

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE  
Faculté de génie  
Département de génie électrique et génie informatique

Croissance du GaInAs par épitaxie hybride et investigation de l'effet  
mémoire du germanium dans un réacteur III-V CBE pour des  
applications optoélectroniques

Thèse de doctorat  
Spécialité : Génie électrique

Alex Brice POUNGOUÉ MBEUNMI

Jury: Pr. Simon FAFARD (Directeur)  
Pr. Abderraouf BOUCHERIF (Directeur)  
Pr. Richard ARÈS (Directeur)  
Pr. Serge Charlebois (Président du jury)  
Pr. Maxime DARNON (Rapporteur)  
Pr. Karin HINZER (Évaluatrice)  
Pr. Abdelatif JAOUAD (Évaluateur)

*Winners...*

*are not those who never fail*

*But...*

*Those who never quit*

**Bansky**

## RÉSUMÉ

Au cours des dernières années, les énergies renouvelables et les technologies vertes se sont répandues afin de répondre au besoin de l'Homme tout en préservant l'environnement et en contribuant à une nouvelle prospérité économique. Plusieurs domaines, dont l'optoélectronique, se sont développés allant du secteur industriel au grand public. L'essor de la technologie durable et verte a ainsi permis à l'optoélectronique d'envahir de nombreux domaines entre autres celui des télécommunications, de l'électronique militaire et du photovoltaïque. Ces développements sont rendus possibles par le biais de matériaux/alliages semi-conducteurs III-V et IV et du procédé de fabrication utilisée pour fabriquer le dispositif. Les matériaux III-V et IV présentent des propriétés intrinsèques uniques qui sont intéressantes pour de nombreux dispositifs qui utilisent les semiconducteurs comme par exemple : les cellules solaires à hautes performances et des récepteurs optiques tels que les photodiodes à avalanches, en télécommunication. De telles propriétés de matériaux sont étroitement liées à la technique de croissance (épitaxie) employée pour développer ces matériaux/alliages cristallins. Par exemple, le GaInAs présente une forte sensibilité aux conditions de croissance. Sa pureté nécessaire pour le bon fonctionnement des photodiodes à avalanche dépend donc de la technique de croissance utilisée. Par ailleurs en ce qui concerne les cellules solaires, l'utilisation de lumière concentrée se veut une méthode pour réduire les coûts de l'électricité. Cette réduction est toujours en cours, car elle est fortement dépendante de l'efficacité des cellules solaires sous lumière concentrée. Dans le cadre de cette thèse, nous avons évalué le potentiel d'une nouvelle technique d'épitaxie dite épitaxie hybride. Celle-ci est obtenue en modifiant notre réacteur CBE, ce qui a permis de croître sur InP une haute qualité et pureté de ternaires III-V (GaInAs et AlInAs). Ceci suggère ainsi l'implémentation de ces alliages dans des hétérostructures épitaxiales de photodiodes à avalanche à haute performance. La technique d'épitaxie hybride du GaInAs sur InP utilise l'arsine comme source d'arsenic, puis l'indium solide et le TEGa, respectivement comme précurseur d'indium et de gallium. La comparaison de cette technique avec des techniques conventionnelles comme la CBE, la MOCVD et la MBE atteste qu'un intérêt particulier devrait être porté à rendre mature cette technique pour une plus large utilisation. L'utilisation simultanée du groupe IV (Ge) et du groupe III-V dans notre réacteur III-V CBE a démontré un effet mémoire du Ge dans les alliages III-V. Les méthodes développées pour limiter cet effet mémoire ont permis de croître du Ge de haute qualité et du GaAs pour les cellules solaires et les transistors bipolaires. Et enfin, une fabrication de cellule solaire double jonction

GaInP/GaAs a été faite et ses performances sous lumière concentrée ont confirmé aussi bien la bonne qualité de l'hétérostructure de la cellule que du procédé de fabrication. Cette dernière ouvre ainsi la voie vers son intégration dans une cellule solaire quatre jonctions GaInP/GaAs/SiGeSn/Ge pour de plus hautes performances sous lumière concentrée.

**Mots-clés:** MBE, CBE, Épitaxie hybride, Alliages III-V, Caractérisations, Germanium, Effet mémoire, Photovoltaïque Concentré

## ABSTRACT

In recent years, green energy and sustainable technologies have spread to meet human needs while preserving the environment and ensuring a good economy. Several sectors including optoelectronic have been developed, extending from the industrial sector to the public. The rise of sustainable technology has thus enabled optoelectronics to invade many fields such as telecommunications, military electronics, photovoltaics and many others. These developments are made possible by III-V and Group IV semiconductor materials/alloys whose unique intrinsic properties are attractive for high-performance solar cells and optical receivers such as avalanche photodiodes in telecommunications. Such properties are closely related to the growth technique (epitaxy) used to develop these materials/alloys. For example, GaInAs has a high sensitivity to growth conditions and its purity required for the proper functioning of avalanche photodiodes is therefore dependent on the growth technique used. In addition to the material properties, the fabrication technique also has a direct impact on the performance of the optoelectronic devices, including solar cells under concentrated light. In fact, the use of concentrated light is intended to be an approach to reduce electricity costs. This reduction is still ongoing because it is highly dependent on the efficiency of solar cells under concentrated light. In this research, we have developed a new epitaxy technique called hybrid epitaxy obtained by customizing our CBE reactor. It has allowed the growth of high quality and purity of III-V ternary alloys (GaInAs and AlInAs) on InP substrates. The latter permits the implementation of these alloys in epitaxial heterostructures of high-performance avalanche photodiodes. The hybrid epitaxy technique of GaInAs on InP substrates uses arsine as a source of arsenic, followed by solid indium and Triethylgallium (TEGa) as a precursor of indium and gallium, respectively. This approach uniquely combines solid sources and metalorganic sources. We demonstrate that the solid sources have the advantage of producing lower doping backgrounds. Comparison of this technique with conventional techniques such as CBE, MOCVD and MBE indicates that interest should be given to maturing this technique for wider use. Furthermore, the simultaneous use of group IV (Ge) and group III-V in our III-V CBE reactor has demonstrated a memory effect of Ge in III-V alloys, and the processes used to limit this memory effect have established the possibility of growing high quality Ge and GaAs for solar cells and bipolar transistors. Finally, a GaInP/GaAs double junction solar cell has been fabricated. Its performance under concentrated light confirmed both the good quality of the heterostructure of the cell and of

the fabrication process. This opens the way to its integration into a four-junction GaInP/GaAs/SiGeSn/Ge solar cell for higher performance under concentrated light.

**Keywords:** MBE, CBE, Hybrid epitaxy, III-V alloys, Characterizations, Germanium, Memory effect, Concentrated Photovoltaics

## REMERCIEMENTS

L'accomplissement de cette thèse n'aurait pas été possible sans le côtoiement et la contribution de nombreuses personnes.

Je tiens tout d'abord à remercier le Seigneur DIEU Tout Puissant, sans qui rien de tout ceci n'aurait été possible et qui a fait de moi celui que je suis aujourd'hui.

Je remercie très sincèrement et profondément mon superviseur Pr Simon Fafard et mes codirecteurs Pr Abderraouf Boucherif et Pr Richard Arès de m'avoir donné l'opportunité d'effectuer mon doctorat sous leurs encadrements. Je vous en suis profondément reconnaissant.

Simon, ta persévérance et ton enthousiasme face aux défis, ton optimisme, tes précieux conseils et suggestions pertinentes, tes rétroactions rapides m'ont grandement aidé à être plus curieux, à découvrir et à avancer au cours de ma thèse. Raouf, ton enthousiasme, ta créativité, ta disponibilité et tes motivations m'ont été d'un guide crucial tout au long de mes travaux. Richard, ton ouverture d'esprit, ta curiosité pour la recherche scientifique, ton humour et ta bonne humeur constante m'ont permis de rester positif tout au long de ses années de thèse.

Mes sincères remerciements aux Professeurs Maxime Darnon, Karin Hinzer et Abdelatif Jaouad d'avoir accepté de lire mon manuscrit et d'en être des rapporteurs et évaluateurs dans le jury de ma soutenance de thèse.

Je tiens aussi à grandement remercier Dr Roxana Arvinte pour nos nombreux échanges scientifiques fructueux, sa disponibilité, ses critiques et le suivi qu'elle m'a accordé; Hubert Pelletier pour son expertise dans le domaine de l'épitaxie, sa contribution à mes travaux, ses conseils d'organisation et d'efficacité. Un grand merci également au Dr Chris Valdivia et au Pr Karin Hinzer ainsi que les membres du SUNLab de l'Université d'Ottawa pour leurs collaborations dans mes travaux.

Mes remerciements vont aussi à de nombreuses autres personnes :

- Dr Mohammad Reza Aziziyan pour sa contribution à mes travaux, ses conseils et nos échanges sur différents aspects de la vie tels que ma carrière professionnelle.

- Pr Abdelatif Jouad, Dr Artur Turala, Pr Vincent Aimez et l'équipe du photovoltaïque concentré (CPV) pour leur expertise dans le domaine de la microfabrication et l'atmosphère de travail agréable qu'ils m'ont offerte.

- Doctorants (Arthur Dupuy, Alexandre Heintz, Mohamed El-Gahouchi, Stephanie Sauze, Thiermo Mamoudou Diallo), et post-doctorants du LN2 (Guillaume Gommé, Mourad Jellite, Youcef Bioud) pour les encouragements continus, les nombreux échanges tout au long de ces années de thèse.

- L'ensemble des ingénieurs, techniciens et professionnels de recherche des plateformes du 3IT; LNN et LCSM. Merci en particulier à: Guillaume Bertrand, René Labrecque, Caroline Roy, Étienne Grondin, Étienne Paradis, Pierre Langlois et Stéphane Morin de la faculté des sciences physiques.

- À tous ceux et celles que je n'ai pu citer, qui sans forcément le savoir, ont contribué à faire de ces années de thèse, une aventure et expérience unique, enrichissante et agréable.

Et finalement un grand merci à:

- Ma mère; qui ne cesse jamais de prier pour mon bonheur, ma santé et ma réussite; mon père; source de courage, de travail, de discipline et de persévérance, peu importe la difficulté; mes frères et ma sœur pour leurs soutiens inconditionnels et leurs encouragements constants malgré la distance qui nous sépare; sans oublier Valérie qui n'a jamais cessé de me motiver et de m'apporter son soutien même quand je passais par les moments les plus difficiles de ma thèse.

- Ce travail a été financé par le programme de Subventions de Projets Stratégiques du CRSNG et le FQRNT, ainsi que par d'autres programmes du CRSNG (incluant Découvertes, Engages, et CRD) et MEIE.



## LISTE DES FIGURES

Figure 1: Les trois piliers du développement durable .....	17
Figure 2: Structure cristalline Zinc Blende du GaAs .....	25
Figure 3: Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille de différents semi-conducteurs à la température $T = 300\text{K}$ [30].....	26
Figure 4: Structure cristalline Zinc Blende du GaInAs .....	28
Figure 5: Structure cristalline diamant. ....	29
Figure 6: (a) Cellule solaire à 4 jonctions InGaP/InGaAs/SiGeSn/Ge[15] et (b) à 3 jonctions GaInP/Ga(In)As/SiGeSn[16] combinant les matériaux III-V et ceux du groupe IV.....	30
Figure 7: Principe du dopage (a) n et (b) p (exemple dopage du Si à l'antimoine Sb et au bore B)[41].....	31
Figure 8: (a) Mesure de Hall des échantillons de GaAs non dopé crûs avant et après l'épitaxie de 400 nm de Ge en utilisant de l'IBGe (b) Résumé de l'intensité de la photoluminescence pour les hétérostructures doubles à bases de AlGaAs et GaInP ainsi que le niveau de dopage Hall des couches de GaAs non dopées, mesuré avant et après la croissance de 400 nm de Ge en utilisant de l'IBGe et après l'échange de toutes les parties contaminées du réacteur[18].....	33
Figure 9: Dépendance de la concentration de porteur et du type de conduction de GaInAs avec la température de croissance ( $V/III=10$ ) [64] .....	36
Figure 10: Concentration de carbone incorporé durant une croissance de CBE de GaInAs en accord avec InP en fonction de la température de croissance $T$ [63] .....	36
Figure 11: Dépendance de la température avec la concentration de Carbone dans $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$ [62].....	36
Figure 12: Schéma simplifié explicitant le cas d'une croissance pseudomorphique et une croissance prenant place dans un contexte hors pseudomorphique[65].....	38
Figure 13: Épaisseur de la couche en fonction du paramètre de maille du GaInAs. Les symboles représentent les transistors HFETs à base de AlInAs/GaInAs/InP avec (symboles ouverts) et sans (symboles fermés) dégradation due au désaccord de maille [66]. ....	39
Figure 14: Schéma simplifié explicitant une croissance métamorphique au moyen d'une couche tampon à composition graduelle[68].....	40
Figure 15: Schéma simplifié d'un procédé classique de croissance épitaxiale.....	41
Figure 16: Différents phénomènes intervenant dans le processus d'épitaxie[67] .....	42
Figure 17: Schéma représentatif des cinq modes de croissance qui sont observés le plus fréquemment sur des substrats plans: (a)le mode FM; (b) le mode SF; (c) le mode SK; (d)le mode VW; (e) le mode CG. Avec $\theta$ le recouvrement en monocouche. ....	44
Figure 18: Schéma représentatif d'un réacteur de MOCVD [87] .....	46
Figure 19: Schéma simplifié d'un réacteur de MBE[98] .....	47
Figure 20: Schéma simplifié du taux de croissance en fonction de l'inverse de la température: cas de la croissance de GaAs en CBE[75] .....	49
Figure 21: Schéma simplifié du taux de croissance en fonction de l'inverse de la température: cas de la croissance de GaAs en MOCVD[75] .....	50
Figure 22: Schéma simplifié d'un bâti de CBE[105].....	51
Figure 23: Variation du désaccord de maille de InGaAs avec la température de croissance pour une composition en accord de maille avec InP (CBE)[126] .....	53
Figure 24: FWHM de diffractogramme et de la raie de photoluminescence en fonction de la température de croissance (MOCVD)[123] .....	53
Figure 25: Effet de la température de croissance sur la fraction d'Indium pour InGaAs à $V/III=10$ [64] ...	55
Figure 26: Fraction de Ga (%) du GaInAs en fonction de la température de croissance (les flux étant gardé constants) [127]. ....	55

Figure 27: Influence de la température de croissance sur la mobilité électronique à 77K pour des couches de GaInAs à différentes valeurs de ratio[128].....	57
Figure 28: Influence du ratio V/III sur la mobilité électronique à 77K pour des couches de GaInAs à différentes températures de croissance[128] .....	57
Figure 29: Phtotoluminescence du $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ épitaxié par MOCVD à base et à haute température[123].	60
Figure 30: Schéma d'un diffractomètre rayons X à haute résolution.....	61
Figure 31: schéma explicatif du principe de la loi de Bragg .....	62
Figure 32: Exemple de diffractogramme d'une couche de GaInAs crue sur un substrat de InP (voir informations supplémentaires de la référence[48]). .....	62
Figure 33: Types de recombinaisons radiatives possibles pour une paire Types de recombinaisons radiatives possibles pour une paire électron-trou, impliquant la bande de valence(V), la bande de conduction(C), les niveaux exciton(X), donneur(D) et accepteur(A)[143]. .....	64
Figure 34: Tendence de la recherche sur les APDs .....	65
Figure 35 : Débit en fonction de la puissance minimale détectable pour différents APDs[147] .....	67
Figure 36: Schéma représentation d'une cellule solaire multijonction et des fenêtres d'absorption des sous-cellules[148].....	68
Figure 37: (Color online) (a) X-ray rocking curve of (004) reflection Ge/GaAs structure and (b) RSM of asymmetric (224) reflection. ....	77
Figure 38: (Color online) Raman spectra of the Ge/GaAs heterostructures: (a) where LO (pink + triangle) and TO (blue + inverted triangle) peaks are indicated and (b) from different points (P) along the sample.	78
Figure 39: (a) DIC-Nomarski micrograph and $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM image of (b) a Ge/GaAs heterostructure and (c) a GaAs/GaAs structure grown at $T_g=550^\circ\text{C}$ . ....	79
Figure 40: (Color online) X-ray rocking curve of GaAs/GaAs structure before (Red line + square symbols) and after (Blue line + circular symbols) growth of Ge epilayers in the same UHV chamber.....	80
Figure 41: (Color online) LTPL spectra collected from the 1.6 $\mu\text{m}$ thick GaAs epilayers before and after the growth of Ge epilayers in the same UHV chamber.....	81
Figure 42: (Color online) Hall carrier concentration of GaAs epilayer as a function of applied methods for reducing the Ge memory effect in the our UHV chamber. ....	82
Figure 43: FWHM values of LTPL peaks as a function of Hall carrier concentration. ....	85
Figure S44: 25-Points crystalline uniformity mapping considered for X-Ray rocking curves measurements on Ge epilayer grown on $\frac{1}{4}$ of 4-inch GaAs wafer.....	87
Figure S45: Growth temperature on GaAs layers as a function of Hall carrier concentration.....	88
Figure S46: (Color online) SIMS profile of Ge concentration in GaAs epilayers grown after Ge growth in the CBE reactor chamber and bakeout processes inside the chamber.....	89
Figure 47: (color online) Effusion cells calibration for (a) Al cell during AlAs/GaAs growth at $T_g = 565^\circ\text{C}$ and (b) In cell during InP/InP growth at $T_g = 530^\circ\text{C}$ .....	98
Figure 48: (color online) Lattice mismatch and surface roughness (RMS) of AlInAs layers as a function of (a) $T_g$ and (b) $\text{AsH}_3$ pressure.....	100
Figure 49: (color online) (a) Lattice mismatch as a function of TMIIn pressure and (b) HR-XRD rocking curve of (004) reflection of AlInAs/InP structure. ....	102
Figure 50: (a) Nomarski micrograph and (b) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (1.63 nm Z-scale) scanned area AFM image of an AlInAs layer grown on InP (001) substrates at $T_g = 500^\circ\text{C}$ . ....	104
Figure 51: LTPL spectra collected from AlInAs layers with thickness of (a) 200 nm and (b) 4 $\mu\text{m}$ .....	105
Figure 52: (color online) (a) Lattice mismatch as a function of TEGa pressure and (b) HR-XRD rocking curve of (004) reflection of lattice matched GaInAs/InP structure .....	107
Figure 53: (Color online) (a) Nomarski micrograph and (b) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (7.33 nm Z-scale) scanned AFM image of GaInAs epilayer grown on InP (001). ....	109

Figure 54: LTPL spectrum collected at 20 K from a 2.5 $\mu\text{m}$ thick GaInAs layer.....	110
Figure 55: (color online) (a) GaInAs lattice mismatch and (b) RMS roughness measured as a function of growth temperature.....	112
Figure 56: LTPL spectra collected at 20K on 350 nm thick hybrid GaInAs epilayers grown at different growth temperature.....	113
Figure S57: (color online) RHEED pattern along [110] direction for: (a) an InP substrate after native oxide desorption at $T = 540^\circ\text{C}$ (b) during hybrid growth of AlInAs epilayer on InP (001) substrate at $T_g = 500^\circ\text{C}$ . .....	115
Figure S58: (color online) (a) Nomarski micrograph and (b) HR-XRD curve in the vicinity of (004) reflection of AlInAs/InP grown at $T_g = 500^\circ\text{C}$ . ....	116
Figure S59: (color online) HR-XRD rocking curve of (004) reflection of AlInAs/InP structure and corresponding simulation using Leptos software. ....	117
Figure S60: (color online) Indium fraction determined for hybrid $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ epilayers as a function of: (a) growth temperature and (b) $\text{AsH}_3$ pressure.....	118
Figure S61: (Color online) RHEED patterns along [110] and [-110] direction for GaInAs epilayers grown at $T_g = 500^\circ\text{C}$ by: (a), (b) hybrid epitaxy showing a $(1 \times 3)$ reconstruction, (c) CBE.....	119
Figure S62: (Color online) (a) Nomarski micrograph and (b) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (5.47 nm Z-scale) area scan AFM image of GaInAs epilayer grown by CBE on InP (001) substrate at $T_g = 500^\circ\text{C}$ . ....	120
Figure S63: (color online) (a) Lattice mismatch as a function of TEGa pressure, (b) HR-XRD rocking curve of (004) reflection of a lattice matched GaInAs/InP layer grown at $T_g = 500^\circ\text{C}$ and (c) pattern for the X-ray rocking curves mapping on 2-inch wafer. ....	121
Figure S64: 32K LTPL spectra collected on 2.5 $\mu\text{m}$ thick GaInAs layers grown by hybrid epitaxy and CBE. ....	122
Figure S65: (Color online) In and Ga fractions determined for an GaInAs epilayer grown by hybrid epitaxy as a function growth temperature. ....	123
Figure 66 : (Color online) Internal quantum efficiency (IQE) with various gridline spacings (125, 150, 200, and 400 $\mu\text{m}$ ) on $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$ 2J GaInP/GaAs solar cells.....	132
Figure 67 : (Color online) Reflectance curves of (a) GaInP subcell and (b) GaAs subcell with various pitches. ....	133
Figure 68 : (Color online) Short circuit current from (a) each subcell, and (b) $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$ size 2J solar cell with various gridline spacings and under high concentration illumination. ....	134
Figure 69 : (Color online) (a) Short circuit current, (b) open circuit voltage, (c) fill factor and (d) efficiency from $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$ size 2J GaInP/GaAs solar cells with various gridline spacings under high concentration illumination. ....	135
Figure 70 : (Color online) J-V characteristic curves for (a) $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$ cells with 150 $\mu\text{m}$ pitch and (b) $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$ solar cells with 250 $\mu\text{m}$ pitch.....	138
Figure 71: HR-XRD rocking curve of (004) reflection of Ge/GaAs structure.....	150
Figure 72: HR-XRD rocking curve of (004) reflection of GaAs/GaAs structure, before (line + square symbol) and after (line + circular symbols) employ of Ge source. ....	151
Figure 73: (a) IQE and (b) reflectance curves of 2J GaInP/GaAs solar cells under concentration for pitch of 125 $\mu\text{m}$ and 400 $\mu\text{m}$ . ....	156
Figure 74: Short circuit current ( $J_{sc}$ ) of 2J GaInP/GaAs solar cells under concentration for both solar cells sizes with various gridline spacings. ....	158
Figure 75: Open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of 2J GaInP/GaAs solar cells under concentration for both solar cells sizes with various gridline spacings. ....	159
Figure 76: (a) Fill Factor (FF) and (b) Efficiency (Eff) of 2J GaInP/GaAs solar cells under concentration for both solar cells sizes with different gridline spacings. ....	159

Figure 77: J-V curves characteristics as a function of X for 125  $\mu\text{m}$  pitch (a)  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  and (b)  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  solar cells. .... 161

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: caractéristiques des couches absorbantes Si, Ge et GaInAs .....	20
Tableau 2: Propriétés de matériaux semi-conducteurs .....	25
Tableau 3:Exemples de dopants dans le GaAs[55], $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ [55], [56], [57] et du Ge[55].....	34
Tableau 4: Summary of methods applied to reduce/eliminate the Ge memory effect in our UHV chamber .....	83
Tableau 5: Successive GaAs Hall carrier concentration after applying methods no. 1 and no. 2 .....	88
Tableau 6: Simulation parameters.....	112

## LISTE DES ACRONYMES

AFM	Atomic Force Microscopy = Microscope à force atomique
APD	Avalanche photodiode = photodiode à avalanche
BOE	Buffered Oxide Etch = Oxyde Gravant Tamponné
CPV	Photovoltaïque concentrée
HF	Acide Fluorhydrique
LCOE	Levelized Cost Of Electricity = coût actualisé de l'énergie
MBtu	British Thermal Unit
RMS	Root mean square = moyenne quadratique

## TABLE DE MATIÈRES

<b>CROISSANCE PAR CBE DE MATÉRIAUX SEMI-CONDUCTEURS III-V ET IV POUR DES APPLICATIONS OPTOÉLECTRONIQUES.....</b>	
<b>RÉSUMÉ .....</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>3</b>
<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>5</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>11</b>
<b>LISTE DES ACRONYMES.....</b>	<b>12</b>
<b>CHAPITRE I INTRODUCTION.....</b>	<b>17</b>
<b>CHAPITRE II ÉTAT DE L'ART.....</b>	<b>24</b>
II.1 MATÉRIAUX SEMI-CONDUCTEURS III-V .....	25
II.1.1 <i>GaAs (Arséniure de Gallium)</i> .....	25
II.1.2 <i>GaInAs (Indium Gallium Arsenic- Arséniure de gallium indium)</i> .....	27
II.2 MATÉRIAU SEMI-CONDUCTEURS DU GROUPE IV : GE (GERMANIUM).....	29
II.3 DOPAGE DE MATÉRIAUX SEMI-CONDUCTEURS : GAAS, GAINAS, GE .....	30
II.3.1 <i>Effet mémoire du groupe IV dans le III-V</i> .....	32
II.3.2 <i>Nature des sources et pureté de l'alliage</i> .....	34
II.5.1.2 <i>Température de croissance et dopage résiduel</i> .....	35
II.3 CROISSANCE PSEUDOMORPHIQUE ET CROISSANCE MÉTAMORPHIQUE .....	37
II.4 LA CROISSANCE ÉPITAXIALE .....	40
II.4.1 <i>L'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE/MOCVD)</i> .....	45
II.4.2 <i>Épitaxie par jet moléculaire (MBE)</i> .....	46
II.4.3 <i>Épitaxie par jet chimique (CBE)</i> .....	47
II.5 CAS DE L'ÉPITAXIE DE MATÉRIAU TERNAIRE (GAINAS).....	51
II.5.1 <i>Effet de la température de croissance</i> .....	52
II.5.1.1 <i>Température de croissance et composition</i> .....	53
II.5.2 <i>Effet du ratio V/III - Effet du taux de croissance</i> .....	56
II.5.3 <i>Décomposition spinodale dans le GaInAs</i> .....	57
II.6 QUELQUES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DE MATÉRIAUX .....	60
II.6.1 <i>Diffraction des rayons-X</i> .....	60
II.6.2 <i>Photoluminescence</i> .....	64
II.7 QUELQUES APPLICATIONS DES MATÉRIAUX .....	65
II.7.1 <i>Photodiodes à avalanche</i> .....	65
II.7.2 <i>cellules solaires</i> .....	67
II.8 RÉFLEXIONS ET CONTRIBUTIONS.....	68
<b>CHAPITRE III ARTICLE : QUALITÉ DU GERMANIUM CRÛ PAR CBE ET EFFET SUR UN ALLIAGE III-V .....</b>	<b>71</b>
<b><i>“ARTICLE: GROWTH OF GE EPILAYERS USING ISO-BUTYLGERMANE (IBGE) AND ITS MEMORY EFFECT IN A III-V CHEMICAL BEAM EPITAXY REACTOR” .....</i></b>	<b>71</b>
III.1 AVANT-PROPOS .....	71
III.2 HIGHLIGHTS.....	73
III.3 ABSTRACT .....	73
III.4 INTRODUCTION .....	74
III.5 EXPERIMENTAL SETUP AND CHARACTERIZATION .....	75
III.6 RESULTS AND DISCUSSIONS .....	76

III.6.1 Growth of Ge on S-I GaAs.....	76
III.6.1.1 HR-XRD and Raman spectroscopy studies.....	76
III.6.1.2 Morphology and doping.....	79
III.6.2 Growth of GaAs on S-I GaAs and memory effect of Ge .....	80
III.6.2.1 HR-XRD investigation.....	80
III.6.2.2 Electrical and optical studies.....	81
III.7 CONCLUSIONS.....	86
III.8 ACKNOWLEDGMENTS .....	86
III.10 SUPPLEMENTARY INFORMATION.....	87
III.10.1 Ge crystalline uniformity assessment .....	87
III.10.2 Effect of successive growth of GaAs layers on Ge memory effect .....	87
III.10.3 Effect of growth temperature on Ge memory effect.....	88
III.10.4 SIMS analysis of Ge concentration in GaAs/GaAs structures.....	88
<b>CHAPITRE IV ARTICLE : NOUVELLE TECHNIQUE D'ÉPITAXIE ET DÉVELOPPEMENT DU</b>	
<b>GAINAS DE HAUTE QUALITÉ .....</b>	<b>90</b>
<b>“ARTICLE: HYBRID EPITAXY TECHNIQUE FOR THE GROWTH OF HIGH-QUALITY ALINAS AND</b>	
<b>GAINAS LAYERS ON INP SUBSTRATES” .....</b>	<b>90</b>
IV.1 AVANT-PROPOS.....	90
IV.2 ABSTRACT .....	93
IV.3 INTRODUCTION .....	95
IV.4 EXPERIMENTAL DETAILS.....	96
IV.5 RESULTS AND DISCUSSION .....	97
IV.5.1 Sources calibration.....	97
IV.5.2 Growth of $Al_{0.48}In_{0.52}As$ layers .....	98
IV.5.2.1 Growth conditions .....	99
IV.5.2.2 Crystalline properties.....	101
IV.5.2.3 Morphological properties.....	103
IV.5.2.4 Optical properties and background doping .....	104
IV.5.3 Growth of $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ layers.....	106
IV.5.3.1 Crystalline properties.....	106
IV.5.3.2 Morphological properties.....	108
IV.5.3.3 Optical properties and background doping .....	109
IV.5.3.4 Effect of growth temperature .....	111
IV.6 CONCLUSIONS .....	114
IV.7 ACKNOWLEDGMENTS .....	114
IV.9 SUPPLEMENTARY INFORMATION FOR .....	114
IV.9.1 In-situ Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED) of hybrid $AlInAs$ epilayers .....	114
IV.9.2 Growth of $AlInAs$ epilayers on $InP(100)$ substrates by CBE using TriEthylAluminum (TEAl) precursor .....	115
IV.9.3 Leptos simulation of HR-XRD rocking curve for lattice matched $AlInAs/InP$ grown by hybrid epitaxy .....	116
IV.9.4 Variation of In fraction in hybrid $AlInAs$ epilayers as a function of growth parameters .....	117
IV.9.5 In-situ RHEED of $GaInAs$ layers grown by CBE and hybrid epitaxy.....	118
IV.9.6 Surface morphology of $GaInAs$ epilayers grown by CBE using TEGa and TMI precursors.....	119
IV.9.7 Crystalline properties of $GaInAs$ epilayers grown by CBE .....	120
IV.9.8 LTPL measurements of $GaInAs$ epilayers grown by CBE technique.....	121
IV.9.9 Variation of In and Ga fractions in hybrid $GaInAs$ epilayers as a function of $T_g$ .....	122
<b>CHAPITRE V ARTICLE : CELLULES SOLAIRES DOUBLE JONCTION À BASE DE MATÉRIAUX</b>	
<b>III-V ET IMPACT SUR DES QUATRE JONCTIONS III-V/IV .....</b>	<b>124</b>
<b>“ARTICLE: GAINP/GAAS DUAL-JUNCTION SOLAR CELLS FOR CONCENTRATOR PHOTOVOLTAIC</b>	
<b>QUAD-JUNCTION III-V/SIGESN/GE ARCHITECTURES” .....</b>	<b>125</b>



V.1 AVANT-PROPOS .....	125
V.2 ABSTRACT .....	127
V.3 HIGHLIGHTS:.....	127
V.4 INTRODUCTION .....	129
V.5 FOUR-JUNCTION SOLAR CELLS.....	129
V.6 EXPERIMENTAL APPROACH.....	131
V.7 ANALYSIS AND DISCUSSION OF THE RESULTS.....	131
V.7.1 Internal quantum efficiency (IQE) for $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$ solar cells.....	131
V.7.2 Reflectance of subcells of $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$ size 2J solar cells.....	132
V.7.3 Short circuit current (Jsc) of $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$ size 2J solar cells.....	133
V.7.4 Performances of $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$ size 2J solar cells .....	135
V.7.5 Gridline optimization .....	137
V.8 CONCLUSIONS.....	138
V.9 ACKNOWLEDGMENTS .....	139
<b>CHAPITRE VI CONCLUSIONS .....</b>	<b>140</b>
<b>ANNEXE I.....</b>	<b>144</b>
<b>BRÈVE GÉNÉRALITÉS SUR LA FABRICATION DE DISPOSITIFS .....</b>	<b>144</b>
I.1 LA PHOTOLITHOGRAPHIE.....	144
I.2 LE SOULÈVEMENT .....	144
I.3 DÉPOSITION DU MÉTAL.....	144
I.4 GRAVURE.....	145
<b>ANNEXE II.....</b>	<b>147</b>
<b>EFFET MÉMOIRE DU GE DANS UN RÉACTEUR III-V DE CBE.....</b>	<b>147</b>
II.1 AVANT-PROPOS.....	147
<b>GROWTH AND MEMORY EFFECT OF GE IN GAAS EPILAYERS GROWN IN UHV ENVIRONMENT USING IBGE .....</b>	<b>148</b>
I.2 ABSTRACT.....	148
II.3 INTRODUCTION .....	148
II.4 RESULTS AND DISCUSSIONS.....	149
II.4.1 Approach .....	149
II.4.2 Growth of Ge on S-I GaAs .....	149
I.4.3 Growth of GaAs on S-I GaAs.....	150
II.5 CONCLUSIONS.....	151
<b>ANNEXE III .....</b>	<b>152</b>
<b>CELLULE SOLAIRE DOUBLE JONCTION GAINP/GAAS POUR IMPLÉMENTATION DANS UNE CELLULE SOLAIRE QUATRE JONCTIONS.....</b>	<b>152</b>
<b>“HIGH PERFORMANCE DUAL JUNCTION GAINP/GAAS FOR CONCENTRATOR PHOTOVOLTAIC QUAD-JUNCTION”.....</b>	<b>152</b>
II.1 AVANT-PROPOS.....	152
III.2 ABSTRACT .....	154
III.3 INTRODUCTION .....	154
III.4 MAIN EXPERIMENTAL RESULTS .....	155
III.5 ANALYSIS AND DICUSSION OF THE RESULTS .....	155
III.5.1 Internal quantum efficiency (IQE) and Reflectance .....	156
III.5.2 Short circuit current density (Jsc) .....	157
III.5.3 Open-circuit voltage (Voc).....	158

*III.5.4 Fill factor (FF) and efficiency (Eff)*..... 159  
III.6 CONCLUSIONS..... 161  
**ANNEXE IV LISTE DE PUBLICATIONS ET CONFÉRENCES**..... **162**  
**LISTE DES RÉFÉRENCES** ..... **165**

Étant donné l'utilisation omniprésente de l'énergie dans notre société actuelle, la croissance démographique s'accompagne d'une hausse de consommation d'énergie. En effet, l'IEA (International Energy Agency) prévoit une augmentation de la consommation d'énergie de 549 milliards de MBtu en 2012 à 629 milliards de MBtu en 2020 et 815 milliards de MBtu en 2040, soit une hausse de 48% en moins de trois décennies. Cette augmentation serait particulièrement causée par une croissance économique et démographique de l'Afrique et des pays tels que la Chine et l'Inde[1]. L'IEA prévoit également une hausse de 34% d'émission de CO<sub>2</sub> liée à l'utilisation d'énergie fossile et carbonée entre 2012 et 2040. Il est donc nécessaire d'avoir recours aux énergies alternatives et développements durables (vivale, équitable et viable) dans le souci de préserver la pérennité de toute vie sur la planète Terre (voir Figure 1). Le développement durable se manifeste à travers différentes technologies qui sont présente dans des secteurs, tels que celui des télécommunications optiques et le photovoltaïque. Le marché des télécommunications est assez mature et en constante expansion. En effet, entre 2020 et 2025, il est prévu une augmentation de 18.9 milliards USD à 27.8 milliards USD du marché des télécommunications optiques et des équipements de réseautages associés, soit un taux de croissance annuel composé (CAGR) d'environ 8%[2].

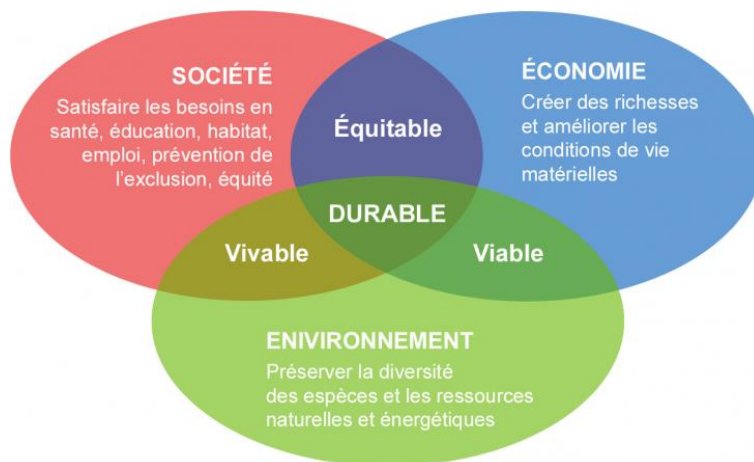


Figure 1: Les trois piliers du développement durable

On note que l'expansion de ce marché est reliée à un photodétecteur appelé photodiode à avalanche (APDs), la technologie des APDs (assurant la détection et l'amplification du signal) offre la possibilité de véhiculer des signaux à des débits élevés (> 100 Gb/s) et sur de grandes distances (≥

2500 km), favorisant un meilleur accès à la société et permet ainsi de répondre aux services de performance de réseautage en ligne apporté par le développement rapide de la 5G. En ce qui concerne le photovoltaïque, des cellules solaires multijonctions sont élaborées afin d'absorber au mieux le spectre de l'énergie solaire pour la production d'électricité. Contrairement aux énergies fossiles qui sont limitées et produisent des gaz à effets de serre, l'énergie solaire est disponible pour tous et constituant la source d'énergie la plus abondante sur notre planète, soit environ 2 000 000 TWh/jour d'énergie incidente[3] ce qui est bien plus que la consommation annuelle de la Terre (22347 TWh en 2017[4]). C'est la raison pour laquelle l'énergie solaire est considéré comme une source d'énergie intarissable. Le solaire photovoltaïque est prévu d'augmenter de moins de 1% (en 2015) à environ 69% (en 2050) de l'énergie primaire mondiale fournie. Entre autres compte tenu du fait qu'il sera parmi les sources d'énergie primaire les moins coûteuses[6]. La technologie de cellule solaire à multiples jonctions (MJSCs) consiste à superposer des jonctions p/n de band gap différents, afin de maximiser l'absorption du spectre solaire. Les MJSCs constituent donc une approche stratégique intéressante pour les nouveaux déploiements solaires aussi bien terrestres que spatiales.

On note que toutes ces évolutions mentionnées ci-dessus sont dépendantes des performances des dispositifs optoélectroniques impliqués (APDs, MJSCs) et/ou de leurs coûts. On note deux contributions majeures aux performances d'un dispositif optoélectronique : une contribution matériau de par les propriétés des matériaux constituant la structure épitaxiale du dispositif. Et une contribution liée au procédé de fabrication, et une contribution du dispositif. Par exemple, si on prend le cas des APDs dans le domaine des télécommunication optiques, il est important qu'ils puissent fonctionner dans la fenêtre spectrale [1300nm – 1550nm], fenêtre très convoitée en télécommunication du fait qu'elle assure la sécurité oculaire et qu'elle offre le minimum de dispersion et d'atténuation du signal. De ce fait le matériau le plus intéressant pour la détection (absorption) est l'alliage semiconducteur III-V  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ . Car ce dernier possède des propriétés intrinsèques particulièrement intéressantes, comparées aux autres types de matériaux absorbants (germanium, silicium) (voir Tableau 1). On peut ainsi citer sa bande interdite directe couvrant la plage spectrale désirée, son coefficient d'absorption ( $10^4\text{cm}^{-1}$ ) à 300K qui est supérieure à celui des autres matériaux dans cette fenêtre de longueur d'onde. De plus, il est crucial que cette couche considérée comme couche critique dans les APDs soit de haute qualité et pure (absence/faible densité de dislocation, de résidus d'impureté, de défauts ponctuels). Ce dernier critère permet

d'obtenir des photodiodes qui fonctionnent à faible polarisation inverse et faible courant d'obscurité.

Par ailleurs, dans le cas du photovoltaïque et photovoltaïque concentré (CPV), les matériaux semiconducteurs III-V étant donné leurs propriétés uniques et ajustables démontrent également leur plein potentiel. En effet, les MJSCs III-V permettent d'étendre le marché du solaire au-delà du silicium en brisant la limite de Shockley Queisser (efficacité de conversion de 33.7% pour une cellule solaire à une seule jonction p/n) [7]. En effet, le record d'efficacité de conversion (rendement) est aujourd'hui de 47.1% et obtenu pour une cellule solaire III-V à 6 sous-cellules[8]. Une telle haute efficacité offre ainsi la possibilité de réduire le LCOE et le coût du solaire[9], [10]. Cette quête de performances et de réduction du coût a aussi conduit à la combinaison des matériaux semiconducteurs III-V(GaInAs, GaAs, GaInP, etc) avec ceux du groupe IV (Ge, SiGeSn)[11], [12], [13], [14], [15], [16]. Le but est de trouver l'architecture idéale et moins complexe pour une efficacité de conversion plus élevée, pouvant dépasser les 50%. On note aussi qu'il est important de s'assurer que le désaccord de maille entre les matériaux déposés les uns sur les autres ne soit pas trop important. Les grands désaccords de maille engendreraient des dislocations qui sont néfastes pour les performances des dispositifs optoélectroniques.

Obtenir de tels matériaux avec des propriétés structurales (qualité cristalline, uniformité en composition et épaisseur), électroniques (nature des porteurs majoritaires et leur densité, mobilité), optiques (luminescence du matériau, pureté) et morphologiques (rugosité de surface) satisfaisant aux dispositifs optoélectroniques visés n'est pas de toute aisance. Pour y arriver, il est important d'utiliser la technique d'épitaxie (technique par laquelle les matériaux sont élaborés) et des conditions d'épitaxie adaptées. Parmi les techniques d'épitaxie, on peut citer la MBE connue pour ses basses pressions et la pureté de ses sources solides la rendant ainsi favorable à l'élaboration (croissance épitaxiale) des structures de dispositifs présentant des couches critiques. Comme autre technique, on a la MOCVD reconnue pour l'homogénéité, la reproductibilité et les taux de croissance élevés qu'assurent ses sources vapeur (gazeuses). D'où l'importance pour la production à grande échelle de la MOCVD. Obtenir une couche III-V de GaInAs de haute qualité et pureté demande de développer une technique d'épitaxie minimisant l'incorporation d'impuretés dans l'alliage. Il est aussi nécessaire que l'épitaxie soit reproductible, avec des couches uniformes et des taux de croissance élevés, nécessaires pour des fins commerciales. Au vu des propriétés de cet

alliage III-V, obtenir du GaInAs de haute qualité requiert de pallier de nombreux défis parmi lesquels : suivants pour une haute qualité : la sensibilité de sa composition avec la température de croissance et la difficulté d'obtenir cet alliage pur, donc sans impuretés. Ces deux derniers points mentionnés sont néfastes pour les dispositifs optoélectroniques (tels que les APDs), car ils peuvent résulter en des centres de recombinaison non radiatives des porteurs photogénérés. De ce fait, cela résulterait en une chute de performance des dispositifs qui en résulteraient.

Par ailleurs, en considérant les MJSCs combinant les matériaux du groupe III-V et ceux du groupe IV (Ge), bien que cela offre de potentielles efficacité de conversion au delà de 50%, On relève tout de même un effet mémoire (dopage résiduel) du Ge dans le III-V[17], [18]. Ce phénomène est observé lorsque ces deux classes de matériau sont développés dans le même réacteur d'épitaxie. Ceci rend donc difficile la croissance de couche III-V de haute qualité de dans le même réacteur avec le Ge est donc plus difficile. Cette approche de croissance dans le même réacteur de matériaux de différentes classes composant la même structure est intéressante du fait qu'elle permettrait de réduire des délais en temps (comparé à l'utilisation de réacteurs séparés), la consommation en énergie, l'espace alloué au bâti et offrirait un gain en termes d'entretien. Cette tentative a parfois été démontrée en MBE et MOVPE la présence du groupe IV dans le bâti. Une telle perte de contrôle des propriétés des matériaux III-V dans le même réacteur conduit à la croissance des couches avec des dopages non contrôlés (impureté dans la structure, présence de défauts) et donc à des dégradations de performances des dispositifs optoélectroniques (faible rendement).

Tableau 1: caractéristiques des couches absorbantes Si, Ge et GaInAs

Matériaux	Longueur d'onde(nm)	Énergie de bande interdite	Type de bande interdite
Silicium	[800;900]	1,12	Indirect
Germanium	[800;1700]	0,67	Indirect
Ga <sub>0,47</sub> In <sub>0,53</sub> As	[1300;1550]	0,75	Direct

Dans ce contexte, l'objectif de ma thèse de doctorat porte dans un premier temps sur le développement des matériaux IV et III-V pour des applications optoélectroniques. Ce développement sera fait au moyen de la technique de croissance hybride en termes de nature de

sources ou de classe de matériaux. Les conditions de croissances telles que la température de croissance, la nature des sources seront aussi étudiées afin d'obtenir les matériaux de haute qualité structurale, morphologique et de propriétés électroniques (faible densité de défauts, dopage) contrôlées. Comme mentionné auparavant, ces propriétés sont requises pour des récepteurs optiques et cellules solaires de hautes performances et potentiellement à bas coûts. Cette thèse va donc évaluer le potentiel d'un réacteur de CBE (Chemical Beam Epitaxy) et la mise au point d'une méthode de croissance hybride basée sur l'utilisation des précurseurs (de matériaux) de nature différentes (gaz et solide). Le but ici est de combiner l'aspect pratique des précurseurs gazeux avec la haute pureté des précurseurs solides. Ceci offrirait des couches de meilleure qualité et donc de nouvelles opportunités de dispositifs.

Dans un deuxième temps, une MJSC sera fabriquée et testée afin d'évaluer la contribution active des matériaux de la structure épitaxiale, de même que le procédé de fabrication aux performances de la MJSC.

L'approche est basée sur la compréhension et le développement d'une technique de croissance basée sur la CBE pour la mise sur pied de matériaux III-V et IV de haute qualité et pureté pour des dispositifs à haute performance.

Dans ce contexte, un procédé de fabrication sera développé, puis appliqué sur une double jonction GaInP/GaAs. Les performances seront observées à haute concentration (CPV). La validation de la qualité des matériaux et du procédé de fabrication sur la double jonction est une démonstration en vue de transférer cette technologie sur une cellule solaire à quatre jonctions couplant les matériaux III-V et le groupe IV pour de plus hautes performances.

Ce document présente cinq chapitres répartis comme suit :

Le CHAPITRE I, l'introduction soulève l'intérêt de développer des conditions épitaxiales pour la mise au point de matériaux semi-conducteurs III-V et IV. Cette section souligne également les retombées des matériaux développées dans le domaine de l'optoélectronique.

Le CHAPITRE II présente une revue de l'état de l'art relative aux propriétés des matériaux III-V (GaInAs, GaAs) et du groupe IV (Ge), aux développements de techniques de croissance épitaxiale et à quelques techniques de caractérisation de matériaux. Une revue de littérature ciblée des

dispositifs optoélectroniques tels que la photodiode à avalanche et les cellules solaires est également présentée.

Le CHAPITRE III présente un article soumis dans Journal of Crystal Growth (JCG) présentant les travaux sur la croissance de Ge et GaAs dans un même bâti de CBE (réacteur III-V) et leurs propriétés, aussi bien optoélectroniques que structurales. L'effet mémoire du Ge dans le III-V a été observé et quantifié. Aussi, différentes approches pour réduire cet effet mémoire ainsi que leurs poids respectifs ont été établis afin d'avoir un contrôle sur la croissance d'hétérostructures pour des applications optoélectroniques. Les résultats obtenus montre qu'on réussit à diminuer l'effet mémoire du Ge et le III-V à un seuil favorable à la croissance de Ge et GaAs dans le même bâti, pour des applications telles que les HBTs (GaAs comme collecteur) et les cellules solaires (GaAs comme couche contact, émetteur, jonction tunnel, couche tampon) peuvent être crûs dans le même bâti de CBE,

Le CHAPITRE IV présente un article publié dans Journal of Vacuum Science and Technology B (JVSTB) résumant les travaux sur le développement d'une technique hybride d'épitaxie et son application pour élaborer des alliages III-V de haute qualité cristalline, un bon contrôle et faible dopage intrinsèque. Cette nouvelle technique de croissance intitulée CBE hybride et dérivée de la CBE standard. En effet, elle vise à utiliser une source solide et une source gazeuse comme précurseurs du groupe III, contrairement à une CBE standard où tous les précurseurs des groupes III sont gazeux. Cette nouvelle technique épitaxiale permet ainsi d'élaborer des matériaux semi-conducteurs III-V (GaInAs et AlInAs) dotés d'une faible densité de porteur libre intrinsèque. Ceci les rend particulièrement intéressants pour les photodiodes à avalanche.

Le CHAPITRE V présente un article soumis dans Solar Energy résumant les travaux sur la fabrication d'une double jonction GaInP/GaAs pour implémentation future dans une cellule à quatre jonctions et les différentes caractérisations accomplies. Dans cette étude, l'effet de la taille de la cellule et de l'espace entre les lignes métalliques de collecte de courant sont présentés. Les caractérisations des cellules solaires renseignent sur la qualité des matériaux de la structure épitaxiale de la cellule solaire, ainsi que sur le procédé de fabrication. Les performances des cellules obtenues démontrent que les plus petites cellules sont adaptées pour le CPV et valident ainsi aussi bien l'épitaxie que le procédé de fabrication de la structure. L'approche est donc adéquate pour son implémentation dans une cellule à quatre jonctions III-V/IV.



L'Annexe I présente quelques généralités sur les procédés de fabrication de dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires. On met en exergue le principe des étapes clés telles que la photolithographie, le soulèvement, la déposition du métal et la gravure. Ces étapes permettent de définir les motifs sur la structure de la cellule solaire, d'effectuer les lignes de contacts servant à collecter le courant généré par la structure, lorsqu'exposé à une lumière incidente. On discutera de leur importance pour la fabrication de la cellule solaire.

L'Annexe II présente l'article de conférence publié dans Electrochemical Society Transaction (ECST). On y présente les résultats préliminaires obtenus de l'étude de l'effet mémoire du Ge dans le GaAs, tous les deux étant crus dans le même réacteur III-V CBE. Les effets du Ge sur les propriétés optiques, électroniques et cristallines du GaAs sont mis en évidence.

L'Annexe III présente l'article de conférence accepté dans Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE Xplore) présentant les résultats préliminaires de fabrication des cellules solaires double jonction GaInP/GaAs de différentes tailles et différents espaces entre les lignes de courant des grilles. Les cellules de différentes tailles ont subi simultanément le même processus de fabrication. L'article démontre bien l'effet de la taille de la cellule sur ses performances. En effet, il en ressort que pour la même architecture, la plus petite cellule présente les propriétés les plus propices pour un fonctionnement de la cellule sous haute concentration.

L'ANNEXE VI présente la liste des publications et conférences.

Plusieurs facteurs impactent directement les performances et le coût des dispositifs. On note principalement la qualité de l'hétérostructure épitaxiale. La qualité de l'hétérostructure est fonction de plusieurs paramètres parmi lesquels on compte les conditions et l'environnement de croissance épitaxiale, la nature des sources. Donc l'hétérostructure peut être affectée par la technique d'épitaxie. Les performances des dispositifs optoélectroniques (APDs, MJSCs) records obtenues [8], [11], [19], [20] permettent d'attester le grand potentiel des matériaux III-V tels que le GaAs, le GaInAs et du groupe IV (le Ge par exemple). D'où l'intérêt de ces matériaux pour les dispositifs optoélectroniques comparés au silicium (Si) (voir Tableau 2). L'intégration des matériaux III-V sur Ge peut se faire par croissance pseudomorphique. Celle-ci se définit par l'absence de contrainte du fait de l'accord de paramètre de maille entre le matériau et celui en dessous (substrat). C'est-à-dire que les tensions et compressions qu'exercent le substrat sur la couche, sont accommodées élastiquement sans génération de défauts. Les modifications d'architecture d'hétérostructures pour de plus hautes performances se heurtent donc à moins de défis pour l'épitaxie pseudomorphique comparée à l'intégration de III-V ou du Ge sur du Si. Cette dernière consiste plus souvent en des croissances dites métamorphiques. Ce type de croissance consiste à croître la couche sur le substrat au moyen d'une couche intermédiaire dans le but de minimiser la propagation des dislocations de l'interface substrat/couche vers la surface de la couche active à laquelle on s'intéresse. Une qualité satisfaisante de couches consiste en des couches uniformes en épaisseur et en composition, une structure monocristalline des matériaux constituant, des interfaces en composition et dopage nettes entre couches afin de minimiser des contaminations entre couches, de l'absence ou une présence négligeable d'impureté et un désaccord de paramètre de maille négligeable avec son substrat. D'où l'intérêt de rester dans un régime pseudomorphique. Cela requiert donc typiquement d'effectuer des croissances pseudomorphiques. On minimise ainsi les risques de dislocations entre la couche et le substrat et on assure un bon contrôle de la composition et du dopage des matériaux. On obtient par conséquent des couches uniformes et des interfaces abruptes aussi bien en composition qu'en dopage. Ces bons contrôles requièrent aussi l'absence/minimisation d'effet mémoire de précurseurs et de présence d'impuretés dans la chambre de croissance. Ceci dans le but de produire des propriétés matériaux optimales afin de procéder à la fabrication du dispositif.

Tableau 2: Propriétés de matériaux semi-conducteurs

	GaAs	Ga <sub>0.47</sub> In <sub>0.57</sub> As	Ge	Si	InP
Bandgap (eV)	1.424	0.74	0.67	1.12	1.344
Vitesse de saturation des électrons (10 <sup>7</sup> cm/s)	2	3	0.5	1	3.9
Mobilité électronique à 300K (cm <sup>2</sup> /V.s)	[6000 - 8500]	< 12·10 <sup>3</sup>	3900	1350	≤ 5400
Coefficient d'expansion thermique (10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	5.73	5.66	5.9	2.6	4.6
Paramètre de maille (Å) à 300K	5.6325	5.8687	5.658	5.431	5.8687
Point de fusion (°C)	1240°C	~1100°C	938°C	1412°C	1062°C

## II.1 Matériaux semi-conducteurs III-V

### II.1.1 GaAs (Arséniure de Gallium)

Le GaAs est un alliage III-V crée à proportion égale (i.e stochiométrique) d'atomes de gallium (Ga) et d'arsenic (As). Il cristallise sous forme d'une structure cristalline zinc blende comme présentée sur la Figure 2. Il s'agit de deux réseaux cubiques face centrée décalés l'un par rapport à l'autre d'une distance de  $\frac{1}{4}$  de cellule unitaire, suivant la diagonale[21]. Dans une cellule unitaire de GaAs, y sont présents quatre atomes de Ga aussi bien que quatre atomes de As. Les atomes centraux sont occupés par les atomes de Ga[22].

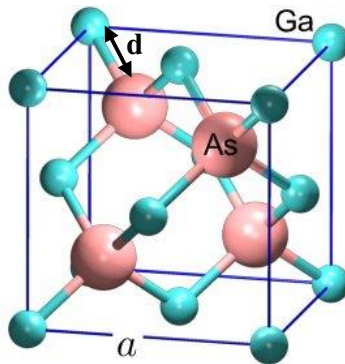


Figure 2: Structure cristalline Zinc Blende du GaAs

Chaque atome de As est lié à 4 atomes de Ga plus proches voisins dans une configuration tétraédrale où les atomes de Ga occupent les sommets. Le paramètre de maille  $a$  du cristal de GaAs est de 5.6325 Å à 300K. Il s'agit de la distance entre les atomes Ga-Ga. Par ailleurs, la distance Ga-As (entre plus proche voisin) est évaluée à  $d = 2.447$  Å. Cette valeur est obtenue suivant la relation  $d = \frac{\sqrt{3}a}{4}$ . Le GaAs est un binaire qui possède une bande interdite (gap) directe d'énergie de 1.424 eV à 300K. Ceci s'oppose à celle du silicium qui a une bande interdite indirecte de 1.12 eV comme indiqué dans le Tableau 2. La dépendance du gap avec la température  $T$  est donnée par la relation  $E_g = 1.519 - 5.405 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 / (T + 204)$  (eV) avec  $0 < T < 1000K$  (1)[23]:

$$E_g = 1.519 - 5.405 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 / (T + 204) \text{ (eV) avec } 0 < T < 1000K \quad (1)$$

$T$  étant en degré Kelvin (K).

Le GaAs est doté d'une mobilité électronique intrinsèque entre 6000 et 8500  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à 300K. Cette mobilité est donc environ cinq fois plus grande que celle du silicium. Le GaAs a une vitesse de saturation des électrons de l'ordre de  $2 \times 10^7$  cm/s[22] comme présenté dans le Tableau 2. Ce binaire est ainsi très convoité pour la conception de dispositifs électroniques à grandes vitesses tels que les transistors [24], [25], [26], les cellules solaires [27][Annexe III], les fibres optiques[28] et les diodes[29].

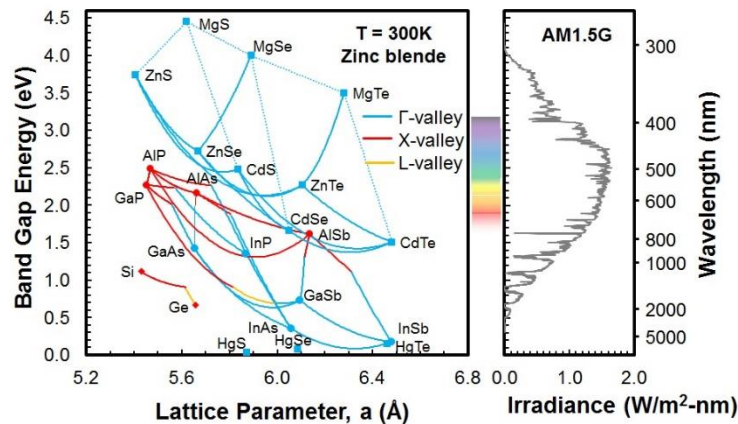


Figure 3: Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille de différents semiconducteurs à la température  $T = 300K$ [30].

