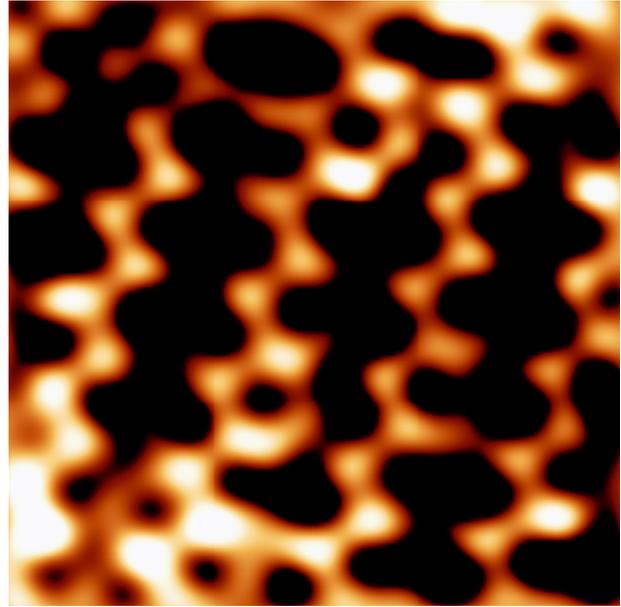


Figure 4.19(b) : Zoom sur une zone de la surface composée de rangées en forme de dents de scie distantes de $\sim 1.7nm$. Les sommets des dents de scie en forme de boules sont espacés de $\sim 0.8nm$.

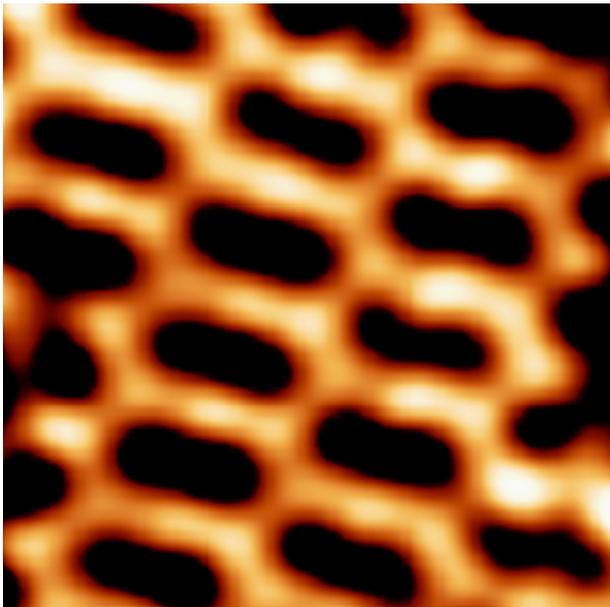


Figure 4.19(c) : Zoom sur une zone de la surface où les rangées en forme de dents de scie forment localement des hexagones. Les centres des hexagones sont espacés de $\sim 1.4nm$.

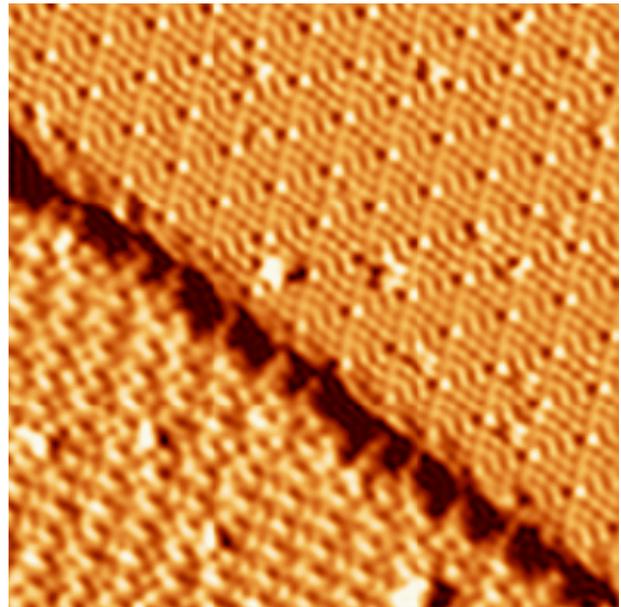


Figure 4.19(d) : Dérivée d'une image STM $27nm \times 27nm$ de l'interface entre un îlot et la surface de silicium ; tension de polarisation : $+2V$; courant : $100pA$.

La figure 4.19(a) présente une image STM de la reconstruction de surface de l'îlot décrit précédemment. Des rangées verticales, espacées de $\sim 1.7nm$, en forme de dents de scie sont visibles (cf. figure 4.19(b)). Les sommets des dents de scie, en forme de petites boules, sont distants de $\sim 0.8nm$. Localement, certaines de ces rangées se rejoignent et forment des

hexagones dont les centres sont espacés de $\sim 1.4\text{nm}$ (cf. figure 4.19(c)). La surface affiche une alternance de zones claires et foncées en forme de vagues. Des tâches claires sont également visibles sur cette surface reconstruite mais il ne semble pas y avoir de corrélation entre celles-ci et la reconstruction de surface de cet îlot. Les rangées en forme de dents de scie sont orientées selon une des directions cristallographiques $\langle 110 \rangle$ de la surface de silicium (cf. figure 4.19(d)). Cette dernière ne présente aucun défaut ponctuel particulier à proximité de l'îlot.

