

**Université de Montréal**

**Réalisation et étude de substrats adaptatifs d'InP utilisant  
une couche de nanocavités créée par implantation ionique**

**par  
Martin Chicoine  
Département de physique  
Faculté des arts et des sciences**

**Thèse présentée à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de  
Philosophiæ Doctor (Ph.D.)  
en physique**

**Avril, 2005**

**©Martin Chicoine, 2005**



QC

3

151

2m5

V.013

## AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

## NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

**Université de Montréal  
Faculté des études supérieures**

**Cette thèse intitulée:**

**Réalisation et étude de substrats adaptatifs d'InP utilisant  
une couche de nanocavités créée par implantation ionique**

**présentée par:**

**Martin Chicoine**

**a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:**

<b>M. Robert Cochrane,</b>	<b>président-rapporteur</b>
<b>M. Sjoerd Roorda,</b>	<b>directeur de recherche</b>
<b>M. Remo A. Masut,</b>	<b>codirecteur</b>
<b>M. Arthur Yelon,</b>	<b>membre du jury</b>
<b>M. Jean-Marc Baribeau,</b>	<b>examineur externe</b>

**Thèse acceptée le: 14 avril 2005**

## Sommaire

---

Cette thèse présente une nouvelle méthode de fabrication de substrats adaptatifs de phosphure d'indium (InP) par création d'une couche de nanocavités.

Nous démontrons d'abord la formation de nanocavités formées par implantation ionique d'hélium dans le phosphure d'indium, suivie d'un recuit thermique à haute température. Nous avons caractérisé les couches de nanocavités en fonction de la dose implantée ( $\phi_{\text{He}}$ ), de la température de recuit ( $T_a$ ) et du temps de recuit ( $t_a$ ). Nous avons évalué à l'aide de la microscopie électronique en transmission les valeurs critiques de  $\phi_{\text{He}}$  et de  $T_a$  pour la formation de nanocavités à  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} < \phi_{\text{He}} < 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et à  $600 \text{ }^\circ\text{C} < T_a < 620 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivement. L'augmentation de  $t_a$  et de  $T_a$  a donné de plus grandes cavités et l'augmentation de  $\phi_{\text{He}}$  a donné un plus grand nombre de cavités. Les nanocavités dans l'InP étaient métastables puisque leur taille commençait par augmenter avec la durée et la température de recuit mais qu'elles finissaient par disparaître pour  $t_a > 25 \text{ min}$  à  $T_a = 640 \text{ }^\circ\text{C}$  ou  $t_a > 10 \text{ min}$  à  $T_a = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus pour l'InP ont été comparés à des résultats trouvés dans la littérature pour des nanocavités dans le silicium. Dans ce matériau, 1) la formation de nanocavités se fait à plus haute température et 2) la disparition des nanocavités à haute température et long temps de recuit n'est pas observée. Nous expliquons ces différences en termes de diffusivité des défauts et d'énergie de surface. Une plus grande diffusivité des défauts dans l'InP favorise la diffusion des atomes qui vont remplir les nanocavités et ainsi les faire disparaître alors que la plus petite énergie de surface de l'InP permet une croissance plus facile des

nanocavités. Ces dernières peuvent donc se former à plus basse température.

Nous présentons ensuite un nouveau type de substrats adaptatifs basé sur la création d'une couche de nanocavités. Le but de cette couche de nanocavités est de découpler une mince couche à la surface du substrat du reste du substrat. Nous avons fait croître par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD) des multicouches d'InP/InAsP à la fois sur des substrats conventionnels et sur des substrats adaptatifs. Nous avons caractérisé ces deux types d'échantillons par diffraction de rayons X à haute résolution, par microscopie électronique en transmission, par photoluminescence et par absorption optique, et nous avons comparé leur relaxation. Nous avons trouvé que la relaxation est plus importante sur les substrats adaptatifs que sur les substrats conventionnels, conformément au modèle de Kästner et Gösele sur l'épaisseur critique des substrats adaptatifs. De plus, les dislocations pénétrantes, qui sont néfastes pour les performances dispositifs électroniques et optoélectroniques, étaient dirigées en partie vers la zone de nanocavités plutôt qu'à travers l'hétérostructure déposée.

Malgré cet avantage, la qualité des structures déposées sur des substrats adaptatifs était légèrement inférieure à celle des structures déposées sur des substrats conventionnels, tel que démontré par diffraction de rayons X à haute résolution et par absorption optique. Ceci pourrait être relié aux défauts introduits par l'implantation ionique. De futures études visant l'amélioration de la qualité de ces nouveaux substrats adaptatifs pourraient donc tenter de réduire la densité de défauts dus à l'implantation ionique.

**Mots clés :**

Implantation ionique, hélium, phosphore d'indium, nanocavités, croissance épitaxiale, substrats adaptatifs.

## Abstract

---

This thesis presents the study of a new method of fabricating indium phosphide (InP) compliant substrates by creation of a layer of nanocavities.

We study nanocavities created by helium implantation in indium phosphide followed by high temperature thermal annealing. The samples are characterized by high-resolution X-ray diffraction and by transmission electron microscopy. The critical helium dose ( $\phi_{\text{He}}$ ) and critical annealing temperature ( $T_a$ ) are found to be  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} < \phi_{\text{He}} < 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and  $600 \text{ }^\circ\text{C} < T_a < 620 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectively. The increase of annealing temperature and annealing time ( $t_a$ ) gives larger nanocavities and the increase of  $\phi_{\text{He}}$  gives a larger number of nanocavities. The nanocavities are metastable as they disappear for  $t_a > 25 \text{ min}$  at  $T_a = 640 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $t_a > 10 \text{ min}$  at  $T_a = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ . The results we obtained for InP are compared to results found in the literature for nanocavities in silicon. In this material, 1) nanocavities are formed at higher temperature and 2) the disappearance of nanocavities at high temperature and long annealing time is not observed. These differences are explained in terms of defect diffusivity and surface energy.

We then introduce a new type of compliant substrate based on the creation of a layer of nanocavities. The role of this layer of nanocavities is to mechanically decouple a thin layer on top of the substrate from the lower part. Heterostructures are grown simultaneously on compliant and on conventional substrates and are characterized by high-resolution X-ray diffraction, by transmission electron microscopy, by photolumi-

The degree of relaxation is compared <sup>as a function of substrate</sup> ~~with~~ the nescence and by optical absorption. Their relaxation <sup>are</sup> are compared. We find that relaxation is higher with compliant substrates, in conformity with the Kästner-Gösele model for the critical thickness of such substrates. In addition, threading dislocations, which degrade the performance of electronic and optoelectronic devices, are partly threading to the nanocavity layer instead of through the epitaxial layer. <sup>are blocked by the nC layer and do not penetrate to the e layer</sup>

Despite this advantage, the quality of the epitaxial layers grown on compliant substrates is slightly inferior to layers grown on conventional substrates, as seen by high-resolution X-ray diffraction and optical absorption. This difference could be related to the defects introduced by ion implantation. Future attempts to improve the quality of layers grown on this kind of compliant substrates might thus aim at the reduction of implantation defects.

**Keywords:**

Ion implantation, helium, indium phosphide, nanocavities, crystal growth, compliant substrates.

## Table des matières

---

<b>Sommaire</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>v</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>ix</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xvii</b>
<b>Remerciements</b>	<b>xix</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Substrats adaptatifs</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction . . . . .	5
1.2 Formation de dislocations et épaisseur critique . . . . .	6
1.3 Réduction de la densité de dislocations par croissance d'une couche tampon relaxée . . . . .	9
1.4 Substrats adaptatifs et modèle de Lo . . . . .	10
1.5 Réalisations expérimentales de substrats adaptatifs . . . . .	13

---

1.5.1	Membranes supportées en quelques points . . . . .	15
1.5.2	Utilisation d'une couche amorphe . . . . .	15
1.5.3	Couche collée à angle . . . . .	16
1.5.4	Implantation ionique . . . . .	17
1.5.5	Couche poreuse . . . . .	18
1.6	Modèle de Kästner-Gösele . . . . .	19
<b>Chapitre 2 : Méthodologie et techniques expérimentales</b>		<b>29</b>
2.1	Implantation ionique . . . . .	29
2.2	Croissance MOCVD . . . . .	31
2.3	Diffraction de rayons X . . . . .	32
2.4	Microscopie électronique en transmission . . . . .	39
2.5	Mesures optiques . . . . .	44
<b>Chapitre 3 : Nanocavités dans le phosphore d'indium implanté à l'hélium</b>		<b>48</b>
3.1	Introduction . . . . .	48
	Nanocavities in He implanted InP . . . . .	51
	Résumé . . . . .	52
	Abstract . . . . .	54
3.2	Introduction . . . . .	55
3.3	Experimental details . . . . .	57

---

3.4	Results . . . . .	58
3.4.1	TEM . . . . .	58
3.4.2	HRXRD . . . . .	66
3.5	Discussion . . . . .	68
3.6	Conclusion . . . . .	71
3.7	Discussion . . . . .	72
3.8	Conclusion . . . . .	84
<b>Chapitre 4 : Substrats adaptatifs créés par implantation ionique</b>		<b>86</b>
	Résumé . . . . .	86
	III-V compliant substrates implemented by nanocavities introduced by ion im- plantation . . . . .	88
	Abstract . . . . .	89
4.1	Introduction . . . . .	90
4.2	Experimental details . . . . .	92
4.2.1	Sample preparation . . . . .	92
4.2.2	Characterization . . . . .	94
4.3	Results . . . . .	94
4.3.1	Structural properties . . . . .	94
4.3.2	Optical properties . . . . .	102

---

4.4 Discussion . . . . .	104
4.5 Conclusion . . . . .	106
4.6 Discussion . . . . .	107
<b>Conclusion</b>	<b>118</b>
<b>Contribution de l'auteur</b>	<b>122</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>xviii</b>
<b>Publications de l'auteur</b>	<b>xxvi</b>

## Liste des figures

---

- 0-1 Couche épitaxiale déposée sur (a) un substrat conventionnel et (b) sur un substrat adaptatif. Le substrat adaptatif est formé d'un substrat, qui sert de support rigide, et du gabarit, collé au substrat au moyen d'une couche intermédiaire quelconque. . . . . 3
- 1-1 (a) On dépose un matériau **A** sur un substrat **B**, de plus petit paramètre de maille. (b) Lorsque l'épicoche est suffisamment mince, le paramètre de maille du matériau **A**. (c) Lorsque l'épaisseur de l'épicoche dépasse l'épaisseur critique associée au système, le système peut relaxer par la formation de dislocations de désaccord paramétrique ( $\perp$ ). . . . . 6
- 1-2 Modèle d'épaisseur critique de Matthews-Blakeslee. Une dislocation pénétrante (DT) déjà présente dans un substrat **S** se prolonge naturellement dans une couche épitaxiale **E**. Lorsque l'épaisseur  $h$  est plus grande que l'épaisseur critique  $h_c$ , une dislocation de désaccord paramétrique (DP) est créée. La partie teintée en gris représente le matériau relaxé par la création de la dislocation de désaccord paramétrique. . . . . 7
- 1-3 Système composé d'une couche épitaxiale d'épaisseur  $h_f$  déposée sur un substrat d'épaisseur  $h_s$ . . . . . 11

- 1-4 Représentation schématique de trois scénarios possibles pour la relaxation d'un film **F** en compression déposé sur un gabarit **G**, lui-même collé sur le substrat **S** au moyen de la couche intermédiaire **I** : (a) Le film de faible épaisseur est parfaitement cohérent avec le gabarit (croissance pseudomorphique). (b) Modèle de glissement libre le long de l'interface **I**. (c) Film épitaxial relaxé plastiquement. . . . . 14
- 1-5 Représentation schématique de deux types de membranes utilisées comme substrats adaptatifs : (a) Membrane supportée par les bords (b) Membrane tenue par un piédestal. . . . . 16
- 1-6 Mécanisme de propagation des dislocations de désaccord paramétrique (DP) et de dislocations pénétrantes (DT) pour (a) un substrat conventionnel et (b) un substrat adaptatif (vue en coupe dans le plan de glissement des dislocations). Les lignes hachurées représentent des pas de glissement (voir figures 1-7 et 1-8). **S** représente le substrat, **G**, le gabarit et **F** le film déposé. Cette figure tirée de la référence 1. . . . . 21
- 1-7 Une dislocation pénétrante passe à travers un substrat conventionnel (**S**) et un film épitaxial (**F**) en formant une dislocation de désaccord paramétrique à l'interface. La dislocation avance vers la droite dans son plan de glissement en relaxant le matériau en gris foncé qui se déplace vers le haut, ce qui laisse un pas de glissement à la surface (voir figure 1-8). . . 22
- 1-8 Illustration schématique d'un pas de glissement. Une dislocation de coin se déplace vers une surface du solide pour former un pas de glissement. 22
- 2-1 Représentation schématique de la séquence d'entrée des gaz précurseurs dans le réacteur MOCVD et des interruptions de croissance pour la croissance des interfaces InP/InAsP et InAsP/InP. Les bandes ombragées représentent les périodes où un gaz passe dans le réacteur. Les gaz sont interrompus pendant des périodes de temps  $t = 1$  s. . . . . 32

- 2-2 Loi de Bragg. La différence de chemin entre les deux trajectoires des rayons est  $2d \sin \theta$ . Il y a interférence constructive lorsque l'angle  $\theta$  est égal à un multiple de la longueur d'onde, de sorte que les deux rayons soient en phase. . . . . 33
- 2-3 (a) Géométrie d'une mesure de diffraction de rayons X. L'angle entre le faisceau de rayons X et la surface de l'échantillon est  $\omega$  et l'angle entre le faisceau et le détecteur est  $2\theta$ . (b) Diffraction de rayons X en géométrie à triple-axe, où on utilise un analyseur à cristaux de germanium, qui sert à réduire l'angle d'acceptance du détecteur. . . . . 35
- 2-4 Exemple d'une courbe  $\omega - 2\theta$  autour de la réflexion de Bragg 004 (pic le plus intense) pour une superstructure InGaAs/GaAs (courbe du haut) et de la simulation associée (courbe du bas). Le pic le plus intense est associé au substrat de GaAs. Les pics satellites visibles dans cette figure sont identifiés par +1, 0, -1, -2. . . . . 36
- 2-5 Cartographie de l'espace réciproque pour une multicouche d'InAsP/InP autour de la réflexion  $\bar{2}\bar{2}4$ . Les lignes représentent des contours d'égale intensité. La structure de la multicouche est  $20 \times (87 \text{ nm InAs}_{0.198}\text{P}_{0.802} / 87 \text{ nm InP})$ . Les contours d'isointensité successifs correspondent à 1080, 532, 262, 100, 31, 15, 12, 10, 6, et 3 impulsions  $\text{s}^{-1}$ . Les pics correspondant au substrat et au satellite d'ordre 0 sont indiqués. . . . . 38
- 2-6 Représentation schématique de la formation d'une image dans la colonne d'un microscope électronique à transmission. Le faisceau d'électrons est produit par la cathode, puis accéléré et focalisé sur l'échantillon par la lentille 1. Le faisceau est diffusé et diffracté en passant à travers l'échantillon. Ces faisceaux sont focalisés par la lentille 2. Un cliché de diffraction, qui est une vue de l'espace réciproque, est alors formé dans le plan focal de cette lentille. L'image est enregistrée au bout du microscope. . . . . 41

2-7	Vue transversale au MET avec $g$ selon $00\bar{2}$ . L'échelle, la surface, la couche de cavités, des dislocations entre le bas de l'hétérostructure et les cavités et des dislocations de désaccord paramétrique sont indiquées sur la figure. . . . .	43
2-8	Exemple de mesures de photoluminescence (courbes a et c) et d'absorption optique (courbes b et d) pour des structures qui consistent en $15 \times (9,2 \text{ nm InAs}_{0.166}\text{P}_{0.834} / 12,9 \text{ nm InP})$ (substrat conventionnel) et $15 \times (11,2 \text{ nm InAs}_{0.158}\text{P}_{0.842} / 16,6 \text{ nm InP})$ (substrat implanté), déposées en même temps dans le réacteur MOCVD. . . . .	46
3-1	Vue transversale au MET d'un échantillon d'InP implanté avec $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ à 40 keV et recuit 10 min à 640 °C. . . . .	59
3-2	Agrandissement de la bande de cavités d'un échantillon d'InP(001) implanté sous les mêmes conditions que celui de la figure 3-1 et recuit 10 min à 620 °C. La flèche indiquent la profondeur moyenne d'implantation $R_p$ des ions. . . . .	60
3-3	Agrandissement d'une nanocavité provenant du même échantillon que dans la figure 3-1 avec $g$ près de l'orientation $00\bar{2}$ . . . . .	61
3-4	Diamètre des grandes cavités en fonction de la température de recuit normalisée pour de l'InP(001) implanté avec $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ à 40 keV (■) et 25 keV (★), recuit pendant 10 min. Pour comparer, des données pour du Si implanté avec $\phi_{\text{He}} = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ à 100 keV et recuit pendant 1 heure (●) sont montrées (données prises dans les références [2] and [3]). Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type du diamètre des nanocavités. . . . .	63
3-5	Largeur de la bande de nanocavités en fonction de la température de recuit pour de l'InP(001) implanté avec $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ à 25 keV et recuit 10 min. Les centres des nanocavités sont utilisés dans le calcul des largeurs. . . . .	64

- 3-6 Diamètre des nanocavités en fonction du temps de recuit pour l'InP(001) implanté avec  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et recuit à 640 °C. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type du diamètre des nanocavités. . . . . 65
- 3-7 Courbes de diffraction de rayons X à haute résolution d'échantillons d'InP(001) implantés avec  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  à 40 keV (a) et implantés 15 min à 640 °C ((b), (c) et (d)). Les courbes provenant des échantillons implantés ont été prises sur (b) la partie non-implantée, (c) sur la partie non-implantée et (d) à la frontière entre la partie implantée et la partie non-implantée. Les courbes sont décalées verticalement pour améliorer la clarté. . . . . 67
- 3-8 Évolution de la bande de nanocavités en fonction de la température de recuit. Les échantillons ont été implantés avec  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  à 25 keV et recuits 10 min. Les températures de recuit sont (a) 620 °C, (b) 640 °C, (c) 680 °C et (d) 720 °C. Tous les figures sont prises en mode de contraste de Fresnel. On voit des dislocations dans la figure (a) en plus des nanocavités parce que la photo a été prise avec un vecteur de diffraction  $g$  mettant en évidence les dislocations. . . . . 74
- 3-9 Mécanisme de remplissage des nanocavités dans l'InP. (a) Lorsque l'InP est chauffé, des atomes de phosphore ( $\circ$ ) désorbent de la surface des nanocavités. (b) Ces atomes sont ensuite remplacés par d'autres atomes de phosphore venant du volume d'InP, laissant un site libre ( $\times$ ). (c) Des atomes d'indium ( $\bullet$ ) diffusent et viennent se lier au nouveau phosphore à la surface de la nanocavité. . . . . 76
- 3-10 Différents modes de croissance des nanocavités : (a) Migration et coalescence (b) Mûrissement d'Ostwald. . . . . 80
- 3-11 Courbe  $\omega - 2\theta$  autour de (004) provenant d'un échantillon d'InP(001) implanté avec  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16}$  à 25 keV (courbe du haut) et simulation (courbe du bas). Les détails de la simulation sont discutés dans le texte. Les courbes sont décalées verticalement pour améliorer la clarté. . . . . 82

3-12	Profil de lacunes pour de l'InP implanté avec $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16}$ à 25 keV, tel que simulé par SRIM (trait plein) et profil de contrainte utilisé pour la simulation de la figure 3-11 (pointillé). . . . .	83
3-13	Vue transversale d'un échantillon dont la partie de droite a été implantée. La formation des nanocavités entraîne un gonflement du matériau dans cette partie de l'échantillon. Ce gonflement pourrait être à l'origine du décalage du pic du substrat d'InP dans la figure 3-7 à la page 67. . . . .	85
4-1	Courbes de diffraction $\omega - 2\theta$ autour de la réflexion 004 pour des hétérostructures déposées sur (a) un substrat d'InP(001) implanté avec $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ à 25 keV et pré-recuit 10 min à 620 °C et (b) un substrat conventionnel. Les flèches indiquent la position du pic de superréseau d'ordre zéro. Des simulations sont aussi montrées sous les courbes expérimentales (courbes c) et d)). Les courbes sont décalées verticalement pour améliorer la clarté. . . . .	95
4-2	Relaxation en fonction du paramètre $\sigma$ de multicouches déposées sur des substrats d'InP(001) vierges ( $\blacktriangle$ ) et des substrats implantés avec $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ à 25 keV et pré-recuits 10 min à 620 °C ( $\circ$ ). Les lignes continues sont des régressions linéaires des valeurs non nulles pour chaque ensemble de données. . . . .	99
4-3	Image TEM en vue transversale de l'échantillon de la figure 4-1 (a) avec $g$ près de l'orientation $00\bar{2}$ . . . . .	100
4-4	Image TEM ( $g = 00\bar{2}$ ) en vue transversale d'une hétérostructure qui a relaxé en formant une dislocation entre la région des cavités et la base de l'hétérostructure. . . . .	101
4-5	Absorption optique à basse température(8 K) pour deux structures différentes, chacune déposée en même temps sur un substrat conventionnel et sur un substrat implanté. La relaxation est indiquée. Les échantillons sont décrits dans le texte. . . . .	103

- 4-6 Vue transversale au MET d'une hétérostructure déposée sur un substrat d'InP(001) conventionnel. Le substrat a été implanté et recuit pour former la couche de nanocavités avant la croissance. . . . . 108
- 4-7 Cartographies de l'espace réciproque autour de la réflexion  $\bar{2}\bar{2}4$  pour la structure InAsP171. La structure des échantillons consiste en  $20 \times (8,8 \text{ nm InAs}_{0.146}\text{P}_{0.854} / 8,8 \text{ nm InP})$  pour l'échantillon déposé sur un substrat conventionnel et  $20 \times (8,8 \text{ nm InAs}_{0.145}\text{P}_{0.855} / 8,8 \text{ nm InP})$  pour l'échantillon déposé sur un substrat implanté. La valeur de la relaxation  $R$  est indiquée. Les contours d'isointensité successifs correspondent à 1080, 532, 262, 100, 31, 15, 12, 10, 6, et 3 impulsions  $\text{s}^{-1}$ . Les pics correspondant au substrat et aux satellite d'ordre 0 et d'ordre 1 sont indiqués. 110
- 4-8 Cartographies de l'espace réciproque autour de la réflexion  $\bar{2}\bar{2}4$  pour la structure InAsP172. La structure des échantillons consiste en  $20 \times (8,8 \text{ nm InAs}_{0.208}\text{P}_{0.792} / 8,8 \text{ nm InP})$  pour l'échantillon déposé sur un substrat conventionnel et  $20 \times (8,7 \text{ nm InAs}_{0.202}\text{P}_{0.798} / 8,7 \text{ nm InP})$  pour l'échantillon déposé sur un substrat implanté. La valeur de la relaxation  $R$  est indiquée. Les contours d'isointensité successifs correspondent à 1080, 532, 262, 100, 31, 15, 12, 10, 6, et 3 impulsions  $\text{s}^{-1}$ . Les pics correspondant au substrat et au satellite d'ordre 0 sont indiqués. . . . . 111
- 4-9 Cartographies de l'espace réciproque autour de la réflexion  $\bar{2}\bar{2}4$  pour la structure InAsP167. La structure des échantillons consiste en  $15 \times (8,7 \text{ nm InAs}_{0.307}\text{P}_{0.693} / 12,2 \text{ nm InP})$  pour l'échantillon déposé sur un substrat conventionnel et  $15 \times (9,3 \text{ nm InAs}_{0.315}\text{P}_{0.685} / 13 \text{ nm InP})$  pour l'échantillon déposé sur un substrat implanté. La valeur de la relaxation  $R$  est indiquée. Les contours d'isointensité successifs correspondent à 375, 205, 112, 61, 34, 18, 10, 6, 3, et 2 impulsions  $\text{s}^{-1}$ . Les pics correspondant au substrat et au satellite d'ordre 0 sont indiqués. . . . . 112

- 
- 4-10 Relaxation en fonction de  $h/h_c$  pour des multicouches déposées sur des substrats d'InP(001) vierges ( $\blacktriangle$ ) et des substrats implantés avec  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  à 25 keV et pré-recuits 10 min à 620 °C ( $\circ$ ). . . . . 114
- 4-11 Simulations de diffraction de rayons X à haute résolution d'une couche d'InP en expansion sur un substrat d'InP (—) et d'un substrat d'InP conventionnel (- - -) et mesure HRXRD à triple axe d'une hétérostructure partiellement relaxée ( $\circ$ ). La mesure et les simulations sont centrées autour de la réflexion (004). . . . . 116

## Liste des tableaux

---

- 1-1 Épaisseurs critiques  $h_{ca}$  et  $h_c$  d'un substrat adaptatif et d'un substrat conventionnel, calculées d'après les équations (1.16) et (1.17) avec  $b = 0,4$  nm. Ce tableau est tiré de la référence [4]. . . . . 26
- 3-1 Paramètres de recuit thermique (température et temps de recuit), énergie d'implantation ( $E$ ) et diamètre des nanocavités ( $\varnothing$ ) pour le GaP, le silicium, le GaAs, l'InP et l'InAs implantés avec  $3 \times 10^{16}$  He cm<sup>-2</sup>. Le tableau présente aussi les valeurs pour l'énergie de surface des plans [110] ( $\sigma_\infty$ ) et la température de fusion de ces matériaux. . . . . 79

Je dédie cette thèse à ma famille (Geneviève, Anne-Marie, Rosalie),  
à mes parents et à mes amis qui m'ont supporté  
et inspiré pendant ce long voyage...

## Remerciements

---

Je tiens tout d'abord à remercier Geneviève qui m'a encouragé, aidé et supporté, même dans les moments difficiles. Sans toi, je ne pense pas que j'aurais pu passer au travers. Un énorme merci aussi à mes parents, Mario et France, de m'avoir toujours encouragé et supporté.

Merci à tous les collègues que j'ai côtoyés à l'Université de Montréal : Louis Cliche, Khalid Laaziri, Marc Verhaegen, Anna Tchebotareva, Rémi Poirier, Chantal Beaudoin, Régis Héliou, François Schiettekatte, Rachid Karmouch, et tous les autres que j'oublie.

Merci à Pierre Bérichon, Réal Gosselin et Louis Godbout, les techniciens experts.

Merci à Patrick Desjardins de m'avoir enseigné le MET et d'avoir corrigé patiemment mes articles avec toute la rigueur possible.

Finalement, merci à mes directeurs, Sjoerd et Remo, d'avoir cru en moi.

## Introduction

---

La croissance hétéroépitaxiale de couches minces se fait d'abord de façon pseudo-morphique (le matériau déposé adapte son paramètre de maille parallèle à la surface au paramètre de maille du substrat). Les couches déposées sont donc élastiquement contraintes si leur paramètre de maille diffère de celui du substrat. Quand la couche atteint une certaine épaisseur, appelée épaisseur critique, l'énergie élastique emmagasinée devient assez importante pour permettre la relaxation plastique du système. Cette relaxation se fait habituellement par la formation de dislocations le long de l'interface entre la couche épitaxiale et le substrat (dislocations de désaccord paramétrique ou *misfit dislocations* en anglais). Ces dislocations se terminent éventuellement en dislocations qui traversent le film (dislocations pénétrantes ou *threading dislocations* en anglais) pour atteindre la surface. Dans le cas de dispositifs électroniques, une trop grande densité de surface de ces dislocations pénétrantes (typiquement  $> 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ) est très nuisible aux performances parce qu'elles agissent comme centres de recombinaisons non radiatives pour les paires électron-trou. Ce type de recombinaison produit alors de la chaleur plutôt que de contribuer à l'émission optique, particulièrement dans les dispositifs à base d'InP et de GaAs.<sup>†</sup> Il serait donc intéressant de trouver un moyen d'en empêcher la formation ou du moins d'en réduire la densité. C'est dans ce but qu'a été introduit le concept de

---

<sup>†</sup>Notons que les dispositifs à base de GaN/InGaN ont des performances acceptables en présence de densités de dislocations aussi grandes que  $10^8 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Nakamura et al. [5,6] ont expliqué ceci par le fait que la ségrégation de l'In dans le GaInN réduit la longueur de diffusion des trous. La probabilité qu'un trou rencontre une dislocation est alors réduite, ce qui diminue d'autant la probabilité de recombinaisons non radiatives liées aux dislocations.

substrat adaptatif (ou, en anglais, *compliant substrate*) par Y. H. Lo en 1991 dans son article « New approach to grow pseudomorphic structures over the critical thickness » [7].

L'idée de Lo était de remplacer le substrat épais habituel par une mince couche du même matériau, qu'on appellera gabarit par la suite. Si ce gabarit était suffisamment mince (plus mince que l'épaisseur critique associée au système), il pourrait s'adapter à la couche épitaxiale en se déformant élastiquement sans qu'il y ait création de dislocations, peu importe l'épaisseur totale du film. Ceci permettrait donc en principe d'augmenter indéfiniment l'épaisseur critique d'un système.

En pratique, pour qu'on puisse le manipuler, le gabarit doit être attaché à un substrat rigide. L'« interface » qui relie le gabarit au substrat rigide est appelée *couche intermédiaire*. On appelle *substrat adaptatif* l'ensemble *gabarit – couche intermédiaire – substrat rigide*. La figure 0-1 montre une couche épitaxiale déposée sur (a) un substrat conventionnel et (b) un substrat adaptatif. Plusieurs façons de réaliser la couche intermédiaire ont été proposées et testées. Parmi celles-ci, on note l'utilisation d'une couche amorphe [8], d'une mince couche cristalline collée à angle [9], d'une couche poreuse [10] ou de l'implantation ionique [11]. La plupart de ces tentatives ont mené à une réduction de la densité de dislocations pénétrantes dans les couches épitaxiales. Nous discuterons plus en détails de ces diverses approches dans le chapitre suivant.

Dans cette thèse, nous proposons une nouvelle méthode de réalisation de substrats adaptatifs : la création d'une couche de nanocavités jouant le rôle de la couche intermédiaire. Nous avons créé cette couche dans des substrats d'InP par implantation ionique d'hélium suivi d'un recuit à haute température avant la croissance. L'utilité de cette couche de nanocavités est de découpler mécaniquement la mince couche du substrat si-

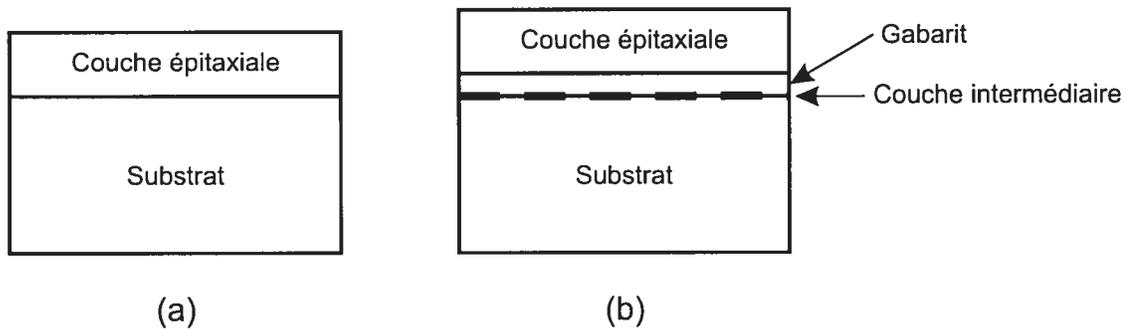


FIG. 0-1: Couche épitaxiale déposée sur (a) un substrat conventionnel et (b) sur un substrat adaptatif. Le substrat adaptatif est formé d'un substrat, qui sert de support rigide, et du gabarit, collé au substrat au moyen d'une couche intermédiaire quelconque.

tuée au-dessus de la couche de nanocavités du reste du substrat. Ce dernier agit alors comme un support rigide. La couche supérieure du substrat ainsi découplée peut alors agir comme le gabarit décrit précédemment.

Pour réaliser de tels substrats adaptatifs, nous avons d'abord étudié la formation des nanocavités dans l'InP. L'hélium est d'abord introduit par implantation ionique. Avec un recuit thermique, l'hélium diffuse et commence par s'agglomérer autour des sites de défauts créés par l'implantation et puis forme des bulles de gaz qui gonflent selon la température et le temps de recuit. L'hélium s'échappe éventuellement des bulles et diffuse vers la surface, laissant des cavités vides. Nous avons ainsi pu déterminer les conditions pour créer une couche de nanocavités dense et près de la surface. Il a ensuite fallu trouver comment conserver une surface de bonne qualité pour l'épitaxie. Ceci a été fait en implantant des substrats couverts par une couche de 100 nm de  $\text{SiO}_2$ , pour protéger la surface pendant l'implantation et le recuit thermique qui sert à former les nanocavités.

Nous avons ensuite déposé des structures à puits quantiques multiples contraints

avec différentes valeurs de contrainte totale sur des substrats d'InP conventionnels et sur des substrats adaptatifs d'InP et avons comparé leur relaxation à la relaxation des mêmes structures déposées sur des substrats d'InP conventionnels. Nous avons trouvé que, conformément au modèle de Kästner et Gösele [1, 4, 12], le substrat adaptatif a pour effet de réduire l'épaisseur critique du système. De plus, nous avons trouvé que les dislocations responsables de la relaxation sont attirées vers la couche de nanocavités. Ceci a pour effet de réduire la densité de surface de dislocations traversant la couche épitaxiale, ce qui est souhaitable pour d'éventuelles applications électroniques et optoélectroniques.

# Chapitre 1

## Substrats adaptatifs

---

### 1.1 Introduction

Pour le design de dispositifs électroniques ou optoélectroniques, il peut être souhaitable d'utiliser des structures dont l'épaisseur dépasse l'épaisseur critique. Pour que ces dispositifs puissent être utilisables, il faut cependant trouver un moyen d'éliminer les dislocations traversant le dispositif ou du moins d'en réduire la densité. La méthode qui semble la plus prometteuse est celle des substrats adaptatifs. Des articles de revue ont récemment été écrits sur ces sujets, dont ceux de Bourret [13] et de Izyumskaya et al. [14].

Dans ce chapitre, nous allons présenter plus en détails le concept d'épaisseur critique et de substrat adaptatif en développant le modèle original de Lo [7]. Nous allons ensuite présenter quelques réalisations expérimentales de substrats adaptatifs recensées dans la littérature et discuter de leur efficacité, de leurs avantages et de leurs inconvénients. Nous allons ensuite présenter un modèle plus réaliste de croissance d'une couche épitaxiale sur substrat adaptatif, celui de Kästner-Gösele pour un substrat adaptatif [1, 4, 12].

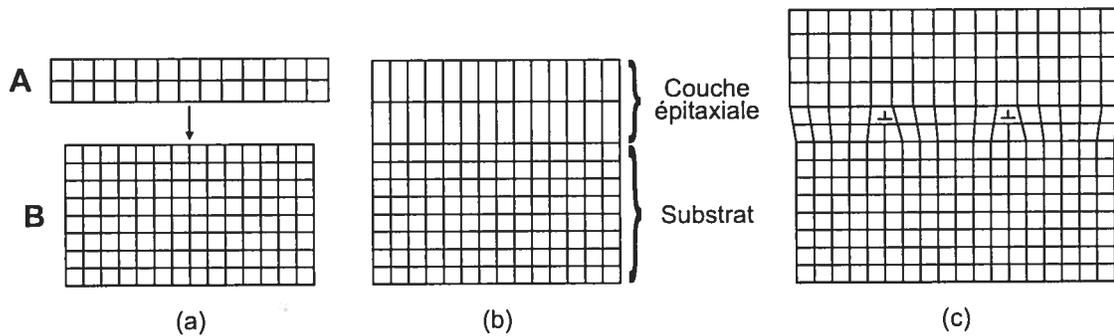


FIG. 1-1: (a) On dépose un matériau **A** sur un substrat **B**, de plus petit paramètre de maille. (b) Lorsque l'épicoche est suffisamment mince, le paramètre de maille du matériau **A**. (c) Lorsque l'épaisseur de l'épicoche dépasse l'épaisseur critique associée au système, le système peut relaxer par la formation de dislocations de désaccord paramétrique ( $\perp$ ).

