



HAL
open science

Croissance épitaxiale de Germanium et de matériaux III-V sur des substrats de Germanium mésoporeux, pour des applications photovoltaïques

Nicolas Paupy

► **To cite this version:**

Nicolas Paupy. Croissance épitaxiale de Germanium et de matériaux III-V sur des substrats de Germanium mésoporeux, pour des applications photovoltaïques. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Sherbrooke (Québec, Canada), 2024. Français. NNT: . tel-04676756

HAL Id: tel-04676756

<https://hal.science/tel-04676756v1>

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

Croissance épitaxiale de Germanium et de
matériaux III-V sur des substrats de
Germanium mésoporeux, pour des
applications photovoltaïques

Thèse de doctorat
Spécialité : génie mécanique

Nicolas Paupy

Sherbrooke (Québec) Canada

Mai 2024

Membres du jury

Pr. Abderraouf Boucherif
Directeur

Pr. Richard Arès
Co-directeur

Pr. Isabelle Berbézier
Évaluatrice

Pr. Nicolas Quaegebeur
Évaluateur

Pr. Kian Jafari
Rapporteur

Résumé

Notre société est confrontée, depuis ces dernières années, à une incessante croissance de la demande énergétique dans de nombreux domaines, tels que les transports, les télécommunications, etc. Pour répondre à cette demande et progressivement remplacer l'utilisation des énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon, etc.), le secteur des énergies renouvelables est de plus en plus sollicité et semble constituer la solution idéale. Parmi les énergies renouvelables disponibles, celle du photovoltaïque a fait l'objet de nombreuses avancées, notamment dans le marché civil et spatial. Actuellement, les cellules solaires les plus performantes sont celles de type III-V multijonctions, reposant sur des substrats de Germanium (Ge) et/ou d'Arséniure de Gallium (GaAs). Avec ce type de cellule, il est maintenant possible d'obtenir des efficacités dépassant les 45 %. Néanmoins, leur utilisation est limitée à des marchés de niche tel que le domaine spatial, dû à un coût de production élevée. En effet, le Ge est considéré comme un matériau rare (et donc cher), ce qui impacte fortement le prix de cellules. De plus, les substrats utilisés ont des épaisseurs généralement utilisées entre 150 μm et 180 μm , alors que seulement quelques μm seraient nécessaires pour maintenir les performances de la cellule. Cette forte épaisseur, représentant environ 95 % du poids total de la cellule, est un facteur très limitant dans la démocratisation des cellules dans les secteurs où la réduction de poids est un défi, comme le spatial et l'automobile. Enfin, ces substrats ne peuvent pas être réutilisés, ce qui est une perte substantielle de matériaux. Il est donc nécessaire de trouver une approche fiable, économique et applicable à l'échelle industrielle afin de pouvoir diminuer la quantité de matériaux utilisée et permettre la réutilisation du substrat de Ge.

Dans le cadre de cette thèse, il sera démontré une optimisation de l'approche de l'homoépitaxie de Ge sur une monocouche de Germanium poreux (PGe), à basse et à haute température, maintenant connue sous le nom de PEELER. Cette toute nouvelle approche a permis la démonstration de la création d'un template de croissance, sous la forme d'une membrane détachable de Ge, de qualité monocristalline et de faible rugosité ($< 1 \text{ nm}$) permettant la croissance de matériaux III-V de haute qualité. Il sera aussi montré qu'il est possible de réutiliser, plusieurs fois, le substrat afin de reproduire le processus. Les paramètres utilisés et étudiés, pour cette démonstration, sont issus de l'étude de l'impact de plusieurs facteurs tels que la température de croissance du Ge ainsi que l'épaisseur de la couche mésoporeuse de Ge, sur la réorganisation du poreux et la force d'adhésion de la membrane. Il a été observé qu'en augmentant la température de croissance, la réorganisation du poreux devient plus importante, permettant l'augmentation de la force d'adhésion de la membrane. Avec la variation de l'épaisseur de la couche poreuse, il a été montré qu'il est possible d'obtenir une large plage de variation de la force d'adhésion de la membrane, allant d'une membrane détachable avec une simple bande adhésive, de faible force d'adhésion, jusqu'à une membrane non détachable. Cette étude a permis de démontrer que le contrôle de la force d'adhésion de la membrane de Ge est possible et d'envisager l'utilisation de l'approche PEELER dans d'autres domaines que celui des cellules solaires.

Mots-clefs : Homoépitaxie de Ge, Croissance hétéroépitaxiale de III-V, Gravure électrochimique, Germanium mésoporeux, Membrane détachable, Réorganisation poreux, Force d'adhésion

Abstract

In recent years, our society has been facing a continuous growth in energy demand across various sectors such as transportation, telecommunications and more. To meet this demand and gradually replace the use of fossil fuels (oil, gas, coal, etc.), the renewable energy sector is increasingly in demand. Among the available renewable energies, photovoltaic energy has undergone numerous advancements, especially in the civil and space domain. Currently, the most efficient solar cells are the III-V multijunctions type solar cells, based on Germanium (Ge) and/or Gallium Arsenide (GaAs) substrates. With this type of cell, efficiencies exceeding 45% can now be achieved. However, their use is limited to niche markets such as space industry due to their high production costs. Ge is considered as a rare material, significantly impacting cell prices. Additionally, the substrates used typically have thicknesses ranging from 150 μm to 180 μm , while only a few micrometers would be necessary to maintain cell performances. This substantial thickness, representing about 95% of the total weight, poses a significant limitation in popularizing cells in sectors where weight reduction is a challenge, such as in space or automotive applications. Furthermore, these substrates cannot be reused, resulting in a substantial loss of materials. Therefore, it is essential to find a reliable, cost effective and industrially scalable approach to reduce the amount of material used and enable the reuse of the Ge substrate.

In the context of this thesis, we optimized the homoepitaxy approach of Ge on a porous Germanium monolayer at low and high temperature, now known as PEELER approach. This innovative approach demonstrated the creation of an epitaxial growth template in the form of a detachable Ge membrane with monocrystalline quality and low surface roughness ($< 1 \text{ nm}$), enabling the growth of high quality III-V materials. It will also be shown that the substrate can be reused multiple times to repeat the process. The parameters used for this demonstration arise from the study of the impact of various factors, such as the Ge growth temperature and the thickness of the mesoporous Ge layer, on the porous structure reorganization and the membrane adhesion strength. It was observed that increasing the growth temperature leads to more significant porous structure reorganization, resulting in an increased membrane adhesion strength. By varying the porous Ge layer thickness, it was demonstrated that a wide range of Ge membrane adhesion strength can be obtained, ranging from a detachable membrane with a simple adhesive strip, with a low adhesion strength, to a non-detachable membrane. This study has shown the possibility of controlling the adhesion strength of the Ge membrane, opening up the potential use of the PEELER approach in other domains beyond that of solar cells.

Keywords: Ge homoepitaxy, III-V heteroepitaxial growth, Ge electrochemical etching, Mesoporous Germanium, Detachable membrane, Porous reorganization, Adhesion strength

« Il ne faut jamais dire jamais »

Napoléon III

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier sincèrement mes directeurs de thèse, le Pr. Abderraouf Boucherif et le Pr. Richard Arès, pour leur encadrement tout au long de ma thèse.

Abderraouf, je te suis profondément reconnaissant de m'avoir accepté au sein de ton équipe de recherche. Grâce à tes conseils, ton écoute et à ton soutien, j'ai pu mener à bien ce projet et m'améliorer sur le plan professionnel et personnel.

Richard, ta vision scientifique et nos discussions m'ont énormément aidé tout au long de cette thèse ainsi que pour la rédaction de ce manuscrit.

Je souhaite grandement remercier les Pr. Isabelle Berbézier, Pr. Nicolas Quagebeur et Pr. Kian Jafari pour avoir accepté d'évaluer cette thèse.

Un grand merci à Bouraoui Ilahi pour m'avoir accompagné lors de cette grande aventure qu'est le doctorat. Grâce à tes conseils et à ta grande expertise, j'ai pu mener à bien ma thèse.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance au Dr Ionela-Roxana Arvinte pour son aide au début de ma thèse.

Un grand merci à nos partenaires industriels, de chez UMICORE et de chez STACE, pour leurs conseils, leurs expertises et leur bienveillance. Je souhaiterais remercier en particulier le Dr Kristof Dessen et le Dr Jinyoun Cho pour leurs conseils et leurs encouragements tout au long de ce projet.

Je souhaite également remercier grandement Hubert Pelletier ainsi que Guillaume Bertrand pour leur aide technique et scientifique avec le réacteur d'épitaxie (ainsi que nos longues conversations devant le LCSM).

Je remercie les docteurs Alex Brice Pougoué Mbeunmi et Thierno Mamoudou Diallo pour leur aide lors du début de ma thèse. Leurs conseils furent très précieux lors de mes débuts en tant qu'épitaxieur.

Je tiens à remercier aussi René Labrecque, Julie Menard, Donald Ducharme, Mathieu Cloutier, Etienne Paradis, Philippe Olivier Provost, Jonathan Vermette pour leur aide technique durant ma thèse. Sans vous, les étudiants ne pourraient pas avancer dans leurs recherches.

Comment ne pas remercier les personnes que j'ai rencontrées durant cette thèse et qui sont devenues mes amis (et non pas collègues... Alex ?) : Laurie Mouchel, Alexandre Chapotot, Valentin Daniel, Jonathan Henriques, Loïc Demoulin, Alexandre Heintz, Sofiane Abdelouab. De nos jours, il est rare de rencontrer des personnes comme vous, sur lesquelles nous pouvons compter en tout temps et avec une telle bienveillance. Je n'oublierai jamais nos soirées remplies de débats qui pouvaient durer des heures (et parfois jusqu'au petit matin). Grâce à vous, j'ai pu apprendre tellement de chose. Je ne pourrai jamais l'oublier.

Et finalement, un grand merci à mes parents pour leur éternel soutien lors de cette aventure pleine

de rebondissements. Je ne pourrais jamais oublier les grands sacrifices qu'ils ont faits pour que je sois devenu l'homme que je suis maintenant.

Enfin, je remercie et dédie cette thèse à mes grands-parents et plus particulièrement à mon grand-père, Henri Paupy. Malgré la maladie, tu m'as toujours encouragé et même après ton départ, tu demeures et demeureras un modèle pour moi.

Table des matières

1	CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	21
1.1	MISE EN CONTEXTE	21
1.2	PROBLÉMATIQUE	24
1.3	QUESTION DE RECHERCHE.....	24
1.4	OBJECTIFS DU PROJET DE RECHERCHE	25
1.5	CONTRIBUTIONS ORIGINALES	25
1.6	ORGANISATION DU DOCUMENT.....	26
2	CHAPITRE II : ÉTAT DE L'ART	28
2.1	MEMBRANES DE GERMANIUM	28
2.1.1	<i>Le Spalling</i>	28
2.1.2	<i>Le process Smart-Cut</i>	30
2.1.3	<i>L'approche par couche poreuse</i>	31
2.1.4	<i>Récapitulatif</i>	33
2.2	CROISSANCE ÉPITAXIALE SUR SUBSTRAT DE GE POREUX.....	34
2.2.1	<i>Croissance de matériaux III-V sur substrat PGe</i>	34
2.2.2	<i>Croissance homoépitaxiale sur substrat PGe</i>	39
2.2.3	<i>Récapitulatif</i>	41
2.3	CONCLUSION GÉNÉRALE DE L'ÉTAT DE L'ART	43
3	CHAPITRE III : MODIFICATIONS DE LA FORCE D'ADHÉSION DE LA MEMBRANE DE GE : IMPACT DES PARAMÈTRES DE CROISSANCE ET DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE POREUSE.....	46
3.1	AVANT-PROPOS	46
3.2	INTRODUCTION	50
3.3	EXPERIMENTAL SECTION (SECTION EXPÉRIMENTALE).....	51
3.4	RESULTS AND DISCUSSION (RÉSULTATS ET DISCUSSION).....	52
3.5	POROUS ANNEALING (RECUIT DU POREUX).....	60
3.6	CONCLUSION	61
3.7	SUPPLEMENTARY INFORMATIONS (INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES).....	63
4	CHAPITRE IV : ARTICLE : NANOMEMBRANES DE GERMANIUM MONOCRISTALLIN DÉTACHABLE À LARGE ÉCHELLE POUR LA CROISSANCE DE MATÉRIAUX III-V ET LA RÉUTILISATION DU SUBSTRAT	64
4.1	AVANT-PROPOS	64
4.2	INTRODUCTION	69
4.3	EXPERIMENTAL SECTION (SECTION EXPÉRIMENTALE).....	70
4.3.1	<i>PEELER approach (Approche PEELER)</i>	70
4.3.2	<i>Porosification</i>	71
4.3.3	<i>Epitaxial growth (Croissance épitaxiale)</i>	71

4.3.4	<i>Material characterizations (Caractérisations des matériaux)</i>	72
4.4	RESULTS AND DISCUSSIONS (RÉSULTATS ET DISCUSSIONS)	72
4.4.1	<i>Epitaxial growth of Ge NMs on PGe (Croissance épitaxiale des nanomembranes de Ge sur PGe)</i>	72
4.4.2	<i>GaAs growth on Ge/PGe structure (Croissance de GaAs sur la structure Ge/PGe)</i> 75	
4.4.3	<i>Substrate reconditioning and reuse (Reconditionnement du substrat et réutilisation)</i> 77	
4.4.4	<i>Ge consumption analysis (Analyse de la consommation de Ge)</i>	78
4.5	CONCLUSIONS.....	79
4.6	SUPPORTING INFORMATIONS (INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES)	82
5	CHAPITRE V : CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	84
5.1	SOMMAIRE.....	84
5.2	CONTRIBUTIONS ORIGINALES	86
5.3	PERSPECTIVES	87
5.3.1	<i>Perspectives à court terme</i>	87
5.3.2	<i>Perspectives à long terme</i>	88
6	LISTES DES CONTRIBUTIONS.....	89
6.1	PUBLICATIONS	89
6.2	CONFÉRENCES	89
6.2.1	<i>Présentations orales</i>	89
6.2.2	<i>Posters</i>	90
6.3	CONTRIBUTIONS EN CO-AUTEUR.....	90
6.3.1	<i>Posters</i>	90
6.3.2	<i>Publications</i>	91
6.4	AUTRES	91
7	ANNEXES.....	92
7.1	INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES AUX CHAPITRE 3 ET 4	92
8	LISTE DES RÉFÉRENCES	94

Liste des figures

Figure 1-1: Énergie de Gap et paramètre de maille des semi-conducteurs proche du Ge.22

Figure 2-1: Représentation schématique de la technique du Spalling contrôlé sur un substrat de Ge [21]29

Figure 2-2: Schéma des différentes étapes du process Smart-Cut sur substrat de Silicium [50] ...30

Figure 2-3: Schéma du processus d'une cellule solaire détachable à partir du process GoN [25]. La première étape est la préparation du substrat de Ge (A) par le dépôt d'un masque puis vient la gravure lithographique couplée à la gravure ionique réactive pour former des pores (B). Après un recuit à haute température, les pores vont former une couche de séparation (C) suivi de la croissance de couches III-V sur la membrane de Ge (D). Après la croissance et l'étape de micro-fabrication, la cellule solaire III-V sur Ge est détachée (E).32

Figure 2-4: Schéma du process de porosification du Ge par la voie de la double couche permettant d'obtenir une membre détachable [15]. (a) Porosification du substrat de Ge. (b) Recuit de la structure poreuse permettant d'obtenir une couche de séparation. (c) Croissance de matériaux III-V et recuit sur la structure. (d) Détachement de la structure épitaxiale34

Figure 2-5: Image MEB en coupe de la structure double couche poreuse de Ge après formation de la couche de séparation par réorganisation du PGe et croissance d'une couche de GaAs [15].35

Figure 2-6: Image par Microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais) de l'interface entre la couche d'InGaAs et le PGe [23].37

Figure 2-7: Observation MEB de la morphologie de la couche poreuse après recuit, (a) et (b) avant le traitement HBr et bain à ultrason et avec (c) et (d) traitement [23].38

Figure 2-8: Évolution des premières étapes de la nucléation de Ge sur PGe (a-d) [38].39

Figure 2-9: Variation de la rugosité de surface en fonction de l'épaisseur de Ge crût sur la couche de PGe (graphique de gauche) et variation du diamètre et profondeur des pits en fonction de l'épaisseur de la couche de Ge sur le PGe (graphique de droite)40

Figure 2-10: Photo de la membrane de Ge flexible et de 100 mm de diamètre41

Figure 3-1: Cross-sectional SEM images of porous substrate after Ge LT layer growth at (a) 300°C, (b) 350°C and (c) 400°C (d-f) AFM scans of Ge LT layer at each growth temperature, respectively.53

Figure 3-2: Cross-sectional SEM images of porous substrate after Ge LT layer growth at (a) 300°C, (b) 350°C and (c) 400°C followed by an annealing at 550°C during 10 min. (d-f) AFM scans of each Ge structure at respective growth temperatures.55

Figure 3-3: Cross-sectional SEM images of 1.2 μm Ge NM with Ge LT growth at (a) 300°C, (b) 350°C and (c) 400°C. (d-f) AFM scans of each Ge structure with surface roughness of 0.36 nm, 0.64 nm, and 1.21 nm, respectively56

Figure 3-4: (a) Evolution of pillars diameter and density according to the LT Ge growth; (b) Pillar surface coverage calculated from pillar diameter and pillar density. (c) Pillar height evolution with T_g increasing after LT buffer growth (in blue), after HT annealing (in red) and after 1 μm-thick Ge layer growth (in green). (b) Zoom on $T_g = 400^\circ\text{C}$ for all process steps.57

Figure 3-5: Cross-sectional SEM images of (a-e) PGe substrates with thickness varying between 100 and 300 nm (f-j) corresponding Ge NM structures after epitaxial growth.58

Figure 3-6: (a) Evolution of pillars diameter and density according to PGe layer thickness; (b) Evolution of pillar's height according to PGe layer thickness; (c) Pillar surface coverage calculated from pillar diameter and pillar density (d) Adhesion force of Ge NM according to PGe layer thickness.	59
Figure 3-7: (a-d) Plan-view SEM images of the evolution of PGe morphology with annealing time increasing (a) as porous, (b) 5 min, (c) 10 min and (d) 20 min at 400°C.	61
Figure 3-8: Evolution of the spacing distance between Ge crystallites according to the applied annealing time	63
Figure 4-1: Schematic illustration of Ge NMs fabrication and substrate reuse by the PEELER process.	71
Figure 4-2: (a) Cross-sectional SEM image of PGe layer. Ellipsometry mapping of the (b) porosity and (c) thickness across the 100 mm PGe wafer. (d) Cross-sectional SEM image of the epitaxial Ge NM. (e) Optical image of a typical epitaxial Ge grown on PGe/Ge at wafer- scale. (f) AFM scan of the Ge NM surface with an RMS roughness of 0.7 nm.	74
Figure 4-3: (a) Cross sectional TEM image of the epi-layer Ge structure, the contrast variation is due to thickness fringes induced by focused ion beam (FIB) milling. Insets in (a) are the selected-area electron diffraction (SAED) patterns from Ge epi-layer (a-1) and substrate (a-2), taken along the [110] zone axis. (b) HRTEM of the Ge-epi/PGe interface. (c) HRTEM of the Ge epi-layer. (d) The inverse fast Fourier transform (IFFT) from the Ge epi-layer showing only (1-11) crystalline planes. (e) HRTEM from the Ge substrate. (f) IFFT from bulk Ge displaying only the (1-11) crystalline plane.	75
Figure 4-4: HRXRD analysis of GaAs on Ge taken around (004) (a) and (115) (b) reflections. (c) Triple axis reciprocal space (RSM) around (004) and (d) asymmetric (115).	76
Figure 4-5: (a) RMS roughness evolution at different steps of the reconditioning process (b-e) AFM scans results (10 × 10 μm in tapping mode) of (b) after the first epi-growth, (c) as-detached substrate, (d) reconditioned substrate and (e) after epi-regrowth. (f) 2θ scan of Ge substrate, first epitaxial Ge grown on a PGe/Ge template and Epitaxial Ge regrown on PGe/Ge after the reconditioning.	77
Figure 4-6: Comparison of Ge consumption between (a) the conventional Ge wafer pathway and (b) the PEELER approach illustrated in the case of solar cell fabrication.	79
Figure 4-7: Schematic diagram of the epitaxial growth process.	82
Figure 4-8: AFM scan of (a) bulk substrate (10 μm x 10 μm) (b) the porous layer after the first cycle (5 μm x 5 μm)	82
Figure 4-9: HRXRD analysis of GaAs on Ge bulk and GaAs on Ge/PGe taken around (004)	83
Figure 4-10: Cross-section SEM images as-detached substrate.	83
Figure 7-1: Images MEB en coupe d'une structure poreuse de PGe (a) avant et après (b-f) recuit à différentes températures pendant 30 min [68].	92

Liste des tableaux

Tableau 1.1-1: Propriétés du Ge en comparaison avec celle du Si et du GaAs	23
Tableau 2.3-1: Tableau récapitulatif des avantages et des inconvénients de l'approche GoN	44
Tableau 2.3-2: Tableau récapitulatif des avantages et des inconvénients de l'approche de la croissance III-V directement sur PGe et celle d'approche de l'homoépitaxie sur PGe	45

Liste des acronymes

OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Économique

InGaAs : Arséniure d'Indium-Gallium

GaAs : Arséniure de Gallium

AlGaAs: Arséniure d'Aluminium-Gallium

CPV : *Concentrator photovoltaic*, Photovoltaïque à concentration

GaP : Phosphure de Gallium

InP: Phosphure d'Indium

InAs: Arséniure d'Indium

GaInP: Phosphure d'Indium Gallium

ELO: *Epitaxial Lift-Off*, Décollement épitaxial

PGe: *Porous Germanium*, Germanium poreux

PEELER: *Porous germanium Efficient Epitaxial LayEr Release*

CMP: *Chemical-mechanical polishing*, Polissage chimico-mécanique

GaN: Nitrure de Gallium

MOSFET : *Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*, Transistor à effet de champ métal-
oxyde- semiconducteur

CMOS : *Complementary metal-oxide-semiconductor*, Semi-conducteur complémentaire en métal-
oxyde

MEMS: *Micro-electromechanical systems*, Systèmes micro-électromécaniques

HF: *Hydrofluoric acid*, Acide Fluorhydrique

SON: *Silicon on Insulator*, Silicium sur Isolant

ESS: *Empty Space in Silicon*, Espace vide dans le Silicium

SiO₂: Dioxyde de Silicium

NIL : *Nanoimprint Lithography*, Lithographie par Nanoimpression

SEM / MEB: *Scanning Electron Microscope*, Microscopie Électronique à Balayage

RTCVD : *Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition*, Dépôt Chimique en phase Vapeur à
chauffage Thermique Rapide

CVD : *Chemical Vapor Deposition*, Dépôt Chimique en phase Vapeur

PSi : *Porous Silicon*, Silicium poreux

HBr: *Hydrobromic acid*, acide Bromhydrique

NM : Nanomembrane

HRTEM : *High Resolution Transmission Electron Microscopy*, Microscopie Électronique à Transmission à Haute Résolution

(HR)XRD: (*High Resolution*) *X-Ray Diffractometry*, Diffraction des Rayons X (à Haute Résolution)

CBE : *Chemical Beam Epitaxy*, Épitaxie par Jets Chimiques

MBE: *Molecular Beam Epitaxy*, Épitaxie Jets Moléculaires

AFM: *Atomic Force Microscopy*, Microscopie à Force Atomique

RMS : *Root Mean Square*, Valeur Quadratique Moyenne

SAED : *Selected Area Electron Diffraction*, Diffraction Électronique en Zone Sélectionnée

IFFT: *Inverse Fast Fourier Transform*, Transformée Inverse de Fourier rapide

H₂O₂ : Peroxide d'Hydrogène

1 Chapitre 1 : Introduction

1.1 Mise en contexte

Avec le tournant majeur des nouvelles technologies qui s'est opéré à la fin des années 1990 et au début des années 2000, la demande énergétique, notamment la production d'électricité, n'a eu de cesse d'augmenter. Pour répondre à cette hausse, il a été nécessaire d'accroître l'extraction de ressources, telles que le pétrole, le gaz, le charbon et l'uranium pour énergie nucléaire, qui sont actuellement essentielles à la production d'électricité. Néanmoins, ces ressources ne sont pas renouvelables et il est prévisible que dans un futur plus ou moins proche, les quantités disponibles ne permettront plus de satisfaire les besoins de la demande énergétique mondiale. De plus, à mesure de la diminution des réserves disponibles, les coûts d'extraction de ces ressources continueront d'augmenter, pouvant déclencher une potentielle crise énergétique à l'échelle mondiale.

Dans l'optique d'anticiper une pénurie énergétique, la production d'électricité par le secteur des énergies renouvelables s'est fortement développée. Ce secteur regroupe différentes sources comme la géothermie, l'éolien, l'hydroélectrique et bien sûr, le solaire ou photovoltaïque (PV). En 1990, la part des énergies renouvelables dans la production d'électricité des pays de l'OCDE, était d'environ 7%. Par la suite, cette part a plus que doublée, pour atteindre 15.6% en 2022 [1].

L'énergie photovoltaïque s'est fortement développée depuis ces dix dernières années, comme le montrent les derniers rapports en date [2–4]. En effet, la puissance photovoltaïque mondiale était d'environ 104 GW en 2012 alors qu'en 2022, elle atteignait les 624 GW, soit une augmentation de 26% chaque année [5]. Dans le secteur du PV, il existe de nombreux types de cellules solaires, comme les cellules au Silicium (Si) mono ou polycristalline, les cellules avec matériaux III-V mono ou multijonctions, les cellules à films minces et les cellules émergentes (Pérovskite, organique, inorganique, etc.). Actuellement, les cellules les plus intéressantes (au point de vue rendement) sont celles à base de matériaux III-V (ex : GaAs, InGaAs, AlGaAs, etc.). Ces cellules peuvent être sous la forme de cellules PV et/ou de cellules photovoltaïques à concentration (CPV). Elles permettent d'obtenir des efficacités très intéressantes (supérieures à 40%). En effet, dans les années 1980, les cellules multijonctions III-V permettaient d'obtenir des rendements aux alentours 16%. En 2022, une efficacité record de 47.6% a été atteinte [6]. Néanmoins, l'inconvénient majeur de ces cellules III-V mono ou multijonctions (concentrées ou non) est leur

haut coût de production [7,8], ce qui limite leur utilisation dans le marché civil. Actuellement, ces cellules sont majoritairement utilisées dans des marchés de niche tel que le domaine spatial [7]. Pour réaliser des cellules III-V à haut rendement, les principaux substrats utilisés sont le Si, le GaAs et le Ge. Malgré une importante disponibilité du Si, les substrats de Silicium ne sont pas privilégiés, à cause notamment de la grande différence de paramètre de maille entre le Si et les matériaux III-V, comme le montre la Figure 1-1. Il est connu que cette différence peut induire des défauts/dislocations et fortement impacter les performances des dispositifs. Pour limiter la génération de ces défauts, des couches de Ge sont crues sur le Si pour permettre l'accommodation progressive du paramètre de maille. Cependant, cette technique a l'inconvénient de rajouter des étapes de croissances pouvant augmenter les coûts de production des dispositifs.

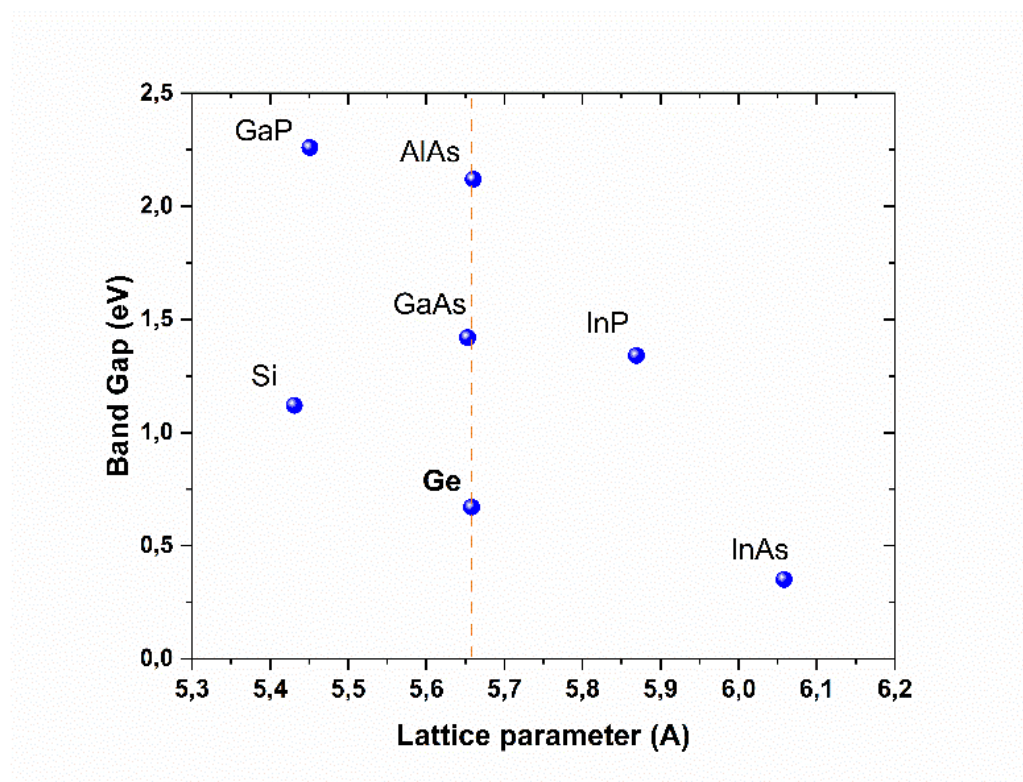


Figure 1-1: Énergie de Gap et paramètre de maille des semi-conducteurs proche du Ge.

Tableau 1.1-1: Propriétés du Ge en comparaison avec celle du Si et du GaAs

	Germanium (Ge)	Silicium (Si)	Arséniure de Gallium (GaAs)
Structure cristalline	Diamant	Diamant	ZincBlende
Énergie de la bande interdite (eV)	0.66	1.12	1.42
Paramètre de maille (Å)	5.658	5.431	5.653
Mobilité des électrons (cm ² /Vs)	3900	1500	8500
Mobilité des trous (cm ² /Vs)	1900	450	400
Coefficient d'expansion thermique (10 ⁻⁶ /K)	5.9	2.6	5.73

Le Germanium, par ses propriétés intéressantes, telles qu'une haute mobilité de porteurs, une faible énergie de bande interdite (band gap) etc., comme montré dans le Tableau 1.1-1, est utilisé dans de nombreux domaines d'application optoélectroniques et photovoltaïques [9]. Son paramètre de maille (Tableau 1.1-1) lui permet une grande compatibilité de croissance épitaxiale avec les matériaux de type III-V tel que le GaAs, AlGaAs, etc. La très faible différence de paramètre de maille du Ge avec les matériaux III-V (ex : 0,08% avec le GaAs) permet de limiter la génération de dislocations dans les couches III-V et d'obtenir des cellules III-V à hauts rendements.

