



HAL
open science

Amélioration de l'applicabilité industrielle de l'approche PEELER pour la fabrication de cellules solaires III-V détachables de leurs substrats de germanium

Valentin Daniel

► To cite this version:

Valentin Daniel. Amélioration de l'applicabilité industrielle de l'approche PEELER pour la fabrication de cellules solaires III-V détachables de leurs substrats de germanium. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Sherbrooke (Québec, Canada), 2024. Français. NNT: . tel-04676750

HAL Id: tel-04676750

<https://hal.science/tel-04676750>

Submitted on 23 Aug 2024

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

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

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Faculté de génie

Département de génie mécanique

AMÉLIORATION DE L'APPLICABILITÉ
INDUSTRIELLE DE L'APPROCHE
PEELER POUR LA FABRICATION DE
CELLULES SOLAIRES III-V
DÉTACHABLES DE LEURS SUBSTRATS
DE GERMANIUM

Thèse de doctorat
Spécialité: génie mécanique

Valentin DANIEL

Jury: Abderraouf BOUCHERIF (directeur)
Maxime DARNON (co-directeur)
Denis MACHON (rapporteur)
Gwenaëlle HAMON (examinatrice)
Philippe VOARINO (examineur externe)

Sherbrooke (Québec) Canada

Septembre 2023

« Un bonheur fait d'erreur et d'ignorance, je n'en veux pas. »

André Gide

RÉSUMÉ

Les cellules solaires commerciales composées d'un empilement d'éléments III-V cru sur substrat de germanium (Ge) sont très largement utilisées dans le domaine industriel spatial. Ces dispositifs photovoltaïques hautes performances peuvent cependant être optimisés. En effet, seule une fraction (environ 5%) de l'épaisseur totale des wafers de Ge utilisés participent au fonctionnement des cellules, le reste n'étant présent qu'en tant que soutien mécanique. Pour réduire l'utilisation de ce matériau, plusieurs techniques innovantes visant à créer une interface séparatrice entre les couches épitaxiales (actives) et leur substrat ont été développées ces dernières années. Le projet PEELER, qui a pour but de fabriquer des cellules III-V détachées de leur substrat ainsi que de reconditionner et réutiliser les wafers après séparation, se base sur l'une de ces techniques : la gravure électrochimique. Associée à un recuit in situ lors d'une croissance épitaxiale de germanium ($\text{Ge}_{\text{buffer}}$), cette procédure de porosification en surface induit la formation d'une couche fragilisée qui, a posteriori, permet la séparation des cellules solaires avec leur substrat. Cette approche, bien qu'étant l'une des plus prometteuses en termes de rapidité, de facilité de mise en place ou encore de coût, nécessite des développements pour maintenir sa compétitivité face à une potentielle industrialisation. Ce procédé doit notamment répondre à des critères concernant la durée de vie des wafers après porosification, la possibilité de détachement des couches épitaxiales et la fabrication de cellules hautes performances sur poreux. Cette thèse s'est donc naturellement axée sur ces trois points spécifiques.

Dans une première étude ayant pour but d'optimiser la durée de vie des wafers après porosification, nous avons tout d'abord constaté par microscopie électronique à balayage (MEB) que le germanium poreux ($\text{Ge}_{\text{poreux}}$) exposé à l'air libre (salle blanche) pendant plusieurs mois présentait des détériorations structurales importantes. Pour comprendre les raisons de ces transformations, nous avons alors procédé à une analyse de composition par spectroscopie photo-électronique X (XPS). Celle-ci démontrant la présence d'oxygène, nous avons pu conclure que le principal responsable de cette dégradation était donc l'oxydation du germanium. Afin d'identifier les mécanismes et paramètres mis en jeu lors de cette modification morphologique, une étude plus approfondie sur le vieillissement des échantillons porosifiés dans différentes conditions de stockage sur une durée de trois mois a finalement été entreprise. Les résultats de ces recherches montrent clairement que les modifications dans la structure poreuse sont dus principalement à la synergie de l'humidité et du dioxygène ambiant. Cette combinaison, exacerbée par la présence de lumière, est à l'origine de la formation massive de GeO_2 (relatif à l'état d'oxydation Ge^{4+}) qui, localement, forme des amas tout en augmentant la porosité sur l'ensemble de la couche de Ge nanostructurée. Grâce à ces observations, nous avons été en mesure de proposer des solutions pour palier à ces problèmes de détérioration comme l'utilisation d'un traitement de pré-stockage acide à base de 49% HF : Éthanol (1 :198) ou encore la mise en place d'une procédure d'encapsulation d'échantillons dans des sacs métalliques opaques hermétiques scellés sous enceinte d'Argon.

Dans une seconde étude visant à prouver que des couches épitaxiales micro-fabriquées crues sur germanium poreux peuvent être détachées entièrement sans dommage, des contacts métalliques ont été déposés sur la face avant de trois échantillons de 2cm^2 possédant une couche épitaxiale de $\text{Ge}_{\text{buffer}}$ de $1,5\ \mu\text{m}$ d'épaisseur crue sur $200\ \text{nm}$ de $\text{Ge}_{\text{poreux}}$. Ces membranes métallisées ont ensuite été détachées mécaniquement grâce l'utilisation d'une résine thermo-durcissante soluble et de substrats hôtes rigides (silicium et verre). Sur les trois membranes de $\text{Ge}_{\text{buffer}}$ alors transférées

aucune ne présente de défauts ponctuels ou de fissures induites lors de la séparation avec le substrat d'origine. Ces résultats démontrent donc l'efficacité de la procédure utilisée et donne par la même occasion la preuve qu'il est possible de détacher des cellules solaires de type III-V crues et fabriquées sur substrats PEELER ($Ge_{\text{buffer}}/Ge_{\text{poreux}}/Ge_{\text{bulk}}$) tout en maintenant leur intégrité structurale.

Finalement, dans une dernière étude ayant pour objectif de démontrer la possibilité de créer des cellules III-V performantes sur substrat poreux, une structure simple-jonction de GaAs est crue par dépôt chimique organométallique en phase vapeur (MOCVD) sur un substrat PEELER 4''. Plusieurs séries de 84 cellules de 1×1 mm et 3×3 mm sont alors micro-fabriquées en face avant (sans couche anti-reflet) à différents endroits du wafer via un masque de photolithographie sur des échantillons clivés de 2cm^2 . Sur l'ensemble des cellules créées, 25 d'entre elles ont été aléatoirement sélectionnées et caractérisées électriquement (station quatre pointes sous simulateur 1 soleil) afin de tester l'homogénéité des performances sur l'intégralité de la surface du wafer 4''. Les résultats, obtenus sur 22 cellules fonctionnelles, mettent en évidence des efficacités qui varient entre 21,2 et 23,1% (AM1.5G à 25°C). En plus d'être équivalents aux mêmes cellules fabriquées sur substrats de germanium non-porosifiés, les rendements observés placent ces cellules amincies sur substrat PEELER parmi les meilleurs de la littérature dans leur catégorie (cellules solaires simple jonctions Ga(In)As détachables fabriquées sur substrats porosifiés).

Malgré l'absence de détachements complets de couches épitaxiales (ou de cellules) sur des surfaces 4'', ces résultats de recherche montrent que l'utilisation de la gravure électrochimique pour la fabrication de cellule III-V amincies a le potentiel d'être industrialisable, la rendant très compétitive face à d'autres méthodes de création d'interfaces séparatrices concurrentes.

Mots clés : Cellules photovoltaïques, Germanium, GaAs, Gravure électro-chimique, Détachement, Micro-fabrication.

ABSTRACT

Title: Improvement of the industrial applicability of the PEELER approach for III-V solar cells detachment from germanium substrates.

Commercial solar cells composed of a stack of III-V elements on a germanium (Ge) substrate are widely used in industrial applications in space technology. These high-performance photovoltaic devices can be further optimized. Currently, only a fraction (about 5%) of the total thickness of Ge wafers used in these cells contributes to their operation, with the rest serving as mechanical support. To reduce the use of this material, innovative techniques have been developed in recent years to create a separating interface between the epitaxial (active) layers and their substrate. The PEELER project aims to manufacture III-V solar cells detached from their substrate and to refurbish and reuse the wafers after separation. The approach relies on electrochemical etching, which, when combined with in situ annealing during germanium epitaxial growth (Ge buffer), induces the formation of a weakened layer allowing subsequent separation of the solar cells from their substrate. Although this method is one of the most promising in terms of speed, ease of implementation, and cost, it requires further development to maintain its competitiveness for potential industrialization. This process needs to meet criteria related to the lifespan of wafers after etching, the possibility of detaching the epitaxial layers, and the fabrication of high-performance cells on porous substrates. This thesis has naturally focused on these specific aspects.

In the first study aimed at optimizing the lifespan of wafers after etching, it was observed through scanning electron microscopy (SEM) that porous germanium (Ge porous) exposed to ambient air (cleanroom) for several months exhibited significant structural deterioration. To understand the reasons for these transformations, a composition analysis using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was conducted. This analysis revealed the presence of oxygen, leading to the conclusion that the main cause of this degradation was germanium oxidation. To identify the mechanisms and parameters involved in this morphological modification, a comprehensive study of sample aging under various storage conditions over three months was undertaken. The results clearly showed that changes in the porous structure were primarily due to the synergy of ambient humidity and oxygen. This combination, exacerbated by light exposure, led to the massive formation of GeO_2 (related to the Ge^{4+} oxidation state), which locally formed clusters while increasing the overall porosity of the nanostructured Ge layer. Based on these observations, solutions were proposed to address these deterioration issues, such as using an acid pre-storage treatment based on 49% HF: Ethanol (1:198) or implementing an encapsulation procedure for samples in hermetically sealed opaque metal bags under an argon atmosphere.

In the second study, aimed at proving that microfabricated epitaxial layers grown on porous germanium could be fully detached without damage, metal contacts were deposited on the front side of three 2 cm² samples with a 1.5 μm thick Ge buffer layer grown on 200 nm of Ge porous. These metalized membranes were then mechanically detached using a soluble thermosetting resin and rigid host substrates (silicon and glass). None of the three Ge buffer membranes transferred exhibited punctual defects or induced cracks during separation from the original substrate. These results demonstrated the effectiveness of the procedure used and provided evidence that it is possible to detach III-V solar cells fabricated on PEELER substrates (Ge buffer/Ge porous/Ge

bulk) while maintaining their structural integrity.

Finally, in a third study aiming to demonstrate the possibility of creating high-performance III-V cells on porous substrates, a simple GaAs single-junction structure was epitaxially grown using metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) on a 4" PEELER substrate. Several series of 84 cells with dimensions of 1×1 mm and 3×3 mm was microfabricated on the front side (without anti-reflection coating) at different locations on the wafer using photolithography masks on cleaved 2 cm^2 samples. Out of the created cells, 25 were randomly selected and electrically characterized (four-point probe under 1 sun simulator) to test the performance homogeneity across the entire 4" wafer surface. The results obtained from 22 functional cells showed efficiencies ranging from 21.2% to 23.1% (AM1.5G at 25°C). These efficiencies were not only equivalent to cells fabricated on non-porous germanium substrates but also positioned these thinned cells on PEELER substrates among the best in the literature for their category (Detachable Ga(In)As single junction solar cells micro-fabricated on porosified substrates).

Despite the absence of complete detachment of epitaxial layers (or cells) on 4" surfaces, these research results demonstrate that electrochemical etching for the fabrication of thinned III-V cells has the potential to be industrialized, making it highly competitive compared to other methods of creating separating interfaces.

Keywords: Photovoltaics, Germanium, GaAs, Electrochemical Etching, Detachment, Microfabrication.

REMERCIEMENTS

Je tiens en première instance à remercier mes directeurs de recherche Pr. Abderraouf Boucherif et Pr. Maxime Darnon mais également Pre. Gwenaëlle Hamon pour leur encadrement sans faille, leur incroyable pédagogie et leurs conseils avisés durant ce doctorat. Votre aide bienveillante m'a permis de m'améliorer chaque jour en tant que scientifique aussi bien qu'en qualité de personne. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir donné l'opportunité d'accomplir ce travail remarquable.

Je souhaiterais tout autant remercier Dr. Jérémie Chrétien, Dr. Bouraoui Ilahi, Dr. Mohammad Reza Azizian, Dr. Thomas Bidaud et Dr. Jean-François Lerat pour leur supervision, leur expertise et leur soutien constant lors des différentes étapes de mes recherches.

J'aimerais aussi exprimer mon immense gratitude au Dr. Mathieu De Lafontaine, Dre. Sonia Blais, Pr. Abdelatif Jaouad, Dr. Artur Turala, Dr. Arthur Dupuis et Dre. Stéphanie Sauze pour leurs contributions importantes et pour les discussions scientifiques sans lesquels ce tout ce travail n'aurait probablement pas été possible.

Merci également à nos partenaires Dr. Kristof Dessen, Dr. Jinyoun Cho, Dr. Guillaume Courtois, Dr. Christian Dubuc et Dr. Rufi Kurstjens d'Umicore et Stace pour leur collaboration, le suivi et le financement du projet dans sa globalité. Ces recherches n'auraient jamais pu voir le jour sans votre approbation et appui.

Je voudrais ensuite souligner ma reconnaissance envers tous les autres chercheurs, professionnel(le)s de recherche et techniciens du 3IT, de l'Université de Sherbrooke et du SUNLab de l'Université d'Ottawa pour l'assistance précieuse qu'ils m'ont apportée tout au long de cette thèse, ainsi qu'aux stagiaires de Baccalauréat et de Maîtrise que j'ai eu la chance de superviser et qui ont effectué un travail admirable.

Pour finir, malgré les moments difficiles, je rends grâce à l'univers pour tout ce qui fait ma vie et pour avoir mis sur ma route des personnes exceptionnelles : mes ami(e)s, ma famille et toutes les personnes que j'aime. Sans vous, je ne serais pas la personne que je suis aujourd'hui.

Et, comme dirait un poète des temps modernes : « *Enfin, et surtout, je veux me remercier moi. Je veux me remercier d'avoir cru en moi. Je veux me remercier de réaliser tout ce dur labeur. [...] Je veux me remercier de ne jamais abandonner. Je veux me remercier d'être toujours généreux et d'essayer de donner plus que je ne reçois. Je veux me remercier d'essayer de faire plus de bien que de mal. Je veux me remercier d'être moi à tout moment.* »

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION.....	1
1.1 Mise en contexte et Problématique	1
1.2 Question de recherche	4
1.3 Objectifs du projet de recherche	4
1.3.1 Augmenter le temps de conservation des wafers porosifiés avant croissance épitaxiale.....	4
1.3.2 Démontrer le détachement contrôlé d'une couche épitaxiale crue sur germanium poreux 4	
1.3.3 Fabriquer une cellule solaire III-V haute performance sur substrat de germanium porosifié	4
1.4 Contributions originales.....	4
1.4.1 Contributions annoncées de l'article « Évolution morphologique et chimique du germanium poreux monocristallin dans différentes conditions environnementales ».....	5
1.4.2 Contributions annoncées de l'acte de conférence « Micro-fabrication et transfert de couches épitaxiales de Germanium crue sur Ge poreux ».....	5
1.4.3 Contributions annoncées de l'article « Cellules solaires GaAs à haut rendement fabriquées sur substrat de germanium poreux grâce à la technologie PEELER ».....	5
1.5 Plan du document.....	6
CHAPITRE 2 - ÉTAT DE L'ART	8
2.1 Principales techniques permettant la création d'une interface séparatrice entre les couches épitaxiales avec leur substrat	8
2.1.1 L'épitaxie distante dite de Van der Waals	8
2.1.2 Le détachement mécanique (Spalling)	9
2.1.3 La gravure chimique sélective (epitaxial lift-off - ELO)	10
2.1.4 La gravure ionique réactive.....	11
2.1.5 La gravure électrochimique.....	12
2.1.6 Comparaison des différentes techniques et conclusion.....	14
2.2 Vieillessement des substrats semi-conducteurs bulks et poreux	16
2.2.1 Généralités : mécanismes du vieillissement.....	16
2.2.2 Cas des wafers de Silicium et Germanium.....	16
2.2.3 Cas du Silicium poreux et du Germanium poreux	18
2.2.4 Solutions pouvant limiter le vieillissement du Silicium poreux et du Germanium poreux 18	
2.2.5 Conclusion et liens avec la thèse.....	19

2.3	Collage, détachement et transfert de cellules.....	20
2.3.1	Méthodes de collage, détachement et transfert des couches épitaxiales avec le substrat germanium dans le cadre du Spalling (Détachement mécanique).....	20
2.3.2	Méthodes de collage, détachement et transfert des couches épitaxiales avec le substrat germanium dans le cadre de l'ÉLO (Gravure chimique sélective).....	21
2.3.3	Méthodes de collage, détachement et transfert des couches épitaxiales avec le substrat germanium dans le cadre de l'épitaxie à distance (de Van der Waals)	22
2.3.4	Méthodes de collage, détachement et transfert des couches épitaxiales avec le substrat germanium dans le cadre du GON (Gravure ionique réactive)	22
2.3.5	Conclusion et liens avec la thèse.....	23
2.4	Performances des cellules photovoltaïques GaAs détachées et non-détachée de leur substrat	23
2.4.1	Cellules simples jonction GaAs sur substrat bulk.....	23
2.4.2	Les cellules simples jonction GaAs détachables ou détachées de leur substrat.....	25
2.4.3	Conclusion et liens avec la thèse.....	26

CHAPITRE 3 - ARTICLE : Évolution morphologique et chimique du germanium poreux monocristallin dans différentes conditions environnementales. 28

3.1	Avant-propos.....	28
3.2	Abstract	31
3.3	Introduction.....	31
3.4	Methods.....	32
3.4.1	Porous germanium samples preparation	32
3.4.2	Storage conditions	32
3.4.3	Characterizations.....	34
3.5	Aging of porous Ge in clean room conditions	35
3.6	Impact of storage environmental condition on porous germanium aging	38
3.6.1	Validation of the storage protocol.....	38
3.6.2	Influence of dioxygen (O_2).....	38
3.6.3	Influence of Humidity (moist conditions):.....	41
3.6.4	Influence of Light.....	46
3.6.5	Reducing porous germanium aging with post porosification surface treatment.....	48
3.6.6	Conclusion.....	51

CHAPITRE 4 - ARTICLE : Micro-fabrication et transfert de couche épitaxiale de Ge détachable crue sur Germanium poreux 53

4.1	Avant-propos.....	53
4.2	Abstract	56

4.3	Introduction.....	56
4.4	Methodology	56
4.4.1	Sample preparation.....	57
4.4.2	Micro-fabrication	58
4.5	Procedure test and results.....	59
4.5.1	Front side processing.....	59
4.5.2	Lift-off and transfer.....	60
4.6	Conclusion	61
4.7	Acknowledgment	62
4.8	Supplementary data.....	62
CHAPITRE 5 - ARTICLE : Cellules solaires GaAs à haut rendement fabriquées sur substrat de germanium poreux grâce à la technologie PEELER		64
5.1	Avant-propos.....	64
5.2	Abstract	68
5.3	Introduction.....	68
5.4	Methodology	69
5.4.1	Porosification and epitaxy.....	69
5.4.2	Micro-fabrication and characterization	70
5.5	Results.....	72
5.6	Conclusion	73
CHAPITRE 6 - CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES		74
6.1	Sommaire	74
6.2	Contributions originales.....	76
6.2.1	Contributions de l'article « Évolution morphologique et chimique du germanium poreux monocristallin dans différentes conditions environnementales »	76
6.2.2	Contributions de l'acte de conférence « Micro-fabrication et transfert de couches épitaxiales de Germanium crue sur Ge poreux »	77
6.2.3	Contributions de l'article « Cellules solaires GaAs à haut rendement fabriquées sur substrat de germanium poreux grâce à la technologie PEELER »	77
6.3	Travaux futurs	78

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Illustration schématique des étapes clés de la procédure PEELER et de leur agencement dans le cycle de fabrication.	2
Figure 2.1 : Illustration schématique de l'épitanie de Van der Waals : croissance « distante » par le biais d'une interface de matériaux bi-dimensionnels [10].	8
Figure 2.2 : Illustration du procédé de détachement mécanique par écaillage (Spalling).....	9
Figure 2.3 : Illustration schématique du procédé de gravure chimique sélective (ELO).....	10
Figure 2.4 : Illustration du procédé de gravure ionique réactive (RIE).	11
Figure 2.5 : Illustration schématique du procédé de gravure électrochimique.	12
Figure 2.6 : Illustration de cycle PEELER.	14
Figure 2.7 : Illustration schématique du (a) « spaller a coin », du (b) « spaller a rouleau simple » et du (c) « spaller a rouleau double ». [21]	20
Figure 2.8 : Illustration schématique de l'épilement majoritairement utilisé. [24]	21
Figure 2.9 : Illustration schématique de la technique de collage et transfert utilisé dans le cadre de la procédure « germanium-on-nothing » (GON). [14].....	23
Figure 2.10 : Illustration schématique d'une jonction P-N et de l'effet photovoltaïque.	24
Figure 2.11 : Evolution of the best single-junction GaAs solar cells since 1977.	25
Figure 3.1 : Schematic illustration of the sealing process used for controlled dark wet and dry Argon storage environment.	33
Figure 3.2 : Schematic representation of possible configuration of Ge ¹⁺ , Ge ²⁺ , Ge ³⁺ and Ge ⁴⁺	34
Figure 3.3 : a) Cross-section SEM, b) top-view SEM images of the “as porosified” germanium sample (initial conditions - reference) compared to c) Cross-section SEM and d) top-view SEM images of the same sample after 90 days of storage under clean room conditions.....	35
Figure 3.4 : e) XPS survey spectrum with the main modified element peaks of Geporous “as porosified” compared to the same sample after storage, and f) zoom on the Ge ^{3d} area detailing the different Ge (I-IV) oxidation states.	36
Figure 3.5 : Ge oxides proportions evolution during 90 days under conventional clean room environment. The gray background indicates a degraded morphology (observed by SEM) while the hatched background delimitates the period when the porous layer begins to morphologically	

evolve.	37
Figure 3.6 : Proportions of Ge oxides evolution during 90 days under a) dark dry Ar and b) dark dry O ₂ storage conditions.	39
Figure 3.7 : a) XPS Ge3d spectrum, b) cross-section SEM images, c) Top SEM view and d) 5×5um surface roughness made by AFM of porous germanium stored in dry Ar after 3 months of storage. e) XPS Ge3d spectrum, f) cross-section SEM images, g) Top SEM view and h) 5×5um surface roughness made by AFM of porous germanium stored in dry O ₂ , after 3 months of storage.	41
Figure 3.8 : Proportions of Ge oxides evolution during 90 days under a) dark moist Ar and b) dark wet O ₂ atmosphere, during 3 months of storage. The gray background indicates a degraded morphology (observed by SEM) while the hatched background delimitates the period when the porous layer begins to morphologically evolve.	43
Figure 3.9 : a) XPS Ge3d spectrum, b) cross-section SEM images, c) Top SEM view and d) 5×5um surface roughness made by AFM of porous germanium stored in Ar with humidity. E) XPS Ge3d spectrum, f) cross-section SEM images, g) Top SEM view and h) 5×5um surface roughness made by AFM of porous germanium stored in O ₂ with humidity, after 3 months of storage.	44
Figure 3.10 : Schematic illustration of the Gesub-oxides layers formation and GeO ₂ matrices (clusters) growth mechanism steps in Geporous structure, under O ₂ and Humidity ambient conditions.	45
Figure 3.11 : Proportions of Ge oxides evolution during 90 days under Argon and Oxygen atmosphere with humidity and light with transparent box. The gray background indicates a degraded morphology (observed by SEM) while the hatched background delimitates the period when the porous layer begins to morphologically evolve.	47
Figure 3.12 : a) XPS Ge3d spectrum, b) cross-section SEM images, c) Top SEM view and d) 5×5um surface roughness made by AFM of porous germanium stored in light moist O ₂ , after 3 months of storage.	47
Figure 3.13 : a) Proportions of Ge oxides evolution during 90 days under Argon and Oxygen atmosphere with humidity and light, with initial HBr treatment before storage (comparable to figure 7 (b)).	49
Figure 3.14 : a) XPS Ge3d spectrum, b) cross-section SEM images, c) Top SEM view and d) 5×5um surface roughness made by AFM of porous germanium with initial post-porosification treatment stored in light moist O ₂ , after 3 months of storage.	50

Figure 3.15 : Comparison of the proportions' evolution of GeO₂ oxides (Ge⁴⁺) over 90 days for the different conditions studied. The hatched area delimits the period when the porous layer begins to morphologically evolve. Curves with filled points represent the samples that show morphological evolution, while curves with empty points represent the samples that did not change.....51

Figure 4.1 : Cross sectional SEM image of the porous layer after bipolar electrochemical etching (porosification).57

Figure 4.2 : Cross sectional SEM image of the germanium epitaxial layer on porous restructured after growth and annealing.58

Figure 4.3 : Illustration of the main steps of the process.59

Figure 4.4 : a) Cross sectional SEM image and b) top view of the structure after front side lithography and metallization.60

Figure 4.5 : Back side view of Ge thin membrane detached and transferred on temporary substrate.61

Figure 4.6 : 2Theta scan of germanium membrane as grown on the porous layer (non-detached) and after transfer on a glass temporary superstrate.61

Figure 4.7 : Main lift-off tests and schematic illustration of the technics applied in each case.....63

Figure 5.1 : Illustration of the main steps of the PEELER substrate reuse technique.69

Figure 5.2 : Macroscopic a) and SEM b) images with zoom c) of the 100mm scale GaAs solar structure on Geporous restructured (weak layer) after epitaxy at high temperature, and d) the XDR $\omega/2\theta$ diffractogram associated.70

Figure 5.3 : a) Illustration and b) SEM top-view (Scanning Electron Microscopy) top view of the micro-fabrication process applied on the PEELER wafers (GaAs/Ge/Geporous/ Ge structures). 72

Figure 5.4 : I–V measurement of single-junction GaAs cells designed (without ARC) with mean value and b) comparison of the best one (eff.=23.1%)with III–V single-junction solar cell fabricated on Ge wafer nanostructured with analogous techniques in the literature.73

LISTE DES TABLEAUX

Table 2.1 : Comparaison des différentes techniques de création de couches séparatrice [3-18] pour détachement de couches épitaxiales dans le but de fabriquer des cellules III-V amincies. 15

Table 2.2 : Recensement des meilleures cellules GaAs simple-jonctions sur bulk, substrat détaché et non détaché [9,17,34,62]. 27

Table 3.1 : Summary of each storage conditions studied..... 33

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte et Problématique

Les cellules solaires, dispositifs qui permettent de convertir le rayonnement solaire en électricité grâce à l'effet photovoltaïque, se démocratisent et se développent de plus en plus en raison du contexte énergétique et environnementale actuel. La recherche autour des différentes technologies de dispositifs photovoltaïques ne cesse d'ailleurs de progresser, permettant une amélioration progressive de leurs performances et la réduction de ses coûts de production. On a ainsi assisté ces dernières décennies à l'émergence de cellules à haut rendement constituées d'une superposition d'alliages inorganiques semi-conducteurs qui, respectivement, permettent l'absorption de photons sur plusieurs gammes spectrales. Cet empilement de couches, majoritairement composés d'éléments III-V (AlInP, GaAs, GaInP, GaInAs, etc.), est créé par croissance épitaxiale sur des substrats possédant les mêmes caractéristiques cristallographiques comme le germanium (Ge). En raison de la rareté de ces matériaux et de la difficulté de leurs extractions, leur utilisation reste aujourd'hui peu durable et très coûteuse (plus de 30% du prix total de la cellule provient du substrat de Ge lui-même [1]), ce qui rend donc les dispositifs utilisant ces types de matériaux difficilement compétitifs pour des applications à plus large échelle face aux dispositifs standards à base de silicium. La réduction de l'utilisation de ces matières premières se révèle alors être un défi crucial pour l'avenir de la technologie photovoltaïque III-V. Dans cette optique, des recherches ont été et sont toujours menées pour diminuer la taille des cellules, notamment en termes de surface, par l'utilisation du photovoltaïque à concentration [2]. Une alternative est cependant possible : réduire leur épaisseur. Sur les presque 200 μm du substrat de germanium, utilisé de manière conventionnelle pour la fabrication de ce type de cellules solaires, seuls quelques microns sont réellement utiles. On constate alors que les 95% excédentaires de Ge ne sont présents qu'en tant que support mécanique, non récupérable après utilisation. La séparation des couches actives épitaxiées avec le substrat et son éventuelle réutilisation constituent ainsi une solution fortement intéressante, pouvant induire une importante réduction du coût écologique et économique de ces dispositifs solaires.

D'après la littérature, plusieurs techniques sont toutefois possibles pour parvenir à atteindre cet objectif tel que l'épitaxie distante dite de Van der Waals [10–13], le détachement mécanique

(Spalling) [14–17], la gravure chimique sélective (ELO – epitaxial lift-off) [3–8], , ou encore la gravure ionique réactive (Germanium on nothing) [9]. Bien qu’ils possèdent chacun de nombreux avantages, ces procédés partagent plusieurs inconvénients qui peuvent s’avérer problématiques pour des applications industrielles comme notamment leurs coûts, la complexité de leurs mises en pratique ou encore la détérioration des matériaux utilisée. D’autres travaux [18] ont cependant montré qu’une méthode alternative pouvait être envisagée afin de créer une interface séparatrice entre les couches épitaxiales et le substrat de Ge : la porosification par gravure électrochimique. Ayant le potentiel d’être peu couteuse, facilement réalisable, reproductible, et applicable sur de larges surfaces, cette dernière a été intégrée à une procédure complète visant à réutiliser le substrat de germanium dans le cadre de fabrication de cellules photovoltaïques de type III-V : le projet PEELER (Porous germanium Efficient Epitaxial LayEr Release). Fruit d’une collaboration internationale, ce projet de recherche d’envergure du LN2-3IT qui a pour objectif la création de cellules détachable, se divise en plusieurs étapes clés (représenté Figure 1.1) incluant la porosification du substrat de germanium, l’épitaxie d’éléments IV et III-V avec recuit *in situ*, la micro-fabrication, le détachement des cellules et le reconditionnement du substrat.

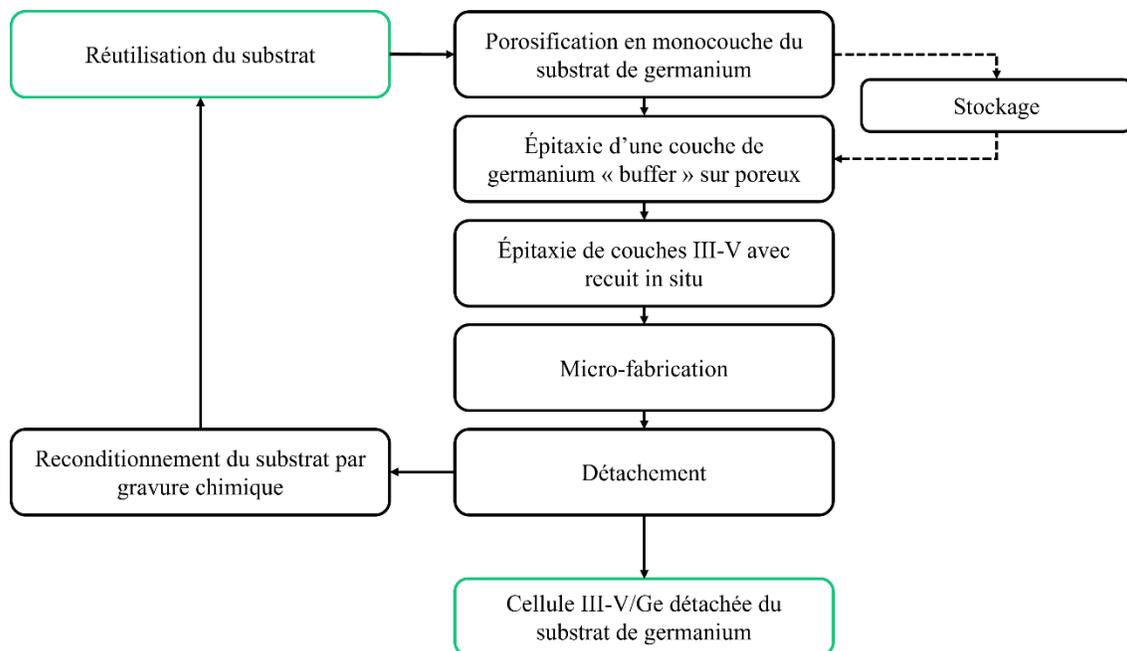


Figure 1.1 : Illustration schématique des étapes clés de la procédure PEELER et de leur agencement dans le cycle de fabrication.

