

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie mécanique

Croissance épitaxiale de GaAs sur substrats de Ge par épitaxie par faisceaux chimiques

Mémoire de maîtrise
Spécialité : génie mécanique

Simon BÉLANGER

Jury : Richard ARÈS (directeur)
Abdelatif JAOUAD
Vincent AIMEZ

Sherbrooke (Québec) Canada

Mai 2010

IV-2066



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*
ISBN: 978-0-494-70782-1
Our file *Notre référence*
ISBN: 978-0-494-70782-1

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

RÉSUMÉ

La situation énergétique et les enjeux environnementaux auxquels la société est confrontée entraînent un intérêt grandissant pour la production d'électricité à partir de l'énergie solaire. Parmi les technologies actuellement disponibles, la filière du photovoltaïque à concentrateur solaire (CPV pour *concentrator photovoltaics*) possède un rendement supérieur et un potentiel intéressant à condition que ses coûts de production soient compétitifs.

La méthode d'épitaxie par faisceaux chimiques (CBE pour *chemical beam epitaxy*) possède plusieurs caractéristiques qui la rendent intéressante pour la production à grande échelle de cellules photovoltaïques à jonctions multiples à base de semi-conducteurs III-V. Ce type de cellule possède la meilleure efficacité atteinte à ce jour et est utilisé sur les satellites et les systèmes photovoltaïques à concentrateur solaire (CPV) les plus efficaces. Une des principales forces de la technique CBE se trouve dans son potentiel d'efficacité d'utilisation des matériaux source qui est supérieur à celui de la technique d'épitaxie qui est couramment utilisée pour la production à grande échelle de ces cellules.

Ce mémoire de maîtrise présente les travaux effectués dans le but d'évaluer le potentiel de la technique CBE pour réaliser la croissance de couches de *GaAs* sur des substrats de *Ge*. Cette croissance constitue la première étape de fabrication de nombreux modèles de cellules solaires à haute performance décrites plus haut.

La réalisation de ce projet a nécessité le développement d'un procédé de préparation de surface pour les substrats de germanium, la réalisation de nombreuses séances de croissance épitaxiale et la caractérisation des matériaux obtenus par microscopie optique, microscopie à force atomique (AFM), diffraction des rayons-X à haute résolution (HRXRD), microscopie électronique à transmission (TEM), photoluminescence à basse température (LTPL) et spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).

Les expériences ont permis de confirmer l'efficacité du procédé de préparation de surface et d'identifier les conditions de croissance optimales. Les résultats de caractérisation indiquent que les matériaux obtenus présentent une très faible rugosité de surface, une bonne qualité cristalline et un dopage résiduel relativement important. De plus, l'interface *GaAs/Ge* possède une faible densité de défauts. Finalement, la diffusion d'arsenic dans le substrat de germanium est comparable aux valeurs trouvées dans la littérature pour la croissance à basse température avec les autres procédés d'épitaxie courants.

Ces résultats confirment que la technique d'épitaxie par faisceaux chimiques (CBE) permet de produire des couches de *GaAs* sur *Ge* de qualité adéquate pour la fabrication de cellules solaires à haute performance. L'apport à la communauté scientifique a été maximisé par le biais de la rédaction d'un article soumis à la revue *Journal of Crystal Growth* et la présentation des travaux à la conférence *Photovoltaics Canada 2010*.

Mots-clés : Épitaxie par jets chimiques, Chemical beam epitaxy, CBE, MOMBE, Germanium, GaAs, Ge

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier personnellement toutes les personnes qui ont été impliquées de près ou de loin dans la réalisation de ce projet et plus particulièrement les co-auteurs de l'article. De plus, le support reçu par l'entremise du projet SUNRISE a été des plus bénéfiques. Le projet SUNRISE a été financé par le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), le Conseil national de recherches du Canada (CNRC) et la Banque de développement du Canada (BDC). J'aimerais également souligner l'appui du Laboratoire International Associé en Nanotechnologies et Nanosystèmes (LIA-LN2) et le personnel de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) qui m'ont permis d'effectuer un séjour de formation de plusieurs semaines au laboratoire d'épitaxie de l'École Centrale de Lyon. Finalement, je tiens à remercier le CRSNG pour l'octroi d'une bourse d'études supérieures du Canada Alexander Graham Bell pour le financement de ma maîtrise.

TABLE DES MATIÈRES

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUCTION | 1 |
| 1.1 | Mise en contexte | 1 |
| 1.2 | Définition du projet de recherche | 2 |
| 1.3 | Objectifs du projet de recherche | 2 |
| 1.3.1 | Objectif global | 2 |
| 1.3.2 | Objectifs spécifiques | 3 |
| 1.4 | Contributions originales | 3 |
| 1.5 | Plan du document | 3 |
| 2 | ÉTAT DE L'ART | 5 |
| 2.1 | Cellules solaires à haute performance | 5 |
| 2.2 | Épitaxie et cellules solaires à haute performance | 6 |
| 2.3 | Épitaxie de matériaux III-V sur germanium | 7 |
| 2.4 | Préparation de la surface du germanium | 12 |
| 2.5 | Premiers stades de croissance | 15 |
| 2.6 | Caractérisation des couches épitaxiales | 17 |
| 3 | PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX | 21 |
| 3.1 | Composition et propriétés des composés III-V | 22 |
| 3.2 | Accord de maille et propriétés cristallines | 22 |
| 3.3 | Concept d'épaisseur critique | 24 |
| 3.4 | Effet de la température sur l'accord de maille | 25 |
| 4 | ÉPITAXIE | 29 |
| 4.1 | Épitaxie par faisceaux chimiques | 29 |
| 4.2 | Montage expérimental | 30 |
| 4.3 | Description des substrats | 32 |
| 4.4 | Procédure générale | 33 |
| 5 | CARACTÉRISATION | 35 |
| 5.1 | Microscopie optique | 35 |
| 5.2 | Diffraction des rayons-X | 36 |
| 5.2.1 | Effets de la désorientation du substrat | 36 |
| 5.3 | Microscopie à force atomique | 39 |
| 5.4 | Microscopie électronique à transmission | 40 |
| 6 | ARTICLE : Croissance de GaAs sur Ge par la technique CBE | 41 |
| 6.1 | Avant-propos | 41 |
| 6.2 | Abstract | 43 |
| 6.3 | Introduction | 43 |
| 6.4 | Experiment | 44 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 6.5 | Results and discussion | 46 |
| 6.5.1 | Surface preparation | 46 |
| 6.5.2 | Growth parameters | 47 |
| 6.5.3 | Material properties | 48 |
| 6.6 | Summary | 55 |
| 6.7 | Acknowledgements | 55 |
| 7 | CONCLUSION | 57 |
| A | Fiche technique - gaufres de germanium | 59 |
| B | Fiche de diffraction des rayons-X du germanium | 61 |
| C | Fiche technique - pointes NanoWorld Arrow CONTR | 63 |
| D | Microscopie électronique à transmission - Échantillon A0084 | 65 |
| E | Microscopie électronique à transmission - Échantillon A0085 | 67 |
| F | Microscopie électronique à transmission - Échantillon A0206 | 71 |
| G | Spectrométrie de masse des ions secondaires - Échantillon A0085 | 75 |
| | LISTE DES RÉFÉRENCES | 77 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Exemple de cellule solaire à triple jonction [Yamaguchi <i>et al.</i> , 2006]. | 6 |
| 2.2 | Gap et paramètre de maille des principaux semi-conducteurs proches du germanium. | 8 |
| 2.3 | Structure cubique <i>zinc-blende</i> | 10 |
| 2.4 | Influence des marches atomiques de la surface du substrat de <i>Ge</i> sur la formation de défauts APB dans le <i>GaAs</i> | 11 |
| 3.1 | Tableau périodique. | 21 |
| 3.2 | Couche complètement contrainte et complètement relaxée. | 23 |
| 3.3 | Épaisseur critique pour une couche simple sur un substrat infini. | 26 |
| 3.4 | Paramètre de maille du <i>Ge</i> et des ternaires $Ga_xIn_{1-x}As$ et $Ga_xIn_{1-x}P$ selon la température et la composition. | 27 |
| 4.1 | Réacteur VG Semicon VG90H et équipements associés. | 31 |
| 5.1 | Diffraction des rayons-X dans la direction de désorientation du cristal. | 37 |
| 5.2 | Effet combiné de la désorientation du substrat et du désaccord de maille sur l'orientation relative de la couche. | 38 |
| 6.1 | Nomarski micrograph of surface defects found after growth of a 240 nm GaAs layer on an untreated Ge substrate. | 46 |
| 6.2 | AFM RMS roughness values versus layer thickness for various GaAs growth conditions. Power law fit curves and measured range for bare Ge wafers are also shown. | 47 |
| 6.3 | HRXRD (004) rocking curves (ω - 2θ) and corresponding simulations for a GaAs layer thickness t and relaxation R of (a) 115 nm and 20%, and (b) 550 nm and 22%. Simulated curves are shifted up for clarity. | 49 |
| 6.4 | HRXRD (004) and (224) measured and simulated reciprocal space maps of the sample of Fig. 6.3(b). The black dot indicates the theoretical position of the GaAs Bragg reflection for a pseudomorphic layer with nominal lattice parameter. Intensity varies by half an order of magnitude between adjacent contours. Maps (b) and (d) are obtained with a detector aperture of 0.015° and 0.010° , respectively. | 50 |
| 6.5 | Bright field scanning transmission electron micrograph (BF-STEM) of a 875 nm GaAs layer grown on Ge under optimal conditions. | 51 |
| 6.6 | High-resolution transmission electron micrograph (HRTEM) of the interface of the sample shown on Fig. 6.5. | 52 |
| 6.7 | Bright field scanning transmission electron micrograph (BF-STEM) of a 120 nm GaAs layer grown on Ge under non-optimal reactor pumping conditions. | 52 |
| 6.8 | Low-temperature photoluminescence of a GaAs layer approximately 700 nm thick grown on (100) GaAs and (100) Ge misoriented by 6° | 53 |
| 6.9 | SIMS profiles for Ga, As, and Ge in a 875 nm GaAs layer grown at 560°C | 54 |

| | | |
|-----|--|----|
| D.1 | BF-STEM - Échantillon A0084. | 66 |
| E.1 | BF-TEM - Échantillon A0085. | 67 |
| E.2 | BF-STEM - Échantillon A0085. | 68 |
| E.3 | HRTEM - Échantillon A0085. | 69 |
| F.1 | BF-STEM - Échantillon A0206 orientation 1. | 72 |
| F.2 | BF-STEM - Échantillon A0206 orientation 2. | 73 |
| G.1 | Spectrométrie de masse des ions secondaires - Échantillon A0085. | 75 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Préparation de surface pour épitaxie sur germanium. | 13 |
| 3.1 | Propriétés des matériaux utilisées dans les calculs. | 22 |
| 3.2 | Composition optimale pour accord de maille pendant la croissance sur substrats de germanium. | 28 |