Actuellement, les rendements pour des cellules III-V multijonctions sur substrat de Ge (GaInP/GaAs/Ge) dépassent amplement les 30% [7,10] et les records en date atteignent les 41% [11,12].

Malgré toutes ces qualités, l'utilisation du Ge comme substrat dans les cellules solaires est limitée à cause de sa rareté [13] et des coûts de fabrication des substrats [8,14]. De plus, dans le cas des cellules solaires III-V sur base de Ge, il a été observé que l'épaisseur moyenne du substrat est aux alentours de 150 µm alors que quelques µm seraient nécessaires pour maintenir les performances des cellules [15]. Ces fortes épaisseurs de substrat sont une réelle source de perte de matériaux car les substrats ne peuvent pas être réutilisés. Il est à noter que ces fortes épaisseurs ont un rôle prépondérant dans le poids des cellules, notamment dans le domaine spatial. En effet, 95% du poids total de la cellule (triple jonction sur substrat de Ge) provient du substrat [16]. La majorité du substrat ne sert donc seulement qu'à des fins de support mécanique. Enfin, du fait de la forte

épaisseur du substrat, les cellules manquent de flexibilité, ce qui est un facteur essentiel dans le développement de nouvelles technologies, tels que les dispositifs autonomes, satellites, etc.

Dans l'optique de diminuer les coûts de production des cellules III-V, ainsi que des dispositifs reposant sur des substrats de Ge, de nombreuses recherches ont été menées en vue de réduire les quantités de Ge utilisées et de promouvoir la réutilisation des substrats. De ces recherches ont abouti plusieurs techniques, permettant d'obtenir des membranes détachables, comme le Smart-Cut [17–20], le Spalling (écaillage) [21], l'ELO par couche poreuse [15,22–24] et le Germanium on Nothing [25,26]. Bien que ces diverses approches prometteuses aient été explorées, aucune n'a permis de regrouper en une seule et même technique toutes les propriétés adéquates pour obtenir une cellule solaire III-V sur Ge détachable, avec une efficacité équivalente à celle développée sur substrat et économiquement viable. La technique qui semble détenir le potentiel le plus intéressant en termes de qualité de membranes produites, d'adaptabilité aux cellules solaires et viable économiquement, semble être celle de l'approche par l'ELO par l'utilisation du Germanium poreux.

C'est dans ce contexte d'approfondissement de l'approche par l'utilisation d'un substrat de PGe que s'inscrivent les travaux de thèse qui seront présentés dans ce manuscrit.

1.2 Problématique

Comme évoqué dans l'introduction de ce manuscrit, il est actuellement possible d'obtenir des membranes détachables de Germanium ainsi que des cellules solaires à partir de substrat de Germanium poreux. Les approches utilisant le PGe comme substrat de base présentent des avantages, mais aucune d'entre elles n'a encore réussi à réunir, de manière économique et industrielle, les conditions nécessaires à la production d'une membrane détachable de Ge, de qualité suffisante destinée à la fabrication de cellule solaire.

1.3 Question de Recherche

À partir de la problématique énoncée précédemment, la question de recherche de cette thèse est la suivante : Quelles sont les conditions expérimentales qui permettront d'obtenir une méthode économiquement viable pour l'obtention d'une membrane détachable de Ge et de qualité suffisante pour la fabrication d'une cellule solaire ?

1.4 Objectifs du projet de recherche

Face à cette question de recherche, l'objectif principal de cette thèse est de montrer à travers la nouvelle approche PEELER, la possibilité d'obtenir :

- Une membrane détachable de Germanium ou de III-V sur Ge
- Une faible rugosité de surface (inférieure à 1 nm), équivalente à celle d'un substrat compatible avec la croissance épitaxiale
- Une qualité suffisante (monocristalline) pour démontrer la compatibilité de reprise de croissance de matériaux III-V

Pour répondre à ces différents objectifs, les études menées se présentent sous la forme de deux sous-objectifs :

- 1) Déterminer les paramètres de croissances et de la couche poreuse (épaisseur)
- 2) Effectuer une étude sur la qualité des structures, obtenues à partir des paramètres déterminés avec le 1^{er} sous-objectif.

1.5 Contributions originales

Les contributions originales de cette thèse sont :

- La première démonstration de l'impact des conditions de croissance homoépitaxiale de Ge sur le PGe ainsi que l'épaisseur de PGe sur la réorganisation du matériau poreux, la qualité de surface ainsi que sur la force d'adhésion de la membrane de Ge.
- La première démonstration de la viabilité de l'utilisation de l'homoépitaxie de Ge sur monocouche de PGe pour créer une membrane de Ge détachable de qualité suffisante pour servir de template pour la croissance de matériaux III-V (approche PEELER)

1.6 Organisation du document

Ce document est constitué de quatre chapitres :

- Le Chapitre 1 permet de contextualiser et d'introduire les problématiques, en termes économiques et écologiques, présentes dans le cadre de l'utilisation du Germanium en tant que substrat pour les cellules III-V.
- Le chapitre 2 présente un état de l'art, offrant une synthèse des différentes techniques disponibles pour obtenir une membrane détachable de Ge et/ou une structure III-V/Ge. Cette revue de littérature expose également les points forts et les limitations de chacune de ces techniques, mettant en évidence l'intérêt de l'approche PEELER afin de pallier les lacunes de ces techniques.
- Le chapitre 3 présente un article collaboratif, avec un étudiant au doctorat, qui est sous révision dans le journal *Materials Characterization*. Il porte sur les paramètres de croissance du Ge et de l'épaisseur de PGe, permettant d'obtenir une membrane de Ge détachable. Une attention particulière sera faite sur la réorganisation du poreux et sur la rugosité de surface de la membrane, sous l'influence des différentes températures de croissance et des épaisseurs de la couche poreuse appliquées. Enfin, avec la variation de ces paramètres, les forces d'adhésions de la membrane de Ge seront déterminées pour ainsi montrer une tendance entre la température/épaisseur de poreux avec la force d'adhésion de la membrane.
- Le chapitre 4 présente un article publié dans le journal *Nanoscale Advances*, réalisé en collaboration avec deux étudiants au doctorat et deux postdoctorants. Cet article montre les résultats obtenus par le process PEELER, en se basant sur les travaux du chapitre précédent. Cet article permet de rassembler les différentes briques technologiques du projet PEELER (porosification du Ge, croissance de Ge et de matériaux III-V et reconditionnement du substrat de Ge). Il met l'accent sur l'étude de la qualité de la membrane de Ge comme template détachable pour la reprise de croissance des matériaux III-V. De plus, une analyse succincte sur la consommation de Ge utilisé lors du process afin d'avoir une première estimation sur viabilité économique de l'approche, est présentée en fin d'article.

Enfin, le chapitre 4 conclut ce travail de thèse en exposant les conclusions et les perspectives de l'approche de l'homoépitaxie de Ge sur substrat de PGe pour obtenir une membrane de Ge détachable et compatible avec les matériaux III-V.

2 Chapitre II : État de l'art

2.1 Membranes de Germanium

Comme abordé dans l'introduction générale de ce manuscrit, malgré les énormes progrès de ces dernières décennies dans le domaine des cellules solaires III-V, les coûts de fabrication de celles-ci sont toujours un frein dans leur démocratisation. La majorité du prix des cellules provient du substrat, comme le montrent les différentes études qui se sont penchées sur le sujet [8,14]. Pour répondre à cette problématique économique, l'approche de la création d'une membrane détachable, avec réutilisation du substrat, semble se distinguer. Dans la littérature actuelle, de nombreuses techniques pour le détachement de structures épitaxiales sont décrites, comme l'Epitaxial Lift-Off (ELO) [27–30], le Spalling [21,31–33], l'implantation ionique [17,34–36], lift off par couche poreuse [15,23,25,26,37–39], la Remote Epitaxy [40] ou même l'épitaxie de Van der Waals [40].

Dans cette partie, un focus sera fait uniquement sur les techniques appliquées pour la création de membranes de Ge et/ou III-V sur Ge à partir de substrat de Ge.

2.1.1 Le Spalling

La technique du Spalling ou écaillage est connue depuis les années 1980 [8] comme étant une méthode permettant le détachement d'une structure de son substrat, par fracture mécanique. Pour séparer la membrane du substrat, une couche de contrainte en tension, principalement du nickel [41], est déposée sur la structure épitaxiale. Lorsqu'un budget thermique suffisant est appliqué sur la structure, la couche de contrainte fait apparaître une fracture horizontale, qui se propage dans le substrat. La profondeur de cette fracture dépend des propriétés mécaniques (ex : coefficient d'expansion thermique, etc.) de la couche de contrainte.

Le Spalling est réputé comme étant une technique rapide, mais le principal inconvénient est une rugosité de surface importante du substrat réutilisé. Cette rugosité provoque ensuite la génération de défauts lors de la croissance épitaxiale, impactant donc les performances des dispositifs. Afin de limiter ces défauts, une variante du Spalling a été développée, appelée « Controlled Spalling » ou écaillage contrôlé, comme illustré dans la Figure 2-1. Cette variante

consiste à réaliser le détachement à température ambiante et appliquer une force extérieure continue sur la structure, permettant d’amorcer la fracture et de la guider dans le substrat. Cette nouvelle technique permet de diminuer la quantité de matériau utilisé provenant du substrat et de mieux contrôler la propagation de la fracture. Néanmoins, le principal inconvénient de cette technique reste la présence d’une haute densité de facettage à la surface du substrat, ce qui impacte fortement la qualité de reprise de croissance et par conséquent les performances des cellules solaires. Pour retirer ce facettage, il est donc nécessaire de réaliser un polissage du substrat par CMP, ce qui augmente les coûts de fabrication. En effet, le prix estimé du polissage mécanique de chaque substrat (dans le cas de la technique du Spalling) est de l’ordre de la dizaine de dollars US [8] à chaque cycle de réutilisation. Ce coût peut être diminué par l’application d’une couche protectrice, avant la croissance d’une couche tampon sur le substrat, qui permet de réaliser la CMP seulement tous les 10 cycles de réutilisation [8].

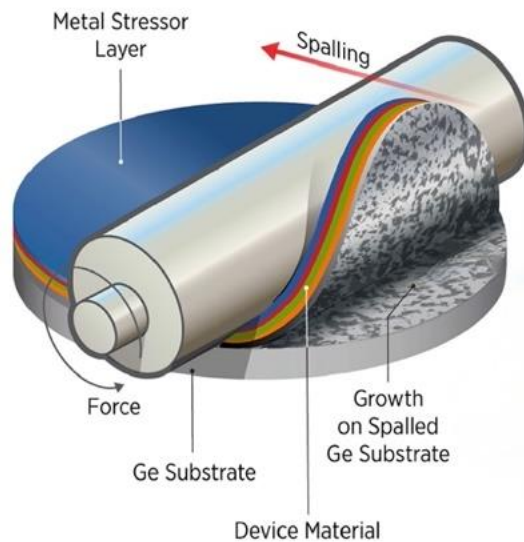


Figure 2-1: Représentation schématique de la technique du Spalling contrôlé sur un substrat de Ge [21]

Actuellement, la technique de l’écaillage contrôlé fait l’objet de recherches sur divers matériaux, en plus du Ge [21,41,42], tels que le Si [43], GaAs [31,41] et le GaN [44]. Elle n’est cependant pas utilisée à l’échelle industrielle, compte-tenu des inconvénients mentionnés précédemment.

2.1.2 Le process Smart-Cut

L'approche du process Smart-Cut [45,46] est une évolution du développement de la technologie SOI (Silicon on Insulator), qui a émergée au milieu des années 1990 [47]. Ce process, initialement développé sur substrat de Silicium [34,47], est basé sur l'oxydation du substrat initial et sur l'implantation ionique (implantation d'ions H⁺), comme le montre la Figure 2-2. Il permet d'avoir des membranes détachables de hautes qualités et grâce à celles-ci, la technique Smart-Cut est actuellement utilisable à l'échelle industrielle (SOITEC). Cependant, elle est encore peu appliquée à d'autres matériaux malgré des résultats très intéressants, comme pour le GaAs [48] et Ge [17–19], où il est possible de réaliser des membranes de qualité cristalline équivalente à celle du substrat initial.

Le principal inconvénient de cette technique est l'utilisation de la CMP, afin de pouvoir reconditionner le substrat donneur, après détachement. De plus, à l'heure actuelle, cette technique ne permet pas de réaliser des cellules solaires III-V. Elle est seulement utilisée pour la fabrication de dispositifs de type MOSFET [49] ou CMOS [45].

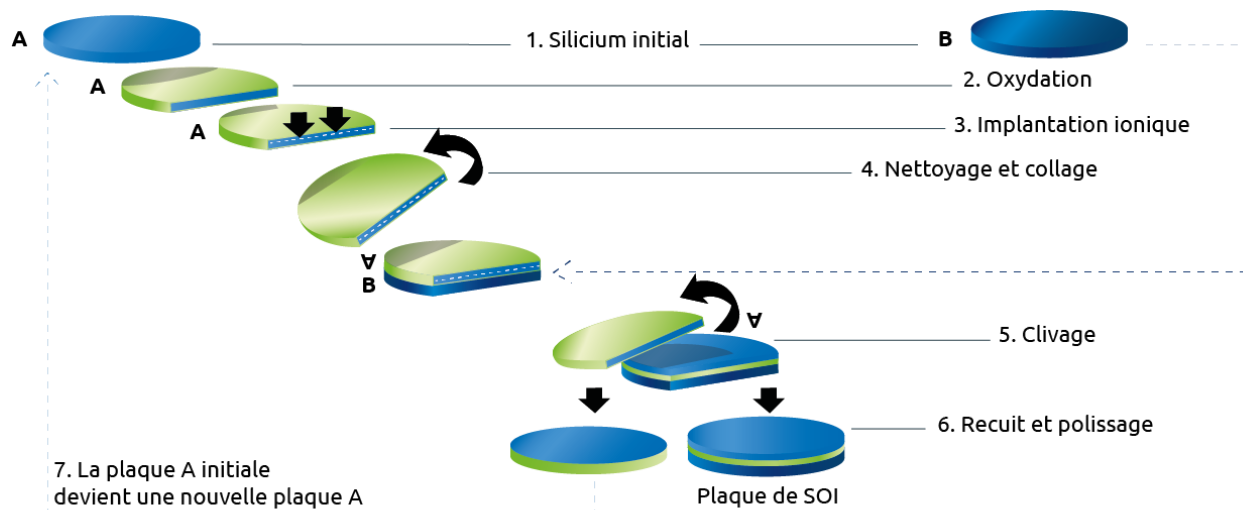


Figure 2-2: Schéma des différentes étapes du process Smart-Cut sur substrat de Silicium [50]

2.1.3 L'approche par couche poreuse

2.1.3.1 Couche poreuse par gravure électrochimique

Depuis quelques années, les études sur l'approche de la séparation des structures épitaxiales par couches poreuses s'amplifient. La gravure électrochimique ou porosification des matériaux-semiconducteurs par gravure électrochimique remonte aux années 1950, notamment avec celle du Silicium [51] et du Germanium [52].

Au fil des décennies, il a été démontré que le silicium poreux (PSi) possède des propriétés physiques intéressantes [53–55], avec de nombreux débouchés dans des applications [51,56–58] telles que les MEMS, les cellules photovoltaïques, etc. Par la suite, la porosification par gravure électrochimique s'est élargie à d'autres matériaux semi-conducteurs, tels que le GaAs [59,60], InP [61,62], GaN [43].

En résumé, cette technique consiste à graver le matériau à l'aide d'une solution acide, afin d'obtenir une couche poreuse. En fonction de la densité du courant et du temps de gravure appliqués sur le matériau, il est possible de contrôler les épaisseurs de ces couches poreuses ainsi que leur porosité. Comme développé dans section 2.2, il existe deux types de couche poreuse : la monocouche et la double couche. Après obtention de la ou des couches poreuses, un budget thermique est appliqué sur la structure poreuse (par le biais d'un recuit et/ou de la croissance de matériau) permettant la réorganisation du matériau poreux. Grâce à cette réorganisation, une couche de séparation se forme, permettant la création d'une membrane pouvant être détachable. Le principal inconvénient de cette méthode est l'utilisation de produits chimiques dangereux tels que le HF (Acide Fluorhydrique). Néanmoins, cette technique possède des avantages très intéressants, tels que le temps du process, qui peut être de l'ordre de la minute (selon les matériaux porosifiés) et le faible coût de fabrication. De plus, la porosification peut se faire sur des substrats de toute taille en étant seulement limitée par la taille de la cellule électrochimique utilisée pour faire la gravure.

2.1.3.2 Couche poreuse par gravure lithographique

Avec l'intérêt grandissant de l'approche des couches poreuses, une technique alternative, sans utilisation de produits dangereux, a vu le jour. Cette nouvelle méthode est basée sur la technique du Silicon on Nothing (SON) [64], qui a été créée comme alternative au SOI. Elle repose sur la création d'espace vide (ESS) par gravure ionique (à travers un masque de SiO₂) dans la couche de Si. Par un recuit à haute température et suite au phénomène de minimisation d'énergie de surface, ces espaces vides se regroupent pour former une ligne de cavités, créant une couche de séparation entre le template de Si créé et le reste du substrat. L'avantage de cette méthode est que la couche de Si séparée du substrat possède une qualité cristalline équivalente à celle du substrat. Avec ces résultats prometteurs, cette technique a été adaptée au substrat de Ge, pour créer le Germanium on Nothing (GoN) [25,26], comme montré dans la Figure 2-3.

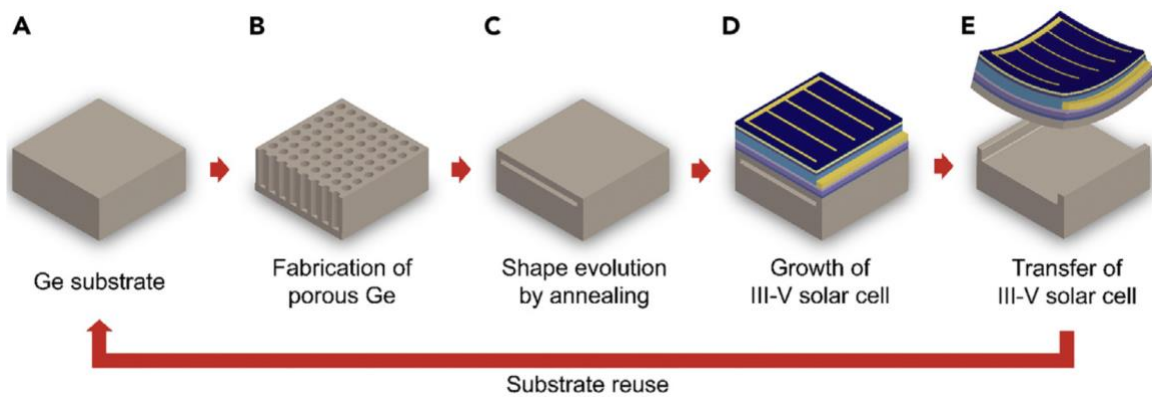


Figure 2-3: Schéma du processus d'une cellule solaire détachable à partir du process GoN [25]. La première étape est la préparation du substrat de Ge (A) par le dépôt d'un masque puis vient la gravure lithographique couplée à la gravure ionique réactive pour former des pores (B). Après un recuit à haute température, les pores vont former une couche de séparation (C) suivi de la croissance de couches III-V sur la membrane de Ge (D). Après la croissance et l'étape de micro-fabrication, la cellule solaire III-V sur Ge est détachée (E).

A travers cette technique, les termes ont évolué et les espaces vides sont devenus des pores. Dans la technique du GoN, les pores sont créés grâce à la nano impression lithographique (NIL) couplée à la gravure ionique réactive. Ces pores permettent d'obtenir le même type de structure qu'avec le SON, après recuit à haute température. De plus, il est possible de contrôler l'organisation spatiale, la taille et la profondeur des pores de manière précise. Grâce à cette nouvelle technique, il est possible d'obtenir des membranes de Ge détachables et compatibles avec des structures III-V, pour la fabrication de cellules solaires.

La technique du Germanium on Nothing a l'avantage de posséder des caractéristiques très intéressantes telles que :

- Une membrane de Ge détachable
- Une rugosité de surface de membrane de Ge relativement faible (5.7 nm [25] et entre 2.3 nm et 0.7 nm [26])
- Une qualité monocristalline de la membrane de Ge et de la structure III-V
- Le développement d'une cellule solaire de type III-V sur Ge détachable avec des performances très proches [25], voir même équivalentes [26] à celles développées sur un substrat de Ge.

Bien que cette technique possède tous les critères voulus, énoncés dans les objectifs du projet de recherche présenté dans ce manuscrit, la technique GoN présente un inconvénient majeur qui empêche son utilisation à l'échelle industrielle : son coût important. En effet, comme mentionnée précédemment, la technologie GoN repose sur la nano impression lithographique couplée à la gravure ionique réactive, qui sont des process onéreux et difficilement adaptables pour une production à l'échelle industrielle.

2.1.4 Récapitulatif

Au sein de la section 2.1, il a été vu qu'il existe diverses méthodes pour la création de membrane mais seulement quelques-unes se révèlent compatibles avec les substrats de Ge. D'après la littérature disponible, la technique GoN semble être la plus adaptée pour obtenir des cellules solaires III-V sur Ge performantes et détachables. Cependant, cette technique n'est pas économiquement viable, empêchant son utilisation à l'échelle industrielle et sa démocratisation. La technique qui demeure donc la plus prometteuse est celle de l'approche par la couche poreuse de Ge, obtenue par gravure électrochimique. Dans la section suivante, un approfondissement sera fait sur les résultats issus de cette approche et mettra en lumière les lacunes existantes permettant de mieux situer les travaux menés dans le cadre de cette thèse.

2.2 Croissance épitaxiale sur substrat de Ge poreux

2.2.1 Croissance de matériaux III-V sur substrat PGe

2.2.1.1 Structure double couche poreuse

La littérature actuelle propose peu d'études portant sur la croissance des matériaux III-V sur substrat de PGe. La première étude à s'y être intéressée date de 2013 [15]. Elle démontre la preuve de concept de cette approche qui consiste à créer une structure double couche poreuse, pour obtenir un template de Ge potentiellement détachable, comme le montre le schéma de la Figure 2-4. Dans cette étude, il est montré que par la réorganisation la structure double couche du PGe, après recuit à 700°C pendant 10 min (Figure 2-5), il est possible d'obtenir une couche de séparation entre le substrat et le poreux totalement réorganisé. Cette réorganisation du PGe permet la formation d'un template de croissance pour les matériaux III-V.

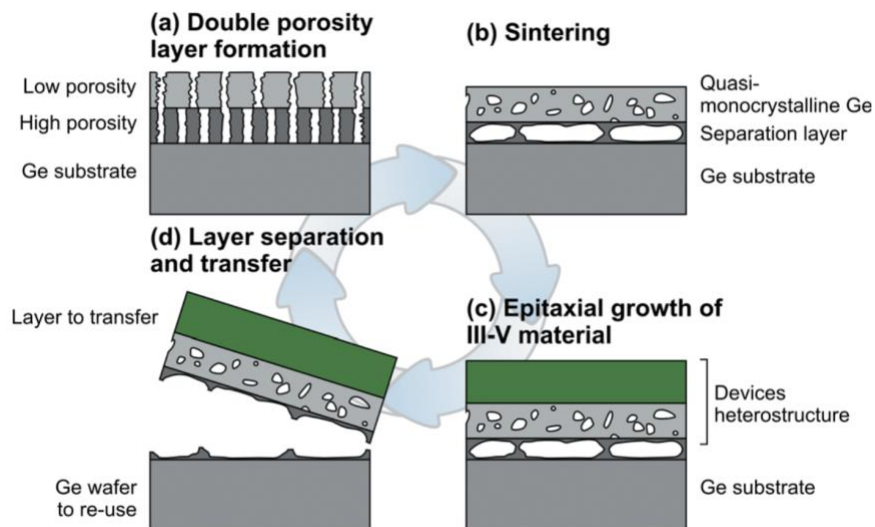


Figure 2-4: Schéma du processus de porosification du Ge par la voie de la double couche permettant d'obtenir un membre détachable [15]. (a) Porosification du substrat de Ge. (b) Recuit de la structure poreuse permettant d'obtenir une couche de séparation. (c) Croissance de matériaux III-V et recuit sur la structure. (d) Détachement de la structure épitaxiale

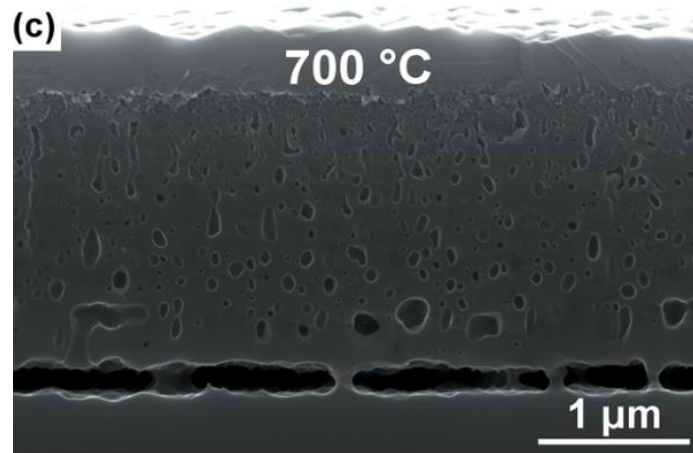


Figure 2-5: Image MEB en coupe de la structure double couche poreuse de Ge après formation de la couche de séparation par réorganisation du PGe et croissance d'une couche de GaAs [15].

Pour montrer la compatibilité de ce template de Ge pour la croissance de III-V, une étude de la cristallinité a été menée par le biais de l'observation du facettage des cavités, formées sous l'effet du phénomène du mûrissement d'Ostwald (Ostwald ripening) apparaissant lors du recuit du PGe. Ce phénomène, bien connu dans les systèmes poreux [65–68], correspond à la tendance d'un système cherchant à minimiser son énergie de surface. Cette tendance se traduit ici par la formation de cavités (voids) de différentes tailles et formes, en fonction de la température de recuit appliquée. De plus, d'autres paramètres, tels que le temps [68] et l'épaisseur de la couche poreuse (comme il sera vu dans le chapitre 3 de ce manuscrit) peuvent impacter le phénomène de murissement et donc la morphologie de la structure poreuse réorganisée.

L'observation du facettage des cavités a permis de déterminer une mesure d'angle d'environ 55° , correspondant à l'angle entre les plans cristallins (100) et (111) et connus pour avoir les plus petites énergies de surface et les facettes les plus stables [69,70], il en a été déduit que la structure réorganisée de PGe était monocristalline. Pour valider cette interprétation, une couche de III-V (GaAs) a été crût sur le template de Ge et malgré une non-optimisation de la croissance des III-V, une qualité monocristalline de III-V a pu être observée.

Cependant, cette preuve de concept n'a pas abordé certains aspects, tels que la rugosité de surface de la structure III-V sur Ge ainsi que son détachement. En effet, la rugosité de surface du Ge, après réorganisation, n'a pas été mesurée. Les observations MEB ont montré une qualité de surface du GaAs qui laisse supposer une très grande rugosité de surface (Figure 2-5), pouvant être

problématique pour le développement d'une cellule solaire III-V. Enfin, le détachement contrôlé de la structure III-V sur Ge n'a pas été démontré.

Dans l'optique de combler les lacunes de la preuve de concept, une nouvelle étude sur la croissance des III-V directement la structure de double couche poreuse de Ge a été menée [24]. Cette nouvelle étude a permis d'améliorer les résultats apportés par les travaux de 2013. En effet, il a été démontré qu'il est possible d'obtenir un template de Ge (après réorganisation du poreux) avec une faible rugosité et proche de celle d'un substrat de Ge dit épiready (entre 0.25 et 0.3 nm). De plus, la rugosité de surface des III-V (InGaAs) était comparable à celle obtenue pour la même structure crût sur un substrat de Ge. Néanmoins, il est à souligné que le recuit du PGe et la croissance des III-V n'ont pas été réalisés dans les mêmes conditions que dans la première étude. En effet, dans l'étude de 2013, le recuit et la croissance de GaAs (non optimisée) ont été réalisés dans une chambre de croissance de réacteur de type CBE, avec une pression de l'ordre de 10^{-6} Torr. Dans la nouvelle étude, le recuit de 800°C du poreux a été réalisé dans une chambre de réacteur RTCVD et la croissance de InGaAs dans un réacteur de type MOVPE. Il est connu que la pression appliquée dans ces types de réacteur est comprise entre 10^{-2} Torr et la pression atmosphérique [71]. Les changements de conditions de recuit des couches poreuses ont déjà été investigués pour le PSi [69,72] et le PGe [73]. Ces études ont montré qu'un changement significatif de morphologie de la structure poreuse peut être observé, en fonction de la pression et de l'atmosphère utilisées.

En parallèle de la qualité de surface, il a été montré que le template de Ge et la structure III-V possèdent une structure monocristalline. Enfin, par Cathodoluminescence, des défauts (threading dislocations) ont été observés dans la structure III-V, mais leur concentration, en dessous de 5×10^5 cm⁻², reste acceptable pour une potentielle haute efficacité de cellule solaire III-V [74]. Malgré les améliorations apportées par cette nouvelle étude, il subsiste encore des inconvénients majeurs pour que l'approche double couche de PGe soit viable. Actuellement, aucune structure double couche de PGe n'a permis le détachement des structures III-V sur Ge et de plus, aucune cellule solaire n'a été développée. En même temps que l'évolution de l'approche par la croissance de III-V directement sur une structure double couches de PGe, l'approche de la monocouche de PGe a également été développée.

2.2.1.2 Structure monocouche poreuse

L'approche de la croissance épitaxiale de matériaux III-V, directement sur une structure monocouche de PGe, est relativement récente et donc peu étudiée. En effet, en 2023, la seule étude sur le sujet date de 2022 [23]. Cette nouvelle approche par monocouche poreuse a permis de démontrer pour la première fois, le développement d'une cellule solaire III-V/Ge fonctionnelle, à partir d'un substrat de PGe, obtenu par gravure électrochimique. Malgré une qualité monocristalline de la couche de Ge réorganisée et de la couche de III-V (InGaAs), la faible efficacité de la cellule ne permet pas de valider la viabilité de cette approche. En effet, l'efficacité de la cellule a été mesurée à 4.5% puis à 7.7%, après redéfinition de la surface active, ce qui est loin de leur valeur référence de 16.2%, pour la même structure développée sur substrat de Ge. Cette grande différence d'efficacité réside potentiellement dans la présence de dislocations à l'interface entre la couche de séparation et la couche de InGaAs, comme le montre la Figure 2-6 et la présence d'impureté sur la couche poreuse avant la croissance épitaxiale.