Des recherches récentes ont d'ailleurs, grâce à l'association de plusieurs de ces étapes, mis en évidence le potentiel de ce procédé en démontrant la croissance de GaAs monocristallin sur nano-membrane de Germanium détachable et le reconditionnement du substrat après séparation [19]. Cependant, comme ses concurrentes, cette procédure doit prouver qu'elle peut être appliquée à l'industrie. Dans le but d'assurer sa compétitivité, des critères précis doivent impérativement être validés à chaque étape sur des aspects clés tels que la simplicité (nombre d'étapes majeures < 5), la reproductibilité, le coût (limitation du prix de l'ensemble de la procédure), la productivité (rapidité d'exécution) ainsi que la qualité (limitation des défauts) et sa préservation (limitation du vieillissement). Dans cette optique, un certain cahier des charges est à respecter concernant :

- **La porosification** : le procédé doit être facilement paramétrable, rapide à exécuter (entre 1 et 45 nm/min [20]), applicable sur de larges surfaces et reproductible. La couche poreuse créée doit être homogène.
- **Le stockage** : les wafers porosifiés doivent pouvoir être préservés pendant de longues périodes avant croissances (de quelques jours à plusieurs mois dépendamment du besoin en termes de stockage ou d'expédition). La préparation et le stockage de ces échantillons de germanium poreux avant épitaxie doit permettre la conservation de leur intégrité structurale, tant en terme morphologique qu'en termes de composition.
- **L'épitaxie** : La croissance épitaxiale d'éléments IV et III-V sur substrat poreux doit pouvoir être faite par MOCVD à haute température et sur de larges surfaces (wafer 4" notamment). Les couches déposées doivent être monocristallines avec peu de défauts et ne doivent pas s'auto-délayer.
- **La micro-fabrication** : les étapes doivent être adaptées au procédé PEELER (Gravure mesa pour contact-arrière en face avant, optimisation de la taille et du nombre de cellules par unité de surface pour les caractérisations...) et pouvoir être applicable sur large surfaces (100mm – 4"). Cette procédure doit permettre la démonstration de fonctionnalité de cellules III-V sur wafer 4" PEELER, avec des performances comparables à celles de cellules équivalentes fabriquées sur un wafer de Germanium non porosifié.
- **Détachement** : La technique de séparation doit permettre la préservation de l'intégrité des couches épitaxiales (pas de fissures ou défauts induits) et de la micro-fabrication appliquée. La procédure doit aussi être applicable sur de larges surfaces (4").

- **Reconditionnement** : Gravure reproductible et homogène, induit une faible rugosité de surface après traitement.

Plusieurs de ces points ont déjà été abordés dans différentes études, particulièrement concernant la porosification [20], l'épitaxie [19,21] et le reconditionnement de wafer après utilisation [22,23]. Mes travaux se sont donc logiquement axés sur les briques technologiques restantes, c'est-à-dire : le stockage des échantillons après porosification, le détachement de couches épitaxiales et enfin la micro-fabrication et caractérisation de cellule III-V sur wafers PEELER ($Ge_{\text{buffer}}/Ge_{\text{poreux}}/ Ge_{\text{bulk}}$).

1.2 Question de recherche

Comment alors démontrer l'applicabilité industrielle des étapes de stockage, de micro-fabrication et de détachement de l'approche PEELER pour la fabrication de cellules photovoltaïque de type III-V détachable du substrat de germanium et possédant des performances comparables à la littérature ?

1.3 Objectifs du projet de recherche

À la lumière de cette question, l'objectif principal de cette thèse est donc de prouver que l'utilisation du procédé PEELER répond aux critères concernant le stockage longue durée d'échantillons poreux, la micro-fabrication de cellules solaires III-V hautes performances et le détachement de couches épitaxiales sans défauts, qui sont des points indispensables pour une future industrialisation. Pour cela, les études menées se divisent donc en trois sous-objectifs :

- 1.3.1 Augmenter le temps de conservation des wafers porosifiés avant croissance épitaxiale
- 1.3.2 Démontrer le détachement contrôlé d'une couche épitaxiale crue sur germanium poreux
- 1.3.3 Fabriquer une cellule solaire III-V haute performance sur substrat de germanium porosifié

1.4 Contributions originales

Les contributions originales exposées dans cette thèse sont :

1.4.1 Contributions annoncées de l'article « Évolution morphologique et chimique du germanium poreux monocristallin dans différentes conditions environnementales »

La contribution de cet article à la littérature sera en premier lieu de mettre en évidence les mécanismes et facteurs responsables de la détérioration du germanium poreux en étudiant son vieillissement dans différentes conditions environnementales. Une fois identifiés, ces paramètres devront être contrôlés (limités) dans le but de proposer des solutions de stockage d'échantillons afin de préserver leur nature (limitation de la quantité d'oxydes) ainsi que leur morphologie sur des durées pouvant excéder trois mois (pas de changement d'aspect de la couche poreuse). Ces critères sont importants si les échantillons poreux sont produits et envoyés à des clients/partenaires ou tout simplement entreposés pour de futures croissances épitaxiales.

1.4.2 Contributions annoncées de l'acte de conférence « Micro-fabrication et transfert de couches épitaxiales de Germanium crue sur Ge poreux »

Cet article prouvera la possibilité de détacher une membrane de germanium épitaxiée et micro-fabriquée (ayant subi une photolithographie et métallisation) grâce à la présence d'une couche poreuse et de l'utilisation d'une technique de séparation appropriée. L'originalité de cette dernière réside dans le fait qu'elle doit être simple (moins de 5 étapes principales), reproductible (taux de réussite du détachement supérieur à 70%) et permettre la préservation de l'intégrité structurale (pas de fissures et de défauts ponctuels induits) des membranes détachées et de leurs contacts métalliques lors de son exécution.

1.4.3 Contributions annoncées de l'article « Cellules solaires GaAs à haut rendement fabriquées sur substrat de germanium poreux grâce à la technologie PEELER »

Dans ce dernier article, une structure de GaAs sur couche de Ge sera épitaxiée sur un wafer 4'' de germanium porosifié. Plusieurs cellules seront ensuite fabriquées à différents endroits de la surface pour s'assurer de l'homogénéité des caractéristiques. La contribution principale de ce travail est qu'il permettra de prouver l'applicabilité du procédé PEELER pour la fabrication de cellules III-V hautes performances détachables du substrat et démontrera la compatibilité des wafer porosifiés avec la technique de croissance épitaxiale MOCVD qui est très largement utilisé dans le domaine

de l'industrie.

1.5 Plan du document

Cette thèse est hiérarchisée en six chapitres :

Le *Chapitre I*, introduit le travail effectué lors de cette thèse en présentant la problématique liée au coût écologique et économique des cellules III-V sur substrat de germanium. Cette partie met en évidence le fait qu'il est possible, et surtout nécessaire, de réduire l'utilisation de matière première et plus particulièrement du substrat de ces dispositifs solaires. Les différentes méthodes pouvant répondre à ce défi sont exposées et la pertinence de l'utilisation spécifique de la gravure électrochimique est explicitée. L'énumération des travaux déjà entrepris dans le cadre de l'utilisation de cette dernière ainsi que les critères nécessaires à son industrialisation permet ensuite à ce chapitre de définir précisément la question de recherche sur laquelle se base ce doctorat. Enfin, une rétrospective des objectifs/sous-objectifs et des contributions originales des articles constituant ce document viens clôturer cette section.

Le *Chapitre II*, éclaire les différents domaines requis pour la compréhension de l'ensemble des travaux présents dans ce document. Il situe le projet par rapport à l'état de l'art concernant les objectifs de recherche définis précédemment. Pour justifier de manière cohérence l'emploi de la gravure électrochimique, cette partie détaille dans un premier temps les méthodes permettant la création d'interfaces séparatrice entre des couches épitaxiales et leur substrat puis compare leur utilisation pour la fabrication de cellules solaires III-V détachables. Dans ce même cadre, une revue des étapes de collages et transferts utilisées est ensuite effectuée afin de comprendre les choix réalisés lors de l'étude du *Chapitre IV* sur le détachement de couches épitaxiales. Après quoi, relativement au travail fait sur le vieillissement des substrats porosifiés, une troisième sous-section vient décrire la littérature sur les mécanismes mis en jeu lors de la détérioration des semi-conducteurs au cours du temps et met en évidence des méthodes permettant de les limiter. Ces références ont pour objectif d'appuyer les résultats observés lors de l'analyse de l'influence des conditions ambiantes durant le stockage d'échantillons de germanium poreux. Pour finir, dans le but de positionner les performances de notre dispositif fabriqué sur germanium poreux, un recensement de l'efficacité des meilleures cellules simple-jonction (s-j) GaAs conventionnelles et amincies par les différentes procédures énumérées plus tôt est finalement entrepris.

Le *Chapitre III*, quant à lui, présente le premier article de cette thèse. Ce papier, soumis dans le journal *Advanced materials Interfaces*, explore les mécanismes responsables de la transformation morphologique du germanium poreux monocristallin (créé par gravure électrochimique) au cours du temps, et ce, en fonction des paramètres ambiants. La préservation de la nature et de l'intégrité structurale des wafers nano-structurés lors de leur stockage étant un critère indispensable à une future application industrielle, des solutions à ces problèmes de vieillissement (détériorations) sont proposées.

Le *Chapitre IV*, met en avant un second article de type acte de conférence (proceeding) qui s'axe sur la recherche d'une technique de collage et transfert de couches épitaxiées sur germanium poreux. En tant que preuve de concept, cette étude démontre la possibilité de détacher sans défaut des membranes de Ge de surface supérieures à 2 cm² épitaxiées sur substrat porosifié dans le cadre du projet PEELER.

Le *Chapitre V*, présente le dernier article de cette thèse. Celui-ci, soumis dans la revue *Solar RRL*, met en évidence la création de cellules simple-jonction GaAs détachable du substrat. Cet article montre que les 22 dispositifs photovoltaïques caractérisés, fabriqués sur un wafer PEELER (Ge_{buffer}/Ge_{poreux}/Ge_{bulk}), possèdent des efficacités comparables à ceux sur bulk (conventionnels) et sont même plus performants que la plupart des cellules détachables issues de méthodes concurrentes.

Le *Chapitre VI* conclut ce document en résumant les accomplissements clés de ce doctorat et en exposant les perspectives induites par les questions restantes.

CHAPITRE 2 - ÉTAT DE L'ART

2.1 Principales techniques permettant la création d'une interface séparatrice entre les couches épitaxiales avec leur substrat

2.1.1 L'épitaxie distante dite de Van der Waals

Description

L'épitaxie « à distance » dite de Van der Waals est une méthode d'épitaxie sur substrat recouvert d'une ou plusieurs couches de matériau à « deux dimensions » (2D) comme illustré sur la Figure 2.1. Lors de la croissance épitaxiale se produit sur ce type de couches bi-dimensionnelles, des interactions de type van der Waals, permettant une relaxation importante des contraintes du réseau cristallin et une perméabilité de l'information cristallographie du substrat vers les couches épitaxiées. De nombreux types d'interfaces 2D comme le graphène, le fluorographène ou le nitrure de bore peuvent ainsi être utilisés. L'avantage additionnel de ces matériaux minces est qu'ils ne créent pas de liaisons covalentes à leur surface, ce qui permet le détachement des couches épitaxiales a posteriori.

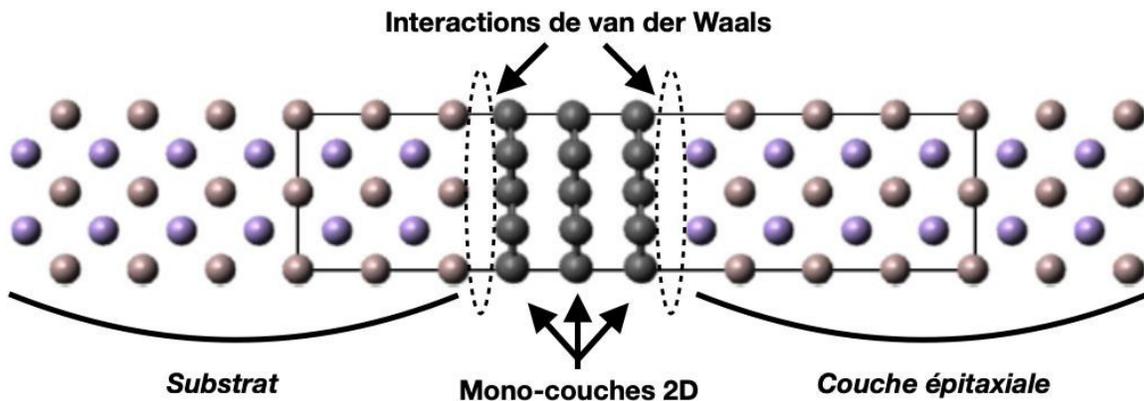


Figure 2.1 : Illustration schématique de l'épitaxie de Van der Waals : croissance « distante » par le biais d'une interface de matériaux bi-dimensionnels [10].

Technologies basées sur la croissance de matériaux III-V à travers plusieurs matériaux bi-dimensionnels

Bien qu'aucun article ne relate encore la preuve d'une fabrication de cellules solaires hautes performances détachables ou détachées du substrat par l'utilisation de l'épitaxie à distance (de

Van der Waals) sur matériaux 2D, la littérature dans le champ de recherche de cette technique a démontré son efficacité potentielle dans beaucoup d'applications notamment en électronique, opto-électronique ou encore en électrochimie [10,13]. L'une des difficultés principales auquel sont confrontés les chercheurs aujourd'hui est la fabrication du matériau 2D en lui-même et leur application pratique à plus grande échelle. En effet, malgré les avancées considérables dans ce domaine et le potentiel extraordinaire de cette technique, la création de feuillets bi-dimensionnels uniformes (sans défauts et imputées) sur de larges surfaces est l'un des défis encore difficiles à relever [10-13]. La complexité de contrôle de la cinétique de croissance des matériaux 2D induit souvent une inhomogénéité d'épaisseur et des orientations variables des couches créées, rendant compliquée l'obtention de feuillets uniformes sur toute la surface du substrat [10-13]. Additionnés à la difficulté de trouver les conditions de croissance idéale pour la croissance de matériaux III-V monocristallins, ce challenge prouve que cette méthode nécessite encore des recherches approfondies avant d'espérer une application à l'industrie.

2.1.2 Le détachement mécanique (Spalling)

Description

Cette méthode de séparation est basée sur la propagation d'une fissure transversale (parallèle à la surface) en mode d'écaillage (Spalling) dans un substrat, et ce, grâce à la présence d'une couche de contrainte (métallique) [14–17]. Cette fracture est assistée mécaniquement de manière contrôlée par une couche de maintien flexible comme représenté sur la Figure 2.3.

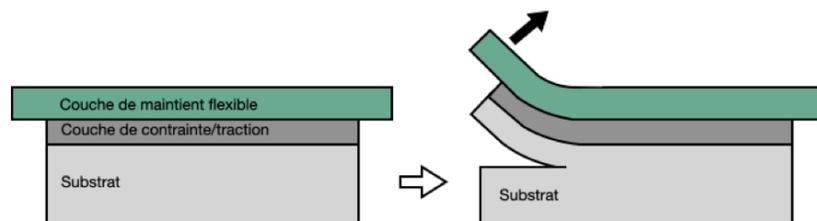


Figure 2.2 : Illustration du procédé de détachement mécanique par écaillage (Spalling).

Utilisation de la technique de Spalling dans le cadre de la fabrication de cellules solaires III-V fines

On distingue deux approches utilisant le Spalling : la croissance épitaxiale et la fabrication de cellules solaires avant détachement (incluant les méthodes directes [24] et inversée [25]) ou

après détachement [16]. Toutes ces variantes ont d'ailleurs démontré la preuve que cette technique de séparation mécanique permet la fabrication de cellules solaire III-V fonctionnelles détachées du substrat. On note cependant que les défauts systématiquement induits à l'interface séparatrice lors du détachement mécanique (l'écaillage périodique en forme « d'arêtes » observé pour les substrats d'orientation cristallines $\langle 100 \rangle$) et leurs incidences néfastes sur la qualité des croissances épitaxiale à grande échelle (propagation des défauts vers la surface lors de l'épitaxie de matériaux III-V) demeurent encore problématiques. En plus d'études plus larges sur la possibilité de cyclage du procédé (preuve de détachements successifs réussis sur un même substrat), cette méthode doit donc démontrer la capacité de produire des membranes avec peu ou sans défauts, et ce, sans nécessiter d'étapes supplémentaires de gravure (polissage de surface après séparation). Ces différents points sont déterminants si cette procédure de détachement mécanique veut assurer sa compétitivité industrielle face à d'autres techniques, notamment concernant le nombre d'étapes et leurs coûts.

2.1.3 La gravure chimique sélective (epitaxial lift-off - ELO)

Description

La technique de création d'interface séparatrice entre les couches épitaxiales et leur substrat par gravure chimique sélective (epitaxial lift-off - ELO) est une méthode utilisant une superposition de matériaux épitaxiés incluant une couche sacrificielle pouvant être dissoute de manière préférentielle par gravure chimique (Figure 2.3).

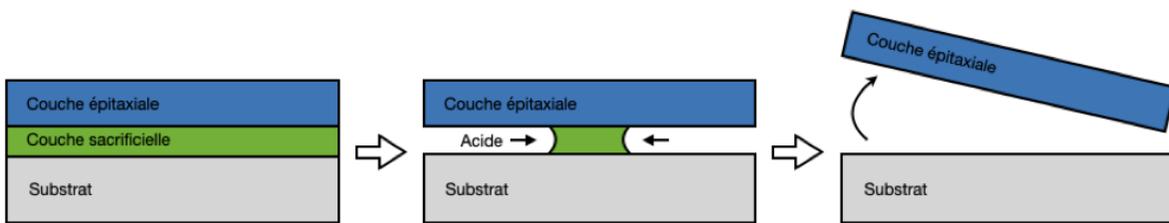


Figure 2.3 : Illustration schématique du procédé de gravure chimique sélective (ELO).

Utilisation de la technique d'ELO dans le cadre de la fabrication de cellules solaires III-V fines

La méthode d'ELO pour la fabrication et le détachement de cellule III-V a déjà fait ses preuves. En effet, des couches épitaxiales de GaAs [3,8,26] ou encore d'InGaAs [7] détachées du substrat

par gravure sélective de couches sacrificielles d'AlAs et/ou d'InAlAs ont plusieurs fois permis la création de dispositifs photovoltaïques minces performants. Cette technique est rapide (entre 5 et 15 $\mu\text{m}/\text{min}$ [89]), applicable sur de larges surfaces et possède l'avantage de donner une surface peu rugueuse ($\text{RMS} < 3 \pm 0,2 \text{ nm}$) après séparations des couches épitaxiales, assurant la multiple réutilisation du substrat sans reconditionnement préalable. Il a même été démontré que l'ELO pouvait permettre de détacher simultanément plusieurs empilements de matériaux III-V par gravure synchrone de différentes strates de matériaux sacrificielles, augmentant considérablement la productivité associée à l'utilisation de cette procédure. Certains aspects restent toutefois incompatibles à long terme avec une industrialisation, comme : la possibilité de détérioration des couches épitaxiales par l'utilisation de la gravure chimique, l'applicabilité limitée à certains types de matériaux et le prix de la création des couches d'AlAs et InAlAs (par épitaxie, 2.8 millions de dollars US par réacteur MOCVD [90]).

2.1.4 La gravure ionique réactive

Description

La gravure ionique réactive (RIE) représentée sur la Figure 2.4 est une technique de gravure plasma mettant en jeu la synergie d'espèces chimiquement actives et d'un bombardement ionique. Lors de ce processus, les espèces excitées par décharge radiofréquence (RF) (radicaux, ions) attaquent de manière directionnelle (gravure anisotrope) un substrat cible dans un réacteur basse pression.

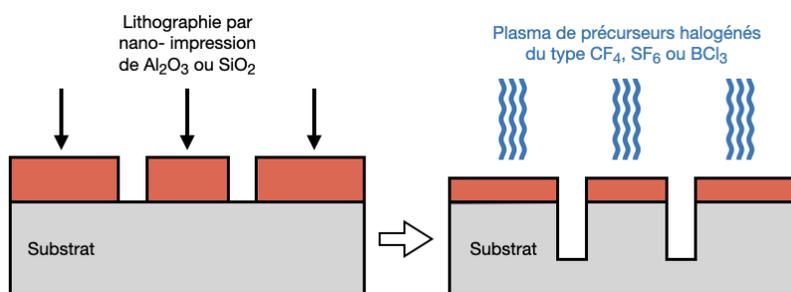


Figure 2.4 : Illustration du procédé de gravure ionique réactive (RIE).

Utilisation de la RIE dans le cadre du procédé Germanium on nothing (GON) pour la fabrication de cellules solaires III-V fines

La gravure ionique réactive sur un substrat lithographié permet la création précise et contrôlée

de sillons localisés. Lorsqu'ils sont gravés de manière périodique (avec un rapport de forme particulier) et qu'ils sont associés à une étape de recuit, ces motifs se restructurent pour former une membrane sur couche de vide. Cette technique a d'abord été développée sur substrat de silicium [27] et a ensuite été adaptée et appliquée sur germanium pour la fabrication de cellules simple-jonction GaAs [9]. Malgré la reproductibilité, le contrôle et la précision avérée de la procédure GON, son industrialisation demeure limitée en raison du coût élevé de la RIE elle-même (plusieurs centaines de milliers de dollars US par équipement [91]).

2.1.5 La gravure électrochimique

Description

La gravure électrochimique (porosification) est une technique simple qui associe l'utilisation d'une solution constituée d'un acide halogéné (souvent de l'acide fluorhydrique - HF) et d'un solvant avec l'application d'un courant électrique dans le but de créer des pores dans un matériau semi-conducteur (Silicium, Germanium...), comme illustré sur la figure 2.5.

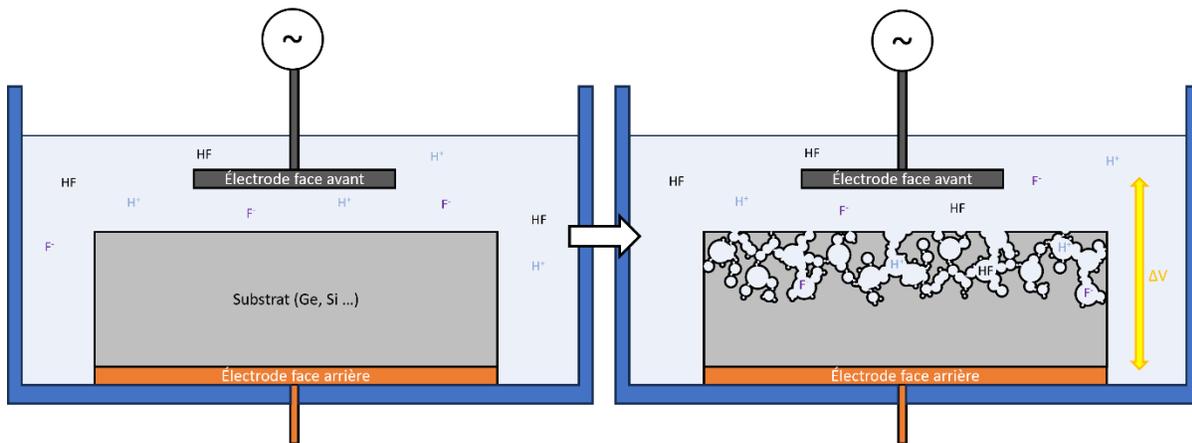


Figure 2.5 : Illustration schématique du procédé de gravure électrochimique.

Pour le cas du germanium, le processus de gravure comprend en général plusieurs étapes : dans un premier temps, une hydrogénation de la surface du wafer se produit grâce à l'hydrogène (H) provenant de l'eau et de l'acide présents (utilisation conventionnelle d'un acide halogéné en solution aqueuse). Ensuite, une attaque de la liaison Ge-H créée se produit, induisant le recouvrement progressif de l'atome de germanium qui permet finalement son extraction vers la solution. À la fin de ce processus, une couche d'oxyde vient recouvrir l'interface. Cette

oxydation vient limiter la porosification en profondeur, incitant ainsi la gravure à se produire de manière isotrope, ce qui finit par dissoudre les amas (murs des pores) [28]. Pour remédier à ce problème, une méthode de gravure électrochimique par application de pulsations électriques de polarité alternée (bipolar electrochemical etching - BEE) a été développée. Cette technique se base sur l'application d'un courant alternatif à fréquence variable [28,29]. L'ajout d'une impulsion cathodique permet de remplacer les anions (HO^- et F^-) par des ions hydrogène (H^+), créant ainsi une couche de passivation par hydrogénation forcée qui empêche l'oxydation et permet l'initiation d'un nouveau cycle de gravure. Il existe deux principaux types de régimes en courant pulsé (alterné) décrits dans la littérature : la gravure électrochimique bipolaire conventionnelle ou « conventional bipolar electrochemical etching » (CBEE), qui se caractérise par des longues impulsions (d'une à plusieurs secondes) ainsi que des densités de courant inférieures à 10 mA/cm^2 , et la gravure électrochimique bipolaire rapide ou « fast bipolar electrochemical etching » (FBEE), qui combine des densités de courant élevées ($\gg 10 \text{ mA/cm}^2$) avec des courtes impulsions ($< 1 \text{ s}$).

Utilisation de la gravure électrochimique dans le cadre du procédé PEELER pour la fabrication de cellules solaires III-V fines

Comme explicité précédemment, la gravure électrochimique bipolaire a notamment été utilisée et optimisée dans le cadre du projet PEELER de l'université de Sherbrooke, qui a pour but de détacher des cellules de type III-V crues sur substrats de $\text{Ge}_{\text{buffer}}/\text{Ge}_{\text{poreux}}/\text{Ge}_{\text{bulk}}$ réutilisables. Cette technique de création d'interfaces séparatrices a de nombreux avantages. Premièrement, en raison du nombre limité d'étapes et d'éléments (acide, solvant, électrodes et générateur de courant) nécessaire à son exécution, elle est bien moins coûteuse à mettre en place (coût global estimé à quelques centaines de dollars US) que la plupart des autres méthodes précédemment énumérées.

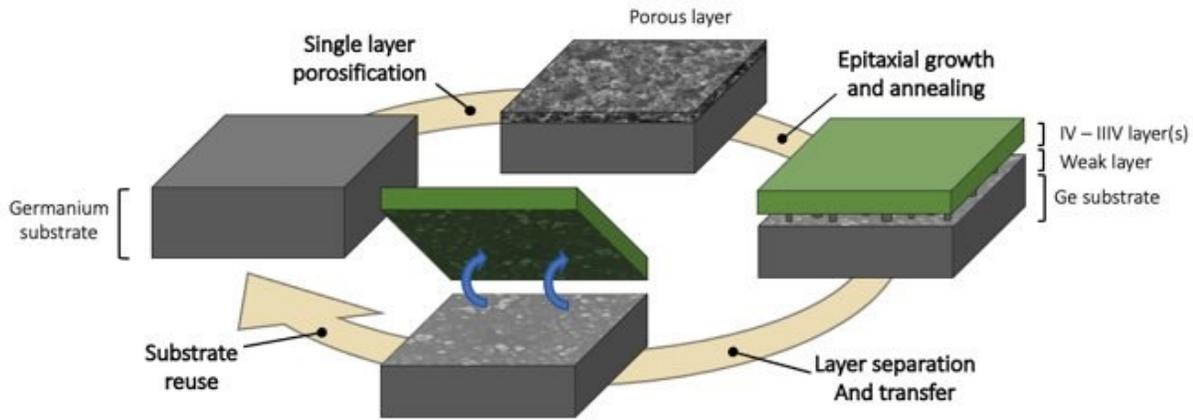


Figure 2.6 : Illustration de cycle PEELER.

Ensuite, au même titre que la procédure GON, la nano-structuration de la surface par porosification électrochimique peut être appliquée sur un wafer 4'' de germanium (large surface couramment employée dans l'industrie). La couche poreuse ainsi créée est uniforme, tant latéralement (sur toute la surface) qu'en termes d'épaisseur. Des études [20,29,30] ont même montré que les caractéristiques de ce $\text{Ge}_{\text{poreux}}$ (morphologie, épaisseur, porosité) était ajustable par modifications de certains paramètres de gravure tels que la densité de courant appliqué, le temps de pulsation, les proportions d'acide/solvant ou encore la durée totale de la procédure. Tous ces aspects font donc de cette procédure une candidate intéressante dans la course à la séparation de couches épitaxiale III-V à l'échelle industrielle.

2.1.6 Comparaison des différentes techniques et conclusion

Si l'on compare les avantages et inconvénients de chaque procédé et leur capacité à remplir les critères d'industrialisation comme résumé dans la Table 2.1, on remarque qu'à l'exception de l'épitaxie de Van der Waals tous valident la majorité des besoins qu'impliquerait une production à plus grande échelle. Dans chaque cas des améliorations sont encore nécessaires, néanmoins, l'utilisation de la gravure électrochimique se démarque par ses nombreux avantages. Dans le cadre du projet PEELER, certaines étapes demeurent toutefois peu développées. En effet, comme souligné dans l'introduction, des recherches approfondies sont encore à effectuer concernant la limitation du vieillissement du germanium poreux lors de son stockage, la démonstration de détachement complet sans défaut de couches épitaxiale crues sur $\text{Ge}_{\text{poreux}}$ et la preuve de concept de cellule III-V fonctionnelles sur substrat PEELER.

Table 2.1 : Comparaison des différentes techniques de création de couches séparatrice [3-18] pour détachement de couches épitaxiales dans le but de fabriquer des cellules III-V amincies.