Interprétation :

En comparant les images STM des figures 4.5 et 4.13, nous pouvons observer que le procédé n°2 a entraîné la formation d'une densité plus faible d'îlots. Cependant, ces derniers affichent une taille supérieure à celle des îlots formés lors du procédé n°1. Il semble donc que le chauffage durant le dépôt favorise la diffusion des atomes de Ti sur la surface au profit de la nucléation d'îlots de siliciure de titane.

Le deuxième type de structures observées sont les NWs. Ces derniers présentent des dimensions typiques de ~ 30 à $\sim 110\text{nm}$ de large, une longueur supérieure à $1\mu\text{m}$ et une hauteur de ~ 2.5 à $\sim 7\text{nm}$. Ces derniers se forment préférentiellement le long des bords de marches atomiques. Alors que pour les siliciures de terres-rares/Si(100) cette forme fine et longue est attribuée à l'anisotropie du désaccord entre paramètres de mailles, les travaux de *P.A. Bennett et al*^[15] semblent écarter cette hypothèse pour les NWs de TiSi sur Si(111). Afin de valider l'utilisation de ces NWs en tant que nanoélectrodes, les propriétés de conduction de ces derniers ainsi que le couplage électronique entre les états d'un NW de TiSi et ceux de volume et/ou de surface du silicium ont été étudiés par spectroscopie à effet tunnel à différentes températures.

IV.3 Etudes des NWs-TiSi par spectroscopie tunnel.

La section précédente nous a permis de montrer que nous savions réaliser des NWs de TiSi à la morphologie structurée et de plus de un micromètre de long. Afin de déterminer si des mesures de transport peuvent être réalisées à travers des nano-objets déposés entre deux NWs-TiSi, il est essentiel de comprendre les mécanismes de transport à l'interface NWs-TiSi/substrat, et de savoir si les états électroniques des nanofils peuvent être découplés de ceux du silicium. La spectroscopie tunnel a été introduite dans le chapitre 2. Les mesures spectroscopiques ont été acquises avec une distance pointe-échantillon constante, en modulant la tension appliquée à l'échantillon par un signal de fréquence 1kHz et d'amplitude égale à 6mV_{rms} . Une détection synchrone (ou « lock-in amplifier ») est utilisée pour extraire du signal mesuré celui en phase avec la modulation, signal directement proportionnel à la conductance différentielle dI/dV ¹. La section suivante présente les résultats obtenus en étudiant les mécanismes de transport à l'interface NWs-TiSi/substrat ainsi qu'une méthode pour déterminer la hauteur de la barrière Schottky entre les NWs et la surface de silicium.

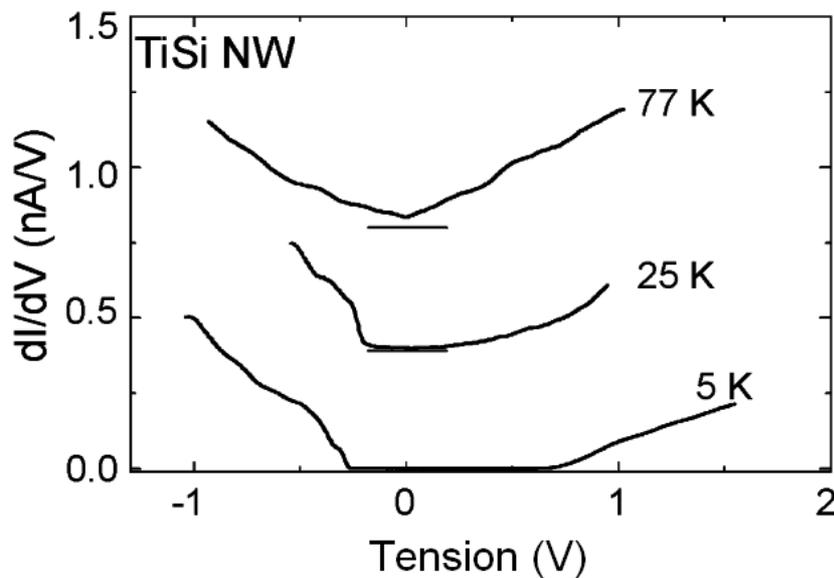


Figure 4.20 : Spectres de la conductivité obtenus par mesures spectroscopiques sur des NWs-TiSi à différentes températures. Les courbes sont décalées pour plus de clarté et le zéro de conductivité est indiqué par un trait horizontal.

¹ $I(V) = I(V_0 + V_\omega \cos \omega t)$ avec $V_\omega = 6\text{mV}_{rms}$ et $\omega = 1\text{kHz}$. En considérant la jonction comme un élément passif non-linéaire, la tension développée à ses bornes peut s'exprimer à l'aide d'un développement en série de Taylor : $I(V) = I(V_0) + \left(\frac{dI}{dV}\right)_{V_0} V_\omega \cos \omega t + \dots$ La composante mesurée en ω est directement proportionnelle à dI/dV .