## 1.2 Formation de dislocations et épaisseur critique

Avec un substrat conventionnel, la croissance hétéroépitaxiale se fait d'abord de façon pseudomorphique. À titre d'illustration, la figure 1-1 (a) montre un matériau **A** qu'on fait croître sur un substrat **B**. Le paramètre de maille de la couche est plus grand que celui du substrat. On voit dans la figure 1-1 (b) que la composante du paramètre de maille du film qui est parallèle à sa surface s'adapte au paramètre de maille du substrat alors que la composante perpendiculaire se déforme pour compenser. On dit dans ce cas que la couche est en *compression*. Dans le cas où le paramètre de maille de la couche est plus petit que celui du substrat, on dit que la couche est en *tension*. Lorsque l'épaisseur de la couche augmente, l'énergie élastique emmagasinée devient trop importante et le système relaxe par la formation de dislocations de désaccord paramétrique à l'interface entre la couche épitaxiale et le substrat, tel qu'illustré à la figure 1-1 (c).

Dans le modèle de Matthews et Blakeslee [15,16], une dislocation pénétrante initialement présente dans le substrat se prolonge de façon naturelle dans la couche épitaxiale

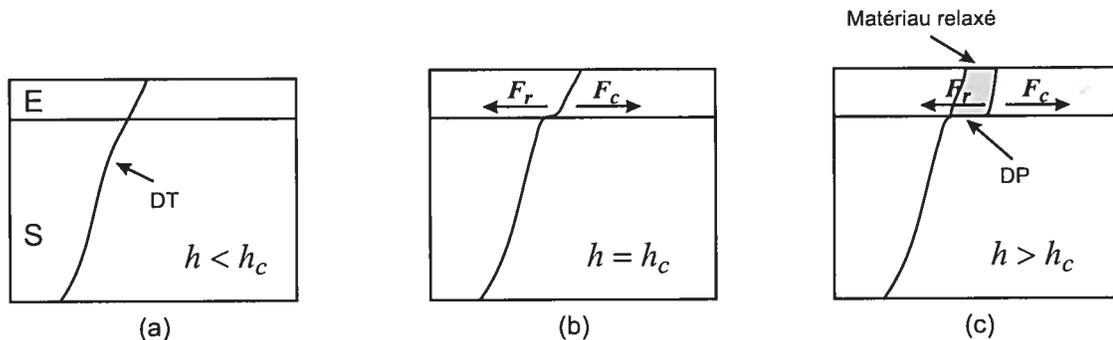


FIG. 1-2: Modèle d'épaisseur critique de Matthews-Blakeslee. Une dislocation pénétrante (DT) déjà présente dans un substrat **S** se prolonge naturellement dans une couche épitaxiale **E**. Lorsque l'épaisseur  $h$  est plus grande que l'épaisseur critique  $h_c$ , une dislocation de désaccord paramétrique (DP) est créée. La partie teintée en gris représente le matériau relaxé par la création de la dislocation de désaccord paramétrique.

(Figure 1-2 a). Les contraintes dans cette couche exercent une force effective parallèle à l'interface  $F_c$  sur cette dislocation (Figure 1-2 b). Cette force augmente avec l'énergie élastique emmagasinée (et donc avec l'épaisseur de la couche) et lorsque celle-ci devient suffisamment grande, un segment de dislocation de désaccord paramétrique apparaît à l'interface entre le substrat et la couche épitaxiale. L'énergie associée à ce segment de dislocation est à l'origine d'une force de restauration  $F_r$  qui s'oppose à  $F_c$ . Des dislocations de désaccord paramétrique sont donc créées lorsque  $F_c > F_r$  (Figure 1-2 c). On définit l'épaisseur critique de Matthews-Blakeslee,  $h_c$ , comme l'épaisseur pour laquelle  $F_c = F_r$ . Nous reviendrons sur ce modèle dans la section 1.6.

Le modèle de Matthews-Blakeslee suppose que des dislocations déjà présentes dans le substrat sont à l'origine de la relaxation. En pratique, cependant, les substrats modernes ont des densités de dislocations beaucoup trop faibles pour que la relaxation puisse s'expliquer par ce modèle. Un modèle plus réaliste doit donc inclure un mécanisme de nucléation de dislocations. D'autres modèles, tels que ceux de Frank-van der

Merwe [17], People et Bean [18], et Dodson-Tsao [19,20] sont basés sur des hypothèses différentes. Le modèle de Dodson-Tsao, en particulier, tente de tenir compte du très difficile problème de la dynamique et de la multiplication des dislocations. Ce modèle suppose une certaine densité préexistante de dislocations qui s'étendent à une vitesse proportionnelle au stress qu'elles subissent. Le stress tient compte de l'apparition et de la multiplication de nouvelles dislocations de désaccord paramétrique. Houghton [21] a développé un modèle encore plus complet qui a été appliqué avec succès au problème de la relaxation pendant la surface. Un ingrédient important de ce modèle est la vitesse d'extension d'une dislocation sous l'effet d'un stress effectif  $\tau_{\text{eff}}$ . La forme générale de cette vitesse est donnée par l'équation semi-empirique

$$V = V_0 \left( \frac{\tau_{\text{eff}}}{\mu} \right)^m \exp \left( -\frac{Q_v}{k_B T} \right), \quad (1.1)$$

où  $\mu$  est le module élastique de cisaillement,  $k_B$  la constante de Boltzmann, et  $m$  et  $V_0$  des facteurs à déterminer. Dans le cas de couches de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ , Houghton a pu déterminer ces paramètres et a obtenu :

$$V = 9.8 \times 10^4 (\tau_{\text{eff}})^2 \exp(-2.25/k_B T), \quad (1.2)$$

où  $V$  est la vitesse d'extension en mm/s et  $\tau_{\text{eff}}$  est le stress effectif en MPa. Dans le cas de l'InP, Yonenaga et Sumino [22] ont trouvé  $1,2 < m < 1,8$  et  $0,8 < Q_v < 1,9$ , selon le type et la concentration de dopants et le type de dislocations. Dans le cas particulier de la formation de dislocations de désaccord paramétrique dans des multicouches d'InP/InGaAsP déposées par épitaxie en phase liquide, Komiya et al. [23] ont obtenu

$m = 2,7$ ,  $Q_v = 1,0$  eV. Malheureusement, la température n'était pas mesurée dans ces expériences. Les vitesses d'extension mesurées étaient de l'ordre de  $1 \mu\text{m}/\text{min}$ .

L'autre élément important dans la dynamique de la relaxation est la nucléation de dislocations de désaccord paramétrique. Même si ce mécanisme demeure peu compris, Houghton a développé une relation semi-empirique pour le taux de nucléation de dislocations de désaccord paramétrique

$$\frac{dN(t)}{dt} = BN_0 \left( \frac{\tau_{\text{eff}}}{\mu} \right)^n \exp \left( -\frac{Q_n}{k_B T} \right), \quad (1.3)$$

où  $B$  et  $n$  sont des constantes reliées au matériau,  $N_0$  est la densité de germes de dislocations à  $t = 0$ ,  $N(t)$  est la densité de germes de dislocations activés au temps  $t$  et  $Q_n$  est l'énergie d'activation pour la nucléation. Cette équation montre entre autres que  $N(t)$  est proportionnel au temps de recuit.

### 1.3 Réduction de la densité de dislocations par croissance d'une couche tampon relaxée

Le moyen traditionnellement utilisé pour éliminer les dislocations pénétrantes des dispositifs est de déposer les structures épitaxiales contraintes sur une couche tampon épaisse relaxée dont le paramètre de maille s'approche de celui qu'on veut obtenir. Il y a cependant plusieurs désavantages à procéder ainsi. Premièrement, la densité superficielle de dislocations pénétrantes obtenue, bien que réduite, demeure relativement élevée (jusqu'à  $10^7 \text{ cm}^{-2}$ ). Deuxièmement, la grande épaisseur requise pour la couche tampon

implique des difficultés d'intégration avec d'autres dispositifs qui ne requièrent pas cette couche, au niveau de la lithographie, notamment, puisqu'on se retrouve alors avec des couches qui ont des différences de hauteur de plusieurs microns [13].

Notons que récemment, par contre, E. A. Fitzgerald et al. ont obtenu des résultats encourageants avec des couches tampons relaxées [24, 25]. Ils ont en effet réussi à fabriquer des lasers GaAs/AlGaAs sur des substrats de silicium en utilisant des couches tampons relaxées de Ge/Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> [25]. Une couche de Ge à 100% sert de substrat effectif pour la croissance du GaAs. Ils ont réussi à obtenir des densités de dislocations pénétrantes de  $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  dans la zone active du laser. Une telle densité leur a semblé suffisamment faible pour ne pas affecter le temps de vie des porteurs minoritaires. Les dislocations pénétrantes restantes pourraient par contre agir comme sources de nucléation dans le mécanisme de défaillance impliquant des défauts de type *dark-line defects* [26]. Les lasers qu'ils ont réussi à fabriquer avaient de bonnes caractéristiques. Leur performance se dégradait après 15 minutes environ. Des mesures de temps de vie des porteurs de charge ont par contre montré que la dégradation des lasers n'était pas due à des problèmes fondamentaux liés aux propriétés des matériaux.

## 1.4 Substrats adaptatifs et modèle de Lo

Si le substrat était suffisamment mince (plus mince que l'épaisseur critique associée au système substrat-couche épitaxiale en question), celui-ci pourrait se déformer de façon élastique et ainsi accommoder les contraintes du système sans qu'il y ait formation de dislocations, ce qui augmenterait ainsi l'épaisseur critique du système. Ce substrat est

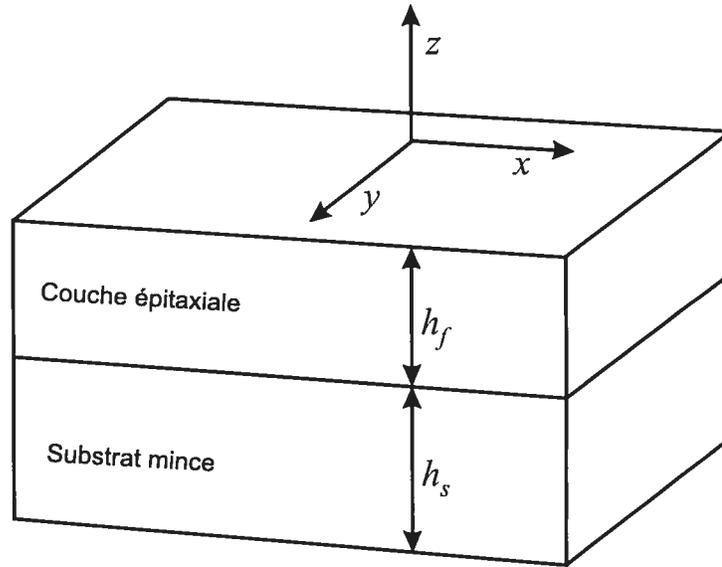


FIG. 1-3: Système composé d'une couche épitaxiale d'épaisseur  $h_f$  déposée sur un substrat d'épaisseur  $h_s$ .

alors un substrat adaptatif idéal, selon l'idée initiale de Lo [7]. Nous allons maintenant trouver une estimation quantitative de la relation entre l'épaisseur du substrat adaptatif et l'épaisseur maximale d'une couche qu'on peut y déposer pour qu'elle soit pseudomorphique. Considérons le système présenté à la figure 1-3. Soient  $h_s$  et  $h_f$ , les épaisseurs du substrat et de la couche épitaxiale. On suppose que les surfaces sont orientées selon (001). La différence entre leurs paramètres de maille respectifs donne alors lieu à des stress  $\xi$  et des déformations  $\varepsilon$  de composantes égales ( $\xi_{xx} = \xi_{yy} \equiv \xi$  et  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \equiv \varepsilon$ ). On néglige les courbures que la différence de paramètre de maille entraîne normalement. La condition d'équilibre mécanique implique que la force nette sur le système doit être nulle et donc que (voir figure 1-3)

$$\int \xi \, dz = \int_0^{h_f} \xi \, dz + \int_0^{-h_s} \xi \, dz = \xi_f h_f - \xi_s h_s = 0, \quad (1.4)$$

où on intègre le stress sur toute l'épaisseur de l'échantillon.  $\xi_s$  et  $\xi_f$  représentent les stress dans le substrat et dans la couche, respectivement.

Les contraintes doivent aussi être telles que

$$\varepsilon_0 \equiv \varepsilon_s + \varepsilon_f = \frac{\Delta a}{\langle a \rangle}, \quad (1.5)$$

où  $\Delta a/\langle a \rangle$  est la différence relative de désaccord paramétrique entre le substrat et la couche. Si on néglige les stress de courbure, l'énergie de contrainte totale peut s'écrire

$$E = K_s(h_s \varepsilon_s^2) + K_f(h_f \varepsilon_f^2), \quad (1.6)$$

où  $K_f$  et  $K_s$  représentent les constantes élastiques appropriées pour les deux matériaux. Pour simplifier, on suppose que les constantes élastiques des deux matériaux sont égales ( $K_f = K_s \equiv K$ ). En combinant les équations (1.4) à (1.6) et en utilisant la relation  $\xi = K\varepsilon$  entre le stress et la contrainte, l'énergie élastique peut s'écrire

$$E = K\varepsilon_0^2 \left( \frac{h_s h_f}{h_s + h_f} \right). \quad (1.7)$$

On définit l'énergie critique  $E_c$  comme l'énergie de l'équation (1.7) suffisante pour que la structure relaxe par la formation de dislocations de désaccord paramétrique. Pour des substrats conventionnels,  $h_s \gg h_f$  et l'équation (1.7) se réduit à  $h_c = E_c/(K\varepsilon_0^2)$ . Si on définit  $h_f$  comme l'épaisseur critique effective  $h_{\text{eff}}$  lorsque  $E$  est égale à  $E_c$  dans

l'équation (1.7), on obtient la dépendance de  $h_{\text{eff}}$  selon l'épaisseur du substrat  $h_s$  :

$$\frac{1}{h_{\text{eff}}} = \frac{1}{h_c} - \frac{1}{h_s}. \quad (1.8)$$

Lorsque l'épaisseur du substrat tend vers l'épaisseur critique ( $h_s \rightarrow h_c$ ),  $h_{\text{eff}}$  tend vers l'infini, ce qui implique qu'on peut déposer une couche pseudomorphique d'épaisseur arbitraire sans qu'il y ait formation de dislocations de désaccord paramétrique. Notons que ce modèle néglige l'effet de courbure du système. En effet, le système pourra réduire ses contraintes en se courbant [13], ce qui augmente effectivement l'épaisseur critique du système par rapport au modèle de Lo.

## 1.5 Réalisations expérimentales de substrats adaptatifs

En pratique, il faut que le gabarit soit attaché ou collé sur un autre substrat plus rigide. On appelle alors cet ensemble le *substrat adaptatif*, tel que représenté schématiquement à la figure 1-4 (a). Le gabarit doit être collé au substrat rigide par l'intermédiaire d'une couche quelconque **I** (qu'on appellera *couche intermédiaire*). Pour que ce substrat adaptatif se comporte de façon idéale (de la même manière que le substrat mince de Lo), il faut que la couche intermédiaire puisse glisser tout à fait librement (ce qu'on appelle *hypothèse de glissement libre*) pour permettre la déformation du gabarit jusqu'à ce que l'équilibre des forces soit atteint, ce qu'on appelle *répartition des contraintes*.

Les critères pour obtenir un substrat adaptatif efficace sont les suivants :

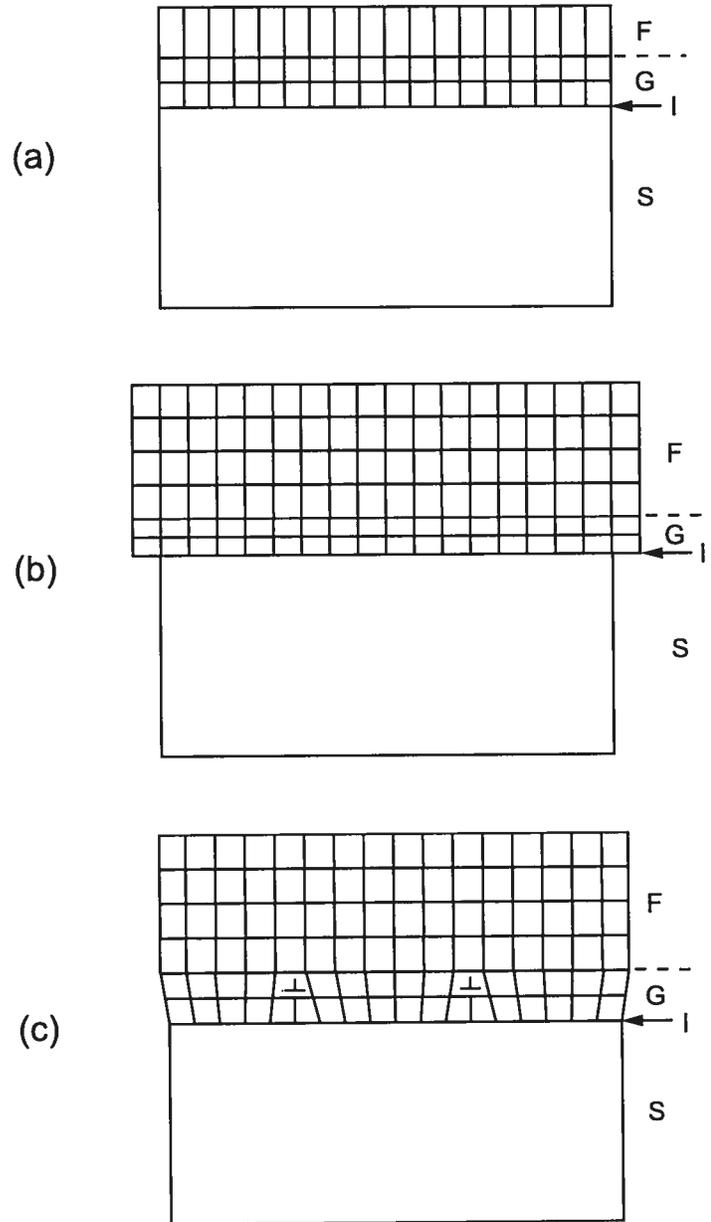


FIG. 1-4: Représentation schématique de trois scénarios possibles pour la relaxation d'un film **F** en compression déposé sur un gabarit **G**, lui-même collé sur le substrat **S** au moyen de la couche intermédiaire **I** : (a) Le film de faible épaisseur est parfaitement cohérent avec le gabarit (croissance pseudomorphique). (b) Modèle de glissement libre le long de l'interface **I**. (c) Film épitaxial relaxé plastiquement.

- i) Le gabarit (**G** dans la figure 1-4), doit être le plus mince possible.
- ii) Le substrat doit être assez rigide pour supporter la couche déposée (**F** dans la figure 1-4).
- iii) La couche intermédiaire (**I** dans la figure 1-4) doit permettre le « glissement » du système gabarit-couche déposée le plus aisément possible.

Voici une revue de quelques tentatives de réalisation de substrat adaptatif que l'on trouve dans la littérature :

### 1.5.1 Membranes supportées en quelques points

Les premières tentatives de réalisation de substrats adaptatifs ont été faites en 1994 par un groupe de l'université Cornell dont Lo faisait partie. Ce groupe a utilisé des membranes supportées par les bords comme substrat adaptatif (figure 1-5 a) [27]. Cependant ces membranes étaient très fragiles et s'enroulaient sur elles-mêmes lorsque le stress devenait important. Un autre groupe a eu un peu plus de succès avec des membranes déposées sur un piédestal (figure 1-5 b) [28]. Les structures ainsi obtenues étaient cependant fragiles et ondulées.

### 1.5.2 Utilisation d'une couche amorphe

L'idée est d'utiliser une couche amorphe dont la viscosité est relativement basse en tant que couche intermédiaire [8, 29]. Powell et al. [8] ont utilisé une gaufre de silicium sur isolant (SOI) comme substrat adaptatif. Dans ces échantillons, la couche intermé-

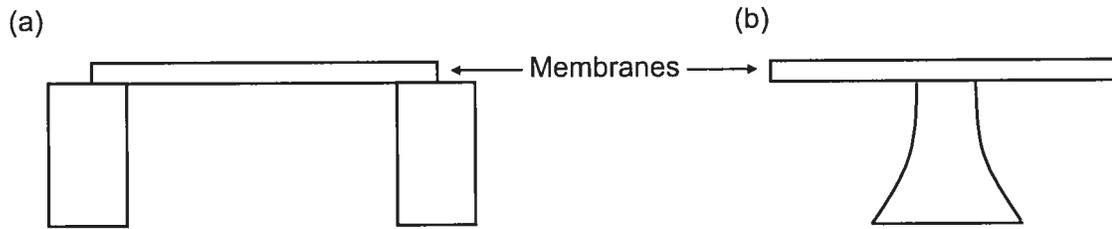


FIG. 1-5: Représentation schématique de deux types de membranes utilisées comme substrats adaptatifs : (a) Membrane supportée par les bords (b) Membrane tenue par un piédestal.

diare est faite de 300 nm de  $\text{SiO}_2$  amorphe et le gabarit est une couche de 50 nm de silicium sur laquelle a été déposée par épitaxie par jets moléculaires une couche tampon de 10 nm de Si et de 50 à 170 nm de  $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$ . Ils ont trouvé qu'à basse température, la croissance se faisait de façon pseudomorphique avec des déformations tétraogonales tout à fait similaires à la même structure déposée sur un substrat de silicium conventionnel, tel que démontré par diffraction de rayons X. Après la croissance, les structures ont été recuites à haute température et la structure avait relaxé. Des analyses au microscope électronique en transmission ont montré que la relaxation s'est faite par génération de dislocations de désaccord paramétrique qui finissent en traversant vers la couche de  $\text{SiO}_2$ . Aucune dislocation traversant la couche de SiGe n'a été observée.

### 1.5.3 Couche collée à angle

Cette méthode, qui peut être appliquée à à peu près n'importe quel matériau, est l'une des plus utilisées pour fabriquer des substrats adaptatifs [9, 29–34]. Pour cette méthode, proposée par Ejeckam et al. [9, 34], on colle (par *wafer bonding*, c'est-à-dire en chauffant à température élevée deux échantillons appuyés l'un sur l'autre de manière à ce que des liens chimiques se forment et que les échantillons collent ensemble) une

brane très mince orientée selon (001) sur un substrat aussi orienté selon (001) avec un grand angle ( $> 10^\circ$ ) entre leurs directions  $\langle 011 \rangle$ , tout en gardant leurs surfaces parallèles. Ceci entraîne la formation d'une grande densité de dislocations de type vis (*screw dislocation*) qui aident à relaxer la membrane. On rapporte d'excellents résultats avec cette méthode. Par exemple, des matériaux avec des désaccords paramétriques allant jusqu'à 15% ont été déposés sur des couches de GaAs(001) collées à angle [30, 34]. On observe en général une réduction de plusieurs ordres de grandeur de la densité de dislocations comparativement aux substrats conventionnels.

Les résultats sont par contre en général difficile à reproduire [33, 35]. Pour expliquer ceci, Haugan et al. [31] ont caractérisé des substrats adaptatifs avec des couches collées à angle par diffraction à angle rasant, par spectroscopie micro-Raman et par microscopie à force atomique. Ils ont montré que le processus de *wafer bonding* endommage la mince couche qui sert de gabarit dans cette méthode, celle-ci ayant une moins bonne qualité cristalline et une plus grande rugosité de surface, ce qui explique les problèmes de reproductibilité.

#### 1.5.4 Implantation ionique

Dans le travail de Holländer et al. [11], des couches de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ont été déposées sur un substrat de Si(001) avec  $x$  variant entre 15 et 30%. Les épaisseurs étaient légèrement inférieures à l'épaisseur critique, de telle sorte que les couches étaient parfaitement contraintes. Des ions d'hydrogène ou d'hélium ont ensuite été implantés à environ 100 nm sous l'interface SiGe/Si. Les échantillons ont ensuite été soumis à un recuit ther-

mique de 7 min à 800 °C, ce qui formait une couche de nanocavités. Les couches de SiGe implantées avec de l'hydrogène avaient complètement relaxé. Les couches implantées à l'hélium avaient relaxé à 73% après 10 min à 850 °C. Les analyses au microscope électronique en transmission ont montré que la densité surfacique de dislocations pénétrantes dans la couche de SiGe était inférieure à la sensibilité de détection dans ce cas, soit  $10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Les dislocations se terminaient dans la couche de nanocavités.

### 1.5.5 Couche poreuse

Romanov et al. [10] ont utilisé un gabarit de silicium déposé sur du silicium poreux, cette dernière couche servant de couche intermédiaire. Les détails de la couche de silicium sont décrits dans l'article. Le gabarit de silicium était déposé par épitaxie à jets moléculaires sur la couche de silicium poreux et son épaisseur était de 3 à 24 nm. Des couches de  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  de 100 à 300 nm d'épaisseur ont été déposées sur ces substrats ainsi que sur des substrats de silicium(001) conventionnels. Alors que les couches épitaxiales déposées sur des substrats conventionnels avaient des densités de dislocations de l'ordre de  $10^{-7} \text{ cm}^{-2}$ , celles qui étaient déposées sur les substrats adaptatifs ne montraient aucune dislocation. La relaxation des couches n'a pas été mesurée mais d'importantes distorsions dans la couche ont été observées par microscopie électronique en transmission.

## 1.6 Modèle de Kästner-Gösele

Malgré les succès obtenus par les diverses méthodes de réalisation de substrats adaptatifs, les mécanismes sous-jacents de la relaxation des contraintes dans ces substrats sont encore mal compris. Le modèle de Lo découle du concept de relaxation élastique par répartition des contraintes, ce qui suppose que la couche mince servant de substrat effectif est libre de glisser sur le substrat sous-jacent grâce à la couche intermédiaire (hypothèse de glissement libre). Cette hypothèse a cependant été critiquée par divers auteurs (voir par exemple les références 1 et 36). On peut résumer ces critiques en trois points.

- i) Les couches intermédiaires réelles ont des viscosités qui sont beaucoup trop élevées pour permettre le glissement d'une couche sur des surfaces de grandeur suffisante pour expliquer la relaxation observée [36].
- ii) Pour permettre la relaxation élastique des contraintes dans un film, toute la surface du film doit glisser et ainsi la déformation résultante implique nécessairement des changements de dimensions latérales macroscopiques [1]. Par exemple, la relaxation élastique d'un film de 100 mm de largeur par 1% implique un déplacement de 0,5 mm à ses bords, ce qui n'est pas observé en pratique.
- iii) Le stress de cisaillement requis pour initier le glissement parallèle à la couche intermédiaire est confiné à une petite région large de 10 à 100  $\mu\text{m}$  près de la frontière extérieure de la couche mince [1]. L'hypothèse de glissement libre pourrait donc être valide pour des films de dimensions de cet ordre de grandeur mais pas pour des films de dimensions de l'ordre du centimètre.

Le fait de rejeter l'hypothèse de glissement libre entraîne en même temps le rejet de la répartition du stress et par le fait même le modèle de Lo, basé sur ces principes, qui prédit une augmentation de l'épaisseur critique.<sup>†</sup> L'approche de Kästner et Gösele [1, 4, 12] pour évaluer l'épaisseur critique dans un substrat adaptatif, que nous présentons dans ce chapitre, consiste à utiliser le modèle de Matthews-Blakeslee pour l'épaisseur critique [15] mais en y modifiant la balance des forces qui agissent sur une dislocation pénétrante. On peut distinguer trois forces agissant sur une telle dislocation : (i) la force due au stress hétéroépitaxial, qui favorise sa formation, ( $F_c$  dans la figure 1-2) (ii) une force d'opposition due à l'énergie de formation d'une dislocation de désaccord paramétrique, ( $F_r$  dans la figure 1-2) et (iii) la force qui s'oppose au mouvement de la dislocation pénétrante, qu'on appelle aussi *force de Peierls* [39]. Cette dernière force, qui est dans la même direction que  $F_r$  dans la figure 1-2, est due au fait que lorsqu'une dislocation avance d'une rangée atomique, c'est en fait une rangée atomique qui se déplace pour prendre sa nouvelle place (état après la déformation). Les états avant et après le déplacement de la dislocation sont des états stables alors que l'étape intermédiaire est un état de plus grande énergie. Il faut donc fournir de l'énergie pour qu'une dislocation se déplace, ce qui est l'équivalent d'une force de freinage.

La différence qu'apporte un substrat adaptatif dans le modèle est que la couche intermédiaire réduit l'énergie de formation d'une dislocation de désaccord paramétrique. Ceci se fait en deux étapes. Premièrement, on peut montrer qu'une dislocation située près d'une interface ayant une résistance réduite au stress (comme l'interface entre le gabarit et la couche intermédiaire) subit une force d'image qui l'attire vers l'interface [36, 40].

<sup>†</sup>En plus de Lo, d'autres auteurs ont travaillé sur l'effet d'un substrat adaptatif sur l'épaisseur critique en se basant sur ces hypothèses. Parmi ceux-ci, on note Huang [37], et Zhang et al. [38].

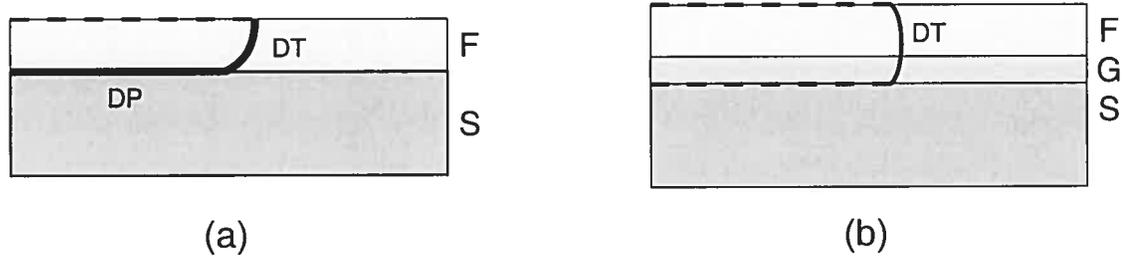


FIG. 1-6: Mécanisme de propagation des dislocations de désaccord paramétrique (DP) et de dislocations pénétrantes (DT) pour (a) un substrat conventionnel et (b) un substrat adaptatif (vue en coupe dans le plan de glissement des dislocations). Les lignes hachurées représentent des pas de glissement (voir figures 1-7 et 1-8). S représente le substrat, G, le gabarit et F le film déposé. Cette figure tirée de la référence 1.

Cette situation est analogue à la force d'image que subit une charge près de la surface d'un métal. Une dislocation se déplaçant à travers le gabarit sera donc attirée vers la couche intermédiaire. La force d'attraction est d'autant plus grande que le gabarit est mince et que la couche intermédiaire se déforme facilement. En traversant l'interface, la dislocation pourra créer un pas de glissement [40]. Deuxièmement, lorsqu'une dislocation arrive à la couche intermédiaire, elle peut relaxer de plusieurs façons [4]. Dans le cas des nanocavités, elle peut tout simplement se terminer à la surface d'une nanocavité, ce qui en réduit la longueur et donc l'énergie totale. Les mécanismes de propagation des dislocations pour un substrat conventionnel et pour un substrat adaptatif sont montrés dans la figure 1-6. Dans le cas d'un substrat adaptatif, une dislocation de désaccord paramétrique est remplacée par un *pas de glissement* (en anglais, *slip step*). Le détail d'un pas de glissement est montré dans les figures 1-7 et 1-8.

Ce mécanisme permet donc de remplacer une dislocation de désaccord paramétrique par un pas de glissement dont l'énergie de formation est plus faible [4]. Par conséquent, une force moins grande sera suffisante pour déplacer une dislocation pénétrante. Ces dislocations pourront donc commencer à se déplacer pour une épaisseur plus faible

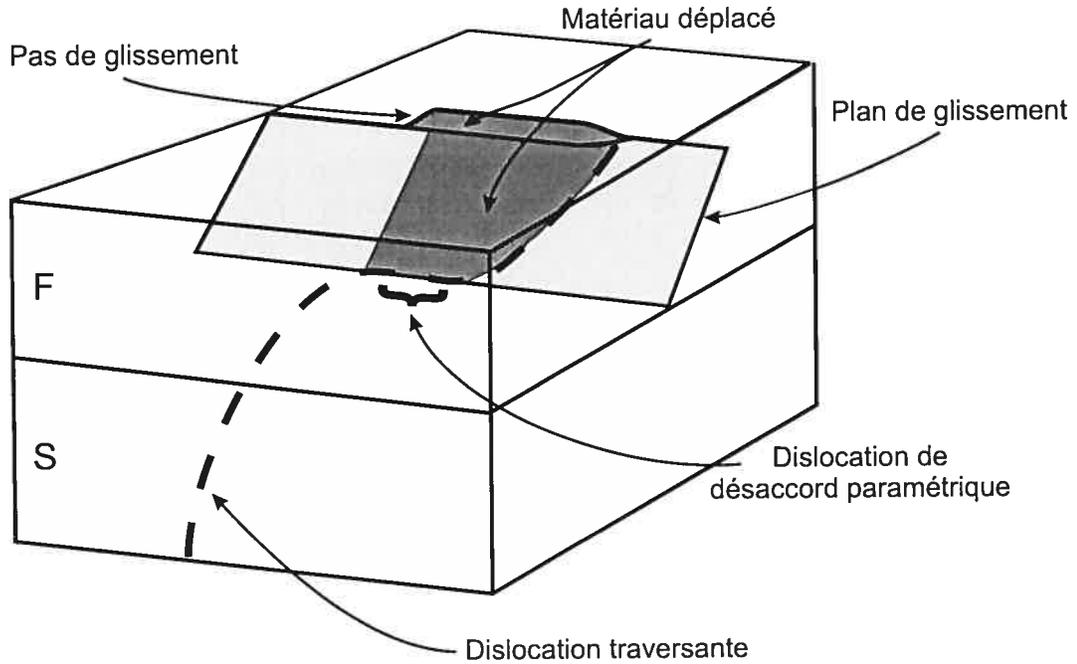


FIG. 1-7: Une dislocation pénétrante passe à travers un substrat conventionnel (S) et un film épitaxial (F) en formant une dislocation de désaccord paramétrique à l'interface. La dislocation avance vers la droite dans son plan de glissement en relaxant le matériau en gris foncé qui se déplace vers le haut, ce qui laisse un pas de glissement à la surface (voir figure 1-8).

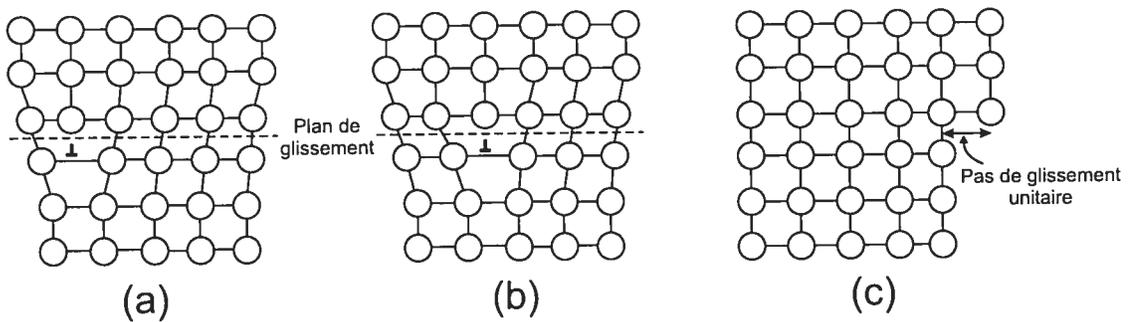


FIG. 1-8: Illustration schématique d'un pas de glissement. Une dislocation de coin se déplace vers une surface du solide pour former un pas de glissement.

du film contraint déposé sur le gabarit, ce qui entraîne une diminution de l'épaisseur critique.