Par ailleurs, son paramètre de maille (voir Figure 3) est proche (i.e désaccord de maille faible) d'alliages stratégiques tels que le  $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ ,  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  et des matériaux du groupe IV tels que le Ge. Cet aspect offre une grande fenêtre d'opération pour l'architecture des dispositifs

optoélectroniques. Entre autres pour les cellules solaires, les diodes électroluminescentes infrarouges et les diodes lasers. En effet, le désaccord de paramètre de maille est donné par l'équation  $\Delta a/a = (a_{couche} - a_{substrat})/a_{substrat}$  (2(2):

$$\Delta a/a = (a_{couche} - a_{substrat})/a_{substrat} \quad (2)$$

Par abréviation, on appelle aussi parfois cette valeur le désaccord de maille. Entre le substrat/couche de GaAs ( $a = 5.65325 \text{ \AA}$ ) et les matériaux suivants : Ge ( $a = 5.658 \text{ \AA}$ ), Ga<sub>0.51</sub>In<sub>0.49</sub>P ( $a = 5.655418 \text{ \AA}$ ) et Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As ( $a = 5,65564 \text{ \AA}$ ), les désaccords de maille sont respectivement de 0.08%, 0.038% et 0.04%. On constate donc le faible désaccord de maille entre le GaAs et ces matériaux III-V et IV. On note que lorsque  $\Delta a/a < 0$ , la couche épitaxiée est dite en tension sur le substrat et dans le cas contraire ( $\Delta a/a > 0$ ), elle est dite en compression.

Les propriétés du GaAs ont été largement étudiées. Par exemple la dépendance de la mobilité de Hall du GaAs à des températures proches de 300K pour le cas des trous comme porteur majoritaire est donnée par  $\mu_{pH} = 400(300/T)^{2.3} \text{ (cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ [31]. Ceci est valide dans le cas où le matériau est faiblement dopé. Ainsi à 300K, on s'entend à une mobilité  $\mu_{pH} = 400 \text{ (cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$  pour un GaAs riche en trous et faiblement dopé. Nous parlerons plus en détail des considérations de dopage dans la section II.3.

Bien que le GaAs soit très étudié dans la littérature, les difficultés actuelles qui restent liées au développement du GaAs, sont le contrôle de sa qualité structurale (qualité cristalline), morphologique (rugosité de surface) et aussi ses propriétés électroniques (contrôle du dopage intrinsèque). En ce qui concerne les hétérostructures combinant les alliages III-V et le Ge, les développements de chaque classe de matériaux se font normalement dans des bâtis différents. Ceci permet d'éviter l'effet mémoire du Ge sur le III-V, comme démontré auparavant dans la littérature[17], [18].

### II.1.2 GaInAs (Indium Gallium Arsenic- Arséniure de gallium indium)



assure une minimisation de la dispersion et de l'atténuation de signal. De tels avantages de la couche du GaInAs ne viennent pas sans défis. On en parlera plus en détail de ces défis dans l'exemple du cas épitaxie du GaInAs (section II.5).

## II.2 Matériau semiconducteur du groupe IV : Ge (Germanium)

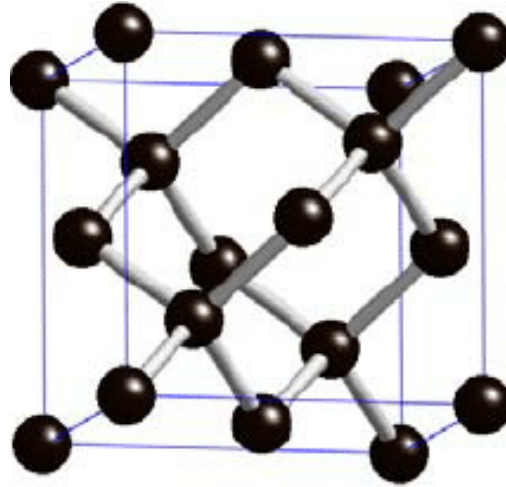


Figure 5: Structure cristalline diamant.

Le Ge, matériau du groupe IV présente une structure cristalline diamant comme présenté sur la Figure 5. Son paramètre de maille (distance Ge-Ge) est de  $a = 5.658 \text{ \AA}$  ce qui correspond aux désaccords de maille de de 0.08%, 0.04% et 0.04% respectivement avec le GaAs, le  $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$  et  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Ces désaccords de maille attestent la conception d'architectures combinant les matériaux III-V et le Ge avec un minimum de génération de dislocation provenant du désaccord de maille.

Le Ge dispose d'une faible énergie de bande interdite indirecte (0.66 eV) et d'un coefficient d'absorption  $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$  dans la fenêtre de longueur d'onde [ $1 \mu\text{m}$ ;  $1.5 \mu\text{m}$ ]. Ces propriétés justifient donc le potentiel du Ge aussi bien pour le photovoltaïque[38] (où il peut être utilisé comme substrat ou comme couche active), les détecteurs infrarouges[39] que pour le thermophotovoltaïque[40]. La mobilité électronique du Ge à 300K ( $3900 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ) largement supérieure à celle du silicium ( $1350 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ), associée à la différence de coefficient d'expansion thermique ( $(\alpha_{\text{Ge}} - \alpha_{\text{GaAs}}) / \alpha_{\text{GaAs}}$ ) entre le Ge et le GaAs qui est de 2.9%, rendent possible l'intégration du Ge avec les III-V pour des dispositifs optoélectroniques, électroniques et photoniques plus efficaces.

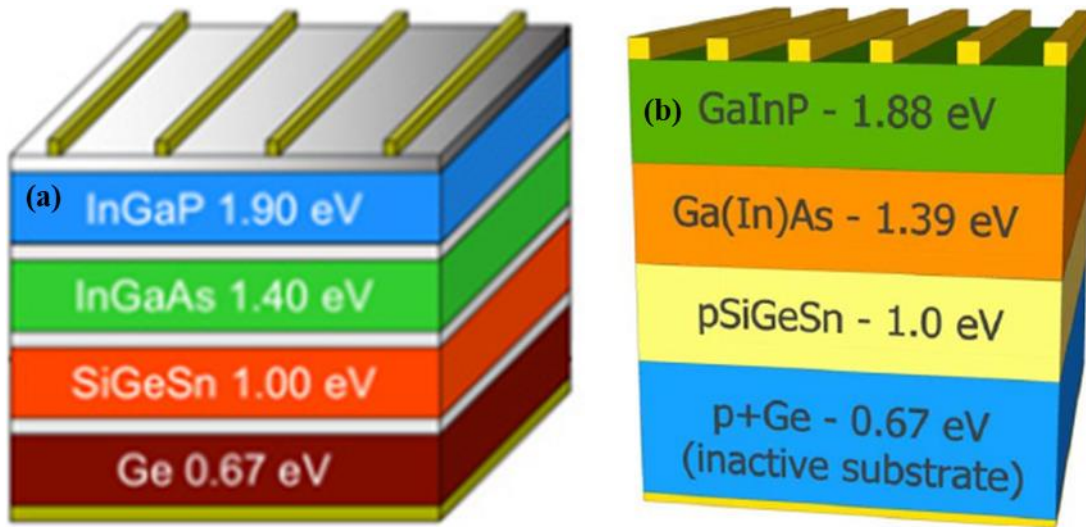


Figure 6: (a) Cellule solaire à 4 jonctions InGaP/InGaAs/SiGeSn/Ge[15] et (b) à 3 jonctions GaInP/Ga(In)As/SiGeSn[16] combinant les matériaux III-V et ceux du groupe IV.

C'est le cas par exemple des cellules solaires triple jonction combinant les alliages III-V comme le GaInP et Ga(In)As, et le groupe IV Ge. Ces dernières ont démontré expérimentalement des efficacités de conversion de 40.1% sous concentration (135 soleils) pour la structure en accord de maille, et 41.1% à 454 soleils pour la structure métamorphique[11]. De plus, une efficacité de conversion théorique supérieures à 50% peut être obtenu pour une cellule solaire à quatre jonctions sous lumière concentrée directe (AM1.5D) peut être atteint pour un ensemble de sous-cellules avec des énergies de bande interdite décroissante allant de 1,9, 1,4, 1,0, 0,5 eV[41]. De telles performances s'expliquent par l'ingénierie de largeur de bandes interdites qui offrent une meilleure fenêtre d'absorption du spectre solaire. Cependant, les hétérostructures actuelles (exemple en Figure 6) combinant les III-V et le groupe IV (Ge (0.66 eV) et/ou  $\text{Si}_{0.875}\text{Ge}_{0.11}\text{Sn}_{0.025}$  (1 eV)) sont crues dans des bâtis d'épitaxie différents (l'un dédié au III-V et l'autre dédié au groupe IV). La croissance de ces matériaux de différentes classes dans le réacteur d'épitaxie soulève certains défis dont on en parlera plus en détail dans la section suivante.

### II.3 Dopage de matériaux semiconducteurs : GaAs, GaInAs, Ge



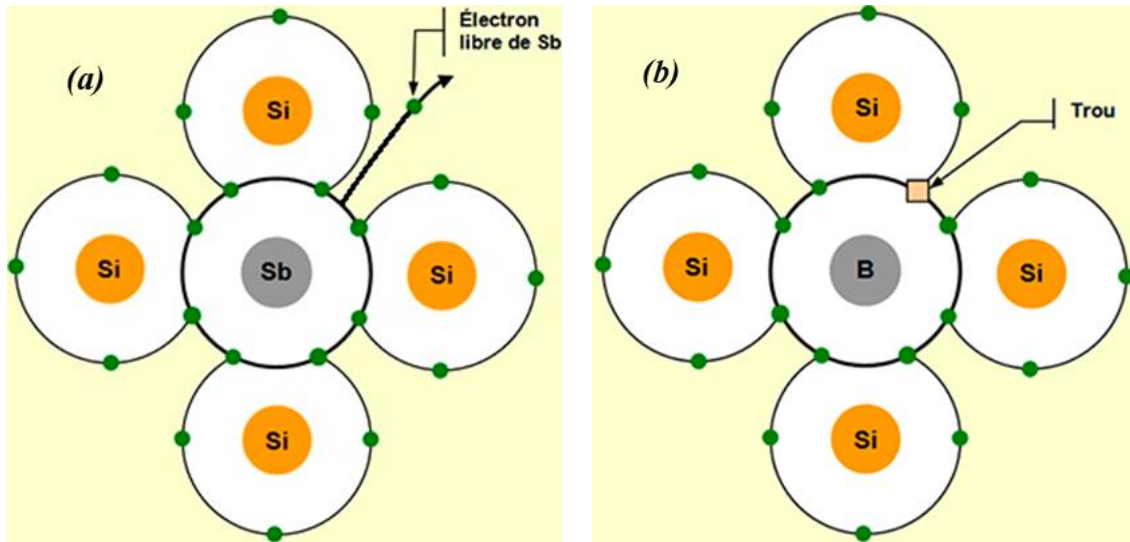


Figure 7: Principe du dopage (a) *n* et (b) *p* (exemple dopage du Si à l'antimoine Sb et au bore B)[42]

Le dopage d'un matériau est l'action d'introduire des éléments étrangers dans ce matériau, donc différents des éléments qui le constituent. Cette opération ayant pour but d'enrichir le matériau en électrons (dopage *n* et dopant dit *donneur*) ou en trou (dopage *p* et dopant dit *accepteur*) modifie ses propriétés électroniques, optiques, voire cristallines. Par exemple, dans le cas des cellules solaires, la couche GaAs ou GaInAs[43], [44], [45] servant de couche de contact est fortement dopée ( $p^{++}$  pour contact positif et  $n^{++}$  pour contact négatif) donc supérieur à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  afin d'améliorer sa conductivité et ainsi réduire la résistance de contact entre cette couche et les lignes de métal. Le rôle des lignes de métal est de collecter les charges photogénérées (qui constitue le courant de la cellule) dans la couche d'absorption. Lorsque le matériau est dopé, il est qualifié d'extrinsèque et lorsqu'il est pur donc non dopé, il est qualifié d'intrinsèque. Le dopage peut se faire volontairement et de façon contrôlée, on parle alors de dopage intentionnel. Dans le cas où cela est involontaire, on parle de dopage non intentionnel. Ce type de dopage est généralement causé par la présence d'éléments ou de réactions indésirables à la surface de croissance. Parmi ces conditions, notons l'effet mémoire (ou dopage résiduel) d'élément(s) présent(s) dans la chambre de croissance (exemple du Ge dans du III-V[17], [18], [46], [47]), soit l'interdiffusion d'éléments entre couches épitaxiées ou entre couches épitaxiées et substrats (cas par exemple du Ge/GaAs et GaAs/Ge[48]), soit la présence d'un élément issu de la décomposition d'un précurseur de matériau (exemple du carbone issu du TMIIn (information supplémentaire de la référence[49]) et du TEGa[50]).

### II.3.1 Effet mémoire du groupe IV dans le III-V

L'effet mémoire d'un élément dans un bâti représente la présence de résidu de cet élément qui aléatoirement vont s'incorporer dans les matériaux épitaxiés dans ce même bâti de croissance. Cela constitue un dopage non intentionnel.

Dans les références[17], [18], [46], les auteurs ont investigué la croissance des matériaux semiconducteurs III-V et IV dans le même bâti d'épitaxie. En effet, pouvoir effectuer la croissance complète dans le même réacteur d'une hétérostructure combinant ces deux classes de matériaux, permettrait d'éviter des processus tels que le transfert d'échantillon d'un réacteur à l'autre. L'absence de transfert permettrait un gain de temps dans les croissances et évite les contaminations externes. Les réacteurs fonctionnent normalement de manière continue, même lorsqu'il n'y a pas de croissance. Aussi leurs tailles sont assez imposantes. Donc avec un réacteur plutôt que deux on peut bénéficier d'une économie en termes de temps de croissance de structure, de maintenance du réacteur, de consommation énergétique et d'espace dédié à l'installation du réacteur. Cette approche s'inscrirait parmi les nombreuses approches (telles que l'intégration III-V et du Ge sur Silicium[51], [52], [53], [54], [55]) visant la réduction du coût des dispositifs photoniques, électroniques, microélectroniques, optoélectroniques, et une augmentation des performances. Cependant, la croissance de III-V et Ge dans le même bâti a été jusqu'ici seulement rapporté en MBE[17] et en MOVPE[18]. Ces dernières ont démontré que le Ge a un effet mémoire (dopage résiduel dû à la présence de résidus de Ge dans le réacteur d'épitaxie) dans les alliages III-V, qui se traduit par un changement du type de porteurs majoritaire (de type p vers le type n) s'accompagnant d'une augmentation de la densité de porteur dans le III-V. On parle donc ainsi de dopage résiduel par le Ge. Welser et al.[18] ont en effet observé que pour 400 nm de Ge crû, du GaAs épitaxié dans le même bâti (MOVPE) présente une densité de porteurs résiduelle de  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  en électrons contrairement à une densité de porteurs résiduelle dans la fenêtre [ $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ;  $9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ] avec des trous comme porteurs majoritaires (voir Figure 8(a)). Ils ont également observé à travers des mesures de photoluminescence que le Ge agissait comme un centre profond de recombinaison dans l'AlGaAs et le GaInP, dégradant ainsi les propriétés optiques et la pureté de ces matériaux. Cette dégradation conduit inévitablement à des dispositifs optoélectroniques à plus faibles performances. En effet dans le cas des cellules solaires MJSCs comme présentées à la Figure 6, il est courant que l'AlGaAs soit utilisé comme jonction tunnel séparant les sous-cellules présentées sur la figure et favorisant ainsi le transport des trous et électrons vers les contacts de

collecte positifs et négatifs respectivement. Avec un tel effet mémoire du Ge, cela conduira à de plus faibles courants et donc des cellules solaires à efficacité de conversion plus faible. Il est donc évident que l'effet mémoire du Ge rend donc difficile le contrôle de dopage et d'interface abrupte de jonctions p-n pour une hétérostructure III-V/IV crue dans le même bâti. L'amplitude de cet effet mémoire dépend fortement de la nature du précurseur de Ge, de la quantité du précurseur de Ge envoyé dans la chambre d'épitaxie (entre autres aussi les épaisseurs crues), des conditions de croissances et des dimensions de la chambre de croissance. Il est donc évident que réduire cet effet mémoire est nécessaire afin de rendre possible la croissance d'hétérostructure III-V/IV de bonne qualité à des fins de dispositif à hautes performances. Les auteurs de l'étude précédemment[18] mentionnée ont exploré quelques alternatives afin d'éliminer le Ge accumulé sur les parois internes du réacteur : (i) Chauffage du réacteur sous hydrogène pendant 1h (ii) chauffage du réacteur plus incorporation de l'arsine (iii) remplacement des parties contaminées du réacteur (voir Figure 8(b)). Les méthodes (i) et (ii) n'ont montré aucune réduction du dopage résiduelle engendrée par le Ge. Seule la méthode (iii) a permis de diminuer et éliminer l'effet mémoire du Ge dans le III-V attestant ainsi que la croissance de III-V et du Ge dans le même réacteur est un défi majeur.

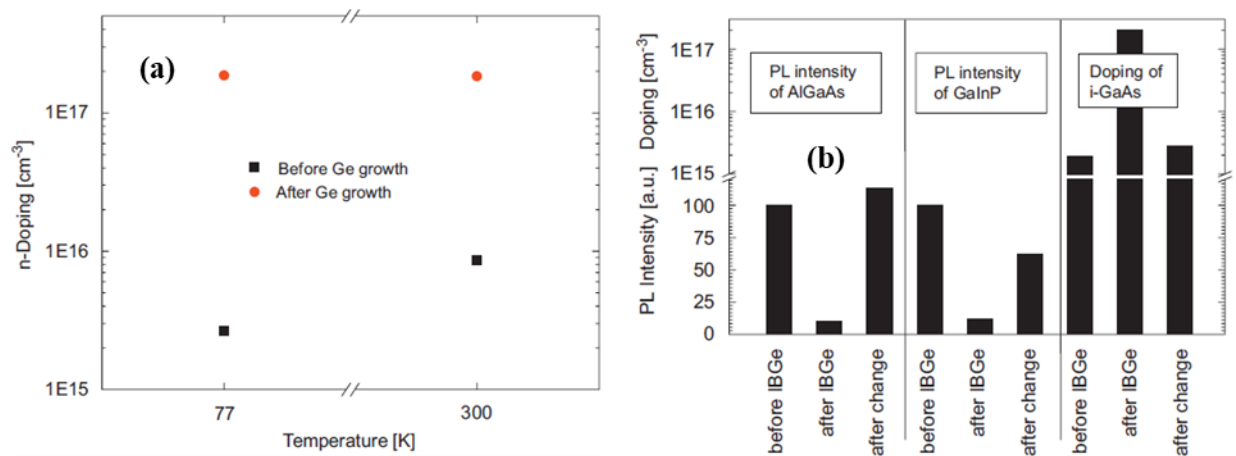


Figure 8: (a) Mesure de Hall des échantillons de GaAs non dopé crûs avant et après l'épitaxie de 400 nm de Ge en utilisant de l'IBGe (b) Résumé de l'intensité de la photoluminescence pour les hétérostructures doubles à bases de AlGaAs et GaInP ainsi que le niveau de dopage Hall des couches de GaAs non dopées, mesuré avant et après la croissance de 400 nm de Ge en utilisant de l'IBGe et après l'échange de toutes les parties contaminées du réacteur[18]

L'amplitude du dopage résiduel du Ge dans le III-V étant fonction du bâti de croissance comme mentionnée plus haut, cela suggère donc qu'elle peut varier d'une technique de croissance à l'autre. Il serait de ce fait intéressant d'investiguer la croissance de haute qualité de Ge et du III-V dans le

même réacteur par une technique d'épithaxie autre que la MBE et la MOCVD, ce qui permettrait de bénéficier des avantages cités dans la section II.1.1.

Sachant que le contrôle de développement de matériaux et de leur dopage (cas par exemple des jonctions tunnel dans les cellules solaires) est nécessaire pour optimiser les propriétés des matériaux dans le but d'obtenir des matériaux de qualité pour des dispositifs à hautes performances, il est donc évident qu'un dopage non intentionnel n'est pas souhaité et constituerait un défi à résoudre. Pour le GaAs, le GaInAs et le Ge, on présente dans le Tableau 3 ci-dessous quelques dopants et leur énergie d'ionisation dans le matériau.

Tableau 4:Exemples de dopants dans le GaAs[56], Ga<sub>0.47</sub>In<sub>0.53</sub>As[56], [57], [58] et du Ge[56]

Éléments	Donneur	Accepteur	Énergie d'ionisation (eV)
GaAs			
Silicium	✓	✓	~0.006 (donneur); ~0.03/0.1/0.22 (accepteur)
Germanium	✓	✓	~0.006 (donneur); ~0.03 (accepteur)
Tellure	✓		~0.03
Carbone		✓	~0.02
Zinc		✓	~0.025
Ga <sub>0.47</sub> In <sub>0.53</sub> As			
Germanium	✓		~0.005
Silicium	✓		~0.005
Carbon	✓	✓	~0.005 (donneur); 0.013 (accepteur)
Zinc		✓	0.024
Ge			
Arsenic	✓		0.014
Phosphore	✓		0.013
Gallium		✓	0.011
Indium		✓	0.012

### II.3.2 Nature des sources et pureté de l'alliage

La nature des sources et précurseurs constitue une source potentielle de carbone en ce qui concerne la croissance par CBE. Par exemple, Pürtz et al.[50], [59] ont démontré qu'en utilisant le TEGa au

lieu du trimethylgallium (TMGa), une couche de GaAs plus pure avec une concentration en trou entre  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  à température ambiante peut être obtenu, alors qu'une concentration résiduelle de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  est obtenue lorsque le TMGa est utilisé. Cela permet ainsi d'attester à la fois la pureté du TEGa et l'effet de la nature du précurseur sur les propriétés électroniques du matériau crû. Il en est de même pour le groupe V, dont le plus pur en termes de sources gazeuses connues à ce jour est l'Arsine ( $\text{AsH}_3$ ). Par contre son utilisation est souvent sujette à réflexion en raison de sa nature très volatile et très toxique. En effet, fournir un excès d'hydrogène favorise la réduction d'incorporation du carbone dans les matériaux III-V, d'où l'utilisation d'hydrure à la surface de croissance. Avant l'avènement de l' $\text{AsH}_3$ , les sources à base d'alkyle comme le TMAAs[60] ou encore le DMAAs[61] (voir Chapitre 3) étaient utilisées. Mais le changement d'un groupe alkyle par un hydrure permet d'éliminer l'incorporation intrinsèque de carbone [61] (Chapitre 3)[62], et donc un dopage non désiré au carbone. Les atomes d'Hydrogène issus de  $\text{AsH}_3$  craqué, se combinent avec l'éthylène pour ensuite empêcher les réactions de formation de carbone, et forment des composés volatils qui sont ensuite pompés à l'extérieur de la chambre de croissance. On gagnerait donc pour des alliages GaInAs purs, à utiliser des sources et précurseurs minimisant l'incorporation d'impuretés dans l'alliage.

#### II.5.1.2 Température de croissance et dopage résiduel

Le problème de contamination en Carbone (C) dans la CBE provenant de la décomposition thermique des groupes éthyloxy (issus des précurseurs organométalliques)[63] demeure un problème majeur [64]. L'incorporation de cette impureté, considérée comme la principale impureté active, s'avère être très dépendante de la température de croissance. En effet, elle influe aussi bien sur la concentration résiduelle que sur le type de conduction de l'alliage, impactant ainsi les propriétés électroniques de l'alliage. Les basses températures seraient favorables à l'incorporation de C, et les hautes températures réduiraient son incorporation[64], [63] (voir Figure 10 et Figure 11). Pour des températures de croissances inférieures à  $450^\circ\text{C}$ , l'alliage (GaInAs) serait non intentionnellement dopé de type p. Ceci est dû au fait que dans cette gamme de température, l'énergie de liaison Ga-C (Gallium-Carbone) est plus forte que celle de la liaison As-C (Arsenic-Carbone), et donc les atomes de carbones auront plus tendance à occuper les sites de As plutôt que les sites de Ga [65], conduisant à un enrichissement du matériau en trous. Pour des températures supérieures à  $460^\circ\text{C}$ , les auteurs de l'étude [65] ont observé chez le GaInAs un dopage non intentionnel de type n. En effet, dans ce cas, l'énergie de liaison In-C (Indium-Carbone) est plus faible que celle As-C, ce qui

favorise l'occupation des sites In par les atomes de Carbone (C) (voir Figure 9), conduisant à un enrichissement du matériau en électrons.

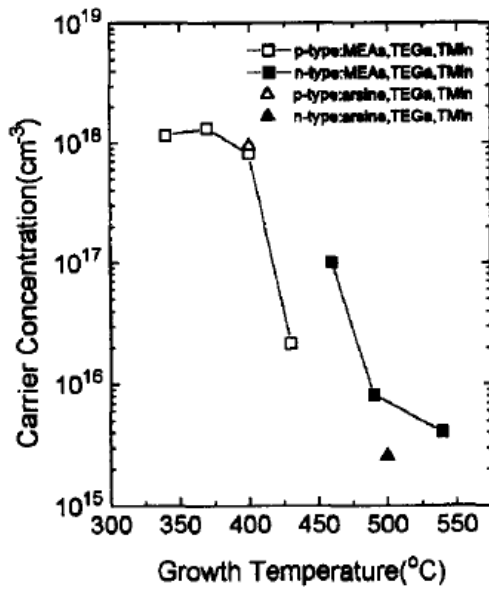


Figure 9: Dépendance de la concentration de porteur et du type de conduction de GaInAs avec la température de croissance (V/III=10) [65]

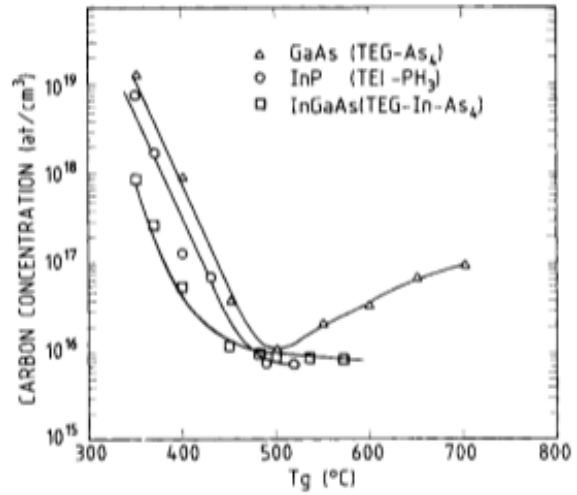


Figure 10: Concentration de carbone incorporé durant une croissance de CBE de GaInAs en accord avec InP en fonction de la température de croissance T [64]

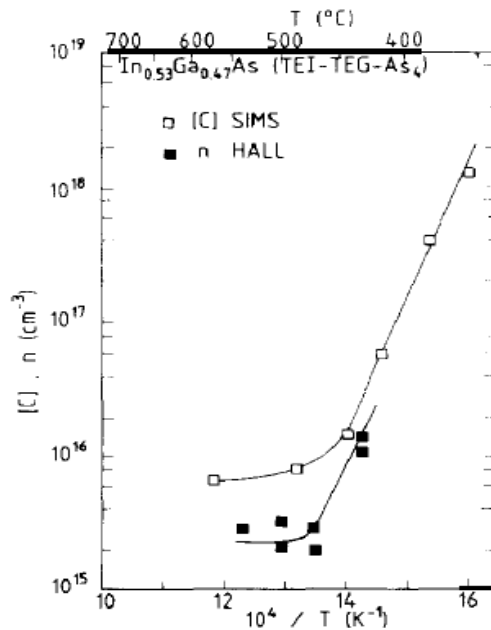


Figure 11: Dépendance de la température avec la concentration de Carbone dans Ga<sub>0.47</sub>In<sub>0.53</sub>As [63]

On est donc plus à même d'obtenir un matériau pur et de type n (haute mobilité de saturation électronique attractive pour les dispositifs optoélectroniques) doté d'une faible densité résiduelle de porteur à haute température.

### II.3 Croissance pseudomorphique et croissance métamorphique

Dans le cas des croissances de couches sur substrat plan, la couche subit l'essentiel de la contrainte (effort) exercé par le substrat. Cette contrainte est d'autant plus importante que le désaccord de maille l'est. Plus l'épaisseur de la couche déposée va croître, plus la densité d'énergie élastique  $w$  qu'emmagasine la couche va augmenter et linéairement suivant la relation(5) :

$w = h(\Delta a/a)^2 E'$  (5) où  $h$  l'épaisseur de la couche,  $E'$  le module d'Young biaxial défini par  $E' = E/(1 - \nu)$ ,  $E$  et  $\nu$  étant respectivement le module d'Young et de Poisson du matériau.

Pour une couche mince épitaxiée dont le désaccord de maille avec le substrat est faible (< 2%), ce désaccord de maille sera entièrement accommodé par la contrainte au niveau de la couche. Au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche croît, cette dernière va être contrainte à déformer élastiquement sa maille suivant la verticale afin d'adapter son paramètre de maille horizontal (dans le plan) à celui du substrat et ainsi accommoder la contrainte qu'elle subit. La couche sera soit en compression, soit en tension selon les valeurs relatives des paramètres de maille. Lorsque l'épaisseur de la couche devient supérieure à une épaisseur dite critique et que cette dernière n'arrive plus à supporter l'énergie emmagasinée, il y'a dès lors une déformation dite plastique qui s'accompagne d'une génération de dislocations à l'interface couche/substrat, permettant d'atténuer la contrainte et ainsi à la couche de relaxer une partie de la contrainte et de se rapprocher de son paramètre de maille naturel. Ces dislocations ne sont pas souhaitables, car ce sont des centres de recombinaison non radiative dans le matériau. Les dislocations contribuent donc à dégrader les propriétés optiques, électriques et structurales de la couche épitaxiée et par la même occasion les performances des dispositifs. On parlera de croissance pseudomorphique tant que l'épaisseur de la couche reste inférieure à l'épaisseur critique. Cela indépendamment du désaccord de maille (voir Figure 12). Il est donc évident que dans le cadre des dispositifs optoélectroniques, on va autant que

possible opter pour des croissances dites pseudomorphiques.

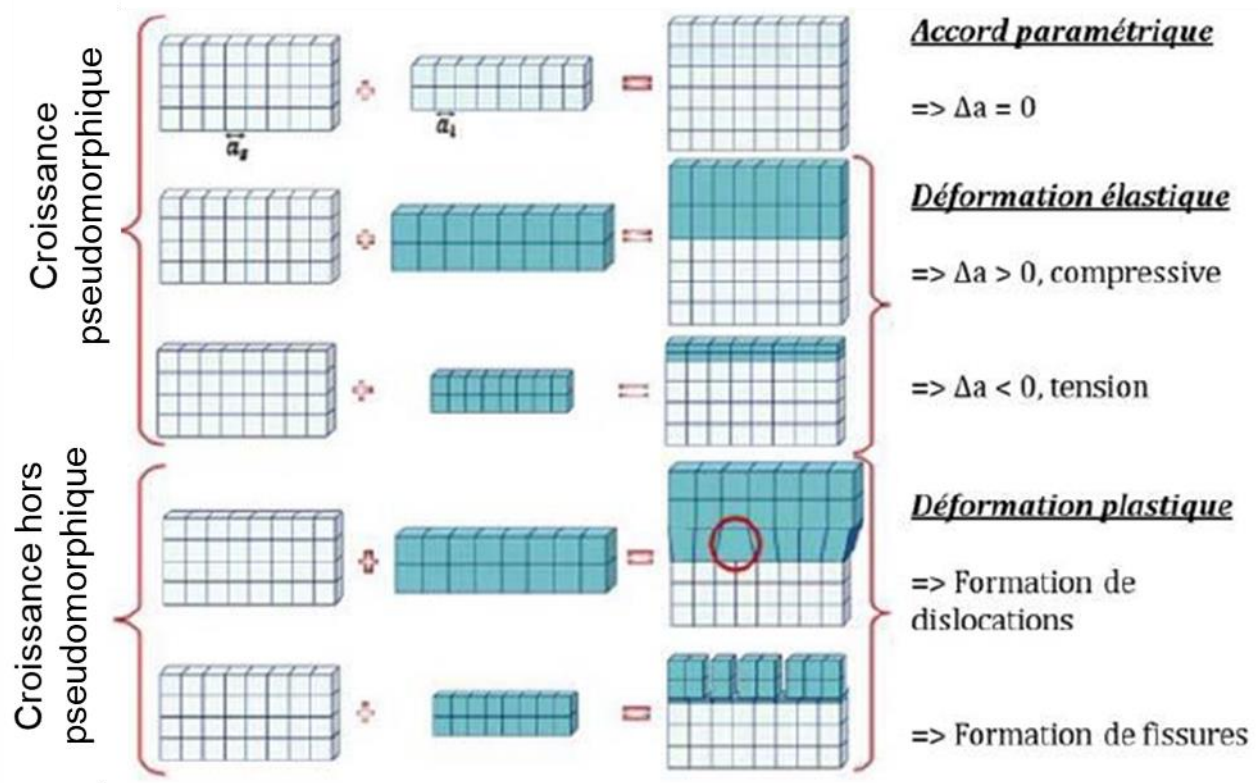


Figure 12: Schéma simplifié explicitant le cas d'une croissance pseudomorphique et une croissance prenant place dans un contexte hors pseudomorphique [66]

Dans le cas du  $Ga_{1-x}In_xAs/InP$ , où  $x$  est ici la composition en In, Bennett et Alamo [67] ont présenté (voir Figure 13) la couche contrainte de GaInAs en fonction du désaccord de maille. Ces travaux sont pour des transistors à effet de champ à hétérjonction (HFETs) dont la structure est basée sur de l'InP. Les symboles fermés indiquent que la structure des dispositifs ne présente aucun signe de dislocation et les symboles ouverts représentent la dégradation de performance des dispositifs due aux dislocations qui naissent du désaccord de maille.  $t_{c,MB}$  désigne l'épaisseur critique obtenue suivant la théorie de Matthews-Blakeslee et donné par la relation transcendante (6) :

$$t_c = \left[ \frac{a_e(1-\nu/4)}{4\sqrt{2}\pi f(1+\nu)} \right] (\ln(\sqrt{2}t_c/a_e) + 1) \quad (6)$$

avec  $a_e$  l'épaisseur naturelle (relaxée) de la couche,  $\nu$  le coefficient de Poisson et  $f = \Delta a/a$  le désaccord de maille



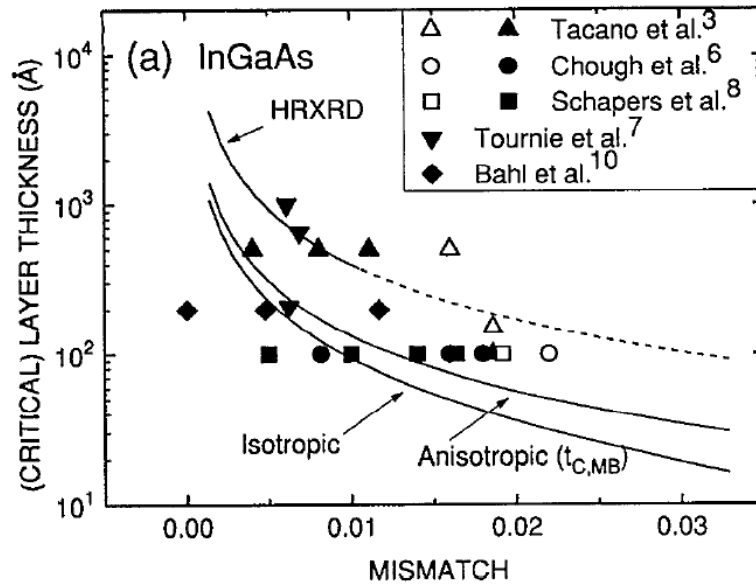


Figure 13: Épaisseur de la couche en fonction du paramètre de maille du GaInAs. Les symboles représentent les transistors HFETs à base de AlInAs/GaInAs/InP avec (symboles ouverts) et sans (symboles fermés) dégradation due au désaccord de maille [67].

Les auteurs montrent ainsi une diminution de l'épaisseur critique des couches de GaInAs sur substrat de InP avec l'augmentation du désaccord de maille. Pour des épaisseurs plus grandes que l'épaisseur critique, il y'a typiquement génération des dislocations. Les dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires ou les photodiodes à avalanche requièrent généralement des couches d'absorption de GaInAs d'épaisseur plus grande que  $2 \mu\text{m}$ . Dans ce contexte, la croissance de telles couches avec une densité de dislocation négligeable, voire nulle, exige donc d'avoir un désaccord de maille couche-substrat qui se rapproche le plus possible de 0. Cette approche rend ainsi possible la croissance pseudomorphique même à des épaisseurs élevées ( $>2 \mu\text{m}$ ).

La croissance métamorphique (voir Figure 14) quant à elle est une approche qui vise à limiter la génération et propagation des dislocations/défauts dans la couche active qu'on veut croître. Ce sont les dislocations qui proviendraient du fort désaccord de maille ( $>2\%$ ) existant entre couche et substrat. La croissance métamorphique consiste en effet à effectuer la croissance d'une couche dite tampon ou sacrificielle. Celle-ci a pour but d'adapter progressivement la différence de paramètre de maille présente entre le substrat et la couche active qui nous intéresse. La couche tampon consiste généralement en une succession de couches à paramètres de mailles définies ou à une couche à composition graduelle. Dans tous les cas, le but de la couche tampon est d'empêcher que

les dislocations émergentes n'atteignent la couche active. Ceci est accompli par la limitation de la densité de dislocations émergentes au moyen des interfaces ou par relaxation de la contrainte liée au désaccord de maille. Le processus évolue monocouche par monocouche en limitant ainsi la nucléation de dislocations émergentes[68]. Cette méthode est généralement utilisée lorsqu'entre la couche qu'on veut croître et le substrat, il y'a un fort désaccord de maille. C'est entre autres ainsi qu'on l'utilise dans la croissance de structure de cellules solaires à base de matériaux III-V à bande interdite optimisée[8], [69], [44]. On applique aussi cette méthode lors de l'intégration du groupe III-V et du groupe IV sur Si[70], [71], [72]. Néanmoins, cette approche présente typiquement plusieurs limites telles qu'une densité de dislocations émergentes résiduelles relativement importante ( $10^6 \text{ cm}^{-2}$ ), une consommation de matériaux (épaisseur de couche tampon pouvant atteindre  $20\mu\text{m}$  pour une relaxation totale), ou des couches actives ayant des non-uniformités de la relaxation de la contrainte.

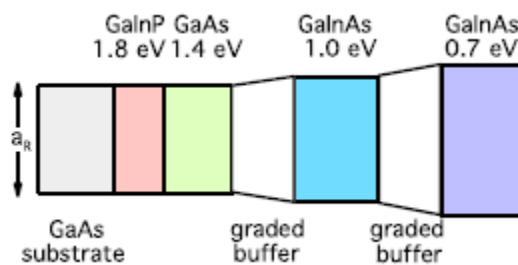


Figure 14: Schéma simplifié d'une croissance métamorphique au moyen d'une couche tampon à composition graduelle[69]

## II.4 Processus de croissance épitaxiale

Le terme épitaxie est employé pour décrire une technique de dépôt ordonné de matériau (couche) sur un substrat dont la structure cristalline dicte celle de la couche. D'autres décrivent cette technique comme étant un procédé de croissance d'un film solide sur un substrat cristallin suivant lequel les atomes de la couche qui croît reproduisent la disposition des atomes du substrat [73]. Lorsque la couche épitaxiée a la même nature chimique et donc le même paramètre de maille naturel que le substrat sur lequel elle est déposée, on parle d'homoépitaxie (exemple du GaAs/GaAs, Ge/Ge). Dans le cas contraire, on parle d'hétéroépitaxie (exemple du InGaAs/InP, Ge/GaAs). Pour l'hétéroépitaxie, on peut assister à des croissances pseudomorphiques et métamorphiques, comme mentionné dans la section précédente. La course vers les dispositifs optoélectroniques (MJSCs, APDs) à plus performances et à plus bas coût contraint souvent les

structures de ces dispositifs à être composées de matériaux de différentes natures chimiques. Donc on aura la plupart du temps recours à de l'hétéroépitaxie plutôt qu'à l'homoépitaxie. La Figure 3 permet en effet d'identifier les matériaux potentiels pour effectuer l'homoépitaxie ou de l'hétéroépitaxie. Il est donc nécessaire de développer les conditions de croissances adaptées afin de minimiser les densités de dislocations et défauts susceptibles de se retrouver dans les couches actives des dispositifs. Ceci est dû entre autres à la différence de paramètres de maille. Les matériaux situés sur la même verticale (paramètre de maille similaire) sont normalement aptes à favoriser la croissance pseudomorphique. Pour des petites déviations de la verticale, la croissance pseudomorphique est possible pour des épaisseurs plus petites que l'épaisseur critique. Pour les couches épaisses ou pour des plus grandes déviations de la verticale, il faut avoir recours à la croissance métamorphique.

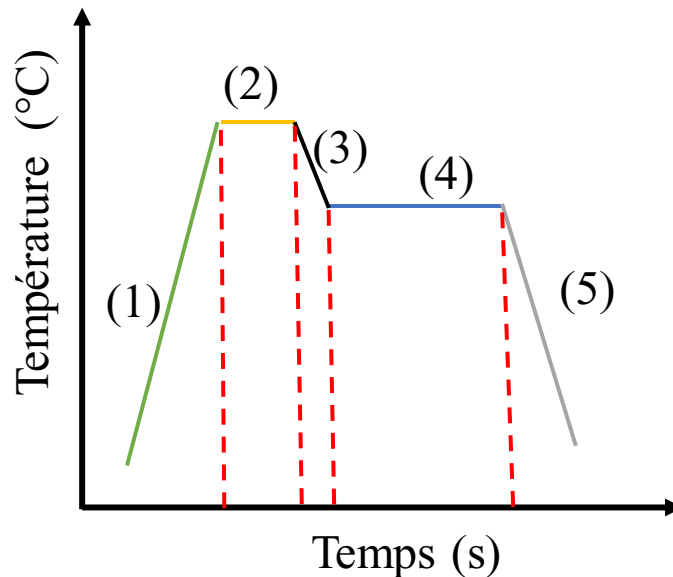


Figure 15: Schéma simplifié d'un cycle de température durant une croissance épitaxiale

La couche crue sur la surface d'un substrat cristallin peut être formée à partir de sources de différentes natures: solide, amorphes, liquide (solution ou d'une matière fondue), vapeur ou gaz (constitué de particules neutres ou ionisées) et de jets atomiques ou moléculaires (dans un environnement à vide élevé ou ultra-élevé (UHV)). C'est ainsi que nous distinguons plusieurs types de technique d'épitaxie fonction du processus de cristallisation épitaxiale:

- Épitaxie en phase solide (SPE)[74], [75],

- Épitaxie en phase liquide (LPE) ancienne et peu utilisée de nos jours pour les DEL (diodes électroluminescentes)[76],
- Épitaxie en phase vapeur (VPE), avec sa dérivée encore appelée épitaxie chimique en phase vapeur utilisant les métaux organiques (MOCVD/MOVPE) ou organométallique VPE (OMVPE), cette dernière étant la plus répandue de nos jours[73], [77].
- Épitaxie par jet moléculaire (MBE), beaucoup utilisé en recherche.
- Épitaxie par jet chimique (CBE), intermédiaire entre MBE et MOCVD.

Dans la section suivante, nous présenterons plus en détail la MOCVD, la MBE et la CBE qui sont celles auxquelles on s'intéresse le plus.

La Figure 15 présente un schéma simplifié d'une croissance épitaxiale classique. L'étape (1) représente une rampe de température partant d'une température initiale vers une température élevée. On effectue une désoxydation du substrat afin d'éliminer l'oxyde natif du substrat (l'étape 2). Puis la température est diminuée lors de l'étape (3) jusqu'à la température de croissance du matériau souhaité (étape (4)). À cette étape, sont introduits dans la chambre de croissance les sources permettant de cristalliser le matériau qu'on veut croître. Lorsque l'étape de croissance se termine, on effectue un refroidissement qui se traduit par une baisse de température (étape (5)) vers la température initiale. Lors de l'étape (4), plusieurs phénomènes sont susceptibles de prendre place comme identifiés par la Figure 16 :

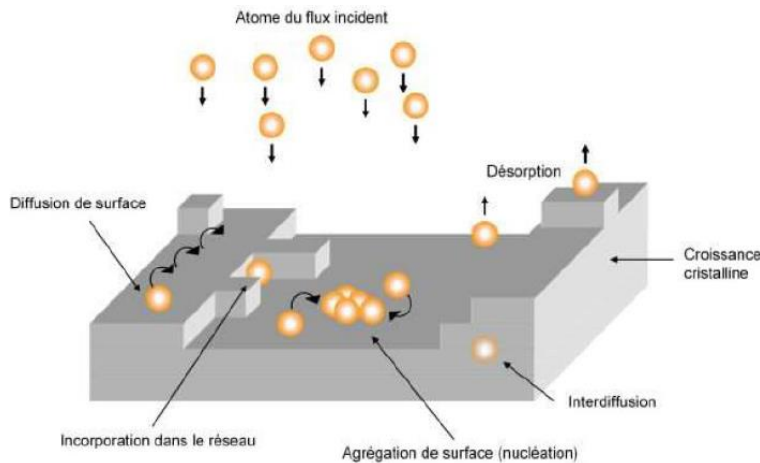


Figure 16: Différents phénomènes intervenant dans le processus d'épitaxie[68]

- L'adsorption des atomes sur la surface du substrat encore considéré comme adatoms.

- La diffusion ou migration des atomes à la surface du substrat.
- L'incorporation des atomes dans le réseau afin de construire la couche cristalline souhaitée.
- La désorption ou réévaporation d'atomes et donc ils ne participeront pas à la croissance de la couche.
- L'interdiffusion d'éléments entre la couche épitaxiée et les sous-couches (exemple du GaAs/Ge ou Ge/GaAs[48] où on peut assister à la l'interdiffusion du Ga, As et du Ge).

Un facteur important qui permet de décrire la cinétique croissance est la longueur de diffusion  $\lambda$  d'un adatome sur la surface. Elle est donnée par la relation(7) :

$\lambda = \sqrt{2D\tau}$  (7) où  $\tau$  est le temps entre l'adsorption et la désorption d'un adatome de la surface encore appelé temps de résidence, et où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'adatome. Ce dernier dépend de la température du substrat et s'écrit sous la forme  $D = D_0 e^{\frac{E_a}{kT}}$  avec  $D_0$ ,  $T$ ,  $k$ ,  $E_a$  étant respectivement la constante de diffusion, la température du substrat, la constante de Boltzmann et l'énergie d'activation de la diffusion en surface. On observe donc que  $\lambda$  est fonction de la température du substrat. Cependant, dans le cas de la croissance d'un alliage (cas par exemple du GaAs, GaInAs), elle dépendra aussi du flux d'élément incident. En effet, pendant la croissance d'un composé III-V, en réduisant le flux incident du groupe V, on améliore la migration en surface des éléments du groupe III.

La construction de la couche cristalline via l'incorporation d'atomes dans le réseau cristallin peut se faire suivant différents modes, qu'on appelle mode de croissance. De façon générale, on observe fréquemment cinq modes de croissance de couche en épitaxie (voir Figure 17): le mode Frank-Van der Merwe (mode FM), le mode « step flow » (mode SF), le mode Stranski Krastanov (mode SK), le mode Volmer-Weber (mode VW), le mode de croissance en colonnes (mode CG)[73].

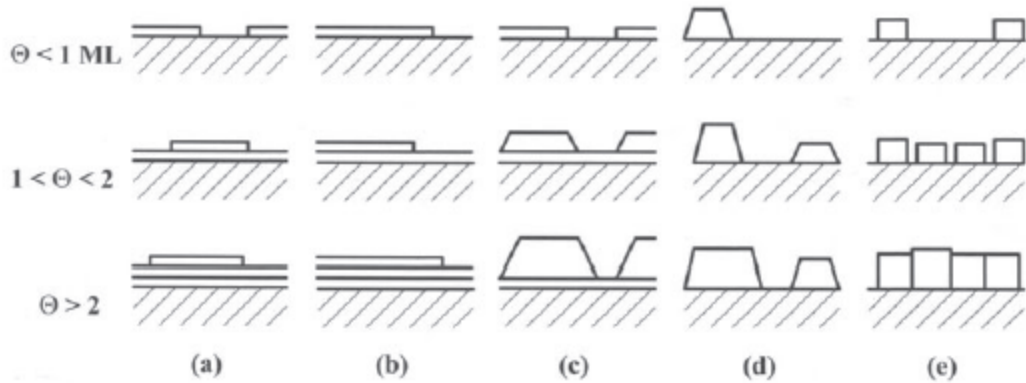


Figure 17: Schéma représentatif des cinq modes de croissance qui sont observés le plus fréquemment sur des substrats plans: (a) le mode FM; (b) le mode SF; (c) le mode SK; (d) le mode VW; (e) le mode CG. Avec  $\theta$  le recouvrement en monocouche.

En ce qui concerne le mode VW, ou mode de croissance en îlot donc tridimensionnelle (3D), de petits amas sont nucléés directement sur la surface du substrat et se développent ensuite en îlots. Cela s'accompagne ensuite par une coalescence des îlots. Ce mode devient favorable lorsque l'îlot est fortement contraint. Il peut se produire aussi lorsque les liaisons entre les atomes ou les molécules sont plus fortes que leurs liaisons au substrat. Des exemples de croissance mettant en exergue ce mode ont été reportés dans de nombreux cas de croissance de GaAs sur substrat de silicium (GaAs/Si) [78], [79], [80], [81], [72]. Dans le mode FM, la croissance est bidimensionnelle (2D) et le dépôt de la monocouche suivante débute quand le dépôt de la précédente est achevé [35]. Le mode SK est un intermédiaire entre la croissance 2D et la croissance 3D. Dans ce mode, la croissance commence en 2D puis passe en 3D lorsque l'épaisseur de la couche devient supérieure à l'épaisseur critique. La présence d'îlot est un moyen pour le système de relaxer la contrainte au moyen des surfaces libres générées par les îlots. Le mode SK a beaucoup été utilisé pour la croissance de nanostructure de boîte quantique (« quantum dot ») [82].

Le mode suivant lequel l'épitaxie se déroule dépend de nombreux paramètres tels que le désaccord de paramètre de maille ou du coefficient de dilatation thermique entre le substrat et la couche épitaxiée, ainsi que des conditions de croissance telles que le flux des précurseurs, la température de croissance et l'énergie d'adhésion des particules en surface du substrat. En d'autres termes, le mode qui prend place pendant l'épitaxie est déterminé par l'énergie totale  $\Delta\gamma$  résultante des énergies de surface de la couche  $\gamma_c$  et du substrat  $\gamma_s$  et l'énergie d'interface  $\gamma_i$ . En effet, on a la relation (8):

$$\Delta\gamma = \gamma_c + \gamma_i - \gamma_s \quad (8)$$

Si  $\Delta\gamma$  est positive ou négative, on a respectivement les modes VW ou FM. Une augmentation de la contrainte conduit à une augmentation de l'énergie de surface de la couche[83]. Ce cas prend place lorsque le désaccord de paramètre de maille entre la couche et le substrat est important.

Ainsi, dans le but d'obtenir des couches de bonne qualité et uniforme, il est préférable que l'épitaxie se fasse en 2D donc suivant le mode FM ou le mode VW tant qu'on est dans une configuration pseudomorphique.

Une description plus détaillée de ces modes de croissance peut être retrouvée dans la littérature[73] aux pages 6 à 9.

#### II.4.1 L'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE/MOCVD)

La MOVPE ou MOCVD (voir Figure 18) est le dérivé de la VPE la plus communément utilisée. Ce terme MOVPE/MOCVD a été utilisé pour la première fois dans la littérature par H. M. Manasevit[84], [85]. C'est la technique de croissance épitaxiale la plus répandue de nos jours pour la croissance de matériaux semi-conducteurs et hétérostructures. Ceci lui vaut d'être largement utilisée pour la production à grande échelle de dispositifs III-V[73], [77]. Entre autres dû à ses taux de croissance élevés de l'ordre de  $3\mu\text{m/h}$ [86]. Les précurseurs de nature organométalliques pour les groupes III et hydrures pour le groupe V, sont transportés dans la chambre de croissance au moyen d'un gaz porteur (hydrogène, azote). Ils sont ensuite décomposés dans une couche limite (balayant le substrat chaud) laissant ainsi se déposer sur le substrat les éléments participants à la croissance de la couche cristalline. Les radicaux de précurseurs sont évacués de la chambre par le gaz porteur. Les pressions de fonctionnement sont généralement comprises entre  $10^3$  Pa et la pression atmosphérique  $10^5$  Pa et les températures de croissance entre  $600^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ .

De nos jours, les systèmes MOCVD de production à grande échelle permettent d'élaborer des matériaux avec une grande uniformité et permettent la croissance sur plusieurs plaques de substrat en même temps. Elle est devenue à nos jours la technique d'épitaxie la plus populaire pour la production des dispositifs optoélectroniques de tous genres. Entre autres pour ceux dont la structure repose sur le GaAs, tels que les cellules solaires, les diodes électroluminescentes, les transistors et autres[87]. L'absence d'un environnement sous vide dans une telle technique peut dans certains cas constituer un défi pour le développement de couches pures (problème de contamination en

oxygène et en carbone)[49]. Ces dernières sont intéressantes pour l'amélioration des performances des dispositifs optoélectroniques.

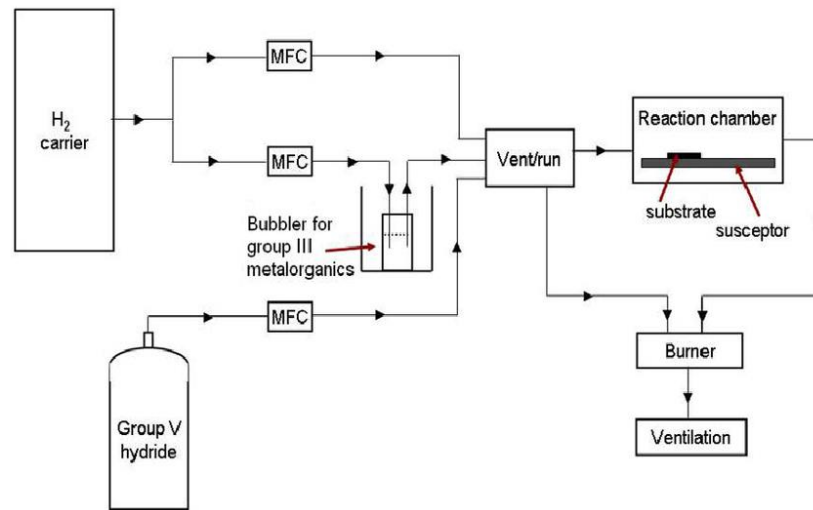


Figure 18: Schéma représentatif d'un réacteur de MOCVD [88]

#### II.4.2 Épitaxie par jet moléculaire (MBE)

La MBE est une technique de croissance dont le terme a été utilisé pour la première fois dans la fin des années 1970 par Cho et al[89]. Cette dernière se démarque des autres techniques épitaxiales par son vide poussé UHV ( $\sim 10^{-10}$  Torr) et la nature ultra pure de ses précurseurs (source solide ou cellule de Knudsen)[90], [91] injectées dans la chambre de croissance sous forme de faisceaux. La cristallisation de la couche épitaxiale en MBE (sous vide) naît de la réaction entre le faisceau atomique ou moléculaire et la surface cristalline du substrat chauffé[73] conduisant à une croissance couche par couche atomique. Cette technique permet de croître des couches de haute qualité cristalline, haute pureté et d'avoir un contrôle précis sur la composition et de l'épaisseur, et aussi bien que des interfaces nettement définies lors de la croissance d'hétérostructures. En effet, le UHV tout comme la pureté des précurseurs permet de réduire l'incorporation d'impuretés dans la couche épitaxiale. La MBE a démontré à ce jour la croissance de couche non intentionnellement dopée de GaAs avec une faible densité de porteur intrinsèque ( $\leq 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ )[92], [93], ainsi que la croissance de haute qualité d'hétérostructure AlGaAs/GaAs[94]. Elle peut entre autres être utilisée pour la croissance de cellule solaire à haute efficacité[95] et de photodiode[96]. En pratique par contre, les systèmes MOCVD commerciaux peuvent produire des densités de porteur



intrinsèques dans les  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Ces valeurs étant suffisantes pour les applications, la MOCVD reste la technique dominante pour les croissances de la majorité des cellules solaires de type III-V.

Le vide poussé offre également la possibilité d'effectuer des caractérisations in situ telle que la diffraction d'électrons à haute énergie par réflexion (RHEED), la spectrométrie de masse par réflexion (REMS), la spectroscopie d'anisotropie par réflexion (RAS) et [97], [73]. Ces techniques de caractérisation et d'analyse permettent de s'affranchir de beaucoup de conjectures en MBE, favorisant la fabrication de structures pour des fins de recherche et de développement. Aussi les taux de croissance relativement faibles (de l'ordre de  $\sim 100 \text{ nm/h}$ [98] et généralement  $< 1 \mu\text{m/h}$ ) et la non-compatibilité avec certains matériaux, tels que le phosphore[73], sont parmi les facteurs qui font que cette technique ne soit généralement limitée qu'au prototypage et pas adaptée à la production de masse.

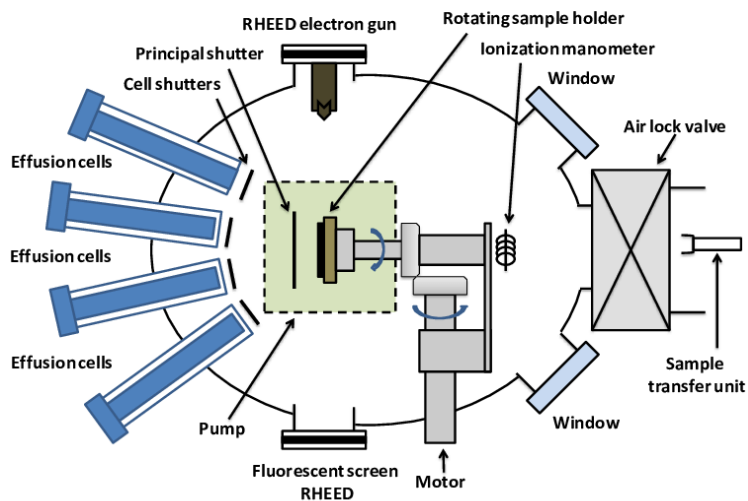


Figure 19: Schéma simplifié d'un réacteur de MBE[99]

#### II.4.3 Épitaxie par jet chimique (CBE)

La course vers de techniques d'épitaxie combinant les sources gazeuses et le vide a mené à la mise sur pied des techniques telles que l'épitaxie par jet chimique (CBE) qui a été démontré pour la première fois par W. T. Tsang en 1984[100]. Dans cette technique, les précurseurs du groupe III sont des organométalliques et les sources du groupe V des hydrures qui sont généralement décomposés au moyen d'un craqueur à des températures entre  $900^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ [101]. Le craqueur est situé avant l'injection du groupe V dans la chambre de croissance. La décomposition des

précurseurs du groupe III se fait sur le substrat par le phénomène de pyrolyse. Celle-ci est le processus de décomposition thermique des précurseurs du groupe III sur la surface du substrat. L'effet catalytique de ce dernier a aussi valu d'attribuer à la CBE la notion de croissance sélective[102]. La CBE est considérée comme combinant plusieurs des avantages des techniques épitaxiales conventionnelles comme la MOVPE/MOCVD et la MBE tout en palliant certaines de leurs limitations. Par conséquent, tout comme en MBE, le vide en CBE peut contribuer à la croissance de matériaux purs et l'implémentation des techniques de caractérisation in situ telle que la spectrométrie de masse RGA (analyseur de gaz résiduel), le RHEED qui permettent d'avoir des informations importantes pendant la croissance. Par exemple, dans le cas de croissance de GaAs en CBE, les oscillations RHEED ont permis d'accéder à des informations significatives sur l'évolution du taux de croissance avec la température[103], [104] et avec le flux d'arsine[105].

