



HAL
open science

Traitements chimiques du Ge en vue de sa passivation, de son reconditionnement et de la réutilisation de substrats pour la fabrication de nanomembranes de Ge

Alexandre Chapotot

► To cite this version:

Alexandre Chapotot. Traitements chimiques du Ge en vue de sa passivation, de son reconditionnement et de la réutilisation de substrats pour la fabrication de nanomembranes de Ge. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Sherbrooke, 2024. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-05553256⟩

HAL Id: tel-05553256

<https://hal.science/tel-05553256v1>

Submitted on 15 Mar 2026

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.



Distributed under a Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0 - Attribution - Non-commercial use - No Derivative Works - International License

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie mécanique

Traitements chimiques du Ge en vue de sa
passivation, de son reconditionnement et de la
réutilisation de substrats pour la fabrication
de nanomembranes de Ge

Thèse de doctorat
Spécialité : génie mécanique

Alexandre CHAPOTOT

Sherbrooke (Québec) Canada

Avril 2024

MEMBRES DU JURY

Abderraouf BOUCHERIF

Directeur

Gwenaëlle HAMON

Codirectrice

Maxime DARNON

Évaluateur

Christophe FIGUET

Évaluateur

Serge ECOFFEY

Évaluateur

RÉSUMÉ

L'énergie photovoltaïque (PV) occupe une place croissante dans le mix énergétique. Cependant ses défis, tels que l'inconstance de la production, restreignent son utilisation à grande échelle. Le solaire spatial (*Space-Based Solar Power*, SBSP) se présente comme une potentielle alternative complémentaire au PV terrestre, exploitant l'énergie solaire *via* des satellites équipés de cellules solaires. Parmi les technologies solaires, les cellules multi-jonctions (MJSCs) à base de substrats de germanium (Ge) et de matériaux III-V se distinguent de part leur efficacité. Cependant, l'utilisation de Ge limite leur exploitation en raison de sa rareté et de son coût élevé. La présente thèse se concentre sur la technologie *Porous germanium Efficient Epitaxial Layer Release* (PEELER) pour créer des nanomembranes (NMs) de Ge par porosification du substrat de Ge et croissance épitaxiale permettant la réduction de la quantité de Ge utilisée ainsi que les coûts de production de ces cellules. Deux problématiques principales sont abordées dans ces travaux de thèse : la préparation de surface en vue de la passivation de la membrane de Ge et la réutilisation du substrat parent après le premier cycle de fabrication.

Ces travaux de thèse explorent l'influence des nettoyages acides à base de HF et HCl sur la composition chimique de la surface du Ge ainsi que sur sa structure de bandes. Les résultats montrent que ces nettoyages induisent des modifications significatives de la courbure de bande de la surface du Ge, induisant des courbures de bandes positives après traitement ainsi qu'une élimination des oxydes en surface. De plus, ces travaux ont contribué à une meilleure compréhension des phénomènes d'oxydation de surface liés à l'exposition à l'air ambiant des surfaces de Ge et leur impact sur la qualité de passivation. Ces résultats sont d'une haute importance pour la compréhension des phénomènes de passivation de surface et l'amélioration de la durée de vie de porteurs minoritaires dans le Ge. Par ailleurs, ces travaux de thèses visent au développement d'une approche de reconditionnement chimique des substrats après le détachement de la membrane dans le cadre de l'approche PEELER. Une solution de gravure à base de HF, H₂O₂, et d'eau s'est révélée efficace pour éliminer les résidus de piliers cassés laissés par le détachement mécanique de la membrane et réduire la rugosité de surface de ce substrat, permettant sa réutilisation pour un nouveau cycle de fabrication. De plus, il est démontré la réutilisation multiple de ces substrats après le reconditionnement permettant un cyclage de l'approche PEELER tout en permettant la production séquentielle de membranes de Ge pouvant être utilisées pour le développement de MJSCs. Cette approche offre une alternative industrialisable et économique au polissage mécanique-chimique (CMP) tout en permettant une réduction des coûts ainsi qu'une réduction de la quantité de Ge utilisée pour la fabrication de ces cellules solaires.

Mots-clés : germanium, passivation, gravure humide, germanium poreux, reconditionnement, réutilisation de substrats, PEELER, membranes.

ABSTRACT

Chemical treatment of germanium surfaces for passivation, reconditioning and substrate reuse

Photovoltaic (PV) energy is playing an increasingly significant role in the energy mix. However, challenges such as production intermittency restrict its widespread use. Space-Based Solar Power (SBSP) emerges as a potential complementary alternative to terrestrial PV, harnessing solar energy through satellites equipped with solar cells. Among solar technologies, multi-junction cells (MJSCs) based on germanium (Ge) substrates and III-V materials stand out for their efficiency. However, the use of Ge limits their exploitation due to its scarcity and high cost. This thesis focuses on the "Porous germanium Efficient Epitaxial LayEr Release" (PEELER) technology to create germanium nanomembranes (NMs) by porosifying the Ge substrate and epitaxial growth, enabling the reduction of Ge usage and production costs for these cells. Two main issues are addressed in this thesis: surface preparation for Ge membrane passivation and the reuse of the parent substrate after the initial manufacturing cycle.

The thesis explores the influence of HF and HCl-based acid cleans on the chemical composition and band structure of the Ge surface. Results show that these cleans induce significant modifications in the band curvature of the Ge surface, resulting in positive band curvatures post-treatment and the removal of surface oxides. Additionally, this work contributes to a better understanding of surface oxidation phenomena related to Ge surface exposure to ambient air and their impact on passivation quality. These findings are crucial for understanding surface passivation phenomena and improving the lifetime of minority carriers in Ge. Furthermore, the thesis aims to develop a chemical reconditioning approach for substrates after membrane detachment within the PEELER framework. An etching solution based on HF, H₂O₂, and water proves effective in removing broken pillar residues left by mechanical membrane detachment and reducing the surface roughness of the substrate, enabling its reuse for a new manufacturing cycle. Moreover, the thesis demonstrates the multiple reuse of these substrates after reconditioning, enabling a cycling of the PEELER approach while allowing the sequential production of Ge membranes for MJSC development. This approach offers an industrializable and cost-effective alternative to chemical-mechanical polishing (CMP), leading to cost reduction and a decrease in the amount of Ge used in solar cell manufacturing.

Keywords: germanium, passivation, wet etching, porous germanium, reconditioning, multiple substrate reuse, PEELER, membranes.

"Tout pouvoir vient d'une discipline et se corrompt dès qu'on en néglige les contraintes."

Roger Caillois

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier mes directeurs de thèse, le Pr. Abderraouf Boucherif, le Pr. Maxime Darnon et la Pr. Gwenaëlle Hamon pour m'avoir proposé ce projet de thèse ainsi que pour votre encadrement qui m'a permis de mener à terme ces travaux de recherche. Maxime, ta rigueur scientifique, ton regard critique, mais aussi ta bienveillance et ta disponibilité sont et resteront une source d'apprentissage, d'admiration et d'inspiration pour moi. Ton aide sur les articles de ce manuscrit est indéniable, ce qui a largement contribué à cet aboutissement. Gwenaëlle, ta jovialité et ton ouverture d'esprit m'ont permis de m'épanouir pleinement dans mon projet, sans parler de ton aide précieuse sur la visualisation des présentations, articles et de ce manuscrit qui m'ont permis de développer et d'affiner mon jugement critique tout en perfectionnant ma communication scientifique. Je tiens sincèrement à vous remercier pour votre enseignement et vos contributions à ce projet.

J'exprime mes remerciements au Pr. Serge Ecoffey ainsi qu'au Dr. Christophe Figuet d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et pour les corrections pertinentes, qui m'ont aidé à améliorer le manuscrit final.

Je remercie également le Dr. Bouraoui Ilahi pour son encadrement et sa supervision tout au long de ces travaux. Je te remercie pour ton implication dans l'élaboration des croissances épitaxiales ainsi que la conception et la correction des différents articles présentés dans ce manuscrit. Ton expérience, ton exigence ainsi que ton accompagnement ont été d'une aide précieuse et j'en tire un immense et précieux enseignement. Je remercie chaleureusement le Dr. Jérémie Chrétien pour m'avoir supervisé et encadré. Au-delà de ton encadrement, ta présence m'a permis de surmonter de nombreux obstacles durant cette thèse et ce fut un réel plaisir de travailler et d'évoluer à tes côtés. Je tiens également à remercier la Pr. Erwine Pargon pour son aide, son encadrement et son expertise sur l'XPS ainsi que pour m'avoir permis de visiter et de manipuler au sein du LTM de Grenoble. De même, je remercie Oleh Fesienko pour son accompagnement et son aide précieuse pour les manipulations relatives à l'XPS. Enfin, je remercie le Dr. Javier Arias-Zapata pour son encadrement au cours de premiers mois de ma thèse.

Je veux également exprimer mes remerciements aux partenaires industriels de ce projet, STACE et Umicore. Un grand merci au Dr. Jinyoun Cho et au Dr. Kristof Dessen pour leur aide et leur soutien. Je tiens aussi à les remercier pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser une partie des travaux présentés dans ces travaux de thèse sur leur site en Belgique durant un stage de 2 mois. Bien que courte, cette expérience a été très enrichissante et m'a permis de renforcer mon projet professionnel. Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres de l'équipe d'OEM d'Umicore pour leur immense aide durant mes quelques semaines sur site, notamment Fabiola (Fabi) De Schutter, Rajiv Sharma, Guillaume Courtois, Charlotte Vets, Robin Vanuytven (et j'en oublie sûrement ...).

Je souhaite remercier l'ensemble des techniciens, ingénieurs et professionnels de recherche des plateformes 3IT, LNN et LCSM qui agissent dans l'ombre afin de nous permettre de réaliser nos projets. Sans votre aide et votre présence, ces travaux de recherche n'auraient pas pu voir le jour. Je remercie aussi l'ensemble des stagiaires, étudiants à la maîtrise, doctorants et post-doctorants

des groupes de recherche de Raouf et de Gwenaëlle qui, d'une façon ou d'une autre, m'ont aidé pendant cette thèse.

Puisqu'une thèse ne pourrait se réaliser sans l'aide et la présence de ces amis (ou collègues d'après certains...), je tiens chaleureusement à remercier (inscrit par ordre alphabétique des noms de famille pour éviter les conflits) Valentin Daniel (mon GymBro), Loïc Demoulin (la maman gâteau du groupe), Jonathan (Jo) Henriques, Laurie (Boo) Mouchel et Nicolas Paupy (é-Paupy-taxi) et pour m'avoir accompagné, soutenu, réconforté, encouragé durant cette thèse. Les moments passés en votre compagnie resteront gravés à jamais dans ma mémoire et dans mon coeur. Je remercie également mes amis restés en France mais qui, malgré la distance et le décalage horaire qui nous séparent, ont toujours répondu présent à l'appel, merci donc à Morgane (Momo), Nathan, Antoine et Clara.

Je garde le plus important pour la fin, un gros MERCI à ma famille pour leur soutien infaillible et constant durant les différentes étapes de ce doctorat mais aussi de ma vie en général. C'est à vous que je dédie ces travaux et cette réussite. Un grand merci à mes parents pour m'avoir insufflé l'amour des sciences depuis tout petit, pour avoir cru en moi, pour m'avoir soutenu malgré les difficultés de la thèse et la douleur de la distance, j'espère vous rendre fier avec cette réussite. Merci à mon frère Thomas et mes cousins Léo et Nino pour les nombreux moments passés ensemble durant les périodes de vacances qui m'ont permis de maintenir le cap et de ne jamais lâcher durant ces trois longues années, votre présence à été une réelle bouffée d'air frais.

Ce travail a été financé par différents organismes qui sont NSERC, InnovEE, Mitacs, Umicore, STACE, FRQNT.

TABLE DES MATIÈRES

1	Introduction	1
1.1	Mise en contexte	1
1.2	Problématiques	1
1.3	Questions de recherche	2
1.4	Objectifs du projet de recherche	2
1.5	Contributions originales	3
1.6	Plan du document	3
2	Contexte, revue de littérature et contributions du projet	5
2.1	Mise en contexte : L'énergie solaire spatiale	5
2.1.1	Contexte de l'énergie solaire	5
2.1.2	Les MJSCs à base de matériaux III-V et de Ge	7
2.1.3	Limitations des MJSCs : Leur coût et la masse de Ge	10
2.1.4	Résumé et identification des défis	11
2.2	Revue de la littérature : MJSCs minces et la nécessité de la passivation du Ge	12
2.2.1	Impact de la réduction de l'épaisseur de Ge sur les performances des MJSCs	12
2.2.2	Rappels théoriques sur les recombinaisons de porteurs	14
2.2.3	Influence du pré-traitement sur la passivation	15
2.2.4	Identification des lacunes et contributions	17
2.3	Mise en contexte : Membranes de Ge et procédé PEELER	18
2.3.1	Développement des membranes de Ge	18
2.3.2	PEELER : La fabrication séquentielle de membranes de Ge via la porosification électrochimique du Ge	19
2.3.3	Résumé et le défi de la réutilisation du substrat	23
2.4	Revue de la littérature : Polissage des substrats de Ge	24
2.4.1	Le polissage par voie mécanique	24
2.4.2	Le polissage par voie mécanique-chimique	24
2.4.3	Le polissage par voie humide	26
2.4.4	Identification des lacunes et contributions	30
2.5	Conclusions	31
3	Article : Impact du nettoyage acide sur la durée de vie des porteurs minoritaires pour la passivation de la surface du Ge	33
3.1	Avant-propos	33
3.2	Abstract	36
3.3	Introduction	37
3.4	Experimental	38
3.4.1	Samples	38
3.4.2	Material characterizations	39

3.5	Results and discussions	40
3.5.1	Impact of wet treatment on the surface composition and band bending of Ge	40
3.5.2	Impact on the minority carrier lifetime and recombination velocity	53
3.6	Conclusions	55
3.7	Acknowledgments	57
3.8	Data Availability Statement	57
3.9	Authors declarations	57
3.10	Credit authors statement	57
4	Article : Reconditionnement de surfaces de Ge par gravure humide	59
4.1	Avant-propos	59
4.2	Abstract	62
4.3	Introduction	62
4.4	Methods	64
4.4.1	Ge samples and solutions :	64
4.4.2	Porous lift-off process :	64
4.4.3	Ge porosification :	64
4.4.4	Ge epitaxial growth :	66
4.4.5	Thermal annealing :	66
4.4.6	Ge surface wet etching :	66
4.4.7	Material characterizations :	66
4.5	Results and discussion	67
4.5.1	Wet-etch-reconditioning process development :	67
4.5.2	Chemical reconditioning of detached Ge substrates with various pillar sizes	71
4.5.3	Porous layer formation on a reconditioned Ge surface	73
4.6	Conclusions	76
4.7	Acknowledgments	76
4.8	Credit author statement	77
4.9	Supplementary material	77
5	Article : Cyclage de l'approche PEELER : Vers un recyclage durable des substrats de Ge	85
5.1	Avant-propos	85
5.2	Abstract	87
5.3	Introduction	88
5.4	Methods	89
5.4.1	Sequential Ge Membranes Fabrication :	89
5.4.2	Ge Substrates Porosification :	89
5.4.3	Ge Epitaxial Growth and NM Lift-off :	89
5.4.4	Wet-Etch-Reconditioning Process :	91
5.4.5	Material Characterizations :	91
5.5	Results and discussion	91
5.6	Conclusions	94

5.7	Appendices	96
5.7.1	Surface preparation prior repositifcation	96
5.8	Acknowledgments	96
5.9	Credit author Statement	98
6	Comparaison entre le polissage mécanique -chimique (CMP) et le reconditionnement chimique	99
6.1	Introduction	99
6.2	Méthodes expérimentales	100
6.2.1	Échantillons de Ge et solutions de gravure :	100
6.2.2	Porosification du Ge	100
6.2.3	Gravure humide de la surface de Ge et polissage CMP :	100
6.2.4	Caractérisation de la surface	100
6.3	Résultats et discussions	102
6.3.1	Comparaison des valeurs absolues de rugosités	102
6.3.2	Comparaison de l'homogénéité radiale du polissage	104
6.4	Conclusions	106
7	Conclusions et perspectives	109
7.1	Sommaire	109
7.1.1	Etude de l'influence des nettoyages acides HF et HCl sur les surfaces de Ge	110
7.1.2	Reconditionnement chimique et réutilisation des substrats de Ge après le détachement de la cellule	111
7.1.3	Cyclage de l'approche PEELER	112
7.1.4	CMP vs reconditionnement chimique	112
7.2	Contributions originales	114
7.3	Perspectives	116
7.3.1	Passivation des surfaces de Ge	116
7.3.2	Reconditionnement et réutilisation du substrat	117
8	Listes des contributions	121
8.1	Publications	121
8.2	Conférences	122
A	Informations complémentaires à l'état-de-l'art	123
A.1	Caractéristiques des cellules solaires et détails de l'impact de la réduction de l'épaisseur de Ge	123
A.2	Passivation du Ge : dépôts diélectriques	124
A.3	Mécanismes chimiques : gravure humide du Ge	125
B	Article : l'approche PEELER : Vers la fabrication de membranes de Ge	129
B.1	Avant-propos	129
B.2	Abstract	134
B.3	Introduction	134
B.4	Experimental section	135

B.4.1	PEELER approach	135
B.4.2	Porosification	136
B.4.3	Epitaxial Growth	136
B.4.4	Material Characterizations :	136
B.5	Results and discussion	137
B.5.1	Epitaxial growth of Ge NMs on PGe	137
B.5.2	GaAs growth on Ge/PGe structure	140
B.5.3	Substrate reconditioning and reuse	140
B.5.4	Ge consumption analysis	142
B.6	Conclusions	142
B.7	Acknowledgments	144
B.8	Credit author Statement	144
B.9	Conflicts of interest	145
B.10	Supplementary material	145
LISTE DES RÉFÉRENCES		149

LISTE DES FIGURES

2.1	Répartition des émissions de gaz à effet de serre par secteur d'activité à l'échelle mondiale, tiré de [1].	6
2.2	Production électrique basée sur des sources renouvelables en Allemagne : (a) Production d'énergie renouvelable installée en fonction de l'année, détaillée selon différentes sources d'énergie. (b) Répartition des sources d'énergies renouvelables.[2].	8
2.3	Schéma de principe comparant le PV terrestre conventionnel et la technologie SBSP, tiré de [1].	9
2.4	Comparaison de l'absorption du spectre solaire dans le cas d'une cellule mono-jonction Si (gauche) et d'une MJSCs (droite), tiré de [1].	9
2.5	Analyse du coût de production de cellules triple-jonctions étape par étape suivant une production de 50kW/an. Tiré de [3].	10
2.6	J_{sc} , V_{oc} , FF, et la puissance maximale générée (P_{Max}) d'une cellule solaire en germanium à jonction unique, filtrée par une couche de GaAs sous le spectre AM0 (136,6 mW/cm ²), sont présentées en fonction de l'épaisseur du substrat. Quatre scénarios sont représentés concernant la recombinaison de surface de la cellule solaire en germanium : None, pas de recombinaisons de surface; FSR, uniquement des recombinaisons de surface sur la face avant de la sous-cellule; BSR, uniquement des recombinaisons sur la surface arrière; et FSR and BSR, combinaison des recombinaisons sur les faces arrière et avant de la sous-cellule de germanium. Tiré de [4].	13
2.7	(a) Cas d'un semi-conducteur non-passivé, on peut voir une forte densité de défauts près de la surface favorisant les recombinaisons entre porteurs. (b) Mécanisme de passivation chimique. (c) Mécanisme de passivation physique par courbure de bande induite par des charges surfaciques. Tiré de [5]	15
2.8	Évolution du coût d'une cellule en \$ en fonction du nombre de réutilisation du substrat [6]	19
2.9	Procédé de l'approche de transfert de couche par mono couche de Ge poreux [ces travaux de thèse].	20
2.10	Mécanismes de formation des pores par courant direct et courant alternatif [7].	20
2.11	(a) Mécanisme de croissance épitaxiale sur PGe lors de la croissance de la couche tampon. (b) Comparaison des performances d'une simple jonction GaAs obtenue par le procédé PEELER [8] (vert) avec celle obtenue par la double couche poreuse [9] (rouge) et celle obtenue par la méthode GON [10].	22
2.12	Images SEM cross section et en vue plane montrant les résidus de piliers cassés présents après le détachement de la membrane/cellule solaire [ces travaux de thèse].	22
2.13	(a) Procédé de fabrication des substrats de Ge [11]. (b) scan AFM d'une surface polie mécaniquement présentant une rugosité RMS de 10nm.	25
2.14	Schéma de la méthode CMP.	26

3.1	XPS data for the <i>as-received</i> Ge sample. (a) Typical Ge3d peaks at a collection angle of 76.25° (better surface sensitivity). (b) O1s spectra at a collection angle of 76.25°. (c) Atomic concentration profile as a function of the depth.	41
3.2	XPS data after wet etching. (a) Typical Ge3d peaks at a collection angle of 76.25° after HF immersion for 5 min and water rinse. (b) Typical Ge3d peaks at a collection angle of 76.25° after HCl immersion for 5 min. (c) O1s spectra at a collection angle of 76.25°, the dotted lines (1) and (2) represent the peak positions of O-Ge-Ge and O-C/O-Ge-Ge, respectively.	41
3.3	(a) Typical F1s peaks at a collection angle of 76.25° after HF immersion for 5 min and water rinse. (b) Typical Cl2p peaks at a collection angle of 76.25° after HCl immersion for 5 min.	43
3.4	Atomic concentration profiles as a function of the depth (a) after HF immersion for 5 min and water rinse, and (b) after HCl immersion for 5 min.	44
3.5	Effect of air exposure. Atomic concentration profiles as a function of the depth (a) after HF treatment and 110 min of air exposure and (b) after HCl treatment and 110 min of air exposure.	45
3.6	O content in the oxide layer determined with Eq. 2 as a function of the queue time after HF immersion (with rinsing) and HCl immersion.	47
3.7	Ge-based compounds' equivalent thickness extracted from XPS data : (a) after HF immersion for 5 min and water rinse, (b) after HCl immersion for 5 min.	48
3.8	Typical Cl2p peaks at the angle of 76.25° after HCl immersion for 5 min for three different queue times : 5 min, 15 min, and 45 min.	49
3.9	Representative VBE measurement for band bending determination of Ge reference sample (<i>as-received</i>). E_{VBM} and E_F are the valence band maximum energy and the bulk fermi level, respectively.	50
3.10	Schematic illustrations of the band bending for (a) the <i>as-received</i> sample, (b) after HF immersion and water rinsing and (c) after HCl immersion, respectively. The band bending values are determined after 5 min of air exposure. CB and VB are the conduction and valence bands, respectively. E_{VBM} , E_F and E_{BB} are the valence band maximum energy, the bulk fermi level and the band bending energy, respectively.	51
3.11	(a) Band bending as a function of the queue time. (b) The band bending value as a function of the total GeO _x -based equivalent thickness. $E_{BB}(as-received)$ is the band bending energy for the <i>as-received</i> sample.	54
3.12	Lifetime as a function of the air exposure for HF (without rinsing), HCl (without rinsing), and HF+H ₂ O treatment. The dotted line represents the lifetime our the <i>as-received</i> sample.	56
4.1	(a) Process-flow of the porous lift-off approach. (b) SEM cross-sectional image of a porous layer. (c) SEM cross-sectional image after the epitaxial growth. (d) SEM cross-sectional image of the Ge substrate after NM separation, with a typical AFM scan as inset.	65
4.2	Etch rate as a function of %Vol of H ₂ O ₂ for 2%Vol HF (orange triangles) and 10%Vol HF (yellow dots) on Ge bulk material (Room temperature, 600 RPM). For more details, four mixture compositions are indicated (HF :H ₂ O ₂ :H ₂ O, v-v-v).	68

4.3	AFM scans after PGe etching with different HF :H ₂ O ₂ :H ₂ O volumetric ratios : (a) 10 :5 :85 (b) 10 :30 :60 (c) 10 :80 :10 after 5 μm of etching. (d) Triphasic diagram of the roughness vs. reagent %Vol.	70
4.4	SEM cross-sectional images illustrating the void-layer with the epi-layer and the Ge substrate with top-view SEM images of the substrate after NM detachment as an inset : (a) as-grown structure, (b) as-grown structure after 600 °C annealing for 1 h, and (c) as-grown structure after 700 °C annealing for 1 h. (d) Pillars' mean diameter and pillar density as a function of the annealing temperature. . .	72
4.5	(a) Reconditioning process flow applied to detached substrates. (b-c) SEM top-view and cross-sectional images of the As-grown structure after detachment. (d-e) SEM top-view and cross-sectional images of the As-grown structure after wet etching with HF :H ₂ O ₂ :H ₂ O (1 :8 :1, v-v-v). (f) RMS roughness after the reconditioning process of detached substrates for different annealing temperatures.	74
4.6	(a) XRR spectra comparison between the porous layer on an epi-ready substrate (PGe1, reference) and the porous layer on a reconditioned substrate (PGe2, Reporosification), (b-c) cross-sectional SEM images (d-e) Top-view images and (f-g) AFM scans of the reference porous layer and the porous layer on a reconditioned substrate, respectively.	75
4.7	Fig S1. XRD 2-theta scan and AFM scan of the Ge epi-layer before membrane separation : (a) XRD 2-theta scans performed on the Ge/PGe structure, after step (ii) in Fig 1a. The epitaxial layer shows a mono-crystalline quality with the appearance of peaks relative to the (002) and (004) planes of Ge in accordance with the planes determined for the Ge bulk (as-received). (b) AFM scan (10*10 μm ² , 512*512 pixels) of the epitaxial Ge layer on PGe showing a roughness close to that of an epi-substrate (0.3 nm RMS).	78
4.8	Fig S2. Surface morphologies of PGe after HPM and APM etching : (a) SEM cross-sectional image after PGe etching with APM solution (b) AFM scan (RMS = 5.0 nm) after PGe etching with HPM etching.	78
4.9	Fig S3. Surface morphologies of PGe after wet etching : (a) SEM top-view image obtained after etching on a PGe sample with a solution HF :H ₂ O ₂ :H ₂ O (2 :18 :80) (v-v-v) showing the existence of an insoluble structure present on the surface of the substrate leading to a high surface roughness. Inset : AFM scan (10*10 μm ² , 512*512 pixels) of this surface showing an RMS roughness of 7.5 nm. (b) SEM top-view image obtained after etching on a PGe sample with an HF :H ₂ O ₂ :H ₂ O (10 :5 :85) (v-v-v) showing the existence of deposits on the surface of Ge leading to the high roughness presented in Fig. 3(a).	79
4.10	Fig S4. Surface morphologies comparison between bulk Ge and PGe after wet etching : (a) AFM scan (10*10 μm ² , 512*512 pixels) of a surface obtained after etching on a PGe sample with a solution HF :H ₂ O ₂ :H ₂ O (10 :30 :60) (v-v-v) (b) AFM scan (10*10 μm ² , 512*512 pixels) of a surface obtained after etching on a Ge bulk sample with a solution HF :H ₂ O ₂ :H ₂ O (10 :30 :60) (v-v-v), showing the residual topography after etching of PGe structure and nearly flat surface after etching of epi-ready surface, respectively.	79
4.11	Fig S5. Arrhenius plot for Activation energy measurements.	80

4.12	Fig S6. RMS Roughness (nm) after PGe etching as function of the H ₂ O ₂ concentration (% Vol) for a HF concentration of 10% Vol, at room temperature and with a rotation speed of 600RPM.	80
4.13	Fig S8. Pillars distributions for the different annealing conditions : Pillars distribution obtained after data processing on ImageJ Software.	82
4.14	Fig S9. Surface morphologies of detached substrates after wet etching : Cross-section and top view SEM images obtained after chemical etching of the detached substrates obtained in Fig. 5f. We observe flat and defect-free surfaces after removal of the porous residues.	83
4.15	Fig S10. AFM scans of reconditioned substrates after wet etching : AFM scans (10*10 μm ² , 512*512 pixels) of a surface reconditioned with a solution HF :H ₂ O ₂ :H ₂ O (10 :80 :10) (v-v-v) for (a) the as-grown structure (b) after 1h @ 600 °C (c) after 1h @ 700 °C.	84
5.1	(a) Illustration of the sequential NM fabrication. SEM cross-sectional images (b) after porosification and (c) after the epitaxial growth. (d) AFM scan of the detached substrate with an RMS value of around 20 nm.	90
5.2	(a) 2θ powder scans for each epitaxial-layer generation and Ge bulk as the reference. (b) XRR spectra of the porous layer after each cycle, θ _{PGe} and θ _{Ge} represent the porous layer critical angle and the substrate critical angle, respectively.	93
5.3	Typical AFM scans of the surface topography throughout the cycles. (a-b-c) Substrates : S1, S2, and S3 samples, respectively. (d-e-f) PGe layer : P1, P2, and P3 samples, respectively. (g-h-i) NMs : E1, E2, and E3 samples, respectively. (j) 1D-PSD as a function of the spatial frequency after detachment and each reconditioning process.	95
5.4	AFM scans and corresponding height profiles of (a-b) as-etched substrate after WER process, (c-d) after porosification without an initiation phase, and (e-f) after porosification with an initiation phase of 1 mA/cm ² applied for 30 s. (g) 1D-PSD as a function of the spatial frequency with and without an initiation phase.	97
6.1	(a-b) Images d'une couche poreuse homogène sur un substrat de 100 mm (c) Topographie de surface, acquise par profilomètre optique, montrant une rugosité RMS d'environ 2 nm sur toute la surface (d) Images SEM de la structure poreuse.	101
6.2	Rugosité après la gravure humide. Mesures profilomètre optique après (a) 2,5 μm de gravure (b) après 5 μm de gravure (c) après 10 μm de gravure.	103
6.3	Mesure de la rugosité après l'approche CMP.	104
6.4	Évolution de la rugosité le long du diamètre d'une plaquette de 4 pouces (a) après l'approche CMP et (b) une gravure humide de 5μm.	105
A.1	(a) Mécanisme de gravure en présence d'acide nitrique. (b) Mécanisme d'attaque oxydante du peroxyde d'hydrogène sur Ge [12].	127
B.1	Résumé graphique	132

B.2	Schematic illustration of Ge NMs fabrication and substrate reuse by the PEELER process.	137
B.3	(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 RMS roughness of 0.7 nm.	139
B.4	(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 [110] zone axis. (b) HRTEM of the Ge-epi/PGe interface. (c) HRTEM of Ge epi-layer. (d) The inverse fast Fourier transform (IFFT) from Ge epi-layer showing only (1-11) crystalline planes. (e) HRTEM from Ge substrate. (f) IFFT from bulk Ge displaying only (1-11) crystalline plane.	139
B.5	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).	141
B.6	(a) RMS roughness evolution at different steps of the reconditioning process (b-e) AFM scans results ($10 \times 10 \mu\text{m}$ 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.	143
B.7	Comparison of Ge consumption between (a) the conventional Ge wafer pathway and (b) the PEELER approach illustrated in the case of solar cell fabrication.	143
B.8	Fig S.1 : Schematic diagram of the epitaxial growth process.	146
B.9	Fig S.2 : AFM scan of (a) bulk substrate ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) (b) the porous layer after the first cycle ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$)	146
B.10	Fig S.3 : HRXRD analysis of GaAs on Ge bulk and GaAs on Ge/PGe taken around (004)	147

LISTE DES TABLEAUX

4.1	Additional roughness parameters after wet etching of PGe	81
4.2	Additional roughness parameters after wet-etch-reconditioning process on detached substrates	81
A.1	État de l'art de la passivation du Ge par dépôt diélectrique	125

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Définition
J_{SC}	Densité de courant en court-circuit
V_{OC}	Tension de circuit ouvert
FF	<i>Fill Factor</i> , facteur de forme
v_{etch}	Vitesse de gravure
A	Facteur pré-exponentiel dans l'équation d'Arrhenius
E_a	Énergie d'activation
R	Constante des gaz parfait
T	Température absolue
E_{VBM}	<i>Valence band maximum energy</i> , énergie maximale de la bande de valence
SRV	<i>Surface Recombination Velocity</i> , Vitesse de recombinaison de surface
τ_{eff}	Durée de vie effective
τ_{bulk}	Durée de vie dans le matériau massif
W	Épaisseur du substrat
$I_{Ge^{i+}}$	Intensité du pic associé au composé Ge^{i+}
d	Equivalent thickness
λ	Profondeur de sortie des photo-électrons
Λ	Longueur d'atténuation
θ	Angle de collection
E_F	Niveau de Fermi
N_d	Concentration de dopant
Q_s	Charge en surface du semi-conducteur
Q_{surf}	Charge fixe surfacique
μ_0	Moment dipolaire
e_0	Charge élémentaire
r_{cov}	Rayon covalent
X_A	Electronégativité de l'élément A
θ_{pGe}	Angle critique du germanium poreux
θ_{Ge}	Angle critique du germanium
%Vol	Pourcentage volumique
P_{max}	Puissance maximale générée
η	Rendement de la cellule
$U_{surface}$	Taux de recombinaisons à la surface
n_s	Densité d'électrons à la surface
p_s	Densité de trous à la surface
E_v	Énergie de la bande de valence
E_c	Énergie de la bande de conduction
v_{th}	Vitesse thermique des électrons
n_1 et p_1	facteurs statistiques
θ_p	Section de capture des trous
θ_n	Section de capture des électrons

LISTE DES ACRONYMES

Acronyme	Définition
PV	Photovoltaïque
SBSP	<i>Space-Based Solar Power</i> , énergie solaire spatiale
MJSC	<i>MultiJunction Solar Cell</i> , cellules solaires multijonctions
Ge	Germanium
PEELER	<i>Porous germanium Efficient Epitaxial LayEr Release</i>
NM	Nanomembrane
HF	Acide fluorhydrique
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
CMP	Polissage mécanique-chimique
GON	<i>Germanium-On-Nothing</i>
SRV	<i>Surface Recombination Velocity</i> , Vitesse de recombinaison de surface
RMS	<i>Root Mean Square</i> , Moyenne quadratique
LCOE	<i>Levelized Cost Of Energy</i> , coût actualisé de l'énergie
GaAs	Arsénure de gallium
InP	Phosphore d'indium
Si	Silicium
CRM	<i>Critical Raw Materials</i> , matériaux bruts critiques
SRH	Schockley-Read-Hall
HBr	Acide bromohydrique
Al ₂ O ₃	Alumine
SC-1 et SC-2	<i>Standard cleaning 1 and 2</i> , Nettoyages standards 1 et 2
NH ₄ OH	Hydroxyde d'ammonium
ELO	<i>Epitaxial Lift-Off</i> , détachement chimique de couches épitaxiales
BBE	<i>Bipolar Electrochemical Etching</i> , gravure électrochimique bipolaire
KOH	Hydroxyde de potassium
CMOS	<i>Complementary metal oxide semi-conductor</i>
PSi	Silicium poreux
HNO ₃	Acide nitrique
MOSFET	<i>Metal-oxide-semiconductor field-effect transistors</i>
IR	Infrarouge
AR-XPS	<i>Angle-resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
MDP	<i>Microwave Detected Photoconductivity</i>
VBM	Maximum de la bande de valence
PGe	Germanium poreux
PV	Photovoltaïque
APM	Amonia Peroxyde Mixture
HPM	Hydrochloric acid Peroxyde Mixture
%Vol	Pourcentage volumique
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> , microscope à balayage électronique
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> , microscope à force atomique

CHAPITRE 1

Introduction

1.1 Mise en contexte

La production d'énergie par voie spatiale est l'une des alternatives complémentaires pour pallier au problème majeur que représente l'inconstance de la production d'énergie par la voie photovoltaïque (PV) terrestre. Cette technique repose sur la captation de l'énergie solaire dans l'espace par l'intermédiaire de satellites comportant des cellules solaires. Parmi les technologies solaires existantes, les cellules multi-jonctions (MJSCs) à base de germanium (Ge) ainsi que de matériaux III-V se sont démarquées pour la réalisation de ces installations spatiales. Cependant, le substrat cristallin de Ge utilisé pour la croissance des matériaux III-V représente un facteur limitant dans l'exploitation à grande échelle de ces cellules, de par son coût qui peut représenter 40-50% du coût total d'une cellule et de par sa rareté. De plus, la production de ce matériau comporte un fort impact environnemental. Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit portent sur la technologie de transfert par détachement poreux (*Porous germanium Efficient Epitaxial Layer Release*, PEELER) et visent à développer un procédé de fabrication de MJSCs minces, légères et flexibles tout en permettant de réduire la quantité de Ge utilisée au sein de ces cellules pour en diminuer le coût total ainsi que l'impact sur l'environnement. Cette technologie repose sur quatre étapes bien distinctes : (1) la porosification du substrat de Ge, (2) l'épitaxie d'une membrane cristalline de Ge suivie par la croissance de la cellule solaire, (3) son détachement du substrat, et (4) la réutilisation du substrat pour réaliser plusieurs cycles de fabrication. Le développement de ce procédé fait alors apparaître de nouveaux défis technologiques. Deux aspects seront abordés dans ces travaux de thèse : (1) l'étude de la préparation de surface en vue de la passivation de la face arrière des nanomembranes (NMs) de Ge, et (2) le reconditionnement et la réutilisation du substrat parent après le premier cycle de fabrication.

1.2 Problématiques

Le présent manuscrit vise à résoudre les problématiques suivantes :

(1) Lors de la réduction de l'épaisseur de Ge dans les MJSCs, la passivation de la surface arrière de la cellule mince devient une nécessité afin de limiter les pertes par recombinaisons sur cette surface. Cependant, le nettoyage pré-dépôt d'une couche de diélectrique passivante impacte fortement la qualité de la passivation. L'étude de cette étape présente des lacunes et des

incohérences limitant la compréhension de l'implication de cette étape sur la passivation de surface obtenue après le dépôt diélectrique.

(2) Suite au détachement de la membrane de Ge par voie mécanique, la surface du substrat donneur présente de nombreux résidus de piliers cassés, rendant ce substrat inutilisable en l'état. Une étape de reconditionnement par gravure de la surface est nécessaire afin d'envisager la réutilisation du substrat pour de futurs cycles. Cependant, pour limiter les coûts et la perte de matériaux durant cette étape que pourrait engendrer le polissage mécanique chimique (CMP), il est nécessaire de développer un procédé de reconditionnement rapide, efficace et peu coûteux.

1.3 Questions de recherche

Les deux problématiques introduites ci-dessus conduisent aux questions de recherche suivantes :

(1) Comment les traitements acides halogénés impactent la composition chimique et la structure électronique à la surface du Ge en vue de sa passivation ?

(2) Comment traiter les surfaces des substrats de Ge détachés pour obtenir une faible rugosité après reconditionnement tout en permettant leur recyclage au sein de l'approche PEELER ?

1.4 Objectifs du projet de recherche

Les objectifs suivants sont définis pour répondre aux questions de recherche et permettent de définir le cahier des charges du projet :

1. Étudier l'influence des nettoyages acides HF et HCl sur la surface du Ge.

- Déterminer l'état chimique de la surface du Ge ainsi que la courbure de bande après les traitements HF et HCl.
- Étudier l'impact de l'exposition à l'air sur les états de surface du Ge.
- Montrer la réduction de la vitesse de recombinaison (*Surface Recombination Velocity* SRV ~ 10 cm/s) après le traitement chimique.

2. Réutiliser le substrat parent dans l'approche PEELER après le détachement de la cellule

- Atteindre une faible rugosité de surface (rugosité moyenne quadratique (*Root Mean Square*, RMS) < 3 nm) par traitement chimique.
- Obtenir une couche poreuse homogène (porosité, aspect, taille des pores et épaisseur) sur un substrat reconditionné utilisable pour la croissance d'une couche épitaxiale de Ge monocristalline (RMS < 3 nm)

3. Cycliser l'approche PEELER

- Réaliser plusieurs itérations du procédé PEELER (au moins deux).
 - Obtenir plusieurs générations (au moins deux) de NMs de Ge mono-cristallines et comportant une rugosité faible ($RMS < 5$ nm), utilisable pour la croissance de MJSCs à partir d'un unique substrat parent.
 - Évaluer l'impact de la réutilisation du substrat sur la topographie de surface du substrat, de la couche poreuse et des NMs de Ge.
4. **Comparer la qualité de la couche épitaxiale après reconditionnement chimique et reconditionnement par CMP**
- Démontrer la faisabilité de la mise à l'échelle d'un substrat de 100 mm de diamètre pour l'approche du reconditionnement chimique.
 - Démontrer la faisabilité de l'industrialisation de cette approche pour le reconditionnement de substrat.

1.5 Contributions originales

En vue de répondre aux objectifs précédemment énoncés, plusieurs contributions originales vont être démontrées au cours de ce manuscrit :

1. La première mise en corrélation entre l'évolution de la structure de bande lors de l'exposition à l'air d'une surface de Ge soumise à des nettoyages HF et HCl avec les phénomènes d'oxydation résultant de cette exposition à l'air.
2. La démonstration d'une durée de vie des porteurs de charge minoritaires record après un traitement HF d'un substrat de Ge de type-p (800 μ s).
3. La première preuve de concept du reconditionnement chimique pour la réutilisation des substrats de Ge détachés.
4. L'obtention d'une couche poreuse sur substrat de Ge reconditionné et utilisable pour la croissance épitaxiale de NMs de Ge.
5. La première preuve de concept du cyclage de l'approche PEELER permettant l'obtention de trois générations de NMs de Ge cristallines et utilisables pour la croissance épitaxiale de matériaux III-V.
6. La démonstration de la faisabilité de l'approche chimique pour le reconditionnement des substrats poreux à l'échelle industrielle.

1.6 Plan du document

Ce document s'articule autour de six chapitres. Chaque chapitre s'attache à développer chacun des objectifs précédemment énoncés. Le présent **chapitre 1** permet d'introduire les sujets de

recherche développés dans cette thèse. Le **chapitre 2** offre une mise en contexte sur l'énergie solaire spatiale, les limitations actuelles rencontrées par la technologie des MJSCs conventionnelles ainsi que la nécessité de réduire le Ge au sein de ces cellules. Les revues de la littérature portant sur la passivation des surfaces de Ge nécessaire au développement de MJSCs minces ainsi que sur le reconditionnement de substrats seront par la suite abordées. Le **chapitre 3** présente une étude sur la passivation du Ge, plus particulièrement l'étude approfondie de nettoyages à base de solutions HF et HCl sur des surfaces de Ge et leurs influences sur la composition chimique mais aussi sur la structure de bandes ainsi que sur les temps de vie de porteurs minoritaires. Ce chapitre est un article publié dans le journal *Journal of Vacuum Science and Technology A*. Le **chapitre 4** introduit le développement du procédé de reconditionnement du substrat de Ge dans le contexte de la technologie PEELER. Ce chapitre présente, sous forme d'un article publié dans le journal *Materials Science in Semiconductor Processing*, l'élaboration de la solution de gravure nécessaire à cette étape. De plus, l'efficacité (obtention d'une faible rugosité de surface), la robustesse (reproductibilité) et la polyvalence (efficacité démontrée sur différentes morphologies) de cette méthode de reconditionnement y sont démontrées, élargissant ainsi son application à d'autres technologies de NMs (comme la technologie du *Germanium-On-Nothing*, GON). Le **chapitre 5** présente, sous la forme d'un article publié dans le journal *Sustainable Materials and Technologies*, la preuve de concept et l'étude de la multiple réutilisation du substrat parent. Trois cycles consécutifs ont été réalisés sur un même substrat tout en permettant l'obtention de membranes pouvant être utilisées pour le développement de MJSCs. Enfin, le **chapitre 6** présente une comparaison entre la technique de reconditionnement chimique développée dans le cadre de cette thèse et une méthode industrielle, le polissage mécanique-chimique (CMP). Ces résultats ont été obtenus dans le cadre d'une période de stage réalisée en 2023 dans l'entreprise Umicore. Cette étude permet la comparaison à l'échelle du substrat des deux techniques de reconditionnement permettant de rapprocher la technique chimique développée dans ces travaux de la chaîne industrielle.

CHAPITRE 2

Contexte, revue de littérature et contributions du projet

Contribution et structure du chapitre : Le présent chapitre introduit le sujet de recherche et permet d'effectuer une revue de la littérature. Il est construit selon trois axes. Tout d'abord, une première partie permet d'introduire le contexte de l'énergie solaire actuelle, celui du solaire spatial ainsi que la technologie des cellules utilisée dans cette application et les défis liés à cette application. La deuxième partie sera axée sur le développement des MJSCs minces ainsi que sur la passivation de surface du Ge. Enfin, la dernière partie sera consacrée à la technologie PEELER, permettant la fabrication séquentielle de NMs de Ge avec une emphase sur le reconditionnement et la réutilisation du substrat.

2.1 Mise en contexte : L'énergie solaire spatiale

Cette section 2.1 va permettre d'introduire le concept de l'énergie solaire spatiale, ses avantages, ses limites et ses défis. Les MJSCs seront ensuite abordées avec une emphase sur l'incorporation du Ge au sein des MJSCs et les défis que cela engendre.

2.1.1 Contexte de l'énergie solaire

L'accès à l'énergie représente un enjeu majeur du 21^e siècle. Les croissances économiques et technologiques constantes à l'échelle mondiale ont engendré une demande croissante en production d'énergie. Actuellement, basée à hauteur de 80% sur les énergies fossiles, cette production entraîne cependant un effet néfaste grandissant sur l'environnement ainsi que des tensions géopolitiques de plus en plus marquées. Ce défi énergétique repose en grande partie sur le secteur de l'énergie. Comme le montre la Figure 2.1, environ 73% des émissions de gaz à effet de serre sont majoritairement imputables au secteur de l'énergie [1]. Environ 25% des émissions concernent uniquement la production d'électricité.

Ces enjeux imposent alors un changement profond des méthodes de production d'énergie. Ce changement passe par le développement de méthodes alternatives et plus respectueuses de l'environnement, notamment comme l'énergie éolienne, hydroélectrique, ou encore solaire. On peut

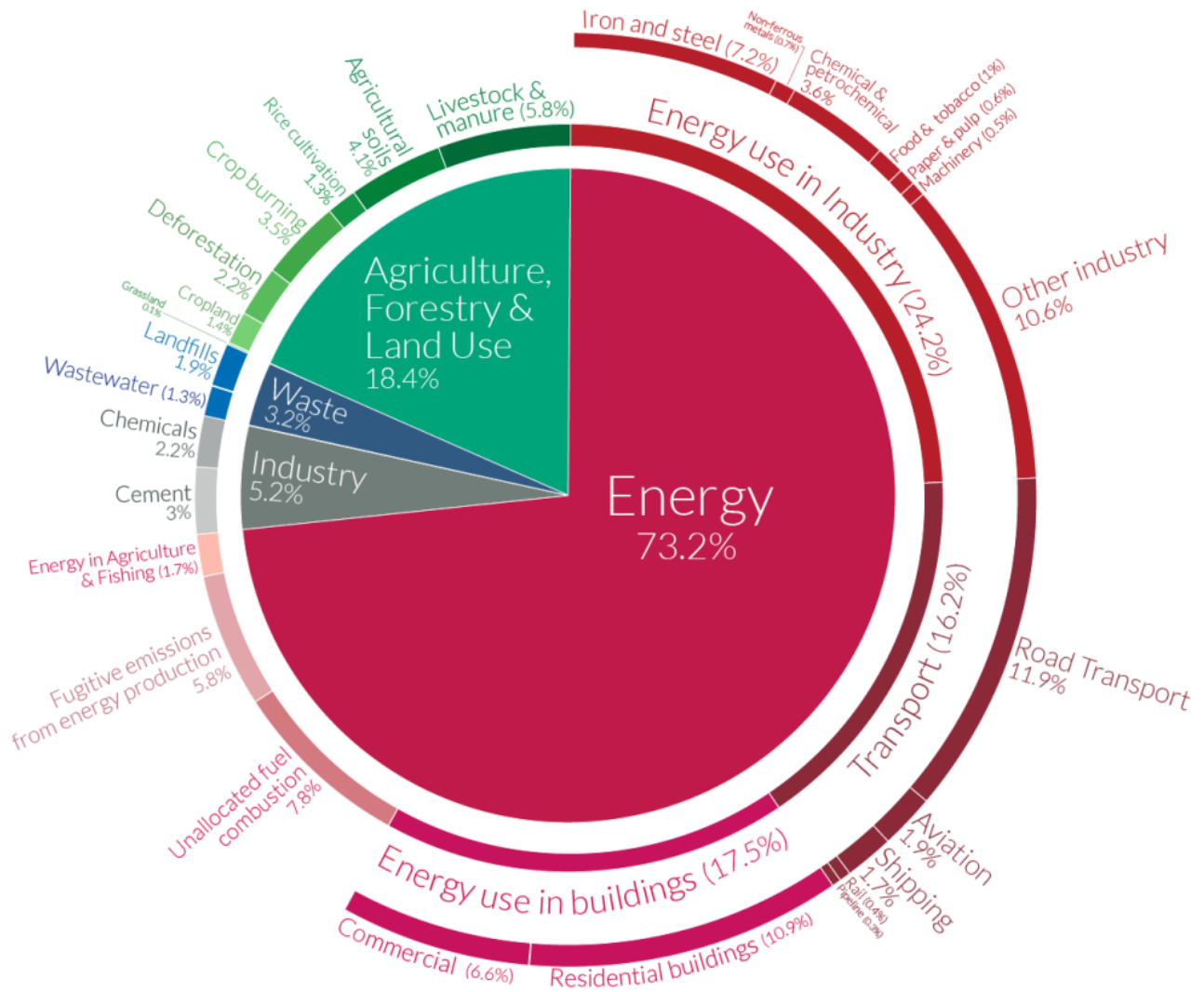


FIGURE 2.1 Répartition des émissions de gaz à effet de serre par secteur d'activité à l'échelle mondiale, tiré de [1].

citer l'exemple de l'Allemagne, qui a vu ses installations de production d'énergie augmenter de 234,2 GW, dont 45% (136,8 GW, Figure 2.2a-b) proviennent de sources renouvelables en 2021 [2].

Parmi ces approches alternatives, on peut noter une part grandissante de l'énergie photovoltaïque dans le mix énergétique. En effet, sur l'année 2021, 59,0 GW de capacité solaire ont été installées en Allemagne, soit 35% des installations d'énergies renouvelables installées cette même année (Figure 2.2a-b). Cette énergie repose sur la conversion directe du rayonnement solaire en électricité par l'intermédiaire de cellules comportant des matériaux semi-conducteurs. L'irradiation solaire reçue à la surface de la Terre chaque année représente jusqu'à 1.5×10^{19} TWh, soit 6600 fois les besoins énergétiques mondiaux en 2016, ce qui motive de nombreuses recherches à son sujet. La production solaire mondiale a atteint une capacité de 945 GW à la fin de l'année 2021, avec une augmentation de 174 GW (+18%) sur la seule année 2021 [2]. Cependant, bien que le solaire soit de plus en plus attractif, avec notamment un coût actualisé de l'énergie (LCOE pour *Levelized Cost Of Energy*) de 36 \$/MWh en 2021 contre 167 \$/MWh pour le nucléaire, 108 pour le charbon, ou encore 38 pour l'éolien [13], différents défis limitent son implantation à grande échelle. Ces défis comprennent notamment l'impossibilité d'obtenir une production constante d'électricité (en raison du cycle jour/nuit et des fluctuations météorologiques), une forte consommation d'énergie pour la production des surfaces solaires, et d'éventuelles pénuries de matériaux, en particulier l'argent [14].

Le solaire spatial (*Solar-Based Spatial Power* ou SBSP [1]) est l'une des alternatives complémentaire au PV terrestre permettant de pallier au problème majeur que représente l'inconstance de la production d'énergie due au cycle jour/nuit et à la météo. Cette technique repose sur la captation de l'énergie solaire dans l'espace par l'intermédiaire de satellites comportant des cellules solaires. Puis de transférer cette énergie solaire à la surface de la terre par l'intermédiaire de micro-ondes. Enfin, ces ondes sont captées à la surface de la terre par l'intermédiaire de récepteurs et l'électricité ainsi générée est injectée dans le réseau électrique (Figure 2.3). Cette technique comporte deux avantages notables : (1) un éclairage constant 99.3% du temps et (2) un flux incident à la surface des satellites plus important que l'irradiation solaire atteignant la surface terrestre dû à l'absence d'atmosphère [1, 15].

2.1.2 Les MJSCs à base de matériaux III-V et de Ge

Conventionnellement, les MJSCs, en particulier les cellules triples-jonctions à base de Ge et de matériaux III-V, *i.e.*, d'arséniure de gallium (GaAs) et de phosphure d'indium (InP), sont majoritairement utilisées pour les applications spatiales [16]. Ces cellules combinent un empilement de ces différents matériaux permettant une forte absorption du rayonnement sur une large plage du spectre solaire du fait des différentes bandes interdites directes des matériaux III-V (Figure 2.4).

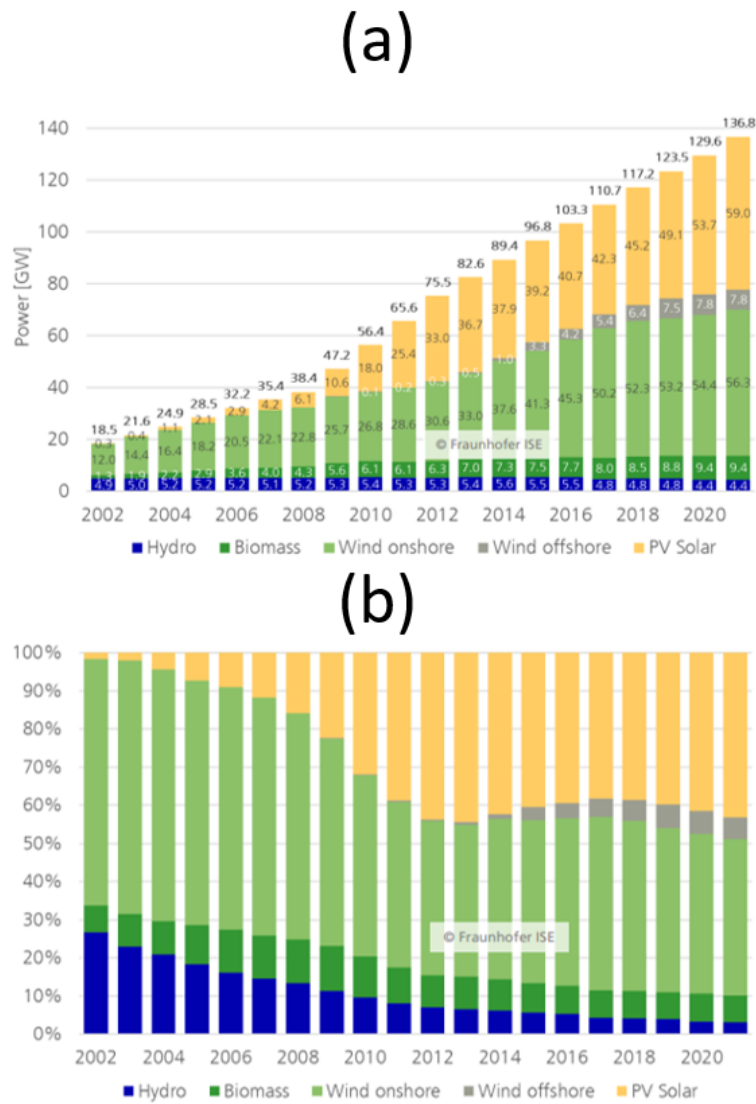


FIGURE 2.2 Production électrique basée sur des sources renouvelables en Allemagne : (a) Production d'énergie renouvelable installée en fonction de l'année, détaillée selon différentes sources d'énergie. (b) Répartition des sources d'énergies renouvelables.[2].