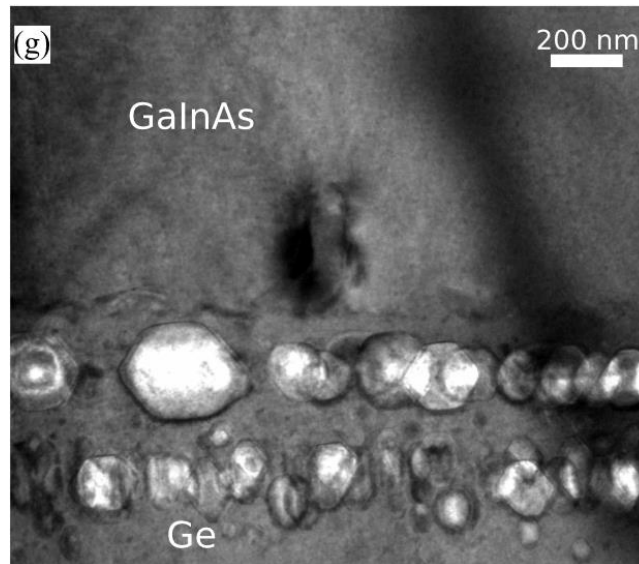


Figure 2-6: Image par Microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais) de l'interface entre la couche d'InGaAs et le PGe [23].

La formation de ces dislocations serait due à la mauvaise qualité de surface du poreux, montrée dans la Figure 2-7 (c) et (d), après traitement HBr, recuit à 750°C (pendant 1h sous atmosphère d'hydrogène) et bain ultrasonique (1 min) dans de l'eau déionisée. Cette préparation de surface avait pour but de diminuer l'importante rugosité de surface du poreux après recuit, comme le montre la Figure 2-7 (a) et (b). L'étape de recuit appliquée dans cette étude montre qu'il

n'est pas adéquat de réaliser un recuit d'une structure monocouche poreuse, à une si haute température. En effet, il avait déjà été montré que la température optimale de réorganisation du poreux est située entre 550°C et 650°C [68,73]. Dans cette gamme de température, la couche poreuse se réorganise de manière très importante, voire totalement pour faire place à une structure avec peu ou pas de cavités et avec une surface très rugueuse. Il est à noter que cette réorganisation dépend de nombreux paramètres, tels que le temps, la porosité, l'épaisseur de poreux, l'atmosphère de recuit, etc.

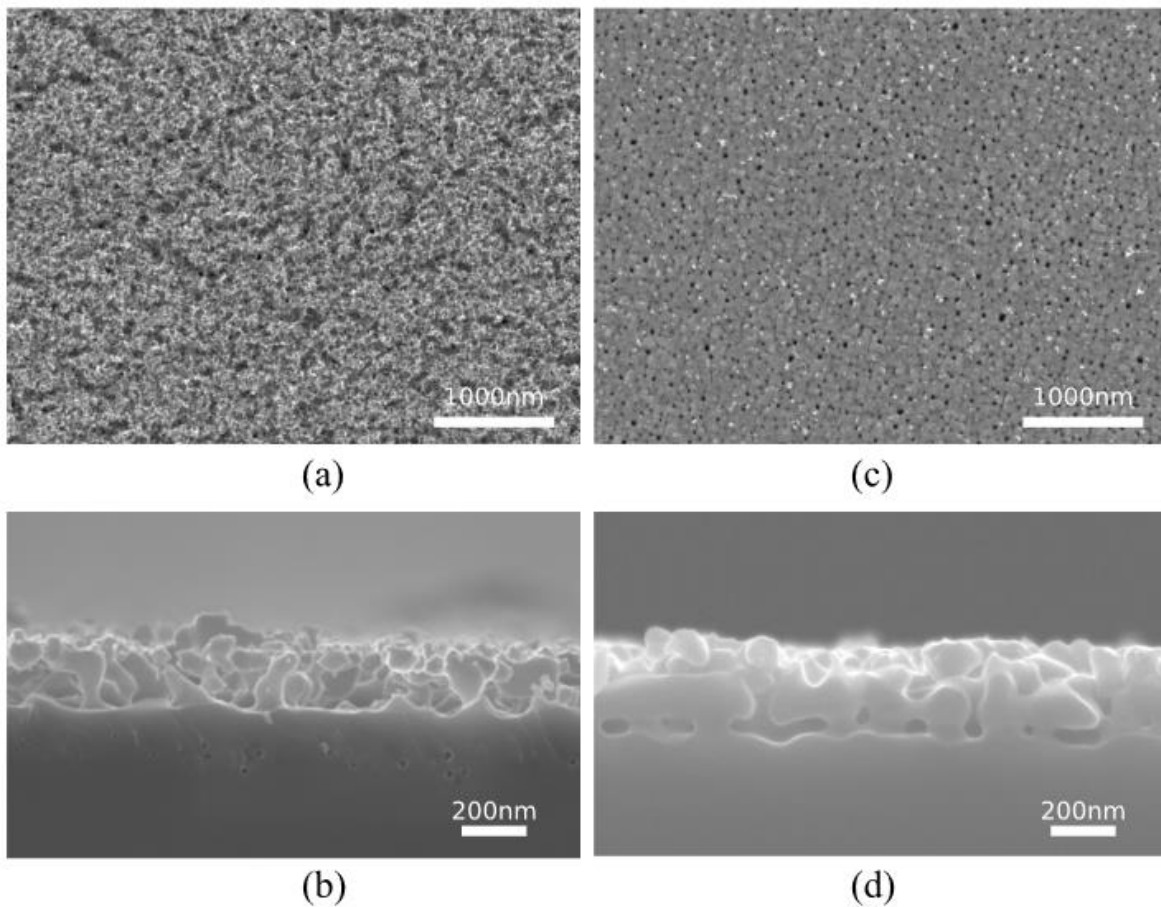


Figure 2-7: Observation MEB de la morphologie de la couche poreuse après recuit, (a) et (b) avant le traitement HBr et bain à ultrason et avec (c) et (d) traitement [23].

Enfin, cette approche de la croissance de III-V directement sur une structure monocouche de PGe ne semble pas viable car la structure III-V/Ge n'est pas détachable. Il serait donc pertinent de développer une approche permettant d'empêcher la totale réorganisation du PGe afin de conserver des cavités avec des dimensions permettant le détachement de la structure épitaxiale. Il est précisé dans la littérature, que la réorganisation du poreux ne commence à se manifester qu'au-

delà de 300°C [38]. Il serait donc intéressant de faire la croissance homoépitaxiale de Ge sur le PGe à une température de 300°C ou moins, afin de bloquer toute migration de cavité à la surface de la couche poreuse lors de la réorganisation et permettre d’obtenir un template de qualité suffisante pour la croissance des III-V.

2.2.2 Croissance homoépitaxiale sur substrat PGe

La croissance homoépitaxiale sur substrat poreux est une technique déjà connue par le biais de l’homoépitaxie sur des substrats poreux de Si [75–78], de GaAs [59], de GaN [79,80] et d’InP [62]. Cependant, l’homoépitaxie sur PGe est encore relativement récente. En effet, la seule étude en date est de 2023 [38] (sans mentionner le travail présenté dans les deux prochains chapitres de ce manuscrit) et porte sur la nucléation du Ge sur PGe à basse température (300°C). Cette étude, menée dans notre groupe de recherche et durant ces travaux de thèse, permet de démontrer comment s’amorce la nucléation de Ge sur PGe.

L’homoépitaxie de Ge sur PGe débute par la croissance de Ge au sommet des pores, permettant de former une couche sous forme d’îlots. En même temps que la formation de ces îlots, le Ge crû va diffuser en fond de pores, provoquant leur remplissage progressif. Dans le cas de cette étude, compte tenu de la température relativement basse, la quantité de Ge diffusant dans les pores et remplissant les pores est minime, comme le montre les premières étapes de nucléation (Figure 2-8). Cette diffusion en fond de pores dépend fortement du budget thermique appliqué sur le PGe, comme étudié dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

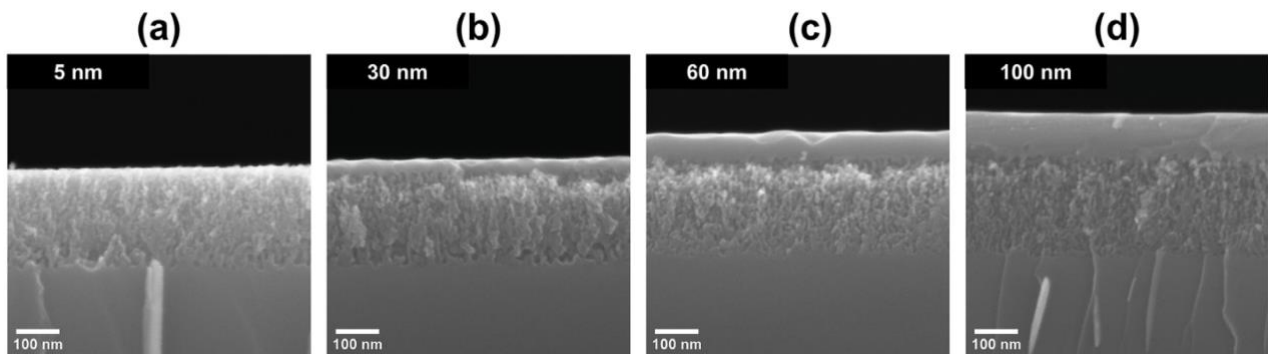


Figure 2-8: Évolution des premières étapes de la nucléation de Ge sur PGe (a-d) [38].

A partir d'une épaisseur seuil de Ge crût, déterminée à environ 60 nm, les îlots coalescent, permettant le passage de la croissance en mode tridimensionnel (3D) à celui bidimensionnel (2D). Cette transition permet la fermeture des pores et la création d'un template de Ge monocristallin. Cependant, ce template de croissance possède des puits (pits) à sa surface, avec des profondeurs pouvant dépasser les 20 nm. Il a été montré que l'augmentation de la couche de Ge crût permet de fortement diminuer cette profondeur de pit et diminuer la rugosité de surface, comme le montre les graphiques de la Figure 2-9. Par ailleurs, il existe une autre méthode, permettant de diminuer la profondeur des pits, tout en limitant l'épaisseur de la couche de Ge crût. Cette méthode sera abordée dans le chapitre suivant.

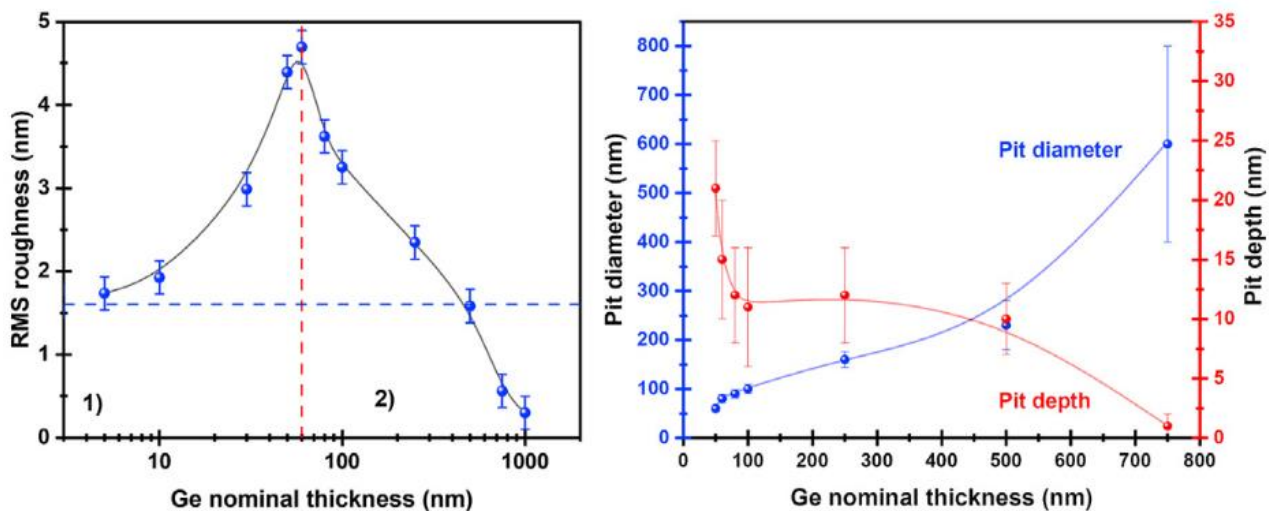


Figure 2-9: Variation de la rugosité de surface en fonction de l'épaisseur de Ge crût sur la couche de PGe (graphique de gauche) et variation du diamètre et profondeur des pits en fonction de l'épaisseur de la couche de Ge sur le PGe (graphique de droite)



Figure 2-10: Photo de la membrane de Ge flexible et de 100 mm de diamètre

Grâce à l'augmentation de la porosité (de 54% à environ 70%), cette étude permet de montrer pour la première fois, le détachement d'une membrane de Ge flexible et de grande surface (100 mm) (Figure 2-10), malgré une structure poreuse non réorganisée. Toutefois, cette approche n'est réalisée qu'à basse température (300°C), ce qui ne permet pas son utilisation pour la croissance de matériaux III-V, généralement faite au-dessus de 500°C [81–84]. En effet, si une structure avec une forte porosité, comme dans le cas de cette démonstration du détachement, le budget thermique appliqué lors de la croissance des III-V risque de provoquer une auto-délamination de la membrane au sein même de la chambre de croissance.

Afin de remédier à cette problématique, il a été choisi de faire de l'homoépitaxie à basse et haute température sur une monocouche poreuse, avec une plus faible porosité. Cette approche fera l'objet d'une étude approfondie dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

2.2.3 Récapitulatif

Dans cette section, il a été vu que l'approche de la croissance de matériaux III-V sur double couche ou monocouche de PGe permet d'obtenir des structures III-V et des couches de Ge de qualité monocristalline et avec une quantité de défauts limitée. Actuellement, seule l'approche de la monocouche semble être appropriée pour obtenir une cellule solaire III-V/Ge fonctionnelle. Néanmoins, à cause d'une mauvaise qualité de surface du poreux après recuit et avant croissance des III-V, les performances de la cellule sont loin d'être équivalentes à celles de la même cellule

développée sur substrat de Ge épi-ready. De plus, l'importante réorganisation du PGe, suite à un recuit à haute température, empêche le détachement de la structure III-V/Ge.

Toutefois, l'homoépitaxie du Ge à basse température semble être une partie de la solution pour permettre la conservation des cavités lors des recuits ou de la croissance de matériaux III-V et permettre l'obtention d'une membrane détachable.

2.3 Conclusion générale de l'état de l'art

Au cours de cette revue de littérature, résumée dans les Tableau 2.3-1 et Tableau 2.3-2 pour synthétiser les informations présentées dans ce chapitre, il a été constaté que la création d'une cellule solaire III-V sur Ge détachable est un véritable défi. Actuellement, la technologie la plus mature est celle du Germanium on Nothing grâce à l'obtention d'une cellule III-V sur Ge détachable avec des performances équivalentes à celle développée sur substrat de Ge. Néanmoins, par l'utilisation de la nano-impression lithographique couplée à la gravure ionique réactive, cette approche n'est pas économiquement viable et très difficilement adaptable à l'échelle industrielle.

Parmi les autres méthodes actuellement disponibles (hormis l'approche proposée dans cette thèse) pour obtenir une membrane détachable de III-V/Ge à partir d'un substrat de Ge, seule l'approche de la croissance de III-V directement sur couche poreuse, obtenue par gravure électrochimique, semble prometteuse. En effet, il est possible d'obtenir des couches de matériaux III-V de qualité monocristalline avec une concentration de défauts limitée dans le cas de la double couche de PGe. Toutefois, l'approche la plus aboutie est celle de la monocouche poreuse, du fait qu'une cellule solaire III-V/Ge a été obtenue, malgré une faible efficacité par rapport à une même structure développée sur substrat de Ge. Cette faible efficacité semble provenir de l'application d'un recuit à haute température du PGe, avant croissance des III-V. En effet, ce recuit a engendré une importante réorganisation du PGe, augmentant significativement la rugosité de surface du PGe réorganisé. De plus, cette réorganisation va limiter la quantité de cavités disponibles pour former une couche de séparation adéquate pour le détachement de la structure.

Pour limiter l'impact de la réorganisation du PGe sur la qualité de surface, il serait intéressant de pouvoir contenir le matériau poreux. Cette piste semble réalisable par le biais de la croissance homoépitaxiale de Ge sur PGe à basse température (300°C ou moins). Il a été vu que l'homoépitaxie de Ge sur PGe permettait d'obtenir de larges membranes flexibles de Ge, mais seulement grâce à l'utilisation d'une couche poreuse de haute porosité (70%). Malheureusement, cette porosité n'est pas compatible avec les températures de croissance des III-V, au risque d'une délamination de la structure de Ge pendant la croissance des III-V.

Le but des études proposées dans cette thèse est donc de relever le défi de l'utilisation de l'approche de l'homoépitaxie de Ge sur PGe à basse température ($\leq 300^\circ\text{C}$), en rajoutant des étapes à haute température (croissance et recuit) afin de permettre la formation d'une couche de séparation

rendant possible le détachement de la membrane de Ge ainsi que la création d'un template de croissance de qualité suffisante pour la croissance de matériaux III-V.

Tableau 2.3-1: Tableau récapitulatif des avantages et des inconvénients de l'approche GoN

Approche	Technique	Avantages	Inconvénients
Germanium on Nothing (GoN)	Nano- impression lithographique et gravure ionique réactive [25,26]	<ul style="list-style-type: none"> - Faible rugosité de surface de la membrane de Ge [25,26] - Monocristallinité de la membrane de Ge et de la structure III-V/Ge [25,26] et pas de défauts visible dans la membrane de Ge [25]. - Préservation de la désorientation de 6° provenant du substrat [25]. - Contrôle de la dimension et de l'espacement des pores et de la couche de séparation [25]. - Cellule solaire III-V/Ge fonctionnelle, facilement détachable et comparable avec les mêmes cellules développées sur substrat de Ge [25,26] 	<ul style="list-style-type: none"> - Technique onéreuse (Lithographie + gravure ionique réactive) [25,26] - Nécessité de grilles de pattern pour stabiliser la réorganisation des pores [25] - Limitation de l'épaisseur de la membrane à quelques microns [26] - Ajout de l'homoépitaxie de Ge pour diminuer la rugosité de surface de la membrane de Ge [26]

Tableau 2.3-2: Tableau récapitulatif des avantages et des inconvénients de l'approche de la croissance III-V directement sur PGe et celle d'approche de l'homoépitaxie sur PGe

Approche	Technique	Avantages	Inconvénients
Croissance III-V directement sur PGe	Double couche poreuse par gravure électrochimique [15,24]	<ul style="list-style-type: none"> - Technique peu couteuse - Faible rugosité de surface du PGe après recuit et faible rugosité des III-V [24] - Monocristallinité du template de Ge créé, suite à la réorganisation du PGe et monocristallinité de la structure III-V/Ge [15,24] - Concentration de défauts limitée (en dessous de $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$) 	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisation de produits dangereux (HF)[15,24] - Présence de dislocations à la surface de la couche des III-V [24]. - Pas de démonstration de cellule solaire III-V/Ge [15,24] - Pas de détachement de membrane [15,24]
	Monocouche poreuse par gravure électrochimique [23]	<ul style="list-style-type: none"> - Technique peu couteuse - Monocristallinité du template de Ge créé, suite à la réorganisation du PGe et monocristallinité de la structure III-V/Ge - Cellule solaire III-V/Ge fonctionnelle 	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisation de produits dangereux (HF) - Rugosité élevée du PGe avant croissance des III-V à cause du recuit à haute température - Présence de dislocations à l'interface III-V/PGe - Efficacité de la cellule solaire faible par rapport à la référence sur substrat de Ge - Pas de détachement de membrane démontré
Croissance homoépitaxiale sur PGe	Monocouche poreuse par gravure électrochimique [35]	<ul style="list-style-type: none"> - Monocristallinité de la couche épitaxiale de Ge - Obtention de couche de Ge avec des très faible rugosité de surface (inférieure à 1 nm) - Détachement de la membrane de Ge (100 nm) à partir d'un substrat de PGe avec une grande porosité (70%) - Reconditionnement du substrat de Ge par traitement chimique (faible rugosité de surface: 0.72 nm) 	<ul style="list-style-type: none"> - Étude réalisée seulement à basse température (300C) donc non compatible avec les températures appliquées lors des croissances III-V

3 Chapitre III : Modifications de la force d'adhésion de la membrane de Ge : impact des paramètres de croissance et de l'épaisseur de la couche poreuse

3.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation :

Nicolas Paupy, Ahmed Ayari, Bouraoui Ilahi, Tadeáš Hanuš, Jinyoun Cho, Kristof Dessein, Denis Machon, Richard Arès, Abderraouf Boucherif

Nicolas Paupy, Ahmed Ayari, Bouraoui Ilahi, Tadeáš Hanuš, Richard Arès, Abderraouf Boucherif : Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5, QC, Canada - Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-3463, Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, Québec J1K 0A5, Canada.

Bouraoui Ilahi: DistriQ - Zone d'Innovation Quantique, 1950 rue Roy, Sherbrooke, J1K1B7 Québec, Canada

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

Denis Machon : Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-3463, Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, Québec J1K 0A5, Canada - Université de Lyon, INSA Lyon, CNRS, École Centrale de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, INL, UMR5270, 69621 Villeurbanne, France

Date de soumission : 17 avril 2024

État de l'acceptation : Sous révision

Revue : Journal of Materials Characterization

Référence : [85]

Titre français : Modifications de la force d'adhésion de la membrane de Ge : impact des paramètres de croissance et de l'épaisseur de la couche poreuse

Contribution de chacun des auteurs/auteures :

Nicolas Paupy: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Conceptualization. **Ahmed Ayari:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Conceptualization. **Bouraoui Ilahi:** Writing – review & editing, Writing original draft, Supervision, Methodology. **Tadeáš Hanuš:** Writing – review & editing, Investigation. **Jinyoun Cho:** Writing – review & editing. **Kristof Dessein:** Writing – review & editing. **Denis Machon:** Writing – review & editing. **Richard Arès:** Writing – review & editing. **Abderraouf Boucherif:** Writing – review & editing, Supervision, Funding acquisition, Conceptualization.

Contribution au document :

Cet article contribue à la thèse en démontrant l'impact des conditions de croissance du Ge ainsi que de l'épaisseur de la couche de germanium mésoporeux sur la réorganisation du poreux ainsi que la force d'adhésion de la membrane de Ge.

Note importante sur l'article : Contribution égale de Nicolas Paupy et de Ahmed Ayari

Répartition des études entre les premiers auteurs :

- Nicolas Paupy (Étudiant au doctorat) : Porosification ; Croissances épitaxiales de Ge (Figure 3-1, Figure 3-2, Figure 3-3, Figure 3-5). Recuit poreux (Figure 3-2 et Figure 3-7) – Mesures SEM (Figure 3-5(a)-(e)) et analyses mesures Figure 3-4 (b), Figure 3-6 (b). Mesures AFM (Figure 3-1 (d)-(f), Figure 3-2 (d)-(f), Figure 3-3 (d)-(f). Mise en forme de toute les figures.
Rédaction - révision et correction, Rédaction – ébauche originale, Visualisation, Méthodologie, Investigation, Analyse formelle, Conceptualisation.
- Ahmed Ayari (Étudiant au doctorat) : Porosification ; Détachement structures. Mesures SEM (Figure 3-1 (a)-(c), Figure 3-2 (a)-(c), Figure 3-3 (a-c), Figure 3-5 (f-j), Figure 3-7) et analyses mesures Figure 3-4 (a),(c), Figure 3-6 (a),(c),(d).

Rédaction - révision et correction, Rédaction – ébauche originale, Visualisation, Méthodologie, Investigation, Analyse formelle, Conceptualisation.

Résumé français :

L'exploration récente des techniques du Germanium poreux (PGe) marque une avancée significative dans la production à large échelle de membranes et de dispositifs de Ge détachables. Cependant, il existe un écart notable dans la compréhension globale des facteurs critiques nécessaires pour le contrôle de la force d'adhésion de ces membranes. Cette étude se penche sur les effets de la température de croissance de Ge, des processus de recuits in-situ et de l'épaisseur de la couche de PGe sur la réorganisation de la structure poreuse, influençant ensuite sur les propriétés de la couche de séparation. Nous nous concentrerons particulièrement sur la manière dont l'ajustement de ces paramètres peut affiner la force d'adhésion de la couche épitaxiale, allant d'un état de structure détachable à une membrane complètement liée. Une des découvertes clé est que le budget thermique subi par la structure poreuse pendant la croissance de la couche tampon affecte significativement les caractéristiques d'adhésion de la membrane. Il est donc impératif de minimiser cette durée, en particulier à des températures de croissances élevées. Nos recherches démontrent qu'en contrôlant précisément les cavités au sein de la couche de PGe, la force d'adhésion peut être efficacement modulée par les variations de l'épaisseur de la couche de PGe. Les résultats de cette étude fournissent des informations cruciales sur la force d'adhésion contrôlable des membranes de Ge, ouvrant la voie au développement ciblé de dispositifs détachables.

Tailoring Ge membrane adhesion strength: impact of growth parameters and porous layer thickness

Nicolas Paupy^{†1,2*}, Ahmed Ayari^{†1,2*}, Bouraoui Ilahi^{1,2,3}, Tadeáš Hanuš^{1,2}, Jinyoun Cho⁴, Kristof Dessen⁴, Denis Machon^{2,5}, Richard Arès^{1,2}, Abderraouf Boucherif^{†1,2*}

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

2-Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - IRL3463, CNRS, Université de Sherbrooke, INSA Lyon, Université Grenoble Alpes, École Centrale de Lyon, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada

3- DistriQ - Zone d'Innovation Quantique, 1950 rue Roy, Sherbrooke, J1K1B7 Québec, Canada

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

5- Université de Lyon, INSA Lyon, CNRS, École Centrale de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, INL, UMR5270, 69621 Villeurbanne, France

† - Equal contribution

* - Corresponding authors : nicolas.paupy@usherbrooke.ca; ahmed.ayari@usherbrooke.ca; abderraouf.boucherif@usherbrooke.ca

Keywords: Germanium membrane, Epitaxial growth, Lift-Off, Porous Ge, adhesion strength tuning

Abstract: The recent exploration of porous Germanium (PGe) techniques marks a significant advancement in the scalable production of detachable Ge membranes and devices. However, there is a notable gap in the comprehensive understanding of the critical factors necessary to control the adhesion strength of these membranes. This study delves into the effects of Ge growth temperature, in-situ annealing processes, and the thickness of the PGe layer on the reorganization of the porous interlayer, subsequently influencing the properties of the separation layer. We particularly focus on how adjusting these parameters can fine-tune the adhesion strength of the epitaxial layer, ranging from a freestanding state to a fully bonded membrane. A key finding is that the thermal budget experienced by the porous structure during the buffer layer's growth significantly affects the membrane's adhesion characteristics; it is imperative to minimize this duration, especially at higher growth temperatures. Our research demonstrates that by precisely controlling the voids

within the PGe layer, the adhesion strength can be effectively modulated through variations in the PGe layer's thickness. The outcomes of this study offer crucial insights into the controllable adhesion strength of Ge membranes, paving the way for the targeted development of detachable devices.

3.2 Introduction

Over the past decades, Germanium (Ge) has gained increasing interest in a wide range of applications including photodetectors [86–88], MOSFETs [49], optical fibers [89], infrared optics [90] and more particularly as a substrate for epitaxial growth of high-efficiency III-V solar cell devices [91]. However, Ge is widely regarded as a critical raw material [92] due to its rarity and high price [12], impeding its widespread adoption for large-scale terrestrial photovoltaic applications [93]. Although, thick Ge substrates, between 150 μm and 180 μm , are generally used for device manufacturing, within the end product, the active Ge layer does not exceed 5% of the total substrate thickness [16,94]. This means that most of the substrate serves mainly as mechanical support for the device and can act as an extra barrier for heat dissipation, reducing the cooling potential of the structure. Consequently, for many applications, including those with weight concerns such as aerospace [8], the substrates must be thinned down [94], increasing material waste.

To overcome this challenge, solutions such as direct integration of Ge on Si [58,95] and fabrication of detachable Ge nanomembranes (NMs) [96] are actively being developed. Indeed, thin Ge NMs have sparked interest in the development of lightweight and flexible electronics such as transistors [97], photodetectors [87,98], radio frequency diodes [99], lasers [100] and other optoelectronic applications [101]. To date, several techniques have demonstrated their ability to produce high-quality Ge NMs, namely mechanical spalling [102], epitaxial lift-off (ELO) [103], nanopatterned graphene [104,105], Germanium on Nothing (GoN) [25,26], Smart-cut [106,107] and porous lift-off [23,108,109]. Among these methods, the use of nanostructured substrates has received significant attention due to its promising potential in the fabrication of high-performance devices, particularly in the field of high-efficiency III-V solar cells [24,25,110]. While the use of nanopillars, fabricated by photolithography and dry etching, enables excellent control over the microstructure [25], the electrochemical etching of Ge substrate, enabling the formation of porous Ge (PGe) nanostructures, offers a potentially more cost-effective alternative. This is further

supported by recent advancements in wafer-scale fabrication of PGe layers [111] and demonstrations of detachable NMs [38,112] on PGe substrates and their compatibility with high quality III-V materials growth [112].

These last studies have shown the impact of the PGe layer sintering during the high temperature growth and/or annealing. As demonstrated, the sintering at high temperature allows the PGe reorganization into a layer constituted of large voids separated by pillars, enabling the detachment of the membrane and subsequent substrate reuse [113,114]. The Ge porous reorganization during sintering under various atmosphere is currently well known [68,73,115] but its reorganization mechanism into a void layer and its relationship with the membrane adhesion strength has not yet been the subject of in-depth investigation. Moreover, the influence of PGe properties and growth conditions on the mechanical properties of the membranes have also not yet been studied.

In this work, we report on the influence of the growth temperature and PGe thickness on the voided separation layer properties and its impact on the Ge NMs adhesion strength. We particularly show that membrane adhesion strength can be successively tailored from freestanding state up to quasi-welded structure while maintaining its surface and crystalline quality.

3.3 Experimental section (Section expérimentale)

PGe substrates used in this work for epitaxial growth are prepared using bipolar electrochemical etching (BEE) of p-type, gallium-doped (100) Ge wafers with resistivity of 8-30 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, and 6° miscut towards the (111) direction. To create PGe layers, etching and passivation asymmetric pulses are applied with a 1 s pulse duration. The current density applied for the BEE was 0.75 and 1.00 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively. The electrolyte solution is the same as used in our previous work [112]. The adopted porosification conditions allow obtaining homogeneous PGe layers with 45% porosity across the 100 mm wafer. Further details about the fabrication of tunable PGe layers and BBE process can be found elsewhere [111]. PGe substrates are then rinsed with EtOH (99%, anhydrous), dried under N_2 flow, and immediately introduced into the loading chamber of the epitaxial reactor.