Mentionnons que même si l'épaisseur critique est réduite pour un substrat adaptatif, les dislocations créées seront attirées vers la couche intermédiaire, c'est-à-dire vers le bas, plutôt que de traverser la couche épitaxiale. Cette réduction de l'épaisseur critique n'est donc pas incompatible avec l'utilisation de substrats adaptatifs pour des dispositifs électroniques et optoélectroniques.

Nous allons maintenant présenter le modèle de Kästner-Gösele [1, 4, 12] pour comparer quantitativement la relaxation du même film déposé sur un substrat adaptatif ou sur un substrat normal. Le développement de ce modèle est fait d'après les articles de Kästner et Gösele [1, 4, 12].

La force due au stress hétéroépitaxial exercée sur une dislocation pénétrante est donnée par [41]

$$F_{DT} = \frac{1}{2} 2\mu \frac{1+\nu}{1-\nu} b(\varepsilon_f h_f + \varepsilon_g h_g), \quad (1.9)$$

où  $\mu$  est le module élastique de cisaillement,  $\nu$  est le coefficient de Poisson,  $b$  est la composante effective du vecteur de Burgers de la dislocation,  $h_f$  et  $h_g$  sont les épaisseurs et  $\varepsilon_f$  et  $\varepsilon_g$  les contraintes biaxiales du film et du gabarit, respectivement. On a, en général,  $\nu \approx 1/3$  et l'équation (1.9) se réduit donc à :

$$F_{DT} \approx 2\mu b(\varepsilon_f h_f + \varepsilon_g h_g), \quad (1.10)$$

La force d'opposition due à l'énergie de formation de la dislocation de désaccord paramétrique est la conséquence des défauts créés par celle-ci. Kästner et Gösele considèrent dans leur modèle que la couche intermédiaire permet la relaxation visqueuse. Dans le cas d'un substrat adaptatif, la dislocation de désaccord paramétrique sera remplacée par une région définie par un pas de glissement. Le long de cette région, une nouvelle surface de largeur  $b$  et d'énergie de surface  $\xi_s$  est créée (voir figure 1-7). L'énergie par unité de longueur de cette région est donc  $F_s = \xi_s b$ . De façon analogue au cas d'une surface libre [42], on suppose  $\xi_s = \mu b/10$  et donc

$$F_s = b^2 \mu / 10. \quad (1.11)$$

Comme une dislocation pénétrante entraîne la formation de deux pas de glissement [4] (un dans la couche intermédiaire et un à la surface du film, voir figure 1-6), la force d'opposition totale  $F_{DT}$  sur la dislocation est égale à, en négligeant les forces de Peierls, deux fois  $F_s$ . La condition d'équilibre entre la force d'opposition et la force d'entraînement s'exprime alors comme

$$F_{DT} = 2F_s \quad (1.12)$$

ou, de manière équivalente,

$$\varepsilon_f h_f + \varepsilon_g h_g = b/10. \quad (1.13)$$

On extrait de cette équation l'épaisseur critique  $H_{ca}$  pour un film déposé sur un substrat adaptatif en posant  $h_f = h_{ca}$  :

$$h_{ca} = (b/10 - \varepsilon_g h_g) / \varepsilon_f. \quad (1.14)$$

Afin de comparer cette prédiction avec celle du modèle de Matthews-Blakeslee, Kästner et Gösele utilisent les mêmes approximations pour dériver la formule de l'épaisseur critique pour un substrat conventionnel. Dans le cas de couches semi-conductrices de structure diamant ou zinc blende déposées sur des substrats orientés (001), les dislocations sont généralement de type  $60^\circ$  (angle entre la ligne de la dislocation et son vecteur de Burgers). Dans ce cas, la force d'opposition d'une dislocation de désaccord paramétrique peut s'écrire [41]

$$F_{DDP} = \frac{\mu b^2}{4\pi} \frac{1 - \nu/4}{1 - \nu} \ln(2h/b) \approx b^2 (\mu/10) \ln(2h/b), \quad (1.15)$$

où  $b/2$  est le rayon du cœur de la dislocation. On a encore supposé  $\nu \approx 1/3$ . On utilise maintenant l'équilibre des forces  $F_{DT} = F_{DDP} + F_s$ , où  $F_s$  est la force d'opposition due à la zone de glissement de la surface. On prend pour  $F_{DT}$  l'équation (1.10) sans gabarit, c'est-à-dire avec  $h_g = 0$  et on obtient alors une expression implicite de l'épaisseur critique pour un substrat conventionnel :

$$h_c = b[\ln(2h_c/b) + 1] / 20\varepsilon_f. \quad (1.16)$$

Pour simplifier, on suppose que le gabarit n'est pas contraint. On pose donc  $\varepsilon_g = 0$  dans l'équation (1.14) et on obtient le rapport entre  $h_c$  et  $h_{ca}$  :

$$\frac{h_c}{h_{ca}} = \frac{\ln(2h_c/b) + 1}{2}. \quad (1.17)$$

Le terme logarithmique correspond au rapport  $F_{DT}/F_s$ .

TAB. 1-1: Épaisseurs critiques  $h_{ca}$  et  $h_c$  d'un substrat adaptatif et d'un substrat conventionnel, calculées d'après les équations (1.16) et (1.17) avec  $b = 0,4$  nm. Ce tableau est tiré de la référence [4].

$\varepsilon_f$ (%)	$h_{ca}$ (nm)	$h_c$ (nm)	$h_c/h_{ca}$	$F_{DT}/F_s$
0,17	23	81	3,5	6
0,41	9,9	30	3,0	5
0,92	4,4	11	2,5	4
2,0	2,0	4,0	2,0	3

Nous donnons des exemples de résolution numérique de cette expression dans le tableau 1-1. Le rapport  $h_c/h_{ca}$  indique que l'emploi d'un substrat adaptatif réduit l'épaisseur critique d'un facteur de l'ordre de 2 à 4 d'après ce modèle. Ce facteur dépend en fait de la capacité de relaxation de la couche intermédiaire. Par exemple, une couche intermédiaire contenant des défauts qui peuvent annihiler une dislocation de désaccord paramétrique mène à un facteur encore plus grand. Dans le cas des substrats adaptatifs utilisés dans cette thèse, les boucles de dislocation créées par l'implantation ionique peuvent jouer ce rôle [11].

La réduction de l'épaisseur critique peut sembler être en contradiction avec l'amélioration de la qualité des hétérostructures. Il y a cependant plusieurs avantages à utiliser les substrats adaptatifs [12]. Voici quelques conséquences d'une épaisseur critique réduite par l'utilisation d'un substrat adaptatif.

- i) Plutôt que de se diriger vers la surface et ainsi traverser les zones sensibles des dispositifs électroniques et optoélectroniques, les dislocations pénétrantes sont attirées vers la couche intermédiaire et peuvent se terminer dans celle-ci.
- ii) Une faible épaisseur critique implique une probabilité réduite d'interaction entre les dislocations pénétrantes, puisqu'elles disposent alors d'une région plus mince pour interagir. Ces dislocations peuvent alors glisser sur de plus grandes distances sans être arrêtées par la rencontre d'autres dislocations et ainsi relaxer de plus grandes régions. Pour une même densité de dislocations produites, on obtient donc une plus grande relaxation avec un substrat adaptatif qu'avec un substrat conventionnel.
- iii) La multiplication de dislocations pénétrantes à partir de sources qui nécessitent habituellement de grandes épaisseurs de matériaux pour être opérationnelles est évitée par une relaxation précoce à une épaisseur critique réduite [43]. Ceci a pour conséquence une relaxation plus uniforme de la couche épitaxiale.

Notons finalement que la relaxation des structures peut ne pas être désirable lorsque l'on veut utiliser les modifications à la structure de bande causée par les contraintes dans les semi-conducteurs. Ces contraintes sont responsables entre autres de la levée de dégénérescence des niveaux de trous lourds et de trous légers dans la bande de valence qui est induite par la contrainte dans les puits quantiques (voir par exemple Beaudoin et al. [44]). Cette levée de dégénérescence peut être utilisée pour concevoir des dis-

positifs particuliers (voir par exemple Yablonovitch et Kane [45]). De plus, l'état de relaxation des hétérostructures peut être difficile à prédire, ce qui complique le design de dispositifs. L'utilisation de substrats adaptatifs n'est donc pas souhaitable pour toutes les applications.

## Chapitre 2

# Méthodologie et techniques expérimentales

---

La réalisation et la caractérisation des échantillons présentés dans cette thèse ont nécessité plusieurs techniques différentes : implantation ionique, croissance MOCVD, diffraction de rayons X, microscopie électronique en transmission, photoluminescence et absorption optique. Voici une brève description de ces techniques et de l'influence que leurs différents paramètres ont sur les résultats présentés dans cette thèse.

### 2.1 Implantation ionique

L'implantation ionique est une technique qui permet d'introduire de manière contrôlée des impuretés dans une cible. Un faisceau monoénergétique d'ions est accéléré et envoyé sur la cible. Les ions énergétiques sont freinés par deux mécanismes distincts. D'abord, le freinage électronique, qui domine à haute vitesse. Par ce mécanisme, les ions sont freinés en interagissant avec le gaz d'électrons par le biais de collisions directes avec les électrons et de transferts d'énergie résonnants avec des électrons loin de la trajectoire de l'ion (voir par exemple la référence 46). Le deuxième mécanisme de perte d'énergie des ions est la collision directe avec les noyaux des atomes de la cible. C'est principalement par ce mécanisme que le dommage est créé dans la cible, par exemple

des lacunes et des interstitiels. La section efficace de collision entre les ions et les noyaux est proportionnelle à  $1/E^2$ , où  $E$  est l'énergie de l'ion, ce qui fait que le dommage est produit principalement en fin de parcours des ions [47].

La couche de nanocavités utilisée pour créer des substrats adaptatifs d'InP a été créée par implantation ionique d'hélium. Nous avons utilisé l'injecteur de l'accélérateur Tandem de l'Université de Montréal pour obtenir le faisceau d'hélium de relativement basse énergie (25 à 70 keV) pour l'étude des nanocavités (chapitre 3.1). L'angle entre le faisceau d'ions et la normale à la surface des échantillons était de  $7^\circ$  pour minimiser les effets de canalisation. Le faisceau était balayé sur une surface de  $1,6 \times 1,6 \text{ cm}^2$  et la densité de courant était de  $6 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

C'est l'énergie et la masse des ions qui déterminent la profondeur de pénétration. Pour les énergies que nous avons utilisées, la profondeur d'implantation de l'hélium dans l'InP varie de 165 nm (25 keV) jusqu'à 394 nm (70 keV), tel que simulé par le logiciel de simulation Monte-Carlo SRIM [48]. La distribution des ions implantés en fonction de la profondeur peut être approximée par une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur va de 200 nm (25 keV) à environ 350 nm (70 keV). Pour la fabrication des substrats adaptatifs (chapitre 4), nous avons utilisé des faisceaux de 25 keV afin que la couche de nanocavités soit près de la surface et que l'effet du substrat adaptatif soit le plus grand possible.

Les doses implantées dans l'InP pour ce travail varient entre  $1 \times 10^{16}$  et  $9 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, ce qui donne des concentrations locales maximales qui varient entre  $3 \times 10^{20}$  et  $2,6 \times 10^{21}$  atomes/cm<sup>3</sup>, toujours selon SRIM.

## 2.2 Croissance MOCVD

L'épitanie en phase vapeur aux organométalliques (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) est une technique largement utilisée en recherche et en industrie pour la fabrication d'hétérostructures semi-conductrices.

Dans ce travail, le réacteur MOCVD de l'École Polytechnique a été utilisé de deux manières différentes. Le réacteur est de type horizontal et à parois froides de quartz. Le suscepteur est fait de graphite. Dans un premier temps, il a été utilisé pour les recuits thermiques à haute température (jusqu'à 750 °C) des échantillons implantés, ceci afin de former la couche de nanocavités. Il est important de faire ces recuits dans un réacteur MOCVD parce qu'à haute température, le phosphore désorbe facilement de l'InP et il y a ainsi dégradation de la surface, ce qui pose un problème pour la croissance épitaxiale. L'utilisation d'un réacteur MOCVD permet d'effectuer les recuits sous surpression de phosphore, ce qui élimine le problème de dégradation de surface.

Dans un deuxième temps, le réacteur a servi à faire la croissance des hétérostructures étudiées dans cette thèse. Nous avons utilisé des substrats d'InP(001) dopés au soufre. Nous avons choisi de faire croître des structures à puits quantiques multiples parce que ces structures offrent plus de possibilités de caractérisation que de simples couches hétéroépitaxiales, entre autres pour la caractérisation des interfaces et la caractérisation des différentes transitions optiques. Les précurseurs pour la croissance des structures d'InP/InAsP présentées dans cette thèse étaient les molécules organométalliques triméthylindium (TMIn), tert-butyl-arsine (TBAs) et tert-butyl-phosphine (TBP). Le gaz porteur utilisé est de l'hydrogène, purifié en le faisant diffuser à travers une mem-

brane de palladium chauffée à 400 °C. Le débit total de gaz pour la croissance était de 3000 centimètres cubes par minute (3000 sccm), la pression dans le réacteur de 40 Torr et la température de croissance de 600 °C. Pour la croissance de l'InP et de l'InAsP, les débits de TMIIn et de TBP dans le réacteur étaient de 0,15 et de 11,5 sccm, respectivement. Le débit de TBAs variait entre 0,04 et 0,22 sccm, selon la composition d'InAsP désirée. La séquence d'entrée des gaz précurseurs et des interruptions de croissance est montrée schématiquement à la figure 2-1, où  $t = 1$  s. Le taux de croissance typique, qui est le même pour l'InP et l'InAsP, était de 0,1 nm/s.

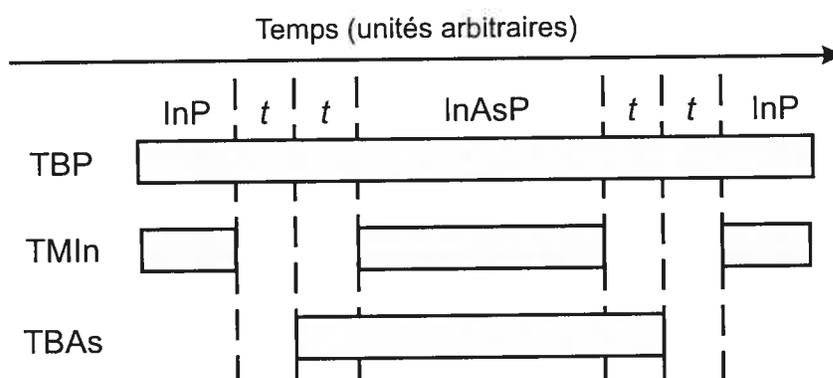


FIG. 2-1: Représentation schématique de la séquence d'entrée des gaz précurseurs dans le réacteur MOCVD et des interruptions de croissance pour la croissance des interfaces InP/InAsP et InAsP/InP. Les bandes ombragées représentent les périodes où un gaz passe dans le réacteur. Les gaz sont interrompus pendant des périodes de temps  $t = 1$  s.

### 2.3 Diffraction de rayons X

Lorsqu'on fait la croissance d'une hétérostructure par MOCVD, on obtient des épaisseurs et des compositions nominales en ajustant les différents paramètres du sys-

tème, comme la température de croissance, les flux de gaz et la pression. Les conditions de croissance dans le réacteur MOCVD peuvent cependant varier légèrement d'une fois à l'autre et il faut donc toujours caractériser les échantillons pour connaître précisément l'épaisseur et la composition des couches épitaxiales qui ont été déposées. La diffraction de rayons X est une technique très utile pour la caractérisation non destructive d'hétérostructures.

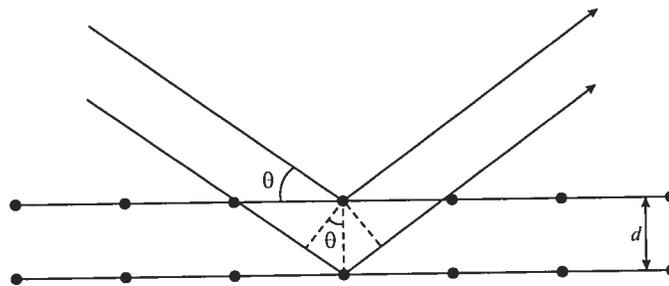


FIG. 2-2: Loi de Bragg. La différence de chemin entre les deux trajectoires des rayons est  $2d \sin \theta$ . Il y a interférence constructive lorsque l'angle  $\theta$  est égal à un multiple de la longueur d'onde, de sorte que les deux rayons soient en phase.

L'analyse quantitative des matériaux par diffraction de rayons X repose sur la loi de Bragg, qui est illustrée à la figure 2-2. Cette loi relie les angles de diffraction à des longueurs caractéristiques de l'espace réel :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (2.1)$$

où  $n = 1, 2, 3, \dots$  est l'ordre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X (0,15406 nm dans notre cas),  $d_{hkl}$  l'espacement entre les plans d'indices  $(hkl)$  et  $\theta$  l'angle entre

le faisceau incident et la surface de l'échantillon. Nous avons utilisé le diffractomètre Philips HRD/MRD de l'École Polytechnique.

Une façon rapide et précise de déterminer les compositions et les épaisseurs des couches d'une hétérostructure est de simuler une courbe de diffraction  $\omega - 2\theta$ . La géométrie de la mesure est montrée à la figure 2-3. On obtient une courbe  $\omega - 2\theta$  en faisant varier la position angulaire de l'échantillon  $\omega$  tout en faisant varier la position du détecteur du double de l'angle ( $2\theta$ ). Une courbe  $\omega - 2\theta$  typique d'un échantillon composé d'une multicouche de GaAs/InGaAs est montrée à la figure 2-4. Cette courbe est prise autour de la réflexion de Bragg (004) du GaAs (voir l'équation (2.1)). Ce type de réflexion est sensible à l'espacement entre des plans parallèles à la surface. Le pic le plus intense provient du substrat de GaAs. Le pic à gauche du pic du substrat (qu'on appelle premier satellite, identifié par l'indice 0) est relié à la composition de la couche d'InGaAs. Le fait qu'il apparaisse à une position angulaire plus petite que celle du substrat indique un espacement des plans (004) plus grand que pour l'InGaAs que pour le substrat de GaAs. L'espacement entre les pics satellites (identifiés par +1, 0, -1, -2 sur la figure 2-4) est inversement proportionnel à la période de la multicouche et l'espacement entre les pics de plus faible intensité est inversement proportionnel à l'épaisseur totale du superréseau. La courbe du bas de la figure 2-4 est une simulation de cette structure basée sur la théorie dynamique de la diffraction des rayons X [49, 50], qu'on utilise pour déterminer précisément les épaisseurs et les compositions de telles multicouches cohérentes.

Dans le cas de structures relaxées plastiquement, on peut utiliser des combinaisons de relaxations asymétriques, qui sont sensibles à l'espacement de plans cristallins  $hkl$

*reflexions*

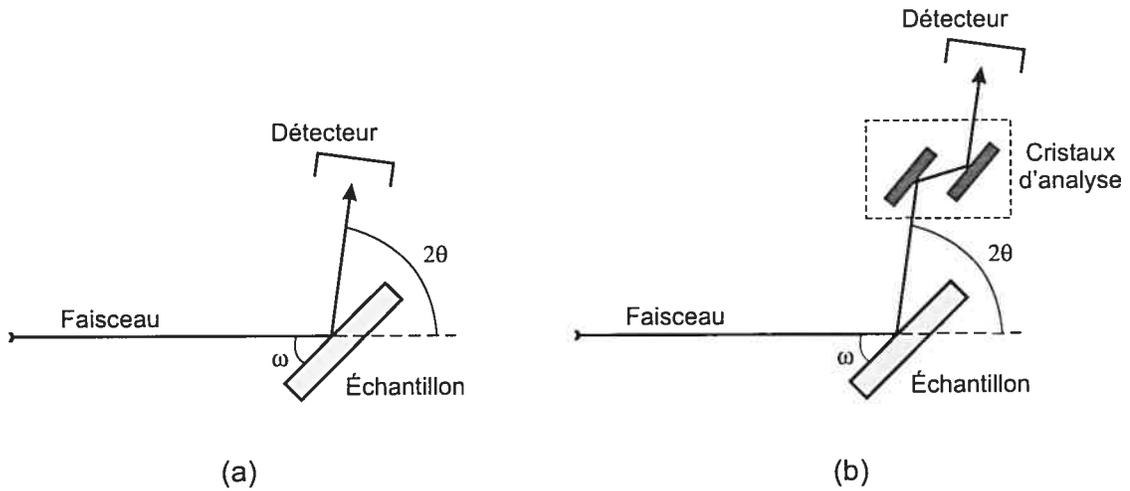


FIG. 2-3: (a) Géométrie d'une mesure de diffraction de rayons X. L'angle entre le faisceau de rayons X et la surface de l'échantillon est  $\omega$  et l'angle entre le faisceau et le détecteur est  $2\theta$ . (b) Diffraction de rayons X en géométrie à triple-axe, où on utilise un analyseur à cristaux de germanium, qui sert à réduire l'angle d'acceptance du détecteur.

inclinés par rapport à la surface. Ce type de réflexion permet donc de déterminer les dimensions de la maille cristalline de l'épicoche dans les directions parallèle ( $a_{\parallel}$ ) et perpendiculaire ( $a_{\perp}$ ) au plan de croissance. À partir de ces composantes du paramètre de maille et des constantes élastiques du matériau, on peut déterminer le paramètre de maille cubique d'une couche de même composition complètement relaxée  $a_r$  par l'équation :

$$a_r = a_{\perp} \left( \frac{1-\nu}{1+\nu} \right) + 2a_{\parallel} \left( \frac{\nu}{1+\nu} \right), \quad (2.2)$$

où  $\nu$  est le ratio de Poisson de la couche épitaxiale. La relaxation  $R$ , qui représente l'état de relaxation de la couche entre le cas d'une couche parfaitement cohérente ( $R = 0$ ) et le cas d'une couche complètement relaxée ( $R = 1$ ) est le rapport entre la déformation mesurée de la couche et la déformation qu'aurait la couche complètement relaxée sur un

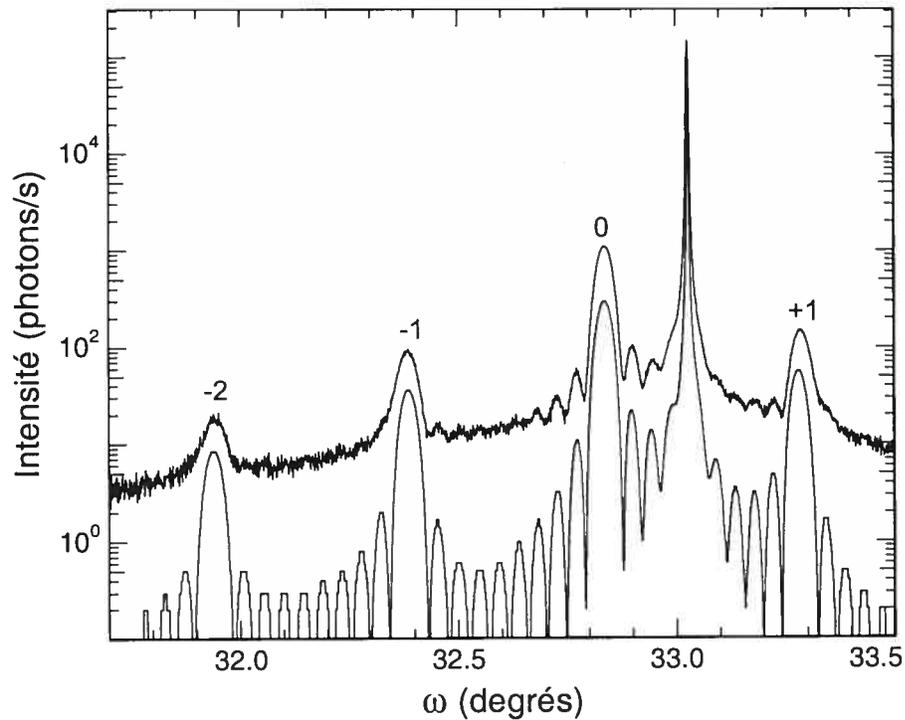


FIG. 2-4: Exemple d'une courbe  $\omega - 2\theta$  autour de la réflexion de Bragg 004 (pic le plus intense) pour une superstructure InGaAs/GaAs (courbe du haut) et de la simulation associée (courbe du bas). Le pic le plus intense est associé au substrat de GaAs. Les pics satellites visibles dans cette figure sont identifiés par +1, 0, -1, -2.

substrat de paramètre de maille  $a_s$  :

$$R = \frac{a_{\parallel} - a_s}{a_r - a_s}. \quad (2.3)$$

On peut alors utiliser la loi de Vegard, dans le cas de couches d'InGaAs ou d'InAsP, ou de la loi d'Onton dans le cas de couches d'InGaP, pour estimer la composition de la couche.

On peut aussi obtenir une carte de l'espace réciproque en prenant une série de

courbes  $\omega - 2\theta$  centrées sur des valeurs successives de  $\omega$ . Ceci se fait en géométrie triple-axe (voir figure 2-3 (b)), ce qui réduit considérablement l'angle d'acceptance du détecteur et augmente ainsi d'autant la <sup>résolution</sup> précision de la mesure. La figure 2-5 montre une carte de l'espace réciproque d'une multicouche dont la structure est  $20 \times (87 \text{ nm InAs}_{0.198}\text{P}_{0.802} / 87 \text{ nm InP})$ . Les intensités mesurées sont représentées par des courbes d'égale intensité en fonction des composantes du vecteur du réseau réciproque  $\mathbf{k}$ . On utilise les composantes parallèle ( $k_{\parallel}$ ) et perpendiculaire ( $k_{\perp}$ ) à la surface, dans le plan formé par le faisceau incident et le faisceau sortant (le plan d'incidence). Les directions de balayage  $\omega - 2\theta$  sont indiquées sur la figure. On obtient les composantes du vecteur  $\mathbf{k}$  dans l'espace réciproque par la relation suivante [51] :

$$k_{\parallel} = \frac{\cos \omega - \cos(2\theta - \omega)}{\lambda} \quad (2.4)$$

et

$$k_{\perp} = \frac{\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)}{\lambda}, \quad (2.5)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X.

La cartographie de la figure 2-5 est composée de deux pics de diffraction principaux. Celui du centre correspond au substrat et celui du bas correspond à la multicouche. Une ligne hachurée est tracée à la position en  $k_{\parallel}$  du substrat. On remarque que le pic de la multicouche est légèrement décalé vers la gauche par rapport à cette ligne, ce qui indique que la structure est partiellement relaxée.

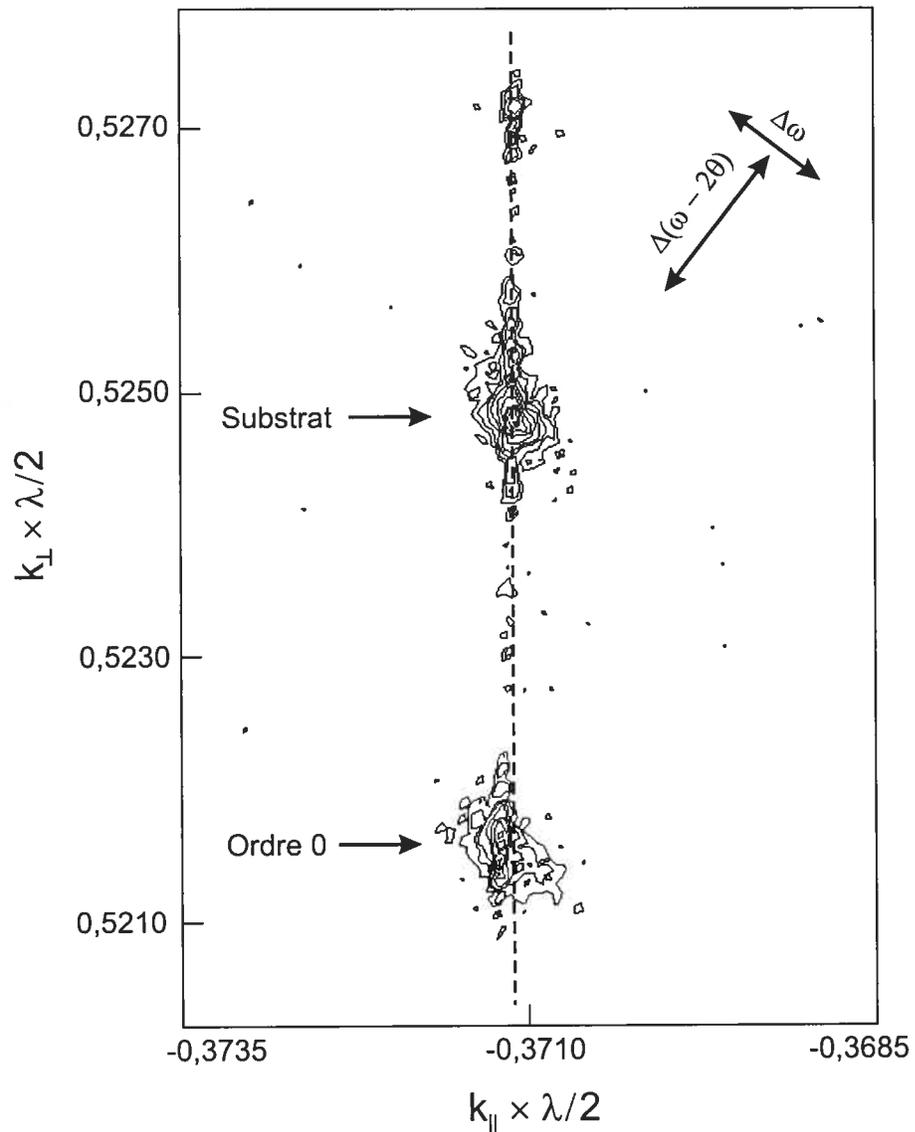


FIG. 2-5: Cartographie de l'espace réciproque pour une multicouche d'InAsP/InP autour de la réflexion  $\bar{2}\bar{2}4$ . Les lignes représentent des contours d'égal intensité. La structure de la multicouche est  $20 \times (87 \text{ nm InAs}_{0.198}\text{P}_{0.802} / 87 \text{ nm InP})$ . Les contours d'isointensité successifs correspondent à 1080, 532, 262, 100, 31, 15, 12, 10, 6, et 3 impulsions  $\text{s}^{-1}$ . Les pics correspondant au substrat et au satellite d'ordre 0 sont indiqués.

Dans le cas d'un faisceau incident selon une direction  $[110]$  et d'une réflexion  $hkl$ , les composantes  $k_{\parallel}$  et  $k_{\perp}$  du paramètre de maille de la structure sont données par :

$$a_{\parallel} = \frac{h\sqrt{2}}{k_{\parallel}} \quad (2.6)$$

et

$$a_{\perp} = \frac{l}{k_{\perp}}. \quad (2.7)$$

Cette méthode permet donc de déterminer directement et précisément les paramètres de mailles parallèle et perpendiculaire à la surface de la structure. On peut ensuite obtenir la relaxation de la structure et la composition de la multicouche tel que décrit précédemment dans la méthode des réflexions asymétriques. La méthode de cartographie du réseau réciproque est en pratique plus précise parce que les pics sont plus étroits et que leurs positions sont plus faciles à déterminer. On évalue que la limite de détection de changement du paramètre de maille dans le plan de croissance est de l'ordre de  $5 \times 10^{-5}$  avec cette technique [52].

## 2.4 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique très puissante par sa très grande résolution spatiale combinée à sa sensibilité aux déformations cristallographiques. Elle est décrite en détails dans plusieurs ouvrages (voir, par exemple,

les références 53 et 54). Dans cette technique, un faisceau d'électrons est obtenu par émission thermionique d'une cathode de tungstène (W) ou d'hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ). Le faisceau traverse une région mince de l'échantillon (typiquement  $< 100$  nm). L'image est obtenue par le faisceau transmis qui est collecté sur une plaque photographique ou une caméra CCD. Le faisceau est accéléré à une énergie typiquement entre 100 et 400 keV. À ces énergies, la longueur d'onde de de Broglie des électrons est de l'ordre du picomètre, ce qui permet d'obtenir une très grande résolution. À 300 keV, par exemple, la longueur d'onde d'un électron est de 1,97 pm, ce qui permet d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètre.

Le principe de formation de l'image dans un microscope électronique à transmission est illustré à la figure 2-6. Le faisceau d'électrons obtenu de la cathode est accéléré puis focalisé sur l'échantillon par la lentille 1 (lentille d'objectif). En traversant l'échantillon, le faisceau est en partie diffusé et en partie diffracté (dans le cas des matériaux cristallins) par le matériau. Un cliché de diffraction, qui est une vue de l'espace réciproque, est alors formé dans le plan focal de la lentille. En insérant un diaphragme dans le plan focal, on peut choisir de sélectionner un seul ou encore quelques faisceaux diffractés qui contribueront à la formation de l'image. Une méthode d'imagerie très souvent utilisée est celle de l'imagerie à deux faisceaux. Dans cette méthode, on oriente l'échantillon de façon à ce qu'un faisceau diffracté soit beaucoup plus intense que les autres. L'image est alors formée principalement par le faisceau transmis directement à travers l'échantillon et par le faisceau diffracté le plus intense. On note  $\mathbf{g}$  le vecteur du faisceau diffracté principal dans le réseau réciproque. Le fait de couper certains faisceaux diffractés crée ainsi un contraste sur l'image qui permet de différencier, par exemple, différents matériaux.

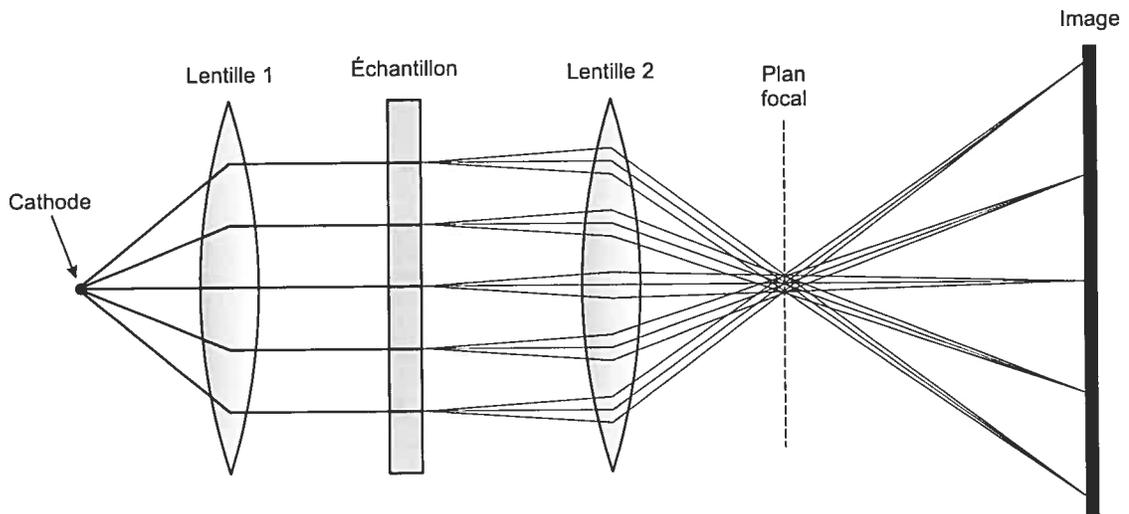


FIG. 2-6: Représentation schématique de la formation d'une image dans la colonne d'un microscope électronique à transmission. Le faisceau d'électrons est produit par la cathode, puis accéléré et focalisé sur l'échantillon par la lentille 1. Le faisceau est diffusé et diffracté en passant à travers l'échantillon. Ces faisceaux sont focalisés par la lentille 2. Un cliché de diffraction, qui est une vue de l'espace réciproque, est alors formé dans le plan focal de cette lentille. L'image est enregistrée au bout du microscope.