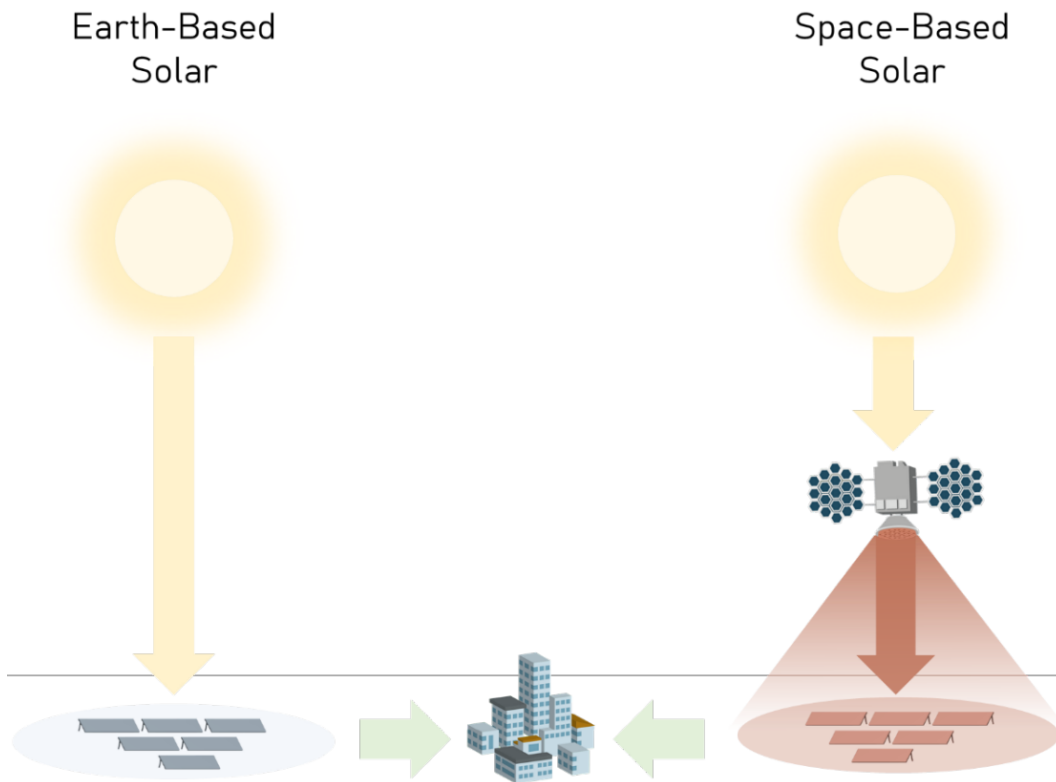


FIGURE 2.3 Schéma de principe comparant le PV terrestre conventionnel et la technologie SBSP, tiré de [1].

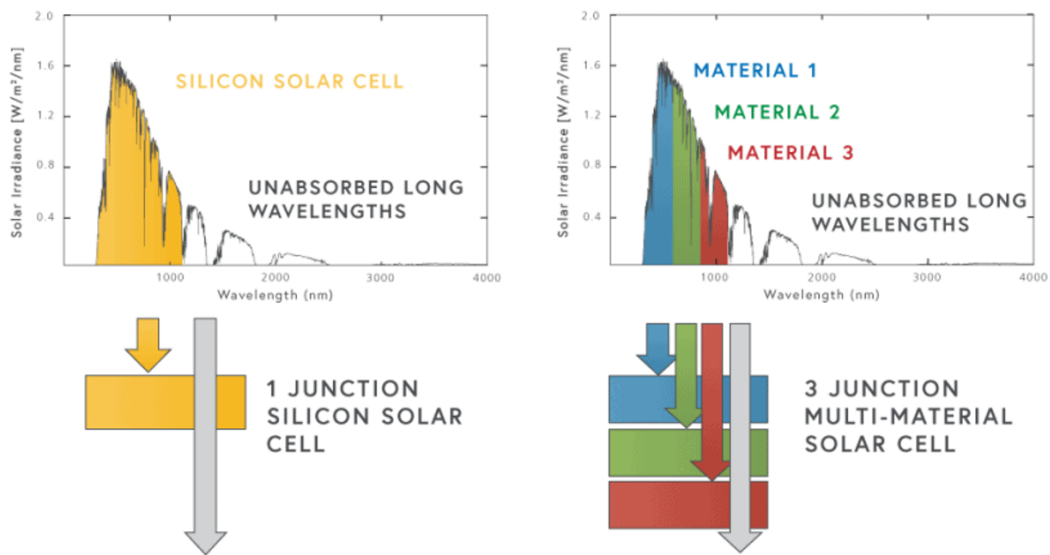


FIGURE 2.4 Comparaison de l'absorption du spectre solaire dans le cas d'une cellule mono-jonction Si (gauche) et d'une MJSCs (droite), tiré de [1].

Le matériau ayant la bande interdite la plus grande ($E_g(\text{InGaP}) = 1.81 \text{ eV}$) est placé en haut de l'empilement afin d'absorber les photons les plus énergétiques. La sous-cellule du milieu comporte une bande interdite intermédiaire ($E_g(\text{GaAs}) = 1.42 \text{ eV}$) entre celle du matériau supérieur et celle du substrat de Ge afin de capturer les photons trop peu énergétiques non absorbés par la jonction du dessus. Enfin, le substrat de Ge comporte la plus faible bande interdite ($E_g(\text{Ge}) = 0.67 \text{ eV}$), permettant d'absorber les photons de plus faibles énergies dans le proche infrarouge [16]. Cette technologie permet actuellement d'atteindre un record d'efficacité de 34,2% sous AM0 (*Air Mass 0*, spectre solaire de référence dans le milieu spatial) [17].

2.1.3 Limitations des MJSCs : Leur coût et la masse de Ge

Malgré leurs performances, les MJSCs souffrent de limitations économiques et environnementales, empêchant leur développement et leur utilisation pour des applications solaires spatiales à grande échelle. En effet, le coût de l'électricité produite par des MJSCs représente entre 100 et 200\$/W à l'échelle de la cellule uniquement, excluant ainsi les étapes de mise en module et de mise en service [3, 6]. À titre de comparaison, le coût de l'énergie générée par des cellules commerciales en silicium (Si) représente entre 0.2 et 0.6\$/W [3]. Cet obstacle économique est donc l'une des préoccupations principales à surmonter afin de rendre cette technologie solaire accessible. Horowitz *et al.* [3] ont réalisé une étude économique détaillée (Figure 2.5), montrant que le coût des cellules III-V vient principalement (1) du substrat de Ge, (2) de la croissance épitaxiale, et (3) dans une moindre mesure, de la métallisation de la cellule. Le coût minimum de production, en assumant un volume de production de 50 kW/an, est estimé à 100\$/W (Figure 2.5). On peut notamment observer que le substrat de Ge représente largement la première source de dépense pour la production de ces cellules, avec environ 40\$/W à lui seul, soit 40 à 50% du coût total de la cellule. Il est donc impératif de réduire cette part que représente le substrat dans le coût total de ces cellules.

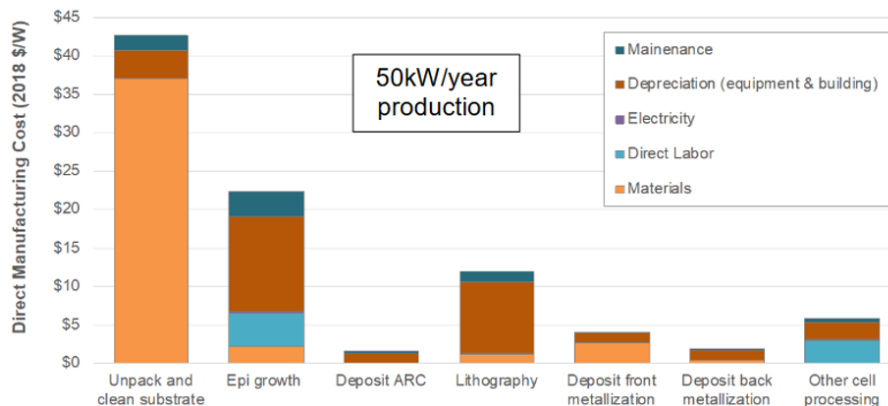


FIGURE 2.5 Analyse du coût de production de cellules triple-jonctions étape par étape suivant une production de 50kW/an. Tiré de [3].

Le Ge est un matériau brut critique (*Raw Critical Material*, CRM). Il est présent à l'état de trace à la surface de la Terre ($1,5 \times 10^{-4}\%$ [18]). Environ 30% de la totalité du Ge produit provient du recyclage de précédentes utilisations [19, 20]. Sur les 70% restants, 51,7% proviennent de gisements de zinc et 48,3% proviennent du charbon [21]. Cependant, cette dernière source, principalement utilisée par la Chine (environ 70% de la production mondiale en 2019), est extrêmement polluante avec environ 5771 kg CO₂-eq générés par kilo de Ge extrait [18, 19]. La production de ce matériau comporte donc un fort impact environnemental. De plus, il faut ajouter le coût de purification et de fabrication des substrats, ce qui ajoute une part importante aux coûts environnementaux et économiques de ce matériau. Enfin, le Ge représente une large part de la masse de la cellule (environ 95%) [4], ce qui vient largement limiter le rapport puissance/masse, qui est une métrique fondamentale pour la réduction des coûts des applications spatiales.

2.1.4 Résumé et identification des défis

Les points à retenir de cette section sont :

- L'inconstance de la production d'énergie par voie solaire terrestre limite son utilisation à large échelle dans le mix énergétique.
- Le solaire spatial (SBSP), comportant des MJSCs Ge/III-V, vise à capter le rayonnement solaire directement dans l'espace afin de s'affranchir de cette limitation.

Cependant le Ge utilisé pour la fabrication des MJSCs limite l'utilisation de ce type de cellules :

1. Le Ge est un matériau brut critique (CRM) dont la production est coûteuse et comporte un fort impact environnemental.
2. Le Ge représente environ 40-50% du coût total de la cellule.
3. Le Ge représente 95% de la masse de la cellule finale limitant le rapport puissance/masse de cette technologie.

Une solution directe à ces problématiques est de réduire la quantité de Ge utilisée pour la fabrication de ces cellules. Cette potentielle réduction du Ge au sein des MJSCs soulève deux questionnements :

1. **Comment assurer les performances des MJSCs lors de la réduction de l'épaisseur de Ge ?**
2. **Comment réduire l'épaisseur de Ge utilisée ?**

Nous allons à présent nous pencher sur ces deux interrogations.

2.2 Revue de la littérature : MJSCs minces et la nécessité de la passivation du Ge

Les coûts associés aux substrats de Ge introduisent la nécessité de réduire la quantité de ce matériau utilisée dans la production des MJSCs. Cette section 2.2. va permettre d'introduire la problématique traitée dans le [chapitre 3](#) portant sur l'étude du nettoyage pré-dépôt de passivation. Nous allons, dans un premier temps, décrire l'impact d'une faible épaisseur de Ge au sein des MJSCs. Nous aborderons par la suite les phénomènes de recombinaisons ainsi que les différentes approches pour les réduire. Enfin, l'étape de nettoyage et les défis associés à cette étape seront passés en revue.

2.2.1 Impact de la réduction de l'épaisseur de Ge sur les performances des MJSCs

Le développement de MJSCs minces, c'est-à-dire ne comportant que quelques μm de Ge, contre $145 \mu\text{m}$ conventionnellement, permettrait de limiter l'utilisation de Ge. Lombardero *et al.* [4] ont montré que pour une épaisseur de Ge comprise entre 5 et $10 \mu\text{m}$, la densité de courant générée par la sous-cellule de Ge est toujours supérieure à celles générées par les autres sous-cellules (J_{sc} supérieur à $19 \text{ mA}/\text{cm}^2$ sous AM0, Figure 2.6). L'épaisseur excédentaire de Ge, soit 95% de la masse totale de Ge, ne représente alors qu'un support mécanique qui va venir limiter le ratio puissance/masse de la cellule finale.

En réalité, la surface du Ge sur la face arrière de la cellule présente une forte densité de défauts. La réduction de l'épaisseur de la sous-cellule de Ge augmente l'impact des phénomènes de surface. En effet, lorsque la distance moyenne que peuvent parcourir les porteurs photo-générés avant de se recombiner (longueur de diffusion) devient plus grande que l'épaisseur de la couche de Ge, les interactions de ces porteurs avec cette surface deviennent alors non-négligeables. Or, cette surface est le siège de nombreuses liaisons incomplètes dites pendantes et de nombreux défauts d'interface entraînant des recombinaisons des porteurs libres. Il en résulte une perte des électrons collectés affectant le courant de court-circuit (J_{sc}), la tension de circuit ouvert (V_{oc}), et le facteur de forme (FF) des cellules. Ces diminutions vont alors provoquer une réduction du rendement de la cellule (η) (voir Annexe A.1). La Figure 2.6 décrit alors les résultats de simulation des performances d'une cellule solaire en Ge à jonction unique filtrée par une couche d'arsénure de gallium (GaAs) sous le spectre AM0 ($136,6 \text{ mW}/\text{cm}^2$) en fonction de l'épaisseur du substrat en prenant en compte ces phénomènes de surfaces. Ces simulations montrent alors qu'en réduisant les recombinaisons sur la face arrière des cellules minces (scénario BSR vs None), par une passivation de surface, il est possible de limiter les pertes en performances de la cellule. Dans cette optique, nous allons approfondir les méthodes de passivation de surface.

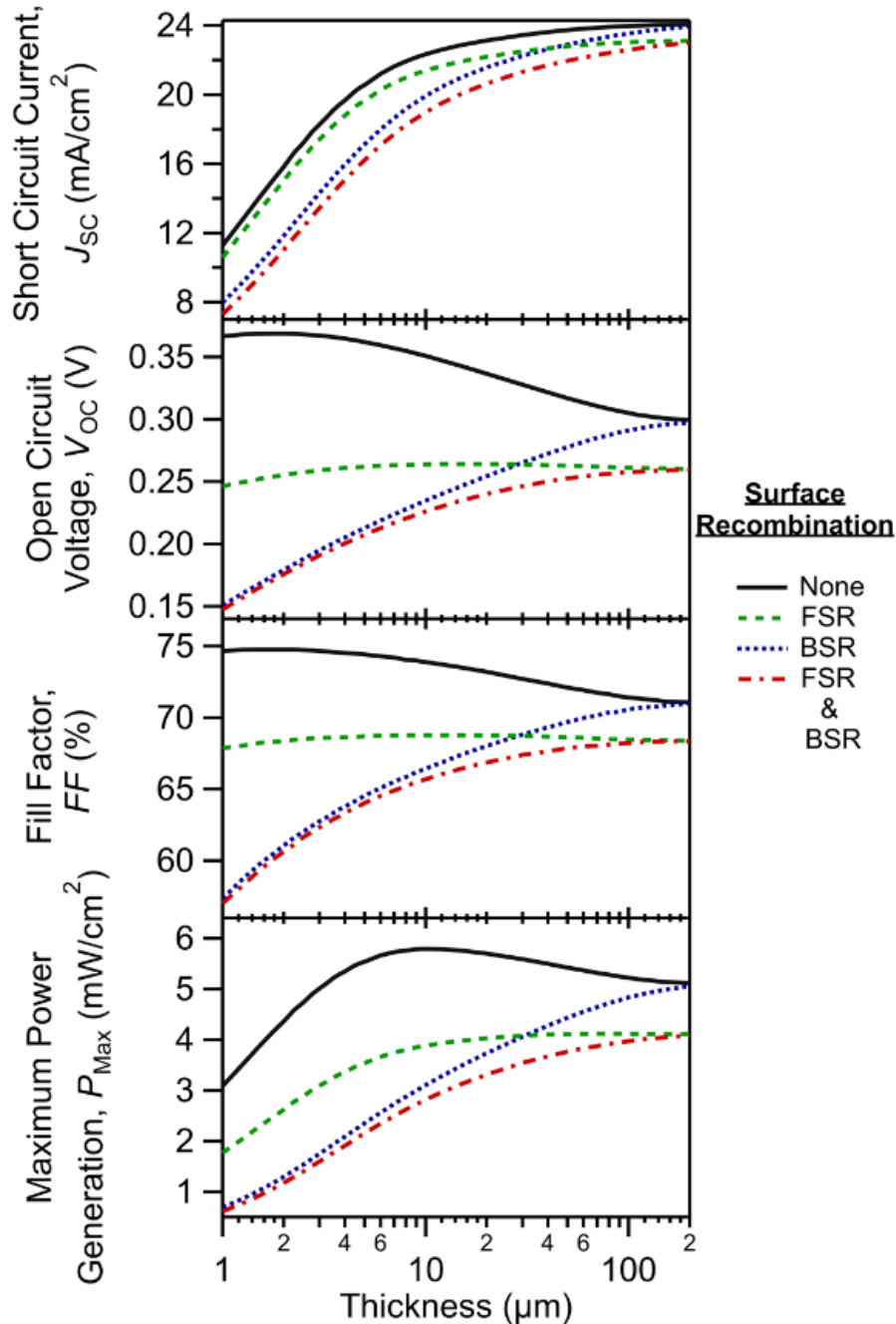


FIGURE 2.6 J_{sc} , V_{oc} , FF, et la puissance maximale générée (P_{Max}) d'une cellule solaire en germanium à jonction unique, filtrée par une couche de GaAs sous le spectre AM0 ($136,6 \text{ mW}/\text{cm}^2$), sont présentées en fonction de l'épaisseur du substrat. Quatre scénarios sont représentés concernant la recombinaison de surface de la cellule solaire en germanium : None, pas de recombinaisons de surface ; FSR, uniquement des recombinaisons de surface sur la face avant de la sous-cellule ; BSR, uniquement des recombinaisons sur la surface arrière ; et FSR and BSR, combinaison des recombinaisons sur les faces arrière et avant de la sous-cellule de germanium. Tiré de [4].

2.2.2 Rappels théoriques sur les recombinaisons de porteurs

Lorsqu'un semi-conducteur est illuminé, un photon incident est absorbé si son énergie est supérieure à celle de la bande interdite du matériau, générant ainsi une paire électron-trou. À l'inverse, la recombinaison désigne la désexcitation de l'électron, qui va venir se recombiner avec un trou. Il existe alors plusieurs types de recombinaisons qui fonctionnent suivant différents mécanismes. Les recombinaisons peuvent être de deux types : intrinsèques (Auger et radiative) et extrinsèques (SRH et en surface) [5]. Le corps de cette section sera axé sur les recombinaisons en surface.

Les surfaces du semi-conducteur représentent des ruptures abruptes de la symétrie du cristal. De ce fait, un semi-continuum d'états d'énergie s'établit dans le gap interdit du semi-conducteur lorsque que l'on s'approche de la surface. Ces états d'énergie vont permettre aux paires électron-trou de se recombiner. Ces états d'énergie se réfèrent à des états contraints ou non-comblés usuellement nommés liaisons pendantes. Les recombinaisons par l'intermédiaire de ces liaisons pendantes sont notamment décrites par la théorie de Shockley-Read-Hall (SRH) étendue à un continuum d'états de surface. Pour plus d'informations, le lecteur peut se référer aux travaux de Rein *et al.* [5]. Dans le cas particulier des matériaux semi-conducteurs une densité de défauts d'interface $D_{it}(E_t)$ à un niveau d'énergie au milieu de la bande interdite permet d'estimer l'activité surfacique du semi-conducteur. L'équation du taux de recombinaison permet de décrire les processus liés à la passivation pour ce type de défauts (Eq. 2.1) [5] :

$$U_{surface} = (n_s p_s - n_i^2) \int_{E_c}^{E_v} \frac{v_{th} D_{it}(E_t) dE_t}{[n_s + n_1(E_t)] \theta_p^{-1}(E_t) + [p_s + p_1(E_t)] \theta_n^{-1}(E_t)} \quad (2.1)$$

Avec $U_{surface}$ le taux de recombinaisons à la surface, n_s et p_s les densités d'électrons et de trous respectivement à la surface, n_i la concentration intrinsèque du semi-conducteur, E_v et E_c l'énergie de la bande de valence et de conduction respectivement, v_{th} la vitesse thermique des électrons, n_1 et p_1 des facteurs statistiques et enfin θ_p et θ_n les sections de capture des trous et des électrons respectivement.

La passivation de surface décrit alors l'action de réduire les recombinaisons de surfaces en venant diminuer le terme $U_{surface}$. L'équation 2.1 permet de décrire les deux mécanismes de passivation : la passivation chimique et la passivation physique.

- *Passivation chimique* : Une méthode simple pour réduire les recombinaisons de surfaces est de réduire le nombre de sites de recombinaison (réduction de $D_{it}(E_t)$ dans l'équation 2.1). Pour cela, il est nécessaire de réduire le nombre de liaisons pendantes à la surface du semi-conducteur en les complétant par un adatome ou par dépôt diélectrique.

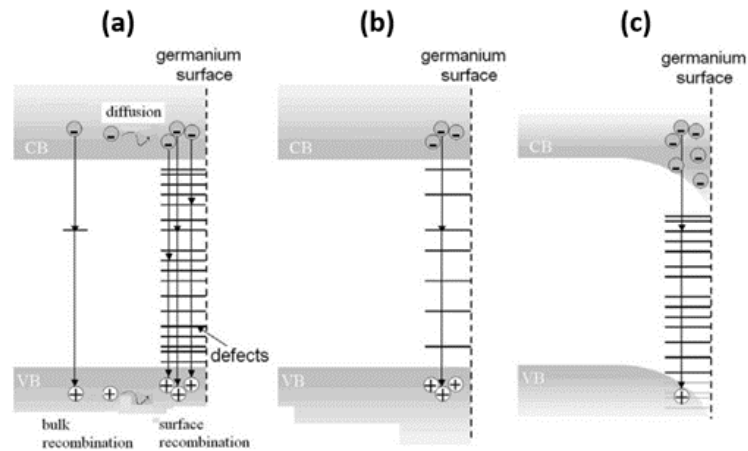


FIGURE 2.7 (a) Cas d'un semi-conducteur non-passivé, on peut voir une forte densité de défauts près de la surface favorisant les recombinaisons entre porteurs. (b) Mécanisme de passivation chimique. (c) Mécanisme de passivation physique par courbure de bande induite par des charges surfaciques. Tiré de [5]

- *Passivation physique* : En réduisant la concentration de certains porteurs, généralement la concentration des porteurs minoritaires (électrons dans le cas d'un Ge de type p), il est possible de réduire le taux de recombinaisons des paires électrons-trous (réduction des termes n_s et p_s dans l'équation 2.1). Cette réduction d'une concentration de porteur peut être réalisée de deux manières distinctes : (A) Par champ électrique qui pénètre dans le semi-conducteur. Ce type de passivation est appelé effet de champ et est réalisé à travers des charges fixes présentes à la surface du Ge (liaisons polarisées ou charges fixes présentes à la surface du semi-conducteur ou dans un film diélectrique). (B) La seconde approche vise à diffuser des dopants proches de la surface pour éloigner un type de porteur. Ce type de passivation ne sera pas abordé dans ce manuscrit.

Bien que ces deux types de passivation soient de natures différentes (chimique VS physique), elles sont généralement présentes conjointement lors des phénomènes de passivation de surface. Les mécanismes de passivation sont représentés en Figure 2.7 dans le cas d'un semi-conducteur de type n.

2.2.3 Influence du pré-traitement sur la passivation

En pratique, différentes méthodes de passivation par dépôts de matériaux diélectriques à la surface du Ge ont été étudiées en vue de réduire les recombinaisons à la surface du Ge (voir Annexe A.2 pour plus de détails sur ce point). Cependant, bien que les dépôts diélectriques permettent l'obtention d'une surface de Ge comportant une bonne passivation de surface, une étape est souvent cruciale pour l'obtention de ces résultats de passivation et reste partiellement étudiée par la littérature. Cette étape est la préparation chimique de la surface pré-dépôt.

Les travaux de Berghuis *et al.* [22, 23] montrent une nette amélioration des performances de passivation pour une couche d'alumine (Al_2O_3) sur un substrat de Ge de type p, passant d'une durée de vie des porteurs de charge minoritaires de 50 μs sans pré-traitement à 375 μs à la suite d'un nettoyage à base de HBr. Les travaux d'Isometsä *et al.* [24] montrent également cette nécessité d'apporter un soin particulier à la préparation de la surface avant le dépôt diélectrique. Nous allons passer en revue à présent la littérature disponible autour des traitements pré-dépôt diélectrique.

Les substrats de Ge sont traditionnellement soumis à un nettoyage par voie humide afin d'éliminer l'oxyde de Ge natif et d'empêcher sa recroissance. Cependant, contrairement au Si, les solutions de nettoyage standard (SC-1 et SC-2) ne peuvent pas être utilisées avec le Ge en raison de leurs taux de gravure élevés [25]. À partir de cette observation, plusieurs techniques de nettoyage ont été développées en utilisant de l'eau [26], de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) [27], des thiols (-SH) [28], ou des composés organiques [29]. Les nettoyages à base d'agents acides halogénés (principalement HF et HCl) [30] se sont rapidement répandus dans l'industrie du Ge par analogie avec les techniques de nettoyage du Si. Nous allons donc nous intéresser exclusivement à ces deux agents de gravure en vue du nettoyage de surfaces de Ge afin d'introduire les travaux réalisés au **chapitre 3**.

Prabhakarana *et al.* [31] ont été parmi les premiers à signaler des états de surface indiquant un Ge sans oxyde après un nettoyage à l'acide fluorhydrique (HF). Malgré ces premiers résultats prometteurs, d'autres études viennent nuancer ces conclusions. Sun *et al.* [32] montrent l'existence d'une contamination à l'oxygène et au carbone, y compris après un recuit à haute température. D'autres auteurs ont par la suite étudié le nettoyage par HF ; certains [26, 33, 34] montrent une élimination complète de l'oxygène après le nettoyage, tandis que d'autres montrent l'existence de sous-oxydes et la présence de carbone, surtout si HF est utilisé en faible concentration [35–38].

Concernant l'application d'une couche de passivation, Choi et Buriak [39] ont été les premiers à mentionner l'existence de liaisons Ge-H. Bien que cette couche de passivation ait été démontrée par d'autres travaux [26, 40], cette dernière est très instable à l'air [26, 33, 38]. Cependant, cette instabilité n'est pas unanime à la vue de la littérature. En effet, cette stabilité peut varier de quelques minutes selon certains auteurs [33, 38] à plusieurs heures [37]. L'effet du nettoyage HF sur la structure de bande à la surface du Ge a, quant à lui, été marginalement étudié, et les résultats se contredisent. Park *et al.* [41] indiquent une courbure de bande positive après un nettoyage HF. Ces résultats contredisent les résultats démontrés par Fleischmann *et al.* [42], qui indiquent une courbure de bande négative après un nettoyage HF. Enfin, plus récemment, Zhang *et al.* [43] ont démontré une situation de quasi-plate-bande après un nettoyage HF. Enfin, le

nettoyage HF a déjà pu démontrer son intérêt en tant que méthode de passivation du Ge avec la démonstration de faible densité d'états d'interface (D_{it}) ($<10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$) [44–48], ainsi que des durées de vie de porteurs minoritaires importantes [49].

Concernant l'utilisation de HCl, Sun *et al.* [32] et Kim *et al.* [50] ont pu montrer une élimination complète des oxydes pour des concentrations élevées de HCl ($> 20\%$). Ces résultats ont été récemment contredits par les études de Abrenica *et al.* [35] réalisées sous vide, montrant l'existence de contaminations en oxygène et en carbone. De plus, Diallo *et al.* [36] ont pu aussi montrer l'existence de sous-oxydes après un nettoyage HCl concentré. À l'inverse de HF, HCl donne lieu à des liaisons Ge-Cl à la surface du semi-conducteur [32, 35]. Cependant, la stabilité de ces liaisons semble être à l'origine de divergences; certains mentionnent une durée de passivation nettement plus importante que HF [32], et certains mentionnent plusieurs heures [37].

2.2.4 Identification des lacunes et contributions

Plusieurs lacunes persistent sur l'étape de nettoyage chimique par HF et HCl :

- L'évolution de la composition chimique de la surface en fonction de l'exposition à l'air présente des résultats incohérents.
- La modification de la structure des bandes reste à clarifier, en particulier après un nettoyage HCl.
- L'influence de l'air ambiant sur la structure électronique n'a pas été rapportée.
- L'origine de l'augmentation de la durée de vie des porteurs minoritaires reste à clarifier.

Par conséquent, les points suivants seront démontrés et abordés au chapitre 3 :

1. Des courbures de bande positives de +0,2 eV et +0,07eV ont été mesurées respectivement après nettoyages HF et HCl.
2. Mise en corrélation entre l'évolution de la structure de bande lors de l'exposition à l'air d'une surface de Ge soumise à des nettoyages HF et HCl avec les phénomènes d'oxydation résultant de cette exposition à l'air.
3. Obtention d'une durée de vie des porteur de charges minoritaires record après un traitement HF d'un substrat de Ge de type-p (800 μs).

Cela conclut l'état de l'art sur la passivation du Ge, le prochain paragraphe se penchera sur la question suivante : comment peut-on réduire cette épaisseur de Ge ?

2.3 Mise en contexte : Membranes de Ge et procédé PEELER

Cette section 2.3 va permettre d'introduire la technologie PEELER, permettant la fabrication de membranes de Ge qui sera au centre des [chapitre 4](#) et [chapitre 5](#), portant sur le traitement chimique des surfaces de Ge en vue de les reconconditionner pour les réutiliser.

2.3.1 Développement des membranes de Ge

Réduire la quantité de Ge utilisée dans les MJSCs permettrait de nettement diminuer les coûts de ces cellules tout en préservant leurs performances. Cependant, en réalité, il est impossible d'envisager la réalisation de substrats de Ge ne comportant que quelques micromètres d'épaisseur. En effet, ces très faibles épaisseurs exigent des précautions de manipulation des substrats difficilement compatibles avec l'industrie. Il est alors impératif de développer de nouveaux procédés permettant la réalisation de ces « substrats » minces de Ge, compatibles avec l'industrie. Cette réduction est actuellement rendue possible par le développement de membranes de Ge de haute qualité cristalline et détachables du substrat. Ces membranes, combinées à la réutilisation du substrat après l'exfoliation de la membrane, pourraient permettre de réduire drastiquement les coûts de fabrication des MJSCs, comme le montre la [Figure 2.8](#) décrivant l'évolution du coût par cellule en fonction du nombre de réutilisations du même substrat hôte pour l'approche poreuse [6]. Bien que cette étude de cas soit conduite dans le cadre d'une utilisation double du procédé de polissage CMP, introduisant un sur-coût important dans le coût de la cellule (zone bleue représentée dans la [Figure 2.8](#)), elle permet de visualiser la diminution du coût total de la cellule en venant augmenter le nombre de réutilisation du substrat.

Actuellement, différents procédés permettent l'élaboration de ces membranes de Ge. On peut notamment citer le détachement chimique de couches épitaxiales (ou *epitaxial lift-off*, ELO) [51], le délaminage de couches minces (ou *spalling*) [52], la technologie *Smart-cut* [53], la porosification sèche (ou *Germanium-on-Nothing*, GON) [10, 54], la double couche poreuse [9, 55], ou encore par l'intermédiaire des matériaux 2D et de l'épitaxie à distance "*Remote Epitaxy*" [56, 57]. Cependant, la réutilisation du substrat reste entravée par plusieurs défis techniques pour les applications industrielles, tels que de longs processus de gravure [51], la nécessité d'un polissage chimique-mécanique (CMP) coûteux [58], des dépôts complexes de couches sacrificielles pour éviter le CMP [59], ou encore le faible débit et la génération de défauts au cours du processus de transfert de couches [60].

L'approche du soulèvement poreux (*porous lift-off*) par mono-couche poreuse de Ge a fait l'objet d'une attention particulière en raison de son processus de porosification en une seule étape à l'échelle du substrat de Ge et de la croissance épitaxiale qui s'ensuit, permettant d'obtenir des

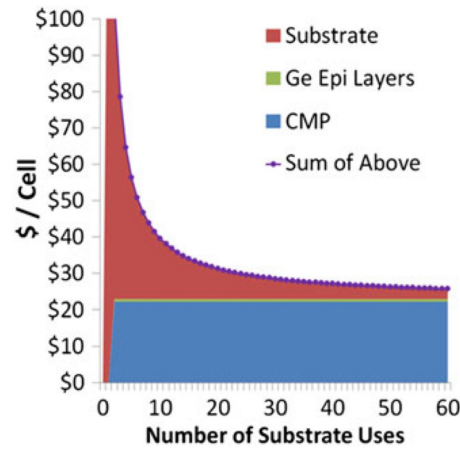


FIGURE 2.8 Évolution du coût d'une cellule en \$ en fonction du nombre de réutilisation du substrat [6]

couches poreuses homogènes [61], une bonne qualité de couche épitaxiale et des performances élevées de cellules solaires [8, 55, 62].

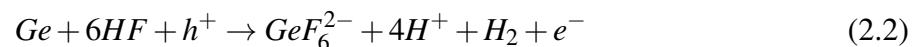
2.3.2 PEELER : La fabrication séquentielle de membranes de Ge via la porosification électrochimique du Ge

L'approche PEELER, pour *Porous germanium Efficient Epitaxial Layer Release*, repose sur la technique du soulèvement poreux et se décompose en quatre étapes distinctes : (1) la porosification du Ge, (2) la croissance épitaxiale de la membrane de Ge puis de la cellule solaire et sa micro-fabrication, (3) le détachement de la structure, et enfin (4) le reconditionnement et la réutilisation du substrat. Les différentes étapes sont explicitées en Figure 2.9 et précisées dans les parties suivantes. Une présentation générale et approfondie du procédé est disponible en Annexe B de ce manuscrit.

La Porosification du Ge

La première étape du procédé est la porosification d'un substrat de Ge par voie électrochimique. Cette étape consiste à plonger le substrat de Ge dans un électrolyte acide. La gravure se fait alors par apport d'un courant électrique externe. Par application d'une alternance entre un courant anodique (étape de gravure des pores) et cathodique (étape de passivation des flancs des pores), une structure poreuse peut être formée à la surface du substrat de Ge [39]. La gravure anodique fait intervenir deux réactions distinctes [7, 63, 64] :

La dissolution anodique divalente (Eq. 2.2) :



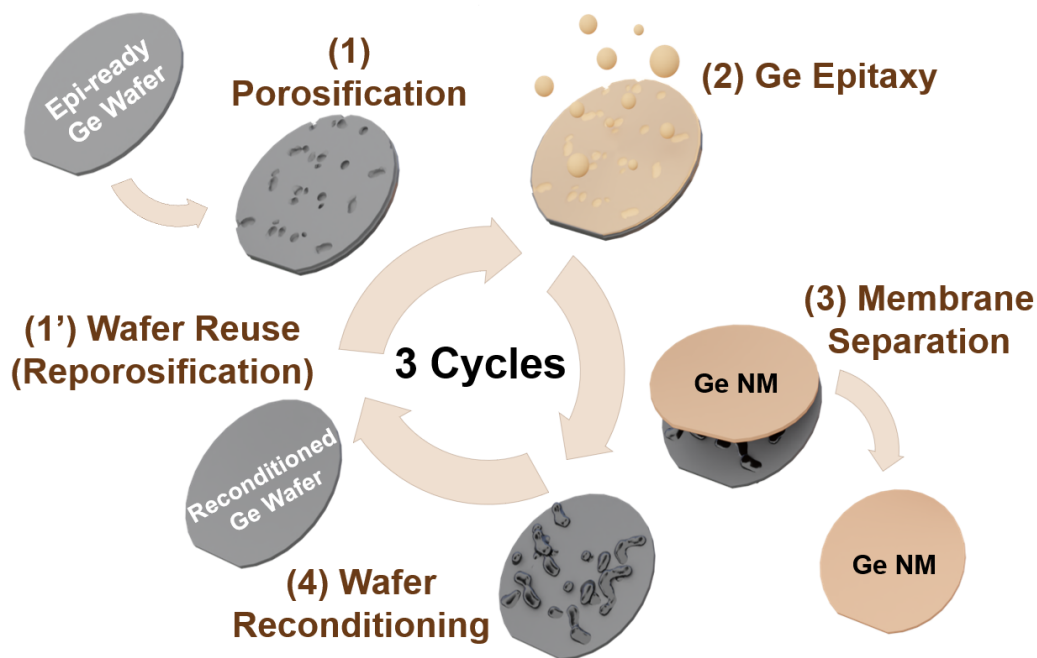


FIGURE 2.9 Procédé de l'approche de transfert de couche par mono couche de Ge poreux [ces travaux de thèse].

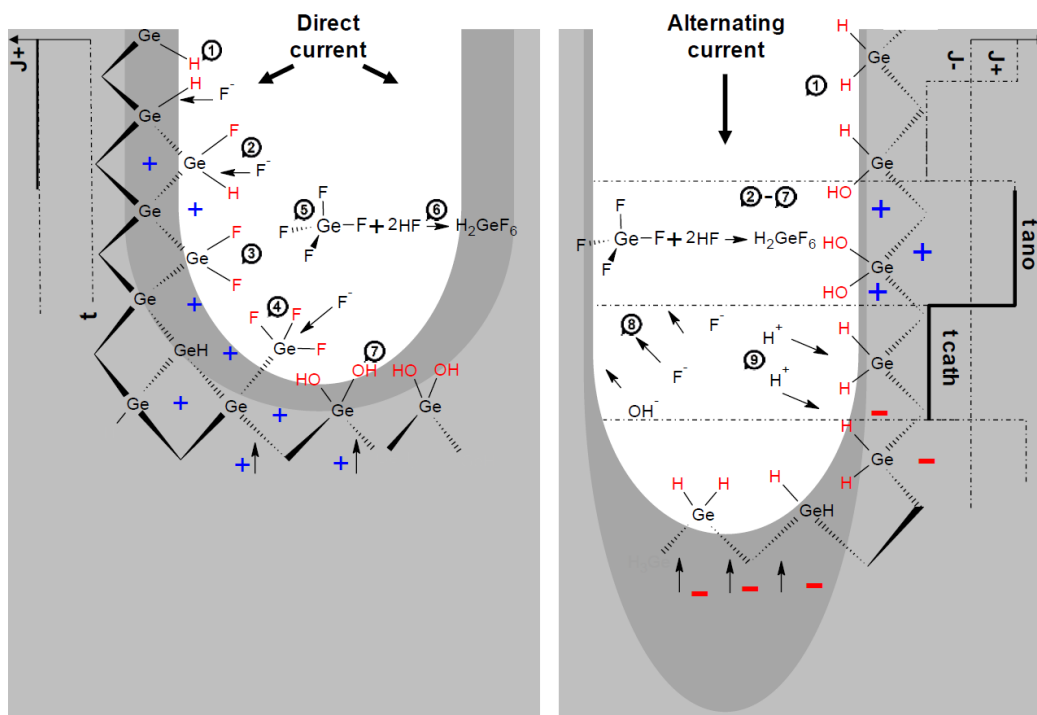
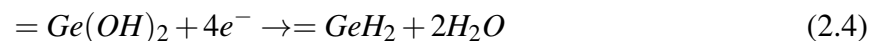


FIGURE 2.10 Mécanismes de formation des pores par courant directe et courant alternatif [7].

La dissolution anodique tétravalente (Eq. 2.3) :



La réaction divalente est liée à la dissolution de la couche poreuse et la réaction tétravalente est principalement responsable de la gravure des pores [63]. En revanche, en polarisation cathodique, la passivation des pores a lieu par hydrogénation de leur surface (Éq. 2.4) :



Cette technique de porosification est alors dénommée BEE (*Bipolar Electrochemical Etching*, gravure électrochimique bipolaire). Les différents mécanismes intervenant lors du procédé de BEE sont explicités à la Figure 2.10 [7]. Les travaux de Garralaga Rojas *et al.* [65–67] ont permis de démontrer l’obtention de couches poreuses de Ge sur des substrats de 100 mm de diamètre par l’application de ce courant bipolaire. Récemment, une étude étendue montrant la possibilité d’obtenir une large plage de porosité et d’épaisseur suivant les paramètres de gravure et de passivation a été réalisée par notre équipe [61].

L’épithaxie de la membrane de Ge

À la suite de l’étape de porosification, le substrat poreux est utilisé comme plateforme pour la croissance épithaxiale de la NM de Ge. Dans l’approche PEELER, la croissance épithaxiale repose sur deux étapes distinctes : une première étape de croissance d’une couche tampon à basse température, puis une étape de croissance à haute température. Récemment, notre équipe a explicité le mécanisme de croissance intervenant lors de l’étape de la croissance de la couche tampon (Figure 2.11a) [68]. La première étape consiste en une croissance 3D d’îlots au sommet des cristallites de PGe. Ces îlots vont ensuite coalescer entre eux. À partir d’une épaisseur critique, la coalescence est complète et une croissance 2D s’enclenche. À la suite de cette croissance de la couche tampon, la croissance cristalline à haute température peut alors être réalisée. La membrane de Ge résultante est alors monocristalline et suit l’orientation cristalline du substrat hôte (voir Annexe B). Enfin, cette membrane va ensuite permettre la croissance de matériaux III-V de qualité monocristalline, permettant le développement de cellules solaires. Les différents budgets thermiques associés aux différentes étapes de croissance épithaxiale vont induire la formation de piliers au niveau de la zone porosifiée par mûrissement d’Ostwald [69–71]. Ces piliers permettent à la fois le maintien de l’intégrité mécanique de la membrane de Ge, mais induisent également une zone faible permettant le détachement de la membrane et/ou de la cellule.

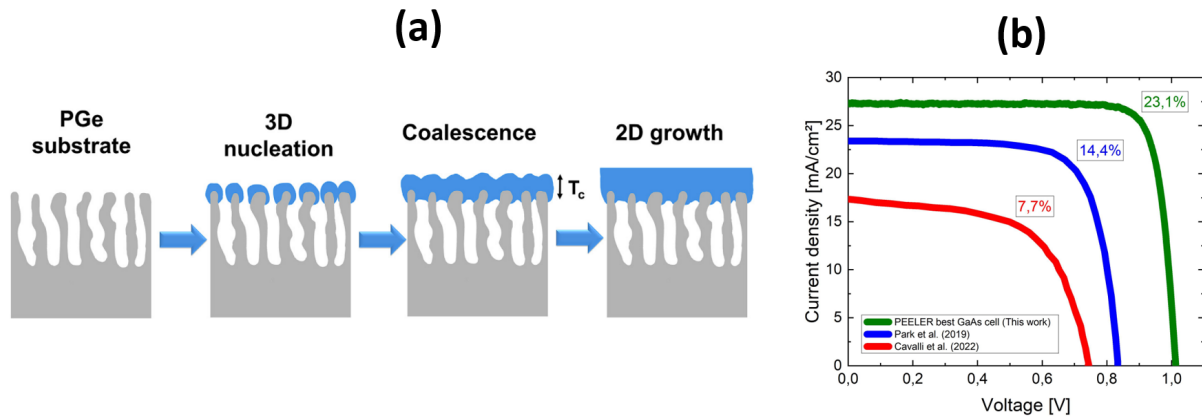


FIGURE 2.11 (a) Mécanisme de croissance épitaxiale sur PGe lors de la croissance de la couche tampon. (b) Comparaison des performances d’une simple jonction GaAs obtenue par le procédé PEELER [8] (vert) avec celle obtenue par la double couche poreuse [9] (rouge) et celle obtenue par la méthode GON [10].

Dernièrement, l’approche PEELER développée dans notre équipe a permis le développement de cellules mono-jonction de GaAs comportant une efficacité record de 23 % [8] (Figure 2.11b).

Détachement de la membrane

La troisième étape consiste au détachement de la membrane. Cette étape est réalisée par voie purement mécanique en exerçant une traction normale à la surface de la membrane [71]. Durant cette étape de détachement, l’accumulation du stress induit par la traction normale à la surface va initier des fissures au niveau des piliers formés à l’étape précédente, permettant le détachement de la membrane [71, 72]. La membrane peut ensuite être transférée sur un substrat souple. Le substrat peut être, en théorie, réutilisé. En réalité, la surface du substrat présente de nombreux résidus de piliers cassés (Figure 2.12) qui nécessitent un traitement de reconditionnement afin de pouvoir le réutiliser. Cependant, à ce jour, aucune recherche n’a abouti à la réutilisation du substrat.

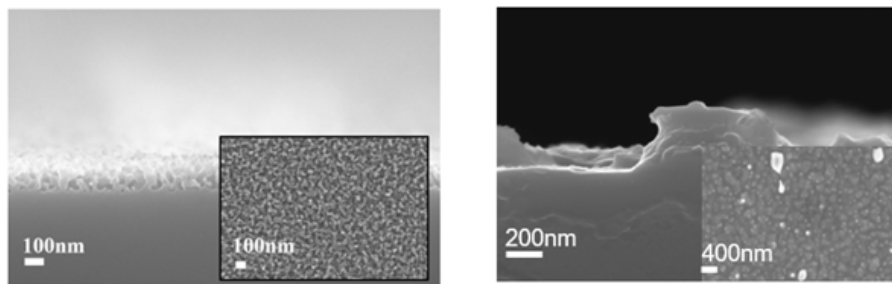


FIGURE 2.12 Images SEM cross section et en vue plane montrant les résidus de piliers cassés présents après le détachement de la membrane/cellule solaire [ces travaux de thèse].

2.3.3 Résumé et le défi de la réutilisation du substrat

Les points importants à retenir de cette section sont :

- L'approche PEELER vise à développer des NMs de Ge permettant la fabrication ultérieure de MJSCs.
- Cette technique repose sur la porosification électrochimique de la surface de Ge.
- La couche poreuse ainsi formée est utilisée comme plateforme pour la croissance épitaxiale de la membrane de Ge
- Les NMs développées par le procédé PEELER sont de qualité mono-cristalline avec une faible rugosité de surface ($RMS < 1\text{nm}$).
- La preuve de concept de cellule mono-jonction GaAs a permis de valider cette approche pour la fabrication de MJSCs de hautes performances.

Cependant, le détachement mécanique de la cellule fait apparaître une problématique centrale pour le cyclage de cette approche : Les résidus poreux entraînent une forte rugosité ($RMS > 20\text{ nm}$), rendant le substrat inutilisable en l'état. Il est alors impératif de développer une méthode de reconditionnement afin de pouvoir envisager une réutilisation du substrat.

La section suivante présente les différentes approches utilisées dans la littérature pour polir et reconditionner un substrat.

2.4 Revue de la littérature : Polissage des substrats de Ge

Cette section 2.4 permet de développer la problématique du reconditionnement des substrats de Ge en vue de leur réutilisation. Dans cette section, les différentes méthodes de polissage de surfaces disponibles dans la littérature seront abordées. Une emphase sera établie sur la gravure chimique, qui sera au centre des [chapitre 4](#) et [chapitre 5](#), portant sur le reconditionnement chimique appliqué à la technologie PEELER.

Pour polir le Ge, trois grandes catégories de gravure peuvent être distinguées : (1) la gravure sèche, (2) la gravure mécanique et (3) la gravure chimique. La gravure sèche repose sur une réaction entre la surface du matériau et des espèces volatiles transportées par des gaz. Ce type de gravure implique donc des réactifs en phase gazeuse ou sous forme de plasma [73]. Cette méthode de gravure assistée par gaz et/ou plasma offre une haute précision avec un contrôle élevé et une forte reproductibilité. Cependant, ces méthodes reposent sur des procédés complexes et coûteux en raison de la nécessité de conditions de vide poussé. Par conséquent, ces techniques ne sont pas souhaitables comme méthode de reconditionnement à faible coût, facilement mise en place et efficace.

2.4.1 Le polissage par voie mécanique

La gravure mécanique est utilisée dans le procédé de fabrication des substrats de Ge (Figure 2.13a) et permet d'aplanir la surface après le sciage du substrat et de gommer les variations de hauteurs à la surface. Un disque rotatif aspirant est utilisé pour maintenir le substrat à polir en place. Ce disque est ensuite appuyé contre une roue abrasive. Bien que cette technique permette l'élimination de défauts à fort rapport d'aspect, elle ne permet cependant pas d'atteindre une rugosité RMS inférieure à 10 nm (Figure 2.13b). Cette technique est notamment utilisée dans le cadre de l'approche *Germanium-On-Nothing* [54, 74] en raison de la présence d'une marche de plusieurs microns sur le bord du wafer due à la technique de porosification par voie sèche. De plus, cette technique entraîne une forte consommation de Ge, de l'ordre de plusieurs dizaines de μm . Cette technique n'est pas pertinente dans le cadre du reconditionnement après l'approche PEELER.

2.4.2 Le polissage par voie mécanique-chimique

Le polissage mécanique-chimique (CMP) est notamment utilisé en industrie pour l'usinage des substrats de Ge. Cette technique de polissage implique deux types d'interactions : des interactions chimiques qui transforment chimiquement la surface et des interactions physiques qui arrachent les couches transformées chimiquement. En pratique, une solution abrasive s'écoule entre la plaque à polir et un tissu de polissage. La plaque à polir est ensuite appuyée contre le

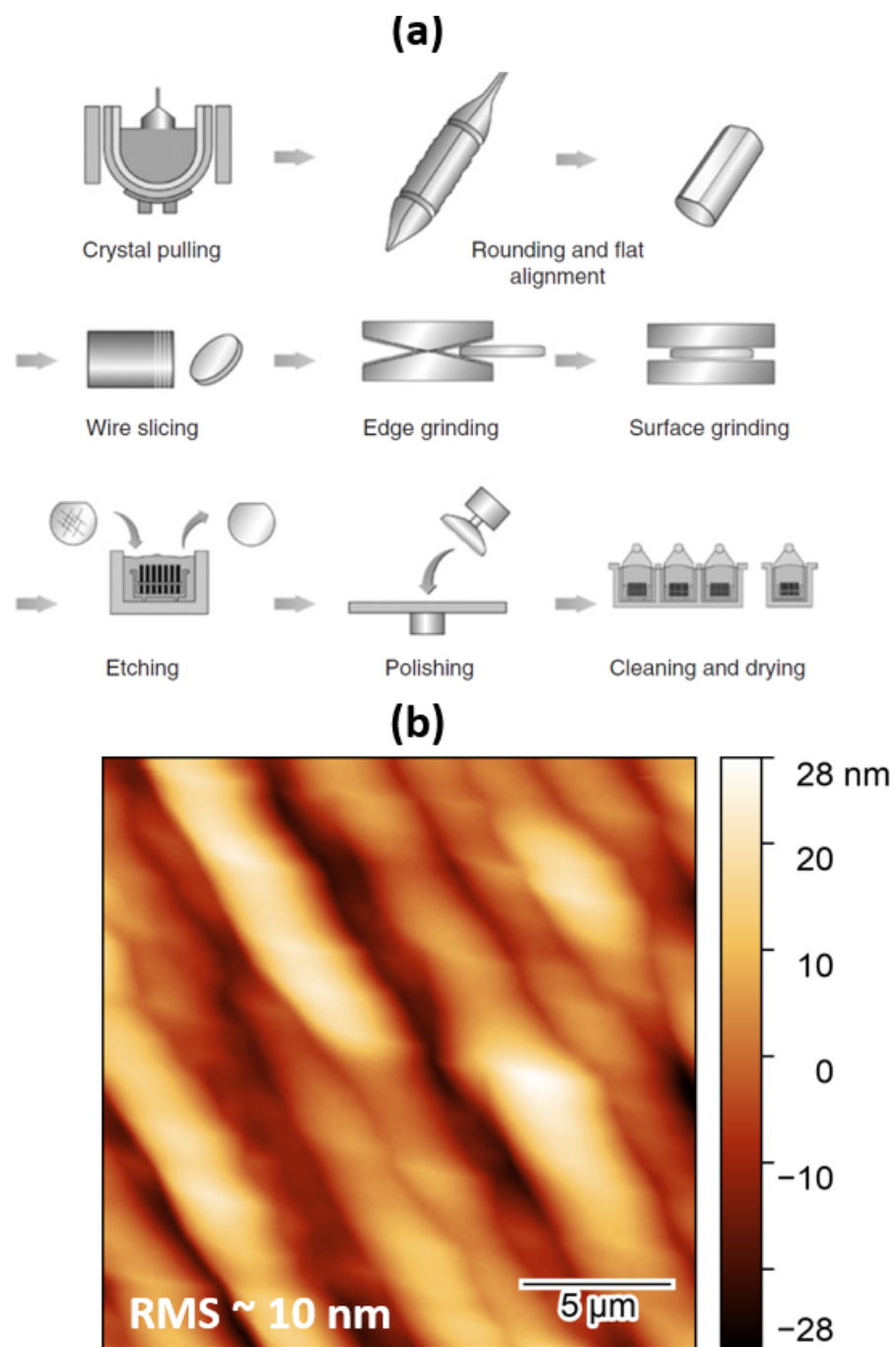


FIGURE 2.13 (a) Procédé de fabrication des substrats de Ge [11]. (b) scan AFM d'une surface polie mécaniquement présentant une rugosité RMS de 10nm.

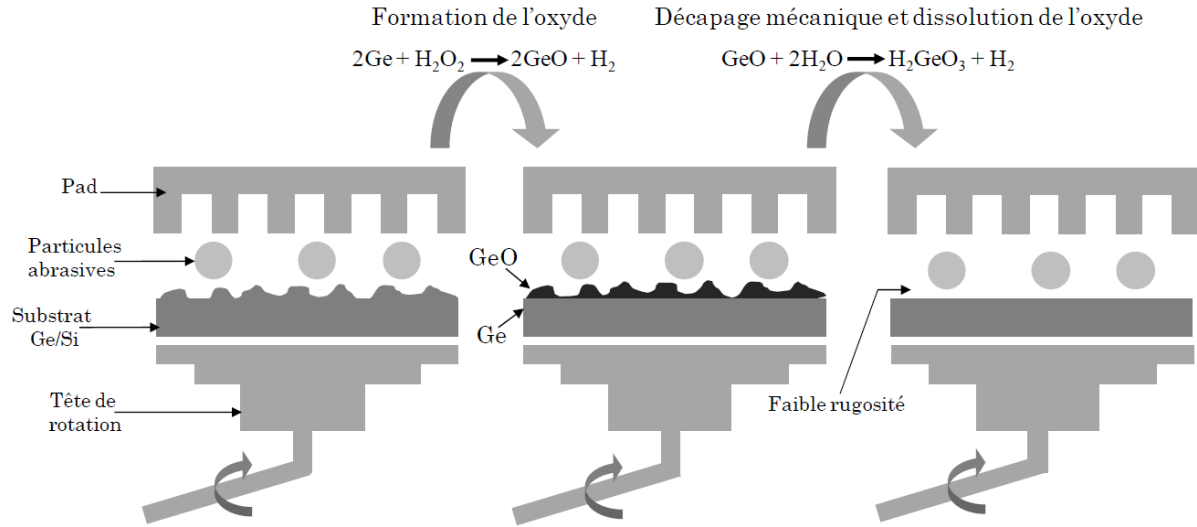


FIGURE 2.14 Schéma de la méthode CMP.

tissu de polissage (voir Figure 2.14). À la suite du polissage, des étapes de nettoyage, notamment SC-1 et SC-2, sont nécessaires pour obtenir une surface sans contaminations ni défauts. Différentes solutions abrasives à base de KOH [75], HCl et NH₄OH [76], et de NH₄OH combiné à H₂O₂ [77], ont été développées dans la littérature pour polir des surfaces de Ge. Cette technique est restée longtemps considérée comme indispensable pour reconditionner le wafer après le détachement de la cellule [6]. Cependant, cette technologie de polissage comporte un coût important, compris entre 9 et 38 \$ par polissage [3]. Ainsi, développer des solutions alternatives à la CMP pour reconditionner les substrats lors de l'approche PEELER permettrait de réduire les coûts de recyclage. Cette technique sera utilisée dans ces travaux de thèse comme référence pour l'évaluation de l'approche chimique comme alternative viable pour le reconditionnement dans le [chapitre 6](#).

2.4.3 Le polissage par voie humide

La gravure chimique est l'une des étapes les plus communes dans les procédés de fabrication des substrats semi-conducteurs. Cette étape peut avoir différents objectifs ; (1) venir graver une épaisseur connue de matériaux, c'est le cas pour des applications d'amincissement de substrat [78] ou encore de gravure lors de la fabrication d'appareils de type CMOS [35], (2) réaliser un polissage de surface, (3) venir révéler les défauts cristallins comme des dislocations en autres. Suivant les agents de gravure et leur concentration, le comportement de gravure de la solution sera différent. A date aucune recherche sur le reconditionnement de Ge poreux (PGe) n'a été réalisée. Cependant une revue de la littérature sur le reconditionnement de surfaces de Si poreux (PSi) peut permettre de donner des pistes de réflexion pour le développement de reconditionnement des surfaces de PGe.