La figure 4.20 présente des mesures spectroscopiques typiquement obtenues sur des NWS-TiSi à 77K, 25K et 5K. A T=77K, la courbe dI/dV montre une valeur finie en 0V, ce qui indique que le comportement des NWs est métallique. A T=25K, la conductance différentielle devient nulle pour une tension de 0V et nous avons vérifié que pour des températures inférieures, une région de conductance nulle existait également autour de 0V. A T=5K, cette région s'étend sur 0.92V et présente une asymétrie par rapport à 0V : elle est décalée vers les énergies positives. Les analyses réalisées par microdiffraction d'électrons sur des NWS-TiSi ont démontré la présence des phases C49 et C54 à l'intérieur de ceux-ci^[15]. Le comportement métallique de ces dernières étant établi même à 5K^[24,25], cette modification du transport ne peut être attribuée à une dépendance de la conductivité des NWs en fonction de la température.

Afin de comprendre l'origine de cette zone de conductance nulle dans les courbes dI/dV obtenues sur des NWS-TiSi pour des températures inférieures à 77K, des mesures spectroscopiques ont également été réalisées sur la surface de Si(111) reconstruite 7x7.

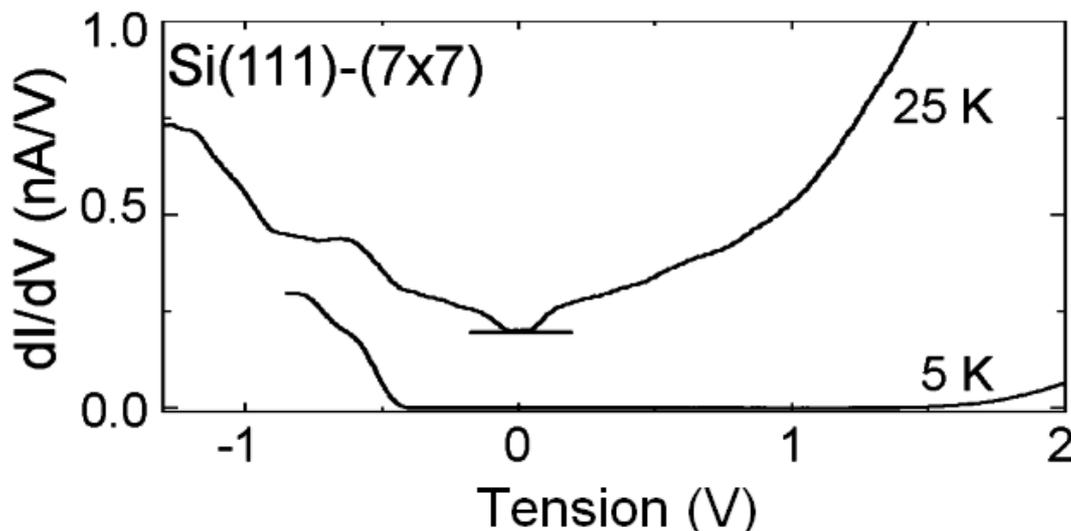


Figure 4.21 : Spectres de la conductivité obtenus par mesures spectroscopiques sur la surface de Si(111) reconstruite 7x7 à différentes températures. Les courbes sont décalées pour plus de clarté et le zéro de conductivité est indiqué par un trait horizontal.

A T=5K, une région de conductance nulle, asymétrique par rapport à 0V, est visible (cf. figure 4.21). Cette observation est en accord avec une étude récente sur cette surface^[25]. Cette même étude a montré que la surface de Si(111)-7x7 ne possédait pas de bandes d'énergies interdites à 77K^[25]. Cependant, en dessous de 25K, nos spectres de conductivité indiquent qu'une bande interdite apparaît autour de zéro volt.

Ce type de comportement non-linéaire a déjà été observé en spectroscopie tunnel sur des surfaces semi-conductrices et a été attribué à la limitation du transport entre les états de surface et ceux de volume du substrat^[27,28]. Pour un substrat de Si(111) dopé n , une barrière Schottky d'une hauteur de $0.49eV$ ^[29] se forme entre les états vides de la surface et la bande de conduction, entraînant une courbure de bande comme représentée sur la figure 4.22. A $77K$, l'émission thermoïnique étant négligeable, le transfert des électrons des états de surface vers ceux de volume s'effectue par effet tunnel. A plus basse température, bien que l'origine de ce phénomène ne soit pas encore connue, le transfert par effet tunnel devient limité ce qui donne lieu à une accumulation de charges au niveau de la surface, en accord avec d'autres études récentes^[26,30]. Cette accumulation de charges a pour effet d'accroître la courbure de bande d'où l'observation d'une bande interdite apparente plus large sur les spectres de conductivité.