L'inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons modifie les conditions de diffraction. Les dislocations, en particulier, sont invisibles lorsque leur vecteur de Burgers  $\mathbf{b}$  est parallèle au vecteur de diffraction du faisceau choisi pour créer l'image. La direction du vecteur de Burgers peut alors être déterminée en trouvant deux vecteurs de diffraction  $\mathbf{g}_1$  et  $\mathbf{g}_2$  linéairement indépendants pour lesquels il y a élimination du contraste de diffraction. Le vecteur de Burgers est alors parallèle au produit vectoriel  $\mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2$  [54].

On peut observer les nanocavités grâce à la technique du contraste de Fresnel. Ce contraste, aussi appelé contraste de phase, résulte de la formation de franges de Fresnel intenses près de régions où l'épaisseur d'un matériau change abruptement [53]. Les franges servent à mettre en évidence de telles régions en les délimitant par une ligne

claire dans le cas où l'image est sous-focalisée (la lentille d'objectif est trop faible) ou par une ligne foncée dans le cas où l'image est sur-focalisée (la lentille d'objectif est trop forte). Les franges de Fresnel disparaissent presque complètement lorsque le point focal est bien ajusté parce que les effets de phase sont minimisés.

Les échantillons observés au MET dans le cadre de cette thèse ont été préparés pour observation en vue transversale. Cette méthode de préparation permet d'observer les échantillons dans des plans perpendiculaires à leur surface. Les échantillons doivent être amincis par polissage mécanique et par pulvérisation ionique pour obtenir des zones d'au plus 100 nm d'épaisseur pour qu'ils puissent être observés par microscopie électronique en transmission.

Nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission dans le chapitre « Nanocavités dans l'InP implanté à l'hélium » pour obtenir des images des nanocavités et ainsi en déterminer la forme, la taille et la distribution spatiale. Dans le chapitre « Substrats adaptatifs créés par implantation ionique », nous l'avons utilisée pour avoir une vue d'ensemble des structures avec les couches de nanocavités ainsi que pour y voir les profils de dislocations. Toutes ces images ont été prises en vue transverse avec le microscope Philips CM30 à 300 kV de l'École Polytechnique.

La figure 2-7 montre une vue transversale d'une structure de 10 puits quantiques d'InAsP/InP déposés sur un substrat implanté. L'échelle, la couche de cavités, la région des puits quantiques et la surface sont indiqués sur la figure. Les lignes sombres dans la région des puits quantiques correspondent aux couches d'InAsP. Les flèches indiquent de plus une dislocation de désaccord paramétrique (zone sombre parallèle à la première couche d'InAsP) et des dislocations entre le bas de la première couche d'InAsP et les

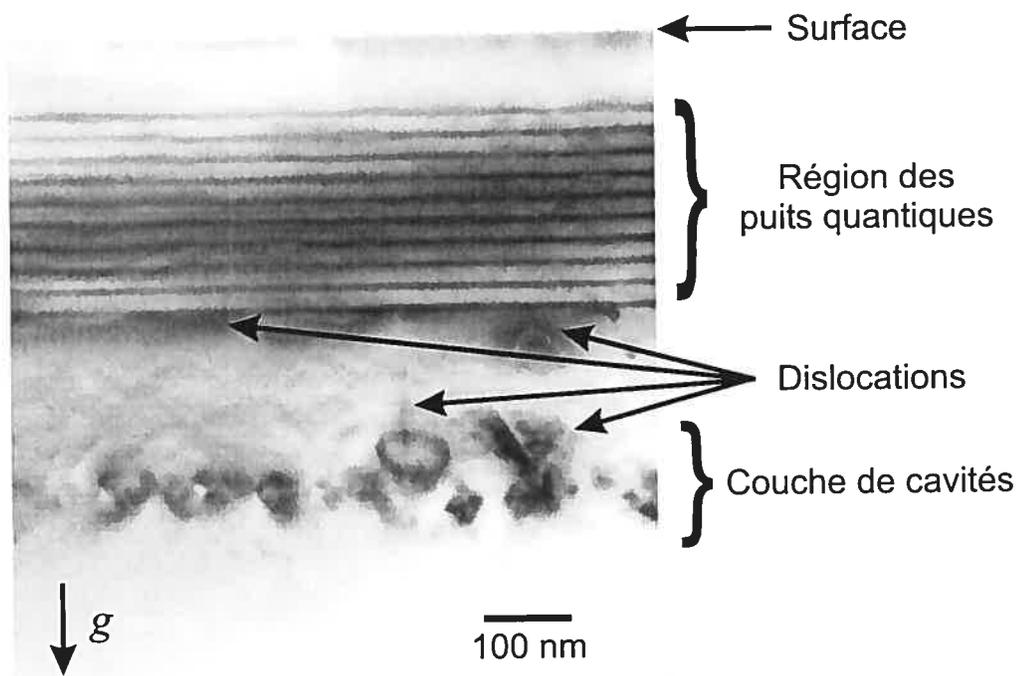


FIG. 2-7: Vue transversale au MET avec  $g$  selon  $00\bar{2}$ . L'échelle, la surface, la couche de cavités, des dislocations entre le bas de l'hétérostructure et les cavités et des dislocations de désaccord paramétrique sont indiquées sur la figure.

cavités. L'échantillon est orienté de façon à ce que l'image soit formée par le faisceau transmis et le faisceau diffracté selon la direction  $00\bar{2}$ . Avec cette condition de diffraction, les couches parallèles à la surface sont perpendiculaires au plan de l'image. La limite de détection de la densité surfacique de dislocations pénétrantes avec cette technique est de l'ordre de  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ .

## 2.5 Mesures optiques

La mesure de la photoluminescence et de l'absorption optique dans des échantillons à puits quantiques peut donner des informations sur la qualité cristalline d'un échantillon ainsi que sur la qualité des interfaces. Un paramètre important est le décalage de Stokes, qui est la différence en énergie entre le pic de photoluminescence et la première transition observée associée à un puits quantique [55–58]. Cette différence est due au fait que l'absorption est une mesure directe de l'énergie de formation des paires excitoniques. Cette énergie dépend des barrières de potentiel imposées par le puits quantique. La photoluminescence, quant à elle, est une mesure de l'énergie des photons émis lors de la recombinaison de ces paires. Si l'épaisseur des puits quantiques de l'échantillon n'est pas uniforme, les paires peuvent relaxer dans des régions où leur énergie est plus faible. L'énergie moyenne émise par ces recombinaisons sera alors plus faible que l'énergie moyenne de l'absorption, comme on peut le voir à la figure 2-8, qui montre un exemple de mesures de photoluminescence (courbes a et c) et d'absorption optique (courbes b et d) pour une structure d'InAsP/InP déposée en même temps sur un substrat conventionnel et un substrat implanté. Nous reviendrons à cette figure plus loin. Les dislocations et autres défauts structurels ont aussi un effet sur l'intensité du signal

de photoluminescence. Ces défauts agissent comme centres de recombinaison non radiatifs et réduisent ainsi le nombre de recombinaisons radiatives qui contribuent à la photoluminescence, en diminuant ainsi l'intensité.

Les mesures ont été prises avec le spectromètre à transformée de Fourier (*Fourier transform infrared*, FTIR) Bomem DA3 du professeur Richard Leonelli, à l'Université de Montréal. Le spectromètre était équipé d'un détecteur de germanium refroidi à l'azote liquide. Les échantillons étaient placés dans un cryostat refroidi par un flot continu d'hélium liquide, ce qui a permis d'atteindre une température d'environ 8 K. Pour les mesures d'absorption nous avons utilisé la lumière d'une source de lumière blanche quartz-halogène. Les spectres d'absorption normalisés ont été obtenus en divisant le spectre d'un substrat vierge par le spectre d'une structure déposée sur le même substrat. Les spectres de photoluminescence ont été obtenus avec un laser cw.

La figure 2-8 montre un exemple de mesures de photoluminescence (courbes a et c) et d'absorption optique (courbes b et d) pour une structure d'InAsP/InP déposée en même temps sur un substrat conventionnel et un substrat implanté. Les morceaux de substrat étaient placés côte à côte dans le réacteur. La structure déposée sur le substrat implanté consiste en  $15 \times (9.3 \text{ nm InAs}_{0.273}\text{P}_{0.727}/13 \text{ nm InP})$  et celle déposée sur le substrat conventionnel consiste en  $15 \times (8.7 \text{ nm InAs}_{0.31}\text{P}_{0.69}/12.2 \text{ nm InP})$ . Pour chaque courbe d'absorption, on remarque 3 transitions bien définies qui sont identifiées comme suit sur la figure :  $E_{nh}$  représente une transition entre les  $n$ èmes niveaux quantifiés de la bande de valence des trous lourds et de la bande de conduction et  $E_{nl}$  représente une transition entre les  $n$ èmes niveaux quantifiés de la bande de valence des trous légers et de la bande de conduction. Dans les courbes de photoluminescence, on ne voit qu'un

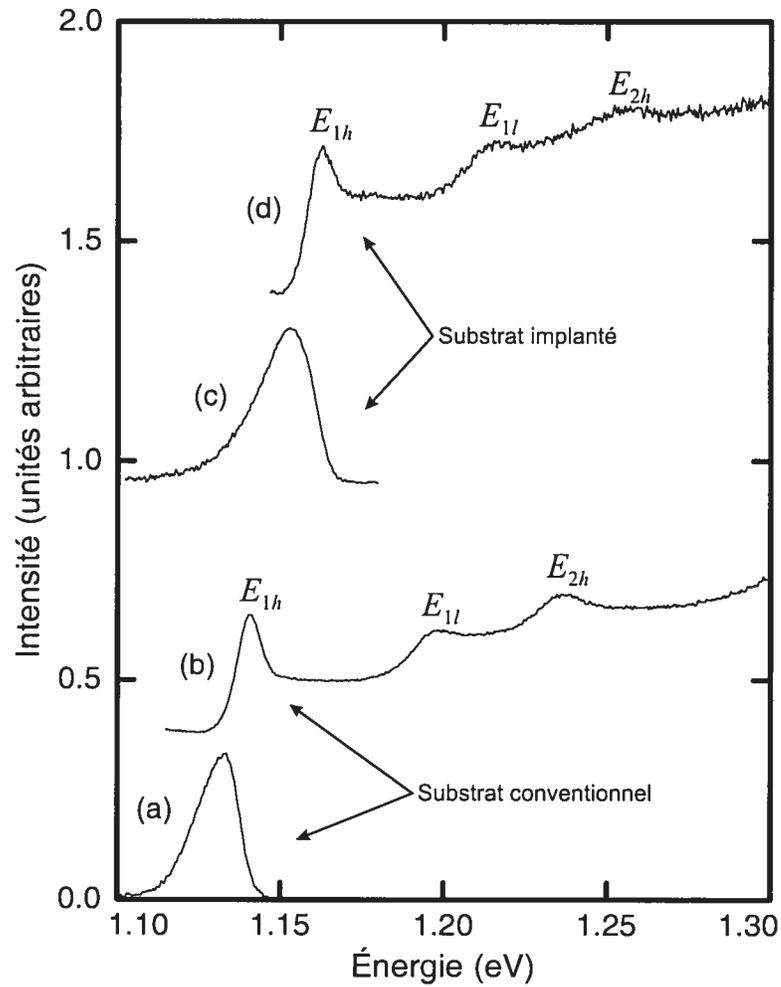


FIG. 2-8: Exemple de mesures de photoluminescence (courbes a et c) et d'absorption optique (courbes b et d) pour des structures qui consistent en  $15 \times (9,2 \text{ nm InAs}_{0.166}\text{P}_{0.834} / 12,9 \text{ nm InP})$  (substrat conventionnel) et  $15 \times (11,2 \text{ nm InAs}_{0.158}\text{P}_{0.842} / 16,6 \text{ nm InP})$  (substrat implanté), déposées en même temps dans le réacteur MOCVD.

pic qui correspond à la transition  $E_{1h}$ . La différence en énergie entre le pic de photoluminescence et la transition  $E_{1h}$  en absorption optique est appelée « décalage de Stokes » (*Stokes shift*) et est reliée à la qualité des interfaces. Une faible valeur du décalage de Stokes (typiquement de 3 à 4 meV) indique que les interfaces des puits quantiques sont uniformes à des échelles de l'ordre de 100 nm et plus et qu'elles sont abruptes [55]. Dans notre exemple, on observe un décalage de 8 meV pour la structure déposée sur le substrat conventionnel et de 10 meV pour celle déposée sur le substrat implanté, ce qui indique des interfaces d'assez bonne qualité.

## Chapitre 3

# Nanocavités dans le phosphore d'indium implanté à l'hélium

---

### 3.1 Introduction

Des nanocavités peuvent se former dans plusieurs semi-conducteurs et céramiques par implantation ionique d'hélium ou d'hydrogène suivie d'un recuit thermique à haute température. L'hélium et l'hydrogène, qui ont solubilité très faible dans ces matériaux, s'agrègent autour de sites de défauts créés par l'implantation ionique. Lors d'un recuit thermique subséquent, les agrégats d'hélium ou d'hydrogène se transforment en nanocavités remplies de gaz. La croissance de ces nanocavités est le résultat de la compétition entre la pression du gaz à l'intérieur des nanocavités, qui tend à faire croître les nanocavités, et la tension de surface des cavités, qui s'oppose à cette croissance. Dans le cas du silicium, C. C. Griffioen et al. [59] ont montré par spectroscopie de désorption que, dans le cas de cavités créées par implantation d'hélium à basse énergie (2,5 keV dans leur cas), l'hélium diffuse complètement hors de l'échantillon après environ 1 heure de recuit à 700 °C.<sup>†</sup> Ceci transforme alors les cavités remplies de gaz en cavités vides.

---

<sup>†</sup>Notons que S. Godey et al. [60] ont montré que, dans le cas d'implantation d'hélium avec  $\phi_{\text{He}} = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  à énergie beaucoup plus élevée (1,6 MeV), la proportion d'hélium quittant les cavités sature à 60%. Ils ont expliqué ceci par le fait que, comme les nanocavités sont très loin de la surface, la probabilité de recapture de l'hélium dans la couche de nanocavités est beaucoup plus élevée.

Plusieurs études ont montré que le processus de formation des nanocavités dépend fortement de la dose implantée [61–63]. La concentration minimale d'hélium nécessaire à la formation de nanocavités a été estimée à  $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . À faible concentration ( $< 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), des complexes lacune-hélium sont présents mais ceux-ci se dissocient lors d'un recuit thermique, de sorte qu'une grande partie de l'hélium diffuse hors des échantillons sans contribuer à la formation de nanocavités [64]. Pour des concentrations intermédiaires (entre  $3,5 \times 10^{20}$  et  $4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ), la température critique de formation d'une couche de nanocavités se situe autour de 700 °C. Lorsque la concentration d'hélium implanté est plus élevée ( $> 4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ), de petites cavités remplies d'hélium sont déjà présentes après l'implantation.

Lors d'un recuit thermique subséquent, les cavités grossissent sous l'effet de la pression de l'hélium ou de l'hydrogène gazeux [59, 65, 66]. En même temps, ces gaz diffusent graduellement hors des cavités et désorbent à la surface des échantillons, ce qui freine et arrête éventuellement la croissance des nanocavités. À forte dose implantée (typiquement  $\phi > 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , selon divers paramètres tels que l'énergie d'implantation, la température de recuit, etc.), la densité de cavités devient si grande que le matériau au-dessus de la zone implantée peut s'exfolier [67, 68].<sup>‡</sup>

Les nanocavités ont aussi été observées dans divers matériaux dont le GaAs [69], le SiC [70], le MgO [71] et l'InGaAs [69]. Les propriétés générales des nanocavités dans ces matériaux sont semblables à celles du Si sauf peut-être pour le MgO, où les cavités

---

<sup>‡</sup>L'exfoliation est à l'origine du processus SmartCut® [68], qui permet de « couper » le silicium. Ce processus permet de détacher la mince couche de silicium au-dessus de la zone implantée pour fabriquer des substrats *silicon on insulator* (SOI). Ces substrats sont formés d'une mince couche monocristalline de silicium (de l'ordre de 100 nm) séparée d'un substrat par une couche de SiO<sub>2</sub> d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres. La mince couche de silicium est ainsi isolée électriquement du substrat.

sont de forme rectangulaire alors qu'elles sont de forme sphérique avec des facettes dans le cas du Si et des autres matériaux de type III-V.

Dans ce chapitre, nous montrons des résultats sur la formation de nanocavités dans l'InP(001) et comparons ces résultats à ce qui a été observé pour le Si(001). Les nanocavités ont été créées par implantation ionique d'hélium suivie d'un recuit thermique à haute température. Les échantillons ont été étudiés par diffraction de rayons X à haute résolution et par microscopie électronique en transmission. Nous avons trouvé que la formation de nanocavités dans l'InP commence à plus faible température que dans le silicium. Les nanocavités ont des facettes selon  $\{110\}$ ,  $\{101\}$  et  $\{001\}$ . La taille des nanocavités augmente avec la température de recuit et le temps de recuit. Les nanocavités sont métastables puisqu'elles avaient disparu après 10 minutes de recuit à 750 °C ou 25 minutes à 640 °C.

Les paramètres qui sont susceptibles d'influencer la formation des nanocavités sont la solubilité et la diffusivité de l'hélium, l'énergie de surface et la diffusivité des défauts dans l'InP. Comme l'hélium est un petit atome dont les orbitales sont complètes et qui interagit très peu avec les autres éléments, sa solubilité et sa diffusivité devraient être semblables dans l'InP et le silicium. Ces paramètres ne devraient donc pas être responsables de la différence dans la formation des nanocavités dans l'InP et le silicium. La nature et la diffusivité des défauts sont par contre généralement plus complexes dans les matériaux de type III-V. Un autre paramètre qui affecte la formation des nanocavités dans l'InP est l'énergie de surface.

## **Nanocavities in He implanted InP**

Martin Chicoine,<sup>1</sup> Sjoerd Roorda,<sup>1</sup> Remo A. Masut<sup>2</sup> et Patrick Desjardins<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces (GCM) et  
Département de physique, Université de Montréal

<sup>2</sup> Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces (GCM) et  
Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal

Article publié dans

Journal of Applied Physics, vol. 94, no. 9, pp. 6116-6121 (2003).

Soumis le 19 mai 2003, accepté le 20 août 2003.

## Résumé

Dans cet article, nous étudions la formation de nanocavités produites par implantation ionique d'hélium et par recuit thermique subséquent dans le phosphure d'indium (InP) orienté selon la direction (001). Les échantillons ont été caractérisés par diffraction de rayons X à haute résolution et par microscopie électronique en transmission. La taille et la distribution en profondeur des nanocavités ont été mesurées en fonction de la dose d'hélium implantée  $\phi_{\text{He}}$  (entre  $1 \times 10^{16}$  et  $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ), de l'énergie  $E$  (entre 25 et 70 keV), de la température de recuit  $T_a$  (entre 600 et 750 °C) et du temps de recuit  $t_a$  (de 5 à 25 min). Les mesures de diffraction de rayons X à haute résolution prises sur des échantillons recuits ont indiqué une expansion de la maille de l'InP, contrairement à ce qui est habituellement observé avec des implantations d'ions lourds. Les valeurs critiques de  $\phi_{\text{He}}$  et de  $T_a$  pour la formation de nanocavités ont été évaluées par microscopie électronique en transmission à  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} < \phi_{\text{He}} < 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et à  $600 \text{ °C} < T_a < 620 \text{ °C}$ , respectivement. Nous avons obtenu des cavités de diamètre de 4 à 50 nm avec des facettes selon {110}, {101} et {001}. L'augmentation de  $T_a$  et de  $t_a$  a donné de plus grandes cavités et l'augmentation de  $\phi_{\text{He}}$  a donné un plus grand nombre de cavités. En plus de l'InP, nous avons obtenu des nanocavités par implantation d'hélium dans le GaP recuit à 750 °C et dans le GaAs et l'InAs recuits à 640 °C.

Nous avons aussi trouvé que les nanocavités dans l'InP étaient métastables puisque leur taille commençait par augmenter avec la durée et la température de recuit mais qu'elles finissaient par disparaître lorsque  $t_a > 25 \text{ min}$  à  $T_a = 640 \text{ °C}$  ou que  $t_a > 10 \text{ min}$  à  $T_a = 750 \text{ °C}$ . Nous avons comparé les résultats obtenus pour le InP à des travaux similaires faits dans du silicium, matériau pour lequel 1) la formation de nanocavités se

fait à plus haute température et 2) la disparition des nanocavités à haute température et long temps de recuit n'est pas observée. Ces différences sont expliquées en termes de diffusivité des défauts et d'énergie de surface. Une plus grande diffusivité des défauts dans l'InP favorise la diffusion des atomes qui vont remplir les nanocavités et ainsi les faire disparaître alors que la plus petite énergie de surface de l'InP permet une croissance plus facile des nanocavités. Ces dernières peuvent donc se former à plus basse température. Nous avons aussi comparé les nanocavités obtenues dans l'InP et le silicium aux nanocavités que nous avons obtenues dans le GaP, le GaAs et l'InAs. Cette comparaison confirme que le rapport entre les énergies de surface de ces matériaux correspond au rapport entre la taille des nanocavités à l'intérieur des marges d'erreur.

## Abstract

The formation of nanocavities in InP(001) by room-temperature He implantation and subsequent thermal annealing was studied using a combination of high-resolution X-ray diffraction (HRXRD) and cross-sectional transmission electron microscopy (XTEM) analyses. The nanocavities size and depth distributions were measured as a function of He ion dose  $\phi_{\text{He}}$  (to  $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) and ion energy  $E$  (25 to 70 keV), as well as annealing temperature  $T_a$  (600 to 750 °C) and time  $t_a$  (5 to 25 min). HRXRD scans from annealed samples indicate an expansion of the InP lattice, contrary to what is usually observed following heavy-ion implantation. The critical  $\phi_{\text{He}}$  and  $T_a$  values for the formation of nanocavities were found by XTEM analysis to be between 1 and  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and between 600 and 620 °C, respectively. Cavities of diameter 4-50 nm with {110}, {101} and {001} facets were obtained. Increasing  $T_a$  and  $t_a$  resulted in larger cavities and increasing  $\phi_{\text{He}}$  produced a larger number of cavities. Furthermore we find that nanocavities are metastable as their size first increases with annealing temperature and time but then decreases until they disappear for  $t_a > 25$  min at  $T_a = 640$  °C or  $t_a > 10$  min at  $T_a = 750$  °C. Results are compared with similar work carried out on He-implanted silicon and differences between the two materials are explained in terms of defect diffusivity and surface energy, higher diffusivity enhancing cavity collapse and lower surface energy enhancing cavity growth.

## 3.2 Introduction

Nanocavities can be formed in various ceramics and semiconductors by helium or hydrogen implantation followed by high temperature thermal annealing. Helium, which has a very low solubility in these materials segregates around defect sites created by ion implantation; upon high temperature annealing this situation leads to the formation of gas-filled cavities. Nanocavity growth is the result of the competition between the gas pressure inside the cavities and the surface tension of the gas-filled cavity. In the case of silicon, helium can diffuse out of the matrix and evaporate at the surface thus transforming helium-filled cavities into empty cavities. Various studies have shown this process to be strongly dependent upon the He dose [61–63]. The minimum He concentration required for cavity formation in silicon has been estimated to be  $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . At low concentrations ( $< 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), small He-vacancy complexes are present after implantation but they may dissociate upon thermal annealing [64] so that most of the implanted He atoms diffuse out of the sample without contributing to cavity formation. This situation results in a low density of cavity clusters surrounded by strong strain fields [63]. Formation temperature  $T_a$  for low concentrations is around  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . At higher concentrations ( $> 4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ), small helium-filled cavities are <sup>formed</sup> ~~already present~~ during implantation. During subsequent thermal annealing He is released from the cavities and desorbs at the surface while the cavities coarsen [59, 65, 66]. At high doses (typically  $\phi_{\text{He}} > 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , depending on parameters such as implantation energy, annealing temperature, etc.), the cavity number density becomes so high that the material above the implantation depth exfoliates [67, 68]. He or H cavities have also been observed in several materials including GaP, InAs [72], GaAs [69, 72], SiC [70], MgO [71] and

InGaAs [69]. The general trends for cavities in these compounds are similar to what is observed in Si except for MgO, where the cavities are of rectangular shape while they are of faceted spherical shape in Si and III-V materials.

In this paper, we present results on the formation of He cavities in InP(001) and compare them with results for Si(001). The cavities were created by He implantation followed by high-temperature thermal annealing and were studied by high-resolution X-ray diffraction (HRXRD) and transmission electron microscopy (TEM). It was found that cavity formation takes place at lower temperatures than in Si. The cavities exhibited {110}, {101} and {001} facets. Their size increased with annealing temperature and time but they were metastable and disappeared after annealing for 25 min at 640 °C or 10 min at 750 °C.

Material parameters that are relevant for cavity formation are He solubility and diffusivity, surface energy, and defect diffusivity in the matrix. Since helium is a small, closed-shell atom that interacts very weakly with other atoms, its solubility and diffusivity will only depend on the size of interstitial space and should be similar in InP and Si. However defects and their diffusion are more complex in III-V materials in general. Defect creation by ion implantation and plastic deformation is also more efficient in InP than in Si [73–75]. We discuss the differences in cavity formation between InP and Si in terms of these properties.

### 3.3 Experimental details

InP(001) samples were implanted at room temperature with He ions of energies ranging from 25 to 70 keV and ion doses  $\phi_{\text{He}}$  between  $1 \times 10^{16}$  and  $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . The focused helium beam was scanned over a  $1.6 \times 1.6 \text{ cm}^2$  area. The angle of incidence on the target was set to  $7^\circ$  to minimize channelling. The current density was about  $1.5 \mu\text{A cm}^{-2}$ . The samples were annealed with  $T_a$  from 600 to 750 °C and  $t_a$  from 5 to 25 min in a metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) reactor under phosphorous overpressure with tertiarybutylphosphine (TBP) partial pressures ranging from  $2.1 \times 10^{-1}$  to  $4.1 \times 10^{-1}$  Torr. The chosen partial pressures of TBP are sufficient to inhibit surface degradation at all annealing temperatures used here [76]. Some samples were also treated by rapid thermal annealing (RTA) under Ar flow in an AG Associates Heatpulse 610 furnace, with the surface covered with a piece of InP.

The structural properties were investigated using HRXRD and TEM. HRXRD measurements were carried out using the Cu  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) radiation from a Philips high-resolution five-crystal diffractometer with a four-reflection Ge(220) monochromator and a  $0.45^\circ$  receiving slit in front of the detector. TEM specimens were prepared in cross-section with  $\langle 110 \rangle$  surface normals using mechanical polishing followed by room-temperature low-angle ( $4^\circ$ ) argon ion milling at 5 keV in a Gatan Precision Ion Polishing System (PIPS). The ion energy was gradually reduced to 2.5 keV during the final stages of thinning to minimize radiation damage to the samples. Images were recorded at 300 kV on a Philips CM30 microscope using Fresnel contrast to observe the nanocavities.

## 3.4 Results

### 3.4.1 TEM

As-implanted samples show no observable nanocavities and are characterized by a point defects band whose width and depth increase with  $\phi_{\text{He}}$  and  $E$ , respectively. For an InP(001) sample implanted with  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  at 40 keV, TEM micrographs exhibit a  $\approx 165 \text{ nm}$  wide band centered at a depth of 295 nm. For comparison, SRIM [48] simulations gives a calculated ion projected range ( $R_p$ ) and longitudinal straggling of 300 and 130 nm, respectively, and maximum concentration of vacancies at 230 nm below the surface. Figure 3-1 shows a TEM image from the same sample annealed for  $t_a = 10 \text{ min}$  at  $T_a = 640 \text{ }^\circ\text{C}$  under phosphorous overpressure. As seen on the micrograph, the near surface region shows considerable damage, containing a large number of dislocations and stacking faults (top defects). A 60 nm-wide band of nanocavities with diameters ranging from  $\approx 8$  to  $\approx 18 \text{ nm}$  is visible at a depth of 220 nm. The cavities are thus centered near the maximum concentration of vacancies predicted by SRIM, which has also been verified for implantations at  $E = 25$  and 70 keV for which  $R_p$  values are 210 and 445 nm respectively. This is in agreement to what is observed in Si [77]. Finally, a  $\approx 250 \text{ nm}$  wide band of dislocation loops centered at a depth of 375 nm is observed. Selected area electron diffraction patterns taken in the different regions of the sample indicate that it is a single crystal.

Figure 3-2 shows a close-up of the cavity band from a sample implanted under the same conditions as in figure 3-1 but annealed at  $T_a = 620 \text{ }^\circ\text{C}$  for  $t_a = 10 \text{ min}$ . In this case, the width of the cavity band is about 170 nm. The diameter of the cavities varies from

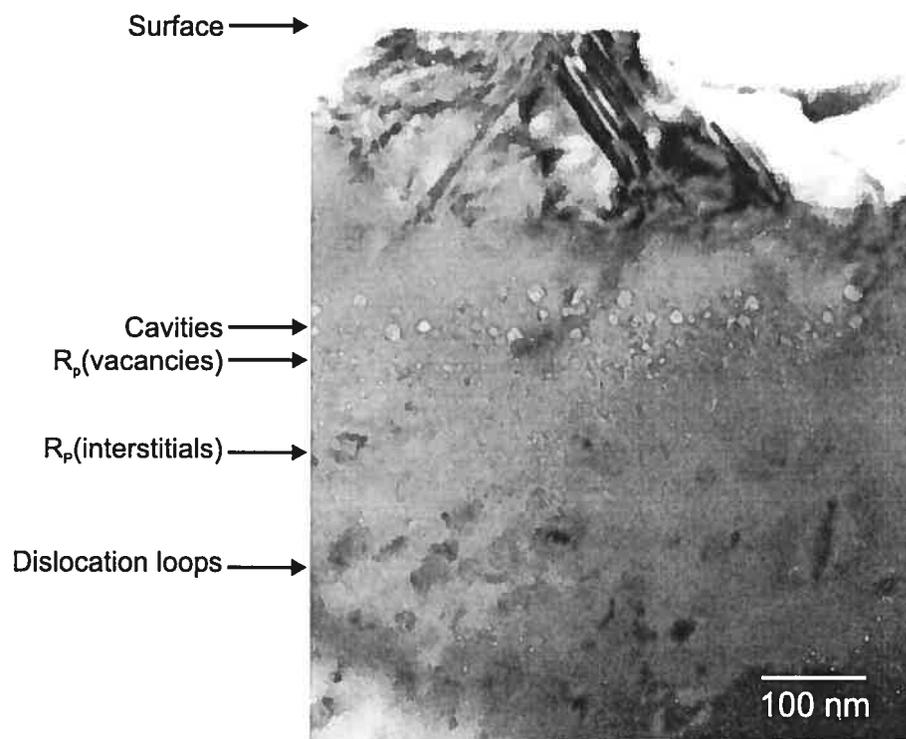


Figure 3-1: TEM cross-section image with  $g$  near the  $00\bar{2}$  orientation from an InP(001) sample implanted with  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  at 40 keV and annealed 10 min at 640 °C.

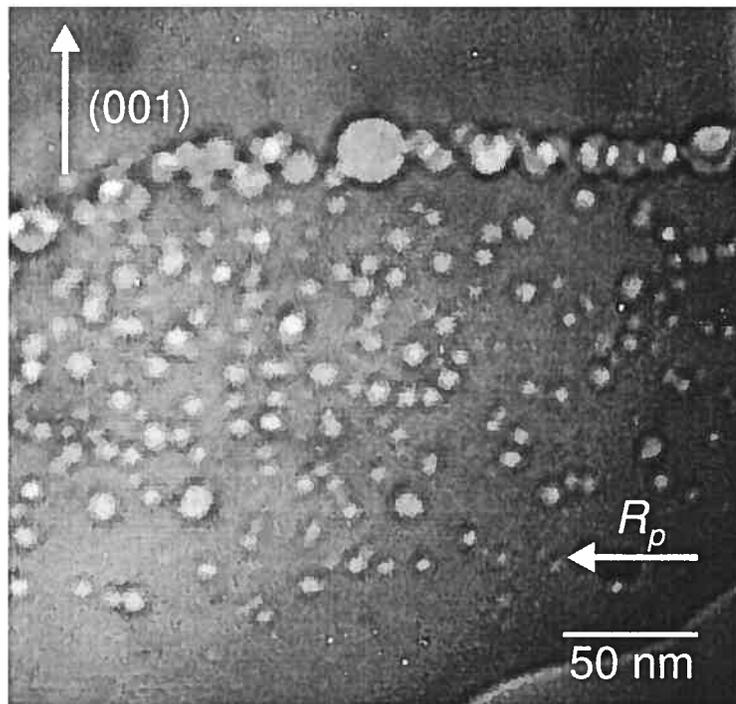


Figure 3-2: Close-up of the cavity band of an InP(001) sample with  $g$  near the  $00\bar{2}$  orientation implanted under the same conditions as in Fig. 3-1 and annealed 10 min at 620 °C. The arrow indicates the projected range  $R_p$  of the implanted ions.

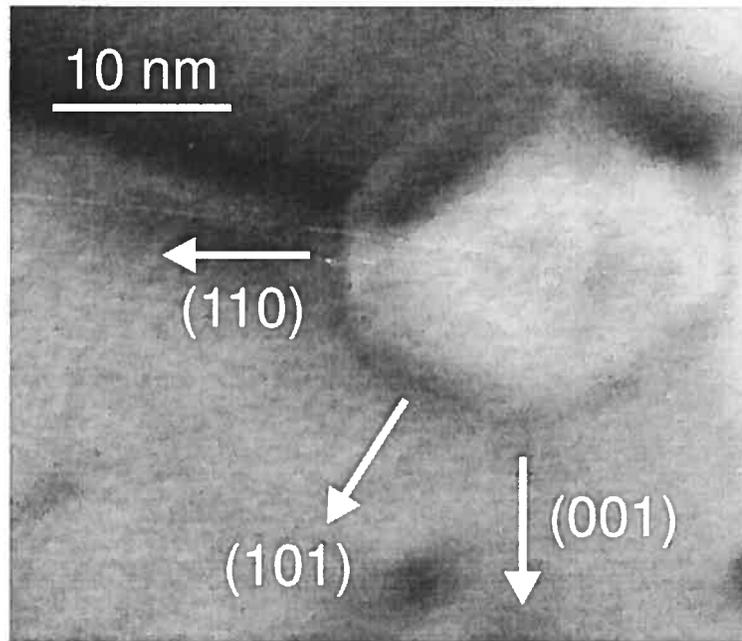


Figure 3-3: Close-up of a cavity from the same sample as in figure 3-1 with  $g$  near the  $00\bar{2}$  orientation.

$\approx 4$  to  $\approx 15$  nm, except for one single cavity that is  $\approx 28$  nm in diameter. We found that the larger cavities are always located closer to the surface. This group of larger cavities will be chosen for the calculation of mean cavity diameter values in figures 3-4, 3-5 and 3-6. This is because, as will be discussed in the next paragraph, larger cavities grow with increasing  $T_a$  and  $t_a$  while smaller ones shrink, so larger cavities are more representative of the growth process. Figure 3-3 shows a single cavity of  $\approx 18$  nm diameter terminated with  $\{001\}$ ,  $\{110\}$  and  $\{101\}$  facets, for the same annealing conditions as in figure 3-1.