Par ailleurs, la nature organométallique des précurseurs et le fait qu'ils rejoignent la chambre de croissance via le même injecteur permettent d'assurer en CBE une uniformité latérale, en composition et en dopage des couches épitaxiales[106], [107]. Ce facteur est essentiel pour les performances des dispositifs tels que les cellules solaires, les circuits intégrés[108]. Tsang et al.[109] ont mentionné une uniformité en épaisseur d'une couche de GaInAs sur un substrat de 2 pouces, de l'ordre de  $\pm 1\%$ . Il faut noter par contre que les réacteurs MOCVD modernes font la croissance sur multiples substrats de 6 pouces avec de bonnes uniformités. La CBE est aussi mise en avant pour la précision sur le contrôle de flux des précurseurs, une grande flexibilité sur les taux de croissance [106], la croissance d'hétérostructures de haute qualité[46], [110], [111], [112], [62], des contrôles précis de dopage ainsi que des profils de dopage abrupt[113], [114], [115]. Le potentiel de la CBE est également démontré dans les travaux de Tsang et al.[116] et Carlin et al.[117] où le matériau GaInAs crû présente des propriétés électroniques et cristallines comparables au même matériau crû par les techniques classiques comme la MOCVD et la MBE. Elle a permis de mettre sur pied des structures dispositifs optoélectroniques (telles que les cellules solaires[110], [118], [119], photodiode avalanche[120]) avec des performances qui sont parmi les meilleures, lorsque comparées aux dispositifs similaires développés par d'autres techniques épitaxiales.

Une des différences notables entre la CBE et la MOCVD est la consommation des précurseurs, potentiellement moins efficace en MOCVD qu'en CBE, du fait de la grande quantité de précurseurs qui est injectée en MOCVD et qui ne participe pas à la réaction de croissance de la couche.

L'utilisation de craqueur en CBE permet justement de réduire fortement la consommation abusive des sources du groupe V. Notons qu'une différence notable entre la MOVPE, la MBE et la CBE réside au niveau du facteur limitant le taux de croissance :

- En MOVPE : le taux de croissance est limité par le taux de diffusion des éléments du groupe III à travers la couche limite;
- En MBE il est déterminé par le taux d'arrivée des faisceaux du groupe III.
- En CBE, la croissance épitaxiale est limitée par la cinétique de la pyrolyse hétérogène des précurseurs du groupe III et par les d'interactions de surface.

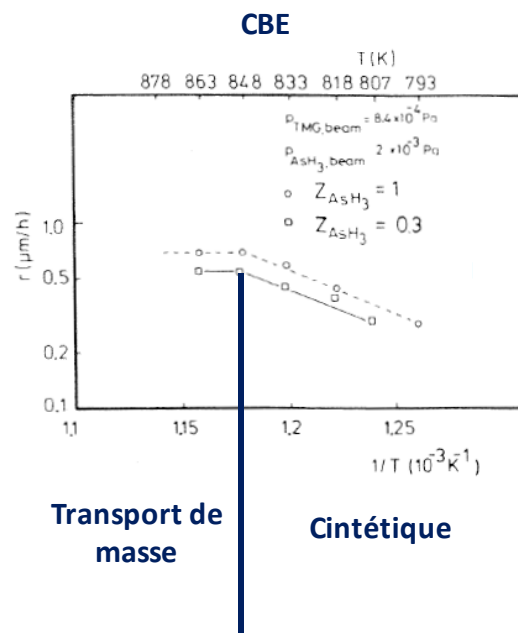


Figure 20: Schéma simplifié du taux de croissance en fonction de l'inverse de la température: cas de la croissance de GaAs en CBE [76]

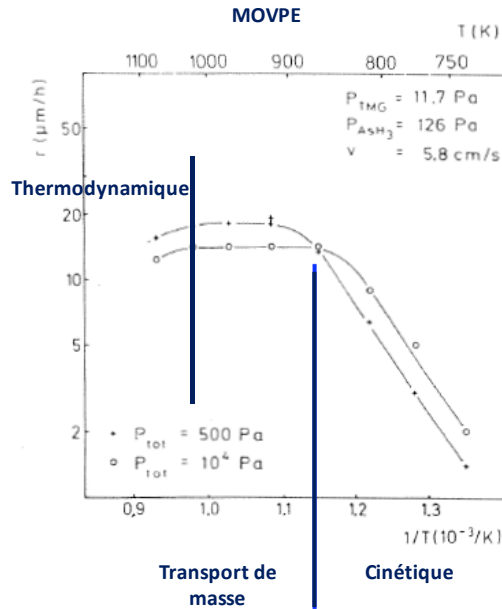


Figure 21: Schéma simplifié du taux de croissance en fonction de l'inverse de la température: cas de la croissance de GaAs en MOCVD [76]

Les Figure 20 et Figure 21 présentent un cas spécifique de cinétique de réaction en CBE et en MOCVD (taux de croissance en fonction de l'inverse de la température) pour la croissance du GaAs. La vitesse de réaction est régie par une constante ayant la forme d'Arrhenius donné par la relation(9):

$$k = Ae^{-E^*/RT} \text{ ou encore } \ln k = \ln A - (E^*/R)/(1/T) \quad (9)$$

avec  $k$  le coefficient de vitesse de la réaction (processus de croissance dans le cas de l'épitaxie),  $A$  une constante encore appelé facteur pre-exponentiel ou facteur de fréquence ou aussi facteur de collision.  $E^*$  est l'énergie d'activation de la réaction de croissance épitaxiale. Elle représente la hauteur de la barrière d'énergie que doit surmonter le déplacement relatif (migration) des réactifs (atomes à la surface du substrat) pour que la croissance épitaxiale prenne place.  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température en Kelvin. Ces figures permettent de mettre en évidence les trois régimes de réaction : (i) le régime limité par la cinétique de réaction en surface du substrat (ii) le régime limité par le transport de masse (iii) le régime limité par la thermodynamique. Dans le cas (ii) à basse température, on observe une rapide augmentation avec la montée en température. En effet, à basse température, la limitation de la réaction vient principalement des réactions chimiques, de la migration des adatoms en surface ou de l'incorporation de ces derniers compte tenu de la faible diffusion en surface. Tandis que dans le

cas (ii) à haute température, on observe que la réaction est surtout limitée par l'apport en précurseurs (réactifs) à la surface du substrat et le taux de croissance semble insensible aux variations en température de croissance. C'est le régime souhaitable pour l'épitaxie des matériaux. À plus haute température (cas (iii)), on observe une diminution du taux de croissance lié à la désorption d'élément du matériau. En effet, dans le cas du GaAs et du GaInAs, la désorption du groupe III (Ga; In) à haute température a été observé par Y. Gao et al[64] et Y. Limura[121].

Figure 22 illustre un schéma représentatif d'un bâti de CBE présentant cinq grands compartiments : le panneau des précurseurs du groupe III, le panneau des sources du groupe V, le système d'évacuation, le système de pompage et la chambre de croissance.

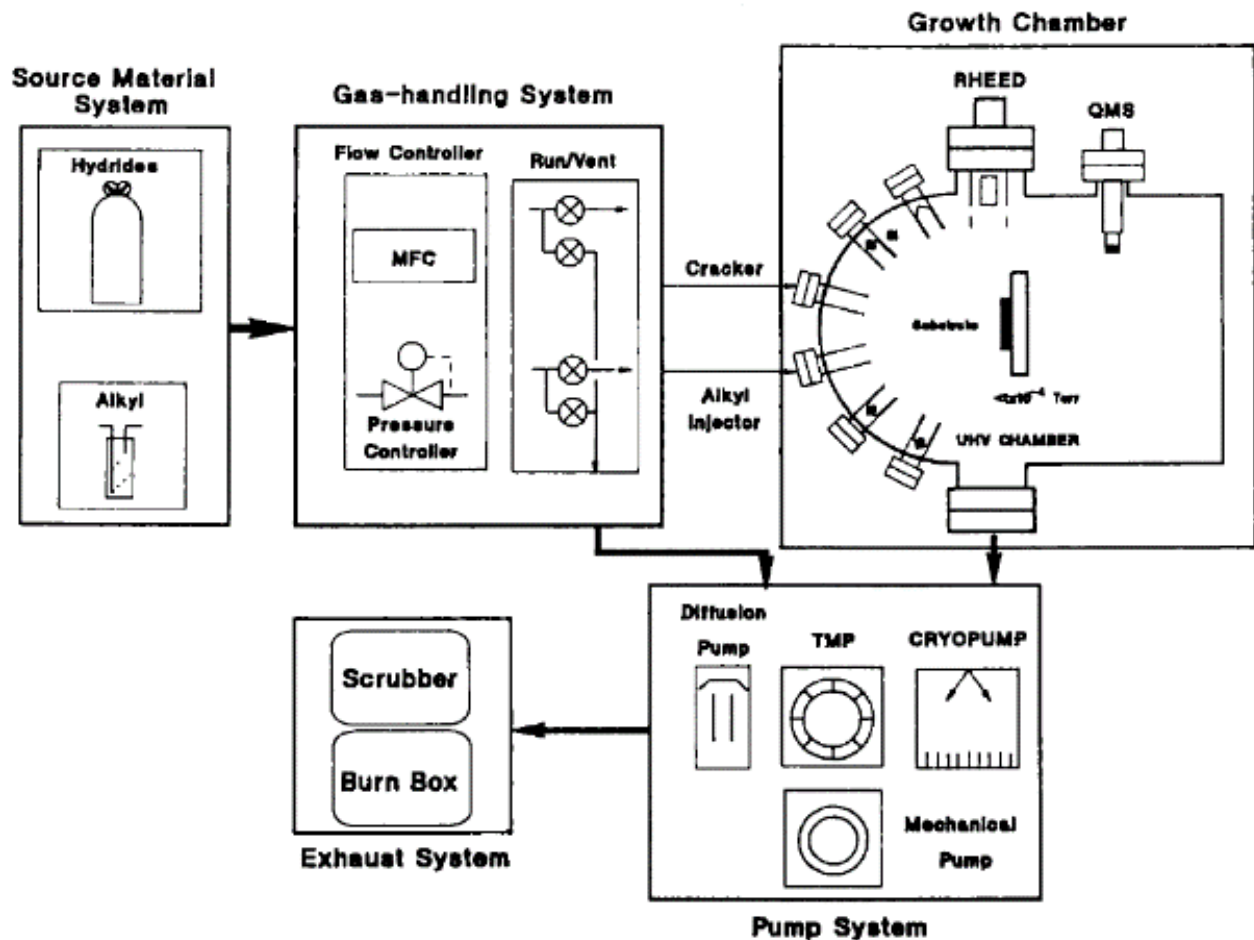


Figure 22: Schéma simplifié d'un bâti de CBE[106]

## II.5 Cas de l'épitaxie de matériau ternaire (GaInAs)

Les effets des conditions de croissance telles que la température, sur les propriétés du ternaire et sur sa morphologie de surface ont été investigués par des groupes de recherche [122], [123], [124], [125], [126]. Ces études ont révélé de nombreux défis qui devront être surmontés dans le but de croître du GaInAs de haute qualité et pureté pour des dispositifs plus performants. Il est reporté qu'entre autres la température de croissance, le ratio V/III et la nature des précurseurs et/ou sources sont parmi les paramètres importants qui déterminent la qualité et la pureté globale de la couche épitaxiée. Dans le cas de la croissance du GaInAs par CBE et MOCVD, le triéthylgallium (TEGa) et le triméthylgallium (TMGa) sont utilisés comme précurseur de Ga, le triéthylindium (TEIn) et le triméthylindium (TMIn) comme précurseur d'In, l'arsine ( $\text{AsH}_3$ ) et la phosphine ( $\text{PH}_3$ ) comme source des groupes V arsenic (As) et phosphore (P) respectivement. Une grande mobilité électronique, une intensité élevée du signal en Photoluminescence (PL) associé à une étroite largeur à mi-hauteur (FWHM) et un faible dopage résiduel sont caractéristiques de la pureté de la couche. De même, une faible FWHM du pic de la couche sur un signal de diffraction et un faible désaccord de maille sont caractéristiques de la bonne qualité structurale et cristalline de la couche. Nous aborderons en plus de détails la diffraction de rayon X et de la photoluminescence dans la section II.6.

Dans les sections suivantes, on présente plus en profondeur les effets des conditions d'épitaxie sur les propriétés du GaInAs.

### II.5.1 Effet de la température de croissance

La température de croissance  $T$ , encore appelée température du substrat, est un paramètre critique pour la croissance de couche épitaxiale de qualité. Habituellement, plus il y a d'éléments dans un alliage semi-conducteur, plus l'effet de la température est significatif sur les propriétés de l'alliage.

### II.5.1.1 Température de croissance et composition

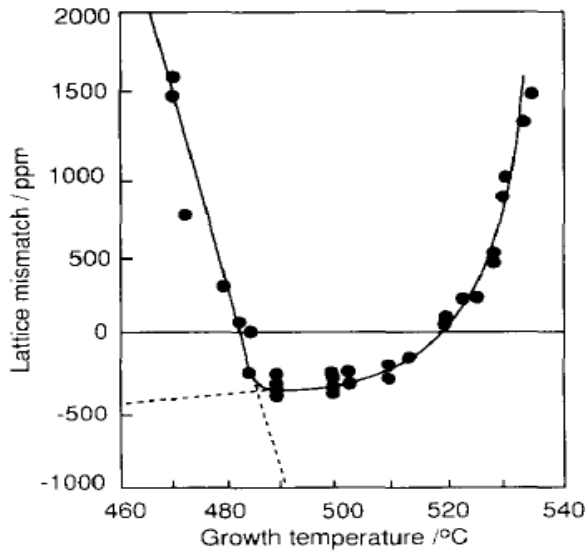


Figure 23: Variation du désaccord de maille de InGaAs avec la température de croissance pour une composition en accord de maille avec InP (CBE)[127]

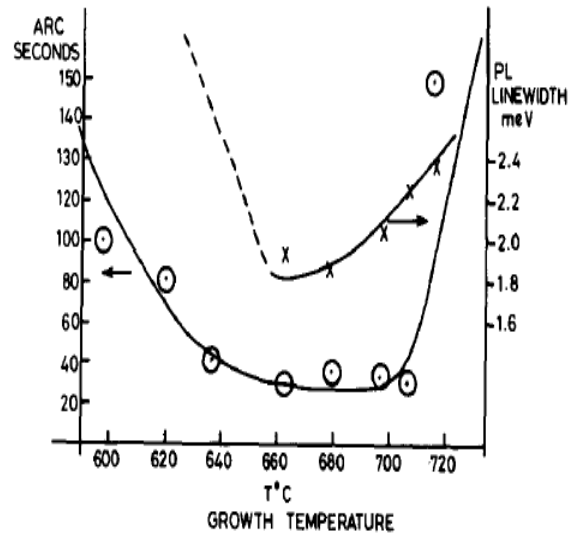


Figure 24: FWHM de diffractogramme et de la raie de photoluminescence en fonction de la température de croissance (MOCVD)[124]

La température de croissance a un effet direct sur la composition du GaInAs, affectant aussi bien ses propriétés structurales, optiques qu'électroniques. La croissance de ce ternaire sur substrat de InP par CBE[65] (Figure 23) et par MOCVD[124] (Figure 24) démontre la sensibilité et la composition de l'alliage avec la température. En effet, on observe qu'il existe une plage de température dans laquelle il est possible d'obtenir des couches GaInAs sur InP avec un désaccord de maille relativement faible. Mais cette plage de température  $T$  est encore plus étroite dans le cas de la CBE, allant d'environ 490°C à 515°C. On constate qu'au-delà de cette fenêtre ( $T < 490^\circ\text{C}$  et  $T > 515^\circ\text{C}$ ), le désaccord de maille varie de façon abrupte, ce qui implique une variation brusque du paramètre de maille du ternaire. Une telle variation signifierait donc également une variation rapide de la composition du matériau suivant la dépendance du paramètre de maille avec la composition  $x$  en Indium :  $a = (6.0583 - 0.405x) \text{ \AA}$ . Cette sensibilité viendrait du fait de la présence d'Indium dans la « adlayer » (couche qui interagit chimiquement avec le substrat) empêchant la décomposition du TEGa à ces températures. À basse température ( $T < 490^\circ\text{C}$ ), le ternaire aura tendance s'enrichir en In. Ceci est dû à la faible température de pyrolyse du TMIIn comparé celle du TEGa qui est plus élevée (liaison Methyl-In plus faible que la liaison Ethyle-Ga) [128]; puis à

haute température ( $T > 515^{\circ}\text{C}$ ), l'indium inhibe la décomposition du TEGa, réduisant ainsi le taux de croissance du binaire riche en Ga tout en favorisant la désorption du DEGa (Diethylgallium). Ceci aura donc pour tendance d'enrichir le ternaire en In. On précise que la pyrolyse du TEGa pour obtenir le Ga passe par une première décomposition DEGa (perte d'un groupe éthyle), qui lui perd un groupe ethy pour laisser place à l'ethy gallium (Ega), et qui par le même processus de décomposition fera place au Ga.

La fenêtre de température [ $490^{\circ}\text{C}$  ;  $515^{\circ}\text{C}$ ] favorise donc une couche de GaInAs riche en Gallium ou encore pauvre en Indium, et l'extérieur de cette fenêtre correspond à une couche de GaInAs riche en Indium. On note que ceci dépend également des flux de précurseurs utilisés. Compte tenu du fait que dans le laboratoire on a un réacteur de CBE, il est important de mentionner que cette fenêtre peut être différente dans la mesure où la configuration du réacteur n'est pas la même. Néanmoins, la technique de croissance étant la même, l'existence d'un intervalle de température où la composition de l'alliage semble insensible aux variations de température reste donc vraie d'un réacteur de CBE à l'autre.

Cette affirmation est supportée par la Figure 25[65] qui illustre bien un appauvrissement de l'alliage en In ou enrichissement en Ga (voir la Figure 26[129]) dans la fenêtre de température mentionnée. On note qu'afin d'éviter un tel appauvrissement en Ga de l'alliage GaInAs (par exemple à basse température), et d'avoir un bon contrôle sur la stœchiométrie de l'alliage, il serait préférable de travailler dans des conditions appauvries en arsenic. En effet, la suppression d'arsenic est reportée comme un facteur contribuant à l'enrichissement du ternaire en Ga[127], [107]



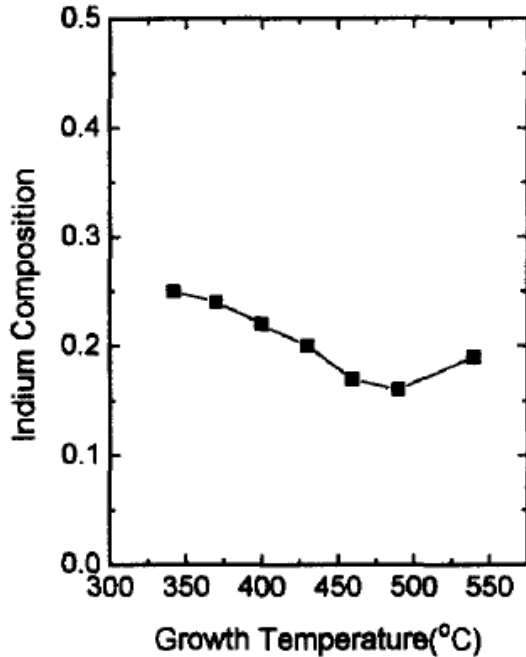


Figure 25: Effet de la température de croissance sur la fraction d'Indium pour InGaAs à V/III=10[65]

Cet effet d'inhibition du TEGa par l'Indium a été également confirmé par les études de spectrométrie de masse à faisceau modulée où N.K. Singh et al. [127] ont observé que la désorption du DEGa (radical issu de la décomposition du TEGa) est considérablement augmentée à haute température, car l'In fragiliserait les liaisons chimiques DEGa-surface, favorisant ainsi la désorption de ce dernier plutôt que sa décomposition. Cela mènerait donc à une incorporation réduite de la concentration en Ga dans l'alliage. Ce phénomène prend place pour des températures inférieures à la température nécessaire pour désorber de l'In de l'alliage.

L'inhibition induite par l'In indiquant que les taux de croissance partiels des composés binaires constitutifs du ternaire changent avec la température du substrat est problématique d'un point de vue pratique. Celle-ci fait varier la stœchiométrie du GaInAs par rapport à une stœchiométrie souhaitée.

Ainsi, il est important d'étudier le régime de croissance de cet alliage, et d'avoir un système de mesure de température assez robuste et précis compte tenu de la forte sensibilité de la composition de l'alliage avec la température de croissance. Le but étant de produire des couches de GaInAs en

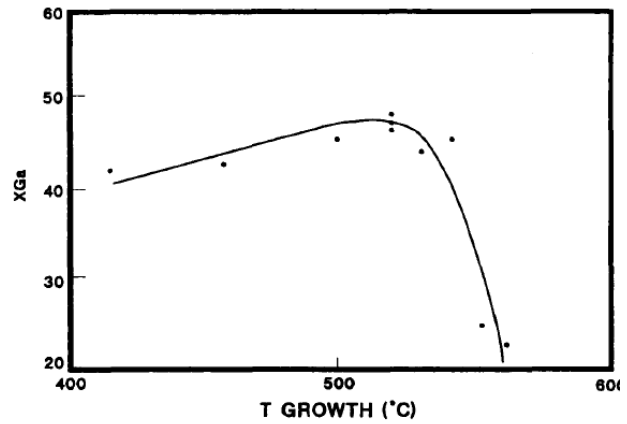


Figure 26: Fraction de Ga (%) du GaInAs en fonction de la température de croissance (les flux étant gardé constants) [129].

faible désaccord de maille avec le substrat de InP. On minimise ainsi la génération de dislocations qui dégraderaient les propriétés cristallines, électroniques et optiques du ternaire.

### II.5.2 Effet du ratio V/III - Effet du taux de croissance

En CBE, le ratio V/III est l'un des paramètres déterminant la pureté de la couche. Ce ratio a un impact direct sur les propriétés électroniques de l'alliage (Figure 27 et Figure 28). Il impacte la mobilité des porteurs majoritaires et donc la densité intrinsèque de porteurs dans le matériau. Par ailleurs, on note que l'effet du ratio V/III sur les propriétés électroniques varie avec la température du substrat. On mentionne qu'une plus haute mobilité démontre une meilleure pureté de l'alliage.

On observe deux effets différents suivant que le ratio V/III soit trop faible ou trop élevé. Dans la Figure 27 tout comme dans la Figure 28, on voit que le plateau arrive à des ratios plus élevés pour des températures plus élevées. Ceci peut se comprendre par la quantité de couverture de la surface par l'arsenic pendant la croissance. Lorsque cette couverture est trop faible, le taux de croissance ralentit et elle est de plus faible qualité (présence d'impuretés, défauts ponctuels, etc.). Si la couverture est trop élevée, la couche d'arsenic devient comme un bouclier qui affecte la chimie de croissance. Cette couverture dépend de deux paramètres: le rapport V/III et la température. En ce qui concerne la Figure 27, pour la plupart des courbes, le profil de la mobilité est probablement lié à la thermodynamique (décompositions, éviter les défauts cristallins). Cependant, on voit que pour un V/III faible ( $V/III = 2$ ), il y a une chute rapide en chauffant (condition de trop faible couverture d'arsenic). Sur la Figure 28, on voit que la qualité augmente quand on augmente le ratio V/III à faibles valeurs, ensuite vient un plateau, et finalement une chute pour des ratios V/III élevés (effet bouclier). On voit que ce plateau arrive à des ratios V/III plus élevés pour des températures plus élevées car l'évaporation de l'arsenic est affectée et par conséquent la couverture d'arsenic. On comprend donc qu'il faut avoir assez d'arsenic sur la surface pendant la croissance du ternaire pour éviter les défauts. Cependant, il est important de noter qu'en CBE, la présence d'une basse pression dans la chambre de croissance suggère qu'il y a une limite supérieure au flux du précurseur d'arsenic qu'on injecte.

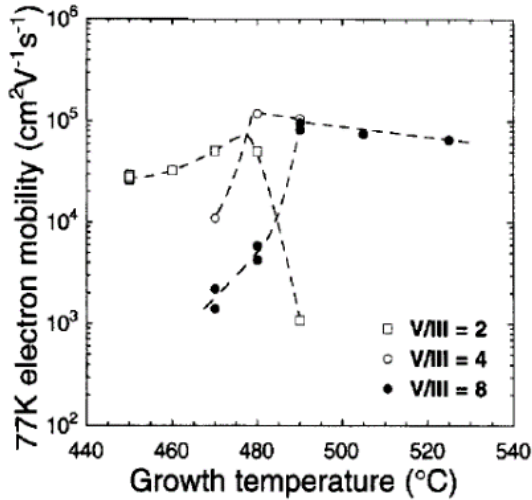


Figure 27: Influence de la température de croissance sur la mobilité électronique à 77K pour des couches de GaInAs à différentes valeurs de ratio [130]

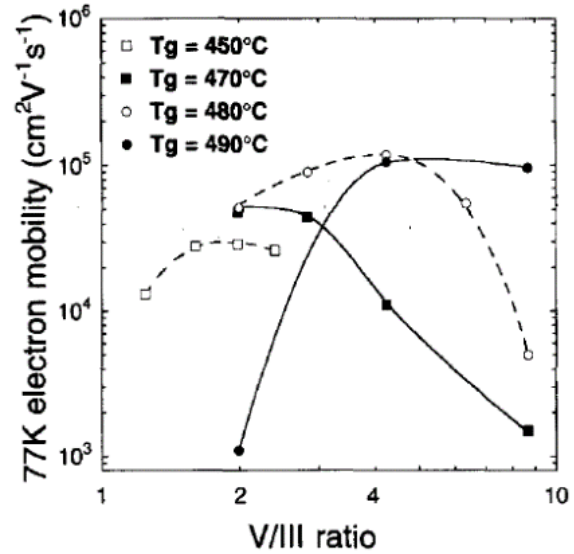


Figure 28: Influence du ratio V/III sur la mobilité électronique à 77K pour des couches de GaInAs à différentes températures de croissance [130]

Compte tenu de l'impact de toutes ces conditions de croissance sur la qualité du GaInAs, il est important de trouver les paramètres adaptés dans notre réacteur CBE afin de croître des couches de GaInAs/InP de qualité et pureté satisfaisantes. Par exemple, il serait important d'avoir un bon contrôle de la température de croissance afin d'avoir un contrôle sur la composition du ternaire. La température devra également être optimale afin de minimiser l'incorporation d'impuretés (carbone) dans le matériau, sans toute fois se trouver dans une zone où la composition de l'alliage y est très sensible.

### II.5.3 Décomposition spinodale dans le GaInAs

Les ternaires tels que le GaInAs à plus de deux types d'éléments sont supposé avoir une distribution atomique aléatoire dans la matière (volume), sans aucun type d'ordre. Cependant, ces systèmes présentent souvent un certain type d'ordre à longue ou à courte portée. Trois phénomènes différents peuvent se produire parmi lesquels on note la distribution modulée. Pour la distribution modulée, la composition du matériau change périodiquement. En général, une telle modulation affecte de manière significative les propriétés électriques et optiques des couches considérées. L'effet peut résulter en une réduction de la mobilité de porteurs [131] et la présence de pics de

photoluminescence plus larges. Cette distribution modulée est encore appelée décomposition spinodale.

L'évidence de la modulation de composition due à la décomposition spinodale dans les alliages épitaxiés de InGaAsP, InGaAs et InGaP sur substrats InP et GaAs par LPE ont été rapportés par différents auteurs[132], [131], [133], [134]. La décomposition spinodale s'effectue par un mécanisme de diffusion en volume dans les semi-conducteurs III-V. Afin d'expliquer la modulation de la composition observée dans les matériaux LPE, Glas et al.[131] ont proposé une formation d'une interface spinodale due à la diffusion rapide des éléments le long de l'interface liquide/solide par opposition à la diffusion lente dans le volume. En fait, une décomposition spinodale stimulée par une diffusion de surface a été proposée pour la première fois par Petroff et al.[135] sur la base d'observations selon lesquelles la modulation de la composition se produisait dans les couches d'AlGaAs crues par épitaxie par MBE sur GaAs(110), mais ne se produisait pas dans le matériau crû par LPE.

Dans le cas de l'InGaAs crue par LPE, ce phénomène a été étudié aussi bien à faible qu'à haute température. À très faible température, le modèle (solution) régulier conduit à composition  $x$ Ga ( $x$  solide dans  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ ) très abrupte en fonction de la courbe de composition liquide de Ga (source de Ga)[136]. Cette région à solution mathématique non unique est équivalente à une différence de miscibilité. La frontière de cette région instable encore appelée courbe spinodale de la solution solide dans l' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  est donnée par l'équation bien connue :  $2x(1-x)\alpha_{\text{InAs-GaAs}} - RT = 0$  où  $\alpha$  est le coefficient d'interaction ( $\alpha_{\text{InAs-GaAs}} = 2650$  cal/mol). La température critique de décomposition spinodale dépend donc seulement du paramètre  $\alpha_{\text{InAs-GaAs}}$ . En utilisant la valeur de Pearsall[137] pour  $\alpha_{\text{InAs-GaAs}}$ , les auteurs obtiennent  $T_c$  (température critique pour la décomposition spinodale) = 396°C et  $T_c = 552^\circ\text{C}$  pour d'autres valeurs utilisées dans la même étude. L'erreur sur  $T_c$  est assez large. D'autres travaux prédisent que  $T_c$  dans le cas de l' $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$  :  $\sim 550^\circ\text{C}$  pour Cremoux et al.[138], 482°C pour Onabe[139] et 462°C pour Stringfellow[140]. Les couches non intentionnellement dopées de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  en accord de maille sur InP crues à  $\sim 505^\circ\text{C}$  ont une surface aussi lisse qu'un miroir et ne sont pas limitées en épaisseur. Cependant, lorsque  $T$  est sensiblement  $< 505^\circ\text{C}$ , les auteurs soulignent des mobilités Hall de ces couches de haute pureté étant 20% et 47% (à 300K et 77K respectivement) plus faible comparées aux mobilités obtenues pour les mêmes couches pures crues à 600°C et 630°C. Cette réduction de mobilité électronique à

basse température a été attribuée à une diffusion (du groupe III) liée au désordre accru causé par la présence d'une différence de miscibilité dans l'alliage.

En MBE, le même phénomène a aussi été observé dans le GaInAs[141]. Les auteurs ont cru le ternaire à différente température  $T = 470, 495$  et  $530^{\circ}\text{C}$ . La basse température entraîne une rugosité de surface due à une décomposition latérale de l'alliage[142], conduisant à de faibles et anisotropes mobilités Hall du 2DEG. Ces résultats ont été supportés par des caractérisations au microscope électronique à transmission (MET) qui ont démontré que l'anisotropie de la mobilité est liée à l'évolution de la morphologie de surface due à la décomposition de l'alliage favorisée à température du substrat plus faible. Les auteurs ont en effet conclu que les basses températures ne sont pas souhaitables pour avoir des mobilités hautes et isotropes et ainsi donc un transistor HEMT ayant de hautes efficacités de recombinaison radiative 2D. Pour pallier ce problème, les auteurs ont recommandé les hautes températures de croissance, qui pourraient ainsi éliminer la décomposition latérale de l'alliage.

En MOCVD[124] (voir Figure 29), les lacunes ou différences de miscibilité dans les alliages III-V peuvent survenir à faible température et ainsi présenter des séparations microscopiques partielles en deux phases connues sous le nom de décomposition spinodale. Dans cette étude de croissance de  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{InP}$ , les auteurs observent au MET des bandes de contraintes (avec un contraste clair/sombre) qui sont présentes à l'échelle de centaines de nanomètres. Ils soulèvent qu'il est probable que ces caractéristiques résultent de la décomposition spinodale de l'alliage qui s'est produite à basse température de croissance. Cette décomposition spinodale dégrade les propriétés optiques de la couche de InGaAs (FWHM du signal de PL =  $17.2$  meV à la température de croissance  $T=620^{\circ}\text{C}$ ). Cependant à plus haute température  $707^{\circ}\text{C}$ , les auteurs[124] obtiennent un FWHM du signal de PL =  $2.2$  meV démontrant ainsi l'amélioration marquée des propriétés optiques du ternaire. En effet, les fluctuations locales de composition d'alliage à basse température peuvent conduire à une augmentation des variations de band gap dans l'alliage et donc un élargissement du pic de photoluminescence. La diminution de la qualité structurale peut résulter de cette décomposition spinodale (comme observé en MBE, une rugosité de surface plus grande avec la décomposition spinodale). Ce dernier conduit à l'existence dans le même alliage de région d'alliage de différente composition (par exemple  $0.005$  de différence en fraction Ga) et de bandgap.

Il est important de pallier ce défi et de développer des couches de GaInAs dont les propriétés seront intéressantes pour les dispositifs à haute vitesse.

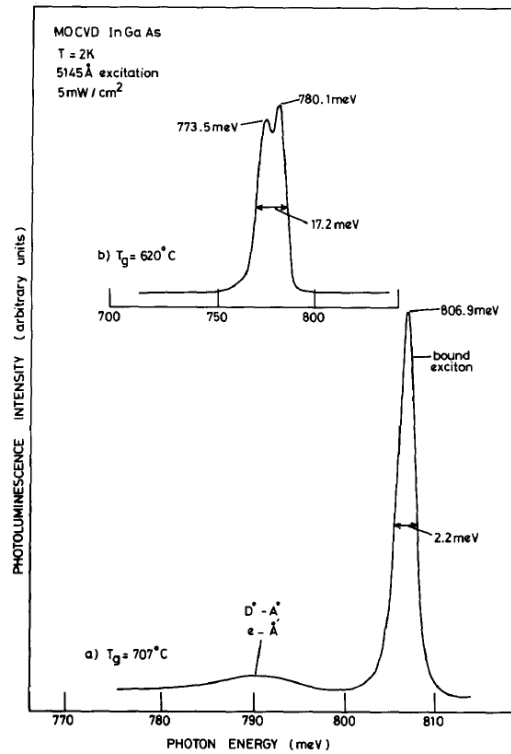


Figure 29: Photoluminescence du  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  épitaxié par MOCVD à base et à haute température [124]

## II.6 Techniques principales de caractérisation de matériaux

Après l'épitaxie de matériaux, il est important d'effectuer des caractérisations afin d'accéder aux informations sur la qualité cristalline de la couche, ainsi qu'à ses propriétés aussi bien optiques qu'électriques.

### II.6.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X en haute résolution (High Resolution X-Ray Diffraction HRXRD) est une technique de caractérisation non destructive des cristaux qui permet d'obtenir avec précision les propriétés structurales des matériaux semi-conducteurs. Grâce à cette technique, on accède à des informations telles que l'épaisseur de couches épitaxiées, les paramètres de maille du matériau, la présence de contraintes, et la qualité cristalline du matériau [143]. Dans le cas de la diffraction des rayons X, on considère généralement que les particules incidentes et diffractées ont exactement

la même énergie. Cette théorie de la diffraction dite cinématique suppose que le faisceau diffracté ne subit aucune interaction avec le faisceau incident et qu'il n'est diffracté qu'une seule fois. Cette approximation permet de simplifier l'analyse pour les rayons X. Lorsque les interactions entre le faisceau incident et le faisceau diffracté sont prises en compte, on parle alors de théorie dynamique de la diffraction (cas de la diffraction des électrons). Cette dernière a un champ d'application limité étant donné qu'elle peut surtout s'appliquer pour des cristaux parfaits. Cependant, les cristaux réels ne sont pas en général parfaits. La Figure 30 présente un schéma d'un diffractomètre rayons X à haute résolution (HRXRD). La source de rayon X est en général constituée d'une cathode en cuivre, bombardée par des électrons de haute énergie, ce qui donne lieu à une génération de rayonnement X.

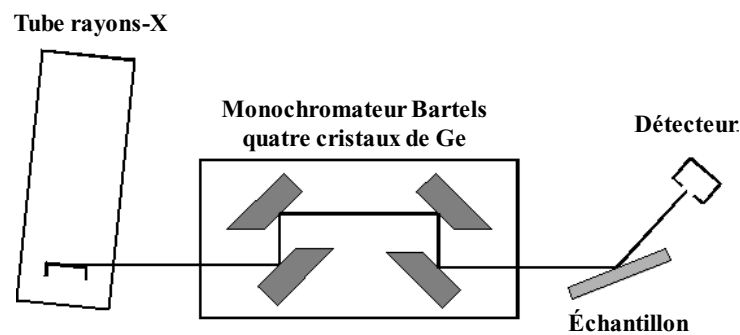


Figure 30: Schéma d'un diffractomètre rayons X à haute résolution

Un faisceau très collimaté est nécessaire pour une mesure de haute résolution. Des monochromateurs à double cristal, encore appelés cellules de Bartels, produisent des réflexions sur des cristaux de germanium de grande qualité et sont utilisés pour filtrer le faisceau et ainsi limiter sa divergence. La diffraction du faisceau de rayons X sur l'échantillon caractérisé s'effectue suivant la loi de Bragg :

$2d_{hkl} \times \sin\theta = n\lambda$  où  $n = 0, 1, 2 \dots$  est l'ordre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement X ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$  pour la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre),  $d_{hkl}$  la distance réticulaire entre les plans d'indices (hkl) et  $\theta$  l'angle de diffraction de Bragg. Un schéma simplifié du principe de la loi de Bragg est présenté à la Figure 31, qui lorsque satisfaite résulte en une interférence constructive.

L'intensité incidente des rayons X sur l'échantillon permet la détection d'une réponse du matériau cristallin sur toute son épaisseur. Tous les centres électroniques en volume répondent de façon élastique à l'onde incidente en réémettant une onde de même longueur d'onde, dans toutes les

directions. Pour la structure cristalline de type Zinc Blende et avec un plan surfacique [100]. Le pic de quatrième ordre [400] a une intensité élevée et permet une meilleure résolution des diffractogrammes acquis.

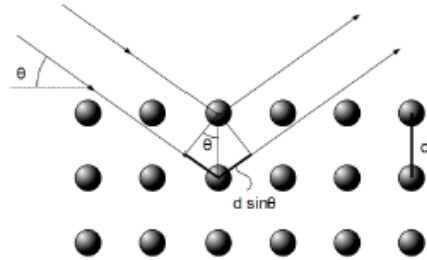


Figure 31: schéma explicatif du principe de la loi de Bragg

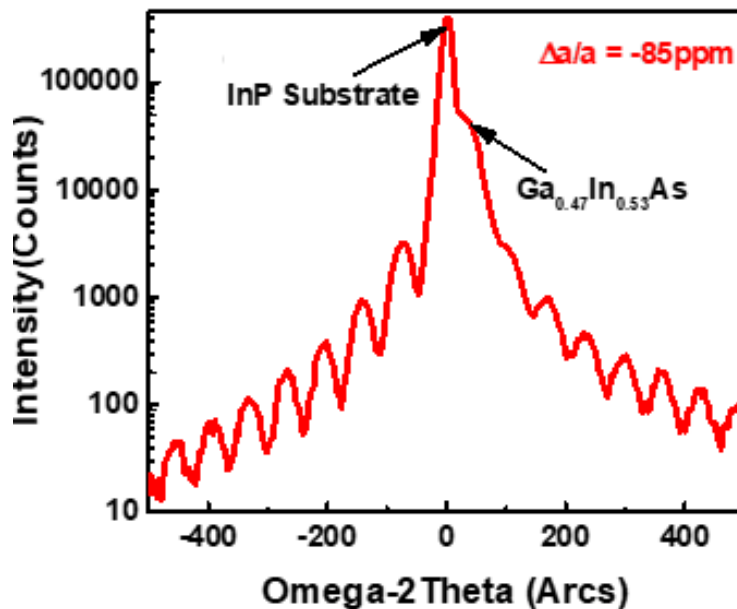


Figure 32: Exemple de diffractogramme (mesure symétrique) d'une couche de GaInAs crue sur un substrat de InP (voir informations supplémentaires de la référence [49]).

Sur la Figure 32 est présenté un exemple d'acquisition de diffraction de rayon X symétrique pour une couche de GaInAs épitaxiée sur un substrat plan d'InP. Dans la configuration symétrique, l'angle d'incidence des rayons X et l'angle de diffraction sont égaux. Le substrat est généralement identifié comme le pic le plus intense et le plus fin, du fait qu'il est plus épais (plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ ) que la couche épitaxiée et qu'il est « epi-ready », c'est-à-dire poli et prêt pour l'épitaxie. La couche de GaInAs dépendant de la composition en élément du groupe III (Ga, In), peut se



trouver à gauche ou à droite du pic du substrat, et sera donc dite en compression ou en tension respectivement. Dans le cas présenté en exemple, la couche est donc en tension. Les oscillations de part et d'autre du pic du substrat et de la couche sont dites de « Pendollusung » et sont aussi bien des indicateurs de la qualité cristalline[67] de la couche (donné aussi par le FWHM) que de la qualité de l'interface entre la couche et le substrat.

Le désaccord de maille est obtenu de la manière suivante à partir du diffractogramme acquis :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp} = -2\cot\theta\sin\left(\frac{\Delta\theta}{2}\right) \text{ with } \Delta\theta = \theta_{\text{couche}} - \theta_{\text{substrat}} \quad (10)$$

Afin d'avoir  $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp}$  (le paramètre de maille hors plan) en ppm, on multiplie la valeur obtenue par  $10^6$ . En considérant un manque de relaxation plastique avec les dislocations de désajustement (c'est-à-dire un faible désaccord de maille comme présenté à la Figure 32), le désaccord de paramètre de maille dans le plan (c'est-à-dire parallèle à l'interface couche/substrat)  $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\parallel}$  est considéré nul. En référence à la littérature [144], on a:

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_r = \left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right)\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp} + \left(\frac{\nu}{1+\nu}\right)\left[\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\parallel[110]} + \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\parallel[1\bar{1}0]}\right] \text{ où } \nu \text{ est le ratio de Poisson.}$$

Sachant que  $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\parallel} = 0$ , cela résulte en  $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_r = \left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right)\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp}$

Pour les structures cubiques en phosphures et arséniures:  $\nu = 0.3$ , hence  $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_r \approx \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp}$ .

Dans nos études, les valeurs données de désaccord de maille correspondront à  $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_r$ .

Pour une épaisseur de couche supérieure à l'épaisseur critique, il y a relaxation avec l'apparition de dislocations. Dès lors, la couche n'est plus en accord de paramètre de maille avec le substrat dans le plan. Cette relaxation peut être partielle ou complète. Elle est dite complète lorsque la couche épitaxiée reprend son paramètre de maille naturel. Afin de pouvoir obtenir une telle information, il faut également effectuer une mesure HRXRD dite asymétrique. Cette mesure encore appelée cartographie en espace réciproque permet d'extraire les différences de paramètre de maille de la couche épitaxiée dans le plan et perpendiculaire au plan.

La composition d'un alliage peut également être obtenue suivant la loi de Vegard. Par exemple, dans le cas du  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ , la composition  $x$  de l'In est donnée par :  $x = 14.48\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_r + 0.5322$ [67].

Il est important de choisir des matériaux à épitaxier dont le désaccord de maille avec le substrat (ou autre matériau sur lequel il est déposé) est faible (voir Figure 3) afin d'éviter la création de dislocations qui dégraderaient les qualités du matériau épitaxié.

## II.6.2 Photoluminescence

La photoluminescence est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'évaluer les propriétés optiques d'un matériau. L'échantillon étant placé dans une enceinte sous vide primaire et à température contrôlée. Il est exposé à un faisceau laser (d'énergie supérieure ou égale à la bande interdite du matériau sondé) incident. Cette excitation optique qui va permettre aux électrons de rejoindre la bande de conduction. On assiste donc à la création de paires électron-trou. Puis survient la relaxation des électrons et de trous suivant différentes raies possibles (voir Figure 33). Dans cette technique de caractérisation, seuls les photons participant à l'intensité du signal de photoluminescence mesurée (acquis par un spectromètre). Donc seules les recombinaisons de type radiatives sont mesurées. Le signal ainsi acquis représente l'intensité de la luminescence émise par l'échantillon en fonction de l'énergie (ou longueur d'onde) des photons, comme présentée sur la figure ci-dessous :

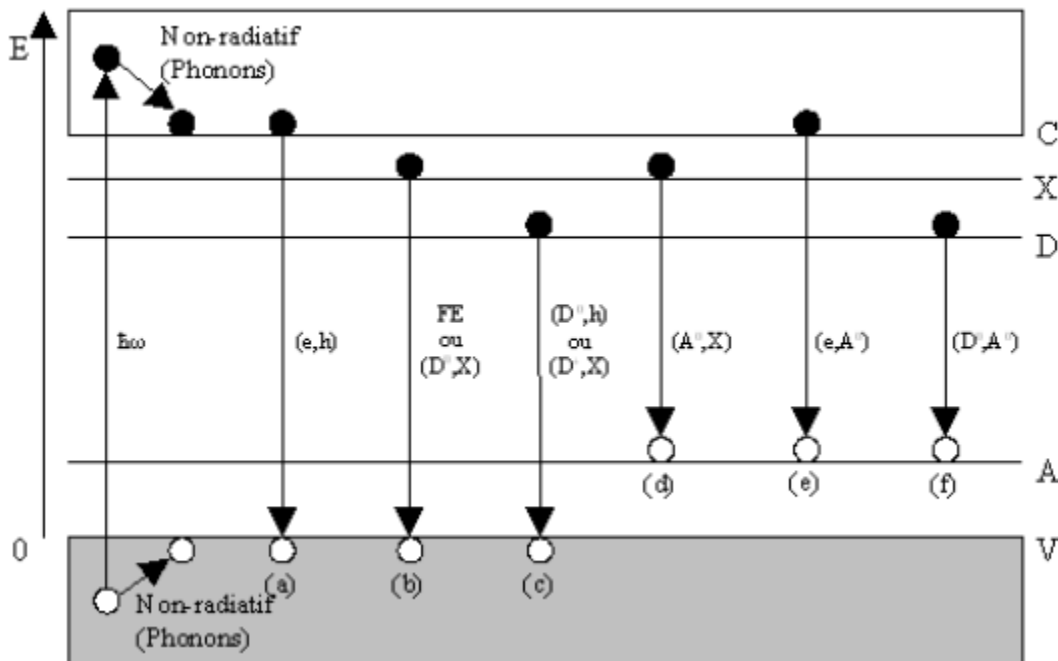


Figure 33: Types de recombinaisons radiatives possibles pour une paire Types de recombinaisons radiatives possibles pour une paire électron-trou, impliquant la bande de valence(V), la bande de conduction(C), les niveaux exciton(X), donneur(D) et accepteur(A)[145].

On distingue également de nombreuses autres techniques de caractérisation telles que l'effet Hall qui permet d'accéder aux propriétés électroniques des matériaux, le microscope optique (Nomarski) et l'AFM (microscope à force atomique) qui permettent d'avoir des informations sur la morphologie de surface des couches notamment la rugosité de surface pour ne citer que celles ci..

## II.7 Quelques applications des matériaux du groupe III-V et IV

### II.7.1 Photodiodes à avalanche

Parmi les photodiodes existantes, la photodiode à avalanche (APD) est celle qui se trouve maintenant convoitée dans une gamme croissante d'applications incluant les communications optiques. Elle se démarque des autres type de photodiodes telles que les diodes PIN par son effet d'avalanche, succession d'ionisation lui accordant un gain interne et lui conférant une meilleure sensibilité en tant que récepteur optique[146], [147].

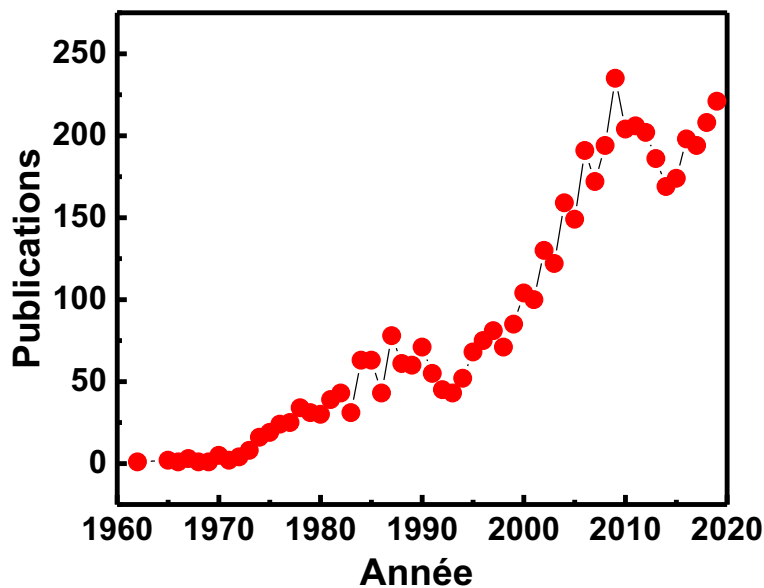


Figure 34: Evolution du nombre de publications annuelles sur les APDs.

Comme illustré sur la Figure 34, les APDs (Photodiodes à avalanche) suscitent depuis 1962 un intérêt pour la recherche, intérêt qui croît au fil du temps depuis lors jusqu'à nos jours.

Les avantages d'une APD résident dans sa petite taille, son efficacité quantique élevée, son gain de courant interne, sa réponse à haute fréquence et du fait qu'elle nécessite habituellement une

tension d'alimentation relativement faible. Les APDs ou les diodes p-i-n ont été déployées avec succès dans des récepteurs optiques qui fonctionnent jusqu'à 10 Gb/s et plus, et la recherche sur les matériaux et les structures de dispositifs qui s'étendront aux applications de débit plus élevées est croissante. Les matériaux utilisés dans la structure de photodiode avalanche ont un effet majeur sur les caractéristiques de cette dernière. Dans le cadre des systèmes de télécommunication, nous distinguons trois principaux matériaux utilisés dans les photodiodes à avalanche comme couche d'absorption : le germanium, le silicium et les composés du groupe III-V tels que le GaInAs (voir Tableau 1).

Les systèmes de communication à fibre optique de première génération utilisaient les diodes PIN et APD[148] à base de Si. L'évolution des longueurs d'onde de transmission à 1300 et 1550 nm a motivé une recherche sur les photodétecteurs à grandes longueurs d'onde. Ceci afin de profiter des fenêtres optimales pour le minimum de dispersion (1300 nm) et le minimum d'atténuation (1550 nm) du signal transporté par la fibre optique. Par ailleurs, compte tenu du faible taux d'absorption du silicium dans les longueurs d'onde au-dessus de 1100 nm, le Germanium restait le dernier choix des semi-conducteurs IV unitaires capable de fournir aisément des détections jusqu'à 1.7  $\mu\text{m}$ . Cependant, la nature indirecte et étroite de son gap conduit à des courants d'obscurité élevés, ce qui limite donc ses applications optoélectroniques. La recherche a été donc tournée vers d'autres matériaux semi-conducteurs présentant une haute sensibilité à grandes longueurs d'onde. Le  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ , devenu rapidement le matériau de choix pour les APDs en raison de ses propriétés uniques déjà mentionnées plus haut et des résultats de performances obtenus sur les photodiodes (voir Figure 35).

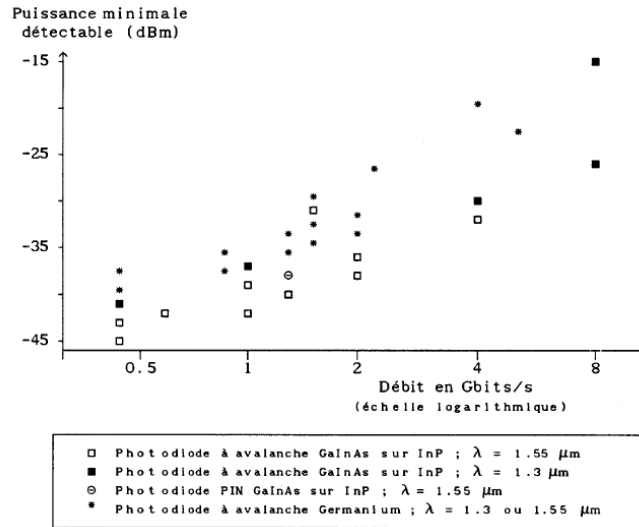


Figure 35 : Débit en fonction de la puissance minimale détectable pour différents APDs[149]

Les photodiodes à avalanche GaInAs/InP (Figure 35) permettent des fréquences de fonctionnement plus élevées que celles en Germanium et elles conduisent, à fréquence de fonctionnement égale à une puissance minimale détectable plus faible (meilleure sensibilité).

Notons que les photodiodes doivent fonctionner sous polarisation inverse, par conséquent les couches semi-conductrices produites doivent être de haute qualité et de haute pureté. En effet, afin d'obtenir des photodiodes qui fonctionnent à faible polarisation et faible courant d'obscurité, des couches d'absorption pures, de haute qualité, présentant peu de défauts (tels que les dislocations, les défauts ponctuels et les résidus d'impuretés) sont nécessaires. Tel est le défi à résoudre pour déboucher sur des APDs plus performants.

## II.7.2 Cellules solaires

Les cellules solaires sont des dispositifs optoélectroniques qui convertissent une source lumineuse en électricité. De façon générale, nous distinguons deux classes de cellules solaires : les cellules solaires à jonction simple et les cellules solaires multijonctions (MSJCs). Ces dernières sont constituées de sous-cellules solaires séparées par des jonctions tunnel. Les MJSCs sont très intéressantes pour le domaine du photovoltaïque notamment le spatiale et le photovoltaïque concentrée terrestre, du fait de leur haute performance. Les différentes sous cellules connectées en série les unes avec les autres sont faites de matériaux de nature différentes afin de maximiser l'absorption du spectre solaire. Elles vont des matériaux de plus large bande interdite pour les sous-

cellules du dessus aux matériaux de plus faibles bandes interdites pour les sous-cellules du bas. La Figure 36 montre un exemple d'une cellule solaire triple jonction (3J) et le spectre d'absorption pour chacun des sous cellules.

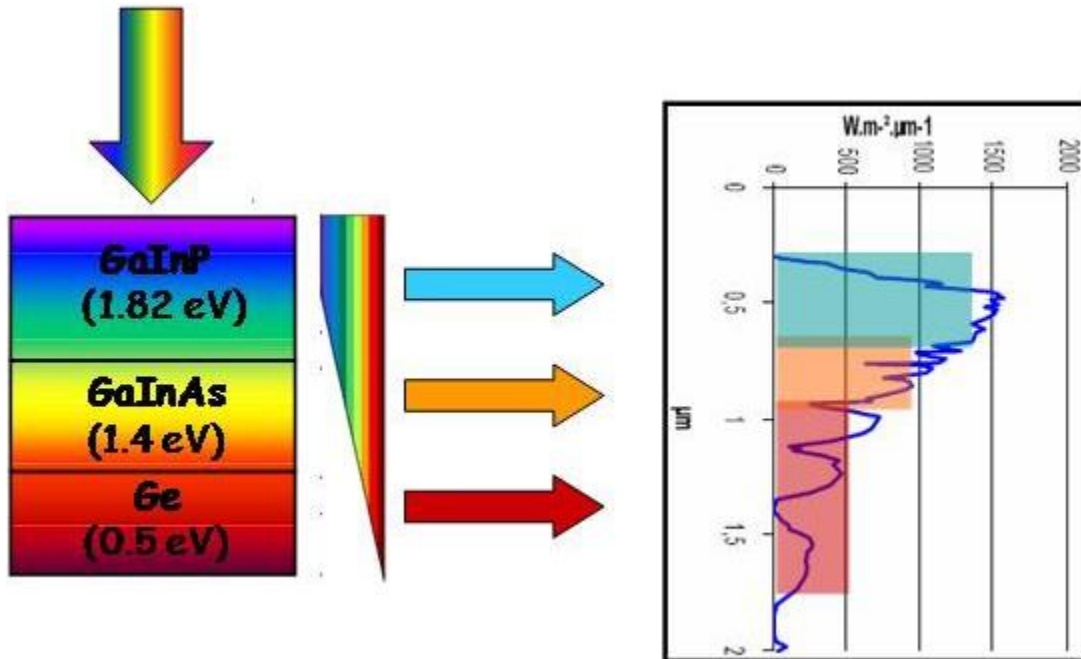


Figure 36: Schéma représentation d'une cellule solaire multijonction et des fenêtres d'absorption des sous-cellules [150]

Ainsi, il est très important de choisir de façon réfléchie les matériaux composant les sous-cellules. Dans cette optique, différentes architectures de MJSCs ont vu le jour, parmi lesquelles on peut citer : les doubles jonctions (2J)[45], les 3J[11], les 4J[12], [13] et même les 6J[8] (record actuel). L'un des défis majeurs demeure toujours la croissance épitaxiale des matériaux ayant à la fois la bande interdite optimale pour l'absorption et dont la différence de paramètre de maille avec le substrat soit négligeable. Un autre défi serait la mise sur pied du procédé de fabrication optimisé pour les performances de la cellule solaire. Les performances des cellules solaires sont évaluées au moyen des performances paramètres suivants : La densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ), le voltage de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), le facteur de remplissage ( $FF$ ) et l'efficacité de conversion ( $Eff$ ). Hormis la qualité de l'épitaxie qui affecte ces paramètres de performances, il y'a aussi le procédé de fabrication.

## II.8 Réflexions et contributions

Les matériaux semiconducteurs III-V et IV (GaInAs, GaAs, Ge) sont très convoités pour de nombreux dispositifs électroniques, photoniques et optoélectroniques de par leurs propriétés intrinsèques uniques mentionnés plus haut. Cependant, le développement de matériaux de qualités et aux propriétés satisfaisantes pour des dispositifs à hautes performances, requiert de pallier différents défis. Par exemple, dans le cas du GaInAs, il est nécessaire d'avoir un contrôle précis de la température de croissance, des flux de précurseurs/sources et un choix approprié de ces derniers si on veut garder un contrôle sur la composition du matériau et avoir un matériau de haute pureté. Ces critères sont nécessaires pour les photodiodes à haute performance et haute sensibilité en télécommunication. Dans le cadre de cette thèse, on va plus se concentrer sur la température et le choix des précurseurs. On précise que combiner l'aspect pratique/économique des précurseurs gazeux pour les couches qui ne nécessitent pas une très haute pureté avec la haute pureté des sources solides, serait une voie intéressante. Cela pourrait permettre de mettre sur pied des dispositifs potentiellement difficile à obtenir par MOCVD en raison de l'environnement de croissance et aussi par MBE en raison du coût. Cette méthode qui peut se voir comme une méthode Hybride est dans ce cas intéressante à évaluer.