Reconditionnement du silicium poreux

Bergmann *et al.* [79], en 1999, furent les premiers à démontrer la possibilité de réutiliser un substrat PSi après un traitement chimique, avec la réalisation de trois cycles de fabrication successifs sur le même substrat parent. Horbelt *et al.* [80] ont ensuite réussi à réaliser neuf cycles de fabrication de cellules à partir du même substrat parent. Ces auteurs ont utilisé une solution de KOH ayant des vitesses de gravure de l'ordre du $\mu\text{m}/\text{min}$. Ce type de solution a ensuite été réutilisé par les travaux de Steckenreiter *et al.* [81], qui ont atteint treize réutilisations du substrat parent. Cette équipe a pu démontrer une longueur de diffusion des porteurs importante (130 μm) par rapport à l'épaisseur de la couche épitaxiale (30 μm) après la 14^e croissance, montrant ainsi la qualité de la couche épitaxiale pour la fabrication de cellules solaires. Plus tard, cette même équipe a montré l'application de ce processus de reconditionnement sur des plaques de six pouces de diamètre [82]. De plus, ils ont quantifié l'augmentation de la rugosité RMS en surface de la couche épitaxiale avec les différentes générations de croissance. Une autre catégorie de solution de gravure repose sur l'action combinée d'un agent oxydant et d'un agent de gravure des espèces oxydées. Durant cette gravure, l'oxyde va tout d'abord être formé en surface puis gravé par l'agent de gravure. Hajjafarassar *et al.* [83] ont pu montrer qu'après un cycle de fabrication, il était possible de réduire la rugosité RMS de surface à 3.45 nm après la gravure chimique par une solution HF :HNO₃ :H₂O, permettant la croissance d'une couche de Si par épitaxie lors du second cycle de fabrication. Les études réalisées sur PSi montrent qu'il est possible de reconditionner chimiquement la surface pour permettre la réutilisation du substrat en éliminant les résidus poreux et atteindre de faibles rugosités de surface. Ces recherches vont servir de référence pour le développement d'une méthode de reconditionnement chimique du Ge.

Gravure chimique du Ge

Contrairement au Si, la littérature entourant la gravure chimique du Ge est assez limitée, et la plupart des techniques de gravure découlent directement des technologies développées sur le Si. La gravure du Ge repose sur un mécanisme en deux étapes. Premièrement, les atomes de surface doivent être oxydés par un agent oxydant. Ces composés oxydés sont ensuite solubilisés par un agent complexant. Les travaux de Ellis *et al.* [84] et Camp *et al.* [85] ont été pionniers dans la gravure chimique du Ge. Ces études ont été les premières à rapporter la gravure du Ge en solution à partir de mélanges faisant intervenir un agent oxydant (H₂O₂ ou HNO₃) et un agent de gravure (HF) en 1954 et 1955 respectivement. Ces travaux ont par la suite été complétés par les travaux de Batterman *et al.* [86] en 1957, avec des mélanges HF :H₂O₂, qui ont permis de démontrer la possibilité d'utiliser cette mixture pour révéler des défauts cristallins. Ces résultats préliminaires ont par la suite été confirmés et approfondis par les recherches de Harvey *et al.*

[87] et de Primak *et al.* [88]. Ehman *et al.* [89] ont pu montrer l'effet d'un changement de l'agent complexant au sein de mélanges $x : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (avec $x = \text{HCl}$, HF , acide citrique, acide acétique, acide oxalique, acide tartarique et la mannitol). Ces études permettent d'élargir les possibilités de contrôle sur le procédé de gravure du Ge. Enfin, l'importance du ratio agent complexant/agent oxydant sur le caractère polissant ou révélateur de défauts d'une mixture a été étudiée par Kawaga *et al.* [90] en 1982, puis reprise par Lang *et al.* [91] et Tuck *et al.* [92]. Ces résultats préliminaires permettent d'annoncer les différentes applications possibles pour la gravure du Ge en fonction de la composition de la solution de gravure. Ces recherches ont permis d'élaborer les mécanismes chimiques qui interviennent dans la gravure humide du Ge. L'ensemble des mécanismes mentionnés par la suite est présenté en détail en Annexe A.3.

En présence d'acide nitrique (HNO_3), l'oxydation repose sur un mécanisme de gravure électrochimique sans apport de courant externe (*electroless*), dans lequel la réduction de l'agent oxydant à la surface du Ge produit les trous nécessaires à l'oxydation du Ge. Enfin, l'agent complexant permet la dissolution de l'oxyde. Du fait de la nature électrochimique de l'attaque oxydante, la vitesse de gravure des solutions à base de HNO_3 est de l'ordre de 10 à 100 $\mu\text{m}/\text{min}$ [93]. Ces vitesses de gravure sont davantage adaptées à des applications d'amincissement de substrat [78]. Cependant, pour des applications de reconditionnement, ces vitesses de gravure semblent trop élevées.

À l'opposé, en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le mécanisme semble être purement chimique, en accord avec les travaux de Gerischer *et al.* [94]. Ce mécanisme a été par la suite confirmé par les travaux de Huygens *et al.* [12] et Abrenica *et al.* [35]. Ce mécanisme se base sur la formation d'un intermédiaire de surface ($\text{Ge}(\text{OH})_4$), suivi par sa dissociation. Les solutions de gravure basées sur cet agent oxydant comportent des vitesses de gravure assez faibles, comprises entre 0 et 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ [93], ce qui permet de les envisager comme solution de reconditionnement car elles permettent une gravure contrôlée sur quelques μm d'épaisseur tout en assurant un procédé rapide. La vitesse de gravure des composés oxydés peut notamment être influencée par l'ajout d'un agent complexant [12, 35].

Selon la composition de la solution de gravure, c'est-à-dire le ratio des concentrations en agent oxydant et agent complexant, le mécanisme de gravure peut être limité par l'étape d'oxydation ou par l'étape de gravure. Il sera notamment observé dans le **chapitre 4** que ce ratio et donc l'étape limitante, dirigent l'efficacité de polissage de la solution.

En parallèle des considérations sur les différents mécanismes, il est important de prendre en compte les effets physiques liés à la diffusion des espèces. En effet, lors de la gravure chimique, les espèces sont approchées de la surface de Ge à travers le milieu liquide. Cette étape consiste

donc en la diffusion des agents de gravure à la surface du Ge, puis leur adsorption au niveau de sites actifs sur la surface. Ensuite, la réaction chimique a lieu. Enfin, les produits de réactions doivent se désorber et diffuser loin de la surface de Ge pour ne pas gêner le procédé de gravure. La gravure chimique fait alors intervenir deux types de procédés, des procédés chimiques par la réaction à la surface du Ge, mais aussi physiques étant donné les étapes de diffusion des agents de gravure et des produits de réactions. De ce fait, le mécanisme de gravure total peut être limité par la cinétique dans le cas d'un transport des espèces négligeable devant la vitesse de réaction. À l'inverse, il peut être limité par le transport des réactifs et/ou des produits de réaction. Pour discriminer ces deux régimes, il est nécessaire de définir l'énergie d'activation (E_a , [J/mol]) de la solution d'après la relation d'Arrhenius (Éq. 2.5).

$$\ln v_{etch} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.5)$$

Avec v_{etch} la vitesse de gravure [nm/min], T la température absolue [K], A le facteur pré-exponentiel, et R la constante universelle des gaz parfaits. Une énergie d'activation inférieure à 15 kJ/mol indique un procédé de gravure dirigé par les phénomènes de diffusion.

Les études disponibles dans la littérature portent généralement sur des domaines de prédominance de la cinétique, car ce régime est privilégié pour la gravure contrôlée utilisée dans la fabrication de CMOS [35], la révélation de défauts [90], ou encore l'amincissement des substrats [78]. À l'inverse, les solutions comportant une prédominance des effets de diffusion sont relativement peu étudiées dans la littérature. Les recherches préliminaires établies sur Si par Schwartz *et al.* [95] ont permis de mettre en lumière l'importance des phénomènes de diffusion pour des applications de polissage chimique. Dans cette étude, la gravure du Si à partir d'une solution HF :HNO₃ :CH₃COOH est étudiée suivant la composition du mélange. Ils ont observé qu'en présence d'une forte concentration de l'agent oxydant, le mélange comporte une énergie d'activation relativement faible, démontrant un régime dirigé par la diffusion de HF à la surface du Si oxydé, rendant l'étape de gravure des composés oxydés limitante dans le procédé de gravure. Kulkarni *et al.* [96] ont développé un modèle permettant d'unifier les considérations cinétiques et le transfert par diffusion, permettant ainsi l'optimisation d'une solution de gravure pour le polissage de surface. Nous détaillerons ici uniquement les conclusions générales de cette étude. Ces auteurs ont pu démontrer que l'augmentation des effets de diffusion, en changeant la température, par modification de l'agitation ou l'ajout d'un agent visqueux au sein de la solution, permet d'augmenter l'efficacité de polissage. De plus, ils ont montré que modifier la cinétique, en modifiant la concentration des agents de gravure, pouvait améliorer l'efficacité de polissage de la gravure. Ce dernier point sera notamment exploité dans le **chapitre 4** pour

améliorer l'efficacité de polissage de la solution de gravure. Sur Ge, Kagawa *et al.* [90] ont pu démontrer que ce régime de diffusion permettait d'obtenir un polissage de la surface gravée. Ils ont, de plus, montré qu'en présence d'un faible ratio agent complexant / agent oxydant, cela permettait d'obtenir une gravure du Ge quasi isotrope avec une faible différence de vitesse de gravure entre les différents axes cristallins du Ge. Cependant, à ce jour, aucune recherche n'a permis d'établir le comportement d'une gravure humide sur la gravure et le polissage de surfaces de Ge nanostructurées. Ce dernier point sera abordé au cours du **chapitre 4**.

2.4.4 Identification des lacunes et contributions

Cette revue de littérature a permis d'établir différents points à clarifier afin d'aboutir à la réutilisation du substrat par une approche purement chimique :

- Le développement d'une solution de gravure permettant de venir éliminer les résidus poreux.
- L'efficacité du polissage chimique reste à évaluer qualitativement sur Ge poreux.
- Démontrer l'obtention de faibles rugosités (RMS < 5nm) après reconditionnement.
- Développement du multi-cyclage de l'approche PEELER afin de valider sa viabilité pour l'industrie.

De ces lacunes découlent les objectifs 2, 3 et 4 de ces travaux de recherche portant sur le développement du reconditionnement chimique, le cyclage de l'approche PEELER et la comparaison avec la technique de reconditionnement CMP en perspective de mise à l'échelle industrielle, ainsi que leurs sous-objectifs qui y sont associés. Ces objectifs seront au centre des **chapitre 4**, **chapitre 5** et **chapitre 6**.

Les réalisations suivantes seront abordées :

1. Développement d'une solution de reconditionnement HF :H₂O₂ :H₂O
2. Élimination des résidus poreux et obtention d'une faible rugosité (RMS < 2.4nm) après reconditionnement chimique, permettant l'obtention d'une couche poreuse homogène et de faible rugosité pouvant être utilisée comme plateforme de croissance épitaxiale.
3. Obtention de trois générations de NMs utilisables pour la croissance de MJSCs (NMs cristallines et de faibles rugosités, RMS ~3nm).
4. La démonstration de la faisabilité de l'approche chimique à l'échelle industrielle.

2.5 Conclusions

Dans ce chapitre d'introduction, nous avons tout d'abord présenté le contexte des cellules solaires à multi-jonction III-V/Ge et mis en évidence l'importance de réduire la quantité de Ge utilisée dans la fabrication de ces cellules afin de diminuer les coûts et de permettre une application à grande échelle, notamment pour des applications spatiales. Ensuite, nous avons évalué que la réduction de l'épaisseur de Ge nécessite une passivation de la surface du Ge pour maximiser les performances des cellules. En particulier, nous avons abordé l'importance du traitement chimique pré-dépôt de couches diélectriques ainsi que les problématiques entourant cette étape. Ce nettoyage de surface sera notamment traité dans le [chapitre 3](#) de ce manuscrit. Ensuite, nous avons présenté l'approche PEELER développée à l'Université de Sherbrooke, qui consiste à faire croître les cellules MJSCs sur un substrat de Ge porosifié, et présenté l'état de surface après détachement, qui nécessite un reconditionnement. Différentes voies de reconditionnement utilisées dans la littérature ont été présentées et le choix de la gravure chimique a été justifié pour son faible coût et son efficacité potentielle. Cette approche de reconditionnement sera notamment au centre des [chapitre 4](#), [chapitre 5](#), et [chapitre 6](#) de ce manuscrit.

CHAPITRE 3

Article : Impact du nettoyage acide sur la durée de vie des porteurs minoritaires pour la passivation de la surface du Ge

Contribution et structure du chapitre : Ce chapitre aborde la problématique du nettoyage chimique du Ge et de son impact sur la composition chimique, la structure de bande ainsi que sur le temps de vie des porteurs minoritaires en vue d'une application de passivation de surface du Ge de type p par dépôt diélectrique pour des cellules solaires minces. Ce chapitre se présente sous la forme d'un article publié dans le journal *Journal of Vacuum Science and Technology A*. Cet article contribue aux travaux de thèse en étudiant, dans un premier temps, l'impact chimique et électronique des nettoyages HCl et HF par des mesures XPS. Ces mesures sont ensuite corrélées aux mesures de durée de vie des porteurs minoritaires relevées après ces deux nettoyages. Il est ainsi montré que les modifications de la composition chimique, mais aussi de la structure de bande à la surface du Ge après ces deux nettoyages, engendrent des modifications significatives sur la durée de vie des porteurs dans le Ge et ainsi sur sa passivation. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le laboratoire LTM au CEA de Grenoble en 2022.

3.1 Avant-propos

Auteurs et affiliations : Alexandre Chapotot, Jérémie Chrétien, Oleh Fesiienko, Abderraouf Boucherif, Gwenaëlle Hamon et Maxime Darnon.

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

Jinyoun Cho, Kristof Dessein :

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

Oleh Fesiienko, Erwine Pargon :

– Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA/LETI-Minatec, Grenoble INP, LTM, F-38054 Grenoble-France

Date d'acceptation : 7 Décembre 2023

Etat d'acceptation : Version finale publiée

Revue : Journal of Vacuum Science and Technology A

Référence : [97]

Titre en français : Impact du nettoyage acide sur la durée de vie des porteurs minoritaires pour la passivation de la surface Ge.

Titre en anglais : Enhancing minority carrier lifetime in Ge : Insights from HF and HCl cleaning procedures.

Contribution des auteurs : A.Chapotot : Conceptualisation (à égalité), Méthodologie (à égalité), Analyse formelle (chef de file), Investigation (à égalité), Version originale (chef de file), Révision et édition (à égalité), Visualisation (chef de file). J.Chrétien : Conceptualisation (soutien), Méthodologie (à égalité), Investigation (à égalité), Révision et édition (soutien), Supervision (à égalité). O.Fesiienko : Méthodologie (à égalité), Révision et édition (à égalité), Investigation (à égalité). E.Pargon : Conceptualisation (soutien), Méthodologie (à égalité), Révision et édition (à égalité), Supervision (à égalité). J.Cho, K.Dessein : révision et édition (soutien) : Révision et édition (soutien). A.Boucherif, G.Hamon, : Supervision (à égalité), Révision et édition (soutien), Acquisition de fonds (à égalité) M.Darnon : Conceptualisation (à égalité), Supervision (à égalité), Révision et édition (à égalité), Acquisition de fonds (à égalité).

Résumé Français : La passivation des surfaces de germanium (Ge) est cruciale pour réduire le courant de recombinaison indésirable dans les dispositifs à haute performance. Le nettoyage chimique des surfaces est essentiel pour éliminer les contaminants de surface et les oxydes de germanium, afin de garantir une passivation efficace des surfaces après le dépôt diélectrique. Cependant, les oxydes de Ge peuvent rapidement réapparaître après une exposition à l'air. Pour comprendre l'évolution de la surface après un nettoyage humide, nous présentons une étude complète comparant les étapes de désoxydation à l'acide fluorhydrique (HF) et à l'acide chlorhydrique (HCl) sur des surfaces Ge de type p et investiguons la surface en fonction du temps d'exposition à l'air. Des dynamiques distinctes de croissance de l'oxyde sont décrites : les échantillons traités au HF présentent une croissance rapide de tous les états d'oxyde de Ge, tandis que les surfaces de Ge traitées au HCl présentent une concentration plus faible de faibles degrés d'oxydation et une croissance plus lente ou nulle des états d'oxyde élevés, même après

110 minutes d'exposition à l'air. En outre, la présence de liaisons Ge-Cl induit une dynamique d'oxydation différente de celle des liaisons Ge-OH résultant du nettoyage HF. Cela conduit à des structures de bandes électroniques différentes, le Ge traité HF présentant une forte courbure de bande positive (+0,20 eV). Inversement, les échantillons traités au HCl présentent une courbure de bande plus faible (+0,07 eV), principalement due à la présence de liaisons Ge-Cl à la surface du Ge. Pendant l'exposition à l'air, l'augmentation de la couverture GeO_x réduit de manière significative la courbure de la bande après HF, tandis qu'une courbure de bande constante est décrite après HCl. Enfin, ces facteurs induisent une réduction de la vitesse de recombinaison de surface (SRV) après la gravure humide. En combinant la passivation chimique et la passivation par effet de champ, le Ge traité par HF sans rinçage dépasse 800 μs .

Mots-clés : Germanium, nettoyage acide, passivation, XPS, durée de vie des porteurs minoritaires, courbure de bande.

Enhancing minority carrier lifetime in Ge : Insights from HF and HCl cleaning proce- dures

Alexandre Chapotot^{1,2,*}, Jérémie Chrétien^{1,2}, Oleh Fesiienko^{1,2,3}, Erwine Pargon³, Jinyoun Cho⁴, Kristof Dessein⁴, Abderraouf Boucherif^{1,2}, Gwenaëlle Hamon^{1,2} and Maxime Darnon^{1,2,*}

¹Institut Interdisciplinaire d’Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada

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

³Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA/LETI-Minatec, Grenoble INP, LTM, F-38054 Grenoble-France

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

Corresponding authors : alexandre.chapotot@usherbrooke.ca ; maxime.darnon@usherbrooke.ca

KEYWORDS : Germanium, Wet cleaning, passivation, XPS, minority carrier lifetime, band bending.

3.2 Abstract

Efficiently passivating germanium (Ge) surfaces is crucial to reduce the unwanted recombination current in high-performance devices. Chemical surface cleaning is critical to remove surface contaminants and Ge oxides, ensuring effective surface passivation after dielectric deposition. However, Ge oxides can rapidly regrow upon air exposure. To understand the surface evolution after wet cleaning, we present a comprehensive study comparing HF and HCl deoxidation steps on p-type Ge surfaces and monitor the surface as a function of air exposure time. Distinct oxide regrowth dynamics are observed : HF-treated samples exhibit swift regrowth of all Ge oxide states, whereas HCl-treated Ge surfaces exhibit a lower concentration of low degrees of oxidation and slower or no regrowth of high oxide states even after 110 minutes of air exposure. In

addition, the presence of Ge-Cl bonds induces different oxidation dynamics compared to the Ge-OH bonds resulting from HF cleaning. This leads to varying surface electronic band structures, with HF-treated Ge exhibiting a strong positive band bending (+0.20 eV). Conversely, HCl-treated samples display a lower band curvature (+0.07 eV), mostly due to the presence of Ge-Cl bonds on the Ge surface. During air exposure, the increased GeO_x coverage significantly reduces the band bending after HF, while a constant band bending is observed after HCl. Finally, these factors induce a reduction in the surface recombination velocity (SRV) after wet etching. Combining both chemical and field-induced passivation, HF-treated Ge without rinsing exceeds 800 μs.

3.3 Introduction

Germanium (Ge) is used for many applications such as metal-oxide-semiconductor field-effect transistors (MOSFET) [98], free-standing membranes [68, 99–101], IR lenses [102], biosensors [103], batteries [104], or multijunction solar cells [105]. In most cases, high-performance device fabrication requires a proper understanding and control of the Ge surface passivation. Indeed, the potential of Ge is hampered by its high surface defect density. These defects lead to a high charge carrier recombination rate at the surface and can compromise the channel's carrier mobility in MOSFET devices [106, 107]. In optoelectronic devices, such as solar cells and lasers, the electronic states induced by surface defects can act as non-radiative recombination centers for minority charge carriers and therefore decrease the device's conversion efficiency [108]. To counteract this detrimental surface impact on the final device's performances, various passivation paths have been developed based on dielectric layer deposition [22–24, 109–114]. Although many of these studies were more interested in determining and optimizing the deposition parameters and the dielectric layers to obtain high passivation quality, some authors have mentioned the importance of the cleaning step performed prior to the deposition of the dielectric layer on the passivation performances [24, 110]. Ge wafers are traditionally exposed to wet cleaning to etch the native Ge oxide and prevent oxide regrowth. However, unlike on silicon, the peroxide-based solution cannot be used with Ge due to their high etching rates [25]. From this observation, several cleaning techniques have been developed using water [26], ammonium hydroxide (NH₄OH) [27], thiols (-SH) [28], or organic compounds [29]. The cleaning step based on halogenated acid etchants (mostly HF and HCl) [30] has rapidly become widespread in the Ge industry by analogy with Si industrial cleaning steps.

Choi and Buriak [39] and Sun *et al.* [32] reported Ge-H and Ge-Cl surface bonds after HF and HCl dips, respectively. In addition, these aqueous etchants could lead to oxide-free surface, especially for high etchant concentrations [26, 33, 34]. However, a few reports contradicted these results, demonstrating a residual (sub)oxide contamination after both highly concentrated HF

and HCl treatments [35–38]. In parallel, a few reports were focused on the ambient stability of the surface bonds [26, 32, 37, 38]. However, these reports exhibit contradictory results concerning the ambient stability. The impact of these etchants on the Ge surface band structure is marginally studied and exhibits inconsistent results. Park *et al.* [41] reported a positive band bending after halogenated acid cleaning. Other reports mentioned negative band curvature [42] or quasi-flat band situation [43]. Aside from these surface investigations, the effectiveness of these two treatments for enhancing the minority carrier lifetime is also demonstrated [49]. Despite these reports on halide passivation, certain aspects remain ambiguous. Firstly, some authors mentioned a high Ge reactivity with ambient air [30], but the evolution of the surface chemical properties with air exposure dependence is barely investigated and shows inconsistent outcomes, while this air exposure is quasi-inevitable in real semiconductor processing, and a proper control of this air exposure is required for surface passivation viability. Secondly, the modification of the band structure after halogenated acid treatment remains to be clarified, especially after HCl cleaning. Thirdly, the influence of an air exposure on the electronic band structure, which would impact both device performances and reliability [43], has not been reported to date. Lastly, the origin of the minority carrier lifetime’s enhancement, has not been clarified.

In this work, we present a comprehensive comparison between HF and HCl cleaning procedures on p-type Ge (100) surfaces and elucidate the modification of both the surface composition and the electronic band structure after these treatments by parallel Angle-resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy (AR-XPS) measurements. In addition, their evolutions with air exposure dependence are clarified. Finally, we use Microwave Detected Photoconductivity (MDP) measurements to study the influence of these halide treatments and their relative surface modifications on the minority carrier lifetime.

3.4 Experimental

3.4.1 Samples

P-type gallium-doped, 50 mm diameter Ge wafers with a resistivity of 5-15 Ω .cm and (100) crystal orientation with a 6° miscut towards (111), as well as hydrofluoric acid (HF, 49 wt.%), hydrochloric acid (HCl, 37 wt.%), and ultra-pure water (H₂O), are used in this study. Ge samples received two treatments : either HF or HCl for 5 min. For HF-treated samples, a water rinse for 1 min has been added for safety reasons. After each cleaning procedure, the samples were dried by a nitrogen gun. To study the influence of oxide regrowth (the queue time), the samples were left in the ambient air in a cleanroom with 45% humidity and 21°C.

3.4.2 Material characterizations

The chemical composition as well as the surface band structure are investigated with parallel Angle-resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy (AR-XPS, Thermo Avantage Theta 300). X-ray photons are generated with a monochromatic Al $K\alpha$ X-ray source (1486.6 eV). The angular mode uses eight angles regularly spaced between 23.75° and 76.25° , referred to the normal of the wafer (i.e., collection angles). The angles of 23.75° and 76.25° correspond to photoelectrons escaping from the bulk and near-surface with a probed depth of about 8 nm and 2 nm, respectively. The XPS step size is 0.05 eV, the pass energy and dwell time are set at 60 eV and 500 ms, respectively. The Ar floodgun is a combined Thermo Fisher Scientific dual Ar ion and electron flood gun used to compensate for surface charging effects with minimal surface damage [115].

To investigate the surface composition and band structure after wet cleaning, the angle of 76.25° is used to have a better surface sensitivity. The atomic composition depth profiles from AR-XPS data were reconstructed with an algorithm based on the maximum entropy method (provided by Thermo Fischer Scientific) [116]. We investigated the $Ge3d$, $O1s$, $Cl1s$, $Cl2p$, and $F1s$ core-level spectra for this study to extract concentrations of Ge, O, C, Cl, and F, respectively. AvantageTM software was used to decompose and fit all the peaks. The background was subtracted using a Shirley function, the different peaks are fitted with singlet or doublet of Voigt functions after the background subtraction, and element concentration was obtained by dividing the peak area by the corresponding Al Scofield cross-section coefficients. All XPS spectra were referenced in energy by positioning the $Cl1s$ peak at 284.8 eV to account for any charging shifts [117].

Another valuable parameter for further surface modification is the surface electronic structure. This structure is determined by measuring the valence band maximum energy (E_{VBM}) using the ARXPS. The XPS spectrum with the 76.25° collecting angle in the energy region of 0-15 eV corresponds to the Ge surface valence band spectrum. This range can be used to evaluate the E_{VBM} by linear extrapolation of the XPS low binding energy cut-off [118]. From these values, the band bending with respect to the Fermi level can be determined. The wafer's resistivity is determined by contactless conductivity measurements (SEMILAB LEI 88).

Carrier lifetimes were measured with Microwave-Detected-Photoconductivity (MDP) measurements setup from Freiberg Instruments, with a laser diode with a 980 nm emission line, a power of 90 mW, and a spot diameter of 1 mm. The measured lifetimes are used to estimate the surface recombination velocity (SRV) after each treatment with the following equation (Eq. 3.1) [24] :

$$SRV = \left(\frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_{bulk}} \right) \times \frac{W}{2} \sim \frac{W}{2\tau_{eff}} \quad (3.1)$$

With SRV in cm/s, W the thickness of the wafer, τ_{eff} and τ_{bulk} the effective lifetime and bulk lifetime, respectively. The bulk minority carrier lifetime is expected to be much larger than the effective minority carrier lifetime, leading to a minority carrier lifetime mostly driven by surface recombination [119]. In that case, the SRV values presented in this work are maximal values.

3.5 Results and discussions

3.5.1 Impact of wet treatment on the surface composition and band bending of Ge

Preliminary ARXPS experiments are performed on an as-received Ge substrate with its native oxide, hereafter referred to as Ge *as-received*. Fig. 3.1a shows a typical XPS Ge3d core-level spectrum recorded at a collection angle of 76.25°. This spectrum has been decomposed into five contributions corresponding to Ge-Ge bonds from the bulk Ge and GeO_x bonds corresponding to the four Ge surface oxidation states : Ge¹⁺, Ge²⁺, Ge³⁺, and Ge⁴⁺. The Ge3d peaks related to Ge-Ge and Ge⁴⁺ bonds are fitted with a doublet using a spin-orbit splitting of 0.6 eV and an area ratio between the d_{5/2} and d_{3/2} components of 0.66. Due to the energy splitting of the Ge3d orbital, the doublet of the GeO_x (1 ≤ x ≤ 3) peaks is not resolved, and these contributions are fitted with a single peak. The Ge3d_{5/2} peak associated with the bulk Ge-Ge bonds is located at 29.8 eV, while the peaks related to the Ge¹⁺, Ge²⁺, Ge³⁺, and Ge⁴⁺ oxidation states are shifted with respect to Ge3d_{5/2} to a higher binding energy by 0.8 eV, 1.8 eV, 2.6 eV, and 3.4 eV, respectively [36]. Besides Ge, oxygen and carbon are detected on the Ge surface. The O1s peak (Fig. 3.1b) is fitted with two contributions located at 531.1 eV and 532.3 eV, which can be assigned to O-Ge-Ge and a combination of O-C and O-Ge-O (second neighbor effect) chemical environments [31], respectively, present in the native oxide and carbonaceous pollution. The reconstructed surface composition, calculated from the atomic concentration profile collected at various angles, is represented in Fig. 3.1c. In addition to carbon contamination, the atomic concentration profile shows that the native oxide formed on the Ge surface is 1.5 nm thick (depth at which the atomic percentage of Ge Bulk is higher than 90%). The native oxide is mainly composed of Ge⁴⁺ except at the interface between the Ge oxide and Ge bulk, where the Ge¹⁺ oxidation state dominates.

The Ge substrates are immersed either in concentrated HF for 5 minutes followed by an H₂O rinse for 1 minute, or in concentrated HCl for 5 minutes (without rinsing). XPS analyses are carried out 5 minutes after the wet dip. In both cases, the XPS analyses reveal a complete removal of Ge³⁺- and Ge⁴⁺-based compounds, as depicted in Fig. 3.2a and b for HF-treated and HCl-treated samples, respectively. This is also accompanied by a strong decrease in the O1s peak intensity (Fig. 3.2c). The decrease is less in the case of HF treatment, certainly because the

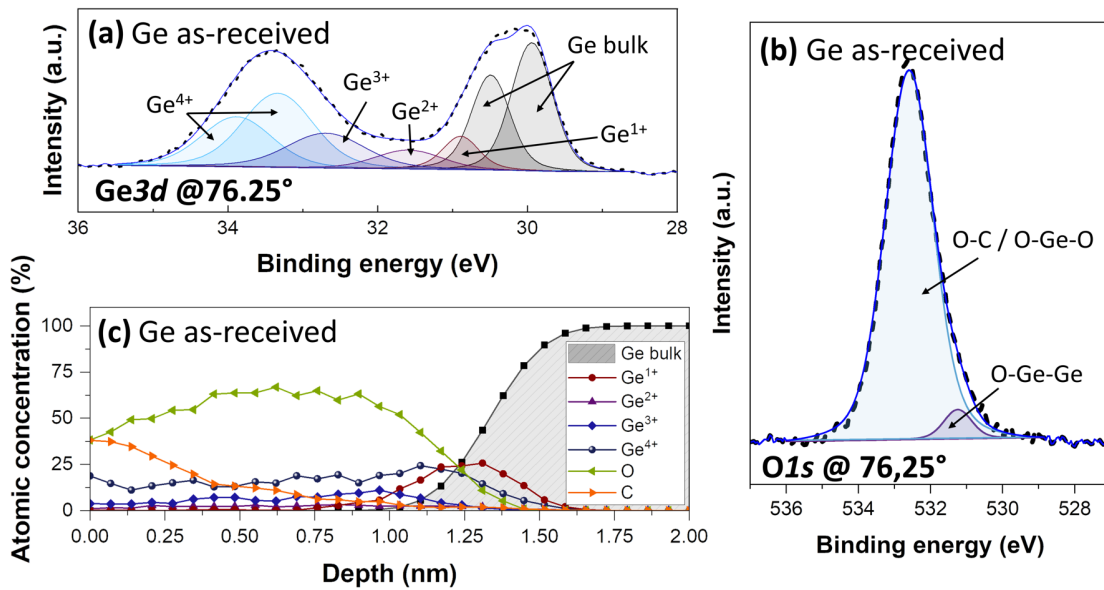


FIGURE 3.1 XPS data for the *as-received* Ge sample. (a) Typical Ge $3d$ peaks at a collection angle of 76.25° (better surface sensitivity). (b) $O1s$ spectra at a collection angle of 76.25° . (c) Atomic concentration profile as a function of the depth.

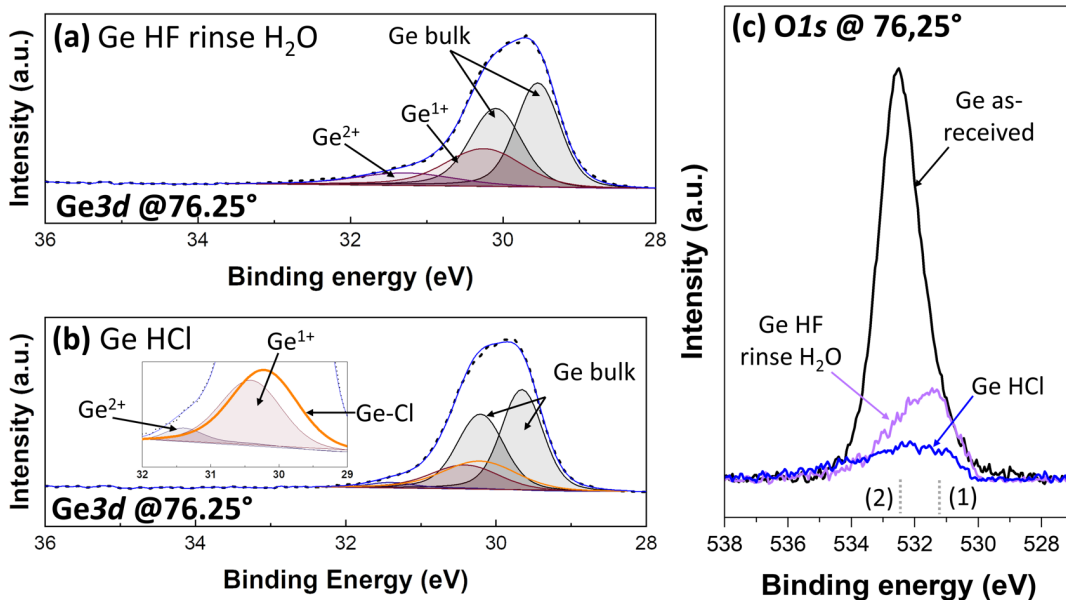


FIGURE 3.2 XPS data after wet etching. (a) Typical Ge $3d$ peaks at a collection angle of 76.25° after HF immersion for 5 min and water rinse. (b) Typical Ge $3d$ peaks at a collection angle of 76.25° after HCl immersion for 5 min. (c) $O1s$ spectra at a collection angle of 76.25° , the dotted lines (1) and (2) represent the peak positions of O-Ge-Ge and O-C/O-Ge-O, respectively.

water rinse induces a quick surface oxidation by the dissociative adsorption of H₂O [120]. After HF treatment, only traces of F-based compounds are detected (<1%, Fig. 3.3a). On the other side, after HCl treatment, we observe the appearance of a Ge-Cl peak with a chemical shift of 0.6 eV, in this case [35]. The presence of this peak is confirmed by the Cl2*p* peaks located at 198.8 eV and 200.4 eV for the two spin-orbit peaks, 2*p*_{3/2} and 2*p*_{1/2}, respectively (Fig. 3.3b). In addition, a broad peak centered at 198.5 eV, in yellow in Fig. 3.3b, is attributed to the Ge3*s* plasmon loss peak.

The reconstructed atomic concentration profiles after wet treatment (Fig. 3.4a-b) indicate that the surface layer is reduced to a 0.75 nm thickness and is mainly composed of Ge¹⁺ for both treatments. In the case of HCl treatment, a Ge-Cl layer coexists with Ge¹⁺. These results confirm the capability of HF and HCl wet cleaning to remove the Ge native oxide. The evolution of the surface composition as a function of the air exposure time has been investigated by XPS. For both HF-treated and HCl-treated samples, the Ge³⁺- and Ge⁴⁺-related peaks are visible after 110 min of queue time (air exposure), associated with a noticeable increase in the thickness of the oxide layer up to about 1 nm (Fig. 3.5a-b). In addition, the Ge-Cl bonds have been replaced by Ge-O bonds during the oxidation (confirmed by the disappearance of the Cl2*p* peak as showed in Fig. 3.8).

To evaluate the evolution of the oxygen content in the surface layer, we calculated the average oxygen content (*x*) in GeO_{*x*} as a function of the air exposure time (Fig. 3.6), using the following equation (Eq. 3.2) :

$$x = \frac{\sum_i i \times [I_{Ge^{i+}}]}{2 \sum_i [I_{Ge^{i+}}]} \quad (3.2)$$

Where, *i* is the degree of oxidation and *I* the peak intensity, *i.e.*, peak area, of the associated peak for the collection angle of 76.25°. Fig. 3.6 suggests that the oxygen content, *x* in GeO_{*x*}, in the surface layer is low (*x*<0.7) in a thin oxide surface layer at the beginning of the air exposure and increases as the oxide regrows. Oxygen is relatively deficient at the beginning of the air exposure, resulting in the predominance of Ge¹⁺ at the Ge bulk surface in the initial state of oxidation after both treatments (Fig. 3.4a-b). After air exposure, the oxygen content rapidly increases, mostly due to the appearance and increase of Ge³⁺ and Ge⁴⁺ peaks after a few minutes of air exposure. This shows that the higher Ge oxidation states and their relative content in the surface layer increase over the course of air exposure, indicating that the surface layer is initially oxygen-deficient and becomes progressively richer in oxygen with *x* up to 1.05 and 1.2 for HCl- and HF-treated samples, respectively, the oxygen content will eventually approach an *x* value of 2

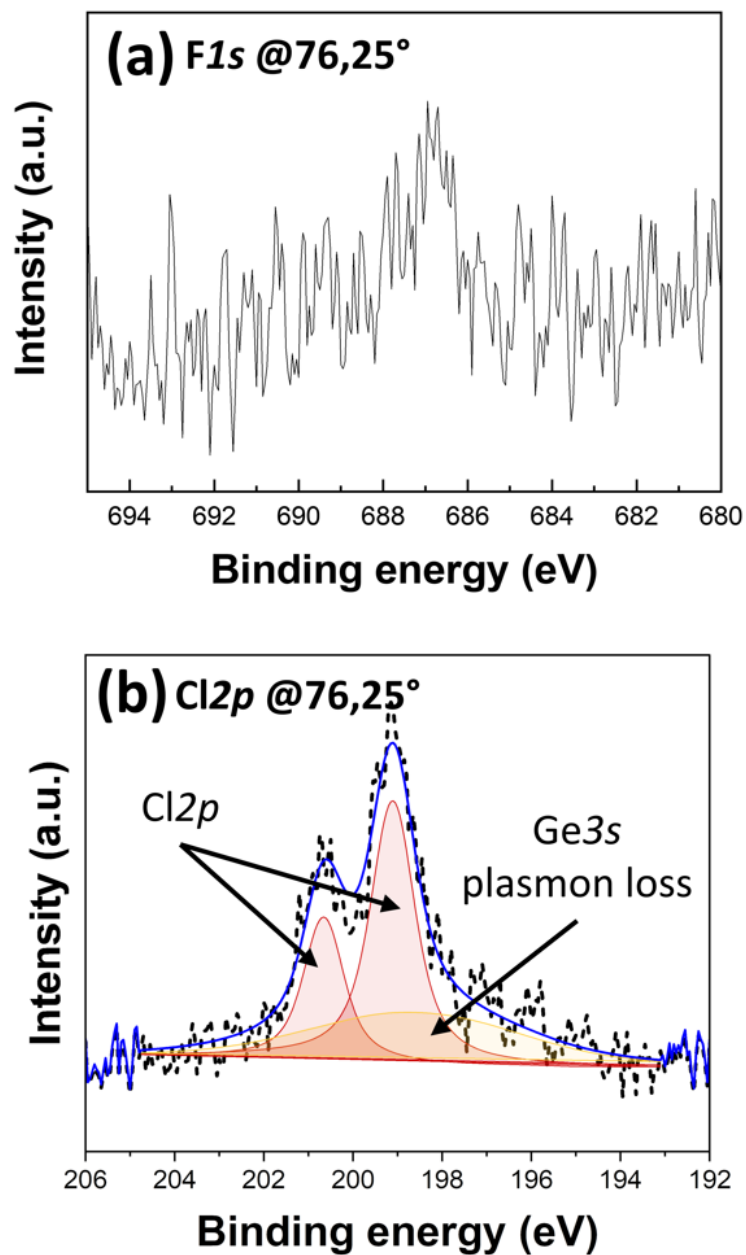


FIGURE 3.3 (a) Typical $F1s$ peaks at a collection angle of 76.25° after HF immersion for 5 min and water rinse. (b) Typical $Cl2p$ peaks at a collection angle of 76.25° after HCl immersion for 5 min.

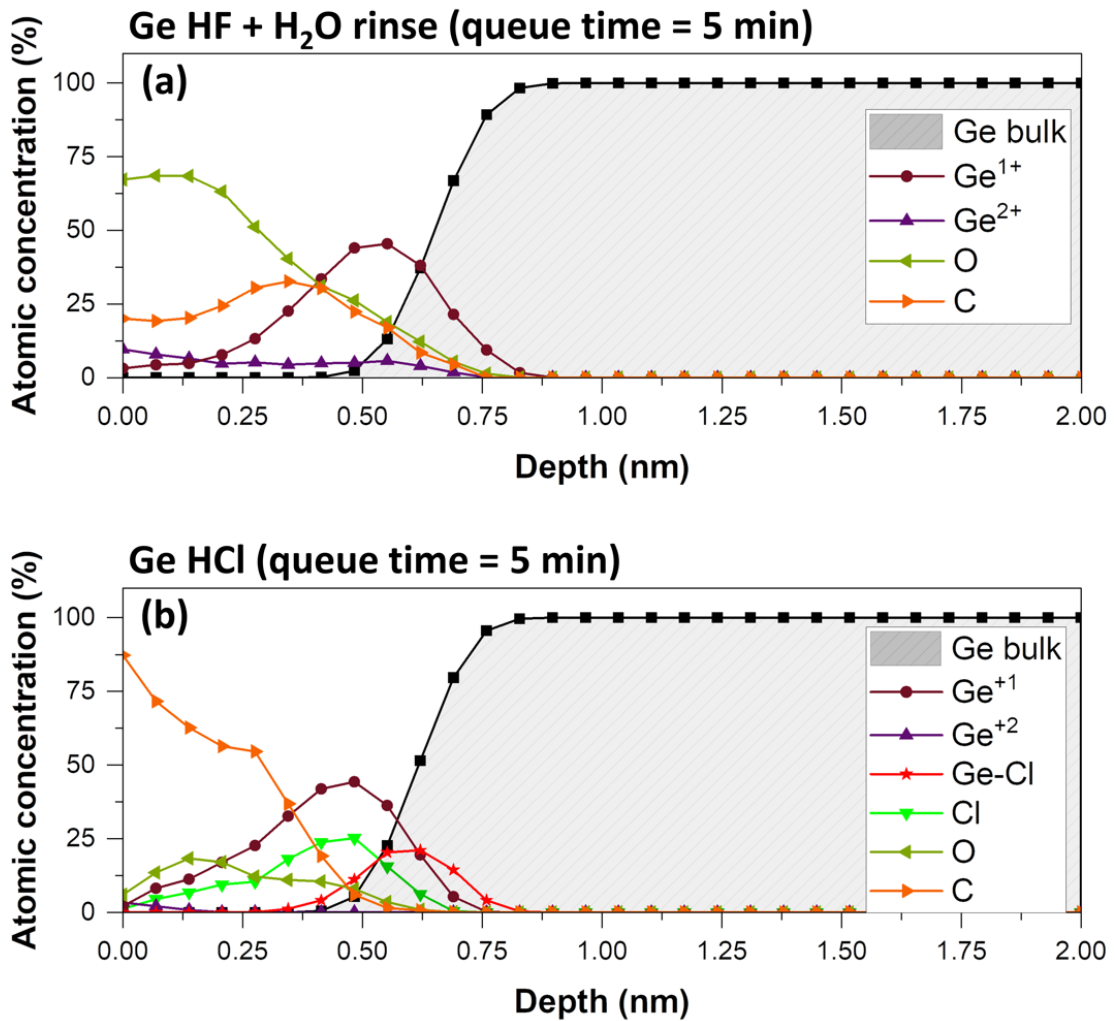


FIGURE 3.4 Atomic concentration profiles as a function of the depth (a) after HF immersion for 5 min and water rinse, and (b) after HCl immersion for 5 min.

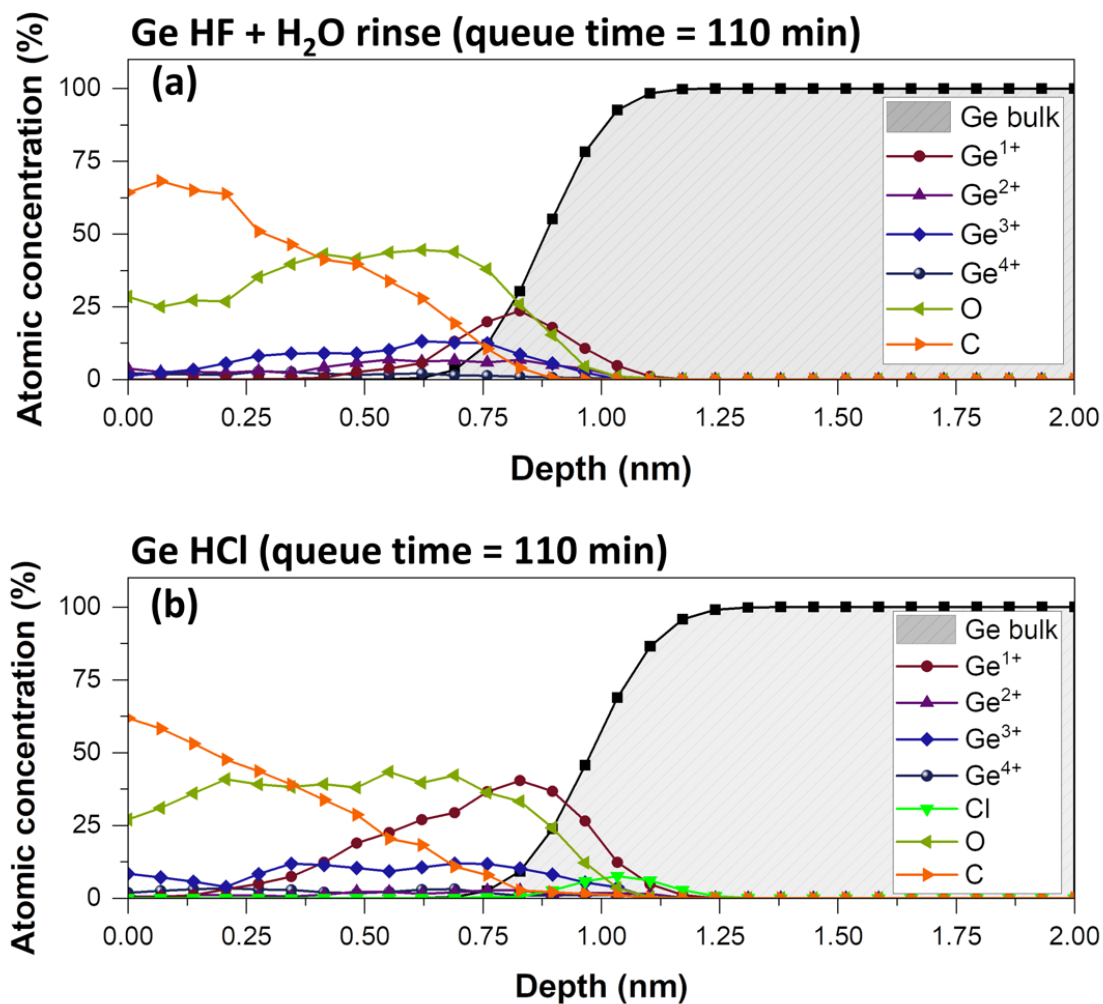


FIGURE 3.5 Effect of air exposure. Atomic concentration profiles as a function of the depth (a) after HF treatment and 110 min of air exposure and (b) after HCl treatment and 110 min of air exposure.

by increasing the queue time further, indicating a large majority of GeO₂ in the surface oxide layer.

To deeply investigate the oxidation mechanism, we determined the equivalent thickness of each GeO_x compound during the air exposure in Fig. 3.7. The estimation of the equivalent thickness (in nm), *d*, for Ge-based components of the Ge3*d* core-level spectra (GeO_x and Ge-Cl) is performed by Eq. 3.3 [121–123] :

$$d = \lambda \ln \left(1 + \frac{R_{exp}}{R_0} \right) \quad (3.3)$$

Where $R_{exp} = I_{GeO_x}/I_{Ge_{met}}$ with I_{GeO_x} and $I_{Ge_{met}}$ being the measured peak intensity of the Ge3*d* peak in the oxide and metallic phases, respectively. $R_0 = (I_{GeO_x}^\infty)/(I_{Ge_{met}}^\infty)$ with $I_{GeO_x}^\infty$ and $I_{Ge_{met}}^\infty$ being the equivalent intensities for the pure bulk materials. The literature around Ge is quite limited regarding the exact value of R_0 . Otherwise, the recommended value for R_0 in the case of Si and an overlayer of SiO_x is 0.93 [124]. To simplify the Eq. 3, we have fixed R_0 to be unity. λ is the corresponding photoelectron escape depth (in nm). In our case, the photoelectron emitted under the X-ray stimulation is not collected normally to the surface but with a collecting angle set to 76.25°. The photoelectron escape depth is thus defined by Eq. 3.4 :

$$\lambda = \Lambda \cos(\theta) \quad (3.4)$$

Where θ is the collecting angle, and Λ is the attenuation length of the Ge3*d* electrons from the bulk and within the oxide. As the energy of the peak from Ge bulk is close to that of the GeO_x overlayer, the attenuation lengths of the Ge3*d* electron from the bulk and from the oxide are considered virtually identical. Smith *et al.* [122] have estimated Λ with the CS2 formula [125], determining a value of 2.36 nm for a GeO₂ matrix and a kinetic energy of 1456 eV. In our study, we took this value for the attenuation length. The Eq. 3 can be simplified as follows (Eq. 3.5) :

$$d = \Lambda \cos(\theta) \ln \left(1 + \frac{I_{GeO_x}}{I_{bulk}} \right) \quad (3.5)$$

Where I_{GeO_x} is the signal intensity of the oxide-related component of the Ge3*d* core-level spectrum, I_{bulk} is the signal intensity of the corresponding bulk component.

For the HF-treated samples (Fig. 3.7a), the equivalent thickness of the Ge¹⁺-based compounds remains stable initially and then increases slightly after 30 min of queue time. The oxide re-growth is mainly due to the growth of Ge³⁺-based compounds in the first steps of the oxidation

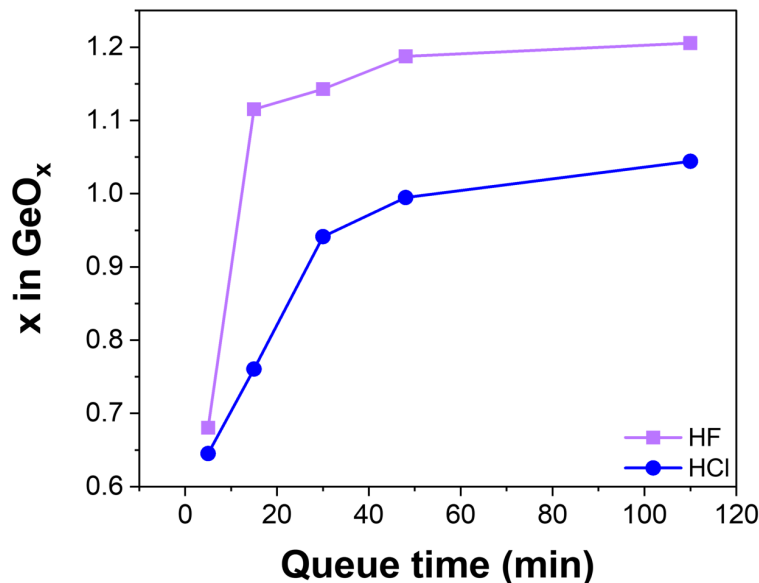


FIGURE 3.6 O content in the oxide layer determined with Eq. 2 as a function of the queue time after HF immersion (with rinsing) and HCl immersion.

and then Ge^{4+} -based compounds after 30 min of air exposure. On the other hand, for HCl-treated samples (Fig. 3.7b), the GeCl equivalent thickness rapidly decreases to disappear after 45 min of queue time, while at the same time the Ge^{1+} and Ge^{3+} thicknesses increase and then stabilize. This suggests that after 45 min of queue time all the GeCl bonds are turned into GeO_x bonds, which is also consistent with the disappearance of the XPS $\text{Cl}2p$ peak with the queue time as shown in Fig. 3.8. In comparison with the HF-treated samples, the equivalent thickness of Ge^{4+} -based compounds remains low even after 110 min of air exposure following HCl immersion. Moreover, with the HCl treatment, the Ge^{1+} -based compounds remain the dominant contribution to the oxidation over the entire period of queue time investigated here, while with HF, the amount of Ge^{1+} and Ge^{3+} in the oxidation layer is almost similar. Finally, after both treatments, the equivalent thickness of Ge^{2+} -based compounds remains low and stable throughout the oxidation process. In comparison with the *Ge as-received* sample, the equivalent thickness of Ge^{4+} -based compounds after HCl immersion is quite low even after 110 min of air exposure ($d_{\text{Ge}^{4+}} = 0.36$ nm, for the *as-received* sample), while the equivalent thickness of the Ge^{3+} -based compounds reaches a plateau after around 30 min ($d_{\text{Ge}^{3+}} = 0.15$ nm, for the *as-received* sample). In conclusion, at these beginning steps of the queue time, we observe a faster growth of the 3+-oxidation state, in opposition to the predominance of the 4+-oxidation state in the case of the *as-received* sample. After HCl immersion, the regrowth of Ge^{3+} -based compounds is slightly delayed, while virtually no regrowth is observed in Ge^{4+} -based compounds.

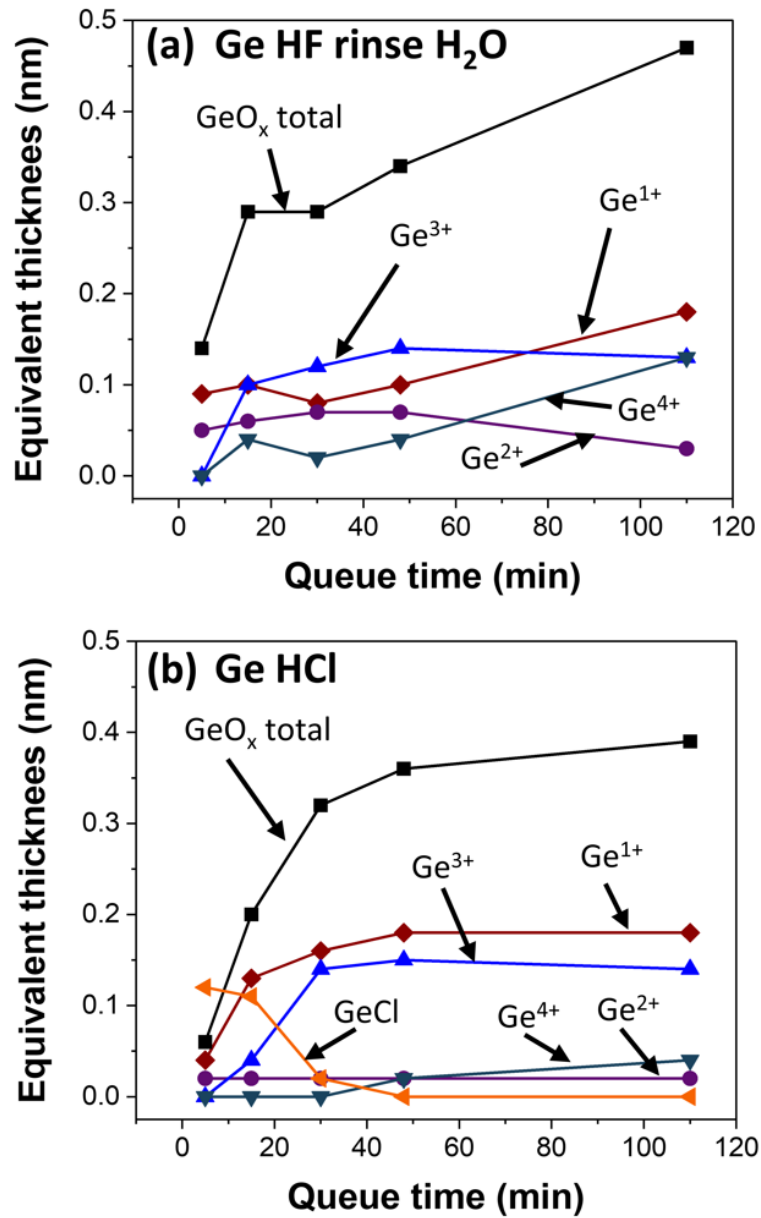


FIGURE 3.7 Ge-based compounds' equivalent thickness extracted from XPS data : (a) after HF immersion for 5 min and water rinse, (b) after HCl immersion for 5 min.