Figure 3-4 presents the size of the largest cavities as a function of normalized annealing temperature and implantation energy for a constant dose of  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  and after a 10 min anneal under TBP. Data for cavities in Si implanted with  $\phi_{\text{He}} = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  at 100 keV and vacuum annealed for 1 hour are shown for comparison [2,3]. The

temperature is normalized to the respective melting temperatures  $T_m$  (1333 K for InP and 1687 K for Si) to provide an approximate scaling for defect concentrations and diffusivities in these materials. The comparison is not perfect since for these conditions, cavities in Si have reached equilibrium at the annealing temperature while this is not the case for InP, but it nevertheless provides insights into the formation mechanisms in InP. No cavities were observed for InP samples annealed at  $T_a = 600$  °C. The cavity diameter then increased with increasing  $T_a$ , from 620 to 720 °C until they abruptly disappeared at  $T_a = 750$  °C, in contrast with data for Si. Figure 3-5 shows the cavity bandwidth as a function of annealing temperature for samples implanted with  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> at 25 keV. Comparing with figure 3-4, we see that the increase in cavity diameter is accompanied by a decrease of the cavity bandwidth, the larger cavities always staying at approximately the same depth while growing and smaller cavities progressively disappearing, which could be explained by an Ostwald ripening process [78]. At 720 °C, the band is just one cavity wide, of diameter  $\approx 47$  nm. Figure 3-6 shows the variation of the maximal cavity size as a function of  $t_a$  for fixed  $T_a$  (640 °C) and implantation conditions ( $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> at 40 keV). The diameter of the cavities increases from 11 nm at  $t_a = 5$  min to 23 nm after 15 min of annealing. However after 25 min, they had disappeared, leaving only dislocation loops in their place.

Implantations with different ion doses were also investigated for samples annealed 10 min at 640 °C. No cavities were seen for samples implanted at  $\phi_{\text{He}} = 1 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, for implantation energies of 25, 40 or 70 keV. Cavities were present for samples implanted at  $2 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> at 40 keV. For samples implanted at 40 keV and  $\phi_{\text{He}} = 9 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, the mean depth of the cavities was the same as for the smaller doses but the cavity band was 300 nm wide, instead of 60 nm for  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>.

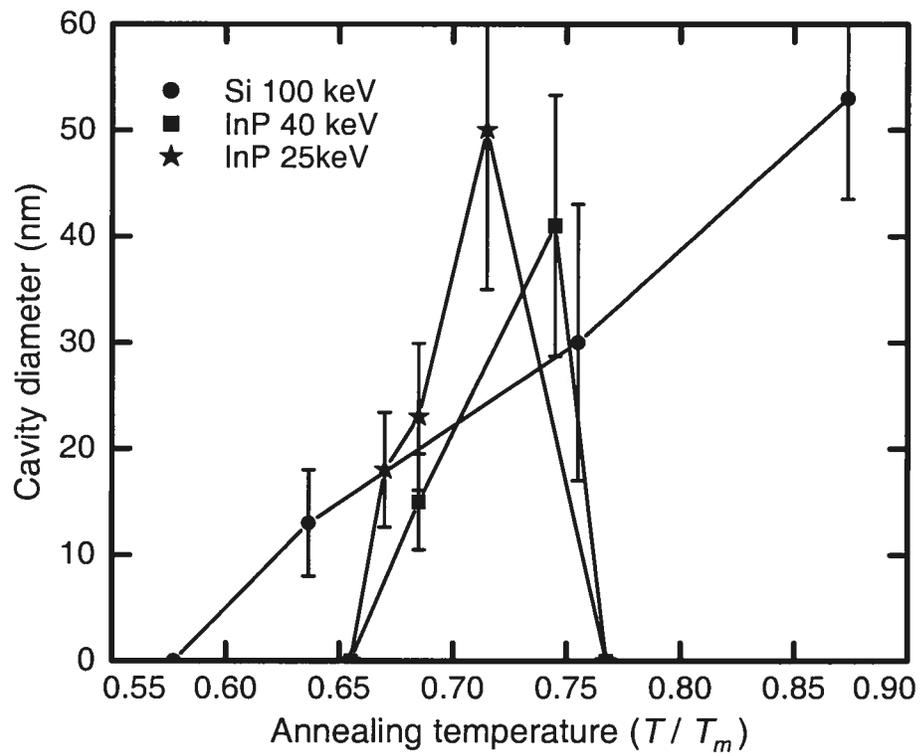


Figure 3-4: Diameter of large cavities as a function of normalized annealing temperature for InP(001) implanted with  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  at 40 keV (■) and 25 keV (★) and annealed for 10 min. Data for Si implanted with  $\phi_{\text{He}} = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  at 100 keV and annealed for 1 hour (●) is shown for comparison (taken from refs. [2] and [3]). Error bars correspond to the standard deviation of the cavity size.

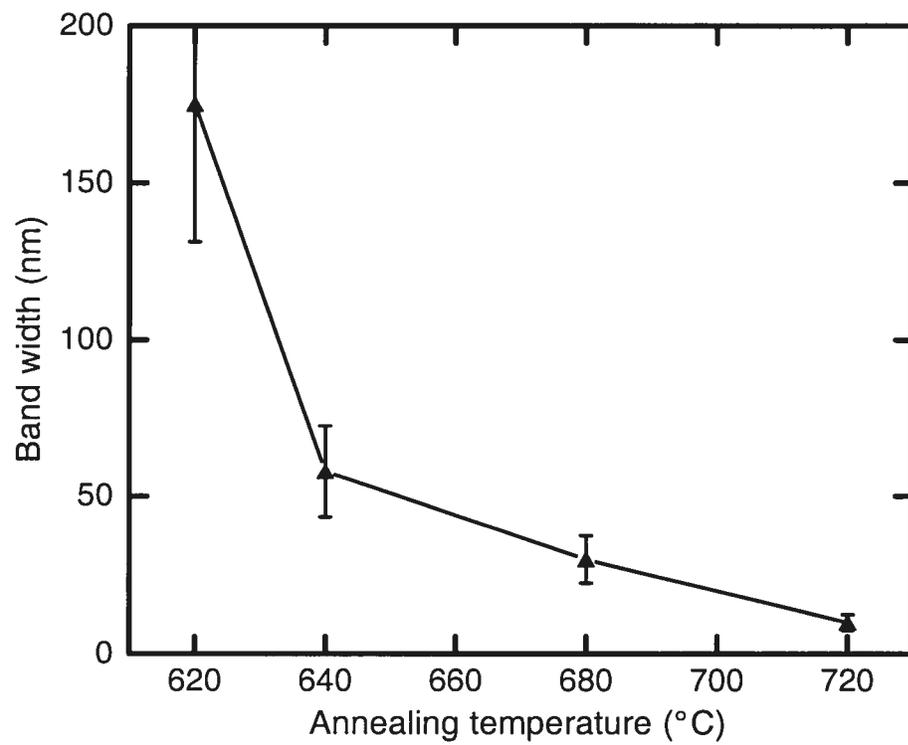


Figure 3-5: Nanocavity band width as a function of annealing temperature for InP(001) implanted with  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  at 25 keV and annealed for 10 min. Cavity centers are used for width calculations.

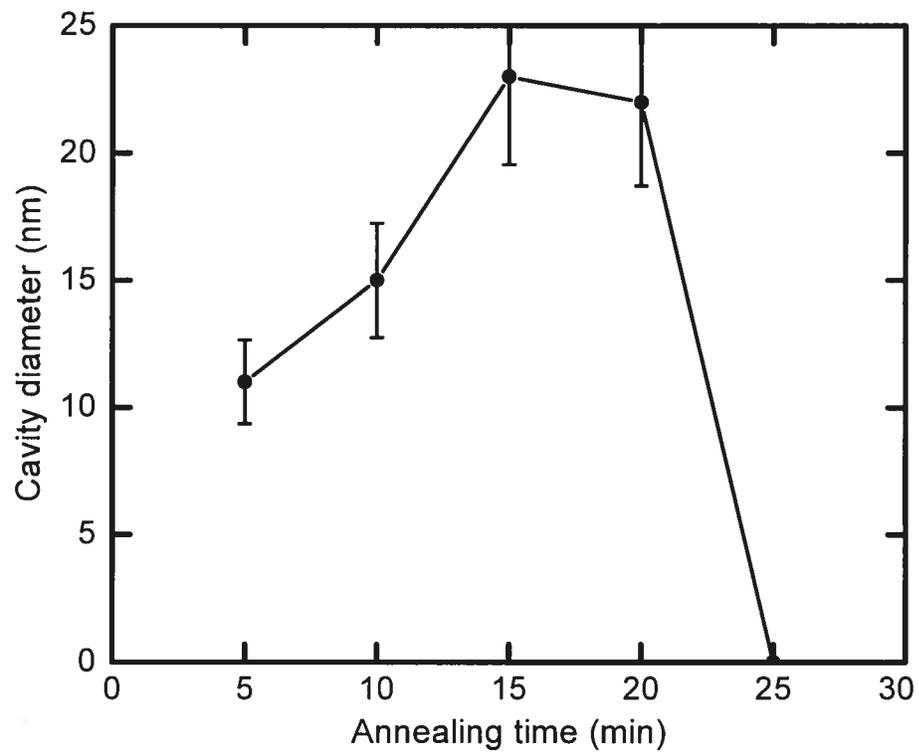


Figure 3-6: Cavity diameter as a function of annealing time for InP(001) implanted with  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  at 40 keV and annealed at 640°C. Error bars correspond to the standard deviation of the cavity size.

Finally, some samples were also annealed in a RTA furnace to compare the effect of temperature ramp-up, which were 120 °C/s in the RTA compared to about 2 °C/s in the MOCVD reactor. No significant differences in cavity size and distribution were observed between the two methods for samples annealed for 10 min at 620 °C, 5 min at 640 °C, 10 min at 640 °C, or 25 min at 640 °C. These results are in contrast with what was observed in ref. 67 which described the exfoliation of He-implanted InP. In this paper, the anneal temperature ramp-up rate had a large influence on the occurrence and degree of exfoliation. The difference could be due to the lower energies and doses used in our work.

### 3.4.2 HRXRD

Figure 3-7 shows 004 HRXRD rocking curves from InP(001) samples implanted with  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  at 40 keV. The bottom curve (a) corresponds to an as-implanted sample. The narrow, high intensity peak at zero relative angle arises from the InP(001) substrate at depths beyond the ion projected range of 290 nm. The peak at the lowest angle stems from expanded material due to implantation damage and its shift from the substrate peak increases with  $\phi_{\text{He}}$ . The peaks between the lowest angle peak and the substrate peaks are thickness fringes corresponding to the layer of material between the surface and the damaged zone. Their spacing increases from right to left because the strain in the damaged region increases progressively from the surface to the end of range of the implanted ions so that at low angles, the beam sees a smaller effective thickness. We note that the expansion observed here in InP corresponds to the usual behavior for implanted semiconductors but that it is different from the compaction that is usually

observed for high energy heavy ion implantations in InP (see Ref. 73 for example). This difference in behavior could be related to the fact that for the ion energies used in this work, energy is lost mostly through direct collisions with target atoms while in the MeV-range energies, it is lost mostly through electronic excitations, which could result in different damage regimes in the crystalline substrate.<sup>§</sup>

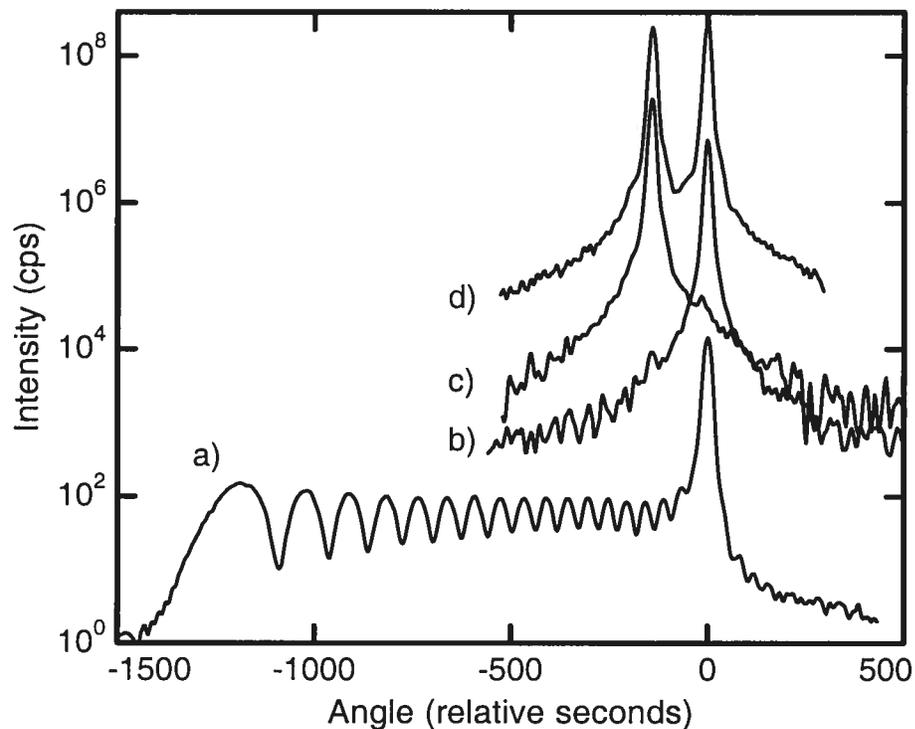


Figure 3-7: HRXRD rocking curves from InP(001) samples implanted with  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  at 40 keV (a) and annealed 15 min at 640 °C (b), (c) and (d). The curves from the annealed sample were taken on the non-implanted part (b), only on the implanted part (c) and on the frontier between implanted and non-implanted regions (d). They are vertically shifted for clarity.

Curves b-d in figure 3-7 correspond to 004 HRXRD patterns for an InP(001) sam-

<sup>§</sup>The contribution of direct collisions and electronic excitations to energy loss can be calculated with SRIM (see Ref. 48).

ple that was implanted under the same conditions with the ion beam scanned only on half of its surface and annealed 15 min at 640 °C. The scans were taken with the X-ray beam directed only on the non-implanted part (b), only on the implanted part (c) and on the frontier between implanted and non-implanted regions (d). The full-width at half-maximum of the substrate peak in the non-implanted region is 15.5 arcsec while it is 16.9 arcsec for the implanted part, indicating good crystalline quality for the implanted material.

A 145 arcsec shift of the InP peak to smaller angular values is observed for the implanted sample, as seen in curves (c) and (d). The presence of two distinct substrate peaks on these curves can not be explained by lattice expansion in the implanted region because the fact that only one peak is seen in that region would imply that the signal coming from the substrate is less intense than the background level of the deformed InP layer peak. In order for this to be true, the thickness of the deformed region would have to be over 20  $\mu\text{m}$  thick, according to X-ray diffraction simulations, which is very unlikely. Another possibility is that the sample is bent by 145 arcsec at the frontier between the implanted and non-implanted regions. This bend could be caused by the volume expansion in the implanted region due to the space taken by nanocavities.

### 3.5 Discussion

A critical He implanted dose is necessary for cavity formation to take place [61]. In this work, this dose is found to be between  $1 \times 10^{16}$  and  $2 \times 10^{16}$  He  $\text{cm}^{-2}$  for an ion energy between 25 and 70 keV and annealing temperatures above 620 °C. According to

SRIM calculations, the maximum helium concentrations corresponding to the previous ion doses at 40 keV are  $2.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  and  $5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  respectively. For comparison, the estimated critical dose for cavity formation in Si is  $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [61,62]. It was also observed that for a given ion energy and annealing conditions cavity bands were wider for higher ion doses. This is explained by the fact that a higher dose results in a wider region in which the He concentration is above a certain threshold concentration for cavity formation. In the evolution of the cavities with increasing annealing temperature and time, as described by figures 3-4, 3-5 and 3-6, the cavity diameter increases while the width of the cavity band decreases. Also, larger cavities grow at the expense of the smaller ones so that cavity growth could be driven by an Ostwald ripening process [78].

Cavity formation is more efficient in InP than in Si. From figure 3-4, it is seen that  $T_a/T_m$  values of 0.9 are required in order to obtain  $\approx 50$  nm-wide cavities in Si. Comparative  $T_a/T_m$  values for InP are  $\approx 0.7$ . Overall, lower temperatures are necessary for He cavity formation in InP compared to Si. We propose that this is due to the lower surface energy of InP. For comparison, the measured surface energies of {110} planes in Si [79], GaP, and GaAs [80] are 1.43, 1.9, and 0.86 J/m<sup>2</sup>, respectively, and InP surface energy is expected to be even lower because InP has fewer bonds per unit area and less energy per bond compared with GaAs and GaP. So, the necessary He pressure needed to sustain a cavity of a given dimension in Si should be at least twice the pressure needed in InP since pressure is proportional to surface energy for a given nanocavity radius. Therefore, cavity growth will be more efficient in InP than in Si.

A major difference between cavities in InP and Si is the dramatic collapse of cavities in InP when heated to a certain temperature for a sufficient time. We found no

evidence in the literature for cavity collapse in other materials. We note for comparison purposes that cavities created under similar conditions in Si have been observed to be stable at temperatures as high as  $T_a/T_m = 0.9$  for 5 hours in Si [3]. In the case of InP(001), it is found that cavities have collapsed after an annealing time between 15 and 25 min at 640 °C. For comparable  $t_a$  and  $T_a$  for cavities in Si, helium has been completely evacuated from the cavities [63]. As has already been discussed in the introduction, He diffusivity should be similar in InP and Si so that the out-diffusion of He should also be the same in InP and Si. Therefore, it appears that cavities in InP shrink when He has out-diffused, which means that InP is not able to sustain empty cavities at high temperature. We propose that cavities in InP are filled by In and P atoms that diffuse in the material. Defects in InP are known to be highly mobile because of low cohesion energy [74, 81]. The filling could also be enhanced by the In and P atoms already present as interstitials as irradiation damage due to He implantation. The measured defect interdiffusion rate for InP is  $D_d \sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at 725 °C [81] while it is  $D_d \approx 1.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  for vacancies and  $6.28 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  for interstitials in Si at the same temperature [82]. This four-orders-of-magnitude difference in defect mobility could explain why a similar cavity collapse has not been observed in Si. Cavity collapse could also be related to the high phosphorous partial vapour pressure of InP which reaches  $\approx 3.6 \times 10^{-1} \text{ Torr}$  at 750 °C [76]. For 50 nm nanocavities in equilibrium at 750 °C, this pressure corresponds to the presence of about 1  $\text{P}_2$  molecule. Such  $\text{P}_2$  molecules would interact with the surface of the nanocavities and enhance their filling.

### 3.6 Conclusion

In conclusion, we have created nanocavities in InP by helium implantation at doses  $\phi_{\text{He}} > 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  followed by thermal annealing at temperatures  $T_a > 600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Their size and distribution were studied as a function of ion energy, ion dose, annealing time, and annealing temperature. The cavities were metastable as they collapsed under annealing for 25 min at  $640 \text{ }^\circ\text{C}$  or 10 min at  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ . The “processing window” for nanocavity formation in InP is thus limited; they are created for  $T_a > 620 \text{ }^\circ\text{C}$  but they collapse when  $T_a$  and  $t_a$  are large enough. It was also found that the InP lattice expands under  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  He 40 keV implantation contrary to the compression which is usually observed for high-energy implantation.

Results were compared to data on cavity formation in Si found in the literature. The fact that the cavities are larger in InP than in Si for similar He energy, ion doses, annealing temperatures and times is attributed to the lower surface energy of InP. We also propose that the cavity collapse observed in InP and not in Si is due to the high defect diffusivity in InP, which facilitates In and P diffusion to fill the empty cavities after He out-diffusion.

### Acknowledgments

The authors are grateful to Réal Gosselin and Pierre Bérichon for their technical assistance. This work benefited from grants from the NSERC, Canada and FCAR, Québec. P. Desjardins thanks the Canada Research Chair program for financial support.

### 3.7 Discussion

Les nanocavités se forment dans plusieurs céramiques et semi-conducteurs implantés à l'hélium, puis recuits à haute température. L'hélium, qui a une solubilité très faible dans ces matériaux, se ramasse autour des sites de défauts créés par l'implantation ionique. Lorsque le matériau est chauffé à haute température, les amas d'hélium gonflent et forment des cavités remplies d'hélium gazeux. La croissance des nanocavités est le résultat de la compétition entre la pression à l'intérieur des nanocavités et la tension de surface de la cavité. Dans le cas du silicium, l'hélium finit par diffuser hors des nanocavités et s'échappe à la surface du matériau après un temps de recuit de l'ordre de 10 min, ce qui laisse des cavités vides [59, 65, 66].

Dans le cadre de ce travail, nous avons créé des nanocavités dans l'InP(001), le GaP(001), le GaAs(001) et l'InAs(001) implantés à l'hélium. Nous avons étudié plus particulièrement la taille et la distribution des nanocavités dans l'InP(001) en fonction de la température et du temps de recuit. Les résultats pour le GaP, le GaAs et l'InAs seront discutés plus bas.

Des analyses au microscope électronique en transmission faites dans ce travail ont montré que la concentration locale d'hélium implanté critique pour qu'il y ait formation de nanocavités dans l'InP est située entre  $2,9$  et  $5,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et que la température critique est située entre  $600$  et  $620 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les valeurs critiques pour le silicium, qu'on trouve dans la littérature, sont de  $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivement. Ces valeurs sont donc comparables pour le silicium et l'InP, ce qui suggère que les mécanismes de formation des nanocavités sont semblables dans ces deux matériaux.

Nous avons déterminé l'évolution de la taille des nanocavités en fonction du temps et de la température de recuit, tel que déterminés par microscopie électronique en transmission. Les résultats sont présentés à la figure 3-4 de la page 63, pour la température de recuit, et à la figure 3-6 pour le temps de recuit. La figure 3-4 montre le diamètre des nanocavités dans l'InP et dans le Si en fonction du rapport  $T/T_m$ , où  $T$  est la température de recuit et  $T_m$  est la température de fusion du matériau. On voit que dans le cas du silicium, le diamètre des nanocavités augmente en fonction de la température jusqu'à des températures près de la température de fusion. Dans le cas de l'InP, par contre, on voit que les cavités grossissent puis finissent par disparaître (le diamètre est nul à  $T/T_m = 0,77$ ). On voit le même phénomène à la figure 3-6. Nous y reviendrons plus loin.

Nous avons aussi étudié la largeur de la bande de nanocavités en fonction de la température de recuit. La figure 3-8 montre des images de microscope électronique en transmission d'échantillons implantés avec  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  à 25 keV et recuits 10 min à différentes températures. On voit que la largeur de la bande de nanocavités diminue lorsque la température de recuit augmente. À 720 °C, les nanocavités ne sont plus que sur une ligne.

Une grande différence entre le comportement des nanocavités dans le silicium et dans l'InP est l'effondrement des nanocavités observé dans l'InP lorsque celui-ci est chauffé à une certaine température pendant un temps suffisamment long. Par comparaison, il a été montré que les nanocavités dans le silicium sont stables à des températures proches du point de fusion (pour un rapport entre la température de recuit et la température de fusion  $T_a/T_m = 0,9$ ) et ce, pour un temps de recuit allant jusqu'à 5 heures [3]. Dans le cas de l'InP, nous avons trouvé que les nanocavités avaient disparu après 25 min

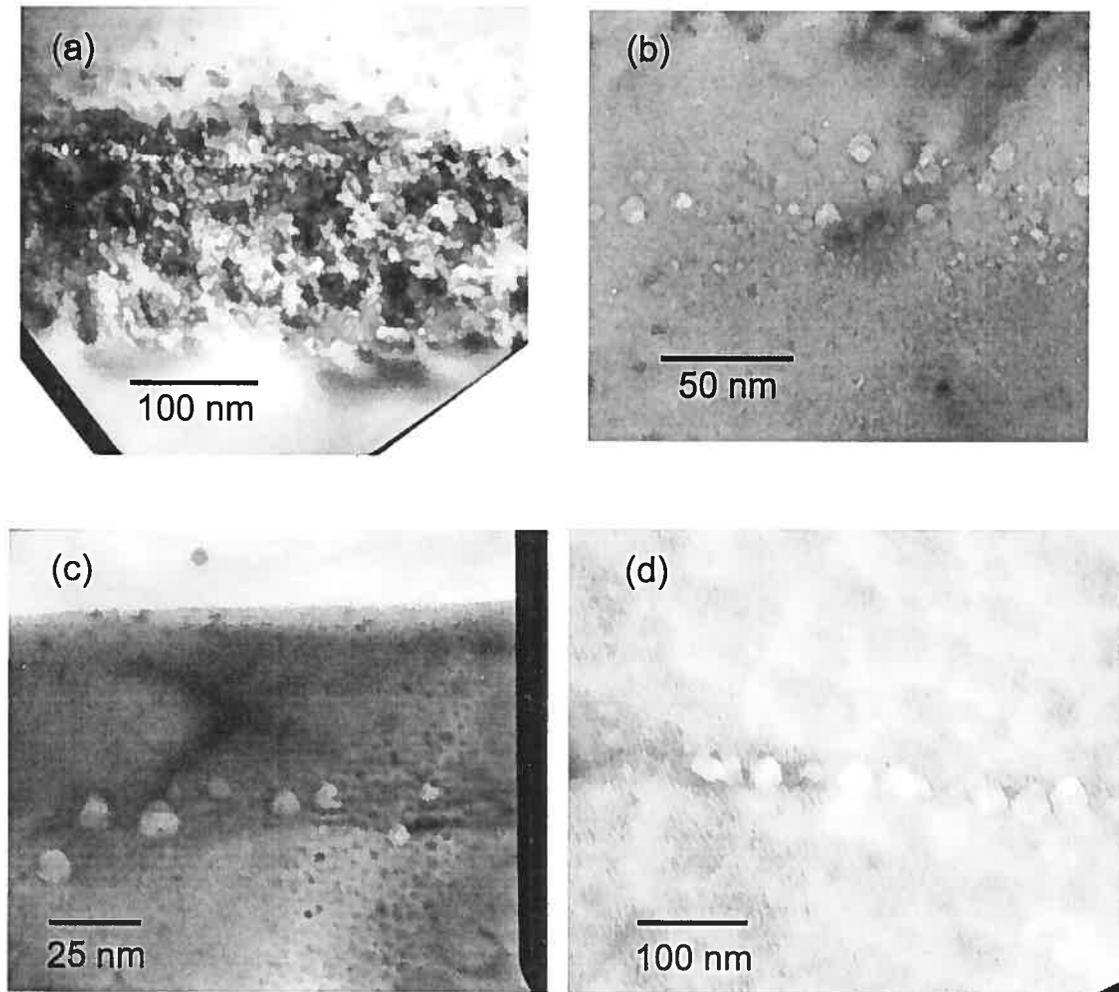


FIG. 3-8: Évolution de la bande de nanocavités en fonction de la température de recuit. Les échantillons ont été implantés avec  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  à 25 keV et recuits 10 min. Les températures de recuit sont (a) 620 °C, (b) 640 °C, (c) 680 °C et (d) 720 °C. Toutes les figures sont prises en mode de contraste de Fresnel. On voit des dislocations dans la figure (a) en plus des nanocavités parce que la photo a été prise avec un vecteur de diffraction  $g$  mettant en évidence les dislocations.

de recuit à 640 °C ou 15 min à 750 °C. Dans le cas du silicium, pour des temps et des températures de recuit comparables, il a été montré que l'hélium est complètement évacué des nanocavités. Nous supposons que c'est le cas aussi pour l'InP puisque l'hélium est un atome inerte et très petit et donc que sa diffusivité devrait être semblable dans l'InP et le silicium. Ceci implique que les nanocavités commencent à rapetisser une fois qu'elles se sont vidées de leur hélium et donc qu'il n'y a plus de pression interne permettant de soutenir les nanocavités. L'InP ne peut donc pas soutenir de nanocavités à haute température. Nous proposons que ce comportement, qui n'a pas été observé dans d'autres matériaux, soit dû à la grande diffusivité des défauts dans l'InP. On sait en effet que les défauts dans l'InP ont une grande mobilité à cause de la faible énergie de cohésion de l'InP [74, 81]. Le taux mesuré pour l'interdiffusion de défauts dans l'InP est  $D_d \sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à 725 °C [81] alors que pour le silicium à la même température, on a  $D_d \approx 1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  pour les lacunes et  $6,28 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  pour les interstitiels [82]. Ces quatre ordres de grandeurs de différence pourraient expliquer pourquoi l'effondrement des nanocavités n'a pas été observé dans le silicium. De plus, l'effet de remplissage des nanocavités pourrait être amplifié par les atomes d'indium et de phosphore déjà présents sous forme d'interstitiels formés par le dommage par irradiation suite à l'implantation d'hélium.

L'effondrement des nanocavités pourrait aussi être affecté par la grande pression de vapeur du phosphore pour l'InP. À 750 °C, cette pression de vapeur est de  $3,6 \times 10^{-1} \text{ Torr}$  [76]. Cette pression correspond à environ deux atomes de phosphore dans des nanocavités de 50 nm de diamètre en équilibre à 750 °C. Le mécanisme que nous proposons est illustré à la figure 3-9. Les atomes de phosphore qui ont désorbé sont remplacés par d'autres atomes de phosphore venant du volume d'InP. Ceci laisse des

sites de phosphore libres. Des atomes d'indium diffusent ensuite pour se lier au nouveau phosphore à la surface de la nanocavité, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la nanocavité soit remplie.

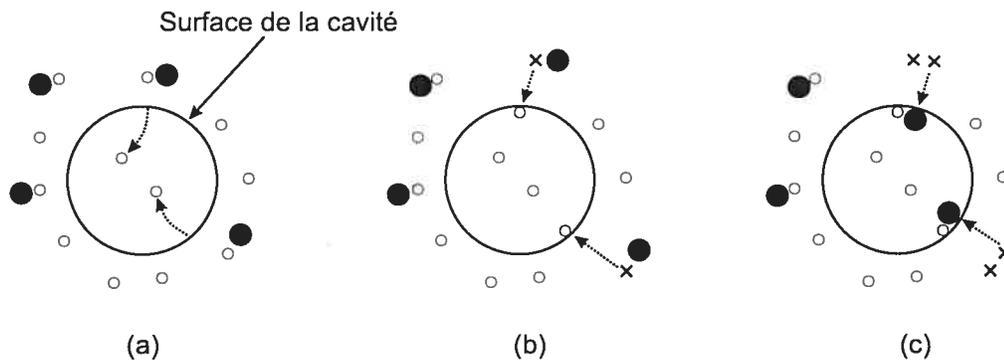


FIG. 3-9: Mécanisme de remplissage des nanocavités dans l'InP. (a) Lorsque l'InP est chauffé, des atomes de phosphore (o) désorbent de la surface des nanocavités. (b) Ces atomes sont ensuite remplacés par d'autres atomes de phosphore venant du volume d'InP, laissant un site libre (x). (c) Des atomes d'indium (●) diffusent et viennent se lier au nouveau phosphore à la surface de la nanocavité.

Les cavités grossissent plus rapidement avec la température et le temps de recuit dans le cas de l'InP, comme on peut le voir dans la figure 3-4, à la page 63. Nous expliquons ceci par la plus petite énergie de surface de l'InP. Par comparaison, les énergies de surface des plans [110] du silicium, du GaP et du GaAs sont de 1,9, de 1,96 et de 0,86 J/m<sup>2</sup> [80], respectivement.<sup>¶</sup> L'énergie de surface de l'InP devrait être encore plus

<sup>¶</sup>Ces valeurs viennent de la mesure de l'énergie nécessaire pour cliver les matériaux selon le plan cristallographique [110]. À la page 69, nous avons cité 1,43 J/m<sup>2</sup> comme valeur pour le silicium. Ce résultat avait été obtenu par Eaglesham et al. [79] en étudiant la forme à l'équilibre de nanocavités dans le silicium. Il y a en effet de grandes différences entre les valeurs expérimentales de l'énergie de surface, selon la méthode de mesure utilisée. Nous croyons cependant que les valeurs citées ici sont plus fiables, du moins l'une par rapport à l'autre, parce qu'elles ont été mesurées par la même méthode et qu'elles proviennent de la même source.

basse que celle du GaAs parce que ce matériau a une plus faible densité de liens par unité de surface et une plus faible énergie par lien que le GaAs. À l'équilibre, la pression interne dans la nanocavité doit être égale à la pression causée par l'énergie de surface. La relation entre la pression interne dans une cavité de rayon  $r$  et l'énergie de surface est donnée par l'équation de Laplace [83, 84] :

$$P = \frac{2\sigma_{\infty}}{r}, \quad (3.1)$$

où  $P$  est la pression à l'intérieur de la cavité et  $\sigma_{\infty}$  est l'énergie de surface pour une surface plane du matériau. Comme la différence de pression est proportionnelle à l'énergie de surface, la différence de pression nécessaire pour former des cavités de dimension donnée doit donc être au moins deux fois plus grande dans le silicium que dans l'InP. Il est cependant difficile de vérifier ceci parce que, comme nous l'avons vu précédemment, les cavités dans l'InP, contrairement au silicium, n'atteignent pas l'état d'équilibre. On peut quand même faire une estimation. D'après la figure 3-4, on voit par exemple que les températures nécessaires pour produire une cavité de 40 nm sont de 990 K dans l'InP implanté à 40 keV et de 1360 K dans le silicium. La pression dans les nanocavités est donnée par la loi des gaz parfaits  $P = nRT/V$ . Le rapport des pressions dans les nanocavités pour l'InP et le silicium est donc, en supposant que les nanocavités dans les deux matériaux contiennent la même quantité de gaz :

$$\frac{P_{\text{Si}}}{P_{\text{InP}}} = \frac{T_{\text{Si}}}{T_{\text{InP}}} = 1,37. \quad (3.2)$$

Cependant, le temps de recuit pour l'InP n'est que de 10 min alors qu'il est d'une heure pour le silicium. Un plus long temps de recuit aurait donné de plus grandes cavités, ce qui nous aurait rapprochés du facteur de 2 qui correspond au rapport entre les énergies de surface du silicium et de l'InP. On obtient tout de même une valeur assez proche du rapport entre les énergies de surface.

Nous pouvons aussi comparer la taille des nanocavités dans l'InP et le silicium aux nanocavités obtenues dans le GaP, le GaAs et l'InAs implantés avec  $3 \times 10^{16}$  He  $\text{cm}^{-2}$  à 50 keV. Les expériences dans le GaP, le GaAs et l'InAs avaient été faites dans le but de montrer qu'on pouvait aussi créer des nanocavités dans ces matériaux. L'énergie d'implantation et la température de recuit varient donc d'un matériau à l'autre, ce qui rend la comparaison plus difficile.

Le tableau 3-1 montre les paramètres d'implantation et de recuit thermique pour ces mesures ainsi que des valeurs pour le silicium et l'InP. La plus grande énergie d'implantation pour le silicium (100 keV) donne une plus grande profondeur d'implantation et cause aussi un étalement de la distribution des ions implantés. Ceci résulte en une plus faible concentration locale d'hélium et donc aussi en de plus petites cavités que si la même dose avait été implantée à plus faible énergie. Une simulation SRIM montre que la concentration maximale pour de l'hélium implanté à 50 keV dans du silicium est 1,13 fois plus grande que pour de l'hélium implanté à 100 keV. Selon la valeur du tableau 3-1, on peut donc estimer que le diamètre de cavités dans le silicium pour 50 keV serait de  $26 \pm 11$  nm. Le silicium et le GaP, qui ont des énergies de surface presque égales, ont aussi des nanocavités de même diamètre à l'intérieur des marges d'erreur.