Ge nanomembranes were grown using 4-inch VG Semicon V90F hybrid CBE/MBE reactor equipped with a liquid nitrogen cryopanel allowing epitaxial growth at a pressure of $4.5\cdot 10^{-6}$ Torr. A Ge Knudsen cell, heated at 1250°C , was used as a solid Ge source providing a growth rate of 0.5

$\mu\text{m/h}$. First, 200 nm thick low temperature (LT) Ge buffer layer is deposited and subsequently in situ annealed at 550°C for 10 min prior to the growth of 700 nm thick Ge at 475°C following the previously reported PEELER process [112]. A series of Ge membranes samples have been produced by varying the Ge buffer layer growth temperature (T_g) from 300°C to 400°C as well as the PGe thickness from 150 nm to 350 nm.

The Ge nanomembranes' adhesion strength was assessed by a pull-off device using a home-made setup with TA.XTPlus machine operating at a quasi-static regime using an appropriate software. The sample front and backside are glued to proprietary holders using a commercial J-B WELD 8281 epoxy. The layer's separation force is then converted into MPa knowing the detached area.

Cross-sectional images were carried out using scanning electron microscopy (SEM) LEO 1540 XB ® and Thermo Scientific Scios 2 Dual Beam to observe porous substrate before and after epitaxy process. For each SEM, an acceleration tension of 20 keV was used. Surface roughness of epitaxial structure was performed by atomic force microscope (AFM) with a Park System NX20 in non-contact mode, with scan size of $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ and a 512×512 pixels² resolution.

3.4 Results and discussion (Résultats et discussion)

To study the impact of the Ge buffer layer's the growth temperature on the PGe layer reorganization and the nanomembrane adhesion properties, 200 nm thick Ge epitaxial layer was grown on 200 nm thick PGe substrate, at T_g of 300°C, 350°C and 400°C. The corresponding cross-sectional SEM and AFM characterization are depicted by the Figure 1. Indeed, the Ge buffer layer's growth temperature has a strong impact on the morphological transformation of the porous structure. As shown by the Figure 3-1 (a), at a T_g of 300°C, the porous structure remains unchanged after growing 200 nm thick Ge which is in agreement with our previous report [38]. However, when the T_g is increased to 350°C, the overall porous layer thickness gets shrunked by approximately 20% (Figure 3-1(b)) as a direct consequence of the thermal induced PGe reorganization. By further increasing the T_g to 400°C (Figure 3-1(c)) the porous layer thickness reduces down to 96 nm, representing a shrinkage of approximately 50%. The observed behaviors can be understood in terms of increased degree of PGe reorganization with increasing thermal budget according to the Ostwald Ripening (OR) phenomena [68]. Indeed, when the temperature reaches a specific threshold (above 300°C for Ge), the surface mobility of the Ge atoms within the

pores increases and the porous structure tends to minimize its surface energy by combining pores, which reduces of their volume to surface ratio. This leads to the formation of densified interconnected pillars-like crystallites, as shown by the Figure 3-1(b) and will be further discussed later (Figure 3-5). Ultimately, this culminates in a structure with few cavities upon coalescence at higher temperatures (Figure 3-1(c)).

In the meantime, the PGe morphological transformation occurs during the epitaxy that also involves the diffusion of Ge atoms into the porous structure. Specifically, during the initial stages of Ge epitaxy on PGe structures at 300°C, growth mainly occurs at the tops of the PGe structure, starting with 3D nucleation with limited adatom diffusion into the porous structure. The transition from 3D to 2D growth mode occurs after depositing a critical amount of Ge allowing the coalescence of the 3D islands [33] into a 2D nanomembrane. At higher growth temperatures, in addition to the reorganization-induced enlargement of pore diameters, the diffusion length of the adatoms increases, aiding in pore filling. This enlargement of pores or nano-voids, along with the increased thermal budget, leads to greater spacing between nucleated islands creating favorable condition for voids filling and/or annihilation that potentially delays the transition from 3D to 2D growth modes. This phenomenon has a direct impact on the nanomembrane’s surface roughness [38] and separation layer’s microstructural properties.

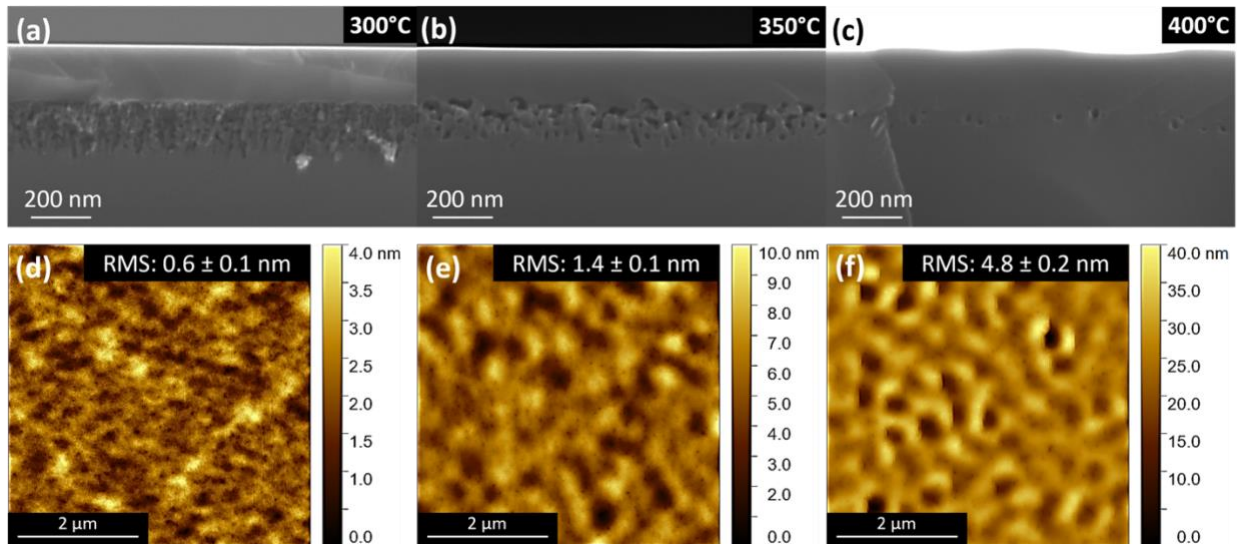


Figure 3-1: Cross-sectional SEM images of porous substrate after Ge LT layer growth at (a) 300°C, (b) 350°C and (c) 400°C (d-f) AFM scans of Ge LT layer at each growth temperature, respectively.

Accordingly, as shown in Figure 3-1 (d-f), the AFM images reveal a Root Mean Square (RMS) roughness increase with rising T_g . Indeed, in absence of Ge reconstruction, adatoms diffusion, into porous structure, is limited, allowing the formation of a Ge buffer with a surface roughness below 1 nm, close to that of the substrate (~ 0.3 nm). As the growth temperature increases, the pores get consequently enlarged prohibiting the formation of a smooth epitaxial nanomembrane's surface. Accordingly, the measured surface roughness is found to increase with increasing T_g , reaching an RMS roughness of ~ 5 nm for the structure grown at 400°C (Figure 3-1 (f)). As can be seen through the AFM images of the Figure 3-1 (e) and Figure 3-1 (d), the RMS roughness increase arises from the presence of pits resulting from Ge nucleation on the rough surface of reorganized PGe. Accordingly, the RMS increases with the degree of porous reorganization from 1.4 nm at 350°C to 4.8 nm for the structure grown at 400°C .

To mitigate the surface roughness through the closure of these pits and being able to form the separation layer, an annealing process is applied to the structures at 550°C . This annealing temperature, based on previous works [68,73], indicates that the optimal temperature for the PGe reorganization is within the range of 550°C to 600°C . Indeed, at this thermal budget applied, the porous reorganization kinetics intensified, ultimately forming a separation layer, as previously demonstrated in our prior study [112]. Figure 3-2 shows a study of the final structure morphology for the same three re-growth conditions that were analyzed in Figure 1, but with added post-growth high temperature (HT) annealing at 550°C for 10 min for each experiment. The images show that for a T_g of 300°C the separation layer is fully formed with large pores confined within a planar region (Figure 3-2 (a)), and the surface remains smooth with a measured RMS roughness of less than 1 nm (Figure 3-2 (d)).

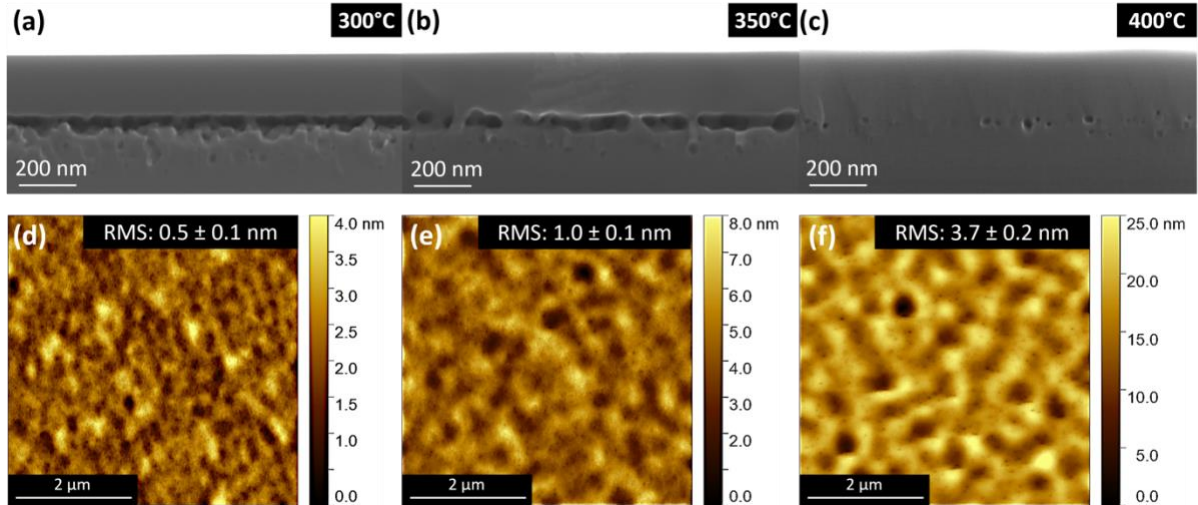


Figure 3-2: Cross-sectional SEM images of porous substrate after Ge LT layer growth at (a) 300°C, (b) 350°C and (c) 400°C followed by an annealing at 550°C during 10 min. (d-f) AFM scans of each Ge structure at respective growth temperatures.

For higher growth temperatures (350°C) we also observe the formation of a separation layer with smaller voids separated by larger pillars (Figure 3-2(c)), resulting in rougher surface with RMS roughness around 1 nm (Figure 3-2(e)). For sample grown at 400°C, while the surface roughness has been slightly improved, the porous layer appears insensitive to the additional annealing step, suggesting a complete reorganization during the buffer layer epitaxial growth. For each of the three experiments, the surface roughness improved for the sample that was annealed post-growth, thus confirming the benefit of that extra step in the process. The improvement appears to be more important for the samples with higher buffer layer's T_g , probably due to a rougher surface state prior to the annealing step. To further improve the surface roughness and increase the nanomembrane thickness to a useful value for functional devices [110], an additional 1 μm -thick layer of Ge is grown after the HT annealing step. SEM cross-sectional images from these structures reveal the absence of noticeable morphological evolution of the separation layer (Figure 3-3 (a-c)), since the employed T_g is lower than that of the annealing step. Meanwhile, the growth of an additional 1 μm -thick Ge layer considerably improved the surface roughness of all the epitaxial nanomembrane with an RMS down to the 1 nm for the lowest buffer layer's T_g and to 1.2 nm for $T_g = 400^\circ\text{C}$ (Figure 3-3 (d-f)). This morphological improvement comes from the reduction in the pit's depth by the progressive filling. Indeed, using a Ge template with a Ge buffer grown below 300°C, it was possible to obtain a III-V heterostructure with a good quality [112] allowing the

development of a III-V solar cell with performances close to that obtained with the same III-V structure grown on bulk Ge substrate [110].

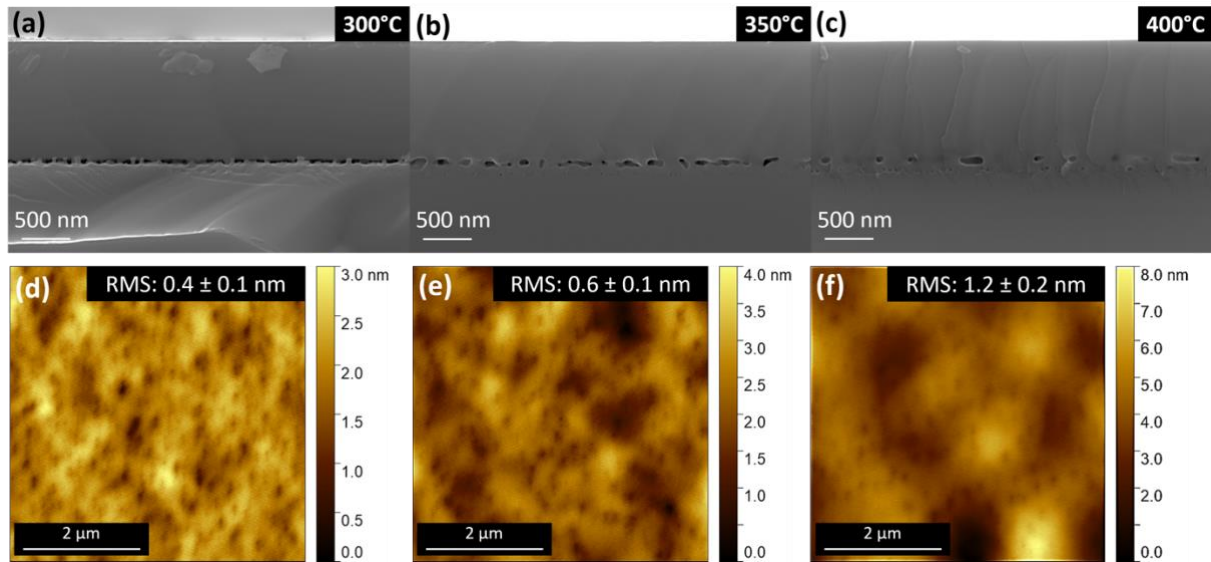


Figure 3-3: Cross-sectional SEM images of 1.2 μm Ge NM with Ge LT growth at (a) 300°C, (b) 350°C and (c) 400°C. (d-f) AFM scans of each Ge structure with surface roughness of 0.36 nm, 0.64 nm, and 1.21 nm, respectively.

To further analyze the impact of the buffer layer T_g on the separation layer properties, pillars diameters and density have been estimated from SEM cross-sectional images (Figure 3-3 (a-c)). The results are depicted in Figure 3-4 (a). Indeed, increasing T_g from 300°C to 400°C, pillars density falls from 33 pillars/ μm^2 to around 5 pillars/ μm^2 whereas the pillar mean diameter significantly increases from 70 nm to 330 nm. Nevertheless, as illustrated in Figure 3-4 (b), the pillar height seems not to be affected by the growth of an additional 1 μm -thick Ge layer, after the annealing step. Indeed, the average pillar height is around 105 ± 8 nm prior the 1 μm -thick Ge layer growth, and around 99 ± 11 nm after the growth. Following the annealing step, the remaining cavities will significantly slow down their migration towards the PGe/buffer layer interface and will favor a lateral coalescence, thus minimally impacting the pillar height and promoting the formation of pillars with larger diameter. This important evolution of the pillar diameter and density have a significant impact on the Ge NM adhesion. Indeed, for a buffer layer grown at 300°C, the nanomembrane is found to be easily detachable with 100% detachment yield. The corresponding adhesion force has been evaluated to around 2 MPa. Meanwhile, the pillars characteristics for structures with buffer layers T_g at 350°C and 400°C yield adhesions force higher than the employed pull test setup limit fixed by the epoxy adhesion strength of 4.5 MPa. The increase of the NM adhesion strength can be explained by the increased pillar surface coverage (Figure 3-4 (c)),

estimated from the pillar diameter and density. The nanomembrane adhesion force increases with increasing the pillars surface coverage suggesting that larger pillar surface requires higher forces for nanomembrane separation.

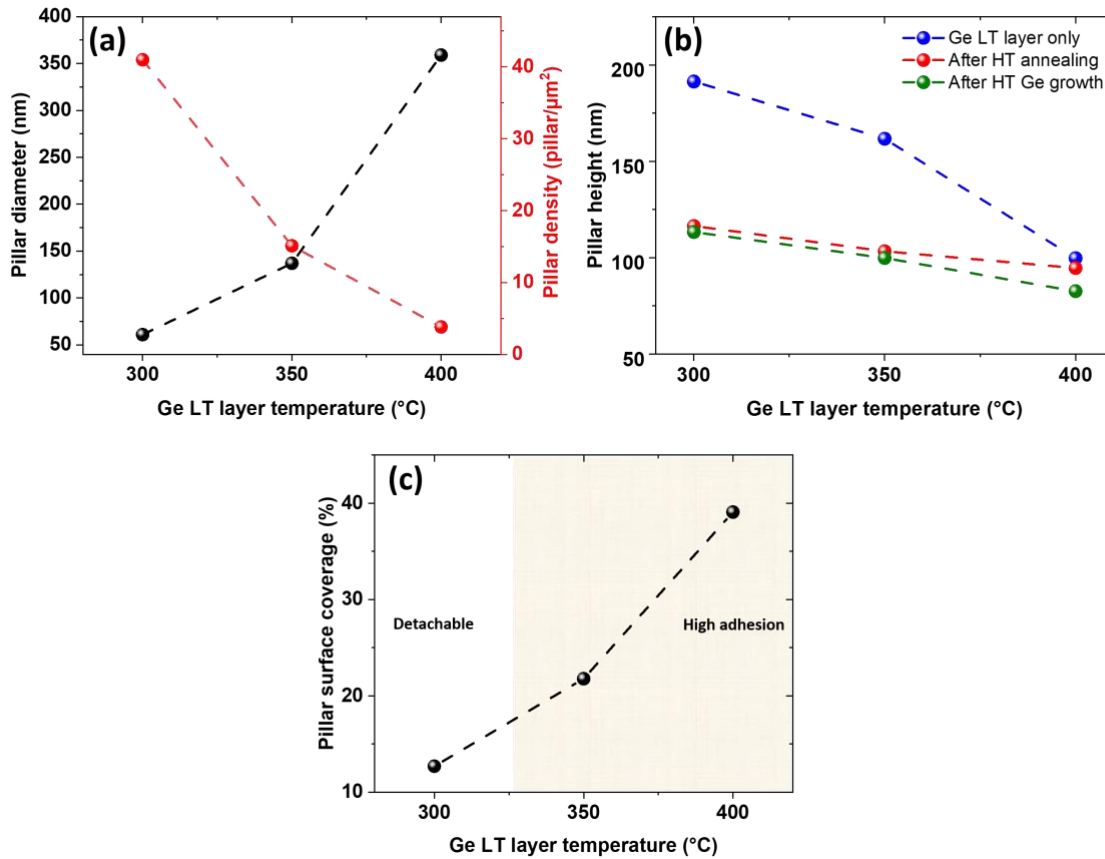


Figure 3-4: (a) Evolution of pillars diameter and density according to the LT Ge growth; (b) Pillar surface coverage calculated from pillar diameter and pillar density. (c) Pillar height evolution with T_g increasing after LT buffer growth (in blue), after HT annealing (in red) and after 1 μm -thick Ge layer growth (in green). (b) Zoom on $T_g = 400^\circ\text{C}$ for all process steps.

The main reason behind the increased adhesion force is the void annihilation by a combined effect of either PGe reorganization or pores filling during the LT growth. The amount of void confined within the separation layer appears detrimental to the pillar's morphology and distribution and therefore to the nanomembrane adhesion force. To evaluate the impact of the amount of confined void within the separation layer on the nanomembrane adhesion force, we investigated the impact of PGe layer thickness on porous reorganization and adhesion properties using growth conditions identical to the structure shown by the Figure 3-3 (a) preserving a T_g of 300°C for the

buffer layer. PGe layer thicknesses between 100 nm and 300 nm, with a step of 50 nm were studied, as illustrated by Figure 3-5 (a-e).

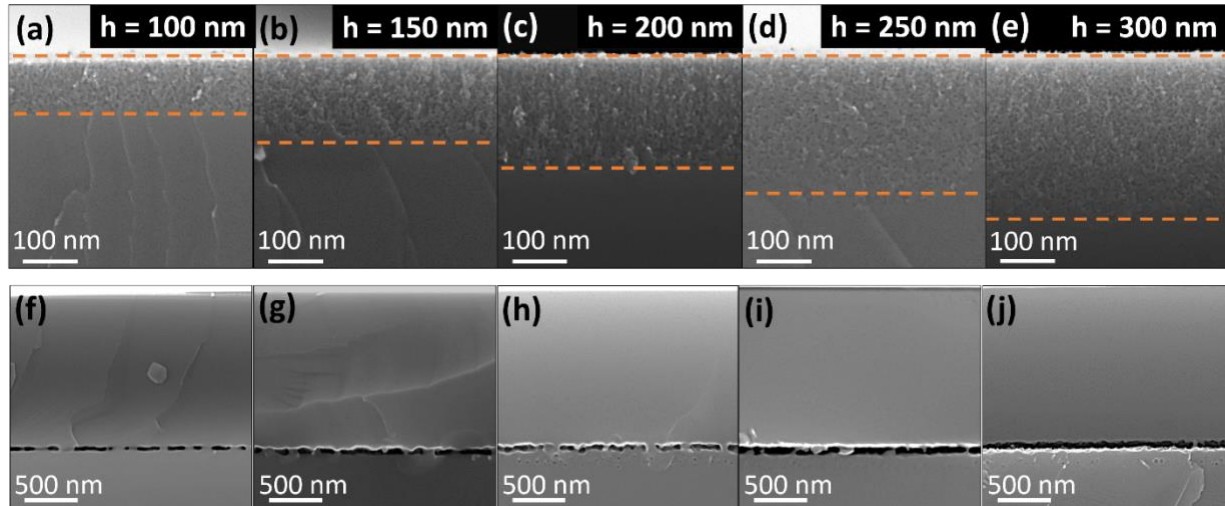


Figure 3-5: Cross-sectional SEM images of (a-e) PGe substrates with thickness varying between 100 and 300 nm (f-j) corresponding Ge NM structures after epitaxial growth.

The separation layer's morphology is found to be strongly dependent on the initial PGe layer thickness. From cross-sectional SEM images in Figure 3-5 (f-j), pillars dimensions are measured and gathered in Figure 3-6 (a) and Figure 3-6 (b). The porous structure reorganization toward pillar formation is well presented in Figure 3-6 (b). For PGe initial thickness of 100 nm, the formed pillars show a mean height of 50 nm and diameter around 120 nm. The initial increase in PGe thickness leads to a continuous rise in the pillar's height, reaching up to 90 nm, while simultaneously causing a consistent reduction in their average diameter, which decreases down to 40 nm. Meanwhile, the pillar density increases at first, with increasing the PGe thickness exceeding 50 pillars/ μm^2 for 250 nm thick PGe (Figure 3-6 (a)), then decreases drastically to barely 10 pillars/ μm^2 for 300 nm thick PGe. The later phenomena can be a direct consequence of the pillar's diameter decrease. Indeed, pillars with very small diameter below a given threshold, could not be

sufficiently stable and are expected to disappear in favor of thickening either their neighboring pillars or the separation layer's inner surfaces.

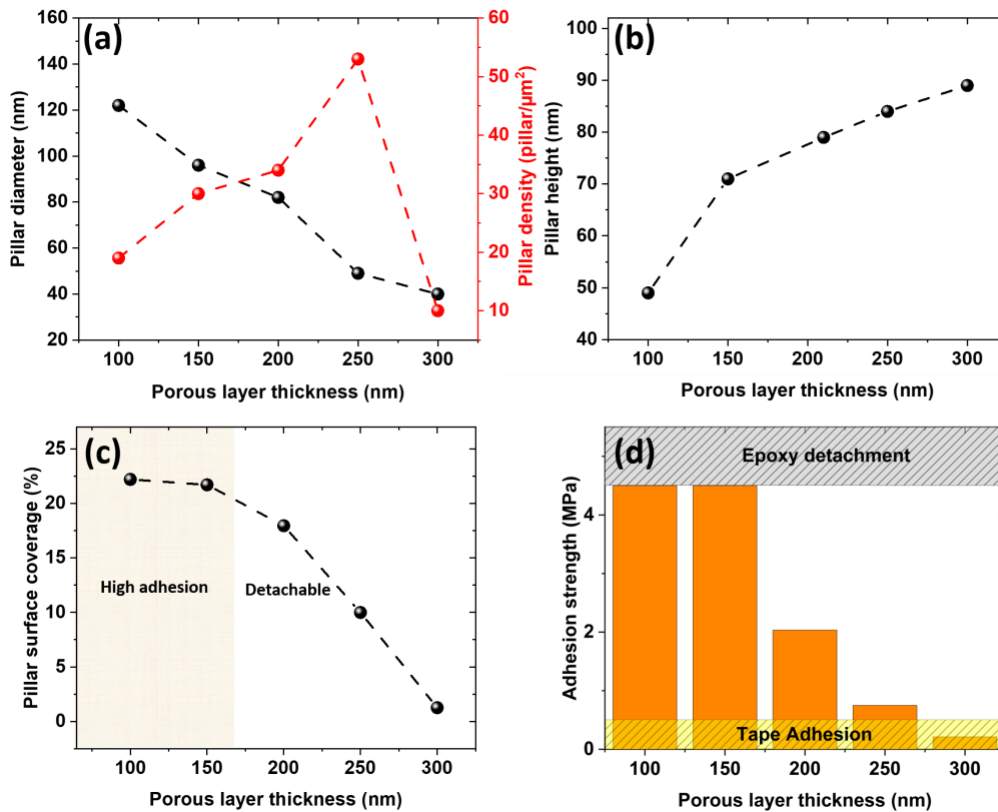


Figure 3-6: (a) Evolution of pillars diameter and density according to PGe layer thickness; (b) Evolution of pillar's height according to PGe layer thickness; (c) Pillar surface coverage calculated from pillar diameter and pillar density (d) Adhesion force of Ge NM according to PGe layer thickness.

The combination of the results for the pillar diameter with the pillar density allows the evaluation of pillar surface coverage (Figure 3-6 (c)). Indeed, a clear decrease of the surface coverage from nearly 22% down to only 1% is found to occur when the PGe thickness increases from 100 nm to 300 nm. This behavior has a significant impact on the nanomembrane adhesion strength as shown by the Figure 3-6 (d). Indeed, for structures with high pillar surface coverage, corresponding to a PGe thickness below 150 nm, Ge NMs show high adhesion strength, exceeding that of the employed epoxy glue. In the meantime, very low surface coverage shown by the nanomembrane grown on 300 nm thick PGe, leads to a freestanding like nanomembrane with an adhesion strength lower than that of a used copper tape. However, for PGe thicknesses between 150 nm and 300 nm exclusively, present a good suitability for detachable devices on Ge NM, their adhesion forces allow nanomembrane release (lower than epoxy adhesion) with a mechanically

stable structure (higher than copper tape adhesion). It has already been shown that a Ge nanomembrane grown on a structure of 170 nm with a porosity close to one presented in this study can be detached and used for the growth of III-V materials [112]. Furthermore, it has recently been demonstrated that a PGe structure with a thickness of 200 nm and the same porosity as presented here enables the achievement of promising efficiency in III-V solar cells [110].

3.5 Porous annealing (Recuit du poreux)

While the present work demonstrates the potentiality of using the buffer layer growth temperature to tune the membrane adhesion force, it is worth mentioning that the buffer layer growth temperatures remain specific for this study. Indeed, the formation of a detachable Ge membrane relies on the ability to form a dense 2D Ge buffer layer while ensuring the confinement of sufficient void in the porous structure, allowing the formation of pillars with specific surface coverage during the PGe reorganization. These conditions are strongly dependent on the growth temperature and the growth rate. The substrate temperature drives the Ge reorganization during growth. It needs therefore to be as low as possible to avoid fast reorganization. However, the growth rate defines the total time of materials deposition which needs to be as short as possible to accelerate the 3D to 2D growth mode transition allowing the membrane formation and therefore the void confinement within the separation layer. In our case the maximum achievable Ge growth rate using a Ge solid source is around 0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$, imposing a relatively long deposition time of more than 20 min to grow the 200 nm thick buffer layer. At $T_g = 400^\circ\text{C}$, this also implies a very long annealing time sufficient for PGe reorganization with consequent voids annihilation and pores filling that may lead to a completely welded and undetachable membrane. To avoid such a situation, one needs to minimize the thermal budget seen by the PGe structure during the initial buffer layer nucleation stage.

For the epitaxial techniques that require high substrate temperature, the solution arises from the increase of the growth rate to minimize the annealing time. Indeed, we have performed a plan view SEM analysis of the annealing time dependent PGe reorganization at 400°C . The results are shown by the Figure 3-7 (a-d).

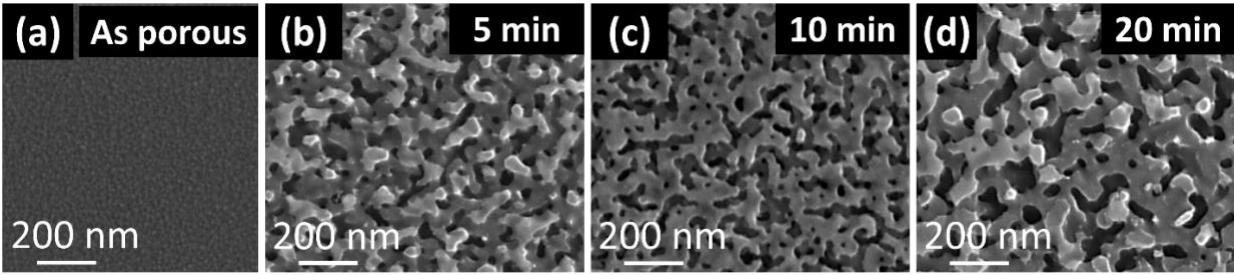


Figure 3-7: (a-d) Plan-view SEM images of the evolution of PGe morphology with annealing time increasing (a) as porous, (b) 5 min, (c) 10 min and (d) 20 min at 400°C.

The increase of the annealing time up to 20 min is found to enhance the PGe reorganization through OR phenomenon leading to an enlarged pores diameter. The estimated average pores size of the initial porous structure is estimated around 9.5 nm as extracted from Figure 7a and reported in Figure S1. This value increases monotonically with increasing annealing time, reaching an average value around 80 nm after an annealing time of 20 min (Figure 3-8). This behavior enhances the Ge diffusion and pores filling (void annihilation) during the buffer layer formation at 400°C. To limit the impact of the PGe reorganization at relatively high growth temperature, the buffer layer needs to be deposited at high growth rate. For instance, using reduced pressure chemical vapor deposition, Ge the growth rates can easily reach more than 36 nm/min at 400°C [116]. Using such a growth rate the minimum required Ge buffer layer thickness around 100 nm becomes attainable within 3 minutes. It would therefore be possible to form the Ge membrane and confine sufficient voids to ensure detachable layers.