LEXIQUE

| Terme technique | Définition |
|-----------------------|--|
| Concentrateur solaire | Appareillage qui concentre le rayonnement solaire reçu à sa surface d'entrée vers une région de sortie de taille moindre. |
| Dislocation | Défaut qui correspond à une discontinuité dans l'arrangement des atomes d'une structure cristalline. |
| Épitaxie | Phénomène d'orientation mutuelle de cristaux à l'aide duquel il est possible de réaliser la croissance de matériaux cristallins selon la structure d'un cristal de départ. |
| Faisceau | Ensemble de particules qui se dirigent dans une même direction. Il s'agit ici de molécules et d'atomes qui voyagent en ligne droite dans le vide. |
| Gap | Énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction dans un matériau semi-conducteur. |
| III-V | Se dit d'un semi-conducteur qui est composé d'éléments des colonnes IIIA et VA du tableau périodique. |
| Jonction | Zone de contact entre deux semi-conducteurs avec des dopages différents. |
| Organo-métallique | Composé chimique qui comporte au moins une liaison entre un métal et un composé organique. |
| Maille | Distance caractéristique sur laquelle un motif cristallin périodique infini peut être obtenu par translation d'un élément de base. |
| Photovoltaïque | Qui a trait à la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique par le biais de l'effet photoélectrique. |
| Semi-conducteur | Matériel dont la conductivité électrique est intermédiaire à celle d'un métal et d'un isolant. |
| UV-ozone | Méthode de préparation de surface basée sur l'utilisation combinée d'un rayonnement ultraviolet et de l'ozone généré par l'interaction de ce dernier avec l'oxygène présent dans la chambre de traitement. |

LISTE DES SYMBOLES

| Symbole | Définition |
|------------------------------------|---|
| <i>AlAs</i> | Arséniure d'aluminium |
| <i>AlGaAs</i> | Arséniure de gallium-aluminium |
| <i>AsH₃</i> | Arsine |
| <i>CO</i> | Monoxyde de carbone |
| <i>CO₂</i> | Dioxyde de carbone |
| <i>GaAs</i> | Arséniure de gallium |
| <i>GaInAs</i> | Arséniure d'indium-gallium |
| <i>GaInP</i> | Phosphure d'indium-gallium |
| <i>GaP</i> | Phosphure de gallium |
| <i>Ge</i> | Germanium |
| <i>HCl</i> | Chlorure d'hydrogène pour acide chlorhydrique |
| <i>HF</i> | Acide fluorhydrique |
| <i>H₂O</i> | Eau |
| <i>H₂O₂</i> | Peroxyde d'hydrogène |
| <i>H₂SO₄</i> | Acide sulfurique |
| <i>InAs</i> | Arséniure d'indium |
| <i>InP</i> | Phosphure d'indium |
| <i>NH₄OH</i> | Hydroxyde d'ammonium |
| <i>O₃</i> | Ozone |
| <i>Si</i> | Silicium |
| <i>TEGa</i> | Triéthylgallium |

LISTE DES ACRONYMES

| Acronyme | Définition |
|------------------|---|
| AFM | Atomic force microscopy |
| APB | Antiphase boundary |
| APD | Antiphase defect |
| BF | Bright field |
| CBE | Chemical beam epitaxy |
| CL | Cathodoluminescence |
| CPV | Concentrator photovoltaics |
| CRN ² | Centre de recherche en nanofabrication et nanocaractérisation |
| DIC | Differential interference contrast microscopy |
| EBIC | Electron beam induced current |
| ECV | Electrochemical capacity-voltage |
| HRTEM | High resolution transmission electron microscopy |
| HRXRD | High-resolution X-ray diffraction |
| IPA | Alcool isopropylique |
| LÉA | Laboratoire d'épitaxie avancée |
| LTPL | Low-temperature photoluminescence |
| MBE | Molecular beam epitaxy |
| MEE | Migration enhanced epitaxy |
| MO | Microscopie optique |
| MOCVD | Metal-organic chemical beam epitaxy |
| MOVPE | Metal-organic vapour phase epitaxy |
| NREL | National renewable energy laboratory |
| PL | Photoluminescence |
| RCA | Radio corporation of america |
| RHEED | Reflection high energy electron diffraction |
| RMS | Root mean square |
| SEM | Scanning electron microscopy |
| SIMS | Secondary ion mass spectrometry |
| STEM | Scanning transmission electron microscopy |
| TEM | Transmission electron microscopy |
| UNES | Université de Sherbrooke |
| UV | Ultraviolet |
| XRD | X-ray diffraction |

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

La situation énergétique et les enjeux environnementaux auxquels la société est confrontée entraînent un intérêt grandissant pour le développement durable et l'adoption de solutions à impacts environnementaux réduits. La production d'électricité à partir de l'énergie solaire est une des solutions les plus prometteuses qui peuvent être mises en place afin d'améliorer le bilan global actuel [NREL, 2004]. Ce domaine connaît d'ailleurs présentement une expansion rapide à l'échelle internationale.

Il existe plusieurs approches pour convertir l'énergie du rayonnement solaire en électricité. La méthode la plus directe consiste à utiliser des cellules photovoltaïques. De nombreux types de technologies et de matériaux peuvent être utilisés dans la fabrication de ces cellules et des éléments qui les entourent. Le coût et l'efficacité des différents systèmes varient beaucoup et aucune solution actuellement disponible ne se démarque clairement des autres comme étant plus avantageuse.

Les cellules photovoltaïques les plus efficaces qui ont été produites jusqu'à présent sont fabriquées à partir de matériaux semi-conducteurs III-V monocristallins (composés tels que *GaAs*, *GaInP*, etc.) [Kurtz, 2009]. Elles possèdent plusieurs jonctions semiconductrices qui travaillent ensemble pour convertir le plus d'énergie possible, d'où leur appellation de cellules à jonctions multiples (MJ pour *multi-junction*) [Yamaguchi *et al.*, 2006]. Ces cellules à haute performance ont d'abord été développées pour des applications spatiales (satellites, etc.) Il existe également un potentiel intéressant d'utilisation de cette technologie dans des applications terrestres (avec des concentrateurs solaires) à condition que les coûts soient compétitifs [Kurtz, 2009; Stoddard *et al.*, 2006].

La fabrication de cellules photovoltaïques à jonction multiples avec des matériaux III-V nécessite l'utilisation de procédés d'épitaxie. Plusieurs modèles sont fabriqués sur un substrat de germanium (*Ge*) qui sert à la fois de support physique et de composant actif. Le germanium est avantageux dans cette application parce qu'il permet d'étendre le spectre d'absorption dans l'infra-rouge. De plus, il possède une résistance physique supérieure au

GaAs et un coût moins élevé, ce qui permet entre autres de réduire la quantité de matériel requise et les coûts associés au substrat [Knuuttila, 2006].

Le laboratoire d'épitaxie avancée (LÉA) du centre de recherche en nanofabrication et nano-caractérisation (CRN²) de l'Université de Sherbrooke mène des recherches sur l'utilisation et le développement de la technique d'épitaxie par faisceaux chimiques (appelée CBE pour *chemical beam epitaxy*). Cette technique est très efficace pour réaliser la croissance épitaxiale des matériaux utilisés dans les cellules photovoltaïques à haute performance décrites plus haut. Elle offre également un potentiel intéressant de réduction des coûts de production et des déchets toxiques [Freundlich *et al.*, 2000; Davies *et al.*, 1997; Yamaguchi *et al.*, 1994]. Toutefois, malgré son potentiel intéressant, la méthode CBE demeure relativement peu développée et n'est toujours pas utilisée en production à grande échelle.

1.2 Définition du projet de recherche

Tel que décrit à la section précédente, la technique CBE possède des caractéristiques qui pourraient être mises à contribution dans la fabrication à grande échelle de cellules photovoltaïques à haute efficacité. Cependant, certaines incertitudes demeurent à propos des capacités de la technique pour réaliser certaines étapes spécifiques d'un tel procédé de fabrication.

Ce projet de recherche a pour but d'évaluer les capacités de la technique CBE dans la réalisation d'une étape critique de fabrication utilisée dans plusieurs modèles de cellules photovoltaïques à jonctions multiples à base de matériaux III-V, soit la croissance épitaxiale d'arséniure de gallium (*GaAs*) sur des substrats de germanium (*Ge*). Il s'agit généralement de la première étape de fabrication des cellules photovoltaïques dont il est question ici.

1.3 Objectifs du projet de recherche

1.3.1 Objectif global

Réaliser la croissance épitaxiale de *GaAs* (non dopé) de qualité morphologique et cristalline adéquate pour la fabrication de cellules photovoltaïques de haute performance sur des substrats de *Ge*, par la méthode CBE.

1.3.2 Objectifs spécifiques

- Connaître l'effet des paramètres de croissance sur la nucléation et l'évolution de la couche.

La réussite du projet repose en grande partie sur le bon contrôle des phénomènes de base qui s'opèrent pendant la croissance. Les principaux paramètres à considérer sont la préparation de la surface, la procédure d'amorçage de la croissance, la température de croissance, le ratio des sources utilisées et la vitesse de croissance.