On peut aussi comparer les nanocavités dans le GaAs, l'InP et l'InAs, qui ont été

TAB. 3-1: Paramètres de recuit thermique (température et temps de recuit), énergie d'implantation ( $E$ ) et diamètre des nanocavités ( $\varnothing$ ) pour le GaP, le silicium, le GaAs, l'InP et l'InAs implantés avec  $3 \times 10^{16}$  He cm $^{-2}$ . Le tableau présente aussi les valeurs pour l'énergie de surface des plans [110] ( $\sigma_{\infty}$ ) et la température de fusion de ces matériaux.

	GaP	Silicium	GaAs	InP	InAs
$\sigma_{\infty}$ (J/m $^2$ )	$1,96 \pm 0,20$	$1,9 \pm 0,2$	$0,86 \pm 0,15$	-	-
Temp. de fusion	1457 °C	1412 °C	1240 °C	1060 °C	942 °C
$E$ (keV)	50	100	50	40	50
Temps de recuit	10 min	60 min	10 min	10 min	10 min
Temp. de recuit	750 °C	750 °C	640 °C	640 °C	640 °C
$\varnothing$ (nm)	$30 \pm 8$	$23 \pm 10^{\dagger}$	$23 \pm 7$	$22 \pm 7$	$33 \pm 10$

$^{\dagger}$  Le diamètre des cavités dans le silicium à 750 °C est extrapolé entre les valeurs pour 700 et 800 °C.

recuits à la même température et pour le même temps. Nous n'avons pas de valeurs d'énergie de surface pour l'InP ni pour l'InAs mais celles-ci devraient aller selon la température de fusion. Ainsi, on voit que l'InAs, qui a la température de fusion la plus faible, a aussi des nanocavités de plus grand diamètre que le GaAs et l'InP. Le ratio des énergies de surface semble donc être un bon indicateur pour prédire les tailles relatives des nanocavités dans différents matériaux.

L'augmentation du diamètre des nanocavités est liée à la diminution de la largeur de la région où elles se trouvent, comme on peut le voir à l'aide des figures 3-4 et 3-5 à la page 64, où on montre le diamètre des nanocavités et la largeur de la bande de nanocavités en fonction de la température de recuit, respectivement. À plus basse température, la bande est composée de plus grandes cavités du côté de la surface et de plus petites plus loin en profondeur, comme on peut le voir à la figure 3-2 à la page 60. Quand la

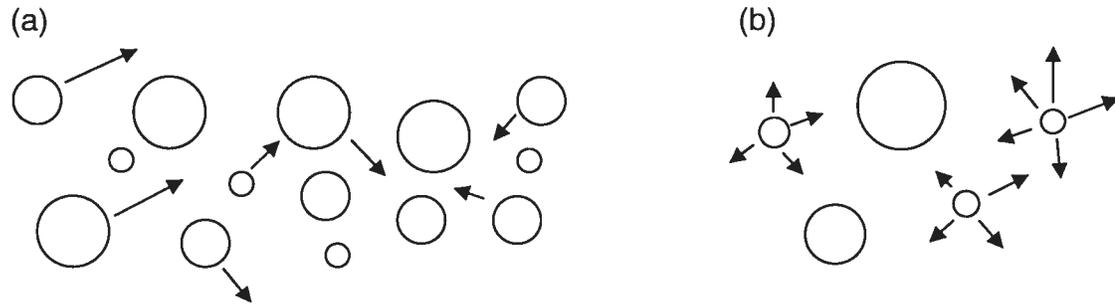


FIG. 3-10: Différents modes de croissance des nanocavités : (a) Migration et coalescence (b) Mûrissement d'Ostwald.

température de recuit augmente, les plus petites cavités disparaissent et la taille des plus grosses augmente. À la plus haute température avant que les cavités ne disparaissent, il ne reste qu'une ligne de grosses cavités, à la même profondeur que les plus grosses de la figure 3-2. Ceci peut nous renseigner sur le mode de croissance des nanocavités. Deux principaux mécanismes sont possibles, tels que montrés à la figure 3-10. Dans le mode de migration et coalescence, les cavités diffusent et se combinent à d'autres cavités pour en former de plus grosses. Dans le mode de mûrissement d'Ostwald (*Ostwald ripening*) [78], un gradient de concentration entre les petites cavités et les plus grandes entraîne la diffusion de l'hélium vers les plus grandes cavités. Ce gradient de concentration vient du fait que la pression d'hélium est plus élevée dans les petites cavités que dans les grandes, un plus petit rayon de courbure augmentant la pression à l'équilibre dans les nanocavités (voir équation 3.1). Cette plus grande pression cause une plus grande concentration d'équilibre de l'hélium dans l'InP autour des petites cavités, ce qui entraîne donc la diffusion de l'hélium vers les plus grandes cavités et fait donc grandir ces dernières. Nous éliminons le mode de migration et coalescence parce que nous n'avons pas observé de diffusion des cavités en microscopie électronique en transmission. En effet, peu importe la température et le temps de recuit, les nanocavités restent toujours

près de la profondeur d'implantation. Aucune nanocavité n'a été observée hors de cette zone. La croissance des nanocavités semble donc dépendre d'un mécanisme analogue au mécanisme de mûrissement d'Ostwald. Dans le cas du silicium, on rapporte l'observation du mûrissement d'Ostwald sous 1000 °C, alors que la migration et coalescence devient le mécanisme prédominant à plus haute température [78, 85, 86].

Nous avons étudié la diffraction de rayons X de substrats d'InP après l'implantation. La courbe du haut de la figure 3-11 montre une mesure  $\omega - 2\theta$  autour de la réflexion (004) provenant d'un substrat d'InP(001) implanté avec  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  à 25 keV. Le pic le plus intense provient de la partie du substrat qui n'est pas affectée par l'implantation. Le pic plus large et moins intense à l'angle le plus faible provient du matériau endommagé par l'implantation ionique. Le fait qu'il soit à gauche du pic du substrat indique que ce matériau est en expansion par rapport au matériau du substrat. Nous notons que l'expansion observée ici est un comportement qui est semblable à ce qu'on voit habituellement dans les autres semi-conducteurs implantés. Par contre, il est différent de la compaction observée après l'implantation à haute énergie d'ions lourds dans l'InP (voir par exemple la référence 73). Les pics qui sont entre ce dernier pic et le pic du substrat d'InP sont des franges d'épaisseur qui correspondent à la couche située entre la surface et la zone la plus endommagée par l'implantation. On voit que la distance entre les franges est plus grande pour les angles plus faibles. Ceci est dû au fait que la « couche » correspondante n'a pas une interface bien définie et que l'épaisseur effective vue à faible angle est plus petite que celle qui est vue à plus grand angle.

La courbe du bas de la figure 3-11 est une simulation faite par la théorie dynamique de la diffraction des rayons X. Pour simuler cette courbe, nous avons utilisé un profil de

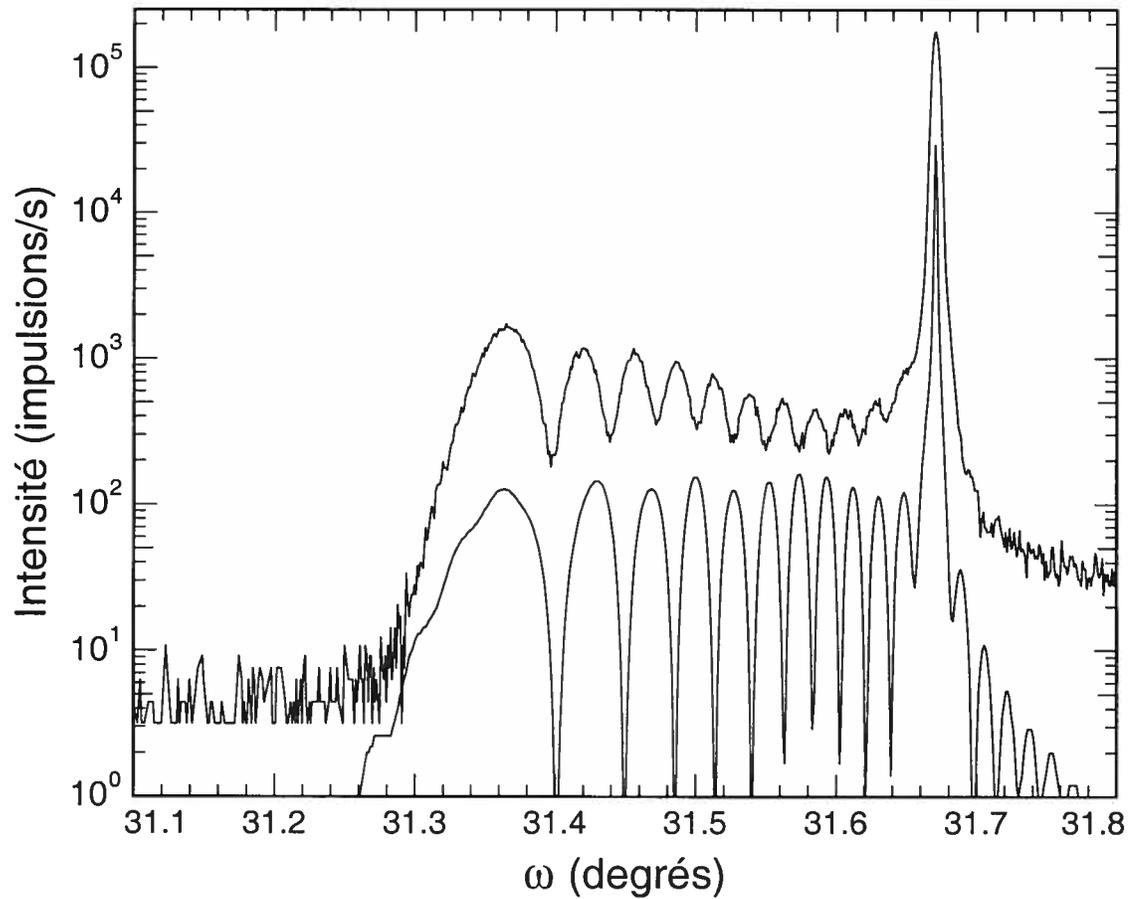


FIG. 3-11: Courbe  $\omega - 2\theta$  autour de (004) provenant d'un échantillon d'InP(001) implanté avec  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16}$  à 25 keV (courbe du haut) et simulation (courbe du bas). Les détails de la simulation sont discutés dans le texte. Les courbes sont décalées verticalement pour améliorer la clarté.

contrainte qui est proportionnel à la distribution de lacunes après l'implantation tel que simulé par SRIM. Ces deux courbes sont montrées à la figure 3-12. Nous avons utilisé un profil de contrainte simplifié par rapport au vrai profil étant données les possibilités limitées du logiciel de simulation de diffraction de rayons X. Bien que la courbe simulée de la figure 3-11 ne reproduise pas parfaitement la mesure, elle montre bien que l'hypothèse de la contrainte suivant le dommage créé par l'implantation est plausible.

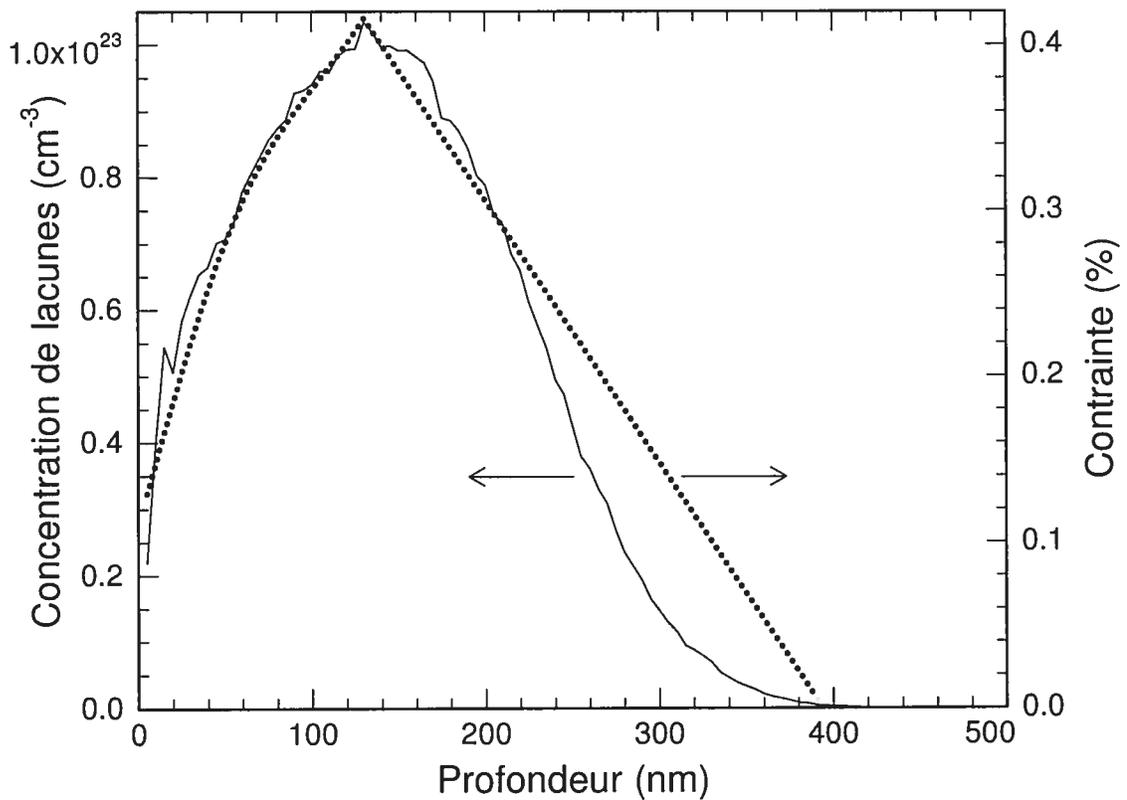


FIG. 3-12: Profil de lacunes pour de l'InP implanté avec  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16}$  à 25 keV, tel que simulé par SRIM (trait plein) et profil de contrainte utilisé pour la simulation de la figure 3-11 (pointillé).

Nous avons aussi étudié la diffraction de rayons X après recuit thermique d'échan-

tillons implantés. La figure 3-7 à la page 67 montre des courbes  $\omega - 2\theta$  provenant d'un échantillon d'InP(001) implanté avec  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  à 40 keV. L'échantillon était partiellement masqué lors de l'implantation de façon à laisser une partie non implantée. Ces courbes ont été prises sur (b) la partie non implantée, (c) sur la frontière entre la partie implantée et la partie non implantée, et (d) sur la partie implantée. On observe un décalage de 145 secondes d'arc vers les angles plus faibles du pic d'InP de l'échantillon implanté. L'origine de ce décalage dans la zone implantée n'est pas claire. On ne peut pas expliquer ce décalage par une expansion du réseau. En effet, si c'était le cas, le fait qu'on ne voie qu'un seul pic dans la région implantée impliquerait que la zone ayant subi l'expansion serait si épaisse que le signal provenant du substrat non déformé serait trop faible pour être détecté. Des simulations montrent que l'épaisseur de la région déformée devrait être d'au moins  $20 \mu\text{m}$ , ce qui est très peu probable. Une autre possibilité pourrait être que l'échantillon soit plié avec un angle de 145 secondes d'arc à la frontière entre la région implantée et la région non implantée. Ceci pourrait être causé par le gonflement dû à l'espace pris par les nanocavités dans la zone implantée, tel qu'illustré à la figure 3-13.

### 3.8 Conclusion

En conclusion, nous avons créé des nanocavités dans l'InP(001) par implantation d'hélium à des doses  $\phi_{\text{He}} > 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  suivi de recuits thermiques à des températures  $T_a > 600 \text{ }^\circ\text{C}$ . La taille et la distribution spatiale a été étudiée en fonction de l'énergie des ions, de la dose implantée, du temps de recuit et de la température de recuit. Les cavités sont métastables puisqu'elles avaient disparu après des recuits de 25 minutes à  $640 \text{ }^\circ\text{C}$

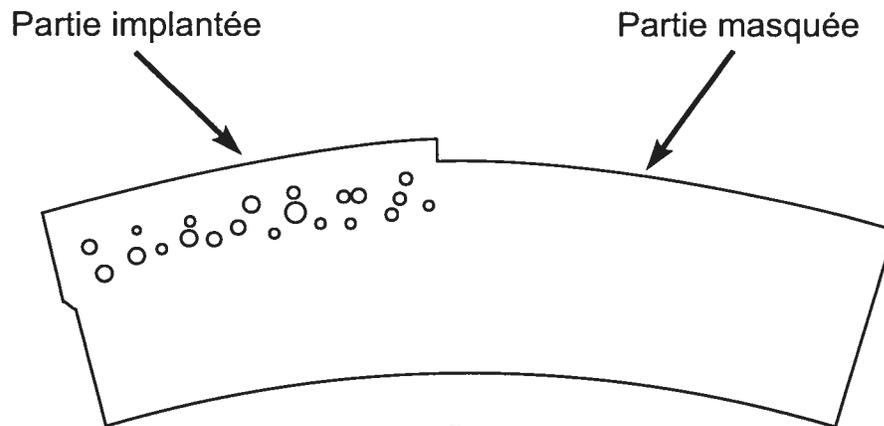


FIG. 3-13: Vue transversale d'un échantillon dont la partie de droite a été implantée. La formation des nanocavités entraîne un gonflement du matériau dans cette partie de l'échantillon. Ce gonflement pourrait être à l'origine du décalage du pic du substrat d'InP dans la figure 3-7 à la page 67.

ou de 10 minutes à 750 °C.

Ces résultats ont été comparés à des données trouvées dans la littérature sur la formation de nanocavités dans le silicium. Le fait que les cavités soient plus grandes dans l'InP que dans le silicium pour à énergie, dose, température de recuit et temps de recuits égaux est attribué à la plus faible énergie de surface de l'InP. Nous proposons aussi que l'effondrement des nanocavités, observé dans l'InP mais pas dans le silicium, est dû à la grande diffusivité des défauts dans l'InP. Ceci facilite la diffusion de l'indium et du phosphore de manière à remplir les cavités après que l'hélium les ait quittées.

Nous avons donc réussi à comprendre les phénomènes clés de la formation des nanocavités dans l'InP. Ceci nous servira maintenant à incorporer une couche de nanocavités dans les substrats adaptatifs d'InP qui sont présentés au prochain chapitre.

## Chapitre 4

# Substrats adaptatifs créés par implantation ionique

---

### Résumé

Dans ce chapitre, nous présentons un nouveau type de substrat adaptatif, utilisant une couche de nanocavités créée par implantation ionique d'hélium dans un substrat conventionnel d'InP(001) suivi par un recuit thermique à température contrôlée. La couche de nanocavités sert à découpler mécaniquement la mince couche d'InP située au-dessus de la zone implantée du reste du substrat ; elle joue donc le rôle de couche intermédiaire, tel que présenté au chapitre 1. Nous avons déposé simultanément des hétérostructures sur des substrats conventionnels et sur des substrats adaptatifs et les avons caractérisées par diffraction de rayons X à haute résolution (HRXRD), microscopie électronique en transmission (MET) et absorption optique. Nous avons trouvé que la relaxation est plus importante sur les substrats adaptatifs que sur les substrats conventionnels, conformément au modèle de Kästner et Gösele publié récemment [1, 4, 12]. De plus, les dislocations pénétrantes, néfastes pour les propriétés optiques des dispositifs optoélectroniques, étaient dirigées en partie vers la zone de nanocavités plutôt qu'à travers la structure contrainte déposée, ce qui pourrait être intéressant pour de futures applications électroniques et optoélectroniques.

Nous avons cependant trouvé que la qualité des structures, telle que mesurée par HRXRD et par absorption optique était légèrement inférieure à celle des structures déposées sur des substrats conventionnels. Ceci est probablement relié aux défauts, introduits par l'implantation ionique, qui ne sont pas entièrement éliminés du gabarit par la procédure de recuit utilisée. Un moyen possible d'améliorer ces substrats adaptatifs serait donc de tenter réduire la densité de ces défauts, en faisant l'implantation à des températures plus élevées, par exemple. L'analyse poussée de la qualité structurale du gabarit et des procédures de recuit pour son amélioration ne sont pas traités dans cette thèse. L'article joint à ce chapitre, publié dans *Journal of Applied Physics*, présente les résultats de nos travaux. Une discussion plus approfondie sera présente en fin de chapitre.

## **III-V compliant substrates implemented by nanocavities introduced by ion implantation**

Martin Chicoine,<sup>1</sup> C. Beaudoin,<sup>1</sup> Sjoerd Roorda,<sup>1</sup> Remo A. Masut<sup>2</sup>  
et Patrick Desjardins<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP) et Département de physique, Université de Montréal

<sup>2</sup> Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP) et Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal

Article publié dans

Journal of Applied Physics, vol. 97, no. 6, pp. 064309-1-6 (2005).

Soumis le 24 août 2004, accepté le 11 janvier 2005.

## Abstract

A concept for the implementation of a compliant substrate using a buried layer of nanocavities is presented. The purpose of this nanocavity layer is to mechanically decouple a thin substrate layer from the rest of the substrate in order to relax stress in mismatched epilayers. The nanocavities were created by helium implantation in InP(001) followed by thermal annealing under a phosphorous rich atmosphere. Metalorganic vapor phase epitaxy of InAsP/InP heterostructures grown simultaneously on substrates with nanocavities and on conventional substrates were characterized by high-resolution X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and optical absorption. It is found that strain relaxation is enhanced for heterostructures grown on substrates with nanocavities and that the dislocations propagate partly in the compliant layer instead of the epilayer. The critical thickness of heterostructures grown on conventional substrates is roughly double that of structures grown on substrates containing nanocavities.

## 4.1 Introduction

Strain can be useful for the design of semiconductor devices because it can be used to modify the band structure by changing the band gap, band gap offset and heavy- and light-hole splitting [44]. However, it becomes a limitation for the growth of thick mismatched device structures, as it promotes the formation of misfit dislocations when the elastic energy stored in the epitaxial layer becomes too large. The thickness at which this happens is called the critical thickness ( $h_c$ ). The misfit dislocations, located at the interface between the substrate and the epitaxial layer, are accompanied by threading dislocations which propagate through the epilayers and limit the quality of the device [87, 88].

There have been numerous attempts to overcome this limitation. One of them is to grow graded buffer layers in which a good proportion of the threading dislocations bend along the interfaces and do not reach the surface [89, 90]. However this method requires very thick buffer layers (several  $\mu\text{m}$ ) and does not totally eliminate threading dislocations [90]. An improvement of this method is to include strained superlattices in the graded buffer layer to further favor dislocation bending [91, 92]. Another solution is to grow the epilayers on a compliant substrate, a concept that was first introduced by Lo in 1991 [7]. The ideal compliant substrate consists of a freestanding substrate thinner than the  $h_c$  value associated with the epitaxial layer to be grown on top of it, so that it will adapt its lattice to the overgrown layer lattice instead of relaxing with the formation of threading dislocations. A real life compliant substrate is a thin template layer separated by a “weak” interface or intermediate layer that allows the template to slip on the bulk substrate [4, 93].

Based on straightforward strain-energy considerations, it was generally believed that a compliant substrate would increase the  $h_c$  value of the system, as was originally suggested by Lo, but this hypothesis has been criticized by various authors [94]. It has been argued recently that  $h_c$  could in fact be lowered because the nucleation barrier for dislocations is lowered, mainly because the drag force on a threading dislocation in a compliant substrate is reduced compared to a misfit dislocation [4, 12]. Many experimental approaches to the creation of a weakly coupled layer have been reported in the literature, including amorphous interlayers [95, 96] twist-bonded layers [9, 97], and layers of buried nanocavities, produced by post-growth helium or hydrogen implantation [11, 98, 99].

Here, we propose an approach for a compliant substrate based on a uniform layer of buried nanocavities produced by helium implantation *before* growth. The work previously done with nanocavities, as in Refs. 11 and 99, was based on ion implantation carried out *after* the growth of a strained epitaxial layer for the SiGe on Si(001) system. Thus, after thermal annealing, a layer of nanocavities was created and dislocations going from the interface to the nanocavities relaxed strain in the epilayers. This approach is limited to metastable systems with relatively low strain since, otherwise, the strained layer could relax during or immediately after growth, even before the nanocavities are created. In addition, this approach is not advisable for InP-based systems as InP is very sensitive to radiation damage. Our approach, which is more general, is to create a layer of nanocavities before the epitaxial growth, thus decoupling the virtual substrate before growth. Heterostructures were grown simultaneously on InP(001) substrates with nanocavities and on conventional InP(001) substrates. Relaxation and quality of the grown structures were measured by transmission electron microscopy (TEM), high-

resolution x-ray diffraction (HRXRD), photoluminescence (PL) and optical absorption measurements.

## 4.2 Experimental details

### 4.2.1 Sample preparation

Three different methods for sample preparation before growth were tested in this work. They involved different parameters and sequences for helium implantation, thermal annealing and surface treatment. Based on our previous work reported in Ref. 100, the samples were implanted at room temperature with helium at energies varying between 25 and 100 keV at doses,  $\phi_{\text{He}}$ , varying between 1 and  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , procedures known to result in 18 nm wide cavities following a 10 minutes anneal at 640 °C. The helium beam was focused and scanned over a  $1,6 \times 1,6 \text{ cm}^2$  area. The angle of incidence on the target was set to 7° to minimize channeling. The beam current was about 1.5  $\mu\text{A}$  and no significant heating occurred during implantation. The samples were then annealed in a Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) reactor under tertiarybutylphosphine (TBP) atmosphere, creating a phosphorous overpressure in order to avoid InP surface degradation. InP/InAsP multiple quantum well structures were grown by MOCVD at 600 °C using TBP, tertiarybutylarsine (TBAs) and trimethylindium (TMIn) as phosphorous, arsenic and indium sources respectively. A typical InP growth rate was 0.1 nm/s.

For method 1, bare InP(001) substrates were first implanted. They were then ther-

mally annealed to form helium nanocavities. They were then degreased and etched in a 4:1:1 sulfuric acid, deionized water and hydrogen peroxide solution to prepare the surface for MOCVD growth (this sequence later referred to as “surface treatment”). Multiple quantum well structures grown on substrates prepared with this method were of very poor quality. The resulting surface morphology was very rough and HRXRD showed no sign of the epilayer.

For method 2, we used InP(001) samples covered with 100 nm of SiO<sub>2</sub> furnished by Nortel Networks in order to protect the surface during ion implantation. After implantation, samples were dipped in a 20% hydrofluoric acid (HF) aqueous solution to remove the SiO<sub>2</sub>. They then received the surface treatment before being placed in the MOCVD reactor for high temperature annealing and growth. This method gave better results. Surface morphology was acceptable and the epilayers had reasonable structural quality as revealed by HRXRD.

For method 3, the samples with the SiO<sub>2</sub> cap layer were first implanted and then annealed at 620 °C or 640 °C for 10 minutes and then at 600 °C for another 10 minutes without the SiO<sub>2</sub> cap being removed. The aim of this annealing sequence was to first create the cavities with the higher temperature anneal and then to reduce the remaining surface defect density with the lower temperature anneal. The SiO<sub>2</sub> cap was then removed by etching in HF, surface treatment was done and samples were put back in the reactor chamber for growth. This method gave the best results. Surface morphology, photoluminescence intensity and photoluminescence full width at half maximum (FWHM) measured for structures grown on implanted substrates were comparable to those grown on virgin substrates.

## 4.2.2 Characterization

The structural characterization of the heterostructures was carried out using HRXRD and TEM. HRXRD measurements were carried out using the Cu  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) radiation from a Philips high-resolution five-crystal diffractometer with a 4-reflection Ge(220) monochromator. A  $0.45^\circ$  receiving slit was placed in front of the detector for  $\omega - 2\theta$  rocking curves and triple-axis geometry using a 2-reflection Ge(220) analyser was used for reciprocal space maps measurements. TEM specimens were prepared in cross-section with  $\langle 110 \rangle$  surface normals using standard mechanical polishing followed by room-temperature low-angle ( $4^\circ$ ) argon ion milling at 5 keV in a Gatan precision ion polishing system (PIPS). The ion energy was gradually reduced to 2.5 keV during the final stages of thinning to minimize radiation damage to the samples. Images were recorded at 300 kV on a Philips CM30 microscope. Optical absorption and PL measurements were performed at 8 K using a Bomem DA3 Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer.

## 4.3 Results

### 4.3.1 Structural properties

Figure 4-1 shows HRXRD  $\omega - 2\theta$  curves around the (004) reflection from samples consisting of a five-period InP/InAsP heterostructure grown simultaneously on a substrate with nanocavities (curve a) and, for reference, on a virgin substrate (curve b). The nanocavities were created with  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  at 25 keV and annealing at  $620^\circ \text{C}$

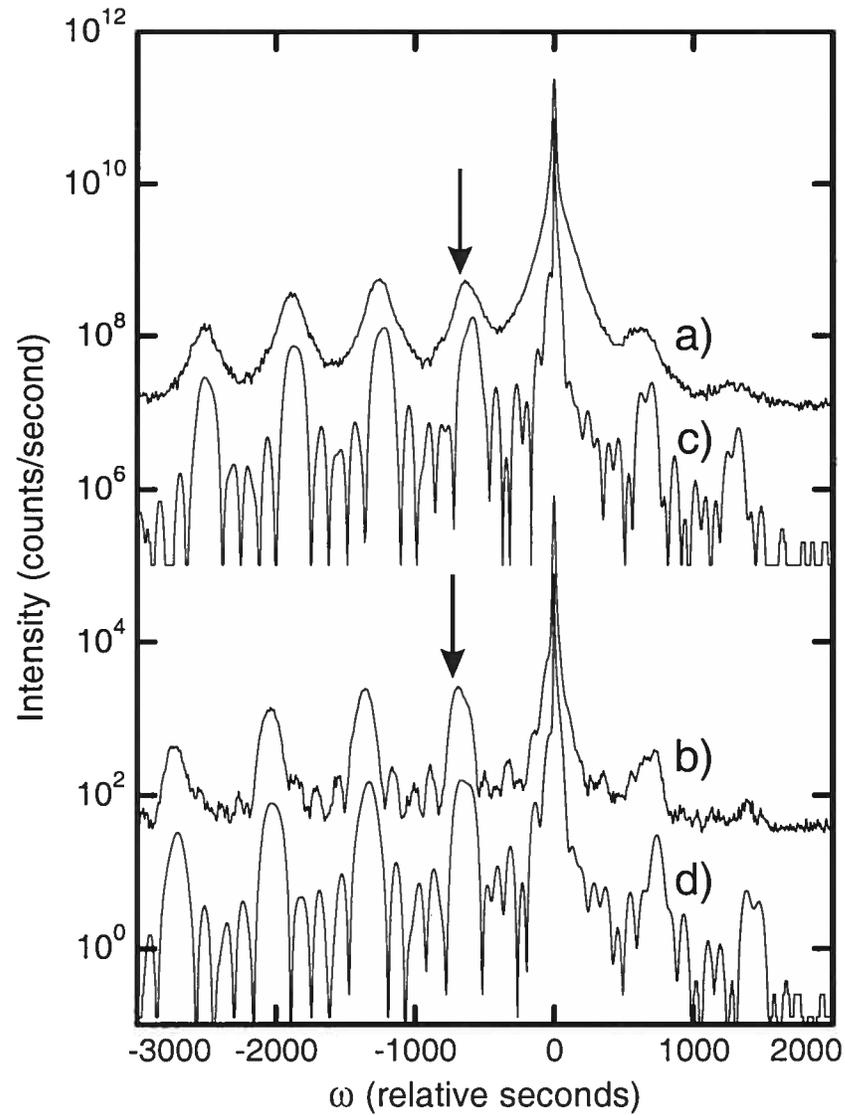


Figure 4-1:  $\omega - 2\theta$  patterns around the 004 reflection for heterostructures grown on a) an InP(001) substrate implanted with  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  at 25 keV and pre-annealed 10 min at 620 °C and b) a conventional substrate. Arrows indicate the position of the zero-order superlattice peak position. Simulations are also shown below the measured curves (curves c) and d)). The curves are vertically shifted for clarity.

for 10 min. These implantation and annealing conditions lead to nanocavities with diameters from 4 to 15 nm [100]. The substrate peaks are situated at zero relative angle. The two curves differ notably in their zero-order superlattice peak position (related to the InAsP composition, indicated by arrows) and satellite spacing (related to the period of the quantum well structure). These differences between the two samples could be attributed to growth non-homogeneity in the MOCVD reactor. Simulated HRXRD scans, based on the fully dynamical formalism of Tagaki [49] and Taupin [50] are also shown in Figure 4-1 for comparison (curves c and d). The simulations were carried out assuming perfectly abrupt and coherent interfaces with linearly-interpolated elastic constants. The measured and simulated curves in Figures 4-1 (a) and 4-1 (b) are in excellent agreement with respect to the angular position and relative intensities of both the diffraction peaks and the interference fringes. From the scans and simulations, the structure of the samples from curve a) and b) were determined to be  $5 \times (10 \text{ nm InAs}_{0.257}\text{P}_{0.743} / 20 \text{ nm InP})$  layers covered with a 102 nm InP cap layer, and  $5 \times (9.5 \text{ nm InAs}_{0.25}\text{P}_{0.75} / 18 \text{ nm InP})$  layers covered with a 97 nm InP cap layer, respectively. Both samples had a  $\approx 50 \text{ nm}$  InP buffer layer. We chose to use a small buffer layer thickness so that the bottom of the heterostructure would be as near as possible to the nanocavities.

Comparing the curve from the sample grown on an implanted substrate (curve a) to its simulated curve and to the curve from the sample grown on a conventional substrate, (curve b) in Figure 4-1, also shows that samples grown on the implanted substrate have broader satellite peaks and less fine structure, i.e. the finite thickness interference fringes disappear. The same situation, loss of the fine structure in the HRXRD curve, is observed for all samples grown on implanted substrates, which is probably due to microscopic interface roughness and significant plane bending near the interfaces [101]. A possible

factor that could contribute to this loss and to the broadening of the satellite peaks in the HRXRD curves is the microscopic non-uniformity of the nanocavities layer that could result in a spatially non-uniform local relaxation of the heterostructure strain.

In order to compare the relaxation behaviors in samples grown on substrates with and without nanocavities, we measured the relaxation ratio  $R$  for a series of samples, defined as

$$R = \frac{a_{\parallel} - a_s}{a_r - a_s}, \quad (4.1)$$

where  $a_{\parallel}$  is the in-plane lattice parameter of the heterostructure,  $a_s$  is the substrate lattice parameter and  $a_r$  is the equivalent cubic lattice parameter which corresponds to the lattice parameter of a completely relaxed double-layer. It is derived from elasticity theory and is given by

$$a_r = a_{\perp} \left( \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \right) + a_{\parallel} \left( \frac{2\nu}{1 + \nu} \right), \quad (4.2)$$

where  $a_{\perp}$  is the average lattice parameter of a double-layer composed of one InAsP and one InP layer, and  $\nu$  is the average Poisson ratio of the double-layer, which is interpolated between that of InP ( $\nu_{\text{InP}} = 0.361$ ) and InAs ( $\nu_{\text{InAs}} = 0.354$ ) for the InAsP composition expected from the growth conditions. The in-plane and out-of-plane lattice parameters are obtained either from a reciprocal space map or from (115) and ( $\bar{1}\bar{1}5$ ) asymmetrical reflections. Measurements in orthogonal azimuthal directions gave consistent  $a_{\perp}$  values and indicated some slight anisotropy in the relaxation with respect to

composition expected from the growth conditions. The in-plane and out-of-plane lattice parameters are obtained either from a reciprocal space map or from (115) and ( $\bar{1}\bar{1}5$ ) asymmetrical reflections. Measurements in orthogonal azimuthal directions gave consistent  $a_{\perp}$  values and indicated some slight anisotropy in the relaxation with respect to  $\langle 110 \rangle$  directions. The average relaxation was used.