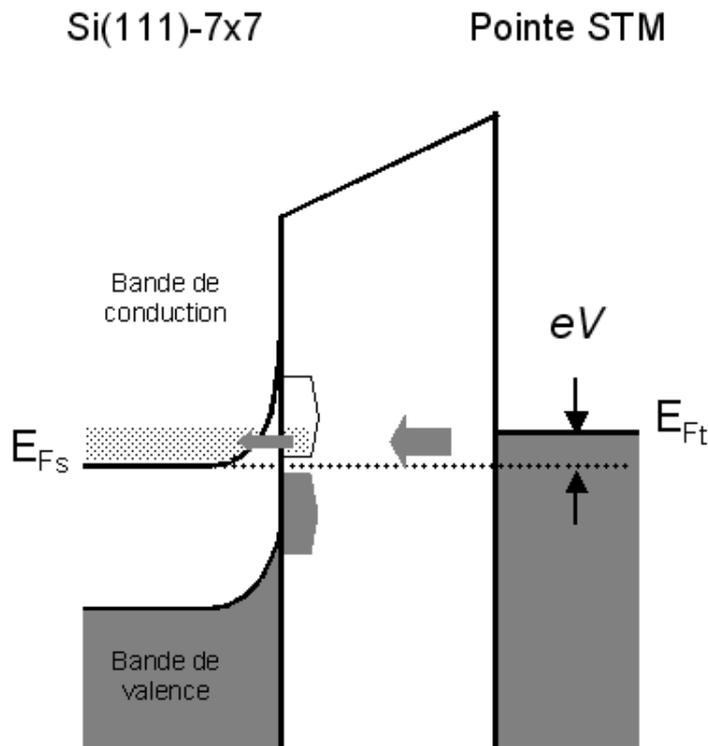


Figure 4.22 : Diagramme de bande montrant la barrière Schottky entre les états de surface de la surface de Si(111)-7x7 et ceux de volume. Les flèches représentent la probabilité de transmission entre la pointe et les états de surface (flèche large) et entre les états de surface et ceux de volume (flèche fine). E_{Fs} et E_{Ft} désignent les niveaux de Fermi du Si et de la pointe STM, respectivement.

Lorsque les électrons transitent par effet tunnel de la pointe vers les NWs, ils doivent également être transférés vers le substrat (cf. figure 4.23). Deux chemins de conduction peuvent être empruntés : soit les électrons atteignent directement les états de volume par effet tunnel (l'émission thermoïnique et la recombinaison avec des trous sont négligeables dans cette gamme de températures), soit ils passent d'abord par les états de surface avant de rejoindre ceux de volume. Nos mesures ont montré que, pour des températures inférieures à 25K, le transport entre les états de surface et ceux de volume du Si(111) était limité. Il semble donc peu probable que les électrons empruntent ce chemin de conduction.

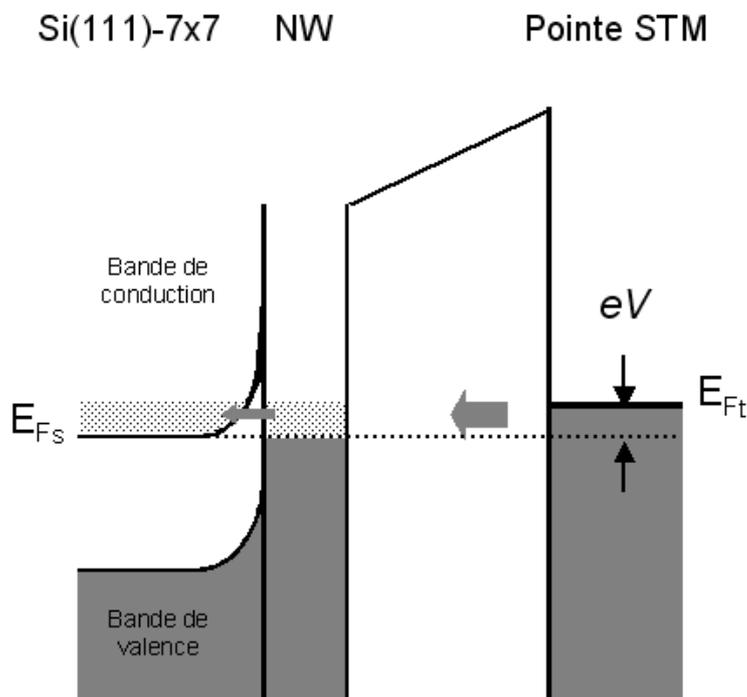


Figure 4.23 : Diagramme de bande montrant la barrière Schottky entre les états d'un NW-TiSi et ceux de volume du Si(111). Les flèches représentent la probabilité de transmission entre la pointe et les états du NW (flèche large) et entre les états du NW et ceux de volume du Si(111) (flèche fine). E_{Fs} et E_{Ft} désignent les niveaux de Fermi du Si et de la pointe STM, respectivement.

Attendu que la hauteur de la barrière Schottky entre les états du NW et ceux du substrat soit du même ordre de grandeur que celle entre les états de surface du silicium et ceux du substrat^[31], les charges doivent être transmises selon le même mécanisme de transport dans les deux cas. Le transport des états de surface à travers la barrière Schottky vers ceux de volume du Si(111) étant dominé par le transfert par effet tunnel, le transport des états du NW à travers la barrière Schottky vers ceux de volume du Si(111) doit également s'effectuer principalement par effet tunnel. En raison de la forte concentration en dopants du substrat de

silicium, ce mécanisme de transport est supposé se produire pour des tensions positives relativement faibles. Cependant, une augmentation de la hauteur apparente de la bande d'énergies interdites est observée pour des températures inférieures à $25K$ (cf. figure 4.20). Ce phénomène indique que, à l'instar du transport des états de surface vers ceux de volume du Si(111), celui entre les états des NWs et ceux du substrat de silicium est également limité.