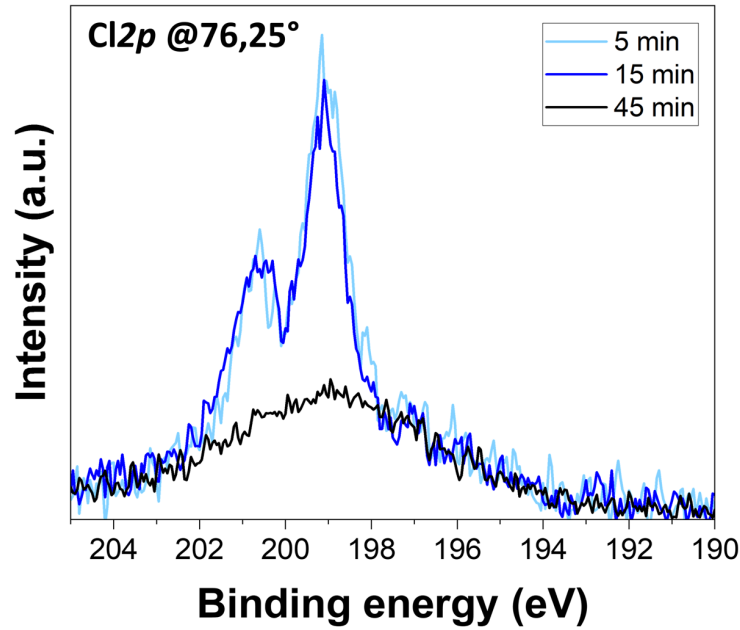


FIGURE 3.8 Typical Cl $2p$ peaks at the angle of 76.25° after HCl immersion for 5 min for three different queue times : 5 min, 15 min, and 45 min.

The band bending induced by the wet cleanings is also investigated. First, the band bending induced by the native oxide layer is determined. The intersection between the linear extrapolation of the valence band leading edge and the baseline in the binding energy region of 0-15 eV corresponding to the Ge surface valence band spectrum, indicates a valence band maximum (E_{VBM}) of 0.36 eV for the *as-received* wafer (Fig. 3.9). For the given bulk Fermi level ($E_F = 0.256$ eV above E_{VBM} with the concentration of acceptor atoms, $N_a = 2.87 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, determined by wafer's resistivity measurements, $\rho = 12.21 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$), a slight downward band bending with a value of -0.10 ± 0.05 eV is observed for the *as-received* sample (Fig. 3.10a). After determining this "native" band bending value, the band bending after both treatments is measured and compared to the band bending of the *as-received* Ge sample. After oxide removal, for either HF- or HCl-treated samples, the E_{VBM} exhibits lower values than the reference with 0.06 eV and 0.19 eV after HF and HCl immersion, respectively. This indicates a positive band bending after both treatments. The HF-treated sample exhibits a higher positive band bending with a value of $+0.20 \pm 0.05$ eV (Fig. 3.10b), indicating a higher level of field-effect passivation after HF immersion. Conversely, the HCl-treated sample exhibits a lower positive band bending with a value of $+0.07 \pm 0.05$ eV (Fig. 3.10c).

The band bending at the surface is a combined effect caused by multiple charged defects and should satisfy the charge neutrality. Two different types of charges should be considered [48] : (1) Q_s , are the semiconductor surface charges resulting from the band bending, (2) Q_{surf} , are the fixed surface charges. The latter, in the absence of an external electric field, can be separated into

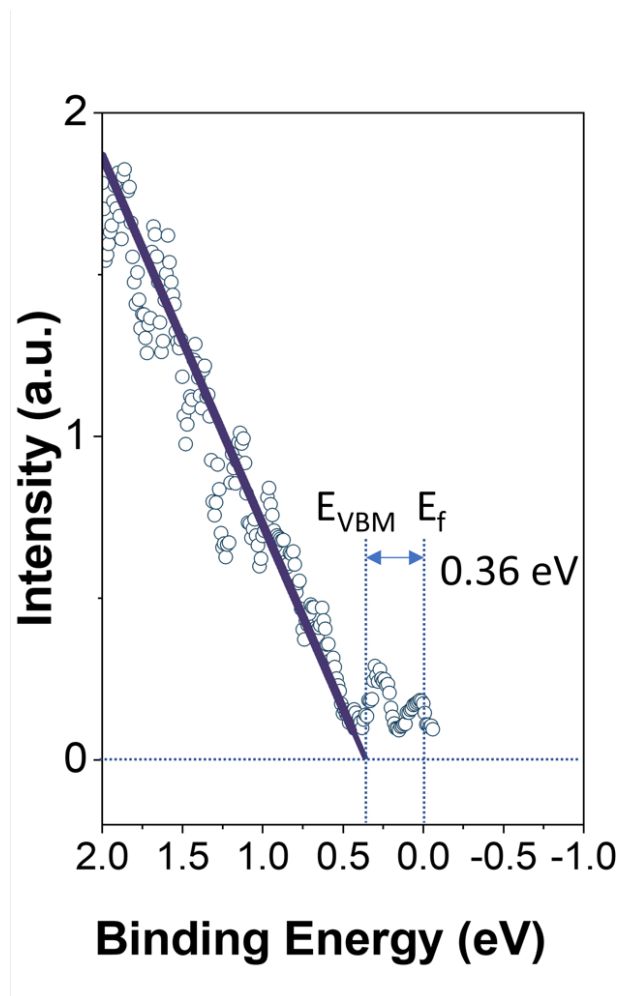


FIGURE 3.9 Representative VBE measurement for band bending determination of Ge reference sample (*as-received*). E_{VBM} and E_f are the valence band maximum energy and the bulk fermi level, respectively.

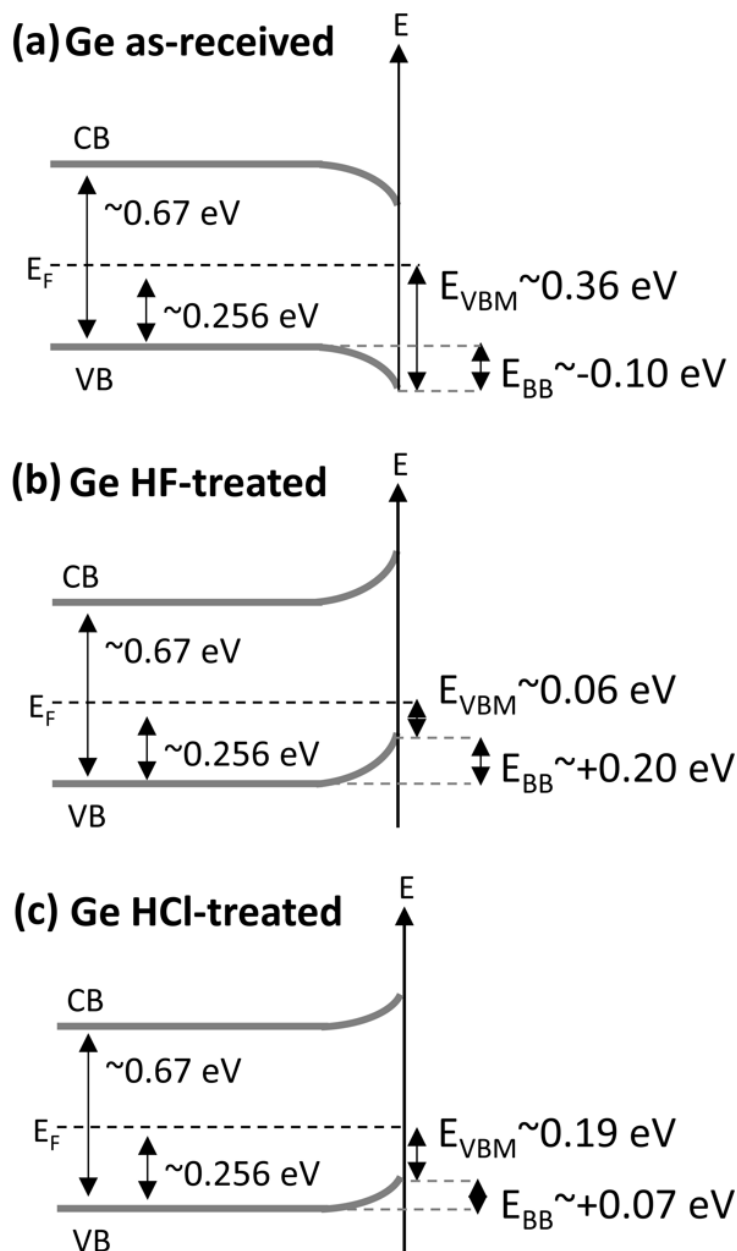


FIGURE 3.10 Schematic illustrations of the band bending for (a) the as-received sample, (b) after HF immersion and water rinsing and (c) after HCl immersion, respectively. The band bending values are determined after 5 min of air exposure. CB and VB are the conduction and valence bands, respectively. E_{VBM} , E_F and E_{BB} are the valence band maximum energy, the bulk fermi level and the band bending energy, respectively.

three different contributions : the net charged interface traps, which are negatively charged [126], the net positive charges accumulated in the oxide layer [127], and the net charges induced by the surface bond's dipole moment. Due to the interface's net surface charges (Q_{surf}), the band will bend close to the interface and induce an accumulation (positive band bending) or depletion (negative band bending) of holes. As a result, we assumed that the different band bending between HF- and HCl-treated samples just after immersion is twofold. First, after immersion, we have determined that the surface layer is oxygen-deficient (Fig. 3.6). This oxygen-deficient layer is known to induce negative interface states formed by a dangling bond at a Ge atom back-bonded to two other Ge atoms and one oxygen atom ($Ge_2O \equiv Ge\cdot$)[128]. After HCl treatment, the presence of Ge-Cl bonds close to the interface with the bulk material could chemically passivate the interface states induced by the Ge^{1+} -based compounds and reduce their number, as depicted in Fig. 3.7b. In addition, the different surface bonds between HF- and HCl-treated samples can induce a different dipole moment. It is possible to estimate the dipole moment (μ_0) of a surface bond with the following equation [129] (Eq. 3.6) :

$$\mu_0 = e_0 \sum r_{cov} (0.16|X_A - X_B| + 0.035(X_A - X_B)^2) \quad (3.6)$$

With e_0 , the electric charge, r_{cov} , and X represent the covalent radius and electronegativity of the two elements involved in the bond, respectively. A dipole moment of 2.9 D for the Ge-O bond and 2.6 D for the Ge-Cl bond is determined. This difference induces a lower negative charge at the surface in the case of the HCl-treated sample. In addition, Fig. 3.3 shows traces of F on the surface of our sample. We attribute these F-based compounds to Ge-F bonds. The formation of Ge-F is barely possible due to thermodynamic considerations ; however, there is a non-zero probability, as recently demonstrated on Si [130]. In this case, this very small proportion of Ge-F could induce a high positive band bending due to a dipole moment of 5.6 D. Finally, due to the lower concentration of Ge^{1+} -based compounds, the reduced dipole moment of the Ge-Cl bonds compared to Ge-O and Ge-F bonds, and the potential chemical passivation induced by these bonds, the Q_{surf} is lower after HCl immersion, which results a lower Q_s due to the charge conservation and, therefore, a reduced surface band bending.

The Fig. 3.11a depicts the band bending evolution as a function of the air exposure duration after both deoxidations. With air exposure, the band bending decreases after the HF treatment to reach a value close to the one obtained for the *as-received* sample. We attribute this decrease to the increase in the density of positive fixed charges in the oxide layer due to the Ge^{4+} regrowth. These positive fixed charges will counteract the surface charges induced by the bonds at the interface with the bulk material and by surface states. In parallel, band bending is represented

as a function of the total equivalent thickness of GeO_x -based compounds, determined with Eq. 5, in Fig. 3.11b. Interestingly, a threshold between 0.3 nm and 0.4 nm in total oxide compound thickness seems to result in a significant decrease in band bending. Therefore, we propose that at low GeO_x equivalent thicknesses (<0.4 nm), band bending is controlled by the dipole-induced charges of functional groups at the surface of Ge and interface states, while at higher thickness, fixed positive charges in the regrown Ge^{4+} -based compound control band bending and lead to a lower band bending, proportional to the GeO_x equivalent thickness.

On the other hand, the HCl-treated sample exhibits a slight increase in the band bending until 45 minutes of air exposure, followed by a decrease for longer times (Fig. 3.11a). This increase could be induced by the oxidation of Ge-Cl bonds into Ge-O bonds. Interestingly, the band bending remains quite stable and positive after the HCl immersion even after 110 min of air exposure. This delay could be related to the delayed Ge^{4+} -based compounds' regrowth after HCl immersion in comparison with the HF (Fig. 3.7). Lastly, the band bending as a function of the total GeO_x -based compounds' equivalent thickness seems to follow the same trend as the one observed for the HF-treated sample, exhibiting a threshold of around 0.3 to 0.4 nm, however, as the HCl-treated sample exhibits a very low regrowth of Ge^{4+} -based compounds, the band bending remains quite stable in the time domain investigated here, with a slight decrease observed after 0.35 nm of the total equivalent thickness of GeO_x -based compounds.

To conclude our XPS investigations, both HF and HCl treatments have strengths and weaknesses. Depending on the user's requirements, surface composition can be favored by using HCl, which provides better oxide and suboxide elimination with chemical passivation by Ge-Cl bonds. Additionally, the growth of Ge^{4+} is delayed in comparison with HF, resulting in a positive and stable band bending even after 110 minutes of air exposure. Conversely, HF treatment could be favored for the higher positive band bending it provides.

3.5.2 Impact on the minority carrier lifetime and recombination velocity

To investigate the impact of both chemical and electronic structure on the Ge surface passivation, the minority carrier lifetime is determined after both HF treatment (with rinsing) and HCl treatment (without rinsing) in Fig. 3.12. The lifetime is monitored until 100 min of queue time. For the bare Ge surface with a native oxide (*as-received* sample, horizontal dotted line in Fig. 3.12), a low minority carrier lifetime of 50 μs , corresponding to a high surface recombination velocity (SRV, Eq. 1) of 175 cm/s, is observed. For HF deoxidation (with rinsing), a minority carrier lifetime of ~ 200 μs (SRV ~ 35 cm/s) is measured immediately after treatment. This value rapidly decreases with air exposure duration, down to 60 μs after 100 minutes of air expo-

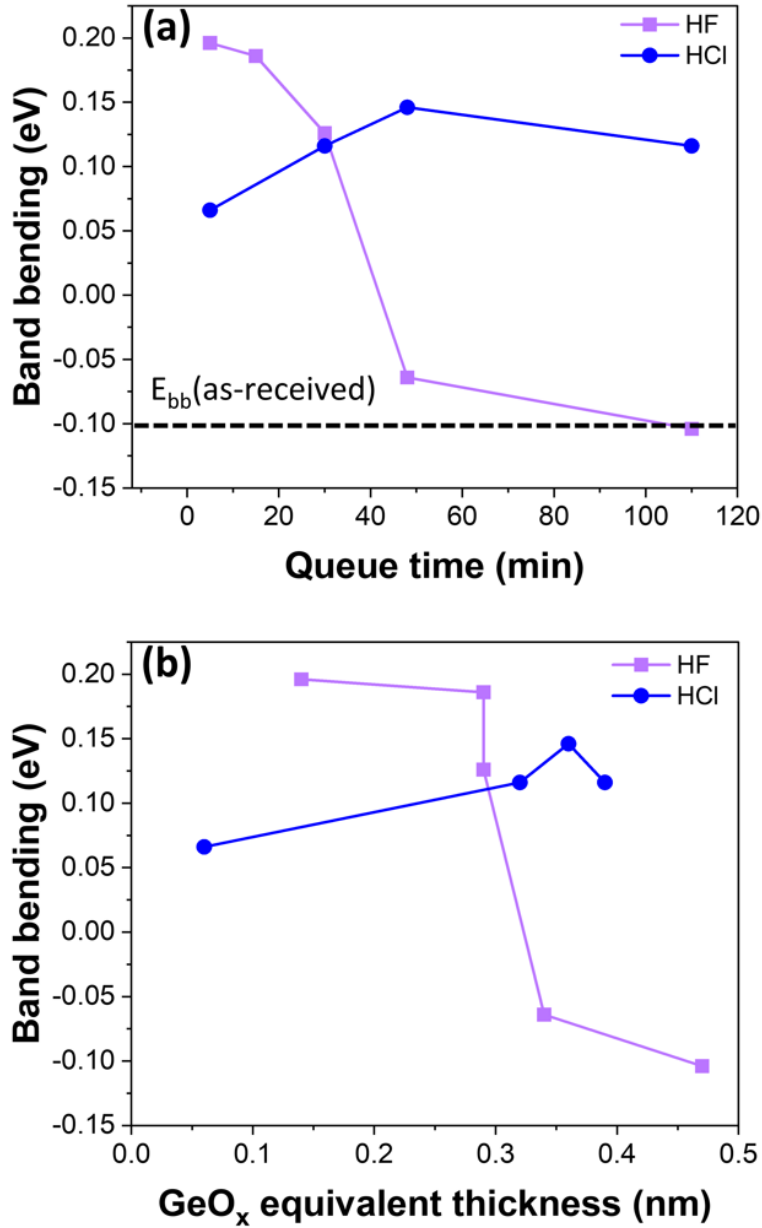


FIGURE 3.11 (a) Band bending as a function of the queue time. (b) The band bending value as a function of the total GeO_x -based equivalent thickness. $E_{BB}(as-received)$ is the band bending energy for the *as-received* sample.

sure, which is close to the minority carrier lifetime of the *as-received* sample. After HCl-based deoxidation and 5 min air exposure, the minority carrier lifetime is 350 μs (SRV ~ 35 cm/s), which is in accordance with previous reports [49]. Surprisingly, the lifetime value is higher than with HF deoxidation, even though the band bending is less favorable. The higher coverage of Ge^{1+} depicted after HF immersion (Fig. 3.7a) is known to increase the defect density, reducing the chemical passivation which seems to dominate the surface passivation mechanism here. Interestingly, the decrease in lifetime seems to be delayed after HCl immersion. According to Fig. 3.7b, this delay is likely due to the strong increase in Ge^{1+} -based compounds equivalent thickness during the oxide regrowth process mostly due to the oxidation process of Ge-Cl bonds. In addition, as depicted in Fig. 3.11a, the band bending remains quite stable. It allows for reaching a maximum carrier lifetime value (~ 380 μs) after around 10 min of air exposure. This could be interesting for device processing by relaxing the queue time constraint in the manufacturing line. Finally, with longer air exposure, the carrier lifetime decreases to 70 μs after 100 min, slightly above the one of the references samples. To combine both favorable chemical passivation and high positive band bending, we investigated HF immersion for 5 min without rinsing. After this treatment, the minority carrier lifetime exceeds 800 μs (SRV ~ 11 cm/s). This value is higher than the one obtained after diluted HF (2-3%) treatment observed by Swain *et al.* [49] which demonstrated a lifetime of 480 μs . This outstanding value is attributed to the low defect density at the Ge/ GeO_x interface after HF cleaning, possibly due to the presence of Ge-H bonds [46–48]. Moreover, we expect a lower density of GeO_x than in the case of the water rinse. Finally, we suppose a high positive band bending due to the presence of Ge-F bonds. We expect a higher probability of Ge-F bond formation without the water rinse. In this case, this proportion of Ge-F could induce a high positive band bending due to a dipole moment of 5.6 D. Unfortunately, due to safety limitations at the XPS testing site, these assumptions could not be verified in our XPS setup and remain to be confirmed.

Our lifetime investigations provide insights into the impact of both chemical and field-effect passivation, provided by both surface composition and band bending modifications induced by HF and HCl treatments. The water rinse seems to be highly detrimental to surface passivation in the case of HF, mostly due to the dissociative adsorption of H_2O , probably inducing a modification of both surface composition and electronic structure. For passivation purposes, our investigation would recommend using concentrated HF without water rinsing to maximize the field-effect passivation, which greatly impacts surface passivation.

3.6 Conclusions

The results presented in this study demonstrate that the cleaning procedure plays a critical role in the chemical composition, the surface band structure, the oxidation resistance, and the mino-

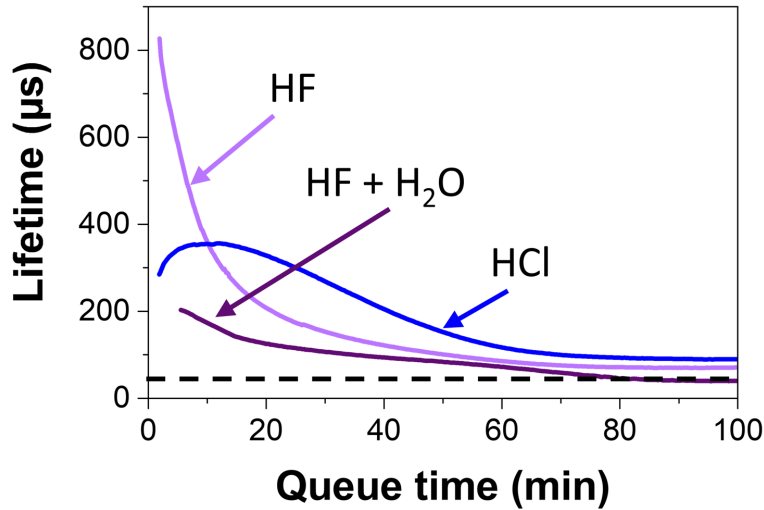


FIGURE 3.12 Lifetime as a function of the air exposure for HF (without rinsing), HCl (without rinsing), and HF+H₂O treatment. The dotted line represents the lifetime our the *as-received* sample.

rity carrier lifetime of Ge. Our findings revealed varying oxide regrowth behaviors. For instance, Ge samples treated with HF exhibited a rapid regrowth of all degrees of oxidation, while those treated with HCl showed a reduced concentration of low degrees of oxidation following the cleaning and slower or negligible regrowth of high degrees of oxidation, even after 110 minutes of air exposure. This difference can be attributed to the presence of Ge-Cl bonds, which induce a distinct oxidation process compared to the Ge-OH bonds resulting from HF cleaning. As a consequence of these distinct surface compositions, Ge subjected to HF treatment with a water rinse displayed a pronounced positive band bending of +0.20 eV. In contrast, HCl-treated samples exhibited a lower band curvature of +0.07 eV, primarily due to the presence of Ge-Cl bonds on the Ge surface. Over the course of air exposure, an increase in the coverage of GeO_x-based compounds led to a significant reduction in band bending after HF treatment, while HCl treatment maintained a consistent band bending. In summary, these factors collectively contributed to a reduction in the surface recombination velocity (SRV) after wet etching. By combining chemical and field-induced passivation, we achieved a minority carrier lifetime exceeding 800 μs in HF-treated germanium without rinsing.

Our findings underscore the role of an effective chemical surface cleaning procedure in ensuring the optimal Ge surface passivation, shedding light on the temporal evolution under air exposure of the chemical composition, surface band structure, oxidation resistance, and minority carrier lifetime. These findings emphasize the critical impact of the cleaning procedure on the performance of Ge surfaces, thereby highlighting the significance of careful surface treatment for enhanced device efficiency.

3.7 Acknowledgments

The authors thank and the 3IT's clean room staff for technical support. The authors also thank 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. 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). This work was supported by the French Government program "Investissements d'Avenir" managed by the National Research Agency (ANR) under the Contract No. ANR-10-EQPX-33. The authors also thank the French RENATECH network.

For the purpose of Open Access, a CC-BY public copyright license has been applied by the authors to the present document and will be applied to all subsequent versions up to the Author Accepted Manuscript arising from this submission.

3.8 Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

3.9 Authors declarations

The authors have no conflicts to disclose.

3.10 Credit authors statement

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

A.Chapotot. : Conceptualization (equal), Methodology (equal), Formal analysis (lead), Investigation (equal), Original Draft (lead), Review and Editing (equal), Visualization (lead). **J.Chrétien** : Conceptualization (supporting), Methodology (equal), Investigation (equal), Review and Editing (supporting), Supervision (equal). **O.Fesiienko** : Methodology (equal), Review and Editing (supporting), Investigation (equal). **E.Pargon** : Conceptualization (supporting), Methodology (equal), Review and Editing (equal), Supervision (equal). **J.Cho, K.Dessein.** : Review and Editing (supporting). **A.Boucherif, G.Hamon,** : Supervision (equal), Review and Editing (supporting), Funding acquisition (equal) **M.Darnon** : Conceptualization (equal), Supervision (equal), Review and Editing (equal), Funding acquisition (equal).

CHAPITRE 4

Article : Reconditionnement de surfaces de Ge par gravure humide

Contribution et structure du chapitre : Ce chapitre relate le développement du procédé de reconditionnement chimique pour l'approche PEELER. Il se présente sous la forme d'un article publié dans le journal *Materials Science in Semiconductor Processing*. Dans un premier temps, il détaille l'élaboration d'une solution de polissage chimique à partir de solutions de gravure reconnues dans l'industrie du Ge. Après l'élaboration de cette solution, la robustesse de cette approche est testée sur différentes tailles et densités de piliers. Enfin, la réutilisation du substrat est assurée avec l'obtention d'une couche poreuse utilisable pour la croissance épitaxiale d'une nouvelle membrane de Ge. Ce document contribue aux travaux de thèse en démontrant la faisabilité de l'approche chimique pour le reconditionnement de substrats dans le contexte de l'approche PEELER.

4.1 Avant-propos

Auteurs et affiliations : Alexandre Chapotot, Bouraoui Ilahi, Javier Arias-Zapata, Tadeáš Hanuš, Ahmed Ayari, Gwenaëlle Hamon, Maxime Darnon, Abderraouf Boucherif.

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

Jinyoun Cho, Kristof Dessenin :

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

Date d'acceptation : 17 septembre 2023

Etat d'acceptation : Version finale publiée

Revue : Materials Science in Semiconductor Processing

Référence : [25]

Titre en français : Reconditionnement de surface de germanium par gravure humide en vue du décollage poreux et de la réutilisation du substrat

Titre en anglais : Germanium Surface Wet-Etch-Reconditioning for Porous Lift-off and Substrate Reuse

Contribution des auteurs : A.Chapotot : Conceptualisation, Méthodologie, Analyse formelle, Investigation, Rédaction - Version originale, Rédaction - Révision et édition, Visualisation. B.Ilahi : Conceptualisation, Méthodologie, Rédaction - Version originale, Rédaction - Révision et édition, Supervision. J.Arias-Zapata : Révision et édition, supervision. T.Hanuš : Révision et édition, investigation. A.Ayari : Révision et édition, investigation. G.Hamon : révision et édition, supervision : Révision et édition, supervision. J.Cho : Révision et édition. K.Dessein : Révision et édition. M.Darnon : Supervision, acquisition de fonds, révision et édition. A.Boucherif : Conceptualisation, supervision, acquisition de fonds, révision et édition.

Résumé Français : La réduction du coût et du poids des dispositifs à base de germanium (Ge) est une préoccupation majeure pour l'extension de ces technologies à des applications courantes. Dans ce cadre, le décollement par l'intermédiaire d'une couche de Ge poreux (PGe), façonnée par gravure électrochimique bipolaire (BEE), constitue une stratégie attrayante permettant la séparation de dispositifs légers, flexibles et peu coûteux, ainsi que la réutilisation du substrat. Cependant, après le détachement du dispositif, les résidus de piliers brisés sur la surface du substrat hôte empêchent sa réutilisation. Nous présentons ici le développement et l'application d'un processus de reconditionnement basé sur un mélange aqueux HF :H₂O₂ :H₂O (10 :80 :10, v-v-v) sans l'utilisation du polissage mécanique chimique (CMP). Des substrats reconditionnés avec une faible rugosité de surface (<2,5 nm RMS) sont obtenus avec succès à partir de surfaces détachées avec différentes tailles de piliers allant jusqu'à 500 nm de diamètre. La réutilisation du substrat est démontrée par l'obtention d'une nouvelle couche poreuse sur un substrat reconditionné, prête pour un deuxième cycle de croissance épitaxiale de la membrane. Ces résultats démontrent un processus de reconditionnement de substrat Ge fiable et sans utilisation de CMP, ouvrant la voie à la réutilisation multiple des substrats et à la réduction du poids et du coût des dispositifs qui en découle.

Mots-clés : Germanium, gravure humide, germanium poreux, polissage, réutilisation des substrats, décollage poreux.

Germanium Surface Wet-Etch-Reconditioning for Porous Lift-off and Substrate Reuse

Alexandre Chapotot^{1,2,*}, Bouraoui Ilahi^{1,2}, Javier Arias-Zapata^{1,2}, Tadeáš Hanuš^{1,2}, Ahmed Ayari^{1,2}, Gwenaëlle Hamon^{1,2}, Jinyoun Cho³, Kristof Dessein³, Maxime Darnon^{1,2} Abderraouf Boucherif^{1,2,*}

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

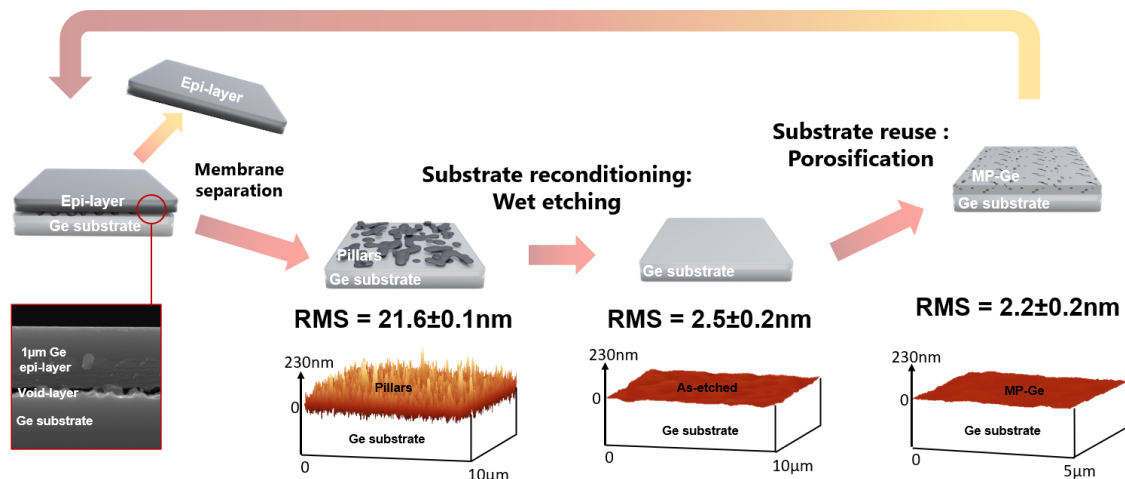
²Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada

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

Corresponding authors : alexandre.chapotot@usherbrooke.ca (A. Chapotot); Abderraouf.boucherif@usherbrooke.ca (A. Boucherif).

KEYWORDS : Germanium, Wet etching, Porous Germanium, Polishing, Substrate Reuse, Porous Lift-off.

Graphical abstract :



4.2 Abstract

Reducing both the cost and weight of Germanium (Ge)-based devices is a key concern in extending these technologies to mainstream applications. In this framework, the porous Ge lift-off, based on a mesoporous Ge layer (PGe), shaped by bipolar electrochemical etching (BEE), constitutes an appealing strategy allowing the separation of lightweight, flexible, and low-cost devices and substrate reuse. However, after the device detachment, the broken pillar residues on the host substrate's surface prevent its reuse. Here, we report on the development and application of a reconditioning process based on an aqueous HF :H₂O₂ :H₂O (10 :80 :10, v-v-v) mixture without the need for Chemical Mechanical Polishing (CMP). We found that a mixed kinetic- and diffusion-controlled wet etching leads to surface polishing. Flat reconditioned substrates with low surface roughness (<2.5 nm RMS) are successfully obtained from detached surfaces with various pillar sizes up to 500 nm in diameter. The substrate reusability is demonstrated by achieving a new porous layer on a reconditioned substrate with an RMS roughness of 2.2 nm, ready for a second round of the membrane's epitaxial growth. These results demonstrate a CMP-free, reliable Ge substrate reconditioning process, paving the way towards substrate multi-reuse and consequent devices' weight and cost reduction.

4.3 Introduction

Germanium (Ge) is a material of choice for the design of various devices such as batteries and biosensors [103, 104]. However, it is mostly used as a platform for III-V materials integration for high power density optoelectronic and photovoltaic (PV) devices [105, 131, 132]. Substrates of this rare and critical material represent approximately 30-40% of the overall device cost, preventing its large-scale adoption for mainstream terrestrial PV applications [3, 6]. Although standard 100 mm Ge wafers have a thickness of around 175 μm , the absorber thickness is much thinner ($\sim 2\text{-}5 \mu\text{m}$), resulting in a substantial part of the Ge substrate being used only as a mechanical support for manufacturing [4]. This substrate thickness results in a significant cell weight, which is another challenging factor, especially for space PV applications [4], and may require being thinned down [78]. Furthermore, wasting Ge material is undesirable from an environmental perspective [18]. These technological, economic, and sustainable considerations are calling for the development of a process flow that reduces the consumption of Ge, while targeting lightweight and low-cost devices.

Recently, thin Ge film release technologies have been developed, opening the way to substrate reuse, which constitutes a stepping-stone towards reducing both the device's weight and cost. Accordingly, several methods have been reported, namely Epitaxial Lift-Off (ELO) [133], spalling [134], Germanium-On-Nothing (GON) [10, 54], Smart Cut technology [53], patterned

graphene [57, 135], and porosification lift-off [79]. Among these technologies, the porous approaches, with either dry [10, 54] or wet methods [70], have gained recent momentum. Indeed, the electrochemical porous Ge (PGe) has focused recent attention on pore formation mechanisms [7, 61, 63, 65–67] and already demonstrated both good epitaxial layer quality for Ge and III-V layers [55, 100] as well as good solar cell performances [62]. However, after the detachment, the roughness of the mother substrate is too high for direct reuse due to the presence of broken pillars and nanostructure remnants. Therefore, it is necessary to recondition the substrate. Up to date, substrate reconditioning and reuse after the lift-off process have not been concretely considered outside the promises of conventional chemical and mechanical polishing (CMP) approach [6]. Although the efficiency of the CMP technique is widely recognized, it introduces additional processing costs (between \$9 to \$38 per polishing [3, 6]). Therefore, the development of a cost-effective and affordable route for Ge substrate reconditioning remains a key challenge.

Based on a similar strategy developed for silicon (Si) substrate reconditioning [82], wet etching is a potential reconditioning method of Ge substrates without CMP use. This approach relies on the oxidation of surface Ge atoms by an oxidizing agent, and the formation of soluble complexes by a complexing agent [12, 136]. Typically, halogen acids, such as hydrofluoric acid (HF), are used as the complexing agent for Ge oxidized compounds to accelerate the etching process by increasing their dissolution rate [78, 136]. Nitric Acid (HNO₃)-based solutions, in which nitric acid acts as a Ge oxidizing agent, have high etch rates of 10-100 μm/min due to an electrochemical reaction between nitric acid and Ge [78, 137, 138]. This electrochemical reaction provides the formation of nitrous acid during the reduction of HNO₃, allowing the production of highly oxidative N(III) species [137]. These solutions are well suited for substrate thinning [78]. However, for applications in reconditioning, low etch rates are generally preferred to limit excessive loss of the material during the surface flattening. This can be achieved by the use of hydrogen peroxide (H₂O₂)-based solutions, which allows lower etch rates [137]. H₂O₂-systems are based on a purely chemical mechanism in which [Ge(OH)₂]²⁺ is a surface intermediate formed through surface Ge oxides [12, 35, 94]. This results in etching rates around 1 μm/min. By using low etch rates, the thickness of Ge dissolved during the reconditioning process can be limited, while allowing a reasonable process time compatible with industrial standards.

In this work, a mixture of HF :H₂O₂ :H₂O is used to recondition detached substrates, allowing the substrate reuse for a second cycle. The surface root-mean-square (RMS) roughness after etching of PGe samples and detached substrates are investigated, as well as the porosity, the in-plane/in-depth morphologies, and RMS roughness of the porous layer after the reconditioning process. An RMS roughness of 2.5 nm is obtained after the reconditioning. Finally, a smooth, flat, and defect-free second porous structure ready for another epitaxy cycle (2.2 nm RMS)

is achieved on top of the reconditioned substrate. We show that our method is applicable on Ge substrates with various pillar morphologies, testifying its potential application for various technologies of substrate reuse.

4.4 Methods

4.4.1 Ge samples and solutions :

P-type gallium-doped, 100 mm Ge wafers with resistivity 7-30 m Ω ·cm and (100) crystal orientation with 6° miscut towards (111), as well as hydrofluoric acid (HF, 49 wt.%), hydrogen peroxide (H₂O₂, 30 wt.%), hydrochloric acid (HCl, 37 wt.%), ammonia solution (NH₄OH, 20-30 wt.%), ultrapure water (H₂O), and ethanol (EtOH, 99 wt.%) are used in this study.

4.4.2 Porous lift-off process :

The porous lift-off process flow used in this study is based on the Porous germanium Efficient Epitaxial LayEr Release (PEELER) process reported in our previous work [100] and is described in Fig. 4.1(a). (i) A PGe layer is shaped by electrochemical etching on top of a Ge wafer (Fig. 4.1(b)). (ii) After porosification, the Ge membrane (NM) is grown on top of the porous structure with a two-step growth. The thermal budget during epitaxy leads to the reorganization of the PGe layer into pillars separated by voids. A typical cross-sectional scanning electron microscope (SEM) image of the obtained structure after epitaxy is shown in Fig. 4.1(c). The epitaxial Ge layer exhibits a single crystal quality (Fig. 4.7) with low surface roughness (< 1 nm RMS, Fig. 4.7). (iii) Finally, the crystalline Ge NM is separated from the substrate by means of the voided-separation layer, using normal mechanical pulling. During this separation method, the stress accumulation due to the mechanical pulling will initiate cracks in the pillars, allowing the NM release [71, 72]. Consequently, as shown in Fig. 4.1(d), the NM detachment leaves broken pillar residues on the detached surface of the mother substrate, leading to a high RMS roughness above 20 nm, measured by atomic force microscopy (AFM) presented in the inset of Fig. 4.1(d).

4.4.3 Ge porosification :

PGe layers are shaped by bipolar electrochemical etching (BEE) using HF :EtOH (4 :1, v-v) electrolyte in a custom-made cell with a Cu working electrode and Pt counter-electrode following a previously developed process [7, 61]. The Ge wafer is cleaned in HF for 5 min followed by a 5 min EtOH rinse and dried under N₂ flux before porosification. A homogeneous 220 nm-thick, PGe layer (Fig. 4.1(b)) with a porosity of around 52% and a sponge-like morphology is formed over the full wafer using 1 mA·cm⁻² symmetric etching/passivation current densities with 1 s etching/passivation pulse duration. Further details on PGe formation and properties can be found elsewhere [61].

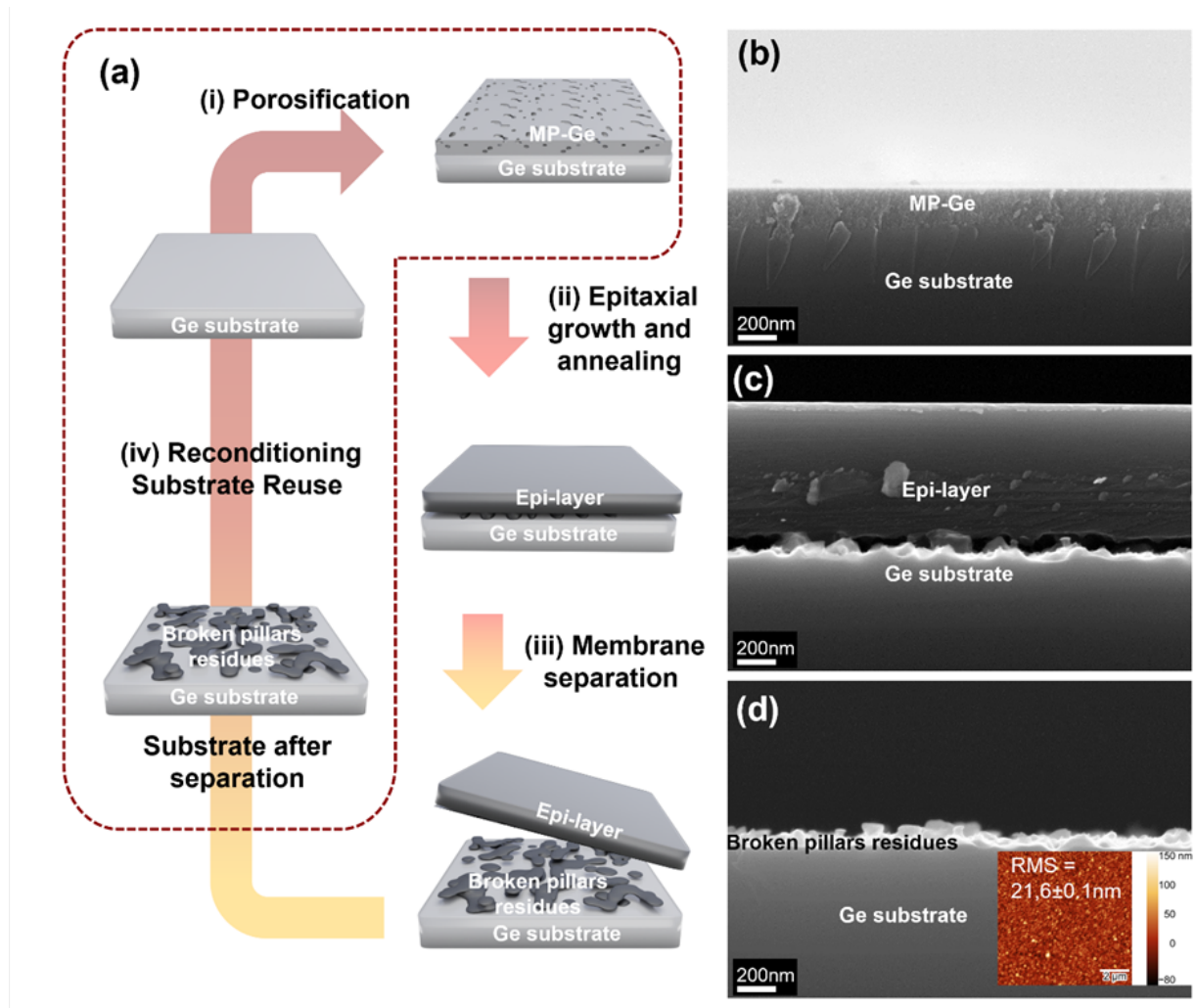


FIGURE 4.1 (a) Process-flow of the porous lift-off approach. (b) SEM cross-sectional image of a porous layer. (c) SEM cross-sectional image after the epitaxial growth. (d) SEM cross-sectional image of the Ge substrate after NM separation, with a typical AFM scan as inset.

4.4.4 Ge epitaxial growth :

After porosification, the wafer is rinsed in EtOH, dried under N₂ flux, and immediately introduced into the epitaxy reactor for Ge epitaxy. The Ge NMs are grown by a two-step process with a 200 nm-thick low-temperature Ge buffer layer deposited at 300 °C followed by a high-temperature growth at 450 °C, in a hybrid VG Semicon V90F CBE/MBE reactor. The epitaxial growths are performed under high vacuum ($\sim 10^{-6}$ Torr) with a solid Ge source with K-cell heated to 1250 °C; the growth rate was 0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$.

4.4.5 Thermal annealing :

After epitaxial growth, similar as-grown structures are subjected to post-growth thermal treatments at 600 °C and 700 °C for 1 h under forming gas. These thermal treatments are carried out using a tubular furnace (Carbolite Gero Limited, UK). After NM's detachment, the pillar's diameter has been measured with image processing software ImageJ on various 10x10 μm probed surfaces with SEM top-view scans.

4.4.6 Ge surface wet etching :

Wet etching experiments are conducted at room temperature with a rotation rate of 600 RPM. The etch rates are determined by a lithographic process of patterned stripes and profilometer measurements before and after the wet etching on bulk Ge wafers. Since the targeted substrates to be reconditioned have nanostructured surfaces with only tens of nm average height, and considering the μm -scale etched depth, the obtained etch rate on PGe samples is considered the same as those determined for the bulk Ge wafer. All ratios shown in this study are volume ratios ($v-v$). Based on the determined etch rate, we selected the etching time to achieve a 5 μm thickness removal of Ge. The etching depth has been verified using profilometer measurements.

4.4.7 Material characterizations :

Cross-section and top-view images are obtained using scanning electron microscopy (LEO 1540 XB ®) with an acceleration voltage of 5 and 20 keV and a working distance between 4 and 5 mm. The surface roughness is measured by atomic force microscopy (AFM) with a Veeco Dimension 3000 in tapping mode, with a scan size of $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ for porous structures and $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ for etched structures, both with a resolution of 512 x 512 pixels. Each sample is scanned on three different areas, allowing determining the mean RMS roughness values and their standard deviation. A Dektak 150 from Veeco (Bruker) is used to determine the solution etch rates by a profilometer measurement. Electrochemical etching is performed and monitored with SP-50 from Biologic that enables current-voltage measurement in real-time. The crystalline quality of the Ge epi-layer is evaluated by X-ray diffractometer (SMARTLAB, Rigaku). Finally, the critical angles of the PGe layer and the substrate are determined by X-ray reflectometry

(SMARTLAB, Rigaku) and used to calculate the porosity of the porous layer as follows (Eq. 4.1) [61, 139].

$$p(\%) = \left(1 - \left(\frac{\theta_{PGe}}{\theta_{Ge}} \right)^2 \right) \times 100 \quad (4.1)$$

With θ_{PGe} the critical angle of the PGe layer and θ_{Ge} the substrate critical angle (0.59° for Ge).

4.5 Results and discussion

4.5.1 Wet-etch-reconditioning process development :

In contrast to bulk Ge, the nanostructured Ge is characterized by a large surface area, which induces a different reactivity compared to a bulk substrate. To shed light on the polishing behavior of the different mixtures on nanostructured non-epi-ready Ge wafers, we first consider fresh PGe samples as test vehicles to determine a suitable composition mixture to recondition the detached wafers. To determine the most suitable composition for reconditioning purposes, three typical mixtures have been tested on PGe : (1) dilute Ammonia Peroxide Mixture (APM, $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$, 1 : 1 : 5, v-v-v), (2) dilute Hydrochloric acid Peroxide Mixture (HPM, $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$, 1 : 1 : 7, v-v-v), and (3) HF-based solution ($\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$, 1 : 3 : 6, v-v-v). After APM and HPM etching, the surface exhibits a rough topography with the presence of either GeO_x -based crystals or residues, making these solutions unsuitable for reconditioning purposes (Fig. 4.8). Conversely, after HF-based solution etching, a defect-free surface is obtained after PGe etching. The rest of this study will focus on this type of mixture.

The etching behavior of the HF-based solutions on nanostructured Ge has been further investigated to determine a solution suitable for our reconditioning process. Fig. 4.2 represents the etch rates obtained on bulk material for an HF volume percentage equal to 2% and 10% as a function of the volume percentage of H_2O_2 , completed with water to keep both the HF concentration and the mixture's volume constant. From these measures, it is evident that when using solutions with 2%Vol of HF, the etch rates are relatively low (< 500 nm/min) and not affected by the volume percentage of H_2O_2 . Interestingly, for higher 10%Vol of HF, the etch rate is found to increase first with increasing the %Vol of H_2O_2 , reaching a maximum at 30%Vol before decreasing monotonously. The increasing etch rate domain seems to be governed by an excess HF regime and the etching is then limited by the oxidation of the surface. Conversely, for higher %Vol of H_2O_2 , a uniformly oxidized surface can be formed and subsequently dissolved [90]. The etching of the oxidized Ge-based compounds becomes the rate-limiting step of the etching process. The decrease in the etching rate is likely due to the higher proportion of H_2O_2 in the stagnant film

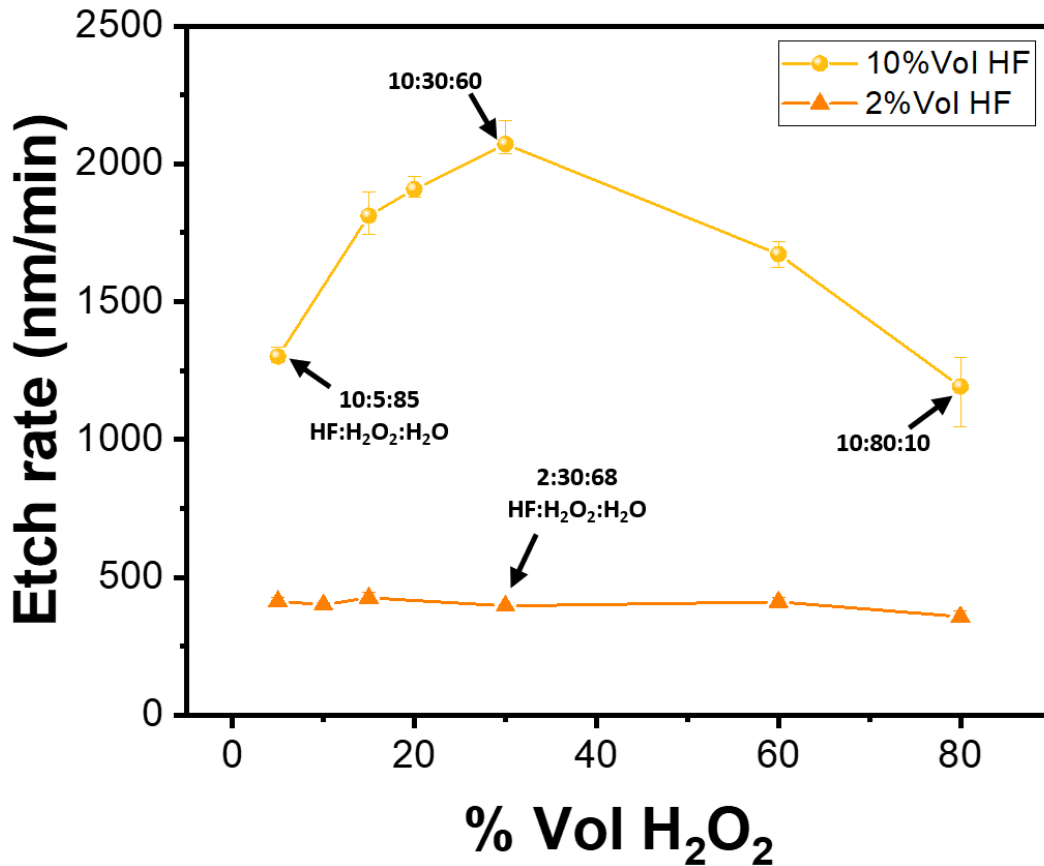


FIGURE 4.2 Etch rate as a function of % Vol of H₂O₂ for 2% Vol HF (orange triangles) and 10% Vol HF (yellow dots) on Ge bulk material (Room temperature, 600 RPM). For more details, four mixture compositions are indicated (HF :H₂O₂ :H₂O, v-v-v).

present on the surface of the substrate, which will induce a higher mass-transfer control of the HF etching at the surface of the Ge [96]. In addition, increasing the H_2O_2 concentration could also favor the formation of Ge-OH bonds instead of Ge-F formed when Ge surface atoms are in contact with HF. Due to the higher electronegativity difference between Ge and F than between Ge and O (2.0 Vs 1.4), the Ge-F bond is supposed to be more ionic than the Ge-O. This polarizing nature of Ge-F weakens the back bond and induces a Ge atom release [30]. The increase in Ge-OH quantity by increasing the H_2O_2 proportion has a surface stabilization effect and reduces the etch rate at fixed %Vol of HF.

The nanostructured Ge etching can be separated into two etching steps : the nanostructure etching followed by the bulk material flattening. During the nanostructure etching, a substantial amount of Ge (hydro)suboxides can accumulate on the nanostructure surface. These suboxides can hamper the etching due to their limited solubility [35]. These deposits cause high surface roughness, as observed with a low %Vol of HF, and make this etching domain unsuitable for the substrate reconditioning process (Fig. 4.9). To avoid this anisotropic behavior, while maintaining the etching rates in the order of a few $\mu\text{m}/\text{min}$, the volume percentage of HF is then fixed at 10%Vol to increase the desorption/dissolution rate of these oxidized compounds [12, 35, 90].

Fig. 4.3(a-c) shows AFM scans and RMS roughness of PGe samples after wet etching with different HF : H_2O_2 : H_2O volumetric ratios. These etched surfaces are obtained after only 5 μm of etching, i.e., 3 min 51 s, 2 min 59 s, and 4 min 12 s of etching, respectively (Fig. 4.2). With a lack of oxidizing agents ($\text{H}_2\text{O}_2 < 30$ %Vol, Fig. 4.3(a)), the oxidation is non-uniform across the surface of the nanostructure, and a strong anisotropic etching is observed. As a result, a high roughness of 12.7 ± 0.2 nm (Fig. 4.3(a) and Fig. 4.9) indicates that this etching domain is unsuitable for the reconditioning process. Conversely, when the oxide layer can form homogeneously ($\text{H}_2\text{O}_2 > 30$ %Vol, Fig. 4.3(b-c)) on the entire surface area of the nanostructured PGe, all the surface structures are efficiently removed, and a flat surface with a roughness of 3.3 ± 0.5 nm is obtained using a 10 :30 :60 (HF : H_2O_2 : H_2O) solution (Fig. 4.3(b)).

The residual roughness of 3 nm is caused by the formation of pits on the surface due to the Ge nanostructuring during porosification (Fig. 4.10). By promoting a diffusion-limited etching by HF at the surface with a large excess of the oxidizing agent, it is possible to reduce this roughness during the bulk material flattening step, as shown on bulk Si [92, 96] and recently on bulk Ge [78]. An activation energy of 11.3 kJ/mol (Fig. 4.11) for a 10 :80 :10 (HF : H_2O_2 : H_2O) solution indicates a mixed dependence between kinetics and diffusion for the etching [35]. The rotation rate has been deliberately set at 600 RPM, allowing achieving a constant etch rate. The mixed control by HF diffusion allows reducing the roughness from 21.6 ± 0.1 nm before etching to 3.3 ± 0.5 nm (Fig. 4.3(b)) to 2.5 ± 0.2 nm (Fig. 4.12), then 1.9 ± 0.1 nm (Fig. 4.3(c)) after the

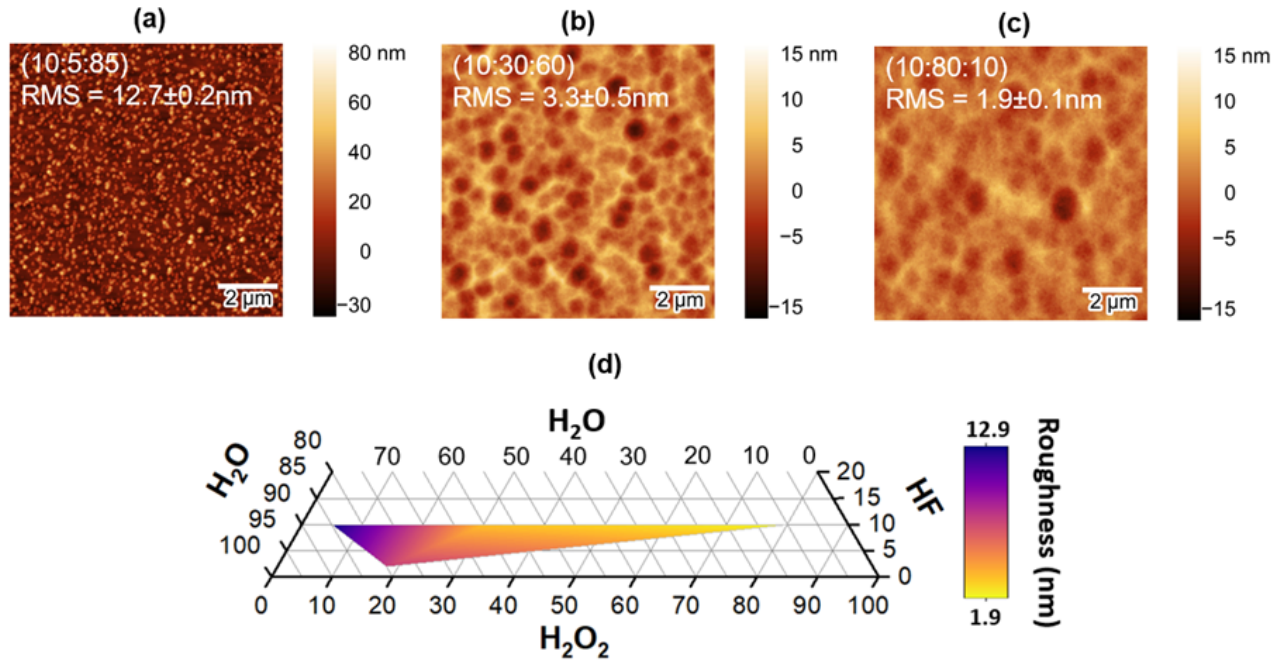


FIGURE 4.3 AFM scans after PGe etching with different HF :H₂O₂ :H₂O volumetric ratios : (a) 10 :5 :85 (b) 10 :30 :60 (c) 10 :80 :10 after 5 μm of etching. (d) Triphasic diagram of the roughness vs. reagent %Vol.

etching in solutions with volumetric ratios of 10 :30 :60, 10 :60 :30, and 10 :80 :10, respectively. The triphasic diagram in Fig. 4.3(d) summarizes the results obtained for the surface roughness.