The relaxation ratio for the sample grown on a substrate with nanocavities (Fig. 4-1a) and on a conventional substrate that (Fig. 4-1b) were  $\approx 0\%$  and  $2.3\%$ , respectively, showing that  $h_c$  is lowered for substrates with nanocavities, in agreement with the model of Kästner and Gösele [4, 12]. The relaxation was also measured for a series of samples with various thicknesses and mean mismatch values grown simultaneously on virgin substrates and on substrates with nanocavities placed side by side in the reactor. It is expressed as a function of the quantity  $\sigma = nfh$ , where  $n$  is the number of periods in the structure,  $f = (a_r - a_s)/a_s$  is the misfit strain relative to the InP substrate and  $h$  is thickness of one InAsP layer. The results are shown in Figure 4-2 for InAsP/InP heterostructures grown on virgin substrates ( $\blacktriangle$ ) and substrates with nanocavities ( $\circ$ ). Error bars are evaluated by inspection of the HRXRD reciprocal space maps. Relaxation for structures grown on implanted substrates is consistently 2 to 5% higher than those grown on conventional substrates. Linear fits of the non-zero relaxation values for each set of data (continuous lines shown in the figure) cross the  $\sigma$  axis at 4.9 nm in the case of implanted substrates and at 9.1 nm in the case of conventional substrates, showing that  $h_c$  for structures grown on conventional substrates is roughly 185% of  $h_c$  for structures grown on substrates containing nanocavities. The data for the substrates with nanocavities are not very well described by a linear fit.

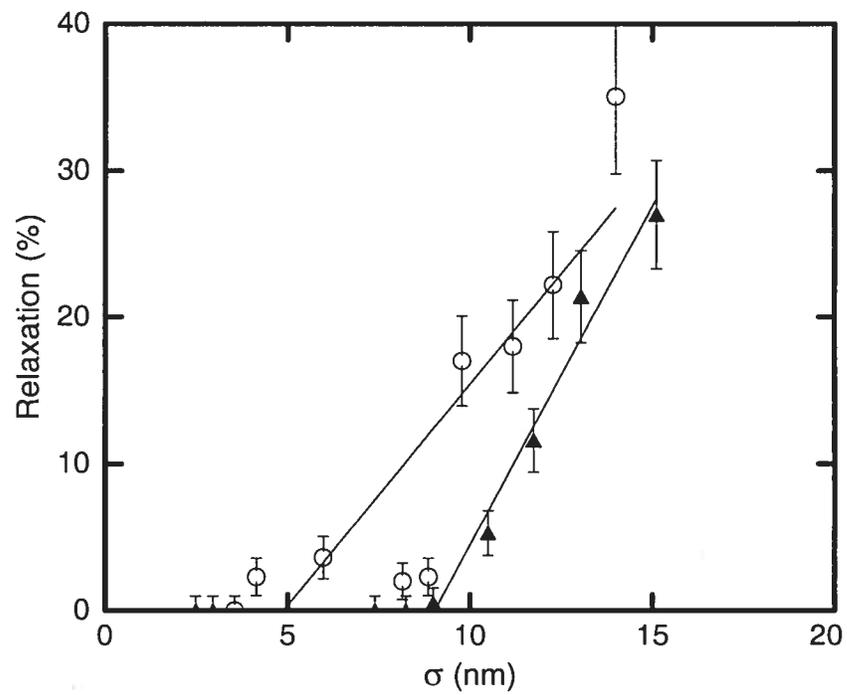


Figure 4-2: Relaxation of heterostructures grown on InP(001) virgin substrates (▲) and substrates implanted with  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  at 25 keV and pre-annealed 10 min at 620 °C (○). The continuous lines are linear fits to the non-zero values for each data set.

A cross-sectional TEM image from the same sample as in Figure 4-1 (a) (grown on a substrate with nanocavities), shown in Figure 4-3 indicates that interfaces are sharp and uniform with no evidence of dislocations in the multilayer. The imaging conditions used in this image are not adjusted for viewing misfit dislocations but inspection at other imaging conditions, while showing dislocations in the area of the nanocavities, showed no evidence of misfit dislocations, which is surprising because the heterostructure is partially relaxed.

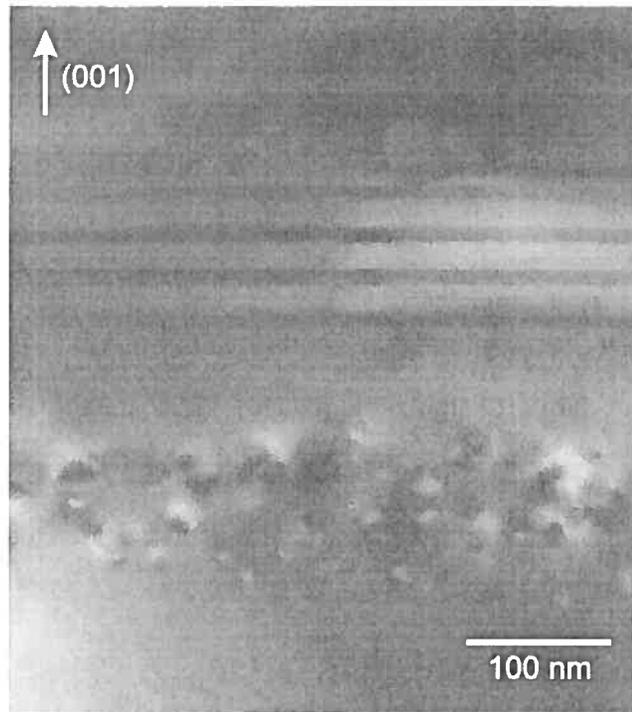


Figure 4-3: TEM micrograph of same sample as in Figure 4-1 (a) with  $g$  near the  $00\bar{2}$  orientation.

For samples with higher strain relaxation, dislocations start to appear. Figure 4-4 shows a micrograph of a heterostructure that consists of a 50 nm InP buffer layer and

$10 \times (6.4 \text{ nm InAs}_{0.38}\text{P}_{0.62} / 16 \text{ nm InP})$ , with  $\sigma \approx 6 \text{ nm}$ . The measured relaxation of this sample is 3.5% while the same structure grown on a conventional substrate (with exact structure  $10 \times (6.3 \text{ nm InAs}_{0.378}\text{P}_{0.622} / 15.8 \text{ nm InP})$ ) is not relaxed. The micrograph shows that the structure has relaxed by forming dislocations threading through the heterostructure but also between the nanocavity region and the bottom of the heterostructure. The fact that in this micrograph, a dislocation in the layers is located near dislocations in the buffer layer was only observed at this position of the sample and thus appears to be a coincidence.

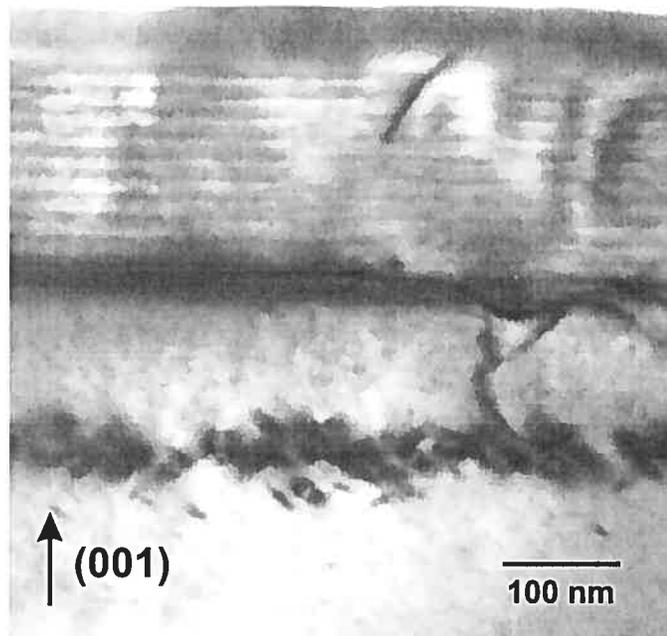


Figure 4-4: TEM micrograph ( $g = 00\bar{2}$ ) of a heterostructure that has relaxed by forming a dislocation between the nanocavity region and the bottom of the heterostructure.

### 4.3.2 Optical properties

The low temperature optical absorption of the samples was also measured. It was found that the optical properties were relatively good for moderately relaxed samples grown on compliant substrates while they deteriorated for more relaxed samples. Figure 4-5 shows optical absorption for structures that consist of  $15 \times (9.2 \text{ nm InAs}_{0.167}\text{P}_{0.833} / 12.9 \text{ nm InP})$  grown on a conventional substrate (a) and  $15 \times (10.9 \text{ nm InAs}_{0.158}\text{P}_{0.842} / 12.3 \text{ nm InP})$  grown on an implanted substrate (b). The measured relaxations for those samples were 0 and 2.3%, respectively. Optical absorption for more relaxed structures is also shown:  $15 \times (9.5 \text{ nm InAs}_{0.30}\text{P}_{0.70} / 11.6 \text{ nm InP})$  grown on a conventional substrate (c) and  $15 \times (10.2 \text{ nm InAs}_{0.281}\text{P}_{0.719} / 12.4 \text{ nm InP})$  grown on an implanted substrate (d). At least three well-resolved transitions are observed in curves (a) – (c) and two in the case of curve (d). The peaks are labelled as follows:  $E_{nh}$  represents a transition between the  $n$ th quantized levels in the heavy-hole valence and conduction bands and  $E_{nl}$  represents a transition between the  $n$ th quantized levels in the light-hole and conduction bands. The differences in peak positions for samples grown on implanted and non-implanted substrates stem from the differences in composition and thickness of the layers. Lower transition energies are obtained with thicker quantum wells because the energy levels are less confined. A higher As concentration in an InAsP well leads to more strain and thus to a larger splitting between the heavy- and light-hole bands, so that transitions involving the heavy-hole band shift to lower energies and transitions involving the light-hole band shift to higher energies. Relaxation has the effect of reducing strain and thus reducing their splitting [102].

The figure shows that the structures grown on compliant substrates show excitonic

absorption peaks with larger FWHM and lower oscillator strength than those grown on conventional substrates. The FWHM is, in general, double that of the same structure grown on a conventional substrate and, for example, 8 meV compared to 4 meV for the lower energy peak of curves (a) and (b).

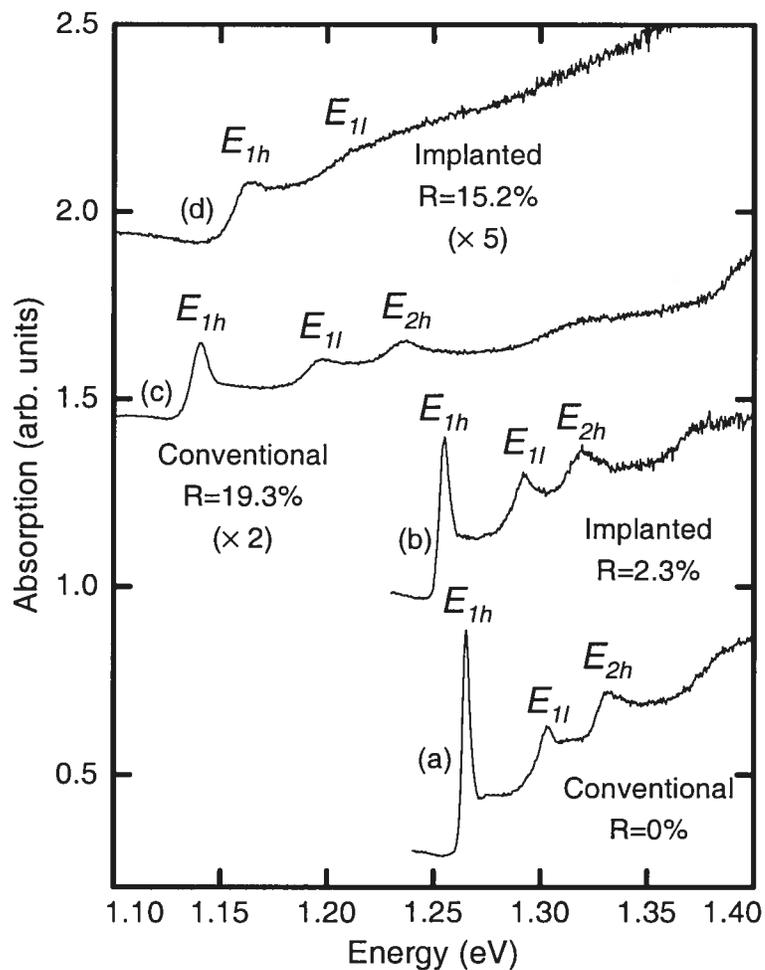


Figure 4-5: Low-temperature (8 K) optical absorption for two different structures each grown on a conventional substrate and an implanted substrate. The relaxation value is indicated. Samples are described in the text.

## 4.4 Discussion

It is seen from Figure 4-2 that relaxation was more efficient for heterostructures grown on substrates with nanocavities. This is in agreement with the theoretical work done by Kästner and Gösele (see Refs. 4 and 12) where they argued that the critical thickness of a structure grown on a compliant substrate should be lower than that on a conventional one. In their approach, based on the Matthews-Blakeslee model [15, 16], misfit dislocations usually observed in plastically relaxed conventional substrates are replaced by slip steps in the intermediate layer between the rigid substrate and the template. Slip steps are energetically more favorable than misfit dislocations, which explains why  $h_c$  is lowered with compliant substrates. In our case, the slip steps would be located in the nanocavity layer and could probably not be distinguished from the dislocations already present in this region. The model of Kästner and Gösele predicts a critical thickness reduced by a factor of the order of 2, which is in agreement with the factor 1.8 that we found in this work.

Another feature of the Kästner and Gösele model is that dislocations are attracted by an image force in the template layer instead of being driven to the sample surface as threading dislocations [4,36]. In our samples, where the nanocavity layer played the role of the intermediate layer, dislocations were likely to end at the surface of a nanocavity or in dislocation loops. This was observed in samples with higher total misfit strains than that presented in Figure 4-4. In this figure, it appears that strain was relieved by dislocations threading through the heterostructure but also going to the implanted region. The fact that relaxation occurs partly by formation of threading dislocations ending in the cavity region implies that the areal density of threading dislocations in the heterostruc-

ture itself is reduced, which would be beneficial for the optical properties of the quantum well structure. It is not clear what the strain relief mechanisms were in the samples with lower strains, as no dislocations were observed in those samples, even when they were partially relaxed. One possible explanation is that the InP layer between the bottom of the quantum wells and the nanocavity layer was at least partially mechanically decoupled from the substrate because of the presence of the nanocavity layer. This would mean that strain was partitioned between the InP layer and the InAsP/InP multiple quantum wells, so that the strain of the heterostructure itself was reduced. We looked for a consequence of this on the XRD near the substrate peak, but were unable to find any clear evidence of it, probably because the contribution for such a thin weakly relaxed InP layer is low and spread over a wide angular span.

Finally, we note that the structural and optical quality of structures grown on implanted compliant substrates was slightly inferior to that of the heterostructures grown on virgin substrates. An example is the loss of the fine structure in the HRXRD spectra due to microscopic interface roughness. The broader satellite peaks from implanted samples could also stem from the non-uniformity of the nanocavity layer, resulting in a spatially non-uniform relaxation. More evidence for this interface roughness is found from the increased FWHM of optical absorption peaks, although the overall optical properties remained reasonably good.

## 4.5 Conclusion

In conclusion, we have grown relatively good quality epitaxial MQW structures on He-implanted and annealed InP(001) compliant substrates. It has been shown that the value of the critical thickness is reduced for structures grown on He-implanted InP(001) compliant substrates compared to conventional InP(001) substrates, as predicted by the model of Kästner and Gösele. High-strain heterostructures grown on compliant substrates were relaxed by threading dislocations going through the heterostructure, but also by dislocations terminating in the nanocavity layer. The mechanism for relaxation of moderately strained heterostructures remains undetermined since no dislocations were observed in these samples.

The overall structural and optical quality of the structures grown by the method presented in this paper was inferior to equivalently relaxed structures grown on conventional substrates, as seen in HRXRD and optical absorption measurements. Choosing this method to grow thick relaxed layers while minimizing the introduction of dislocations will require further work to understand the exact relaxation mechanism and thus achieve higher quality heterostructures on compliant substrates.

## Acknowledgments

The authors are grateful to Réal Gosselin and Pierre Bérichon for their technical assistance. This work benefited of grants from the NSERC of Canada and FCAR of Québec. P. Desjardins thanks the Canada Research Chair program for financial support.

## 4.6 Discussion

Dans ce chapitre, nous avons étudié des substrats adaptatifs fabriqués au moyen d'une couche de nanocavités. Cette couche de nanocavités agit comme une couche intermédiaire qui sert à découpler mécaniquement le substrat de la mince couche d'InP située au-dessus des nanocavités ; cette couche mince devient alors le substrat effectif, ou le gabarit, tel que décrit à la figure 0-1 de la page 3.

Nous avons d'abord trouvé les conditions pour obtenir des échantillons de qualité suffisante. Pour nos premiers essais, nous avons implanté les ions d'hélium directement dans l'InP, puis fait le recuit et la croissance. La microscopie électronique en transmission a montré que les hétérostructures fabriquées ainsi avaient une grande densité de défauts, comme on peut le voir à la figure 4-6. De plus, les courbes de diffraction de rayons X ne montraient aucun signe de la structure nominale déposée. La deuxième méthode utilisée, soit l'implantation de substrats d'InP sur lesquels avait été déposée une couche de 100 nm de SiO<sub>2</sub>, puis de la gravure de cette couche dans une solution d'acide fluorhydrique (HF), suivi du recuit thermique et de la croissance a donné de meilleurs résultats, avec une morphologie de surface et des courbes de diffraction de rayons X acceptables.

La méthode qui a donné les meilleurs résultats est la suivante. Nous avons implanté les substrats d'InP avec la couche de SiO<sub>2</sub>. Mais plutôt que de graver cette couche avant le recuit, nous avons fait le recuit d'abord puis ensuite gravé la couche. Ceci permet de réparer en partie les défauts de surface créés par l'implantation ionique. Il est probable que ces défauts réagissaient soit à l'attaque chimique au HF, soit à l'attaque chimique

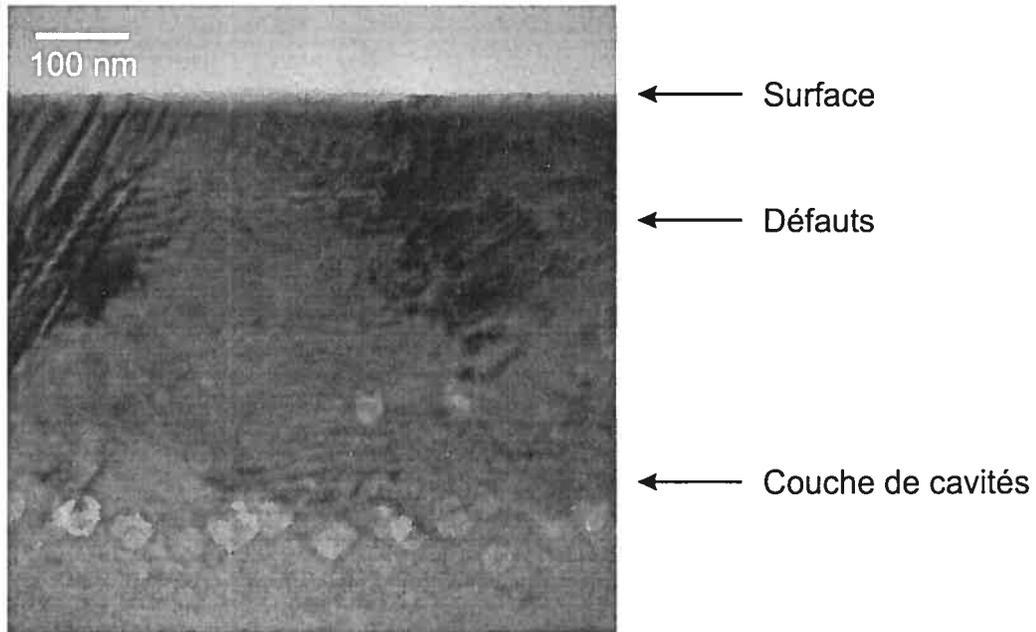


FIG. 4-6: Vue transversale au MET d'une hétérostructure déposée sur un substrat d'InP(001) conventionnel. Le substrat a été implanté et recuit pour former la couche de nanocavités avant la croissance.

avec la solution d'acide sulfurique utilisée pour préparer la surface des échantillons avant la croissance MOCVD.<sup>†</sup> La morphologie de surface, les courbes de diffraction de rayons X et l'intensité et la largeur à mi-hauteur des pics de photoluminescence des échantillons observés étaient presque comparables à celles des échantillons fabriqués avec des substrats conventionnels. Nous avons fait toutes les mesures présentées dans l'article de ce chapitre avec des échantillons préparés selon cette dernière méthode. Une autre avenue possible pour améliorer encore la qualité des structures déposées sur les substrats implantés serait de chauffer les échantillons pendant l'implantation, ce qui aurait pour effet

<sup>†</sup>Comme nous le verrons plus bas, la qualité des structures déposées sur des substrats adaptatifs était légèrement inférieure à celle des structures déposées sur des substrats conventionnels, ce que nous attribuons aux défauts introduits par l'implantation. Nous pensons donc que cette étape de fabrication des substrats adaptatifs pourrait encore être améliorée, et ainsi permettre la croissance d'hétérostructures de meilleure qualité.

de réduire la densité de défauts d'implantation par effet de recombinaison dynamique.

La relaxation des échantillons a été mesurée avec la méthode décrite à la section 2.3 pour une série d'échantillons avec des couches de différentes compositions et épaisseurs. Les figures 4-7 à 4-9 montrent des cartes du réseau réciproque prises autour de la réflexion de Bragg 224 pour des valeurs de relaxation allant de 0 à 36%. L'intensité du faisceau diffracté est représenté par des contours d'isointensité en fonction des composantes du vecteur de l'espace réciproque parallèle ( $k_{\parallel}$ ) et perpendiculaire ( $k_{\perp}$ ) à la surface. Le vecteur  $\mathbf{k}$  est dans le plan formé par le faisceau incident et par le faisceau diffracté.

Pour la structure InAsP171 de la figure 4-7, les pics de superréseau de la structure déposée sur le substrat conventionnel sont parfaitement alignés avec le pic du substrat, ce qui indique que la structure est bien contrainte. Les pics sont symétriques dans la direction de  $k_{\parallel}$ , ce qui indique que la structure est uniformément contrainte. L'allongement des pics dans la direction de  $k_{\perp}$  (la direction de croissance) est dû au fait que les dimension du cristal dans cette direction sont finies. La même structure déposée sur le substrat implanté est relaxée de 2%. On remarque que les pics sont plus larges que pour le substrat conventionnel, ce qui indique des variations spatiales de la contrainte, dues à la relaxation. L'intensité du satellite d'ordre 1 pour le substrat implanté est comparable à celle pour le substrat conventionnel, ce qui reflète la bonne qualité des interfaces.

Les cartes du réseau réciproque des structures InAsP172 et InAsP167 sont montrées dans les figures 4-8 et 4-9. On voit que plus la relaxation augmente et plus les pics sont larges. On voit aussi apparaître l'élongation des contours d'isointensité dans les directions de balayage  $\omega - 2\theta$  et  $\omega$ . Cette élongation sont la conséquence d'importantes

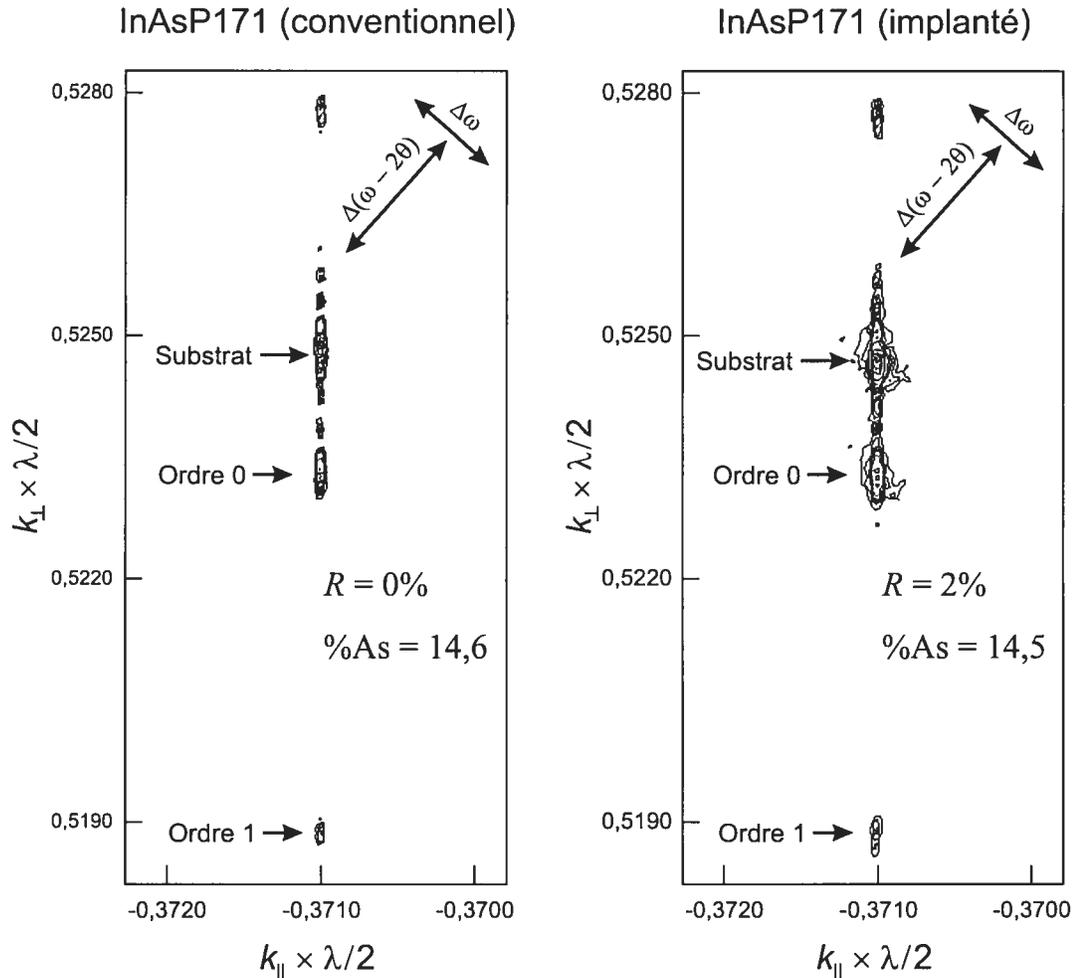


FIG. 4-7: Cartographies de l'espace réciproque autour de la réflexion  $\bar{2}\bar{2}4$  pour la structure In-AsP171. La structure des échantillons consiste en  $20 \times (8,8 \text{ nm InAs}_{0.146}\text{P}_{0.854} / 8,8 \text{ nm InP})$  pour l'échantillon déposé sur un substrat conventionnel et  $20 \times (8,8 \text{ nm InAs}_{0.145}\text{P}_{0.855} / 8,8 \text{ nm InP})$  pour l'échantillon déposé sur un substrat implanté. La valeur de la relaxation  $R$  est indiquée. Les contours d'isointensité successifs correspondent à 1080, 532, 262, 100, 31, 15, 12, 10, 6, et 3 impulsions  $\text{s}^{-1}$ . Les pics correspondant au substrat et aux satellites d'ordre 0 et d'ordre 1 sont indiqués.

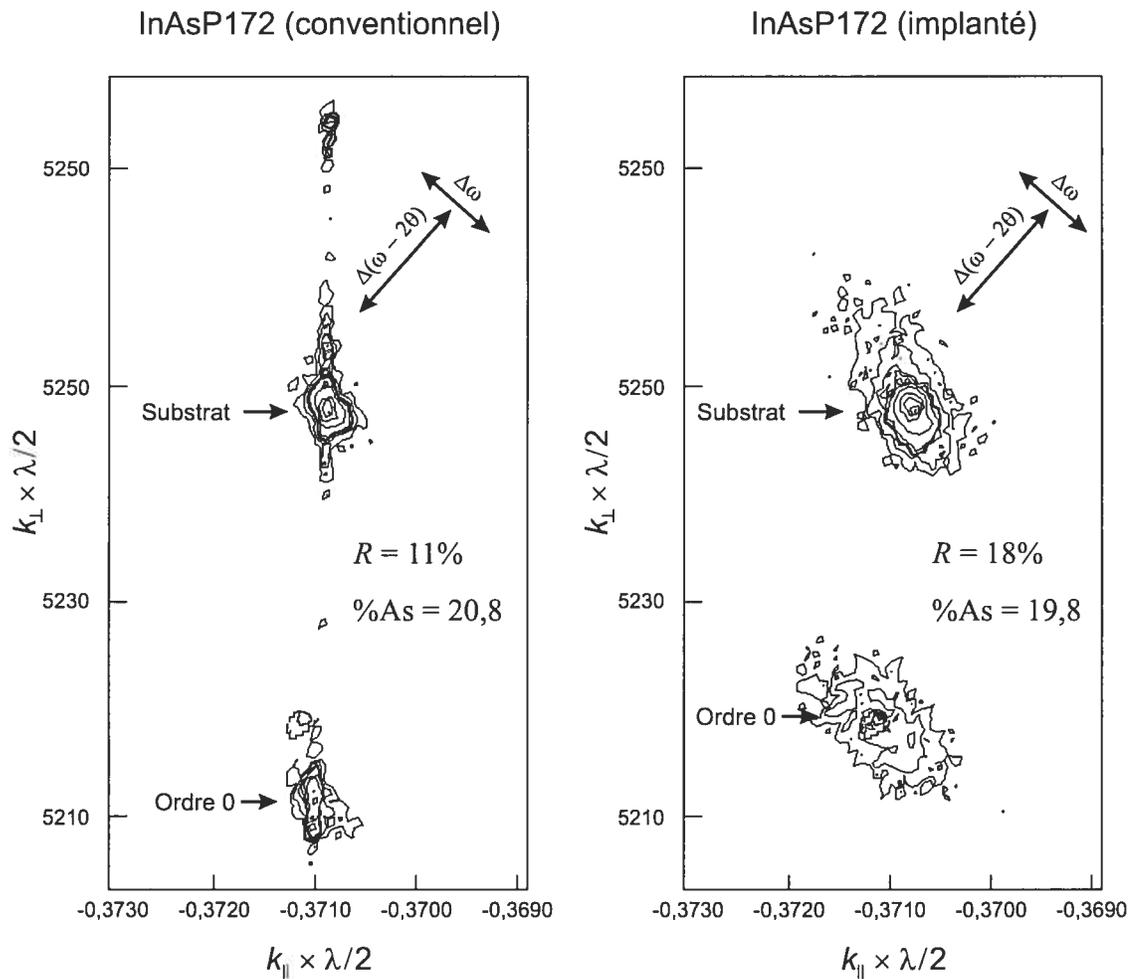


FIG. 4-8: Cartographies de l'espace réciproque autour de la réflexion  $\bar{2}\bar{2}4$  pour la structure InAsP172. La structure des échantillons consiste en  $20 \times (8,8 \text{ nm InAs}_{0.208}\text{P}_{0.792} / 8,8 \text{ nm InP})$  pour l'échantillon déposé sur un substrat conventionnel et  $20 \times (8,7 \text{ nm InAs}_{0.202}\text{P}_{0.798} / 8,7 \text{ nm InP})$  pour l'échantillon déposé sur un substrat implanté. La valeur de la relaxation  $R$  est indiquée. Les contours d'isointensité successifs correspondent à 1080, 532, 262, 100, 31, 15, 12, 10, 6, et 3 impulsions  $\text{s}^{-1}$ . Les pics correspondant au substrat et au satellite d'ordre 0 sont indiqués.

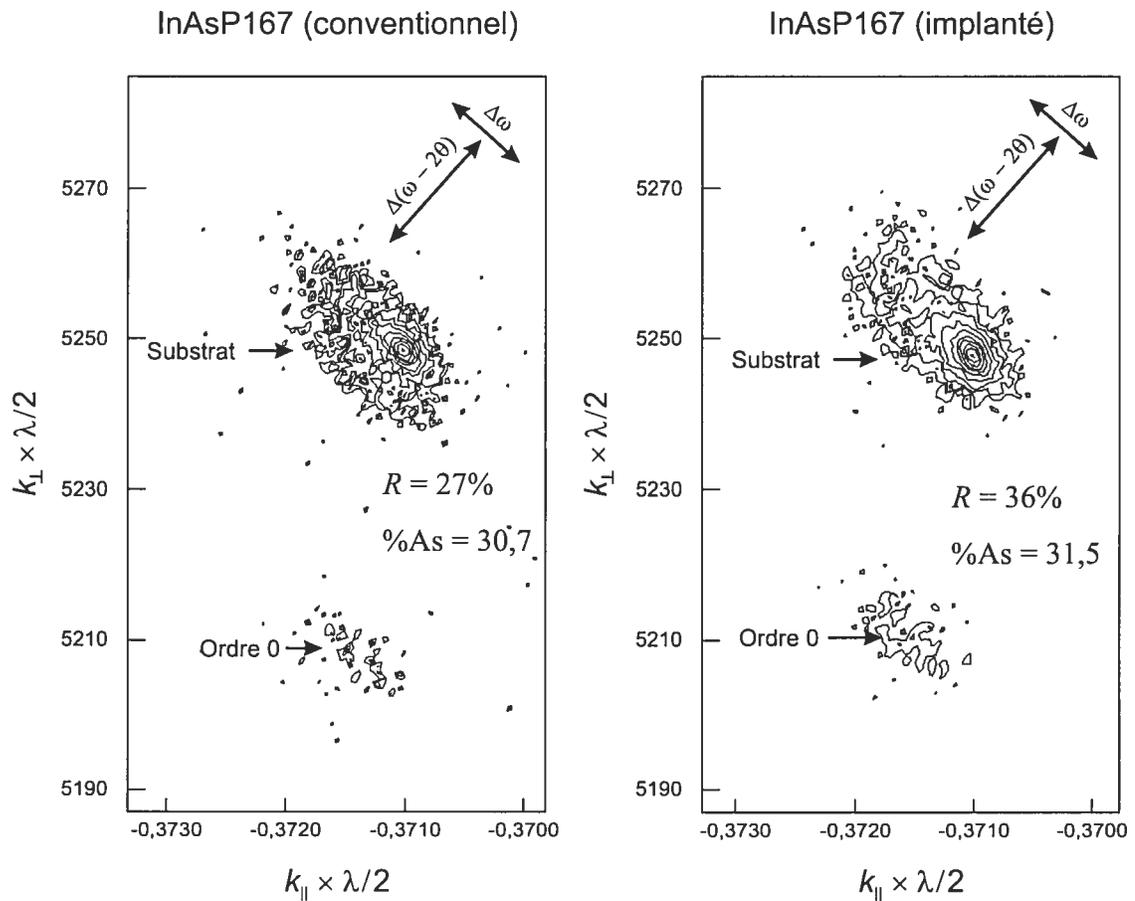


FIG. 4-9: Cartographies de l'espace réciproque autour de la réflexion  $\bar{2}\bar{2}4$  pour la structure In-AsP167. La structure des échantillons consiste en  $15 \times (8,7 \text{ nm InAs}_{0.307}\text{P}_{0.693} / 12,2 \text{ nm InP})$  pour l'échantillon déposé sur un substrat conventionnel et  $15 \times (9,3 \text{ nm InAs}_{0.315}\text{P}_{0.685} / 13 \text{ nm InP})$  pour l'échantillon déposé sur un substrat implanté. La valeur de la relaxation  $R$  est indiquée. Les contours d'isointensité successifs correspondent à 375, 205, 112, 61, 34, 18, 10, 6, 3, et 2 impulsions  $\text{s}^{-1}$ . Les pics correspondant au substrat et au satellite d'ordre 0 sont indiqués.

variations latérales de contraintes et de mosaïcité dans les multicouches [52, 103, 104].