Le comportement des NWs étant métallique, l'observation d'une bande d'énergies interdites dans les spectres de conductivité indique, pour des faibles tensions et aux basses températures, un découplage entre les états des NWs et ceux du silicium. En raison du fort dopage du substrat de silicium et de la basse température, le niveau de Fermi peut être considéré comme aligné avec le bas de la bande de conduction. Par conséquent, pour que des électrons transitent des états de volume du substrat de Si(111) vers les états des NWs pour des tensions de polarisation négatives, la condition de bandes plates doit être remplie. Ainsi, dans de telles conditions, il est possible de déterminer précisément la hauteur de la barrière Schottky entre les états des NWs et ceux de volume du silicium à $5K$.

Les mesures spectroscopiques effectuées à $5K$ sur les NWs révèlent une barrière Schottky d'une hauteur égale à $0.23 \pm 0.02 eV$, alors qu'elle est égale à $0.6 eV$ pour un film de $TiSi_2$ formé sur une surface de Si par réaction solide-solide. Cette différence est probablement liée au nombre de défauts d'interface très faible dans le cas de NWs^[14]. Les mesures pratiquées sur les îlots rectangulaires révèlent une hauteur de barrière Schottky variant de 0.2 à $0.6 eV$. Il est intéressant de noter que des variations du même ordre de grandeur ont été également mesurées pour des îlots de taille nanométrique formés sur une surface de Si (entre $0.43 eV$ et $0.58 eV$)^[32].

IV.4 Conclusion.

Ce chapitre nous a permis d'exposer le travail de recherche effectué sur les NWs de TiSi. Nous avons présenté les deux procédés utilisés pour former des îlots de TiSi sur une surface de silicium. Les résultats obtenus montrent que le procédé n°1, i.e. chauffage après dépôt, aboutit à la formation d'îlots de dimensions inférieures à $200nm$ alors que le procédé n°2 conduit à la formation d'îlots de plus grandes tailles et de nanofils de plus de $1\mu m$ de long. Cette différence de morphologie implique que la concomitance du dépôt et du chauffage favorise la diffusion des atomes de titane sur la surface de silicium. Les images STM mettent en évidence une interface abrupte entre les NWs et la surface de silicium. De plus, comparée à notre approche « top-down », la reconstruction Si(111)- 7×7 ne semble pas être perturbée par la formation de ces derniers.

Les mesures spectroscopiques réalisées à différentes températures ont permis d'étudier le transport entre les NWs et la surface de Si(111). Les résultats ont mis en évidence la dépendance de la conduction en fonction de la température ainsi qu'une limitation de ce transport pour une gamme de tensions s'étalant sur plusieurs centaines de millivolts. De tels résultats impliquent qu'il est possible de découpler les états électroniques des NWs-TiSi de ceux de la surface de Si(111), permettant ainsi de déterminer précisément la hauteur de la barrière Schottky de ces NWs. Par ailleurs, ces NWs peuvent être utilisés comme nanoélectrodes pour effectuer des mesures de transport sur une gamme de tensions de $0.9V$ ($[-0.2V; 0.7V]$) à $5K$.

- [1] K.C. Saraswat, et F. Mohammadi, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-29, 645 (1982).
- [2] D.B. Scott, W;R. Hunter, et H. Shichijo, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-29, 651 (1982).
- [3] E.G. Colgan, J.P. Gambino, et Q.Z. Hong, *Mater. Sci. Eng.*, R16, 43 (1996).
- [4] J.B. Lasky, J.S. Nakos, O.J.Cain, et P.J. Geiss ; *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-38, 262 (1991).
- [5] Z. Ma, L.H. Hallen, et D.D.J. Allman, *Thin Solid Films*, 253, 451 (1994).
- [6] Z. Ma, et L.H. Hallen, *Phys. Rev. B*, 49, 13501 (1994).
- [7] C. Preinesberger, V. S. R. Kalka, and M. Dahne-Prietsch, *J. Phys. D*, 31, L43 (1998).
- [8] C. Preinesberger, S. K. Becker, S. Vandre, T. Kalka, and M. Dahne, *J.Appl. Phys.*, 91, 1695 (2002).
- [9] B. Z. Liu and J. Nogami, *J. Appl. Phys.*, 93, 593 (2003).
- [10] J. Nogami, B. Z. Liu, M. V. Katkov, C. Ohbichi, and N. O. Birge, *Phys. Rev. B*, 63, 233305 (2001).
- [11] Y. Chen, D. A. A. Ohlberg, and R. S. Williams, *J. Appl. Phys.*, 91, 3213 (2002).
- [12] Z. He, M. Stevens, D. J. Smith, and P. A. Bennett, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 5292 (2003).
- [13] Z. He, M. Stevens, D. J. Smith, and P. A. Bennett, *Surface Science*, 524, 148 (2003).
- [14] Z. He, D. J. Smith, and P. A. Bennett, *Phys. Rev. Lett.*, 93, 256102 (2004).
- [15] M. Stevens, Z. He, D. J. Smith, and P. A. Bennett, *J. Appl. Phys.*, 93, 5670 (2003).
- [16] J. L. McChesney, A. Kirakosian, R. Bennewitz, J. N. Crain, J.-L. Lin, and F. J. Himpsel, *Nanotechnology*, 13, 545 (2002).
- [17] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber, *Science*, 293, 1289 (2001).
- [18] Z. Zhang, J. Lu, P.E. Hellström, M. Östling, et S.L. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 213103 (2006).
- [19] H. Okino, I. Matsuda, R. Hobara, Y. Hosomura, S. Hasegawa, et P.A. Bennett, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 233108 (2005).
- [20] Z. He, M. Stevens, D. J. Smith, et P. A. Bennett, *Surface Science*, 524, 148 (2003).
- [21] K.Ezoe, H.Kuriyama, T.Yamamoto, S.Ohara, S.Matsumoto, *Appl. Surface Science*, 130-132 (1998).
- [22] Y. Chen, D.A.A. Ohlberg, G. Medeiros-Riberiro, Y.A. Chang, R.S. Williams, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 4004 (2000).
- [23] G. Medeiros-Ribeiro, D.A.A. Ohlberg, D.R. Bowler, R.E. Tanner, G.A.D. Briggs, et R. Stanley Williams, *Surface Science*, 431, 116 (1999).