- Identifier les conditions de croissance optimales.

Ce projet de recherche s'inscrit à l'intérieur d'un programme plus large qui a pour objectif de développer l'expertise nécessaire à la fabrication de cellules solaires complètes. Ainsi, l'identification des conditions de croissance optimales constitue un excellent moyen de mettre à contribution les connaissances acquises au cours du projet.

- Évaluer la qualité du matériel obtenu avec les conditions de croissance optimales.

L'étude de la qualité morphologique et cristalline du matériel devrait permettre d'évaluer si le matériel obtenu possède des propriétés adéquates pour l'application en question.

1.4 Contributions originales

Les travaux de recherche proposés devraient permettre d'augmenter les connaissances relatives aux capacités de la technique CBE. Plus spécifiquement, les expériences et les informations recueillies devraient permettre d'évaluer les capacités de cette technique pour la réalisation de la croissance de $GaAs$ sur Ge . Les résultats pourront guider des décisions relatives à l'utilisation de la technique CBE pour effectuer cette croissance et aider au développement de procédés de croissance de composants tels que des cellules photovoltaïques à base de matériaux III-V.

1.5 Plan du document

Le chapitre 2 présente le contexte du projet et l'état de l'art. Les chapitres 3, 4 et 5 contiennent des informations sur les propriétés des matériaux, le montage expérimental et certaines méthodes de caractérisation. L'essentiel des résultats et des discussions sont contenues dans un article qui a été soumis pour publication dans la revue *Journal of*

Crystal Growth. Celui-ci est inclus au chapitre 6. Finalement, la synthèse des résultats et un retour sur l'ensemble des travaux est présenté au chapitre 7.

CHAPITRE 2

ÉTAT DE L'ART

2.1 Cellules solaires à haute performance

Les cellules photovoltaïques à jonctions multiples à base de composés III-V possèdent la meilleure efficacité de toutes les variétés de cellules produites jusqu'à présent. Ces cellules ont été utilisées dans des applications spatiales depuis de nombreuses années et elles sont plus récemment devenues un sujet d'intérêt pour les applications terrestres avec des concentrateurs solaires (CPV pour *concentrator photovoltaics*) [Kurtz, 2009]. Plusieurs équipes travaillent sur leur développement et un résumé des progrès réalisés est disponible dans des articles tels que ceux de [Yamaguchi *et al.*, 2006] et [Takamoto *et al.*, 2005], ainsi que dans des chapitres de manuels tels que celui par [Olson *et al.*, 2003]. De plus, il existe des livres dédiés à la technologie des concentrateurs solaires photovoltaïques dans lesquels les cellules et leur interaction avec les différentes parties du système sont décrites en détail [Luque et Andreev, 2007]. Bref, ce secteur d'activités est en pleine expansion et il y a beaucoup d'informations disponibles.

La figure 2.1 montre la structure d'une cellule à triple jonction qui illustre la configuration typique des cellules solaires dont il est question ici. Une telle structure est fabriquée par croissance épitaxiale successive des différentes couches.

Ce travail de recherche se concentre sur le procédé de fabrication utilisé pour la première couche de matériel III-V sur le substrat de germanium (*InGaP 1st layer* dans la figure 2.1). Dans la plupart des cas, cette étape est également responsable de la formation de la zone dopée n (n -Ge dans la figure 2.1) dans la région supérieure du substrat de germanium [Olson *et al.*, 2003]. Ce dopage est effectué par diffusion d'espèces de groupe V dans le substrat pendant le procédé d'épitaxie. Cette région dopée n constitue l'émetteur de la jonction photovoltaïque inférieure de la cellule (dans le germanium). Elle joue donc un rôle très important dans le fonctionnement de la cellule. Des informations supplémentaires sur le choix des matériaux pour le substrat et cette première couche sont données à la section 2.3.

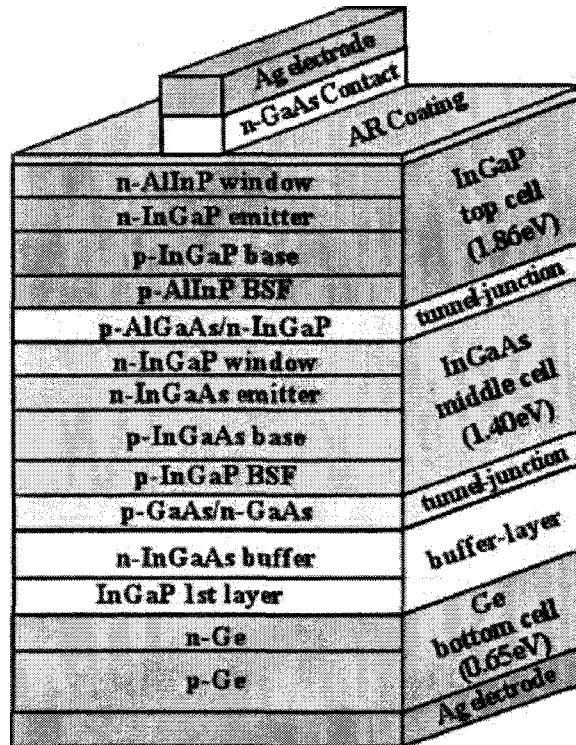


Figure 2.1 Exemple de cellule solaire à triple jonction [Yamaguchi *et al.*, 2006].

2.2 Épitaxie et cellules solaires à haute performance

Tel que mentionné précédemment, les cellules photovoltaïques les plus efficaces jusqu'à présent sont fabriquées par croissance épitaxiale de semi-conducteurs composés III-V. Les techniques les plus utilisées pour leur fabrication sont les suivantes [Freundlich *et al.*, 2000; Yamaguchi *et al.*, 1994] :

1. Épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques (MOVPE *metal organic vapour phase epitaxy*, aussi appelée MOCVD *metal organic chemical vapour deposition*).
2. Épitaxie par faisceaux moléculaires (MBE *molecular beam epitaxy*).
3. Épitaxie par faisceaux chimiques (CBE *chemical beam epitaxy*).

De ces trois techniques, MOVPE est la seule qui est utilisée en industrie jusqu'à maintenant. De plus, les techniques MOVPE et MBE sont beaucoup plus répandues que la technique CBE. En effet, elles existent depuis plus longtemps et sont bien établies dans le domaine de la recherche. Il y a ainsi beaucoup moins de travaux qui ont été effectués et publiés sur la technique CBE.

Il existe néanmoins un intérêt important pour la technique CBE pour la fabrication de cellules photovoltaïques à haute performance. Les principales forces de la technique se situent au niveau de l'efficacité dans l'utilisation des sources gazeuses, la qualité des matériaux pouvant être produits, la facilité de contrôle et la reproductibilité [Freundlich *et al.*, 2000; Davies *et al.*, 1997; Yamaguchi *et al.*, 1994]. Ces avantages portent à croire que l'utilisation de cette méthode pourrait permettre de réduire les coûts de fabrication de façon appréciable.

Aucun article traitant de la croissance épitaxiale par CBE de composés III-V sur germanium n'a été trouvé dans la littérature. Les informations disponibles relatives à cette croissance portent sur l'utilisation de techniques différentes (principalement MBE et MOVPE). Comme ces techniques partagent certaines caractéristiques, l'étude des résultats obtenus par MBE et MOVPE est utile pour donner une idée des phénomènes qui peuvent être observés en CBE et établir un point de référence pour comparer les résultats.

2.3 Épitaxie de matériaux III-V sur germanium

La croissance épitaxiale de composés III-V sur des substrats de groupe IV (principalement *Si* et *Ge*) a fait l'objet de nombreuses recherches. Dans le cas des substrats de germanium, les principaux avantages de leur utilisation pour remplacer les substrats faits de composés III-V sont les suivants [Rey-Stolle *et al.*, 2008] :

- Énergie de gap qui permet d'étendre le spectre d'absorption dans l'infra-rouge.
- Plus résistants.
- Non toxiques.
- Plus faciles à recycler.

La résistance physique supérieure de ces substrats signifie qu'ils peuvent être plus minces, et par le fait même, plus légers et d'une meilleure conductivité thermique. De plus, les substrats de germanium possèdent une qualité cristallographique qui est généralement largement supérieure à celle des substrats de GaAs [Knuuttila, 2006].

Les deux principaux éléments à considérer pour la croissance épitaxiale sont la structure cristalline et le paramètre de maille. La figure 2.2 montre un graphique du gap et du paramètre de maille des principaux semi-conducteurs qui se rapprochent du germanium. Ce graphique contient uniquement les composés III-V binaires. Les propriétés des composés

ternaires et quaternaires se situent entre les positions des binaires respectifs (ex. : $GaInAs$ entre $GaAs$ et $InAs$).

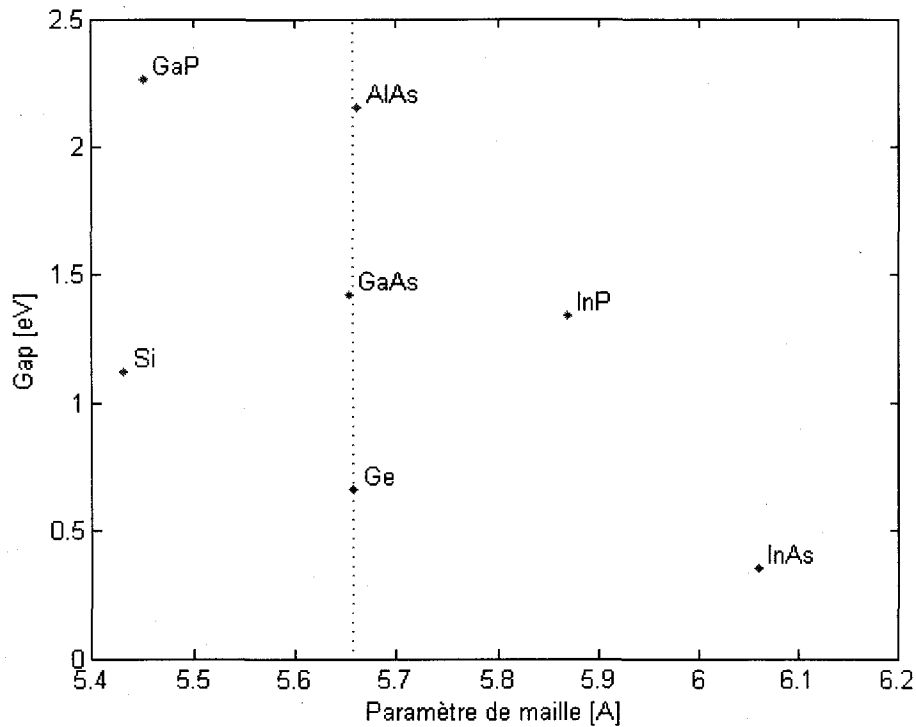


Figure 2.2 Gap et paramètre de maille des principaux semi-conducteurs proches du germanium.