Les valeurs de la relaxation ont été tracées en fonction du paramètre  $\sigma$ , qui est proportionnel à l'énergie élastique par unité de surface emmagasinée dans la structure [105] :

$$\sigma = \sum_i f_i h_i, \quad (4.3)$$

où  $f$  et  $h$  sont la contrainte paramétrique et l'épaisseur de chaque couche, respectivement. Les résultats sont montrés à la figure 4-2 de la page 99. Les incertitudes sont évaluées par inspection des cartes du réseau réciproque. On voit que, pour un sigma équivalent, la relaxation des échantillons déposés sur des substrats implantés est toujours de 2 à 5% plus grande que la relaxation des échantillons déposés sur des substrats conventionnels. Des régressions linéaires des valeurs non nulles de la relaxation pour chaque ensemble de données sont tracées sur la figure (lignes continues). Ces lignes croisent l'axe  $\sigma$  à 4,9 nm dans le cas des substrats implantés et à 9,1 nm dans le cas des substrats conventionnels, ce qui indique que l'épaisseur critique est *grosso modo* 185% plus grande pour les substrats conventionnels, ce qui est en accord avec le modèle de Kästner-Gösele [4, 12]. La figure 4-10 montre l'état de relaxation des mêmes échantillons en fonction de  $h/h_c$ , le rapport entre l'épaisseur de la structure déposée et son épaisseur critique de Matthews-Blakeslee associée. On voit que la relaxation commence autour de  $h = h_c$  pour les structures déposées sur les substrats conventionnels.

Nous n'avons pas observé de dislocations pour les échantillons à faibles valeurs de relaxation, comme par exemple celui qui est présenté à la figure 4-3 à la page 100

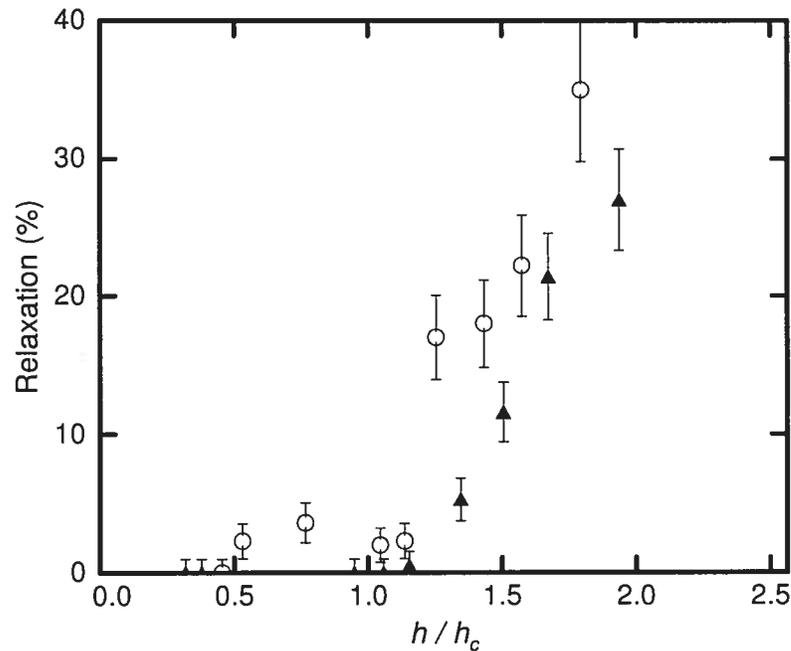


FIG. 4-10: Relaxation en fonction de  $h/h_c$  pour des multicouches déposées sur des substrats d'InP(001) vierges (▲) et des substrats implantés avec  $\phi_{\text{He}} = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  à 25 keV et pré-recuits 10 min à 620 °C (○).

et qui est relaxé à 2,3%. Le mécanisme de relaxation n'est pas clairement compris dans ce cas, puisqu'on n'observe pas de dislocations. Une explication possible est que la couche d'InP située au-dessus des nanocavités (le gabarit) soit partiellement découplée du reste du substrat et qu'elle ait ainsi pu se déformer élastiquement pour se conformer à l'épicoche contrainte. L'InAsP a un plus grand paramètre de maille que l'InP et la composante de son paramètre de maille parallèle à la surface est donc en compression. Donc, si c'est le gabarit d'InP qui s'adapte au paramètre de maille de l'InAsP, la composante de son paramètre de maille parallèle à la surface sera en expansion. Dans une courbe HRXRD, ceci se traduirait par un pic supplémentaire à un angle légèrement plus grand que celui du pic du substrat d'InP. La figure 4-11 montre des simulations HRXRD d'une couche d'InP en expansion sur un substrat d'InP (—) et d'un substrat

d'InP conventionnel (- - -) et une mesure HRXRD à triple axe autour du pic du substrat d'une hétérostructure partiellement relaxée (o). La structure de l'échantillon mesuré est  $10 \times (9,5 \text{ nm InAs}_{0,128}\text{P}_{0,872} / 9,5 \text{ nm InP})$  et il était relaxé à 3%. La mesure et les simulations sont centrées autour de la réflexion (004). La flèche indique l'endroit où on devrait observer le signal correspondant à l'InP en expansion. Nous n'avons pas réussi à le voir, probablement parce que la contrainte n'est pas uniforme et que son signal doit alors être étalé sur une grande plage d'angles autour du pic du substrat.

Pour des échantillons plus fortement relaxés, on observe des dislocations qui traversent vers la surface mais aussi des dislocations qui finissent dans la zone des nanocavités. Ceci réduit effectivement la densité de surface de dislocations traversant l'épicoche pour une valeur de relaxation donnée, ce qui est important pour d'éventuelles applications électroniques et optoélectroniques. La présence de dislocations finissant dans la zone de nanocavités est expliquée par la présence d'une force d'image qui attire les dislocations vers la couche de nanocavités, comme nous en avons discuté à la page 21.

Nous obtenons cependant une densité de surface de dislocations pénétrantes plus grande que ce qui a été vu dans les travaux de Holländer et al. [11], par exemple, où la relaxation complète de couches de SiGe avait été obtenue sans observation de dislocations pénétrantes dans les limites de détection. Ce n'est pas clair pour l'instant si c'est la méthode de fabrication des substrats adaptatifs que nous avons utilisée qui est en cause ou si cette plus grande densité de dislocations pénétrantes est liée à une propriété intrinsèque aux structures à base d'InP.

La qualité des couches déposées sur des substrats adaptatifs est légèrement inférieure à celle des couches déposées sur des substrats conventionnels comme on peut le

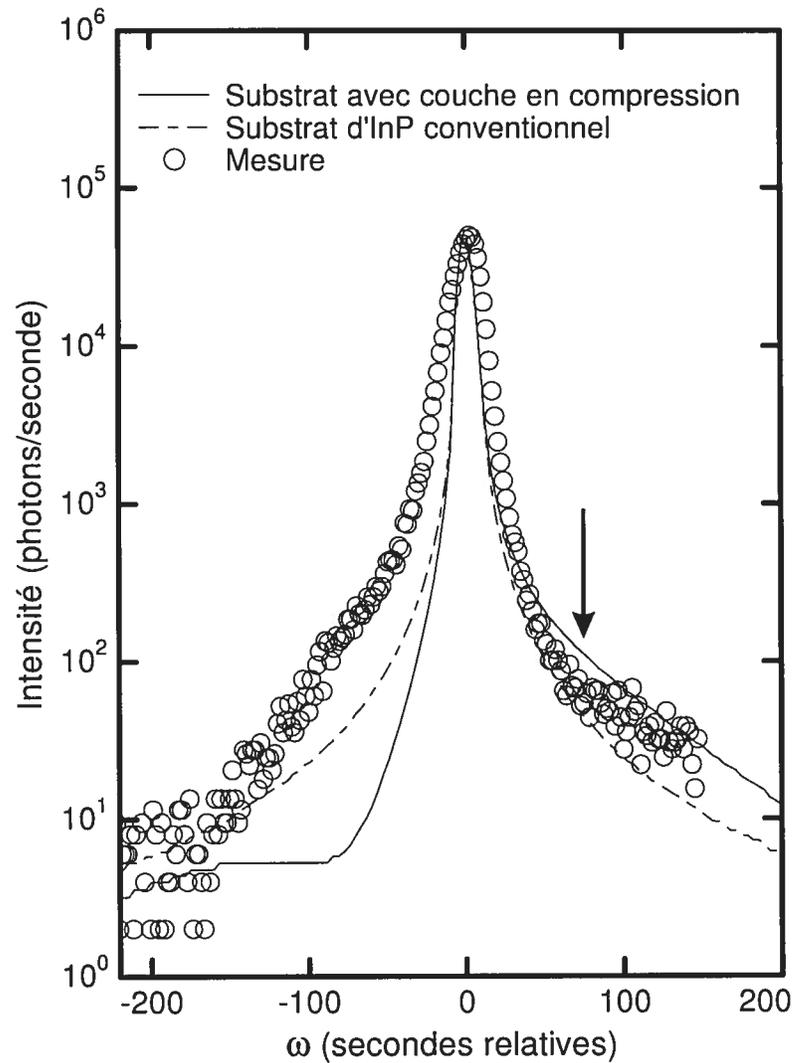


FIG. 4-11: Simulations de diffraction de rayons X à haute résolution d'une couche d'InP en expansion sur un substrat d'InP (—) et d'un substrat d'InP conventionnel (- - -) et mesure HRXRD à triple axe d'une hétérostructure partiellement relaxée ( $\circ$ ). La mesure et les simulations sont centrées autour de la réflexion (004).

voir sur les courbes de diffraction de rayons X, où on observe moins de structure fine, et sur les courbes d'absorption optique, où on observe une plus grande largeur à mi-hauteur des pics excitoniques d'absorption (en général environ le double de la largeur des échantillons déposés sur des substrats conventionnels). La largeur des pics excitoniques est reliée aux fluctuations spatiales de la largeur des puits quantiques sur des distances grandes comparées au rayon des excitons [55], qui est de l'ordre du rayon de Bohr, soit de 11 nm dans l'InP [106]. Si on observe la figure 4-3 à la page 100, on voit que la largeur de la bande de nanocavités présente des fluctuations latérales de l'ordre de 100 nm et plus. La largeur des pics excitoniques dans les structures déposées sur des substrats implantés pourrait ainsi donc être directement reliée à la perturbation induite par la distribution spatiale des nanocavités. Nous proposons deux mécanismes pour expliquer ceci.

Pour le premier mécanisme, nous proposons que la formation des nanocavités entraîne une certaine rugosité de surface du substrat avant même la croissance des structures à puits quantiques multiples, reflétant la distribution des nanocavités. La croissance se ferait donc sur un substrat ayant une telle rugosité, celle-ci se transférant au reste de la structure et donc aux interfaces des puits quantiques.

Pour le deuxième mécanisme, nous proposons que la relaxation soit influencée par la distance entre le bas de la structure à puits quantiques multiples et la nanocavité la plus proche. Ceci mènerait à des variations latérales locales de la relaxation et donc des variations locales du paramètre de maille, ce qui se refléterait dans la largeur des pics excitoniques.

Des mesures de photoluminescence ont aussi montré que le décalage de Stokes

demeure assez bas (moins de 10 meV), ce qui indique néanmoins une bonne qualité des interfaces [55]. Ceci favoriserait donc le deuxième mécanisme pour expliquer la largeur des pics excitoniques des structures déposées sur des substrats adaptatifs.

## Conclusion

---

En conclusion, nous étudions une nouvelle méthode d'implémentation de substrats adaptatifs de phosphure d'indium basée sur la création d'une couche de nanocavités. Cette couche de nanocavités est créée par implantation ionique d'hélium dans le phosphure d'indium orienté selon (001), suivie d'un recuit thermique à haute température.

Nous avons d'abord étudié la formation des nanocavités dans le phosphure d'indium en fonction de l'énergie d'implantation, de la dose implantée et de la température de recuit. L'hélium est d'abord introduit par implantation ionique. Après un recuit thermique, l'hélium commence par s'agglomérer autour des sites de défauts créés par l'implantation et puis forme des bulles de gaz qui gonflent selon la température et le temps de recuit. L'hélium s'échappe éventuellement des bulles et diffuse vers la surface, laissant des cavités vides. Nous avons trouvé par microscopie électronique en transmission que la dose d'implantation critique pour la formation des nanocavités était entre  $1 \times 10^{16}$  et  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et que la température de recuit critique était entre 600 et 620 °C. L'augmentation de la température et du temps de recuit donnait de plus grandes nanocavités et l'augmentation de la dose implantée donnait une plus grande concentration de nanocavités. Les nanocavités avaient un diamètre de 4 à 50 nm avec des facettes selon les directions {110}, {101} et {001}. Nous avons comparé ces résultats avec le silicium. Pour des températures et temps de recuit équivalents, les nanocavités formées sont plus grandes dans le phosphure d'indium que dans le silicium. Nous avons expliqué cette différence par la plus petite énergie de surface du phosphure d'indium. Le diamètre

d'une nanocavité soumise à une pression interne donnée est en effet proportionnel à son énergie de surface.

Les nanocavités étaient métastables puisqu'elles finissaient par disparaître lorsque le matériau était chauffé plus de 25 min à 640 °C ou plus de 10 min à 750 °C. Ce comportement n'a jamais été observé dans d'autres matériaux. Dans le silicium, par exemple, les nanocavités sont stables même après plusieurs heures de recuit à des températures près de son point de fusion. Nous avons proposé que ce comportement est dû à la grande diffusivité des défauts dans l'InP, qui est de quatre ordres de grandeur plus grande que dans le silicium. Cette grande diffusivité des défauts pourrait permettre au phosphore d'indium de se réarranger afin de remplir les nanocavités vides.

Cette étude de la formation des nanocavités dans le phosphore d'indium nous a permis de choisir les paramètres nécessaires pour créer une couche de nanocavités assez dense et près de la surface qui puisse servir de couche intermédiaire dans un substrat adaptatif. Nous avons ensuite déposé des hétérostructures contraintes sur de tels substrats adaptatifs et sur des substrats conventionnels et avons comparé la relaxation pour ces deux types de substrats. Nous avons trouvé que l'épaisseur critique était réduite pour nos substrats adaptatifs, conformément au modèle de Kästner et Gösele [4]. De plus, des analyses de microscopie électronique en transmission ont montré que la relaxation dans les substrats adaptatifs se faisait en partie par des dislocations dirigées vers la couche de nanocavités plutôt que traversant les hétérostructures vers la surface. Ceci est intéressant pour d'éventuelles applications électroniques et optoélectroniques puisque les dislocations agissent comme centres de recombinaison dans les dispositifs.

La qualité des hétérostructures que nous avons déposées sur des substrats adapta-

tifs était cependant de qualité légèrement inférieure à celles déposées sur des substrats conventionnels, tel que montré par diffraction de rayons X, par microscopie électronique en transmission et par les spectres d'absorption optique. Ceci est probablement relié à une réduction insuffisante des défauts introduits dans le gabarit par l'implantation ionique. De futurs travaux sur ces substrats pourraient donc tenter réduire de la densité de ces défauts, en faisant l'implantation à des températures plus élevées, par exemple.

Notons enfin que cette thèse apporte beaucoup plus de questions que de réponses. Beaucoup de travail pourrait encore être fait afin de mieux comprendre les résultats obtenus. En voici quelques exemples.

1. On pourrait mieux caractériser la surface des substrats adaptatifs. La rugosité de surface pourrait être caractérisée par microscopie à force atomique.
2. On pourrait mesurer la densité de dislocations à la surface par des mesures de microscopie électronique en transmission en vue plane.
3. On pourrait mieux caractériser la cristallinité de la surface par d'autres mesures de diffraction de rayons X.
4. On pourrait étudier plus en détails le comportement des nanocavités dans le GaAs, le GaP et l'InAs et comparer leur comportement avec l'InP.
5. On pourrait étudier l'influence des défauts introduits par l'implantation ionique sur la formation des nanocavités. Pour ce faire, on pourrait faire l'implantation d'hélium à différentes températures. Ceci affecte directement la densité de défauts restants après l'implantation. On pourrait ainsi voir quel est le rôle des défauts dans la formation des nanocavités.
6. On pourrait aussi se servir des substrats implantés à différentes températures en

tant que substrats adaptatifs et voir l'influence des défauts dans la couche de nanocavités sur les croissances.

## **Contribution de l'auteur**

---

J'ai fait toutes les implantations, les mesures de diffraction de rayons x, les mesures optiques, les croissances MOCVD et la préparation des échantillons pour l'observation au microscope électronique en transmission (MET). Quelques observations au MET ont été faites avec l'aide de Patrick Desjardins. Les articles ont été écrits par moi, en collaboration avec les coauteurs.

## Bibliographie

---

- [1] G. Kästner et U. Gösele, *J. Appl. Phys.* **88**, 4048 (2000).
- [2] F. Schiettekatte, C. Wintgens et S. Roorda, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1857 (1999).
- [3] V. Raineri, M. Saggio, F. Frisina et E. Rimini, *Solid-State Electron.* **42**, 2295 (1998).
- [4] G. Kästner et U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3209 (2003).
- [5] S. Nakamura, *Materials Science Forum* **338-342**, 1609 (2000).
- [6] S. F. Chichibu, A. Setoguchi, T. Azuhata, J. Mullhauser, M. Sugiyama, T. Mizutani, T. Deguchi, H. Nakanishi, T. Sota, O. Brandt, K. H. Ploog, T. Mukai et S. Nakamura, *Physical Status Solidi A* **180**, 321 (2000).
- [7] Y. H. Lo, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2311 (1991).
- [8] A. R. Powell, S. S. Iyer et K. F. LeGoues, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1856 (1994).
- [9] F. E. Ejeckam, Y. H. Lo, S. Submaranian, H. Q. Lou et B. E. Hammons, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1685 (1997).
- [10] S. I. Romanov, V. I. Mashanov, L. V. Sokolov, A. Gutakovskii et O. P. Pchelyakov, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4118 (1999).
- [11] B. Holländer, St. Lenk, S. Mantl, H. Trinkaus, D. Kirch, M. Luysberg, T. Hackbarth, H. J. Herzog et P. F. P. Fichtner, *Nucl. Inst. & Meth. B* **175-177**, 357 (2001).
- [12] G. Kästner, *Phys. Stat. Sol. A* **195**, 367 (2003).

- [13] A. Bourret, *Appl. Surf. Science* **164**, 3 (2000).
- [14] N. F. Izyumskaya, V. S. Avrutin et A. F. Vyatkin, *Sol.-State Electr.* **48**, 1265 (2004).
- [15] J. W. Matthews, S. Mader et T.B. Light, *J. Appl. Phys.* **41**, 3800 (1970).
- [16] J. W. Matthews et A. E. Blakeslee, *J. Cryst. Growth* **27**, 118 (1974).
- [17] F. C. Frank et J. H. van der Merwe, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **198**, 205 (1949).
- [18] R. People et J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 322 (1985).
- [19] B. W. Dodson et J. Y. Tsao, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1325 (1987).
- [20] B. W. Dodson et J. Y. Tsao, *Phys. Rev. B* **38**, 12383 (1988).
- [21] D. C. Houghton, *J. Appl. Phys.* **70**, 2136 (1991).
- [22] I. Yonenaga et K. Sumino, *J. Appl. Phys.* **74**, 917 (1993).
- [23] S. Komiya, A. Yamagushi, I. Umebu et T. Kotani, *J. Appl. Phys.* **54**, 917 (1983).
- [24] M. T. Currie, S. B. Samavedam, T. A. Langdo, C. W. Leitz et E. A. Fitzgerald, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1718 (1998).
- [25] M. E. Groenert, C. W. Leitz, A. J. Pitera, V. Yang, H. Lee, R. J. Ram et E. A. Fitzgerald, *J. Appl. Phys.* **93**, 362 (2003).
- [26] S. O'Hara, P. W. Hutchinson et P. S. Dobson, *Appl. Phys. Lett.* **30**, 368 (1977).
- [27] C. L. Chua, W. Y. Hsu, C. H. Lin, G. Christenson et Y. H. Lo, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3640 (1994).
- [28] A. M. Jones, J. L. Jewell, J. C. Mabon, E. E. Reuter, S. G. Bishop, S. D. Roh et J. J. Coleman, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1000 (1999).

- [29] P. D. Moran, D. M. Hansen, R. J. Matyi, J. G. Cederberg, L. J. Mawst et T. F. Kuech, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1559 (1999).
- [30] Z. H. Zhu, R. Zhou, F. E. Ejeckam, Z. Zhang, J. Zhang, J. Greenberg, Y. H. Lo, H. Q. Hou et B.E. Hammons, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2598 (1998).
- [31] H. J. Haugan, A. M. Cain, T. W. Haas, K. G. Eyink, C. J. Eiting, D. H. Tomich, L. Grazulis et J. D. Busbee, *J. Vac. Sc. Technology A* **21**, 110 (2003).
- [32] S. Rohart, G. Grenet et C. Priester, *Appl. Surf. Science* **188**, 193 (2002).
- [33] P. Kopperschmidt, S. Senz, R. Scholz et U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 374 (1999).
- [34] F. E. Ejeckam, M. L. Seaford, Y. H. Lo, H. Q. Hou et B. E. Hammons, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 776 (1997).
- [35] G. Patriarche, C. Mériadec, G. Leroux, C. Deparis, I. Sagnes, J.-C. Armand et F. Glas, *Appl. Surf. Science* **164**, 15 (2000).
- [36] R. V. Kukta et L. B. Freund, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **535**, 3 (1999).
- [37] F. Y. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3046 (2000).
- [38] T.-Y. Zhang et Y.-J. Su, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1689 (1999).
- [39] B. Joós et M. S. Duesbery, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 266 (1997).
- [40] J. A. Hurtado et L. B. Freund, *Journal of elasticity* **52**, 167 (1999).
- [41] S. C. Jain, A. H. Harker et R. A. Cowley, *Philos. Mag. A* **263**, 391 (1997).
- [42] D. D. Perovic et D. C. Houghton, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **263**, 391 (1992).
- [43] R. Beanland, *J. Appl. Phys.* **72**, 4031 (1992).
- [44] M. Beaudoin, A. Bensaada, R. Leonelli, P. Desjardins, R. A. Masut, L. Isnard, A. Chennouf et G. L'Espérance, *Phys. Rev. B* **53**, 1990 (1996).

- [45] E. Yablonovitch et E. O. Kane, *IEEE J. Lightwave Technol.* **LT-6**, 1292 (1989).
- [46] L. C. Feldman et J. W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, Elsevier, New York (1986).
- [47] W.-K. Chu, J. W. Mayer et M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, Inc. (1978).
- [48] J. F. Ziegler, J. P. Biersack et U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York (1985).
- [49] S. Tagaki, *Acta Cryst.* **15**, 1311 (1962).
- [50] D. Taupin, *Bull. Soc. Fran. Miner. Cryst.* **87**, 469 (1964).
- [51] B. K. Tanner et D. K. Bowen, *J. Cryst. Growth* **126**, 1 (1993).
- [52] P. F. Fewster, *Semicond. Sci. Technol.* **8**, 1915 (1993).
- [53] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin (1993).
- [54] B. Fultz et J. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*, Springer, Berlin (2001).
- [55] F. Yang, M. Wilkinson, E. J. Austin et K. P. O'Donnell, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 323 (1993).
- [56] K. Fujiwara, H. T. Grahn et K. H. Ploog, *Phys. Rev. B* **56**, 1081 (1997).
- [57] A. Polimeni, A. Patane, M. G. Alessi, M. Capizzi, F. Martelli, A. Bosacchi et S. Franchi, *Phys. Rev. B* **54**, 16389 (1996).
- [58] G. Bastard, C. Delalande, M. H. Meynadier, P. M. Frijlink et M. Voos, *Phys. Rev. B* **29**, 7042 (1984).
- [59] C. C. Griffioen, J. H. Evans, P. C. de Jong et A. van Veen, *Nucl. Inst. & Meth. B* **27**, 417 (1987).

- [60] S. Godey, T. Sauvage, E. Ntsoenzok, H. Erramli, M. F. Beaufort, J. F. Barbot et B. Leroy, *J. Appl. Phys.* **87**, 2158 (2000).
- [61] V. Raineri, P. G. Fallica, G. Percolla, A. Battaglia, M. Barbagallo et S. U. Campisano, *J. Appl. Phys.* **78**, 3727 (1995).
- [62] S. M. Myers et D. M. Follstaedt, *J. Appl. Phys.* **79**, 1337 (1996).
- [63] P. F. P. Fichtner, J. R. Kaschny, R. A. Yankov, A. Mücklich, U. Kreissig et W. Skorupa, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 732 (1997).
- [64] A. van Veen, H. Schut, R. A. Hakvoort, A. Fedorov et K. T. Westerduin, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **373**, 499 (1995).
- [65] S. M. Myers, C. M. Foellstaedt, H. J. Stein et W. R. Wampler, *Phys. Rev. B* **45**, 3914 (1992).
- [66] V. Raineri, A. Battaglia et E. Rimini, *Nucl. Inst. & Meth. B* **96**, 249 (1995).
- [67] T. W. Simpson, I. V. Mitchell, G. O. Este et F. R. Shepherd, *Nucl. Inst. & Meth. B* **148**, 381 (1999).
- [68] M. Bruel, *Nucl. Inst. & Meth. B* **108**, 313 (1996).
- [69] D. M. Follstaedt, S. M. Myers, J. C. Barbour, G. A. Petersen, J. L. Reno, L. R. Dawson et S. R. Lee, *Nucl. Inst. & Meth. B* **160**, 476 (2000).
- [70] J. Chen, P. Jung et H. Trinkaus, *Phys. Rev. B* **61**, 12923 (2000).
- [71] B. J. Kooi, A. van Veen, J. Th. M. De Hosson, H. Schut, A. V. Fedorov et F. La-  
bohm, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1110 (2000).
- [72] M. Chicoine, S. Roorda, R. A. Masut et P. Desjardins, non publié.
- [73] L. Cliche, S. Roorda et R. A. Masut, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1754 (1994).

- [74] L. Cliche, S. Roorda, G. E. Kajrys et R. A. Masut, *J. Appl. Phys.* **79**, 2142 (1996).
- [75] M. Chicoine, S. Roorda, L. Cliche et R. A. Masut, *Phys. Rev. B* **79**, 2142 (1997).
- [76] M. B. Panish et J. R. Arthur, *J. Cryst. Growth* **2**, 299 (1970).
- [77] V. Raineri, S. Coffa, E. Szilágyi, J. Gyulai et E. Rimini, *Phys. Rev. B* **61**, 937 (2000).
- [78] R. Delamare, E. Ntsoenzok, F. Labohm, A. van Veen, J. Grisolia et A. Claverie, *Nucl. Inst. & Meth. B* **186**, 324 (2002).
- [79] D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya et D. C. Jacobson, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1643 (1993).
- [80] C. Messmer et J. C. Bilello, *J. Appl. Phys.* **52**, 4623 (1981).
- [81] J. E. Haysom, P. J. Poole, R. L. Williams, S. Raymond et G. C. Aers, *Sol. State Comm.* **116**, 187 (2000).
- [82] T. Okino et T. Shimosaki, *Physica B* **273-274**, 509 (1999).
- [83] L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique des fluides*, volume 6 de *Physique Théorique*, Éditions Mir, Moscou (1989), voir page 339.
- [84] J. C. Kim, D. G. Cahill et R. S. Averback, *Phys. Rev. B* **68**, 94109 (2003).
- [85] H. Schroeder, P. F. P. Fichtner et H. Trinkaus, *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids*, volume 279, Plenum, New York (1999).
- [86] S. Godey, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France (1999).
- [87] F. M. Ross, R. Hull, D. Bahnck, J. C. Bean, L. J. Peticolas et C. A. King, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1426 (1993).
- [88] P. Kozodoy, J. P. Ibbetson, H. Marchand, P. T. Fini, S. Keller, J. S. Speck, S. P. DenBaars et U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 975 (1998).

- [89] K. Tominaga, M. Hosoda, N. Ohtani, T. Watanabe, H. Inomata et K. Fujiwara, *J. Appl. Phys.* **80**, 5915 (1996).
- [90] L. M. Giovane, H.-C. Luan, A. M. Agarwal et L. C. Kimerling, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 541 (2001).
- [91] M. E. Givens, J. J. Coleman, C. A. Zmudzinski, R. P. Bryan, M. A. Emanuel et L. M. Miller, *J. Appl. Phys.* **63**, 5092 (1988).
- [92] W. T. Masselink, M. V. Klein, Y. L. Sun, Y. C. Chang, R. Fischer, T. J. Drummond et H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 435 (1984).
- [93] K. Vanhollebeke, I. Moerman, P. Van Daele et P. Demeester, *Prog. Cryst. Growth and Charac. of Mater.* **41**, 1 (2000).
- [94] Voir la référence 4 et les références dans cet article.
- [95] F. K. LeGoues, A. R. Powell et S. S. Iyer, *J. Appl. Phys.* **75**, 7240 (1994).
- [96] M. A. Chu, M. O. Tanner, F. Huang, K. L. Wang, G. G. Chu et M. S. Goorsky, *J. Cryst. Growth* **175-176**, 1278 (1997).
- [97] P. Kopperschmidt, S. Senz, R. Scholz et U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 374 (1999).
- [98] B. Holländer, S. Mantl, R. Liedtke, S. Mesters, H. J. Herzog, H. Kibbel et T. Hackbarth, *Nucl. Inst. & Meth. B* **148**, 200 (1999).
- [99] H. Trinkaus, B. Hollander, S. Rongen, S. Mantl, H. J. Herzog, J. Kuchenbecker et T. Hackbarth, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3552 (2000).
- [100] M. Chicoine, S. Roorda, R. A. Masut et P. Desjardins, *J. Appl. Phys.* **94**, 6116 (2003).

- [101] P. Desjardins, H. Marchand, L. Isnard et R. A. Masut, *J. Appl. Phys.* **81**, 3501 (1997).
- [102] R. Y.-F. Yip, A. Aït-Ouali, A. Bensaasa, P. Desjardins, M. Beaudoin, L. Isnard, J. L. Brebner, J. F. Currie et R. A. Masut, *J. Appl. Phys.* **81**, 1905 (1997).
- [103] P. M. Mooney, F. K. Legoues, J. Tersoff et J. O. Chu, *J. Appl. Phys.* **75**, 3968 (1994).
- [104] H. Heinke, M. O. Möller, D. Hommel et G. Landwehr, *J. Cryst. Growth* **135**, 41 (1994).
- [105] R. Hull, J. C. Bean, F. Cerdeira, A. T. Fiory et J. M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 56 (1986).
- [106] A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **42**, 173 (1993).

## **Publications de l'auteur**

---

### **Cette thèse est basée sur les articles suivants :**

M. Chicoine, S. Roorda, R. A. Masut et P. Desjardins, "Nanocavities in He implanted InP", *Journal of Applied Physics* **94**, 6116 (2003).

M. Chicoine, C. Beaudoin, S. Roorda, R. A. Masut et P. Desjardins, "Implementation of ion implantation in III-V compliant substrates", soumis à *Journal of Applied Physics*.

### **Autres publications :**

D. Barba, V. Aimez, J. Beauvais, J. Beerens, D. Drouin, M. Chicoine et F. Schiettekatte, "Raman study of As outgassing and damage induced by ion implantation in Zn-doped GaAs", *Applied physics letters*, sous presse.

R. Smirani, F. Martin, G. Abel, Y. Q. Wang, M. Chicoine et G. G. Ross, "The Effect of size and depth profile of Si-nc imbedded in a SiO<sub>2</sub> layer on the Photoluminescence Spectra", soumis à *Journal of Luminescence*.

O. Moutanabbir, B. Terrault, M. Chicoine et F. Schiettekatte, "The fluence effect in hydrogen ion cleaving of silicon at the sub-100-nm scale", soumis à *Applied Physics A*.

P. Wei, M. Chicoine, S. Gujrathi, F. Schiettekatte, J.-N. Beaudry, R. A. Masut et P. Desjardins, "Characterization of GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> epitaxial layers by ion beam analysis", *Journal of Vacuum Science and Technology A* **22**, 908 (2004).

J.-N. Beaudry, R. A. Masut, P. Desjardins, P. Wei, M. Chicoine, G. Bentoumi, R. Leonelli, F. Schiettekatte et S. Guillon, "Organometallic vapor phase epitaxy of GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> alloy layers on GaAs(001) : Nitrogen incorporation and lattice parameter variation", *Journal of Vacuum Science and Technology A* **22**, 771 (2004).

P. Wei, S. Tixier, M. Chicoine, S. Francoeur, A. Mascarenhas, T. Tiedje et F. Schiettekatte, "Characterization of GaAs<sub>1-x-y</sub>N<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub> epitaxial layers by RBS/Channeling and NRA", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, sous presse.

F. Schiettekatte, M. Chicoine, J. S. Forster, J. S. Geiger, S. Gujrathi, R. Kolarova, A. Paradis, S. Roorda et P. Wei, "ERD, <sup>15</sup>N external beam for NRRRA in air, HIRBS : Ion Beam Analysis Developments on the HVEC EN-1 Tandem", *Nuclear Instruments and Methods in Physics B* **219-220**, 430 (2004).

F. Schiettekatte, M. Chicoine, S. Gujrathi, P. Wei et K. Oxorn, "AlegriaToF : a new interface to the ERD program", *Nuclear Instruments and Methods in Physics B* **219-220**, 125 (2004).

F. Schiettekatte, V. Aimez, M. Chicoine, S. Chevobbe, J. F. Chabot et J. F. Rajotte, "Low energy ion implantation induced intermixing in photonic devices : defects profiling and evolution", *Proceedings of the 17th Conference on the Application of the Accelerators in Research and Industry*, *AIP Conference Proceedings* **680**, 609 (2003).

M. Chicoine, A. François, C. Tavares, S. Chevobbe, F. Schiettekatte, V. Aimez, J. Beauvais et J. Beerens, "Effects of damage accumulation on quantum well intermixing by low energy ion implantation in photonic devices", dans Proceedings of SPIE Vol. 5260, *Applications of Photonic Technology* **6**, édité par Roger A. Lessard et George A. Lampropoulos (SPIE, Bellingham, WA, 2003) 423-431.

K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang et S. C. Moss, "High-energy x-ray diffraction study of pure amorphous silicon", *Physical Review B* **60**, 13520 (1999).

K. Laaziri, J. L. Roberson, S. Roorda, M. Chicoine, S. Kycia, J. Wang et S. C. Moss, "Quantitative treatment for extracting coherent elastic scattering from x-ray scattering experiments", *Journal of Applied Physics* **32** (Part 2), 322 (1999).

S. Guillon, R. Y. F. Yip, P. Desjardins, M. Chicoine, Z. Bougrioua, M. Beaudoin, A. Aitouali et R. A. Masut, "Low-pressure organometallic vapor phase epitaxy of coherent InGaAsP/InP and InGaAsP/InAsP multilayers on InP(001)", *Journal of Vacuum Science and Technology* **16**, 781 (1998).

M. Chicoine, S. Roorda, L. Cliche et R. A. Masut, "Directional effects during ion implantation : lateral mass transport and anisotropic growth", *Physical Review B* **56**, 1551 (1997).

S. Roorda, L. Cliche, M. Chicoine et R. A. Masut, "Novel beam effect : mass transport due to the lateral component of the ion momentum", *Nuclear Instruments and Methods in Physics B* **106**, 80 (1995).

L. Cliche, S. Roorda, M. Chicoine et R. A. Masut, "Directional mass transport by momentum transfer from ion beam to solid", *Physical Review Letters* **75**, 2348 (1995).

D. L. Williamson, S. Roorda, M. Chicoine, R. Tabti, P. A. Stolk, S. Acco et F. W. Saris, "On the nanostructure of pure amorphous silicon", *Applied Physics Letters* **67**, 226 (1995).