- [24] L.F. Mattheiss, J.C. Hensel, *Phys. Rev. B*, 39, 7754 (1989).
- [25] M. Affronte, O. Laborde, J.C. Lasjaunias, U. Gottlieb, R. Madar, *Phys. Rev. B*, 54, 7799 (1996).
- [26] J. Myslivecek et al., *Phys. Rev. B*, 73, 161302 (2006).
- [27] S. Heike, S. Watanabe, Y. Wada, et T. Hashizume, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 890 (1998).
- [28] K. Hata, S. Yoshida, et H. Shigekawa, *Phys. Rev. Lett.*, 89, 286104 (2002).
- [29] F.J. Himpsel, G. Hollinger, et R.A. Pollak, *Phys. Rev. B*, 28, 7014 (1983).
- [30] R.M. Feenstra, S. Gaan, G. Meyer, et K.H. Rieder, *Phys. Rev. B*, 71, 125316 (2005).
- [31] M.O. Aboelfotoh, K.N. Tu, *Phys. Rev. B*, 34, 2311 (1986).
- [32] J. Oh, et R.J. Nemanich, *J. Appl. Lett.*, 92, 3326 (2002).

Conclusion générale.

L'objectif de cette thèse était de réaliser un système autorisant l'observation de nano-objets au sein même d'un dispositif permettant de mesurer le transport à travers ces derniers. Le premier chapitre nous a permis de présenter les motivations d'une telle réalisation : pouvoir effectuer des mesures du transport contrôlées, c'est à dire connaître précisément le nombre de nano-objets participant à la conduction du courant, mais également leur taille ainsi que leur forme. La microscopie à effet tunnel est une technique d'observation puissante permettant d'atteindre la résolution atomique. Elle nous a donc semblé parfaitement adaptée à notre étude. Cependant, cette technique imposant quelques contraintes, il a fallu concevoir un dispositif de mesure du transport en fonction de celles-ci. L'idée était de réaliser des électrodes planaires séparées par quelques nanomètres sur une surface semi-conductrice pour ne pas court-circuiter ces dernières. Ainsi, l'observation des nano-objets pourrait être effectuée à $77K$ par STM et la mesure du transport à $5K$ pour limiter les interactions électroniques entre d'une part les électrodes et le substrat, et d'autre part, entre les nano-objets et le substrat. La surface de silicium (111) offrait un certain nombre d'avantages pour cette étude : compatibilité avec les procédés de microfabrication, meilleure stabilité que la surface (100) aux attaques chimiques, et expérience de notre équipe au niveau de la préparation de cette surface. L'atout majeur de notre système étant l'observation des nano-objets, nous devions bénéficier de la résolution ultime du STM. Pour cela, la surface de Si(111) devait être atomiquement plane et ordonnée. Le deuxième chapitre nous a permis d'introduire les techniques d'analyses utilisées pour mener à bien notre étude.

Ce projet nous a amené à suivre deux méthodes pour réaliser des électrodes séparées par un nanogap sur une surface de Si(111)- 7×7 ordonnée. La première approche a fait l'objet du chapitre 3. Le travail de recherche de cette étude a été de maîtriser la formation d'un siliciure de titane au niveau d'électrodes réalisées par lithographie électronique compatible avec une surface Si(111)- 7×7 ordonnée. Nous avons souligné les problèmes inhérents à l'utilisation du titane dans un procédé de microélectronique et la formation consécutive d'un siliciure. La limitation principale étant la contamination du titane par l'oxygène, nous avons exposé les améliorations apportées à un procédé classique de microfabrication en vue de minimiser la présence d'oxygène. Pour cela, un certain nombre de précautions ont été prises comme l'élimination de l'oxyde natif avant la métallisation ou encore le dépôt d'une fine couche d'or

après évaporation du titane pour protéger ce dernier jusqu'à la formation du siliciure. Nous avons également montré que le chauffage sous atmosphère d'azote permettait de former une barrière de diffusion empêchant la formation latérale d'un siliciure et l'incorporation d'oxygène dans les électrodes. Ainsi, la structure géométrique initiale des électrodes a pu être conservée. Par ailleurs, les résultats obtenus après attaque chimique au NH_4F (40%) pendant 15mn ont mis en évidence la stabilité chimique du siliciure formé au niveau des électrodes. Enfin, nous avons montré d'une part, qu'un chauffage à $\sim 820^\circ\text{C}$ pendant 5mn consécutif à un plasma O_2 et une attaque chimique de 15mn dans une solution de NH_4F (40%) étaient suffisants pour obtenir une surface de $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ ordonnée, et d'autre part, que le siliciure formé au niveau des électrodes ne présentait aucune modification géométrique après un tel chauffage.