On remarque que le paramètre de maille du $GaAs$ et de l' $AlAs$ sont très proches de celui du germanium. C'est d'ailleurs ce qui constitue l'intérêt principal de l'utilisation de substrats de germanium avec le $GaAs$. L' $AlAs$ est pour sa part relativement peu employé en raison de problèmes de contamination par l'oxygène [Galiana *et al.*, 2008]. De son côté, le silicium possède un désaccord de maille beaucoup plus important avec le $GaAs$, ce qui empêche l'intégration directe des deux matériaux. Certains proposent d'utiliser une couche intermédiaire de Ge_xSi_{1-x} avec un gradient de composition afin de créer ce qu'ils appellent des *substrats virtuels* de germanium à partir de substrats de silicium [Andre *et al.*, 2005; Carlin *et al.*, 2000]. Cette approche a toutefois l'inconvénient d'introduire des dislocations dans la couche intermédiaire et possiblement dans le reste de la structure.

La fabrication de cellules solaires à haute performance est actuellement le marché principal pour les substrats de germanium [Rey-Stolle *et al.*, 2008]. Tel que vu à la section 2.1 et à la figure 2.1, la fabrication de la plupart de ces cellules débute par la croissance épitaxiale de

matériaux III-V directement sur un substrat de germanium. Plusieurs matériaux peuvent être utilisés pour la fabrication de cette première couche. Une recherche bibliographique a fait ressortir l'utilisation des matériaux suivants : *GaAs*, *GaInAs*, *GaInP*, *AlAs* et *AlGaAs*.

Le *GaAs* est un choix approprié et il a été étudié depuis longtemps par de nombreux auteurs dont [Carlin *et al.*, 2000] et [Ringel *et al.*, 1997]. L'expérience montre qu'il existe deux facteurs limitatifs, soit un léger désaccord de maille avec le substrat de germanium et une diffusion importante d'arsenic dans le substrat [Yamaguchi *et al.*, 2006; Takamoto *et al.*, 2005; Olson *et al.*, 2003]. Le désaccord de maille a le potentiel de générer des dislocations, tandis que la diffusion d'arsenic a tendance à créer une jonction (dans le substrat de Ge) qui est trop profonde et de qualité inférieure.

Il est possible d'obtenir un bon accord de maille avec le substrat en utilisant du *GaInAs* avec environ 1% d'indium. Cette approche permet d'augmenter légèrement les performances des cellules solaires par la réduction de la densité de dislocations dans les matériaux III-V [Takamoto *et al.*, 2000].

Plus récemment, la croissance de *GaInP* directement sur le germanium a été proposée comme solution pour améliorer les caractéristiques de la jonction inférieure de la cellule [Yamaguchi *et al.*, 2006; Takamoto *et al.*, 2005; Olson *et al.*, 2003; Friedman et Olson, 2001]. Selon ces sources, la diffusion du phosphore dans le germanium est beaucoup moins intense que celle de l'arsenic, ce qui a pour effet de générer une jonction moins profonde et plus efficace. De plus, un bon contrôle de la composition permet d'obtenir un accord de maille approprié. Ces caractéristiques font que le *GaInP* semble être devenu le matériel de choix pour cette application. Cependant, il n'y a pratiquement aucune information publiée sur la réalisation de cette croissance et il semble que le *GaInP* présente des défis supplémentaires importants [Galiana *et al.*, 2009; Lankinen *et al.*, 2009].

Finalement, d'autres solutions sont possibles pour optimiser cette étape de fabrication. L'utilisation d'une mince couche de *AlGaAs* en est un exemple [Takahashi *et al.*, 1998b,a]. Le but dans ce cas est d'améliorer les propriétés du *GaAs* qui est déposé par la suite. Cette approche s'apparente beaucoup à celle employée par la compagnie *Cyrium*, où une mince couche d'*AlAs* est utilisée pour favoriser l'intégration du *GaInP* sur le substrat de *Ge* [Puetz *et al.*, 2008].

La structure cristalline du germanium est de type cubique *diamant*. De leur côté, les composés III-V tels que le *GaAs*, le *GaInAs* et le *GaInP* ont une structure cubique *zinc-blende*. Ces deux structures sont en réalité équivalentes puisque les atomes sont disposés de la même façon et qu'ils possèdent chacun 4 voisins. La seule différence est que la structure

zinc-blende est composée d'une alternance de deux types d'atomes de façon à ce que les atomes de chaque type possèdent uniquement des voisins de l'autre type. Ainsi, un cristal de semi-conducteur III-V est composé d'une alternance d'atomes des Groupes III et V de façon à ce que chaque atome de Groupe III possède uniquement des voisins de Groupe V et vice-versa. Cet arrangement est montré à la figure 2.3 ci-dessous.

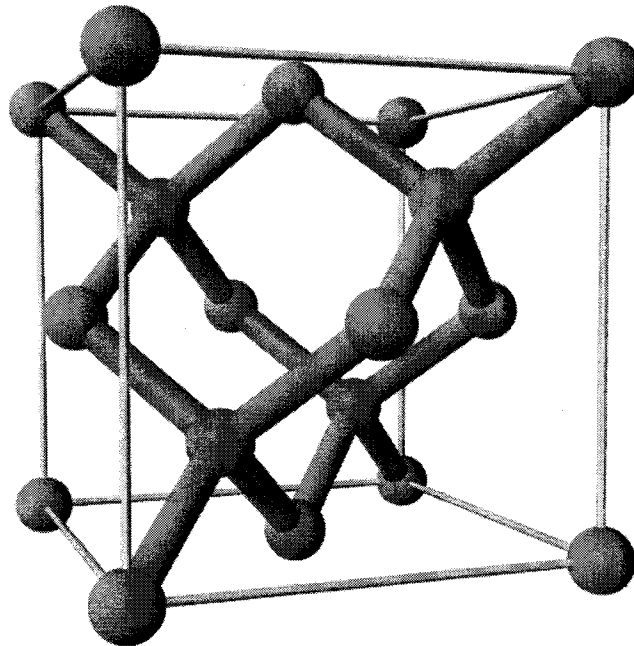
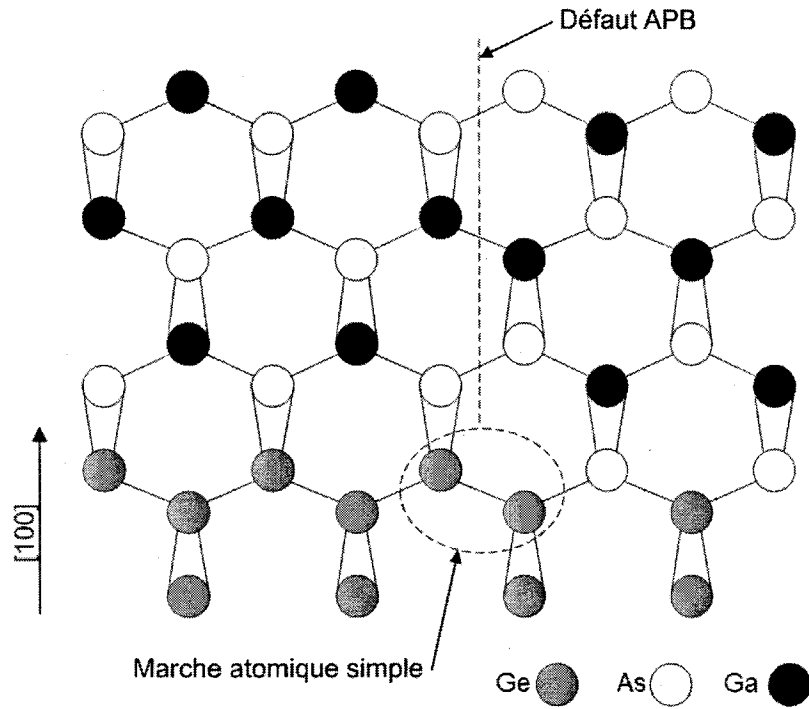
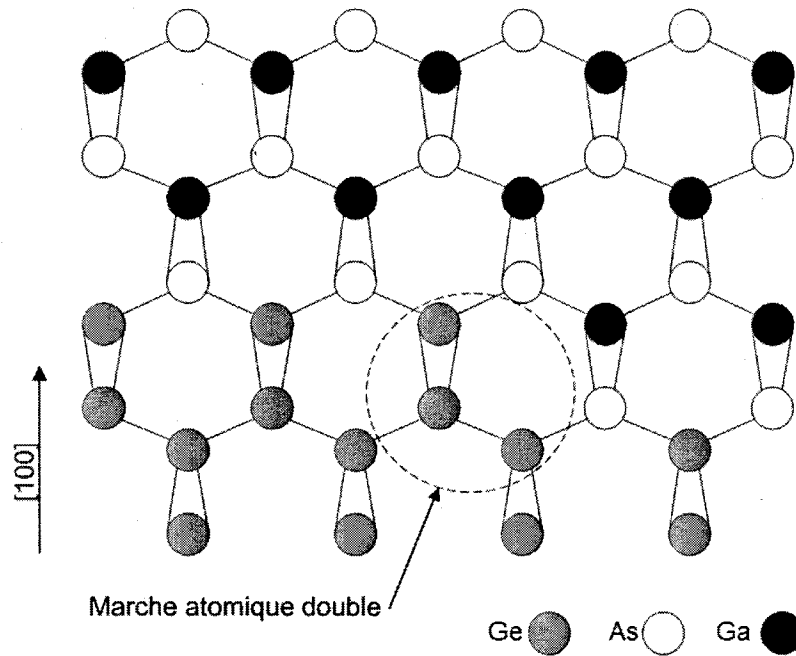


Figure 2.3 Structure cubique *zinc-blende*.