3.6 Conclusion

In conclusion, our study highlights the significant influence of epitaxial growth parameters and PGe thickness on the reorganization of porous structures and consequently on the Ge membranes adhesion strength. We found that increasing the Ge buffer layer growth temperature at low deposition rate prevents membrane detachment due to the reorganization of the porous material and Ge diffusion within pores. AFM analysis revealed a direct correlation between growth temperature and surface roughness of the Ge membrane. This roughness can be substantially reduced to an RMS roughness value inferior to 1 nm through a high-temperature annealing step and subsequent growth of a 1 μm Ge layer. To achieve a detachable Ge membrane with low surface roughness, the growth temperature of the Ge buffer layer should be maintained around 300°C.

Additionally, adjusting the thickness of the PGe substrate at adequate buffer layer growth temperature, offers another method to control the Ge membrane's adhesion strength. Our investigations show that increasing PGe thickness leads to an overall increase of void within the separation layer, consequently reducing the membrane's adhesion strength. We particularly show the ability to tune the membrane adhesion from freestanding state to a fully bonded membrane. Additionally, we discussed practical suggestions ensuring the implementation of the PEELER process at relatively high growth temperatures.

Our results constitute new avenues toward adjustable membranes adhesion strength for controllable device detachment.

Acknowledgements

The authors would like to thank Innovation en énergie électrique (InnovÉÉ), the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Fonds de recherche du Québec (FRQNT), Mitacs, Umicore and Saint-Augustin Canada Electric (Stace) for financial support, F. Zouaghi, H. Pelletier, G. Bertrand, P.O Provost and Technical staff of 3IT.nano for their technical assistance.

LN2 is a joint International Research Laboratory (IRL 3463) funded and co-operated in Canada by Université de Sherbrooke and in France by CNRS as well as ECL, INSA Lyon, and Université Grenoble Alpes (UGA). It is also supported by the Fonds de Recherche du Québec Nature et Technologie (FRQNT).

Authors Contributions

Nicolas Paupy and Ahmed Ayari: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Conceptualization. **Bouraoui Ilahi:** Conceptualization, Writing – review & editing, Writing original draft, Supervision, Methodology. **Tadeáš Hanuš:** Writing – review & editing, Investigation. **Jinyoun Cho:** Writing – review & editing. **Kristof Dessen:** Writing – review & editing. **Denis Machon:** Writing – review & editing. **Richard Arès:** Writing – review & editing. **Abderraouf Boucherif:** Writing – review & editing, Supervision, Funding acquisition, Conceptualization.

3.7 Supplementary informations (Informations supplémentaires)

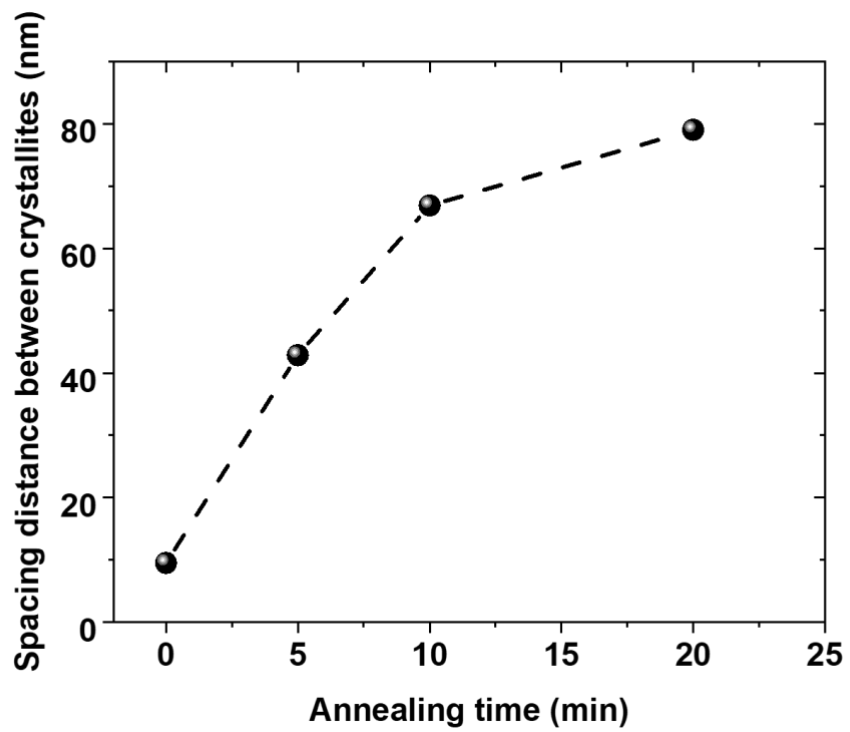


Figure 3-8: Evolution of the spacing distance between Ge crystallites according to the applied annealing time

4 Chapitre IV : Article : Nanomembranes de germanium monocristallin détachable à large échelle pour la croissance de matériaux III-V et la réutilisation du substrat

4.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation :

Nicolas Paupy, Zakaria Oulad Elhmaidi, Alexandre Chapotot, Tadeáš Hanuš, Javier Arias-Zapata, Bouraoui Ilahi, Alexandre Heintz, Alex Brice Pougoué Mbeunmi, Roxana Arvinte, Mohammad Reza Azizian, Valentin Daniel, Gwenaëlle Hamon, Jérémie Chrétien, Firas Zouaghi, Ahmed Ayari, Laurie Mouchel, Jonathan Henriques, Loïc Demoulin, Thierno Mamoudou Diallo, Philippe-Olivier Provost, Hubert Pelletier, Maïté Volatier, Abdelatif Jaouad, Richard Arès, Maxime Darnon Abderraouf Boucherif : Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5, QC, Canada - Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-3463, Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, Québec J1K 0A5, Canada

Rufi Kurstjens, Jinyoun Cho, Guillaume Courtois, Kristof Dessen: Umicore Electro-Optic Materials, Watertorenstraat 33, 2250, Olen, Belgium

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

Nicolas Quaegebeur: Department of Mechanical Engineering, Université de Sherbrooke, 2500 Boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 2R1 QC, Canada

Ryan Gosselin: Department of Chemical and Biotechnological Engineering, Université de Sherbrooke, 2500 G Boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5, QC, Canada

Denis Machon: Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-3463, Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, Québec J1K OA5, Canada - Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon F-69622

Date d'acceptation : 30 mai 2023

État de l'acceptation : Version finale publiée

Revue : Journal of Nanoscale Advances

Référence : [112]

Titre français : Nanomembranes de germanium monocristallin détachable à large échelle pour la croissance de matériaux III-V et la réutilisation du substrat

Contribution de chacun des auteurs/auteures :

N.Paupy, Z.O.Elhmaidi, A.Chapotot, T.Hanuš, J.Arias-Zapata: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing-Original Draft, Writing-Review&Editing, Visualization, Supervision. **B.Ilahi:** Conceptualization, Methodology, Validation, Writing-Review&Editing, Supervision. **A.Heintz, A.B.P.Mbeunmi:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing-Review&Editing. **R.Arvinde, M.R.Aziziyar:** Validation, Supervision, Writing-Review&Editing **V.Daniel, F.Zouaghi, A.Ayari, L.Mouchel, J.Henriques, L.Demoulin, H.Pelletier:** Data analysis, Writing-Review&Editing. **G.Hamon:** Writing-Review&Editing, Supervision. **J.Chrétien:** Writing-Review&Editing, Supervision, **T.Mamoudou Diallo:** Investigation, Writing-Review&Editing, Supervision. **M.Volatie,** : Supervision, Writing-Review&Editing. **R.Kurstjens, J.Cho, G.Courtois, K.Dessein, S.Arcand, C.Dubuc:** Data analysis, validation, Writing-Review&Editing. **A.Jaouad, N.Quaegebeur, R.Gosselin, D.Machon, R.Arès:** Data analysis, validation, Writing-Review&Editing, Supervision. **M.Darnon:** Data analysis, validation, Writing-Review&Editing, Supervision. **A.Boucherif:** Conceptualisation, methodology, data analysis, validation, Writing-Review&Editing, Supervision, Project planning, Funding acquisition.

Contribution au document :

Cet article contribue à la thèse en démontrant la preuve de concept de l'utilisation de l'homoépitaxie de Ge sur substrat poreux de Ge afin d'obtenir une membrane de Ge détachable, de faible rugosité de surface et de qualité suffisante pour la croissance de matériaux III-V. Enfin, cet

article permet de montrer la potentielle application de cette méthode dans la fabrication de cellules photovoltaïques de type III-V détachables et pour la réutilisation du substrat de Germanium après détachement

Note importante sur l'article : Contribution égale de Nicolas Paupy, Zakaria Oulad Elhmaidi, Alexandre Chapotot, Tadeáš Hanuš, Javier Arias-Zapata.

Répartition des études entre les 1^{er} co-auteurs :

- Nicolas Paupy (Étudiant au doctorat) : Étude croissance épitaxiale de Ge – Étude croissance épitaxiale de GaAs. Mesures SEM (Figure 4-2 (a),(d),(e)). AFM (Figure 4-2(f)) et DRX (Figure 4.1 2). Analyses TEM et mise en forme de la Figure 4-3. Analyse DRX – GaAs/Ge (Figure 4-4 et Figure 4-9) et mise en forme Figure 4-9. Création de la Figure Figure 4-7.
Conceptualisation, Méthodologie, Validation, Analyse formelle, Investigation, Rédaction du brouillon original, Rédaction-Examen et Édition, Visualisation, Supervision.
- Zakaria Oulad Elhmaidi (Post-doctorant) : Analyses TEM (Figure 4-3) et DRX (GaAs/Ge) (Figure 4-4). Mise en forme Figure 4-2 et Figure 4-4. Mesures DRX étude reconditionnement (Figure 4-5 (f)).
Conceptualisation, Méthodologie, Validation, Analyse formelle, Investigation, Rédaction du brouillon original, Rédaction-Examen et Édition, Visualisation, Supervision.
- Alexandre Chapotot (Étudiant au doctorat) : Étude Reconditionnement. Étude consommation du Ge. Mesures AFM étude reconditionnement (Figure 4-5 (a-e) et Figure 4-8) et mise en forme Figure 4.1 2 – Création Figure 4-1. Mesure SEM et mise en forme de la Figure 4-10.
Conceptualisation, Méthodologie, Validation, Analyse formelle, Investigation, Rédaction du brouillon original, Rédaction-Examen et Édition, Visualisation, Supervision.
- Tadeáš Hanuš (Étudiant au doctorat) : Étude porosification du Ge - Étude consommation du Ge - Mesures Ellipsométriques (Figure 4-2 (b), (c)).
Conceptualisation, Méthodologie, Validation, Analyse formelle, Investigation, Rédaction du brouillon original, Rédaction-Examen et Édition, Visualisation, Supervision.

- Javier Arias-Zapata (Post-doctorant) : Étude consommation du Ge. Mesures Ellipsométriques (Figure 4-2 (b), (c)). Création de la Figure 4-6. Conceptualisation, Méthodologie, Validation, Analyse formelle, Investigation, Rédaction du brouillon original, Rédaction-Examen et Édition, Visualisation, Supervision

Résumé français : Le Germanium (Ge) est de plus en plus utilisé en tant que substrat pour les dispositifs optoélectroniques à hautes performances, les cellules photovoltaïques et les dispositifs électroniques. Ces dispositifs sont généralement crûs sur des substrats de Ge épais et rigides, fabriqués par des techniques de découpe classiques. Les nanomembranes (NMs) offrent une alternative à cette approche, tout en offrant des dimensions latérales à large échelle, une réduction de poids, une limitation des déchets et une rentabilité économique. Dans ce contexte, nous présentons ici le processus PEELER (Porous germanium Efficient Epitaxial Layer Release) qui consiste en la fabrication de NMs de Ge détachables à large échelle sur du Ge poreux (PGe) avec possibilité de réutilisation du substrat. Nous démontrons la croissance de NMs de Ge de qualité monocristalline, comme révélé par la caractérisation en (HRTEM). Associée à une rugosité de surface inférieure à 1 nm, cette qualité rend les NMs de Ge adaptées à la croissance de matériaux III-V. De plus, la faible couche nano-ingéniérée incorporée permet le détachement des NMs de Ge. Enfin, nous démontrons le processus de reconditionnement par attaque chimique humide du substrat de Ge, permettant sa réutilisation pour produire de multiples membranes de Ge détachables à partir d'un seul substrat. Le processus PEELER réduit de manière significative la consommation de Ge dans le processus de fabrication, ouvrant la voie à une nouvelle génération de dispositifs optoélectroniques flexibles à faible coût.

Wafer-scale detachable monocrystalline Germanium nanomembranes for the growth of III-V materials and substrate reuse

Nicolas Paupy ^{a,b,‡}, Zakaria Oulad Elhmaidi ^{a,b,‡}, Alexandre Chapotot ^{a,b,‡}, Tadeáš Hanuš ^{a,b,‡}, Javier Arias-Zapata ^{a,b,‡}, Bouraoui Ilahi ^{a,b}, Alexandre Heintz ^{a,b}, Alex Brice Pougoué Mbeunmi ^{a,b}, Roxana Arvinte ^{a,b}, Mohammad Reza Aziziyan ^{a,b}, Valentin Daniel ^{a,b}, Gwenaëlle Hamon ^{a,b}, Jérémie Chrétien ^{a,b}, Firas Zouaghi ^{a,b}, Ahmed Ayari ^{a,b}, Laurie Mouchel ^{a,b}, Jonathan Henriques ^{a,b}, Loïc Demoulin ^{a,b}, Thierno Mamoudou Diallo ^{a,b}, Philippe-Olivier Provost ^{a,b}, Hubert Pelletier ^{a,b}, Maïté Volatier ^{a,b}, Rufi Kurstjens ^c, Jinyoun Cho ^c, Guillaume Courtois ^c, Kristof Dessen ^c, Sébastien Arcand ^d, Christian Dubuc ^d, Abdelatif Jaouad ^{a,b}, Nicolas Quaegebeur ^e, Ryan Gosselin ^f, Denis Machon ^{b,g}, Richard Arès ^{a,b}, Maxime Darnon ^{a,b} & Abderraouf Boucherif ^{a,b} *

^a Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5, QC, Canada

^b Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-3463, Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, Québec J1K 0A5, Canada

^c Umicore Electro-Optic Materials, Watertorenstraat 33, 2250, Olen, Belgium

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

^e Department of Mechanical Engineering, Université de Sherbrooke, 2500 Boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 2R1 QC, Canada

^f Department of Chemical and Biotechnological Engineering, Université de Sherbrooke, 2500 G Boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K 0A5, QC, Canada

^g Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon F-69622 Villeurbanne cedex, France

‡ These authors equally contributed to the manuscript.

Corresponding author Email: abderraouf.boucherif@usherbrooke.ca

4.2 Introduction

Free-standing semiconductor nanomembranes (NMs) draw tremendous attention in field of nanoscience and engineering for their unique mechanical and structural properties[117]. In this regard, they represent a powerful building block for monocrystalline growth, layer release, and transfer to any target substrate [118]. This enables to leverage semiconductor material properties and the manufacturing of novel devices such as transistors [119], sensors [120], photodetectors, [121,122] and photovoltaic devices [25]. Additionally, NMs allow a significant reduction in material consumption compared to substrates manufactured by conventional wafering techniques [123,124]. This is especially appealing in the case of critical and expensive materials such as germanium (Ge) [125]. This is a major breakthrough for high-efficiency photovoltaics due to the growth compatibility between Ge NMs and a wide range of III-V alloy materials [10,126]. By drastically reducing the Ge amount, the NMs allow to develop lightweight high-efficiency devices for space applications such as multijunction solar cells. Indeed, the Ge substrate represents over 90% of the total solar cell's weight [94]. The NMs strategy further complements the on-going efforts in development of a sustainable process flow from Ge extraction to device processing [127,128].

In recent years, various strategies for fabrication of detachable membranes and substrate reuse have been proposed. For example, Smart-Cut™ process [106,107] pioneered the fabrication of NMs on oxide substrates, using ion implantation to create separation interface in parent substrate, and wafer bonding to transfer the layer on inexpensive substrate holder. Another technique called Epitaxial lift-off of layers (ELO) uses a sacrificial layer with selective chemical etching to grow and release the “active” epitaxial structure [103,129]. However, this etching process is extremely slow and can take tens of hours at wafer-scale, which is a major drawback of this method. Another technique that has emerged in this field is controlled spalling [130]. This method involves the deposition of metal strain inducing layer on bulk material, allowing to separate the top layer from the substrate. Although, this generates various defects in the layer, it has been shown that high efficiency devices can be still fabricated on such a substrate, with limited influence on their performance [131]. Recently, another technique called Germanium-on-Nothing [25,26] (GoN) has been demonstrated. This process uses a sequence of photolithography, plasma etching, and annealing steps to engineer a voided weak layer at the interface between the bulk material and the Ge NM, which enables the separation of the membrane from the substrate. This approach shows

the potential of engineered substrates for fabrication of Ge NMs [25,26]. Similar result can be also achieved using different nanostructures such as porous layers [15,24,38] . This is especially promising as they can further simplify the process and reduce the cost. Although these demonstrations present significant advancements in the field, there is still room for improvement notably in the domain of substrate reuse.

In the present work, we introduce the Porous germanium Efficient Epitaxial LayEr Release (PEELER) process for wafer-scale growth of monocrystalline Ge NMs and their detachment, compatible with Ge substrates reuse. This approach consists of four key steps: (i) Wafer-scale porosification by bipolar electrochemical etching (BEE) of Ge wafer [111], (ii) Growth of a monocrystalline Ge NM on porous Ge (PGe) [38], (iii) Ge NMs detachment from the substrate, (iv) Substrate reconditioning by chemical etching to enable reuse of the substrate for production of multiple Ge NMs [113]. Here, we provide detailed structural investigations of the epitaxial Ge NMs by High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The chemical beam epitaxy (CBE) growth of single-phase GaAs on Ge NMs shows the suitability of this type of substrate for the growth of III-V heterostructures. Compared to the traditional epitaxy on conventional Ge wafers, the analysis of the Ge consumption of the PEELER process testifies considerable reduction of the total Ge material used to produce high-performance devices.

4.3 Experimental section (Section expérimentale)

4.3.1 PEELER approach (Approche PEELER)

The PEELER approach is composed of four steps as illustrated by Figure 4-1. (i) A PGe layer is shaped on top of the Ge substrate by electrochemical etching. (ii) A Ge buffer layer is grown at low temperature (LT) followed by an annealing step to transform the porous layer into a weak voided layer underneath the Ge buffer. Then, a Ge NM is thickened by growth at high temperature (HT). (iii) The Ge NM is mechanically detached from the substrate. (iv) The parent substrate is reconditioned by a wet-etch-reconditioning process and the process is repeated to produce multiple Ge NMs.

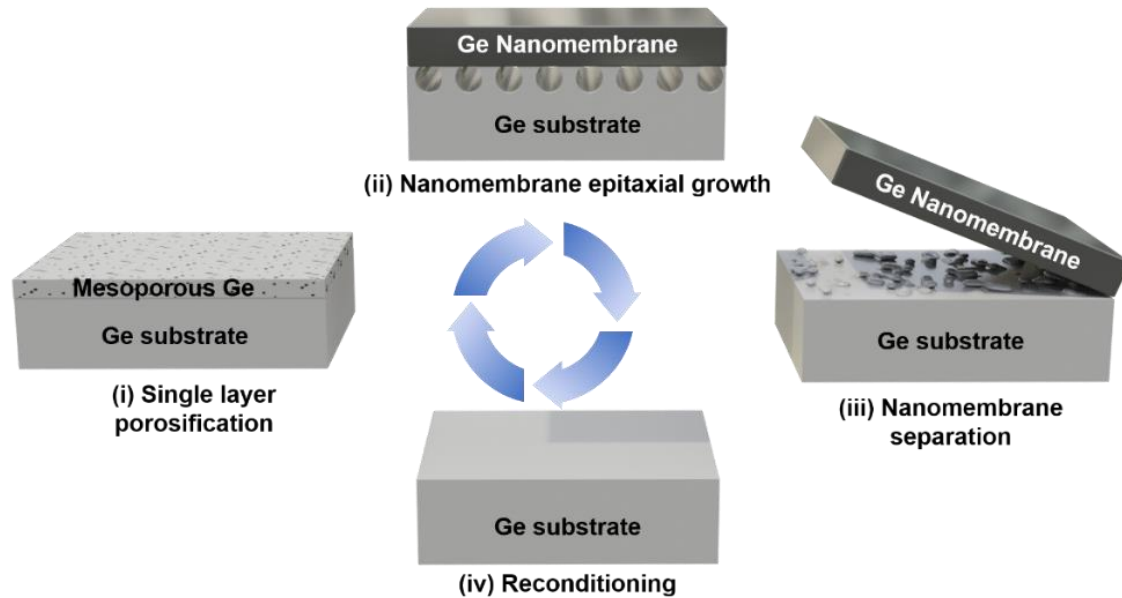


Figure 4-1: Schematic illustration of Ge NMs fabrication and substrate reuse by the PEELER process.

4.3.2 Porosification

PGe layers were formed by bipolar electrochemical etching (BEE) in a custom-made 100 mm electrochemical cell. P-type gallium doped, 100 mm Ge wafers (provided by Umicore®) with resistivity 10–30 mΩ·cm and (100) crystal orientation with 6° miscut towards (111) were used as a substrate. 4:1 ratio solution of HF:EtOH was used as electrolyte for the BEE. During the process, asymmetric pulses were applied, with etching current density of 0.5 mA·cm⁻², passivation current density of 1.0 mA·cm⁻², equal pulse duration of 1 s for a total process time of 2 h. Further details on BEE process can be found in our previous work [111].

4.3.3 Epitaxial growth (Croissance épitaxiale)

Prior to the epitaxy growth, samples were cleaned in an acid solution of HBr:EtOH to remove the native oxide and provide a chemical passivation for the sample transfer to the growth chamber [132]. After introduction into the reactor chamber, an annealing under high vacuum conditions ($\sim 10^{-6}$ Torr) is carried out to desorb the chemical passivation provided by HBr [133]. Ge and GaAs were grown in a hybrid VG Semicon V90F CBE/MBE reactor [134,135], with a liquid nitrogen cryopanel and a thermocouple for growth temperature monitoring. The Ge MN was

grown with a two-step growth with an in-situ annealing in between, using solid source of Ge with K-cell heated at 1250°C ($\sim 10^{-6}$ Torr). First, a 200 nm-thick LT Ge buffer layer was grown at 200°C, and then annealed to reorganize the PGe structure. Finally, the 500 nm-thick HT Ge epi was grown at 475°C. The growth of 400 nm thick GaAs layer was carried out at 425°C, using the CBE mode with thermally cracked arsine at 950°C in a cracking cell before injection, as a source of As, and triethylgallium as precursor of Ga. The corresponding growth steps are depicted in Figure 4-7. After the epitaxial growth, the NM was separated from the parent substrate using a vertical mechanical pulling.

4.3.4 Material characterizations (Caractérisations des matériaux)

Cross-section images were carried out using scanning electron microscopy (LEO 1540 XB®) to observe the porous structure before and after reorganization. An acceleration tension of 20 keV was used. The surface roughness of the porous layers and the Ge NMs were measured by atomic force microscopy (AFM) with a Veeco Dimension 3000® in tapping mode, with a scan size of 10 x 10 μm^2 . The mappings of PGe layers were performed by ellipsometry using a J. A. Woollam Co. VASE (R) instrument (500–900 nm). 49 measurement points were measured in radial pattern with distribution of 22.5° and radial spacing of 1.25 cm. The crystalline quality of the Ge NMs was evaluated using high-resolution transmission electron microscope (HRTEM, Talos 200X) and high-resolution X-ray diffractometer (SMARTLAB, Rigaku).

4.4 Results and discussions (Résultats et discussions)

4.4.1 Epitaxial growth of Ge NMs on PGe (Croissance épitaxiale des nanomembranes de Ge sur PGe)

The PEELER cycle starts with the formation of a uniform PGe layer by BEE. The cross-sectional SEM image (Figure 4-2(a)) shows a well-defined interface between the PGe layer with sponge-like morphology and the bulk Ge material. Non-destructive ellipsometry mapping with 49 measurement points was used to determine the PGe layer characteristics and to evaluate its uniformity over the entire 100 mm wafer (Figure 4-2 (b-c)). The mean thickness of the PGe layer is 174 ± 3 nm (Figure 4-2 (c)) which is consistent with SEM image analysis (Figure 4-2 (a)). In terms of porosity, the mean value is $42 \pm 1\%$ (Figure 4-2 (b)). These results demonstrate excellent

uniformity with a standard deviation below 2% for both thickness and porosity. Moreover, the RMS roughness of the PGe layer is approximately 2 nm. The medium porosity combined with low surface roughness and good lateral homogeneity make this PGe layer suitable as an epitaxial template for Ge growth.

Ge epitaxial growth on the PGe substrate results in a 700 nm-thick Ge NM structure, composed of the 200 nm-thick LT Ge buffer layer and the 500 nm-thick HT epitaxial Ge, as shown by the cross-sectional SEM image of the structure in Figure 4-2d. The initial LT Ge buffer has for purpose to create a crystalline seeding layer for further growth [35], as well as to cap the porous structure and confine it to the PGe/Ge buffer interface. Once a fully densified Ge buffer layer is obtained on top of the PGe structure, the final thickness of the Ge NM can be tuned by growth time and growth rate during the HT growth.

As revealed by the SEM cross-sectional image (Figure 4-2 (d)), the PGe morphology is significantly reorganized during the HT annealing and the HT growth. This porous transformation is based on the Ostwald ripening and Rayleigh instability[15,68], which allows the formation of the weak layer, and facilitates the separation of the Ge epilayer from the substrate. The pillars in the weak layer provide the mechanical stability of the NM and enable its subsequent lift-off. Similar shape transformations into a voided region have been reported for porous structures of other semiconductor materials such as Si [136,137], InP [138] and GaN [139,140].

After the growth, the visual inspection of the 100 mm Ge NM shows a mirror-like surface (Figure 4-2 (e)). To investigate the surface quality of the Ge NM, an AFM surface analysis was performed. Figure 4-2 (f) shows a smooth surface with an RMS roughness of 0.7 nm, which is close to the roughness of the parent Ge epi-ready substrate (RMS roughness \sim 0.3 nm).

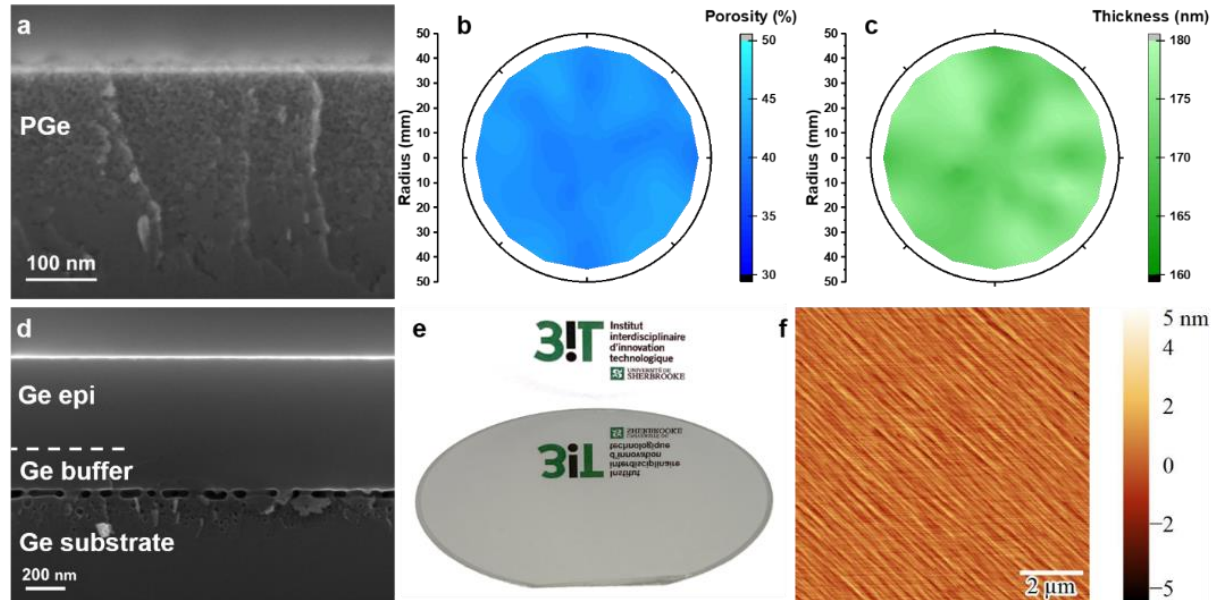


Figure 4-2: (a) Cross-sectional SEM image of PGe layer. Ellipsometry mapping of the (b) porosity and (c) thickness across the 100 mm PGe wafer. (d) Cross-sectional SEM image of the epitaxial Ge NM. (e) Optical image of a typical epitaxial Ge grown on PGe/Ge at wafer-scale. (f) AFM scan of the Ge NM surface with an RMS roughness of 0.7 nm.

To determine the crystal quality, the Ge NM was characterized by HRTEM along the zone axis [110]. The cross-sectional image of the Ge structure (Figure 4-3) shows three regions: the Ge substrate, the weak layer, and the Ge NM. No defects nor dislocations are observed in the Ge epilayer, which is further supported by HRTEM zoom at the pillar/Ge buffer interface shown in Figure 4-3b. This also demonstrates that the crystalline continuity between the pillars and Ge NM is conserved and rules out the presence of dislocations inside of the buffer layer. This is expected, as there is no strain introduced during the homoepitaxial growth of Ge on PGe. The selected area electron diffraction (SAED) pattern obtained from Ge NM (Figure 4-3 (a-1)) shows diffraction spots corresponding to a monocrystalline pattern of Ge. Moreover, the Ge epilayer pattern is identical to the one from the substrate (Figure 4-3 (a-2)). This confirms that the crystallographic information was transmitted from the substrate to the Ge NM. This preservation of the crystalline quality is also supported by the similarity of the crystallographic planes' orientation, shown by the high-resolution zoomed images of the Ge NM and the substrate (Figure 4-3 (c-e)). Fourier mask filtering tools and the inverse fast Fourier transform (IFFT) were applied to determine the interplanar spacing, shown by generated lattice fringes for the Ge NM and bulk Ge in Figure 4-3 (d-f), respectively. In these figures, the lattice fringes of the (1-11) planes are indicated by two parallel lines. The interplanar spacing is approximately 0.33 nm for both Ge NM and Ge, which is in agreement with the d_{1-11} of the diamond cubic structure of Ge [141]. Therefore, HRTEM

observations demonstrate the successful growth of single-crystal Ge on PGe/Ge substrates with the same crystal orientation.