Des études précédentes menées par d'autres laboratoires sur la réalisation d'électrodes en siliciure de titane compatibles avec une surface de silicium plane et ordonnée n'ont permis d'atteindre qu'une séparation entre électrodes de $1\mu\text{m}$ au niveau des gaps et ont rapporté une importante formation latérale de siliciure^[1,2]. Aussi, les résultats obtenus lors de cette étude sont sans précédents puisque nous avons réussi à élaborer un procédé permettant de réaliser des électrodes en siliciure de titane séparées de 7nm, sans formation latérale de siliciure et compatibles avec une surface de $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ plane et ordonnée.

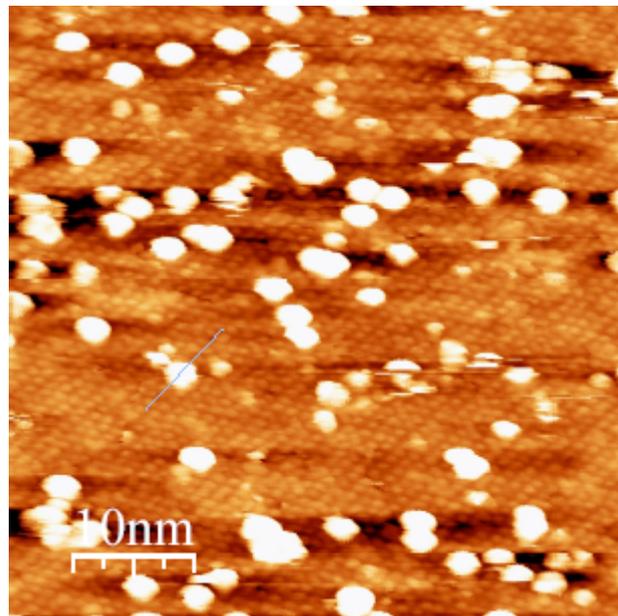


Figure 1 : Image STM de molécules de C_{60} adsorbées sur une couche mince de nitrure de silicium.

Parallèlement à ce projet, notre équipe a travaillé sur la formation de couches minces isolantes compatibles avec le dépôt de nano-objets et leur observation par STM. Cette couche est utilisée pour découpler électroniquement les nano-objets du substrat. La figure 1 présente une image STM où des molécules de C_{60} déposées sur une couche mince de nitrure de silicium sont visibles. Nous pouvons observer que ce film affiche une structure plane et ordonnée. Le procédé de formation de cette couche est compatible avec les électrodes réalisées par une approche top-down. Notre projet prévoit par la suite de former un tel film entre deux électrodes et de déposer des molécules de C_{60} . Ce dispositif permettrait d'utiliser la microscopie à effet tunnel pour observer et étudier les propriétés électroniques d'objets individuels et les électrodes permettraient d'étudier les propriétés de conduction du réseau.

La réalisation de nanoélectrodes à base de nanofils de TiSi a été étudiée au chapitre 4. Nous avons observé la morphologie des différentes nanostructures formées selon deux procédés et ainsi, nous avons montré que le chauffage du substrat à $800^{\circ}C$ pendant le dépôt de titane favorisait la diffusion des atomes de titane sur la surface de silicium et aboutissait à la formation de structures fines de plus de $1\mu m$ de long. Les mesures spectroscopiques effectuées à différentes températures sur ces nanofils et sur la surface de Si(111)- 7×7 ont révélé un découplage électronique entre les états des NWs et ceux de surface du Si(111) sur une région de plusieurs centaines de meV pour des températures inférieures à $25K$. Aussi, ces résultats ont montré que pour cette gamme de tensions et de températures, les NWs de TiSi pourraient jouer le rôle de nanoélectrodes intégrées dans un système de mesure à base de quatre pointes.

Des travaux réalisés en collaboration avec la société OMICRON ont montré que les nanofils formés selon le procédé n°2 présentaient des dimensions géométriques suffisantes pour venir placer quatre pointes STM sur l'un d'entre eux (cf. figure 2). Les premiers résultats de cette collaboration sont plutôt encourageants puisque les mesures électriques révèlent un comportement métallique de ces nanofils.