Méthode	Avantages	Inconvénients	Validation des critères d'industrialisation
Épitaxie distante (Van der Waals)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Réutilisation potentiellement infinie du substrat ➤ Interface de séparation peu rugueuse 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Difficulté de synthèse des matériaux 2D ➤ Pas encore appliquée à la fabrication de cellule III-V ➤ Croissance parfois polycristalline 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Économique <input checked="" type="checkbox"/> Simple (nombre d'étapes < 5) <input type="checkbox"/> Reproductible (fiable) <input type="checkbox"/> De qualité (défauts limitées) <input checked="" type="checkbox"/> Faible vieillissement
Détachement mécanique (Spalling)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Simplicité d'exécution ➤ Rapidité d'exécution ➤ Coût faible 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Défauts systématiques à l'interface après détachement ➤ Difficulté de croissance de qualité sans reconditionnement préalable de la surface détachée 	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Économique <input checked="" type="checkbox"/> Simple (nombre d'étapes < 5) <input type="checkbox"/> Reproductible (fiable) <input type="checkbox"/> De qualité (défauts limitées) <input checked="" type="checkbox"/> Faible vieillissement
Épitaxial lift-off (ELO)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Gravure simultanée de plusieurs couches sacrificielles ➤ Reproductibilité ➤ Qualité des couches épitaxiées ➤ Surface prête pour l'épitaxie après séparation sans reconditionnement nécessaire 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Légère dégradation des couches épitaxiale dû à la gravure chimique ➤ Prix de la croissance épitaxiale des couches sacrificielles ➤ Application limitée à certains types de matériaux 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Économique <input checked="" type="checkbox"/> Simple (nombre d'étapes < 5) <input checked="" type="checkbox"/> Reproductible (fiable) <input type="checkbox"/> De qualité (défauts limitées) <input checked="" type="checkbox"/> Faible vieillissement
Germanium on nothing (GON)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Précision et contrôle de la méthode de gravure ➤ Qualité des couches épitaxiées ➤ Rapidité d'exécution 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Prix de l'étape de gravure ionique réactive (RIE) ➤ Nécessité d'un masque ➤ Nombre d'étapes élevée 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Économique <input type="checkbox"/> Simple (nombre d'étapes < 5) <input checked="" type="checkbox"/> Reproductible (fiable) <input checked="" type="checkbox"/> De qualité (défauts limitées) <input checked="" type="checkbox"/> Faible vieillissement
PEELER (Gravure électrochimique)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Contrôle de la méthode de gravure ➤ Coût faible ➤ Simplicité d'exécution ➤ Qualité des couches épitaxiées ➤ Rapidité d'exécution 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Détérioration importante du poreux avec le temps dû à sa grande surface spécifique ➤ Technique de détachement non maîtrisée (contrôlée) ➤ Pas encore appliquée à la fabrication de cellule III-V 	<ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Économique <input checked="" type="checkbox"/> Simple (nombre d'étapes < 5) <input checked="" type="checkbox"/> Reproductible (fiable) <input checked="" type="checkbox"/> De qualité (défauts limitées) <input type="checkbox"/> Faible vieillissement

2.2 Vieillissement des substrats semi-conducteurs bulks et poreux

2.2.1 Généralités : mécanismes du vieillissement

Le vieillissement d'un matériau est un processus qui entraîne la dégradation progressive, rapide ou lente, d'une ou plusieurs de leurs caractéristiques au cours du temps. Cette évolution dépend essentiellement de l'environnement dans lequel se trouve ledit matériau ou des actions appliquées sur lui. Deux catégories principales de sources de détérioration peuvent être observées :

- L'usure physique : issue des actions mécaniques entreprise sur le matériau comme le frottement (l'abrasion, l'adhésion et l'érosion par contact continu ou répété) ou la déformation par contrainte ponctuelle (compression/traction courte), et par la fatigue (contrainte continue longue ou répétée).
- L'usure chimique : résultante de changement interne, de nature (propriétés) ou de composition, du matériau par corrosion (action chimique venant de son environnement) ou encore par énergie induite (exposition à la chaleur, à des particules chargées ou à des rayonnements). Comme l'usure physique, les dégradations de types chimiques peuvent induire des transformations morphologiques.

Ces multiples causes de vieillissement, sur des durées plus ou moins longues, peuvent parfois entraîner la destruction complète du matériau sujet.

2.2.2 Cas des wafers de Silicium et Germanium

Au même titre que tous les autres types de matériaux, les semi-conducteurs sont soumis au vieillissement, et donc aux détériorations variées qui y sont associées. Dans le cas particulier des substrats de silicium et germanium, en raison de leur nature et leur utilisation spécifique dans le domaine de l'électronique ou de l'énergie, c'est le vieillissement de leurs propriétés structurales et électriques qui sont les plus couramment étudiées dans la littérature. En effet, le cadre et l'environnement dans lequel ces matériaux sont employés peut venir dégrader leurs caractéristiques et ainsi, plus généralement, diminuer les performances des dispositifs fabriqués à partir de ceux-ci [35]. En tenant donc compte du contexte de leur utilisation, les conditions de pression et de température ainsi que les constituants de l'atmosphère ambiante (dioxygène, eau,

poussières et autres contaminants) se révèlent être les facteurs ayant la plus grande probabilité de causer la détérioration du silicium et germanium au cours du temps en raison de leur omniprésence. Chacun de ces paramètres les dégradant de manière différente :

Température & Pression : Des recherches ont montré que ce facteur ambiant pouvait affecter de manière importante les propriétés électriques du germanium et du silicium. En effet, avec l'augmentation de la température, on constate notamment que leur résistivité augmente [36] et que leur perméabilité aux impuretés s'accroît [37] (infiltration d'atomes/dopants « parasites » métalliques ou non dans les semi-conducteurs par diffusion). Certaines de ces études montrent que les changements importants de température induisent aussi des dégradations cristallographiques [37]. L'énergie thermique et ses variations favorisent la migration de défauts de la surface vers l'intérieur du matériau étudié, ce qui a pour conséquence directe la création de centres de recombinaisons, et donc la diminution du temps de vie des porteurs de charges en leurs seins. La pression quant-à-elle est analogue à une action mécanique. Elle va exercer une influence indirecte sur les propriétés du silicium et germanium. Au-delà des risques de dégradations structurales potentiellement créées par les déformations physiques qu'elle peut générer, la pression atmosphérique agit comme amplificateur de certains mécanismes, notamment en augmentant la température et la densité de matière présente au contact des matériaux assujettis au vieillissement [38,39].

Dioxygène : Cette molécule, présente sous forme gazeuse à température ambiante à hauteur de 21% dans la composition de l'atmosphère ambiante, est très souvent présente dans le cadre d'utilisation ou de fabrication des wafers de silicium et germanium. Isolée, elle est majoritairement associée à la formation d'une couche de sous-oxydes natifs à la surface de ces substrats semi-conducteurs [40,41]. Même si son épaisseur tend à se limiter en surface en raison de la passivation qu'elle engendre (barrière créée entre le dioxygène ambiant et la surface), la couche de sous-oxyde induit des modifications importantes sur les propriétés du matériau exposé (tant en terme physique que chimique). Compte tenu de sa forme majoritairement amorphe et de ses propriétés diélectriques (nature isolante des oxydes de Ge et Si), le semi-conducteur oxydé voit généralement sa rugosité de surface croître et son band-gap à l'interface avec l'air augmenter.

Eau : Seule et sous forme liquide, l'eau pure est un agent gravant. Bien que la couche de sous-

oxydes natifs formée au bout d'une période donnée dans l'eau soit semblable à celle qui se crée en présence de dioxygène gazeux uniquement, $H_2O_{(l)}$ grave cependant de manière continue le matériau (action conjointe d'oxydation et de dissolution progressive de la couche d'oxyde créée). Sous sa forme gazeuse dans l'air ambiant, l'humidité entre en synergie avec le dioxygène formant de hauts degrés d'oxydation stables : le SiO_2 et le GeO_2 [40,41]. L'influence de cette action conjointe de O_2 et H_2O va avoir pour conséquence l'exacerbation des modifications électriques et morphologiques observées dans le cas de l'oxydation limitée dans une enceinte sèche (O_2 seul sans humidité).

Poussières & autres contaminants : au sens large, les poussières et autres contaminants présents dans l'air représentent un vaste éventail de possibles agents pouvant entraîner le vieillissement d'un matériau semi-conducteur [42]. Ces contaminants créent souvent des dépôts indésirables qui induisent des détériorations locales et variées à la surface des wafers.

2.2.3 Cas du Silicium poreux et du Germanium poreux

De manière analogue au silicium et germanium bulk, le Si poreux et Ge poreux subissent les influences de leurs environnements au cours du temps. Dans le même contexte de fabrication et d'utilisation où il y a fréquemment exposition à l'air, la littérature nous montre que les mécanismes de dégradation liés à l'oxydation de ces semi-conducteurs poreux sont semblables à ceux des mêmes matériaux non-poreux, mais sont exacerbés en raison de leur surface spécifique plus importante [43]. D'autres types de détériorations, optiques cette fois-ci, apparaissent du fait des applications supplémentaires qu'ont ces semi-conducteurs poreux. En effet, leurs propriétés électroluminescentes ou encore leur transparence aux infra-rouges (IR) sont aussi affectés négativement à cause des caractéristiques optiques différentes des matériaux une fois oxydés [43,44].

2.2.4 Solutions pouvant limiter le vieillissement du Silicium poreux et du Germanium poreux

Beaucoup de techniques sont possibles pour réduire l'oxydation d'un semi-conducteur : passiver sa surface [45–49], traiter la couche d'oxydes natifs par traitement physique ou chimique [42,50–52], stocker les échantillons dans une enceinte qui limite les contacts avec les facteurs oxydants [44,53]. Souvent, ces méthodes sont limitées en termes de durée d'efficacité

et/ou peuvent être destructives (notamment celles qui utilisent la gravure pour le retrait des oxydes). Pour toutes ces raisons, ces solutions ne peuvent pas toutes s'appliquer au cas particulier qui nous intéresse.

2.2.5 Conclusion et liens avec la thèse

Dans cette partie la littérature nous a montré que le germanium, au même titre que d'autres semi-conducteurs comme le silicium, peut subir des modifications au cours du temps. De manière plus spécifique, les constituants de l'enceinte où se trouve un échantillon (particules organiques et inorganiques, poussières, gaz, vapeurs, solutions...) sont les facteurs principaux responsables des transformations chimiques et/ou morphologique qui se produisent en son sein. D'autres paramètres comme les rayonnements ou la température peuvent influencer sur l'évolution du matériau en exacerbant ou accélérant certaines des réactions mises en jeu lors de son vieillissement. Dans le cas du germanium poreux, en raison de sa surface spécifique très importante, les détériorations induites peuvent être majeures. Malgré les nombreuses études trouvées dans la littérature en rapport avec le vieillissement des semi-conducteurs et plus particulièrement concernant celui du germanium poreux, très peu d'informations sont données sur :

- La corrélation entre la détérioration morphologique (destruction) des couches de germanium poreux et les conditions ambiantes.
- Les mécanismes précis et ordres d'apparitions des différents états d'oxydation du germanium au cours du temps dépendamment de l'environnement dans lequel il se trouve.

Ces informations seront cruciales pour comprendre les processus responsables, dans notre cas, de la dégradation des couches poreuses avant épitaxie. Comme présenté dans le chapitre 4, cette compréhension plus spécifique nous permettra d'isoler les facteurs majoritairement responsables des détériorations visibles, nous aidant ainsi à proposer des méthodes non destructives permettant de stocker durablement les échantillons de germanium mésoporeux monocristallins.

2.3 Collage, détachement et transfert de cellules

De manière générale, bon nombre de techniques différentes peuvent être utilisées pour le collage, détachement et le transfert de couches mince. Le critère essentiel dans ce genre de procédure réside dans la préservation de l'intégrité structurale des échantillons à détacher. Pour le cas particulier de la séparation de couches épitaxiales de leur substrat, plusieurs paramètres sont à considérer tels que les caractéristiques du matériau à transférer et particulièrement sa fragilité (capacité de résistance aux contraintes) ou encore la force d'adhésion présente à l'interface avec le substrat. Pour nous aiguiller et finalement parvenir à démontrer la possibilité de détachement de couches épitaxiales sur substrat PEELER, une description non exhaustive des méthodes de collage et transfert employées dans les procédures concurrentes va être effectuée dans cette partie.

2.3.1 Méthodes de collage, détachement et transfert des couches épitaxiales avec le substrat germanium dans le cadre du Spalling (Détachement mécanique)

Le Spalling nécessite un contrôle extrêmement précis des paramètres régissant son exécution. La moindre variation de vitesse, d'angle de courbure ou de force appliquée lors du détachement entraîne inévitablement des variations dans la profondeur de propagation du front de Spalling (d'écaillage), induisant des inhomogénéités d'épaisseur du film mince ainsi créé [15]. Même si le détachement mécanique manuel est répandu, différentes solutions plus complexes ont été imaginées pour palier à ce type de problèmes : le « spaller a coin » [31], le « spaller a rouleau simple » [17] et le « spaller a rouleau double » [32], comme illustrées sur la figure 2.7.

Dans chaque cas, une couche de stress - ou stressor - (généralement de Nickel) vient appliquer

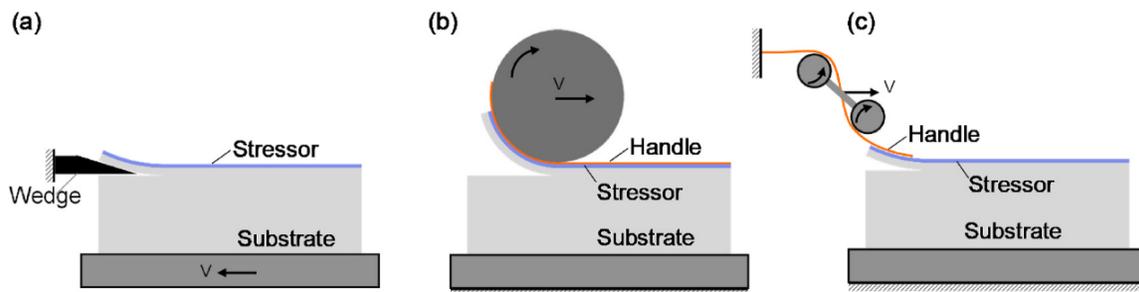


Figure 2.7 : Illustration schématique du (a) « spaller a coin », du (b) « spaller a rouleau simple » et du (c) « spaller a rouleau double ». [21]

une contrainte en tension (courbure) à la surface du wafer de germanium facilitant la propagation de front de Spalling. Pour venir assister le détachement une couche de maintien, sous forme de bande adhésive flexible dont l'adhérence (contact intime) est optimisée par dégazage sous vide, est ensuite positionnée sur le stresser. Aux vues du succès des détachements par le biais de cette méthode, l'utilisation d'une bande adhésive flexible est donc à envisager pour les tentatives de séparation de notre étude (PEELER).

2.3.2 Méthodes de collage, détachement et transfert des couches épitaxiales avec le substrat germanium dans le cadre de l'ELO (Gravure chimique sélective)

La ELO, utilisant la gravure chimique comme moyen de séparation, n'a pas forcément besoin de couche de maintien pour aider au détachement. Cependant, les couches minces ainsi dissociées de leur wafer ont besoins d'un nouveau substrat « hôte » surtout si celles-ci ont une épaisseur très faible (de l'ordre de quelques microns). À cet effet, certaines études utilisant la gravure chimique sélective pour la fabrication de dispositifs électroniques décrivent des collages et moyens de transferts variés tels que l'usage de : kapton (film flexible en polyimide) mis en contact par thermocompression [7], simple couche métallique [33], couches métalliques assisté par couche flexible en polymère (comme illustrée sur la figure 2.8) [5,6], kapton double-face sur verre [8], ou encore couche polymère associée à un adhésif (Alta Device) [34]. Toutes ces méthodes ont démontré leur efficacité et semblent intéressantes pour une potentielle application à notre cas d'étude.

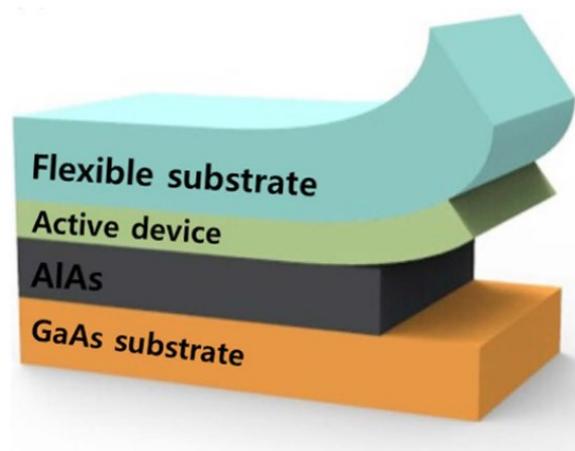


Figure 2.8 : Illustration schématique de l'épilage majoritairement utilisé. [24]

2.3.3 Méthodes de collage, détachement et transfert des couches épitaxiales avec le substrat germanium dans le cadre de l'épitaxie à distance (de Van der Waals)

Pour séparation de couches minces homo- ou hétéro-épitaxiées sur matériaux 2D, plusieurs approches de transfert communes aux méthodes précédentes sont rapportées dans la littérature. La majorité des études emploient aussi des bandes adhésives comme le polyimide [12] ou encore le « thermal-release tape » [10,11] qui lui a la propriété de pouvoir se décoller lorsqu'il est chauffé au-delà d'une certaine température. Cependant, une contrainte intrinsèque à la qualité de la couche séparatrice bi-dimensionnelle nécessite l'ajout d'une couche de contrainte à base de Nickel pour assister le détachement. En effet, les défauts qui peuvent souvent être présents, dans le graphène, par exemple, induisent des jonctions locales (points de contact) entre le substrat et les couches crues par épitaxie. Ces « piliers » augmentent parfois sensiblement la force de traction nécessaire à la séparation [13]. Dans le cadre du projet PEELER, l'utilisation du « Thermal-release tape » pourrait faciliter la récupération des couches épitaxiales et substrat après détachement.

2.3.4 Méthodes de collage, détachement et transfert des couches épitaxiales avec le substrat germanium dans le cadre du GON (Gravure ionique réactive)

Contrairement aux travaux concurrents précédemment cités, l'article du « germanium-on-nothing » décrit l'utilisation d'une autre technique de collage et transfert. Dans leur étude, les chercheurs ont utilisé un adhésif liquide transparente photosensible qui durcie lorsqu'elle est exposée à de la lumière de type ultra-violet (NOA61 photo-résine ou photopolymère, produit par Norland) [9]. Le collage est effectué entre la cellule III-V et une plaque de verre. L'emploi d'un adhésif liquide permet d'augmenter significativement la force d'adhésion par création d'un contact plus intime (moins de vides à l'interface) à l'interface du substrat hôte rigide. Dans certains cas, l'avantage additionnelle d'utiliser des polymères durcissants comme adhésifs est qu'ils peuvent être facilement dissouts à l'aide des solvants adéquats, et ce, sans dommages aux matériaux solidarisés. Cette solution d'adhésif liquide sur substrat rigide aurait donc aussi le potentiel de répondre aux besoins pour la preuve de concept du transfert et détachement de couches épitaxiales sur poreux du projet PEELER et pour sa possible industrialisation.

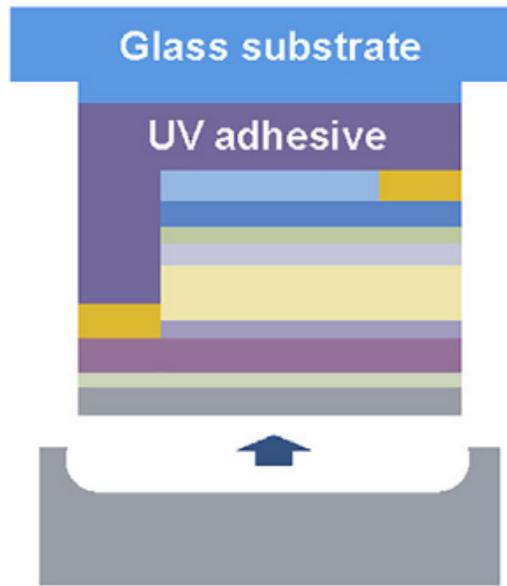


Figure 2.9 : Illustration schématique de la technique de collage et transfert utilisé dans le cadre de la procédure « germanium-on-nothing » (GON). [14]

2.3.5 Conclusion et liens avec la thèse

Au regard des résultats concluants issus des différentes solutions de collage, détachement et transfert explorées lors des études de chaque méthode énumérée, nous avons envisagé de tester certaines d'entre elles dans le cadre des tentatives de séparations de couches épitaxiales du projet PEELER. Les essais que nous avons entrepris lors de nos travaux sont répertoriés dans la partie 4.8 de ce document.

2.4 Performances des cellules photovoltaïques GaAs détachées et non-détachée de leur substrat

2.4.1 Cellules simples jonction GaAs sur substrat bulk

Le rôle d'une cellule photovoltaïque est de convertir le rayonnement solaire (énergie apportée par les photons) en courant électrique en créant et faisant migrer des paires électron-trous (voir figure 2.10). Pour fonctionner, la cellule en question doit posséder deux parties distinctes : un émetteur de type N (possédant un excès de charges négatives - électrons) et une base de type P (possédant un excès de charges positive - trous). Ces deux régions peuvent être constituées

d'éléments différent (hétérojonction) ou semblables (homojonction) différenciés par le nombre de porteurs de charges naturellement mis à disposition par les atomes qui les constituent. Cette quantité de charges potentielle peut d'ailleurs être contrôlée de manière précise par implantation d'éléments spécifiques (dopage). L'empilement de ces matériaux (dopés ou non) de nature électrique différentes, nommée jonction (P-N), peut être simple ou multiple (superposition de plusieurs types de matériaux/jonctions). Les charges créées au sein de ces jonctions, simples ou multiples, sont ensuite collectées par des contacts métalliques afin d'être utilisées.

Les cellules simple-jonction les plus performantes du marché sont celles à base d'arséniure de Gallium (GaAs). D'après le recensement des meilleures cellules solaires effectué par NREL en 2023 (représenté sur la Figure 2.11), le dispositif GaAs simple-jonction monocristallin le plus efficace fabriqué sur substrat bulk épais est une hétérojonction possédant un rendement de

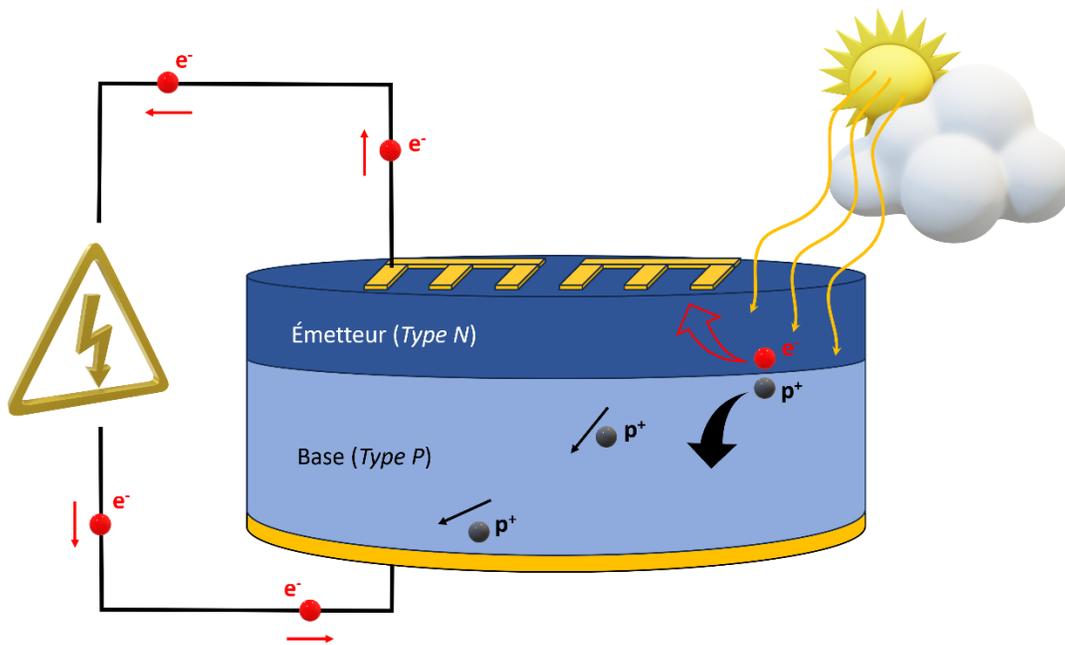


Figure 2.10 : Illustration schématique d'une jonction P-N et de l'effet photovoltaïque.

28,7% (LG Electronics - 2016) [54]. Différentes variantes des cellules simple-jonction GaAs existent, notamment en termes d'architecture (constituants, dopants, épaisseur, contacts...). La littérature montre d'ailleurs qu'elles ont été optimisées au fil du temps (depuis 1977) grâce à des diverses techniques comme l'optimisation du rendement optique (utilisation de couche anti-reflet -ARC- [55] et/ou texturation de la surface [56,57]), la réduction du nombre de centres de

recombinaisons (réduction de la quantité de défauts dans le matériau [58] et/ou passivation des surfaces [59]) et l'amélioration des contacts métalliques (optimisation du contact ohmique [60] et/ou diminution de l'ombrage [61]).

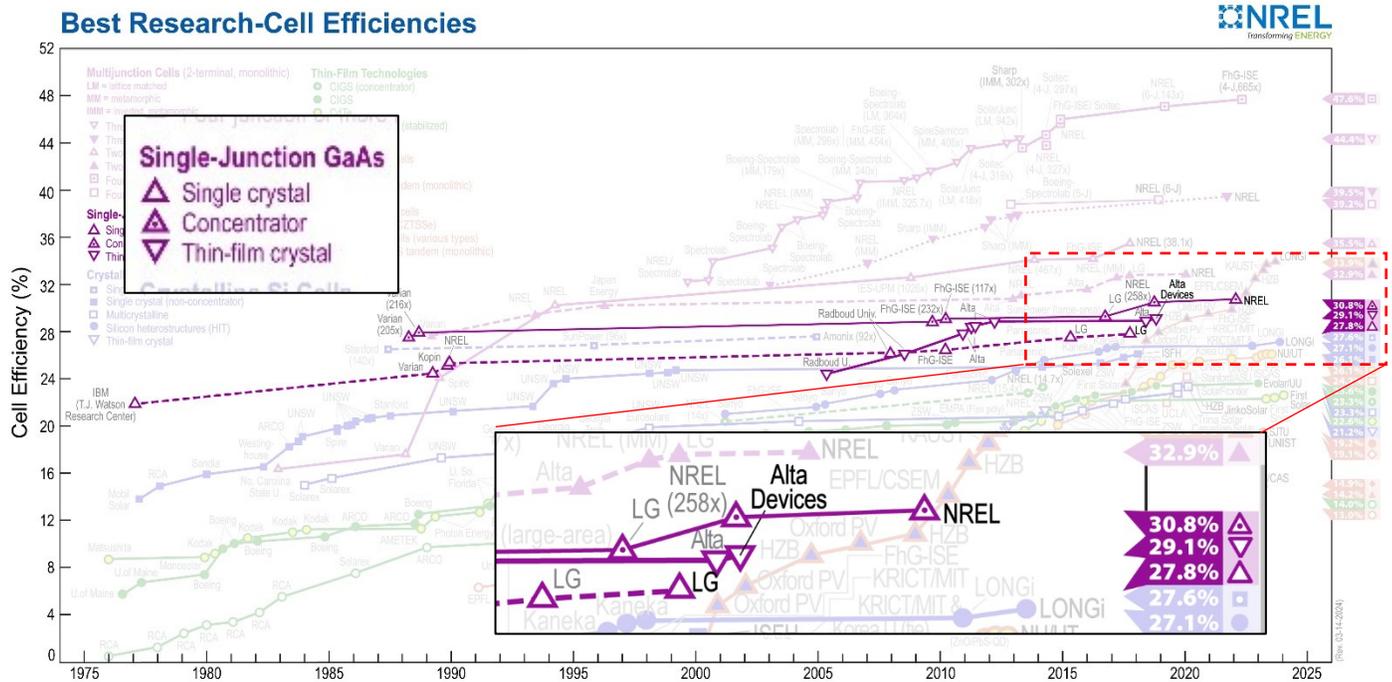


Figure 2.11 : Evolution of the best single-junction GaAs solar cells since 1977.

2.4.2 Les cellules simples jonction GaAs détachables ou détachées de leur substrat

En plus de l'avantage économique qu'elles apportent, les cellules minces sont aussi plus légères (intérêt dans le domaine spatial où la charge utile est un critère important) et potentiellement flexibles (peuvent donc être adaptées à tout type de surfaces). Plusieurs études, dont certaines basées sur les techniques de création de couches séparatrices énumérées plus tôt dans ce chapitre, ont donc eu pour objectif de créer des cellules GaAs simple-jonction minces détachées ou détachables du substrat :

Basé sur la méthode du Spalling (séparation mécanique)

Les meilleures cellules s-j GaAs mince détachée de leur substrat de Germanium par la méthode

de Spalling ont été obtenues par NREL. Celles-ci possèdent un rendement de 16,9% ($V_{oc} = 1,011$ V, $J_{sc} = 22,9$ mA/cm², FF = 73,1%) en fabrication direct et 18,2% ($V_{oc} = 1,072$ V, $J_{sc} = 20,2$ mA/cm², FF = 84,1%) en version inversée [17].

Basé sur la méthode d'ELO (gravure chimique sélective)

Le meilleur dispositif s-j GaAs mince détaché de son substrat via la technique ELO jamais rapporté est celui fabriqué par la compagnie Alta Device avec une efficacité de $29,1 \pm 0,4\%$ ($V_{oc} = 1,1272$ V, $J_{sc} = 29,78$ mA/cm², FF = 86,7%) [34].

Basé sur la méthode du germanium-on-nothing - GON (gravure ionique réactive — RIE)

Dans le cas de la méthode du germanium-on-nothing utilisant la RIE, la cellule GaAs s-j la plus performante détachée du substrat de Ge avait une efficacité de 14,4% ($V_{oc} = 0,835$ V, $J_{sc} = 23,36$ mA/cm², FF = 74,1%) [9].

Basé sur la méthode de porosification (gravure électrochimique)

Concernant les cellules GaAs fabriquées sur poreux, aucune n'a encore été reportée comme étant fonctionnelle et détachée. On note cependant que la cellule GaAs s-j (redimensionnée) non-détachée la plus performante jamais réalisée sur substrat de Ge porosifié par gravure électrochimique possède un rendement de 7,7% ($V_{oc} = 0,75$ V, $J_{sc} = 16,9$ mA/cm², FF = 61%) [62]. Bien que faibles, ces résultats sont les premiers démontrés sur germanium poreux et représente donc une preuve de concept de cellule fabriquée sur interface séparatrice via cette méthode.

2.4.3 Conclusion et liens avec la thèse

Comme résumé dans le tableau 2.2 ci-dessus, les efficacités références des cellules GaAs simples jonctions optimisées (avec ARC, texturation de surface, optimisation des contacts et des niveaux de dopages) les plus performantes se situe aux alentours de 29% ($V_{oc} \sim 1,1$ V, $J_{sc} \sim 29$ mA/cm² et un FF ~ 86 %). Ces valeurs représentent donc les caractéristiques idéales à atteindre dans le cadre de la fabrication de cellules solaire simple-jonction GaAs. Hormis pour le cas de l'ELO, les techniques de fabrication d'interfaces séparatrices pour la fabrication de cellules détachées de leurs substrats de Ge n'ont pas, à l'heure actuelle, pu permettre la création de

dispositifs possédants des rendements excédant 18,2%. Dans le cas particulier de la preuve de concept des cellules fabriquées sur poreux par gravure électrochimique [62] les performances sont même très faibles (4,5% pour le dispositif complet et 7.7% avec une surface redimensionnée pour éviter les défauts). La possibilité de fabrication de cellules hautes efficacités sur poreux reste donc à prouver. Dans l'étude du chapitre 5, nous prouverons que l'approche PEELER permet d'atteindre cet objectif.