To better describe and evaluate surface geometrical characteristics, shape distribution parameters skewness, kurtosis, and autocorrelation length are introduced (Tab. 4.1) [140]. The surface after etching with the volumetric ratio 10 :5 :85 exhibits a large positive skewness value (1.19) meaning that this surface has round valleys and sharp peaks due to the residues left after etching. Conversely, the slight negative values exhibited after etching with the mixtures 10 :30 :60 and 10 :80 :10 (-0.6 and -0.4, respectively) show that these surfaces tend to have globally centered heights around the mean line with few sharp valleys and rounded peaks. In addition, the decreased value of kurtosis when the %Vol H₂O₂ is increased (4.0, 3.33, and 3.09 for 10 :5 :85, 10 :60 :10, and 10 :80 :10 mixture, respectively) indicates a lower degree of peakedness for the mixture with the highest %Vol of H₂O₂, which means a flatter surface with a height distribution close to a Gaussian distribution. Finally, the autocorrelation length increases with the %Vol of H₂O₂, confirmed by the increase of pit-like features' size seen on AFM scans (Fig. 4.3(b-c)).

To conclude, increasing the volume percentage of H₂O₂, with fixed %Vol of HF, allows reducing the surface roughness after etching by reducing the number of peaks and/or valleys after etching and/or reducing their amplitude. The 10 :80 :10 volumetric ratio is suitable for the wet-etch-reconditioning application.

4.5.2 Chemical reconditioning of detached Ge substrates with various pillar sizes

In our previous work, we demonstrated the feasibility of the PEELER process [100]. To extend the scope of our method and test its robustness to etch isotropically different nanostructures, the most suitable studied composition (HF :H₂O₂ :H₂O, 10 :80 :10) is tested on detached substrates after NM separation with various pillar features. Fig. 4.4(a) depicts the structure after epitaxy (as-grown structure). As an inset, the top-view SEM image after the NM detachment is illustrated. From the inset of Fig. 4.4(a), the lift-off of the as-grown Ge epi-layer leaves broken pillars with a surface density around 45 μm^{-2} and a mean diameter of 37 nm (Fig. 4.13). To vary pillar size and density, post-growth thermal anneals are performed on two as-grown samples for 1 h at 600 °C and for 1 h at 700 °C, respectively (Fig. 4.4(b-c)). Post-growth thermal treatment is found to cause a morphological transformation of the separation layer by means of Ostwald Ripening phenomena [69, 70, 141]. This results in a reduced pillar density in favor of an increased mean diameter and a slight shrinkage of the separation layer's height from approximately 110 nm down to 105 nm. Accordingly, as shown by the plan view SEM observations of the three samples' surface morphology after NM's separation (insets in Fig. 4.4(b-c)), pillars with a mean diameter around 44 nm and 110 nm are obtained after annealing for 1 h at 600 °C and at 700 °C (Fig. 4.13). The increased pillar size is accompanied by a reduction in their density from 45 μm^{-2} down to 0.7 μm^{-2} after the annealing at 700 °C for 1 h. The maximum pillar diameter is around 130 nm and 500 nm after annealing for 1 h at 600 °C and at 700 °C, respectively (Fig. 4.13). These pillar distributions allow assessing the effectiveness of the proposed solution for substrate chemical reconditioning and reuse.

After only 5 μm Ge etching per wafer's side, *i.e.*, 4 min and 12 s of total etching time (Fig. 4.2), the broken pillars are successfully removed, leaving pillar-free, flat surfaces on top of reconditioned substrates (Fig. 4.5(d-e), Fig. 4.14). The surface roughness after chemical reconditioning (step (iv) in Fig. 4.1(a)) is 2.4 ± 0.1 nm for the As-grown sample and 2.5 ± 0.2 nm for those annealed at 600 °C and 700 °C for 1 h (Fig. 4.5(d), Fig. 4.15). This demonstrates that our reconditioning process enables smoothing of the surface down to ≤ 2.5 nm RMS for all surface morphologies obtained with various pillar sizes, including structures with a strong porous layer reorganization and the presence of large pillars with a diameter of up to 500 nm. The obtained values, in this work, are comparable to the reported reconditioned substrate's RMS of 3.1 nm for porous silicon [83], shown to be suitable to produce high-quality Si NM's for PV applications.

Additionally, the skewness, kurtosis, and autocorrelation length values have been determined for each initial condition after the wet-etch-reconditioning process (Fig. 4.2). Globally, the shape distribution parameters of each sample are close to each other, meaning a similar topography

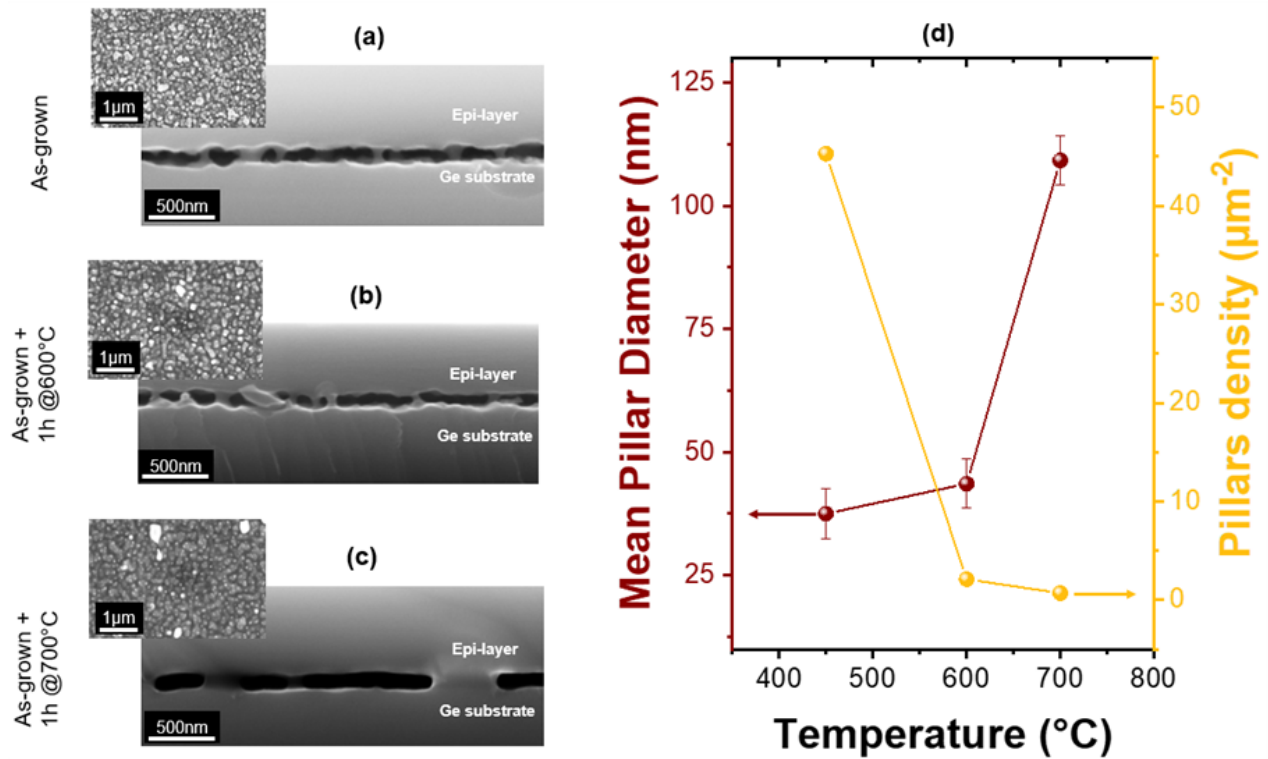


FIGURE 4.4 SEM cross-sectional images illustrating the void-layer with the epi-layer and the Ge substrate with top-view SEM images of the substrate after NM detachment as an inset : (a) as-grown structure, (b) as-grown structure after 600 °C annealing for 1 h, and (c) as-grown structure after 700 °C annealing for 1 h. (d) Pillars' mean diameter and pillar density as a function of the annealing temperature.

regardless of the initial annealing conditions. The slight negative skewness value demonstrates that surfaces tend to have their heights globally centered around the mean line, with few sharp valleys and rounded peaks. In addition, the kurtosis values slightly under 3 demonstrate a low level of peakedness. Finally, a slight increase in the autocorrelation length values exhibits a slight increase in pit-like feature size as the initial annealing temperature increases. To conclude, regardless of the initial annealing conditions, the similar surface topography is obtained after pillar etching. These results confirm the robustness of the process and its potential application for macroporous approaches using μm -scale pillars (GON) [10, 54] and direct III-V materials growth on double PGe layers [55, 62], leaving pillars with hundreds of nanometers. Furthermore, our process showcases a sustainable and efficient approach with only 5 μm of etching per wafer's side within a relatively short duration, making it directly applicable in the industry.

4.5.3 Porous layer formation on a reconditioned Ge surface

As the targeted goal of the proposed approach is to obtain a porous layer on reconditioned substrates with identical structural characteristics (thickness, in-plane, and in-depth morphology, porosity) to the one obtained for the first PEELER cycle with a suitable surface topography for further epitaxial growth, the same porosification process is applied on both reconditioned and epi-ready substrates. Accordingly, the PGe layer obtained on epi-ready Ge substrate (PGe1, hereafter) is used as a reference and compared to the second PGe (PGe2, hereafter) layer produced on the same wafer after epitaxial layer lift-off and chemical reconditioning. Indeed, considering the employed porosification cell we recently developed [142] along with the BEE upscale method [61], allowing forming reproducible PGe layers with high spatial uniformity across large surfaces, the PGe quality and spatial uniformity of the second BEE run will mainly depend on the quality of the reconditioned substrate surface. Accordingly, Fig. 4.6 (a) shows the XRR spectrum recorded from the first and the second porosification cycles. We obtain the same PGe layer critical angle of 0.41° corresponding to an equal porosity around 52% for both PGe1 and PGe2 samples. As the XRR allows probing centimeter-scale surfaces, the preservation of the same porosity is a good indication of the overall PGe2 uniformity. This result is expected, since the reconditioning process provides a residue-free flat sample's surface (Fig. 4.14). Moreover, as demonstrated by the cross-sectional and plan view SEM observations (Fig. 4.6), the thickness, the in-depth, and in-plane morphologies of the PGe layers are also identical for both cycles. Finally, a morphological investigation by AFM revealed a surface roughness of PGe2 of 2.2 ± 0.2 nm (Fig. 4.6(f-g)). This variation of PGe's surface roughness remains below 1 nm, and it is not expected to significantly alter the epitaxial structure properties [61, 100]. These results demonstrate that the proposed chemical reconditioning approach can be successfully applied to Ge substrate reuse after the lift-off process. Furthermore, we expect a similar result on both p-type (this work) and n-type substrates due to the chemical nature of the etching in H_2O_2 -based mix-

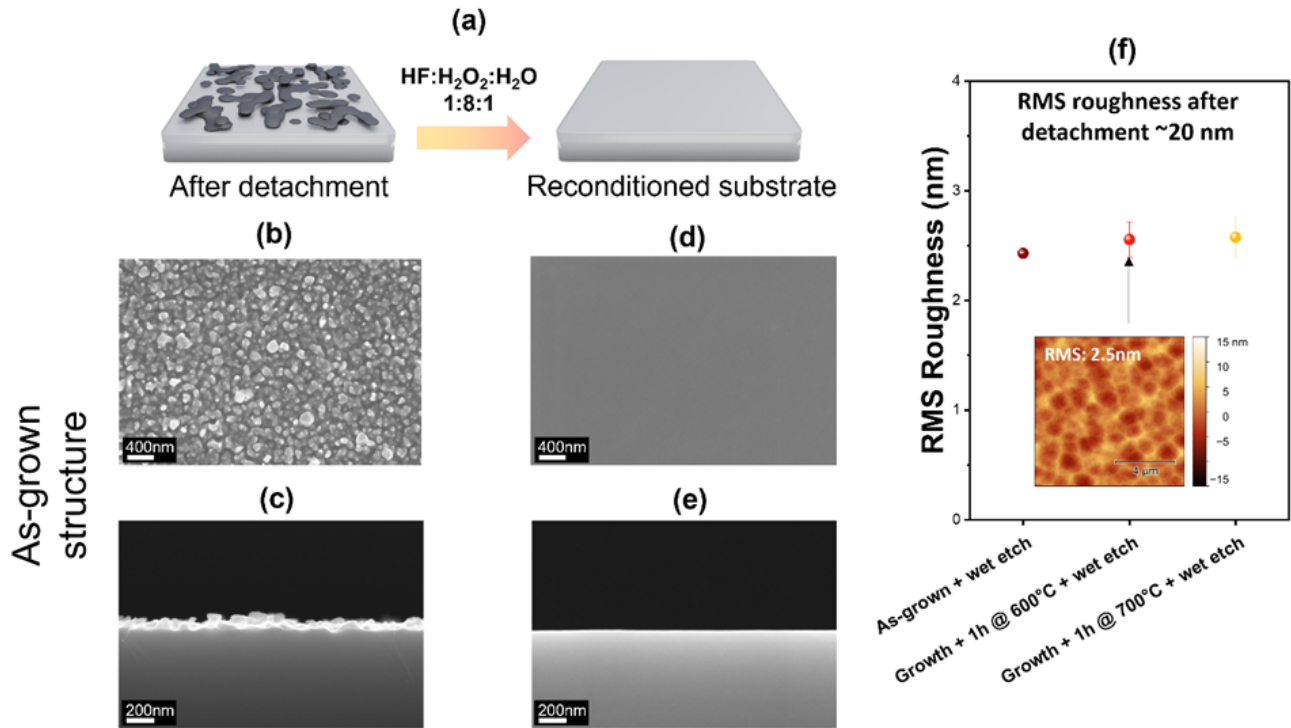


FIGURE 4.5 (a) Reconditioning process flow applied to detached substrates. (b-c) SEM top-view and cross-sectional images of the As-grown structure after detachment. (d-e) SEM top-view and cross-sectional images of the As-grown structure after wet etching with HF :H₂O₂ :H₂O (1 :8 :1, v-v-v). (f) RMS roughness after the reconditioning process of detached substrates for different annealing temperatures.

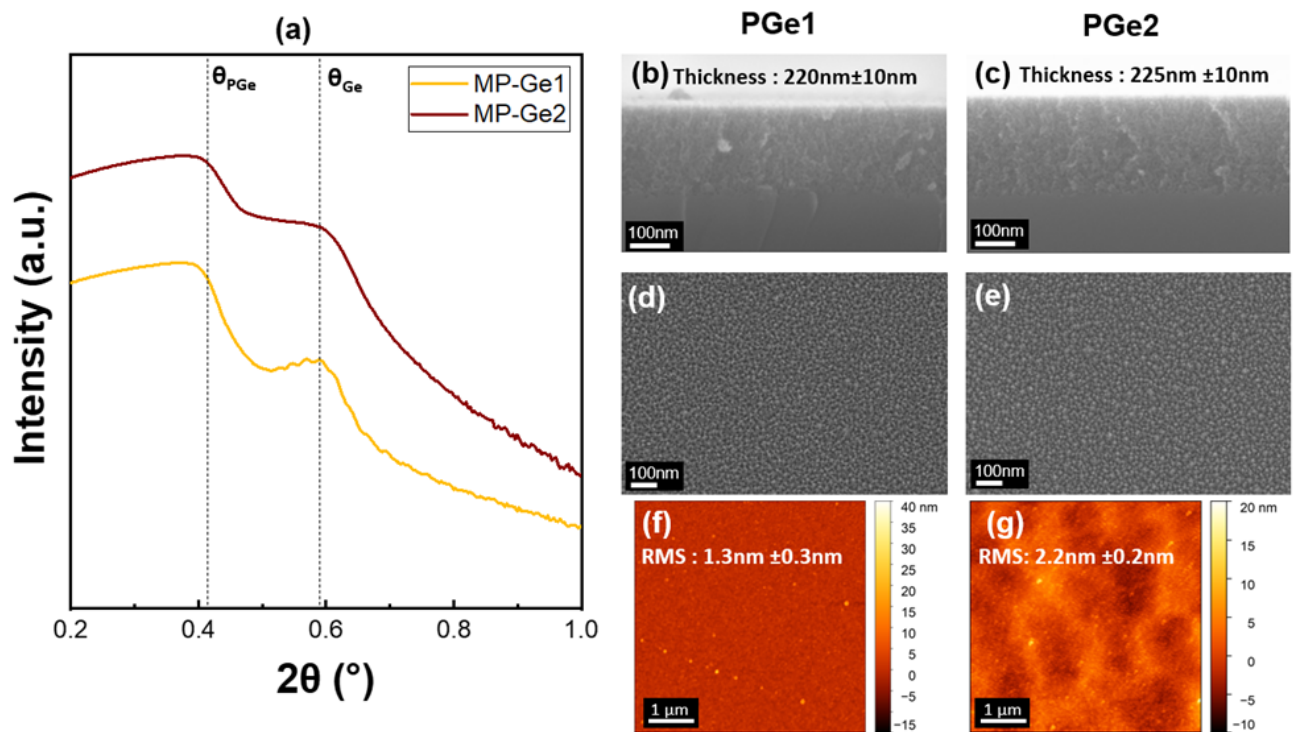


FIGURE 4.6 (a) XRR spectra comparison between the porous layer on an epi-ready substrate (PGe1, reference) and the porous layer on a reconditioned substrate (PGe2, Reporosification), (b-c) cross-sectional SEM images (d-e) Top-view images and (f-g) AFM scans of the reference porous layer and the porous layer on a reconditioned substrate, respectively.

ture [12, 35, 94]. This indicates the validity of our reconditioning approach to obtain a porous layer ready for epitaxy on reconditioned substrate and allows its reuse for new epitaxial growth and further cycles as described in Fig. 4.1(a).

4.6 Conclusions

In this work, we report the first experimental demonstration of a cost-effective reconditioning method for the Ge substrate by wet chemical etching with HF :H₂O₂ :H₂O mixtures, and an experimental demonstration of its reuse. With the investigation of the etching mechanisms involved in the polishing of nanostructured Ge surfaces, a solution with a volume ratio of (10 :80 :10) was determined to be suitable for substrate reconditioning. The robustness of our approach was tested on surfaces with pillars varying from 37 nm up to 500 nm in diameter. We succeeded in smoothing the detached Ge substrate by chemical etching and obtaining a low surface roughness (< 2.5 nm RMS) after only 5 μm of etching, regardless of the initial surface morphology, proving its compatibility with porous and other lift-off techniques. Using this reconditioning process, we obtained a porous layer ready for epitaxy with characteristics identical to those obtained on epi-ready substrates (thickness, morphology, and porosity) and a low surface RMS roughness of 2.2 ± 0.2 nm.

The results demonstrated in this work offer a cost-efficient alternative to expensive CMP polishing tools. Our method is fast and easily applicable on an industrial scale, with only 4 mins of etching, and allows minimal Ge consumption during each cycle with only 5 μm/side etched during the wet-etch-reconditioning process. This method has the potential to significantly reduce the cost associated with the manufacturing of optoelectronic devices using various thin film release methods.

4.7 Acknowledgments

The authors thank and the 3IT's clean room staff for technical support. The authors also thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Innovation en énergie électrique (InnovÉE), Mitacs, Umicore and Saint-Augustin Canada Electric (Stace) for financial support. A special mention is addressed to Nicolas Paupy and Jonathan Henriques, for their valuable 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).

4.8 Credit author statement

The manuscript was written through the contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript. A. Chapotot. : Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing-Original Draft, Writing – Review and Editing, Visualization. B. Ilahi. : Conceptualization, Methodology, Writing-Original Draft, Writing – Review and Editing, Supervision. J. Arias-Zapata. : Review and Editing, Supervision. T. Hanuš. : Review and Editing, Investigation. A. Ayari. : Review and Editing, Investigation. G. Hamon. : Review and Editing, Supervision. J.Cho. : Review and Editing. K.Dessein. : Review and Editing. M. Darnon. : Supervision, Funding acquisition, Review and Editing. A. Boucherif : Conceptualization, Supervision, Funding acquisition, Review and Editing.

4.9 Supplementary material

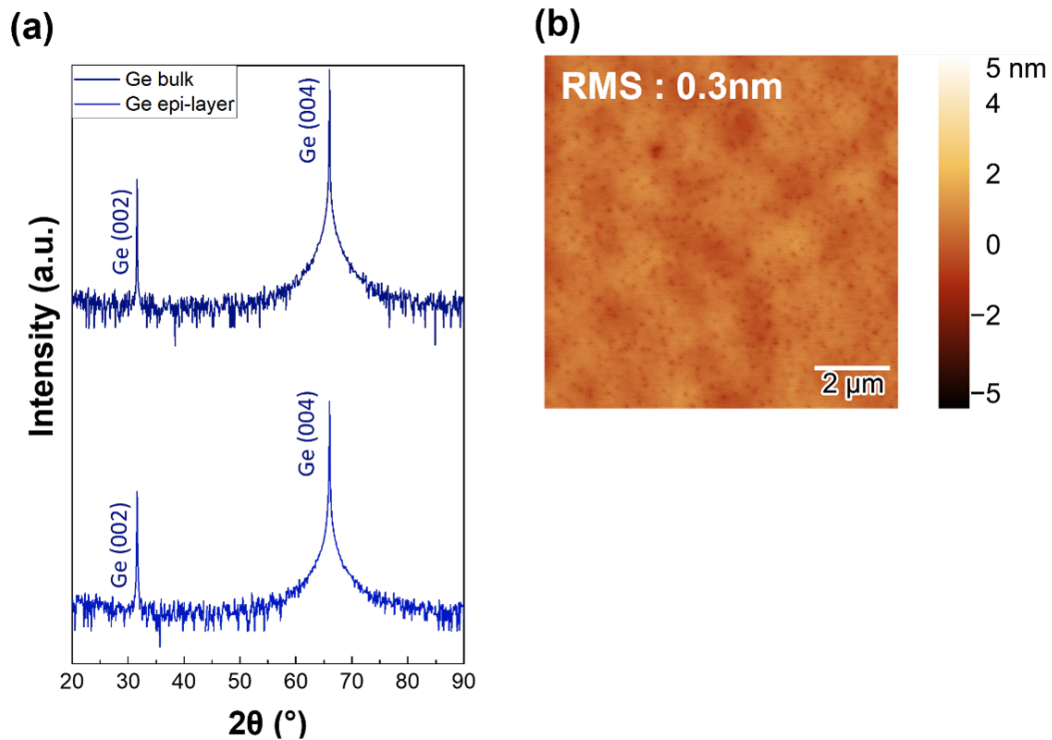


FIGURE 4.7 Fig S1. XRD 2-theta scan and AFM scan of the Ge epi-layer before membrane separation : (a) XRD 2-theta scans performed on the Ge/PGe structure, after step (ii) in Fig 1a. The epitaxial layer shows a mono-crystalline quality with the appearance of peaks relative to the (002) and (004) planes of Ge in accordance with the planes determined for the Ge bulk (as-received). (b) AFM scan ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$, 512×512 pixels) of the epitaxial Ge layer on PGe showing a roughness close to that of an epi-substrate (0.3 nm RMS).

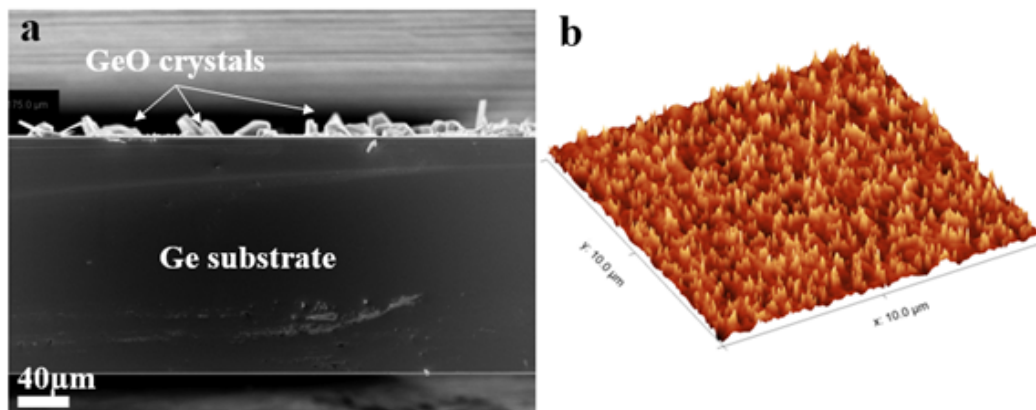


FIGURE 4.8 Fig S2. Surface morphologies of PGe after HPM and APM etching : (a) SEM cross-sectional image after PGe etching with APM solution (b) AFM scan (RMS = 5.0 nm) after PGe etching with HPM etching.

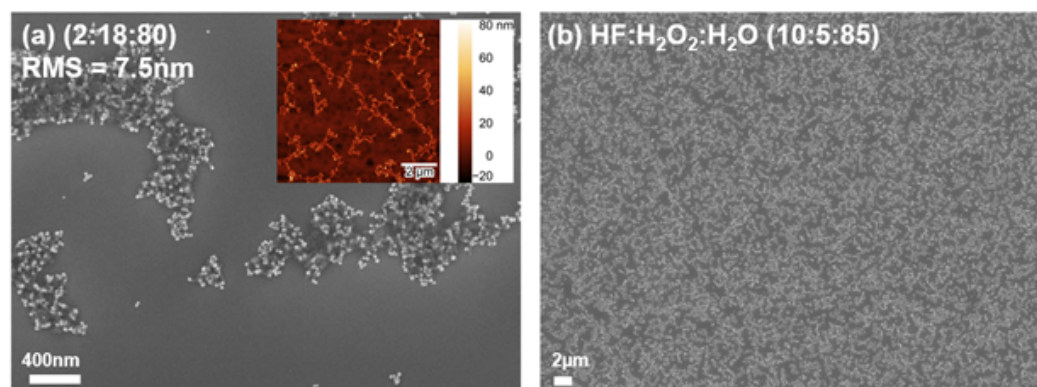


FIGURE 4.9 Fig S3. Surface morphologies of PGe after wet etching : (a) SEM top-view image obtained after etching on a PGe sample with a solution HF :H₂O₂ :H₂O (2 :18 :80) (v-v-v) showing the existence of an insoluble structure present on the surface of the substrate leading to a high surface roughness. Inset : AFM scan (10*10 μm², 512*512 pixels) of this surface showing an RMS roughness of 7.5 nm. (b) SEM top-view image obtained after etching on a PGe sample with an HF :H₂O₂ :H₂O (10 :5 :85) (v-v-v) showing the existence of deposits on the surface of Ge leading to the high roughness presented in Fig. 3(a).

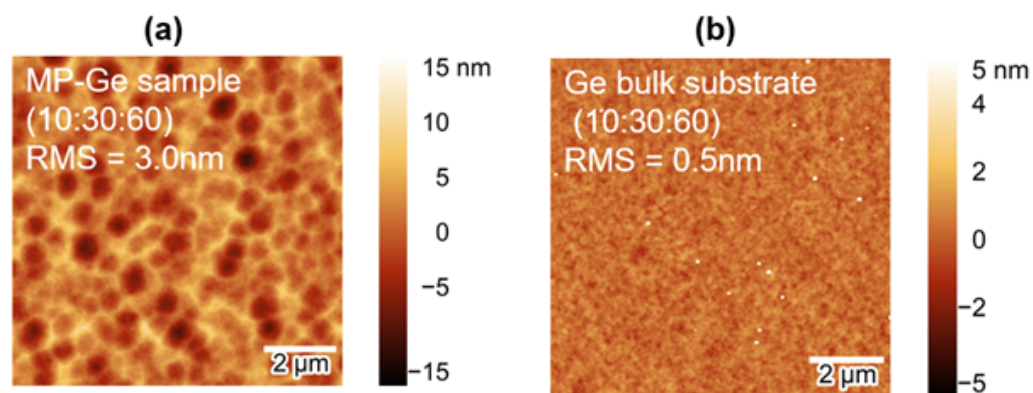


FIGURE 4.10 Fig S4. Surface morphologies comparison between bulk Ge and PGe after wet etching : (a) AFM scan (10*10 μm², 512*512 pixels) of a surface obtained after etching on a PGe sample with a solution HF :H₂O₂ :H₂O (10 :30 :60) (v-v-v) (b) AFM scan (10*10 μm², 512*512 pixels) of a surface obtained after etching on a Ge bulk sample with a solution HF :H₂O₂ :H₂O (10 :30 :60) (v-v-v), showing the residual topography after etching of PGe structure and nearly flat surface after etching of epi-ready surface, respectively.

Temperature dependence of the etch rate for HF :H₂O₂ :H₂O (10 :80 :10) (v-v-v). The Arrhenius graph is generated for temperatures between 20 and 60 °C. Plotting the ln of the etching rate as a function of 1/T with T the temperature, it is possible to determine the activation energy of the etching reaction by equation S4.1 :

$$\ln(v_{etch}) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.2)$$

With v_{etch} the etching rate, T the absolute temperature in K, E_a the activation energy in J/mol, A the pre-exponential factor and R the universal constant of perfect gases. A high activation energy (> 15 kJ/mol) indicates that the etching process has a kinetics dependence. With an activation energy of 11.3 kJ/mol we assume a mixed dependence between kinetics and diffusion for our system.

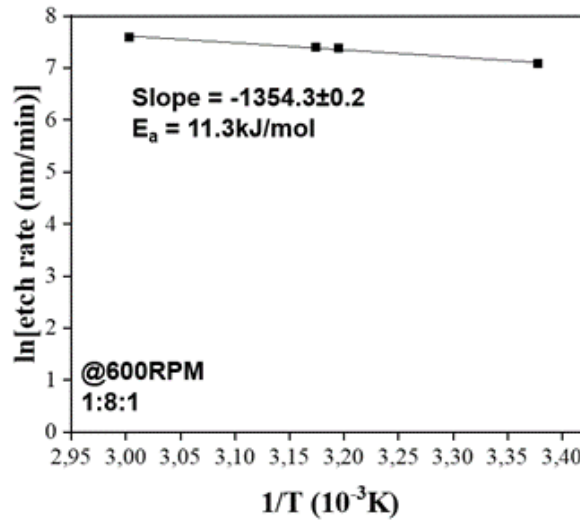


FIGURE 4.11 Fig S5. Arrhenius plot for Activation energy measurements.

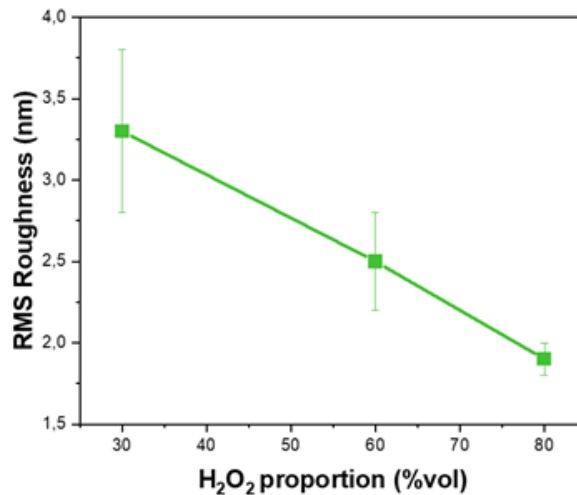


FIGURE 4.12 Fig S6. RMS Roughness (nm) after PGe etching as function of the H₂O₂ concentration (%Vol) for a HF concentration of 10% Vol, at room temperature and with a rotation speed of 600RPM.

Fig S7. Additional roughness parameters (Skewness, Kurtosis and autocorrelation length) : Here, the additional roughness parameters : Skewness, Kurtosis and autocorrelation length are defined, and their corresponding values are reported for all AFM data presented in the manuscript. Skewness defines the asymmetry of the profile about its mean line. The kurtosis defines the degree of peakedness of the surface, it characterizes the spread of the height distribution. Finally, the autocorrelation length has been determined. The values reported here are determined with the software Gwyddion.

Volume ratio	10 :5 :85	10 :30 :60	10 :80 :10
Skewness	1.19	-0.6	-0.4
Kurtosis	4.0	3.33	3.09
Correlation length (nm)	79.2	204.0	408.8

TABLEAU 4.1 Additional roughness parameters after wet etching of PGe

Sample	As-grown	600°C for 1h	700°C for 1h
Skewness	-0.12	-0.11	-0.26
Kurtosis	2.96	2.89	2.98
Correlation length (nm)	412	430	520

TABLEAU 4.2 Additional roughness parameters after wet-etch-reconditioning process on detached substrates

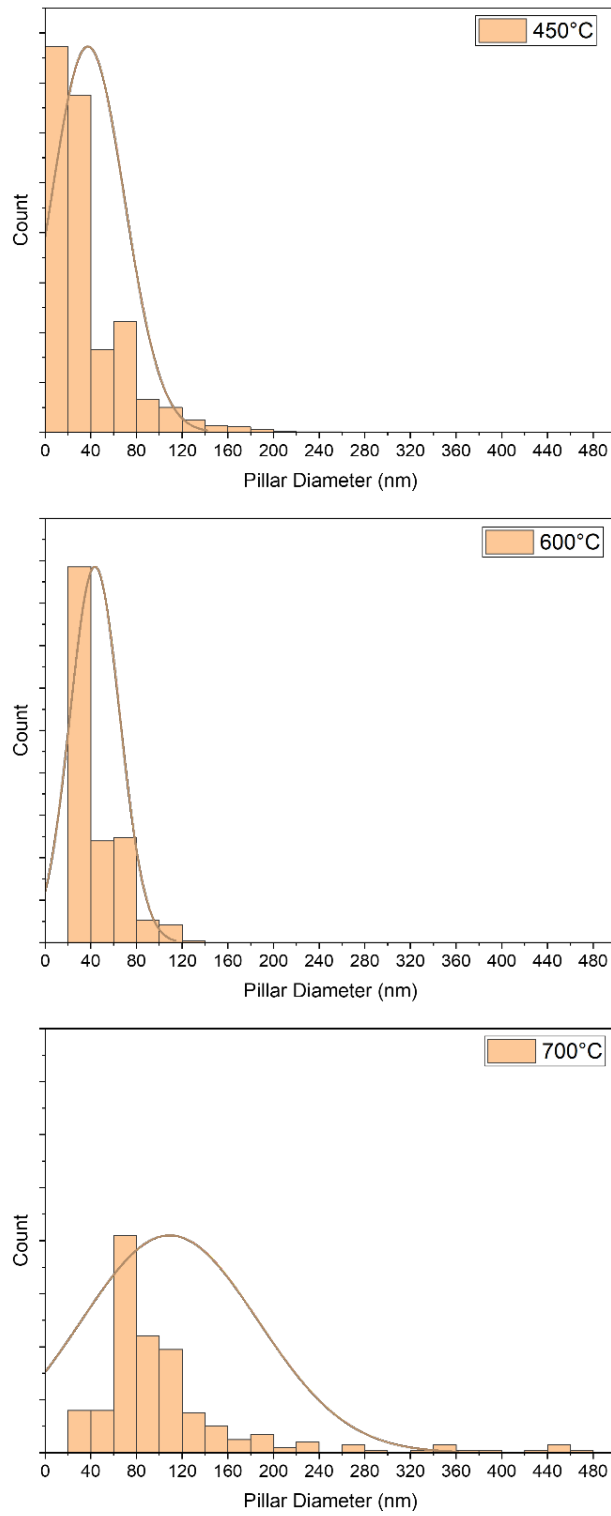


FIGURE 4.13 Fig S8. Pillars distributions for the different annealing conditions : Pillars distribution obtained after data processing on ImageJ Software.

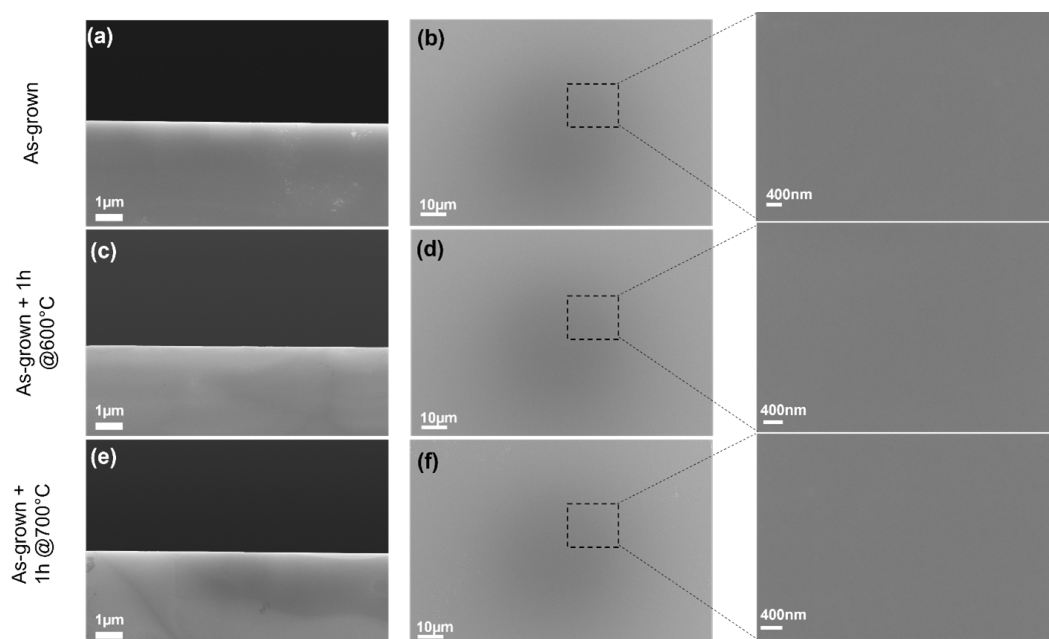


FIGURE 4.14 Fig S9. Surface morphologies of detached substrates after wet etching : Cross-section and top view SEM images obtained after chemical etching of the detached substrates obtained in Fig. 5f. We observe flat and defect-free surfaces after removal of the porous residues.

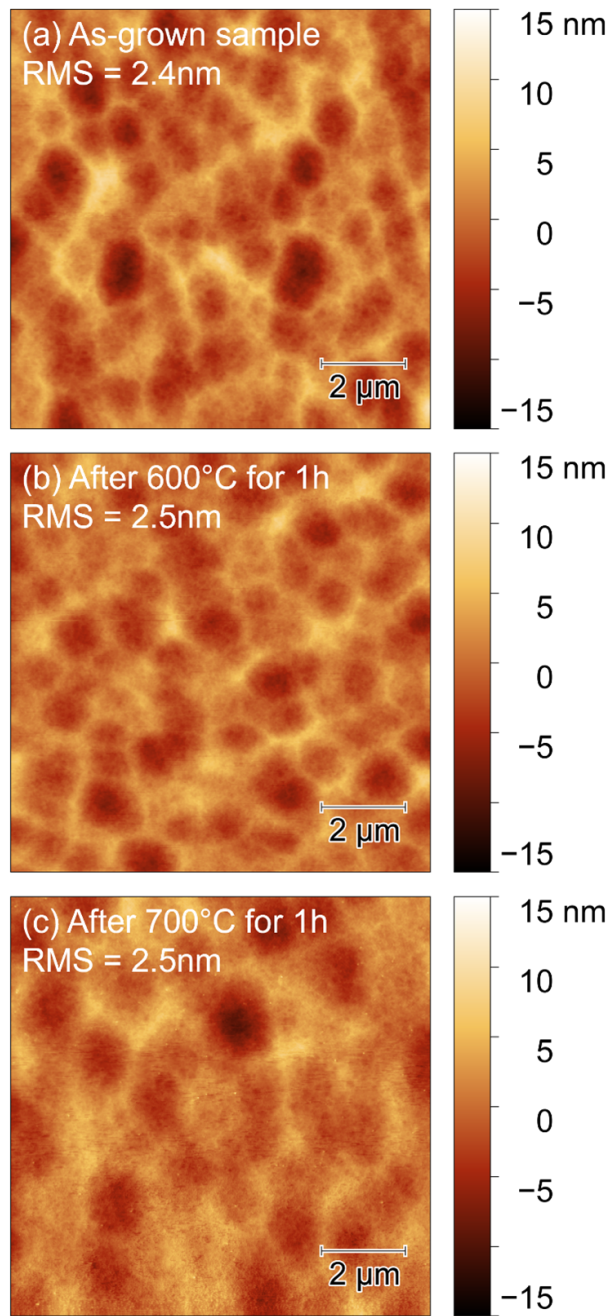


FIGURE 4.15 Fig S10. AFM scans of reconditioned substrates after wet etching : AFM scans ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$, 512×512 pixels) of a surface reconditioned with a solution HF : H_2O_2 : H_2O (10 : 80 : 10) (v-v-v) for (a) the as-grown structure (b) after 1h @ 600 °C (c) after 1h @ 700 °C.

CHAPITRE 5

Article : Cyclage de l'approche PEELER : Vers un recyclage durable des substrats de Ge

Contribution et Structure du Chapitre : Ce chapitre se focalise sur l'application successive du procédé PEELER afin de démontrer la possibilité de réutiliser plusieurs fois un substrat de Ge. Il se présente sous la forme d'un article publié dans le journal *Sustainable Materials and Technologies*. Il s'inscrit à la suite directe du chapitre précédent, étant donné l'application directe du procédé de reconditionnement développé précédemment. Dans un premier temps, il se concentre sur la démonstration de la preuve de concept de la réutilisation multiple d'un substrat de Ge en obtenant trois générations de membranes de Ge utilisables pour la fabrication de cellules solaires. Dans un second temps, une étude approfondie de l'évolution de la topographie de surface lors des étapes successives du procédé PEELER est réalisée en fonction du nombre de cycles réalisés. Enfin, une étude de consommation de matériau met l'accent sur l'économie de Ge que notre approche pourrait permettre. Ce document permet de valider l'approche chimique pour la réutilisation multiple des substrats de Ge par l'approche PEELER.

5.1 Avant-propos

Auteurs et affiliations : Alexandre Chapotot, Bouraoui Ilahi, Tadeáš Hanuš, Gwenaëlle Hamon, Maxime Darnon et Abderraouf Boucherif.

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

Jinyoun Cho, Kristof Dessein :

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

Date d'acceptation : 19 Décembre 2023

Etat d'acceptation : Version finale publiée

Revue : Sustainable Materials and technologies

Référence : [143]

Titre en français : Fabrication séquentielle de multiples nano-membranes de Ge à partir d'un seul substrat : Vers un recyclage durable des substrats de Ge.

Titre en anglais : Sequential Fabrication of Multiple Ge Nanomembranes from a Single Substrate : Towards Sustainable Recycling of Ge Substrates.

Contribution des auteurs : A. Chapotot : Conceptualisation (à égalité), Méthodologie (à égalité), Analyse formelle (chef de file), Investigation (chef de file), Version originale (chef de file), Révision et édition (à égalité), Visualisation (chef de file). B. Ilahi : Conceptualisation (à égalité), Méthodologie (à égalité), Révision et édition (à égalité), Supervision (à égalité). T. Hanuš : Révision et édition (soutien), Investigation (soutien). G. Hamon : Révision et édition (soutien), supervision (à égalité). J. Cho, K. Dessein.. : Révision et édition (soutien). M. Darnon, A. Boucherif : Conceptualisation (soutien), Supervision (à égalité), Acquisition de fonds (chef de file), Révision et édition (soutien).

Résumé Français : Les substrats en germanium (Ge) sont utilisés pour les cellules solaires multi-jonctions III-V. Cependant, en raison de sa disponibilité limitée et de son impact sur l'environnement, le Ge est un matériau brut critique. Les nanomembranes détachables en Ge (NMs) font l'objet d'une attention particulière afin de réduire la consommation de Ge par la réutilisation des substrats. Le procédé PEELER (Porous germanium Efficient Epitaxial LayEr Release) permet de détacher les NMs de Ge et de réutiliser le substrat, réduisant ainsi les coûts et la consommation de Ge. Dans ce travail, nous démontrons la production séquentielle de trois NMs à partir d'un substrat parent en utilisant le processus PEELER, produisant des NMs monocristallins, avec une surface adaptée à la croissance épitaxiale ultérieure de couches III-V (RMS < 3,2 nm). En évitant le coûteux polissage mécanique-chimique (CMP), notre approche permet une production plus économique et durable de cellules solaires à base de Ge à haut rendement, par rapport au processus de production conventionnel.

Mots-clés : Germanium poreux, réutilisation de substrats multiples, gravure humide, décollage poreux, membranes.

Sequential Fabrication of Multiple Ge Nanomembranes from a Single Substrate : Towards Sustainable Recycling of Ge Substrates

Alexandre Chapotot^{1,2,*}, Bouraoui Ilahi^{1,2}, Tadeáš Hanuš^{1,2}, Gwenaëlle Hamon^{1,2}, Jinyoun Cho³, Kristof Dessein³, Maxime Darnon^{1,2} Abderraouf Boucherif^{1,2,*}

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

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

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

Corresponding authors : alexandre.chapotot@usherbrooke.ca ;
abderraouf.boucherif@usherbrooke.ca

KEYWORDS : Porous Germanium, Multiple substrate reuse, Wet etching, porous lift-off, Membranes

5.2 Abstract

Germanium (Ge) substrates are employed for III-V multijunction solar cells (MJSCs). However, due to limited availability and environmental impact, Ge is a critical raw material. Detachable Ge nanomembranes (NMs) are gaining attention to reduce Ge consumption through substrate reuse. The Porous germanium Efficient Epitaxial Layer Release (PEELER) process enables Ge NM detachment and substrate reuse, reducing costs and Ge material consumption. In this work, we demonstrate the sequential production of three NMs from one parent substrate using the PEELER process, yielding monocrystalline NMs, with a surface suitable for further epitaxial growth of III-V layers (RMS < 3.2 nm). By avoiding the costly Chemical Mechanical Polishing (CMP), our approach enables a more economical and sustainable production of high-efficiency Ge-based solar cells, compared to the conventional production process.

5.3 Introduction

Germanium (Ge) is today's workhorse platform of III-V multijunction solar cells (MJSCs) for space applications [16]. However, its scarcity [19] makes it a critical raw material [18], accounting for 30-40% of the MJSC's cost [3]. Additionally, around 70% of the total Ge production comes from direct lithosphere extraction [144], where 51.7% arise from CO₂-intensive emissions in coal fly ash [18, 144]. Furthermore, the Ge substrate's thickness represents a substantial part of the solar cell's weight [4], thereby highly impacting its power-to-mass ratio. This ratio is a critical metric for space applications, where minimizing the cells' weight is decisive. These various considerations are calling for the development of sustainable process flows that handle both Ge scarcity and the devices' weight.

Detachable single-crystalline Ge nanomembranes (NMs) have recently opened exciting avenues toward both Ge consumption reduction and device's cost competitiveness. The Ge NM fabrication combines sequentially the formation of the Ge epitaxial film on an engineered substrate, and layer transfer technology to exfoliate the Ge film. As a result, Ge NMs are produced and provide a template for epitaxial growth and device processing [145]. In addition, the NMs are transferable to host substrates [145], flexible, and lightweight [68], and allow for the reuse of expensive substrates [25].

In this regard, epitaxial lift-off (ELO) [51], spalling [52], Smart-cut [53], Germanium-on-Nothing (GON) [54], nanopatterned graphene [57] have been developed. Aside from these methods, the porous lift-off approach has received significant attention due to its one-step wafer-scale porosity process and subsequent epitaxial growth, providing homogeneous porous layers [61], good epitaxial layer quality [55, 100], solar cell performance [62], and high potential throughputs [6], as well as potential substrate multireuse [25]. Whatever the layer transfer technique used, the substrate reusability remains hindered by several technical challenges for industrial applications, such as long etching processes [51], the need for costly Chemical Mechanical Polishing (CMP) [58], complex depositions of sacrificial layers to avoid CMP [59], or low-throughput and defect generation during the layer transfer process [60]. Up to date, only the proof-of-concept of wet etching reconditioning has been demonstrated [25]. Meanwhile, the sequential production of several NMs from a single Ge substrate remains to be demonstrated.

This work presents the first demonstration of multiple reuses of a Ge substrate to create three Ge NMs by means of the Porous germanium Efficient Epitaxial LayEr Release (PEELER) process. These findings have profound implications for reducing Ge consumption and enabling the production of cost-effective, sustainable, high-performance, flexible, and lightweight MJSCs.

5.4 Methods

5.4.1 Sequential Ge Membranes Fabrication :

The sequential Ge NM production has been performed following the PEELER process (Figure 5.1a) :

(1) : A porous Ge (PGe) layer is formed by electrochemical etching (Figure 5.1b). The 180 nm-thick PGe layer has a sponge-like morphology with 52% porosity.

(2) : The PGe substrate is then used as a template for Ge epitaxial growth. During the two-step growth process, the PGe undergoes thermally-induced reorganization leading to the formation of pillars serving as a weak layer for NM lift-off. Figure 5.1c depicts the typical full epitaxial structure showing a 1 μm -thick Ge NM.

(3) : The NM is lifted off by mechanical pulling. The as-detached substrate exhibits an RMS roughness of 21 nm (Figure 5.1d), caused by the broken pillars' residues.

(4) : After detachment, the substrate is reconditioned by WER process [25] with an HF :H₂O₂ :H₂O (1 :8 :1, v-v-v) mixture.

(1') : Finally, the reconditioned substrate is reused for another cycle following the previously described steps. For more clarity, the following nomenclature is adopted. S, P, and E refer to surfaces of the bulk material Substrate, Porous substrate, and Epitaxial NM, respectively. In addition, the numbers 1, 2, and 3 refer to the first, second, and third iterations, respectively. The next sections are dedicated to the experimental details of each step.

5.4.2 Ge Substrates Porosification :

P-type gallium-doped, 100 mm Ge wafers (provided by Umicore) with resistivity of 7-30 m Ω .cm and (100) crystal orientation with a 6° miscut towards (111) are used. PGe layers are shaped by bipolar electrochemical etching (BEE) using an HF :EtOH (4 :1, v-v) electrolyte, with 1 mA·cm⁻² symmetric etching/passivation current densities and 1 s pulse duration. 600 etching/passivation cycles have been applied. Before porosification, the substrate is cleaned with 5 min in HF, then rinsed for 5 min in EtOH, and dried under N₂ flux. Further details on Ge porosification can be found elsewhere [61].

5.4.3 Ge Epitaxial Growth and NM Lift-off :

Ge epitaxy is performed on the PGe substrate following a two-step growth method consisting of the growth of a 200 nm-thick low-temperature (200 °C) Ge buffer layer followed by the growth of a high-temperature (450 °C) Ge epi-layer. The Ge NMs are grown by a hybrid VG Semicon V90F CBE/MBE reactor under high vacuum (10⁻⁶ Torr) using a solid Ge source with

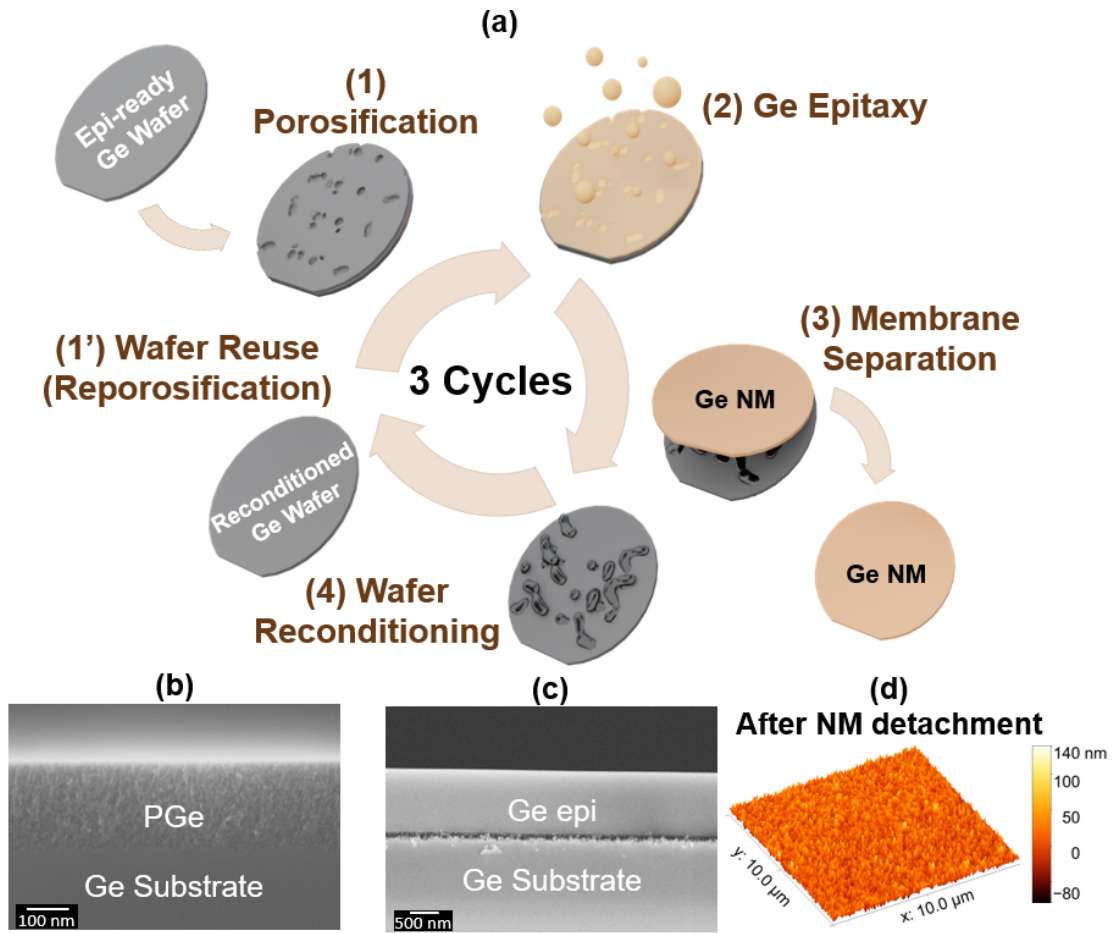


FIGURE 5.1 (a) Illustration of the sequential NM fabrication. SEM cross-sectional images (b) after porosification and (c) after the epitaxial growth. (d) AFM scan of the detached substrate with an RMS value of around 20 nm.

a K-cell heated to 1250 °C. The growth rate is 0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$. Following the epitaxial growth, the Ge membrane is detached by normal mechanical pulling using a tensile machine.

5.4.4 Wet-Etch-Reconditioning Process :

After the NM's lift-off, the detached substrate is reconditioned by the WER process developed previously [25]. This WER process is based on an HF (49 wt.%) :H₂O₂ (30 wt.%) :H₂O (1 :8 :1, v-v-v) mixture. The etched depth during each WER iteration is fixed at 5 μm per wafer's side. This etched depth is controlled using profilometry measurements of the sample's thickness before and after each WER process.

5.4.5 Material Characterizations :

Cross-sectional and top-view images are obtained using scanning electron microscopy (SEM) with an Apreo2 SEM by ThermoFisher®. The surface roughness is measured by atomic force microscopy (AFM) with an AFM Park System NX20 in tapping mode, with a resolution of 512x512 pixels. Each sample is scanned in various areas allowing the determination of the mean root mean square (RMS) roughness values and their standard deviation. A Dektak 150 from Veeco (Brüker) profilometer is used to determine the etched depth. A SP-50 potentiostat from Biologic was used to monitor the porosification process. The crystalline quality of the Ge epilayers is evaluated by X-ray diffractometer (XRD) (SMARTLAB, Rigaku) with a Cu K α X-ray source. Finally, the porosity of the PGe layer is determined by X-ray reflectometry (XRR) (SMARTLAB, Rigaku).

5.5 Results and discussion

Three sequential NM generation iterations were achieved from a single Ge substrate. To ensure an efficient evaluation of the process accuracy, the analysis is focused on three main parameters : NMs' crystalline quality, preservation of PGe structural properties, and surface morphology.