La structure *zinc-blende* des composés III-V possède donc un caractère polaire (deux types d'atomes) qui n'est pas présent dans la structure *diamant* du germanium (un seul type d'atomes). Il existe alors la possibilité que, lors de la croissance épitaxiale de composés III-V sur des substrats de germanium, les atomes des composés III-V se disposent de façon à créer des liens irréguliers (Groupe III - Groupe III et Groupe V - Groupe V), défauts appelés *antiphase boundaries* (APBs) ou *antiphase defects* (APDs) [Brammertz *et al.*, 2008; Ting et Fitzgerald, 2000; Strite *et al.*, 1990]. Selon ces mêmes sources, l'utilisation de substrats de germanium (100) avec une surface désorientée par au moins 3 degrés (la plupart utilisent 6 degrés) permet d'éliminer en grande partie ces défauts. La justification proposée est qu'un tel substrat présente beaucoup plus de marches atomiques sur sa surface, ce qui permet de se rapprocher du modèle théorique de cristal parfait qui peut être obtenu si l'interface entre les deux matériaux est composée uniquement de marches atomiques doubles. Ce phénomène est schématisé dans les figures 2.4a et 2.4b.



(a) Défaut APB causé par une marche atomique simple.



(b) Cristal parfait avec marche atomique double.

Figure 2.4 Influence des marches atomiques de la surface du substrat de *Ge* sur la formation de défauts APB dans le *GaAs*.

De nombreux auteurs font appel à la microscopie à force atomique pour détecter la présence de ces défauts de type APB [Scholz *et al.*, 2006; Knuuttila *et al.*, 2005]. D'autres utilisent une combinaison de microscopie optique et d'attaque chimique [Brammertz *et al.*, 2008; Li *et al.*, 1996]. La microscopie électronique à balayage est elle aussi employée [Hudait et Krupanidhi, 2001]. Toutes ces techniques sont appropriées puisque la présence de ces défauts peut généralement être détectée à l'échelle du micromètre. Une attention particulière doit toutefois être portée sur les informations relatives à l'épaisseur de la couche évaluée et la méthode de détection. En effet, l'observation détaillée de ces défauts par microscopie électronique à transmission (TEM) révèle que, dans plusieurs cas, ceux-ci existent uniquement dans la région proche de l'interface entre la couche et le substrat [Li *et al.*, 2001; Hudait et Krupanidhi, 2001; Li *et al.*, 1996; Strite *et al.*, 1990]. Ainsi, la probabilité de détection de tels défauts par l'observation de la surface de l'échantillon est beaucoup plus élevée pour des couches minces.

2.4 Préparation de la surface du germanium

La préparation de la surface joue un rôle très important en épitaxie. Certaines équipes utilisent les substrats tels que fournis par le manufacturier (substrats dits *epi-ready* - sans aucun nettoyage) tout en minimisant le plus possible leur exposition à l'atmosphère [Rey-Stolle *et al.*, 2008; Knuuttila *et al.*, 2005]. D'autres utilisent un nettoyage afin d'uniformiser les conditions avant la croissance. Dans tous les cas, l'utilisation d'un nettoyage est inévitable si le substrat doit subir d'autres opérations avant la croissance épitaxiale, ou encore lorsque sa condition de départ est inconnue ou mal contrôlée. Les procédés de nettoyage utilisés dans plusieurs articles sont énumérés dans le tableau 2.1 ci-dessous.

Les étapes de ces procédés de préparation de surface peuvent pour la plupart être classifiées selon les catégories suivantes :

- Dégraissage
- Formation d'oxyde
- Gravure d'oxyde

Le dégraissage est effectué à l'aide de solvants organiques tels que l'acétone, le méthanol et l'alcool isopropylique (IPA).

La formation d'oxyde peut être réalisée par immersion dans des solutions chimiques ou par un traitement UV-ozone. Les principales solutions chimiques proposées pour former

Tableau 2.1 Préparation de surface pour épitaxie sur germanium.

| Source | Nettoyage | Commentaires |
|-----------------------------------|---|---|
| [Tanoto <i>et al.</i> , 2006] | Dégraissage + Rinçage H_2O + UV-ozone | |
| [Knuuttila <i>et al.</i> , 2005] | Aucun nettoyage | |
| [Li <i>et al.</i> , 2001] | Séquence HF ; H_2O ; H_2O_2 ; H_2O + UV-ozone | Mention étape UV-ozone importante |
| [Hudait et Krupanidhi, 2001] | Dégraissage + (HF : H_2O_2 : H_2O) | |
| [Ting et Fitzgerald, 2000] | Trempe rapide dans : H_2O_2 ; H_2O ; HF ; H_2O | Surface hydrophobe après le traitement |
| [Carlin <i>et al.</i> , 2000] | Nettoyage + gravure oxyde + UV-ozone | Solutions non indiquées |
| [Hovis <i>et al.</i> , 1999] | Dégraissage + (HCl : H_2O) Cycles (H_2O_2 : H_2O) (HCl : H_2O) + (NH_4OH : H_2O_2 : H_2O) + UV-ozone | Désorption de l'oxyde sous ultravide |
| [Sieg <i>et al.</i> , 1998] | (H_2SO_4 : H_2O_2) + (HF : H_2O) + UV-ozone | SiO_2 + résine avant le traitement |
| [Ringel <i>et al.</i> , 1997] | Séquence HF ; H_2O ; H_2O_2 ; H_2O | |
| [Fitzgerald <i>et al.</i> , 1994] | (NH_4OH : H_2O_2 : H_2O) + H_2O (HCl : H_2O_2 : H_2O) + H_2O | RCA SC1 RCA SC2 |
| [Zhang <i>et al.</i> , 1993] | Dégraissage + H_2O + UV-ozone | Désorption de l'oxyde sous ultravide |

une couche d'oxyde sur le germanium sont le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 plus ou moins dilué avec de l'eau) et un mélange NH_4OH : H_2O_2 : H_2O [Hovis *et al.*, 1999; Okumura *et al.*, 1998].

De son côté, le traitement UV-ozone consiste à exposer la surface à un éclairage UV très intense qui entraîne la formation d'oxygène atomique et d'ozone (O_3), des agents qui oxydent la surface et réagissent avec les espèces carboniques pour former du CO et du CO_2 [Zhang *et al.*, 1993]. Cette opération est réalisée dans l'air ambiant ou encore dans une atmosphère enrichie en oxygène. Le nettoyage UV-ozone est souvent utilisé comme étape finale de préparation de surface [Tanoto *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2001; Carlin *et al.*, 2000; Hovis *et al.*, 1999; Sieg *et al.*, 1998]. Il est généralement reconnu comme étant un traitement efficace pour éliminer la contamination au carbone de la surface.

La gravure d'oxyde est habituellement effectuée par immersion dans une solution d'acide fluorhydrique (*HF*) et/ou dans de l'eau déionisée. Il est intéressant de noter ici que l'oxyde natif du germanium (GeO_2) est soluble dans l'eau, et même un bref rinçage avec de l'eau déionisée suffit pour enlever la couche présente sur la surface [Tanoto *et al.*, 2006; Hovis *et al.*, 1999; Okumura *et al.*, 1998; Zhang *et al.*, 1993].

Il est à noter que plusieurs procédés de nettoyage utilisés avec le silicium ne sont pas recommandés pour le germanium. Dans certains cas, les recettes peuvent être adaptées en modifiant la concentration des produits et/ou les temps d'utilisation. C'est notamment le cas pour les procédés *Standard Cleaning* 1 et 2 (SC1 et SC2) de la *Radio Corporation of America* (RCA), qui ont un taux de gravure très élevé sur le germanium pur [Abbadie *et al.*, 2006].

Plusieurs procédés de croissance MBE et CBE commencent par la désorption de l'oxyde sur la surface du substrat en effectuant un chauffage à température élevée de celui-ci dans le réacteur (sous des conditions d'ultravide). Dans les articles portant sur la croissance épitaxiale sur germanium certains utilisent une température de 640°C [Tanoto *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2001; Ringel *et al.*, 1997]. Selon les expériences de Zhang *et al.* (1993), un chauffage sous ultravide de 30 minutes à au moins 390°C est suffisant pour éliminer l'oxyde généré par un nettoyage UV-ozone sur un substrat de germanium (100). Ce résultat est basé sur des analyses élémentaires ainsi que sur la diffraction des électrons de haute énergie en géométrie de réflexion (RHEED). Cette information est particulièrement intéressante puisque le RHEED est utilisé comme méthode de mesure *in situ* dans le réacteur CBE du laboratoire d'épitaxie de l'université de Sherbrooke.

De leur côté, les procédés MOVPE incluent généralement un chauffage du substrat sous atmosphère d'hydrogène ou d'azote [Knuutila *et al.*, 2005; Ting et Fitzgerald, 2000]. Cette procédure n'est toutefois pas directement applicable aux procédés sous ultravide (MBE et CBE).

Cette revue des procédés de préparation de surface présentés dans la littérature fait ressortir les éléments suivants :

- L'utilisation des substrats (*epi-ready*) tels que fournis par le manufacturier n'est appropriée que lorsque ceux-ci ne sont soumis à aucune autre opération avant la croissance.
- L'exposition des substrats à l'atmosphère doit être minimisée.

- Les procédés de préparation de surface du germanium comportent généralement des étapes de dégraissage, de formation d'oxyde et de gravure d'oxyde.
- L'oxydation du germanium peut-être réalisée par voie humide, mais aussi par l'utilisation d'un procédé UV-ozone.
- L'oxyde natif du germanium (GeO_2) est soluble dans l'eau et on peut en faire la désorption en chauffant le substrat sous ultraviolette.