Table 2.2 : Recensement des meilleures cellules GaAs simple-jonctions sur bulk, substrat détaché et non détaché [9,17,34,62].

Meilleures cellules	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	Efficacité (%)	TRL (estimé)
Sur bulk	-	1,108	-	28.7	9
Spalling (2021)	20,2	1,072	84,1	18,2	3-4
ELO (2011)	29,78	1,1272	86,7	29.1± 0,4	8-9
GON (2019)	23,36	0,835	74,1	14,4	5-6
Porosification (2022)	16,9	0,75	61	7,7	3

- Référence sur bulk
- Cellule détachée
- Cellule sur poreux non-détachée

CHAPITRE 3 - ARTICLE : Évolution morphologique et chimique du germanium poreux monocristallin dans différentes conditions environnementales.

3.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation :

Valentin Daniel : Étudiant au doctorat en génie mécanique à l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-346, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada.

Jérémie Chretien : Stagiaire postdoctoral à l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-346, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada.

Sonia Blais : Professionnelles de recherche (Ph.D.), Centre de caractérisation des matériaux (CCM), Université de Sherbrooke, 2500 Boul. Université, Sherbrooke, J1K 2R1 Canada.

Jinyoun Cho, Kristof Dessein : Partenaires industriels, Umicore Electro-Optic Materials, Watertorenstraat 33, 2250, Olen, Belgium.

Gwenaëlle Hamon, Abderraouf Boucherif, Maxime Darnon : Professeur(e)s à l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-346, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada.

État de la soumission/acceptation : Accepté et prépublié

Revue: Micro and Nano Engineering

Titre Français: Évolution morphologique et chimique du germanium poreux monocristallin dans

différentes conditions environnementales

Contribution au document : cet article contribue à la thèse en apportant des détails sur les paramètres responsables de la détérioration morphologique des wafers de germanium monocristallin porosifié, observée lors de leur stockage longue-durée dans les conditions ambiantes d'une salle blanche. Pour le cas particulier des couches mésoporeuses créées par gravure électrochimique, nous proposons une description du mécanisme mis en jeu lors de leur dégradation et étudions certaines solutions pour la limiter. Cette étude répond par l'expérience et l'analyse à l'un des critères clés, énuméré dans l'introduction, pouvant ouvrir la voie à une potentielle future industrialisation du procédé PEELER : la réduction du phénomène de vieillissement des échantillons poreux avant croissance épitaxiale.

Contribution du doctorant à l'article : conceptualisation, méthodologie, validation, analyse formelle, enquête, analyse de données, rédaction – ébauche originale, rédaction – révision et édition, visualisation, supervision.

Résumé Français : Le germanium monocristallin est un matériau important pour l'optoélectronique et la croissance épitaxiale de GaAs. Ce semi-conducteur, une fois porosifié par une gravure électrochimique bipolaire ($\text{Ge}_{\text{poreux}}$), présente des applications très intéressantes telles que les batteries ou l'optoélectronique. En raison de la sensibilité de ces différentes technologies et de leurs applications, les propriétés de $\text{Ge}_{\text{poreux}}$ et son intégrité structurale doivent être préservées au fil du temps. Dans cette optique, nous avons entrepris des observations de l'évolution chimique et morphologique des couches de germanium poreux dans différentes conditions de stockage ambiant pendant 3 mois, et ce, afin d'identifier les principaux paramètres responsables de la détérioration du matériau. Cette étude a démontré que l'air ambiant a un impact négatif sur la structure des pores. Nous avons observé par MEB la formation d'amas et l'agrandissement des pores après 90 jours. Des expériences plus détaillées nous ont permis de conclure que ces modifications de forme sont causées par l'oxydation du germanium, et plus spécifiquement par la création de matrices de GeO_2 , due à la synergie du dioxygène (O_2) et de l'humidité ($\text{H}_2\text{O}(\text{g})$). Nous avons également montré que l'énergie apportée par la lumière peut exacerber ces phénomènes et ainsi accélérer le taux de dégradation de la morphologie des pores. Cependant, le travail montre des solutions efficaces pour limiter les proportions de GeO_2 et l'apparition d'amas, en stockant sous une atmosphère neutre sèche (Ar) ou en ajoutant un prétraitement à l'halogénure d'hydrogène.

Morphological and chemical evolution of monocrystalline porous germanium over time in various storage environments

Valentin Daniel* ^{1,2}, Jérémie Chretien^{1,2}, Sonia Blais³, Jinyoun Cho⁴, Kristof Dessein⁴,
Gwenaelle Hamon^{1,2}, Abderraouf Boucherif^{1,2}, Maxime Darnon^{1,2}

*1-Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000
boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada.*

*2-Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-3463 Institut
Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 boulevard
de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada.*

*3-Centre de caractérisation des matériaux (CCM), Université de Sherbrooke, 2500 Boul.
Université, Sherbrooke, J1K 2R1 Canada*

4- Umicore Electro-Optic Materials, Watertorenstraat 33, 2250, Olen, Belgium

Corresponding author: maxime.darnon@usherbrooke.ca.

3.2 Abstract

Mesoporous germanium (MP-Ge) emerges as a very appealing material for many applications such as anode material for Lithium-Ion batteries due to its high specific area and large void spaces or, in optoelectronics as a sacrificial layer for III-V materials growth and detachment, allowing notably several uses of a single Ge substrate. These porous nanostructures are distinguished by a large specific surface area and are prone to degradation with time due to exposure to the environment. To understand and be able to reduce this effect, we studied the chemical and morphological evolution of porous germanium layers under various ambient storage conditions for 3 months to identify the main parameters responsible for material degradation. This study demonstrates that the ambient air environment leads to the growth of native oxide, leading to major morphology changes. Scanning electron microscope (SEM) showed the formation of clusters and the enlargement of the pores after 90 days. These structural modifications are caused by the oxidation of Ge, and more specifically by the creation of GeO₂ matrices due to the synergy of dioxygen (O₂) and humidity (H₂O_(g)). The energy brought by light can exacerbate these phenomena and thus accelerate the degradation rate of the pore morphology. Based on these experimental results, we propose efficient solutions to limit the GeO₂ proportions and the clusters' appearance, by storing them under a dry neutral atmosphere (Ar) or by adding a hydrogen halide pre-treatment (10s 1% HBr solution).

3.3 Introduction

Germanium (Ge) is a group IV semiconductor that has applications for microelectronic devices [63], optoelectronic applications in the near-infrared region [64], and as a substrate for crystalline GaAs growth [65,66]. Conserving its quality over time is thus a crucial parameter to improve the lifespan of technologies using this type of material and to facilitate its processing. Due to interesting characteristics such as its large spectral transparency range, its high specific surface, its tunable refractive index and its biocompatibility, the nano-structuring of germanium has been developed for various applications such as energy storage [67] or optoelectronic devices [19,68], using different techniques [9,69–72] to configure its optical [73], morphological, or mechanical properties. In the specific case of monocrystalline porous germanium made by bipolar electrochemical etching for epitaxy of group IV and III-V materials [19,20,74], the preservation of the structural integrity (composition, porosity morphology, and surface roughness) of the material

is an essential criterion for high-quality epitaxial growth. For this purpose, we propose in this study to observe the evolution of monocrystalline mesoporous germanium over time in ambient air (in a box in a clean room) and other specific conditions, to characterize the aging of the material, to analyze the origin of potential deteriorations, and to propose adequate storage conditions to maximize the shelf-life of a nanostructured germanium layer.

3.4 Methods

3.4.1 Porous germanium samples preparation

For our investigations, a mesoporous structure is created on a 4-inch monocrystalline p-type (100) oriented germanium wafer with 6° miscut toward (111) crystallographic direction by a bipolar-electrochemical etching. This nano-structuration technique uses alternately positives and negatives electrical pulses in an acid solution (HF). The additional advantage of this procedure is that it leaves the surface almost oxide-free due to the acid etch and the temporary passivation of the surface by F⁻. The porosification process used has been developed as a part of previous research [20] for detachable III-V germanium-based photovoltaic cells. The 250 μm-thick porous layer (Ge_{porous} layer) created is uniform and monocrystalline with a porosity of 51% ± 5% (estimated by image treatment). After porosification, the 4'' Ge wafer is then cleaved into five 5×5 mm² samples to facilitate the storage and parallelize aging processes on originally similar samples. Each porous sample is stored individually for up to 90 days in a semi-transparent box exposed to light under class 100 clean room ambient conditions (humidity = 43% ± 5%, temperature = 19.5°C ± 2°C).

3.4.2 Storage conditions

For experiments in controlled storage conditions, we developed a packaging process using hermetic metallic bags (Figure 1) prepared in a glove box containing a neutral atmosphere: Argon (Ar). A preliminary study carried out with Nitrogen (N₂) demonstrated the same behaviour as Argon, indicating that both gases can be used as a neutral atmosphere for the storage. The samples are placed in individual boxes and sealed in hermetic bags either with wet tissue (*dark moist Ar*) or dry silicate beads (*dark dry Ar*). These storage containers can then be theoretically exposed to the ambient atmosphere with no contamination by the external environment. This encapsulation technique is validated by experiment results shown further (part 3.6).

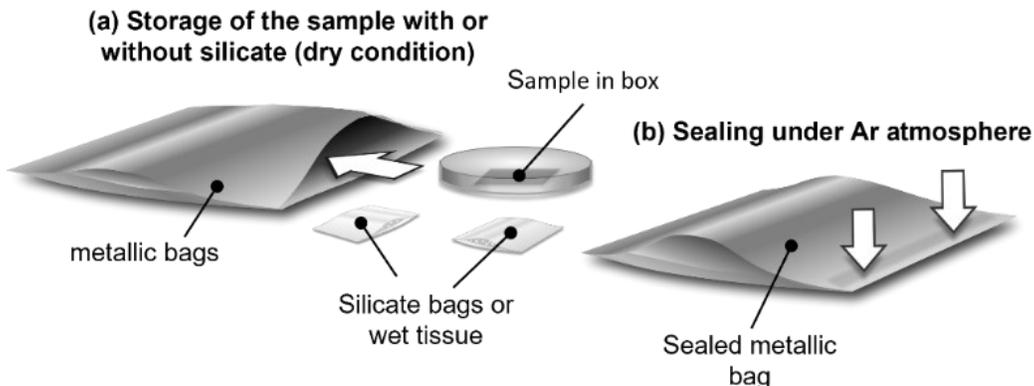


Figure 3.1 : Schematic illustration of the sealing process used for controlled dark wet and dry Argon storage environment.

For conditions with O_2 , the bag is unsealed and placed in a dry air box (*dark dry O_2*) or a clean room (*dark moist O_2*). When the light impact is considered, the metallic bag is not used, and the sample is placed in a high-light part of the cleanroom in a transparent box (*light moist O_2*). For all dry conditions, humidity testers are also placed in the storage area to prove the enclosure has remained dry throughout the entire study and we verified that the humidity never exceeded 10% in dry conditions. Table 3.1 summarizes the storage conditions.

Table 3.1 : Summary of each storage conditions studied.

Name	Objective	Storage condition
<i>Clean room</i>	Normal storage (reference)	Semitransparent box in cleanroom environment (humidity = $43\% \pm 5\%$, temperature = $19.5^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$).
<i>Dark dry Ar</i>	Inert storage	Metallic bag sealed in an Argon-filled glove box. Silica beads. Humidity tester below 10%
<i>Dark dry O_2</i>	Impact of O_2	Unsealed metallic bag in a dry air box.
<i>Dark moist Ar</i>	Impact of water vapor	Metallic bag sealed in an Argon-filled glove box with a wet tissue.
<i>Dark moist O_2</i>	Synergetic impact of water vapor and O_2	Unsealed metallic bag in a cleanroom environment (humidity = $43\% \pm 5\%$, temperature = $19.5^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$).
<i>Light moist O_2</i>	Role of light	Transparent box in high illumination cleanroom environment (humidity = $43\% \pm 5\%$, temperature = $19.5^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$).

3.4.3 Characterizations

Samples are analyzed after 2h (initial condition – reference), 1, 7, 30, and 90 days of aging (one sample per aging duration for each condition). To characterize the evolutions in the composition of the $\text{Ge}_{\text{porous}}$ layer, we used an X-ray Photoelectron Axis Ultra DLD Spectrometer (XPS) from Kratos. The source used was Al $\text{K}\alpha$ 225W (15kV, 15 mA). The charge neutralizer from Kratos was used on all samples. Charge neutralization was deemed to have been fully achieved by monitoring the C 1s signal for adventitious carbon. Survey spectra were recorded using an analysis area of about $300 \times 700 \mu\text{m}$ and PE at 80 eV. A high-resolution scan was obtained using the same analysis area but at PE 20 eV. Concerning the morphological transformation, a Scanning Electron Microscope (SEM) at 20 kV with a $150,000\times$ magnification and a working distance (WD) of $5.5 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ have been used, for cross-sectional and top view observations. For the XPS spectrum analysis, we set the C 1s core level spectrum with sp^3 (adventitious carbon) component peak at 284.8 eV (Thermo Fisher database). Then, on the Ge 3d core level spectrum region, the Ge^0 components ($\text{Ge}3\text{d}^{5/2}$ and $\text{Ge}3\text{d}^{3/2}$) are curve fit with the same full width at half maximum (FWHM), with a 2/3 intensity ratio and a shift of 0.58 eV [16,17]. These parameters allow determining the precise position of the germanium oxidation states 3d peaks, Ge^{1+} (related to the Ge_2O suboxide), Ge^{2+} (related to the GeO suboxide), Ge^{3+} (related to the Ge_2O_3 suboxide), and Ge^{4+} (related to the GeO_2 oxide) shifted from the Ge^0 position (calculated for the first case at 29.5eV) by 0.8eV, 1.8 eV, 2.75 eV and 3.4eV, respectively, [13,14]. One of their possible configurations is schematically represented in Figure 3.2. The peaks are fitted by a Gaussian/Lorentzian function after subtracting a baseline using a Shirley function. The resulting

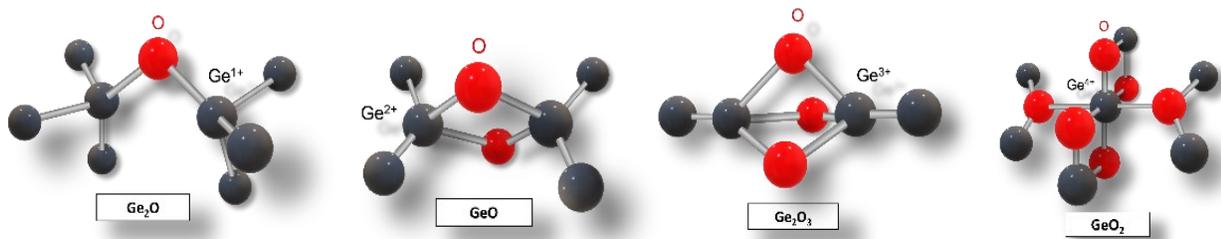


Figure 3.2 : Schematic representation of possible configuration of Ge^{1+} , Ge^{2+} , Ge^{3+} and Ge^{4+} .

fitting curve enables to extraction of the proportion of each oxide species using the Kratos experimental coefficient. The surface roughness is eventually determined using tapping mode on $5 \times 5 \mu\text{m}$ wide areas.

3.5 Aging of porous Ge in clean room conditions

The SEM images comparison (Figure 3.3 (a-d)) between the reference sample (as porosified after 2h of aging) and the one aged during 3 months shows an important difference in their morphology (visible deterioration over time). The sample after 90 days has larger pores and seems to present clusters. The XPS survey spectrum (Figure 3.4 (e)) shows major differences in the composition after 90 days, notably with the appearance of oxygen in the porous germanium structure observable via an increase of the Auger OKLL lines and $O1s$ peaks and by modifications of the Ge-related peaks (GeLMM, Ge2p, and Ge3d). Coherently with the literature [43,75–78], we can easily identify on the Ge3d peak (Figure 3.4 (f)), the contribution from different germanium oxide and suboxide species: Ge_2O (Ge^{1+}), GeO (Ge^{2+}), Ge_2O_3 (Ge^{3+}), and GeO_2 (Ge^{4+}).

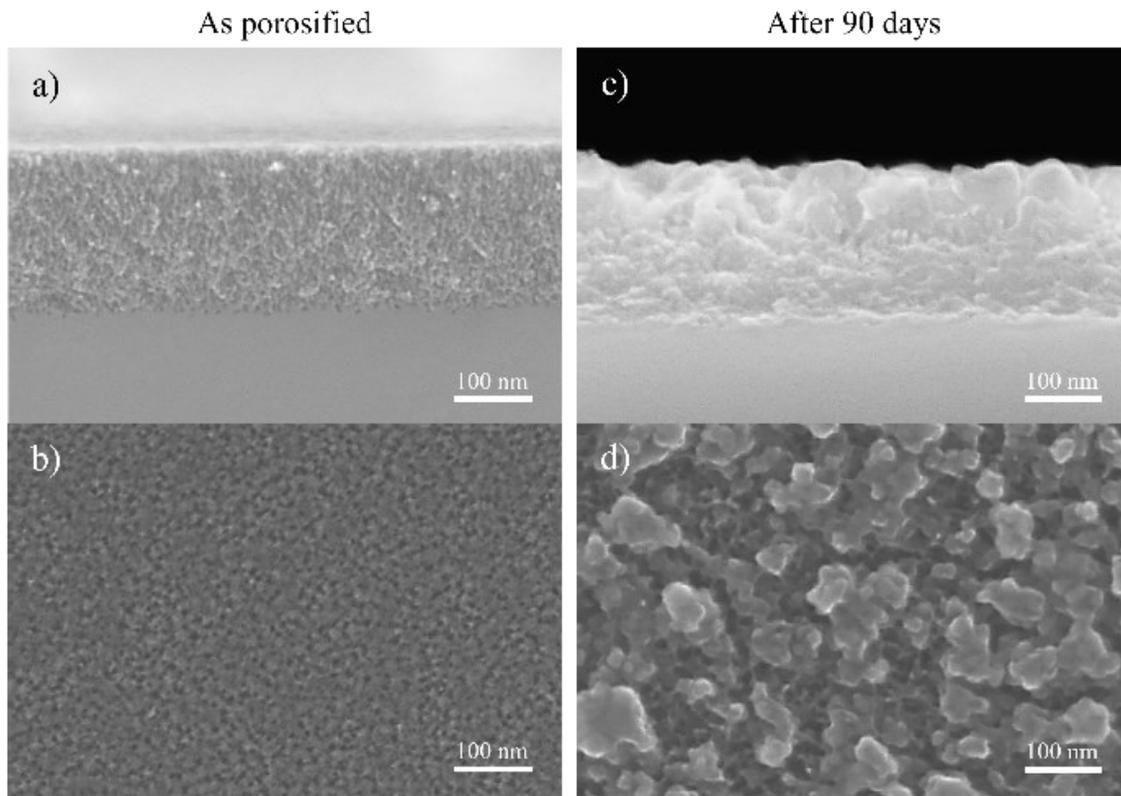


Figure 3.3 : a) Cross-section SEM, b) top-view SEM images of the “as porosified” germanium sample (initial conditions - reference) compared to c) Cross-section SEM and d) top-view SEM images of the same sample after 90 days of storage under clean room conditions.

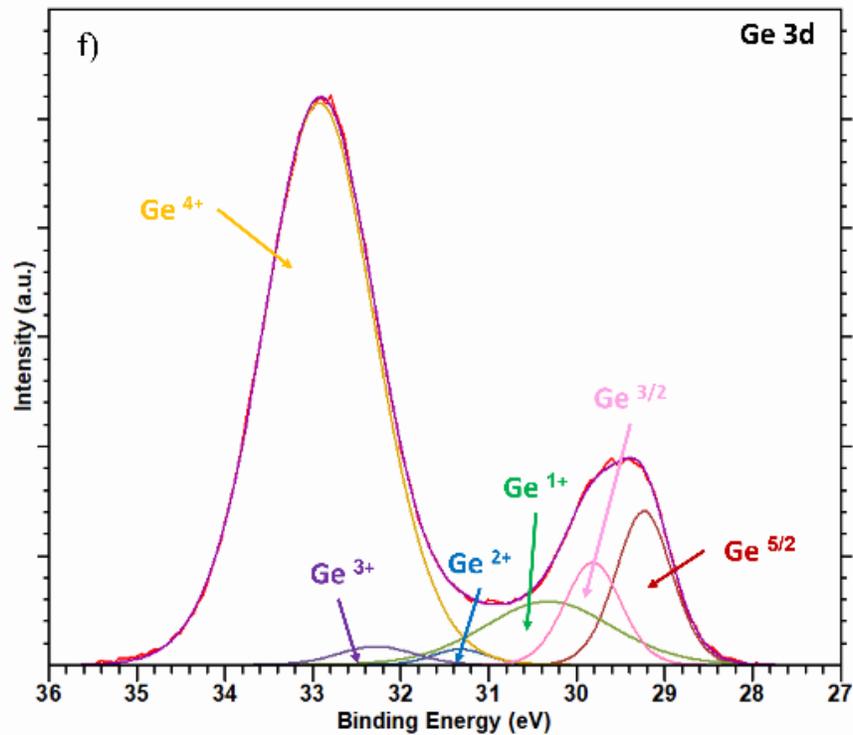
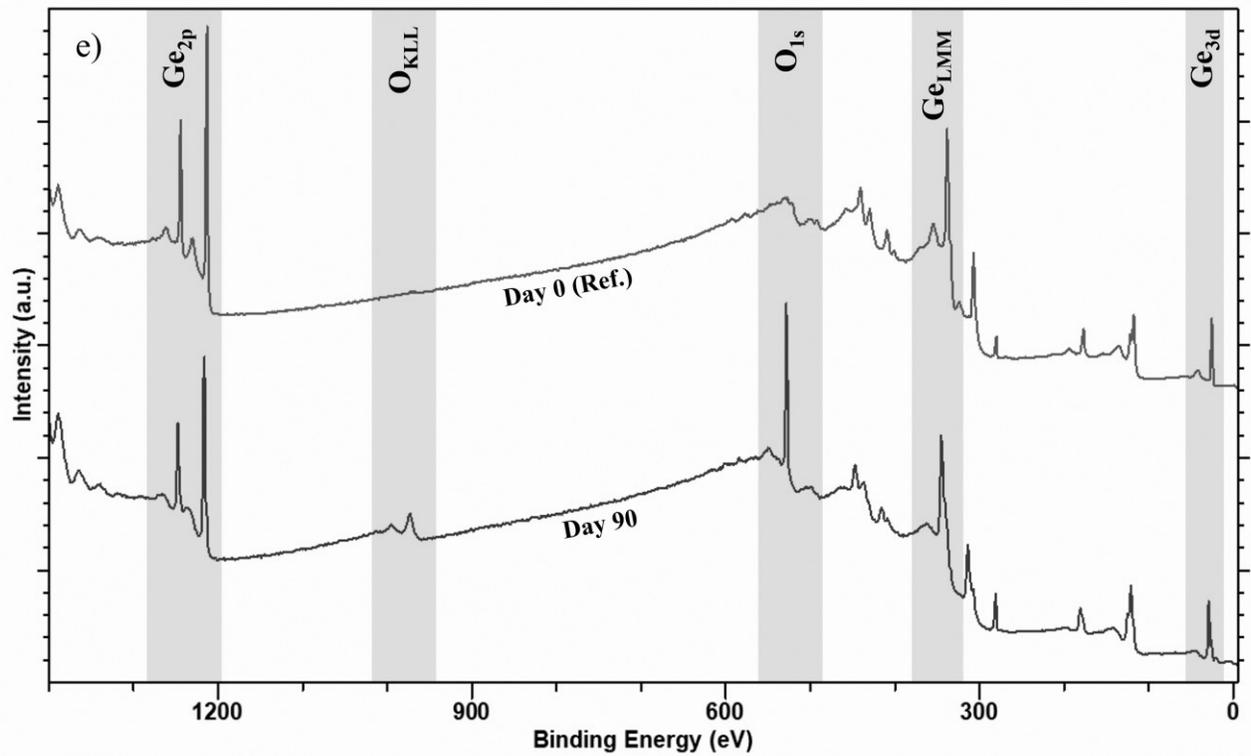


Figure 3.4 : e) XPS survey spectrum with the main modified element peaks of Geporous “as porosified” compared to the same sample after storage, and f) zoom on the Ge3d area detailing the different Ge (I-IV) oxidation states.

When we look at the kinetic evolution of the Ge3d peak by XPS (Figure 3.5), we observe initially the formation of Ge₂O quasi instantly after porosification (initial proportions around 17% after 2h – reference). After 1 day of aging, Ge₂O increases up to ~24% and other suboxides such as the GeO and Ge₂O₃ appear, both with proportions around 10%. Ge₂O and GeO chemical contributions then decrease, while Ge₂O₃ continues to increase until one week of aging. At the same time, we begin to observe the creation of GeO₂ oxide (below 20% before the first 7 days of storage). All the suboxides then gradually give way to the formation of GeO₂ up to 60% after the first month of storage. This final oxide analogous to the Ge⁴⁺ germanium oxidation state, keeps slightly increasing afterward. These observations indicate an evolution of the germanium oxidation state from Ge¹⁺ (Ge₂O) and Ge²⁺ (GeO) to Ge³⁺ (Ge₂O₃) and finally to Ge⁴⁺ (GeO₂). After 90 days, the GeO₂ oxide corresponds to approximately 65% of the Ge3d peak. The morphological modification of the porous germanium starts to be observed between 1 and 7 days of storage in clean room conditions (hatched zone in the graph Figure 3.5).

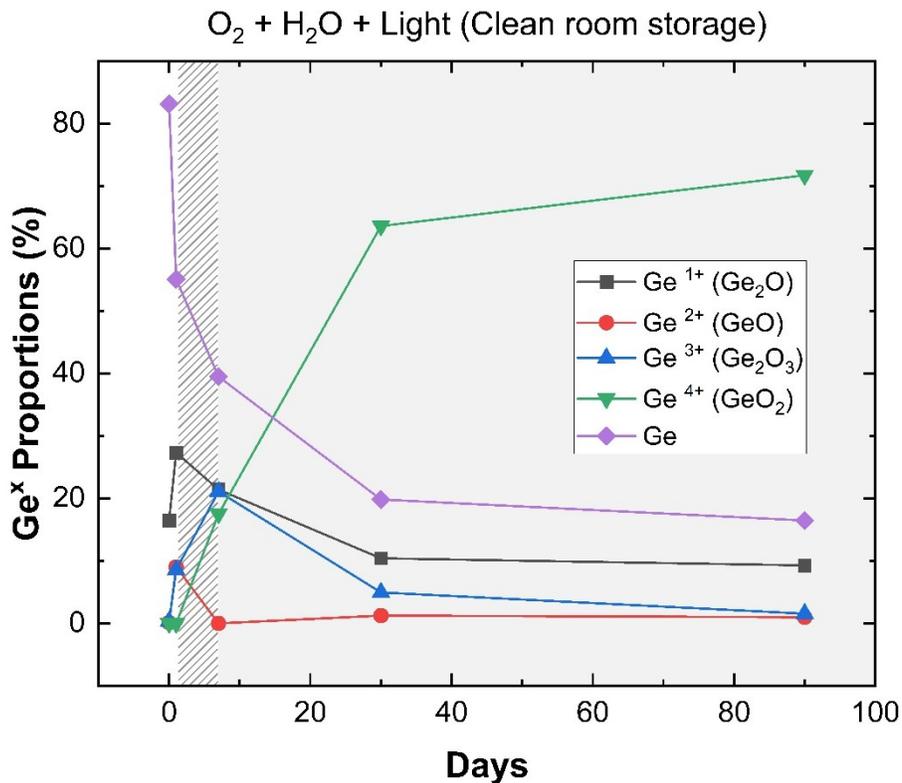


Figure 3.5 : Ge oxides proportions evolution during 90 days under conventional clean room environment. The gray background indicates a degraded morphology (observed by SEM) while the hatched background delimitates the period when the porous layer begins to morphologically evolve.

Based on these first results, we can postulate germanium quickly ages in clean room conditions (modification of the porosity and appearance of cluster matrices) and that the oxidation of the germanium porous structure is responsible for its structural transformation. However, these preliminary observations are not sufficient to determine the precise mechanism of this degradation and to identify the contribution of each environmental parameter to the morphological deterioration over time. We characterized then, separately and combined, the impact of ambient components present during the storage of the samples and potentially responsible for the $\text{Ge}_{\text{porous}}$ evolution: dioxygen (O_2), humidity, and light.

3.6 Impact of storage environmental condition on porous germanium aging

3.6.1 Validation of the storage protocol

The chemical composition (Figure 3.6) and the morphological aspect (Figure 3.7) of the samples stored in Ar after 90 days are comparable to the “as porosified” sample (reference – Figure 3.3 (a-b)). We notice a limitation of the native suboxides quantity, mostly dominated by Ge_2O (proportions variation from 17% initially to ~30% after 3 months in Ar), over time. The $\text{Ge}_{\text{porous}}$ structure shows no visible structural modification (same porosity ~50% and no cluster matrices formation). This comparison underlines that this storage process under a neutral atmosphere preserves the sample from external oxidation (by air dioxygen or humidity), and thus can be used for controlling the sample environment during this aging study.

3.6.2 Influence of dioxygen (O_2)

In this first case, we focused on the ambient dioxygen influence on the $\text{Ge}_{\text{porous}}$ structure by comparing *dark dry Ar* and *dark dry O_2* conditions.