Par ailleurs, on se rend bien compte de l'importance de combiner les matériaux semi-conducteurs III-V et IV (cas par exemple du GaAs et du Ge) afin d'optimiser les performances des dispositifs optoélectroniques, parmi lesquelles les cellules solaires multijonctions pour un fonctionnement sous lumière concentrée. Ces performances ouvriraient la voie vers un potentiel bas coût actualisé de l'énergie (LCOE). Pour certaines architectures, la croissance du groupe IV et du groupe III-V dans le même bâti demeure un obstacle pour le contrôle de qualité du III-V (problème d'effet mémoire). Ce dernier oblige souvent ainsi les croissances dans des bâtis séparés. La possibilité de pallier ce souci et d'effectuer la croissance de ces deux classes de matériaux dans le même réacteur d'épitaxie permettrait plusieurs avantages parmi lesquels la réduction du coût des maintenances des équipements, de la consommation énergétique des équipements, et de gagner en temps. Dans le but de bénéficier de ces avantages tout en développant des dispositifs optoélectroniques performants, l'effet mémoire doit être réduit au minimum. Il est donc intéressant d'investiguer cet aspect dans un réacteur d'épitaxie démontrant les capacités de croître des couches semi-conductrices de qualité. Ceci fera l'objet du prochain chapitre.

Le procédé de fabrication (voir ANNEXE I) a aussi un impact majeur aussi bien sur le coût que sur les performances du dispositif final. L'investigation et la mise sur pied d'un procédé de fabrication (voir Annexe III) pour satisfaire aux hautes performances et potentiellement au bas coût, est donc aussi un aspect à étudier.



### **Chapitre III Article : Qualité du germanium crû par CBE et effet sur un alliage III-V**

*“Article: Growth of Ge epilayers using iso-butylgermane (IBGe) and its memory effect in a III-V Chemical Beam Epitaxy reactor”*

#### **III.1 Avant-propos**

##### **Auteurs et affiliations :**

Alex B. Pougoué M., Roxana Arvinte, Hubert Pelletier, Mourad Jellite, Richard Arès, Simon Fafard, and Abderraouf Boucherif : Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada

Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada

**Date d'acceptation :** 13 Juillet 2020

**État de l'acceptation :** Version finale Publiée

**Revue :** Journal of Crystal Growth

**Référence :** [47]

**Titre français :** Croissance de couche de Ge en utilisant l'iso-butylgermane (IBGe) et son effet mémoire dans un réacteur III-V d'épitaxie par faisceaux chimiques III-V.

##### **Contribution de chacun des auteurs :**

**Alex B. Pougoué M.:** Conceptualization, Investigation, Visualization, Writing - original draft, Formal analysis. **Roxana Arvinte:** Methodology, Validation, Supervision, Writing - review & editing. **Hubert Pelletier:** Methodology, Validation, Supervision, Writing - review & editing. **Mourad Jellite:** Investigation. **Richard Arès:** Validation, Supervision, Writing - review & editing. **Simon Fafard:** Supervision, Resources, Writing - review & editing. **Abderraouf Boucherif:** Conceptualization, Resources, Validation, Supervision, Writing - review & editing.

**Contribution au document :** Cet article contribue à la thèse en démontrant le développement de la croissance du Ge dans un réacteur CBE originellement prévu pour des matériaux semi-

conducteurs III-V. Il démontre l'effet du groupe IV sur le groupe III-V (GaAs ici), les deux étant épitaxiés dans le même bâti CBE. Cet article met en évidence le potentiel développement dans le même bâti, d'une hétérostructure combinant les groupes IV et III-V dans le cadre de la thèse.

### **Résumé français :**

En utilisant les semi-conducteurs du groupe IV comme le germanium (Ge) et des composés III-V pour concevoir des hétérostructures, cela permet de réaliser des dispositifs efficaces tels que des cellules solaires à triple jonction, des dispositifs thermophotovoltaïques et de détection infrarouge. Dans ce travail, nous avons étudié la croissance du Ge avec l'iso-butylgermane (IBGe) comme source de germanium et l'effet mémoire du Ge dans notre réacteur 4 pouces d'épitaxie par faisceau chimique (CBE) VG Semicon V90F pour matériaux III-V. Des couches épitaxiales de Ge de haute qualité cristalline ont été crues sur des substrats de GaAs, tandis qu'un dopage résiduel de Ge de l'ordre de  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  a été trouvé dans les couches épitaxiales de GaAs. Les spectres de photoluminescence à basse température (LTPL) ont montré que le Ge résiduel entraîne un décalage vers le bleu et un élargissement de la transition excitonique dans les couches crues de GaAs. Pour éliminer l'effet mémoire du Ge, plusieurs approches de recuit de la chambre de croissance ont été étudiées, et une réduction de plus d'un ordre de grandeur a été démontrée. Les mesures d'Effet Hall et de la spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) corroborent la réduction du dopage résiduelle de Ge dans les couches épitaxiales de GaAs jusqu'à  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Growth of Ge epilayers using iso-butylgermane (IBGe) and its memory effect in a III-V Chemical Beam Epitaxy reactor

Alex B. Pougoué M.<sup>1,2</sup>, Roxana Arvinte<sup>1,2</sup>, Hubert Pelletier<sup>1</sup>, Mourad Jellite<sup>1,2</sup>, Richard Arès<sup>1,2</sup>, Simon Fafard<sup>1,2</sup>, Abderraouf Boucherif<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada

<sup>2</sup>Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada

\* Corresponding author Email: Abderraouf.Boucherif@usherbrooke.ca

### III.2 Highlights

- First report of high crystalline germanium (Ge) grown by chemical beam epitaxy.
- No impact of Ge memory effect on GaAs crystalline properties.
- Ge growth results in n-type GaAs epilayers with higher doping.
- Ge doping in GaAs induces a blueshift and a broadening of the excitonic transition.
- Decrease of Ge background doping in GaAs layer by more than one order of magnitude.

### III.3 Abstract

Employing group IV semiconductors as germanium (Ge) and III-V compounds as heterostructures enables efficient devices such as triple junction solar cells, thermophotovoltaic and infrared detection devices. In this work, we studied the growth of Ge with iso-butylgermane (IBGe) as germanium source and the Ge memory effect in our VG Semicon V90F 4-inch chemical beam epitaxy (CBE) reactor for III-V materials. High crystalline quality Ge epilayers were grown on GaAs substrates, while a Ge background doping in the range of  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  has been found in the GaAs epilayers. The low temperature photoluminescence (LTPL) spectra showed that the Ge background leads to a blueshift and broadening of the excitonic transition in the grown GaAs layers.

To eliminate the Ge memory effect several approaches of chamber bake have been investigated, and a reduction of more than one order of magnitude has been demonstrated. Hall effect and secondary ion mass spectroscopy (SIMS) measurements corroborate the reduction in Ge background doping in GaAs epilayers down to  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

**Keywords:** A1. Doping, A3. Chemical beam epitaxy, B2. Semiconducting germanium, B2. Semiconducting gallium arsenide, B1. IBGe.

### III.4 Introduction

Germanium (Ge) shows great interest for both optoelectronic and microelectronic technology. Because its low band gap (0.66 eV) and high absorption coefficient ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) in the wavelength range of 1  $\mu\text{m}$  to 1.5  $\mu\text{m}$ , Ge found opportunities in the photovoltaic [38], infrared detection [39] and thermophotovoltaic (TPV) conversion applications [40]. Moreover, Ge demonstrated its potential for the synthesis of germanium nanowires which are attractive for the field effect transistors and photoresistors devices[151], [152]. Furthermore, the low lattice mismatch between Ge and some III-V compounds (e.g. GaAs,  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  and AlGaAs), allow the epitaxial growth with low dislocation density[3] which makes it attractive for high efficiency solar cells for space and terrestrial applications[153], [154], [155], [156]. Nowadays, high efficiency multijunction solar cells such as triple junction (3TJ) based on lattice-matched InGaP/InGaAs/Ge display a conversion efficiency above 40%[1], [157]. Actually, in these type of heterostructures the Ge junction is used to convert the 0.66 eV to 1.4 eV range of the solar spectrum [3]. In TPV devices for combined heat and power (CHP) generation, several research groups are working on introduction of the Ge sub cells in the TPV system[158], [159], [160] to replace the more expensive GaSb material[161], [162]. An enhancement of the multijunction III-V/IV solar cells efficiency was obtained when the growth of group III-V and IV films were carried out in separate reactors. However, the growth of epitaxial III-V/IV heterostructures in the same reactor chamber may lead to gains in time, floor space, energy economy and reduction of maintenance costs. This approach was reported previously in the literature in metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) and molecular beam epitaxy (MBE) reactors[18], [163]. A strong Ge memory effect was noted in the reactors. The high Ge background doping hinders the growth of high quality III-V layers with low doping concentration and abrupt p-n junctions. It was shown that in addition to the change of conduction type of GaAs epilayer from p-type to n-type, an increase in background doping up to 2

$\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  after the growth of 400 nm Ge layer in MOVPE[18]. The present work proposes the investigation of epitaxial growth of high crystalline quality Ge layers using IBGe as Ge source[164] and the study of the Ge memory effect in our CBE reactor. Therefore, the structural properties of Ge epilayers on Ge and GaAs substrates and also, the Ge background doping concentration in the GaAs epilayers were studied to eliminate/reduce the Ge memory effect in the reactor.

### **III.5 Experimental setup and characterization**

The growth of Ge and GaAs epitaxial layers was carried out in a VG Semicon V90F 4-inch CBE reactor for III-V materials with a liquid nitrogen cryopanel, allowing a process pressure of  $\sim 1 \times 10^{-4}$  Torr. The latter offers ultra-high vacuum (UHV) capabilities, stable gas flows, and better homogeneity. All the epilayers in this study were deposited on  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  semi-insulating (S-I), double-side polished, cleaved from commercial on-axis (001) GaAs substrates and mounted on molybdenum (Mo) blocks. In addition, the Ge layers were grown on quarter ( $\frac{1}{4}$ ) of 4-inch wafer GaAs substrates to investigate the uniformity of the grown layer. The IBGe precursor was employed as Ge source, since it has a high vapor pressure of 155 Torr at 25°C [9], low cracking temperature (350°C) and a liquid state at room temperature (RT). In our study, a standard single IBGe line was heated at 40°C and used without dilution or use of a carrier gas. An IBGe pressure of  $145 \pm 0.5$  Torr is maintained constant through a 300  $\mu\text{m}$  orifice for the growth of Ge epilayers. High purity (6N5) thermally cracked arsine ( $\text{AsH}_3$ ) at 950°C and triethylgallium (TEGa) were used as arsenic (As) and gallium (Ga) sources, respectively. The temperature ( $T_g$ ) was monitored by both thermocouple and absorption band edge spectroscopy (ABES) during Ge and GaAs epitaxial growth. Prior to epitaxy, a thermal cleaning of GaAs substrates was carried out at 620°C under  $\text{AsH}_3$  flow during 5 min to remove the native oxides (i.e.  $\text{As}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) from the surface [10]. The surface of epilayers was inspected by Nomarski differential interference contrast (DIC) optical microscopy. The morphology and thickness of the grown Ge and GaAs epilayers were characterized with a LEO 1530VP scanning electron microscope (SEM). A Veeco Instruments Nanoscope IIIa atomic force microscope (AFM) was used to determine the surface roughness. The structural properties of the epilayers were investigated by measuring X-ray rocking curves using a Philips Analytical high-resolution X-ray diffraction (HR-XRD) system. Low-temperature photoluminescence (LTPL) and Raman spectroscopy were employed to determine the Ge and GaAs epilayers optical properties. The LTPL spectra were collected at 20K with a 532 nm

wavelength laser. A LABRAM 8000 Raman system has been used with a He-Ne laser with a 632 nm wavelength excitation source and a power of  $\sim 80$  mW. The Raman measurements were carried out in a backscattering geometry with an acquisition time of 5 min. The Ge background doping incorporation was evaluated from Hall effect measurements in Van der Pauw configuration and Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) with a detection limit of Ge in the range  $\sim 1 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>. Indium (99.99% from Aldrich) dots were deposited followed by an annealing at 300°C under N<sub>2</sub> and HCl (10% diluted) atmosphere for 2 minutes to form the ohmic contacts for Hall effect measurements. The ohmic nature of the indium contacts was confirmed by I-V measurements before performing the Hall carrier concentration measurement.

## III.6 Results and discussion

### III.6.1 Growth of Ge on S-I GaAs

#### III.6.1.1 HR-XRD and Raman spectroscopy studies

The Ge epilayers were grown in our CBE reactor with the following conditions: a  $T_g$  of 550°C, growth rate of 0.62  $\mu\text{m/h}$  and a reactor pressure  $\sim 1 \times 10^{-4}$  Torr. Ge epilayers with a thickness of  $\sim 625 \pm 5$  nm were grown on S-I GaAs substrates. Figure 37(a) shows the measured X-ray rocking curve of the symmetrical (004) reflection (red), and simulated curve (blue) by LEPTOS software[167] of Ge/GaAs heterostructure. The measured X-ray rocking curve displays the presence of two defined peaks, a first sharp peak at higher angular position attributed to the GaAs substrate and the second one (lower angular position) assigned to the Ge epilayer. The visible Pendellösung fringes indicate a sharp Ge/GaAs interface and a high crystalline quality of the Ge epilayer. From the XRD peak of Ge epilayer, a full width at half maximum (FWHM) value of 28.8 arcsecs was determined. This is comparable with the Ge/GaAs quality (at the same thickness) reported in the literature[168]. Furthermore, a compressive strain (as also mentioned in the literature[166], [169], [170]) between Ge epilayers and S-I GaAs substrates was determined with a lattice mismatch of -180 arcsecs, corresponding to 707 ppm ( $7.07 \times 10^{-4}$ ). A mapping of the Ge/GaAs heterostructure along the  $\frac{1}{4}$  of 4-inch wafer was carried out by XRD to determine the uniformity of the grown layers (Figure S44). A crystalline uniformity with a standard deviation of  $\pm 3$  arcsecs was found from the 25-points FWHM mapping. Figure 37(b) displays the reciprocal space mapping (RSM) of asymmetrical (224) reflection collected from Ge/GaAs epilayers. As it can be observed, the Ge and GaAs diffraction peaks can be identified at similar position on the  $q_{//}$

coordinate which corresponds to the in-plane lattice parameter. Therefore, we can attest that Ge epilayer lattice is well accommodated in the in-plane onto the GaAs substrate.

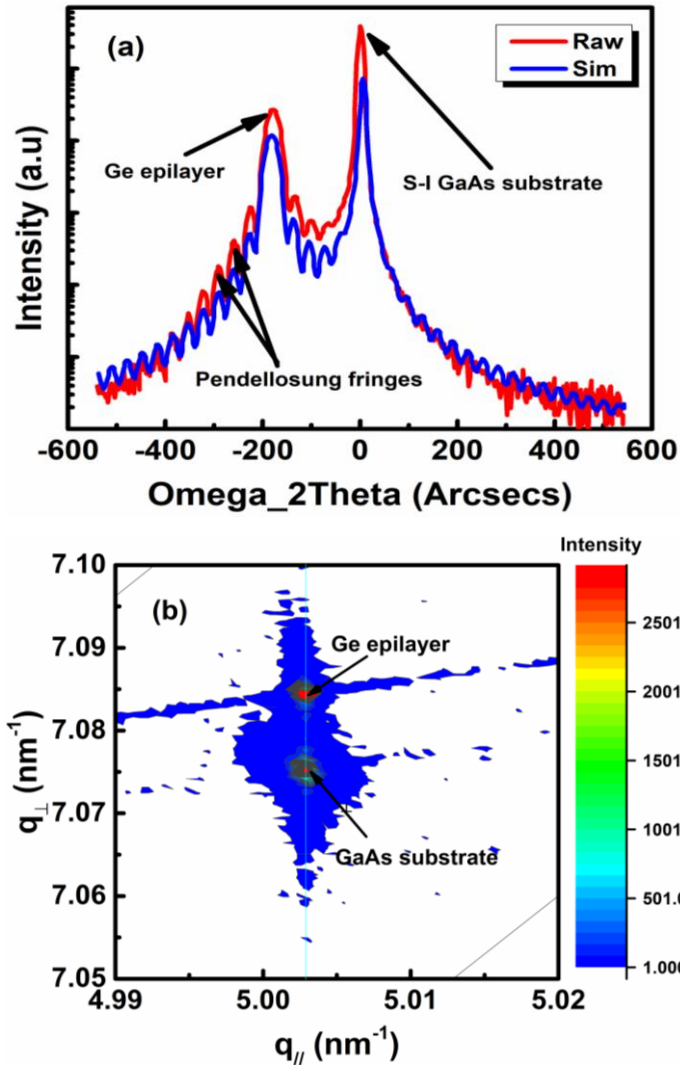


Figure 37: (Color online) (a) X-ray rocking curve of (004) reflection Ge/GaAs structure and (b) RSM of asymmetric (224) reflection.

Figure 38 shows the collected Raman spectra from the Ge/GaAs heterostructures to corroborate the structural properties of the grown Ge epilayer. The longitudinal optical (LO) mode from the Ge/GaAs epilayer collected spectra is found at a frequency of  $300.1 \text{ cm}^{-1}$  (see Figure 38(a)) which corresponds to the Ge-Ge phonon peak. Besides, the transverse optical (TO) mode collected from the Ge/GaAs heterostructure is found at the same frequency as the  $\text{LO}_{\text{Ge-Ge}}$  mode.

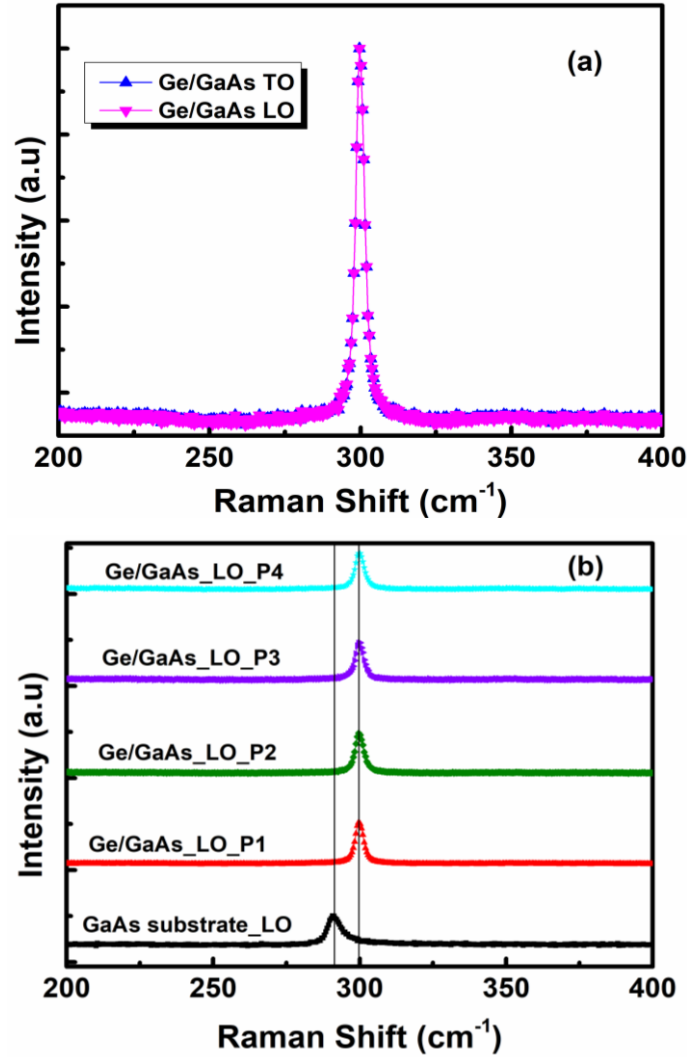


Figure 38: (Color online) Raman spectra of the Ge/GaAs heterostructures: (a) where LO (pink + triangle) and TO (blue + inverted triangle) peaks are indicated and (b) from different points (P) along the sample.

A mixed of Gaussian-Lorentzian function was applied to analyze the collected Raman spectra. From the analysis of the LO peak a FWHM value of  $\sim 3.2 \text{ cm}^{-1}$  was determined. Therefore, we may assume comparable vibrational properties between the grown Ge epilayer and bulk Ge[164]. A similar FWHM value was obtained from the TO peak analysis, indicating corresponding Ge structural properties in both lattice directions. Analogous data were described in literature [171] where the authors suggested that the comparable interaction strengths of the carrier-LO phonon and carrier-TO phonon leads to a similar position between the TO and LO mode. The LO feature



collected from the reference S-I GaAs substrate is found at a frequency of  $290.8 \text{ cm}^{-1}$  as expected[164], [172].

Figure 38(b) displays the Raman spectra collected from various points on the  $\frac{1}{4}$  of 4-inch Ge/GaAs heterostructure. Identical peak position is observed from Raman measurements across the sample indicating a uniform quality of the Ge epilayer. A uniformity of the Ge epilayers is exposed by the LO frequency that remains at a constant position along the  $\frac{1}{4}$  of 4-inch sample.

### III.6.1.2 Morphology and doping

The Ge/GaAs surface morphology obtained from DIC-Normaski and AFM is displayed in Figure 39. A granular morphology was observed by DIC-Normaski as shown by the micrograph in Figure 39(a). Root means square (RMS) roughness of 20 nm is found from  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  AFM image (Figure 39(b)). It is noteworthy to mention that, for the same growth temperature, we obtained a  $\text{RMS} < 1 \text{ nm}$  for GaAs/GaAs structure (see Figure 39(c)). We may consider that the high roughness on Ge/GaAs surface is attributed to the surface kinetics given by a non-optimized growth rate and temperature as observed in[165] and[173].

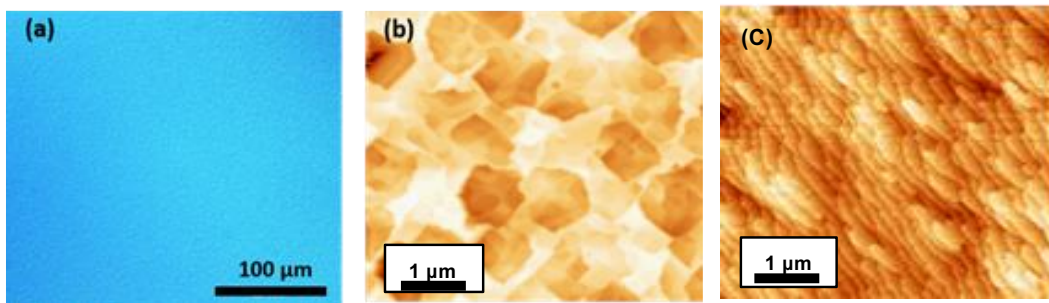


Figure 39: (a) DIC-Nomarski micrograph and  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  AFM image of (b) a Ge/GaAs heterostructure (205 nm Z-scale) and (c) a GaAs/GaAs structure (1.5 nm Z-scale) grown at  $T_g=550^\circ\text{C}$ .

Hall effect measurements were carried at RT on the grown Ge/GaAs epilayers which expose a Hall n-type carrier concentration of  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  which is in good agreement with results shown in literature in MOVPE reactor[173]. Thus, we may consider that the doping of Ge epilayer can be related to the residual incorporation of As atoms (they act as a donor impurity in Ge crystal matrix)[98] which are present in the substrate and/or the chamber from the cracked  $\text{AsH}_3$  flow used during the surface preparation step of GaAs substrate.

### III.6.2 Growth of GaAs on S-I GaAs and memory effect of Ge

#### III.6.2.1 HR-XRD investigation

After the growth of two consecutive Ge layers each with a thickness of  $\sim 625$  nm, GaAs epilayers were grown with a thickness of around  $1.6 \mu\text{m}$  thick on S-I GaAs substrates in the same CBE reactor chamber. The deposited Ge layer thickness was targeted for solar multijunction solar cells that requires epitaxial structures that combines the group III-V and IV compounds, i.e. several  $\mu\text{m}$  of Ge before growing III-V alloys such as GaInP and GaAs epilayers can be used as bottom cell[18], [11]. The growth conditions include the  $T_g$  of  $565^\circ\text{C}$ , a growth rate of  $\sim 1.1 \mu\text{m/h}$  and a chamber pressure of  $\sim 3 \times 10^{-4}$  Torr. The Ge memory effect was investigated knowing that Ge atoms can desorb from the reactor walls during high temperatures and act as dopant in the III-V layers[18]. Figure 40 displays the X-ray rocking curves of the GaAs symmetrical (004) reflection measured on GaAs epilayers grown before and after the growth of Ge epilayer with the IBGe source. We can notice from both XRD patterns a similar position of the GaAs peak assigned to the epilayer and substrate. Accordingly, a FWHM value of 18 arcsecs was determined from both XRD patterns which is comparable to the typical FWHM value obtained from a GaAs (001) substrate. Therefore, we may consider that the Ge background doping does not have an impact on the crystalline quality of GaAs epilayers.

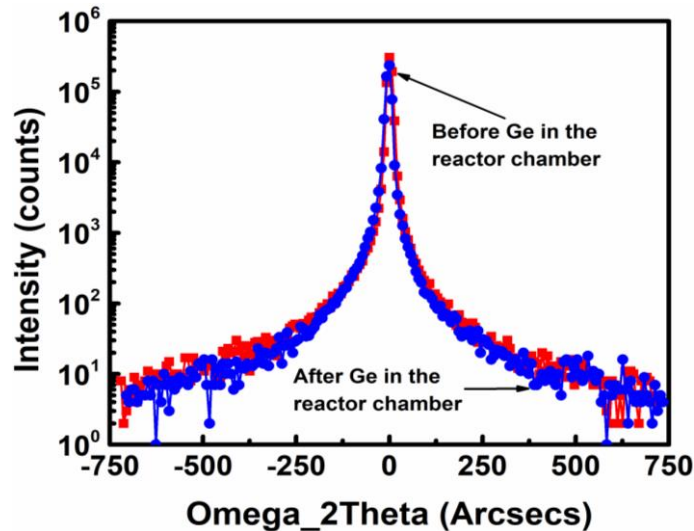


Figure 40: (Color online) X-ray rocking curve of GaAs/GaAs structure before (Red line + square symbols) and after (Blue line + circular symbols) growth of Ge epilayers in the same UHV chamber.

### III.6.2.2 Electrical and optical studies

Before employing the Ge source in our UHV chamber, the background doping concentration measured in GaAs layers was in the range of  $5 \times 10^{15}$  up to  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  with holes as the majority carriers (p-type doping). After the introduction of Ge source and the growth of Ge epilayers, the Ge background doping concentration in GaAs epilayers showed a switch in conduction type from p-type to n-type (electrons as majority carriers). The change in conduction type from p-type to n-type is expected as Ge incorporates as donor impurity in the GaAs matrix[18]. The Ge background concentration was determined in the range of  $\sim 5.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  in the GaAs epilayers, and with a carrier mobility of  $632 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . It is noteworthy to mention that the Ge memory effect seems to be reactor dependent[18], [163]. We may assume that in our CBE reactor the Ge memory effect is related to the thermal desorption of Ge atoms from the reactor walls, cracker and sample holder due the conditions (temperature) during growth. It seems that due to its high vapor pressure, the IBGe has a tendency to display a strong memory effect[174]. On the other hand, it could be hypothesized that the same high vapor pressure characteristic could allow a shorter residence time of the residual IBGe in the tool. Figure 41 displays the LTPL spectra collected at 20K from GaAs epilayers before and after the Ge epitaxial growth in the UHV chamber.

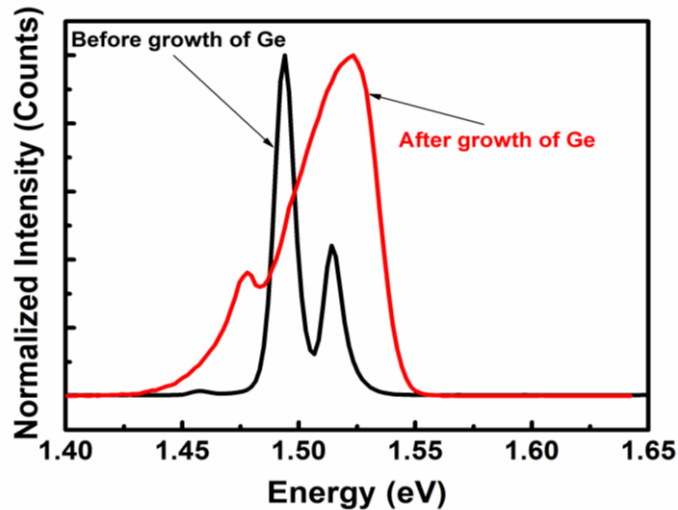


Figure 41: (Color online) LTPL spectra collected from the  $1.6 \mu\text{m}$  thick GaAs epilayers before and after the growth of Ge epilayers in the same UHV chamber.

The LTPL spectra collected from the GaAs epilayers grown before the installation of the IBGe source (i.e. growth of Ge epilayers) reveal the presence of three peaks. A first LTPL peak at 1.514

eV corresponding to the near band-edge PL (acceptor-bound excitonic luminescence ( $X, A$ )). The second peak at an energy of 1.4939 eV is attributed to the free electron-to-carbon acceptor transition ( $e, A^\circ$ ) from the non-intentional carbon doping, while the third peak with low intensity is visible at an energy position of 1.4571 eV assigned to the LO phonon replica of the donor-acceptor transition peak. Similar LTPL spectra of GaAs epilayers grown by both CBE and MBE have been reported[175], [108], [176]. On the other hand, the LTPL spectra collected from the GaAs epilayer grown after the deposition of Ge epilayers in the reactor growth show a shift towards higher energy position. A broad band is displayed at 1.5233 eV corresponding to the excitonic transition. The LTPL peak at lower energy (1.4779 eV) is assigned to the presence of Ge impurities incorporated on As sites ( $\text{Ge}_{\text{As}}$ ), resulting to the conduction band to neutral acceptor photoluminescence line ( $e, A$ ). Li et al.[176] reported the presence of Ge impurities on the LTPL spectra at 1.4778 eV in GaAs layers grown by MBE. Consequently, the Ge background doping of GaAs layers induces a 9.3 meV blueshift and a broadening of the excitonic transition leading to a degradation of the GaAs layers optical properties. The noticed blueshift can be attributed to the Burstein-Moss effect, also known as Pauli blocking[177]. If we consider the growth of III-V heterostructures for solar cells applications which requires controlled p- or n-type doping concentrations  $\leq 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , a reduction of the Ge background doping is required. To achieve such requirements, various methods of chamber bakeout were carried to eliminate or at least to reduce the Ge memory effect in our CBE reactor chamber as illustrated in Figure 42.

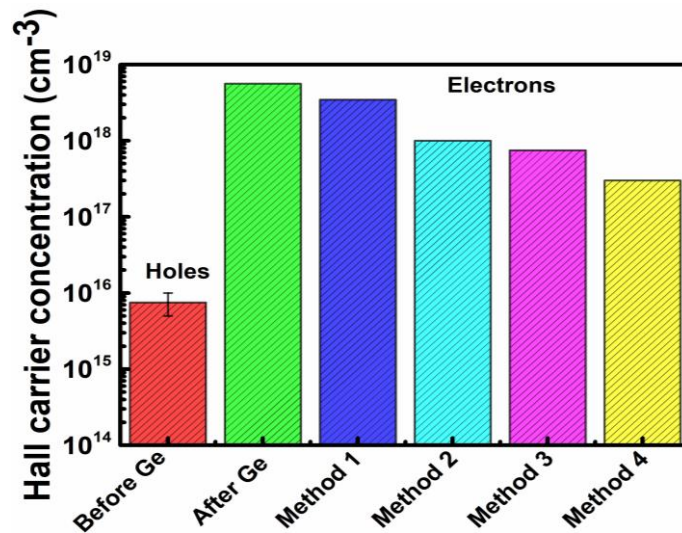


Figure 42: (Color online) Hall carrier concentration of GaAs epilayer as a function of applied methods for reducing the Ge memory effect in our UHV chamber.

Tableau 5: Summary of methods applied to reduce/eliminate the Ge memory effect in our UHV chamber.

Methods #	Bake temperature (°C)	Duration	Uncracked Arsine flow	Hall (cm <sup>-3</sup> )	Electrons mobility (cm <sup>2</sup> /V.s)	SIMS (cm <sup>-3</sup> )
<i>Initial status</i>				$5.6 \times 10^{18}$	632	$\sim 2 \times 10^{18}$
<b>1</b>	400	4 hours	No	$3 \times 10^{18}$	727	-
<b>2</b> (sample holder wet cleaning beforehand)	400	4 hours	Yes (5 Torr)	$1 \times 10^{18}$	1403	-
<b>3</b>	550 followed by 250 (x2)	2 hours +2h30min (x2)	No	$7.5 \times 10^{17}$	1534	-
<b>4</b>	500	4 days	No	$3 \times 10^{17}$	2055	$\sim 1 \times 10^{17}$

Moreover, a description of the four approaches and their effect on the dopant concentration measured on GaAs epilayer are summarized in Tableau 5. During any bake, all the heated reactor components (sample heater, hydrides cracker cell) were set to the same temperature to avoid the desorbed Ge to move from hot points to cold points. The first approach (method no. 1 in Figure 42), includes a bake of the reactor chamber at a temperature of 400°C during 4 hours without cooling of the reactor walls by liquid N<sub>2</sub>, aiming at a desorption of Ge atoms from the reactor walls. It was applied after the growth of the two consecutive Ge layers and a GaAs epilayer which displayed a Ge residual concentration of  $\sim 5.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Hence, the method #1 resulted in a slight reduction of Ge background doping in GaAs epilayers from  $\sim 5.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  to  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  with a carrier mobility of 727 cm<sup>2</sup>/V.s. We applied the same method during 8 hours, followed by the growth of three successive GaAs epilayers (see Tableau 6 in supplementary information) which showed that the Ge background doping remains almost constant. To reduce further the Ge memory

effect, a second method (method no. 2 in Figure 42) was performed during 4 hours using a temperature of 400°C while adding uncracked arsine flow, as it was previously reported as being an etchant for Ge [178]. During this method, the pressure in the reactor chamber was in the range of  $[2 \times 10^{-4}; 4 \times 10^{-4}]$  Torr. Moreover, a preliminary cleaning of the sample holder (i.e. the molyblock) with a  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (5:1:1) solution was carried out before the bake. Therefore, the method no. 2 was intended to etch the Ge deposition from reactor's components including the walls and avoid any potential Ge incorporation (coming from the sample holder) in the GaAs layers. Applying this approach, resulted in a slight reduction of Ge background doping in the range of  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (electron mobility of  $1403 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ ). Even after applying the method no. 2 during an additional 8 hours and the growth of three successive GaAs epilayers, no significant changes have been observed on the Hall carrier concentration in GaAs layers (see Tableau 6 in supplementary information). Thus, we notice that the simple GaAs coverage of reactor walls and the rest of the equipment (e.g. susceptor, heating elements) shows no effect on the Ge memory effect in our III-V CBE reactor chamber. In order to investigate if the reduction in Ge memory effect was given only by the applied methods, the tool was set in a pumping state (no heating or growth) for eleven days. After carrying out the GaAs growth, a similar Hall carrier concentration in the range of  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  was measured. The third method (method no. 3 in Figure 42) applied included a cycle process with a bake at 550°C without liquid  $\text{N}_2$  cryopanel for 2 hours, followed by a cooling step down to 250°C for 2 hours and 30 minutes, repeated twice, aiming to enhance the desorption of Ge atoms from reactor walls and its out pumping. A slight diminution of the Ge memory effect down to  $7.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (electron mobility of  $1534 \text{ cm}^2/\text{V. s}$ ) was determined. Doubling the bakeout duration of this method and the successive growth of GaAs epilayers have not displayed any impact on the Ge memory effect, as the Ge background doping remained almost constant.

To further reduce the Ge memory effect, a fourth method (method no. 4 in Figure 42) was applied. It was constituted of a chamber bake at 500°C for 4 days. For the safety of the reactor components, 500°C is the maximum temperature that can be used without cooling the reactor walls. A decrease in chamber pressure from  $9.8 \times 10^{-5}$  Torr to  $4.8 \times 10^{-5}$  Torr was noticed during the bakeout process, attesting a reduction of the mobile gases including Ge in the chamber. Afterwards, a fast bake of the sample heater and cracker was performed, by heating them above their operation temperature to minimize the Ge outgas from the cracker and sample heater during growth. A

decrease in Hall carrier concentration in the range of  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (carrier mobility of  $2055 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ) was measured. The methods that seems to have the highest impact on the Ge memory effect are the second and fourth approach. Accordingly, the registered reduction of Ge memory effect in the range of  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (i.e. slightly more than one order of magnitude) can allow the growth of GaAs layers for applications such as ohmic contacts in solar cells[179] and/or sub collectors for Heterojunction Bipolar Transistors (HBTs)[180], [181].

The loss in carrier mobility with the increase of Ge memory effect could be explained by the contribution of deep level complexes due to heavy Ge impurity incorporation.

The effect of growth temperature on Ge memory effect was also investigated (see supplementary information Figure S45), though no significant change in Ge doping level in GaAs layers was observed. Quantitative SIMS measurements were carried out on the GaAs epilayers after the growth of Ge layers in the reactor chamber (see supplementary information Figure S46) and they confirmed a slightly more than one order of magnitude reduction of Ge memory effect. In fact, Figure S4 displays the measured Ge concentration profiles on GaAs epilayers before and after applying the chamber bakeout processes. We observed that the Ge concentration in GaAs epilayers decrease from  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  to  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  after chamber bakeout which is in good agreement with the Hall effect measurements.

Figure 43 shows the FWHM values of LTPL peaks obtained on  $1.6 \mu\text{m}$  thick GaAs layers as a function of Hall carrier concentration.

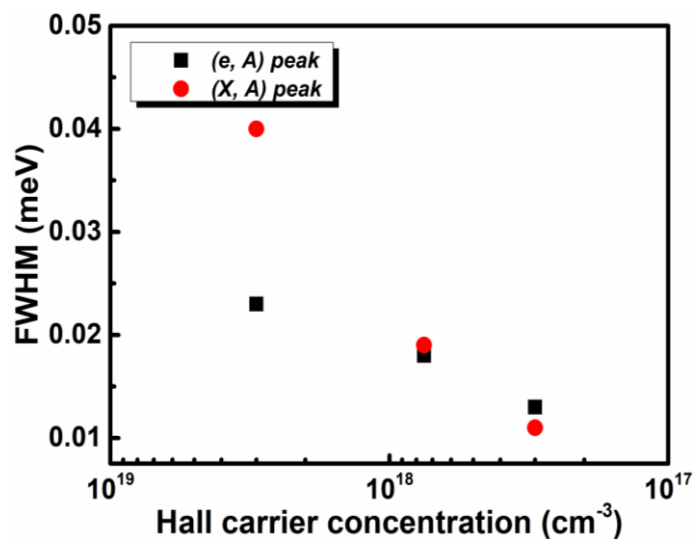


Figure 43: FWHM values of LTPL peaks as a function of Hall carrier concentration.

We can see that a reduction in Hall carrier concentration leads to a narrower ( $e, A$ ) and ( $X, A$ ) transition peak and lower FWHM values, indicating an improvement of the GaAs optical properties. As expected, an enhancement of the GaAs optical properties corroborates with an increase in carrier mobility (decrease of Ge background doping).

### III.7 Conclusion

The Ge epitaxial growth by IBGe source and Ge memory effect was studied in our VG Semicon V90F 4-inch CBE reactor for III-V materials. The Raman and HR-XRD measurements from ~625nm thick Ge/GaAs heterostructures have revealed a high crystalline quality of Ge epilayers grown on GaAs substrates and a good structural homogeneity along the sample. Hall effect measurements showed the incorporation of Ge impurities that acts as n-type dopant in the subsequent GaAs epilayers. A Hall carrier concentration of  $5.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  was measured in the GaAs epilayers, indicating a strong Ge memory effect in the UHV reactor chamber. The LTPL analysis revealed a blueshift and broadening of the excitonic transition which resulted to a degradation of the GaAs optical properties.

Different approaches were used to help reduce the Ge memory effect in our CBE reactor. The proposed method no. 2 (bake at 400°C with an uncracked arsine flow and precleaning of sample holder) and method no. 4 (bake at 500°C for 4 days) showed their potential towards the reduction of the Ge memory effect. Hall and SIMS measurements showed a decrease of the Ge background doping concentration in GaAs in the range of  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Therefore, the Ge memory effect in our CBE reactor was reduced by more than one order of magnitude which still makes it difficult to control low doping levels in the III-V materials. Nonetheless, the Ge background doped GaAs epilayers may still be employed as contact layers (for ohmic contacts) in solar cells and/or sub collector in HBTs. The Ge memory effect could be reduced further or eliminated by applying a lower base pressure with an improved pumping system and/or smaller growth chamber, to be compatible with the GaAs epilayers grown before the use of Ge in the reactor chamber.

### III.8 Acknowledgments

The authors would like to thank G. Bertrand, and P. O. Provost for the technical help, G. Gommé for scientific discussions, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada



(NSERC), and the Fonds de Recherche du Quebec-Nature et Technologies (FRQNT) for financial support.

### III.10 Supplementary information

#### III.10.1 Ge crystalline uniformity assessment

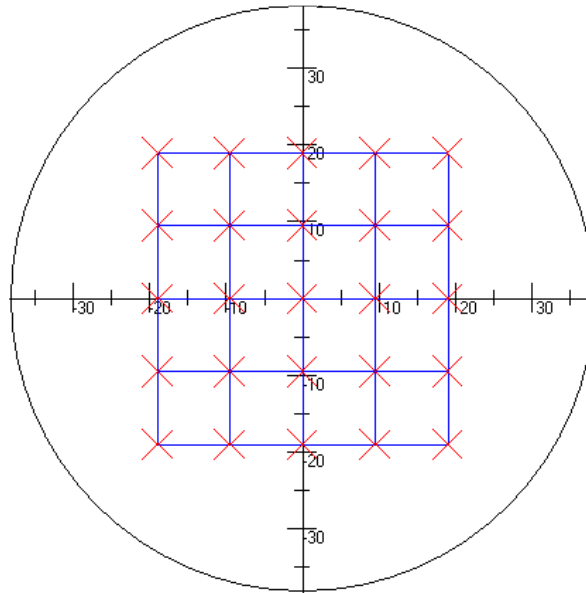


Figure S44: 25-Points crystalline uniformity mapping considered for X-Ray rocking curves measurements on Ge epilayer grown on  $\frac{1}{4}$  of 4-inch GaAs wafer.

X-Ray rocking curves were performed on 25 different points on the  $\frac{1}{4}$  of 4-inch Ge/GaAs heterostructure as presented in Figure S44. The crystalline uniformity from the FWHM values of x-ray rocking curves showed a standard deviation of  $\pm 3$  arcsecs which attests a good crystalline uniformity of grown Ge epilayers on GaAs.

#### III.10.2 Effect of successive growth of GaAs layers on Ge memory effect

After each applied method for reducing/eliminating the Ge memory effect in the CBE reactor chamber several successive growths runs of GaAs layers have been carried out to determine the impact of the method and/or GaAs coverage of the reactor walls. As can be seen from Tableau 6 the Ge background doping after each GaAs epilayer remains almost constant. Therefore, the simple

GaAs coverage of the reactor walls and reactor's equipment does not appear to have a direct influence on the Ge memory effect in our III-V CBE reactor.

Tableau 6: Successive GaAs Hall carrier concentration after applying methods no. 1 and no. 2

Method #	Hall carrier concentration (cm <sup>-3</sup> )		
	GaAs layer #1	GaAs layer #2	GaAs layer #3
1	$2.9 \times 10^{18}$	$3.4 \times 10^{18}$	$3.3 \times 10^{18}$
2	$1.2 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{18}$	$1.2 \times 10^{18}$

### III.10.3 Effect of growth temperature on Ge memory effect

In order to reduce further the Ge memory effect after applying the method no. 4 for reduction/elimination of Ge background doping in GaAs epilayers, the impact of growth temperature on Ge memory effect has been also investigated as shown in Figure S45. The growth temperature of GaAs layers was studied in the following range 490°C, 580°C and 565°C. From Figure S45 we notice that the Ge background doping in GaAs epilayers remains constant with variation of growth temperature.

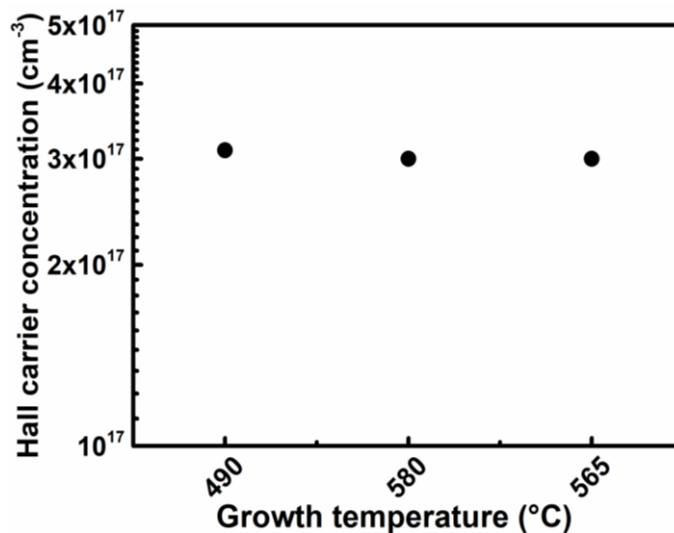


Figure S45: Growth temperature on GaAs layers as a function of Hall carrier concentration

### III.10.4 SIMS analysis of Ge concentration in GaAs/GaAs structures

SIMS measurements were performed on ~1.6 μm thick GaAs epilayers grown after the growth of Ge layers in the UHV chamber, and after applying the various bakeout approaches to reduce/eliminate the Ge memory effect in the chamber. After the growth of two ~625 nm thick Ge

layers on GaAs in our CBE reactor chamber, as can be seen in Figure S46 the GaAs epilayer shows a Ge concentration of  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . After applying various bake approaches in the CBE chamber, the GaAs epilayers show a decrease of Ge concentration to  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . These results confirm the almost one order of magnitude reduction in Ge background doping in the GaAs epilayers, which is in good agreement with the Hall effect measurements. The visible Ge concentration spike might indicate an accumulation of Ge at the GaAs/GaAs interface. A similar spike has been reported in the literature[182] where authors revealed that it illustrates an impurity accumulation that can take place during long pauses in an UHV environment.

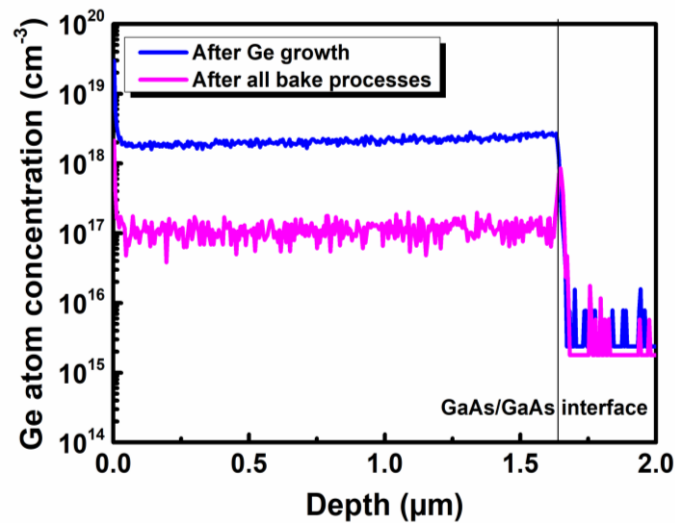


Figure S46: (Color online) SIMS profile of Ge concentration in GaAs epilayers grown after Ge growth in the CBE reactor chamber and bakeout processes inside the chamber.

Après une première étude sur l'effet mémoire du Ge dans le III-V et le développement de Ge de haute qualité, on poursuit le développement d'autres briques technologiques entre autres des matériaux III-V. On rappelle que le but ultérieur est de combiner les matériaux du groupe IV et III-V de haute qualité pour des dispositifs optoélectroniques (cas des MJSCs, les APDs) offrant de meilleures performances. C'est ainsi que l'étape suivante porte sur le développement du matériau III-V plus spécialement du GaInAs de haute qualité et pureté par épitaxie hybride.

## **Chapitre IV Article : nouvelle technique d'épitaxie et développement du GaInAs de haute qualité**

*“Article: Hybrid Epitaxy Technique for the Growth of High-Quality AlInAs and GaInAs Layers on InP Substrates”*

### **IV.1 Avant-propos**

#### **Auteurs et affiliations :**

Thierno Mamoudou Diallo, **Alex Brice Pougoué Mbeunmi (co-first author)**, Mohamed El-Gahouchi, Mourad Jellite, Roxana Arvinte, Mohammad Reza Azizian, Richard Arès, Simon Fafard and Abderraouf Boucherif : Interdisciplinary Institute for Technological Innovation (3IT), CNRS UMI-3463, Université de Sherbrooke, 3000 boul. de l'Université, Sherbrooke, Québec J1K 0A5, Canada.

**Date d'acceptation :** 1<sup>er</sup> Avril 2019

**État de l'acceptation :** Version finale publiée

**Revue:** Journal of Vacuum Science and Technology B

**Référence :** [49]

**Titre français :** Technique d'épitaxie hybride pour la croissance des couches de AlInAs et GaInAs à haute qualité sur des substrats de InP.

**Contribution de chacun des auteurs :**

**Thierno Mamoudou Diallo:** Conceptualization, Investigation, Visualization, Writing - original draft, Formal analysis (Concerning the *AllnAs* study). **Alex Brice Pougoué Mbeunmi:** Conceptualization, Investigation, Visualization, Writing - original draft, Formal analysis (Concerning the *GaInAs* study). **Mohamed El-Gahouchi:** Investigation, Formal analysis. **Mourad Jellite:** Investigation, Formal analysis **Roxana Arvinte:** Methodology, Supervision, Writing - review & editing. **Mohammad Reza Azizyan:** Methodology, Supervision, Writing - review & editing. **Richard Arès:** Validation, resources, Supervision, Writing - review & editing. **Simon Fafard:** Supervision, Resources, Writing - review & editing. **Abderraouf Boucherif:** Conceptualization, Resources, Validation, Supervision, Writing - review & editing.

**Contribution au document :** Cet article contribue à la thèse en démontrant le développement du GaInAs. Il introduit une nouvelle technique d'épitaxie et soulève son intérêt. Cet article présente donc le développement du ternaire GaInAs via la nouvelle technique d'épitaxie dans ce le cadre de la la thèse.

**Note importante sur l'article:** Contribution égale de Alex Brice Pougoué Mbeunmi et de Thierno Mamoudou Diallo.

### **Résumé français :**

La qualité et les propriétés des couches épitaxiales sont fortement déterminées par le type de réacteur et la nature des précurseurs et sources. Ces paramètres peuvent imposer des limitations en termes de dopage résiduel, de caractère abrupt de l'interface, d'amas d'atomes, de séparation de phases et d'homogénéité. Les auteurs ont mis en place un système hybride technique d'épitaxie qui utilise, simultanément, des sources sous formes vapeur et solide comme précurseurs du groupe III. Ce système combine le haut débit et la versatilité des sources vapeur ainsi que la grande pureté des sources solides. En utilisant cette technique, les auteurs ont démontré avec succès la croissance épitaxiale de couches d' $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$  et de  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$  sur des substrats InP (001) semi-isolants dopés au Fe avec des propriétés intéressantes, comparées aux couches crues par des techniques plus classiques (épitaxie par faisceau chimique, dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques et MBE). Pour la croissance des couches de AllnAs, le triméthylindium et le l'aluminium solide ont été utilisés comme précurseur de l'In et de l'Al, respectivement. Dans le cas des couches de GaInAs, le triéthylgallium et l'indium solide ont été utilisés, respectivement, comme précurseurs du Ga et de l'In. Arsine ( $\text{AsH}_3$ ) craquée thermiquement a été utilisé comme précurseur

de l'As (groupe V) pour les deux alliages. Les couches d'AlInAs et GaInAs ont été crues à une température de croissance de 500°C. Elles présentaient des surfaces monotones avec une rugosité RMS de 0.2 et 1 nm, respectivement. Le désaccord de maille est de 134 ppm, pour les couches d'AlInAs, et de -96 ppm pour les couches de GaInAs. Ces valeurs ont été déterminées à partir de la diffraction de rayons X à haute résolution (HR-XRD). Le patron de diffraction montre un grand nombre de franges de Pendellösung, indiquant une haute qualité cristalline. Un FWHM de 18.5 arcs a été obtenu pour les couches de GaInAs épitaxiées, tandis que la cartographie HR-XRD d'une gaufre complète de 2 pouces confirme une homogénéité acceptable du désaccord de maille (écart-type de 0.026 %) pour lesdites couches épitaxiées de GaInAs. On observe des valeurs de dopage résiduel à température ambiante aussi basse que  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , pour les couches d'AlInAs, et  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , pour les couches de GaInAs. L'analyse des spectres PL à 20 K ont montré un FWHM de 8 meV, pour les couches d'AlInAs, et de 9.7 meV, pour les couches de GaInAs. Ces résultats démontrent une très bonne qualité optique des couches épitaxiées. On a donc étudié les effets de la température de croissance et de la pression de l'arsine sur les propriétés des couches épitaxiées. Cette étude révèle les conditions optimales pour la croissance de couches de  $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$  et de  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$  de haute qualité sur des substrats d'InP (001) en utilisant cette technique d'épitaxie hybride.

## Hybrid Epitaxy Technique for the Growth of High-Quality AlInAs and GaInAs Layers on InP Substrates

Thierno M. Diallo <sup>a, b, †</sup>, Alex B. Pougoué M. <sup>a, b, †</sup>, M. El-Gahouchi <sup>a, b</sup>, M. Jellite <sup>a, c</sup>, R. Arvinte <sup>a, c</sup>, M. R. Azizian <sup>a, b</sup>, R. Arès <sup>a, c</sup>, S. Fafard <sup>a, b</sup>, A. Boucherif <sup>a, c, \*</sup>

<sup>a</sup> Interdisciplinary Institute for Technological Innovation (3IT), CNRS UMI-3463, Université de Sherbrooke, 3000 boul. de l'Université, Sherbrooke, Québec J1K 0A5, Canada

<sup>b</sup> Department of Electrical and Computer Engineering, Faculty of Engineering, Université de Sherbrooke, 2500 boul. de l'Université, Sherbrooke, Québec, J1K 2R1, Canada

<sup>c</sup> Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Université de Sherbrooke, 2500 boul. de l'Université, Sherbrooke, Québec, J1K 2R1, Canada

<sup>†</sup> These authors contributed equally to this work.

\* Corresponding author Email: Abderraouf.boucherif@usherbrooke.ca

### IV.2 Abstract

The quality and properties of epitaxial films are strongly determined by the reactor type and the precursor source phase. Such parameters can impose limitations in terms of background doping, interface sharpness, clustering, phase separation and homogeneity. We have implemented a hybrid epitaxy technique that employs, simultaneously, vapor and solid sources as group III precursors. The system combines the high throughput and the versatility of gas sources as well as the high purity of solid sources. Using this technique, we successfully demonstrated epitaxial growth of  $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$  and  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$  layers on Fe-doped semi-insulating InP (001) substrates with interesting properties, compared to the epilayers grown by more standard techniques (CBE, MOCVD, MBE). For AlInAs growth, TriMethylIndium (TMIn) and solid Aluminum were used as In and Al precursors, respectively. In the case of GaInAs, TriEthylGallium (TEGa) and solid Indium were used respectively as Ga and In precursors. Thermally cracked arsine ( $\text{AsH}_3$ ) was used as As (group V) precursor for both alloys. The AlInAs and GaInAs epilayers grown at temperature of 500 °C exhibited featureless surfaces with RMS roughness of 0.2 nm and 1 nm, respectively.

Lattice mismatch of 134 ppm, for AlInAs, and -96 ppm, for GaInAs, were determined from HR-XRD patterns and showed a large number of Pendellösung fringes, indicating a high crystalline quality. A FWHM of 18.5 arcs was obtained for GaInAs epilayers, while HR-XRD mapping of a full 2-inch wafer confirmed a viable lattice mismatch homogeneity (standard deviation of 0.026%) for as-grown layers. We observed room-temperature background doping values as low as  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , for AlInAs, and  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , for GaInAs. Analysis of the PL spectra at 20 K showed FWHM of 8 meV, for AlInAs, and 9.7 meV, for GaInAs, demonstrating a very good optical quality of the epilayers. In addition, we have investigated the effects of the growth temperature and of the arsine pressure on epilayers properties. We also discuss the optimum conditions for the growth of high quality  $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$  and  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$  layers on InP (001) substrates using this hybrid epitaxy technique.

**Keywords:** Hybrid epitaxy, AlInAs, GaInAs, High-resolution X-ray diffraction, Photoluminescence, AFM, growth temperature



### IV.3 INTRODUCTION

The lattice-matched growth of  $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$  and  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$  (hereafter  $\text{AlInAs}$  and  $\text{GaInAs}$ ) compound semiconductors on  $\text{InP}$  substrate is feasible, which makes them quite compatible. These ternary alloys are of great interest for fabrication of electronic and optoelectronic devices[67] such as HEMTs, avalanche photodiodes (APD) and lasers. For example,  $\text{AlInAs}$  has been investigated for replacing  $\text{InP}$  as the multiplication layer in APD, since, compared to  $\text{InP}$ , it has larger band gap, higher ionization ratio, better thermal stability and lower excess noise characteristics[183], [184]. On the other hand,  $\text{GaInAs}$  is attractive due to its high electron mobility, peak velocity[127], [185], [186], high absorption coefficient and direct band gap. Various techniques such as molecular-beam epitaxy (MBE), Metal-Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD) and Chemical beam epitaxy (CBE) have been employed for epitaxial growth of high quality  $\text{AlInAs}$  and  $\text{GaInAs}$  layers on  $\text{InP}$  substrates. However, growth of epilayers with sharp interfaces is relatively difficult, compared to the commonly used  $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$  heterostructure, which is known to have an ideal interface[187], [188], [189], [190]. In the case of  $\text{AlInAs}$  alloy, obtaining epitaxial layers with good structural, optical and electrical quality is complicated, partially due to the difference in bond strength between  $\text{In-As}$  and  $\text{Al-As}$ , and partially due to carbon (C) and oxygen (O) contaminations[191]. The difficulties for the growth of  $\text{GaInAs}$  epilayers are associated with the inhibition of TriEthylGallium (TEGa) decomposition by Indium (In), the spinodal decomposition and the sensitivity of alloy composition to growth temperature[127]. Since some of these problems are directly related to the reactor type and the precursor source phase, several studies focused on the epitaxial growth of  $\text{AlInAs}$  and  $\text{GaInAs}$  on  $\text{InP}$  substrates using either vapor sources (e.g. MOCVD, CBE and others) [127][192][193] or solid sources (e.g. MBE)[194], [195]. In this respect, effects of growth conditions on material properties and epilayer surface morphology have been extensively investigated[122], [127], [196], [125], [126]. These studies revealed the challenges that must be overcome as well as the optimized parameters that must be undertaken, in order to attain conditions for growing high quality  $\text{AlInAs}$  and  $\text{GaInAs}$  layers using solid or vapor sources. It is reported that growth temperature, V/III ratio, and the precursor's nature are the crucial parameters that determine the overall quality of epitaxial layers. For instance, applying an improper growth temperature could lead to formation of clusters and high density of point defects that ultimately will degrade the structural, electrical and optical properties of the grown epilayer[122].