Ces informations laissent entrevoir la possibilité d'un traitement de surface basé sur l'utilisation d'étapes de rinçage à l'eau et de traitement UV-ozone, suivi par la désorption d'oxyde dans le réacteur.

2.5 Premiers stades de croissance

Selon les informations présentées ci-dessus, la croissance de $GaAs$ sur Ge par la technique MOVPE débute avec la formation d'îlots 3D [Scholz *et al.*, 2006; Knuuttila *et al.*, 2005]. Ce phénomène n'empêche en rien l'obtention subséquente d'une couche épitaxiée de bonne qualité. Toutefois, il existe des écarts importants dans les caractéristiques physiques des îlots et la rugosité des surfaces obtenues avec différentes conditions de croissance. Le microscope à force atomique (AFM) est un outil approprié pour mesurer ces éléments qui ont en général des dimensions de quelques nanomètres (nm) à quelques centaines de nm.

Plusieurs équipes qui travaillent avec la technique MOVPE obtiennent une couche lisse et exempte de défauts de type APB uniquement lorsqu'ils utilisent une mince couche tampon (*buffer*) de $GaAs$ crue à basse température (et vitesse de croissance) [Scholz *et al.*, 2006; Knuuttila *et al.*, 2005]. Selon eux, la croissance à basse température résulte en la création d'îlots de petite taille qui coalescent plus tôt, ce qui favorise la création de surfaces lisses.

Les utilisateurs de la technique MBE sont plus partagés à propos des conditions optimales pour réaliser la nucléation de la couche de $GaAs$. Certaines équipes débutent leur procédé par la croissance d'une mince couche de germanium suivi d'un chauffage [Andre *et al.*, 2005; Ringel *et al.*, 1997]. D'autres affirment que cette couche de Ge n'est pas nécessaire et que la solution pour créer une nucléation optimale repose principalement dans la préparation de la surface et le contrôle précis des flux initiaux [Li *et al.*, 2001; Fitzgerald *et al.*, 1994]. Ainsi, certaines équipes affirment qu'un procédé optimal doit débuter par la déposition d'une monocouche de Ga [Fitzgerald *et al.*, 1994], tandis que d'autres croient que c'est plutôt une monocouche d' As qui doit être utilisée [Li *et al.*, 2001; Strite *et al.*, 1990]. Les débats liés à ces résultats contradictoires semblent invalidés par les résultats de certaines

équipes qui montrent que de bons résultats peuvent être obtenus avec les deux techniques [Ringel *et al.*, 1997]. Toutefois, l'utilisation de l'As serait beaucoup plus facile étant donné que celui-ci a tendance à automatiquement limiter son accumulation sur la surface de façon à former une seule monocouche peu importe le temps d'exposition. Finalement, dans certains procédés MBE présentés, la nucléation du *GaAs* s'effectue sous des conditions de croissance très lentes parfois jumelées à l'utilisation de séquences complexes d'alternance de flux des sources (MEE pour *migration enhanced epitaxy*) [Tanoto *et al.*, 2006].

Selon les informations présentées dans la littérature, l'exposition de la surface à un flux d'As aurait pour effet de dégrader la surface du substrat de *Ge*, et ce aussi bien en MBE qu'en MOCVD [Olson *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2001; Ringel *et al.*, 1997]. Il semble donc important de bien contrôler ce paramètre. Par comparaison, dans le cas du MOVPE, l'exposition à un flux de phosphore (*P*) aurait un effet beaucoup moins prononcé [Olson *et al.*, 2003].

La technique (RHEED) peut être utilisée *in situ* pour connaître l'état de la surface pendant la croissance avec les techniques MBE et CBE. Ainsi, elle est particulièrement utile pour étudier la nucléation et les premiers stades de croissance [Ringel *et al.*, 1997; Fitzgerald *et al.*, 1994; Zhang *et al.*, 1993; Strite *et al.*, 1990].

Les conditions utilisées dans les premiers stades de la croissance jouent un rôle très important dans l'interdiffusion de *Ge* dans le *GaAs* et vice-versa. La température est le facteur le plus déterminant dans ce phénomène mais d'autres aspects (souvent interreliés), tels que la vitesse de croissance ségrégation du germanium, sont à considérer [Galiana *et al.*, 2008; Ringel *et al.*, 1997].

Cette recherche bibliographique sur les premiers stades de la croissance de *GaAs* sur *Ge* par MOVPE et MBE fait donc ressortir les éléments suivants :

- L'exposition à un flux d'As peut dégrader la surface du *Ge*.
- La croissance débute généralement par la formation d'îlots 3D.
- La température et la vitesse de croissance pendant la nucléation semblent avoir un effet important sur la rugosité de surface.
- L'interdiffusion est largement influencée par les conditions utilisées lors des premiers stades de croissance.

2.6 Caractérisation des couches épitaxiales

Certains auteurs disent être en mesure de réaliser la croissance épitaxiale de couches de *GaAs* exemptes de défauts de type APB par épitaxie MBE et MOVPE. Ainsi, la présence ou non de tels défauts constitue un paramètre d'évaluation de la qualité physique de la couche à condition de considérer l'épaisseur de la couche en question et la méthode de détection utilisée (voir la section 2.3 pour plus de détails).

L'observation à l'oeil nu d'un échantillon permet de détecter la présence d'une rugosité importante sur sa surface. Un aspect laiteux et/ou une réflexion diffuse de la lumière sur la surface sont des signes clairs d'une telle condition [Li *et al.*, 2001]. De son côté, la microscopie optique (MO) par contraste interférentiel (Nomarski) permet de rapidement connaître l'état de la surface à l'échelle du micromètre. Elle est utilisée de façon routinière pour détecter la présence de rugosité et de défauts. Il est parfois utile d'effectuer une attaque chimique afin de mieux révéler les irrégularités de la surface étudiée [Brammertz *et al.*, 2008; Li *et al.*, 1996].

La microscopie électronique à balayage (SEM *scanning electron microscopy*) est utilisée par certains pour observer la topographie de surface. Cette approche est adéquate surtout lorsqu'une rugosité relativement importante est présente sur la surface et que l'on travaille à faible grossissement, comme dans le cas où l'on réalise une attaque chimique de la surface pour révéler des défauts (Carlin *et al.*, 2000). De plus, certains équipements peuvent être ajoutés au microscope SEM pour lui donner des fonctionnalités supplémentaires comme la mesure du courant induit (EBIC *electron beam induced current*) [Carlin *et al.*, 2000; Holt *et al.*, 1996] et la cathodoluminescence (CL) [Holt *et al.*, 1996].

De son côté, la microscopie électronique à transmission (TEM *transmission electron microscopy*) est une bonne méthode pour faire la détection et l'analyse détaillée de défauts dans les couches. Son principal inconvénient se situe au niveau de la préparation d'échantillon qui est destructive et relativement ardue. Elle est utilisée dans plusieurs articles consultés.

La microscopie à force atomique (AFM) est la technique par excellence dans les cas où l'on désire mesurer précisément la rugosité ou encore connaître la topographie de surface avec plus de précision. Elle est utilisée en autres pour réaliser l'étude de la nucléation [Scholz *et al.*, 2006; Knuuttila *et al.*, 2005].

La diffraction des rayons-X (XRD *X-ray diffraction*, DCXRD *double crystal X-ray diffraction* et HRXRD *high resolution X-ray diffraction*) est couramment employée dans la caractérisation des matériaux cristallins. Il s'agit d'une méthode non destructive qui per-

met d'étudier la qualité du cristal (largeur des pics), la composition (position des pics), l'épaisseur des couches (franges de Pendellosung), ainsi que les contraintes et la relaxation dans les couches (décalage des pics). Elle est utilisée dans plusieurs articles consultés.

La topographie par rayons-X avec faisceau de synchrotron (SXT) est une autre méthode de caractérisation basée sur l'utilisation des rayons-X [Lankinen *et al.*, 2006, 2009]. Elle peut entre autres être utilisée pour évaluer la densité de dislocations dans le substrat et les couches épitaxiales.

La photoluminescence (PL *photoluminescence*) et la photoluminescence à basse température (LTPL *low temperature photoluminescence*) peuvent être employées pour évaluer la qualité des couches épitaxiales de manière qualitative [Brammertz *et al.*, 2008; Knuuttila *et al.*, 2005; Hudait et Krupanidhi, 2001]. Il est à noter que cette méthode est largement influencée par la température et le dopage des couches. Certains auteurs utilisent une technique de mesure de photoluminescence résolue dans le temps (TRPL *time-resolved photoluminescence*) qui permet de mesurer le temps de vie des porteurs [Sieg *et al.*, 1998; Carlin *et al.*, 2000].

La composition et la présence de dopants dans les matériaux peuvent être mesurées directement par des méthodes d'analyse élémentaire telles que la spectrométrie des photoélectrons (XPS) [Strite *et al.*, 1990], la spectrométrie des rayons-X par dispersion d'énergie (EDS) et la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). Cette dernière est la plus utilisée dans les articles consultés et permet par exemple de connaître le profil de composition en profondeur des matériaux, ce qui est utile dans l'étude des interfaces et de la diffusion.

Les propriétés électriques et la qualité des couches épitaxiales peuvent être évaluées par plusieurs méthodes dont : *van der Pauw* (résistivité et effet Hall), mesures C-V sur jonctions *pn* [Ringel *et al.*, 1997] et mesures de profilométrie de mesures électrochimiques de capacité-tension (ECV *electrochemical capacity-voltage*) [Galiana *et al.*, 2008]. Ces tests renseignent sur la résistivité de la couche, le type de dopage, ainsi que la concentration et la mobilité des porteurs. D'autre part, certains auteurs évaluent la qualité de leurs matériaux en réalisant des tests de cellules solaires complètes [Scholz *et al.*, 2006; Andre *et al.*, 2005; Carlin *et al.*, 2000; Freundlich *et al.*, 2000]. Les propriétés électriques sont directement liées à la composition et la qualité cristalline des matériaux. Ainsi, les résultats des tests électriques sont souvent interprétés en parallèle avec les résultats d'autres mesures. Cette approche aide à confirmer les observations et à mieux comprendre les interactions et les mécanismes qui entrent en jeu.