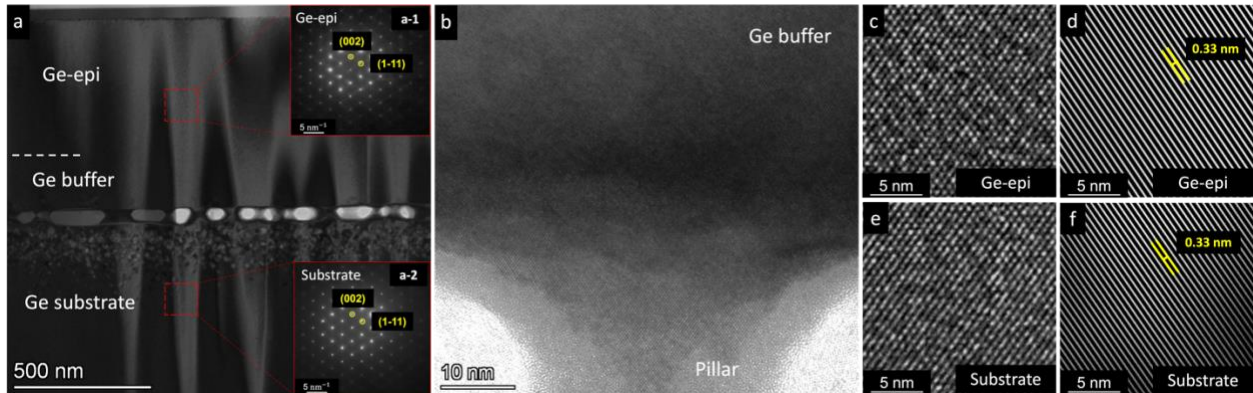


Figure 4-3: (a) Cross sectional TEM image of the epi-layer Ge structure, the contrast variation is due to thickness fringes induced by focused ion beam (FIB) milling. Insets in (a) are the selected-area electron diffraction (SAED) patterns from Ge epi-layer (a-1) and substrate (a-2), taken along the [110] zone axis. (b) HRTEM of the Ge-epi/PGe interface. (c) HRTEM of the Ge epi-layer. (d) The inverse fast Fourier transform (IFFT) from the Ge epi-layer showing only (1-11) crystalline planes. (e) HRTEM from the Ge substrate. (f) IFFT from bulk Ge displaying only the (1-11) crystalline plane.

4.4.2 GaAs growth on Ge/PGe structure (Croissance de GaAs sur la structure Ge/PGe)

To demonstrate the viability of detachable Ge NMs for the growth of III-V compounds, a 400 nm GaAs layer was grown on top of the Ge NM. The structural quality of the GaAs/Ge/PGe structure was evaluated by HRXRD in ω - 2θ configuration, around (004) symmetric and (115) asymmetric atomic planes (Figure 4-4 (a) and (b)). For (004) plane, the full width at half maximum (FWHM) of the Ge NM diffraction peak is 15 ± 4 arcs, which is comparable to the value of bulk Ge (14 ± 4 arcs). The FWHM of the GaAs on Ge/PGe diffraction peak is 80 ± 4 arcs, matching with GaAs reference grown on bulk Ge (76 ± 4 arcs) (as shown in Figure 4-9 of the Supporting Information). The Ge and GaAs peaks are sharp and show no significant broadening, which proves the same quality as the GaAs reference.

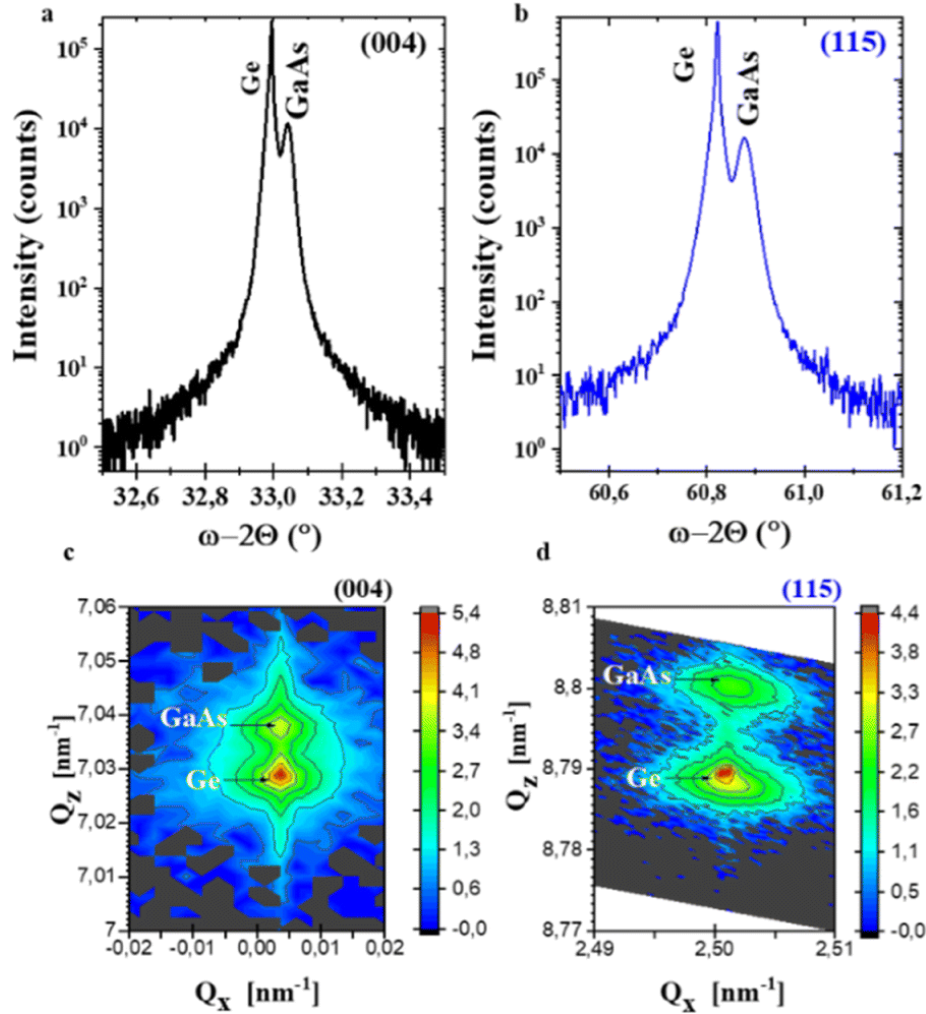


Figure 4-4: HRXRD analysis of GaAs on Ge taken around (004) (a) and (115) (b) reflections. (c) Triple axis reciprocal space (RSM) around (004) and (d) asymmetric (115).

Figure 4-4 (c) and (d) display measured reciprocal space mapping (RSM) of the structure around (004) and (115) planes, respectively. Each RSM shows two distinct reciprocal lattice-point maxima corresponding to Ge and GaAs epitaxial layers, plotted as a function of their respective reciprocal space axes Q_x (in-plane) and Q_z (out-of-plane). GaAs and Ge peaks are well aligned along the vertical direction, which means that the GaAs was grown pseudo-morphically. This behavior can be explained by the fact that the deposited GaAs thickness is below the critical thickness [142], leaving a fully strained layer. These results demonstrate the compatibility of Ge NMs with III-V materials.

4.4.3 Substrate reconditioning and reuse (Reconditionnement du substrat et réutilisation)

To assess the possibility of reusing the parent Ge wafers at the end of the process, we have designed a cost-effective reconditioning method of the Ge substrate through a wet etching of the surface [113]. After Ge NMs separation, the RMS surface roughness of the substrate is 20.1 nm (Figure 4-5 (a)-(c)). This is due to the presence of porous layer residues (Figure 4-10). This leads to the formation of inhomogeneous PGe layer with defects, making it unsuitable for a further epitaxial regrowth [143,144]. To remove these residues, the substrate was etched in a HF-based aqueous solution, with H₂O₂ [113]. The combined use of an oxidizing agent (H₂O₂) and an etching agent (HF) allows etching of the substrate surface [145]. Then, we demonstrated that a high concentration of H₂O₂ compared to HF and water resulted in an efficient surface flattening with an RMS roughness of 1.3 nm (Figure 4-5 (d)).

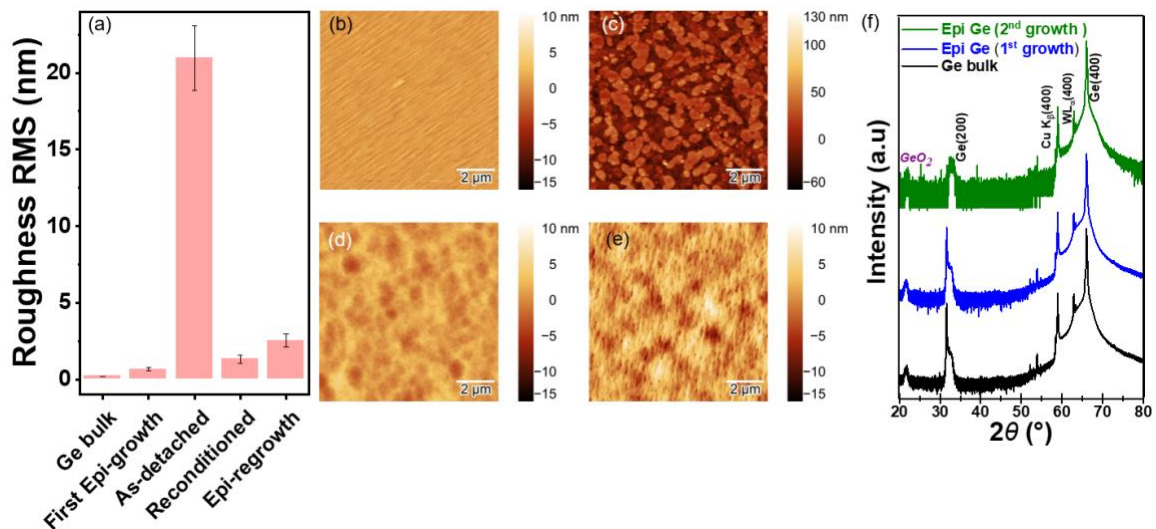


Figure 4-5: (a) RMS roughness evolution at different steps of the reconditioning process (b-e) AFM scans results (10 × 10 μm in tapping mode) of (b) after the first epi-growth, (c) as-detached substrate, (d) reconditioned substrate and (e) after epi-regrowth. (f) 2θ scan of Ge substrate, first epitaxial Ge grown on a PGe/Ge template and Epitaxial Ge regrown on PGe/Ge after the reconditioning.

This makes the reconditioned substrate suitable for the reepitaxiation and results in a PGe layer with a roughness around 2.2 nm, which is comparable to that of PGe layer on epi-ready substrate (~ 2 nm - Figure 4-8). This value is low-enough to ensure the suitability of the reepitaxiated substrate for a new epitaxial growth. Finally, after a second epitaxial growth of Ge, the roughness of the epitaxial layer was measured at 2.5 nm (Figure 4-5 (a)-(e)). This value remains low enough for a

new epitaxial growth of GaAs as achieved after the first growth of Ge (RMS = 0.7 nm in Figure 4-5 (a) and (b)). Fig. 5f shows the standard wide-angle XRD of the Ge epilayer grown on the stack PGe/reconditioned substrate. XRD patterns of the bulk Ge substrate and the Ge epilayer (1st) growth are also included as a reference. The (002) and (004) reflections agree with those of the reference. The structural investigations rule out the presence of amorphous or polycrystalline domains and suggest the formation of monocrystalline structure. These results demonstrate a reuse sequence without loss of the surface or crystalline quality of Ge epilayer and emphasize the effectiveness of the PEELER approach.

4.4.4 Ge consumption analysis (Analyse de la consommation de Ge)

The PEELER approach significantly reduces the portion of Ge used for device fabrication compared to conventional Ge wafers [146]. As shown in Figure 4-6, in the case of a conventional 100 mm Ge wafer substrate (not reused), having 145 μm of thickness, 6.06 g of Ge are passed onto the device processing, e.g., solar cell production. During this manufacturing process, about 2.72 g of Ge are lost because of wafer thinning down to 80 μm [147]. On the other hand, following the PEELER approach, a substrate is expected to be reused multiple times for device manufacturing (Figure 4-6). Taking in consideration the growth of a 5 μm Ge layer, as it is a thickness sufficient for a Ge bottom cell [16], only 0.21 g of Ge are consumed for a solar cell fabrication. Adding up 0.06 g of Ge lost during wastewater recycling, only 0.27 g of Ge are used per cycle. This represents more than 95% reduction of Ge consumption compared to conventional Ge wafers. Moreover, by using 600 μm Ge wafers, the substrate can be reused for up to 30 times before it becomes too fragile for manipulation and is recycled. Use of thick wafers in the process limits also the loss of Ge due to the wafer sawing and wastewater treatments during the initial wafer production [148,149].

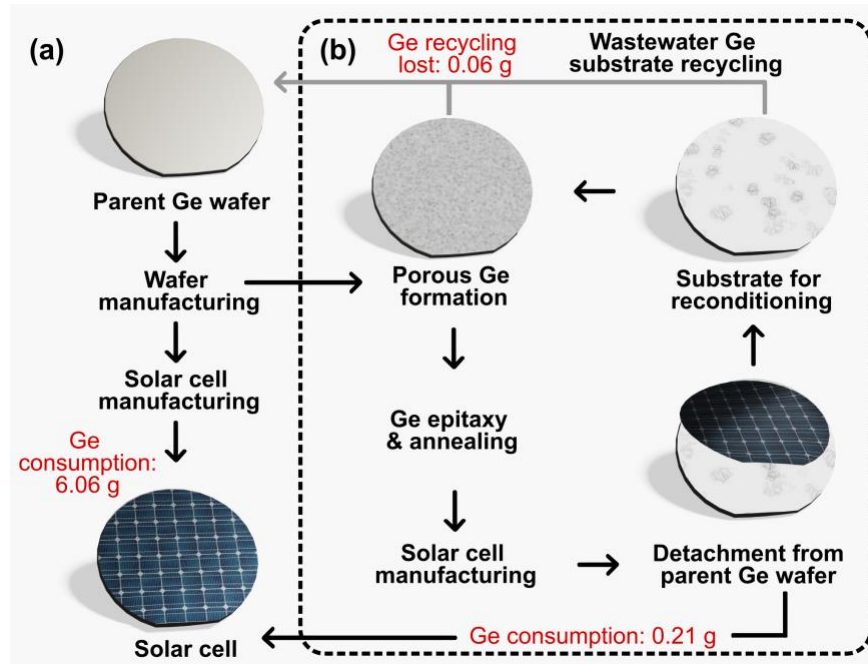


Figure 4-6: Comparison of Ge consumption between (a) the conventional Ge wafer pathway and (b) the PEELER approach illustrated in the case of solar cell fabrication.

4.5 Conclusions

With the PEELER approach, we demonstrated the fabrication of detachable monocrystalline Ge NMs and substrate reuse. The proposed uses a BEE process, which is demonstrated on 100 mm Ge wafers and allows the production of uniform PGe layers. The PGe/Ge substrate is then used to grow high-quality monocrystalline Ge NMs. The morphological transformation of PGe during the HT annealing enables the detachment of the Ge NMs. Thus, the produced Ge NMs are suitable for the epitaxial growth of III-V materials.

After detachment of the Ge NM, the reconditioning of the Ge substrate was achieved using a HF-based chemical solution to selectively remove porous layer residues. This treatment reduces the RMS roughness of the substrate from 20 nm to 1.3 nm allowing to repeat the process on the used substrate. Monocrystalline Ge NMs were again obtained with a surface quality suitable for III-V growth for solar cells. The PEELER process enables the production of multiple Ge NMs from a single substrate at wafer-scale. A case study of its impact on the sustainability of space solar cells production was presented, where we estimated 0.27 g of Ge consumption per PEELER cycle compared to 6.06 g consumed by conventional wafer strategy.

Finally, this approach implements a sustainable process flow by achieving a significant reduction of Ge consumption in a real case device fabrication. It implies a positive effect by avoiding unnecessary resource depletion produced by the current Ge wafer processing. Moreover, the Ge NMs take advantage of low mass and flexibility and offer a platform for a new generation of Ge and III-V based lightweight and flexible high-performance optoelectronic devices.

Author Contributions

N. Paupy, Z. O. Elhmaidi, A. Chapotot, T. Hanuš and J. Arias-Zapata contributed equally to this work. N.Paupy, Z.O.Elhmaidi, A.Chapotot, T.Hanuš, J.Arias-Zapata: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing-Original Draft, Writing-Review&Editing, Visualization, Supervision. **B.Ilahi:** Conceptualization, Methodology, Validation, Writing-Review&Editing, Supervision. **A.Heintz, A.B.P.Mbeunmi:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing-Review&Editing. **R.Arvinde, M.R.Aziziyan:** Validation, Supervision, Writing-Review&Editing **V.Daniel, F.Zouaghi, A.Ayari, L.Mouchel, J.Henriques, L.Demoulin, H.Pelletier:** Data analysis, Writing-Review&Editing. **G.Hamon:** Writing-Review&Editing, Supervision. **J.Chrétien:** Writing-Review&Editing, Supervision, **T.Mamoudou Diallo:** Investigation, Writing-Review&Editing, Supervision. **M.Volatier,** : Supervision, Writing-Review&Editing. **R.Kurstjens, J.Cho, G.Courtois, K.Dessein, S.Arcand, C.Dubuc:** Data analysis, validation, Writing-Review&Editing. **A.Jaouad, N.Quaegebeur, R.Gosselin, D.Machon, R.Arès:** Data analysis, validation, Writing-Review&Editing, Supervision. **M.Darnon:** Data analysis, validation, Writing-Review&Editing, Supervision. **A.Boucherif:** Conceptualisation, methodology, data analysis, validation, Writing-Review&Editing, Supervision, Project planning, Funding acquisition.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors thank G. Bertrand, R. Labrecque and the 3IT's clean room staff for technical support. The authors also thank C. Andrei and B. Langelier from Mc Master University for TEM observations; the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Innovation en énergie électrique (InnovÉÉ), Mitacs, Umicore and Saint-Augustin Canada Electric

(Stace) for financial support. A. Boucherif is grateful for a Discovery grant supporting this work. A special mention is addressed to others, who have contributed to achieve the above results: Stéphanie Sauze, Arthur Dupuy, Sofiane Abdelouhab, Mohamed El-Gahouchi, Sara Taslimi, Samuel Cailleaux, Graniel Harne Abrenica, Briec Mével, Jérôme Deshaies, Mazarine Polydore, Quentin Reboul, Santiago Pereira, Zachary Thuotte, Antony Marcoux, Adam Dufour, Rose-Marie Pelletier, Sara Houde, Joel Dufault, Pascal Berube, Jérémy Beauchamp, and Lucas Jempson. LN2 is a joint International Research Laboratory (IRL 3463) funded and co-operated in Canada by Université de Sherbrooke and in France by CNRS as well as ECL, INSA Lyon, and Université Grenoble Alpes (UGA). It is also supported by the Fonds de Recherche du Québec Nature et Technologie (FRQNT).

4.6 Supporting Informations (Informations supplémentaires)

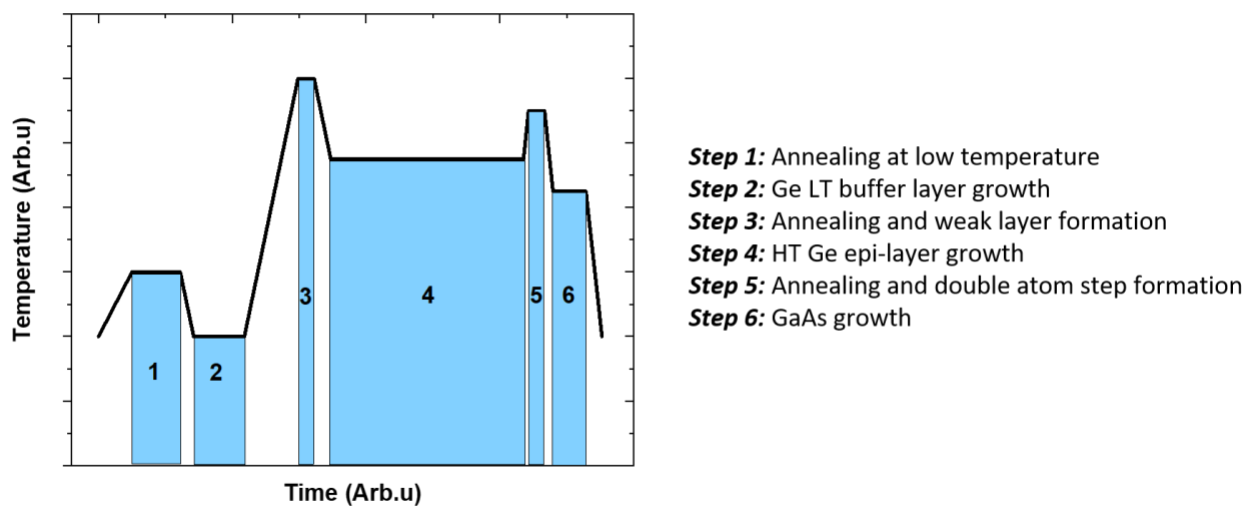


Figure 4-7: Schematic diagram of the epitaxial growth process.

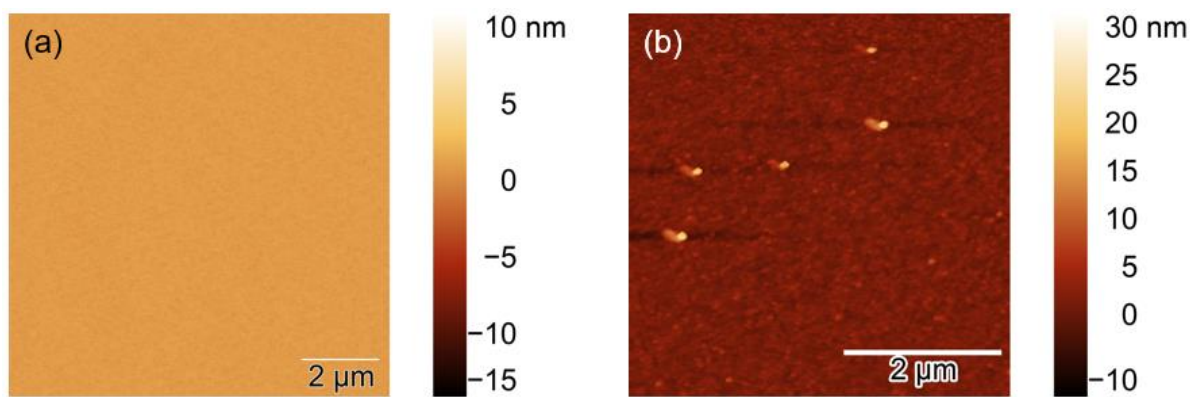


Figure 4-8: AFM scan of (a) bulk substrate (10 μm x 10 μm) (b) the porous layer after the first cycle (5 μm x 5 μm)

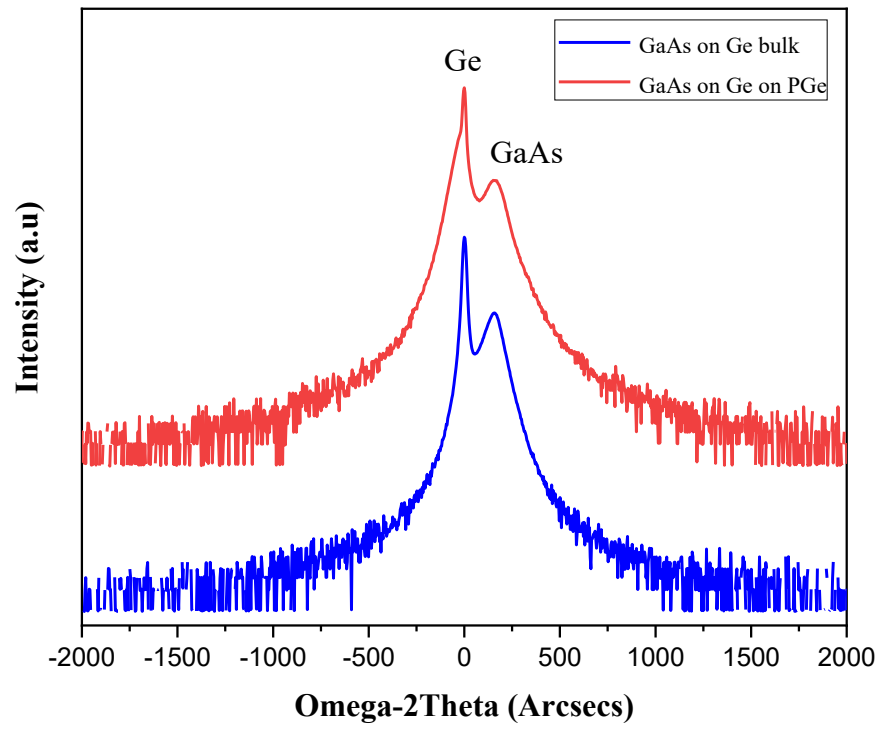


Figure 4-9: HRXRD analysis of GaAs on Ge bulk and GaAs on Ge/PGe taken around (004)

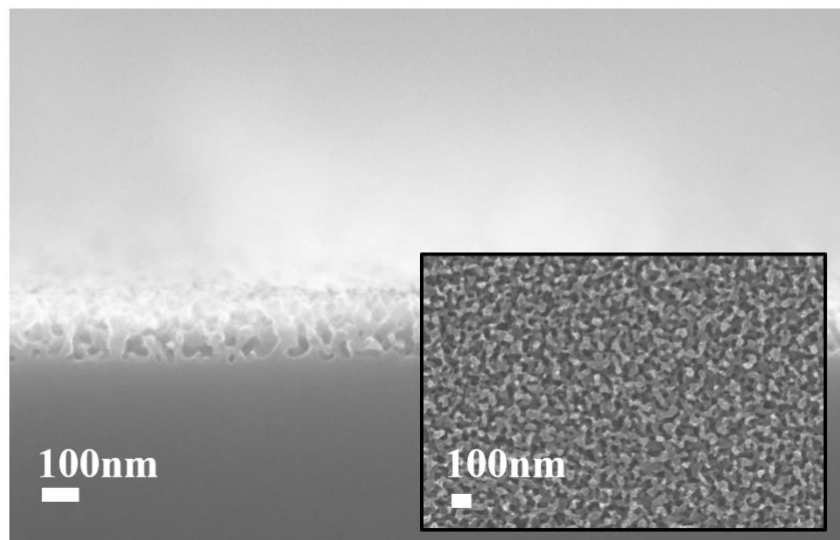


Figure 4-10: Cross-section SEM images as-detached substrate.

5 Chapitre V : Conclusion générale et perspectives

5.1 Sommaire

Comme mentionné dans l'introduction de ce manuscrit, notre société fait face à des enjeux énergétiques, notamment dans la production d'électricité. Avec la diminution des ressources dites fossiles, il est nécessaire de se tourner vers des solutions durables et plus écologiques. Parmi les nombreuses énergies dites renouvelables, l'énergie photovoltaïque s'est développée de manière significative depuis ces dernières années, notamment avec l'utilisation des cellules solaires de type III-V sur Ge. Malgré des performances dépassant les 40%, ce type de cellule est encore limité à des marchés de niche, tel que le spatial. Cette restriction, à quelques domaines, est due au coût de fabrication de ces cellules, provenant en grande majorité du substrat de Ge, qui est un matériau rare.

Il existe actuellement plusieurs techniques permettant la création de membranes détachables de Ge et de III-V sur Ge. Toutefois, les plus prometteuses restent celles avec l'utilisation d'un substrat poreux de Ge obtenu par gravure électrochimique. Cependant, malgré les avantages vus dans le chapitre 2, il n'existait aucune approche permettant de combiner en une seule méthode économique et potentiellement applicable industriellement, les conditions nécessaires permettant d'obtenir une membrane détachable de Ge, de qualité suffisante pour la fabrication de cellule solaire.

Dans ce contexte, les travaux présentés dans cette thèse ont tenté de répondre à la question de recherche suivante : **Quelles sont les conditions expérimentales qui permettront d'obtenir une méthode économiquement viable pour l'obtention d'une membrane détachable de Ge et de qualité suffisante pour la fabrication d'une cellule solaire ?**

Pour répondre à cette question de recherche et aux différents objectifs / sous objectifs, qui ont été définis dans la section 1.4 de l'introduction, deux investigations ont été menées et sont présentées dans les chapitres 3 et 4.

Dans le chapitre 3, il a été vu que la température de la couche tampon de Ge, par le biais de l'approche de la croissance homoépitaxiale de Ge, jouait un rôle prépondérant dans la formation de la couche de séparation et le détachement de la membrane de Ge. En effet, avec une température de croissance supérieure ou égale à 350°C, la réorganisation de la structure poreuse ne permettait

pas le détachement de la couche de Ge. De plus, avec l'augmentation de la température de croissance de la couche tampon de Ge, une augmentation de la rugosité de cette couche tampon a pu être observée. Toutefois, à l'aide d'un recuit à haute température (550°C) et de la croissance d'une couche de Ge à 475°C, il a été possible de fortement diminuer cette rugosité de surface, ce qui permet d'imaginer la compatibilité du template de Ge avec la croissance de III-V.

En parallèle de cette étude sur la température de croissance, l'impact de l'épaisseur de la couche de PGe sur la force d'adhésion de la membrane a été étudié. D'après les résultats obtenus, la force d'adhésion de la membrane de Ge diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de PGe, passant d'une membrane non détachable à une membrane détachable.

Cette première étude a permis de répondre aux deux premiers objectifs, qui étaient d'obtention d'une :

- **Membrane détachable de Germanium ou de III-V sur Ge.**
- **Faible rugosité de surface (inférieure à 1 nm), équivalente à celle d'un substrat compatible avec la croissance épitaxiale.**

À partir des conclusions obtenues lors de la première étude, qui sont l'utilisation d'une température de croissance inférieure ou égale à 300°C et une épaisseur de couche de PGe aux alentours de 200 nm, une étude approfondie sur la qualité de la membrane de Ge et sa compatibilité avec la croissance de III-V fût menée. Cette nouvelle étude, présentée dans le chapitre 4, a permis de montrer une conservation de la monocristallinité du substrat de Ge lors de la croissance de Ge. L'imagerie TEM a permis de montrer l'absence de défauts ou de dislocations observables à l'interface de la couche poreuse et la couche tampon de Ge. Une fois la qualité de la membrane déterminée, une croissance de matériaux III-V (GaAs) fût appliquée sur la membrane de Ge. Malgré une non-optimisation de la croissance du GaAs, sa qualité de type monocristalline a permis de démontrer la compatibilité de la membrane de Ge comme template pour la croissance des III-V.

Cette seconde étude a permis de répondre aux deux premiers objectifs, qui étaient d'obtention d'une :

- **Membrane détachable de III-V sur Ge.**

- **Qualité suffisante pour démontrer la compatibilité de reprise de croissance de matériaux III-V.**

De plus, cette étude, par l'ajout de la démonstration de la réutilisation du substrat et d'une courte étude économique, a permis de démontrer la preuve de concept de la viabilité de l'approche de la croissance homoépitaxiale de Ge pour l'obtention d'une membrane détachable de Ge pouvant servir à la conception de cellule solaire III-V détachables.