Kinetic of Germanium oxide and sub-oxides evolution

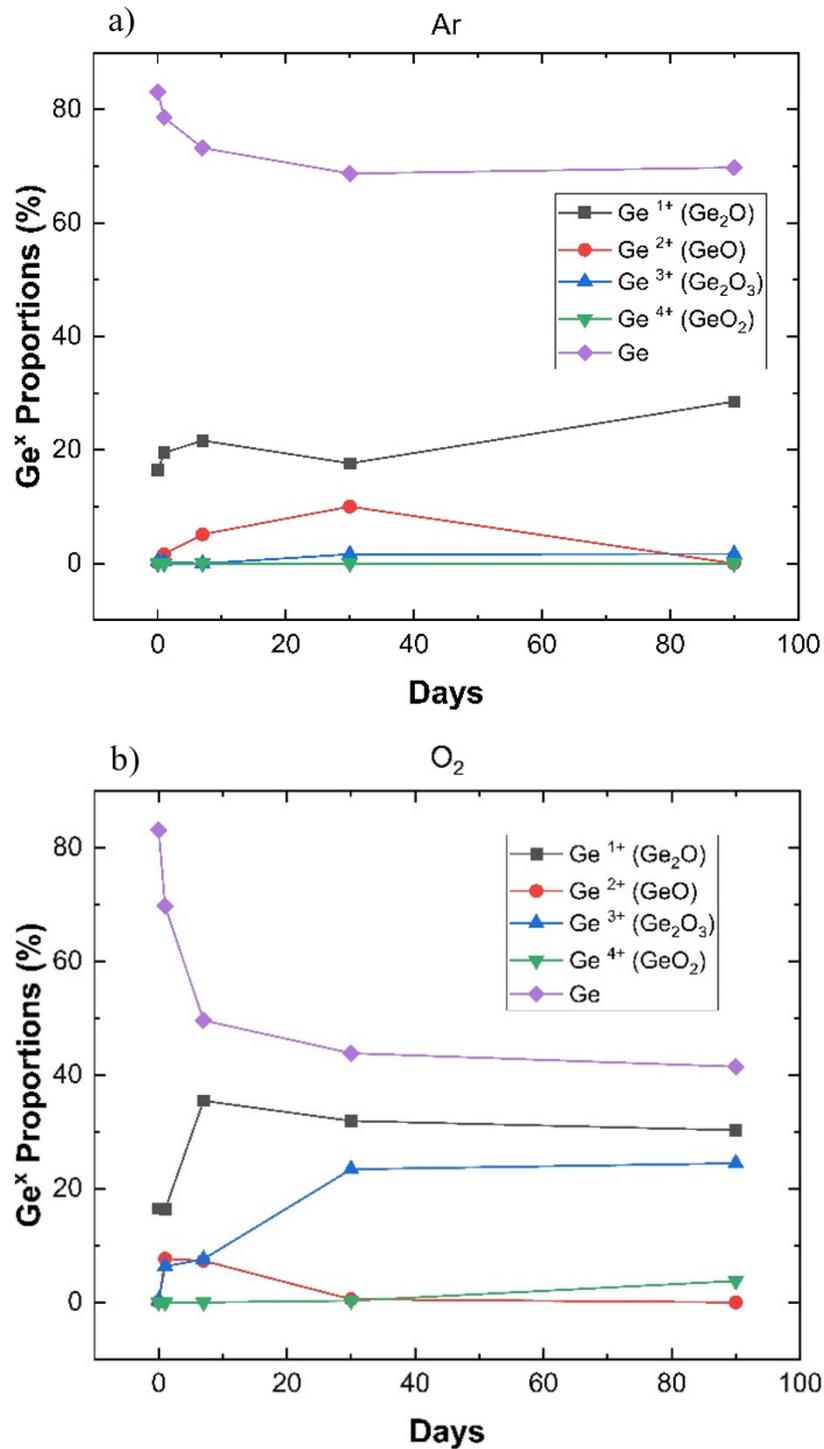


Figure 3.6 : Proportions of Ge oxides evolution during 90 days under a) dark dry Ar and b) dark dry O₂ storage conditions.

We compare here the proportions of different germanium oxidation states in the $G3d$ peak over time, represented in Figure 3.6. Under *dark dry Ar* storage (Figure 3.6 (a)), we observe a small evolution of Ge_{porous} chemical composition. We only notice low oxidation states, associated with the formation of native suboxides Ge_2O (Ge^{1+}) and GeO (Ge^{2+}). Between the first week and the end of the study, the proportions of germanium are constant, and we only observe modifications in the oxidation states (notably Ge^{2+} turning progressively into Ge^{1+}). After 90 days, these samples aged in neutral conditions solely show the presence of Ge_2O suboxide (~30%). In comparison, under *dark dry O₂* storage, we notice higher oxidation states. Such as in *clean room* storage conditions, we notice at first the creation of Ge^{1+} , Ge^{2+} , and Ge^{3+} after one day of aging. Then, beyond the first week of oxidation, we see a decrease in the proportions of the GeO (Ge^{2+}) and a slow reduction of the Ge_2O (Ge^{1+}) amount. In parallel, an increase followed by a stabilization of the Ge_2O_3 (Ge^{3+}) quantity can be noticed after one month. At the end of the aging process (90 days), only Ge^{1+} (25%), Ge^{3+} (22%) suboxides, and few Ge^{4+} (4%) oxides are detected. These data demonstrate that a *dark dry Ar* environment significantly decreases the quantity of germanium suboxides formed compared to storage under *dark dry O₂* and that storage in *dark dry O₂* does not induce a significant formation of GeO_2 (Ge^{4+}).

Morphological evolution after 90 days of storage

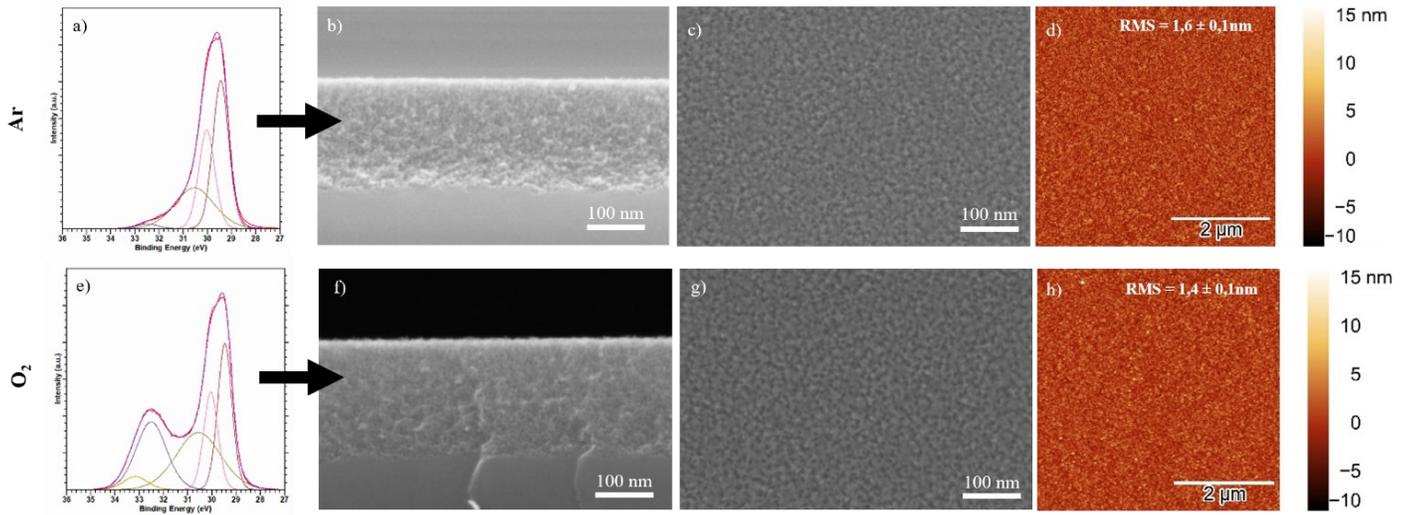


Figure 3.7 : a) XPS Ge3d spectrum, b) cross-section SEM images, c) Top SEM view and d) 5×5μm surface roughness made by AFM of porous germanium stored in dry Ar after 3 months of storage. e) XPS Ge3d spectrum, f) cross-section SEM images, g) Top SEM view and h) 5×5μm surface roughness made by AFM of porous germanium stored in dry O₂, after 3 months of storage.

Concerning the morphology, despite a high proportion of suboxides, we do not see any evolution in the Ge_{porous} structure. As shown in Figure 3.7 (a-d) and Figure 3.7 (e-h), respectively in both environmental conditions, the morphology, the porosity, the thickness, and the surface roughness did not change even after 3 months of storage. Thus, ambient O₂ gas does not appear to be solely responsible for the porous Ge structural transformation (observable under *clean room* conditions), and the formation of suboxides (GeO_x with x < 2) is not the cause of oxide cluster formation.

3.6.3 Influence of Humidity (moist conditions):

We study in this part the consequences of the presence of humidity in an inert gas (*dark moist Ar*) combined with ambient dioxygen (*dark moist O₂*), inside the dark enclosure in both cases. These observations allow us to identify the impact of humidity in the storage conditions and its contribution to the structural modification of the porous germanium layer over time.

Kinetic: Germanium oxide and sub-oxides evolution

In the presence of humidity in a neutral atmosphere (*dark moist Ar*) as shown in Figure 3.8 (a), we can distinguish the same oxides and suboxide evolutions as for the sample stored in a dry dioxygen

environment (*dark dry O₂* Figure 3.6 (b)), but slightly slower: initial formation of Ge₂O (Ge¹⁺) (proportions around 17%), followed by the germanium oxidation state Ge²⁺ and Ge³⁺ associated to the GeO and Ge₂O₃ formation respectively. We notice the formation of a few quantities of GeO₂ (related to the Ge⁴⁺ oxidation state) after several weeks of aging (1,4% after 90 days). When the humidity is combined with the O₂ in the storage conditions (*dark moist O₂*, Figure 3.8 (b)), we can observe an oxidation synergy and the creation of a high quantity of GeO₂ after the first week of aging. This massive formation of Ge⁴⁺ oxidation states (45% after 90 days) is associated with a decrease in the suboxides. With Figure 3.8 (b), we can thus deduce that the germanium and its low oxidation states evolve gradually into GeO₂ over time when O₂ is associated with humidity.

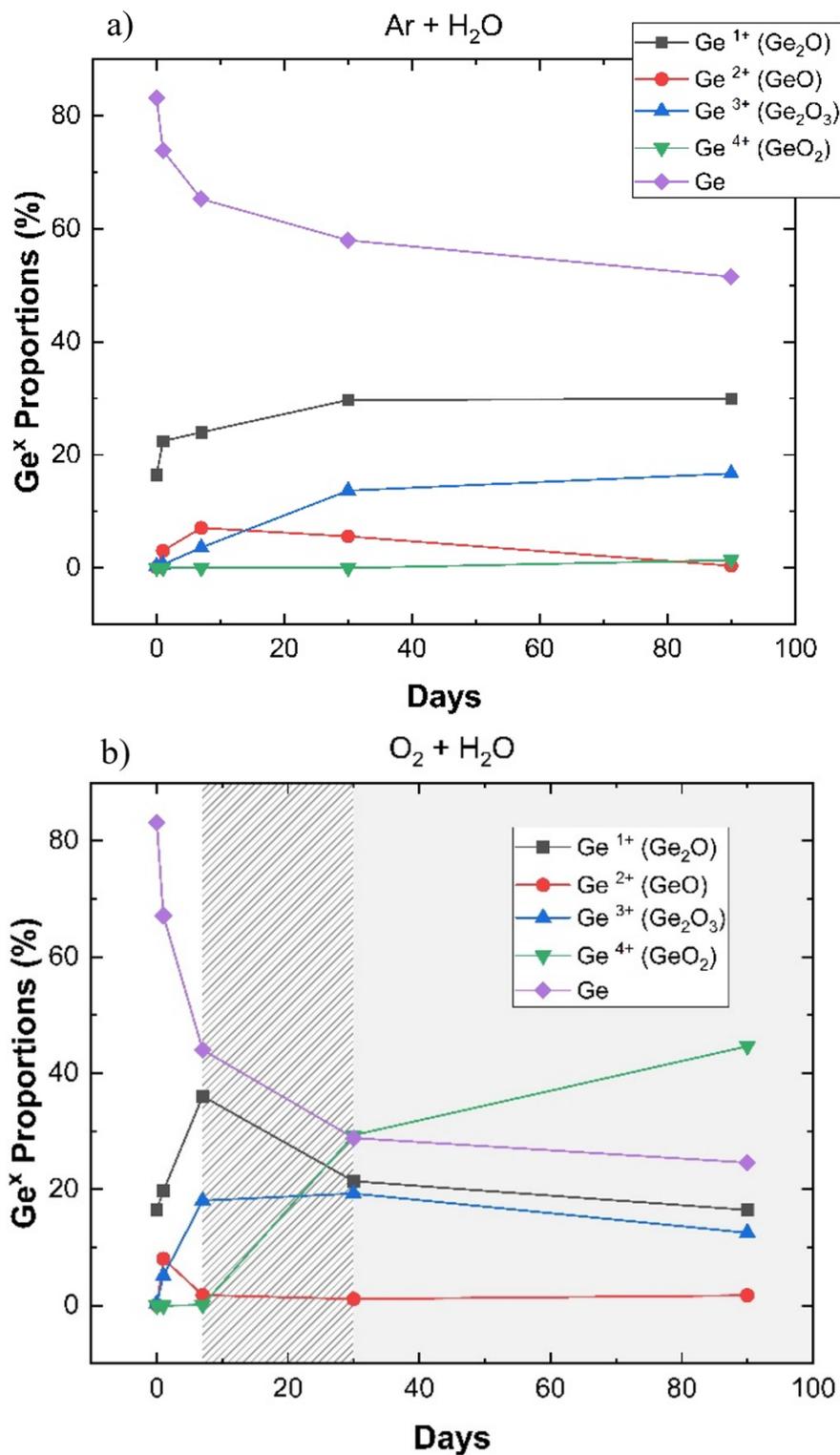


Figure 3.8 : Proportions of Ge oxides evolution during 90 days under a) dark moist Ar and b) dark wet O₂ atmosphere, during 3 months of storage. The gray background indicates a degraded morphology (observed by SEM) while the hatched background delimitates the period when the porous layer begins to morphologically evolve.

Morphological evolution after 90 days of storage

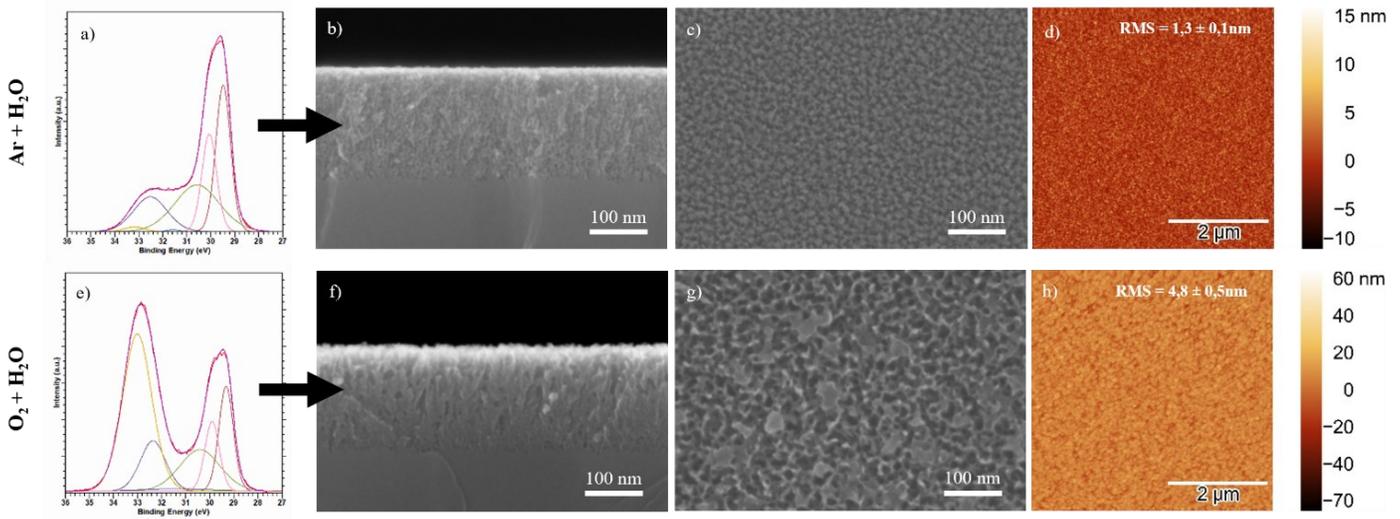


Figure 3.9 : a) XPS Ge3d spectrum, b) cross-section SEM images, c) Top SEM view and d) $5 \times 5 \mu\text{m}$ surface roughness made by AFM of porous germanium stored in Ar with humidity. E) XPS Ge3d spectrum, f) cross-section SEM images, g) Top SEM view and h) $5 \times 5 \mu\text{m}$ surface roughness made by AFM of porous germanium stored in O_2 with humidity, after 3 months of storage.

When we focus on the morphological transformations of the $\text{Ge}_{\text{porous}}$ layer stored with humidity in a neutral atmosphere (*dark moist Ar*, Figure 3.9 (a-d)), we do not observe important structural changes (same morphology compared to the reference), even if XPS reveals the presence of suboxides (GeO_x with $x < 2$), similar to *dark dry O_2* storage conditions (Figure 3.7 (e-h)). In the case of the sample stored under an O_2 and H_2O environment (*dark moist O_2*) in Figure 3.9 (e-h), we observe the degradation of $\text{Ge}_{\text{porous}}$ structure with the creation of oxide matrices (clusters), an increase of the porosity ($84\% \pm 5\%$) and a higher surface roughness ($4.8 \pm 0.5 \text{ nm}$). This transformation begins between 7 and 30 days of storage under these oxidative conditions. Combined with the XPS characterization, we can correlate the formation of a large amount of Ge^{4+} (GeO_2) with this appearance of clusters and the pore size expansion. This morphological evolution over time can be explained by the combination of the Ge oxidation and the dissolution of $\text{Ge}_{\text{sub-oxides}}$, as proposed in the mechanism illustrated in Figure 3.10.

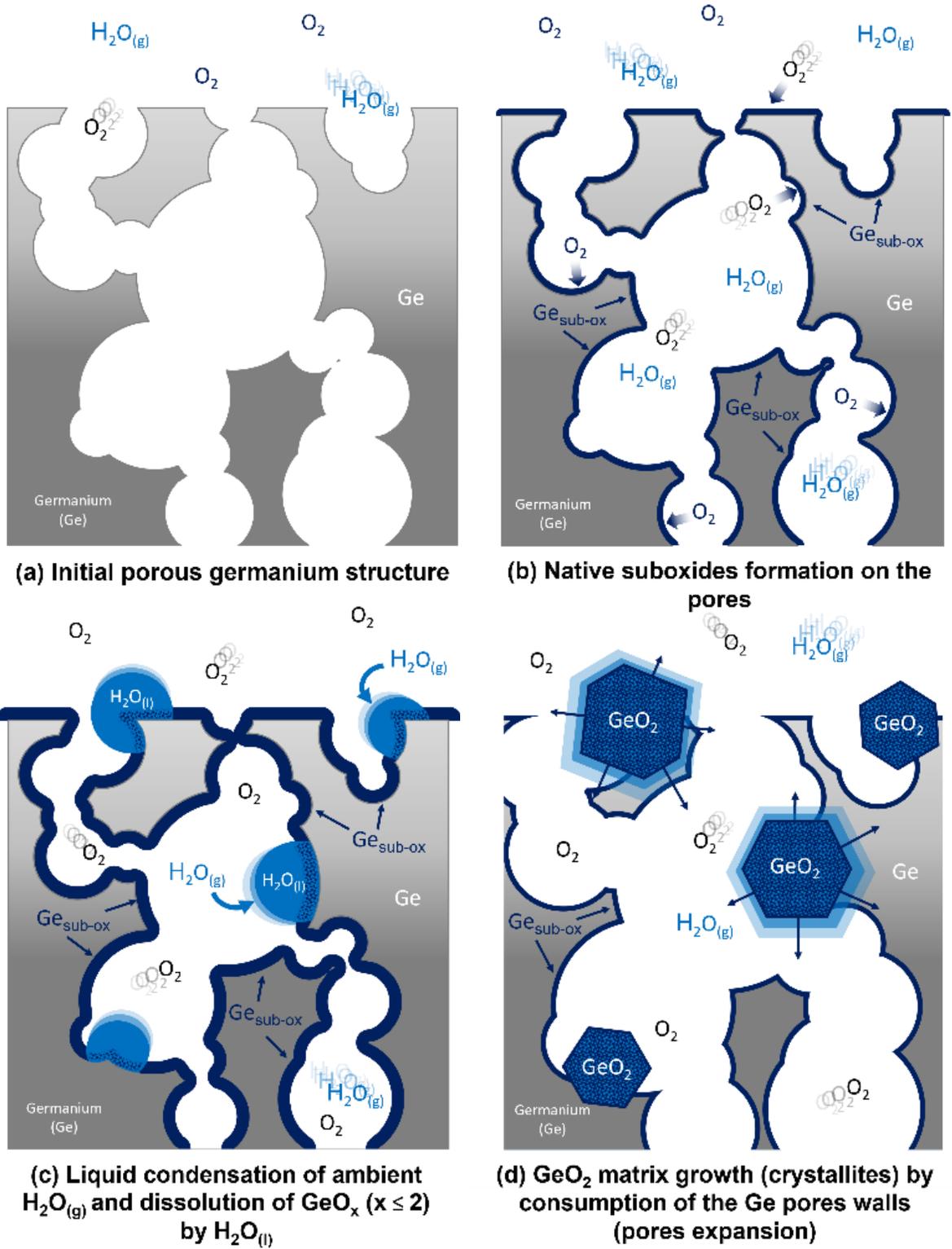


Figure 3.10 : Schematic illustration of the Gesub-oxides layers formation and GeO_2 matrices (clusters) growth mechanism steps in Geporous structure, under O_2 and Humidity ambient conditions.

Upon the first exposition of the sample to the $\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{O}_2$ in the dark (Figure 3.10 (a)), pores walls are converted into native suboxides (Ge_2O followed by GeO and Ge_2O_3) over the entire depth of the porous structure [43] (Figure 3.10 (b)). The suboxide layer is then progressively thickened by the continuous oxidation of the germanium. In parallel, the ambient $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ and the $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ accumulated by capillary condensation in the cavities induce local dissolutions of oxides [42,79] by Ge-O bonds hydrolysis [78,80] (Figure 3.10 (c)). This consumption (etching) of Ge and its oxides by water combined with constant O_2 germanium oxidation continuously forms high oxidation states (Ge^{4+}), which at saturation, precipitate and form visible GeO_2 clusters matrices (Figure 3.10 (d) and Figure 3.9 (f-g)).

3.6.4 Influence of Light

All the previous characterizations and mechanisms descriptions have been based on samples stored inside dark enclosures (dark boxes or hermetic metallic bags). But to clearly understand the role and impact of each ambient parameter, samples exposed to light need also to be characterized. The porous germanium layers in this part are stored in the presence of humidity and dioxygen (*light moist O_2*) with a larger illumination than in clean room conditions (transparent box and high illumination area of the cleanroom).

Kinetic: Germanium oxide and sub-oxides evolution

Figure 3.11 shows that light exacerbates the oxidation mechanisms of porous germanium. Compared to the storage in similar conditions in the dark (*dark moist O_2* , Figure 3.8 (b)), the presence of light influences the kinetic of germanium suboxides and oxide formation. The order of oxidation states appearance is similar but faster: after one week, the proportion of GeO_2 (Ge^{4+}) already exceeds 60% and the remaining quantity of germanium Ge^0 falls below 25%. After only 30 days, the quasi-totality of the porous layer has been transformed into GeO_2 .

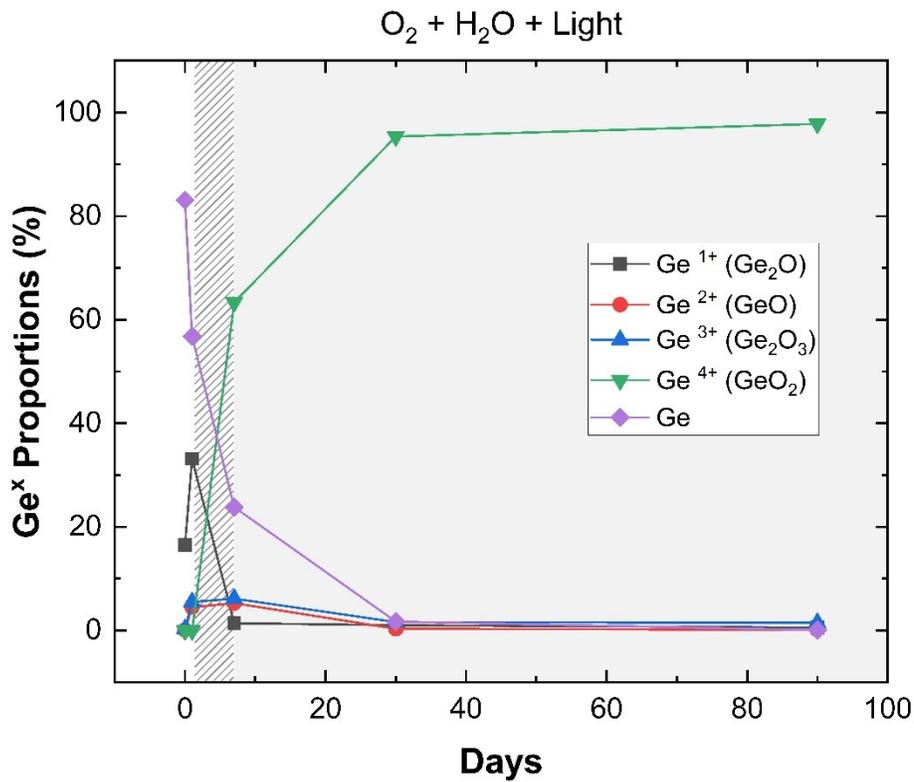


Figure 3.11 : Proportions of Ge oxides evolution during 90 days under Argon and Oxygen atmosphere with humidity and light with transparent box. The gray background indicates a degraded morphology (observed by SEM) while the hatched background delimitates the period when the porous layer begins to morphologically evolve.

Morphological evolution after 90 days of storage

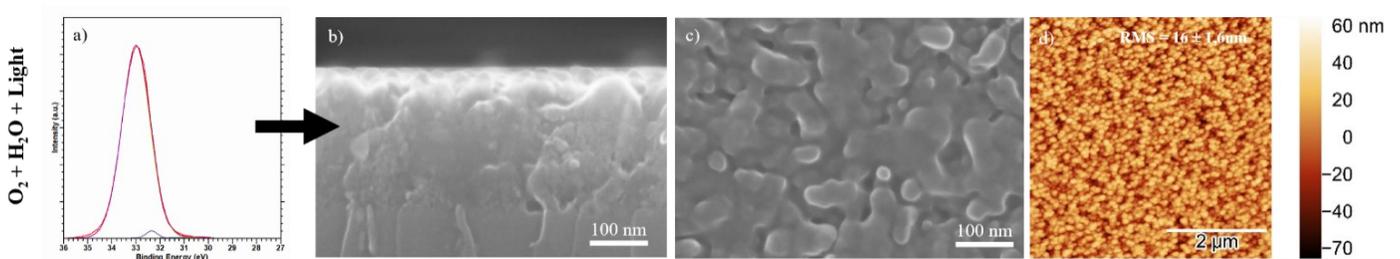


Figure 3.12 : a) XPS Ge3d spectrum, b) cross-section SEM images, c) Top SEM view and d) 5×5μm surface roughness made by AFM of porous germanium stored in light moist O₂, after 3 months of storage.

When we pay attention to the morphology of the structure at the end of the aging process (Figure 3.12 (a-d)), where the whole germanium has completely evolved into oxide, we only see irregular,

and continuous material. The GeO₂ clusters seem to have merged into a compact layer with a surface roughness of 16 ± 1.6 nm, which is not suitable for epitaxial growth. We can also deduce from the comparison with *dark moist O₂* (Figure 3.9 (f-g)) and in *clean room* conditions (Figure 3.4 (c-d)) that the oxidation and morphological transformation are enhanced by the intensity of the light (increase of the energy density brought to the reactions). These SEM and AFM observations correlated to the XPS analysis demonstrate a photo-oxidation of germanium [81] which accelerates the structural deterioration of the Ge_{porous}.

3.6.5 Reducing porous germanium aging with post porosification surface treatment

We have demonstrated that the porous germanium aging results from germanium oxidation, germanium sub-oxide dissolution, and GeO₂ precipitation, and that the suboxide formation seems to be limiting this mechanism in the presence of O₂ and humidity. To delay the aging, we can therefore tailor processes that further reduce the germanium oxidation rate. According to the literature, halogen acids can etch germanium sub-oxides and passivate the surface against oxidation [42,45,49]. *B. Onsia et al.* [42] even showed that HBr and HI remove all the oxides (including suboxides contrary to HF or HCl) and strongly functionalize the Ge surface by Br⁻ and I⁻, respectively, allowing limited passivation and preventing the oxidation over a time that depends on the concentration and the dipping duration in the acids.

To delay the first step of the porous Ge aging mechanism, we applied a wet treatment by dipping a fresh porous germanium sample during 10s in a 1% HBr solution (49% HBr: C₂H₆O (1:198)) before storage. We chose a short dipping time and a low concentration to limit the porous germanium etching that is enhanced by its very high specific surface compared to dense germanium. The sample was then stored in *dark moist O₂* conditions and its surface composition and morphology evolution with the storage time is compared to untreated samples stored in the same conditions.

Germanium oxides and sub-oxides evolution

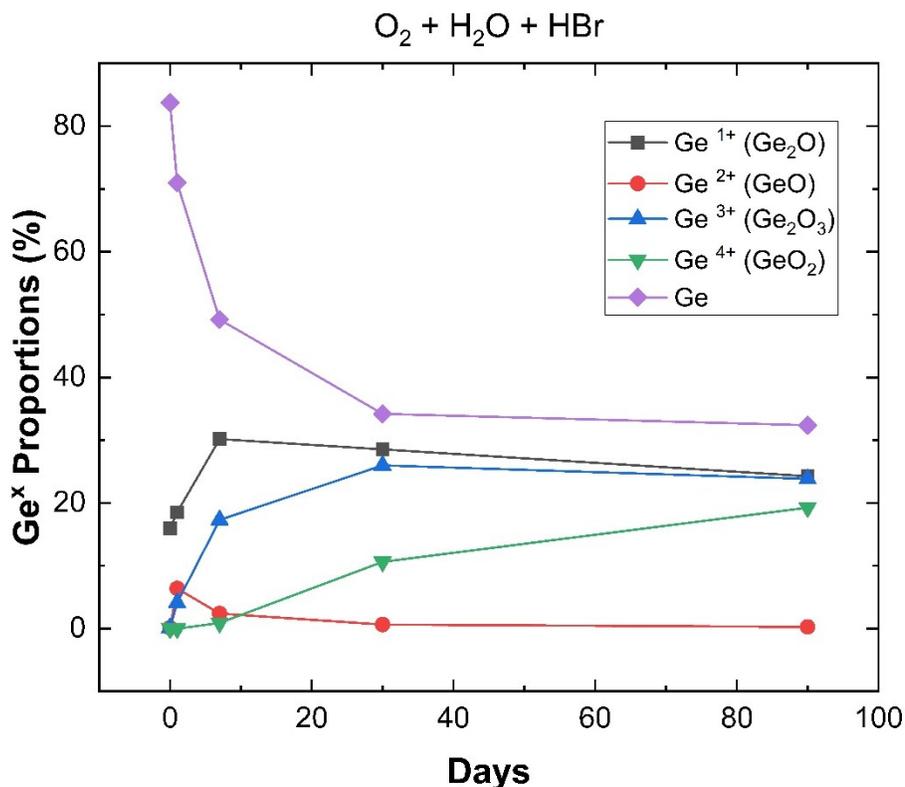


Figure 3.13 : a) Proportions of Ge oxides evolution during 90 days under Argon and Oxygen atmosphere with humidity and light, with initial HBr treatment before storage (comparable to figure 7 (b)).

As shown in Figure 3.13 representing the surface composition of the treated porous samples aged during 90 days in *dark moist O₂* conditions, the high oxidation state quantity has been significantly lowered compared to the untreated sample. During the storage, we observe the same oxidation mechanism with approximately the same proportions of suboxides compared to the samples with no HBr treatment, but at a lower rate. We noticed after 3 months that GeO₂ oxide formation has been limited to under 19% instead of 45% in the untreated sample. These results demonstrate a slowdown of oxidation and prove that the pore's surface passivation by Br can reduce or delay the final formation of Ge⁴⁺. This delay in porous germanium oxidation has also been observed (not shown here) for each other storage conditions considered here (*dark dry Ar*, *dark dry O₂*, *dark moist Ar*, and *light moist O₂*).