L'analyse des capacités de ces différentes méthodes de caractérisation et des résultats présentés dans les articles permet d'identifier les techniques qui sont les plus appropriées dans le contexte du projet dont il est question ici :

- RHEED pour la mesure in situ de l'état de la surface avant et pendant la croissance.
- MO pour la vérification rapide de la surface et la détection de défauts et de rugosité.
- AFM pour la détection de défauts et l'étude de la topographie.
- XRD pour l'évaluation de la qualité cristalline et la mesure de l'épaisseur des couches.
- TEM pour l'analyse détaillée de l'interface entre le substrat et la couche.
- SIMS pour l'étude de l'interdiffusion à proximité de l'interface.

Ces méthodes permettent d'étudier l'ensemble des propriétés morphologiques et cristallines du matériau. De plus, elles donnent accès aux principales informations nécessaires pour évaluer les capacités de la technique CBE dans cette application.

2010]. L'ensemble des données ont également été vérifiées par comparaison à celles trouvées dans un manuel reconnu [Madelung, 2004].

Tableau 3.1 Propriétés des matériaux utilisées dans les calculs.

| Matériel | Paramètre de maille à 293K [Å] | Coefficient de Poisson | Coefficient d'expansion thermique [$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$] |
|----------|--------------------------------|------------------------|--|
| Ge | 5,65785 | 0,27 | 5,90 |
| GaAs | 5,65300 | 0,31 | 5,73 |
| InAs | 6,05903 | 0,35 | 4,52 |
| GaP | 5,45117 | 0,31 | 4,65 |
| InP | 5,86875 | 0,36 | 4,60 |

3.1 Composition et propriétés des composés III-V

La composition et les propriétés des semi-conducteurs élémentaires (ex. : *Si*, *Ge*, etc.) et des composés III-V binaires (ex. : *GaAs*, *InP*, etc.) sont fixes et bien documentées dans la littérature. De leur côté, les composés III-V qui ont plus de deux constituants (ex. : *GaInP*, *GaInAs*, *GaInAsP*, etc.) peuvent avoir un nombre infini de compositions dont les propriétés exactes ne sont pas toujours aussi bien documentées.

Dans le cas des alliages à trois constituants, couramment appelés composés ternaires, plusieurs propriétés peuvent être estimées à l'aide de la loi de *Vegard* [BrukerAXS, 2006]. Il s'agit simplement d'une règle de calcul qui assume une variation linéaire des propriétés entre celles des composés binaires qui correspondent aux compositions extrêmes $x = 0$ et $x = 1$. Par exemple, le paramètre de maille du composé III-V ternaire $Ga_xIn_{1-x}As$ peut être calculé si l'on connaît la composition x et le paramètre de maille des binaires *GaAs* et *InAs* :

$$\text{Maille du } Ga_xIn_{1-x}As : a_{GaInAs} = xa_{GaAs} + (1-x)a_{InAs} \quad (3.1)$$

Cette règle peut également être employée pour estimer la valeur d'autres paramètres tels que le coefficient de Poisson et le coefficient d'expansion thermique.

3.2 Accord de maille et propriétés cristallines

La fabrication de cellules solaires à jonctions multiples nécessite la croissance épitaxiale successive de différents matériaux qui possèdent des compositions variées. Le paramètre de

maille a des différentes couches n'est pas toujours le même (intentionnellement ou non). Le désaccord de maille est habituellement calculé de la façon suivante :

$$\text{Désaccord de maille} : \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{\text{couche}} - a_{\text{substrat}}}{a_{\text{substrat}}} \quad (3.2)$$

Ainsi, le désaccord de maille nominal à la température de la pièce entre une couche de GaAs et un substrat de Ge est de l'ordre de $-8,8 \times 10^{-4}$ ou $-0,088\%$. Le signe négatif indique que la couche est en tension.

Il est important de noter ici que cette valeur nominale ne renseigne aucunement sur la structure cristalline réelle, car elle ne tient pas compte des interactions qui peuvent exister entre les matériaux de la couche et du substrat. En effet, dans un contexte de croissance épitaxiale, les atomes de la couche ont tendance à s'organiser de façon à suivre la structure des atomes de la surface sur laquelle ils se déposent. Ce phénomène peut entraîner l'étirement ou la compression du réseau cristallin dans le plan de la couche. Une telle déformation dans le plan est nécessairement accompagnée de contraintes mécaniques et d'une déformation dans la direction perpendiculaire à la surface, tel qu'illustré à la figure 3.2 ci-dessous.

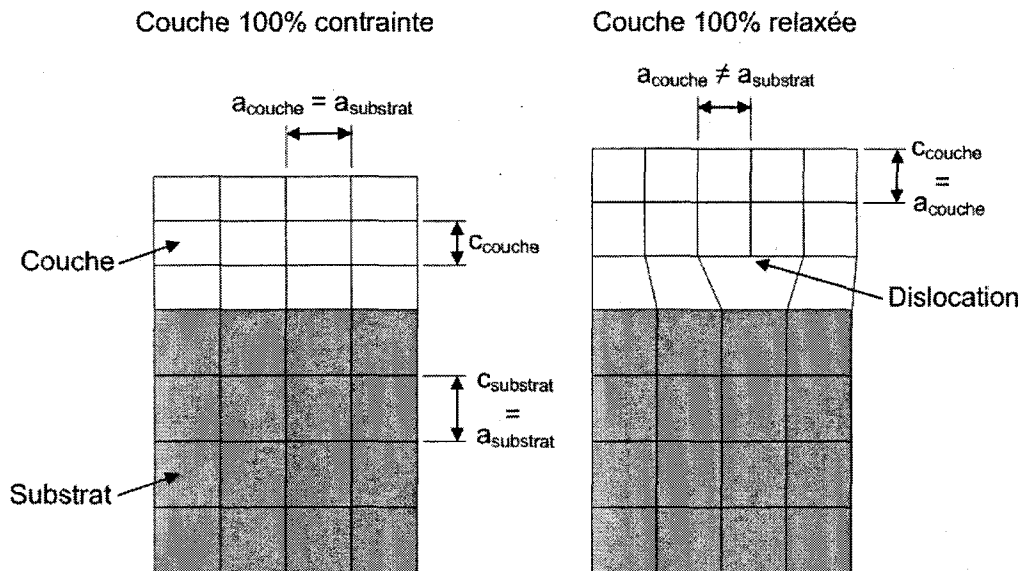


Figure 3.2 Couche complètement contrainte et complètement relaxée.

Selon les conditions, le niveau de conformité du réseau cristallin de la couche avec celui du substrat peut se situer entre l'état pleinement contraint montré à la gauche de la figure 3.2 et l'état complètement relaxé montré à droite. Le niveau de relaxation est :

$$\text{Niveau de relaxation : } R = \frac{a_{\text{couche}} - a_{\text{substrat}}}{a_{\text{couche nominal}} - a_{\text{substrat}}} \quad (3.3)$$

Suivant la théorie de l'élasticité, la déformation du réseau cristallin est définie par les équations suivantes [BrukerAXS, 2006] :

$$\text{Déformation dans le plan : } \epsilon_x = \epsilon_y = \frac{a_{\text{couche}} - a_{\text{couche nominal}}}{a_{\text{couche nominal}}} \quad (3.4)$$

$$\text{Déformation perpendiculaire au plan : } \epsilon_z = \frac{c_{\text{couche}} - c_{\text{couche nominal}}}{c_{\text{couche nominal}}} \quad (3.5)$$

Pour un réseau cristallin cubique, tel que celui des matériaux utilisés dans ce projet, la déformation dans la direction perpendiculaire au plan est liée à la déformation dans le plan par la relation suivante [BrukerAXS, 2006] :

$$\text{Déformation perpendiculaire au plan : } \epsilon_z = -\frac{2\nu}{1-\nu}\epsilon_x \quad (3.6)$$

Dans cette équation, ν est le coefficient de Poisson du matériel de la couche. Celui-ci doit parfois être estimé à l'aide de la loi de *Vegard*, tel que décrit à la section précédente.

3.3 Concept d'épaisseur critique

La présence dans un système cristallin d'une ou de plusieurs couches qui sont en désaccord de maille génère des contraintes mécaniques qui doivent être considérées si l'on désire obtenir une bonne qualité cristalline et des propriétés électriques optimales. En effet, selon les caractéristiques d'un système donné, ces contraintes peuvent être suffisamment importantes pour engendrer une relaxation partielle ou complète par la formation de dislocations (*misfit dislocations*) tel qu'illustré à la droite de la figure 3.2.

Cette situation a été considérée par de nombreux auteurs dont Matthews et Blakeslee [Matthews et Blakeslee, 1974] qui ont développé un modèle basé sur l'équilibre des forces entre les contraintes mécaniques et la formation de dislocations. Celui-ci permet de déterminer l'épaisseur critique au-dessus de laquelle les contraintes risquent d'engendrer la formation de dislocations. L'équation suivante provient de leur modèle :

$$\text{Épaisseur critique : } h_c = \frac{b}{2\pi \frac{\Delta a}{a}} \frac{(1 - \nu \cos^2 \alpha)}{(1 + \nu) \cos \lambda} \left(\ln \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (3.7)$$

Dans cette équation h_c est l'épaisseur critique, a est le paramètre de maille, $\Delta a/a$ est le désaccord de maille, $b = a/\sqrt{2}$ est la longueur du vecteur de Burgers, ν est le coefficient de Poisson, α est l'angle entre les lignes de dislocation et le vecteur de Burgers et λ est l'angle entre la direction de propagation des dislocations et la direction dans le plan de la couche de la normale de l'intersection du plan de propagation et de l'interface.