While using solid sources should alleviate high background doping and interface sharpness issues, clustering and phase separation are still challenging issues in this system. On the other hand, vapor sources offer a better homogeneity of grown layers, compared to solid sources, although a high background doping[197], [198], is found. The foregoing discussion underlies that growth of high quality AlInAs and GaInAs epilayers still suffer from some unresolved issues when only solid or vapor sources are used. Whereas, using individual vapor or solid sources were widely explored, to our knowledge, no hybrid growth technique that combines the two solid and gas sources have been explored.

In this work, we have investigated epitaxial growth of AlInAs and GaInAs layers on InP substrates using a hybrid epitaxy technique that uses, at the same time, solid and gas sources as group III, and hydride as group V. The main objective was to combine the high throughput and versatility of gas sources with the high purity (required for critical layers) of solid sources in order to obtain high quality films with sharp interfaces and low background doping. We discuss the effects of growth parameters on the surface morphology as well as the structural and the optical properties of AlInAs and GaInAs layers grown using this hybrid technique.

#### **IV.4 EXPERIMENTAL DETAILS**

The epitaxial growth was carried out in a modified VG Semicon VG90H Chemical Beam Epitaxy (CBE) reactor equipped with both solid and gas precursors sources. The growth chamber is equipped with a reflection high energy electron diffraction (RHEED) monitoring system that was used to record the *in-situ* RHEED pattern evolution during growth process. All the samples studied in this work were grown on epi-ready, Fe-doped, semi-insulating and double-side polished (001) InP substrates (from AXT Inc., USA). For the growth of the epilayers by hybrid epitaxy technique, TriMethylIndium (TMIn) and TriEthylGallium (TEGa) were used as gas sources, while Al and In were employed as solid sources (i.e. group III precursors). In the case of AlInAs and GaInAs epilayers grown by CBE technique (data presented in supplementary materials), TriEthylAluminium (TEAl), TMIn and TEGa were used as group III gas precursors. High purity (6N5) thermally cracked arsine ( $\text{AsH}_3$ ) at  $950^\circ\text{C}$ , was used as As precursor (i.e. group V precursor). TMIn and solid In sources were used, respectively, for hybrid growth of AlInAs and GaInAs epilayers. The In and Al effusion cells were calibrated in order to determine the growth rate. The used reactor is equipped with a cryopanel, which is cooled by liquid nitrogen, and the system is

pumped by a 2500 l/s turbo. The background pressure of the reactor is  $1 \times 10^{-7}$  Torr. However, during the growth, the pressure in the chamber was  $1 \times 10^{-4}$  Torr. The growth temperature ( $T_g$ ) was monitored by thermocouple and ABES (Absorption Band Edge Spectroscopy) thermometry. For the epitaxial growth of AlInAs epilayers,  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  InP substrates were mounted on Molybdenum (Mo) blocks. However, for the GaInAs growth, the InP substrates were In-soldered on Mo blocks, to prevent any temperature shifts during the process, since it is known that this alloy is very sensitive to the temperature variations[127]. Prior to growth, a thermal cleaning of the InP substrate, at 540 °C for 5 minutes under an AsH<sub>3</sub> overpressure, was adopted to desorb the native oxide from the surface. In the case of AlInAs, we varied the AsH<sub>3</sub> pressure in the range 3-40 Torr to investigate the V/III ratio effect on structural and morphological properties of epilayers. To calibrate the lattice mismatch of both alloys, we changed the gas pressure, while keeping all the other growth parameters constant.

The epilayers morphology was characterized by optical microscopy in Nomarski differential interference contrast (DIC) configuration and atomic force microscopy (AFM) using a Veeco Instruments Nanoscope IIIa. The structural properties such as lattice mismatch, XRD linewidth, epilayer composition, GaInAs epilayer uniformity, and thickness were investigated by a Philips Analytical High-resolution X-ray diffraction (HR-XRD) system. The HR-XRD measurements were performed around the InP (100) symmetry. Samples were exposed to an incident beam of Cu K $\alpha_1$  radiation and the (004) reflection detected from the samples was used to analyze the rocking curve Bragg peak separations. Based on the peaks separations, we determined the structural properties of the epilayers. Low-temperature photoluminescence (LTPL) spectra were collected at 20 K by exciting the samples with a diode laser emitting at a wavelength of 532 nm. The LTPL signal of AlInAs epilayers was detected using a Hamamatsu R9268 photomultiplier that was effective in the wavelength range 185-1010 nm. Then, the LTPL signal of GaInAs epilayers was collected with an InAs EG&G detector, effective in the wavelength range 1.5-3.5  $\mu\text{m}$ . Hall effect (HE) measurements in Van der Pauw configuration were performed to determine the epilayers background doping. Surface and interface depletion corrections of free carrier density were performed in order to obtain accurate value of the carrier concentration[199].

## **IV.5 RESULTS AND DISCUSSION**

### **IV.5.1 Sources calibration**

Figure 47 shows the growth rate as a function of effusion cells temperature, for Al cell (Figure 47(a)) and In cell (Figure 47(b)). To calibrate Al and In effusion cells, respectively, AlAs layers were grown on GaAs (001) substrates at a growth temperature ( $T_g$ ) of 565°C, and InP layers were grown on InP (001) substrates at  $T_g = 530^\circ\text{C}$ . Thus, the growth rates were determined as a function of effusion cell temperatures.

As it can be seen in Figure 47, for either cell, the growth rate increased exponentially with the cell temperature. Such a non-linear behavior, also known as thermo-ionic phenomenon, has been described by Hertz-Knudsen or Clapeyron law[200]. During the epitaxial growth of AlInAs and GaInAs layers, the effusion cell temperatures were kept at 1050°C, for Al cell, and 866°C, for In cell. This led to a growth rate of 0.4  $\mu\text{m/h}$  for AlInAs layers and 1.25  $\mu\text{m/h}$  for GaInAs layers. Note that beam flux measurements were not available in order to assess periodically the equivalent beam pressure of the effusion cells in this study. Such beam flux measurements, RHEED oscillation measurements, and/or X-ray diffraction on calibration of superlattices would have helped to quantify potential cell depletion effects, but for the present study, the effusion cell depletion effects remain a potential source of uncertainty. However, it is expected that our results (Figure 48, Figure 54) are not significantly affected by the effect of effusion cells depletion on alloy composition.

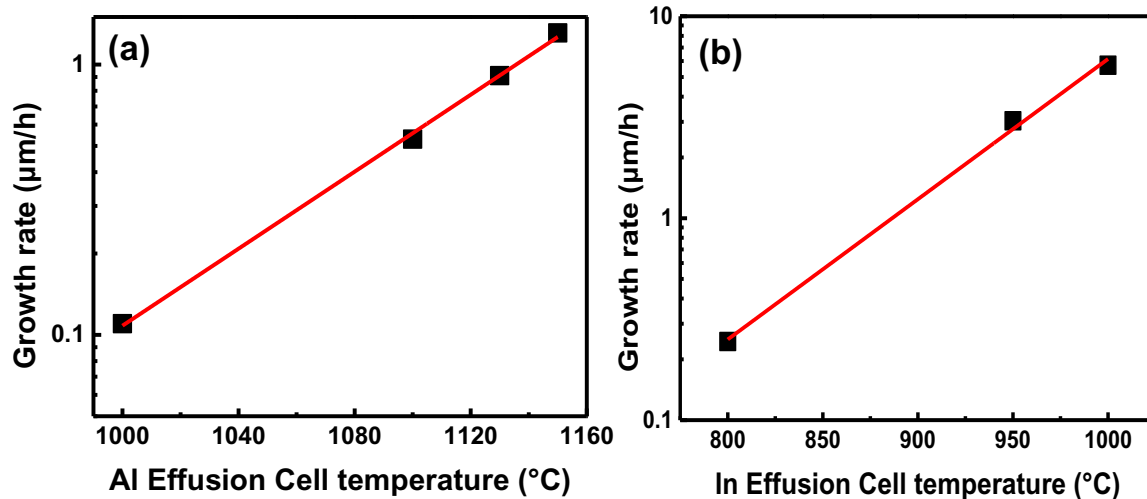


Figure 47: (color online) Effusion cells calibration for (a) Al cell during AlAs/GaAs growth at  $T_g = 565^\circ\text{C}$  and (b) In cell during InP/InP growth at  $T_g = 530^\circ\text{C}$

#### IV.5.2 Growth of $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ layers

#### IV.5.2.1 Growth conditions

The effect of  $T_g$  and  $AsH_3$  pressure on structural and morphological properties were investigated. In order to study the impact of  $T_g$ , the  $AsH_3$  pressure was fixed at 10 Torr, while the  $T_g$  was varied in the range 470-550°C. The effect of  $AsH_3$  pressure was studied by varying the pressure in the range 3-40 Torr while keeping the  $T_g$  fixed at 500 °C.

Figure 48 shows the lattice mismatch and the surface roughness (RMS) of AlInAs layers as a function of  $T_g$ , while  $AsH_3$  pressure was fixed. As it can be seen in Figure 48, the tensile strain of  $Al_{0.48}In_{0.52}As$  epilayers increases with  $T_g$ . This could be attributed to an increase in Al composition with the increase in  $T_g$ , since the XRD data show a decrease in In concentration, from 51.7% (at 470°C) to 50.4% (550°C), in the AlInAs alloy [see supplementary data, Figure S60].

The reduction in In concentration, can be related to a temperature-dependent desorption of In atoms from the epilayer surface. The desorption of In atoms from AlInAs surface at a  $T_g \sim 530$  °C has been previously reported[193], [201]. Another mechanism associated with material growth at high  $T_g$ , reported by Welch et al.[202], is the desorption of As atoms from the AlInAs surface, which results in formation of As vacancies. However, the overall effect of As vacancies on the lattice mismatch would be very small and could not be considered as the main reason for the observed lattice mismatch for the samples grown at high  $T_g$ [203]. Therefore, we consider that the dominant mechanism behind this lattice mismatch increase with  $T_g$  is In desorption. In Figure 48(a), the RMS roughness of layers show an increase with the increase in  $T_g$  (range 490-550°C). However, in the range of 490-510°C, the RMS roughness is almost insensitive to the  $T_g$ . Moreover, at  $T_g$  in the range of 470-490°C, the RMS roughness decreases with increasing  $T_g$ . Thus, in the  $T_g$  range of 490-510°C we found the smallest RMS, which corresponds to a low lattice mismatch observed previously. Based on Figure 48(a), we can deduce that the AlInAs epilayers have good crystalline quality and low strain. Besides, a low surface roughness can be achieved when growing AlInAs epilayers in the  $T_g$  range of 490-510°C. In such a range (490-510°C), the lattice mismatch and the RMS values varied from 354 ppm to 382 ppm and from 0.2 nm to 0.26 nm, respectively.

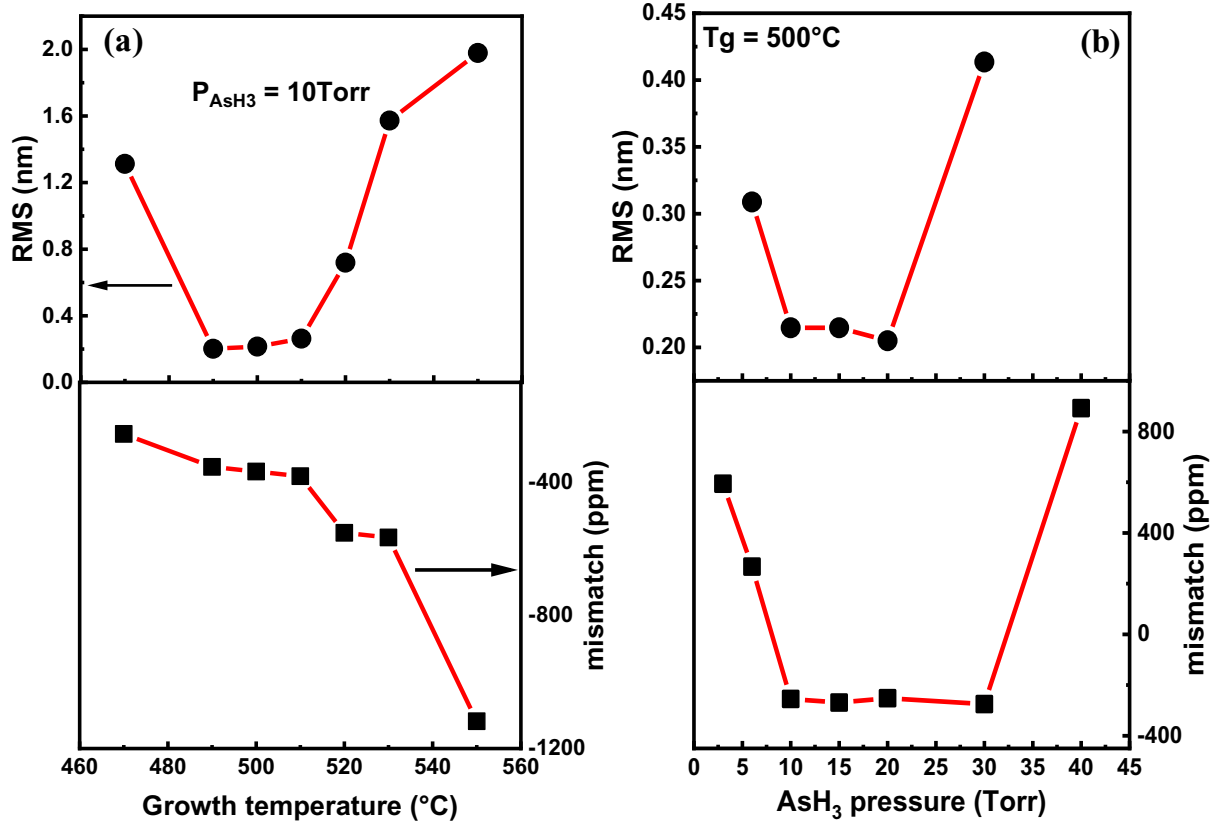


Figure 48: (color online) Lattice mismatch and surface roughness (RMS) of AlInAs layers as a function of (a)  $T_g$  and (b)  $\text{AsH}_3$  pressure.

Figure 48(b) shows the Lattice mismatch and RMS roughness variations as a function of  $\text{AsH}_3$  pressure at fixed  $T_g$ . We can see that the lattice mismatch and RMS as a function of  $\text{AsH}_3$  pressure show three distinct behaviors, which can be divided in three regions, i.e. between 3-10 Torr (region I), 10-20 Torr (region II) and 30-40 Torr (region III).

In region I, both the lattice mismatch and the RMS values decreased with increasing the  $\text{AsH}_3$  pressure. It is plausible to consider that under these growth conditions, increasing the  $\text{AsH}_3$  pressure prevents the In desorption, hence In-rich epilayers with improved crystalline and morphological properties were obtained. A similar trend has been reported in the literature[202], [204], [203].

In region II, lattice mismatch and RMS values were not affected by the  $\text{AsH}_3$  pressure changes, as they just varied from 252 ppm to 264 ppm and from 0.2 nm to 0.21 nm, respectively. This suggested that in this region an increase in  $\text{AsH}_3$  pressure will not lead to formation of localized strain at heterointerfaces[204], [203].

In region III, the lattice mismatch and RMS values show an abrupt increase with increasing AsH<sub>3</sub> pressure. The epilayers in this region are Al-rich (see supplementary data, Figure S60(b)). The increase of lattice mismatch and RMS roughness with AsH<sub>3</sub> pressure can be attributed to the AsH<sub>3</sub> overpressure, which can decrease the surface mobility of Al and In cations, causing their clustering into In- and Al-rich regions[204]. Welch *et al.* and Yoon[202], [204], [205] studied the epitaxial growth of Al<sub>0.48</sub>In<sub>0.52</sub>As layers on InP substrate under AsH<sub>3</sub> overpressure conditions and they observed presence of minimum dips in the crystalline dependence on AsH<sub>3</sub> pressure. However, no minimum dips were observed in our study. Nevertheless, our study reveals that by applying an AsH<sub>3</sub> pressure in the range 10-20 Torr during the growth, Al<sub>0.48</sub>In<sub>0.52</sub>As epilayers with low strain and low RMS roughness can be obtained. It is worth to note that, from the guide-to-the-eye of Figure 48, another sample at a 7 Torr AsH<sub>3</sub> pressure would be expected to lead to a minimum lattice mismatch, but we did not dedicate the effort of growing an additional sample under such condition in the present study.

#### IV.5.2.2 Crystalline properties

Based on the Al source calibration curve and the study of the growth temperature and AsH<sub>3</sub> pressure effects, the following growth conditions were applied to calibrate the TMIn pressure and lattice mismatch: Al effusion cell temperature = 1050°C, T<sub>g</sub> = 500°C and AsH<sub>3</sub> pressure = 10 Torr.

Figure 49(a) shows the lattice mismatch calculated as a function of TMIn pressure. As it can be seen, the lattice mismatch varies linearly with the TMIn pressure in the range 0.53-0.56 Torr. It also seems there might be a bowing trend between lattice mismatch and TMIn pressure (Figure 49(a)). Nevertheless, a minimum lattice mismatch has been accurately predicted using a linear variation (see Figure 49(b)). Furthermore, within the investigated TMIn pressure range, the lattice mismatch changed from negative (tensile strain) to positive (compressive strain). This allows a direct adjustment of the In fraction in the alloy composition, therefore establishes a better control over the whole process for lattice mismatch calibration.

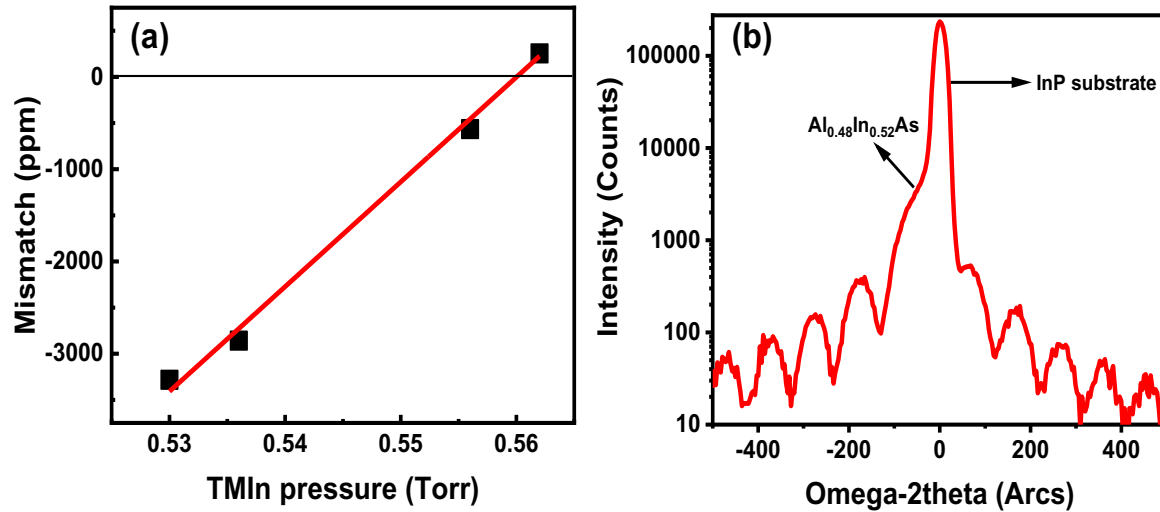


Figure 49: (color online) (a) Lattice mismatch as a function of TMIn pressure and (b) HR-XRD rocking curve of (004) reflection of AlInAs/InP structure.

Figure 49(b) illustrates the measured HR-XRD rocking curve of (004) reflection from an AlInAs layer grown on InP substrate. The HR-XRD pattern shows the presence of a sharp peak and a shoulder that we assigned, respectively, to InP substrate and Al<sub>0.48</sub>In<sub>0.52</sub>As layer. This indicates the formation of a monocrystalline epilayer. The layer composition, calculated from the HR-XRD patterns, was ~ 52% In and ~ 48% Al (see simulation in supplementary data, Figure S59) with a corresponding lattice mismatch as low as 134 ppm. This seems to be a good result of lattice mismatch compared to the literature results reported for both solid and gas source growth techniques[203], [206], [193]. Besides, a very good vertical composition uniformity of samples was confirmed after performing XRD mapping on a full 2-inch wafer (see supplementary data, Figure S63). The large number of Pendellösung fringes observed attest the growth of high crystalline quality epitaxial layer[207] with a good heteroepitaxial interface. The film thickness determined from these fringes was ~ 200 nm, which was in good agreement with the thickness measured by profilometer and SEM (data not shown here). However, no Pendellösung fringes were observed for the epilayers grown by CBE with similar growth conditions and in the same chamber (see supplementary data, Figure S58(b)). Therefore, we may suggest that by using the hybrid epitaxy technique, high crystalline quality layers with low strain and good interface can be obtained. It is relevant to mention that the high crystalline quality of layer determined by HR-XRD is consistent with the RHEED pattern obtained during the growth (see supplementary data, S1a). The observed streaky patterns were an indication of good structure as well as high crystalline quality layer, a layer by layer growth mode[208] and an atomically flat surface[209].



#### IV.5.2.3 Morphological properties

Figure 50(a) and Figure 50(b) show, respectively, the Nomarski micrograph and a  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  scanned area AFM image of the AlInAs layer surface. At the end of growth process, the samples showed mirror-like surfaces and, as shown in Figure 50(a), such surfaces were featureless, homogenous and defect free. In contrast, similar layers grown by CBE exhibited blurry surfaces with plenty of visible defects (see supplementary data, Figure S58). Notice that the surface morphology of defect free layers was identical to that of a bare epi-ready surface. The AFM characterization (see Figure 50(b)) illustrates a very smooth surface with an RMS roughness of 0.2 nm. This is consistent with the layer's crystalline quality presented in Figure 49(b). For the investigated range of temperature and AsH<sub>3</sub> pressure, no significant variation of the surface morphology was observed in Nomarski and AFM data.

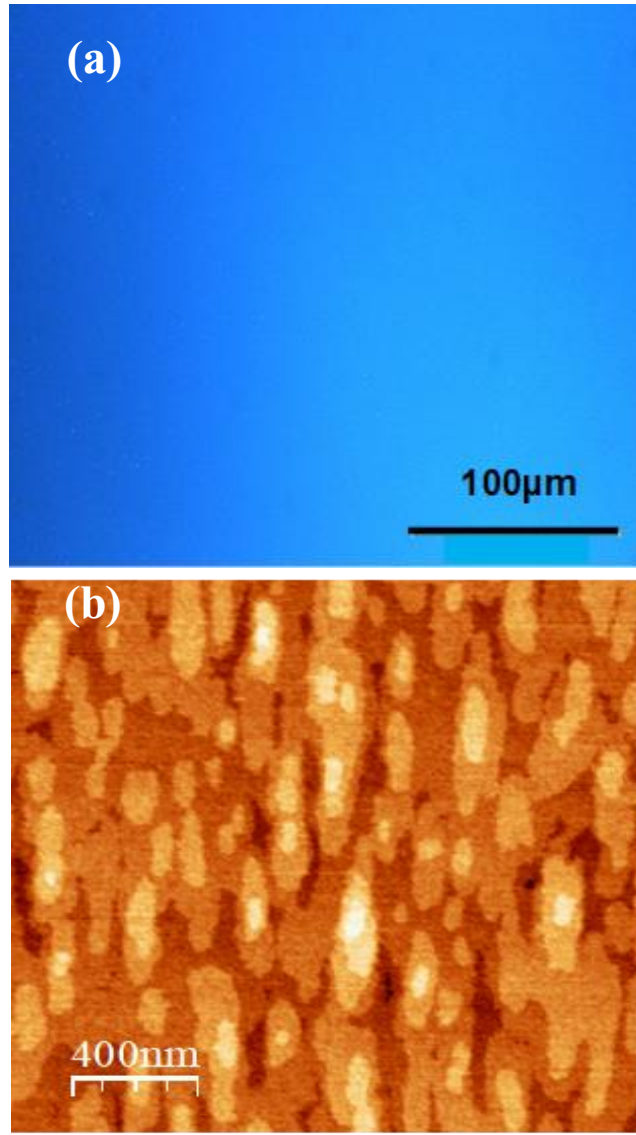


Figure 50: (a) Nomarski micrograph and (b)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  (1.63 nm Z-scale) scanned area AFM image of an AlInAs layer grown on InP (001) substrates at  $T_g = 500^\circ\text{C}$ .

#### IV.5.2.4 Optical properties and background doping

To determine the optical properties of the as-grown layers, we performed LTPL at 20 K. The LTPL spectra were collected from 200 nm thick and 4  $\mu\text{m}$  thick AlInAs layers as shown in Figure 51(a) and Figure 51(b), respectively.

The LTPL spectrum collected from the 200 nm thick AlInAs epilayer showed the presence of two sharp peaks at 1.49 eV and at 1.508 eV, separated by an energy of 18 meV. The PL peak at 1.508 eV corresponds to the AlInAs band-edge emission and the PL peak at 1.49 eV can be assigned to the transitions between an acceptor level and the conduction band, originated from the unintentional doping of the layers by residual C (p-type doping) found in the chamber. Ribeiro *et*

*al.*[210] reported the presence of a PL peak associated with a carbon-doped AlInAs, at 15 meV below that of undoped AlInAs layer, which seems similar to our observation. The alloy composition extracted from Figure 51(a) indicates a composition of ~52% In and 48% Al which is consistent with the values obtained from HR-XRD pattern in Figure 49(b). The FWHM of the band-edge emission peak is 8 meV, which is, to the best of our knowledge, one of lowest values reported in the literature for this material even at temperatures lower than 20 K[211], [212], [203]. The layer optical quality is in good agreement with the crystalline quality displayed in Figure 49(b). The narrow character of the PL peak indicates that clustering, which is mainly responsible for the broadening of the PL peak, is negligible[212]. Moreover, such an intense band-edge emission from the thin epilayer demonstrates high optical quality and more likely absence of deep-level carrier traps in the bandgap of the as-grown layers.

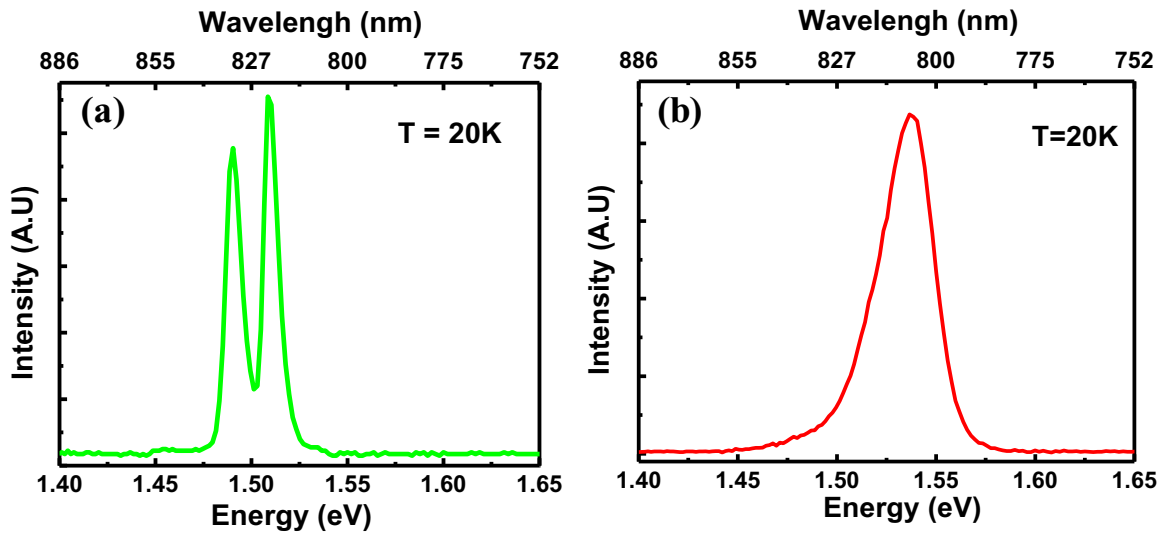


Figure 51: LTPL spectra collected from AlInAs layers with thickness of (a) 200 nm and (b) 4 μm.

In Figure 51(b), the LTPL spectrum collected from the 4 μm thick AlInAs layer shows a single PL peak at 1.536 eV, which can be attributed to the band-edge emission. The alloy concentration was determined to be 51% In and 49% Al, which is 1% Al-richer than the lattice matched layers. The FWHM of this PL peak is 31 meV, approximately 4-time larger than the one found for the 200 nm thick AlInAs epilayer. This relatively large variance is consistent with the lattice mismatch difference between the two epilayers. A variation of the band-edge PL peak position in the range 1.5 to 1.536 eV was observed for the grown lattice matched epilayers. These values are similar to those reported by Aina *et al.*[207]. Therefore, the linewidth and the intensity of the PL peaks reported here demonstrate high optical quality of the as grown layers. It is important

to mention that no PL signal was observed from most of the samples grown at other temperatures than 500 °C and from the epilayers grown by standard CBE.

A free carrier density of  $\sim 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  was determined for the AlInAs epilayers grown by hybrid epitaxy, at  $T_g = 500^\circ\text{C}$  and  $\text{AsH}_3$  pressure of 10 Torr. Compared to the CBE in our facility, which results in a background doping as high as  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , the hybrid epitaxy offered three orders of magnitude lower background doping. Furthermore, *Udhayasankar et al.*[197] reported a background doping of  $p = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  for AlInAs layers (thickness of 1  $\mu\text{m}$ ) grown by CBE. Hence, hybrid epitaxy seems to be suitable to grow high-quality epilayers for optoelectronic devices where the low background doping is of high importance for designing enhanced devices.

Given that optoelectronic devices require AlInAs/GaInAs heterostructures, the same  $T_g$  would be desirable for the growth of these alloys in order to simplify the epitaxial growth process of the device. In addition, based on the growth parameters determined previously in the case of AlInAs, and those reported in the literature[213], we selected  $T_g = 500^\circ\text{C}$  to grow GaInAs epilayers by hybrid epitaxy.

### IV.5.3 Growth of $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ layers

#### IV.5.3.1 Crystalline properties

The lattice mismatch calibration was performed by varying the TEGa pressure, while all the other growth parameters were kept constant, namely In effusion cell temperature =  $866^\circ\text{C}$ ,  $T_g = 500^\circ\text{C}$ , and the growth rate  $\sim 1.25 \mu\text{m/h}$ . Figure 6a shows the lattice mismatch calculated as a function of TEGa pressure. We can notice that the lattice mismatch decreases linearly with the increase of the TEGa pressure that indicates a well-controlled process. Compared to the standard CBE (Supplementary data, Figure S63(a)), in hybrid epitaxy the variation of the TEGa pressure shows an almost 3 orders of magnitude lower effect on the lattice mismatch.

Based on the calibration curve (Figure 52(a)), for hybrid epitaxy growth, a TEGa pressure of 1.12 Torr seemed suitable for the growth of lattice matched GaInAs/InP. Also, the RHEED showed streaky patterns, which become more intense during the growth, indicating a 2D growth mode, a good crystalline quality, well-ordered and flat surface[194], [214].

Figure 52(b) shows the HR-XRD rocking curve of (004) reflection from an GaInAs epilayer. The XRD pattern with numerous Pendellösung fringes reflects, similar to the case of

AllInAs, a good crystalline quality layer with a good heterointerface[215]. The FWHM of the layer was 18.5 arcs, which is close to 16.5 arcs corresponding to the same alloy grown by standard CBE at  $T_g = 500^\circ\text{C}$  in our facility (See supplementary, Figure S63(b)). These values seem to be smaller compared to the values reported in the literature for the epilayers grown by standard CBE and MOCVD techniques[215], [127], [216], confirming the high crystalline quality. The layer thickness was  $\sim 350$  nm from the Pendellösung fringes, which agrees with the value obtained by profilometer and SEM (not shown here). Moreover, the layer composition and lattice mismatch were calculated from HR-XRD measurements. The GaInAs epilayer composition was determined to be 53% In and 47% Ga with a tensile lattice strain of -96 ppm, comparable to -85 ppm obtained for epilayer grown by CBE.

The GaInAs/InP lattice mismatch homogeneity was also investigated by performing HR-XRD on a full 2-inch wafer at different positions (see the measurement points in supplementary data, Figure S63(c)). The measurements revealed a standard deviation of  $\pm 263$  ppm (0.026 %), which is within our targeted range [-500; +500] ppm. This standard deviation attests the uniformity of the composition along the wafer and seems to present a lower standard deviation than what was reported previously regarding In-soldered mounting wafers[215]. We consider that the In-soldered mounting substrate has a contribution in the obtained result, since it allows a more steady growth temperature of the sample, thus a more uniform growth could be achieved[215].

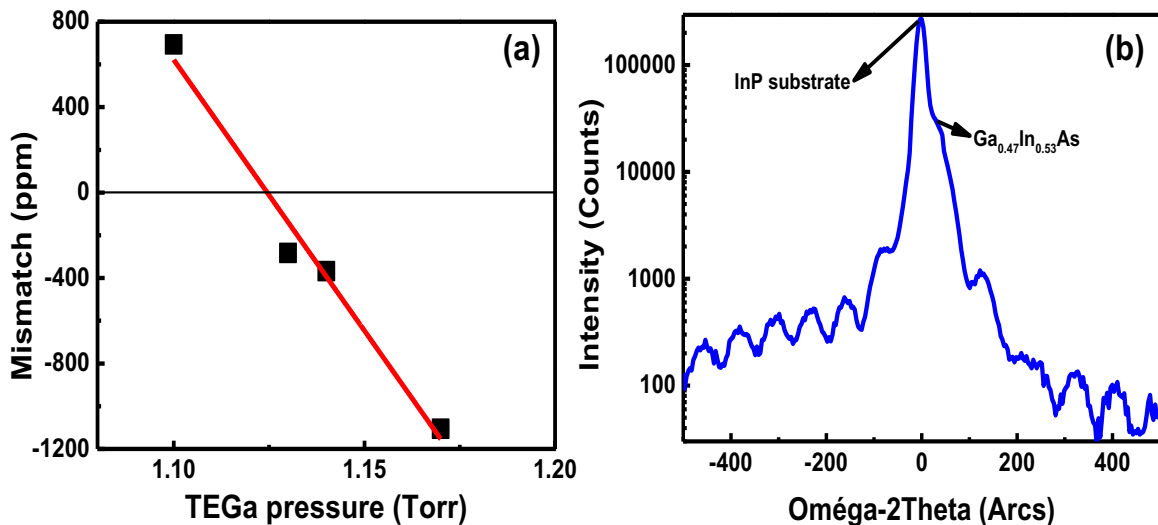


Figure 52: (color online) (a) Lattice mismatch as a function of TEGa pressure and (b) HR-XRD rocking curve of (004) reflection of lattice matched GaInAs/InP structure

#### IV.5.3.2 Morphological properties

Figure 53 illustrates the DIC Nomarski and AFM surface images obtained from an GaInAs epilayer grown on InP (001) substrate. As it can be seen in Figure 53(a), employing the hybrid epitaxy results in the growth of epilayers with featureless, homogenous and defect free surfaces. The  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  scanned area AFM image, shown in Figure 53(b), reveals a smooth surface with an RMS of 1 nm. The epilayer grown at the same Tg by the standard CBE exhibited a slightly lower RMS value of  $\sim 0.82$  nm determined from a  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  scanned area AFM image (see supplementary data, Figure S62(b)). The slightly difference in the morphological features observed between the layers grown by hybrid epitaxy and standard CBE could be attributed to the precursors nature, i.e. gas source (molecules) vs solid (atoms). In hybrid epitaxy, once we inject both atoms and molecules, concurrently, their interaction leads to a reduction of molecules mobility on the surface, since molecules kinetically move faster than atoms. This leads to a different growth dynamic compared to the standard CBE and, eventually, results in the appearance of dissimilar morphology features as observed from AFM images of the GaInAs layers grown by both epitaxy techniques.

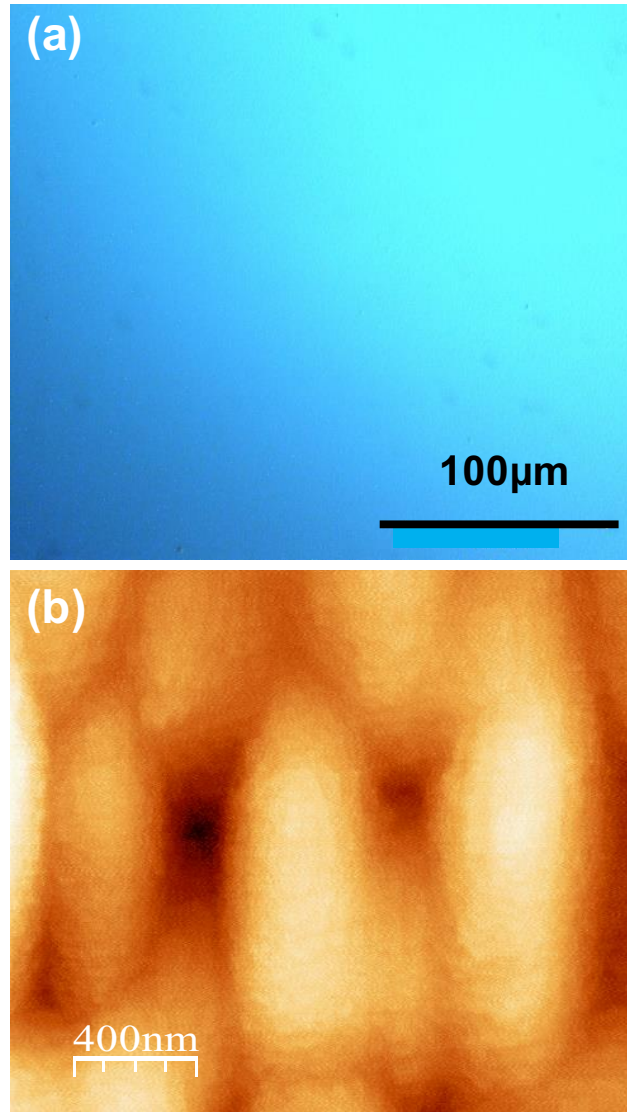


Figure 53: (Color online) (a) Nomarski micrograph and (b)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  (7.33 nm Z-scale) scanned AFM image of GaInAs epilayer grown on InP (001).

Based on the obtained RMS roughness for GaInAs layers grown by these techniques at  $T_g = 500^\circ\text{C}$ , we may consider that a higher growth temperature could improve the morphology of hybrid grown GaInAs layers.

#### IV.5.3.3 Optical properties and background doping

Background doping was determined by Hall Effect measurements at 300 K, on a  $2.5 \mu\text{m}$  thick GaInAs layer, grown at  $T_g = 500^\circ\text{C}$ . The layer background doping density was found to be  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  with electrons as majority carriers. This is one order of magnitude lower compared to the background doping of the GaInAs epilayers grown by the standard CBE in our facility, at the

same  $T_g$  and  $AsH_3$  pressure (supplementary data Figure S64). This result suggests that the hybrid epitaxy technique can satisfy the requirements of growing GaInAs epilayers with low background doping and high crystalline quality for fabrication of high performance APD devices. The layers residual doping reported here is lower, compared to the value of the same alloy grown by CBE for APDs applications[217].

Figure 54 shows the LTPL spectrum collected at 20 K from a 2.5  $\mu\text{m}$  thick GaInAs layer grown by the hybrid epitaxy technique grown at  $T_g = 500^\circ\text{C}$ . We can observe two PL peaks at energies of 0.773 eV and 0.796 eV. The narrow and intense peak at 0.796 eV corresponds to GaInAs band to band emission and it is characterized by a FWHM of 9.7 meV. Wang *et al.* reported comparable FWHM value for GaInAs bulk epilayer grown by MBE, measured at 10 K[218]. In addition, LTPL measurements were performed at 32K on GaInAs layers grown by both hybrid epitaxy and standard CBE (see supplementary data, Figure S64) at  $T_g = 500^\circ\text{C}$ , for comparison. GaInAs epilayer grown by standard CBE exhibited a band-to-band emission with FWHM of 18 meV, which is  $\sim 4$  meV higher than the one obtained for the epilayers grown by hybrid epitaxy. This suggests that the hybrid epitaxy technique can result in the growth of GaInAs layers with higher purity and better optical quality compared to standard CBE technique.

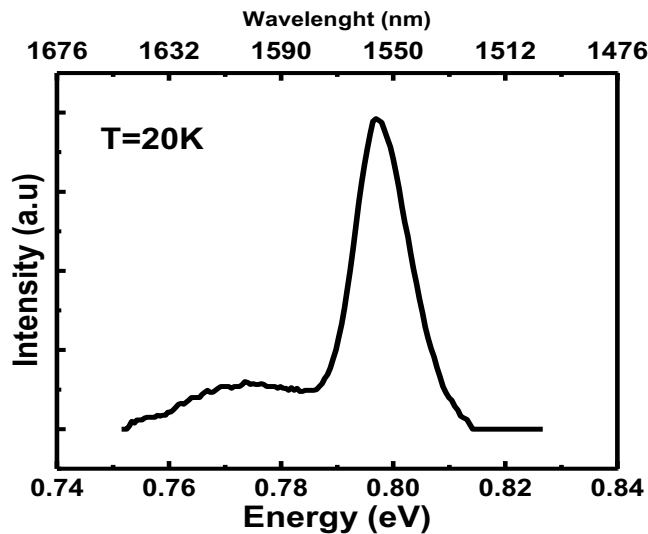


Figure 54: LTPL spectrum collected at 20 K from a 2.5  $\mu\text{m}$  thick GaInAs layer.

The small broad peak observed at 0.773 eV could be attributed to a variation in the alloy composition, also known as a spinodal decomposition. This phenomenon has been observed for GaInAs in MBE[141] and MOCVD[219], where they increase the growth temperature, respectively, from  $470^\circ\text{C}$  to  $530^\circ\text{C}$  and  $620^\circ\text{C}$  to  $707^\circ\text{C}$ . It can restrict the electrical performance



of high-speed devices such as APDs. However, the LTPL spectrum collected from the layers grown by standard CBE in our facility didn't show the presence of such a peak. The sensitivity of GaInAs composition to the growth temperature variations during the growth process has been previously reported[127]. It has been argued that growth of uniform composition layers requires temperature stability. Based on our results and the reported studies, we may assume that growing high quality epilayers by hybrid epitaxy should be performed at higher  $T_g$ . Subsequently, we have investigated the effect of growth temperature on the composition and roughness.

#### IV.5.3.4 Effect of growth temperature

To study the effect of growth temperature on GaInAs layer composition and roughness, the growth temperature was varied in the range of 470-540°C while all the other parameters were kept constant, i.e. In solid source temperature = 866 °C, TEGa pressure = 1.224 Torr and AsH<sub>3</sub> pressure = 10 Torr.

The growth temperature effect on GaInAs lattice mismatch is shown in Figure 55(a). As it can be seen, the lattice mismatch increases with the increase of growth temperature. However, in the range of 520-530°C, the lattice mismatch seems to remain nearly constant with a maximum variation ~ 128 ppm. This suggests that the composition is almost insensitive to the growth temperature within 520-530°C range.

In addition, increasing the growth temperature above 530°C leads to the growth of In-rich alloys (see supplementary data, Figure S65), with an increase of the compressive strain. The In-enrichment could be explained by two mechanisms: (i) the In-As weak bond strength, compared to Ga-As bond and the AsH<sub>3</sub> overpressure, allows the In-enrichment of the alloys at low temperature[127]. In addition, Ga precursor would be desorbed at low temperature, therefore it reduces the rate at which Ga species are arriving at the substrate surface[220] and (ii) At high temperatures, In species tend to saturate the surface, therefore inhibit the Ga precursor decomposition. This phenomenon has been reported in the literature as In segregation[121]. Singh *et al.* reported a similar effect for GaInAs epilayers grown by CBE technique, i.e. increasing the growth temperature (490-540°C) resulted in an increase of In incorporation[127].

Figure 55(b) presents the measured roughness RMS of epilayers as a function of  $T_g$ . An increase in the  $T_g$  results in a decrease of epilayers roughness, with a minimum RMS of 0.34 nm for the epilayer grown at  $T_g = 520^\circ\text{C}$ . Hence, a relatively smooth GaInAs epilayer surface can be

grown at  $T_g$  of  $520^\circ\text{C}$  compared to the GaInAs layers grown at  $T_g = 500^\circ\text{C}$ . The lower RMS values obtained for the layers grown at  $T_g = 520^\circ\text{C}$  compared to the ones grown at lower  $T_g$  ( $500^\circ\text{C}$ ) can be explained by an increase of adatoms migration on the layer surface. Similar effect has been reported by another research group[194]. A slight increase of the RMS is observed for the layers grown at  $T_g = 540^\circ\text{C}$ . Since we did not observe In desorption at this growth temperature, this increment of the RMS could be due to the As desorption, which results in the degradation of the surface. The high surface roughness observed at low temperature could be attributed to the lateral alloy decomposition (also known as spinodal decomposition), which can reduce carriers mobility[141]. This seems to be in good agreement with the hypothesis that we made in section 2 and 3, as well as with the composition variation observed by LTPL (see Figure 54), i.e. the presence of the broad peak at  $0.773\text{ eV}$  in the case of epilayers grown at  $T_g = 500^\circ\text{C}$ .

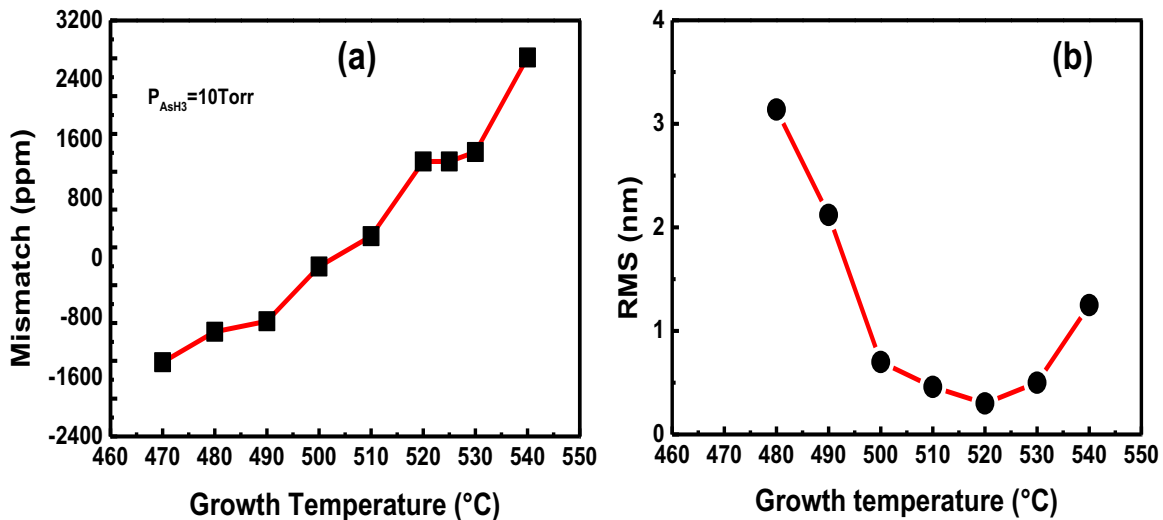


Figure 55: (color online) (a) GaInAs lattice mismatch and (b) RMS roughness measured as a function of growth temperature.

Figure 56 shows the LTPL spectra collected at 20 K from the epilayers grown with various growth temperatures. Note that, these spectra were recorded with the same parameters and the PL peaks have been shifted at the same energy to be easily compared. The LTPL spectra show that an increase in growth temperature results in a decrease of the broad peak (positioned at  $0.76\text{ eV}$ ) intensity, which was initially attributed to the spinodal decomposition[196]. This advocated the idea that higher growth temperature offers a better layer uniformity. Based on the results, in order to obtain high quality GaInAs epilayer with better uniform composition, the growth should be

performed in the temperature range of 520-530°C. Even though the XRD data at  $T_g = 500^\circ\text{C}$  showed that CBE grown GaInAs epilayers had slightly better characteristics compared to the hybrid grown epilayers, employing the same growth conditions, the PL data show the superiority of hybrid technique over CBE, since the FWHM of PL peaks were largely dissimilar.

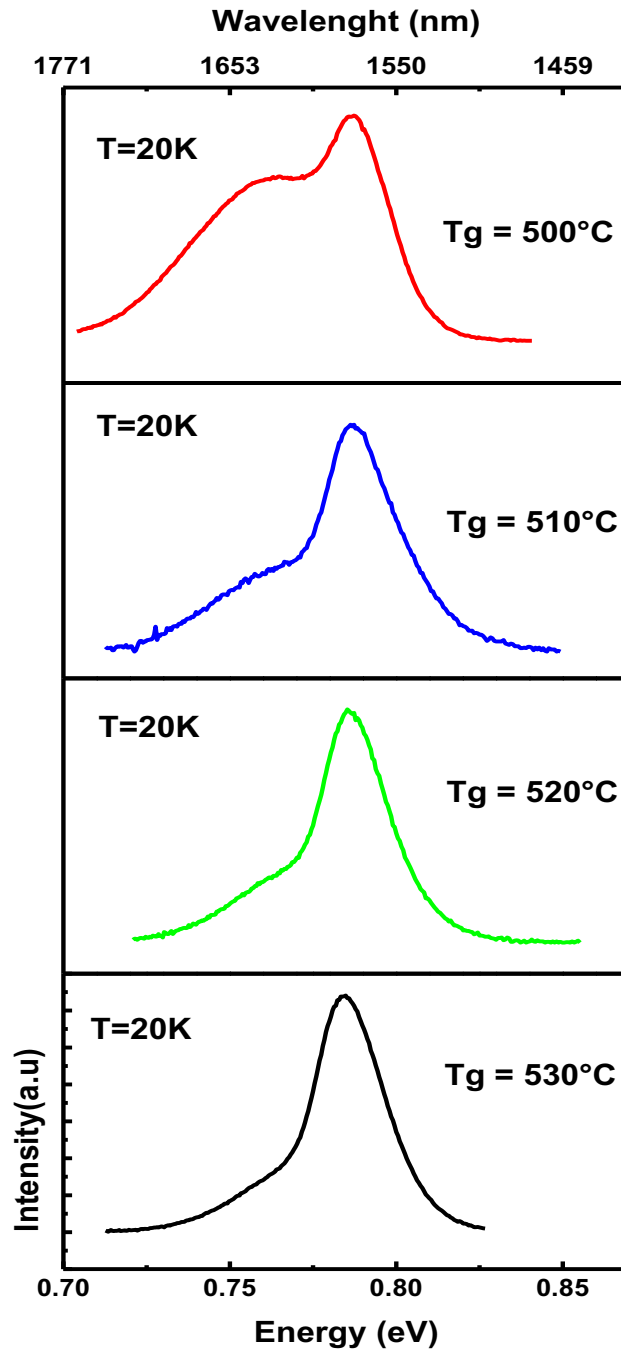


Figure 56: LTPL spectra collected at 20K on 350 nm thick hybrid GaInAs epilayers grown at different growth temperature.

## IV.6 CONCLUSIONS

In this paper, the growth of high-quality AlInAs and GaInAs epilayers on InP substrates by hybrid epitaxy technique has been demonstrated. The growth temperature ( $T_g$ ) and the arsine ( $AsH_3$ ) pressure effects on the structural, morphological and optical properties of AlInAs and GaInAs epilayers have been studied. Through this study, we determined the optimum range for growing lattice matched layers with high crystalline quality. It was observed that an increase in the  $T_g$  leads to growth of Al-rich layers, in the case of AlInAs, because of In desorption. However, in the case of GaInAs, the  $T_g$  increment resulted in growth of In-rich layers, since no In desorption was observed in the studied range.

Remarkably smooth surfaces with lattice mismatch as low as 134 ppm and -96 ppm have been obtained for AlInAs and GaInAs epilayers, respectively. The HR-XRD patterns displayed a large number of Pendellösung fringes, confirming the good crystalline quality of AlInAs and GaInAs epilayers. In the case of GaInAs layers, we found a FWHM of 18.5 arcs and a lattice mismatch uniformity with a standard deviation of 0.026% (on full 2-inch wafer). The LTPL measurements collected at 20K confirmed that lattice matched AlInAs and GaInAs epilayers were grown. AlInAs epilayer showed a PL peak around 1.51 eV and with a FWHM value of 8 meV. On the other hand, GaInAs showed a PL peak of 0.796 eV and a FWHM value of 9.7 meV. This demonstrates that hybrid epitaxy technique can be employed to grow AlInAs and GaInAs epilayers with high crystalline and optical quality. In addition, this technique allows to grow epilayers with low background doping, in the order of  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , which is essential for designing advanced devices such as avalanche photodiodes, HEMTs and lasers.

## IV.7 ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank H. Pelletier, G. Bertrand, and P.O. Provost for the technical help, G. Gommé for scientific discussions, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de Recherche du Quebec-Nature et Technologies (FRQNT) for financial support.

## IV.9 Supplementary information

IV.9.1 In-situ Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED) of hybrid AlInAs epilayers

In order to determine the growth mode of hybrid AlInAs epilayers, we performed in-situ RHEED. Before growth, the InP substrate was heated up to 540°C to desorb the native oxide. Figure S57 shows the RHEED patterns along the [110] direction, for InP substrate after oxide desorption (Figure S57a) and for the growth of AlInAs epilayer at  $T_g = 500^\circ\text{C}$  (Figure S57b). In Figure S57a we observe a streaky pattern, which indicates a complete desorption of the native oxide from the substrate surface before epitaxial growth. The native oxide desorption from the substrate is crucial before any epitaxial growth since it can reduce the epilayers quality. In Figure S57b, we observe a streaky RHEED pattern which denotes a 2D growth mode, high layer crystalline quality, and an atomically flat surface[209].

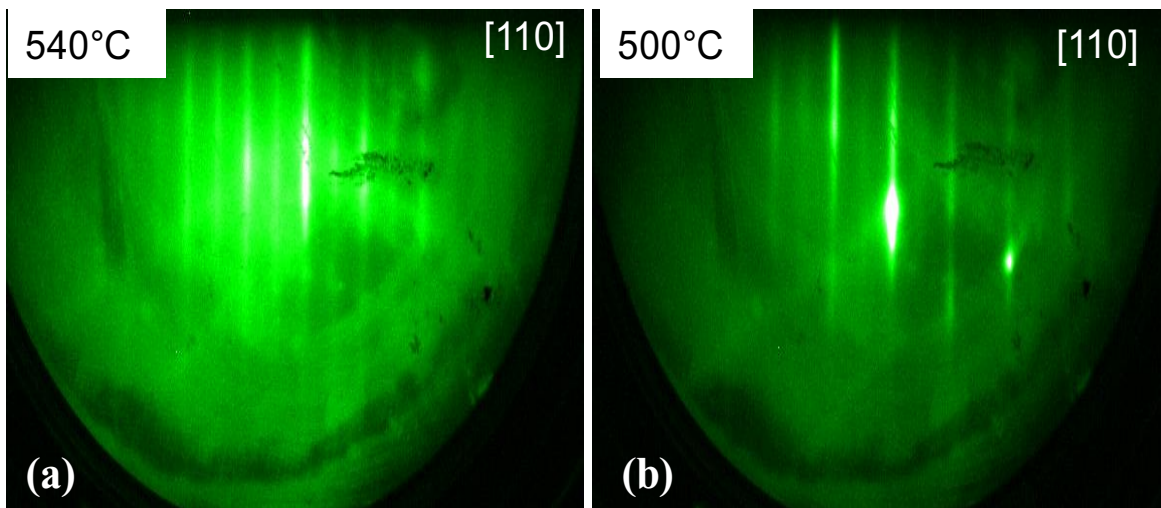


Figure S57: (color online) RHEED pattern along [110] direction for: (a) an InP substrate after native oxide desorption at  $T = 540^\circ\text{C}$  (b) during hybrid growth of AlInAs epilayer on InP (001) substrate at  $T_g = 500^\circ\text{C}$ .

#### IV.9.2 Growth of AlInAs epilayers on InP (100) substrates by CBE using TriEthylAluminum (TEAl) precursor

Before we employed the hybrid epitaxy technique, AlInAs and GaInAs epilayers were grown by CBE as future references. The epilayers were grown using similar growth conditions as the ones described for hybrid epitaxy. Figure S58a and Figure S58b, respectively, show a Nomarski image and HR-XRD rocking curve obtained in the vicinity of (004) reflection of a 300 nm thick AlInAs layer grown by CBE. The Nomarski micrograph shows that the epilayer displays a hazy surface with defects. This means that the epilayers surface quality is lower compared to the epilayers grown under similar growth conditions by hybrid epitaxy. From HR-XRD rocking curve

shown in Figure S58b, we can observe a broad shoulder assigned to the epilayer, and no Pendellösung fringes were observed compared with the hybrid AlInAs epilayers. This suggests that AlInAs epilayers grown by hybrid epitaxy have a better quality compared to the layers grown by CBE, both, in terms of crystallinity and surface morphology. Moreover, the layers grown by CBE have a background doping in the order of  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  with holes as majority carriers. This value is three orders of magnitude higher than the one obtained for the layers grown by hybrid epitaxy in our facility. It is worth mentioning, that no PL signal was collected from AlInAs epilayers grown by CBE using TEAl precursor.