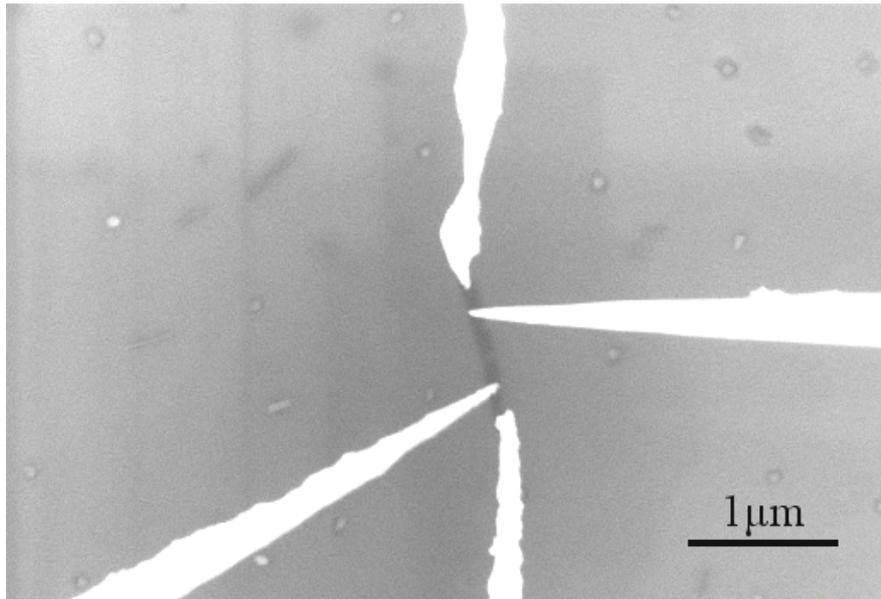


Figure 2 : Image MEB de quatre pointes STM positionnées sur un même nanofil (contraste plus sombre).

Nous prévoyons de continuer cette collaboration et de former localement des réseaux 2D de nanocristaux de PbSe entre ces nanofils (cf. figure 3). Ces nanocristaux sont enveloppés par une couche de molécules qui joue le rôle de barrière tunnel ce qui permet de découpler ces nanocristaux du substrat. Pris individuellement, ces nanocristaux de PbSe présentent une bande d'énergies interdites inférieure à celle du silicium et des propriétés électroniques comparables à celles d'un atome : niveaux d'énergie discrets^[3].



Figure 3 : Arrangement 2D local de nanocristaux de PbSe qui pourrait être formé entre deux électrodes, observé par STM et caractérisé en mesurant le transport entre les électrodes.

Cependant, lorsqu'ils se trouvent dans une configuration telle que celle de la figure 3, l'important rayon de Bohr des électrons et des trous de ces nano-objets ($\sim 23\text{nm}$ pour chaque type de porteurs) engendre un couplage électronique entre chaque nanocristal. Cette interaction entraîne une délocalisation des charges sur toute la nanostructure ainsi qu'une

forte réduction de la zone de non-conduction autour de zéro volt^[4]. Notre dispositif permettrait, d'une part, de définir le nombre exact de nanocristaux constituant le réseau, et d'autre part, compte tenu de la barrière tunnel créée par la couche isolante de molécules organiques entre le substrat et les nanocristaux, d'étudier les propriétés de conduction du réseau. Ainsi, nous serions capables de déterminer précisément les facteurs qui influencent le transport dans de tels arrangements bidimensionnels.

- [1] O.V. Hul'ko, R. Boukherroub, et G.P. Lopinski, *J. Appl. Phys.*, 90, 1655 (2001).
- [2] X. Tong, et R.A. Wolkow, *Appli. Phys. Lett.*, 86, 203101 (2005).
- [3] P. Liljeroth, Pedro A. Zeijlmans van Emmichoven, Stephen G. Hickey, H. Weller, B. Grandidier, G. Allan, et D. Vanmaekelbergh, *Physical Review Letter*, 95, 086801 (2005).
- [4] P. Liljeroth, K. Overgaag, A. Urbieto, B. Grandidier, Stephen G. Hickey, et D. Vanmaekelbergh, *Physical Review Letter*, 97, 096803 (2006).

Résumé

Les techniques de mesure du transport dans des nano-objets telles que la jonction brisée, le nanopore ou les électrodes planaires séparées par quelques nanomètres souffrent toutes de la même restriction : l'impossibilité d'observer les nano-objets au sein même du dispositif de mesure et par conséquent, l'incapacité d'interpréter précisément les phénomènes de conduction dans ces jonctions nanométriques. Aussi, nous avons envisagé de réaliser un dispositif permettant d'observer des nano-objets connectés à deux électrodes conductrices. L'idée proposée est d'utiliser la microscopie à effet tunnel sous ultravide pour observer des nano-objets déposés entre deux électrodes planaires sur une surface semi-conductrice plane. La réalisation des électrodes est menée selon deux approches. La première méthode consiste à réaliser par lithographie électronique des électrodes planaires en siliciure de titane séparées par un nanogap possédant une grande stabilité thermique compatibles avec la préparation de la surface Si(111)-7x7 en ultravide. La deuxième méthode consiste en la réalisation de nanofils (NWs) de plus de $1\mu\text{m}$ de long à partir du dépôt d'une faible quantité de titane sur une surface de Si(111) reconstruite 7x7, puis en l'étude des mécanismes de transport entre ces NWs et le substrat afin de déterminer si ces NWs peuvent jouer le rôle de nanoélectrodes.

Mots clés : microscopie à effet tunnel, jonctions nanométriques, siliciure de titane, nanofils, barrière Schottky.