The 2θ XRD scans of each epi-layer (E1, E2, and E3, Fig. 5.2a) exhibit only Ge (400) and Ge (200) peaks, corresponding to a single crystal orientation along the (001) direction, similarly to the bulk substrate. These results agree with previous structural investigations by XRD [68] and high-resolution transmission electron microscopy (shown elsewhere [100]), confirming monocrystalline NMs throughout the three process iterations.

In addition, NMs consistently exhibit a 100% detachment yield, *i.e.*, all the initially porosified surfaces have been detached, during the third step (mechanical lift-off) of the PEELER cycles. This suggests similar mechanical and morphological characteristics of the weak separation layer, implying comparable PGe structures. This observation is further supported by the XRR spectra (Fig. 5.2b) obtained from PGe structures derived from a commercial epi-ready substrate (P1),

and after the second and third iterations of NM production (P2 and P3, respectively). Indeed, the spectra of P1, P2, and P3 have a critical angle of 0.40° , 0.41° , and 0.41° , respectively, corresponding to a similar porosity of $52\pm 2\%$, regardless of the number of iterations. In addition, since the same porosification recipe has been applied for all three cycles, the thickness of the PGe layer remains unchanged, as confirmed by SEM analysis (not shown here).

Fig. 5.3 depicts the AFM scans of the samples' surfaces after the main steps achieved during each NM generation cycle. The substrate's RMS roughness increases after each cycle from < 0.3 nm (a typical epi-ready surface, S1, Fig. 5.3a) to 3.9 nm for S3 (Fig. 5.3c). This increase directly reflects the evolution of the topography of PGe surfaces (Fig. 5.3d-f) and NMs (Fig. 5.3g-i). For more details on the evolution of the roughness after each PEELER iteration, the scanned height raw data of the as-detached substrate and after the Wet-Etch-Reconditioning (WER) process, are processed using Gwyddion software, to obtain the one-dimensional Power Spectral Density (1D-PSD) functions along the horizontal axis, the fastest axis. The obtained results are represented as a function of the spatial frequency in Fig. 5.3j. The 1D-PSD reveals the presence and amplitude of the different spatial frequencies (inverse of the spatial dimensions) that compose the surface's topography. After each WER, a noticeable decrease in mid and high spatial frequencies (corresponding to mid and short distance roughness evolution) is observed compared to as-detached data, which can be attributed to the etching of broken pillars. Conversely, following each WER process, there is an increase in the 1D-PSD during the transition from the initial to the subsequent reconditioning step for features with low spatial frequencies, *i.e.*, below $10 \mu\text{m}^{-1}$ (Spatial dimensions > 100 nm, corresponding to the surface waviness). This rise is mostly due to the WER process and can be attributed to the emergence of a wavy surface texture featuring large and shallow cavities, which are prone to enlarge as the number of iterations progresses. The apparent increase in the RMS roughness after the second WER step is mostly related to the remnant shallow cavities from the first one. This increase in roughness could be related to the rough interface between the PGe and the Ge bulk material or the use of an HF-based mixture.

It is important to note that the reduced roughness of P2 compared to the roughness of the corresponding reconditioned substrate (S2) is achieved by introducing an additional anodic surface preparation step before the porosification process. This step helps to mitigate the impact of the substrate's topography (see appendix Fig. 5.4), leading to the observed RMS roughness of 1.4 nm for the P2 sample (Fig. 5.3e). Consequently, a roughness of 1.6 nm is obtained on top of E2 (Fig. 5.3h). Similarly, for the third iteration, the roughness of the substrate, S3 (3.9 nm, Fig. 5.3c), directly affects the topography of the P3 sample (roughness of 3.9 nm, Fig. 5.3f), and therefore that of the E3 sample (roughness of 3.2 nm, Fig. 5.3i). In our study, the NM's thickness is

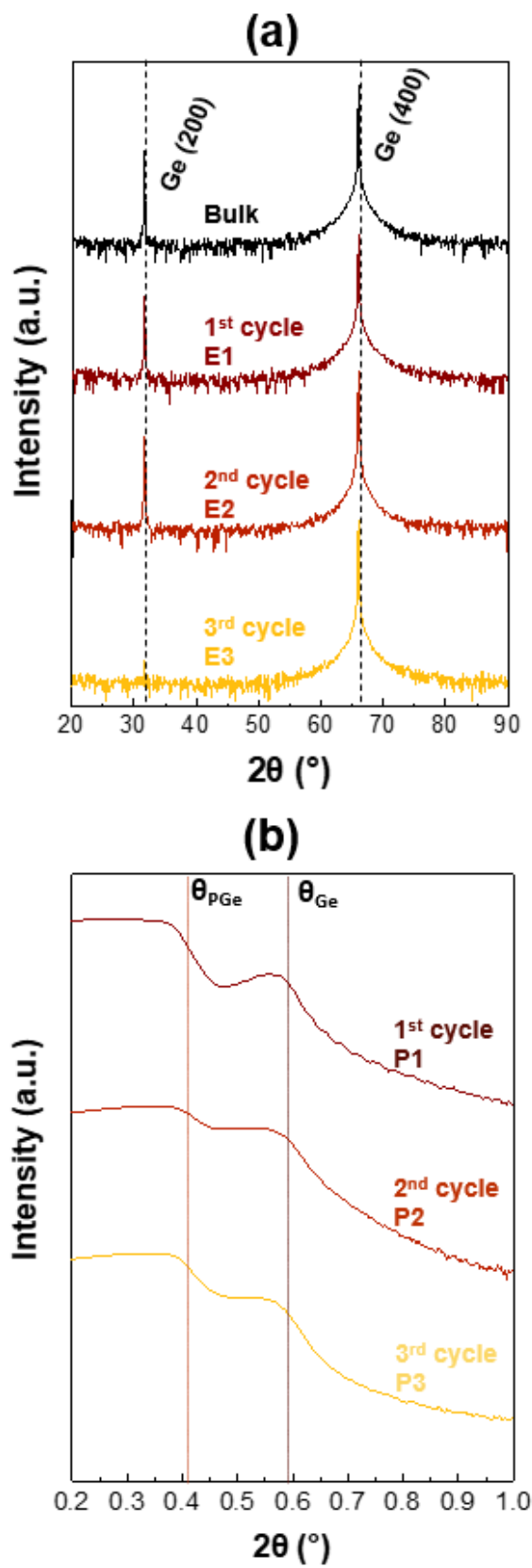


FIGURE 5.2 (a) 2θ powder scans for each epitaxial-layer generation and Ge bulk as the reference. (b) XRR spectra of the porous layer after each cycle, θ_{PGe} and θ_{Ge} represent the porous layer critical angle and the substrate critical angle, respectively.

set to $\sim 1 \mu\text{m}$ for each iteration; however, the epilayer roughness can be mitigated by increasing the thickness of the Ge NM [54].

Based on the XRD investigation, we can deduce that the NMs maintain their single-crystal nature and consistent crystalline quality throughout the sequential generation cycles, despite a marginal increase in surface roughness up to 3.2 nm after three steps, assessed by AFM. Regarding this roughness, previous report on solar cells developed on rough substrates [146] suggests the possibility of using substrates with similar RMS as a template for solar cells development. However, this point remains to be demonstrated in our case.

From a sustainability perspective, the Ge consumption is estimated for both the conventional fabrication process and the PEELER approach for space MJSCs' fabrication. In space industry, 145 μm -thick and 100 mm-diameter Ge substrates are used to grow MJSCs. After the cell's fabrication, the Ge substrate is usually thinned down to 80 μm [147] inducing a Ge consumption of 65 μm (2.72 g) per wafer of MJSCs. The recovery of Ge from wastewater and wafer-making techniques exceeds 95% [20, 148]. Accordingly, assuming a recycling yield of 95% for Ge in wastewater used for the thinning process, a total net Ge loss of 0.14 g is expected per wafer of MJSCs. In addition, the remaining part of the Ge substrate, *i.e.*, 80 μm or 3.37 g of Ge, is considered as a net Ge loss per wafer of MJSCs. Consequently, a total Ge consumption of 10.44g is expected by the conventional approach to produce three MJSC generation.

Meanwhile, using the PEELER approach, only one wafer is required (6.09 g of Ge). A 5 μm -thick Ge NM grown by epitaxy is required for MJSC fabrication on a full 100mm Ge substrate, which is sufficient for high-performance device operation [4]. Assuming a material utilization of 60% during the NM's epitaxy, 1.05 g of Ge is required for all three iterations. Finally, each WER iteration consumes 5 μm from Ge per wafer's side. Assuming a recycling yield of 95% for Ge in wastewater used for the WER process, a total net Ge loss of 0.06 g is expected for the three iterations. A total Ge consumption of 7.2 g for three iterations is estimated, meaning a reduction by a factor of 1.5. This number is based on only three uses of the parent Ge substrate. Further material reduction is expected by increasing the number of substrate reuse. These projections suggest not only a reduction in critical materials consumption but also enable lightweight and flexible devices, paving the way for several innovative applications such as space solar cells and wearable electronics. Finally, by avoiding the use of CMP, we can expect a considerable reduction in device fabrication costs [6].

5.6 Conclusions

Our research successfully demonstrated the sequential fabrication of three Ge NMs using the Porous germanium Efficient Epitaxial LayEr Release (PEELER) process from a single parent sub-

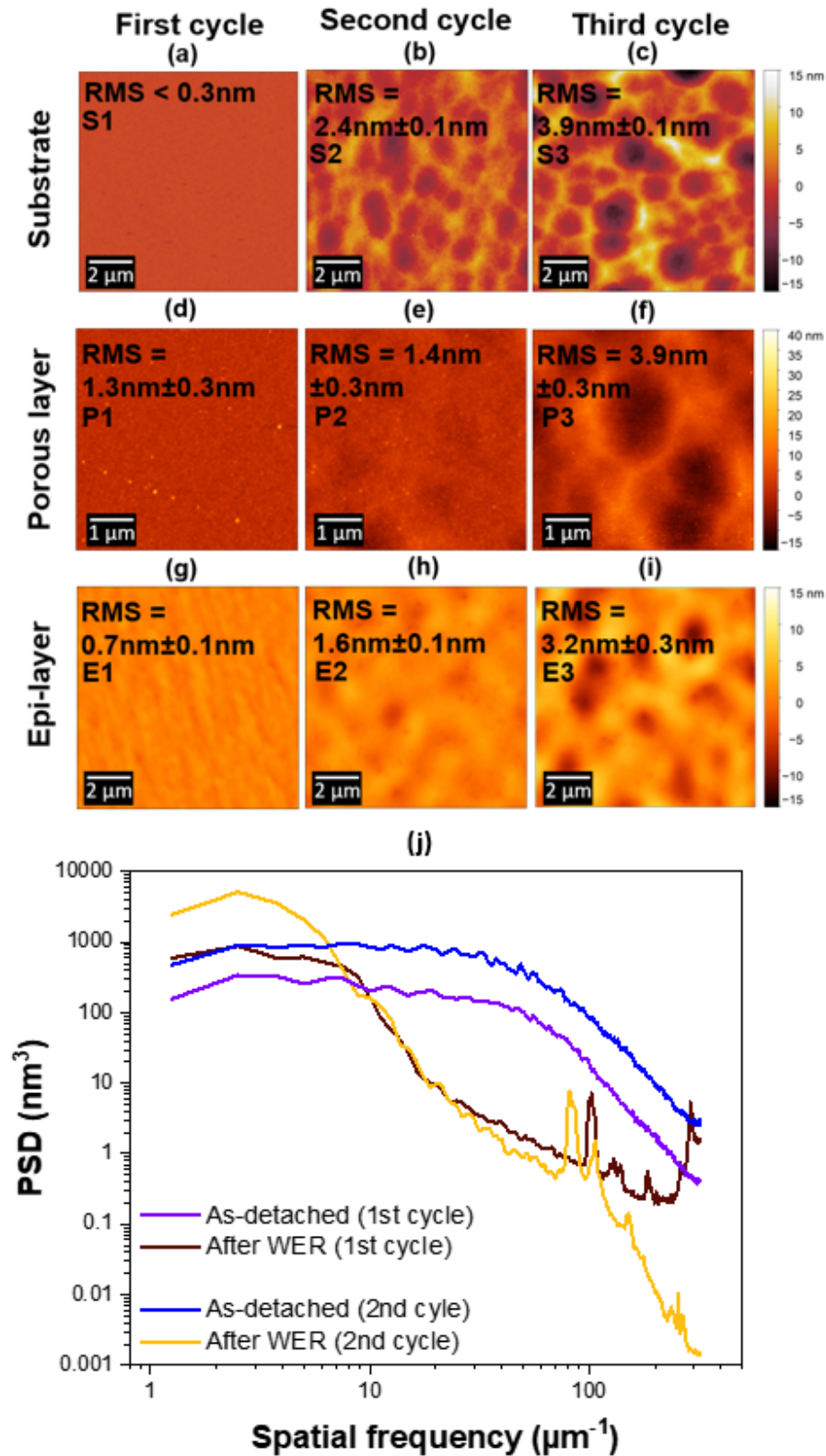


FIGURE 5.3 Typical AFM scans of the surface topography throughout the cycles. (a-b-c) Substrates : S1, S2, and S3 samples, respectively. (d-e-f) PGe layer : P1, P2, and P3 samples, respectively. (g-h-i) NMs : E1, E2, and E3 samples, respectively. (j) 1D-PSD as a function of the spatial frequency after detachment and each reconditioning process.

strate. The PGe structural characteristics remain unaltered, and the surface morphology (RMS < 3.9 nm) is suitable for Ge NMs' growth. These NMs exhibited monocrystalline properties and possessed a surface topography suitable (RMS < 3.2 nm) for the subsequent epitaxial growth of membrane materials and devices. This achievement represents a significant step towards a more cost-effective and sustainable approach for manufacturing high-efficiency Ge-based solar cells and optoelectronic devices. The projected reduction in Ge consumption compared to conventional production methods paves the way for further cost and material consumption reduction. These findings represent an important technological brick for future Space-Based Solar Power for terrestrial clean energy needs as well as for other optoelectronic applications involving Ge.

5.7 Appendices

5.7.1 Surface preparation prior porosification

The WER process produces a surface with minimal residual topography, as evidenced by an RMS roughness of 2.4 nm (Fig. 5.4a-b). Subsequently, the substrate has been porosified. Notably, the resulting porous layer exhibits the same residual RMS roughness of 2.4 nm (Fig. 5.4c-d). To further reduce the surface roughness of the PGe layer, an anodic surface preparation step has been added at the beginning of the porosification process. Interestingly, after adding a constant current density prior to the bipolar pulses, the PGe RMS roughness is reduced to 1.4 nm (Fig. 5.4e). The observed reduction of the high-frequency surface roughness (Fig. 5.4b-d-f) is attributed to an electropolishing phenomenon consecutive to the divalent reaction [63] and oxide dissolution [66]. This trend is further confirmed by the 1D-PSD function in Fig. 5.4g. Note that when employing longer initiation processes and/or higher current densities, an increase in the surface roughness has been found to occur (not shown here), attributed to the prevalence of pore nucleation through tetravalent dissolution [66].

5.8 Acknowledgments

The authors thank the 3IT's clean room staff for technical support. The authors also thank 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. 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).

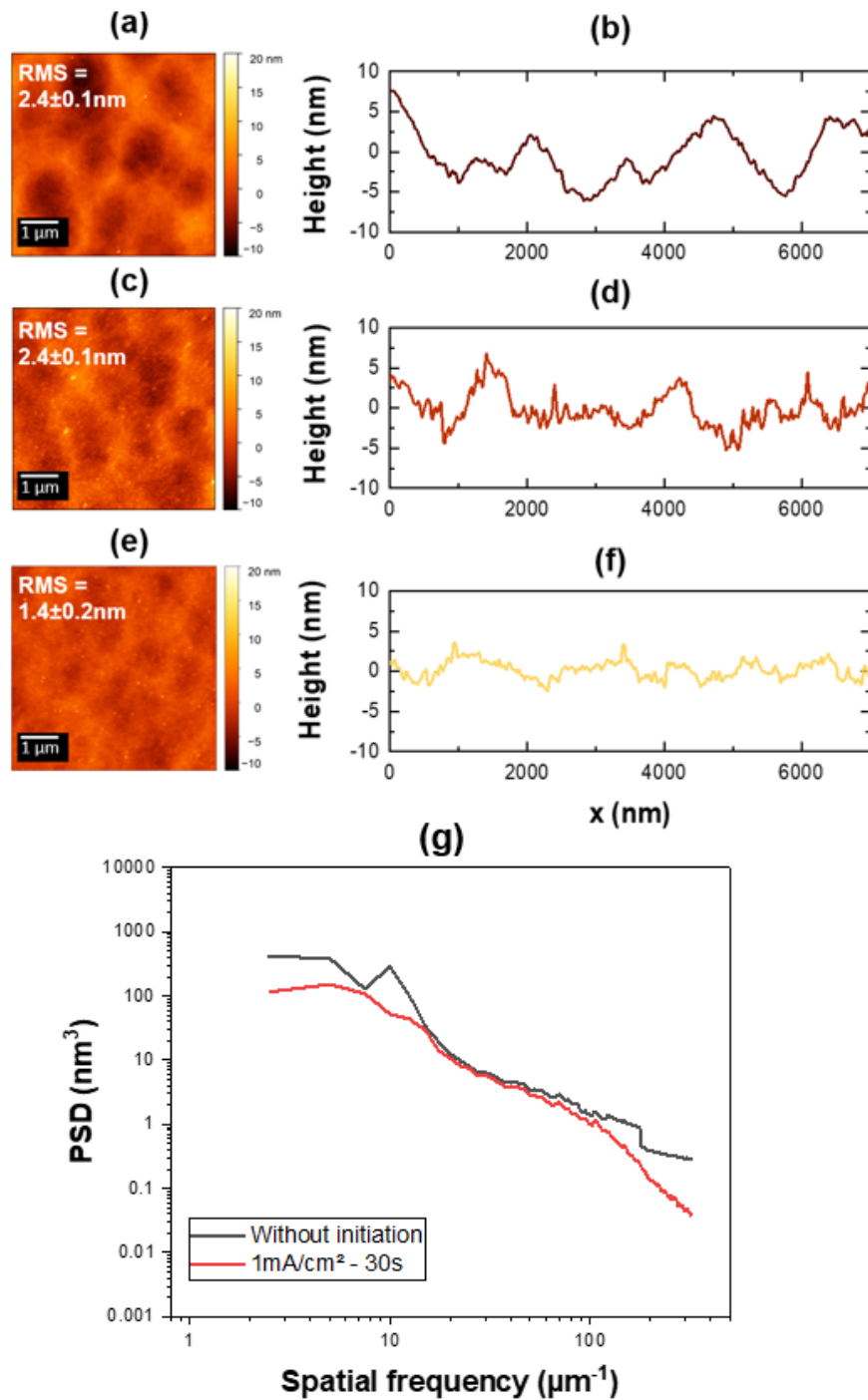


FIGURE 5.4 AFM scans and corresponding height profiles of (a-b) as-etched substrate after WER process, (c-d) after porosification without an initiation phase, and (e-f) after porosification with an initiation phase of 1 mA/cm² applied for 30 s. (g) 1D-PSD as a function of the spatial frequency with and without an initiation phase.

5.9 Credit author Statement

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript. A. Chapotot. : Conceptualization (equal), Methodology (equal), Formal analysis (lead), Investigation (lead), Original Draft (lead), Review and Editing (equal), Visualization (lead). B. Ilahi. : Conceptualization (equal), Methodology (equal), Review and Editing (equal), Supervision (equal). T. Hanuš. : Review and Editing (supporting), Investigation (supporting). G. Hamon. : Review and Editing (supporting), Supervision (equal). J. Cho, K. Dessen. : Review and Editing (supporting). M. Darnon, A. Boucherif : Conceptualization (supporting), Supervision (equal), Funding acquisition (lead), Review and Editing (supporting).

CHAPITRE 6

Comparaison entre le polissage mécanique-chimique (CMP) et le reconditionnement chimique

Contribution et structure du chapitre : Ce chapitre propose une comparaison d'efficacité de polissage entre une méthode industrielle reconnue mais très coûteuse, le polissage mécanique-chimique (CMP), et la méthode chimique développée dans ces travaux de thèse. Il s'inscrit à la suite directe des deux chapitres précédents, étant donné l'application directe du procédé de reconditionnement et la comparaison avec une technique industrielle de référence. Cette comparaison permet de confronter l'approche chimique à la CMP à l'échelle du substrat pour le reconditionnement. Cette comparaison se base sur des mesures de rugosités à l'échelle du substrat, permettant d'évaluer l'efficacité de polissage de notre approche mais aussi son homogénéité. Cette étude a été menée sur le site de production d'Umicore en 2023 à l'occasion d'un stage en entreprise. Ce chapitre final permet de faire une liaison vers l'application industrielle de notre approche et de la confronter à la méthode de référence pour le polissage de surfaces de Ge.

6.1 Introduction

Comme mentionné précédemment dans le [chapitre 2](#) ([sous-section 2.4.2](#)), la méthode CMP, polissage chimique-mécanique, est privilégiée pour le polissage des substrats de Ge lors de leur fabrication. Cette technique permet d'obtenir des surfaces qualifiées de "epi-ready" (rugosité RMS < 0.3 nm) par la combinaison d'actions chimiques et mécaniques, favorisant ainsi la croissance de matériaux III-V de haute qualité cristalline. Cependant, cette méthode est coûteuse, ce qui pourrait entraîner un surcoût non négligeable lors de son application dans l'approche PEELER. C'est dans ce contexte que nous avons développé une approche basée uniquement sur une gravure humide. Les [chapitre 4](#) et [chapitre 5](#) ont validé cette approche pour le reconditionnement des surfaces de Ge détachées ainsi que le multi-cyclage de l'approche PEELER. Dans ce chapitre, nous dresserons une comparaison entre la méthode CMP et la méthode chimique développée dans ces travaux de thèse afin d'observer le comportement polissant de notre solution

de gravure à l'échelle du substrat industriel (diamètre = 100 mm). Nous évaluerons la rugosité de surface à grande échelle après la gravure humide de substrats porosifiés et comparerons ces résultats avec le polissage par CMP.

6.2 Méthodes expérimentales

6.2.1 Échantillons de Ge et solutions de gravure :

Cette étude utilise des substrats de Ge de 100 mm dopés au gallium de type P avec une résistivité de 7 à 30 mΩ.cm et une orientation cristalline (100) avec un miscut de 6° par rapport à (111). Les réactifs utilisés comprennent de l'acide fluorhydrique (HF, 49 % en masse), du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂, 30 % en masse), de l'eau ultrapure (H₂O) et de l'éthanol (EtOH, 99 % en masse).

6.2.2 Porosification du Ge

L'étude repose sur le polissage de substrats porosifiés (Figure 6.1a-b) afin de simuler la présence de résidus après le détachement. Les couches de PGe sont formées par gravure électrochimique bipolaire (BEE) à l'aide d'un électrolyte HF :EtOH (4 :1, v-v) avec une électrode de travail en Cu et une contre-électrode en Pt. La plaquette de Ge est nettoyée dans HF pendant 5 minutes, suivie d'un rinçage à l'EtOH pendant 5 minutes et séchée sous flux de N₂ avant la porosification. Une couche homogène de PGe de 220 nm d'épaisseur avec une porosité d'environ 70 % et une morphologie de type éponge est formée sur l'ensemble de la plaquette en utilisant des densités de courant de 2 et 1 mA.cm⁻² pour les impulsions de gravure et de passivation, respectivement, avec une durée d'impulsion de gravure/passivation de 1 seconde et présentant une rugosité mesurée à 2 nm (Figure 6.1c-d).

6.2.3 Gravure humide de la surface de Ge et polissage CMP :

Les expériences de gravure humide sont menées à température ambiante avec une vitesse de rotation de 600 tours/minute. Tous les ratios indiqués dans cette étude sont des rapports de volume (v-v-v). Sur la base de la vitesse de gravure déterminée au [chapitre 4](#) (Figure 4.2), nous avons choisi le temps de gravure pour obtenir des profondeurs de gravure du Ge de 2,5, 5 et 10 μm. Le mode opératoire utilisé pour le polissage CMP est confidentiel et ne sera pas divulgué ici. Les conditions opératoires ont été ajustées pour obtenir une gravure d'une profondeur d'environ 5 μm afin de pouvoir comparer les deux approches.

6.2.4 Caractérisation de la surface

Après les différentes gravures, les échantillons sont observés au profilomètre optique (Zygo NewView 9000) qui permet de scanner de larges surfaces (500 x 700 μm). Afin d'observer l'homogénéité du polissage sur l'ensemble d'un substrat, 5 points de mesures sont acquis sur

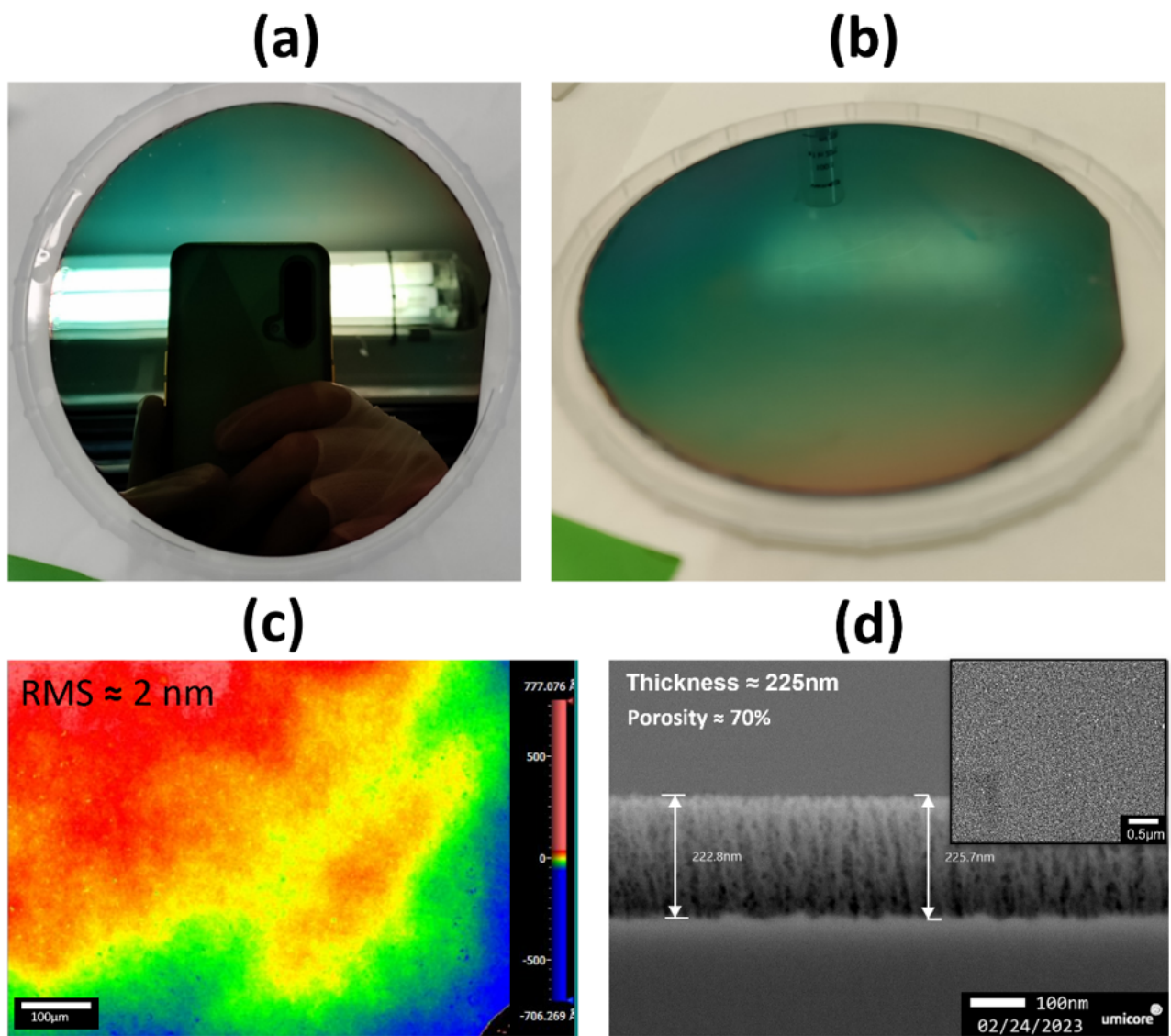


FIGURE 6.1 (a-b) Images d'une couche poreuse homogène sur un substrat de 100 mm (c) Topographie de surface, acquise par profilomètre optique, montrant une rugosité RMS d'environ 2 nm sur toute la surface (d) Images SEM de la structure poreuse.

chaque échantillon, dénommés 1 à 5 ci-dessous. Ces points de mesure sont ensuite utilisés pour déterminer la rugosité moyenne sur l'ensemble du substrat ainsi que l'erreur de mesure par mesure de l'écart type. Pour l'évaluation radiale de l'homogénéité, 12 points de mesures sont réalisés le long du diamètre du substrat.

6.3 Résultats et discussions

6.3.1 Comparaison des valeurs absolues de rugosités

La Figure 6.2 présente les résultats de rugosités RMS obtenus sur le substrat PGe après gravure humide à base de HF ($\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$, 1 : 8 : 1). Afin d'observer l'impact de la profondeur de gravure chimique, nous avons fait varier cette dernière de 2,5 μm pour la Figure 6.2a, à 5 μm pour la Figure 6.2b puis 10 μm pour la Figure 6.2c sur un unique substrat porosifié. La profondeur de gravure a été déterminée par le temps de gravure suivant les vitesses de gravure déterminées au chapitre 4 à la Figure 4.3. Pour chaque situation, comme indiqué sur le schéma du substrat sur la partie gauche de la figure, nous avons réalisé 5 points de mesure identiques préalablement choisis afin de donner une estimation globale de la rugosité à l'échelle du substrat de 100 mm de diamètre. Sur la partie droite de la figure sont représentés les différents scans acquis avec le profilomètre optique ainsi que les rugosités mesurées qui y sont associées. Enfin, la mesure moyenne de la rugosité est indiquée sous chaque schéma du substrat.

Après la gravure humide, la structure poreuse est intégralement éliminée sur la totalité de la surface des substrats, permettant l'obtention d'une surface miroir après gravure chimique, y compris après seulement 2,5 μm de gravure. Nous obtenons une rugosité RMS moyenne de 4,7 nm (Figure 6.2a), 5,3 nm (Figure 6.2b), et 13,7 nm (Figure 6.2c) après 2,5 μm , 5 μm , et 10 μm de gravure, respectivement, sur le substrat de Ge de 100 mm de diamètre. Une augmentation de la rugosité est observée avec l'augmentation de la profondeur de gravure, avec un facteur 3 entre la rugosité obtenue après 2,5 μm de gravure et celle obtenue après 10 μm de gravure. L'observation à grande échelle permise par le profilomètre optique permet d'observer que cette augmentation de la rugosité pourrait être liée à un phénomène d'ondulations à la surface du substrat. En effet, par l'analyse des différents scans, on peut observer ce phénomène d'ondulation sur la surface gravée. De plus, ce phénomène d'ondulation semble s'accroître avec la profondeur de gravure du fait de l'augmentation de la largeur des "zébrures" observées sur ces scans. Enfin, la présence de ce phénomène d'ondulation induit une augmentation de l'inhomogénéité de la rugosité de surface avec une augmentation d'un facteur 4 de l'écart type entre les 5 points de mesure.

Cette morphologie de surface pourrait être une conséquence de la non-uniformité de la solution de gravure à la surface du substrat due à la non-uniformité de l'agitation au sein du bain de gravure (uniquement réalisée à partir d'un mélangeur magnétique). De plus, cette morphologie

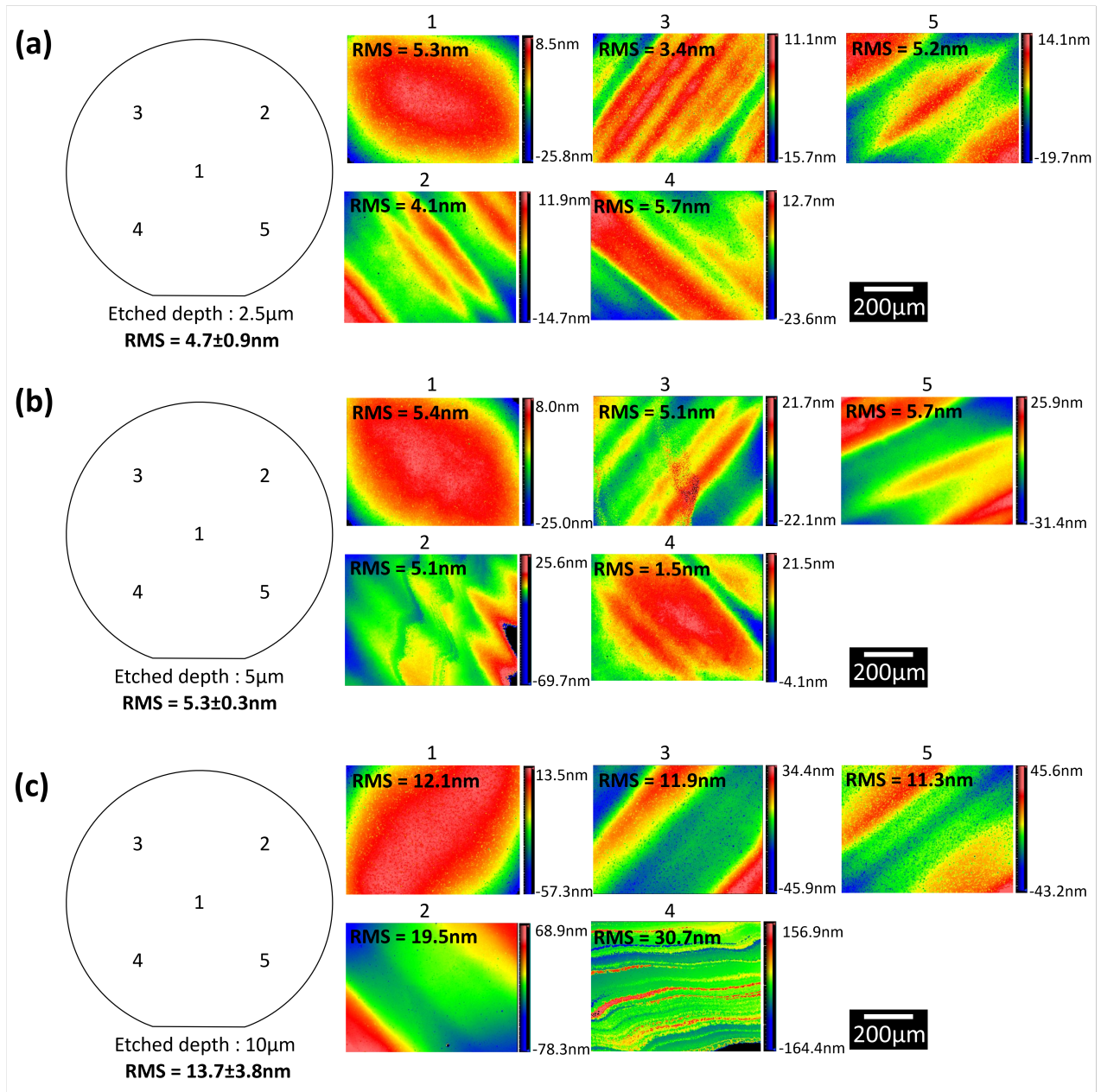


FIGURE 6.2 Rugosité après la gravure humide. Mesures profilomètre optique après (a) $2,5\mu\text{m}$ de gravure (b) après $5\mu\text{m}$ de gravure (c) après $10\mu\text{m}$ de gravure.

pourrait être une conséquence de la forte concentration en agent oxydant dans notre solution. En effet, une morphologie similaire a été observée dans la littérature sur P_{Si} à base d'une solution de HF :HNO₃ :H₂O (1 :8 :1) [83]. Cependant, nous pouvons observer qu'une gravure comprise entre 2,5 et 5 μm de profondeur permet l'élimination de la structure poreuse ainsi que l'obtention d'une rugosité faible à moyenne à l'échelle du substrat.

Ces résultats sont ensuite comparés à ceux obtenus après l'utilisation de la méthode CMP (Figure 6.3). Comme pour la figure précédente, le substrat est schématisé sur la gauche avec la mesure moyenne de la rugosité ; sur la droite se trouvent l'ensemble des scans réalisés sur les 5 points de mesures dépeints sur le schéma de gauche. La méthode CMP permet d'obtenir une rugosité RMS plus faible de 3,2 nm après la gravure des échantillons de PGe. Cependant, cet écart, d'un facteur 1,5 entre la rugosité obtenue après CMP et après gravure chimique, est encourageant pour ces premiers tests à l'échelle du substrat. Il est à noter que des améliorations sont attendues avec le développement de cette méthode (mélange homogène, optimisations ou modifications du mélange...).

6.3.2 Comparaison de l'homogénéité radiale du polissage

Afin de quantifier l'homogénéité radiale de la gravure chimique dans le cas de la gravure chimique ainsi que celui de la CMP, l'évolution de la rugosité a été mesurée le long du rayon du substrat. Les résultats sont explicités en Figure 6.4. La Figure 6.4a correspond à la gravure par CMP et la Figure 6.4b correspond à la gravure chimique. Sur ces figures, on observe l'évolution de la rugosité RMS en fonction de la position sur le substrat dépeinte sur le schéma du substrat indiqué sous chaque graphe. Sur ces graphes, nous avons ajouté les mesures réalisées sur des substrats *epi-ready* pour comparaison.

Tout d'abord, il est observé une rugosité plus élevée après CMP, comparativement à la rugosité du substrat *epi-ready*. Cette différence peut s'expliquer par le fait que le procédé CMP utilisé

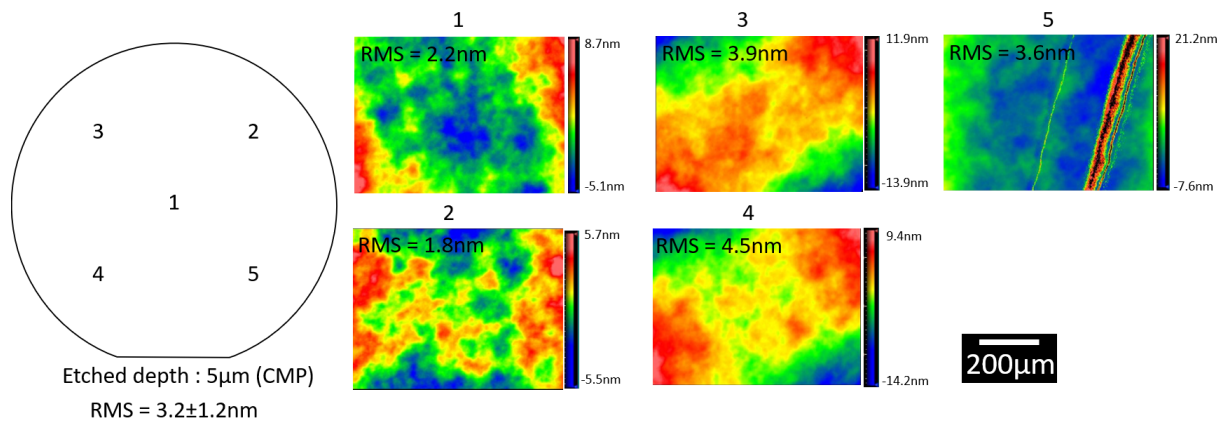


FIGURE 6.3 Mesure de la rugosité après l'approche CMP.

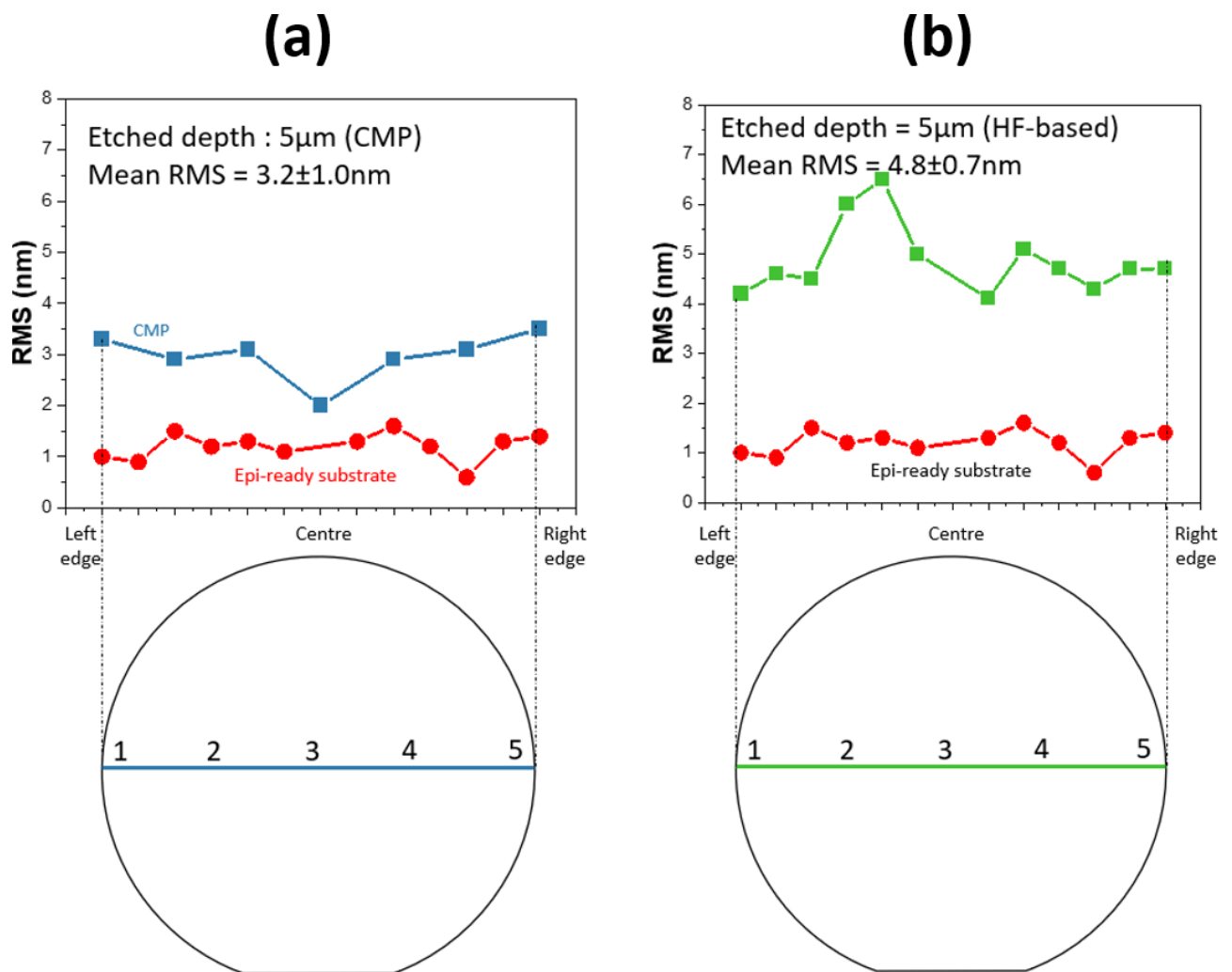


FIGURE 6.4 Évolution de la rugosité le long du diamètre d'une plaquette de 4 pouces (a) après l'approche CMP et (b) une gravure humide de $5\mu\text{m}$.

dans cette comparaison utilise une recette permettant un contact rapide entre le substrat à polir et le tissu de polissage de la CMP dans le but d'obtenir une profondeur de gravure d'environ 5 μm afin de comparer les deux méthodes de reconditionnement avec une profondeur de gravure identique. Il est alors nécessaire d'appliquer un contact prolongé entre le substrat et le tissu polissant de la CMP pour obtenir une rugosité plus faible, au détriment d'une perte plus importante de matériau lors du procédé de gravure. Une rugosité RMS moyenne de 3.2 nm est mesurée le long du diamètre du substrat après la méthode CMP (Figure 6.4a) contre 4.8 nm après la gravure humide, soit une rugosité plus élevée d'un facteur 1.5 (Figure 6.4b). On peut observer une non-homogénéité de la rugosité le long du substrat après la gravure chimique, possiblement due aux phénomènes d'ondulation induits par l'inhomogénéité de la gravure chimique dans le mode opératoire décrit précédemment.

Il est possible d'envisager une amélioration de la topographie de la surface après optimisation du bain de gravure, notamment par l'amélioration de l'homogénéité du mélange. Il est cependant important de noter que malgré les rugosités plus élevées obtenues après la gravure chimique, ces dernières restent proches de celles obtenues par CMP. De plus, d'après le cyclage de l'approche PEELER démontré au [chapitre 5](#), les substrats obtenus après reconditionnement chimique peuvent être réutilisés pour la fabrication de membranes de Ge. Pour conclure, d'après les résultats préliminaires présentés dans ce chapitre, le reconditionnement chimique développé au [chapitre 4](#) peut être envisagé à l'échelle du substrat de 100 mm de diamètre. Cependant, il est nécessaire de développer des solutions techniques afin d'améliorer la topographie de surface obtenue après la gravure chimique, afin de pouvoir rivaliser avec l'approche CMP. Au vu de l'augmentation de la rugosité avec le nombre d'itérations indiqué au [chapitre 5](#), ainsi que l'augmentation de la rugosité observée dans ce chapitre avec l'augmentation de la profondeur de gravure, ces améliorations techniques devraient permettre de retarder l'intervention de la CMP dans le cyclage de l'approche PEELER. Ces améliorations techniques doivent viser, en premier lieu, à améliorer l'homogénéité de la gravure chimique. Il peut être envisagé, en second lieu, d'optimiser la solution de gravure utilisée ainsi que les paramètres de gravure comme la durée de gravure, afin de limiter l'augmentation de la rugosité avec le nombre d'itérations. Enfin, cette approche comporte l'avantage d'utiliser des espèces chimiques couramment utilisées lors de l'usinage des substrats de Ge. L'ensemble de ces considérations démontre la faisabilité d'appliquer le procédé de reconditionnement chimique à l'échelle de la plaque de Ge ainsi qu'à l'échelle industrielle.

6.4 Conclusions

Ce chapitre propose une comparaison de l'efficacité de reconditionnement, c'est-à-dire la capacité d'éliminer les résidus poreux et d'obtenir une faible rugosité en surface, entre l'approche

industrielle CMP et l'approche chimique développée dans ces travaux de thèse. Une rugosité moyenne de 4,7 nm a été déterminée sur l'ensemble d'un substrat reconditionné par gravure humide, contre 3,2 nm pour la méthode CMP. Cette étude a confirmé le potentiel de l'approche par gravure humide pour le reconditionnement de surface à l'échelle industrielle, avec l'utilisation d'espèces chimiques courantes dans l'industrie du Ge et son potentiel coût réduit par rapport à la CMP. Cependant, l'homogénéité radiale due à la rugosité après le reconditionnement montre les limites actuelles de ce procédé. En effet, le phénomène d'ondulation observé consécutif à l'inhomogénéité de la solution de gravure entraîne une inhomogénéité de la rugosité. Il semble nécessaire de développer des optimisations techniques afin d'obtenir une gravure chimique homogène sur l'ensemble de la surface du substrat.

CHAPITRE 7

Conclusions et perspectives

Contribution et structure du chapitre : Ce chapitre final vise à dresser les conclusions générales des résultats présentés dans ce manuscrit. Il se construit autour de trois axes. Tout d'abord, un sommaire des travaux de recherche sera abordé. Dans cette section, les objectifs de recherche introduits au [chapitre 1](#) seront rappelés et traités afin de répondre à la question de recherche. Les contributions originales de ces travaux seront ensuite développées. Enfin, nous dresserons une liste de perspectives permettant de donner suite aux résultats démontrés dans ce manuscrit.

7.1 Sommaire

Le solaire spatial, ou *Space-Based Solar Power*, est une sérieuse proposition permettant de surpasser les limitations imposées par les conditions climatiques et la présence du cycle jour/nuit inhérent au solaire terrestre. Cependant, cette technologie repose sur des cellules solaires multi-jonctions à base de matériaux III-V développées sur des substrats cristallins de Ge. Néanmoins, l'utilisation de ces substrats engendre un surcoût important lors de la production de ces cellules, représentant jusqu'à 50 % du coût total de la cellule. Les travaux réalisés à travers cette thèse visent à développer l'approche PEELER (*Porous germanium Efficient Epitaxial LayEr Release*) permettant la production de membranes de Ge afin d'aboutir à des MJSCs minces, légères et flexibles tout en réduisant les coûts et la quantité de Ge utilisée. Dans ce contexte, les présents travaux de thèse visaient à répondre aux deux questions de recherche suivantes : (1) Comment les traitements acides halogénés impactent la composition chimique et la structures électroniques des surfaces de Ge en vue de la passivation des surfaces de Ge ? (2) Comment traiter les surfaces des substrats de Ge détachés pour obtenir une faible rugosité après reconditionnement tout en permettant leur recyclage au sein de l'approche PEELER ?

Afin de répondre à cette question de recherche, plusieurs objectifs ont été établis dans le chapitre introductif de ce manuscrit. Nous allons à présent passer en revue ces différents objectifs et indiquer en quoi les travaux présentés dans ce manuscrit y répondent ainsi que les éléments de réponse à la question de recherche qui en découlent.

7.1.1 Etude de l'influence des nettoyages acides HF et HCl sur les surfaces de Ge

Le [chapitre 3](#) dresse une étude comparative des traitements HF et HCl sur les structures chimiques et électroniques des surfaces de Ge en fonction de l'exposition à l'air en corrélation avec la passivation de ces surfaces qui en résulte. Les objectifs de ce chapitre étaient :

Objectif 1 : Étudier l'influence des nettoyages acides HF et HCl sur la surface du Ge.

- Déterminer l'état chimique de la surface du Ge ainsi que la courbure de bande après les traitements HF et HCl.
- Étudier l'impact de l'exposition à l'air sur les états de surface du Ge.
- Montrer la réduction de la vitesse de recombinaison ($SRV \sim 10$ cm/s) après le traitement chimique.

L'utilisation de l'ARXPS (*Angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy*) a permis d'analyser précisément la composition chimique ainsi que la structure de bande à la surface de Ge après traitements HF et HCl en fonction de l'exposition à l'air ambiante. Les conclusions suivantes ont pu être démontrées :

1. Les surfaces traitées par HF et HCl présentent une élimination totale des degrés d'oxydation 3+ et 4+. Cependant les surfaces traitées avec HCl exhibent une meilleure élimination des degrés d'oxydation 1+ et 2+ ainsi que la présence de liaisons Ge-Cl après l'immersion.
 2. Les surfaces traitées avec HF présentent une croissance rapide de l'ensemble des degrés d'oxydation à l'inverse du traitement HCl qui ne présente pas de croissance du degré d'oxydation 4+ y compris après 110 min d'exposition à l'air.
 3. Une courbure de bande positive de +0.2 eV a été déterminée après le traitement HF contre +0.07eV de le cas de HCl contrastant ainsi avec la courbure de bande négative (-0.1eV) présente sur les échantillons non-traités. Cette différence a été attribuée à la présence de liaisons Ge-Cl dans le cas de HCl.
 4. Avec l'exposition à l'air, l'augmentation de la couverture des oxydes de Ge a entraîné une réduction significative de la courbure de bande après HF, tandis que le traitement HCl permet de maintenir une courbure de bande positive y compris après 110 min d'exposition à l'air. Cette différence est attribuée aux différences de recroissance d'oxydes explicitées au point 1.
 5. Nous avons démontré que pour de faibles épaisseurs de GeO_x (< 0.4 nm) la courbure de bande est dirigée par les liaisons de surface et les défauts de surface du Ge, tandis que
-

pour des épaisseurs importantes de GeO_x la courbure de bande semble être dirigée par les charges fixes présentes dans l'oxyde consécutif à l'exposition à l'air.

6. L'ensemble des points précédents ont permis d'interpréter l'augmentation puis la réduction de la durée de vie des porteurs avec l'exposition à l'air des surfaces de Ge après traitements acides.
7. Enfin, en combinant la passivation chimique et la passivation induite par la courbure de bande, nous avons pu atteindre une durée de vie des porteurs minoritaires record de $800\mu\text{s}$ ($\text{SRV}=11\text{cm/s}$) après uniquement un traitement HF sans rinçage.

7.1.2 Reconditionnement chimique et réutilisation des substrats de Ge après le détachement de la cellule

Le [chapitre 4](#) dresse le développement et la preuve de concept du reconditionnement chimique des substrats détachés dans le cadre de l'approche PEELER. Les objectifs de ce chapitre étaient :

Objectif 2 : Réutiliser le substrat parent dans l'approche PEELER après le détachement de la cellule

- Atteindre une faible rugosité de surface (rugosité moyenne quadratique (*Root Mean Square*, RMS) < 3 nm) par traitement chimique.
- Obtenir une couche poreuse homogène (porosité, aspect, taille des pores et épaisseur) sur un substrat reconditionné utilisable pour la croissance d'une couche épitaxiale de Ge monocristalline (RMS < 3 nm)

Les conclusions de ce chapitre, au regard des objectifs de recherche, sont les suivants :

1. Étude du comportement polissant de différentes solutions de gravure : trois types de solutions ont été investiguées (HF, APM, HPM). Les solutions à base de HF, de H_2O_2 et d'eau comportant un faible ratio de concentrations HF/ H_2O_2 se sont démarquées permettant de venir graver les nanostructures de Ge tout en permettant d'obtenir de faibles rugosités après gravure.
 2. Preuve de concept du reconditionnement chimique : une solution de gravure à base de HF, de H_2O_2 et d'eau (1 : 8 : 1, v-v-v) permet d'éliminer les résidus de piliers cassés laissés par le détachement mécanique de la membrane et de réduire la rugosité à la surface après la gravure (RMS < 2.5 nm) après uniquement $5\mu\text{m}$ de gravure (soit 4 min de gravure).
 3. Preuve de réutilisation : Une nouvelle couche poreuse comportant des caractéristiques structurelles identiques à celle formée sur substrat *epi-ready* a pu être démontrée. De plus, cette couche poreuse comportait une rugosité suffisamment faible (RMS = 2,2 nm) pour envisager une nouvelle croissance épitaxiale de Ge de haute qualité.
-

4. Démonstration de la robustesse et de la reproductibilité de l'approche : obtention de rugosités inférieures à 2.5 nm après le reconditionnement chimique sur différentes morphologies de piliers variant de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique.

7.1.3 Cyclage de l'approche PEELER

Le **chapitre 5** a permis d'aborder le cyclage de l'approche PEELER pour la fabrication de NMs de Ge. Les objectifs de ce chapitre étaient :

Objectif 3 : Cycler l'approche PEELER

- Réaliser plusieurs itérations du procédé PEELER (au moins deux).
- Obtenir plusieurs générations (au moins deux) de NMs de Ge mono-cristallines et comportant une rugosité faible ($RMS < 5$ nm), utilisable pour la croissance de MJSCs à partir d'un unique substrat parent.
- Évaluer l'impact de la réutilisation du substrat sur la topographie de surface du substrat, de la couche poreuse et des NMs de Ge.

Les résultats de ce chapitre sont les suivants :

1. Démonstration du cyclage PEELER : obtention de trois générations de NMs de Ge par le procédé PEELER.
2. Obtention de membranes utilisables pour l'épitaxie : Les membranes obtenues sont monocristallines et comportent une rugosité souhaitable pour le développement de cellules multi-jonctions ($RMS < 3.2$ nm).
3. Réduction d'un facteur 1.5 de la consommation de Ge dans le cas de trois itérations du procédé.

7.1.4 CMP vs reconditionnement chimique

Le **chapitre 6** conclut ce manuscrit avec une comparaison entre une approche de polissage industrielle (CMP) et l'approche développée dans ce manuscrit. Les objectifs de ce chapitre étaient :

Objectif 4 : Comparer la qualité de la couche épitaxiale après reconditionnement chimique et reconditionnement par CMP

- Démontrer la faisabilité de la mise à l'échelle d'un substrat de 100 mm de diamètre pour l'approche du reconditionnement chimique.
- Démontrer la faisabilité de l'industrialisation de cette approche pour le reconditionnement de substrat.

Nous avons pu formuler les résultats suivants :

1. Une rugosité moyenne de 4,7 nm a été mesurée sur l'ensemble d'un substrat reconditionné par gravure humide, comparée à 3,2 nm pour la méthode CMP.
 2. L'évaluation de l'homogénéité radiale de la rugosité de surface démontre les limites de cette approche en exhibant un phénomène d'ondulation induit par l'inhomogénéité de la solution de gravure.
-

7.2 Contributions originales

Les résultats énoncés ci-dessus ont permis d'établir différentes contributions originales, listées ci-dessous, permettant la rédaction de quatre articles de revue scientifique.