5.2 Contributions originales

Les résultats présentés dans la section 5.1 ont permis de démontrer les contributions originales listées ci-dessous :

1. **Première étude montrant l'impact de la température de croissance homoépitaxiale de Ge et de l'épaisseur de la couche poreuse sur la réorganisation du PGe ainsi que la force d'adhésion de la membrane de Ge.**
 - Démonstration de la température adéquate pour obtenir une membrane détachable de Ge, dans le cas d'une structure de PGe réorganisée
 - Première démonstration de variation contrôlée de la force d'adhésion de la membrane de Ge, en fonction de la température de croissance de la couche tampon de Ge
 - Mise en lumière de l'impact du budget thermique et de la croissance de Ge sur la qualité de surface de la membrane de Ge
 - Première démonstration de la gamme d'épaisseurs de la couche poreuse permettant d'obtenir une membrane détachable

2. Démonstration de la preuve de concept de l'approche par la croissance homoépitaxiale de Ge à basse et haute température sur PGe pour l'obtention d'une membrane de Ge détachable et compatible avec la croissance de matériaux III-V.

- Première démonstration de l'obtention d'une membrane monocristalline de Ge sur PGe
- Première démonstration de la croissance de III-V de qualité monocristalline sur un template de Ge issu de l'homoépitaxie sur PGe
- Mise en lumière sur la qualité de l'interface entre la couche tampon de Ge et la couche poreuse

5.3 Perspectives

Comme il a été vu dans ce manuscrit, l'approche PEELER, via la croissance homoépitaxiale de Ge sur PGe permet d'obtenir des membranes de Ge détachables compatibles comme template pour la croissance de matériaux III-V et la fabrication de cellules solaires III-V. Malgré ces avancées significatives, des études sont encore à menées et dont voici quelques pistes.

5.3.1 Perspectives à court terme

Dans le chapitre 3, les paramètres de la température de croissance du Ge ainsi que l'épaisseur de la couche de PGe ont été étudiés. Pour aller plus loin dans cette étude, il serait intéressant d'agrandir le champ des paramètres à étudier, tels que la porosité de la couche poreuse et l'épaisseur de la couche tampon. En effet, dans le chapitre 3, les études ont été menées avec une porosité fixe d'environ 50%. Il serait donc pertinent de voir l'influence de l'augmentation de la porosité sur la force d'adhésion de la membrane de Ge. Pour ce qui est de l'étude de l'épaisseur de la couche tampon de Ge, il serait intéressant de déterminer l'épaisseur minimale qui soit compatible avec la réorganisation du poreux à haute température. Cette notion de compatibilité signifierait l'épaisseur minimale nécessaire afin d'avoir une réorganisation du poreux à haute température sans impacter la rugosité de surface, suite à la migration du matériau poreux vers l'interface entre le PGe et la couche épitaxiale de Ge.

5.3.2 Perspectives à long terme

Il a été vu dans les chapitres 3 et 4 que les croissances de Ge ont été réalisées avec un réacteur de croissance de type MBE. Il est connu que les croissances de type MBE sont destinées au développement de structures de haute qualité, mais leurs faibles taux de croissance ($< 1\mu\text{m/h}$) empêchent leur démocratisation dans le monde industriel. Il serait donc intéressant de transférer et de développer l'approche PEELER vers un type de croissance CVD, qui est une méthode de croissance courante dans la production de dispositifs à l'échelle industrielle. Néanmoins, ce transfert technologique sera un défi, car les conditions de croissance en mode MBE et CVD sont très différentes. En effet, les gammes de températures et de pression sont différentes, ce qui peut avoir un impact significatif sur la cinétique de réorganisation du poreux, comme abordé dans la section 2.2.1.1 de l'état de l'art.

6 Listes des contributions

6.1 Publications

- **Nicolas Paupy**, Ahmed Ayari, Bouraoui Ilahi, Tadeáš Hanuš, Jinyoun Cho, Kristof Dessein, Denis Machon, Richard Arès, Abderraouf Boucherif. « Tunable growth and Ge porous parameters for detachable monocrystalline Ge membrane » Soumission en Avril 2024 dans le journal Materials Characterization
- **Nicolas Paupy**, Zakaria Oulad Elhmaidi, Alexandre Chapotot, Tadeáš Hanuš, Javier Arias-Zapata, Bouraoui Ilahi, Alexandre Heintz, Alex Brice Pougoué Mbeunmi, Roxana Arvinte, Mohammad Reza Azizian, Valentin Daniel, Gwenaëlle Hamon, Jérémie Chrétien, Firas Zouaghi, Ahmed Ayari, Laurie Mouchel, Jonathan Henriques, Loïc Demoulin, Thierno Mamoudou Diallo, Philippe-Olivier Provost, Hubert Pelletier, Maité Volatier, Rufi Kurstjens, Jinyoun Cho, Guillaume Courtois, Kristof Dessein, Sébastien Arcand, Christian Dubuc, Abdelatif Jaouad, Nicolas Quaegebeur, Ryan Gosselin, Denis Machon, Richard Arès, Maxime Darnon & Abderraouf Boucherif. “Wafer-scale detachable monocrystalline germanium nanomembranes for the growth of III–V materials and substrate reuse”, Nanoscale Adv. (2023) 10.1039.D3NA00053B. <https://doi.org/10.1039/D3NA00053B>

6.2 Conférences

6.2.1 Présentations orales

- **Nicolas Paupy**, Bouraoui Ilahi, Zakaria Oulad Elhmaidi, Valentin Daniel, Tadeáš Hanuš, Roxana Arvinte, Alex Brice Pougoué Mbeunmi, Alexandre Heintz, Thierno Mamoudou Diallo, Jinyoun Cho, Kristof Dessein, Richard Arès, Abderraouf Boucherif. “Epitaxial growth of detachable GaAs/Ge heterostructure on mesoporous Ge substrate for layer separation and substrate reuse” EMRS Fall Meeting - Varsovie, Pologne, Septembre 2022
- **Nicolas Paupy**, Bouraoui Ilahi, Tadeáš Hanuš, Alexandre Chapotot, Valentin Daniel, Jinyoun Cho, Kristof Dessein, Richard Arès and Abderraouf Boucherif. “Epitaxial growth of detachable Ge and GaAs/Ge membranes on mesoporous Ge substrate with the PEELER process” ICSI-STDM, Côme, Italie, Juin 2023

6.2.2 Posters

- **Nicolas Paupy**, Bouraoui Ilahi, Tadeáš Hanuš, Valentin Daniel, Richard Arès, Abderraouf Boucherif. Epitaxial growth of detachable III-V materials on mesoporous Ge substrate for layer separation and substrate reuse. TOP-SET - Ottawa, Canada – Juillet 2022
- **N. Paupy**, Z. O. Elhmaidi, A. Chapotot, T. Hanuš, J. Arias-Zapata, B. Ilahi, A. Heintz, A. B. Pougoué Mbeunmi, R. Arvinte, M. R. Aziziyan, V. Daniel, G. Hamon, J. Chrétien, F. Zouaghi, A. Ayari, L. Mouchel, J. Henriques, L. Demoulin, T. M. Diallo, P.-O. Provost, H. Pelletier, M. Volatier, R. Kurstjens, J. Cho, G. Courtois, K. Dessen, S. Arcand, C. Dubuc, A. Jaouad, N. Quaegebeur, R. Gosselin, D. Machon, R. Arès, M. Darnon & A. Boucherif. PEELER process: wafer scale epitaxial layer release and substrate reuse. AEMF – Boston /MIT-Cambridge, USA, Juillet 2022
- **Nicolas Paupy**, Bouraoui Ilahi, Zakaria Oulad Elhmaidi, Valentin Daniel, Tadeáš Hanuš, Roxana Arvinte, Alex Brice Pougoué Mbeunmi, Alexandre Heintz, Thierno Mamoudou Diallo, Richard Arès, Abderraouf Boucherif. Epitaxial growth of detachable GaAs/Ge heterostructure on mesoporous Ge substrate for layer separation and substrate reuse. IEEE 49th Photovoltaics Specialists Conference (PVSC) – Philadelphia, USA, Juillet 2022
- **Nicolas Paupy**, Bouraoui Ilahi, Tadeáš Hanuš, Valentin Daniel, Richard Arès, Abderraouf Boucherif. Epitaxial growth of detachable III-V materials on mesoporous Ge substrate for layer separation and substrate reuse. Journée Scientifique/Plateforme 3IT-Nano – Jouvence, Québec, Canada – Juillet 2023

6.3 Contributions en co-auteur

6.3.1 Posters

- Chapotot, J. Arias-Zapata, J. Chrétien, T. Hanuš, **N. Paupy**, V. Daniel, G. Hamon, B. Ilahi, M. Darnon, A. Boucherif. Reuse of Ge substrates for cost-effective fabrication of III-V/Ge thin solar cells. École d'été des Houches, France, Avril 2022
- Chapotot, J. Arias-Zapata, J. Chrétien, T. Hanuš, **N. Paupy**, V. Daniel, G. Hamon, B. Ilahi, M. Darnon, A. Boucherif. Reuse of Ge substrates for cost-effective fabrication of III-V/Ge thin solar cells. IEEE 49th Photovoltaics Specialists Conference (PVSC) - Philadelphia, USA, Juin 2022
- Chapotot, J. Arias-Zapata, J. Chrétien, T. Hanuš, **N. Paupy**, V. Daniel, G. Hamon, B. Ilahi, M. Darnon, A. Boucherif. Reuse of Ge substrates for cost-effective fabrication of III-V/Ge thin solar cells. Colloque du laboratoire LN2 - Annecy, France, Juillet 2022

- V. Daniel, J. Chrétien, G. Hamon, M. De Lafontaine, **N. Paupy**, Z. O. El Hmaidi, B. Ilahi, T. Hanuš, M. Darnon, A. Boucherif. Micro-fabrication and transfer of a detachable Ge epitaxial layer grown on porous germanium. Ecole d’été des Houches, France, Avril 2022
- V. Daniel, T. Bidaud, J. Chretien, N. Paupy, J.-F. Lerat, B. Ilahi, J. Cho, K. Dessein, C. Dubuc, G. Hamon, A. Boucherif, M. Darnon. Detachable high performance GaAs solar cells grown on porous germanium with PEELER process. IEEE 50th Photovoltaics Specialists Conference (PVSC) – Porto-Rico, USA, Juillet 2023

6.3.2 Publications

- Valentin Daniel, Jérémie Chretien, Gwenaëlle Hamon, Mathieu De Lafontaine, **Nicolas Paupy**, Zakaria Oulad El Hmaidi, Bouraoui Ilahi, Tadeáš Hanuš, Maxime Darnon, Abderraouf Boucherif., "Micro-fabrication and transfer of a detachable Ge epitaxial layer grown on porous germanium," *2022 IEEE 49th Photovoltaics Specialists Conference (PVSC)*, Philadelphia, PA, USA, 2022, pp. 0770-0772, doi: 10.1109/PVSC48317.2022.9938777.
- Daniel, V., Bidaud, T., Chretien, J., **Paupy, N.**, Ayari, A., Diallo, T.M., Hanuš, T., Henriques, J., Jaouad, A., Lerat, J., Ilahi, B., Cho, J., Dessein, K., Dubuc, C., Hamon, G., Boucherif, A. and Darnon, M. (2023), High-efficiency GaAs solar cells grown on porous germanium substrate with PEELER technology. *Sol. RRL.* <https://doi.org/10.1002/solr.202300643>
- J. Cho, V. Depauw, A. Chapotot, W. Schreiber, T. Hanuš, **N. Paupy**, V. Daniel, G. Courtois, B. Ilahi, A. Boucherif, C. Porret, R. Loo, J. Ohlmann, S. Janz et K. Dessein, "Overview of Engineered Germanium Substrate Development for Affordable Large-Volume Multijunction Solar Cells," in *IEEE Journal of Photovoltaics*, doi: 10.1109/JPHOTOV.2024.3390846

6.4 Autres

En tant que collaborateur :

- Brevet: “Method and system for manufacturing an optoelectronic device and optoelectronic device manufactured using same “ – 2022- Référence : WO2022170431A1
- Brevet: “Method for making high adhesion strength releasable films” – 2024 – Déposé

7 Annexes

7.1 Informations complémentaires aux chapitre 3 et 4

Contribution : Cette partie a pour but d'apporter des informations complémentaires sur le choix de la température de croissance de la couche tampon de Ge utilisée.

Une étude de 2023 [38], portant sur la nucléation du Ge sur PGe ainsi que la création d'une membrane détachable de Ge crût à basse température, a révélé que la réorganisation du germanium poreux n'apparaissait pas à une température de 300°C. Cette nouvelle donnée a permis d'enrichir une étude antérieure, portant sur le murissement d'Ostwald dans un système poreux de Ge. En effet, cette étude de 2013 [68] avait établi, pour la première fois, l'apparition de la réorganisation du PGe à environ 250°C, comme le montre la Figure 7-1 (b).

Grâce à cette nouvelle information et par le fait que la structure poreuse (porosité) utilisé dans l'étude de chapitre 3 est très proche de celle utilisée dans l'étude de 2023 (~ 54%), la température de référence pour l'étude de l'impact de la température de croissance de la couche tampon de Ge a pu être fixé à 300°C.

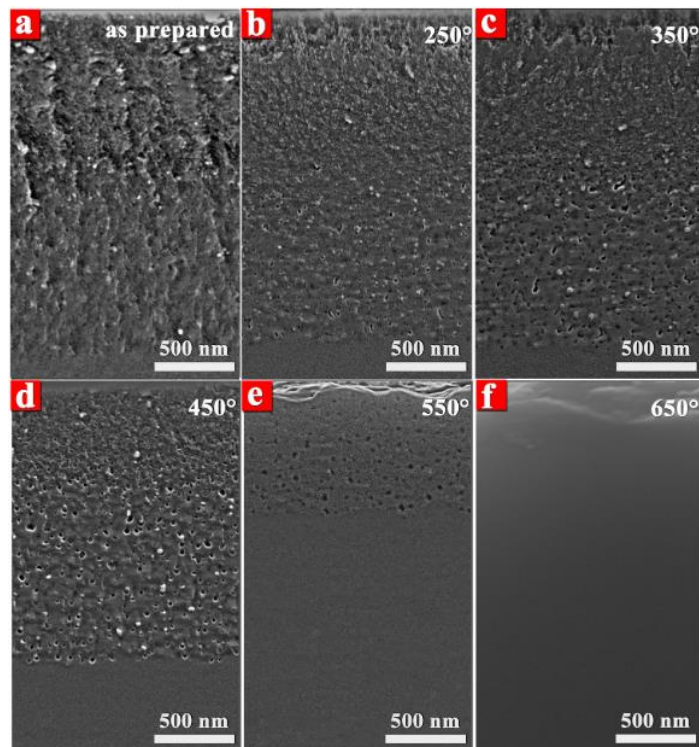


Figure 7-1: Images MEB en coupe d'une structure poreuse de PGe (a) avant et après (b-f) recuit à différentes températures pendant 30 min [68].

Néanmoins, pour l'étude du développement de l'approche PEELER, présentée dans le chapitre 4, la température de croissance de la couche tampon a volontairement été fixée à 200°C pour éviter toute réorganisation de la couche poreuse. En effet, malgré une absence de réorganisation de poreux à 300°C dans l'étude de la nucléation de Ge sur PGe, il est souligné que les études de 2013 et de 2023 n'ont pas été effectuées avec les mêmes caractéristiques de couche poreuse (morphologie, épaisseur et porosité). En fonction des caractéristiques de couche poreuse et du système dans lequel a lieu le recuit de la structure poreuse, il peut être estimé que, le murissement d'Ostwald peut se manifester dans une plage de température entre $\sim 250^\circ\text{C}$ et une température supérieure à 300°C (déterminé à 350°C grâce à l'étude du chapitre 3).

De plus, la température de 200°C a été choisie à cause de la température minimale à laquelle il est possible d'obtenir une couche homoépitaxiale de Ge cristalline (par croissance MBE), avec une faible rugosité de surface [150]. En effet, a été démontré que la croissance homoépitaxiale de Ge par MBE, réalisée à basse température ($< 200^\circ\text{C}$) est soit amorphe ou cristalline mais avec une morphologie en forme d'îlots, en fonction de l'épaisseur de la couche de Ge crût [150–152]. Cette morphologie en îlots peut impliquer une rugosité de surface importante ($> 10\text{ nm}$) [150] et peut, par la suite, impacter la qualité des couches épitaxiales suivantes.

8 Liste des références

- [1] H. Ritchie, M. Roser, P. Rosado, Energy, Our World in Data (2023). <https://ourworldindata.org/energy> (accessed December 15, 2023).
- [2] International Energy Agency, Special Report on Solar PV Global Supply Chains, OECD, 2022. <https://doi.org/10.1787/9e8b0121-en>.
- [3] Snapshot 2023, IEA-PVPS (n.d.). <https://iea-pvps.org/snapshot-reports/snapshot-2023/> (accessed November 20, 2023).
- [4] Renewable Power Generation Costs in 2022, (2023). <https://www.irena.org/Publications/2023/Aug/Renewable-Power-Generation-Costs-in-2022> (accessed November 20, 2023).
- [5] E. Institute, Home, Statistical Review of World Energy (n.d.). <https://www.energyinst.org/statistical-review/home> (accessed January 30, 2024).
- [6] Fraunhofer ISE Develops the World's Most Efficient Solar Cell with 47.6 Percent Efficiency - Fraunhofer ISE, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE (2022). <https://www.ise.fraunhofer.de/en/press-media/press-releases/2022/fraunhofer-ise-develops-the-worlds-most-efficient-solar-cell-with-47-comma-6-percent-efficiency.html> (accessed November 20, 2023).
- [7] J. Li, A. Aierken, Y. Liu, Y. Zhuang, X. Yang, J.H. Mo, R.K. Fan, Q.Y. Chen, S.Y. Zhang, Y.M. Huang, Q. Zhang, A Brief Review of High Efficiency III-V Solar Cells for Space Application, *Front. Phys.* 8 (2021) 631925. <https://doi.org/10.3389/fphy.2020.631925>.
- [8] J.S. Ward, T. Remo, K. Horowitz, M. Woodhouse, B. Sopori, K. VanSant, P. Basore, Techno-economic analysis of three different substrate removal and reuse strategies for III-V solar cells: Techno-economic analysis for III-V solar cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 24 (2016) 1284–1292. <https://doi.org/10.1002/pip.2776>.
- [9] F. Melcher, P. Buchholz, Germanium, in: G. Gunn (Ed.), *Critical Metals Handbook*, John Wiley & Sons, Oxford, 2013: pp. 177–203. <https://doi.org/10.1002/9781118755341.ch8>.
- [10] T. Ataser, M.K. Ozturk, O. Zeybek, S. Ozelik, An Examination of the GaInP/GaInAs/Ge Triple Junction Solar Cell with the Analytical Solar Cell Model, *Acta Phys. Pol. A* 136 (2019) 21–25. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.136.21>.
- [11] F. Dimroth, W. Guter, J. Schone, E. Welsler, M. Steiner, E. Oliva, A. Wekkeli, G. Siefert, S.P. Philipps, A.W. Bett, Metamorphic GaInP/GaInAs/Ge triple-junction solar cells with >> 41 % efficiency, in: 2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), IEEE, Philadelphia, PA, 2009: pp. 001038–001042. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2009.5411199>.
- [12] R.M. France, J.F. Geisz, M.A. Steiner, D.J. Friedman, J.S. Ward, J.M. Olson, W. Olavarria, M. Young, A. Duda, Pushing Inverted Metamorphic Multijunction Solar Cells Toward Higher Efficiency at Realistic Operating Conditions, *IEEE J. Photovoltaics* 3 (2013) 893–898. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2013.2239358>.
- [13] E. Commission, E. Directorate-General for Internal Market Industry, SMEs, G. Blengini, C. El Latunussa, U. Eynard, C. Torres De Matos, D. Wittmer, K. Georgitzikis, C. Pavel, S. Carrara, L. Mancini, M. Unguru, M. Grohol, F. Mathieux, D. Pennington, Study on the EU's list of critical raw materials (2020): critical raw materials factsheets, Publications Office, 2020. <https://doi.org/doi/10.2873/92480>.
- [14] K.A. Horowitz, T.W. Remo, B. Smith, A.J. Ptak, A Techno-Economic Analysis and Cost Reduction Roadmap for III-V Solar Cells, 2018. <https://doi.org/10.2172/1484349>.

- [15] A. Boucherif, G. Beaudin, V. Aimez, R. Arès, Mesoporous germanium morphology transformation for lift-off process and substrate re-use, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 011915. <https://doi.org/10.1063/1.4775357>.
- [16] I. Lombardero, M. Ochoa, N. Miyashita, Y. Okada, C. Algora, Theoretical and experimental assessment of thinned germanium substrates for III–V multijunction solar cells, *Prog Photovolt Res Appl* 28 (2020) 1097–1106. <https://doi.org/10.1002/pip.3281>.
- [17] X. Zhang, F. Yang, Y. Ou, T. Ye, S. Zhuang, The Study on Defects of Germanium-on-Insulator Fabricated by a Low Temperature Smart-Cut Process, *ECS Trans.* 50 (2013) 85–90. <https://doi.org/10.1149/05007.0085ecst>.
- [18] F. Letertre, C. Deguet, C. Richtarch, B. Faure, J. Hartmann, F. Chieu, A. Beaumont, C. Morales, F. Allibert, P. Perreau, S. Pocas, S. Personnic, C. Lagahe, B. Ghyselen, Y.L. Vaillant, N. Kernevez, C. Mazure, Germanium-On-Insulator (GeOI) structure realized by the Smart Cut™ technology, (n.d.).
- [19] M. Kim, S.J. Cho, Y.J. Dave, H. Mi, S. Mikael, J.-H. Seo, J.U. Yoon, Z. Ma, Fabrication of Ge-on-insulator wafers by Smart-Cut™ with thermal management for undamaged donor Ge wafers, *Semicond. Sci. Technol.* 33 (2018) 015017. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa9bcd>.
- [20] C. Deguet, C. Morales, A. Beaumont, L. Clavelier, V. Loup, C. Richtarch, F. Letertre, C. Mazure, Germanium-On-Insulator (GeOI) structures realized by the Smart Cut™ technology, (n.d.).
- [21] N. Jain, D. Crouse, J. Simon, S. Johnston, S. Siol, K.L. Schulte, C.E. Packard, D.L. Young, A.J. Ptak, III–V Solar Cells Grown on Unpolished and Reusable Spalled Ge Substrates, *IEEE J. Photovoltaics* 8 (2018) 1384–1389. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2018.2851283>.
- [22] N. Alkurd, A. Cavalli, B.E. Ley, J. Simon, D.L. Young, A.J. Ptak, 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. <https://doi.org/10.1109/PVSC40753.2019.8980660>.
- [23] A. Cavalli, N. Alkurd, S. Johnston, D.R. Diercks, D.M. Roberts, B.E. Ley, J. Simon, D.L. Young, C.E. Packard, A.J. Ptak, Performance of III–V Solar Cells Grown on Reformed Mesoporous Ge Templates, *IEEE J. Photovoltaics* (2021) 1–7. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2021.3120514>.
- [24] E. Winter, W. Schreiber, P. Schygulla, P.L. Souza, S. Janz, D. Lackner, J. Ohlmann, III-V material growth on electrochemically porosified Ge substrates, *Journal of Crystal Growth* 602 (2023) 126980. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2022.126980>.
- [25] S. Park, J. Simon, K.L. Schulte, A.J. Ptak, J.-S. Wi, D.L. Young, J. Oh, Germanium-on-Nothing for Epitaxial Liftoff of GaAs Solar Cells, *Joule* 3 (2019) 1782–1793. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.05.013>.
- [26] V. Depauw, C. Porret, M. Moelants, E. Vecchio, K. Kennes, H. Han, R. Loo, J. Cho, G. Courtois, R. Kurstjens, K. Dessen, V. Orejuela, C. Sanchez-Perez, I. Rey-Stolle, I. García, Wafer-scale Ge epitaxial foils grown at high growth rates and released from porous substrates for triple-junction solar cells, *Progress in Photovoltaics* (2022) pip.3634. <https://doi.org/10.1002/pip.3634>.
- [27] F. Chancerel, P. Regreny, J.L. Leclercq, S. Brottet, M. Volatier, A. Jaouad, M. Darnon, S. Fafard, N.P. Blanchard, M. Gendry, V. Aimez, Epitaxial lift-off of InGaAs solar cells from InP substrate using a strained AlAs/InAlAs superlattice as a novel sacrificial layer, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 195 (2019) 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.02.013>.
- [28] C.-W. Cheng, K.-T. Shiu, N. Li, S.-J. Han, L. Shi, D.K. Sadana, Epitaxial lift-off process for gallium arsenide substrate reuse and flexible electronics, *Nat Commun* 4 (2013) 1577. <https://doi.org/10.1038/ncomms2583>.

- [29] H. Taguchi, Epitaxial lift-off process for GaAs solar cell on Si substrate, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2004). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.04.003>.
- [30] A. van Geelen, P.R. Hageman, G.J. Bauhuis, P.C. van Rijsingen, P. Schmidt, L.J. Giling, Epitaxial lift-off GaAs solar cell from a reusable GaAs substrate, *Materials Science and Engineering: B* 45 (1997) 162–171. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)02029-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)02029-6).
- [31] J.T. Boyer, A.K. Braun, K.L. Schulte, J. Simon, S.W. Johnston, H.L. Guthrey, M.A. Steiner, C.E. Packard, A.J. Ptak, Analysis of Crystalline Defects Caused by Growth on Partially Planarized Spalled (100) GaAs Substrates, *Crystals* 13 (2023) 681. <https://doi.org/10.3390/cryst13040681>.
- [32] C.A. Sweet, J.E. McNeely, B. Gorman, D.L. Young, A.J. Ptak, 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. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2015.7356070>.
- [33] B.E. Ley, Wafer-scale controlled spalling and reuse of (100)-oriented germanium, (2019). <https://hdl.handle.net/11124/173250>.
- [34] B. Aspar, M. Bruel, H. Moriceau, C. Maleville, T. Poumeyrol, A.M. Papon, A. Claverie, G. Benassayag, A.J. Auberton-Hervé, T. Barge, Basic mechanisms involved in the Smart-Cut® process, *Microelectronic Engineering* 36 (1997) 233–240. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(97\)00055-5](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(97)00055-5).
- [35] S. Bengtsson, Wafer bonding and smartcut for formation of silicon-on-insulator materials, in: 1998 5th International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology. Proceedings (Cat. No.98EX105), IEEE, Beijing, China, 1998: pp. 745–748. <https://doi.org/10.1109/ICSICT.1998.786103>.
- [36] H. Moriceau, F. Fournel, B. Aspar, B. Bataillou, A. Beaumont, C. Morales, A.M. Cartier, S. Pocas, C. Lagahe, E. Jalaguier, A. Soubie, B. Biasse, N. Sousbie, S. Sartori, J.F. Michaud, F. Letertre, O. Rayssac, I. Cayrefourcq, C. Richtarch, N. Daval, C. Aulente, T. Akatsu, B. Osternaud, B. Ghyselen, C. Mazuré, New layer transfers obtained by the SmartCut process, *Journal of Elec Materi* 32 (2003) 829–835. <https://doi.org/10.1007/s11664-003-0196-x>.
- [37] T. Bearda, I. Gordon, H.S. Radhakrishnan, V. Depauw, K. Van Nieuwenhuysen, M. Xu, L. Tous, M. Filipic, S.K. Jonnak, A. Hajijafarassar, X. Liu, M. Debucquoy, Y. Abdurraheem, J. Szlufcik, J. Poortmans, Thin Epitaxial Silicon Foils Using Porous-Silicon-Based Lift-Off for Photovoltaic Application, *MRS Advances* 1 (2016) 3235–3246. <https://doi.org/10.1557/adv.2016.314>.
- [38] T. Hanuš, B. Ilahi, A. Chapotot, H. Pelletier, J. Cho, K. Dessenin, A. Boucherif, Wafer-scale Ge freestanding membranes for lightweight and flexible optoelectronics, *Materials Today Advances* 18 (2023) 100373. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2023.100373>.
- [39] E.G. Rojas, J. Hensen, J. Carstensen, H. Föll, R. Brendel, Lift-off of Porous Germanium Layers, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) D408. <https://doi.org/10.1149/1.3583645>.
- [40] I. Roh, S.H. Goh, Y. Meng, J.S. Kim, S. Han, Z. Xu, H.E. Lee, Y. Kim, S.-H. Bae, Applications of remote epitaxy and van der Waals epitaxy, *Nano Convergence* 10 (2023) 20. <https://doi.org/10.1186/s40580-023-00369-3>.
- [41] J. Chen, C.E. Packard, Controlled spalling-based mechanical substrate exfoliation for III-V solar cells: A review, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 225 (2021) 111018. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111018>.
- [42] J.S. Mangum, A.D. Rice, J. Chen, J. Chenenko, E.W.K. Wong, A.K. Braun, S. Johnston, H. Guthrey, J.F. Geisz, A.J. Ptak, C.E. Packard, High-Efficiency Solar Cells Grown on Spalled Germanium for Substrate Reuse without Polishing, (2022) 13.
- [43] F. Dross, J. Robbelein, B. Vandeveld, E. Van Kerschaver, I. Gordon, G. Beaucarne, J.