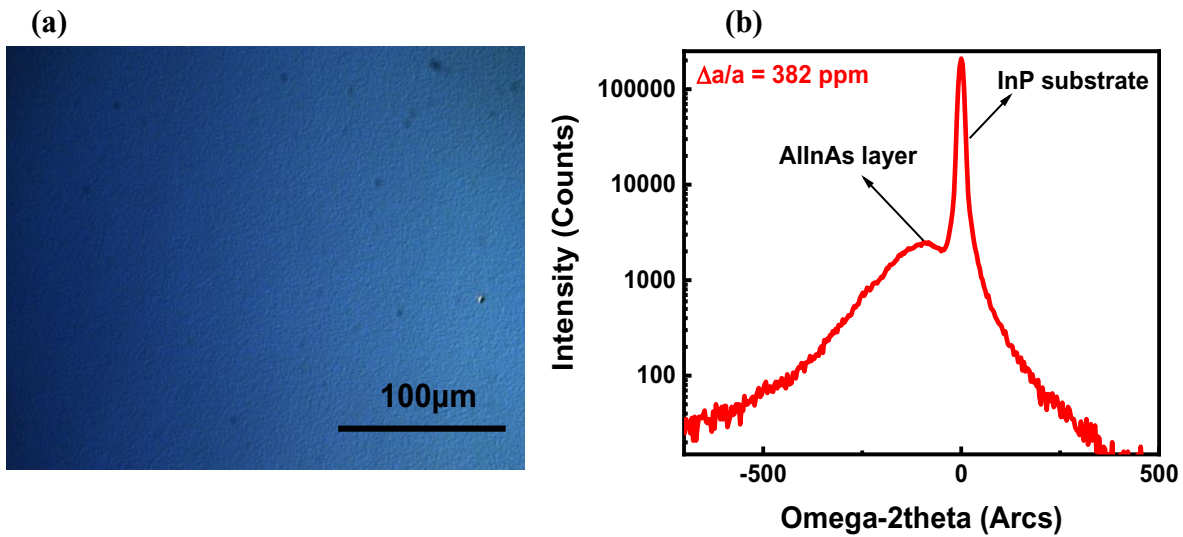


Figure S58: (color online) (a) Nomarski micrograph and (b) HR-XRD curve in the vicinity of (004) reflection of AlInAs/InP grown at  $T_g = 500^\circ\text{C}$ .

#### IV.9.3 Leptos simulation of HR-XRD rocking curve for lattice matched AlInAs/InP grown by hybrid epitaxy

N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Conc X Top, %	Conc X Bot, %	Relax. Top	Relax. Bot	Profile	Grading	Density T
1	1	Al(x)In(1-x)As	Cx(Cy) + R	185.01	0.170	47.76	47.76	0.007	0.007	No Gradient	10	4.74074
SUB	1	InP	density	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.000	No Gradient	0	4.79080

Table 6: Simulation parameters

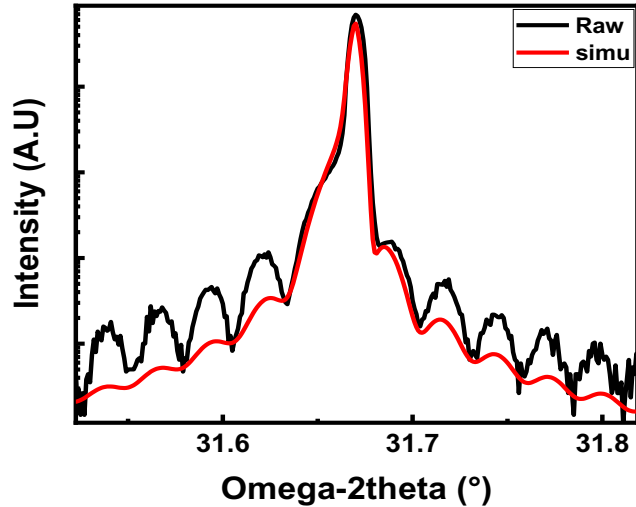


Figure S59: (color online) HR-XRD rocking curve of (004) reflection of AlInAs/InP structure and corresponding simulation using Leptos software.

#### IV.9.4 Variation of In fraction in hybrid AlInAs epilayers as a function of growth parameters

The In fraction in AlInAs epilayers was calculated from HR-XRD measurements by Vegard's law, i.e. connecting the lattice mismatch with In fraction of AlInAs alloys. Figure S60 shows the In fraction in hybrid grown AlInAs epilayers as a function of (a) growth temperature ( $T_g$ ) and (b)  $AsH_3$  pressure. As it can be seen from Figure S60a, the In fraction in the alloy decreases as  $T_g$  increases. This can be explained by an In desorption from the epilayer surface due to an increase of  $T_g$ . This phenomenon becomes significant at  $T_g$  as high as 550 °C. However, in the temperature range 490-510°C, the In fraction seems almost insensitive to the  $T_g$  variation. This suggests that good quality hybrid AlInAs epilayers can be achieved in temperature range 490-510 °C. In the Figure S60b, the  $AsH_3$  pressure dependency on In fraction in the alloy exhibited three distinct regions: a first region between 3-10 Torr, 10-30 Torr (region II) and 30-40 Torr (region III). In region I, the In fraction decreases with the increase of  $AsH_3$  pressure. In region II, the effect of  $AsH_3$  pressure on In fraction seems to be negligible. In contrast, in region III, the In fraction in the alloy starts to increase drastically. At high  $AsH_3$  pressure (high V/III ratio) the growth ambient is in  $AsH_3$  overpressure. Due to the weaker nature of In-As bonds compared to Al-As bonds and to the  $AsH_3$  overpressure, In atoms will bond more easily to As atoms, resulting in higher In fraction[221]. Therefore, this is the reason for the jump toward higher In fraction at an  $AsH_3$  pressure of 40 Torr. We determine that the  $AsH_3$  pressure range to achieve good quality AlInAs epilayers is 10-30 Torr when a  $T_g = 500^\circ C$  is applied during the process.

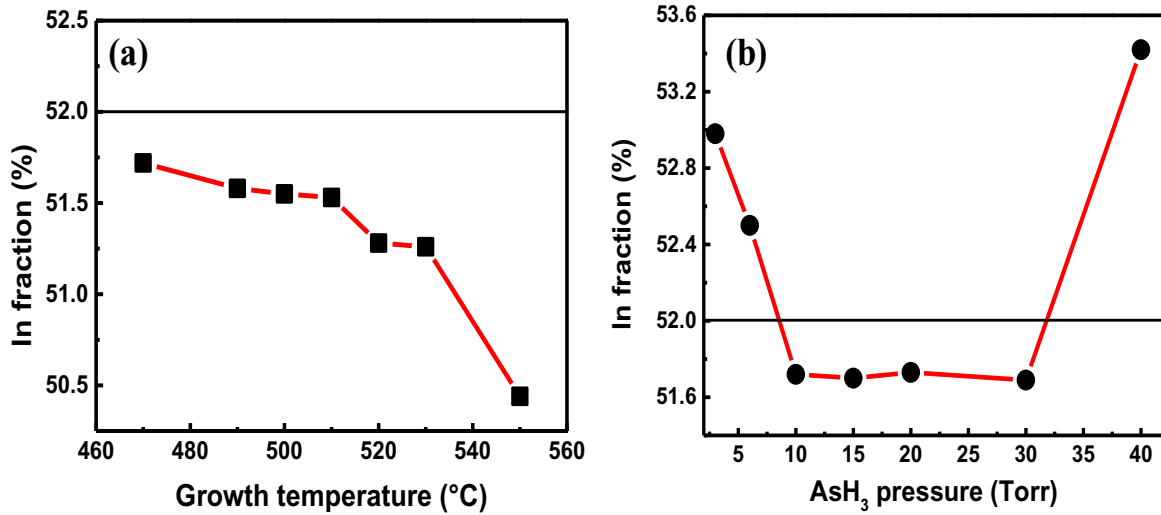


Figure S60: (color online) Indium fraction determined for hybrid  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$  epilayers as a function of: (a) growth temperature and (b)  $\text{AsH}_3$  pressure.

#### IV.9.5 In-situ RHEED of GaInAs layers grown by CBE and hybrid epitaxy

Figure S61a and Figure S61c show the RHEED patterns obtained during the GaInAs epilayers growth, respectively, by CBE and hybrid epitaxy. We observed streaky patterns, which became streakier during growth. This observation attests a layer-by-layer growth mode, good crystalline quality, and an atomically flat surface[209]. For GaInAs grown by hybrid epitaxy, we observed a  $(1 \times 3)$  reconstruction as shown on Figure S61a and Figure S5b.



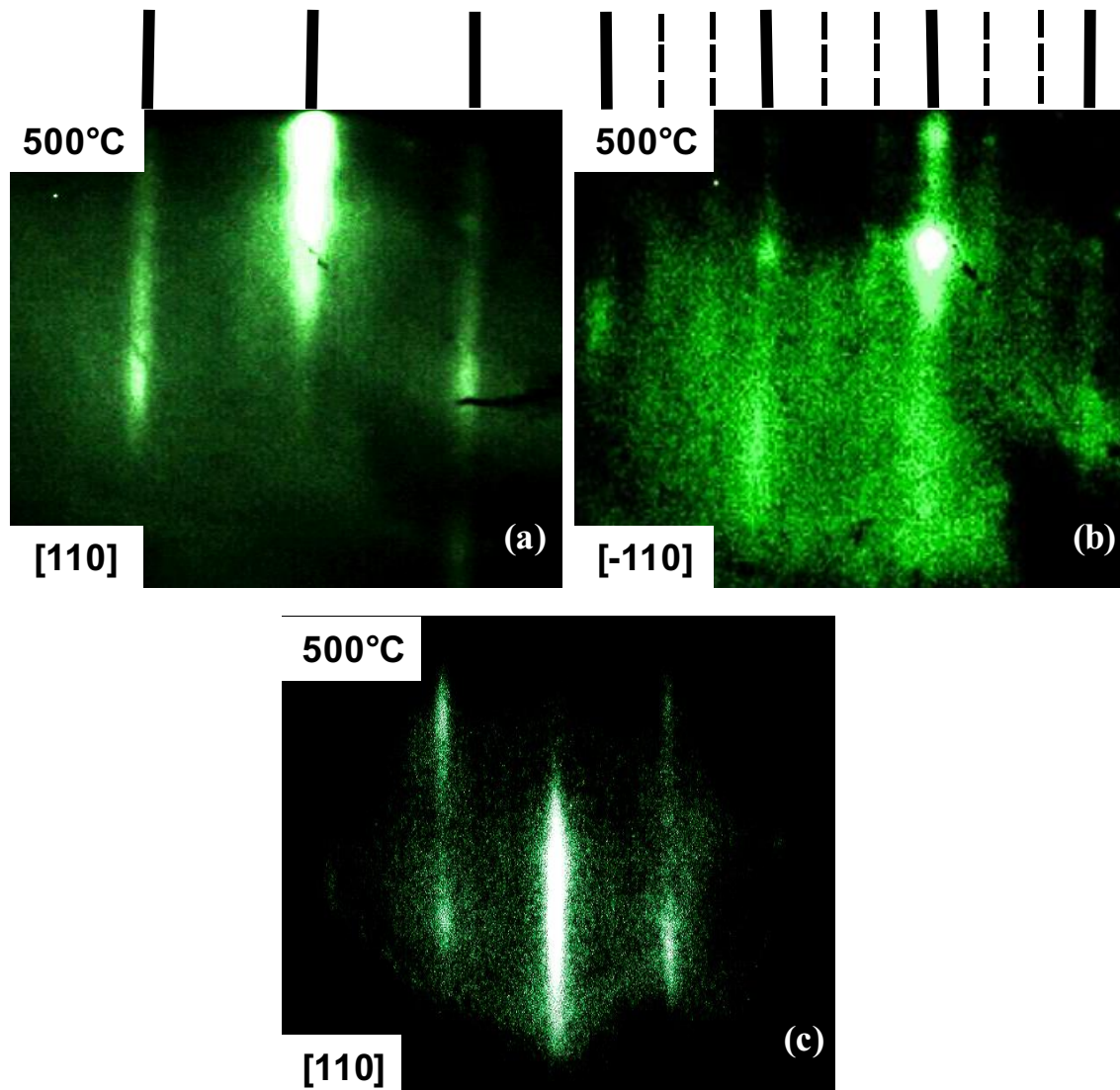


Figure S61: (Color online) RHEED patterns along [110] and [-110] direction for GaInAs epilayers grown at  $T_g = 500^\circ\text{C}$  by: (a), (b) hybrid epitaxy showing a  $(1 \times 3)$  reconstruction, (c) CBE.

#### IV.9.6 Surface morphology of GaInAs epilayers grown by CBE using TEGa and TMIn precursors

The epilayers were grown with the same growth conditions as for hybrid epitaxy. Figure S62a shows a DIC Nomarski image of GaInAs epilayer grown by CBE. We observed a featureless, homogenous and defect free surface. A  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  AFM scan of the GaInAs epilayers grown by CBE is presented in Figure S62b. It reveals a smooth surface with an RMS roughness as low as 0.82 nm. This roughness is slightly lower than the one found for GaInAs epilayers grown by hybrid technique at the same  $T_g$ . Regarding the surface features, we noticed slight differences between the

GaInAs layers grown by CBE and the one by hybrid epitaxy. These differences may be attributed to the nature of group III precursors, as explain in the manuscript.

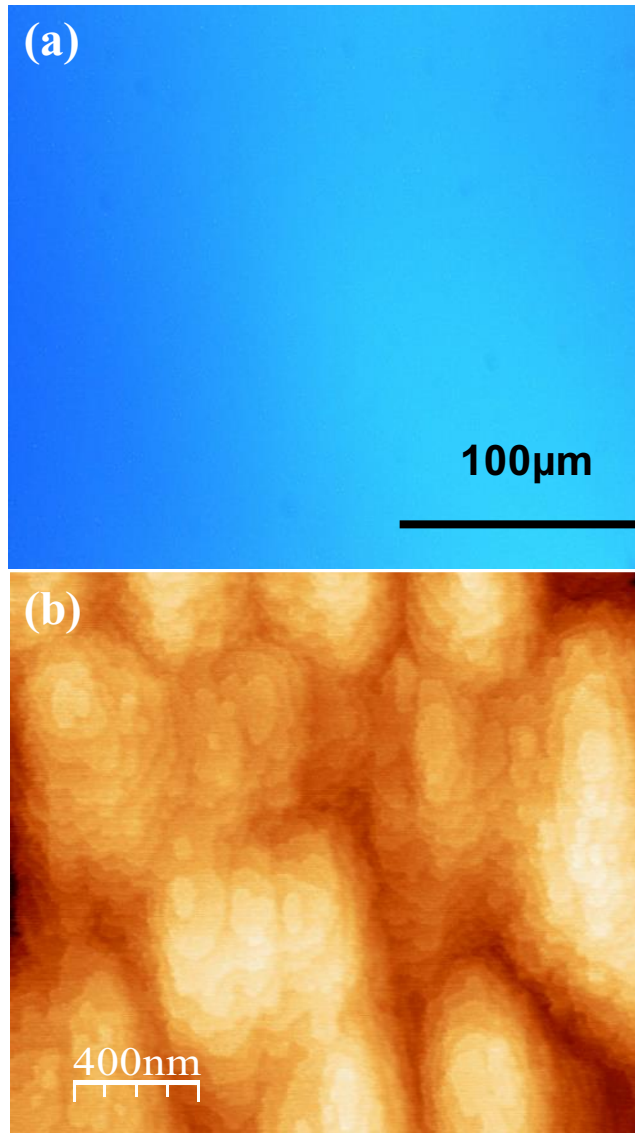


Figure S62: (Color online) (a) Nomarski micrograph and (b)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  (5.47 nm Z-scale) area scan AFM image of GaInAs epilayer grown by CBE on InP (001) substrate at  $T_g = 500^\circ\text{C}$ .

#### IV.9.7 Crystalline properties of GaInAs epilayers grown by CBE

The calibration of the lattice mismatch for a 300 nm thick GaInAs epilayer grown by CBE at  $T_g = 500^\circ\text{C}$ , is presented in Figure S63a. The TMI pressure was kept constant at 2 Torr, while the TEGa pressure was changed in the range 2.3-2.6 Torr. We can observe that the in-plane lattice mismatch shows a linear dependence with increasing TEGa pressure, which offers a well-

controlled and predictable process. In order to grow a lattice matched GaInAs epilayer by CBE, we have chosen a TEGa pressure of 2.35 Torr, given by the results obtained and presented in Figure S63a. Figure S63b shows the HR-XRD rocking curve obtained in the vicinity of (004) reflection for a lattice matched GaInAs/InP epilayer. The FWHM of the epilayer peak is equal to 16.5 arcs. In addition, we noticed a large number of Pendellösung fringes, indicating the formation of high crystalline quality layer with a sharp interface. Lattice mismatch is found to be -85 ppm, which corresponds to a layer composition of 53% In and 47% Ga.

An XRD mapping also assessed the epilayer lattice mismatch uniformity, and the measurement was performed following the pattern shown in Figure S63c. We estimated a deviation of 0.021%, which seems to be among the best values found in the literature up to now[222].

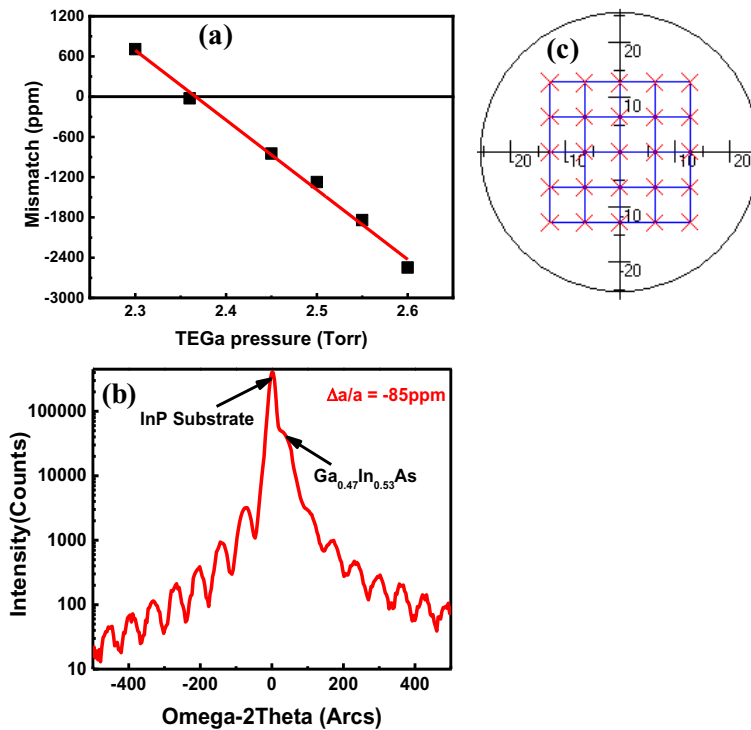


Figure S63: (color online) (a) Lattice mismatch as a function of TEGa pressure, (b) HR-XRD rocking curve of (004) reflection of a lattice matched GaInAs/InP layer grown at  $T_g = 500^\circ\text{C}$  and (c) pattern for the X-ray rocking curves mapping on 2-inch wafer.

#### IV.9.8 LTPL measurements of GaInAs epilayers grown by CBE technique

LTPL spectra performed at 32K on 2.5  $\mu\text{m}$  thick GaInAs epilayers grown by CBE and hybrid epitaxy are shown in Figure S64. Peaks observed at 0.799 eV are assigned to the GaInAs band-to-band emission. We found a FWHM value of 14 meV for the peak assigned to the GaInAs

epilayer grown by hybrid epitaxy and, respectively, 18 meV for peak assigned to GaInAs epilayer grown by CBE. These values suggest that, hybrid GaInAs epilayer has a higher purity and a better optical quality compared to the CBE GaInAs epilayer. These CBE as-grown layers have a background doping of  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  with electrons as majority carriers.

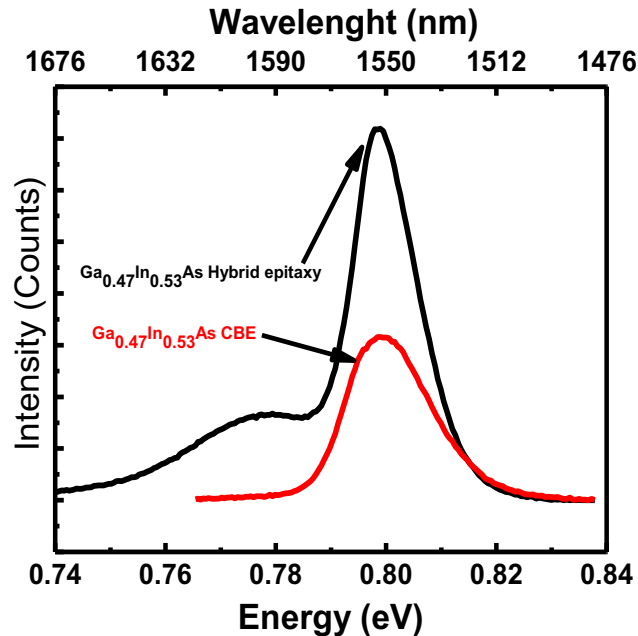


Figure S64: 32K LTPL spectra collected on 2.5  $\mu\text{m}$  thick GaInAs layers grown by hybrid epitaxy and CBE.

#### IV.9.9 Variation of In and Ga fractions in hybrid GaInAs epilayers as a function of $T_g$

As in the case of AlInAs epilayers, In fraction in the alloy was determined by Vegard's law. Ga fraction was deduced from the In fraction. Figure S65 illustrates the variation of In and Ga fractions in GaInAs epilayers grown by hybrid epitaxy as a function of  $T_g$ . We observe that an increment in  $T_g$  results in, concurrently, an enrichment of In and a depletion of Ga with the same proportion. Such a variation of In and Ga fractions suggests that there is no Ga desorption, but rather an enhancement of In incorporation. In the  $T_g$  range 520°C-530°C, a steady state of the mole fraction can be observed. Therefore, in this  $T_g$  range no In desorption was noticed, compared with what was reported previously in the literature[223].

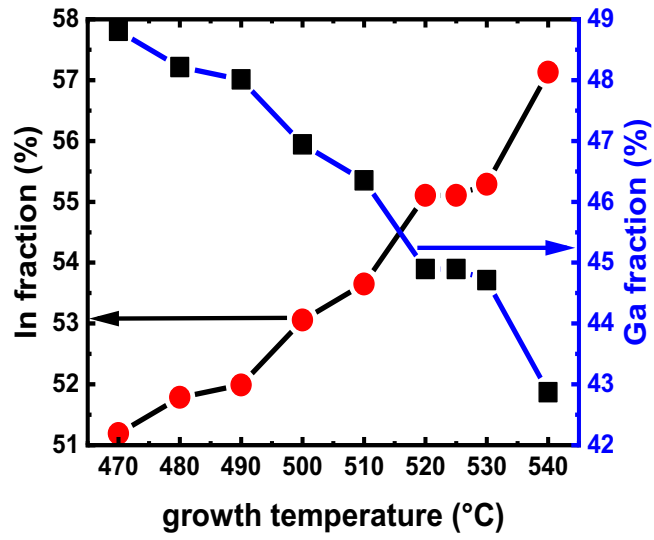


Figure S65: (Color online) In and Ga fractions determined for an GaInAs epilayer grown by hybrid epitaxy as a function growth temperature.

Dans les deux derniers chapitres, les matériaux du groupe IV (Ge) et du III-V (GaAs, GaInAs) de haute qualité ont été développés et caractérisés. On note que la combinaison de ces deux classes de matériaux rend possible des cellules solaires à quatre jonctions (4J) avec une efficacité de conversion pouvant dépasser les 50%. En effet, fabriquer et caractériser un dispositif optoélectronique permettrait de mettre en exergue la contribution active des propriétés des matériaux et du procédé de fabrication sur les performances du dispositif. La structure d'une telle cellule solaire 4J serait constituée de deux sous-cellules supérieures (2J supérieure) composées de matériaux III-V et de deux sous-cellules inférieures (2J inférieure) constituées de matériaux du groupe IV. Développer cette 4J passerait d'abord par le développement et l'optimisation des performances de chacune des 2J séparément. Dans le cadre de cette thèse, on va se concentrer sur les 2J supérieures, donc celles composées de matériaux III-V pour une future intégration dans les 4J III-V/IV. Mettre sur pied un dispositif optoélectronique (2J supérieure) requiert aussi bien une bonne qualité de structure épitaxiale qu'un procédé de fabrication adapté. Ces deux derniers points ont un impact direct sur les performances des dispositifs optoélectroniques. Ceci sera l'objet de notre prochain chapitre.

## **Chapitre V Article : Cellule solaire double jonction à base de matériaux III-V et impact sur des quatre jonctions III-V/IV**

*“Article: GaInP/GaAs dual-junction solar cells for concentrator photovoltaic quad-junction III-V/SiGeSn/Ge architectures”*

### **V.1 Avant-propos**

#### **Auteurs et affiliations :**

A. B. Pougoué Mbeunmi, A. Turala, R. Arvinte, C. E. Valdivia, K. Hinzer, R. Ares, A. Boucherif, S. Fafard: Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada

Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada

**Date d'acceptation :** En cours de soumission

**État de l'acceptation :**

**Revue :** Solar Energy

**Référence :**

**Titre français :** Cellules solaires à double jonction GaInP/GaAs pour des cellules photovoltaïques concentrées à quatre jonctions III-V/SiGeSn/Ge.

**Contribution de chacun des auteurs :**

**A. B. Pougoué Mbeunmi:** Conceptualization, Investigation, Visualization, Writing-Original Draft, Formal analysis, **A. Turala:** Investigation, Validation, Formal analysis, Writing -Review and Editing, **R. Arvinte:** Validation, Supervision, Writing - Review and Editing, **C. E. Valdivia:** Investigation, Formal analysis, Writing - Review & Editing, **K. Hinzer:** Supervision, Writing - Review & Editing, **R. Arès:** Supervision, Writing - Review & Editing, **A. Boucherif:** Validation, Supervision, Resources, Writing - Review & Editing, **Simon Fafard:** Conceptualization, Validation, Resources, Supervision, Writing - Review & Editing.

**Contribution au document** : Cette étude présente la conception et la fabrication d'une cellule solaire double jonction GaInP/GaAs pour une future intégration dans les cellules solaires quatre jonctions GaInP/GaAs/SiGeSn/Ge pour de plus hautes performances sous haute concentration. L'étude met en évidence les aspects susceptibles d'impacter directement les performances d'une telle cellule solaire tels que la structure épitaxiale de la double jonction, la géométrie de la grille de ligne de collecte de courant, la taille de la cellule, la réflexion de la surface.

**Résumé français** :

La combinaison de semi-conducteurs des groupes III-V avec le groupe IV présente un intérêt pour les cellules solaires à haute performance pour les applications photovoltaïques concentrées (CPV). Les cellules solaires pour concentration à quatre jonctions (4J) connectées en série ont le potentiel de produire des rendements plus élevés. Ici, nous étudions le bloc à deux jonctions (2J) GaInP/GaAs pour une future intégration avec les sous-cellules sous-jacentes du groupe IV (par exemple SiGeSn). Le présent travail valide donc la structure épitaxiale et le processus de fabrication pour un fonctionnement à haute concentration. La performance de la 2J est mesurée dans la plage de concentration ( $X$ ) de 100X-1000X pour des dispositifs dont la distance entre les lignes de grille varie de 125  $\mu\text{m}$  à 400  $\mu\text{m}$ . Les facteurs d'idéalité ( $n$ ) approchant l'unité par sous-cellule sont obtenus dans la gamme de 100X à 500X. En outre, différentes tailles de cellules solaires avec différentes lignes de grille sont présentées. Un facteur de remplissage ( $FF$ ) de 88.2% et une efficacité ( $E_{ff}$ ) de 31.1% à une concentration de 1000X sont mesurés pour des cellules solaires de  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  avec une distance entre les lignes de grille de 125  $\mu\text{m}$ . Ces résultats sont proches de l'état de l'art et peuvent donc constituer la base d'une 4J à haute performance avec des sous-cellules inférieures SiGeSn/Ge.



GaInP/GaAs dual-junction solar cells for concentrator photovoltaic quad-junction III-V/SiGeSn/Ge architectures

A. B. Pougoué Mbeunmi<sup>1,2</sup>, A. Turala<sup>1,2</sup>, R. Arvinte<sup>1,2</sup>, C. E. Valdivia<sup>3</sup>, K. Hinzer<sup>3</sup>, R. Ares<sup>1,2</sup>, A. Boucherif<sup>1,2,a)</sup>, S. Fafard<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Interdisciplinary Institute for Technological Innovation (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada

<sup>2</sup>Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada

<sup>3</sup>SUNLAB, Centre for Research in Photonics, University of Ottawa, Canada

<sup>a)</sup>Corresponding author e-mail: Abderraouf.Boucherif@USherbrooke.ca

## V.2 Abstract

Combining group III-V semiconductors with group IV semiconductors is of interest for high performance solar cells for concentrator photovoltaic (CPV) applications. Series-connected four-junction (4J) concentrator solar cells have the potential to yield higher efficiencies. Here, we investigate the 2-junction (2J) GaInP/GaAs building block for further integration with group IV (e.g. SiGeSn) bottom subcells. The present work therefore validates the epitaxial structure and the fabrication process for high concentration operation. The 2J performance is measured in the concentration (X) range of 100X-1000X for devices with gridline spacing varying from 125  $\mu\text{m}$  to 400  $\mu\text{m}$ . Ideality factors (n) approaching unity per subcell are obtained in the range of 100X to 500X. Also, different sizes of solar cells with various gridlines are presented. A fill factor (FF) of 88.2% and an efficiency (Eff) of 31.1% at a concentration around 1000X are measured for  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  solar cells with 125  $\mu\text{m}$  gridline spacing. These results are close to the state-of-the-art and can therefore form the basis for high performance 4J with SiGeSn/Ge bottom subcells.

**Keywords:** 2J GaInP/GaAs solar cells, CPV, Fill factor, gridline spacing, SiGeSn bottom subcell

## V.3 Highlights:

- Performance analysis of different sizes of 2J GaInP/GaAs solar cells under concentration with varied gridline designs.

- High-efficiency dual junction (2J) GaInP/GaAs reaching Eff ~ 31.1% at 1000 suns.
- High FF (88.2%) obtained under high concentration ratio of 1000 suns for smaller solar cells with 125  $\mu\text{m}$  as gridline spacing.
- 2J GaInP/GaAs heterostructure and fabrication process adequate for a 4J GaInP/GaAs/SiGeSn/Ge design.
- Significant decrease of FF with increase of concentration for wider gridline spacings.

## V.4 Introduction

III-V multijunction devices are of great interest for cost-efficient concentrator photovoltaic (CPV) applications, allowing high conversion efficiencies due to improved spectral management within subcells optimized for specific wavelength ranges. The approach has been generating interest for its potential to decrease the levelized cost of electricity (LCOE) under direct irradiance[224], [225]. Dual junction GaInP/GaAs devices have attracted attention for terrestrial and space applications[226], [227], [154]. However, due to the limited available choices in bandgap combinations, it is well-known that it is difficult to further improve the multijunction device efficiency without additional material developments and bandgaps engineering[43]. For example, the 4J design based on GaInP/Ga(In)As/GaInAsP/InGaAs has been studied by various groups[228], [229], [230], [231], [232] demonstrating record efficiencies. Nevertheless, only few reports have focused on the 4J configuration with group IV low bandgap subcells. For example, an approach to increase the conversion efficiency has been shown by combining group III-V materials with 1-eV bandgap group IV materials such as  $\text{Si}_{0.875}\text{Ge}_{0.11}\text{Sn}_{0.025}$  (hereafter SiGeSn)[233], [234], [235]. Indeed, the ternary SiGeSn alloys can also lead to strategic bandgap choices to match the absorption of the solar spectrum. The high-performance upper GaInP/GaAs tandem remains a key building block for these architectures. Therefore, in this study, we present the dual junction GaInP/GaAs solar cell characteristics of two different cell sizes with various gridline spacings, ranging from 125  $\mu\text{m}$  to 400  $\mu\text{m}$ . One key goal of this study is therefore to validate the fabrication techniques, the 2J GaInP/GaAs heterostructures, and the materials quality for future high-performance 4J solar cells.

## V.5 Four-Junction Solar Cells

Lattice-matched GaInP/Ga(In)As/Ge triple-junction (3J) solar cells have opened the way for higher solar-electric conversion efficiencies[231], [236]. However, the CPV performances can be improved by including additional bandgaps to the design of the multijunction solar cell and by perfecting the processes[237]. Improvements from the Ge-based 3J configuration is obtained by reducing the excess current from the Germanium (Ge) bottom cell[238], while increasing the voltage of the GaInP/Ga(In)As stack and improving the current-matching between the subcells. The theoretical optimum for a four-junction solar cell under AM1.5D spectral conditions can be

reached for a set of subcells with declining bandgap energies from bandgap energies of 1.9, 1.4, 1.0, 0.5 eV, presenting theoretical efficiencies beyond 50%[154], [41], [239]. Extensive research studies (experimental and modeling) have been carried out for the development of materials with low bandgap close to 1 eV and 0.5 eV. Different approaches can lead to 4J architectures. Examples include: 1) the use of dilute nitride materials[240]; 2) GaInP or AlGaAs (1.9 eV) followed by a GaAs (1.4 eV) and two GaInNAsSb subcells (1.2 eV, 0.9 eV), with an efficiency of  $36.5\% \pm 2\%$  under 100 suns; GaInP/GaAs/GaInNAs/Ge junction solar cell[241]; and 3) 1.88 eV GaInP/1.41 eV GaInAs/0.92 eV GaInNAs(Sb)/0.66 eV Ge junction solar cells[14]. The diluted nitride material junction approach is still under development since reports on GaInNAs layers grown by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) typically show relatively poor minority carrier transport properties, while GaInNAsSb cells require low background doping level of  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  and its growth on Ge substrates requires novel approaches.

Other reports of 4J architectures are 4) wafer-bonded 1.88 eV GaInP/1.44 eV GaAs//1.11 eV GaInAsP/0.7 eV GaInAs cells with efficiency of 44.7% under 297 suns[231], and 5) the inverted metamorphic (IMM) 1.8 eV GaInP/1.4 eV GaAs/GaInP graded buffer/1.0 eV GaInAs/GaInP graded buffer/0.7 eV GaInAs cell design with a 45.6% peak efficiency under 690 suns[242]. Furthermore, the metamorphic epitaxial approach has also evolved in recent years, with the 6J CPV cell now holding the record efficiency[157]. In any case, the difficulty in obtaining suitable 1.0 eV bandgap materials lattice-matched to GaAs and Ge subcells and the use of sacrificial materials have hindered the development of highly desirable lattice-matched four-junction solar cells. Concurrently, it has been reported that the 1-eV bandgap ternary group-IV alloy SiGeSn can result in subcells lattice-matched to Ge and GaAs[243]. Recent studies have shown the potential of the SiGeSn material for development of 4J solar cells with simulated efficiency of 48% under concentrated illumination[233], [244]. Architecture based on the 1-eV SiGeSn subcell appears closest to the optimum bandgap configuration for a 4J solar cell. To achieve optimal solar cell performance, both dual junction (group III-V for top cells and group IV bottom cells) require optimized designs. For example, one can squander up to 10% of the absolute efficiency[245] in an ideal four-junction configuration through extrinsic mechanisms, such as losses due to parasitic resistances, contact shading and front surface reflections. Therefore, understanding these mechanisms and reducing such losses is crucial for achieving high performance devices.

## V.6 Experimental approach

The 2J GaInP/GaAs solar cells reported in this study were grown by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) and fabricated at Université de Sherbrooke's 3IT labs using an adapted microfabrication process including a double antireflective coating (ARC) SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. We fabricated 2J solar cells with size of 3.8 × 3.8 mm<sup>2</sup> and 1.8 × 1.8 mm<sup>2</sup> using the same microfabrication process. Front and back contacts consist of Pd/Ge/Ti/Pd/Ag/Au and Pt/Ti/Pt/Au deposition, respectively. Solar cells performance parameters such as short circuit current ( $J_{sc}$ ), open circuit voltage ( $V_{oc}$ ), fill factor ( $FF$ ) and efficiency ( $Eff$ ) have been characterized under 1 sun and AM1.5D spectrum conditions using an Oriel-Newport Sol1A solar simulator, and also under concentrated light with concentration ratio ( $X$ ) varying from 100X to 1050X with a Sinton HCCT flash tester. The concentration ratio was varied by adjusting the distance between the flash tube and the sample. External quantum efficiency (EQE) measurements have been carried out by a PV Measurements Inc., QEX7 setup. Reflectance and internal quantum efficiency (IQE) measurements were carried out using an IQE200 Series system from Oriel Instruments.

## V.7 Analysis and discussion of the results

### V.7.1 Internal quantum efficiency (IQE) for 3.8 × 3.8 mm<sup>2</sup> solar cells

Figure 66 shows the experimental IQE on the 3.8 × 3.8 mm<sup>2</sup> solar cells with four different gridline spacings (itches) derived from the measured EQE and reflectance values. Due to the 1 × 1 mm<sup>2</sup> beam size, the external quantum efficiency has only been carried out on the larger 3.8 × 3.8 mm<sup>2</sup> size solar cells. The high measured IQE values demonstrate the good structural quality of the epitaxially grown 2J heterostructure. For energies greater than 2.5 eV, the decrease in IQE signal is typically associated with recombination due to impurity or doping in the emitter or/and window layers[246]. While the top cell blue response can be improved by reducing the doping in these layers, it is typically a trade-off between the performance of the blue response and of the sheet conductivity. High sheet conductivity in the upper layers is a key parameter to reduce the resistive power losses at high-concentration[247], [248], [249], [250]. To further improve the top cell blue response, the ARC properties should be improved using customized dielectric layers and related fabrication process. As expected, a slight increase in EQE (not shown here) is observed for

increased gridline spacing due to reduced shadowing. Also for future work iterations it can be assumed that marginal improvements to the ARC, window layer, and additional bandgap adjustments of the top cell using the GaInP ordering/disordering[251] growth process will result in further enhancements of the IQE. It should be noted that T. Masuda et al.[182] observed that an appropriate window layer can enhance GaInP IQE by 15%-25%. Moreover, we carried out a typical modeling of a standard 2J GaInP/GaAs solar cell (not shown here) and obtained an increase of 2% of  $J_{sc}$  for a 30% decrease of reflectance between 300 nm and 400 nm. The effect of bandgap change is observed to be less pronounced with the improvement of the ARC. From the modeling, we obtained that for an absolute difference of 0.08 eV of GaInP bandgap, the absolute difference on  $J_{sc}$  is 0.07 mA/cm<sup>2</sup> for an ARC with 30% less reflectance between 300 nm and 400 nm.

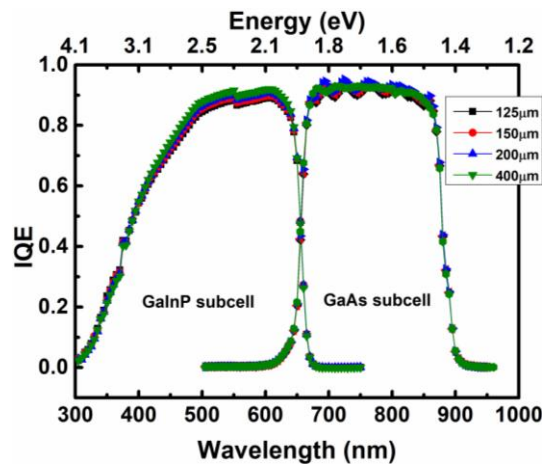


Figure 66 : (Color online) Internal quantum efficiency (IQE) with various gridline spacings (125, 150, 200, and 400  $\mu\text{m}$ ) on  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  2J GaInP/GaAs solar cells.

#### V.7.2 Reflectance of subcells of $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$ size 2J solar cells

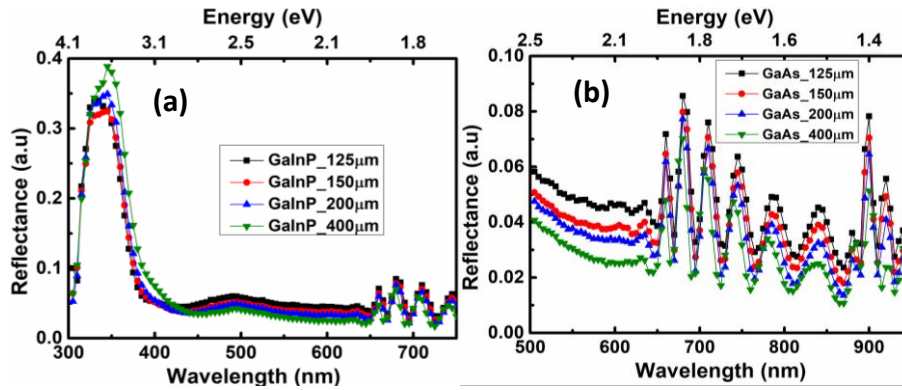


Figure 67 : (Color online) Reflectance curves of (a) GaInP subcell and (b) GaAs subcell with various pitches.

As mentioned previously, reflectance measurements have been carried out only on  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  size solar cells due to the diameter of the beam for the available setup. But Figure 67 displays the reflectance spectrum for both GaInP (Figure 67(a)) and GaAs (Figure 67(b)) subcell with different pitches. In the case of GaAs subcell with, we observed that an increase in gridline spacing results in lower cell reflectance. So as expected, a wider gridline spacing leads to smaller grid shadowing (reflection) and thus, lower reflected light. The higher reflectance of the solar cells is observed in the short wavelength range. Therefore as previously mentioned, the ARC would benefit from some further optimization to improve the top cell generated photocurrent and power conversion efficiency[232]. However, the same trend is not observed for wavelength lower than  $\sim 450 \text{ nm}$ . This is probably due to a non uniformity on ARC thickness.

### V.7.3 Short circuit current ( $J_{sc}$ ) of $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$ size 2J solar cells

Figure 68(a) displays the short circuit current densities ( $J_{sc}$ ) from both GaInP and GaAs subcells as a function of pitch for the  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  solar cells.

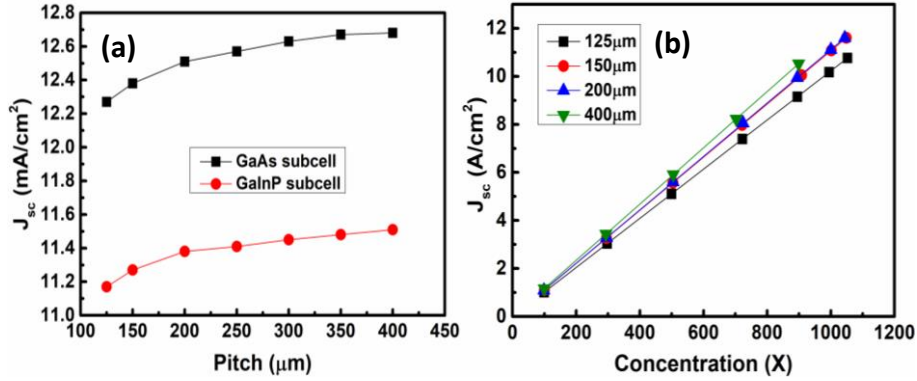


Figure 68 : (Color online) Short circuit current from (a) each subcell, and (b)  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  size 2J solar cell with various gridline spacings and under high concentration illumination.

The subcell currents are calculated by integrating the response of the cells over the AM1.5D spectrum. In case of both subcells we observed an increase of the  $J_{sc}$  with an increase in pitch due to the different shadowing ratios. A current mismatch of 10% is noticed showing a current-limited GaInP top subcell. This mismatch could be partially ascribed to the deposited ARC layer, which is more reflective in the near-UV region as demonstrated above. For example, D. J. Aiken[252] reported a modelled 2J GaInP/GaAs IQE with a limiting top subcell, a non-optimized and optimized double layer ARC (DLARC). The author reveals a reduction from 15% (with non-optimized DLARC) to 7% (with optimized DLARC) of the current mismatch. Furthermore, the design choice of junction thicknesses and the bandgap energies can also contribute to the current mismatch. This current-mismatch generates losses due to the series-connection design of the subcells[231]. Achieving a better current-matching would result in even better solar cells performance. For example, here an increase of the top subcell thickness would result in more light absorption in the top subcell, leading to an increase of its photocurrent and a reduction of the related photocarrier thermalization losses[154], [226].

The dependences with concentration of the  $J_{sc}$  from the  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  size 2J solar cells with various gridline spacings are shown in Figure 68(b). The  $J_{sc}$  increases in general with the gridline spacing and it increases linearly as expected with concentration. The highest increase rate being for the 400 μm pitch solar cells. The same trend has been reported in the literature[253]. An increase from 1.01 A/cm<sup>2</sup> at 99X to 9.15 A/cm<sup>2</sup> at 895X and 10.76 A/cm<sup>2</sup> at 1052X is observed for 125 μm pitch solar cells, while for 400 μm pitch cell an increase from 1.17 A/cm<sup>2</sup> at 100X to 10.52 A/cm<sup>2</sup> at 899X is obtained. The difference between them is attributed to the photocurrent losses



associated to grid shadowing. As expected, the shading is more important for lower pitches solar cell, leading to fewer photons that will reach the semiconductor and be absorbed[227]. Obviously, the shadow loss is proportional to the total area of the gridline spacing, which means higher  $J_{sc}$  for wider gridlines spacing. The  $J_{sc}$  at 1 sun determined on our solar cells is slightly lower as compared to other reported  $J_{sc}$  of 2J from top-performance devices[227], [254], [255]. Again, this can be explained by a non-optimized ARC and top cell thickness, as mentioned in the discussion of the IQE results.

#### V.7.4 Performances of $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$ size 2J solar cells

Most interestingly, the  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  and  $Eff$  as a function of concentration ratio for  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  solar cells and for different gridline spacings are presented in Figure 69(a), (b), (c) and (d), respectively.

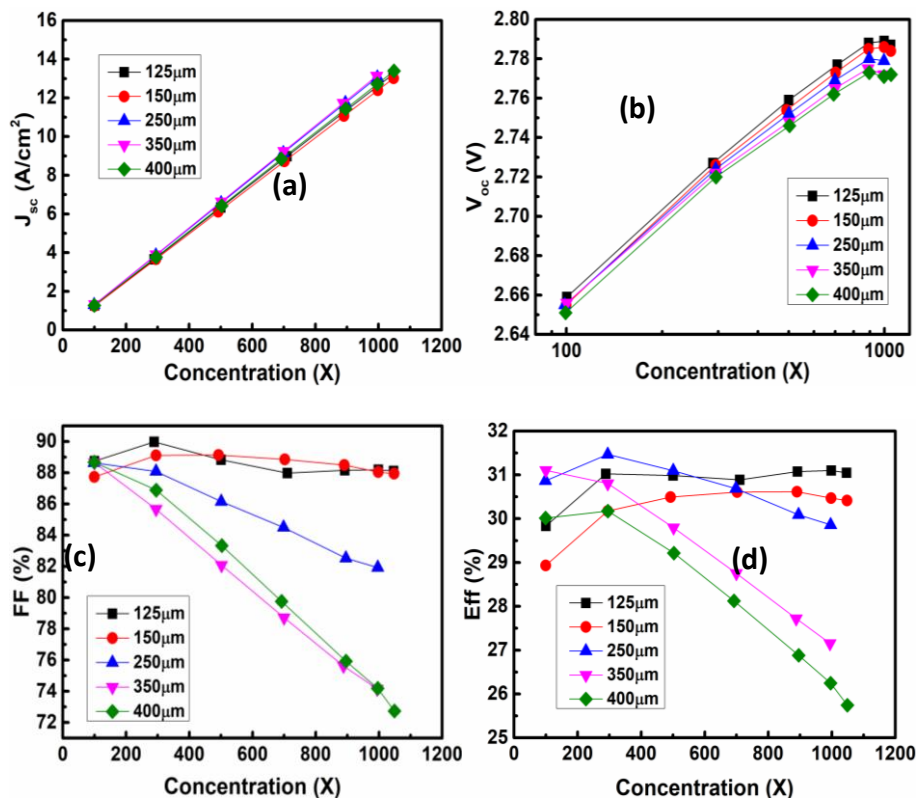


Figure 69 : (Color online) (a) Short circuit current, (b) open circuit voltage, (c) fill factor and (d) efficiency from  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  size 2J GaInP/GaAs solar cells with various gridline spacings under high concentration illumination.

As in the case of  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  solar cells, the  $J_{sc}$  exhibits a linear relationship with the concentration ratio. An increase from  $1.2 \text{ A/cm}^2$  at 100X to  $11.28 \text{ A/cm}^2$  at 892X and  $13.23 \text{ A/cm}^2$  at 1046X is observed for  $125 \text{ }\mu\text{m}$  pitch solar cells. The  $400 \text{ }\mu\text{m}$  pitch cell shows an increase of  $1.27 \text{ A/cm}^2$  at 99X to  $11.44 \text{ A/cm}^2$  at 896X and  $13.4 \text{ A/cm}^2$  at 1049X. The less significant effect of the grid shadowing on the photocurrent for  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  cells compared to  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  cells is here attributed to the solar cell size. Since both were fabricated simultaneously using the same fabrication process, the primary difference is area related. Reducing the solar cell size leads to more flexibility on gridline spacing design, and to solar cells with higher performance. The  $J_{sc}$  of the best smaller cells is closer to the values previously reported for top performance 2J cells. This is suggesting that the design and process may be closer to the optimum than anticipated by the results from the  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  solar cells.

$V_{oc}$  of  $2.79\text{V}$  and  $2.77\text{V}$  are found at 1000X for a pitch of  $125 \text{ }\mu\text{m}$  and  $400 \text{ }\mu\text{m}$ , respectively. This is shown in Figure 69(b). An increase in concentration results to a roughly logarithmically increase of the  $V_{oc}$  which follows the well-known relation (11)[256]:

$$V_{oc}(X=1) + n(kT/q)\ln X = V_{oc}(X) \quad (11)$$

where  $n$  is the effective diode ideality factor,  $k$  the Boltzmann constant and  $q$  the electron charge. The effective diode ideality factor was calculated from the linear fit of  $V_{oc}$  as a function of  $\ln X$  plot (e.g. Figure 69) and found to be 2.4 for  $125 \text{ }\mu\text{m}$  pitch, and 2.3 for the  $400 \text{ }\mu\text{m}$  pitch solar cell, respectively. This value is attributable to two subcells. Thus, an average on  $n \sim 1.2$  per subcell is deduced.

At a high concentration ratio, as displayed in Figure 69(b), a lower  $V_{oc}$  for the  $400 \text{ }\mu\text{m}$  pitch solar cell is observed compared to the one of  $125 \text{ }\mu\text{m}$  pitch solar cell. Moreover, this difference is translated in the ideality factor  $n$  which depends slightly on the gridline spacing of solar cells. The perimeter-to-area ratio in these solar cells is the same since both pitch solar cells have the same size. It is noteworthy to mention that a lower  $V_{oc}$  in the range of [2 to 4] mV and [7 to 19] mV can be observed for  $125 \text{ }\mu\text{m}$  and  $400 \text{ }\mu\text{m}$  respectively, compared to  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  solar cells (not shown here).. With perimeter-to-area ratio variations, the  $V_{oc}$  decrease is observed due to perimeter recombination, especially at lower concentration ratio. Since the measurements of the fabricated 2J solar cells characteristics under concentrated illumination are carried out in a pulse test, we considered that no heat is generated at the solar cells. Nonetheless, the slight  $V_{oc}$  deviations from

the logarithmic tendency at high concentration ratios suggest the presence of low residual power losses. This is most likely caused by the remaining series resistance in the lateral photocurrent transport[257].

As presented in Figure 69(c) and (d), an increase in concentration leads to a decrease of both  $FF$  and  $Eff$  of the 2J solar cells. Moreover, an increase of the gridline spacing (e.g. for 350  $\mu\text{m}$  and 400  $\mu\text{m}$ ) of the cells shows a more significant decrease of the  $FF$  and  $Eff$  with concentration. It should be noted that the efficiency calculation takes into account a contribution from the cell perimeter area of 0.34  $\text{mm}^2$  for  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  solar cells, which is outside the busbar area. The overall uncertainty on the measured efficiency was estimated to be a relative +/-10%. This uncertainty included uncertainties on the positioning of the source in the concentration measurements, uncertainties on the calibration of the equipment, and uncertainties due to spectral deviations of the solar simulator. In case of solar cells with 125  $\mu\text{m}$  pitch we found a  $FF = 88.7\%$  and  $Eff = 29.8\%$  at 100X, while for 400  $\mu\text{m}$  pitch solar cells a  $FF = 88.6\%$  and  $Eff = 30\%$  at 99X are found. At higher concentrated illumination the solar cells with 125  $\mu\text{m}$  and 400  $\mu\text{m}$  pitch display a  $FF = 88.2\%$  ( $Eff = 31.1\%$  at 998X) and  $FF = 74.2\%$  ( $Eff = 26.2\%$  at 996X), respectively. At even higher concentration of 1046X the  $FF$  and  $Eff$  remain high ( $FF = 88.1\%$  and  $Eff = 31\%$ ) for solar cell with 125  $\mu\text{m}$  pitch. This clearly is demonstrating good performance for CPV applications, which is promising for future 4J CPV cells. The decrease in  $FF$  and  $Eff$  of solar cells with wider gridline spacings with the increase in  $X$  can be assigned to resistive losses from the grid and sheet resistance of the top cell upper layers. Also, as expected, the effect of the gridline spacing is more pronounced at higher concentrated illumination.

When comparing to the performance ( $FF$  and  $Eff$  not shown here) of the  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  size solar cells with various gridline spacings with the ones of  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  size solar cells (various pitches), a higher  $FF$  and  $Eff$  is observed under high concentration illumination for smaller size solar cells. This can be explained by lower resistive losses attributed to a smaller size of the cell.

#### V.7.5 Gridline optimization

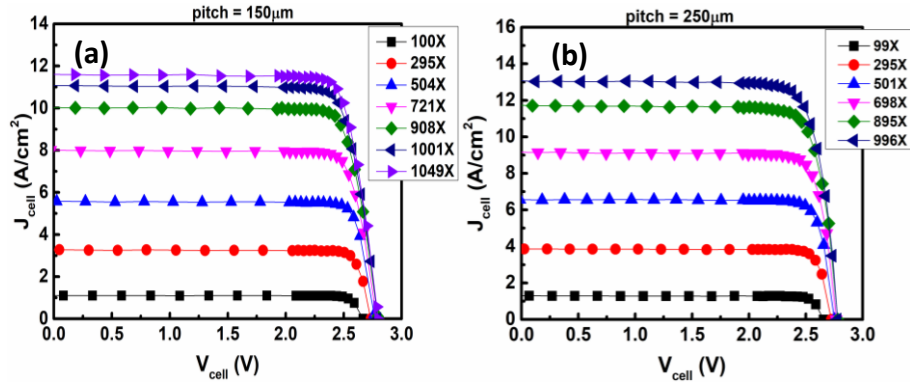


Figure 70 : (Color online) J-V characteristic curves for (a)  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  cells with  $150 \mu\text{m}$  pitch and (b)  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  solar cells with  $250 \mu\text{m}$  pitch.

Figure 70 illustrates the J-V characteristics of  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  (Figure 70(a)) and  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  (Figure 70(b)) size solar cells with  $150 \mu\text{m}$  and  $250 \mu\text{m}$  pitch, respectively under various concentrations. The J-V curves of the measured solar cells clearly have great characteristics with no significant shunting and very low series resistance, and thus the high  $FF$  value extracted above (see Figure 69(c)). It is known that the resistance of gridlines, determined by the metal resistivity and a cross-section of a finger, will also have an impact on the series resistance. The results obtained here demonstrate that the high metal height-to-width aspect ratio used in our process is suitable for CPV solar cells. The gridline materials, the technology of deposition and the geometry of gridlines selected for this study fulfill the conditions for a design-for-manufacturing industrial fabrication process. In a 4J configuration, these aspects are still determined by the upper subcell behavior. We therefore expect the same process to be adequate for a 4J GaInP/GaAs/SiGeSn/Ge design.

## V.8 Conclusion

Dual-junction (2J) GaInP/GaAs solar cell structures have been grown by MOCVD and fabricated at Université de Sherbrooke's 3IT prototyping labs. At concentration exceeding 1000X, a conversion efficiency of 31% was obtained for  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  size solar cells with a  $125 \mu\text{m}$  pitch. Despite the slightly lower  $J_{sc}$  and  $V_{oc}$  obtained, our solar cells performance are in the range of state-of-the-art cells (32.6% at 1000X[37] and 35.5% at 38X[258]). Different pitches have been studied in order to assess their performance in the context of their future utilization as top subcells for 4J III-V/SiGeSn solar cells. The IQE was found to be  $\sim 0.92$  at 550 nm and higher between 680 nm

and 810 nm for  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  2J GaInP/ GaAs solar cells with a 125  $\mu\text{m}$  pitch. For the lowest pitch solar cell with sizes of  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  and  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$ , the  $FF$  was found to be 85% and 88.2% at a concentration calibrated at 1000X, respectively. Therefore, the 2J structure can be integrated with the SiGeSn bottom cells to achieve high-performance four-junction cells.

## V.9 Acknowledgments

The authors would like to thank Rob Hunter, Mohamed El-Gahouchi, Mohammad Reza Aziziyan for scientific discussions, the 3IT technical staff for the technical help, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), and the Fonds de Recherche du Quebec-Nature et Technologies (FRQNT) for financial support. We would also like to thank CMC for their funding contributions.

Dans cette thèse sont présentées des approches pouvant répondre à ces défis tout en obtenant des matériaux de bonne qualité cristalline, structurale, morphologique et d'une bonne pureté. De telles approches pourraient être prometteuses pour la mise sur pied des dispositifs optoélectroniques (MJSCs, APDs) à haute performance et à potentiel bas coût. On a étudié dans un premier temps (chapitre III), la technique épitaxiale « épitaxie par jet chimique » (CBE). Elle est considérée comme une union de la MOCVD (sources/précurseurs vapeur) de la MBE (chambre de croissance sous vide). Ceci a permis d'investiguer le développement simultané de matériaux III-V (GaAs) et le Ge dans la même chambre de croissance. Le Ge avec une épaisseur de 1.25  $\mu\text{m}$  et le GaAs, déposés dans la même chambre d'épitaxie CBE ne résultent en aucun changement sur les propriétés cristallines de la couche de GaAs et Ge. Cependant, un fort effet mémoire du Ge sur les propriétés optiques et électroniques du GaAs a été observé. Pour le bâti utilisé, l'effet mémoire se traduit par un changement du type de conduction du matériau passant du type p au type n. Il s'agit donc d'une augmentation de la densité de porteur résiduelle dans le GaAs (ANNEXE II). De plus, le déplacement de la transition excitonique photoluminescente vers les hautes longueurs d'onde a été aussi observé. La présence du dopage Ge résiduel dans la matrice GaAs a été confirmée par les mesures SIMS ainsi que par photoluminescence avec un pic à une énergie 1.4779 eV. Ce dernier pic est attribué à la présence d'impuretés Ge sur des sites de As ( $\text{Ge}_{\text{As}}$ ). Différentes approches ont été utilisées afin de réduire cet effet mémoire. On a appliqué successivement les quatre méthodes ci-dessous (le point de départ de chaque méthode étant la limite de la méthode précédente appliquée). On a (i) recuit de la chambre de croissance à 400°C durant 4 heures (ii) recuit de la chambre à la même température en y ajoutant un flux d'arsine de 5 Torr dans la chambre de croissance (iii) recuit à 550°C durant 2 heures plus une étape de pompage pendant 2 heures et 30 minutes à 250°C (expérience répétée une fois), et (iv) recuit à 500°C durant 4 jours. Au terme de l'application de ces approches, une réduction de l'effet mémoire du Ge dans la chambre de croissance par plus d'un ordre de grandeur a été observé allant de  $5.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . L'effet mémoire du Ge n'a pas totalement été éliminé, ce qui va limiter les applications des couches qu'on peut croître avec contrôle dans le même réacteur, à moins de faire un nettoyage complet du réacteur. En effet, pour des dopages  $\leq 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (cas des couches d'absorption ou multiplications dans les APDs), il deviendra difficile d'avoir un bon contrôle sur la qualité des couches III-V. Cependant, la réduction de l'effet mémoire obtenu rend possible la croissance avec

un bon contrôle de qualité dans le même réacteur, de Ge et de GaAs comme couche de contact ( $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), couche tampon ( $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), émetteur ( $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), jonction tunnel ( $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) dans le cas des cellules solaires et/ou comme collecteur ( $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) dans le cas de transistors bipolaires à hétérojonction. On note qu'une réduction de l'effet mémoire du Ge à des valeurs plus basses voire son élimination complète, serait un meilleur scénario et agrandirait les champs d'application d'une telle couche III-V crue dans le même bâti avec du Ge.