- 1. La première mise en corrélation entre l'évolution de la structure de bande lors de l'exposition à l'air d'une surface de Ge soumise à des nettoyages HF et HCl avec les phénomènes d'oxydation résultant de cette exposition à l'air.**
 - Démonstration de la modification de la composition chimique de surface en fonction de l'agent de gravure utilisé.
 - Démonstration de courbure de bandes positives après gravure modifiant la courbure de bande négative initialement présente.
 - Justification des structures électroniques avec la composition chimique après chaque traitement et en fonction de l'exposition à l'air.
 - 2. L'obtention de durée de vie des porteur de charges minoritaires record après un traitement HF d'un substrat de Ge de type-p (800 μ s).**
 - Démonstration d'une durée de vie record des porteurs minoritaires excédant 800 μ s après un unique nettoyage HF (sans rinçage).
 - 3. La première preuve de concept du reconditionnement chimique pour la réutilisation des substrats de Ge détachés et permettant l'obtention de substrats pouvant être réutilisés.**
 - Première démonstration de réutilisation de substrat de Ge dans le cadre d'une approche par porosification (sèche ou humide) par une approche purement chimique permettant d'éviter l'utilisation coûteuse de la CMP.
 - Démonstration de la robustesse de l'approche en faisant varier la taille des piliers permettant d'envisager cette approche pour d'autres technologies poreuses comme le *Germanium-On-Nothing*.
 - 4. L'obtention d'une couche poreuse sur substrat de Ge reconditionné et utilisable pour la croissance épitaxiale de NMs de Ge.**
 - Première démonstration de la réutilisation d'un substrat détaché de Ge dans le cadre de l'approche PEELER par l'obtention d'une couche poreuse pouvant être réutilisée pour la croissance épitaxiale de membrane de Ge
 - 5. La première preuve de concept du cyclage de l'approche PEELER permettant la première obtention de trois générations de NMs de Ge cristallines et utilisable pour la croissance épitaxiale de matériaux III-V.**
-

- Première démonstration de l'obtention de trois générations de membranes cristallines de Ge et utilisables pour la croissance épitaxiale originaire d'un uniquement substrat parent.

6. La démonstration de la faisabilité de l'approche chimique à l'échelle industrielle.

- Démonstration de la viabilité de l'approche chimique en comparaison de l'approche CMP largement utilisée dans l'industrie du semi-conducteur.
-

7.3 Perspectives

Les membranes de Ge développées *via* l'approche PEELER peuvent permettre de surmonter les différents inconvénients inhérents aux cellules multi-jonctions conventionnelles en permettant le développement de cellules minces à hautes performances. Les travaux établis dans cette thèse permettent de se rapprocher de leur développement à grande échelle, à faible coût et durable. Cependant, diverses études pourraient être réalisées afin d'aboutir à leur réalisation.

7.3.1 Passivation des surfaces de Ge

Perspectives à court terme

- *Étude de l'influence du rinçage* : Une étape de rinçage peut être nécessaire suite au nettoyage acide. Cette étape est cependant marginalement étudiée dans la littérature bien qu'ayant un impact sur la composition chimique et la structure de bande du Ge [149]. Ces rinçages peuvent être aqueux ou organiques. Il pourra être intéressant d'investiguer ces différents types de rinçages (*e.g.* rinçage à l'eau, rinçage éthanol ou encore rinçage isopropanol) sur la composition en surface ainsi que la courbure de bande dans le cas des nettoyages HF et HCl étudiés au [chapitre 3](#).
 - *Modification de l'agent acide de nettoyage* : Différents agents de nettoyages se sont révélés efficaces afin d'obtenir des surfaces de Ge avec peu de suboxydes ou encore des passivations chimiques par adatoms, *i.e.*, HBr, HI [30]. En effet, les atomes Br et I comporte un rayon covalent plus important que Cl ainsi qu'une électronégativité plus faible. Ces deux paramètres peuvent influencer d'une part la stabilité chimique de la passivation mais aussi la courbure de bande et la passivation par effet de champ qui en résulte. Cependant l'étude de la structure de bande ainsi que l'impact sur la durée de vie des porteurs restent marginales dans la littérature. Il pourra être intéressant d'élargir les méthodes d'investigation utilisées dans ces travaux à ces agents de nettoyage.
 - *Modification du substrat d'étude* : L'ensemble des résultats présentés au [chapitre 3](#) se concentre sur un substrat de Ge de type p orienté selon le plan cristallin (100). Cependant l'orientation du substrat va induire une concentration de liaisons pendantes différentes, *i.e.*, un substrat orienté selon le plan (111) va présenter 2 liaisons pendantes en moyenne par atome de Ge contre 1 pour un substrat aligné selon le plan (100). Cette différence de liaison pendante va induire une réactivité différente face aux agents acides halogénés pouvant induire une différence sur la composition chimique de surface mais aussi la courbure de bande. Enfin il pourra être intéressant de faire varier la résistivité du substrat de même que la nature de son dopage.
-

- *Ajout d'une couche de diélectrique* : Comme indiqué au **chapitre 2** ainsi que dans l'Annexe A.2, l'ajout d'une couche de passivation à la surface du Ge après le nettoyage chimique permet d'obtenir une passivation de la surface stable dans le temps malgré l'exposition à l'air. Par exemple, l'empilement a-Si :H /Al₂O₃ semble prometteur [23, 24]. En effet de très faibles vitesses de recombinaisons (<10 cm/s) ont été obtenues sur Ge de type p par combinaison d'une excellente passivation chimique par la couche de silicium amorphe et les charges fixes négatives présentes dans la couche d'alumine permettant une passivation par effet de champ. Bien que performante, l'étude de l'impact des différents agents de nettoyages mentionnés précédemment sur les performances de passivation reste à démontrer.

Perspectives à long terme

- *Étude expérimentale de la réduction de l'épaisseur de Ge sur les performances d'une MJSC mince* : L'étude de l'impact de l'amincissement des MJSCs, *i.e.*, avec une épaisseur de Ge comprise entre 5 à 10 µm, reste cantonnée à des simulations et des prévisions mathématiques. Il pourra alors être envisagé de développer des MJSCs minces par l'approche PEELER ou par amincissement plasma [150] ou chimique [78], afin d'étudier l'impact de la réduction de l'épaisseur sur les performances des cellules. Cette étude pourra permettre de confirmer expérimentalement la nécessité de la couche de passivation du Ge ainsi que le développement de son intégration sur la face arrière de la cellule.
- *Intégration d'une couche de passivation* : Le développement des cellules minces permettra de développer l'intégration des contacts métalliques sur la face arrière en combinaison avec le dépôt diélectrique. En effet, en présence d'une couche diélectrique passivante, il est nécessaire d'ajouter une étape de fabrication afin de mettre en contact la sous-cellule de Ge et les contacts métalliques sur la face arrière de la cellule. Différents procédés pourront alors être envisagés comme la photolithographie [151, 152] ou l'ouverture laser [153, 154] afin de réaliser le contact ohmique entre le Ge et le contact métallique.

7.3.2 Reconditionnement et réutilisation du substrat

Perspectives à court terme

- *Modification de la solution de gravure* : L'ensemble des résultats mentionnés aux **chapitre 4** et **chapitre 5** portent sur une solution à base de HF. Cependant ces solutions sont réputées pour rugosifier la surface après la gravure [30]. Il pourra être envisagé de compléter le procédé de reconditionnement développé dans ces travaux de thèse par l'ajout
-

de différents bains de gravure afin de réduire la rugosité de surface obtenue après le procédé de reconditionnement. De même, il pourra être envisagé de modifier la composition de cette solution de reconditionnement en investigant d'autres agents de gravure comme HBr ou HI.

- *Augmenter le nombre d'itérations du procédé PEELER* : Les résultats présentés au **chapitre 5** porte sur un nombre d'itération relativement faible (uniquement trois itérations). Il pourra donc être intéressant d'augmenter ce nombre d'itérations à 5 voire 10 cycles afin d'observer l'évolution de la rugosité et de la topographie de la surface du substrat reconditionné successivement avec un grand nombre de cycle. Cette étude pourra permettre d'analyser le nombre de cycles réalisables avant la nécessité d'appliquer le procédé de CMP pour le reconditionnement de substrat, *i.e.*, obtention d'une rugosité de surface de la membrane incompatible avec la croissance de matériaux III-V de haute qualité cristalline ou l'obtention d'une membrane polycristalline ou amorphe. Cette étude permettra d'affiner les estimations de consommation de Ge par l'approche PEELER ainsi que les réductions de coûts de production.
- *Réaliser la croissance de matériaux III-V sur substrat reconditionné* : Les résultats présentés dans ce manuscrit se concentrent uniquement sur la membrane de Ge, il pourra être intéressant d'utiliser les membranes obtenues dans ces travaux pour la croissance de matériaux III-V pour la fabrication de MJSCs. Cette étude permettra d'investiguer l'impact de la rugosité de surface de la membrane de Ge sur la qualité cristalline et électronique des matériaux III-V.
- *Réaliser une cellule solaire mono-jonction GaAs sur substrat reconditionné* : La preuve de concept d'une cellule GaAs obtenue par l'approche PEELER a été démontrée récemment [8]. Il pourra donc être intéressant de réaliser ce procédé de fabrication sur les différentes générations de membranes de Ge obtenues dans ces travaux de thèse afin d'observer l'impact de la rugosité de la membrane sur les performances de cette cellule.
- *Étude de l'impact des défauts de surface sur les performances d'une cellules GaAs* : Enfin, il pourra être intéressant de réaliser le procédé PEELER à l'échelle d'un substrat 100 mm et de comparer l'impact des potentiels défauts de surface persistant après le reconditionnement sur les performances des cellules. Ce type d'étude a notamment permis d'affiner la catégorisation des défauts présents lors de plusieurs itérations du procédé de *Spalling* [60].

Perspectives à long terme

- *Réalisation d'une structure solaire triple-jonction par l'approche PEELER* : A plus long terme, il sera intéressant d'étudier l'impact du cyclage de l'approche PEELER sur les performances d'une cellule triple-jonction afin d'obtenir l'évolution des performances de cette structure en fonction du nombre d'itération du procédé PEELER. L'un des objectifs de l'étude cyclique sur les performances de la cellule serait de déterminer le nombre de cycle à partir duquel le reconditionnement CMP serait obligatoire afin d'obtenir des performances données.
-

CHAPITRE 8

Listes des contributions

8.1 Publications

A. Chapotot, B. Ilahi, J. Arias-Zapata, T. Hanuš, A. Ayari, G. Hamon, J. Cho, K. Dessein, M. Darnon et A. Boucherif, Germanium Surface Wet-Etch-Reconditioning for Porous Lift-off and Substrate Reuse, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2023.

(DOI : 10.1016/j.mssp.2023.107851.)

A. Chapotot, J. Chrétien, O. Fesienko, E. Pargon, J. Cho, K. Dessein, A. Boucherif, G. Hamon et M. Darnon, Enhancing minority carrier lifetime in Ge : Insights from HF and HCl cleaning procedures, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, (Accepté)

A. Chapotot, B. Ilahi, T. Hanuš, G. Hamon, J. Cho, K. Dessein, M. Darnon et A. Boucherif, Sequential fabrication of Multiple Ge Nanomembranes from a Single Substrate : Towards Sustainable Recycling of Ge Substrates, *Sustainable Materials and Technologies* (Sous revision)

N. Paupy, Z. Oulad Elhmaidi, **A. Chapotot** (*co-first author*), T. Hanuš, J. Arias-Zapata, B. Ilahi, A. Heintz, A. Pougoué Mbeunmi, R. Arvinte, M. Reza Aziziyan, V. Daniel, G. Hamon, J. Chrétien, F. Zouaghi, A. Ayari, L. Mouchel, J. Henriques, L. Demoulin, T. Mamoudou Diallo, P. Provost, H. Pelletier, M. Volatier, R. Kurstjens, J. Cho, G. Courtois, K. Dessein, S. Arcand, C. Dubuc, A. Jaouad, N. Quaegebeur, R. Gosselin, D. Machon, R. Arès, M. Darnon et A. Boucherif, Wafer-scale detachable monocrystalline Germanium nanomembranes for the growth of III-V materials and substrate reuse, *Nanoscale advances*, 2023. (DOI : 10.1039/D3NA00053B)

T. Hanuš, B. Ilahi, **A. Chapotot**, H. Pelletier, J. Cho, K. Dessein et A. Boucherif, Wafer-scale Ge freestanding membranes for lightweight and flexible optoelectronics, *Materials today advances*, 2023. (DOI : 10.1016/j.mtadv.2023.100373)

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 Multi-Junction Solar Cells, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2023 (Sous corrections).

8.2 Conférences

A. Chapotot, B. Ilahi, T. Hanuš, G. Hamon, J. Cho, K. Dessein, C. Dubuc, M. Darnon, A. Boucherif. (Mai – Juin 2023), Germanium substrate reusability : A cost-effective and sustainable manufacturing path for III-V solar cells (Oral), European Material Research Society, spring meeting, Strasbourg, France.

A. Chapotot, B. Ilahi, T. Hanus, G. Hamon, J. Cho, K. Dessein, C. Dubuc, M. Darnon, A. Boucherif. (Juin 2023), Multi-reuse of Ge substrates : Towards cost-effective and sustainable III-V solar cells fabrication (Poster), 50th IEEE Photovoltaics Specialists Conference (PVSC), San Juan, USA.

A. Chapotot, B. Ilahi, T. Hanus, G. Hamon, J. Cho, K. Dessein, C. Dubuc, M. Darnon, A. Boucherif. (Juin 2023), Multi-reuse of Ge substrates : Towards cost-effective and sustainable III-V solar cells fabrication (Poster), Journée 3IT-nano, Jouvence, Canada.

A. Chapotot, J. Chrétien, O. Fesiienko, E. Pargon, B. Ilahi, J. Cho, G. Courtois, K. Dessein, A. Boucherif, G. Hamon and M. Darnon. (Mai-Juin 2023), Band bending and surface composition analysis by p-ARXPS and their impact on minority carrier lifetime after germanium wet etching (Poster), European Material Research Society, spring meeting, Strasbourg, France.

A. Chapotot, J. Arias-Zapata, J. Chrétien, T. Hanus, N. Paupy, V. Daniel, G. Hamon, B. Ilahi, M. Darnon, A. Boucherif. (Juillet 2022), Reuse of Ge substrates for cost-effective fabrication of III-V/Ge thin solar cells (Poster), Colloque du laboratoire LN2, Annecy, France.

A. Chapotot, J. Arias-Zapata, J. Chrétien, T. Hanus, N. Paupy, V. Daniel, G. Hamon, B. Ilahi, M. Darnon, A. Boucherif. (Juin 2022), Reuse of Ge substrates for cost-effective fabrication of III-V/Ge thin solar cells (Poster), IEEE 49th Photovoltaics Specialists Conference (PVSC), Philadelphia, USA.

A. Chapotot, J. Arias-Zapata, J. Chrétien, T. Hanus, N. Paupy, V. Daniel, G. Hamon, B. Ilahi, M. Darnon, A. Boucherif. (Avril 2022), Reuse of Ge substrates for cost-effective fabrication of III-V/Ge thin solar cells (Poster), Ecole d'été des Houches, France.

N. Paupy, Z. O. Elhmaidi, **A. Chapotot**, T. Hanuš, J. Arias-Zapata, B. Ilahi, A. Heintz, A. B. Pougoué Mbeunmi, R. Arvinte, M. R. Aziziyani, 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. Dessein, S. Arcand, C. Dubuc, A. Jaouad, N. Quaegebeur, R. Gosselin, D. Machon, R. Arès, M. Darnon and A. Boucherif, (Juillet 2022), PEELER process : wafer scale epitaxial layer release and substrate reuse, (Poster), AEMF conference, Boston, USA

ANNEXE A

Informations complémentaires à l'état-de-l'art

Contribution et structure du chapitre : Cette annexe présente des informations complémentaires au **chapitre 2** portant sur la revue de littérature entourant le sujet de thèse. Cette annexe se décompose en trois sections portant sur les performances des cellules en fonction de l'épaisseur de Ge, la passivation du Ge par dépôt diélectrique, et les mécanismes chimiques intervenant lors de la gravure humide du Ge.

A.1 Caractéristiques des cellules solaires et détails de l'impact de la réduction de l'épaisseur de Ge

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{(N_A + \Delta n) \Delta n}{n_i^2} \right) \quad (\text{A.1})$$

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{OC} I_{SC}} = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0.72)}{v_{oc} + 1} \quad (\text{A.2})$$

$$I_{sc} = J_{sc} A = qG(L_n + L_p)A \quad (\text{A.3})$$

$$\eta = \frac{I_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{in}} \quad (\text{A.4})$$

Avec k la constante de Boltzmann, T la température, q la charge élémentaire, n_i la densité de porteur intrinsèque du semi-conducteur et Δn la densité de porteurs injectée, v_{oc} la tension de circuit ouvert normalisée ($v_{oc} = \frac{q}{nkT} V_{oc}$), J_{sc} correspond à la densité de courant de court-circuit, G le taux de génération de porteurs libres, L_p et L_n les longueurs de diffusion respectivement des trous et des électrons. A la surface de la cellule, P_{MP} la puissance maximale générée et P_{in} la puissance incidente lors de l'éclairement de la jonction.

En l'absence de recombinaisons de surface, pour une simple jonction en germanium, la tension de circuit ouvert (V_{OC}) augmente, entraînant également une augmentation du facteur de remplissage (FF). Ceci résulte d'une diminution des pertes dues aux recombinaisons en volume, entraînant une augmentation de la densité de porteurs injectés (Δn).

En revanche, la densité de courant en court-circuit (J_{SC}) diminue en raison d'une diminution de l'absorption des photons incidents par une épaisseur de germanium plus faible (diminution du taux de génération des porteurs libres correspondant au terme G). En réalité, la réduction de l'épaisseur de la couche de germanium accentue l'impact des phénomènes de surface. Il en résulte une perte d'électrons collectés, affectant le J_{SC} (diminution de G), le V_{OC} et le FF (diminution de Δn). Ces diminutions entraînent alors une réduction du rendement de la cellule (η).

A.2 Passivation du Ge : dépôts diélectriques

Différents dépôts diélectriques ont été élaborés pour passiver les surfaces de Ge et sont présentés dans le Tableau A.1. À noter que dans ce tableau, l'efficacité de la passivation est quantifiée par la vitesse de recombinaison de surface (SRV, [cm/s]) définie ci-dessus (Éq. A.5) [155] :

$$S_{eff,max} = \frac{W}{2\tau_{eff}} \quad (\text{A.5})$$

Avec W l'épaisseur du substrat, τ_{eff} et τ_{bulk} les durées de vie effective et dans le matériau massif, respectivement. τ_{bulk} est généralement pris très grand étant donné la haute qualité cristalline des matériaux utilisés pour la réalisation des cellules solaires et τ_{eff} est généralement mesuré expérimentalement. Au [chapitre 3](#), cette grandeur a été mesurée par la méthode MDPspot [156–160]. Pour plus d'informations, le lecteur peut se référer aux travaux de revue de Bonilla *et al.* [155].

Il ressort de ces données que les couches de silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) permettent d'obtenir une très bonne passivation chimique, c'est-à-dire une réduction des défauts à la surface par la complétion des liaisons pendantes surfaciques [22, 112]. Parallèlement, cette passivation peut être renforcée par l'incorporation d'une couche diélectrique comportant des charges fixes négatives (pour un semi-conducteur de type p) qui va induire une courbure de bande positive à la surface du semi-conducteur. C'est notamment le cas pour les couches d'alumine (Al_2O_3) [22–24, 161].

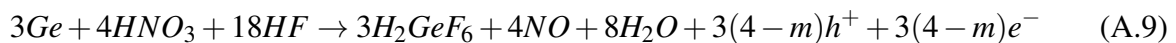
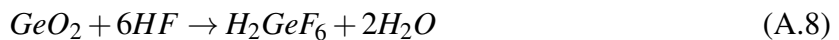
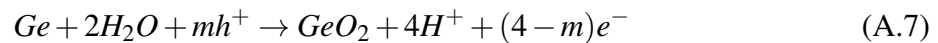
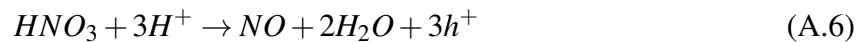
Récemment, les travaux de Janz *et al.* [114] et de Weiss *et al.* [113, 162] ont permis de montrer expérimentalement l'intérêt de l'ajout d'une couche de passivation sur la face arrière des MJSCs.

TABLEAU A.1 État de l'art de la passivation du Ge par dépôt diélectrique

Substrat	Film	Technique de dépôt	SRV (cm/s)	Ref
c-Ge(p) 1-3 Ω .cm	GeO ₂	Oxydation thermique	70	[109]
c-Ge(p) 1-3 Ω .cm	SiN _x	PECVD	10-700	[23]
c-Ge(n, p) 1-11 Ω .cm	a-Si :H	PECVD	7-17	[22, 112]
c-Ge(p) 1-3 Ω .cm	SiC _x	PECVD	45	[113, 114, 162]
c-Ge(n, p) 0,1-3 Ω .cm	Al ₂ O ₃	PEALD	91-170	[22, 23]
c-Ge(n) 1-20 Ω .cm	Al ₂ O ₃	ALD	6,6-207	[22, 24]
c-Ge(p) 1-3 Ω .cm	a-Si :H/ Al ₂ O ₃	PECVD/ALD	2,7	[22]
c-Ge(p) 1,2 Ω .cm	SiC _x / Al ₂ O ₃	PECVD/ALD	18-25	[161]
c-Ge(n) 18-37 Ω .cm	GeO ₂ / Al ₂ O ₃	Oxydation thermique / ALD	9-15	[111]

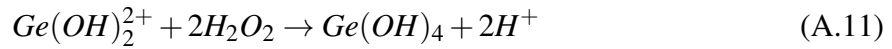
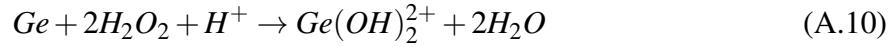
A.3 Mécanismes chimiques : gravure humide du Ge

La présente section permet d'expliciter les mécanismes chimiques qui interviennent lors des différentes gravures humides du Ge. En présence d'acide nitrique (HNO₃), l'oxydation repose sur un mécanisme de gravure *electroless* (Figure A.1a). Dans ce mécanisme, la réduction de l'agent oxydant à la surface du Ge produit les trous nécessaires à la dissolution des composés oxydés selon l'équation (Eq. A.6). Les trous permettent l'oxydation du Ge (Eq. A.7). Enfin, l'agent complexant, ici le HF, permet la dissolution de l'oxyde (Eq. A.8). L'équation bilan de ce mécanisme est exprimée en équation (Eq. A.9) avec h^+ représentant les trous, m le nombre moyen de trous requis pour dissoudre un atome de Ge, et e^- les électrons [78, 92, 138, 163].

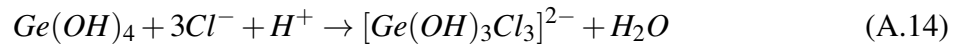
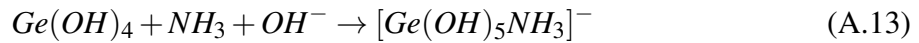


À l'opposé, en présence de peroxyde d'hydrogène, le mécanisme semble être chimique, en accord avec les travaux de Gerischer *et al.* [94]. Ce mécanisme a été par la suite confirmé par les travaux de Huygens *et al.* [12] et Abrenica *et al.* [35]. Il repose sur la formation d'un intermé-

diaire de surface agissant comme un précurseur de la gravure chimique (Éq. A.10, Figure A.1b). Cet intermédiaire se transforme en $Ge(OH)_4$, suivi de sa dissociation en H_2GeO_3 , qui est stable en solution aqueuse (Éq. A.11-A.12). Les solutions de gravure basées sur cet agent oxydant présentent des vitesses de gravure assez faibles, comprises entre 0 et 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ [93].



À la suite de cette étape d'oxydation et pour augmenter la vitesse de dissolution, un agent de gravure va agir comme un agent complexant des produits oxydés. Les équations (A.13-A.15) représentent les équations bilans de l'action complexante de NH_4OH , HF et HCl , respectivement [12, 35], sur les composés oxydés.



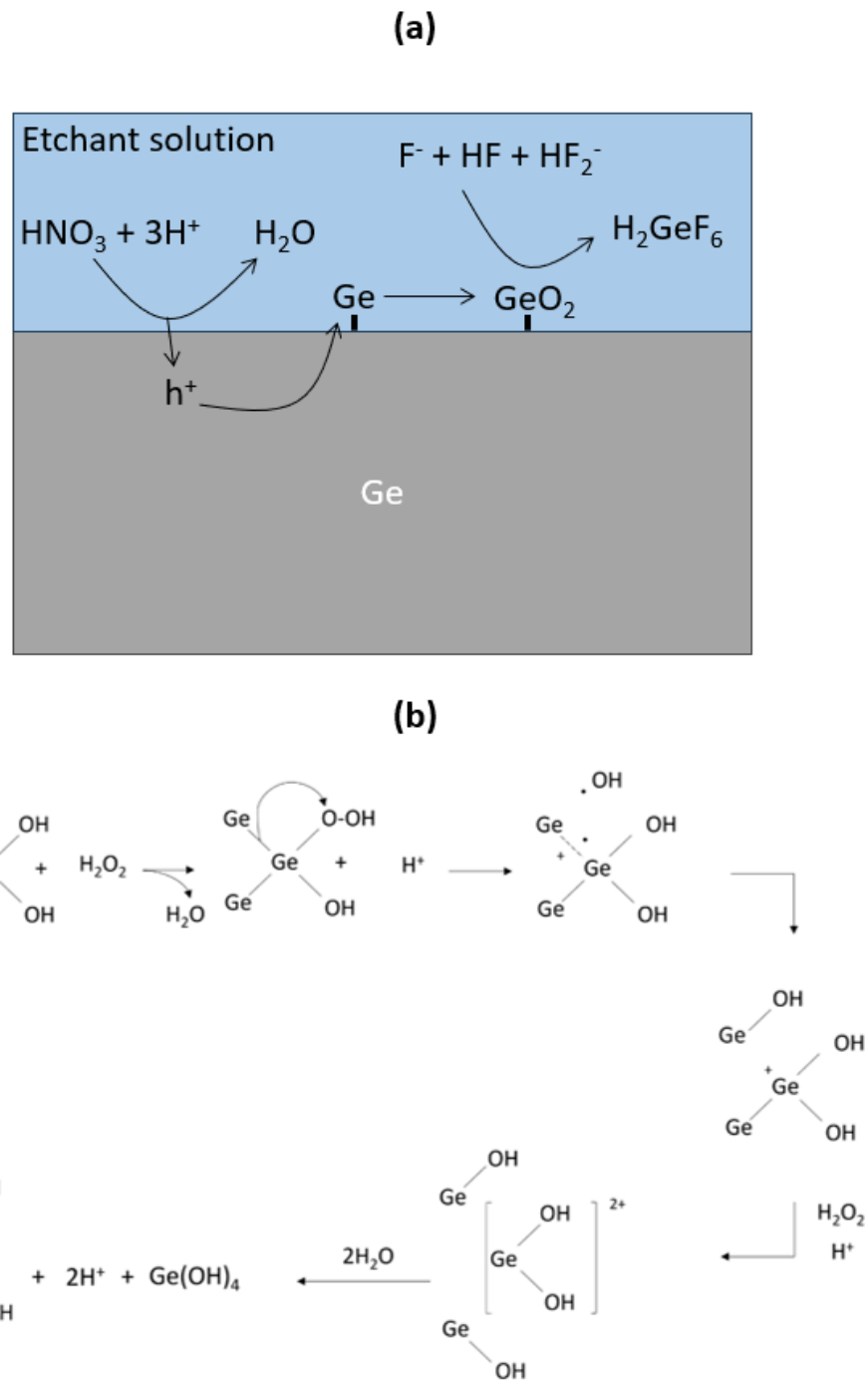


FIGURE A.1 (a) Mécanisme de gravure en présence d'acide nitrique. (b) Mécanisme d'attaque oxydante du peroxyde d'hydrogène sur Ge [12].

ANNEXE B

Article : l'approche PEELER : Vers la fabrication de membranes de Ge

Contribution et Structure du Chapitre : Cette annexe présente une vue d'ensemble du procédé PEELER, de la porosification jusqu'au reconditionnement du substrat, en passant par les étapes d'épitaxie du Ge et des matériaux III-V. Elle est constituée d'un article publié dans la revue *Nanoscale Advances*. Cet article résulte d'une collaboration entre plusieurs étudiants, représentant les différentes étapes mentionnées précédemment. Cette annexe vise à élargir les connaissances et à définir le procédé PEELER de manière plus approfondie.

B.1 Avant-propos

Auteurs et affiliations : 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} and 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 Boulevard de l'Université, Sherbrooke, J1K OA5, QC, Canada

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

+ Ces auteurs ont contribué de façon égale.

Date d'acceptation : 30 Mai 2023

Etat d'acceptation : Version finale publiée

Revue : Nanoscale Advances

Référence : [100]

Titre en français : Nanomembranes de germanium monocristallin détachables à l'échelle du substrat pour la croissance de matériaux III-V et la réutilisation du substrat

Titre en anglais : Wafer-scale detachable monocrystalline Germanium nanomembranes for the growth of III-V materials and substrate reuse.

Contribution des auteurs : N. Paupy, Z. O. Elhmaidi, A. Chapotot, T. Hanuš et J. Arias-Zapata ont contribué de manière égale à ce travail.

N.Paupy, Z.O.Elhmaidi, A.Chapotot, T.Hanuš, J.Arias-Zapata : Conceptualisation, Méthodologie, Validation, Analyse formelle, Investigation, Rédaction - Version originale, Rédaction - Révision et édition, Visualisation, Supervision. B.Ilahi : Conceptualisation, Méthodologie, Validation, Rédaction-RevueandÉdition, Supervision. A.Heintz, A.B.P.Mbeunmi : Conceptualisation, Méthodologie, Investigation, Rédaction-Revue et Révision. R.Arvinde, M.R.Aziziyani : Validation, Supervision, Rédaction-RevueandÉdition V.Daniel, F.Zouaghi, A.Ayari, L.Mouchel, J.Henriques, L.Demoulin, H.Pelletier : Analyse des données, Rédaction-Revue et Révision. G.Hamon : Rédaction-Revue et Révision, Supervision. J.Chretien : T.Mamoudou Diallo : Investigation, Rédaction-Revue-Correction, Supervision M.Volatie, : Supervision, rédaction-relecture-révision. R.Kurstjens, J.Cho, G.Courtois, K.Dessein, S.Arcand, C.Dubuc : Analyse des données, validation, Rédaction-RevueandÉdition. A.Jaouad, N.Quaegebeur, R.Gosselin, D.Machon, R.Arès : Analyse des données, validation, rédaction-révision-révision, supervision. M.Darnon : Analyse des données, validation, Rédaction-Correction, Supervision. A.Boucherif : Conceptualisation, méthodologie, analyse des données, validation, Rédaction-Revue-Edition, Supervision, Planification du projet, Acquisition des fonds.

Contribution de l'auteur : L'auteur a contribué à la conceptualisation de la section portant sur le reconditionnement et la réutilisation du substrat ([sous-section B.5.3](#) ci-dessous) en lien direct avec les [chapitre 4](#) et [chapitre 5](#). De plus, il a réalisé les investigations et la visualisation des résultats ainsi que des figures présentées dans cet article, ainsi que la rédaction de cette section en particulier. Enfin, l'auteur a participé à l'élaboration de l'article final, de sa conception à son écriture, ainsi qu'aux corrections et aux révisions précédant l'acceptation de l'article.

Résumé Français : Le germanium (Ge) est de plus en plus utilisé comme substrat pour les dispositifs optoélectroniques, photovoltaïques et électroniques à haute performance. Ces dispositifs sont généralement réalisés sur des substrats de Ge épais et rigides fabriqués par des techniques classiques de manufacture de substrats. Les nanomembranes (NM) constituent une alternative à cette approche en offrant des dimensions latérales à l'échelle de la plaquette, une réduction du poids, une limitation des déchets et un bon rapport coût-efficacité. Nous présentons ici le processus PEELER (Porous germanium Efficient Epitaxial LayEr Release), qui consiste à fabriquer des NMs Ge détachables à l'échelle de la plaquette sur du Ge poreux (PGe) et à réutiliser le substrat. Nous démontrons la croissance de NMs de Ge de qualité monocristalline, comme le révèle la caractérisation par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HR-TEM). Avec une rugosité de surface inférieure à 1 nm, les NMs Ge conviennent à la croissance de matériaux III-V. En outre, la couche mince permet le détachement des NMs Ge. Enfin, nous démontrons le processus de reconditionnement par gravure humide du substrat Ge, permettant sa réutilisation, afin de produire plusieurs NMs à partir d'une seule plaquette de base. Le procédé PEELER réduit considérablement la consommation de Ge dans le processus de fabrication, ouvrant la voie à une nouvelle génération de dispositifs optoélectroniques flexibles à faible coût.

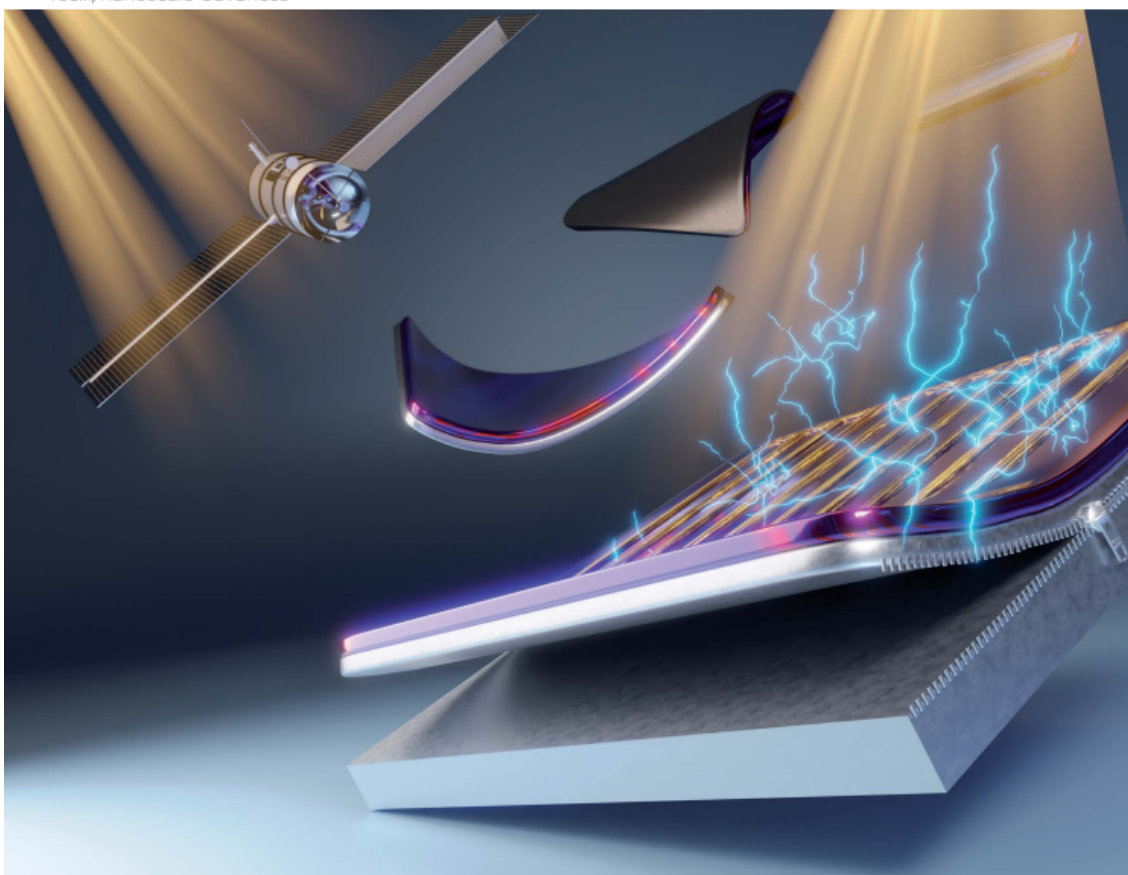
Mots-clés : Nanomembrane de germanium, Ge mésoporeux, plateforme pour l'épitaxie III-V, réutilisation du substrat, décollage des couches, diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission des semi-conducteurs.

Résumé graphique :

Nanoscale Advances

Volume 5
Number 18
21 September 2023
Pages 4613-5156

rsc.li/nanoscale-advances



ISSN 2516-0230



ROYAL SOCIETY
OF CHEMISTRY

PAPER

N. Paupy, Z. O. Elhmaidi, A. Chapotot, T. Hanuš,
J. Arias-Zapata and A. Boucherif, *et al.*
Wafer-scale detachable monocrystalline germanium
nanomembranes for the growth of III-V materials and
substrate reuse



NCNST

FIGURE B.1 Résumé graphique

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}, Ruffi Kurstjens^c, Jinyoun Cho^c, Guillaume Courtois^c, Kristof Dessein^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} and Abderraouf Boucherif^{a,b}

^aInstitut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada

^bLaboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-3463, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada

^cUmicore Electro-Optic Materials, Watertorenstraat 33, 2250, Olen, Belgium

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

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

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

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

*N. Paupy, Z. O. Elhmaidi, A. Chapotot, T. Hanuš and J. Arias-Zapata contributed equally to this work.

Corresponding authors : abderraouf.boucherif@usherbrooke.ca

KEYWORDS : Germanium nanomembrane, mesoporous Ge, template for III-V epitaxy, Substrate reuse, layer lift-off, X-ray diffraction, Transmission electron microscopy of semiconductors.

B.2 Abstract

Germanium (Ge) is increasingly used as a substrate for high-performance optoelectronics, photovoltaics, and electronic devices. These devices are usually grown on thick and rigid Ge substrates manufactured by classical wafering techniques. Nanomembranes (NMs) provide an alternative to this approach while offering wafer-scale lateral dimensions, weight reduction, waste limitation, and cost effectiveness. Herein, we introduce the Porous germanium Efficient Epitaxial LayEr Release (PEELER) process, which consists of the fabrication of wafer-scale detachable Ge NMs on porous Ge (PGe) and substrate reuse. We demonstrate the growth of Ge NMs with monocrystalline quality as revealed by high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) characterization. Together with the surface roughness below 1 nm, it makes the Ge NMs suitable for growth of III-V materials. Additionally, the nanoengineered weak layer enables the detachment of the Ge NMs. Finally, we demonstrate the wet-etch-reconditioning process of the Ge substrate, allowing its reuse, to produce multiple free-standing NMs from a single parent wafer. The PEELER process significantly reduces the consumption of Ge in the fabrication process, paving the way for a new generation of low-cost flexible optoelectronics devices.

B.3 Introduction

Free-standing semiconductor nanomembranes (NMs) draw tremendous attention in field of nanoscience and engineering for their unique mechanical and structural properties [164]. In this regard, they represent a powerful building block for monocrystalline growth, layer release, and transfer to any target substrate [165]. This enables to leverage semiconductor material properties and the manufacturing of novel devices such as transistors [166], sensors [167], photodetectors [168, 169] and photovoltaic devices [10]. Additionally, NMs allow a significant reduction in material consumption compared to substrates manufactured by conventional wafering techniques [170, 171]. This is especially appealing in the case of critical and expensive materials such as germanium (Ge) [18]. 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 [134, 172]. By drastically reducing the Ge amount, the NMs allow to develop light-weight 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 [4]. The NMs strategy further complements the on-going efforts in development of a sustainable process flow from Ge extraction to device processing [3, 18].

In recent years, various strategies for fabrication of detachable membranes and substrate reuse have been proposed. For example, Smart-CutTM process [173, 174] pioneered the fabrication of NMs on oxide substrates, using ion implantation to create separation interface in parent sub-

strate, 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 [51, 175]. 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 [52]. 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 [60]. Recently, another technique called Germanium-on-Nothing [10, 54] (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 [10, 54]. Similar result can be also achieved using different nanostructures such as porous layers [55, 68, 70]. 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 [61], (ii) Growth of a monocrystalline Ge NM on porous Ge (PGe) [68], (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 [25]. 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.

B.4 Experimental section

B.4.1 PEELER approach

The PEELER approach is illustrated by four steps as shown in the Figure B.2. (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 [70]. 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 more NMs.

B.4.2 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 [61].

B.4.3 Epitaxial Growth

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 [149]. 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 [30]. Ge and GaAs were grown in a hybrid VG Semicon V90F CBE/MBE reactor [176, 177], 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 B.8. After the epitaxial growth, the NM was separated from the parent substrate using a vertical mechanical pulling.

B.4.4 Material Characterizations :

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 μm². 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

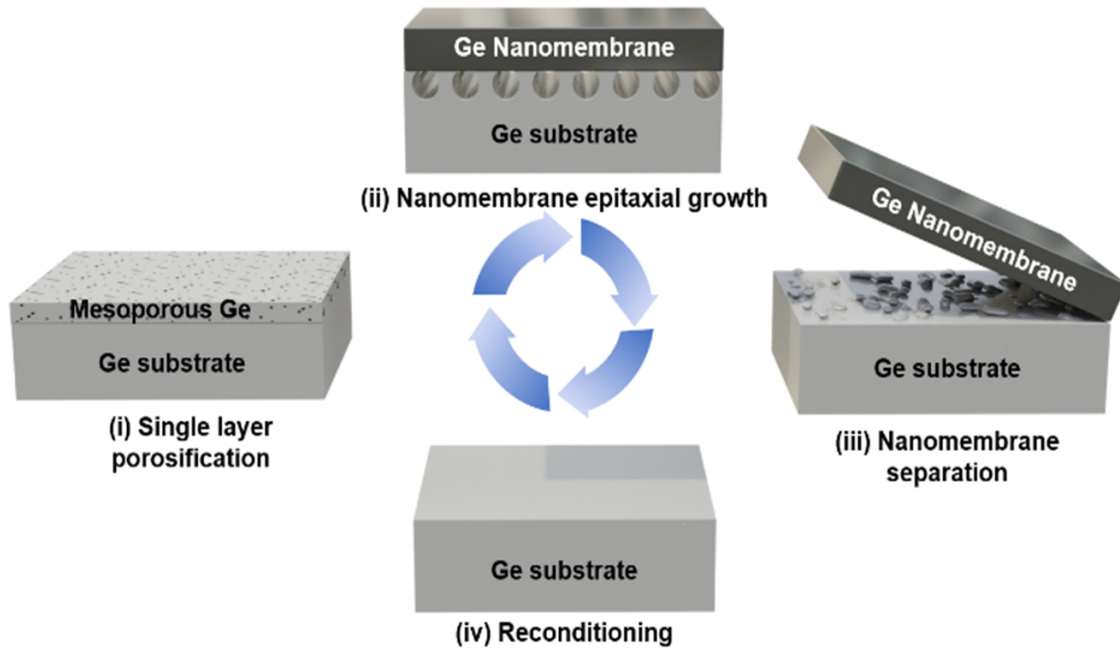


FIGURE B.2 Schematic illustration of Ge NMs fabrication and substrate reuse by the PEELER process.

was evaluated using high-resolution transmission electron microscope (HRTEM, Talos 200X) and high-resolution X-ray diffractometer (SMARTLAB, Rigaku).

B.5 Results and discussion

B.5.1 Epitaxial growth of Ge NMs on PGe

The PEELER cycle starts with the formation of a uniform PGe layer by BEE. The cross-sectional SEM image (Figure B.3a) 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 B.3b-c). The mean thickness of the PGe layer is 174 ± 3 nm (Figure B.3c) which is consistent with SEM image analysis (Figure B.3a). In terms of porosity, the mean value is $42 \pm 1\%$ (Figure B.3b). 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 (Figure B.3). 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 B.3d. The initial LT Ge buffer has for

purpose to create a crystalline seeding layer for further growth [26], 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 B.3d), 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 [70, 141], 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 [178, 179], InP [180] and GaN [181, 182].

After the growth, the visual inspection of the 100 nm Ge NM shows a mirror-like surface (Figure B.3e). To investigate the surface quality of the Ge NM, an AFM surface analysis was performed. Figure B.3f 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).

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 B.4a) shows three regions: the Ge substrate, the weak layer, and the Ge NM. No defects nor dislocations are observed in the Ge epi-layer, which is further supported by HRTEM zoom at the pillar/Ge buffer interface shown in Figure B.4b. 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 B.4a-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 B.4a-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 B.4c-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 B.4d-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 [36]. Therefore, HRTEM observations demonstrate the successful growth of single-crystal Ge on PGe/Ge substrates with the same crystal orientation.

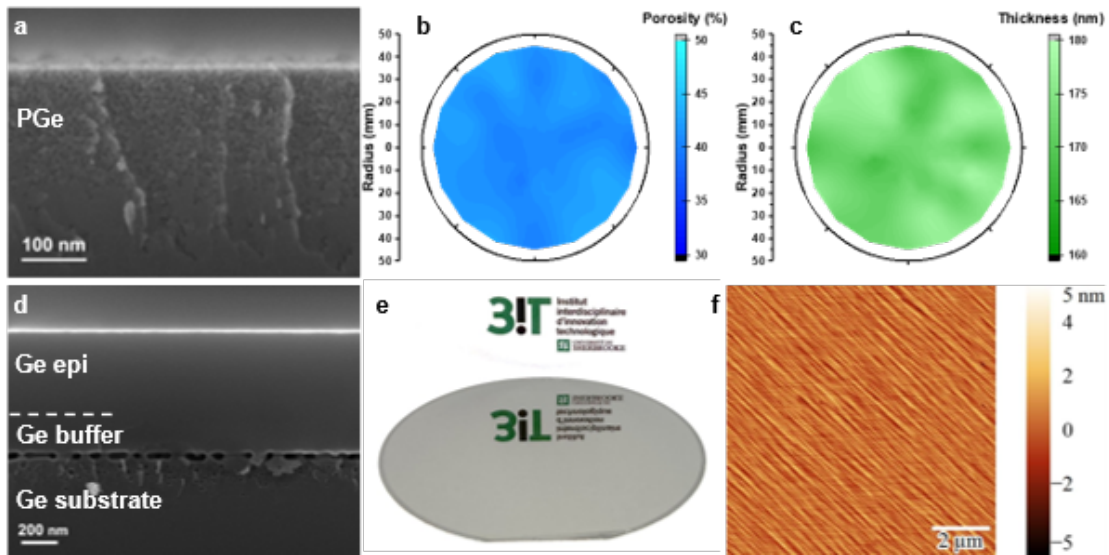


FIGURE B.3 (a) Cross-sectional SEM image of PGe layer. Ellipsometry mapping of the (b) porosity and (c) thickness across the 100 mm PGe wafer. (d) Cross-sectional SEM image of the epitaxial Ge NM. (e) Optical image of a typical epitaxial Ge grown on PGe/Ge at wafer-scale. (f) AFM scan of the Ge NM surface with RMS roughness of 0.7 nm.

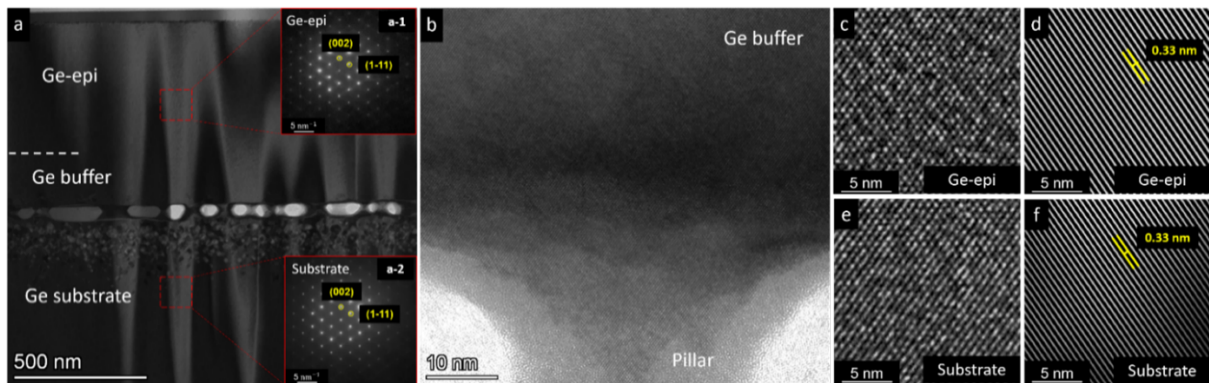


FIGURE B.4 (a) Cross sectional TEM image of the epi-layer Ge structure, the contrast variation is due to thickness fringes induced by focused ion beam (FIB) milling. Insets in (a) are the selected-area electron diffraction (SAED) patterns from Ge epi-layer (a-1) and substrate (a-2), taken along $[110]$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

B.5.2 GaAs growth on Ge/PGe structure

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 B.5a-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 B.10 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 B.5c-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 [183], leaving a fully strained layer. These results demonstrate the compatibility of Ge NMs with III-V materials.

B.5.3 Substrate reconditioning and reuse

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 [25]. After Ge NMs separation, the RMS surface roughness of the substrate is 20.1 nm (Figure B.6a-c). This is due to the presence of porous layer residues (Figure B.9 of the Supporting Information). This leads to the formation of inhomogeneous PGe layer with defects, making it unsuitable for a further epitaxial regrowth [184, 185]. To remove these residues, the substrate was etched in a HF-based aqueous solution, with H_2O_2 [95]. The combined use of an oxidizing agent (H_2O_2) and an etching agent (HF) allows etching of the substrate surface [186]. Then, we demonstrated that a high concentration of H_2O_2 compared to HF and water resulted in an efficient surface flattening with an RMS roughness of 1.3 nm (Figure B.6d).

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 B.9). 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 B.6a-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

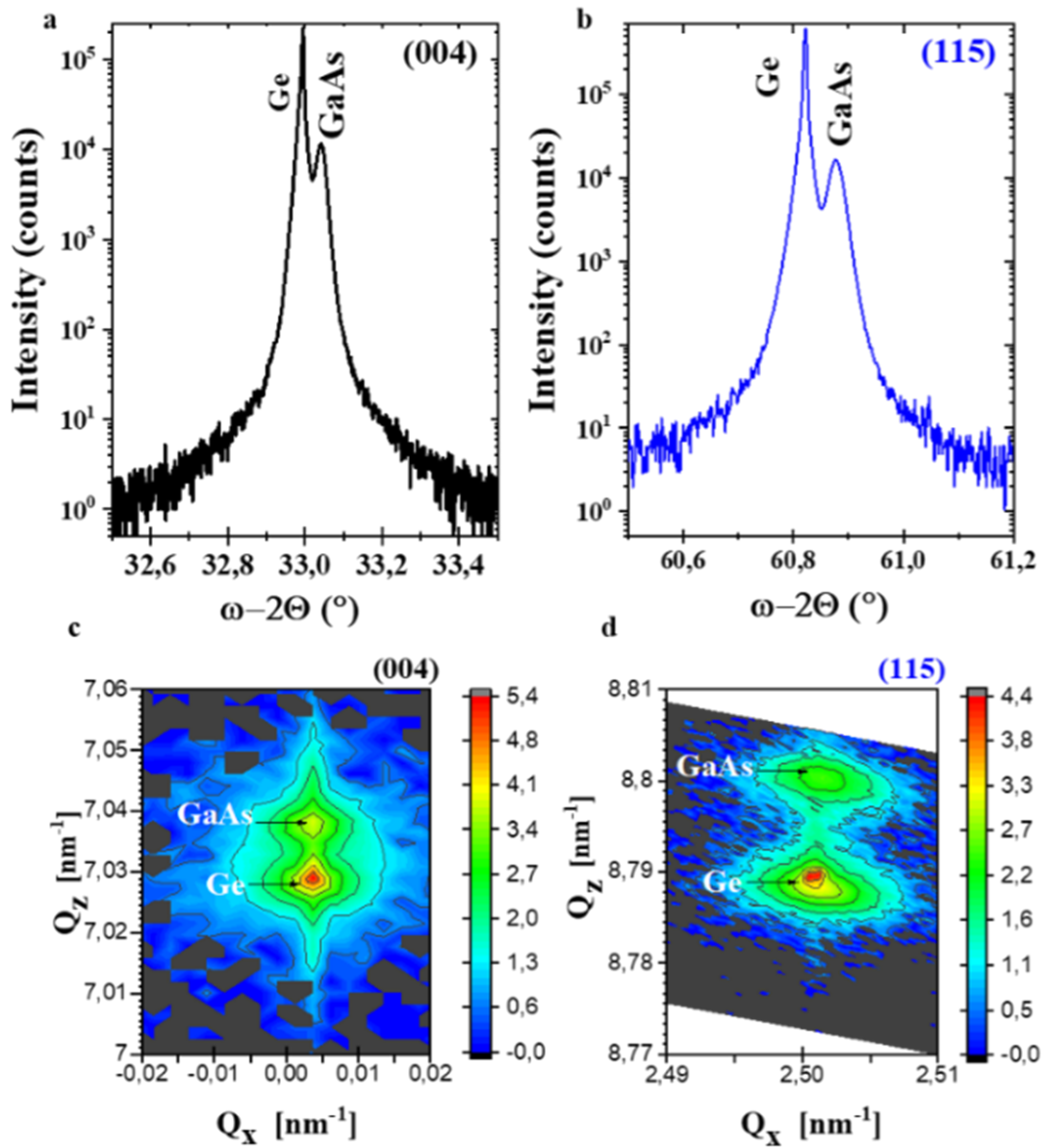


FIGURE B.5 HRXRD analysis of GaAs on Ge taken around (004) (a) and (115) (b) reflections. (c) Triple axis reciprocal space (RSM) around (004) and (d) asymmetric (115).

in Figure B.6a-b). Figure B.6f 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.

B.5.4 Ge consumption analysis

The PEELER approach significantly reduces the portion of Ge used for device fabrication compared to conventional Ge wafers [187]. As shown in Figure B.7, 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 B.7). Taking in consideration the growth of a 5 μm Ge layer, as it is a thickness sufficient for a Ge bottom cell [4], 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 [188, 189].

B.6 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

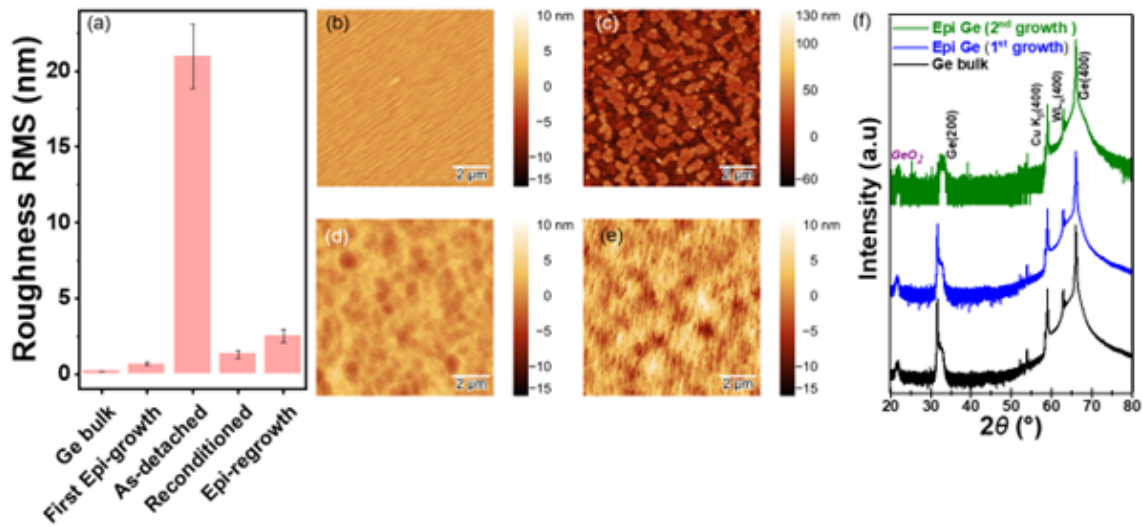


FIGURE B.6 (a) RMS roughness evolution at different steps of the reconditioning process (b-e) AFM scans results ($10 \times 10 \mu\text{m}$ in tapping mode) of (b) after the first epi-growth, (c) as-detached substrate, (d) reconditioned substrate and (e) after epi-regrowth. (f) 2θ scan of Ge substrate, first epitaxial Ge grown on a PGe/Ge template and Epitaxial Ge regrown on PGe/Ge after the reconditioning.