- Poortmans, Stress-induced large-area lift-off of crystalline Si films, *Appl. Phys. A* 89 (2007) 149–152. <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4195-2>.
- [44] S.W. Bedell, P. Lauro, J.A. Ott, K. Fogel, D.K. Sadana, Layer transfer of bulk gallium nitride by controlled spalling, *Journal of Applied Physics* 122 (2017) 025103. <https://doi.org/10.1063/1.4986646>.
- [45] G.K. Celler, J. Auberton-Herve, 3 Silicon-on-Insulator by the Smart Cut™ Process, (n.d.).
- [46] M. Bruel, B.A. Auberton-Hervé, Smart-Cut: A New Silicon On Insulator Material Technology Based on Hydrogen Implantation and Wafer Bonding *1, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 1636. <https://doi.org/10.1143/JJAP.36.1636>.
- [47] M. Bruel, Silicon on insulator material technology, *Electron. Lett.* 31 (1995) 1201. <https://doi.org/10.1049/el:19950805>.
- [48] T. Jouanneau, Y. Bogumilowicz, P. Gergaud, V. Delaye, J.-P. Barnes, V. Klinger, F. Dimroth, A. Tauzin, B. Ghyselen, V. Carron, Demonstration of Single Crystal GaAs Layers on CTE-Matched Substrates by the Smart Cut Technology, *ECS Trans.* 45 (2012) 159–167. <https://doi.org/10.1149/1.3700466>.
- [49] C.-M. Lim, Z. Zhao, K. Sumita, K. Toprasertpong, M. Takenaka, S. Takagi, Electrical Properties of Ultra-Thin Body (111) Ge-On-Insulator n-Channel MOSFETs Fabricated by Smart-Cut Process, *IEEE J. Electron Devices Soc.* 9 (2021) 612–617. <https://doi.org/10.1109/JEDS.2021.3085981>.
- [50] Smart Cut™ - Soitec, Soitec - Corporate - FR (n.d.). <https://www.soitec.com/fr/produits/smart-cut> (accessed November 17, 2023).
- [51] L. Canham, ed., *Handbook of Porous Silicon*, Springer International Publishing, Cham, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-71381-6>.
- [52] A. Uhlir, Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon, *Bell System Technical Journal* 35 (1956) 333–347. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1956.tb02385.x>.
- [53] M.D. Drory, P.C. Searson, L. Liu, The mechanical properties of porous silicon membranes, *J Mater Sci Lett* 10 (1991) 81–82. <https://doi.org/10.1007/BF00721915>.
- [54] N. Milenkovic, M. Drießen, C. Weiss, S. Janz, Porous silicon reorganization: Influence on the structure, surface roughness and strain, *Journal of Crystal Growth* 432 (2015) 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.09.025>.
- [55] N. Ott, M. Nerdling, G. Müller, R. Brendel, H.P. Strunk, Evolution of the microstructure during annealing of porous silicon multilayers, *Journal of Applied Physics* 95 (2004) 497–503. <https://doi.org/10.1063/1.1633657>.
- [56] A. Klyshko, M. Balucani, A. Ferrari, Mechanical strength of porous silicon and its possible applications, *Superlattices and Microstructures* 44 (2008) 374–377. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2007.10.002>.
- [57] V. Steckenreiter, J. Hensen, A. Knorr, S. Kajari-Schroder, R. Brendel, Reuse of Substrate Wafers for the Porous Silicon Layer Transfer, *IEEE J. Photovoltaics* 6 (2016) 783–790. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2016.2545406>.
- [58] Y.A. Bioud, A. Boucherif, M. Myronov, A. Soltani, G. Patriarche, N. Braidy, M. Jellite, D. Drouin, R. Arès, Uprooting defects to enable high-performance III–V optoelectronic devices on silicon, (n.d.) 12.
- [59] A. Lebib, Z. Zaaboub, R. Hannachi, L. Beji, L. Sfaxi, F. Hassen, H. Maaref, Structural and photoluminescent characteristics of porous GaAs capped with GaAs, *Materials Science in Semiconductor Processing* 71 (2017) 151–155. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.07.021>.
- [60] J. Grym, D. Nohavica, P. Gladkov, E. Hulcius, J. Pangrác, K. Piksová, Epitaxial growth on porous GaAs substrates, *Comptes Rendus Chimie* 16 (2013) 59–64.

<https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.06.012>.

[61] A.F. Ioffe Physico-Technical Institute of RAN, 26, Politekhnicheskaya str., St.-Petersburg, 194021, Russia E-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru, phone: +7-812-247-91-34, I.N. Arsentyev, Porous nanostructured InP: technology, properties, application, *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 8 (2005) 95–104. <https://doi.org/10.15407/spqeo8.04.095>.

[62] X. Kou, A. Machness, E. Paluch, M. Goorsky, Homoepitaxial Growth of InP on Electrochemical Etched Porous InP Surface, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 7 (2018) P269–P273. <https://doi.org/10.1149/2.0161805jss>.

[63] S. Huang, Y. Zhang, B. Leung, G. Yuan, G. Wang, H. Jiang, Y. Fan, Q. Sun, J. Wang, K. Xu, J. Han, Mechanical Properties of Nanoporous GaN and Its Application for Separation and Transfer of GaN Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 11074–11079. <https://doi.org/10.1021/am4032345>.

[64] I. Mizushima, T. Sato, S. Taniguchi, Y. Tsunashima, Empty-space-in-silicon technique for fabricating a silicon-on-nothing structure, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3290–3292. <https://doi.org/10.1063/1.1324987>.

[65] P. Granitzer, K. Rumpf, Porous Silicon—A Versatile Host Material, *Materials* 3 (2010) 943–998. <https://doi.org/10.3390/ma3020943>.

[66] C.J. Gommers, Ostwald ripening of confined nanoparticles: chemomechanical coupling in nanopores, *Nanoscale* 11 (2019) 7386–7393. <https://doi.org/10.1039/C9NR01349K>.

[67] J. Schmelzer, J. Möller, V.V. Slezov, I. Gutzow, R. Pascova, Ostwald ripening in porous materials, *Quím. Nova* 21 (1998) 529–533. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000400030>.

[68] S. Tutashkonko, T. Nychporuk, V. Lysenko, M. Lemiti, Thermally induced Ostwald ripening of mesoporous Ge nanostructures, *Journal of Applied Physics* 113 (2013) 023517. <https://doi.org/10.1063/1.4775576>.

[69] I. Kuzma-Filipek, Sintering of Porous Silicon, in: L. Canham (Ed.), *Handbook of Porous Silicon*, Springer International Publishing, Cham, 2014: pp. 1–11. https://doi.org/10.1007/978-3-319-04508-5_62-1.

[70] G. Müller, R. Brendel, Simulated Annealing of Porous Silicon, *Physica Status Solidi (a)* 182 (2000) 313–318. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200011\)182:1<313::AID-PSSA313>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200011)182:1<313::AID-PSSA313>3.0.CO;2-B).

[71] W.T. Tsang, From chemical vapor epitaxy to chemical beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth* 95 (1989) 121–131. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90364-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(89)90364-3).

[72] G. Müller, M. Nerding, N. Ott, H.P. Strunk, R. Brendel, Sintering of porous silicon, *Phys. Stat. Sol. (a)* 197 (2003) 83–87. <https://doi.org/10.1002/pssa.200306472>.

[73] E. Garralaga Rojas, J. Hensen, C. Baur, R. Brendel, Sintering and reorganization of electrochemically etched mesoporous germanium layers in various atmospheres, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 292–295. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.04.042>.

[74] R.M. France, J.F. Geisz, M.A. Steiner, B. To, M.J. Romero, W.J. Olavarria, R.R. King, Reduction of crosshatch roughness and threading dislocation density in metamorphic GaInP buffers and GaInAs solar cells, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 103528. <https://doi.org/10.1063/1.4721367>.

[75] T. Ito, T. Yasumatsu, A. Hiraki, Homoepitaxial growth of silicon on anodized porous silicon, *Applied Surface Science* 44 (1990) 97–102. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(90\)90095-H](https://doi.org/10.1016/0169-4332(90)90095-H).

[76] G. Lamedica, M. Balucani, A. Ferrari, V. Bondarenko, V. Yakovtseva, L. Dolgyi, X-ray diffractometry of Si epilayers grown on porous silicon, *Materials Science and Engineering: B* 91–92 (2002) 445–448. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(01\)00997-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(01)00997-7).

- [77] C. Oules, A. Halimaoui, J.L. Regolini, R. Herino, A. Perio, D. Bensahel, G. Bomchil, Epitaxial silicon growth on porous silicon by reduced pressure, low temperature chemical vapour deposition, *Materials Science and Engineering: B* 4 (1989) 435–439. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(89\)90283-3](https://doi.org/10.1016/0921-5107(89)90283-3).
- [78] P.L. Novikov, L.N. Aleksandrov, A.V. Dvurechenskii, V.A. Zinoviev, Study of Porous Silicon Formation and Silicon-on-Porous Silicon Epitaxy (Computational Modelling), in: G.-M. Chow, I.A. Ovid'ko, T. Tsakalakos (Eds.), *Nanostructured Films and Coatings*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2000: pp. 255–265. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4052-2_22.
- [79] M. Mynbaeva, A. Sitnikova, A. Nikolaev, K. Vinogradova, K. Mynbaev, V. Nikolaev, Self-organized defect control during GaN homoepitaxial growth on nanostructured substrates, *Phys. Status Solidi C* 10 (2013) 366–368. <https://doi.org/10.1002/pssc.201200448>.
- [80] L. Liu, X. Zhang, S. Wang, G. Wang, J. Yu, X. Hu, Q. Xu, X. Xu, L. Zhang, Nucleation mechanism of GaN crystal growth on porous GaN/sapphire substrates, *CrystEngComm* 24 (2022) 1840–1848. <https://doi.org/10.1039/D2CE00017B>.
- [81] C.S. Wong, N.S. Bennett, B. Galiana, P. Tejedor, M. Benedicto, J.M. Molina-Aldareguia, P.J. McNally, Structural investigation of MOVPE-grown GaAs on Ge by x-ray techniques, *Semicond. Sci. Technol.* 27 (2012) 115012. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/11/115012>.
- [82] H.J. Oh, K.J. Choi, W.Y. Loh, T. Htoo, S.J. Chua, B.J. Cho, Integration of GaAs epitaxial layer to Si-based substrate using Ge condensation and low-temperature migration enhanced epitaxy techniques, *Journal of Applied Physics* 102 (2007) 054306. <https://doi.org/10.1063/1.2777401>.
- [83] C. Deng, C.-L. Men, D. Chen, Two crucial factors influencing quality of GaAs on Ge substrate, *Chinese Phys. B* 23 (2014) 046805. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/4/046805>.
- [84] J. He, X. Shang, M. Li, Y. Zhu, X. Chang, H. Ni, Y. Xu, Z. Niu, Influence of growth temperatures on the quality of InGaAs/GaAs quantum well structure grown on Ge substrate by molecular beam epitaxy, *J. Semicond.* 32 (2011) 043004. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/32/4/043004>.
- [85] N. Paupy, A. Ayari, B. Ilahi, T. Hanuš, J. Cho, K. Dessen, D. Machon, R. Arès, Tailoring Ge membrane adhesion strength: impact of growth parameters and porous layer thickness, *Materials Characterization* (2024) - Under review.
- [86] G. Masini, S. Sahni, G. Capellini, J. Witzens, C. Gunn, High-Speed Near Infrared Optical Receivers Based on Ge Waveguide Photodetectors Integrated in a CMOS Process, *Advances in Optical Technologies* 2008 (2008) 1–5. <https://doi.org/10.1155/2008/196572>.
- [87] H.-C. Yuan, J. Shin, G. Qin, L. Sun, P. Bhattacharya, M.G. Lagally, G.K. Celler, Z. Ma, Flexible photodetectors on plastic substrates by use of printing transferred single-crystal germanium membranes, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 013102. <https://doi.org/10.1063/1.3062938>.
- [88] D. Marris-Morini, V. Vakarín, J.M. Ramirez, Q. Liu, A. Ballabio, J. Frigerio, M. Montesinos, C. Alonso-Ramos, X. Le Roux, S. Serna, D. Benedikovic, D. Chrastina, L. Vivien, G. Isella, Germanium-based integrated photonics from near- to mid-infrared applications, *Nanophotonics* 7 (2018) 1781–1793. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0113>.
- [89] J. Ballato, T. Hawkins, P. Foy, B. Yazgan-Kokuoz, C. McMillen, L. Burka, S. Morris, R. Stolen, R. Rice, Advancements in semiconductor core optical fiber, *Optical Fiber Technology* 16 (2010) 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2010.08.006>.
- [90] D.C. Curtolo, S. Friedrich, B. Friedrich, High Purity Germanium, a Review on Principle Theories and Technical Production Methodologies, *JCPT* 07 (2017) 65–84. <https://doi.org/10.4236/jcpt.2017.74005>.
- [91] X. Zhang, S. Huang, J. Liu, K. Lin, Y. Wang, W. Yang, Research on monolithic AlGaInP/AlGaInAs/GaInAs/Ge quadruple-junction solar cell for high efficiency lattice-matched

- tandem photovoltaic device, *Appl. Phys. Express* 13 (2020) 071002. <https://doi.org/10.35848/1882-0786/ab9990>.
- [92] M. Patel, A.K. Karamalidis, Germanium: A review of its US demand, uses, resources, chemistry, and separation technologies, *Separation and Purification Technology* 275 (2021) 118981. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118981>.
- [93] S. Moon, K. Kim, Y. Kim, J. Heo, J. Lee, Highly efficient single-junction GaAs thin-film solar cell on flexible substrate, *Scientific Reports* 2016 6:1 6 (2016) 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep30107>.
- [94] I. Lombardero, L. Cifuentes, M. Gabás, C. Algora, Manufacturing process for III–V multijunction solar cells on germanium substrates with a total thickness below 60 microns, *Progress in Photovoltaics* (2022) pip.3547. <https://doi.org/10.1002/pip.3547>.
- [95] A. Heintz, B. Ilahi, A. Pofelski, G. Botton, G. Patriarche, A. Barzaghi, S. Fafard, R. Arès, G. Isella, A. Boucherif, Defect free strain relaxation of microcrystals on mesoporous patterned silicon, *Nat Commun* 13 (2022) 6624. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-34288-4>.
- [96] J.A. Rogers, M.G. Lagally, R.G. Nuzzo, Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes, *Nature* 477 (2011) 45–53. <https://doi.org/10.1038/nature10381>.
- [97] W. Hsu, Cheng-Yi Peng, Cheng-Ming Lin, Yen-Yu Chen, Yen-Ting Chen, Wei-Shuo Ho, Chee Wee Liu, Flexible Single-Crystalline Ge p-Channel Thin-Film Transistors With Schottky-Barrier Source/Drain on Polyimide Substrates, *IEEE Electron Device Lett.* 31 (2010) 422–424. <https://doi.org/10.1109/LED.2010.2044013>.
- [98] Q. Guo, Y. Fang, M. Zhang, G. Huang, P.K. Chu, Y. Mei, Z. Di, X. Wang, Wrinkled Single-Crystalline Germanium Nanomembranes for Stretchable Photodetectors, *IEEE Trans. Electron Devices* 64 (2017) 1985–1990. <https://doi.org/10.1109/TED.2016.2618423>.
- [99] G. Qin, T. Cai, H.-C. Yuan, J.-H. Seo, J. Ma, Z. Ma, Flexible radio-frequency single-crystal germanium switch on plastic substrates, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 163501. <https://doi.org/10.1063/1.4872256>.
- [100] A. Gassenq, K. Guillo, G. Osvaldo Dias, N. Pauc, D. Rouchon, J.-M. Hartmann, J. Widiez, S. Tardif, F. Rieutord, J. Escalante, I. Duchemin, Y.-M. Niquet, R. Geiger, T. Zabel, H. Sigg, J. Faist, A. Chelnokov, V. Reboud, V. Calvo, 1.9% bi-axial tensile strain in thick germanium suspended membranes fabricated in optical germanium-on-insulator substrates for laser applications, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 191904. <https://doi.org/10.1063/1.4935590>.
- [101] S. An, H. Park, M. Kim, Recent advances in single crystal narrow band-gap semiconductor nanomembranes and their flexible optoelectronic device applications: Ge, GeSn, InGaAs, and 2D materials, *J. Mater. Chem. C* 11 (2023) 2430–2448. <https://doi.org/10.1039/D2TC05041B>.
- [102] J.S. Mangum, A.D. Rice, J. Chen, J. Chenenko, E.W.K. Wong, A.K. Braun, S. Johnston, H. Guthrey, J.F. Geisz, A.J. Ptak, C.E. Packard, High-Efficiency Solar Cells Grown on Spalled Germanium for Substrate Reuse without Polishing, *Advanced Energy Materials* 12 (2022) 2201332. <https://doi.org/10.1002/aenm.202201332>.
- [103] W.H. Chang, H.-W. Wan, Y.-T. Cheng, Y.-H.G. Lin, T. Irisawa, H. Ishii, J. Kwo, M. Hong, T. Maeda, Low thermal budget epitaxial lift off (ELO) for Ge (111)-on-insulator structure, *Jpn. J. Appl. Phys.* 61 (2022) SC1024. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac3fca>.
- [104] H. Kim, S. Lee, J. Shin, M. Zhu, M. Akl, K. Lu, N.M. Han, Y. Baek, C.S. Chang, J.M. Suh, K.S. Kim, B.-I. Park, Y. Zhang, C. Choi, H. Shin, H. Yu, Y. Meng, S.-I. Kim, S. Seo, K. Lee, H.S. Kum, J.-H. Lee, J.-H. Ahn, S.-H. Bae, J. Hwang, Y. Shi, J. Kim, Graphene nanopattern as a universal epitaxy platform for single-crystal membrane production and defect reduction, *Nat. Nanotechnol.* 17 (2022) 1054–1059. <https://doi.org/10.1038/s41565-022-01200-6>.
- [105] T.M. Diallo, T. Hanuš, G. Patriarche, A. Ruediger, A. Boucherif, Unraveling the

- Heterointegration of 3D Semiconductors on Graphene by Anchor Point Nucleation, *Small* (2023) 2306038. <https://doi.org/10.1002/sml.202306038>.
- [106] I. Radu, A. Boussagol, A. Barthelemy, S. Vincent, Fundamentals of Wafer Bonding for SOI: From Physical Mechanisms Towards Advanced Modeling, *ECS Trans.* 16 (2008) 349–360. <https://doi.org/10.1149/1.2982887>.
- [107] M. Kim, S.J. Cho, Y.J. Dave, H. Mi, S. Mikael, J.-H. Seo, J.U. Yoon, Z. Ma, Fabrication of Ge-on-insulator wafers by Smart-Cut™ with thermal management for undamaged donor Ge wafers, *Semicond. Sci. Technol.* 33 (2018) 015017. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa9bcd>.
- [108] E.G. Rojas, J. Hensen, J. Carstensen, H. Föll, R. Brendel, Lift-off of Porous Germanium Layers, *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011) D408. <https://doi.org/10.1149/1.3583645>.
- [109] A. Boucherif, G. Beaudin, V. Aimez, R. Arès, Mesoporous germanium morphology transformation for lift-off process and substrate re-use, *Applied Physics Letters* 102 (2013) 011915. <https://doi.org/10.1063/1.4775357>.
- [110] V. Daniel, T. Bidaud, J. Chretien, N. Paupy, A. Ayari, T.M. Diallo, T. Hanuš, J. Henriques, A. Jaouad, J.-F. Lerat, B. Ilahi, J. Cho, K. Dessein, C. Dubuc, G. Hamon, A. Boucherif, M. Darnon, High-efficiency GaAs solar cells grown on porous germanium substrate with PEELER technology, *Solar RRL* (2023) solr.202300643. <https://doi.org/10.1002/solr.202300643>.
- [111] T. Hanuš, J. Arias-Zapata, B. Ilahi, P. Provost, J. Cho, K. Dessein, A. Boucherif, Large-Scale Formation of Uniform Porous Ge Nanostructures with Tunable Physical Properties, *Adv Materials Inter* (2023) 2202495. <https://doi.org/10.1002/admi.202202495>.
- [112] N. Paupy, Z. Oulad Elhmaidi, A. Chapotot, T. Hanuš, J. Arias-Zapata, Wafer-scale detachable monocrystalline germanium nanomembranes for the growth of III–V materials and substrate reuse, *Nanoscale Adv.* (2023) 10.1039/D3NA00053B. <https://doi.org/10.1039/D3NA00053B>.
- [113] A. Chapotot, B. Ilahi, J. Arias-Zapata, T. Hanuš, A. Ayari, G. Hamon, J. Cho, K. Dessein, M. Darnon, A. Boucherif, Germanium surface wet-etch-reconditioning for porous lift-off and substrate reuse, *Materials Science in Semiconductor Processing* 168 (2023) 107851. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107851>.
- [114] A. Chapotot, B. Ilahi, T. Hanuš, G. Hamon, J. Cho, K. Dessein, M. Darnon, A. Boucherif, Sequential fabrication of multiple Ge nanomembranes from a single wafer: Towards sustainable recycling of Ge substrates, *Sustainable Materials and Technologies* 39 (2024) e00806. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00806>.
- [115] M.N. Beattie, Y.A. Bioud, D.G. Hobson, A. Boucherif, C.E. Valdivia, D. Drouin, R. Arès, K. Hinzer, Tunable conductivity in mesoporous germanium, *Nanotechnology* 29 (2018) 215701. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aab3f7>.
- [116] J. Aubin, J.M. Hartmann, M. Bauer, S. Moffatt, Very low temperature epitaxy of Ge and Ge rich SiGe alloys with Ge₂H₆ in a Reduced Pressure – Chemical Vapour Deposition tool, *Journal of Crystal Growth* 445 (2016) 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.04.018>.
- [117] J.A. Rogers, M.G. Lagally, R.G. Nuzzo, Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes, *Nature* 2011 477:7362 477 (2011) 45–53. <https://doi.org/10.1038/nature10381>.
- [118] H. Kum, D. Lee, W. Kong, H. Kim, Y. Park, Y. Kim, Y. Baek, S.-H. Bae, K. Lee, J. Kim, Epitaxial growth and layer-transfer techniques for heterogeneous integration of materials for electronic and photonic devices, *Nature Electronics* 2019 2:10 2 (2019) 439–450. <https://doi.org/10.1038/s41928-019-0314-2>.
- [119] M. Sistani, R. Böckle, D. Falkensteiner, M.A. Luong, M.I. den Hertog, A. Lugstein, W.M.

- Weber, Nanometer-Scale Ge-Based Adaptable Transistors Providing Programmable Negative Differential Resistance Enabling Multivalued Logic, *ACS Nano* 15 (2021) 18135–18141. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c06801>.
- [120] R. Kaufmann, G. Isella, A. Sanchez-Amores, S. Neukom, A. Neels, L. Neumann, A. Brenzikofer, A. Dommann, C. Urban, H. von Känel, Near infrared image sensor with integrated germanium photodiodes., *Journal of Applied Physics* 110 (2011) 023107. <https://doi.org/10.1063/1.3608245>.
- [121] D. Fan, K. Lee, S.R. Forrest, Flexible Thin-Film InGaAs Photodiode Focal Plane Array, *ACS Photonics* 3 (2016) 670–676. https://doi.org/10.1021/ACSPHOTONICS.6B00042/SUPPL_FILE/PH6B00042_SI_001.PDF.
- [122] S. Lischke, A. Peczek, J.S. Morgan, K. Sun, D. Steckler, Y. Yamamoto, F. Korndörfer, C. Mai, S. Marschmeyer, M. Fraschke, A. Krüger, A. Beling, L. Zimmermann, Ultra-fast germanium photodiode with 3-dB bandwidth of 265 GHz, *Nat. Photon.* 15 (2021) 925–931. <https://doi.org/10.1038/s41566-021-00893-w>.
- [123] J. Friedrich, Methods for Bulk Growth of Inorganic Crystals: Crystal Growth, in: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.01010-9>.
- [124] W. von Ammon, FZ and CZ crystal growth: Cost driving factors and new perspectives, *Physica Status Solidi (a)* 211 (2014) 2461–2470. <https://doi.org/10.1002/pssa.201400043>.
- [125] G. Van Hoof, M. Schurmans, B. Robertz, J.-F. Ménard, K. Dessenin, Moving Towards Sustainable Germanium Sourcing Evaluated by Means of Life Cycle Assessment, *J. Sustain. Metall.* 6 (2020) 333–343. <https://doi.org/10.1007/s40831-020-00277-4>.
- [126] D. Shahrjerdi, S.W. Bedell, C. Ebert, C. Bayram, B. Hekmatshoar, K. Fogel, P. Lauro, M. Gaynes, T. Gokmen, J.A. Ott, D.K. Sadana, High-efficiency thin-film InGaP/InGaAs/Ge tandem solar cells enabled by controlled spalling technology, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 053901. <https://doi.org/10.1063/1.3681397>.
- [127] G. Van Hoof, M. Schurmans, B. Robertz, J.F. Ménard, K. Dessenin, Moving Towards Sustainable Germanium Sourcing Evaluated by Means of Life Cycle Assessment, *Journal of Sustainable Metallurgy* 6 (2020) 333–343. <https://doi.org/10.1007/S40831-020-00277-4/TABLES/6>.
- [128] K.A. Horowitz, T.W. Remo, B. Smith, A.J. Ptak, A Techno-Economic Analysis and Cost Reduction Roadmap for III-V Solar Cells, National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States), 2018. <https://doi.org/10.2172/1484349>.
- [129] C.-W. Cheng, K.-T. Shiu, N. Li, S.-J. Han, L. Shi, D.K. Sadana, Epitaxial lift-off process for gallium arsenide substrate reuse and flexible electronics, *Nat Commun* 4 (2013) 1577. <https://doi.org/10.1038/ncomms2583>.
- [130] J. Chen, C.E. Packard, Controlled spalling-based mechanical substrate exfoliation for III-V solar cells: A review, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 225 (2021) 111018. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2021.111018>.
- [131] J.S. Mangum, A.D. Rice, J. Chen, J. Cherenko, E.W.K. Wong, A.K. Braun, S. Johnston, H. Guthrey, J.F. Geisz, A.J. Ptak, C.E. Packard, High-Efficiency Solar Cells Grown on Spalled Germanium for Substrate Reuse without Polishing, *Advanced Energy Materials* 12 (2022) 2201332. <https://doi.org/10.1002/aenm.202201332>.
- [132] G.H.A. Abrenica, M.V. Lebedev, G. Okorn, D.H. van Dorp, M. Fingerle, Wet-chemical bromination of Ge (100): A facile surface passivation tool, *Appl. Phys. Lett.* 113 (2018) 062104. <https://doi.org/10.1063/1.5044512>.
- [133] P. Ponath, A.B. Posadas, A.A. Demkov, Ge(001) surface cleaning methods for device

- integration, *Applied Physics Reviews* 4 (2017) 021308. <https://doi.org/10.1063/1.4984975>.
- [134] A.B. Pougoué Mbeunmi, R. Arvinte, H. Pelletier, M. Jellite, R. Arès, S. Fafard, A. Boucherif, Growth of Ge epilayers using iso-butylgermane (IBGe) and its memory effect in an III-V chemical beam epitaxy reactor, *Journal of Crystal Growth* 547 (2020) 125807. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125807>.
- [135] T.M. Diallo, A.B. Pougoué Mbeunmi, M. El-Gahouchi, M. Jellite, R. Arvinte, M.R. Aziziyan, R. Arès, S. Fafard, A. Boucherif, Hybrid epitaxy technique for the growth of high-quality AlInAs and GaInAs layers on InP substrates, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 37 (2019) 031208. <https://doi.org/10.1116/1.5088962>.
- [136] N. Milenkovic, M. Drießen, C. Weiss, S. Janz, Porous silicon reorganization: Influence on the structure, surface roughness and strain, *Journal of Crystal Growth* 432 (2015) 139–145. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2015.09.025>.
- [137] S. Kajari-Schröder, J. Käsewiter, J. Hensen, R. Brendel, Lift-off of Free-standing Layers in the Kerfless Porous Silicon Process, *Energy Procedia* 38 (2013) 919–925. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2013.07.365>.
- [138] X. Kou, M.S. Goorsky, Development of Porous InP for Subsequent Epitaxial Layer Transfer onto Flexible Substrates, *ECS Transactions* 50 (2013) 325–330. <https://doi.org/10.1149/05007.0325ecst>.
- [139] J.H. Kang, J. Key Lee, S.W. Ryu, Lift-off of epitaxial GaN by regrowth over nanoporous GaN, *Journal of Crystal Growth* 361 (2012) 103–107. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2012.09.034>.
- [140] S. Huang, Y. Zhang, B. Leung, G. Yuan, G. Wang, H. Jiang, Y. Fan, Q. Sun, J. Wang, K. Xu, J. Han, Mechanical Properties of Nanoporous GaN and Its Application for Separation and Transfer of GaN Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 11074–11079. <https://doi.org/10.1021/am4032345>.
- [141] T.M. Diallo, M.R. Aziziyan, R. Arvinte, J. Harmand, G. Patriarche, C. Renard, S. Fafard, R. Arès, A. Boucherif, In-Situ Transmission Electron Microscopy Observation of Germanium Growth on Freestanding Graphene: Unfolding Mechanism of 3D Crystal Growth During Van der Waals Epitaxy, *Small* (2021) 2101890. <https://doi.org/10.1002/sml.202101890>.
- [142] G. Timodò, C. Flores, B. Bollani, D. Passoni, C. Bocchi, P. Franzosi, L. Lazzarini, G. Salvati, The effect of the growth rate on the low pressure metalorganic vapour phase epitaxy of GaAs/Ge heterostructures, *Journal of Crystal Growth* 125 (1992) 440–448. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90283-O](https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90283-O).
- [143] I. Rey-Stolle, E. Barrigón, B. Galiana, C. Algora, Analysis of germanium epi-ready wafers for III–V heteroepitaxy, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 4803–4807. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2008.07.116>.
- [144] L. Magagnin, J. Poortmans, Y. Abdulraheem, J. Szlufcik, I. Gordon, M. Debucquoy, T. Bearda, H. Sivaramakrishnan Radhakrishnan, V. Depauw, I. Sharlandzhiev, K. Van Nieuwenhuysen, A. Hajijafarassar, Multiple Reuse of the Silicon Substrate in a Porous Silicon Based Layer Transfer Process, 32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2016) 313–316. <https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20162016-2BO.2.6>.
- [145] S. Sioncke, Y.J. Chabal, M.M. Frank, J. Bardeen, W. Brattain, W. Shockley, Germanium Surface Conditioning and Passivation, *Handbook of Cleaning in Semiconductor Manufacturing: Fundamental and Applications* (2011) 429–472. <https://doi.org/10.1002/9781118071748.CH12>.
- [146] J. Fernandez, S. Janz, D. Suwito, E. Oliva, F. Dimroth, Advanced concepts for high-efficiency germanium photovoltaic cells, in: 2008 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2008: pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2008.4922631>.

- [147] – SPACE Solar Cells - AZUR SPACE Solar Power GmbH, (n.d.). <http://www.azurspace.com/index.php/en/products/products-space/space-solar-cells> (accessed March 7, 2022).
- [148] R.L. Meek, M.C. Huffstutler, ID-Diamond-Sawing Damage to Germanium and Silicon, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 893. <https://doi.org/10.1149/1.2412121>.
- [149] F. Arroyo Torralvo, C. Fernández-Pereira, E. García Villard, Y. Luna, C. Leiva, L. Vilches, R. Villegas, Low environmental impact process for germanium recovery from an industrial residue, *Minerals Engineering* 128 (2018) 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.07.022>.
- [150] J.P. Leonard, B. Shin, J.W. McCamy, M.J. Aziz, Comparison of Growth Morphology in Ge (001) Homoepitaxy Using Pulsed Laser Deposition and MBE, *MRS Proc.* 749 (2002) W16.11. <https://doi.org/10.1557/PROC-749-W16.11>.
- [151] K.A. Bratland, Y.L. Foo, J.A.N.T. Soares, T. Spila, P. Desjardins, J.E. Greene, Mechanism for epitaxial breakdown during low-temperature Ge(001) molecular beam epitaxy, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 125322. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.125322>.
- [152] J.E. Van Nostrand, S.J. Chey, M.-A. Hasan, D.G. Cahill, J.E. Greene, Surface Morphology during Multilayer Epitaxial Growth of Ge(001), *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 1127–1130. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.1127>.