La combinaison de III-V tel que le GaInP, Ga(In)As, GaAs et Ge mène à des dispositifs de hautes performances. Il est également important d'optimiser la croissance III-V. Dans ces travaux (présentés au chapitre IV), la croissance d'une haute qualité et pureté de GaInAs/InP a été investiguée au moyen de la technique d'épitaxie CBE standard et de l'épitaxie hybride CBE qu'on a développée. La technique CBE standard n'utilisant que des précurseurs organométalliques en groupe III et des sources hydrures en groupe V a démontré à la température de croissance  $T = 500^\circ\text{C}$ , une couche de GaInAs de haute qualité cristalline et une bonne uniformité ( $\pm 0.026\%$ ) sur du 2 pouces, ainsi qu'une densité de porteur résiduelle de l'ordre de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Dans le souci de réduire cette densité résiduelle afin de répondre aux propriétés de couche d'absorption pour des photodiodes à avalanche à haute performance, on a procédé au remplacement de la source gazeuse d'In (TMIn) par une source solide pure d'In. Cette technique qu'on a appelée *Hybrid Epitaxy* (*Épitaxie hybride*) a permis de développer avec notre réacteur des couches de GaInAs d'une homogénéité et de qualité cristalline similaire à celle développée par la CBE standard. La morphologie de surface est aussi satisfaisante ( $\leq 1 \text{ nm}$ ) pour la même température de croissance qu'en CBE standard. Cependant la densité résiduelle de porteur ( $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) est plus faible que celle obtenue par CBE standard. Une plus faible FWHM (9.7 meV) de la transition excitonique a été obtenue à 32K, comparée à 18 meV dans le cas de CBE standard. Ces paramètres attestent une meilleure pureté du ternaire épitaxié par la *Hybrid Epitaxy*. Une telle pureté est nécessaire pour l'amélioration de la sensibilité des APDs et pour leur fonctionnement en polarisation inverse. Cependant, on note que les conditions de croissance ayant permis d'obtenir des propriétés matériaux satisfaisantes ne sont pas encore les conditions optimales. Ceci est dû à la présence d'une décomposition spinodale du matériau. Cet effet est connu pour dégrader les propriétés électroniques et morphologiques du matériau. Des tests de croissance à plus hautes températures ont permis d'observer la disparition de ce phénomène. Ainsi, il est donc évident que des conditions

de croissance mieux adaptées déboucheront par épitaxie hybride sur des couches de GaInAs de bien meilleure qualité et pureté. L'approche ouvre la voie vers des APDs plus performants.

Une fois les matériaux de haute qualité développés, il est nécessaire d'appliquer un procédé de fabrication optimisé dans le but d'obtenir des dispositifs optoélectroniques de haute performance pouvant satisfaire aux besoins de la société. Afin de valider le procédé de fabrication, on l'a appliqué sur la structure épitaxiale d'une cellule solaire à double jonction GaInP/GaAs qu'on a développée (voir chapitre V). Le procédé inclut la déposition d'une double couche antireflet ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ). L'étude sur la double jonction est une première étape en vue d'une future implémentation dans des cellules à quatre jonctions plus performantes dans le CPV. Les matériaux III-V (sous cellules supérieures) et les matériaux du groupe IV (sous cellules inférieures) constituent la structure 4J. L'optimisation de l'architecture des lignes de collecte de courant (lignes de contact) et la taille de la cellule ont eu un effet significatif sur ses paramètres de performance ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$ ,  $Eff$ ). L'effet est surtout notable à haute concentration. Il a été observé que  $J_{sc}$  et  $V_{oc}$  augmentent avec la concentration lumineuse de façon linéaire et logarithmique, respectivement. On a démontré que la cellule limitante de cette MJSC est la sous cellule de GaInP. On a attribué son légèrement plus faible courant à la double couche antireflet non optimisée. Ce résultat a été supporté par des mesures de réflectance. L'équilibre de courant peut possiblement aussi être amélioré avec les paramètres épitaxiaux des matériaux de cette sous-cellule (épaisseur, énergie de bande interdite). Un facteur d'idéalité de 1.2 par cellule a été obtenu. Ceci suggère que le courant total est dominé par le courant de diffusion. Des chutes importantes du  $FF$  et de  $Eff$  pour des concentrations très élevées sont observées. Elles sont attribuées aux pertes résistives. Les cellules de plus petite taille physique ( $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$ ), et avec les espacements entre lignes de contact les plus petites ( $125 \text{ }\mu\text{m}$ ), ont donné les  $FF$  et  $Eff$  les plus élevés ( $FF = 88.2\%$  et  $Eff = 31\%$  à une concentration de 1000X). Ces résultats sont du calibre de l'état de l'art dans le domaine. Malgré la plus faible qualité de la couche antireflet, les performances des cellules solaires obtenues ont permis de valider aussi bien la structure épitaxiale que le procédé de fabrication. On a ainsi confirmé une première tentative d'implémentation de la structure et du procédé de fabrication pour des cellules 4J. D'autres optimisations de la cellule GaInP pourraient donner des gains de performances additionnelles. Par ailleurs, les résultats obtenus ont permis d'affirmer que la combinaison de matériaux (Pd, Ge, Pt, Au, Ag) constituant les lignes de grilles, la technologie de dépôt et la géométrie des lignes de grille sélectionnées remplissent les conditions d'un



DFM (Design-for-Manufacturing). Tous ces aspects importent pour un processus de fabrication industrielle.

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse et les résultats obtenus laissent entrevoir des axes intéressants qui pourraient être explorés dans le futur :

- Étudier l'effet du système de pompage, de la pression pendant la croissance et l'effet de l'épaisseur de Ge déposé sur l'effet mémoire du Ge dans le III-V (GaAs, GaInAs). Cette étude peut comprendre les deux classes de matériaux épitaxiés dans le réacteur CBE.
- Étudier l'inter diffusion d'élément III, IV et V en fonction des paramètres de croissance lors de la croissance IV/III-V et/ou III-V/IV.
- Réaliser la croissance par la méthode « *Hybrid Epitaxy* » d'une structure complète de photodiode à avalanche basée sur les alliages GaInAs/AlInAs (absorption/multiplication) et tester la vitesse et la sensibilité du dispositif.
- Implémenter la 2J GaInP/GaAs développées dans les travaux de thèse, dans une 4J GaInP/GaAs/SiGeSn/Ge et appliquer le procédé de fabrication. Puis effectuer un test des paramètres de performance de la cellule à haute concentration (1000X et supérieure).

## **Annexe I**

### **Brèves généralités sur la fabrication de dispositif**

Après l'épithaxie, il est nécessaire d'effectuer un procédé de fabrication incluant plusieurs étapes afin d'obtenir un dispositif dont les performances peuvent être évaluées. Ces performances renseignent aussi bien sur la qualité de l'épithaxie que du procédé de fabrication. Ce procédé de fabrication se déroule systématiquement dans un environnement où le potentiel contamination même à l'ordre nanométrique est minimisé et communément appelé salle blanche (classe 100). Divers procédés de fabrication existent[259], [260] variant d'un groupe de recherche à l'autre, d'un dispositif à l'autre, cependant des étapes clés peuvent être répertoriées dans un procédé de fabrication. Parmi ces étapes, on a:

#### **I.1 La photolithographie**

L'architecture de la cellule (dimensions, tranchées, grille des contacts) est généralement définie par des processus de photolithographie. La photolithographie peut être définie comme une technique de microfabrication visant à reproduire sur une structure épithaxiale, ou sur un substrat, l'image d'un masque. Elle est constituée de plusieurs étapes qui sont entre autres : (i) dépôt d'une résine (positive ou négative) sensible à la lumière encore appelée « photorésine » par enduction ou par centrifugation (ii) exposition aux UV (ultraviolet) de l'échantillon recouvert de photorésine, à travers un masque (potentiellement en chrome) sur lequel les motifs à reproduire sont imprimés (iii) utilisation d'un développeur afin d'éliminer la photorésine modifiée chimiquement lors de l'étape d'exposition (iv) nettoyage (rinçage au solvant ou exposition au plasma à oxygène) de la photorésine restante et non utile à la suite du procédé.

#### **I.2 Le soulèvement**

En anglais « lift-off », le soulèvement est une technique additive de fabrication qui vise à structurer la surface du substrat ou de la couche épithaxiale au moyen d'une couche sacrificielle (couche à soulever et donc à enlever). Cette technique est utilisée aussi bien pour soulever de la résine, du métal[259], [261] que des couches épithaxiales[262], [263].

#### **I.3 Dépôt du métal**

Dans le cadre par exemple des cellules solaires, la collecte du courant (circulation des porteurs photogénérés) généré par cellule se fait au moyen des lignes de métal encore appelées contacts. Afin de former de bon contact ohmique, il est nécessaire que la couche semi-conductrice en contact (encore appelée couche de contact) avec le métal soit hautement dopée ( $> 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Il existe principalement en général deux principales méthodes de dépôt des contacts métalliques (processus précédé d'une étape de désoxydation au HF ou au BOE) : l'évaporation (directionnelle et moins bonne adhésion du métal sur le semi-conducteur) et la pulvérisation (moins directionnelle et meilleure adhésion du métal au semiconducteur).

Après le dépôt des contacts, un recuit est généralement recommandé afin de diminuer la résistance des contacts et les rendre ohmiques. À travers ce process, on vise à améliorer la résistivité spécifique des contacts ainsi que leur adhérence sur le semiconducteur (couche de contact). Il est important de bien choisir la température de recuit afin d'éviter que le métal ne diffuse trop profondément dans le semiconducteur, car cela pourrait conduire à court-circuiter la jonction. Mais un peu de diffusion du métal dans la couche de contact est souhaitable, parce que cela améliore le contact.

Plusieurs études sur les effets de la nature du contact et de leur recuit peuvent être trouvées dans la littérature[264], [265], [266].

Dans le cas d'une cellule solaire par exemple, la distance entre les lignes de métal aussi bien que leur géométrie et la taille de la cellule présentent un effet important sur les paramètres de performances de la cellule solaire ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$ ,  $Eff$ ). Cela pourrait donc constituer un facteur limitant à la commercialisation de cellule solaire, d'où la nécessité de mettre sur pied des procédés de fabrication rentable pour le produit fini[267], [253].

#### **I.4 Gravure**

La gravure d'un matériau semi-conducteur est le procédé par lequel ce dernier est enlevé avec pour but de définir des motifs sur le substrat ou la structure épitaxiale. Elle peut se faire par voie physique (gravure sèche)[268] ou par voie chimique (gravure humide)[269] et dépend fortement de la classe de semiconducteur. Parmi les techniques de gravure sèches, on distingue la gravure plasma[270], où la surface semi-conductrice se fait graver sous l'effet d'un bombardement d'ions  $\text{Ar}^+$ . Le deuxième type de gravure sèche est la gravure ionique réactive[271] combinaison du bombardement ionique et d'une attaque chimique. La gravure sèche a l'avantage d'être anisotrope

comparé à la gravure humide, mais peut faire apparaître des défauts de gravure. Parmi les procédés de gravure humide, on distingue principalement deux classes : les sélectives et les non sélectives.

## **Annexe II**

### **Effet mémoire du Ge dans un réacteur III-V de CBE**

*“Growth and Memory Effect of Ge in GaAs Epilayers Grown in UHV Environment Using IBGe”*

#### **II.1 Avant-propos**

##### **Auteurs et affiliations :**

A. B. Pougoué Mbeunmi, R. Arvinte, M. R. Aziziyan, R. Arès, S. Fafard, A. Boucherif : Interdisciplinary Institute for Technological Innovation (3IT), CNRS UMI-3463, Université de Sherbrooke, 3000 boul. de l'Université, Sherbrooke, Québec J1K 0A5, Canada.

**Date d'acceptation :** 23 Octobre 2019

**État de l'acceptation :** Version finale publiée

**Revue :** Electrochemical Society Transaction (ECST)

**Référence :** [46]

**Titre français :** Croissance et effet de mémoire des couches de Ge sur GaAs épitaxiées dans un environnement UHV à l'aide d'IBGe

**Contribution au document :** Cet article de conférence contribue à la thèse en présentant l'investigation de la croissance de germanium (Ge) par la CBE et son effet mémoire sur les propriétés des couches de GaAs crues dans le même réacteur d'épitaxie.

##### **Résumé français :**

La croissance du Germanium (Ge) avec l'iso-butyl germane (IBGe) comme source de germanium et l'étude de l'effet mémoire du Ge dans les couches de GaAs crues en environnement UHV (réacteur d'épitaxie par faisceau chimique CBE) sont présentées. Des couches de Ge de haute qualité ont été crues et un fort effet mémoire du Ge a été trouvé dans des couches de GaAs crues dans le même réacteur.

## Growth and Memory Effect of Ge in GaAs Epilayers Grown in UHV Environment Using IBGe

A. B. Pougoué Mbeunmi<sup>a,b</sup>, R. Arvinte<sup>a,c</sup>, M. R. Aziziyan<sup>a,b</sup>, R. Arès<sup>a,b</sup>, S. Fafard<sup>a,b</sup>, and A. Boucherif<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Interdisciplinary Institute for Technological Innovation (3IT), CNRS UMI-3463, Université de Sherbrooke, 3000 boul. de l'Université, Sherbrooke, Québec J1K 0A5, Canada

<sup>b</sup> Department of Electrical and Computer Engineering, Faculty of Engineering, Université de Sherbrooke, 2500 boul. de l'Université, Sherbrooke, Québec J1K 2R1, Canada

<sup>c</sup> Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Université de Sherbrooke, 2500 boul. de l'Université, Sherbrooke, Québec J1K 2R1, Canada

**I.2 Abstract:** The growth of Germanium (Ge) with iso-butyl germane (IBGe) as germanium source and the study of Ge memory effect in GaAs grown in UHV environment (Chemical beam epitaxy CBE reactor) is presented. High quality Ge epilayers were grown and a strong Ge memory effect was found in GaAs epilayers grown in the same reactor.

### II.3 Introduction

Germanium (Ge) shows a great interest for optoelectronic and microelectronic technology. With its low band gap (0.66 eV) and high absorption coefficient ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) in the wavelength range 1  $\mu\text{m}$  to 1.5  $\mu\text{m}$ , Ge is very attractive for photovoltaic, infrared detection and thermophotovoltaic (TPV) conversion. Knowing that Ge has a lattice parameter similar to that of GaAs,  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  and  $\text{AlGaAs}$ , lattice matched epitaxial growth of heterostructures with minimal generation of dislocations can be carried out. This opens a wide range in the design and realization of new heterostructures for high efficiency solar cells for space and terrestrial applications[40]. In fact, high efficiency multijunction solar cells such as triple junction (TJ) based on lattice mismatched

InGaP/InGaAs/Ge show nowadays a conversion efficiency beyond 40% [164]. In such a structure, Ge junction is used to convert the part of solar spectrum between 0.66 and 1.4 eV [40]. The growth combination of  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  with GaAs-based III–V compound semiconductor, introduces new opportunities for integration of III–V materials on silicon (Si) devices [18], such as solar cells and high-speed electronics [40]. In TPV devices, Ge sub cells are employed instead of GaSb and several research groups are working on developing new ways to reduce the TPV system cost by using Ge [40]. III-V multijunction solar cells require the growth of III-V structures usually on Ge substrates or even employing several nm of Ge as base cell. An easier approach will be the growth of solar cell structure, by group IV and III-V materials in the same reactor chamber. Such an approach was previously reported in literature for metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) and molecular beam epitaxy (MBE) [18], [163] displaying a strong Ge memory effect in III-V semiconductor such as GaAs and limiting the growth of high quality III-V layers. In this study, we investigate the growth of Ge by iso-butyl germane (IBGe) as Ge source on GaAs substrates under ultra-high vacuum (UHV) environment. An important interest was given to the Ge growth and study of the memory effect of Ge in GaAs epilayer in the reactor chamber. High resolution X-ray diffraction (HR-XRD) were carried out to study the structural properties of grown Ge and III-V layers. The Ge background doping was determined by Hall effect measurements.

## II.4 Results and Discussions

### II.4.1 Approach

The epitaxial growth was carried out in a VG Semicon VG90H Chemical Beam epitaxy (CBE) reactor equipped with IBGe as Ge source, high purity (6N5) thermally cracked  $\text{AsH}_3$  and triethylgallium (TEGa) as arsenic and gallium sources, respectively. Semi insulating GaAs (S-I GaAs) were used as substrates for the growth of Ge and GaAs layers.

### II.4.2 Growth of Ge on S-I GaAs

To confirm the crystalline structure of the grown Ge layers, HR-XRD measurements have been performed. Figure 71 shows the X-ray rocking curve of the symmetrical (004) reflection. It can be noticed the presence of two peaks attributed to Ge epilayer and GaAs substrate. Moreover, the appearance of Pendellösung fringes indicates a high crystalline quality and good interface between

Ge and GaAs. Based on these fringes a  $\sim 620$  nm thick Ge epilayer was calculated which agrees with the thickness obtained by secondary electron microscopy (SEM).

#### I.4.3 Growth of GaAs on S-I GaAs

Figure 72 displays the HR-XRD rocking curve obtained on GaAs epilayer before the use of Ge source and after. We can notice that the crystalline structure of GaAs layer before and after Ge remains similar. Therefore, the impact of Ge at the structural level remains unnoticeable.

In our UHV chamber the background doping in GaAs was found to be in the range  $5 \times 10^{15}$  to  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (with holes as majority carriers) when no Ge source was used. Since the memory effect is an expected consequence of using Ge source in the same chamber, Hall effect measurements on GaAs epilayers were carried out. Therefore, we have found that the background doping in the reactor chamber increased up to  $5.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  with electrons as majority carriers. This can be explained by the fact that Ge acts as donor in GaAs[18]. Such a strong memory effect of Ge limits the growth of III-V heterostructures for solar cells. To reduce the strong Ge memory effect in our reactor, various methods are under study. An annealing of the reactor under  $\text{AsH}_3$  flow showed a Ge background doping decrease up to  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . This result seems encouraging and additional methods to reduce further the memory effect are under study.

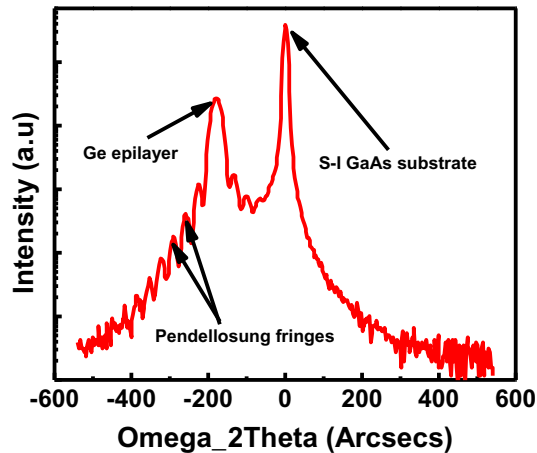


Figure 71: HR-XRD rocking curve of (004) reflection of Ge/GaAs structure.



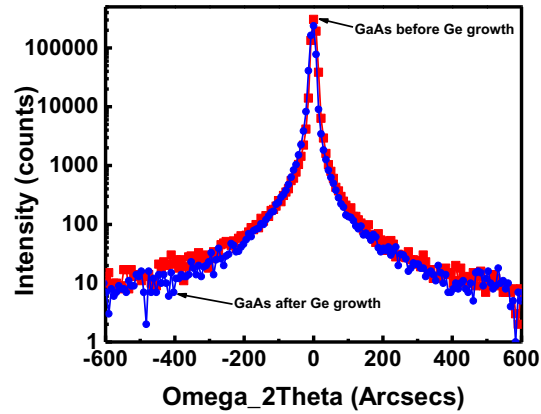


Figure 72: HR-XRD rocking curve of (004) reflection of GaAs/GaAs structure, before (line + square symbol) and after (line + circular symbols) employ of Ge source.

## II.5 Conclusion

The growth of Ge in UHV environment was studied indicating a high crystalline quality of Ge epilayers grown on GaAs substrates. Hall effect measurements have shown a strong memory effect of Ge in GaAs, with a background doping in the range  $5.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . To decrease this high background doping in our CBE reactor, different methods are under study. An annealing under  $\text{AsH}_3$  flow leads to a small reduction of Ge background doping in GaAs in the range  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . These results are highly interesting for photovoltaic applications.

## **Annexe III**

### **Cellule solaire double jonction GaInP/GaAs pour implémentation dans une cellule solaire quatre jonctions**

*“High performance dual junction GaInP/GaAs for concentrator photovoltaic quad-junction”*

#### **II.1 Avant-propos**

##### **Auteurs et affiliations :**

Alex Brice Pougoué Mbeunmi, Artur Turala, Roxana Arvinte, Abdelatif Jaouad, Vincent Aimez, Richard Arès, Abderraouf Boucherif, Simon Fafard: Interdisciplinary Institute for Technological Innovation (3IT), CNRS UMI-3463, Université de Sherbrooke, 3000 boul. de l'Université, Sherbrooke, Québec J1K 0A5, Canada.

**Date d'acceptation :** 27 Avril 2020

**État de l'acceptation :** Accepté dans IEEE Xplore

**Revue :** Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE Xplore)

**Référence :** [Annexe III]

**Titre français :** Cellules solaires double jonction GaInP/GaAs à haute performance pour les cellules solaires à quatre jonctions dédiées au CPV

**Contribution au document :** Cet article de conférence contribue à la thèse en présentant ici les performances des cellules solaires à double jonction, dont la structure épitaxiale est la même et ayant été fabriqué simultanément en utilisant le même procédé de fabrication. Dans cette étude, on met en évidence l'impact de la taille de la cellule sur ses performances.

##### **Résumé français :**

Les cellules solaires quatre jonctions (quadruple) connectées en série (4J) résultant de la combinaison des matériaux III-V et IV ont le potentiel d'améliorer l'efficacité des cellules solaires sous concentration (X). Dans ce travail, nous étudions la performance des cellules solaires GaInP/GaAs double jonction (2J) qui pourraient être utilisées avec des cellules du groupe IV

(SiGeSn) comme cellules inférieures. Ceci permet entre autres de valider la structure épitaxiale et le processus de fabrication des futures cellules à quatre jonctions (4J). On varie l'espacement des lignes de grille pour deux tailles de cellules solaires différentes, afin d'optimiser les performances des cellules solaires dans une fourchette de 100X à 1000X. Les résultats obtenus sont du calibre de l'état de l'art et sont prometteurs pour la haute performance des 4J.

## High performance dual junction GaInP/GaAs for concentrator photovoltaic quad-junction

Alex Brice Pougoué Mbeunmi, Artur Turala, Roxana Arvinte, Abdelatif Jaouad, Vincent Aimez, Richard Arès, Abderraouf Boucherif, Simon Fafard

*Interdisciplinary Institute for Technological Innovation (3IT) CNRS UMI-3463, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada*

Alex.Brice.Pougoué.Mbeunmi@USherbrooke.ca,

Simon.Fafard@USherbrooke.ca,

Abderraouf.Boucherif@USherbrooke.ca

**III.2 Abstract**—Series-connected four (quad) junctions (4J) resulting from the combination of III-V and group IV materials have the potential to improve solar cells efficiency under concentration (X). In this work, we investigate the performance of dual junction (2J) GaInP/GaAs that might be used with group IV (SiGeSn) cells as bottom cells, to validate the epitaxial structure and the fabrication process of future 4J cells. We vary gridline spacings for two different solar cells sizes, to optimize solar cells performance in the range of 100X to 1000X. The obtained results are close to the state-of-the-art and are promising for high performance 4J.

Keywords—2J GaInAs/GaAs solar cells, pitch, CPV, Fill factor, SiGeSn bottom subcell

### III.3 Introduction

III-V multijunction is of a great interest for cost-efficient concentrator photovoltaic (CPV), allowing the split of the incident solar spectrum for more optimal absorption. This opens the way for potentially lower levelized cost of electricity (LCOE)[9], [10] under direct irradiance. Dual junction GaInP/GaAs have attracted the attention for terrestrial and space applications as well[226], [227]. However, due to the limited bandgap combination, it is difficult to further improve the efficiency without additional bandgaps engineering[43]. For example, the theoretical optimum for a four-junction (4J) solar cell under AM1.5D spectral conditions can be reached for a set of subcells with declining bandgap energies from 1.9 eV, 1.4, 1.0 to exhibit efficiency beyond 50%[41], [239]. Several research groups have carried out the engineering of materials with bandgap close to 1.0-eV and 0.5-eV. Different 4J architectures have been developed[12], [13], [14], [272], [273]. Furthermore, the metamorphic epitaxial approach has also evolved in recent years, with the 6J CPV

cell now holding the record efficiency[8]. In any case, the difficulty in obtaining suitable 1.0-eV bandgap materials lattice-matched to GaAs and Ge subcells and the use of sacrificial materials have hindered the development of highly desirable lattice-matched quad-junction solar cells. Concurrently, it has been reported that the 1.0-eV bandgap ternary group-IV alloy SiGeSn can result in a lattice-matched to Ge and GaAs subcells[274]. Recent studies have shown the potential of the SiGeSn material for development of 4J solar cells with initial simulated efficiency of 48% under concentrated illumination[233]. Architecture based on the 1.0-eV SiGeSn subcell appears closest to the optimum bandgap configuration for a 4J solar cell. To achieve optimal solar cell performance, both dual junction (group III-V for top and group-IV bottom cells) require optimized designs. For example, one can dissipate up to 10% of the absolute efficiency[245] in an ideal quad-junction configuration through extrinsic mechanisms, such as losses due to parasitic resistances, contact shading and front surface reflections. Therefore, understanding these mechanisms and reducing such losses is crucial for achieving high performance devices. Within this work, we present characterizations of two different sizes of dual junction GaInP/GaAs solar cells with various gridlines spacing pitch from 125  $\mu\text{m}$  to 400  $\mu\text{m}$ . One key goal is to validate the epitaxial heterostructure and the fabrication process for its future integration in 4J solar cells.

#### **III.4 Main experimental results**

The  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  and  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  dual GaInP/GaAs cells discussed in this study were grown by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) and fabricated using optimized microfabrication process with antireflective coating (ARC). Device's performances such as short circuit current ( $J_{sc}$ ), open circuit voltage ( $V_{oc}$ ), fill factor ( $FF$ ) and efficiency ( $Eff$ ) have been characterized at 1 sun and AM1.5D spectrum conditions using an Oriel-Newport Sol1A solar simulator, and also under concentrated light with concentration ratio ( $X$ ) varying from 100X to 1050X with a Sinton HCCT flash tester. The concentration ratio was varied by adjusting the distance between the flash tube and the sample. External quantum efficiency (EQE) measurements have been carried out by a PV Measurements Inc., QEX7 setup. Reflectance and internal quantum efficiency (IQE) measurements were carried out using an IQE200 Series system from Oriel Instruments.

#### **III.5 Analysis and dicussion of the results**

### III.5.1 Internal quantum efficiency (IQE) and Reflectance

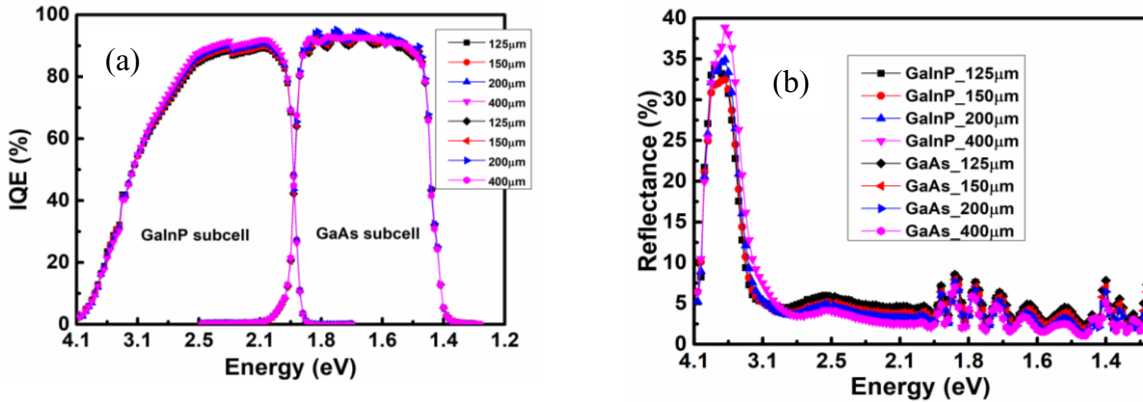


Figure 73: (a) IQE and (b) reflectance curves of 2J GaInP/GaAs solar cells under concentration for pitch of 125µm and 400µm.

Figure 73(a) shows the experimental IQE on the  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  solar cells with different pitches derived from the measured EQE and reflectance values. Due to the  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  beam size, the external quantum efficiency could only have been carried out on the larger  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  size solar cells. The high measured IQE values demonstrate the good structural quality of the epitaxially grown 2J heterostructure. For energies greater than 2.5 eV, the decrease in IQE signal can typically be associated with recombination in the emitter or/and window layers. The top cell blue response can be improved by reducing the doping in these layers. However, it is typically a trade-off between blue response performance and the sheet conductivity. One key parameter to reduce the resistive power losses at high-concentration is high sheet conductivity in the upper layers[275], [276], [277], [278]. To further improve the top cell blue response, ARC passivation properties might be improved using customized dielectric layers and related fabrication process.

As expected, we observed a slight increase in EQE for increased gridline spacing due to reduced shadowing of the underlying semiconductor structure. For future work iterations it can be assumed that improvements to the ARC, window layer (doping control), and additional bandgap adjustments of the top cell will result in further enhancements. For example, in the literature[182] it is reported an enhancement by 15%-25% of the GaInP IQE for the use of an appreciate windows layer.

Figure 73(b) presents the reflectance measurements that have been carried out only on  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  size solar cells (with various pitches) due to the diameter of the beam. We observed that an

increase in gridline spacing results in lower cell reflectance. This could be explained by the grid shadowing effect which is smaller for wider pitch and thus lower reflected light. The higher reflectance of the solar cells is observed in the short wavelength range. Therefore, the ARC needs to be optimized to improve the top cell generated photocurrent and power conversion efficiency[279].

### III.5.2 Short circuit current density ( $J_{sc}$ )

The short circuit current density ( $J_{sc}$ ) of both 2J GaInP/GaAs solar cells sizes with various pitch (gridlines spacing) as a function of X is presented on Figure 74. Only extreme pitches (125  $\mu\text{m}$  and 400  $\mu\text{m}$ ) are showing for  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  solar cell. In either case,  $J_{sc}$  increases linearly with the concentration at higher rate for the 400  $\mu\text{m}$  pitch solar cells. The general increase of  $J_{sc}$  with gridline spacing is also observed. For  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  solar cell, an increase from 1.01  $\text{A}/\text{cm}^2$  at 99X to 10.2  $\text{A}/\text{cm}^2$  at 995X and 10.76  $\text{A}/\text{cm}^2$  at 1052X is observed for 125  $\mu\text{m}$  pitch solar cells, while an increase from 1.17  $\text{A}/\text{cm}^2$  at 100X  $\text{A}/\text{cm}^2$  to 10.5  $\text{A}/\text{cm}^2$  at 899X is obtained for 400  $\mu\text{m}$  pitch cell. This difference for the same solar cell size is due to photocurrent loss associated to grid shadowing. As expected, the shading is more important for lower pitch solar cell, leading to fewer photons that will reach the semiconductor and be absorbed[267]. Therefore, shadow loss is given by the total area of the gridlines which means higher  $J_{sc}$  for higher gridlines spacing.

For  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  solar cell,  $J_{sc}$  exhibits an increase from 1.27  $\text{A}/\text{cm}^2$  at 100X to 12.62  $\text{A}/\text{cm}^2$  at 998X and 13.2  $\text{A}/\text{cm}^2$  at 1046X for 125  $\mu\text{m}$  pitch. The 400  $\mu\text{m}$  pitch cell shows an increase of 1.27  $\text{A}/\text{cm}^2$  at 99X to 12.72  $\text{A}/\text{cm}^2$  at 996X and 13.4  $\text{A}/\text{cm}^2$  at 1049X. Since both solar cell sizes were fabricated simultaneously using the same fabrication technique, the less significant effect of the grid shadowing on the photocurrent for  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  cells compared to  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  cells is attributed to the solar cell size. Therefore, as expected reducing the solar cell size leads to less restriction on gridline spacing design, and to solar cells with higher performance. The  $J_{sc}$  of these smaller cells is closer to the values reported in the literature for top performance 2J cells[267], [254], [255] suggesting that the design and process may be closer to optimum. The slightly lower  $J_{sc}$  in our case compared to the previous reported values could be explained by a non-optimized top cell thickness or anti-reflective coating (ARC) which is more reflective in the near-UV region (see Figure 73(b)).

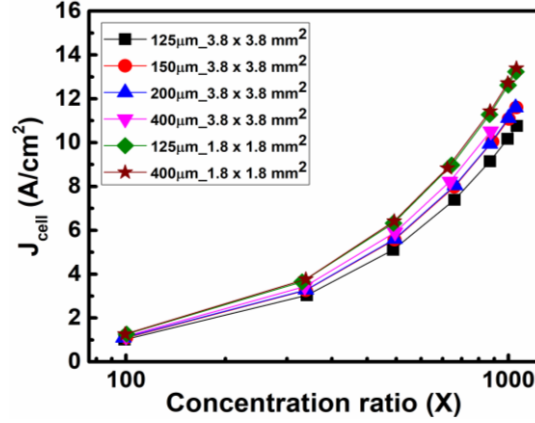


Figure 74: Short circuit current ( $J_{sc}$ ) of 2J GaInP/GaAs solar cells under concentration for both solar cells sizes with various gridline spacings.

### III.5.3 Open-circuit voltage ( $V_{oc}$ )

Plots of  $V_{oc}$  as a function of  $X$  are reported in Figure 75 for both solar cells size with only 125  $\mu\text{m}$  and 400  $\mu\text{m}$  pitch for  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  solar cells.  $V_{oc}$  of 2.791 (at 995X) and 2.789V (at 998X) are found for  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  and  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  solar cells, respectively, for 125  $\mu\text{m}$  pitch. As the concentration increases,  $V_{oc}$  increase roughly logarithmically, following the well-known relation(12)[280]:

$$V_{oc}(1\text{Sun}) + n(kT/q)\text{Ln}X = V_{oc}(X\text{suns}) \quad (12)$$

where  $n$  is the effective diode ideality factor,  $k$  the Boltzmann constant and  $q$  the electron charge. The effective ideal factor was calculated from linear fits of  $V_{oc}$  as a function of  $\text{Ln}X$  plots and found to be 2.36 and 2.07 for 125  $\mu\text{m}$  and 400  $\mu\text{m}$  pitch in the case of the bigger cell size, respectively. For the smaller solar cell size, 2.4 (for 125  $\mu\text{m}$  pitch), and 2.3 (for the 400  $\mu\text{m}$  pitch) were obtained as  $n$  values.

The slightly different  $n$ -factors for the various pitches leads to the different  $V_{oc}$  at high concentration. It should be noted that perimeter-to-area ratio in the solar cells is the same for the same solar cell size. The concentration measurement is a pulse test and does not heat our cells measurements. Therefore, the very low  $V_{oc}$  deviation from the logarithmic trend at high concentration suggests small residual power losses, most likely caused by the remaining series resistance in the lateral photocurrent transport.



Higher  $V_{oc}$  in the range of [2 to 4] mV and [7 to 19] mV can be observed for 125  $\mu\text{m}$  and 400  $\mu\text{m}$ , respectively, for  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  compared to  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  solar cells. In fact, smaller cells size results in lower resistive losses and better thermal management. With perimeter-to-area ratio variations, the  $V_{oc}$  decrease is observed due to perimeter recombination especially at lower concentration ratio.

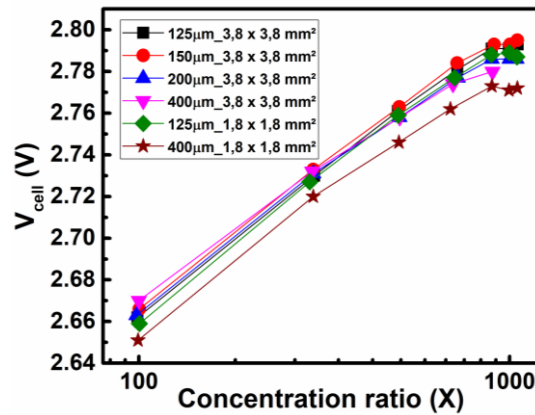


Figure 75: Open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of 2J GaInP/GaAs solar cells under concentration for both solar cells sizes with various gridline spacings.

### III.5.4 Fill factor ( $FF$ ) and efficiency ( $Eff$ )

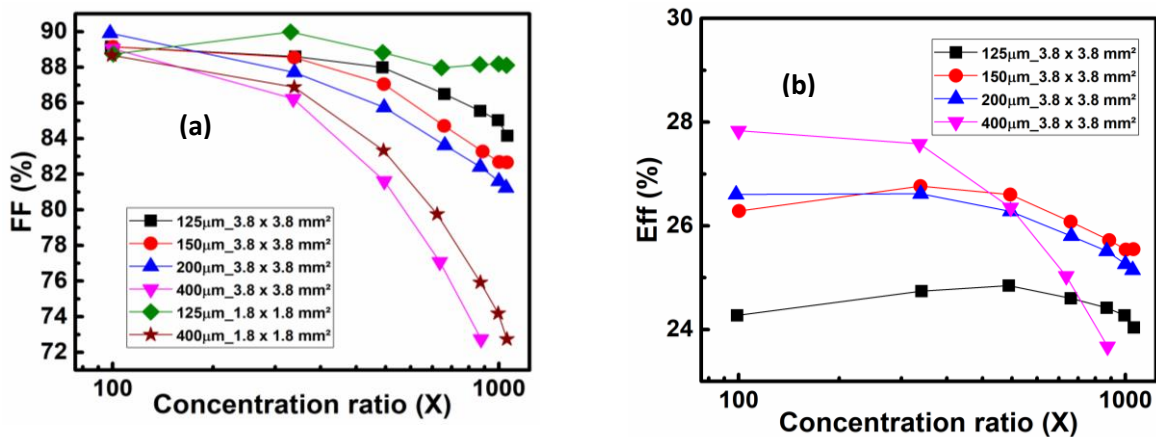


Figure 76: (a) Fill Factor ( $FF$ ) and (b) Efficiency ( $Eff$ ) of 2J GaInP/GaAs solar cells under concentration for both solar cells sizes with different gridline spacings.

As presented in Figure 76(a) and (b), an increase in concentration leads to a decrease of both  $FF$  and  $Eff$  of the 2J solar cells. Moreover, an increase of the gridline spacing (e.g. for 400  $\mu\text{m}$ ) of the

cells shows a more significant decrease of the  $FF$  and  $Eff$  with concentration. Note that the efficiency calculation takes into account a contribution cell perimeter area of  $0.71 \text{ mm}^2$  for  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  solar cells, which is the area outside the busbar region. The overall uncertainty on the measured efficiency was estimated to be a relative  $\pm 10\%$ . This uncertainty included uncertainties on the positioning of the source in the concentration measurements, uncertainties on the calibration of the equipment and uncertainties due to spectral deviations of the solar simulator. For  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  solar cells with a  $150 \mu\text{m}$  pitch we found a  $FF = 89\%$  and  $Eff = 26.2\%$  at 99X while for  $400 \mu\text{m}$  pitch solar cells, the same  $FF$  and  $Eff = 27.8\%$  at 100X have been found. At higher concentrated illumination the solar cells display a  $FF = 82.7\%$  ( $Eff = 25.5\%$  at 1001X) for the  $150 \mu\text{m}$  pitch and  $FF = 72.7\%$  ( $Eff = 23.7\%$  at 899X) for the  $400 \mu\text{m}$  pitch. At even higher concentration of 1052X the  $FF$  remains high ( $FF = 84\%$ ) for solar cell with a  $125 \mu\text{m}$  pitch, demonstrating good performance which is promising for future 4J CPV cells. The decrease in  $FF$  and  $Eff$  of solar cells with wider pitches with the increase in  $X$  can be assigned to resistive losses from the grid and sheet resistance of the top cell upper layers. As expected, the effect of the gridline spacing is more pronounced at higher concentrated illumination.

A higher  $FF$  is observed under high concentration illumination for  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  solar cells. In fact,  $FF = 88\%$  and  $FF = 88.2\%$  at 998X were obtained for  $150 \mu\text{m}$  and  $125 \mu\text{m}$  pitch, respectively. This can be explained by lower resistive losses attributed to a smaller size of the cell.

Figure 77(a) and (b) illustrate J-V curves of  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  and  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  size solar cells with a  $125 \mu\text{m}$  pitch under various concentrations. These characteristics demonstrate no significant shunting and very low series resistance, and thus attest the high  $FF$  at high concentration as mentioned above.

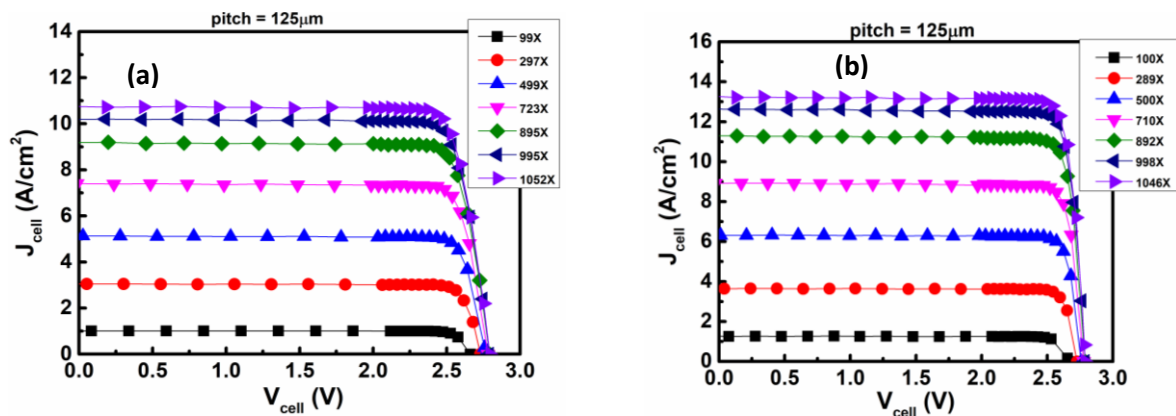


Figure 77: J-V curves characteristics as a function of X for 125  $\mu\text{m}$  pitch (a)  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  and (b)  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  solar cells.

### III.6 Conclusion

Dual-junction (2J) GaInP/GaAs structure have been grown by MOCVD and fabricated at Université de Sherbrooke's 3IT labs with various pitches in order to investigate their performance as top cells for future 4J III-V/SiGeSn solar cells. The IQE was found to be  $\sim 92\%$  at 2.25 eV and higher between 1.53 eV nm and 1.82 eV for  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  2J GaInP/ GaAs solar cells with a 125  $\mu\text{m}$  pitch.  $FF$  ( $Eff$ ) was found to be 85% (24.2%) and 88.2% at a concentration calibrated at 1000X for  $3.8 \times 3.8 \text{ mm}^2$  and for  $1.8 \times 1.8 \text{ mm}^2$  with a 125  $\mu\text{m}$  pitch, respectively. In the case of smaller solar cell, results are close to the state-of-the-art ( $J_{sc} = 13.5 \text{ mA/cm}^2$ [45],  $J_{sc} = 14.56 \text{ mA/cm}^2$ [281] and  $J_{sc} = 19.5 \text{ mA/cm}^2$ [28] at 1 sun). The slightly low  $J_{sc}$  and  $V_{oc}$  were found to be due to non-optimized ARC and top cell layer thicknesses. This means that there is still room for improvement in this dual junction device. Fine-tuning of the epitaxial structure (such as adjustment of the GaInP thickness and/or bandgap) and by using an appropriate ARC coating thickness and material quality for top cell would lead to higher  $V_{oc}$  and  $J_{sc}$ . Therefore, the 2J structure are encouraging for their integration with the SiGeSn bottom subcells in order to achieve high performance quad-junction cells.

- **Journal papers**

- **In progress**

A. B. Pougoué Mbeunmi, Alexandre Heintz (co-first author), Roxana Arvinte, Richard Arès, Simon Fafard, Abderraouf Boucherif, “Growth of III-V and IV compounds on hybrid bilayer porous Ge”, being drafted for **Applied Physics Letters**.

- **Submitted (under review)**

A. B. Pougoué Mbeunmi, A. Turala, R. Arvinte, C. E. Valdivia, K. Hinzer, R. Ares, V. Aimez, A. Boucherif, S. Fafard, “GaInP/GaAs dual-junction solar cells for concentrator photovoltaic quad-junction III-V/SiGeSn/Ge architectures” Under review – **Solar Energy 2020**.

- **Accepted**

Alex Brice Pougoué Mbeunmi, Artur Turala, Roxana Arvinte, Abdelatif Jaouad, Vincent Aimez, Richard Arès, Abderraouf Boucherif, Simon Fafard, “High performance dual junction GaInP/GaAs for concentrator photovoltaic quad-junction” conference proceeding accepted in **IEEE Xplore, 2020**.

Roxana Arvinte, Samuel Cailleaux, Alex Brice Pougoué Mbeunmi, Alexandre Heintz, Richard Arès, Abderraouf Boucherif, “Epitaxial lift-off process for III-V solar cells by using porous germanium” conference proceeding accepted in **IEEE Xplore, 2020**.

- **Published online**

Alex B. Pougoué M., Roxana Arvinte, Hubert Pelletier, Mourad Jellite, Richard Arès, Simon Fafard, A. Boucherif, “Growth of Ge epilayers using iso-butylgermane (IBGe) and its memory effect in a III-V Chemical Beam Epitaxy reactor” published in **Journal of Crystal Growth 2020**.

A. B. Pougoué Mbeunmi, M. El-Gahouchi, R. Arvinte, A. Jaouad, R. Cheriton, M. Wilkins, C. E. Valdivia, K. Hinzer, S. Fafard, V. Aimez, R. Arès, and A. Boucherif, “Direct growth of

GaAs solar cells on Si substrate via mesoporous Si buffer” published in **Solar Energy Materials & Solar Cells** 2020.

Thierno Mamoudou Diallo, Alex Brice Pougoué Mbeunmi (**Co-first author**), Mohamed El-Gahouchi, Mourad Jellite, Roxana Arvinte, Mohammad Reza Aziziyan, Richard Arès, Simon Fafard and Abderraouf Boucherif: Hybrid epitaxy technique for the growth of high-quality AlInAs and GaInAs layers on InP substrates” published in **Journal of Vacuum Science and Technology B**, 2019 (*Editor’s pick*), <https://doi.org/10.1116/1.5088962>.

A. B. Pougoué Mbeunmi, R. Arvinte, M. R. Aziziyan, R. Arès, S. Fafard, and A. Boucherif, Growth and Memory Effect of Ge in GaAs Epilayers Grown in UHV Environment Using IBGe” published in **Electrochemical Society Transactions**, 2019, <https://doi.org/10.1149/09301.0113ecst>.

- **Scientific activities**

Prof. Véronique François Award (4th Montreal Photonics Networking Event 2020)

PSST student award 2021

Bourse Eurêka 2019

2<sup>e</sup> prix MT180 (2019)

- **Special conferences**

- **Oral presentations**

Alex Brice POUNGOUE MBEUNMI, T.M. Diallo, M. El-Gahouchi, M. Jellite, G. Gommé, H. Pelletier, A. Boucherif, S. Fafard, R. Arès “Hybrid MBE-CBE Growth and Characterization of undoped In<sub>0,53</sub>Ga<sub>0,47</sub>As on Fe-InP (001) for avalanche photodiodes (APDs)” The 34th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy (**NAMBE 2018**), Banff, Alberta, Canada.

Alex Brice Pougoué Mbeunmi, R. Arvinte, M. Jellite, H. Pelletier, R. Arès, S. Fafard, A. Boucherif, “Epitaxy and Memory effect of Ge in GaAs epilayers grown in UHV environment using IBGe, The Canadian Semiconductor Science and Technology Conference (**CSSTC 2019**), Saskatoon, Saskatchewan, Canada.

- **Poster presentations**

Alex Brice Pougoué Mbeunmi, Artur Turala, Roxana Arvinte, Abdelatif Jaouad, Vincent Aimez, Richard Arès, Abderraouf Boucherif, Simon Fafard, “High performance dual junction GaInP/GaAs for concentrator photovoltaic quad-junction” IEEE Photovoltaics Specialists Conference (**PVSC 47, 2020**), Virtual conference.

Roxana Arvinte, Samuel Cailleaux, Alex Brice Pougoué Mbeunmi, Alexandre Heintz, Richard Arès, Abderraouf Boucherif, “Epitaxial lift-off process for III-V solar cells by using porous germanium” IEEE Photovoltaics Specialists Conference (**PVSC 47, 2020**), Virtual conference.

Alex B. Pougoué M., R. Arvinte, A. Heintz, A. Dupuy, S. Sauze, R. Arès, S. Fafard, A. Boucherif, “CBE Growth of GaAs On Reuse Substrate PGe” (CQMF 2019), Centre Québécois des matériaux fonctionnels (**CQMF 2019**), Montreal, Canada.

A. Heintz, A. B. Pougoué Mbeunmi R. Arvinte, S. Fafard, R. Arès, A. Boucherif, “Synthesis of double layer mesoporous germanium for photovoltaic applications” Centre Québécois des matériaux fonctionnels (**CQMF 2019**), Montreal, Canada.

A. B. Pougoué Mbeunmi, R. Arvinte, M. R. Aziziyan, R. Arès, S. Fafard, and A. Boucherif, “Growth and Memory effect of Ge in GaAs epilayers grown in UHV environment using IBGe” 10th International SiGe Technology and Device Meeting (ISTDM) and 12th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI) (**ICSI-ISTDM, 2019**), University of Wisconsin-Madison, Memorial Union, USA.

A.B Pougoué mbeunmi, R. Arvinte, A. Dupuy, S. Sauze, R. Arès, S. Fafard, A. Boucherif, “Thermally Induced Porous Germanium Transformation for The Growth Of III-V Solar Cells On Porous Ge” Porous Semiconductors - Science and Technology (**PSST 2021**), Lido di Camaiore, Tuscany, Italy. (*Abstract accepted for a poster presentation*).



- [17] A. Li and A. G. Milnes, "The residual effects of germanium as an n-type dopant for GaAs during molecular beam epitaxial growth," *J. Cryst. Growth*, vol. 62, no. 1, pp. 95–105, Jun. 1983, doi: 10.1016/0022-0248(83)90012-X.
- [18] E. Welsler, W. Guter, A. Wekkeli, and F. Dimroth, "Memory effect of Ge in III–V semiconductors," *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 23, pp. 4799–4802, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2008.08.037.
- [19] Shiyu Xie, Shiyong Zhang, and Chee Hing Tan, "InGaAs/InAlAs Avalanche Photodiode With Low Dark Current for High-Speed Operation," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 27, no. 16, pp. 1745–1748, Aug. 2015, doi: 10.1109/LPT.2015.2439153.
- [20] J.-J. Liu *et al.*, "The Fabrication and Characterization of InAlAs/InGaAs APDs Based on a Mesa-Structure with Polyimide Passivation," *Sensors*, vol. 19, no. 15, p. 3399, Aug. 2019, doi: 10.3390/s19153399.
- [21] K. Iskakova, R. Akhmaltdinov, and A. Amanova, "About the energy levels of GaAs," *J. Phys.: Conf. Ser.* 510 012038, 2014.
- [22] Y. C. Liang, G. S. Samudra, and C.-F. Huang, "CARRIER PHYSICS AND JUNCTION ELECTROSTATICS," *Power Microelectron.*, p. 73, 2017.
- [23] M. Levinstein, S. Rumyantsev, and M. Shur, *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, World Scientific., vol. 1–2, 2 vols. London: World Scientific, 1996.
- [24] L. Chunguang, Z. Qingming, M. Zhenchang, Y. Mingwen, and A. Jinping, "GaAs high speed devices and circuits," *International Journal of High Speed Electronics and Systems*, pp. 447–461, Vol. , No. 3 1996.
- [25] K. H. J. Buschow, Ed., *Encyclopedia of materials: science and technology*. Amsterdam ; New York: Elsevier, 2001.
- [26] M. Ohring and L. Kasprzak, "Mass Transport-Induced Failure," in *Reliability and Failure of Electronic Materials and Devices*, Elsevier, 2015, pp. 249–325.
- [27] M. El-Gahouchi, M. R. Aziziyan, R. Arès, S. Fafard, and A. Boucherif, "Cost-effective energy harvesting at ultra-high concentration with duplicated concentrated photovoltaic solar cells," *Energy Sci. Eng.*, Apr. 2020, doi: 10.1002/ese3.692.
- [28] S. Yang, Y.-Y. Yang, L. Zhang, J.-Y. Huang, Y.-R. Bai, and X.-C. Lin, "25 nJ, 634 ps and 1 MHz all-fiber passively mode-locked fiber laser based on a GaAs saturable absorber," *Optik*, vol. 178, pp. 1218–1222, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.10.089.
- [29] A. Myllynen, T. Sadi, and J. Oksanen, "Current Spreading in Back-Contacted GaInP/GaAs Light-Emitting Diodes," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 67, no. 3, pp. 1027–1033, Mar. 2020, doi: 10.1109/TED.2020.2964662.
- [30] Woodall, "bandgap vs lattice parameter," *UC Davis-University of California\_Woodall Research Lab*. <https://woodall.ece.ucdavis.edu/resources/>.
- [31] J. D. Wiley, "Semiconductor and Semimetals Edited by R. K. Willardson and A. C. Beer," *Acad. Press N*, vol. 10, p. 91, 1975.
- [32] V. Kulish, W. Liu, F. Benistant, and S. Manzhos, "Dopant–dopant interactions in beryllium doped indium gallium arsenide: An ab initio study," *J. Mater. Res.*, vol. 33, no. 4, pp. 401–413, Feb. 2018, doi: 10.1557/jmr.2017.474.
- [33] K. -H. Goetz *et al.*, "Optical and crystallographic properties and impurity incorporation of  $\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} \text{As}$  ( $0.44 < x < 0.49$ ) grown by liquid phase epitaxy, vapor phase epitaxy, and metal organic chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 8, pp. 4543–4552, Aug. 1983, doi: 10.1063/1.332655.
- [34] S. Paul, J. B. Roy, and P. K. Basu, "Empirical expressions for the alloy composition and temperature dependence of the band gap and intrinsic carrier density in  $\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} \text{As}$ ," *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 2, pp. 827–829, Jan. 1991, doi: 10.1063/1.348919.
- [35] B. R. Bennett, "Molecular Beam Epitaxial Growth and Characterization of Mismatched InGaAs and InAlAs Layers on InP," *Mass. Inst. Technol.*, p. 160, 1993.



- [36] G. Barbarino, R. de, G. De, C. Maximiliano, S. Russo, and D. Vivolo, "Silicon Photo Multipliers Detectors Operating in Geiger Regime: an Unlimited Device for Future Applications," in *Photodiodes - World Activities in 2011*, J. W. Park, Ed. InTech, 2011.
- [37] J. Chen, Z. Zhang, M. Zhu, J. Xu, and X. Li, "Optimization of InGaAs/InAlAs Avalanche Photodiodes," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 33, Dec. 2017, doi: 10.1186/s11671-016-1815-9.
- [38] C. E. Valdivia *et al.*, "MEASUREMENT OF HIGH EFFICIENCY 1 cm<sup>2</sup> AlGaInP / InGaAs / Ge SOLAR CELLS WITH EMBEDDED InAs QUANTUM DOTS AT UP TO 1000 SUNS CONTINUOUS CONCENTRATION," pp. 1253–1258, 2010, doi: 10.1117/12.872890.
- [39] L. Colace and G. Assanto, "Germanium on Silicon for Near-Infrared Light Sensing," *IEEE Photonics J.*, vol. 1, no. 2, pp. 69–79, Aug. 2009, doi: 10.1109/JPHOT.2009.2025516.
- [40] M. Bosi and G. Attolini, "Germanium: Epitaxy and its applications," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 56, no. 3–4, pp. 146–174, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2010.09.002.
- [41] S. Čičić and S. Tomić, "Automated design of multi junction solar cells by genetic approach: Reaching the > 50 % efficiency target," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 181, pp. 30–37, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2017.12.002.
- [42] R. Valls and R. Frèze, "Propriétés et structure des semiconducteurs." Aix-Marseille Université, Accessed: Aug. 12, 2020. [Online]. Available: [http://public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-du-solide/propri\\_semiconducteurs\\_2.htm](http://public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-du-solide/propri_semiconducteurs_2.htm).
- [43] B. Chen, Y. Zhang, Q. Wang, and Z. Wang, "Photoelectric Property Improvement of 1.0-eV GaInNAs and Applications in Lattice-Matched Five-Junction Solar Cells," *Chin. Phys. Lett.*, vol. 35, no. 7, p. 078801, Jul. 2018, doi: 10.1088/0256-307X/35/7/078801.
- [44] N. Jain *et al.*, "High-efficiency inverted metamorphic 1.7/1.1 eV GaInAsP/GaInAs dual-junction solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, no. 5, p. 053905, Jan. 2018, doi: 10.1063/1.5008517.
- [45] I. García, I. Rey-Stolle, B. Galiana, and C. Algora, "A 32.6% efficient lattice-matched dual-junction solar cell working at 1000 suns," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 5, p. 053509, Feb. 2009, doi: 10.1063/1.3078817.
- [46] A. B. Pougoué Mbeunmi, R. Arvinte, M. R. Azizyan, R. Arès, S. Fafard, and A. Boucherif, "Growth and Memory Effect of Ge in GaAs Epilayers Grown in UHV Environment Using IBGe," *ECS Trans.*, vol. 93, no. 1, pp. 113–116, Oct. 2019, doi: 10.1149/09301.0113ecst.
- [47] A. B. Pougoué Mbeunmi *et al.*, "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, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2020.125807.
- [48] M. Bosi *et al.*, "Effect of temperature on the mutual diffusion of Ge/GaAs and GaAs/Ge," *J. Cryst. Growth*, vol. 318, no. 1, pp. 367–371, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2010.10.101.
- [49] T. M. Diallo *et al.*, "Hybrid epitaxy technique for the growth of high-quality AlInAs and GaInAs layers on InP substrates," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 37, no. 3, p. 031208, May 2019, doi: 10.1116/1.5088962.
- [50] N. Pütz, E. Veuhoff, H. Heinecke, M. Heyen, H. Lüth, and P. Balk, "GaAs growth in metal–organic MBE," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 3, no. 671, p. 4, 1985.
- [51] Y. A. Bioud *et al.*, "Uprooting defects to enable high-performance III–V optoelectronic devices on silicon," *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, p. 4322, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-12353-9.
- [52] S. Keyvaninia *et al.*, "Heterogeneously integrated III-V/silicon distributed feedback lasers," *Opt. Lett.*, vol. 38, no. 24, p. 5434, Dec. 2013, doi: 10.1364/OL.38.005434.
- [53] Guang-Hua Duan *et al.*, "Hybrid III–V on Silicon Lasers for Photonic Integrated Circuits on Silicon," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 20, no. 4, pp. 158–170, Jul. 2014, doi: 10.1109/JSTQE.2013.2296752.
- [54] N. Jain, Y. Zhu, M. Clavel, and M. Hudait, "Performance evaluation of heterogeneously integrated 3J InGaP/GaAs/Si tandem solar cells on Si substrate for concentrated photovoltaics," in *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, Denver, CO, USA, Jun. 2014, pp. 1152–1157, doi: 10.1109/PVSC.2014.6925120.