Morphological evolution after 90 days of storage

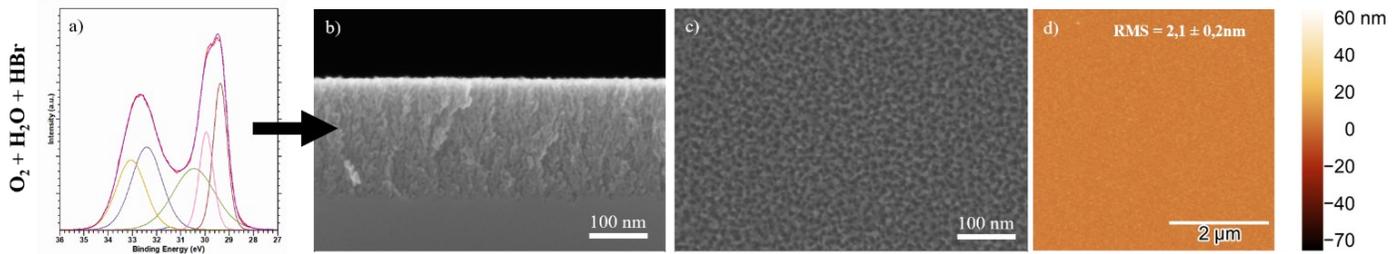


Figure 3.14 : a) XPS Ge3d spectrum, b) cross-section SEM images, c) Top SEM view and d) $5 \times 5 \mu\text{m}$ surface roughness made by AFM of porous germanium with initial post-porosification treatment stored in light moist O_2 , after 3 months of storage.

After 3 months of aging under air condition in the dark (*dark moist O_2*) with initial HBr treatment, the $\text{Ge}_{\text{porous}}$ layer presents slightly larger porosity (around $68\% \pm 5\%$) than the reference sample, a relatively low surface roughness ($2.1 \pm 0.2 \text{ nm}$) and no visible clusters as shown on Figure 3.14 (b-d). Taking into consideration that the enlargement of the pores is due to the HBr etching (wider pores are visible right after dipping in the HBr solution, not shown here), these characterizations suggest that the morphological transformations and more specifically the creation of clusters are delayed by the initial deoxidation and passivation treatment. With all the observations of this study (Figure 3.15), we can deduce that the visible structural modification seems thus to append when the proportion of GeO_2 exceeds a value between 4% and 17% of the total amount of materials (valid with the specific germanium morphology, porosity and thickness used for these experiments), except when an HBr solution has been applied on the samples before storage. In this condition with a hydrohalogenic acid pretreatment (Figure 3.14), we don't observe any cluster matrices appearance despite the presence of large proportions (19%) of GeO_2 oxide compared to the sample stored under a *clean room* environment (Figure 3.5). The literature shows that the Ge surface functionalization by halogen atoms such as Br can be removed by water and transformed into HBr ($\text{Ge-Br} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ge-OH} + \text{HBr}$) [79]. So, we can suppose that HBr is reformed during the dissolution of the walls of the pores suboxides by the $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ and its liquid condensation ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$) inside the porous structure (mechanism illustrated in Figure 3.10 (c)), which then limit the local accumulation GeO_2 due to competition between oxidation $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ and etching by HBr, and thus prevents or delay the clusters formation.

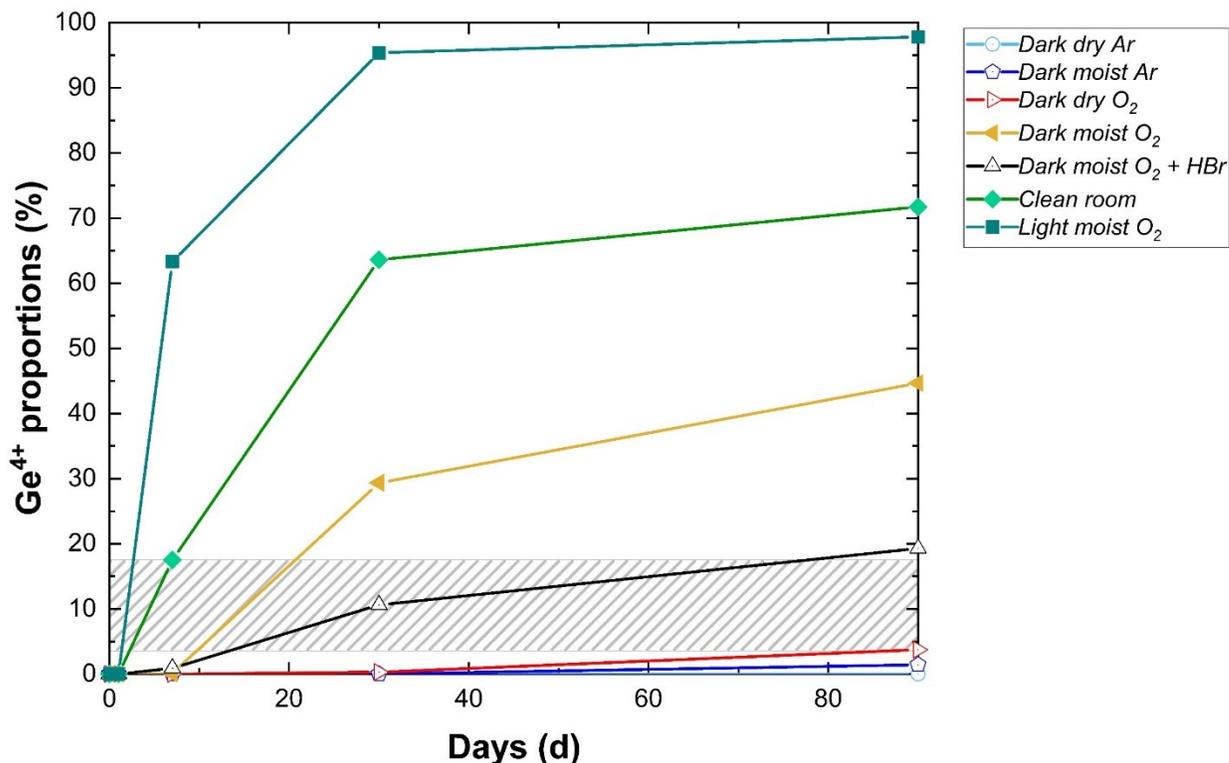


Figure 3.15 : Comparison of the proportions' evolution of GeO_2 oxides (Ge^{4+}) over 90 days for the different conditions studied. The hatched area delimits the period when the porous layer begins to morphologically evolve. Curves with filled points represent the samples that show morphological evolution, while curves with empty points represent the samples that did not change.

3.6.6 Conclusion

Germanium is an important semiconductor whose oxidation can lead to a short shelf life, especially when it is porous. Major morphological evolution of monocrystalline sponge-like porous germanium layers after 90 days of storage under a normal clean room environment was observed by SEM, with an increase of porosity and the formation of clusters. Surface composition analysis by XPS demonstrated that modifications of the porous structure are linked to the presence of oxides during its aging. Each component of the storage environment was then studied independently and combined to precisely identify the mechanisms responsible for the degradation of the $\text{Ge}_{\text{porous}}$ layers. Chemical characterizations over time showed that the order of appearance of the Ge suboxides and oxides is always sequenced in the same way: Ge_2O , GeO , Ge_2O_3 , and finally GeO_2 . The first exposition of the sample to the air induces instantly the formation of a native suboxide

layer composed mostly of Ge_2O . After only one day of aging, we also noticed the GeO and Ge_2O_3 creation. Depending on the condition of storage, these suboxides then slowly or quickly decrease to give way to GeO_2 oxide. Associated with SEM images of the porous germanium over time, these observations allowed us to conclude that this final oxide GeO_2 is responsible for the cluster formation and the enlargement of the pores by consumption of Ge and suboxides. Concerning the ambient parameters, we saw that ambient dioxygen (O_2) and humidity ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$) are not individually responsible for GeO_2 production and the related morphological deterioration of the porous structure. This destructive oxidation solely appears when these two storage environmental components are combined. Moreover, when we add light to these aging conditions, we observe an exacerbation of the oxidation phenomena and faster damage in the $\text{Ge}_{\text{porous}}$ layers. This study also highlights that different options are possible to preserve the integrity of germanium samples during storage and increase the shelf life above several months. An encapsulation under a dry neutral atmosphere (Argon) with silicate beads in hermetic metallic bags or an initial HBr wet treatment is very efficient in reducing or delaying the formation of oxides and thus the potential destruction of the pores. Thanks to these solutions, we can limit the GeO_2 local accumulation that seems to be responsible for the clusters' appearance. These techniques can thus be used to increase the shelf life of porous germanium.

CHAPITRE 4 - ARTICLE : Micro-fabrication et transfert de couche épitaxiale de Ge détachable crue sur Germanium poreux

4.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation :

Valentin Daniel, Nicolas Paupy, Tadeáš Hanuš : Étudiant au doctorat en génie mécanique à l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-346, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada.

Jérémie Chretien, Mathieu de Lafontaine, Zakaria Oulad El Hmaidi : Stagiaire postdoctoral à l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-346, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada.

Bouraoui Ilahi : Professionnelles de recherche (Ph.D.), Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-346, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada.

Gwenaelle Hamon, Abderraouf Boucherif, Maxime Darnon : Professeur(e)s à l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-346, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada.

État de la soumission/acceptation : Publié (DOI : [10.1109/PVSC48317.2022.9938777](https://doi.org/10.1109/PVSC48317.2022.9938777))

Revue : 2022 IEEE 49th Photovoltaics Specialists Conference (PVSC)

Titre Français : Micro-fabrication et transfert de couche épitaxiale de Ge détachable crue sur

Germanium poreux.

Contribution au document : Cet article contribue à cette thèse en testant et démontrant la possibilité de séparation reproductible de couches épitaxiales (Germanium) micro-fabriquée (avec contacts métalliques) sans dommage avec leur substrat par l'utilisation d'une procédure de collage et transfert adaptée. Cette étude répond par l'expérience et l'analyse à l'un des critères clés, énuméré dans l'introduction, pouvant ouvrir la voie à une potentielle future industrialisation du procédé PEELER : la preuve de concept du détachement sans défauts de structures épitaxiées sur substrats PEELER.

Contribution du doctorant à l'article : conceptualisation, méthodologie, validation, analyse formelle, enquête, analyse de données, rédaction – ébauche originale, rédaction – révision et édition, visualisation, supervision.

Résumé Français : Les substrats de germanium (Ge) sont généralement utilisés pour la croissance épitaxiale de matériaux III-V, mais ils représentent une partie significative du coût total des cellules. La technique de décollement utilisant la porosification par gravure chimique bipolaire est une approche prometteuse pour détacher les couches actives du substrat en Ge et permet la réutilisation du substrat en Ge. Cependant, cette solution pose des défis liés au décollement et à la possible détérioration structurelle de la membrane lors de la micro-fabrication de la cellule solaire. Dans cet article, nous appliquons avec succès les principales étapes de micro-fabrication sur une membrane de Ge crue sur du Ge poreux. La procédure de métallisation face-avant utilisant la lithographie UV et le dépôt d'Au-Ni pour les contacts a été réalisé avec succès sans dégradation de la membrane. Ces membranes avec contacts ont également été transférées avec succès sur un substrat hôte. Des mesures aux rayons X (XRD) ont également été effectuées avant et après le détachement et ne montrent aucun dommage sur la qualité cristalline de la membrane de Ge.

Mots-clés : Germanium, porosification, décollement, micro-fabrication, photovoltaïque.

Micro-fabrication and transfer of a detachable Ge epitaxial layer grown on porous germanium

Valentin Daniel^{1,2}, Jeremie Chretien^{1,2}, Gwenaelle Hamon^{1,2}, Mathieu De Lafontaine^{1,2}, Nicolas Paupy^{1,2}, Zakaria Oulad El Hmaidi^{1,2}, Bouraoui Ilahi^{1,2}, Tadeáš Hanuš^{1,2}, Maxime Darnon^{1,2}, Abderraouf Boucherif^{1,2}

1-Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada.

2-Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada.

Corresponding author: valentin.daniel@usherbrooke.ca, maxime.darnon@usherbrooke.ca.

4.2 Abstract

Germanium (Ge) substrates are usually used for epitaxial growth of III-V materials but represent a significant part of the cell total cost. The lift-off technique using porosification by bipolar chemical etching is a promising approach to detach the active layers from the Ge substrate and allows Ge substrate reuse. However, this solution raises challenges concerning the delamination and possible structural deterioration of the membrane during the microfabrication of the solar cell. In this paper, we successfully apply the main micro-fabrication steps on a Ge membrane grown on porous Ge. The front-side process using UV lithography and Au-Ni deposition for contacts has been successfully performed without membrane degradation. Those contacted membranes were also successfully transferred on a host substrate. X-ray measurements (XRD) were also performed before and after detachment and showed no damage to the crystalline quality of the Ge membrane.

4.3 Introduction

The highest performances are formed from a superposition of III-V and IV elements (GaAs, GaInAs, Ge, etc.). Due to the scarcity of the constituent materials, these solar devices are often very expensive. About 50% of the cost of the cell comes from the substrate itself [1,82]. The 175 μm thick Ge substrate is mainly used as a mechanical support and only a few microns are useful for light absorption in a Ge bottom cell for the final MJ cells. Reducing the amount of materials in M-J cells is thus mandatory to be financially competitive with other types of high-performance solar cells. In this way, concentrated photovoltaic allows for the reduction of lateral dimensions of the III-V materials for a given yield, using an external optical system. Another approach is to recycle the substrate after the detachment of the effective solar device. The separation of the epitaxial layers from the substrate can be achieved by so-called porous lift-off. A layer of porous material made by bipolar electrochemical etching is placed in between and used as a weak layer for detachment. This technique was first used on silicon [27,83,84] and more recently extended to other semiconductors such as Ge [18,85] and has the advantage of being low cost, large scale, and easy to set up. Here we Study supported and funded by Umicore, UMI-LN2, and Stacelectric report the micro-fabrication, the detachment, and transfer of 1.5 μm thick epitaxial Ge membrane grown on a porosified Ge substrate.

4.4 Methodology

4.4.1 Sample preparation

Porous layer

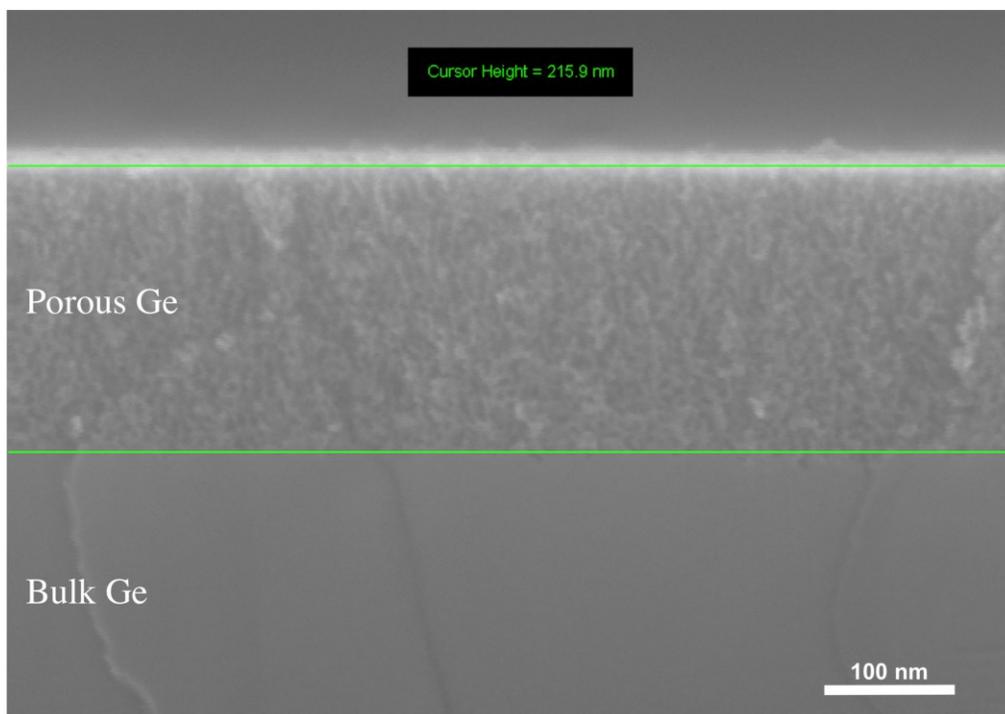


Figure 4.1 : Cross sectional SEM image of the porous layer after bipolar electrochemical etching (porosification).

Bipolar electrochemical etching (porosification) was used to form a sponge-like porous layer on the Germanium substrate. Figure 1 shows a cross-section SEM picture of a Ge substrate porosified on 200 nm (\pm 50 nm) with a porosity of 50% (\pm 5%). These properties were chosen to enable detachment while avoiding delamination during the micro-fabrication process.

Epitaxial layer

A germanium layer is then epitaxially grown on the porous germanium surface [19]. During this step, the porous Ge is annealed and transformed into a weak layer made of pillars and voids (see Figure 4.2). This reduces the adhesion force at the interface between the Ge membrane and the germanium bulk. This Ge epitaxial layer is monocrystalline with a thickness near to 1.5 μ m, as shown in Figure 4.2.

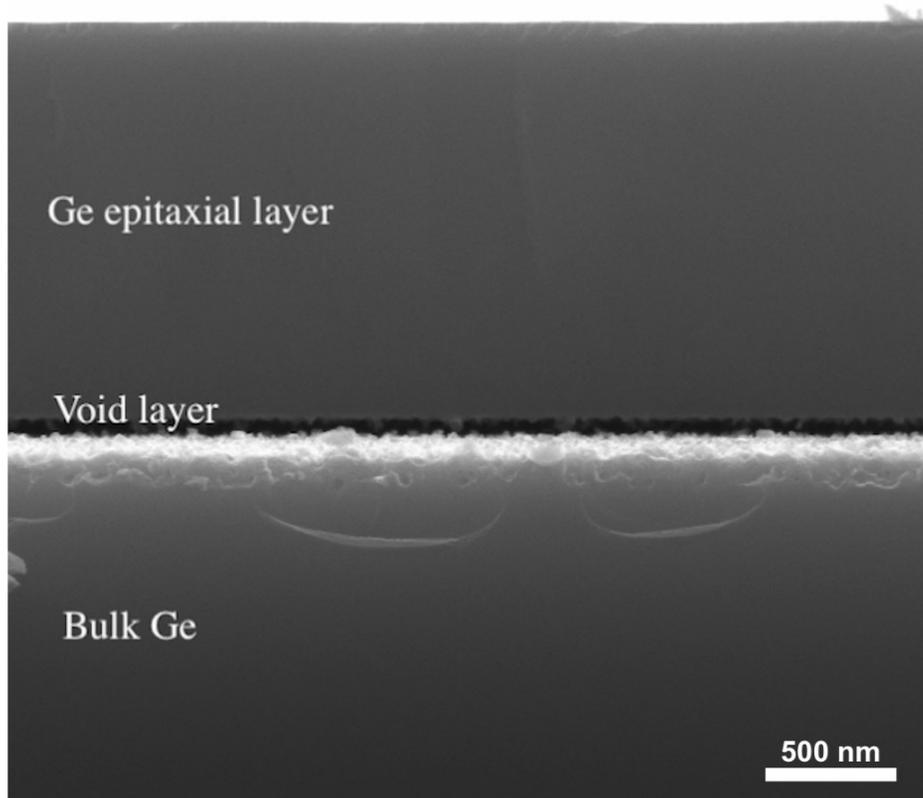


Figure 4.2 : Cross sectional SEM image of the germanium epitaxial layer on porous restructured after growth and annealing.

4.4.2 Micro-fabrication

As shown in the illustration Figure 4.3, for the front side processing, a photolithography using a 14×14 mm wide mask die size, composed of different sizes of metallization patterns, is applied. After the development, a 300 nm thick Au/Ni/Ge/Ni ohmic contact is deposited by evaporation. After the resist removal, the micro-manufactured Ge epitaxial layer (membrane) is bonded to a rigid substrate (glass or silicon) coated with a sacrificial resist layer. The structure is then arranged between 2 pieces of thermal release tape and detached by applying a tensile force normal to the surface of the substrates. After detachment, the membrane transferred is fixed on a permanent substrate (glass) using an epoxy (or PDMS) and dipped in a remover solution to dissolve the sacrificial resist layer tend separate the epitaxial Ge thin film from the temporary superstrate.

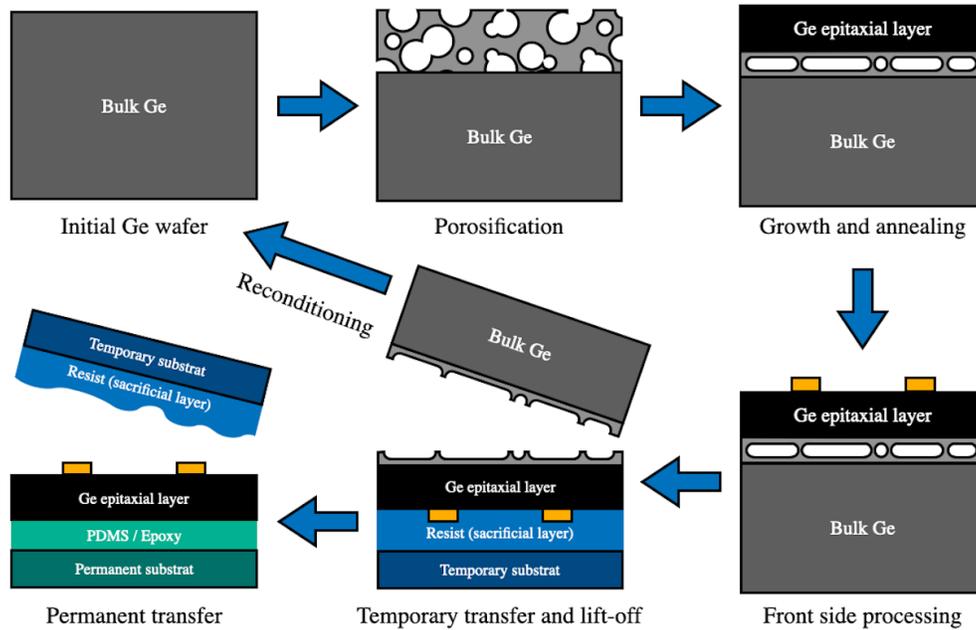


Figure 4.3 : Illustration of the main steps of the process.

4.5 Procedure test and results

4.5.1 Front side processing

The contacts on the top of the structure are visible in the cross-section (a) and macroscopic top-view images (b) in Figure 4.4. The patterns are well-defined and not deteriorated. The membrane is intact, without any visible cracks or defects on the surface or at the interface with the weak layer (porous germanium after annealing) even after an immersion in resist remover during 72h. This step being a success, the characteristics of the structure and process used seem thus to be adequate to withstand the creation of front-side contacts before membrane lift-off.

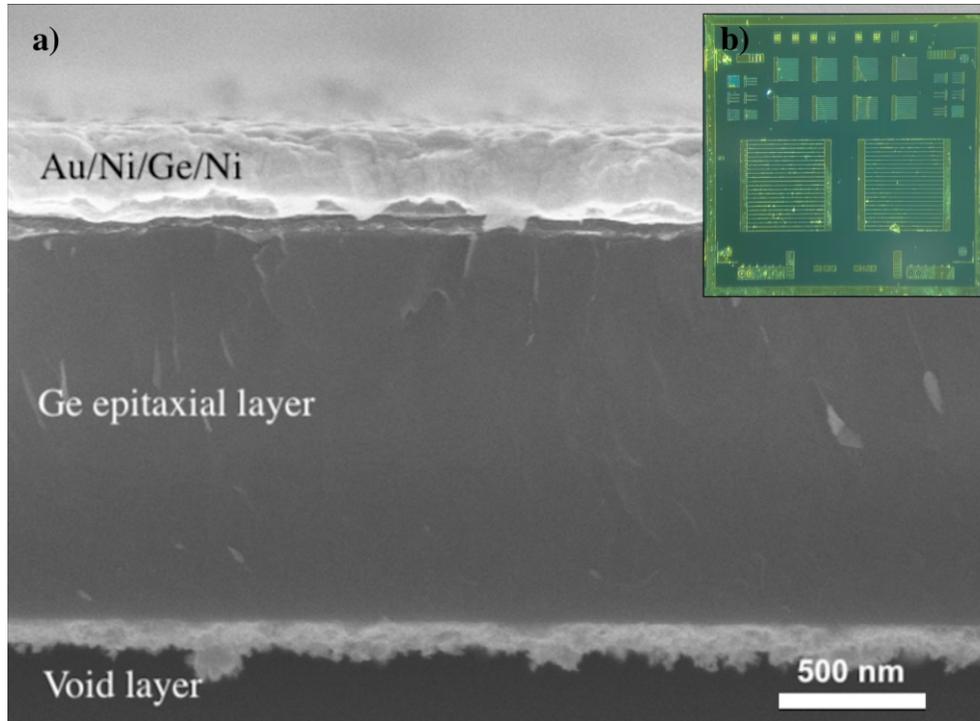


Figure 4.4 : a) Cross sectional SEM image and b) top view of the structure after front side lithography and metallization.

4.5.2 Lift-off and transfer

After the front-side processing, the membrane must be detached. Figure 4.5 shows the back side of membranes with metallization on their front surface after bonding to a temporary superstrate and detachment. The 2 cm² Ge membrane are mirror-like, completely detached, and transferred with no visible holes or fissures. We attribute the observable ripples (wrinkling) on the surface after the lift-off to the stress in the germanium membrane induced by the thermal expansion of the resist during the hard bake. Then, the crystallinity of the so-called transferred membranes was assessed by XRD as shown by the 2Theta scan depicted in Figure 4.6. The observed pattern of the Ge membrane was associated with (002) and (004) crystalline planes similar to those of the Ge epilayer before detachment, demonstrating convincingly that the crystalline properties of the Ge membrane is preserved after all the manipulations performed.

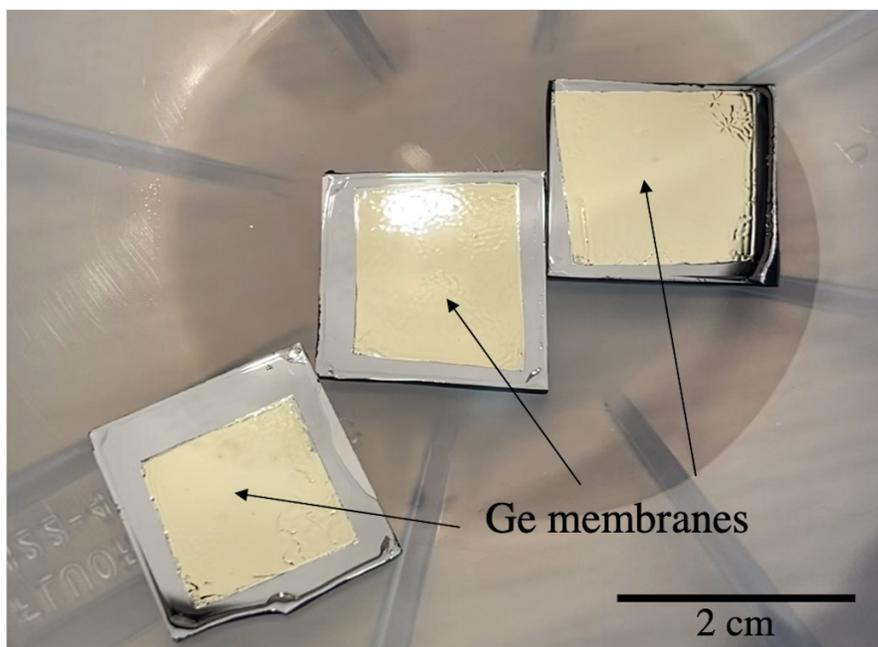


Figure 4.5 : Back side view of Ge thin membrane detached and transferred on temporary substrate.

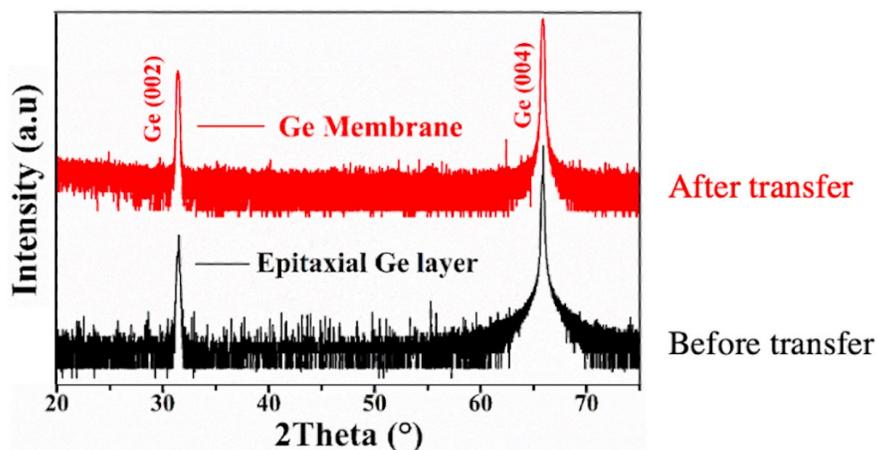


Figure 4.6 : 2Theta scan of germanium membrane as grown on the porous layer (non-detached) and after transfer on a glass temporary superstrate.

4.6 Conclusion

We successfully detached and transferred a Ge thin membrane grown on porous germanium which has been created by bipolar chemical etching. This study also demonstrates that the process developed maintains the integrity of a 1.5 μm -thick membrane, this process will thus apply to a

complete solar cell structure. These results, combined with Ge substrate recycling [22,23] open the path towards multiple uses of Ge substrates for III-V/Ge solar cell fabrication. This approach will lead to a significant cost reduction in multi-junction cells.

4.7 Acknowledgment

The authors would like to thank NSERC, InnovÉÉ, CSA, ESA, Mitacs, Umicore, and Stace for financial support, and our colleagues Philippe-Olivier Provost, Chantal Simard, Caroline Roy, and all the 3it.nano clean-room staff for their help and technical support.

4.8 Supplementary data

During the research to find the optimal procedure, we did several lift-off tests with different techniques on 2cm² PEELER substrates as shown in Figure 4.7:

Random tape & flexible holder: Initially, we tried to detach the Ge epi-layer using a random tape (medium adhesion force) and applying a curvature during the process. The resulting detached membrane shows cracks perpendicularly to the peeling direction due to the curvature angle used. In the following attempts, we tried to maintain the planarity of the germanium epitaxial layer during the separation using a rigid temporary host superstrate (glass).

Gel-Pak tape & Glass: For the first attempt with a rigid holder, we tested a “Gel-Pak” tape which has a low adhesion force. Unfortunately, the detachment via this process is not complete. The membrane is partially transferred on the holder, and we can see cracks randomly distributed. This kind of adhesive seems to not be strong enough for this purpose.

Thermal release tape & Glass: The second test with a glass host superstrate has been conducted using thermal-release tapes. In addition to its moderate adhesion force, the sticking behavior of this tape can be eliminated with a simple baking process. Thanks to this method, the membrane has been fully detached. However, we still see some cracks on the surface of the epitaxial germanium layer. We supposed that this issue is due to the non-optimal contact at the interface with the Ge thin film or an insufficient adhesion strength.

Thermal release tape & resist: Finally, to improve the contact and increase the adhesion force, we decided to use a thermo-hardening resist which can be easily dissolved in a remover solution

(Su-8 photo-resist). The Ge membrane released from the substrate with this technique is uniformly detached with no defects induced or visible cracks. That's why, based on this successful result, we used this process for the PEELER lift-off proof of concept presented in this article.