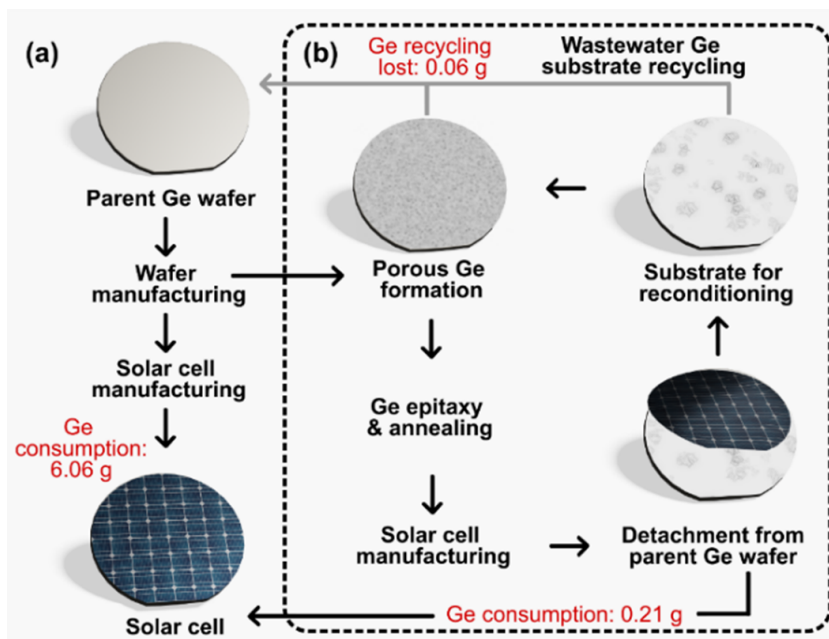


FIGURE B.7 Comparison of Ge consumption between (a) the conventional Ge wafer pathway and (b) the PEELER approach illustrated in the case of solar cell fabrication.

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.

B.7 Acknowledgments

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).

B.8 Credit author Statement

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 and Editing, Visualization, Supervision. B.Ilahi : Conceptualization, Methodology, Validation, Writing-Review and Editing, Supervision. A.Heintz, A.B.P.Mbeunmi : Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing-Review and Editing. R.Arvinde, M.R.Azizyan : Validation, Supervision, Writing-Review and Editing V.Daniel, F.Zouaghi, A.Ayari, L.Mouchel, J.Henriques, L.Demoulin, H.Pelletier : Data analysis, Writing-Review and Editing. G.Hamon : Writing-Review and Editing, Supervision. J.Chretien : Writing-Review and Editing, Supervision, T.Mamoudou Diallo : Investigation, Writing-Review and Editing, Supervision M.Volatie, : Supervision, Writing-

Review and Editing. R.Kurstjens, J.Cho, G.Courtois, K.Dessein, S.Arcand, C.Dubuc : Data analysis, validation, Writing-Review and Editing. A.Jaouad, N.Quaegebeur, R.Gosselin, D.Machon, R.Arès : Data analysis, validation, Writing-Review and Editing, Supervision. M.Darnon : Data analysis, validation, Writing-Review and Editing, Supervision. A.Boucherif : Conceptualisation, methodology, data analysis, validation, Writing-Review and Editing, Supervision, Project planning, Funding acquisition.

B.9 Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

B.10 Supplementary material

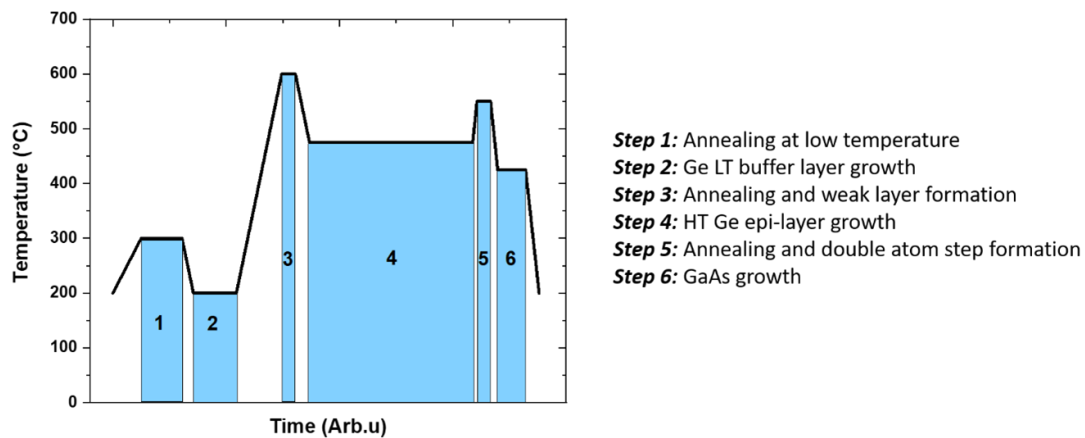


FIGURE B.8 Fig S.1 : Schematic diagram of the epitaxial growth process.

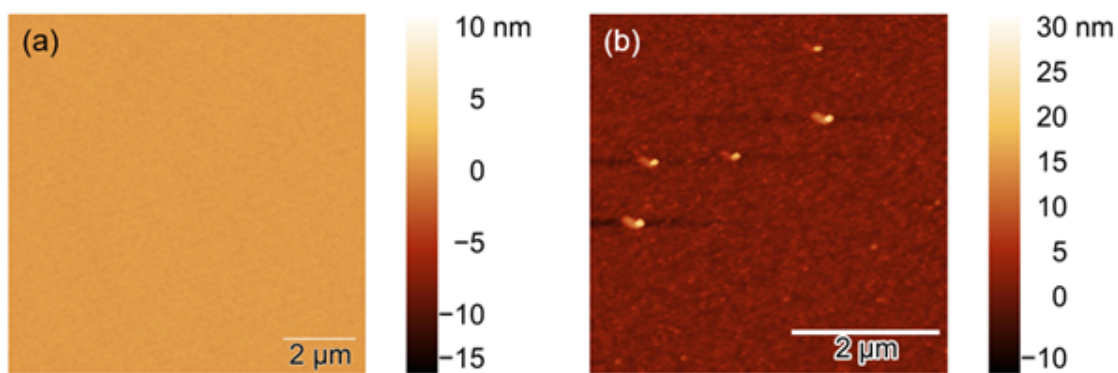


FIGURE B.9 Fig S.2 : AFM scan of (a) bulk substrate (10 μm x 10 μm) (b) the porous layer after the first cycle (5 μm x 5 μm)

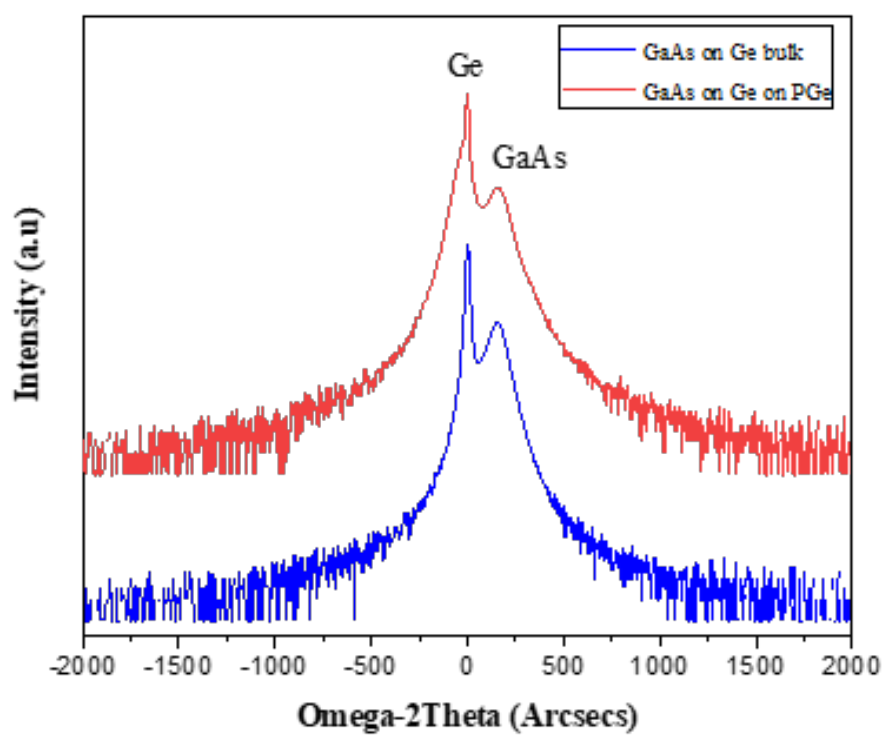


FIGURE B.10 Fig S.3 : HRXRD analysis of GaAs on Ge bulk and GaAs on Ge/PGe taken around (004)

LISTE DES RÉFÉRENCES

- [1] T. E. S. A. (ESA), “The case for an esa preparatory programme for space-based solar power for terrestrial energy needs,” 2022. accessed September 18, 2023.
- [2] F. ISE, “Photovoltaics report - fraunhofer ise.,” 2023. accessed September 18, 2023.
- [3] K. Horowitz, T. Remo, B. Smith, and A. Ptak, “A techno-economic analysis and cost reduction roadmap for iii-v solar cells,” 2018.
- [4] I. Lombardero, M. Ochoa, N. Miyashita, Y. Okada, and C. Algora, “Theoretical and experimental assessment of thinned germanium substrates for iii–v multijunction solar cells,” *Prog Photovolt Res Appl*, vol. 28, p. 1097–1106, 2020.
- [5] S. Rein, *Lifetime spectroscopy : a method of defect characterization in silicon for photovoltaic applications ; with 29 tables*. Berlin Heidelberg New York : Springer, 2005.
- [6] J. Ward, T. Remo, K. Horowitz, M. Woodhouse, B. Sopori, K. VanSant, and P. Basore, “Techno-economic analysis of three different substrate removal and reuse strategies for iii-v solar cells : Techno-economic analysis for iii-v solar cells, prog,” *Photovolt : Res. Appl*, vol. 24, p. 1284–1292, 2016.
- [7] Y. Bioud, A. Boucherif, A. Belarouci, E. Paradis, S. Fafard, V. Aimez, D. Drouin, and R. Arès, “Fast growth synthesis of mesoporous germanium films by high frequency bipolar electrochemical etching,” *Electrochimica Acta*, vol. 232, p. 422–430, 2017.
- [8] 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. Dessenin, C. Dubuc, G. Hamon, A. Boucherif, and M. Darnon, “High-efficiency GaAs solar cells grown on porous germanium substrate with PEELER technology,” *Solar RRL*, p. solr.202300643, 2023.
- [9] A. Cavalli, N. Alkurd, S. Johnston, D. Diercks, D. Roberts, B. Ley, J. Simon, D. Young, C. Packard, and A. Ptak, “Performance of III–V solar cells grown on reformed mesoporous Ge templates,” *IEEE J. Photovolt*, vol. 12, p. 337–343, 2022.
- [10] S. Park, J. Simon, K. Schulte, A. Ptak, J.-S. Wi, D. Young, and J. Oh, “Germanium-On-Nothing for epitaxial liftoff of GaAs solar cells,” *Joule*, vol. 3, p. 1782–1793, 2019.
- [11] C. Claeys and E. Simoen, *Germanium-based technologies : from materials to devices*. Amsterdam ; Boston : Elsevier, 2007.
- [12] I. Huygens, W. Gomes, and K. Strubbe, “Etching of germanium in hydrogenperoxide solutions,” *ECS Trans*, vol. 6, p. 375–386, 2007.
- [13] “Global market outlook for solar power 2023 - 2027 - solarpower europe,” 2023. accessed September 18, 2023.

- [14] J. Goldschmidt, L. Wagner, R. Pietzcker, and L. Friedrich, “Technological learning for resource efficient terawatt scale photovoltaics, energy environ,” *Sci*, vol. 14, p. 5147–5160, 2021.
- [15] D. Clery, “Has a new dawn arrived for space-based solar power?,” *Science*, vol. 378, p. 238–239, 2022.
- [16] J. Li, A. Aierken, Y. Liu, Y. Zhuang, X. Yang, J. Mo, R. Fan, Q. Chen, S. Zhang, Y. Huang, and Q. Zhang, “A brief review of high efficiency iii-v solar cells for space application,” *Front. Phys*, vol. 8, p. 631925, 2021.
- [17] R. France, J. Geisz, T. Song, W. Olavarria, M. Young, A. Kibbler, and M. Steiner, “Triple-junction solar cells with 39.5% terrestrial and 34.2% space efficiency enabled by thick quantum well superlattices,” *Joule*, vol. 6, p. 1121–1135, 2022.
- [18] G. Hoof, M. Schurmans, B. Robertz, J.-F. Ménard, and K. Dessenin, “Moving towards sustainable germanium sourcing evaluated by means of life cycle assessment,” *J. Sustain. Metall*, vol. 6, p. 333–343, 2020.
- [19] B. Robertz, J. Verhelle, and M. Schurmans, “The primary and secondary production of germanium : A life-cycle assessment of different process alternatives,” *JOM*, vol. 67, p. 412–424, 2015.
- [20] J. Tao, Z. Tao, and L. Zhihong, “Review on resources and recycling of germanium, with special focus on characteristics, mechanism and challenges of solvent extraction,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 294, p. 126217, 2021.
- [21] C. Licht, L. Peiró, and G. Villalba, “Global substance flow analysis of gallium, germanium, and indium : Quantification of extraction, uses, and dissipative losses within their anthropogenic cycles : Global SFA of Ga,” *Ge, and In, J. Ind. Ecol*, vol. 19, p. 890–903, 2015.
- [22] W. J. H. W.-J. Berghuis, J. Melskens, B. Macco, R. J. Theeuwes, L. E. Black, M. A. Verheijen, and W. M. M. E. Kessels, “Excellent surface passivation of germanium by a-Si :H/Al₂O₃ stacks,” *J. Appl. Phys*, vol. 130, no. 13, p. 135303, 2021.
- [23] W. J. H. W.-J. Berghuis, M. Helmes, J. Melskens, R. J. Theeuwes, W. M. M. E. Kessels, and B. Macco, “Extracting surface recombination parameters of germanium–dielectric interfaces by corona-lifetime experiments,” *J. Appl. Phys*, vol. 131, no. 19, p. 195301, 2022.
- [24] J. Isometsä, T. H. Fung, T. P. Pasanen, H. Liu, M. Yli-koski, V. Vähänissi, and H. Savin, “Achieving surface recombination velocity below 10 cm/s in *n*-type germanium using ALD Al₂O₃,” *APL Mater.*, vol. 9, no. 11, p. 111113, 2021.
- [25] A. Chapotot, B. Ilahi, J. Arias-Zapata, T. Hanuš, A. Ayari, G. Hamon, J. Cho, K. Dessenin, M. Darnon, and A. Boucherif, “Germanium surface wet-etch-reconditioning for porous lift-off and substrate reuse,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 168, p. 107851, 2023.
-

- [26] S. Rivillon, Y. Chabal, F. Amy, and A. Kahn, "Hydrogen passivation of germanium (100) surface using wet chemical preparation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 25, pp. 253101,, 2005.
- [27] H. Okumura, T. Akane, and S. Matsumoto, "Carbon contamination free Ge(100) surface cleaning for MBE," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 125, no. 1, p. 125–128, 1998.
- [28] G. Collins, D. Aureau, J. Holmes, A. Etcheberry, and C. O'Dwyer, "Germanium oxide removal by citric acid and thiol passivation from citric acid-terminated Ge(100)," *Langmuir*, vol. 30, no. 47, p. 14123–14127, 2014.
- [29] D. Bodlaki, H. Yamamoto, D. Waldeck, and E. Borguet, "Ambient stability of chemically passivated germanium interfaces," *Surf. Sci.*, vol. 543, no. 1–3, p. 63–74, 2003.
- [30] P. Ponath, A. Posadas, and A. Demkov, "Ge(001) surface cleaning methods for device integration," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 4, no. 2, p. 021308, 2017.
- [31] K. Prabhakaran and T. Ogino, "Oxidation of Ge(100) and Ge(111) surfaces : an UPS and XPS study," *Surf. Sci.*, vol. 325, pp. 263–271, 1995.
- [32] S. Sun, Y. Sun, and Z. Liu, "Surface termination and roughness of ge(100) cleaned by hf and hcl solutions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 021903, 2006.
- [33] S. Amy, Y. Chabal, F. Amy, A. Kahn, C. Krugg, and P. Kirsch, "Wet chemical cleaning of germanium surfaces for growth of high-k dielectrics," *MRS Proc.*, vol. 917, pp. 0917–E01–05, 2006.
- [34] T. Deegan and G. Hughes, "An X-ray photoelectron spectroscopy study of the HF etching of native oxides on Ge(111) and Ge(100) surfaces," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 123–124, p. 66–70, 1998.
- [35] G. H. A. Abrenica, M. Fingerle, M. V. Lebedev, S. Arnauts, T. Mayer, F. Holsteys, S. de Gendt, and D. H. van Dorp, "Wet chemical processing of ge in acidic H₂O₂ solution : Nanoscale etching and surface chemistry," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 9, no. 8, p. 084002, 2020.
- [36] T. Diallo, M. Aziziyan, R. Arvinte, R. Arès, S. Fafard, and A. Boucherif, "CVD growth of high-quality graphene over Ge (100) by annihilation of thermal pits," *Carbon*, vol. 174, p. 214–226, 2021.
- [37] B. Onsia, M. Caymax, T. Conard, S. De Gendt, F. De Smedt, A. Delabie, C. Gottschalk, M. M. Heyns, M. Green, S. Lin, P. W. Mertens, W. Tsai, and C. Vinckier, "On the application of a thin ozone based wet chemical oxide as an interface for ALD high-k deposition," *Solid State Phenom.*, vol. 103-104, pp. 19–22, 2005.
- [38] J. Y. Kim, J. McVittie, K. Saraswat, and Y. Nishi, "Passivation studies of germanium surfaces," *Solid State Phenom.*, vol. 134, pp. 33–36, 2007.
- [39] K. Choi and J. Buriak, "Hydrogermylation of alkenes and alkynes on hydride-terminated Ge(100) surfaces," *Langmuir*, vol. 16, no. 20, p. 7737–7741, 2000.
-

- [40] F. Maroun, F. Ozanam, and J.-N. Chazalviel, "In-situ infrared monitoring of surface chemistry and free-carrier concentration correlated with voltammetry : Germanium, a model electrode," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, p. 5280–5288, 1999.
- [41] S. Park, L. Bolotov, N. Uchida, and T. Tada, "Distribution of free carriers near heavily-doped epitaxial surfaces of n-type Ge(100) upon HF and HCl treatments," *AIP Adv.*, vol. 5, no. 10, p. 107219, 2015.
- [42] C. Fleischmann, K. Schouteden, M. Müller, P. Hönicke, B. Beckhoff, S. Sioncke, H.-G. Boyen, M. Meuris, C. Van Haesendonck, K. Temst, and A. Vantomme, "Impact of ammonium sulfide solution on electronic properties and ambient stability of germanium surfaces : towards Ge-based microelectronic devices," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 26, p. 4105, 2013.
- [43] W. Zhang, X. Lou, Z. Xie, and H. Chang, "Band bending analysis of charge characteristics at $\text{Ge} 2 / \text{Ge}$ interface by x-ray photoemission spectroscopy," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 4, p. 045101, 2019.
- [44] H.-S. Huiling Shang, K. Chan, M. Copel, J. Ott, P. Kozlowski, S. Steen, S. Cordes, H.-S. Wong, E. Jones, and W. Haensch, "High mobility p-channel germanium mosfets with a thin Ge oxynitride gate dielectric," in *Dig. Int. Electron Devices Meet*, p. 441–444, San Francisco, CA, USA : IEEE, 2002.
- [45] H. Chi On Chui, D. Chi, P. McIntyre, and K. Saraswat, "Nanoscale germanium MOS dielectrics-part II : high- ϵ_r gate dielectrics," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 53, p. 1509–1516, 2006.
- [46] W. Bai, N. Lu, J. Liu, A. Ramirez, D. Kwong, D. Wristers, A. Ritenour, L. Lee, and D. Antoniadis, "Ge MOS characteristics with CVD HfO_2 gate dielectrics and TaN gate electrode," in *2003 Symposium on VLSI Technology. Digest of Technical Papers (IEEE Cat. No.03CH37407)*, pp. 121–122, Japan Soc. Applied Phys, 2003.
- [47] R. Xie, M. Yu, M. Lai, L. Chan, and C. Zhu, "High-k gate stack on germanium substrate with fluorine incorporation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 16, p. 163505, 2008.
- [48] Z. Zhang and J. Yates, "Band bending in semiconductors : Chemical and physical consequences at surfaces and interfaces," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 10, p. 5520–5551, 2012.
- [49] B. Swain, H. Takato, Z. Liu, and I. Sakata, "Ambient stability of wet chemically passivated germanium wafer for crystalline solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 1, p. 84–88, 2011.
- [50] J. Kim, J. McVittie, K. Saraswat, Y. Nishi, S. Liu, and S. Tan, "Germanium surface cleaning with hydrochloric acid," *ECS Trans*, vol. 3, p. 1191–1196, 2019.
- [51] C.-W. Cheng, K.-T. Shiu, N. Li, S.-J. Han, L. Shi, and D. Sadana, "Epitaxial lift-off process for gallium arsenide substrate reuse and flexible electronics," *Nat Commun*, vol. 4, p. 1577, 2013.
-

- [52] J. Chen and C. E. Packard, “Controlled spalling-based mechanical substrate exfoliation for III-v solar cells : A review,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, vol. 225, p. 111018, 2021.
- [53] B. Aspar, M. Bruel, H. Moriceau, C. Maleville, T. Poumeyrol, A. Papon, A. Claverie, G. Benassayag, A. Auberton-Hervé, and T. Barge, “Basic mechanisms involved in the smart-cut* process, microelectronic engineering,” *Microelectron. Eng.*, vol. 36, pp. 233–240, 1997.
- [54] 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, and 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*, p. pip.3634, 2022.
- [55] E. Winter, W. Schreiber, P. Schygulla, P. Souza, S. Janz, D. Lackner, and J. Ohlmann, “III-V material growth on electrochemically porosified ge substrates,” *Journal of Crystal Growth*, p. 126980, 2022.
- [56] Y. Kim, S. Cruz, K. Lee, B. Alawode, C. Choi, Y. Song, J. Johnson, C. Heidelberger, W. Kong, S. Choi, K. Qiao, I. Almansouri, E. Fitzgerald, J. Kong, A. Kolpak, J. Hwang, and J. Kim, “Remote epitaxy through graphene enables two-dimensional material-based layer transfer,” *Nature*, vol. 544, p. 340–343, 2017.
- [57] H. Kim, S. Lee, J. Shin, M. Zhu, M. Akl, K. Lu, N. Han, Y. Baek, C. Chang, J. Suh, K. Kim, B.-I. Park, Y. Zhang, C. Choi, H. Shin, H. Yu, Y. Meng, S.-I. Kim, S. Seo, K. Lee, H. Kum, J.-H. Lee, J.-H. Ahn, S.-H. Bae, J. Hwang, Y. Shi, and J. Kim, “Graphene nanopattern as a universal epitaxy platform for single-crystal membrane production and defect reduction,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 17, p. 1054–1059, 2022.
- [58] N. Smeenk, J. Engel, P. Mulder, G. Bauhuis, G. Bissels, J. Schermer, E. Vlieg, and J. Kelly, “Arsenic formation on GaAs during etching in HF solutions : Relevance for the epitaxial lift-off process,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, p. 58– 65, 2013.
- [59] S. Sharma, C. Favela, B. Yu, E. Galstyan, and V. Selvamanickam, “Conversion efficiency improvement of ELO GaAs solar cell, deposited on water soluble sacrificial buffer,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 456, p. 129282, 2023.
- [60] J. Mangum, A. Rice, J. Chen, J. Chenenko, E. Wong, A. Braun, S. Johnston, H. Guthrey, J. Geisz, A. Ptak, and C. Packard, “High-efficiency solar cells grown on spalled germanium for substrate reuse without polishing,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 12, p. 2201332, 2022.
- [61] T. Hanuš, J. Arias-Zapata, B. Ilahi, P. Provost, J. Cho, K. Dessen, and A. Boucherif, “Large-scale formation of uniform porous Ge nanostructures with tunable physical properties,” *Adv. Materials Inter.*, p. 2202495, 2023.
- [62] A. Cavalli, N. Alkurd, S. Johnston, D. R. Diercks, D. M. Roberts, B. E. Ley, J. Simon, D. L. Young, C. E. Packard, and A. J. Ptak, “Performance of III–V solar cells grown on
-

- reformed mesoporous Ge templates,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 12, no. 1, pp. 337–343, 2022-01.
- [63] A. Dupuy, M. Aziziyan, D. Machon, R. Arès, and A. Boucherif, “Anisotropic mesoporous germanium nanostructures by fast bipolar electrochemical etching,” *Electrochimica Acta*, vol. 378, p. 137935, 2021.
- [64] S. Tutashkonko, S. Alekseev, and T. Nychporuk, “Nanoscale morphology tuning of mesoporous ge : electrochemical mechanisms,” *Electrochimica Acta*, vol. 180, p. 545–554, 2015.
- [65] E. Rojas, H. Plagwitz, B. Terheiden, J. Hensen, C. Baur, G. Roche, G. Strobl, and R. Brendel, “Mesoporous germanium formation by electrochemical etching,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, p. 310, 2009.
- [66] E. Rojas, B. Terheiden, H. Plagwitz, J. Hensen, C. Baur, G. Strobl, and R. Brendel, “Formation of mesoporous germanium double layers by electrochemical etching for layer transfer processes,” *Electrochemistry Communications*, vol. 12, p. 231–233, 2010.
- [67] E. Rojas, J. Hensen, J. Carstensen, H. Föll, and R. Brendel, “Porous germanium layers by electrochemical etching for layer transfer processes of high-efficiency multi-junction solar cells,” *ECS Trans*, vol. 33, p. 95–102, 2011.
- [68] T. Hanuš, B. Ilahi, A. Chapotot, H. Pelletier, J. Cho, K. Dessen, and A. Boucherif, “Wafer-scale ge freestanding membranes for lightweight and flexible optoelectronics,” *Materials Today Advances*, vol. 18, p. 100373, 2023-06.
- [69] M. Beattie, Y. Bioud, D. Hobson, A. Boucherif, C. Valdivia, D. Drouin, R. Arès, and K. Hinzer, “Tunable conductivity in mesoporous germanium,” *Nanotechnology*, vol. 29, p. 215701, 2018.
- [70] A. Boucherif, G. Beaudin, V. Aimez, and R. Arès, “Mesoporous germanium morphology transformation for lift-off process and substrate re-use,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, p. 011915, 2013.
- [71] F. Zouaghi, A. Ayari, B. Ilahi, J. Chretien, T. Hanus, N. Paupy, N. Quaegebeur, and A. Boucherif, “Impact of thermal annealing on the mechanical properties of ge epilayer on mesoporous germanium for layer separation and substrate re-use,” in *2022 IEEE 49th Photovoltaics Specialists Conference (PVSC)*, (Philadelphia, PA, USA), p. 627–627, IEEE, 2022.
- [72] H. Radhakrishnan, R. Martini, V. Depauw, K. Nieuwenhuysen, T. Bearda, I. Gordon, J. Szlufcik, and J. Poortmans, “Kerfless layer-transfer of thin epitaxial silicon foils using novel multiple layer porous silicon stacks with near 100% detachment yield and large minority carrier diffusion lengths,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, vol. 135, p. 113–123, 2015.
- [73] V. Donnelly, A. Kornblit, P. etching, t. Yesterday, and J. S. tomorrow, “Plasma etching : Yesterday, today, and tomorrow,” *Vac. Surf. Films*, vol. 31, p. 050825, 2013.
-

- [74] V. Depauw, G. Courtois, J. Cho, K. Dessen, C. Porret, and R. Loo, "There and back again : Reusable germanium wafers with ge-on-nothing structures for triple-junction solar cells," in *2023 IEEE 50th Photovolt. Spec. Conf, PVSC, 2023*.
- [75] P. Zantye, A. Kumar, and A. Sikder, "Chemical mechanical planarization for microelectronics applications, mater," *Sci. Eng. R Rep*, vol. 45, p. 89–220, 2004.
- [76] J. Sangrador, J. Olivares, E. Iborra, L. Vergara, M. Clement, and A. Sanz-Hervas, "Ge and GeO_x films as sacrificial layer for MEMS technology based on piezoelectric AlN : etching and planarization processes (invited paper)," p. 1–15, 2005.
- [77] J. Hydrick, J. Park, J. Bai, C. Major, M. Curtin, J. Fiorenza, M. Carroll, and A. Lochtefeld, "Chemical mechanical polishing of epitaxial germanium on SiO₂-patterned Si(001) substrates," *ECS Trans*, vol. 16, p. 237, 2008.
- [78] C. Sanchez-Perez, I. Garcia, and I. Rey-Stolle, "Fast chemical thinning of germanium wafers for optoelectronic applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 579, p. 152199, 2022.
- [79] R. Bergmann, T. Rinke, R. Hausner, M. Grauvogl, M. Vetter, and J. Werner, "Thin film solar cells on glass by transfer of monocrystalline Si films," *International Journal of Photoenergy*, vol. 1, p. 89–93, 1999.
- [80] R. Horbelt, B. Terheiden, R. Auer, and R. Brendel, "Manifold use of growth substrate in the porous silicon - layer transfer - process, in : Conf," *Rec. Thirty-First IEEE Photovolt. Spec. Conf*, p. 1193–1196, 2005.
- [81] V. Steckenreiter, J. Hensen, A. Knorr, E. Rojas, S. Kajari-Schröder, and R. Brendel, "Reconditioning of silicon substrates for manifold re-use in," 2012.
- [82] V. Steckenreiter, J. Hensen, A. Knorr, S. Kajari-Schroder, and R. Brendel, "Reuse of substrate wafers for the porous silicon layer transfer," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 6, p. 783–790, 2016.
- [83] A. Hajijafarassar, K. Nieuwenhuysen, I. Sharlandzhiev, V. Depauw, H. Radhakrishnan, T. Bearda, M. Debucquoy, I. Gordon, J. Szlufcik, Y. Abdulraheem, J. Poortmans, and L. Magagnin, "Multiple reuse of the silicon substrate in a porous silicon based layer transfer process," *32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, vol. 313-316, pp. 4 , 6251, 2016.
- [84] S. Ellis, "Surface studies on single-crystal germanium," *J. Appl. Phys*, vol. 28, p. 1262–1269, 1957.
- [85] P. Camp, "A study of the etching rate of single-crystal germanium," *J. Electrochem. Soc*, vol. 102, p. 586, 1955.
- [86] B. Batterman, "Hillocks, pits, and etch rate in germanium crystals," *J. Appl. Phys*, vol. 28, p. 1236–1241, 1957.
- [87] W. Harvey and H. Gatos, "The reaction of germanium with aqueous solutions," *J. Electrochem. Soc*, vol. 105, p. 8, 1958.
-

- [88] W. Primak, R. Kampwirth, and Y. Dayal, "Peroxide etching of germanium," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, p. 88, 1967.
- [89] M. Ehman, J. Faust, and W. White, "The influence of the complexing agent concentration on the etch rate of germanium," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 118, 1971. 1443.
- [90] S. Kagawa, T. Mikawa, and T. Kaneda, "Chemical etching of germanium with $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ solution," *J. Appl. Phys.*, vol. 21, p. 1616–1618, 1982.
- [91] W. Lang, R. Leancu, U. Schaber, G. Wiedemann, and H. Käufl, "Bulk micromachining of Ge for IR gratings," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 6, p. 46–48, 1996.
- [92] B. Tuck, "The chemical polishing of semiconductors," *J. Mater. Sci.*, vol. 10, p. 321–339, 1975.
- [93] D. Brunco, B. Jaeger, G. Eneman, J. Mitard, G. Hellings, A. Satta, V. Terzieva, L. Souriau, F. Leys, G. Pourtois, M. Houssa, G. Winderickx, E. Vrancken, S. Sioncke, K. Opsomer, G. Nicholas, M. Caymax, A. Stesmans, J. Steenbergen, P. Mertens, M. Meuris, and M. Heyns, "Germanium MOSFET devices : Advances in materials understanding," *Process Development, and Electrical Performance, J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, p. 552, 2008.
- [94] H. Gerischer and W. Mindt, "The mechanisms of the decomposition of semiconductors by electrochemical oxidation and reduction," *Electrochimica Acta*, vol. 13, p. 1329–1341, 1968.
- [95] B. Schwartz and H. Robbins, "Chemical etching of silicon : IV," *Etching Technology, J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, p. 1903–1909, 1976.
- [96] M. Kulkarni, "A review and unifying analysis of defect decoration and surface polishing by chemical etching in silicon processing.," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, p. 2558–2588, 2003.
- [97] A. Chapotot, J. Chrétien, O. Fesiienko, E. Pargon, J. Cho, K. Dessenin, A. Boucherif, G. Hamon, and M. Darnon, "Enhancing minority carrier lifetime in Ge : Insights from HF and HCl cleaning procedures," *Journal of Vacuum Science Technology A*, vol. 42, p. 013203, 01 2024.
- [98] R. Pillarisetty, "Academic and industry research progress in germanium nanodevices," *Nature*, vol. 479, no. 7373, p. 324–328, 2011.
- [99] M. Atalla, "All-group IV transferable membrane mid-infrared photodetectors," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 3, pp. 2006329, 2021.
- [100] N. Paupy, Z. Oulad Elhmaidi, A. Chapotot, T. Hanuš, J. Arias-Zapata, B. Ilahi, A. Heintz, A. B. Pougoué Mbeunmi, R. Arvinte, M. R. Aziziyani, 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. Dessenin, S. Arcand, C. Dubuc, A. Jaouad, N. Quaegebeur, R. Gosselin, D. Machon, R. Arès, M. Darnon, and A. Boucherif, "Wafer-scale detachable monocrystalline germanium nanomembranes
-

- for the growth of III–v materials and substrate reuse,” *Nanoscale Adv.*, vol. 5, no. 18, pp. 4696–4702, 2023.
- [101] Z. Xia, H. Song, M. Kim, M. Zhou, T.-H. Chang, D. Liu, X. Yin, K. Xiong, H. Mi, X. Wang, F. Xia, Z. Yu, Z. J. Ma, and Q. Gan, “Single-crystalline germanium nanomembrane photodetectors on foreign nanocavities,” *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 7, p. e1602783, 2017.
- [102] D. Ren, C. Dong, S. Addamane, and D. Burghoff, “High-quality microresonators in the longwave infrared based on native germanium,” *Nat. Commun.*, vol. 13, no. 1, p. 5727, 2022.
- [103] S. Adiga, C. Jin, L. Curtiss, N. Monteiro-Riviere, and R. Narayan, “Nanoporous membranes for medical and biological applications : Nanoporous membranes for medical and biological applications,” *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.*, vol. 1, no. 5, p. 568–581, 2009.
- [104] A. Dupuy, A. Roland, M. R. Aziziyan, S. Sauze, D. Machon, R. Arès, and A. Boucherif, “Monolithic integration of mesoporous germanium : A step toward high-performance on-chip anode,” *Materials Today Communications*, vol. 26, p. 101820, 2021.
- [105] R. King, D. Law, K. Edmondson, C. Fetzer, G. Kinsey, H. Yoon, R. Sherif, and N. Karam, “40% efficient metamorphic GaInPGaInAsGe multijunction solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, p. 183516, 2007.
- [106] Q. Xie, S. Deng, M. Schaeckers, D. Lin, M. Caymax, A. Delabie, X.-P. Qu, Y.-L. Jiang, D. Deduytsche, and C. Detavernier, “Germanium surface passivation and atomic layer deposition of high- k dielectrics—a tutorial review on ge-based MOS capacitors,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 7, p. 074012, 2012.
- [107] J. Sun and J. Lu, “Interface engineering and gate dielectric engineering for high performance Ge MOSFETs,” *Adv. Condens. Matter Phys*, vol. 2015, p. 1–9, 2015.
- [108] G. Dingemans, P. Engelhart, R. Seguin, F. Einsele, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, “Stability of Al₂O₃ and Al₂O₃/a-SiN_x :H stacks for surface passivation of crystalline silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 11, p. 114907, 2009.
- [109] Y.-Y. Chen, H.-C. Chang, Y.-H. Chi, C.-H. Huang, and C. Liu, “GeO₂ passivation for low surface recombination velocity on ge surface,” *IEEE Electron Device Lett*, vol. 34, no. 3, p. 444–446, 2013.
- [110] W. J. H. Berghuis, J. Melskens, B. Macco, R. J. Theeuwes, M. A. Verheijen, and W. M. M. Kessels, “Surface passivation of germanium by atomic layer deposited al₂o₃ nanolayers,” *J. Mater. Res.*, vol. 36, no. 3, pp. 571–581, 2021.
- [111] J. Isometsä, Z. Jahanshah Rad, T. H. Fung, H. Liu, J.-P. Lehtiö, T. P. Pasanen, O. Leiviskä, M. Miettinen, P. Laukkanen, K. Kokko, H. Savin, and V. Vähänissi, “Surface passivation of germanium with ALD Al₂O₃ : Impact of composition and crystallinity of GeO_x interlayer,” *Crystals*, vol. 13, no. 4, p. 667, 2023.
-

- [112] N. Posthuma, G. Flamand, W. Geens, and J. Poortmans, “Surface passivation for germanium photovoltaic cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 88, no. 1, p. 37–45, 2005.
- [113] C. Weiss, J. Schön, O. Höhn, B. Fuhrmann, F. Dimroth, and S. Janz, “Passivated, highly reflecting, laser contacted ge rear side for iii-v multi-junction solar cells,” *IEEE J. Photovolt*, vol. 11, no. 5, p. 1256–1263, 2021.
- [114] S. Janz, “Amorphous silicon carbide rear-side passivation and reflector layer stacks for multi-junction space solar cells based on germanium substrates,” in *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, (Washington, DC, USA), p. 83–87, IEEE, 2017.
- [115] L. Edwards, P. Mack, and D. Morgan, “Recent advances in dual mode charge compensation for XPS analysis,” *Surf. Interface Anal*, vol. 51, no. 9, p. 925–933, 2019.
- [116] C. Brundle, “Depth-resolved composition and chemistry of ultra-thin films by angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy,” in *AIP Conference Proceedings*, (Richardson, Texas (USA), p. 307–313, AIP, 2005.
- [117] R. Sohal, P. Dudek, and O. Hilt, “Comparative study of NH_4OH and HCl etching behaviours on AlGaIn surfaces,” *Appl. Surf. Sci*, vol. 256, no. 7, p. 2210–2214, 2010.
- [118] O. Fesienko, C. Petit-Etienne, M. Darnon, A. Soltani, H. Maher, and E. Pargon, “Plasma induced damage on AlGaIn/GaIn heterostructure during gate opening for power devices,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 41, no. 3, p. 033004, 2023.
- [119] K. McIntosh and L. Black, “On effective surface recombination parameters,” *J. Appl. Phys*, vol. 116, no. 1, p. 014503, 2014.
- [120] H. Kuhr and W. Ranke, “ H_2O adsorption on a cylindrical germanium sample,” *Surf. Sci*, vol. 187, no. 1, p. 98–111, 1987.
- [121] A. Jablonski and J. Zemek, “Overlay thickness determination by XPS using the multiline approach : Overlay thickness determination by XPS using the multiline approach,” *Surf. Interface Anal*, vol. 41, no. 3, p. 193–204, 2009.
- [122] E. Smith, D. Briggs, and N. Fairley, “Further developments in quantitative X-ray photoelectron spectromicroscopy : preliminary results from the study of germanium corrosion,” *Surf. Interface Anal*, vol. 38, no. 2, p. 69–75, 2006.
- [123] M. Seah and S. Spencer, “Ultrathin SiO_2 on Si II. issues in quantification of the oxide thickness,” *Surf. Interface Anal*, vol. 33, no. 8, p. 640–652, 2002.
- [124] M. Seah and S. Spencer, “Ultrathin SiO_2 on Si IV. intensity measurement in xps and deduced thickness linearity,” *Surf. Interface Anal*, vol. 35, no. 6, p. 515–524, 2003.
- [125] P. Cumpson and M. Seah, “Elastic scattering corrections in AES and XPS,” *Surf. Interface Anal*, vol. 25, no. 6, p. 430–446, 1997.
- [126] N. Taoka, W. Mizubayashi, Y. Morita, S. Migita, H. Ota, and S. Takagi, “Nature of interface traps in Ge metal-insulator-semiconductor structures with GeO_2 interfacial layers,” *J. Appl. Phys*, vol. 109, no. 8, p. 084508, 2011.
-

- [127] H.-C. Chang, S.-C. Lu, T.-P. Chou, C.-M. Lin, and C. Liu, “First-principles study of Ge dangling bonds with different oxygen backbonds at Ge/GeO₂ interface,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 7, p. 076105, 2012.
- [128] M. Houssa, G. Pourtois, E. Scalise, V. Afanas’ev, and A. Stesmans, “Theoretical study of Ge dangling bonds in GeO₂ and correlation with ESR results at Ge/GeO₂ interfaces,” *ECS Trans*, vol. 41, no. 3, p. 39–45, 2011.
- [129] T. Kampen and W. Mönch, “Lead contacts on Si(111) :H-1 × 1 surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 331–333, p. 490–495, 1995.
- [130] R. Razera, A. Moehlecke, and I. Zanesco, “Minority carrier lifetime estimation by photo-conductance decay for silicon wafers immersed in HF,” *IEEE J. Photovolt*, vol. 7, no. 4, p. 1004–1008, 2017.
- [131] G. Wilson, M. Al-Jassim, W. Metzger, S. Glunz, P. Verlinden, G. Xiong, L. Mansfield, B. Stanbery, K. Zhu, Y. Yan, J. Berry, A. Ptak, F. Dimroth, B. Kayes, A. Tamboli, R. Peibst, K. Catchpole, M. Reese, C. Klinga, P. Denholm, M. Morjaria, M. Deceglie, J. Freeman, M. Mikofski, D. Jordan, G. Tamizhmani, and D. Sulas-Kern, “The 2020 photovoltaic technologies roadmap,” *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 53, p. 493001, 2020.
- [132] “Best research-cell efficiency chart,” 2023. accessed January 20, 2023.
- [133] N. Pan, “Epitaxial lift-off of large-area GaAs multi-junction solar cells for high efficiency clean and portable energy power generation,” in *2014 IEEE International Conference on Semiconductor Electronics (ICSE2014)*, p. 347–349, 2014.
- [134] D. Shahrjerdi, S. Bedell, C. Ebert, C. Bayram, B. Hekmatshoar, K. Fogel, P. Lauro, M. Gaynes, T. Gokmen, J. Ott, and D. Sadana, “High-efficiency thin-film In-GaP/InGaAs/Ge tandem solar cells enabled by controlled spalling technology,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, p. 053901, 2012.
- [135] T. Diallo, M. Aziziyan, R. Arvinte, J. Harmand, G. Patriarche, C. Renard, S. Fafard, R. Arès, and 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*, vol. 18, p. 2101890, 2022.
- [136] N. Golovnev, V. Nogteva, and I. Golovneva, “Formation of Si(IV) and Ge(IV) fluoride complexes in dilute aqueous solutions,” *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 73, p. 1388–1394, 2003.
- [137] S. Sioncke, D. Brunco, M. Meuris, O. Uwamahoro, J. Steenbergen, E. Vrancken, and M. Heyns, “Etch rate study of germanium, GaAs and InGaAs : A challenge in semiconductor processing,” *SSP*, vol. 145–146, p. 203–206, 2009.
- [138] D. Turner, “On the mechanism of chemically etching germanium and silicon,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 107, p. 810, 1960.
-

- [139] S. Veldhuis, P. Brinks, T. Stawski, O. Göbel, and J. Elshof, “A facile method for the density determination of ceramic thin films using x-ray reflectivity,” *J Sol-Gel Sci Technol*, 2014.
- [140] E. Gadelmawla, M. Koura, T. Maksoud, I. Elewa, and H. Soliman, “Roughness parameters,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 123, p. 133–145, 2002.
- [141] S. Tutashkonko, T. Nychporuk, V. Lysenko, and M. Lemiti, “Thermally induced ostwald ripening of mesoporous Ge nanostructures,” *Journal of Applied Physics*, vol. 113, p. 023517, 2013.
- [142] P.-O. Provost and A. Boucherif, “Wafer receiver, electrochemical porosification apparatus and method using same, us 63/248,594,” 2021.
- [143] A. Chapotot, B. Ilahi, T. Hanuš, G. Hamon, J. Cho, K. Dessenin, M. Darnon, and A. Boucherif, “Sequential fabrication of multiple ge nanomembranes from a single wafer : Towards sustainable recycling of ge substrates,” *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 39, p. e00806, 2024.
- [144] X. Geng, Y. Liu, W. Zhang, L. Wang, J. Wen, and J. Sun, “Recent advances in the recovery of germanium during the zinc refining process,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 446, p. 137445, 2022.
- [145] V. Daniel, J. Chretien, G. Hamon, M. Lafontaine, N. Paupy, Z. Hmaidi, B. Ilahi, T. Hanus, M. Darnon, and A. Boucherif, “Micro-fabrication and transfer of a detachable ge epitaxial layer grown on porous germanium,” in *2022 IEEE 49th Photovoltaics Specialists Conference (PVSC)*, (Philadelphia, PA, USA), p. 0770–0772, IEEE, 2022.
- [146] N. Jain, D. Crouse, J. Simon, S. Johnston, S. Siol, K. Schulte, C. Packard, D. Young, and A. Ptak, “III–V solar cells grown on unpolished and reusable spalled ge substrates,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 8, p. 1384–1389, 2018.
- [147] S. S. C. A. S. S. P. GmbH. accessed November 2, 2023).
- [148] S. Pu, Y. Lan, Y. Li, and Z. Zhang, “Recovery gemanium from pulverized fuel ash through the method of h2so4-nh4f-naclO3 - leaching-tannin precipitation,” *AMR*, vol. 669, p. 377–383, 2013.
- [149] G. Abrenica, M. Lebedev, G. Okorn, D. Dorp, and M. Fingerle, “Wet-chemical bromination of ge (100) : A facile surface passivation tool,” *Appl. Phys. Lett*, vol. 113, p. 062104, 2018.
- [150] C. Colin, A. Jaouad, M. Darnon, M. Lafontaine, M. Volatier, A. Boucherif, R. Arès, S. Fafard, and V. Aimez, “The handling of thin substrates and its potential for new architectures in multi-junction solar cells technology,” in *13TH international conference on concentrator photovoltaic systems (CPV-13)*, p. 040001, 2017.
- [151] J. Fernandez, “Development of crystalline germanium for thermophotovoltaics and high-efficiency multi-junction solar cells.”
-

- [152] T. Dullweber and J. Schmidt, "Industrial silicon solar cells applying the passivated emitter and rear cell (PERC)," *Concept—A Review, IEEE J. Photovoltaics*, vol. 6, p. 1366–1381, 2016.
- [153] E. Schneiderlöchner, R. Preu, R. Lüdemann, and S. Glunz, "Laser-fired rear contacts for crystalline silicon solar cells : Laser-fired contacts,," *Prog. Photovolt : Res*, vol. 10, p. 29–34, 2002.
- [154] B. Steinhauser, U. Jäger, J. Benick, and M. Hermle, "Passdop rear side passivation based on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-SiC}_x$:B stacks for p-type perl solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 131, p. 129–133, 2014.
- [155] R. Bonilla, B. Hoex, P. Hamer, and P. Wilshaw, "Dielectric surface passivation for silicon solar cells : A review," *Phys. Status Solidi A*, vol. 214, p. 1700293, 2017.
- [156] T. Hahn, S. Schmerler, S. Hahn, J. Niklas, and B. Gruendig-Wendrock, "Interpretation of lifetime and defect spectroscopy measurements by generalized rate equations," *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, vol. 19, p. 79–82, 2008.
- [157] K. Dornich, T. Hahn, and J. Niklas, "Non destructive electrical defect characterisation and topography of silicon wafers and epitaxial layers," *MRS Proc*, vol. 864, p. 11 2, 2005.
- [158] K. Dornich, K. Niemietz, and J. Mt. Wagner, "Contact-less electrical defect characterisation of silicon by md-picts," *Mater. Sci. Semicond. Process*, vol. 9, p. 241–245, 2006.
- [159] N. Schüler, T. Hahn, K. Dornich, J. Niklas, and B. Gründig-Wendrock, "Theoretical and experimental comparison of contact less lifetime measurement methods at thick silicon samples," n.d.
- [160] N. Schüler, T. Hahn, K. Dornich, J. Niklas, and T. Freiberg p. 4.
- [161] I. Martín, G. López, M. Garín, C. Voz, P. Ortega, and J. Puigdollers, "Effect of the thickness of amorphous silicon carbide interlayer on the passivation of c-Ge surface by aluminium oxide films," *Surf. Interfaces*, vol. 31, p. 102070, 2022.
- [162] C. Weiss, J. Schon, O. Hohn, C. Mohr, R. Kurstjens, B. Boizot, and S. Janz, "Potential analysis of a rear-side passivation for multi-junction space solar cells based on germanium substrates," in *2018 IEEE 7th World Conf. Photovolt. Energy Convers. WCPEC Jt. Conf. 45th IEEE PVSC 28th PVSEC 34th EU PVSEC*, p. 3392–3396, Waikoloa, HI, USA : IEEE, 2018.
- [163] M. Steinert, J. Acker, and K. Wetzig, "New aspects on the reduction of nitric acid during wet chemical etching of silicon in concentrated HF/ HNO_3 mixtures," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, p. 14139–14144, 2008.
- [164] J. Rogers, M. Lagally, and R. Nuzzo, "Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes," *Nat*, vol. 4777362, p. 477, 2011.
- [165] H. Kum, D. Lee, W. Kong, H. Kim, Y. Park, Y. Kim, Y. Baek, S.-H. Bae, K. Lee, and J. Kim, "Epitaxial growth and layer-transfer techniques for heterogeneous integration of
-

- materials for electronic and photonic devices,” *Nat. Electron*, vol. 210. 2, p. 439–450, 2019.
- [166] M. Sistani, R. Böckle, D. Falkensteiner, M. Luong, M. Hertog, A. Lugstein, and W. Weber, “Nanometer-scale ge-based adaptable transistors providing programmable negative differential resistance enabling multivalued logic,” *ACS Nano*, vol. 15, p. 18135–18141, 2021.
- [167] R. Kaufmann, G. Isella, A. Sanchez-Amores, S. Neukom, A. Neels, L. Neumann, A. Brenzikofer, A. Dommann, C. Urban, and H. Känel, “Near infrared image sensor with integrated germanium photodiodes,” *J. Appl. Phys*, vol. 110, p. 023107, 2011.
- [168] D. Fan, K. Lee, and S. Forrest, “Flexible thin-film ingaas photodiode focal plane array,” *ACS Photonics*, vol. 3, p. 670–676, 2016.
- [169] S. Lischke, A. Peczek, J. Morgan, K. Sun, D. Steckler, Y. Yamamoto, F. Korndörfer, C. Mai, S. Marschmeyer, M. Fraschke, A. Krüger, A. Beling, and L. Zimmermann, “Ultrafast germanium photodiode with 3-db bandwidth of 265 ghz,” *Nat. Photonics*, vol. 15, p. 925–931, 2021.
- [170] J. Friedrich, “Methods for bulk growth of inorganic crystals : Crystal growth, in : Ref,” *Module Mater. Sci. Mater. Eng., Elsevier*, 2016.
- [171] W. Ammon, “FZ and CZ crystal growth : Cost driving factors and new perspectives,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 211, p. 2461–2470, 2014.
- [172] T. Ataser, M. Ozturk, O. Zeybek, and S. Ozcelik, “An examination of the GaInP/GaInAs/Ge triple junction solar cell with the analytical solar cell model,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 136, p. 21–25, 2019.
- [173] I. Radu, A. Boussagol, A. Barthelemy, and S. Vincent, “Fundamentals of wafer bonding for soi : From physical mechanisms towards advanced modeling,” *ECS Trans*, vol. 16, p. 349–360, 2008.
- [174] M. Kim, S. Cho, Y. Dave, H. Mi, S. Mikael, J.-H. Seo, J. Yoon, and Z. Ma, “Fabrication of ge-on-insulator wafers by smart-cut tm with thermal management for undamaged donor ge wafers, semicond,” *Sci. Technol*, vol. 33, p. 015017, 2018.
- [175] W. Chang, H.-W. Wan, Y.-T. Cheng, Y.-H. Lin, T. Irisawa, H. Ishii, J. Kwo, M. Hong, and T. Maeda, “Low thermal budget epitaxial lift off (ELO) for Ge (111)-on-insulator structure,” *J. Appl. Phys*, vol. 61, 2022. SC1024.
- [176] A. Mbeunmi, R. Arvinte, H. Pelletier, M. Jellite, R. Arès, S. Fafard, and A. Boucherif, “Growth of Ge epilayers using iso-butylgermane (IBGe) and its memory effect in an III-V chemical beam epitaxy reactor,” *J. Cryst. Growth*, vol. 547, p. 125807, 2020.
- [177] T. Diallo, A. Mbeunmi, M. El-Gahouchi, M. Jellite, R. Arvinte, M. Aziziyan, R. Arès, S. Fafard, and A. Boucherif, “Hybrid epitaxy technique for the growth of high-quality AlInAs and GaInAs layers on InP substrates,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 37, p. 031208, 2019.
-

- [178] N. Milenkovic, M. Drießen, C. Weiss, and S. Janz, “Porous silicon reorganization : Influence on the structure, surface roughness and strain,” *J. Cryst. Growth*, vol. 432, p. 139–145, 2015.
- [179] S. Kajari-Schröder, J. Käsewieter, J. Hensen, and R. Brendel, “Lift-off of free-standing layers in the kerfless porous silicon process,” *Energy Procedia*, vol. 38, p. 919–925, 2013.
- [180] X. Kou and M. Goorsky, “Development of porous inp for subsequent epitaxial layer transfer onto flexible substrates,” *ECS Trans*, vol. 50, p. 325–330, 2013.
- [181] J. Kang, J. Lee, and S. Ryu, “Lift-off of epitaxial GaN by regrowth over nanoporous GaN,” *J. Cryst. Growth*, vol. 361, p. 103–107, 2012.
- [182] S. Huang, Y. Zhang, B. Leung, G. Yuan, G. Wang, H. Jiang, Y. Fan, Q. Sun, J. Wang, K. Xu, and J. Han, “Mechanical properties of nanoporous GaN and its application for separation and transfer of GaN thin films,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, p. 11074–11079, 2013.
- [183] G. Timodò, C. Flores, B. Bollani, D. Passoni, C. Bocchi, P. Franzosi, L. Lazzarini, and G. Salviati, “The effect of the growth rate on the low pressure metalorganic vapour phase epitaxy of GaAs/Ge heterostructures,” *J. Cryst. Growth*, vol. 125, p. 440–448, 1992.
- [184] I. Rey-Stolle, E. Barrigón, B. Galiana, and C. Algora, “Analysis of germanium epi-ready wafers for III–V heteroepitaxy,” *J. Cryst. Growth*, vol. 310, p. 4803–4807, 2008.
- [185] L. Magagnin, J. Poortmans, Y. Abdulraheem, J. Szlufcik, I. Gordon, M. Debucquoy, T. Bearda, H. Radhakrishnan, V. Depauw, I. Sharlandzhiev, K. Nieuwenhuysen, and A. Hajijafarassar, “Multiple reuse of the silicon substrate in a porous silicon based layer transfer process, 32nd eur,” *Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib*, p. 313–316, 2016.
- [186] S. Sioncke, Y. Chabal, M. Frank, J. Bardeen, W. Brattain, and W. Shockley, “Germanium surface conditioning and passivation, handb,” *Clean. Semicond. Manuf. Fundam. Appl.*, p. 429–472, 2011.
- [187] J. Fernandez, S. Janz, D. Suwito, E. Oliva, and F. Dimroth, “Advanced concepts for high-efficiency germanium photovoltaic cells,” *IEEE Photovolt. Spec. Conf*, p. 1–4, 2008. in :.
- [188] R. Meek and M. Huffstutler, “Id-diamond-sawing damage to germanium and silicon,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 116, p. 893, 1969.
- [189] F. Torralvo, C. Fernández-Pereira, E. Villard, Y. Luna, C. Leiva, L. Vilches, and R. Villegas, “Low environmental impact process for germanium recovery from an industrial residue,” *Miner. Eng.*, vol. 128, p. 106–114, 2018.
-