- [55] F. Ise, “Fraunhofer ISE Sets Two Records for the Efficiency of Silicon-Based Monolithic Triple-Junction Solar Cells,” p. 4.
- [56] A. G. Milnes, *Deep Impurities in Semiconductors*, John Wiley and Sons. N.Y.: John Wiley and Sons, 1973.
- [57] K. H. Goetz, A. V. Solomonov, D. Bimberg, H. Jürgensen, M. Razeghi, and J. Selders, “LOW TEMPERATURE PHOTOLUMINESCENCE AND ABSORPTION OF  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ ,” *J. Phys. Colloq.*, vol. 43, no. C5, pp. C5-383-C5-392, Dec. 1982, doi: 10.1051/jphyscol:1982543.
- [58] K. L. Fry, C. P. Kuo, R. M. Cohen, and G. B. Stringfellow, “Photoluminescence of organometallic vapor phase epitaxial GaInAs,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, no. 10, pp. 955–957, May 1985, doi: 10.1063/1.95779.
- [59] N. Pütz, H. Heinecke, M. Heyen, P. Balk, M. Weyers, and H. Lüth, “CBE Growth and Characterization of GaAs Films,” *J. Cryst. Growth*, vol. 74 ( ), p. 292, 1986.
- [60] W. T. Tsang, “Chemical beam epitaxy of InGaAs,” *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 3, pp. 1415–1418, Aug. 1985, doi: 10.1063/1.336068.
- [61] J. S. Foord, G. J. Davies, and W. T. Tsang, “Chemical Beam Epitaxy and Related Techniques.” Wiley, Dec. 1997.
- [62] W. T. Tsang *et al.*, “Chemical beam epitaxial growth of extremely high quality InGaAs on InP,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 3, pp. 170–172, Jul. 1986, doi: 10.1063/1.97214.
- [63] J. L. Benchimol, F. Alexandre, Y. Gao, and F. Alaoui, “Growth parameter dependence of background doping level in GaAs,  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  and  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  grown by MOMBE.” *Journal of Crystal Growth*, Vol 95 ( ) pp. 150-153 1989, [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90370-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(89)90370-9).
- [64] Y. Gao, S. Godefroy, J. L. Benchimol, F. Alaoui, F. Alexandre, and K. Rao, “SIMS analysis of InP, GaAs and InGaAs layers grown by chemical beam epitaxy,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 16, no. 1–12, pp. 36–40, Jul. 1990, doi: 10.1002/sia.740160111.
- [65] J.-R. Ro, S.-B. Kim, S.-J. Park, and E.-H. Lee, “Growth temperature-dependent conduction-type inversion of C-doped InGaAs grown by chemical beam epitaxy,” *J. Cryst. Growth*, vol. 175–176, pp. 1231–1235, May 1997, doi: 10.1016/S0022-0248(96)00966-9.
- [66] N. Chery, “Analyse de la structure locale et propriétés optiques de semiconducteurs nitrures pour le développement des diodes électroluminescentes efficaces au-delà du vert.,” Université de Caen Normandie, Normandie, 2019.
- [67] B. R. Bennett and J. A. Del Alamo, “Mismatched InGaAs/InP and InAlAs/InP heterostructures with high crystalline quality,” *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 7, pp. 3195–3202, 1993, doi: 10.1063/1.352963.
- [68] D. Bordel, “Developpement de nouveaux substrats compliant pour l’heteroepitaxie de semiconducteurs,” Ecole Centrale de Lyon, Lyon, France, 2007.
- [69] R. M. France *et al.*, “Design Flexibility of Ultrahigh Efficiency Four-Junction Inverted Metamorphic Solar Cells,” *IEEE J. Photovolt.*, vol. 6, no. 2, pp. 578–583, Mar. 2016, doi: 10.1109/JPHOTOV.2015.2505182.
- [70] M. R. Lueck, C. L. Andre, A. J. Pitera, M. L. Lee, E. A. Fitzgerald, and S. A. Ringel, “Dual junction GaInP/GaAs solar cells grown on metamorphic SiGe/Si substrates with high open circuit voltage,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 27, no. 3, pp. 142–144, Mar. 2006, doi: 10.1109/LED.2006.870250.
- [71] T. J. Grassman *et al.*, “Toward metamorphic multijunction GaAsP/Si photovoltaics grown on optimized GaP/Si virtual substrates using anion-graded  $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$  buffers,” in *2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Philadelphia, PA, USA, Jun. 2009, pp. 002016–002021, doi: 10.1109/PVSC.2009.5411489.
- [72] A. B. P. Mbeunmi *et al.*, “Direct growth of GaAs solar cells on Si substrate via mesoporous Si buffer,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 217, p. 110641, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.solmat.2020.110641.
- [73] M. A. Herman, W. Richter, and H. Sitter, *Epitaxy: Physical Principles and Technical Implementation*, vol. 62. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004.

- [74] G. Vitali *et al.*, “Solid-phase epitaxy induced by low-power pulsed-laser annealing of III-V compound semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 8, pp. 4757–4769, Feb. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.53.4757.
- [75] T. Sebe, “Thin phase epitaxy of III-V compound semiconductors,” p. 17.
- [76] A. Boucherif, “GMC761 Genèse et Caractérisation des Couches Minces,” p. 134.
- [77] F. Scholz, J. Koch, A. Frey, and A. C. Jones, “Organometallic Source Materials for III–V Epitaxy,” in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016, p. B9780128035818093000.
- [78] T. W. Kang, J. Y. Leem, and T. W. Kim, “Growth of GaAs epitaxial layers on porous silicon,” *Microelectron. J.*, vol. 27, no. 4–5, pp. 423–436, Jul. 1996, doi: 10.1016/0026-2692(95)00066-6.
- [79] R. V. Kukta and L. B. Freund, “Minimum energy configuration of epitaxial material clusters on a lattice-mismatched substrate,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 45, no. 11–12, pp. 1835–1860, Nov. 1997, doi: 10.1016/S0022-5096(97)00031-8.
- [80] H. Usui, H. Yasuda, and H. Mori, “Morphology and lattice coherency in GaAs nanocrystals grown on Si(100) surface,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 17, p. 173127, Oct. 2006, doi: 10.1063/1.2363147.
- [81] Y. B. Bolkhovityanov and O. P. Pchelyakov, “GaAs epitaxy on Si substrates: modern status of research and engineering,” *Phys.-Uspekhi*, vol. 51, no. 5, pp. 437–456, May 2008, doi: 10.1070/PU2008v051n05ABEH006529.
- [82] R. Leon and S. Fafard, “Structural and radiative evolution in quantum dots near the In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As / GaAs Stranski-Krastanow transformation,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 4, pp. R1726–R1729, Jul. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.R1726.
- [83] H. Grabow, “Thin film growth modes, wetting and cluster nucleation,” p. 14.
- [84] H. M. Manasevit, “THE USE OF METALORGANICS IN THE PREPARATION OF SEMICONDUCTORS, MATERIALS: GROWTH ON INSULATING SUBSTRATES,” p. 9.
- [85] H. M. Manasevit, “A survey of the heteroepitaxial growth of semiconductor films on insulating substrates,” *J. Cryst. Growth*, vol. 22, no. 2, pp. 125–148, Apr. 1974, doi: 10.1016/0022-0248(74)90129-8.
- [86] T. F. Kuech, “Metal Organic Vapor Phase Epitaxy Chemical Kinetics,” in *Handbook of Crystal Growth*, Elsevier, 2015, pp. 869–907.
- [87] F. H. Yang, “Modern metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) reactors and growing nitride-based materials,” in *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs)*, Elsevier, 2014, pp. 27–65.
- [88] J. Shah, “Surface Chemistry and Electrical Properties of Nanowire Devices,” Division of Synchrotron Radiation Research Department of Physics Lund University Sweden, 2013.
- [89] A. Y. Cho, “Morphology of Epitaxial Growth of GaAs by a Molecular Beam Method: The Observation of Surface Structures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 7, pp. 2780–2786, Jun. 1970, doi: 10.1063/1.1659315.
- [90] R. S. Feigelson, “Crystal Growth through the Ages,” in *Handbook of Crystal Growth*, Elsevier, 2015, pp. 1–83.
- [91] R. J. Martín-Palma and A. Lakhtakia, “Vapor-Deposition Techniques,” in *Engineered Biomimicry*, Elsevier, 2013, pp. 383–398.
- [92] N. Chand, “Growth of High Quality GaAs by MBE,” *Def. Sci. J.*, vol. 39, no. 4, pp. 335–352, Oct. 1989, doi: 10.14429/dsj.39.4776.
- [93] P. Capper, S. Irvine, and T. Joyce, “Epitaxial Crystal Growth: Methods and Materials,” in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, S. Kasap and P. Capper, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 1–1.
- [94] M. J. Manfra, “Molecular Beam Epitaxy of Ultra-High-Quality AlGaAs/GaAs Heterostructures: Enabling Physics in Low-Dimensional Electronic Systems,” *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, vol. 5, no. 1, pp. 347–373, Mar. 2014, doi: 10.1146/annurev-conmatphys-031113-133905.

- [95] N. Miyashita, Y. He, T. Agui, H. Juso, T. Takamoto, and Y. Okada, "Inverted Lattice-Matched Triple Junction Solar Cells With 1.0 eV GaInNAsSb Subcell by MOCVD/MBE Hybrid Growth," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 9, no. 3, pp. 666–672, May 2019, doi: 10.1109/JPHOTOV.2019.2895807.
- [96] G. Lioliou, C. L. Poyser, S. Butera, R. P. Champion, A. J. Kent, and A. M. Barnett, "30  $\mu\text{m}$  thick GaAs X-ray p<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup> photodiode grown by MBE," *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A*, p. 162670, 2019.
- [97] P. Frigeri, L. Seravalli, G. Trevisi, and S. Franchi, "3.12 Molecular Beam Epitaxy: An Overview," p. 43.
- [98] T. Masuda, J. Faucher, and M. L. Lee, "Molecular beam epitaxy growth of germanium junctions for multi-junction solar cell applications," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 46, p. 465105, Nov. 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/46/465105.
- [99] J. L. P. Nunez, "Spin phenomena in semiconductor quantum dots," Department of Physics and Astronomy University of Sheffield, 2012.
- [100] W. T. Tsang, "Chemical beam epitaxy of InP and GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 45, no. 11, pp. 1234–1236, Dec. 1984, doi: 10.1063/1.95075.
- [101] M. B. Panish and S. Sumski, "Gas source molecular beam epitaxy of  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{PyAs}_{1-y}$ ," *Journal of Applied Physics*, pp. 3571–3576, 1984.
- [102] J. S. Lee *et al.*, "Selective-area chemical beam epitaxy of in-plane InAs one-dimensional channels grown on InP(001), InP(111)B, and InP(011) surfaces," *Phys. Rev. Mater.*, vol. 3, no. 8, p. 084606, Aug. 2019, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.3.084606.
- [103] A. Robertson, T. H. Chiu, W. T. Tsang, and J. E. Cunningham, "A model for the surface chemical kinetics of GaAs deposition by chemical-beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 2, pp. 877–887, Jul. 1988, doi: 10.1063/1.342508.
- [104] M. Uneta, Y. Watanabe, and Y. Ohmachi, "Desorption of triethylgallium during metalorganic molecular beam epitaxial growth of GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, no. 23, pp. 2327–2329, Jun. 1989, doi: 10.1063/1.101117.
- [105] T. H. Chiu, "Direct observation of GaAs atomic layer epitaxy by reflection high-energy electron diffraction," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, no. 12, pp. 1244–1246, Sep. 1989, doi: 10.1063/1.101666.
- [106] Y.-M. Hough, "Chemical beam epitaxy," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 17, no. 4, pp. 277–306, Jan. 1992, doi: 10.1080/10408439208242192.
- [107] G. J. Davies, P. J. Skevington, E. G. Scott, C. L. French, and J. S. Foord, "Some comparisons of chemical beam epitaxy with gas source molecular beam epitaxy," *J. Cryst. Growth*, vol. 107, no. 1–4, pp. 999–1008, Jan. 1991, doi: 10.1016/0022-0248(91)90593-T.
- [108] T. H. Chiu, W. T. Tsang, E. F. Schubert, and E. Agyekum, "Chemical beam epitaxial growth of high-purity GaAs using triethylgallium and arsine," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 14, pp. 1109–1111, Oct. 1987, doi: 10.1063/1.98755.
- [109] W. T. Tsang, M. C. Wu, T. TanbunEk, R. A. Logan, S. N. G. Chu, and A. M. Sergent, "Low threshold and high power output 1.5  $\mu\text{m}$  InGaAs/InGaAsP separate confinement multiple quantum well laser grown by chemical beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, pp. 2065–2067, 1990.
- [110] A. Freundlich, F. Newman, M. F. Vilela, C. Monier, L. Aguilar, and S. Street, "Development of GaAs space solar cells by high growth rate MOMBE/CBE," *J. Cryst. Growth*, vol. 209, no. 2–3, pp. 481–485, Feb. 2000, doi: 10.1016/S0022-0248(99)00602-8.
- [111] J.-H. Lee *et al.*, "Low temperature growth GaAs on GE by chemical beam epitaxy," in *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Honolulu, HI, USA, Jun. 2010, pp. 002070–002073, doi: 10.1109/PVSC.2010.5616700.
- [112] H. H. Ryu, "Chemical beam epitaxial growth of GaInP using TBP, TIPGa and EDMIn," p. 5.
- [113] B. Paquette *et al.*, "Chemical beam epitaxy growth of AlGaAs/GaAs tunnel junctions using trimethyl aluminium for multijunction solar cells," Miyazaki, Japan, 2013, pp. 48–52, doi: 10.1063/1.4822197.
- [114] J. C. Garcia *et al.*, "Epitaxially stacked GaAs/GaAlAs lasers using a low-resistance tunnel junction," *J. Cryst. Growth*, vol. 201–202, pp. 891–895, May 1999, doi: 10.1016/S0022-0248(98)01489-4.

- [115] W. T. Tsang, B. Tell, J. A. Ditzenberger, and A. H. Dayem, "Doping studies using thermal beams in chemical-beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 12, pp. 4182–4185, Dec. 1986, doi: 10.1063/1.337503.
- [116] W. T. Tsang, "Progress in chemical beam epitaxy," *J. Cryst. Growth*, vol. 105, no. 1–4, pp. 1–29, Oct. 1990, doi: 10.1016/0022-0248(90)90334-H.
- [117] J. F. Carlin, A. Rudra, R. Houdré, J. L. Staehli, and M. Ilegems, "Growth of GaInAs by chemical beam epitaxy," *J. Cryst. Growth*, vol. 107, no. 1–4, pp. 1057–1059, Jan. 1991, doi: 10.1016/0022-0248(91)90609-9.
- [118] A. Freundlich, M. F. Vilela, A. Bensaoula, and N. Medelci, "Very high peak current CBE grown InGaAs tunnel junction for InP/InGaAs tandem cells fabricated on InP, GaAs, and Si substrates," in *Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1993 (Cat. No. 93CH3283-9)*, Louisville, KY, USA, 1993, pp. 644–649, doi: 10.1109/PVSC.1993.347017.
- [119] B. Paquette *et al.*, "Optimization of p-doping in AlGaAs grown by CBE using TMA for AlGaAs/GaAs tunnel junctions," *J. Cryst. Growth*, vol. 374, pp. 1–4, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2013.03.045.
- [120] J. C. Campbell, W. T. Tsang, G. J. Qua, B. C. Johnson, and J. E. Bowers, "InP/InGaAsP/InGaAs avalanche photodiodes with 70-GHz gainbandwidth product grown by chemical beam epitaxy," in *Optical Fiber Communication*, New Orleans, Louisiana, 1988, p. TuC3, doi: 10.1364/OFC.1988.TuC3.
- [121] Y. Iimura, K. Nagata, Y. Aoyagi, and S. Namba, "Surface segregation of indium during growth of InGaAs in chemical beam epitaxy," *J. Cryst. Growth*, vol. 105, no. 1–4, pp. 230–233, 1990, doi: 10.1016/0022-0248(90)90367-T.
- [122] I. Demir and S. Elagoz, "V/III ratio effects on high quality InAlAs for quantum cascade laser structures," *Superlattices Microstruct.*, vol. 104, pp. 140–148, 2017, doi: 10.1016/j.spmi.2017.02.022.
- [123] D. A. Andrews and G. J. Davies, "The influence of growth conditions on the growth rate and composition of GaAs and GaInAs alloys grown by chemical beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 6, pp. 3187–3189, Mar. 1990, doi: 10.1063/1.345401.
- [124] S. J. Bass *et al.*, "Effect of growth temperature on the optical, electrical and crystallographic properties of epitaxial indium gallium arsenide grown by MOCVD in an atmospheric pressure reactor," *J. Cryst. Growth*, vol. 79, no. 1–3, pp. 378–385, Dec. 1986, doi: 10.1016/0022-0248(86)90464-1.
- [125] J. L. Benchimol, F. Alexandre, Y. Gao, and F. Alaoui, "Growth parameter dependence of background doping level in GaAs, In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As grown by metalorganic molecular beam epitaxy," *J. Cryst. Growth*, vol. 95, no. 1–4, pp. 150–153, 1989, doi: 10.1016/0022-0248(89)90370-9.
- [126] and S. S. S. F. Yoon, Y. B. Miao, K. Radhakrishnan, "On the substrate temperature dependence of the properties of In<sub>0.52</sub>Al<sub>0.48</sub>As/InP structures grown by molecular beam epitaxy," *Mater. Res.*, no. May 2014, pp. 2749–2756, 1996, doi: 10.1016/j.msec.2015.09.098.
- [127] N. K. Singh, J. S. Foord, P. J. Skevington, and G. J. Davies, "Growth and MBMS studies of reaction mechanisms for In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As CBE," *J. Cryst. Growth*, vol. 120, no. 1–4, pp. 33–38, 1992, doi: 10.1016/0022-0248(92)90360-U.
- [128] W. T. Tsang, "The growth of GaAs, AlGaAs, InP and InGaAs by chemical beam epitaxy using group III and V alkyls," *J. Electron. Mater.*, vol. 15, no. 4, pp. 235–245, Jul. 1986, doi: 10.1007/BF02659637.
- [129] F. Genova, G. Morello, G. Autore, and L. Gastaldi, "CBE growth of InGaAs for optoelectronic applications," *J. Cryst. Growth*, vol. 107, no. 1–4, pp. 1065–1067, Jan. 1991, doi: 10.1016/0022-0248(91)90612-9.
- [130] J. F. Carlin, A. Rudra, and M. Ilegems, "Pseudomorphic InGaAs/In(Ga)P bidimensional electron gas grown by chemical beam epitaxy," p. 6.

- [131] F. Glas, M. M. J. Treacy, M. Quillec, and H. Launois, "Interface spinodal decomposition in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  lattice matched to InP," *J. Phys. Colloq.*, vol. 43, no. C5, pp. C5-11-C5-16, Dec. 1982, doi: 10.1051/jphyscol:1982502.
- [132] P. Henoc, A. Izrael, M. Quillec, and L. Huguet, "Composition modulation in liquid phase epitaxial  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  layers lattice," *Applied Physics Letters*, p. 963, 1982.
- [133] O. Ueda, S. Isozumi, and S. Komiya, "Composition-Modulated Structures in InGaAsP and InGaP Liquid Phase Epitaxial Layers Grown on (001) GaAs Substrates," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 23, no. Part 2, No. 4, pp. L241-L243, Apr. 1984, doi: 10.1143/JJAP.23.L241.
- [134] K. Takahei and H. Nagai, "Instability of In-Ga-As-P Liquid Solution during Low Temperature LPE of  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$  on InP," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 20, no. 4, pp. L313-L316, Apr. 1981, doi: 10.1143/JJAP.20.L313.
- [135] P. M. Petroff, A. Y. Cho, F. K. Reinhart, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, "Alloy Clustering in  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  Compound Semiconductors Grown by Molecular Beam Epitaxy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 48, no. 3, pp. 170-173, Jan. 1982, doi: 10.1103/PhysRevLett.48.170.
- [136] E. Kuphal, "Phase diagrams of InGaAsP, InGaAs and InP lattice-matched to (100)InP," *Journal of Crystal Growth*, pp. 441-457, 1984.
- [137] T. P. Pearsall, M. Quillec, and M. A. Pollack, "The effect of substrate orientation on the liquid-solid distribution coefficients for  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$  in the temperature range 600-700 °C," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 35, no. 4, pp. 342-344, Aug. 1979, doi: 10.1063/1.91115.
- [138] D. B. Cremoux, "On the presence of a solid immiscibility domain in the GaInAsP phase diagram," *Inst. Phys. Conf. Ser.*, pp. 115-124, 1981.
- [139] K. Onabe, "Calculation of Miscibility Gap in Quaternary InGaPAs with Strictly Regular Solution Approximation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. Part 1, No. 5, pp. 797-798, May 1982, doi: 10.1143/JJAP.21.797.
- [140] G. B. Stringfellow, "Miscibility gaps and spinodal decomposition in Group III," *Journal of Applied Physics*, pp. 404-9, 1983.
- [141] A. C. M. Hjiri, A. Ben Jazia, H. Mejri, F. Hassen, H. Maaref\*, F. Peiro, "Growth temperature effects on the optical properties of Si modulation-doped InGaAs/InAlAs/InP heterostructures," *Microelectron. Eng.*, vol. 51-52, pp. 461-467, 2000, doi: DOI: 10.1016/S0167-9317(99)00498-0.
- [142] J. Pamulapati *et al.*, "The relation of the performance characteristics of pseudomorphic  $\text{In}_{0.53+x}\text{Ga}_{0.47-x}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$  ( $0 \leq x \leq 0.32$ ) modulation-doped field-effect transistors to molecular-beam epitaxial growth modes," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 1, pp. 347-350, Jul. 1990, doi: 10.1063/1.347140.
- [143] P. Ullrich, H. Vaclav, and B. Tilo, "High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers." Springer, 2004.
- [144] B. R. Bennett and J. A. del Alamo, "Optimal epilayer thickness for  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  and  $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$  composition measurement by high-resolution x-ray diffraction," *Journal of Applied Physics*, p. 8304, 1993.
- [145] H. Pelletier, "Mise au point d'un réacteur épitaxial CBE," Université de Sherbrooke, Sherbrooke, QC, Canada, 2011.
- [146] S. D. Personick, "Receiver design for digital fiber optic communication systems, II," *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 52, no. 6, pp. 875-886, 1973, doi: 10.1002/j.1538-7305.1973.tb01994.x.
- [147] B. L. Kasper and J. C. Campbell, "Multigigabit-per-Second Avalanche Photodiode Lightwave Receivers," *J. Light. Technol.*, vol. 5, no. 10, pp. 1351-1364, 1987, doi: 10.1109/JLT.1987.1075425.
- [148] H. Melchior, A. R. Hartman, D. P. Schinke, and T. E. Seidel, "Planar epitaxial silicon avalanche photodiode," *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 57, no. 6, pp. 1791-1807, 1978.
- [149] M. Dauchez, E. D. Une, B. D. E. Parametres, and D. E. L. A. Fonction, "L'universite des sciences et techniques de lille flandres artois," 1987.
- [150] C. PROMES, "comportement de cellules solaires sous très forte concentration." <https://www.promes.cnrs.fr/index.php?page=comportement-de-cellules-solaires-sous-tres-forte-concentration#prettyPhoto>.

- [151] L. Z. Pei and Z. Y. Cai, “A Review on Germanium Nanowires,” *Recent Pat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 44–59, Jan. 2012, doi: 10.2174/187221012798109291.
- [152] M. S. Seifner *et al.*, “Direct Synthesis of Hyperdoped Germanium Nanowires,” *ACS Nano*, vol. 12, no. 2, pp. 1236–1241, Feb. 2018, doi: 10.1021/acsnano.7b07248.
- [153] C. E. Valdivia and K. Hinzer, “Segmented Multi-Junction Solar Cells: A New Opportunity for Cell Design & Optimization,” in *2019 IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Chicago, IL, USA, Jun. 2019, pp. 0045–0048, doi: 10.1109/PVSC40753.2019.8980689.
- [154] S. Almosni *et al.*, “Material challenges for solar cells in the twenty-first century: directions in emerging technologies,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 336–369, Dec. 2018, doi: 10.1080/14686996.2018.1433439.
- [155] N. A. Pakhanov, V. M. Andreev, M. Z. Shvarts, and O. P. Pchelyakov, “State-of-the-art Architectures and Technologies of High-Efficiency Solar Cells Based on III–V Heterostructures for Space and Terrestrial Applications,” *Optoelectron. Instrum. Data Process.*, vol. 54, no. 2, pp. 187–202, Mar. 2018, doi: 10.3103/S8756699018020115.
- [156] T. Bauer, *Thermophotovoltaics: Basic Principles and Critical Aspects of System Design*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [157] J. F. Geisz *et al.*, “Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration,” *Nat. Energy*, Apr. 2020, doi: 10.1038/s41560-020-0598-5.
- [158] J. van der Heide, N. E. Posthuma, G. Flamand, W. Geens, and J. Poortmans, “Cost-efficient thermophotovoltaic cells based on germanium substrates,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 10, pp. 1810–1816, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2009.06.017.
- [159] V. Andreev *et al.*, “Low-bandgap PV and thermophotovoltaic cells,” *3rd World Conf. On Photovoltaic Energy Convers.*, vol. 1, p. 4, 2003, doi: 10.1109/WCPEC.2003.1305208.
- [160] J. van der Heide, N. E. Posthuma, G. Flamand, and J. Poortmans, “Development of Low-cost Thermophotovoltaic Cells Using Germanium Substrates,” in *AIP Conference Proceedings*, Madrid (Spain), 2007, vol. 890, pp. 129–138, doi: 10.1063/1.2711729.
- [161] L. M. Fraas, J. E. Avery, and H. X. Huang, “Thermophotovoltaic furnace-generator for the home using low bandgap GaSb cells,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 5, pp. S247–S253, May 2003, doi: 10.1088/0268-1242/18/5/316.
- [162] S. Wang *et al.*, “MBE growth of II–VI materials on GaSb substrates for photovoltaic applications,” *J. Cryst. Growth*, vol. 311, no. 7, pp. 2116–2119, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2008.09.189.
- [163] A. Li and A. G. Milnes, “The residual effects of germanium as an n-type dopant for GaAs during molecular beam epitaxial growth,” *J. Cryst. Growth*, vol. 62, no. 1, pp. 95–105, Jun. 1983, doi: 10.1016/0022-0248(83)90012-X.
- [164] M. Bosi *et al.*, “MOVPE growth of homoepitaxial germanium,” *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 14, pp. 3282–3286, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2008.04.009.
- [165] G. Attolini *et al.*, “Homo and hetero epitaxy of Germanium using isobutylgermane,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 1, pp. 404–406, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2008.08.137.
- [166] S.-H. Tang *et al.*, “High quality Ge thin film grown by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition on GaAs substrate,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 16, p. 161905, Apr. 2011, doi: 10.1063/1.3580605.
- [167] A. Ulyanenko, “LEPTOS: a universal software for x-ray reflectivity and diffraction,” Denver, CO, Oct. 2004, vol. 5536, pp. 1–15, doi: 10.1117/12.563302.
- [168] A. Navarro-Quezada, A. G. Rodríguez, M. A. Vidal, G. Hernández-Sosa, and H. Navarro-Contreras, “Critical thickness of Ge / GaAs(001) epitaxial films,” p. 3, 2003.
- [169] E. Rosendo, A. G. Rodríguez, H. Navarro-Contreras, M. A. Vidal, R. Asomoza, and Y. Kudriavtsev, “Growth of strained-layer GaAs/Ge superlattices by magnetron sputtering: Optical and structural characterization,” *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 6, pp. 3209–3214, Mar. 2001, doi: 10.1063/1.1347413.
- [170] M. Dubey, K. A. Jones, L. M. Casas, D. Eckart, and R. L. Pfeffer, “Single Crystal Epitaxial Ge Based Contacts to Gaas, and InGap,” *MRS Proc.*, vol. 337, p. 601, 1994, doi: 10.1557/PROC-337-601.
- [171] J. F. Young, K. Wan, and H. M. van Driel, “PICOSECOND RAMAN SCATTERING FROM NON-EQUILIBRIUM LO AND TO PHONONS IN GERMANIUM,” p. 4.

- [172] A. Erol *et al.*, “Raman and AFM studies on nominally undoped, p- and n-type GaAsBi alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 722, pp. 339–343, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.06.139.
- [173] M. Bosi *et al.*, “Homoepitaxial growth of germanium for photovoltaic and thermophotovoltaic applications,” *J. Cryst. Growth*, vol. 318, no. 1, pp. 341–344, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2010.10.112.
- [174] E. Woelk *et al.*, “Designing novel organogermanium OMVPE precursors for high-purity germanium films,” *J. Cryst. Growth*, vol. 287, no. 2, pp. 684–687, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.10.094.
- [175] S. Bélanger, “Croissance épitaxiale de GaAs sur substrats de Ge par épitaxie par faisceaux chimiques,” Library and Archives Canada = Bibliothèque et Archives Canada, Ottawa, 2011.
- [176] A. Li, S. Xin, and A. G. Milnes, “Electrical and photoluminescence properties of Ge-doped n-type GaAs Grown by molecular beam epitaxy,” *J. Electron. Mater.*, vol. 12, no. 1, pp. 71–91, Jan. 1983, doi: 10.1007/BF02651636.
- [177] S. Arab, M. Yao, C. Zhou, P. Daniel Dapkus, and S. B. Cronin, “Doping concentration dependence of the photoluminescence spectra of n-type GaAs nanowires,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 18, p. 182106, May 2016, doi: 10.1063/1.4947504.
- [178] W. E. McMahon and J. M. Olson, “Atomic-resolution study of steps and ridges on arsine-exposed vicinal Ge(100),” *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 4, pp. 2480–2487, Jul. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.60.2480.
- [179] J. Yoon *et al.*, “GaAs photovoltaics and optoelectronics using releasable multilayer epitaxial assemblies,” *Nature*, vol. 465, no. 7296, pp. 329–333, May 2010, doi: 10.1038/nature09054.
- [180] P. Campbell and M. A. Green, “High performance light trapping textures for monocrystalline silicon solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 65, no. 1–4, pp. 369–375, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0927-0248(00)00115-X.
- [181] Y. Wang *et al.*, “In<sub>0.49</sub>Ga<sub>0.51</sub>P/GaAs heterojunction bipolar transistors (HBTs) on 200 mm Si substrates: Effects of base thickness, base and sub-collector doping concentrations,” *AIP Adv.*, vol. 8, no. 11, p. 115132, Nov. 2018, doi: 10.1063/1.5058717.
- [182] T. Masuda, S. Tomasulo, J. R. Lang, and M. L. Lee, “Comparison of single junction AlGaInP and GaInP solar cells grown by molecular beam epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 9, p. 094504, Mar. 2015, doi: 10.1063/1.4914046.
- [183] C. Lenox *et al.*, “Thin multiplication region InAlAs homojunction avalanche photodiodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 6, pp. 783–784, 1998, doi: 10.1063/1.122000.
- [184] D. S. G. Ong, J. S. Ng, L. J. J. Tan, C. H. Tan, and J. P. R. David, “Temperature dependence of InP-based avalanche photodiodes,” *Conf. Proc. - Int. Conf. Indium Phosphide Relat. Mater.*, vol. 24, no. May, pp. 296–298, 2007, doi: 10.1109/ICIPRM.2007.381182.
- [185] W. Lee, “The growth of high mobility InGaAs and InAlAs layers by molecular beam epitaxy,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 4, no. 2, p. 536, 1986, doi: 10.1116/1.583421.
- [186] W. T. Tsang *et al.*, “Chemical beam epitaxial growth of extremely high quality InGaAs on InP,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 3, pp. 170–172, 1986, doi: 10.1063/1.97214.
- [187] and C. W. D. C. Reynolds, K. K. Bajaj, “Sharp-line photoluminescence spectra from GaAs-GaAlAs multiple-quantum-well structures,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 12, pp. 1–4, 1984.
- [188] F. Y. Juang, Y. Nashimoto, and P. K. Bhattacharya, “Molecular beam epitaxial growth and photoluminescence of near-ideal GaAs-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As single quantum wells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 5, pp. 1986–1989, 1985, doi: 10.1063/1.336007.
- [189] W. Hong, A. Chin, N. Debbar, J. Hinckley, P. K. Bhattacharya, and J. Singh, “Summary Abstract : Material properties and clustering in molecularbeam epitaxial In<sub>0.52</sub>Al<sub>0.48</sub>As and In<sub>1-x-y</sub>Ga<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>As Summary Abstract : Material properties and clustering in molecular-beam,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Process. Phenom.*, vol. 800, no. 1987, pp. 156–158, doi: 10.1116/1.583754.



- [190] W. P. Hong, P. K. Bhattacharya, and J. Singh, "Nonrandom alloying in In<sub>0.52</sub>Al<sub>0.48</sub>As/InP grown by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 50, no. 10, pp. 618–620, 1987, doi: 10.1063/1.98099.
- [191] A. Sayari, N. Yahyaoui, M. Oueslati, H. Maaref, and K. Zellama, "Raman study of V/III flux ratio effect in InP/InAlAs/InP heterostructures grown by MOCVD," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, no. 8, pp. 1023–1027, 2009, doi: 10.1002/jrs.2224.
- [192] V. S. Sundaram, L. M. Fraas, and C. C. Samuel, "Group III Alkyl Source Purity Effect on the Quality of GaAs Grown with Tertiarybutylarsine," vol. 20, no. 7, pp. 2–4, 1991, doi: 10.1007/BF02666019.
- [193] R. Bhat *et al.*, "Growth of high quality AlInAs by low pressure organometallic chemical vapor deposition for high speed and optoelectronic device applications," *J. Cryst. Growth*, vol. 108, no. 3–4, pp. 441–448, 1991, doi: 10.1016/0022-0248(91)90220-Y.
- [194] C. D. Yerino, B. Liang, D. L. Huffaker, P. J. Simmonds, and M. L. Lee, "Review Article: Molecular beam epitaxy of lattice-matched InAlAs and InGaAs layers on InP (111)A, (111)B, and (110)," *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 35, no. 1, p. 010801, 2017, doi: 10.1116/1.4972049.
- [195] S. F. Yoon, Y. B. Miao, and K. Radhakrishnan, "Molecular beam epitaxial growth of high quality InAlAs on InP (100) substrates at very high arsenic pressures," *Thin Solid Films*, vol. 279, no. 1–2, pp. 11–13, Jun. 1996, doi: 10.1016/0040-6090(96)08835-9.
- [196] S. J. Bass *et al.*, "Effect of growth temperature on the optical, electrical and crystallographic properties of epitaxial indium gallium arsenide grown by MOCVD in an atmospheric pressure reactor," *J. Cryst. Growth*, vol. 79, no. 1–3, pp. 378–385, 1986, doi: 10.1016/0022-0248(86)90464-1.
- [197] M. Udhayasankar, J. Kumar, and P. Ramasamy, "Chemical beam epitaxial growth of AlInAs and investigations of electrolytes for ECV profiling," *J. Cryst. Growth*, vol. 268, no. 3-4 SPEC. ISS., pp. 389–395, 2004, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.04.060.
- [198] M. Uchida and G. Araki, "The epitaxial growth of high electron mobility InGaAs by metalorganic chemical vapor deposition with triethylindium for InP-based HEMTS," *2006 Int. Conf. Indium Phosphide Relat. Mater. Conf. Proc.*, pp. 396–399, 2006, doi: 10.1109/ICIPRM.2006.1634199.
- [199] A. Chandra, C. E. C. Wood, D. W. Woodard, and L. F. Eastman, "Surface and interface depletion corrections to free carrier-density determinations by hall measurements," *Solid-State Electron.*, vol. 22, no. 7, pp. 645–650, Jul. 1979, doi: 10.1016/0038-1101(79)90138-2.
- [200] www.leguideits.fr, "http://www.leguideits.fr/guides-its/dossiers--fiches-techniques/dossiers--fiches-techniques-6/v2-relation-pression-temper.pdf." .
- [201] E. Tournié, Y. H. Zhang, N. J. Pulsford, and K. Ploog, "Structural and optical properties of Al<sub>0.48</sub>In<sub>0.52</sub>As layers grown on InP by molecular beam epitaxy: Influence of the substrate temperature and of a buffer layer," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 12, pp. 7362–7369, 1991, doi: 10.1063/1.349730.
- [202] D. F. Welch, G. W. Wicks, L. F. Eastman, P. Parayanthal, and F. H. Pollak, "Improvement of optical characteristics of Al<sub>0.48</sub>In<sub>0.52</sub>As grown by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, no. 2, pp. 169–171, 1985, doi: 10.1063/1.95672.
- [203] S. F. Yoon, Y. B. Miao, K. Radhakrishnan, and S. Swaminathan, "Optical and structural characterizations for optimized growth of In<sub>0.52</sub>Al<sub>0.48</sub>As on InP substrates by molecular beam epitaxy," *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.*, vol. 35, no. 1–3, pp. 109–116, 1995, doi: 10.1016/0921-5107(95)01328-8.
- [204] S. F. Yoon, "Growth of In<sub>0.52</sub>Al<sub>0.48</sub>As on InP substrates by molecular beam epitaxy: some effects of V/III flux ratio variation," *Superlattices Microstruct.*, vol. 23, no. 2, pp. 535–542, Feb. 1998, doi: 10.1006/spmi.1996.0484.
- [205] S. F. Yoon, "An investigation of the effects of high arsenic overpressure on the growth of In<sub>0.52</sub>Al<sub>0.48</sub>As on InP substrates by molecular beam epitaxy," *J. Cryst. Growth*, vol. 178, no. 3, pp. 207–212, 1997, doi: 10.1016/S0022-0248(96)01125-6.

- [206] W.-Y. Choi, "Growth optimization of molecular beam epitaxy grown InAlAs on InP," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 12, no. 2, p. 1013, 1994, doi: 10.1116/1.587117.
- [207] L. Aina, M. Mattingly, A. Fathimulla, E. A. Martin, L. O. U. G. H. R. A. N. Tom, and L. Stecker, "OMVPE GROWTH OF AlInAs AND DEVICE QUALITY Al<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As-BASED HETEROSTRUCTURES," *J. Cryst. Growth*, vol. 93, pp. 911–918, 1988.
- [208] C. D. Yerino, B. Liang, D. L. Huffaker, P. J. Simmonds, and M. L. Lee, "Review Article: Molecular beam epitaxy of lattice-matched InAlAs and InGaAs layers on InP (111)A, (111)B, and (110)," *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 35, no. 1, p. 010801, 2017, doi: 10.1116/1.4972049.
- [209] J. E. Ayers, *HETEROEPITAXY OF SEMICONDUCTORS THEORY, GROWTH, AND CHARACTERIZATION*. 2007.
- [210] M. L. P. Ribeiro, B. Yavich, C. V. B. Tribuzy, and P. L. Souza, "Carbon doping of InAlAs layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy," *Braz. J. Phys.*, vol. 32, no. 2a, pp. 362–365, 2002, doi: 10.1590/S0103-97332002000200032.
- [211] G. J. Davies *et al.*, "The growth and characterization of nominally undoped Al<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As grown by molecular beam epitaxy," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 2, no. 1, pp. 219–223, 1984, doi: 10.1116/1.582788.
- [212] S. M. Olsthoorn, F. A. J. M. Driessen, A. P. A. M. Eijkelenboom, and L. J. Giling, "Photoluminescence and photoluminescence excitation spectroscopy of Al<sub>0.48</sub>In<sub>0.52</sub>As," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 11, pp. 7798–7803, 1993, doi: 10.1063/1.353953.
- [213] J. F. Carlin, A. Rudra, and M. Illegems, "Pseudomorphic InGaAs/In(Ga)P bidimensional electron gas grown by chemical beam epitaxy," *J. Cryst. Growth*, vol. 164, no. 1–4, pp. 470–475, 1996, doi: 10.1016/0022-0248(95)01062-9.
- [214] K. S. K. Minami, J. Jogo, Y. Morishita, T. Ishibashi, "RHEED observation of the growth of chalcopyrite-type MnGeP<sub>2</sub> on GaAs(0 0 1) substrate using Ge-buffer layer," *Int. Polym. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 5, pp. T1–T5, 2005, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.12.085.
- [215] F. Genova, G. Morello, G. Autore, and L. Gastaldi, "CBE growth of InGaAs for optoelectronic applications," *J. Cryst. Growth*, vol. 107, no. 1–4, pp. 1065–1067, 1991, doi: 10.1016/0022-0248(91)90612-9.
- [216] M. Udhayasankar, J. Kumar, and P. Ramasamy, "Growth and characterisation of InGaAs(P) by CBE technique," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 75–87, 2003.
- [217] B. C. Johnson, "High-speed InP/InGaAsP/InGaAs Avalanche Photodiodes Grown," vol. 24, no. 3, pp. 496–500, 1988.
- [218] Y. Wang *et al.*, "Photoluminescence Study of the Interface Fluctuation Effect for InGaAs/InAlAs/InP Single Quantum Well with Different Thickness," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 229, Dec. 2017, doi: 10.1186/s11671-017-1998-8.
- [219] S. J. Bass *et al.*, "Effect of growth temperature on the optical, electrical and crystallographic properties of epitaxial indium gallium arsenide grown by MOCVD in an atmospheric pressure reactor," *J. Cryst. Growth*, vol. 79, no. 1–3, pp. 378–385, 1986, doi: 10.1016/0022-0248(86)90464-1.
- [220] G. J. D. and W. T. T. J. s. Foord, *Chemical Beam Epitaxy and Related Techniques*. JOHN WILEY & SON, 1997.
- [221] Jiun-Yun Li, "Material Growth of InGaAs/InAlAs Superlattices for Quantum Cascade Laser Application," University of Maryland, College Park, 2007.
- [222] F. Genova, G. Morello, G. Autore, and L. Gastaldi, "CBE growth of InGaAs for optoelectronic applications," *J. Cryst. Growth*, vol. 107, no. 1–4, pp. 1065–1067, 1991, doi: 10.1016/0022-0248(91)90612-9.
- [223] D. A. Andrews and G. J. Davies, "The influence of growth conditions on the growth rate and composition of GaAs and GaInAs alloys grown by chemical beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 6, pp. 3187–3189, 1990, doi: 10.1063/1.345401.

- [224] S. Kurtz, “Are We Still Overestimating Costs for Wind and Solar?,” *Joule*, vol. 4, no. 2, pp. 294–295, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.01.009.
- [225] B. Paquette, A. Boucherif, V. Aimez, and R. Arès, “Novel multijunction solar cell design for low cost, high concentration systems,” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 24, no. 2, pp. 150–158, Feb. 2016, doi: 10.1002/pip.2646.
- [226] J. M. Olson, S. R. Kurtz, A. E. Kibbler, and P. Faine, “A 27.3% efficient Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P/GaAs tandem solar cell,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, no. 7, pp. 623–625, Feb. 1990, doi: 10.1063/1.102717.
- [227] D. J. Friedman, S. R. Kurtz, K. A. Bertness, A. E. Kibbler, C. Kramer, and J. M. Olson, “GalnP/GaAs MONOLITHIC TANDEM CONCENTRATOR CELLS,” p. 4.
- [228] F. Dimroth *et al.*, “Development of high efficiency wafer bonded 4-junction solar cells for concentrator photovoltaic applications,” in *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, Denver, CO, USA, Jun. 2014, pp. 0006–0010, doi: 10.1109/PVSC.2014.6924947.
- [229] T. N. D. Tibbits *et al.*, “NEW EFFICIENCY FRONTIERS WITH WAFER-BONDED MULTI-JUNCTION SOLAR CELLS,” p. 5, 2014.
- [230] F. Dimroth *et al.*, “Four-Junction Wafer-Bonded Concentrator Solar Cells,” *IEEE J. Photovolt.*, vol. 6, no. 1, pp. 343–349, Jan. 2016, doi: 10.1109/JPHOTOV.2015.2501729.
- [231] F. Dimroth *et al.*, “Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency: Wafer bonded four-junction concentrator solar cells with 44.7% efficiency,” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 22, no. 3, pp. 277–282, Mar. 2014, doi: 10.1002/pip.2475.
- [232] G. Oh, Y. Kim, S. J. Lee, and E. K. Kim, “Broadband antireflective coatings for high efficiency InGaP/GaAs/InGaAsP/InGaAs multi-junction solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 207, p. 110359, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.solmat.2019.110359.
- [233] T. Wilson *et al.*, “Single and multi-junction solar cells utilizing a 1.0 eV SiGeSn junction,” Freiburg, Germany, 2016, p. 060006, doi: 10.1063/1.4962096.
- [234] S. Mukherjee, S. Assali, and O. Moutanabbir, “Group IV Nanowires for Carbon-Free Energy Conversion,” in *Semiconductors and Semimetals*, vol. 98, Elsevier, 2018, pp. 151–229.
- [235] N. Yahyaoui, N. Sfina, J.-L. Lazzari, A. Bournel, and M. Said, “Wave-function engineering and absorption spectra in Si<sub>0.16</sub>Ge<sub>0.84</sub>/Ge<sub>0.94</sub>Sn<sub>0.06</sub>/Si<sub>0.16</sub>Ge<sub>0.84</sub> strained on relaxed Si<sub>0.10</sub>Ge<sub>0.90</sub> type I quantum well,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 3, p. 033109, Jan. 2014, doi: 10.1063/1.4862226.
- [236] A. Luque and S. Hegedus, Eds., *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Hoboken, NJ: Wiley, 2003.
- [237] L. Barrutia, I. García, E. Barrigón, M. Ochoa, C. Algora, and I. Rey-Stolle, “Impact of the III-V/Ge nucleation routine on the performance of high efficiency multijunction solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 207, p. 110355, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.solmat.2019.110355.
- [238] R. Garrison and R. Kleiman, “Higher efficiency tandem solar cells through composite-cell current matching,” *Opt. Express*, vol. 27, no. 8, p. A543, Apr. 2019, doi: 10.1364/OE.27.00A543.
- [239] M. D. Yandt, K. Hinzer, and H. Schriemer, “Efficient Multijunction Solar Cell Design for Maximum Annual Energy Yield by Representative Spectrum Selection,” *IEEE J. Photovolt.*, vol. 7, no. 2, pp. 695–701, Mar. 2017, doi: 10.1109/JPHOTOV.2016.2638040.
- [240] A. Aho *et al.*, “Lattice-matched four-junction tandem solar cell including two dilute nitride bottom junctions,” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 27, no. 4, pp. 299–305, Apr. 2019, doi: 10.1002/pip.3094.
- [241] D. J. Friedman and S. R. Kurtz, “Breakeven criteria for the GaInNAs junction in GaInP/GaAs/GaInNAs/Ge four-junction solar cells,” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 10, no. 5, pp. 331–344, Aug. 2002, doi: 10.1002/pip.430.
- [242] R. M. France *et al.*, “Quadruple-Junction Inverted Metamorphic Concentrator Devices,” *IEEE J. Photovolt.*, vol. 5, no. 1, pp. 432–437, Jan. 2015, doi: 10.1109/JPHOTOV.2014.2364132.
- [243] R. A. Soref and C. H. Perry, “Predicted band gap of the new semiconductor SiGeSn,” *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 1, pp. 539–541, Jan. 1991, doi: 10.1063/1.347704.

- [244] P. Cano, I. Lombardero, I. Rey-Stolle, A. Johnson, and R. Hoffman, "Multijunction solar cells incorporating group IV SiGeSn alloys," in *2017 Spanish Conference on Electron Devices (CDE)*, Barcelona, Feb. 2017, pp. 1–3, doi: 10.1109/CDE.2017.7905233.
- [245] T. Wilson, T. Thomas, M. Führer, and N. J. Ekins-Daukes, "Addressing reflectivity losses in multi-junction solar cells to achieve 50% power conversion efficiency," *Mater. Res. Innov.*, vol. 19, no. 7, pp. 503–507, Nov. 2015, doi: 10.1080/14328917.2015.1115630.
- [246] K. A. Bertness, S. R. Kurtz, D. J. Friedman, A. E. Kibbler, C. Kramer, and J. M. Olson, "29.5%-efficient GaInP/GaAs tandem solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 8, pp. 989–991, Aug. 1994, doi: 10.1063/1.112171.
- [247] S. Fafard, "Low-Cost High-Performance Concentrated PhotoVoltaic (CPV) Solar Cell Production and Optimization using III-V Quantum Dot Material Band-Gap Engineering," in *Renewable Energy and the Environment Optics and Photonics Congress*, Eindhoven, 2012, p. SW2A.3, doi: 10.1364/OSE.2012.SW2A.3.
- [248] S. Fafard, "(54) SOLAR CELL WITH EPITAXIALLY GROWN QUANTUM DOT MATERIAL," p. 22.
- [249] S. Fafard, "New and Future III-V Cells and concepts.pdf." 2017, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/9781118927496.ch35>.
- [250] J. F. Wheeldon *et al.*, "Efficiency Measurements and Simulations of GaInP/InGaAs/Ge Quantum Dot Enhanced Solar Cells at up to 1000-Suns Under Flash and Continuous Concentration," Las Vegas, Nevada, (USA), 2011, pp. 220–223, doi: 10.1063/1.3658331.
- [251] R. R. King *et al.*, "High-efficiency space and terrestrial multijunction solar cells through bandgap control in cell structures," in *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002.*, New Orleans, LA, USA, 2002, pp. 776–781, doi: 10.1109/PVSC.2002.1190685.
- [252] D. J. Aiken, "Antireflection coating design for series interconnected multi-junction solar cells," *Photovolt Res Appl*, vol. 8, no. 6, pp. 563–570, 2000, doi: [https://doi.org/10.1002/1099-159X\(200011/12\)8:6<563::AID-PIP327>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1099-159X(200011/12)8:6<563::AID-PIP327>3.0.CO;2-8).
- [253] A. H. Trojnar, C. E. Valdivia, R. R. LaPierre, K. Hinzer, and J. J. Krich, "Optimizations of GaAs Nanowire Solar Cells," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 6, no. 6, pp. 1494–1501, Nov. 2016, doi: 10.1109/JPHOTOV.2016.2600339.
- [254] I. García, I. Rey-Stolle, B. Galiana, and C. Algora, "A 32.6% efficient lattice-matched dual-junction solar cell working at 1000 suns," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 5, p. 053509, Feb. 2009, doi: 10.1063/1.3078817.
- [255] E. E. Perl *et al.*, "(Al)GaInP/GaAs Tandem Solar Cells for Power Conversion at Elevated Temperature and High Concentration," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 8, no. 2, pp. 640–645, Mar. 2018, doi: 10.1109/JPHOTOV.2017.2783853.
- [256] A. Vossier, D. Chemisana, G. Flamant, and A. Dollet, "Very high fluxes for concentrating photovoltaics: Considerations from simple experiments and modeling," *Renew. Energy*, vol. 38, no. 1, pp. 31–39, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.renene.2011.06.036.
- [257] H. Xu *et al.*, "Current transport efficiency analysis of multijunction solar cells by luminescence imaging," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 27, no. 10, pp. 835–843, Oct. 2019, doi: 10.1002/pip.3140.
- [258] N. Jain *et al.*, "High-efficiency inverted metamorphic 1.7/1.1 eV GaInAsP/GaInAs dual-junction solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, no. 5, p. 053905, Jan. 2018, doi: 10.1063/1.5008517.
- [259] G. Hamon, "III-V/Si tandem solar cells: an inverted metamorphic approach using low temperature PECVD of c-Si(Ge)," p. 196.
- [260] A. Vauthelin, "Fabrication et caractéristiques de cellules photovoltaïques multi-jonctions à base de matériaux antimoniures (III-Sb) pour applications sous fortes concentrations solaires," p. 139.
- [261] M. Sarkar, A. Vijayakumar, and D. Sarkar, "Development and optimisation of a metal lift-off process," *Microelectron. J.*, vol. 17, no. 6, pp. 5–13, Nov. 1986, doi: 10.1016/S0026-2692(86)80159-8.

- [262] C. Youtsey *et al.*, “Epitaxial Lift-Off of Large-Area GaAs Thin-Film Multi-Junction Solar Cells,” p. 5, 2012.
- [263] C.-W. Cheng, K.-T. Shiu, N. Li, S.-J. Han, L. Shi, and D. K. Sadana, “Epitaxial lift-off process for gallium arsenide substrate reuse and flexible electronics,” *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 1, p. 1577, Jun. 2013, doi: 10.1038/ncomms2583.
- [264] P. Huo, B. Galiana, and I. Rey-Stolle, “Comparison of Ti/Pd/Ag, Pd/Ti/Pd/Ag and Pd/Ge/Ti/Pd/Ag contacts to n-type GaAs for electronic devices handling high current densities,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 4, p. 045006, Apr. 2017, doi: 10.1088/1361-6641/32/4/045006.
- [265] I.-H. Kim, “Comparison of Pd/Ge/Pd/Ti/Au and Pd/Ge/Ti/Pt ohmic contacts to n-type InGaAs,” *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 24–25, pp. 4033–4039, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0167-577X(03)00261-1.
- [266] C. Lin and C. P. Lee, “Comparison of Au/Ni/Ge, Au/Pd/Ge, and Au/Pt/Ge Ohmic contacts to n-type GaAs,” *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 1, pp. 260–263, Jan. 1990, doi: 10.1063/1.345300.
- [267] D. J. Friedman *et al.*, “GaInP/GaAs monolithic tandem concentrator cells,” in *Proceedings of 1994 IEEE 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion - WCPEC (A Joint Conference of PVSC, PVSEC and PSEC)*, Waikoloa, HI, USA, 1994, vol. 2, pp. 1829–1832, doi: 10.1109/WCPEC.1994.520721.
- [268] R. Kamimura and K. Furuta, “Dry Etching Technologies of Optical Device and III-V Compound Semiconductors,” *IEICE Trans. Electron.*, vol. E100.C, no. 2, pp. 150–155, 2017, doi: 10.1587/transele.E100.C.150.
- [269] A. R. Clawson, “Guide to references on III–V semiconductor chemical etching,” *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 31, no. 1–6, pp. 1–438, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0927-796X(00)00027-9.
- [270] J.-P. Landesman *et al.*, “(Invited) Effect of the Plasma Etching on InAsP/InP Quantum Well Structures Measured through Low Temperature Micro-Photoluminescence and Cathodoluminescence,” *ECS Trans.*, vol. 97, no. 2, pp. 43–55, May 2020, doi: 10.1149/09702.0043ecst.
- [271] K. Booker, Y. O. Mayon, C. Jones, M. Stocks, and A. Blakers, “Deep, vertical etching for GaAs using inductively coupled plasma/reactive ion etching,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 38, no. 1, p. 012206, Jan. 2020, doi: 10.1116/1.5129184.
- [272] F. Dimroth *et al.*, “Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency: Wafer bonded four-junction concentrator solar cells with 44.7% efficiency,” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 22, no. 3, pp. 277–282, Mar. 2014, doi: 10.1002/pip.2475.
- [273] R. M. France *et al.*, “Quadruple-Junction Inverted Metamorphic Concentrator Devices,” *IEEE J. Photovolt.*, vol. 5, no. 1, pp. 432–437, Jan. 2015, doi: 10.1109/JPHOTOV.2014.2364132.
- [274] R. A. Soref and C. H. Perry, “Predicted band gap of the new semiconductor SiGeSn,” *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 1, pp. 539–541, Jan. 1991, doi: 10.1063/1.347704.
- [275] S. Fafard, “Low-Cost High-Performance Concentrated PhotoVoltaic (CPV) Solar Cell Production and Optimization using III-V Quantum Dot Material Band-Gap Engineering,” in *Renewable Energy and the Environment Optics and Photonics Congress*, Eindhoven, 2012, p. SW2A.3, doi: 10.1364/OSE.2012.SW2A.3.
- [276] S. Fafard, “Solar cell with epitaxially grown quantum dot material,” p. 22.
- [277] S. Fafard, “New and Future III-V Cells and concepts\_2017.” *Photovoltaic Solar Energy: From Fundamentals to Applications*, A. Reinders, P. Verlinden, W. v. Sark, A. Freundlich (Eds.) 383-395, 2017.
- [278] J. F. Wheeldon *et al.*, “Efficiency Measurements and Simulations of GaInP/InGaAs/Ge Quantum Dot Enhanced Solar Cells at up to 1000-Suns Under Flash and Continuous Concentration,” Las Vegas, Nevada, (USA), 2011, pp. 220–223, doi: 10.1063/1.3658331.
- [279] G. Oh, Y. Kim, S. J. Lee, and E. K. Kim, “Broadband antireflective coatings for high efficiency InGaP/GaAs/InGaAsP/InGaAs multi-junction solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 207, p. 110359, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.solmat.2019.110359.

- [280] A. Vossier, D. Chemisana, G. Flamant, and A. Dollet, “Very high fluxes for concentrating photovoltaics: Considerations from simple experiments and modeling,” *Renew. Energy*, vol. 38, no. 1, pp. 31–39, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.renene.2011.06.036.
- [281] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Y. Ho-Baillie, “Solar cell efficiency tables (version 51),” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 26, no. 1, pp. 3–12, Jan. 2018, doi: 10.1002/pip.2978.