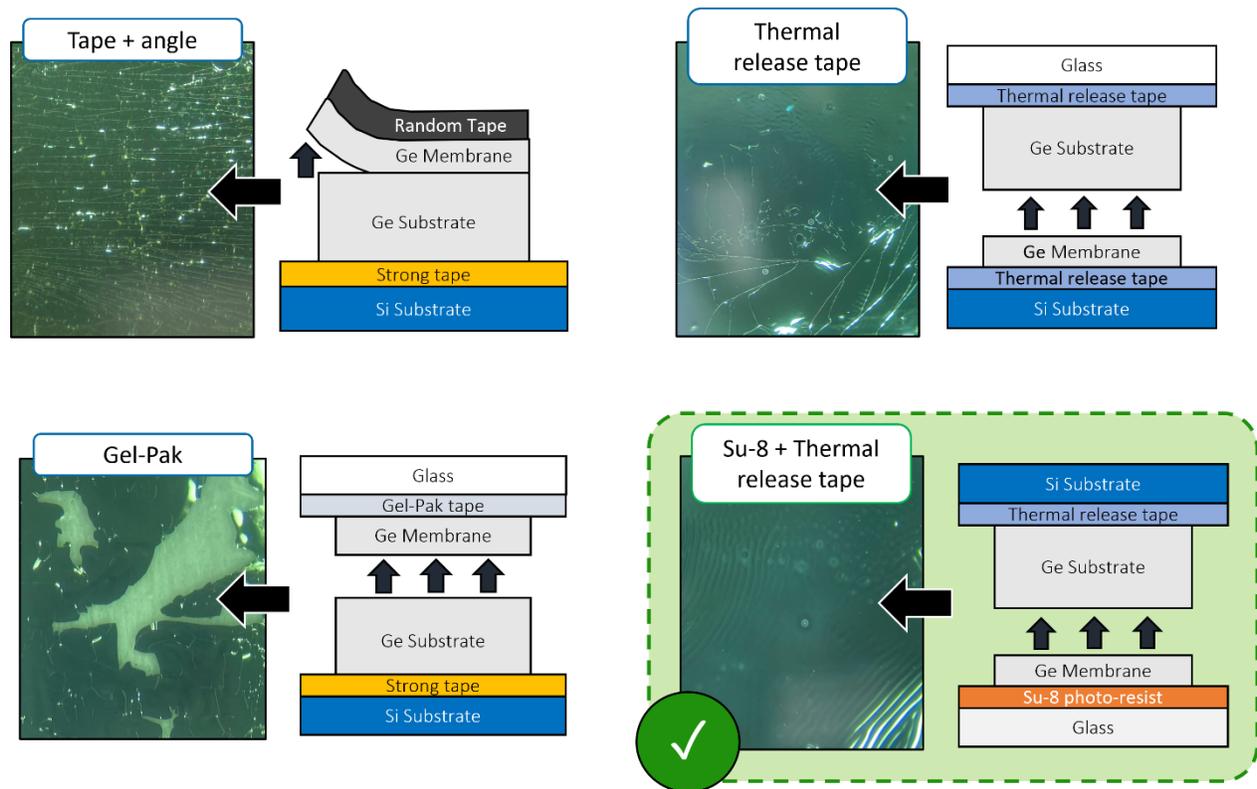


Figure 4.7 : Main lift-off tests and schematic illustration of the technics applied in each case.

CHAPITRE 5 - ARTICLE : Cellules solaires GaAs à haut rendement fabriquées sur substrat de germanium poreux grâce à la technologie PEELER

5.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation :

Valentin Daniel, Nicolas Paupy, Ahmed Ayari, Tadeáš Hanuš : Étudiant au doctorat en génie mécanique à l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-346, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada.

Jonathan Henriques : Étudiant à la maîtrise en génie mécanique à l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-346, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada.

Thomas Bidaud, Jérémie Chretien, Mamoudou Diallo : Stagiaires postdoctoraux à l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-346, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada.

Jean-François Lerat, Bouraoui Ilahi : Professionnels de recherche (Ph.D.), Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-346, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada.

Jinyoun Cho, Kristof Dessein : Partenaires industriels, Umicore Electro-Optic Materials, Watertorenstraat 33, 2250, Olen, Belgium.

Christian Dubuc : Partenaire industriel, Saint-Augustin Canada Electric Inc. 75 rue d'Anvers, Saint-Augustin, G3A 1S5, QC, Canada.

Abdelatif Jaouad, Gwenaëlle Hamon, Abderraouf Boucherif, Maxime Darnon :
Professeur(e)s à l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes
(LN2) - CNRS IRL-346, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT),
Université de Sherbrooke, 3000 boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec,
Canada.

État de la soumission/acceptation : Accepté/Publié (DOI : 10.1002/solr.202300643)

Revue : Solar RRL

Titre Français : Cellules solaires GaAs à haut rendement fabriquées sur substrat de germanium poreux grâce à la technologie PEELER.

Contribution au document : Cet article contribue à cette thèse en démontrant qu'il est possible de fabriquer des cellules solaires haute performances à partir d'une structure épitaxiale III-V crue par MOCVD sur substrat PEELER ($\text{Ge}_{\text{buffer}}/\text{Ge}_{\text{poreux}}/\text{Ge}_{\text{bulk}}$). Les dispositifs simple-jonction GaAs détachables créés dans le cadre de cet article sont les plus performantes de la littérature sur les cellules III-V sur poreux. Cette étude répond par l'expérience et l'analyse à l'un des critères clés, énuméré dans l'introduction, pouvant ouvrir la voie à une potentielle future industrialisation du procédé PEELER : la preuve de concept d'une cellules III-V fonctionnelle, fabriqué sur substrat PEELER 4''.

Contribution du doctorant à l'article : conceptualisation, méthodologie, validation, analyse formelle, enquête, analyse de données, rédaction – ébauche originale, rédaction – révision et édition, visualisation, supervision.

Résumé Français : Les dispositifs optoélectroniques sont fabriqués sur un substrat en GaAs ou en Ge, ce qui contribue de manière significative au coût final et affecte l'utilisation durable de ces matériaux rares. Notre équipe a donc développé un procédé appelé PEELER dans lequel une technique de porosification électrochimique est utilisée pour créer une couche fragilisée entre un substrat en Ge et les couches épitaxiales. Cette méthode permet la séparation des couches actives, ce qui permet la réutilisation du substrat de germanium et ainsi une réduction du coût environnemental et économique des dispositifs optoélectroniques créés sur cette base. Pour valider la fonctionnalité et l'applicabilité de cette procédure lors de la fabrication de cellules solaires hautes

performances, il est important que des dispositifs soit créés et leurs performances évaluées. À cette fin, nous avons donc fabriqué et comparé les performances de 22 cellules photovoltaïques simple-jonction (s-j) de GaAs, crues et fabriquées sur un wafer de Ge porosifié, non détaché et sans couche antireflet (ARC). Toutes les cellules présentent des performances comparables à celles des cellules solaires GaAs conventionnelles (cultivées sur Ge ou GaAs) avec une efficacité élevée ($21,8\% \pm 0,78\%$), démontrant ainsi la viabilité de la croissance de dispositifs optoélectroniques haute performance sur des films de Ge détachables.

High-efficiency GaAs solar cells grown on porous germanium substrate with PEELER technology

Valentin Daniel* ^{1,2}, Thomas Bidaud^{1,2}, Jérémie Chretien^{1,2}, Nicolas Paupy^{1,2}, Ahmed Ayari^{1,2}, Thierno Mamoudou Diallo^{1,2}, Tadeáš Hanuš^{1,2}, Jonathan Henriques^{1,2}, Abdelatif Jaouad^{1,2}, Jean-François Lerat^{1,2} Bouraoui Ilahi^{1,2}, Jinyoun Cho³, Kristof Dessen³, Christian Dubuc⁴ Gwenaëlle Hamon^{1,2}, Abderraouf Boucherif^{1,2}, Maxime Darnon^{1,2}.

1-Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada.

2-Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada.

3- Umicore Electro-Optic Materials, Watertorenstraat 33, 2250, Olen, Belgium

4- Saint-Augustin Canada Electric Inc. 75 rue d'Anvers, Saint-Augustin, G3A 1S5, QC, Canada

Corresponding author: abderraouf.boucherif@usherbrooke.ca,

5.2 Abstract

III-V solar cells are mainly grown on GaAs or Ge substrate, which significantly contributes to the final cost and affects the sustainable use of these rare materials. We developed a so-called PEELER process in which a porosification technique is used to create a weak layer between a Ge substrate and the epitaxial layers. This method enables the separation of the grown layers, allowing for the subsequent reuse of germanium and a reduction in the environmental and economic cost of optoelectronic devices. Technology validation using the device performance is important to assess the technology interest. For this purpose, we fabricated and compared the performance of 22 non-detached single-junction (s-j) GaAs photovoltaic cells grown and manufactured on porosified 100mm Ge wafer without anti-reflection coating (ARC). All the cells exhibit comparable performance to state-of-the-art GaAs solar cells (grown on Ge or GaAs) with high efficiency ($21.8\% \pm 0.78\%$) and thereby demonstrate the viability of growing high-performance optoelectronic devices on detachable Ge films.

5.3 Introduction

Optoelectronic devices such as top-performing industrial solar cells are composed of a stack of groups III-V and group IV materials (InGaP, GaInAs, Ge, GaAs, etc.) on germanium substrates. These devices are costly since the component elements are rare. The substrate itself accounts for more than 30% of the cost of cell fabrication [1]. Thus, to reduce the overall cost of these III-V and germanium-based devices, the Ge thickness must be reduced. This can be achieved by separating the substrate and the functional layers, reducing the amount of material used in the final device. Different processes have already been developed with this aim such as spalling [14,17], selective etching (ELO) [4–7], reactive ions etching (RIE)-based porosification [9], or Van der Waals epitaxy [10]. First developed on silicon [27,86], another promising low-cost approach consists of electrochemical porosification of the substrate followed by epitaxy and annealing (Porous germanium efficient epitaxial layer release: PEELER) [18,19] allowing for epilayers separation and reconditioning of the substrate [20,21,74]. Using this method, as detailed in Figure 3.1, we present in this work the fabrication of III-V (GaAs) single-junction solar cells grown by Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) on a 100mm wide porosified germanium substrate.

5.4 Methodology

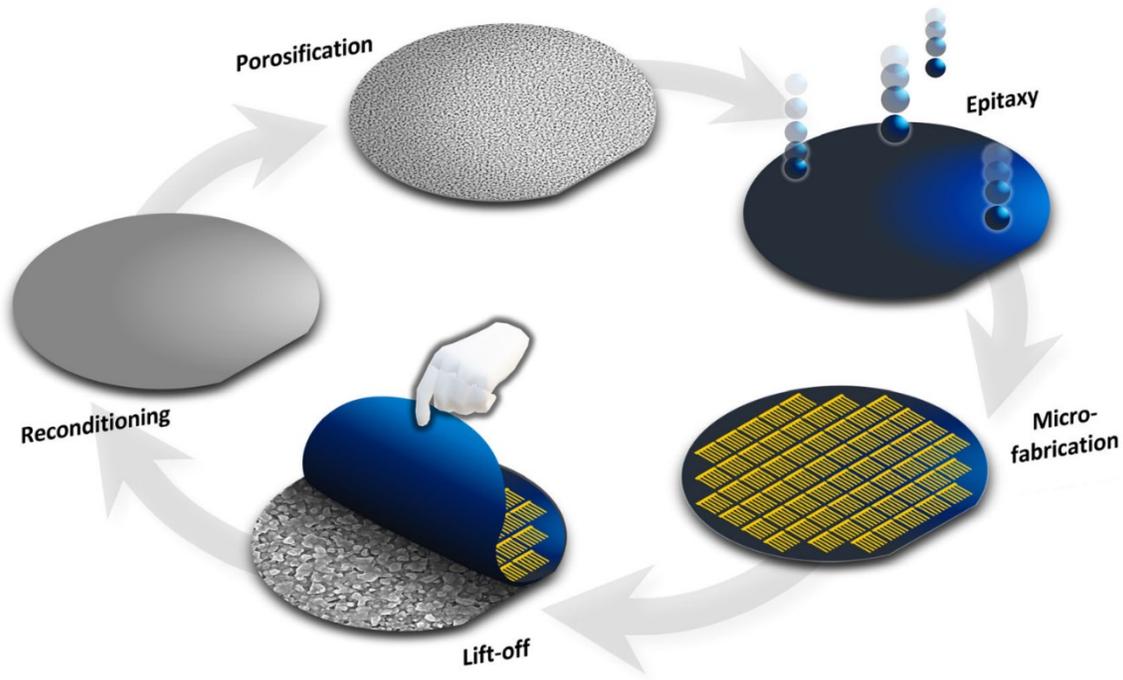


Figure 5.1 : Illustration of the main steps of the PEELER substrate reuse technique.

5.4.1 Porosification and epitaxy

A bipolar electrochemical etching (BEE) has been applied to create a few hundred nanometers-thick “sponge-like” porous structure on the top of a 100mm Ge wafer (substrate). The characteristics (porosity, thickness, morphology) of this porous layer have been chosen such that the structural integrity of the stack is maintained during epitaxy in a high-temperature MOCVD reactor and during micro-fabrication processes for solar cells, e.g., photolithography, metallization, plasma etching, etc. [20]. A monocrystalline Ge epitaxial layer has then been grown on the porous Ge surface. The growth has been performed following a two-step method yielding high-crystalline quality Ge membrane ($\text{Ge}_{\text{buffer}}$) on a weak layer (further details on the growth process and Ge epilayer properties of this so-called PEELER process can be found elsewhere [19]). A single-junction (1J) GaAs structure on a 2 μm -thick GaAs buffer layer has been grown by MOCVD on this $\text{Ge}_{\text{buffer}}/\text{Ge}_{\text{porous}}/\text{Ge}$ wafer. In Figure 2, we can observe (a) a mirror-like surface on the monocrystalline GaAs/ $\text{Ge}_{\text{buffer}}/\text{Ge}_{\text{porous}}/\text{Ge}$ structure with no visible deterioration or self-

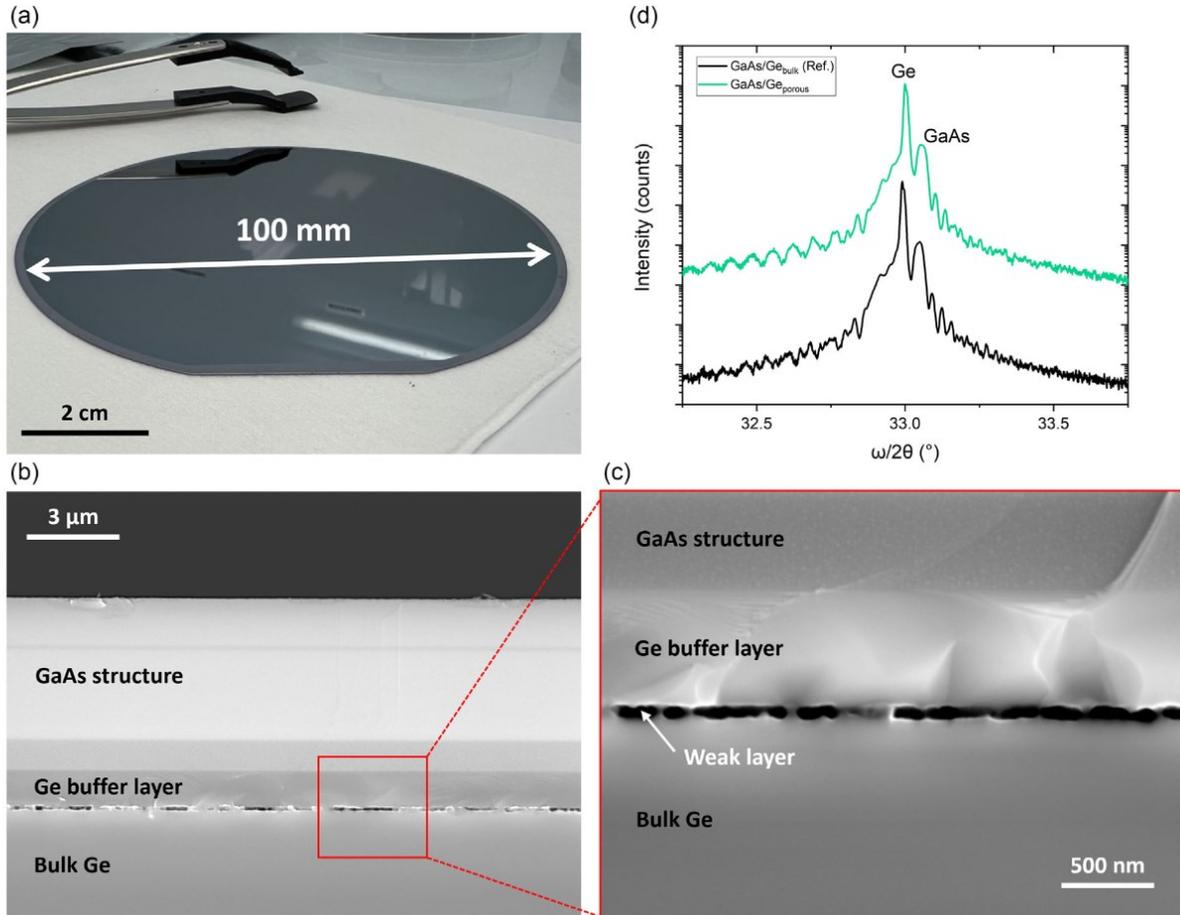


Figure 5.2 : Macroscopic a) and SEM b) images with zoom c) of the 100mm scale GaAs solar structure on Geporous restructured (weak layer) after epitaxy at high temperature, and d) the XDR $\omega/2\theta$ diffractogram associated.

delamination. Figure 2 (b) shows a cross-sectional view of the III-V stack on the Ge template and (c) a zoom on the weak layer created after the coalescence of the pores, inducing the possibility of detaching the GaAs/Ge_{buffer} membrane [21,74]. The diffractogram presented in Figure 3.2 (d) shows Ge and GaAs epilayers are both monocrystalline and comparable on bulk and porous structures.

5.4.2 Micro-fabrication and characterization

After the porosification of the germanium substrate and the epitaxial growth of the GaAs solar structure, we cleaved the wafer and extracted $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ samples originally located at the edge and the center of the wafer. Front-contacted solar cells (represented in Figure 3.3 (a) were)) were fabricated via three levels using our own designed photolithographic mask. The main steps include

the creation of a mesa structure down to the GaAs buffer [87] using low-damage plasma etching (similar design reported in [2]) and by electrode metal depositions. The lift-off evaporation process for the creation of these metallic contacts has been executed by the association of different procedures. For the front-top contact, a negative photoresist deposited by spin-coating is baked and exposed to UV through the first level of the mask. After development, a stack of metallic layers Ni/Ge/Au/Ni/Au (45/30/90/30/100nm) is then deposited in the vacuum chamber of an Edward Electron Gun Evaporator, and the remaining resist is finally lifted off by a chemical remover (base solution). For the mesa process, a thick positive photoresist layer deposited by spin-coating is baked, and exposed to UV through the second level of the mask to protect the front top contact and define the area of the cells. After the development of the resist, a plasma etching step using SiCl₄, Cl₂, and H₂ is applied in a STS - Multiplex Inductively Coupled Plasma (ICP) SR III-V system down to the middle of the 2 μm-thick GaAs buffer layer. The protective resist is then stripped by a specific chemical remover (acid solution). Finally, for the front-base-contact in the bottom of the mesa structures, the same procedures as the front-top-contact are used but with a thicker negative photoresist layer patterned through the third level of the photolithographic mask and the evaporation of a Pt/Ti/Pt/Au (40/40/40/100nm) contact structure without passivation. The metallic stacks were chosen to form ohmic contacts with the n- and p-type GaAs without the need for an annealing step. On each sample, 80 cells of 1×1 mm² and four cells of 3x3 mm² active surface are fabricated. Anti-reflective coating (ARC) was not deposited. Figure 3.3 (b) shows the top-view SEM image taken for 1x1mm² cells fabricated on our samples. The final devices are then characterized (I-V curves) by a solar simulator under 1 sun AM1.5G. The sun illumination condition has been calibrated with two-terminal GaInP/GaInAs/Ge commercial solar cells with an active cell area of 9.16 mm².

5.5 Results

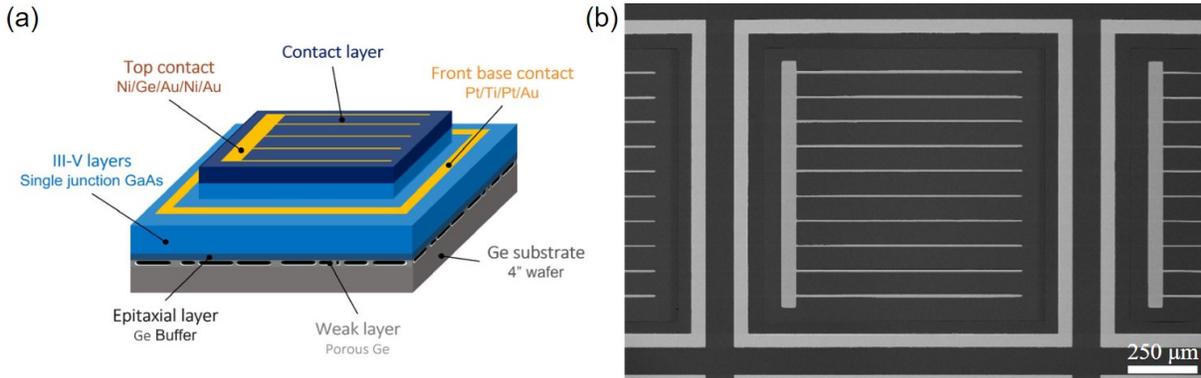


Figure 5.3 : a) Illustration and b) SEM top-view (Scanning Electron Microscopy) top view of the micro-fabrication process applied on the PEELER wafers (GaAs/Ge/Geporous/ Ge structures).

A total of 250 solar cells are fabricated on different parts (center and edge) of the same wafer. 10% of them, randomly selected in various locations, have been characterized to validate the reproducibility of the process and the homogeneity of the solar cells' performances on the whole wafer. Three cells of the batch are shunted, meaning that our process has a yield of 88%. Note that the cells are not detached yet and the detachment may degrade this yield. The I-V curves of 22 functional cells on the 25 measured are presented in Figure 4 (a). The average cell open circuit voltage is $V_{OC_{mean}} = 1.012 \pm 0.014V$, the average short circuit current is $J_{SC_{mean}} = 26.28 \pm 0.58 \text{ mA.cm}^{-2}$ and the average fill factor is $FF_{mean} = 81.98 \pm 2.58\%$. These values are close to those expected for GaAs structures grown and fabricated on conventional Ge wafers [88]. There is little dispersion in the solar cells' characteristics attributed both to the non-uniformity of our sun simulator and little non-uniformity of the epitaxial structure. In Figure 4(b), we compare the I-V characteristics of the most efficient non-detached GaAs cell on a PEELER substrate (presented in this study) with state-of-the-art GaAs and GaInAs single-junction solar cells fabricated on weak layers created using analogous nano-structuring methods: the electrochemical etching [62] and the reactive ions etching (RIE) [9]) is presented Figure 4 (b). Our best device demonstrates efficiency of 23.1%, surpassing the reported efficiencies of the best Ga(In)As cells fabricated on a detached Ge membrane through the 'germanium-on-nothing' RIE-based process ($Eff._{Ref.1} = 14.4\%$ [9]) or on a non-detached (bilayer) electro-porosified Ge substrate (and $Eff._{Ref.2} = 7.7\%$ [62]), Regardless of the differences in the cells' structures and fabrication details that may alter the overall devices' performances, the III-V single-junction solar cells using the PEELER process show the highest

reported efficiency to date.

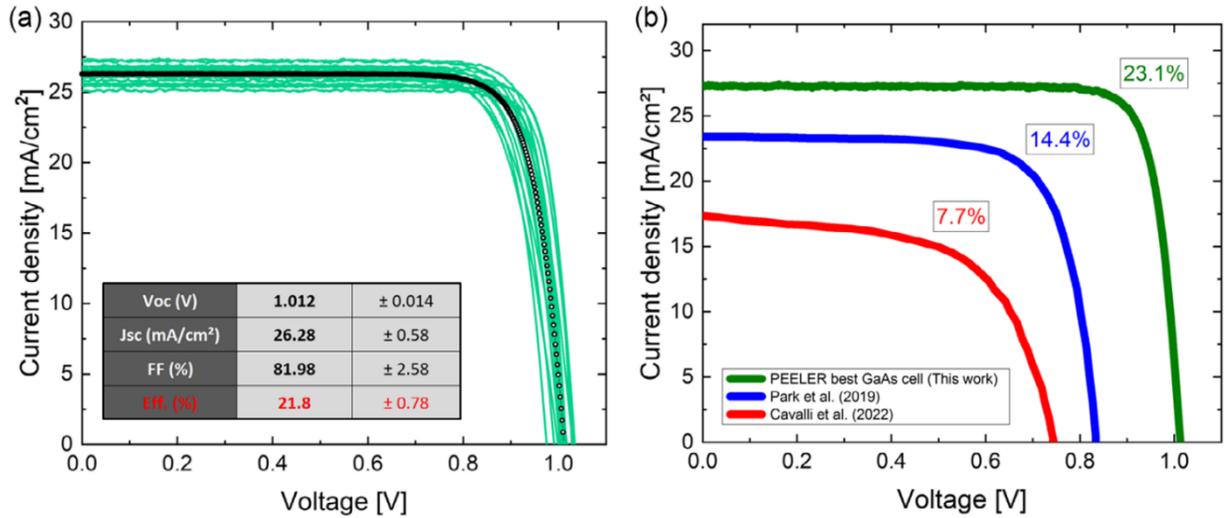


Figure 5.4 : I–V measurement of single-junction GaAs cells designed (without ARC) with mean value and b) comparison of the best one (eff.=23.1%)with III–V single-junction solar cell fabricated on Ge wafer nanostructured with analogous techniques in the literature.

5.6 Conclusion

We have developed a low-cost technique for the fabrication of wafer-scale detachable optoelectronic devices on a germanium substrate (PEELER process) by using a bipolar electrochemical etching process. With this work, we demonstrate the potential of engineered substrates and their application on a 100mm wafer for industrial compatibility (large-volume production). To validate the reproducibility of the process, the homogeneity of the material quality and the possibility of using the porosification technique for III-V photovoltaic device fabrication were investigated. $1 \times 1 \text{ mm}^2$ GaAs single-junction cells of 22 fabricated on porosified germanium substrates showed high performance and small deviation ($V_{oc_{mean}} = 1.012 \pm 0.014 \text{ V}$, $J_{sc_{mean}} = 26.28 \pm 0.58 \text{ mA.cm}^{-2}$ and $FF_{mean} = 81.98 \pm 2.58\%$). These values are consistent with those expected for GaAs solar cells on conventional Ge substrate non-porosified. The best cell of this batch has an efficiency of 23.1%, higher than the reported values of the current literature on detachable germanium films. This demonstrates experimentally that the PEELER process can yield materials with device quality. These results also demonstrate the compatibility of the porous structure with MOCVD growth thus confirming the industrial potential of this method, opening the path toward detachable multijunction solar cells and other applications. Further development for the detachment of thin solar cells will be continued to enable multiple reuses of the Ge substrates [19,23,74].

CHAPITRE 6 - CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

6.1 Sommaire

Dans cette thèse différents travaux de recherche ont été entrepris dans le but d'améliorer l'applicabilité industrielle du procédé PEELER qui vise à fabriquer des cellules III-V détachables de leur substrat de germanium et à réutiliser les wafers après détachement. Dans cette optique, trois aspects clés devaient être abordés concernant : l'amélioration du stockage des wafers après porosification, la possibilité de détachement non destructif de couches épitaxiales crues sur substrat PEELER ($\text{Ge}_{\text{buffer}}/\text{Ge}_{\text{poreux}}/\text{Ge}_{\text{bulk}}$) et enfin la démonstration de cellules III-V haute performance fonctionnelles détachable fabriquées sur $\text{Ge}_{\text{poreux}}$. Pour valider ces différents points, 3 articles répartis sur 3 parties principales (Chapitre 3 à 5) ont été présentés.

Tout d'abord, une étude complète des facteurs et mécanismes du vieillissement des échantillons de germanium poreux a été effectuée. Dans ces travaux, nous avons mis en évidence la détérioration morphologique, pouvant aller jusqu'à la destruction complète, des couches de germanium poreux entreposées durant plusieurs mois à l'air libre dans une salle blanche. Pour comprendre les paramètres responsables de cette dégradation, nous avons étudié l'évolution, sur une période de trois mois, d'échantillons de $\text{Ge}_{\text{poreux}}$ dans différents environnements contrôlés présentant un ou plusieurs des constituants principaux de l'environnement d'une salle blanche : le dioxygène, l'humidité et la lumière. Grâce aux résultats de vieillissements dans ces différentes conditions de stockage, nous avons pu montrer que le mécanisme majoritairement responsable de la modification structurale du germanium poreux au cours du temps était l'oxydation. Cette apparition d'oxydes de germanium se trouve être engendrée par la présence de dioxygène ou d'eau sous forme gazeuse dans l'atmosphère ambiante. Isolés, ces éléments oxydants engendrent la formation de sous-oxydes (principalement associés aux faibles états d'oxydations Ge^{1+} , Ge^{2+} et Ge^{3+}). Malgré les proportions importantes de ces sous-oxydes détectées dans la structure poreuse dans les cas où ces facteurs sont seuls (enceinte sèche + dioxygène et enceinte humide sans dioxygène) aucune dégradation morphologique n'est observée. Dans les faits, ce n'est que lorsque ces deux paramètres oxydants (dioxygène + humidité) sont combinés dans l'environnement de stockage des échantillons que des changements structuraux s'opèrent dans les couches de $\text{Ge}_{\text{poreux}}$. L'apparition d'amas et une augmentation de la porosité globale est alors observée, supposément liée à une synergie entre

l'oxydation continue des pores par le dioxygène ambiant et la gravure locale des sous-oxydes natifs par de l'eau liquide issue d'un phénomène de condensation capillaire. Nous avons aussi pu observer que ces mécanismes d'évolution dégénérative de la structure poreuse peuvent être accentués par la présence de lumière. Grâce à toutes ces observations, nous avons finalement été en mesure de proposer plusieurs solutions pouvant permettre d'inhiber l'oxydation, et donc limiter la dégradation progressive des wafers de germanium porosifiés par utilisation d'un traitement pré-stockage à base d'acide halogéné (immersion d'une seconde dans 1% de HF) ou par encapsulation via sac métallique opaque et hermétique scellé dans une atmosphère d'Argon (Ar). Ces résultats, démontrant la possibilité d'amélioration de la durée de vie du Ge_{poreux} , nous permettent de valider le premier sous-objectif de cette thèse.

Dans un second temps, nous avons tenté de prouver que la procédure PEELER pouvait permettre la séparation de couches épitaxiales sans défauts induits. Ce point clé étant une autre condition indispensable à l'industrialisation de la méthode. Dans le but de trouver une méthode adaptée non destructive, nous avons tenté plusieurs combinaisons d'adhésifs et techniques de transfert énumérés dans la littérature dans le but de détacher plusieurs membranes de 2 cm² de Ge_{buffer} : via bande adhésive flexible, substrat hôte rigide collé avec Gel Pack, thermal release tape ou encore photo-résine. Après plusieurs tests, il s'est avéré que l'application d'un angle de courbure lors de la procédure de séparation de la membrane induit des fissures perpendiculairement à la direction de traction. On a aussi pu observer que tous les adhésifs ne possèdent pas la force d'adhésion nécessaire pour des détachements complets sans création de fissure. La combinaison expérimentée avec succès pour améliorer l'adhésion du collage, préserver l'intégrité structurale de la membrane et permettre la récupération de celle-ci fut celle associant un substrat rigide (silicium ou verre) avec utilisation d'une photo-résine thermo-durcissante (Su-8) pouvant être dissoute par un solvant adéquat. Ce procédé efficace et reproductible nous a ainsi permis de coller, détacher, transférer 3 membranes de Ge_{buffer} épitaxiées de 2 cm², prouvant par la même occasion pour la première fois que le procédé PEELER répond favorablement au critère de détachement sans défauts exposé dans le second sous-objectif de cette thèse.

Enfin, dans une troisième et dernière étude visant à démontrer que des cellules III-V hautes performances détachables peuvent être fabriquées sur substrat PEELER, nous avons cru une structure simple-jonction GaAs par MOCVD sur wafer de germanium 4 pouces (10 cm) porosifié

de manière homogène sur toute sa surface. Le dit-wafer a ensuite été clivé en et micro-fabriqués en face avant (photolithographie, gravure mesa et métallisation) grâce à un masque de 84 cellules de $1 \times 1 \text{ mm}$ et $3 \times 3 \text{ mm}$. Sur l'ensemble des 250 cellules sans ARC alors créées sur substrat porosifié par gravure électrochimique, 10% (soit 25 cellules) réparties aléatoirement sur la surface du wafer ont été caractérisées. Les résultats montrent des efficacités allant jusqu'à 23,1%, surpassant largement les cellules simples jonctions GaAs détachables obtenues par le biais des techniques de création d'interfaces séparatrice concurrentes. Cette preuve de concept de cellule III-V haute performance sur substrat PEELER vient finalement entériner le dernier critère décrit dans le troisième sous-objectif de cette thèse, et donc accréditer l'applicabilité industrielle du projet.

6.2 Contributions originales

Grâce aux recherches effectuées, chacune des contributions annoncées dans la partie 1.4 a été prouvée et justifiée :

6.2.1 Contributions de l'article « Évolution morphologique et chimique du germanium poreux monocristallin dans différentes conditions environnementales »

- La mise en évidence de la corrélation entre les mécanismes d'oxydations du germanium poreux monocristallin et sa transformation morphologique au cours du temps :
 - Détermination de l'ordre d'apparition des différents types d'oxyde et suboxydes de Germanium (Ge^{1+} , Ge^{2+} , Ge^{3+} et Ge^{4+}) au cours du temps, et ce, en fonction des conditions ambiantes.
 - Démonstration de la responsabilité de l'état d'oxydation Ge^{4+} , relatif au GeO_2 , dans l'augmentation visible de la porosité et de la formation d'amas d'oxydes dans la structure poreuse.
 - Expression de l'hypothèse selon laquelle la synergie du dioxygène ambiant et de la condensation capillaire de l'humidité présente dans les pores est responsable de la formation massive locale de hauts états d'oxydation (Ge^{4+}). Ce phénomène se produirait grâce à la compétition entre la dissolution des couches de suboxydes natifs par $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

et l'oxydation continue des pores par O₂.

- Preuve qu'un traitement post-porosification (avant stockage) de 10 secondes dans une solution de 1% de HBr (49% HBr : C₂H₆O (1:198)) limite ou retarde la formation de GeO₂, et donc d'amas d'oxydes au cours du temps :
 - Expression de l'hypothèse selon laquelle les ions Br⁻, qui sont responsables de la fonctionnalisation initiale de la surface des pores, forme à nouveau du HBr grâce à l'eau qui se condense dans les pores (Ge-Br + H₂O = Ge-OH + HBr) ce qui empêche ou retarde la formation importante de Ge⁴⁺.
- La proposition d'un protocole de stockage efficace permettant, pendant plusieurs mois, de limiter les contacts entre les échantillons et les facteurs ambiants responsables de leur dégradation :
 - Suggestion d'encapsulation des échantillons avant épitaxie via sacs hermétiques opaques métalliques contenant des sachets de silicate, le tout scellés dans une enceinte de gaz neutre (Argon ou Azote).

6.2.2 Contributions de l'acte de conférence « Micro-fabrication et transfert de couches épitaxiales de Germanium crue sur Ge poreux »

- Développement d'une procédure de détachement mécanique simple utilisant de la résine thermo-durcissante soluble (ou de l'époxy) et des substrats hôtes rigides.
- Première démonstration de multiples détachements de 14×14 mm², n'induisant pas de défauts, de couches épitaxiales de Germanium de crues sur couches poreuses (créées par gravure électrochimique dans le cadre du projet PEELER).

6.2.3 Contributions de l'article « Cellules solaires GaAs à haut rendement fabriquées sur substrat de germanium poreux grâce à la technologie PEELER »

- Démonstration de la compatibilité des substrats PEELER (Ge_{buffer}/Ge_{poreux}/Ge_{bulk}) avec la croissance épitaxiale dans un réacteur MOCVD.

- Micro-fabrication et caractérisation des cellules simple-jonction GaAs sur germanium poreux les plus performantes jamais réalisées dans la littérature (comparable à des cellules conventionnelles équivalentes fabriquées sur Ge_{bulk}).
- Preuve d'homogénéité des performances de cellules fabriquées à différents endroits d'un substrat PEELER 4''.

6.3 Travaux futurs

Grâce à toutes ces recherches, l'objectif principal visant à valider certains des critères indispensables à une potentielle industrialisation du projet PEELER a donc été atteint. Cependant, pour un jour espérer voir cette approche appliquée à plus grande échelle et/ou à d'autres champs d'applications, nos travaux nous ont aussi montré que d'autres études restent à entreprendre.

Dans le cadre du vieillissement et stockage des matériaux nano-structurés, il serait intéressant de :

- Étudier l'influence de la porosité et de la morphologie de la structure poreuse sur son vieillissement.
- Appliquer la même étude de vieillissement à d'autres types de matériaux poreux.
- Déterminer énergies d'activations des réactions responsable de la dégradation du Ge_{poreux} .
- Délimiter précisément les domaines de transformations morphologiques en fonction des paramètres et environnements de stockage.
- Étudier l'impact des différents stades d'oxydation et conditions de stockages sur les propriétés optiques et électriques.
- Analyser l'influence des changements chimiques et morphologiques de la couche de Ge_{poreux} du au vieillissement sur l'épitaxie d'éléments III-V.

Pour le collage, détachement et transfert de membranes, de futurs travaux pourrait permettre de :

- Faire une étude complète des résines pouvant répondre au cahier des charges pour un détachement sans défauts.
- Paramétrer les caractéristiques de couche poreuse pour réduire sa force d'adhésion et ainsi permettre le détachement 4'' complet sans défauts.

- Créer un dispositif de traction mécanique automatisé pour le détachement de larges surfaces et applicable à l'industrie.

Concernant la partie fabrication de cellules solaires :

- Démontrer le fonctionnement de cellules III-V hautes performances détachées de leurs substrats.
- Appliquer la procédure de fabrication directement sur substrat complet par le biais d'un masque 4''.
- Montrer la possibilité de fabrication de cellules multi-jonctions III-V hautes performances détachable sur substrat PEELER.
- Comparer la micro-fabrication direct et inversée (de manière analogue à la technique de Spalling).

Pour finir, de manière plus générale :

- Prouver plusieurs itérations de cyclage du procédé PEELER sur un même wafer de germanium reconditionné et réutilisé.
- La création d'une ligne de production industrielle pour automatiser le cycle PEELER se basant sur chaque brique technologique optimisée.
- Déterminer la réduction de masse d'une cellule induite par la réduction de son épaisseur en utilisant la méthode PEELER et simuler le gain de charge utile pour une application au domaine spatial.
- Explorer l'application du procédé PEELER à d'autres domaines et technologies.

RÉFÉRENCES

- [1] K. A. Horowitz, T. W. Remo, B. Smith, and A. J. Ptak, A Techno-Economic Analysis and Cost Reduction Roadmap for III-V Solar Cells, No. NREL/TP--6A20-72103, 1484349, 2018.
- [2] P. Albert, A. Jaouad, G. Hamon, M. Volatier, Y. Deshayes, L. Béchou, V. Aimez, and M. Darnon, *Three-junction Monolithic Interconnected Modules for Concentrator Photovoltaics*, Prog. Photovolt. Res. Appl. **29**, 603 (2021).
- [3] A. Van Geelen, P. R. Hageman, G. J. Bauhuis, P. C. Van Rijsingen, P. Schmidt, and L. J. Giling, *Epitaxial Lift-off GaAs Solar Cell from a Reusable GaAs Substrate*, Mater. Sci. Eng. B **45**, 162 (1997).
- [4] C.-W. Cheng, K.-T. Shiu, N. Li, S.-J. Han, L. Shi, and D. K. Sadana, *Epitaxial Lift-off Process for Gallium Arsenide Substrate Reuse and Flexible Electronics*, Nat. Commun. **4**, 1577 (2013).
- [5] K. Lee, J. D. Zimmerman, T. W. Hughes, and S. R. Forrest, *Non-Destructive Wafer Recycling for Low-Cost Thin-Film Flexible Optoelectronics*, Adv. Funct. Mater. **24**, 4284 (2014).
- [6] S. Moon, K. Kim, Y. Kim, J. Heo, and J. Lee, *Highly Efficient Single-Junction GaAs Thin-Film Solar Cell on Flexible Substrate*, Sci. Rep. **6**, 30107 (2016).
- [7] F. Chancerel et al., *Epitaxial Lift-off of InGaAs Solar Cells from InP Substrate Using a Strained AlAs/InAlAs Superlattice as a Novel Sacrificial Layer*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **195**, 204 (2019).
- [8] P. Ramu, A. Aho, V. Polojärvi, T. Aho, A. Tukiainen, T. Hakkarainen, J. Reuna, J. Lyytikäinen, R. Hytönen, and M. Guina, *Epitaxial Lift-off Process for GaAs Solar Cells Controlled by InGaAs Internal Sacrificial Stressor Layers and a PMMA Surface Stressor*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **248**, 111982 (2022).
- [9] S. Park, J. Simon, K. L. Schulte, A. J. Ptak, J.-S. Wi, D. L. Young, and J. Oh, *Germanium-on-Nothing for Epitaxial Lifting of GaAs Solar Cells*, Joule **3**, 1782 (2019).
- [10] Y. Kim et al., *Remote Epitaxy through Graphene Enables Two-Dimensional Material-Based Layer Transfer*, Nature **544**, 340 (2017).
- [11] J. Jeong et al., *Remote Heteroepitaxy of GaN Microrod Heterostructures for Deformable Light-Emitting Diodes and Wafer Recycle*, Sci. Adv. **6**, eaaz5180 (2020).
- [12] Y. Kim et al., *Chip-Less Wireless Electronic Skins by Remote Epitaxial Freestanding Compound Semiconductors*, Science **377**, 859 (2022).
- [13] I. Roh, S. H. Goh, Y. Meng, J. S. Kim, S. Han, Z. Xu, H. E. Lee, Y. Kim, and S.-H. Bae, *Applications of Remote Epitaxy and van Der Waals Epitaxy*, Nano Converg. **10**, 20 (2023).
- [14] S. W. Bedell, D. Shahrjerdi, B. Hekmatshoar, K. Fogel, P. A. Lauro, J. A. Ott, N. Sosa, and D. Sadana, *Kerf-Less Removal of Si, Ge, and III-V Layers by Controlled Spalling to Enable Low-Cost PV Technologies*, IEEE J. Photovolt. **2**, 141 (2012).
- [15] C. A. Sweet, J. E. McNeely, B. Gorman, D. L. Young, A. J. Ptak, and C. E. Packard, *Engineering Controlled Spalling in (100)-Oriented GaAs for Wafer Reuse*, in *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)* (IEEE, New Orleans, LA, 2015), pp. 1–4.
- [16] N. Jain, D. Crouse, J. Simon, S. Johnston, S. Siol, K. L. Schulte, C. E. Packard, D. L. Young, and A. J. Ptak, *III-V Solar Cells Grown on Unpolished and Reusable Spalled Ge Substrates*, IEEE J. Photovolt. **8**, 1384 (2018).
- [17] J. Chen and C. E. Packard, *Controlled Spalling-Based Mechanical Substrate Exfoliation for*

- III-V Solar Cells: A Review*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **225**, 111018 (2021).
- [18] A. Boucherif, G. Beaudin, V. Aimez, and R. Arès, *Mesoporous Germanium Morphology Transformation for Lift-off Process and Substrate Re-Use*, Appl. Phys. Lett. **102**, 011915 (2013).
- [19] N. Paupy et al., *Wafer-Scale Detachable Monocrystalline Germanium Nanomembranes for the Growth of III–V Materials and Substrate Reuse*, Nanoscale Adv. 10.1039.D3NA00053B (2023).
- [20] T. Hanuš, J. Arias-Zapata, B. Ilahi, P. Provost, J. Cho, K. Dessenin, and A. Boucherif, *Large-Scale Formation of Uniform Porous Ge Nanostructures with Tunable Physical Properties*, Adv. Mater. Interfaces **10**, 2202495 (2023).
- [21] T. Hanuš, B. Ilahi, A. Chapotot, H. Pelletier, J. Cho, K. Dessenin, and A. Boucherif, *Wafer-Scale Ge Freestanding Membranes for Lightweight and Flexible Optoelectronics*, Mater. Today Adv. **18**, 100373 (2023).
- [22] A. Chapotot, B. Ilahi, J. Arias-Zapata, T. Hanuš, A. Ayari, G. Hamon, J. Cho, K. Dessenin, M. Darnon, and A. Boucherif, *Germanium Surface Wet-Etch-Reconditioning for Porous Lift-off and Substrate Reuse*, Mater. Sci. Semicond. Process. **168**, 107851 (2023).
- [23] A. Chapotot et al., *Multiple Substrate Reuse: A Straightforward Reconditioning of Ge Wafers after Porous Separation*, in *2022 IEEE 49th Photovoltaics Specialists Conference (PVSC)* (IEEE, Philadelphia, PA, USA, 2022), pp. 0530–0530.
- [24] D. Shahrjerdi, S. W. Bedell, B. Hekmatshoar, C. Bayram, and D. Sadana, *(Invited) New Paradigms for Cost-Effective III-V Photovoltaic Technology*, ECS Trans. **50**, 15 (2013).
- [25] D. Shahrjerdi, S. W. Bedell, C. Bayram, C. C. Lubguban, K. Fogel, P. Lauro, J. A. Ott, M. Hopstaken, M. Gayness, and D. Sadana, *Ultralight High-Efficiency Flexible InGaP/(In)GaAs Tandem Solar Cells on Plastic*, Adv. Energy Mater. **3**, 566 (2013).
- [26] N. Pan, *Epitaxial Lift-off of Large-Area GaAs Multi-Junction Solar Cells for High-Efficiency Clean and Portable Energy Power Generation*, in *2014 IEEE International Conference on Semiconductor Electronics (ICSE2014)* (IEEE, Kuala Lumpur, Malaysia, 2014), pp. 347–349.
- [27] I. Mizushima, T. Sato, S. Taniguchi, and Y. Tsunashima, *Empty-Space-in-Silicon Technique for Fabricating a Silicon-on-Nothing Structure*, Appl. Phys. Lett. **77**, 3290 (2000).
- [28] Y. A. Bioud, A. Boucherif, A. Belarouci, E. Paradis, S. Fafard, V. Aimez, D. Drouin, and R. Arès, *Fast Growth Synthesis of Mesoporous Germanium Films by High Frequency Bipolar Electrochemical Etching*, Electrochimica Acta **232**, 422 (2017).
- [29] S. Tutashkonko, A. Boucherif, T. Nychyporuk, A. Kaminski-Cachopo, R. Arès, M. Lemiti, and V. Aimez, *Mesoporous Germanium Formed by Bipolar Electrochemical Etching*, Electrochimica Acta **88**, 256 (2013).
- [30] S. Tutashkonko, S. Alekseev, and T. Nychyporuk, *Nanoscale Morphology Tuning of Mesoporous Ge: Electrochemical Mechanisms*, Electrochimica Acta **180**, 545 (2015).
- [31] E. U. Onyegam et al., *Exfoliated Thin, Flexible Monocrystalline Germanium Heterojunction Solar Cells*, in *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, Austin, TX, USA, 2012), pp. 002578–002582.
- [32] M. Ward and M. Cullinan, *A Fracture Model for Exfoliation of Thin Silicon Films*, Int. J. Fract. **216**, 161 (2019).
- [33] R. Tatavarti, G. Hillier, A. Dzankovic, G. Martin, F. Tuminello, R. Navaratnarajah, G. Du, D. P. Vu, and N. Pan, *Lightweight, Low Cost GaAs Solar Cells on Epitaxial Lift-off (ELO) Wafers*, in *2008 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, San Diego, CA, USA, 2008), pp. 1–4.

- [34] M. A. Green, E. D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, and X. Hao, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 62)*, Prog. Photovolt. Res. Appl. **31**, 651 (2023).
- [35] V. Guiheneuf, *Approche Multi-Physique Du Vieillissement Des Matériaux Pour Application Photovoltaïque*, Université Paris-Est, 2017.
- [36] W. M. Bullis, F. H. Brewer, C. D. Kolstad, and L. J. Swartzendruber, *Temperature Coefficient of Resistivity of Silicon and Germanium near Room Temperature*, Solid-State Electron. **11**, 639 (1968).
- [37] T. Rachow, S. Reber, S. Janz, M. Knapp, and N. Milenkovic, *Degradation of Silicon Wafers at High Temperatures for Epitaxial Deposition*, Energy Sci. Eng. **4**, 344 (2016).
- [38] A. Hedayat, A. Khounsary, and F. Mashayek, *Thermo-Mechanical Properties of Silicon, Germanium, Diamond, Beryllium and Silicon Carbide for High Heat Load x-Ray Optics Applications*, in edited by S. Goto, C. Morawe, and A. M. Khounsary (San Diego, California, USA, 2012), p. 850200.
- [39] E. E. Crisman, Y. M. Ercil, J. J. Loferski, and P. J. Stiles, *The Oxidation of Germanium Surfaces at Pressures Much Greater Than One Atmosphere*, J. Electrochem. Soc. **129**, 1845 (1982).
- [40] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada, *Growth of Native Oxide on a Silicon Surface*, J. Appl. Phys. **68**, 1272 (1990).
- [41] S. K. Sahari, H. Murakami, T. Fujioka, T. Bando, A. Ohta, K. Makihara, S. Higashi, and S. Miyazaki, *Native Oxidation Growth on Ge(111) and (100) Surfaces*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 04DA12 (2011).
- [42] B. Onsia et al., *A Study of the Influence of Typical Wet Chemical Treatments on the Germanium Wafer Surface*, Solid State Phenom. **103–104**, 27 (2005).
- [43] A. J. Santos, B. Lacroix, F. Maudet, A. Corvisier, F. Paumier, C. Dupeyrat, T. Girardeau, R. García, and F. M. Morales, *Surface Oxidation of Amorphous Si and Ge Slanted Columnar and Mesoporous Thin Films: Evidence, Scrutiny and Limitations for Infrared Optics*, Appl. Surf. Sci. **493**, 807 (2019).
- [44] E. A. Petrova, K. N. Bogoslovskaya, L. A. Balagurov, and G. I. Kochoradze, *Room Temperature Oxidation of Porous Silicon in Air*, Mater. Sci. Eng. B **69–70**, 152 (2000).
- [45] H. Jagannathan, J. Kim, M. Deal, M. Kelly, and Y. Nishi, *Halide Passivation of Germanium Nanowires*, ECS Trans. **3**, 1175 (2006).
- [46] N. Preissler, C. T. Trinh, M. Trahms, P. Sonntag, D. Abou-Ras, H. Kirmse, R. Schlatmann, B. Rech, and D. Amkreutz, *Impact of Dielectric Layers on Liquid-Phase Crystallized Silicon Solar Cells*, IEEE J. Photovolt. **8**, 30 (2018).
- [47] H. J. Quah, Z. Hassan, and W. F. Lim, *Passivation of Silicon Substrate Using Two-Step Grown Ternary Aluminium Doped Zirconium Oxide*, Appl. Surf. Sci. **493**, 411 (2019).
- [48] X. Ma et al., *Identification of a Suitable Passivation Route for High-k/SiGe Interface Based on Ozone Oxidation*, Appl. Surf. Sci. **493**, 478 (2019).
- [49] A. Molina, J. R. Shallenberger, and S. E. Mohney, *Vapor Phase Passivation of (100) Germanium Surfaces with HBr*, J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films **38**, 023208 (2020).
- [50] E. B. Gorokhov, K. N. Astankova, I. A. Azarov, V. A. Volodin, and A. V. Latyshev, *New Method of Porous Ge Layer Fabrication: Structure and Optical Properties*, Semiconductors **52**, 628 (2018).
- [51] Z. Lu, M. T. Schmidt, R. M. Osgood, W. M. Holber, and D. V. Podlesnik, *GaAs Surface Oxidation and Deoxidation Using Electron Cyclotron Resonance Oxygen and Hydrogen Plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films **9**, 1040 (1991).
- [52] T. Deegan and G. Hughes, *An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the HF Etching of*

- Native Oxides on Ge(111) and Ge(100) Surfaces*, Appl. Surf. Sci. **123–124**, 66 (1998).
- [53] D. A. Allwood, S. Cox, N. J. Mason, R. Palmer, R. Young, and P. J. Walker, *Monitoring Epitaxial Semiconductor Wafers*, Thin Solid Films **412**, 76 (2002).
- [54] S.-T. Hwang, S. Kim, H. Cheun, H. Lee, B. Lee, T. Hwang, S. Lee, W. Yoon, H.-M. Lee, and B. Park, *Bandgap Grading and Al_{0.3}Ga_{0.7}As Heterojunction Emitter for Highly Efficient GaAs-Based Solar Cells*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **155**, 264 (2016).
- [55] K. W. A. Chee and Y. Hu, *Design and Optimization of ARC Less InGaP/GaAs Single-/Multi-Junction Solar Cells with Tunnel Junction and Back Surface Field Layers*, Superlattices Microstruct. **119**, 25 (2018).
- [56] S. Liu, D. Ding, S. R. Johnson, and Y.-H. Zhang, *Optimal Optical Designs for Planar GaAs Single-Junction Solar Cells with Textured and Reflective Surfaces*, in edited by A. Freundlich and J.-F. F. Guillemoles (San Francisco, California, USA, 2012), p. 82560M.
- [57] N. D. Lam, Y. Kim, K. Kim, K. Jung, H. K. Kang, and J. Lee, *Improved Optical Absorption and Photocurrent of GaAs Solar Cells with Hexagonal Micro-Hole Array Surface Texturing*, J. Cryst. Growth **370**, 244 (2013).
- [58] S. Guha, A. Madhukar, and L. Chen, *Defect Reduction in Strained In_xGa_{1-x}As via Growth on GaAs (100) Substrates Patterned to Submicron Dimensions*, Appl. Phys. Lett. **56**, 2304 (1990).
- [59] A. Blondeel, P. Clauws, and B. Depuydt, *Lifetime Measurements on Ge Wafers for Ge/GaAs Solar Cells — Chemical Surface Passivation*, Mater. Sci. Semicond. Process. **4**, 301 (2001).
- [60] M. Rizzo Piton, T. Hakkarainen, J. Hilska, E. Koivusalo, D. Lupo, H. V. A. Galeti, Y. Galvão Gobato, and M. Guina, *Optimization of Ohmic Contacts to P-GaAs Nanowires*, Nanoscale Res. Lett. **14**, 344 (2019).
- [61] O. Richard, A. Jaouad, B. Bouzazi, R. Arès, S. Fafard, and V. Aimez, *Simulation of a through Cell via Contacts Architecture for HCPV Multi-Junction Solar Cells*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **144**, 173 (2016).
- [62] A. Cavalli, N. Alkurd, S. Johnston, D. R. Diercks, D. M. Roberts, B. E. Ley, J. Simon, D. L. Young, C. E. Packard, and A. J. Ptak, *Performance of III–V Solar Cells Grown on Reformed Mesoporous Ge Templates*, IEEE J. Photovolt. **12**, 337 (2022).
- [63] D. P. Brunco et al., *Germanium: The Past and Possibly a Future Material for Microelectronics*, ECS Trans. **11**, 479 (2007).
- [64] R. Soref, *Mid-Infrared Photonics in Silicon and Germanium*, Nat. Photonics **4**, 495 (2010).
- [65] G. Brammertz, Y. Mols, S. Degroote, M. Leys, J. Van Steenberghe, G. Borghs, and M. Caymax, *Selective Epitaxial Growth of GaAs on Ge by MOCVD*, J. Cryst. Growth **297**, 204 (2006).
- [66] S. P. Tobin, S. M. Vernon, C. Bajgar, V. E. Haven, L. M. Geoffroy, and D. R. Lillington, *High-Efficiency GaAs/Ge Monolithic Tandem Solar Cells*, IEEE Electron Device Lett. **9**, 256 (1988).
- [67] K. Mishra, X.-C. Liu, F.-S. Ke, and X.-D. Zhou, *Porous Germanium Enabled High Areal Capacity Anode for Lithium-Ion Batteries*, Compos. Part B Eng. **163**, 158 (2019).
- [68] R. Zegadi, N. Lorrain, L. Bodiou, M. Guendouz, L. Ziet, and J. Charrier, *Enhanced Mid-Infrared Gas Absorption Spectroscopic Detection Using Chalcogenide or Porous Germanium Waveguides*, J. Opt. **23**, 035102 (2021).
- [69] J. P. Toinin, A. Portavoce, K. Hoummada, M. Texier, M. Bertoglio, S. Bernardini, M. Abbarchi, and L. Chow, *Nanoporous Ge Thin Film Production Combining Ge Sputtering and Dopant Implantation*, Beilstein J. Nanotechnol. **6**, 336 (2015).
- [70] C. Jing, C. Zhang, X. Zang, W. Zhou, W. Bai, T. Lin, and J. Chu, *Fabrication and*

- Characteristics of Porous Germanium Films*, Sci. Technol. Adv. Mater. **10**, 065001 (2009).
- [71] H. Yin, W. Xiao, X. Mao, H. Zhu, and D. Wang, *Preparation of a Porous Nanostructured Germanium from GeO₂ via a “Reduction–Alloying–Dealloying” Approach*, J. Mater. Chem. A **3**, 1427 (2015).
- [72] E. Garralaga Rojas, H. Plagwitz, B. Terheiden, J. Hensen, C. Baur, G. La Roche, G. F. X. Strobl, and R. Brendel, *Mesoporous Germanium Formation by Electrochemical Etching*, J. Electrochem. Soc. **156**, D310 (2009).
- [73] D. Guzmán, M. Cruz, and C. Wang, *Electronic and Optical Properties of Ordered Porous Germanium*, Microelectron. J. **39**, 523 (2008).
- [74] V. Daniel, J. Chretien, G. Hamon, M. De Lafontaine, N. Paupy, Z. O. El Hmaidi, B. Ilahi, T. Hanus, M. Darnon, and A. Boucherif, *Micro-Fabrication and Transfer of a Detachable Ge Epitaxial Layer Grown on Porous Germanium*, in *2022 IEEE 49th Photovoltaics Specialists Conference (PVSC)* (IEEE, Philadelphia, PA, USA, 2022), pp. 0770–0772.
- [75] X. Wang, Z. Zhao, J. Xiang, W. Wang, J. Zhang, C. Zhao, and T. Ye, *Experimental Investigation on Oxidation Kinetics of Germanium by Ozone*, Appl. Surf. Sci. **390**, 472 (2016).
- [76] J. Oh and J. C. Campbell, *Thermal Desorption of Ge Native Oxides and the Loss of Ge from the Surface*, J. Electron. Mater. **33**, 364 (2004).
- [77] S. D. Wolter, T. Tyler, and N. M. Jokerst, *Surface Characterization of Oxide Growth on Porous Germanium Films Oxidized in Air*, Thin Solid Films **522**, 217 (2012).
- [78] K. Prabhakaran and T. Ogino, *Oxidation of Ge(100) and Ge(111) Surfaces: An UPS and XPS Study*, Surf. Sci. **263** (1995).
- [79] S. Sun, Y. Sun, Z. Liu, D.-I. Lee, and P. Pianetta, *Roles of Oxygen and Water Vapor in the Oxidation of Halogen Terminated Ge(111) Surfaces*, Appl. Phys. Lett. **89**, 231925 (2006).
- [80] M. Jin, O. Veselý, C. J. Heard, M. Kubů, P. Nachtigall, J. Čejka, and L. Grajciar, *The Role of Water Loading and Germanium Content in Germanosilicate Hydrolysis*, J. Phys. Chem. C **125**, 23744 (2021).
- [81] S. Sato, S. Nozaki, and H. Morisaki, *Photo-Oxidation of Germanium Nanostructures Deposited by the Cluster-Beam Evaporation Technique*, J. Appl. Phys. **81**, 1518 (1997).
- [82] J. S. Ward, T. Remo, K. Horowitz, M. Woodhouse, B. Sopori, K. VanSant, and P. Basore, *Techno-economic Analysis of Three Different Substrate Removal and Reuse Strategies for III-V Solar Cells*, Prog. Photovolt. Res. Appl. **24**, 1284 (2016).
- [83] N. Milenkovic, M. Drießen, C. Weiss, and S. Janz, *Porous Silicon Reorganization: Influence on the Structure, Surface Roughness and Strain*, J. Cryst. Growth **432**, 139 (2015).
- [84] S. Kajari-Schröder, J. Käsewieder, J. Hensen, and R. Brendel, *Lift-off of Free-Standing Layers in the Kerfless Porous Silicon Process*, Energy Procedia **38**, 919 (2013).
- [85] N. Alkurd, A. Cavalli, B. E. Ley, J. Simon, D. L. Young, A. J. Ptak, and C. E. Packard, *Reformed Mesoporous Ge for Substrate Reuse in III-V Solar Cells*, in *2019 IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* (IEEE, Chicago, IL, USA, 2019), pp. 0979–0982.
- [86] J. Govaerts et al., *Solar Cells from Epitaxial Foils: An Epifoil Epiphany*, Energy Procedia **77**, 871 (2015).
- [87] M. De Lafontaine et al., *Multijunction Solar Cell Mesa Isolation: Correlation between Process, Morphology and Cell Performance*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **239**, 111643 (2022).
- [88] B. M. Kayes, H. Nie, R. Twist, S. G. Spruytte, F. Reinhardt, I. C. Kizilyalli, and G. S. Higashi, *27.6% Conversion Efficiency, a New Record for Single-Junction Solar Cells under 1 Sun*

- Illumination*, in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, Seattle, WA, USA, 2011), pp. 000004–000008.
- [89] F.-L. Wu, S.-L. Ou, Y.-C. Kao, and R.-H. Horng, *Separation-rate improvement of epitaxial lift-off for III-V solar cells*, SPIE Newsroom, (2015).
- [90] K. A. W. Horowitz, F. Ding, B. A. Mather, and B. S. Palmintier, *The Cost of Distribution System Upgrades to Accommodate Increasing Penetrations of Distributed Photovoltaic Systems on Real Feeders in the United States*, United States, (2018).
- [91] www.samcointel.com (2024).