Les valeurs de α et λ généralement utilisées pour les matériaux semi-conducteurs de structure *diamant* et *zinc-blende* sont de 60° [Gong *et al.*, 2003; Maree *et al.*, 1987]. Il est à noter que le modèle de *Matthews et Blakeslee* a été développé pour connaître l'épaisseur critique des couches à l'intérieur d'une structure composée d'une alternance de nombreuses couches contraintes de deux compositions différentes. Dans le cas d'une simple couche sur un substrat d'épaisseur infinie, la valeur d'épaisseur critique h_c donnée par l'équation 3.7 doit être divisée par quatre.

Ce modèle a été utilisé et testé par de nombreux auteurs qui l'ont trouvé assez précis dans les cas où le désaccord de maille est modéré (1% ou moins) [Hull et Stach, 1996]. La figure 3.3 ci-dessous montre l'épaisseur critique donnée par le modèle de *Matthews et Blakeslee* pour une couche simple sur un substrat d'épaisseur infinie. Les valeurs utilisées pour générer le graphique sont : $a = 5,65\text{Å}$; $\nu = 0,33$ et $\alpha = \lambda = 60^\circ$.

On observe que l'épaisseur critique pour une couche de *GaAs* sur un substrat de *Ge*, qui possède un désaccord de maille de -8.8×10^{-4} à la température de la pièce, est de moins de 2000Å ou 200nm . Bien que cette valeur peut-être considérée conservatrice, elle est largement inférieure à l'épaisseur totale des couches qui sont utilisées pour fabriquer des cellules photovoltaïques à triple jonction sur substrats de germanium. Il est donc pertinent de considérer l'utilisation de matériaux dont le désaccord de maille est moins important si l'on désire éviter la formation de dislocations. Les composés III-V *GaInAs*, *GaInP* et *AlGaAs* sont quelques exemples de matériaux qui peuvent être employés à cette fin.

3.4 Effet de la température sur l'accord de maille

La croissance épitaxiale de composés III-V par la technique d'épitaxie par faisceaux chimiques s'effectue généralement à des températures entre 500 et 600°C . Dans ces circonstances, les différences entre les coefficients d'expansion thermique des matériaux peuvent entraîner une variation du désaccord de maille non négligeable entre la température de la

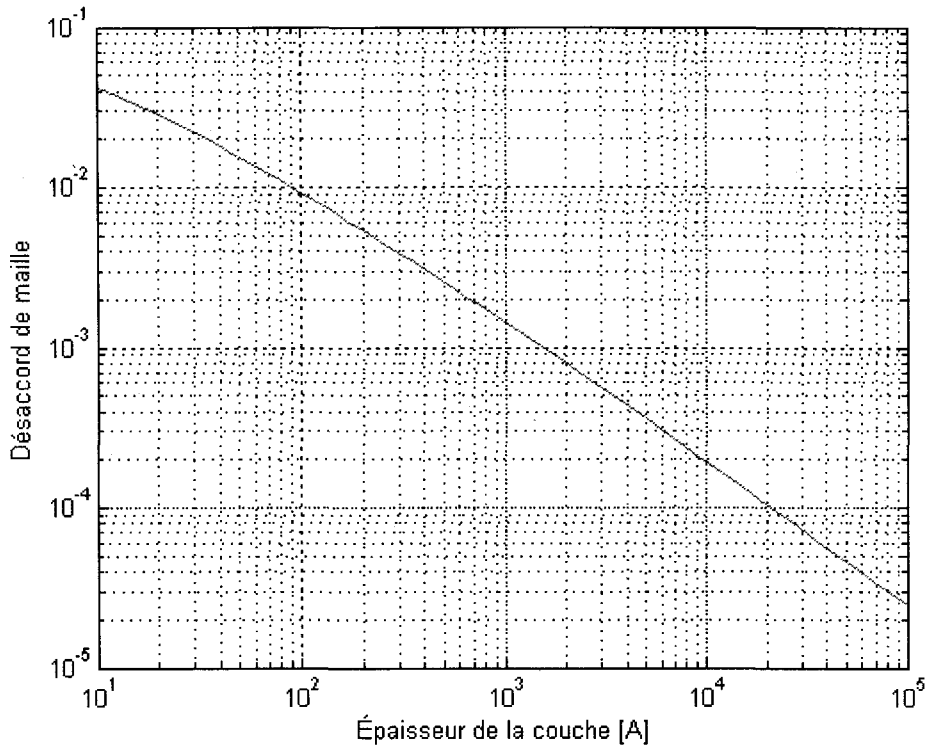
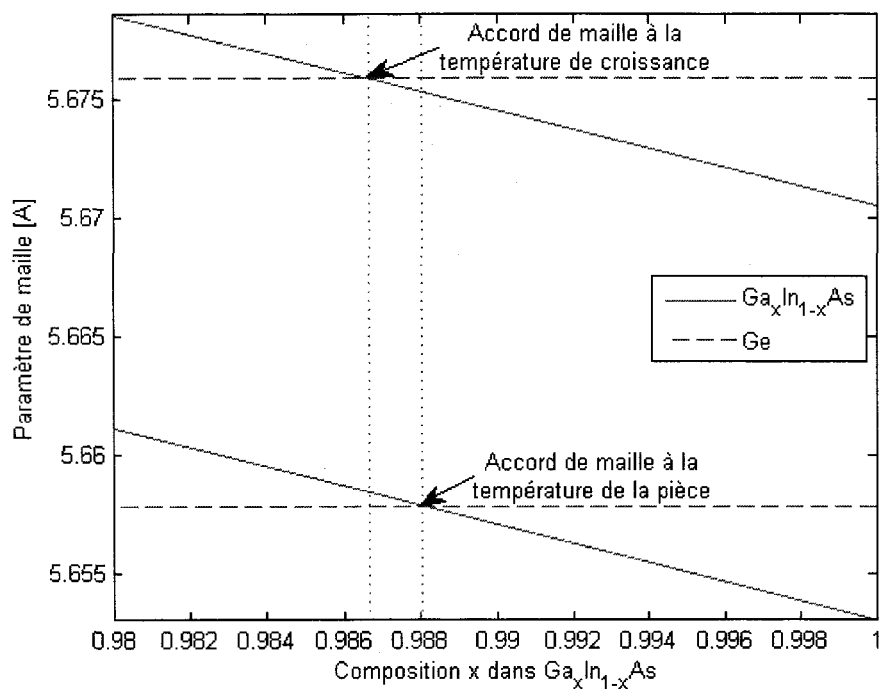
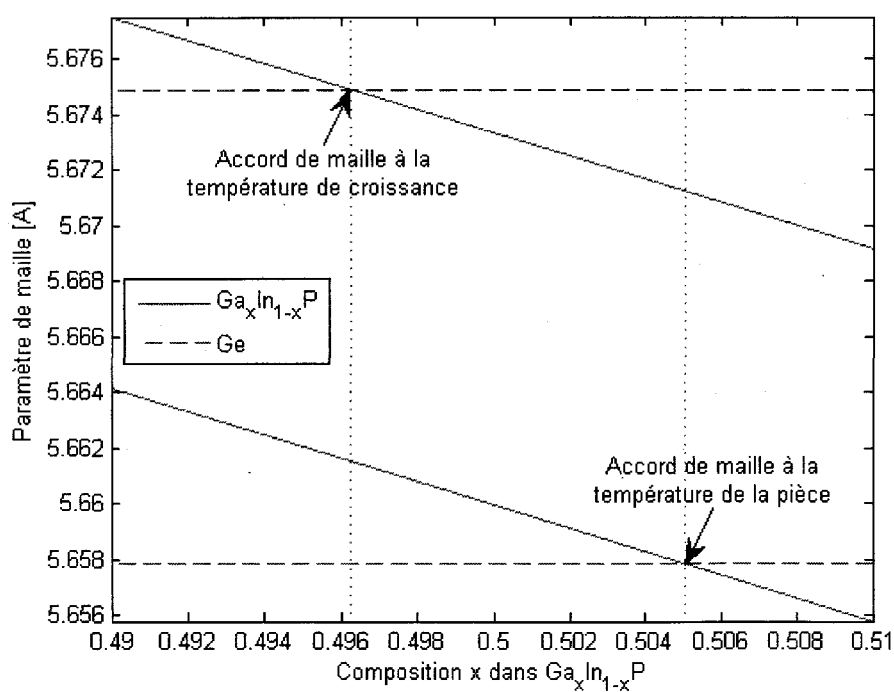


Figure 3.3 Épaisseur critique pour une couche simple sur un substrat infini.

pièce et la température de croissance. Par exemple, le coefficient d'expansion thermique du GaAs est de $5,73 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ tandis que celui du germanium est de $5,90 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Cet écart fait passer le désaccord de maille à $-9,7 \times 10^{-4}$ à une température de croissance de 560°C , comparativement à la valeur de $-8,8 \times 10^{-4}$ retrouvée à la température de la pièce (variation d'environ 10%). Cette variation n'est pas énorme, mais il est bon de mentionner ici que la plupart des combinaisons de matériaux possèdent un écart beaucoup plus important entre leurs coefficients d'expansion thermique respectifs et que cet effet peut avoir une influence considérable.

Le phénomène est particulièrement d'intérêt dans les cas où l'on désire effectuer la croissance épitaxiale de matériaux dans des conditions optimales d'accord de maille. L'atteinte de telles conditions n'est possible qu'à travers l'utilisation de matériaux dont la composition est soigneusement contrôlée et qui tient compte des effets d'expansion thermique. Les figures 3.4a et 3.4b montrent l'effet de la température et de la composition des ternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ et $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ sur le paramètre de maille et l'accord de maille avec un substrat de germanium.

(a) $Ga_xIn_{1-x}As$ sur Ge (b) $Ga_xIn_{1-x}P$ sur Ge Figure 3.4 Paramètre de maille du Ge et des ternaires $Ga_xIn_{1-x}As$ et $Ga_xIn_{1-x}P$ selon la température et la composition.

Les calculs sont effectués suivant l'hypothèse que les propriétés (paramètre de maille et coefficient d'expansion thermique) des composés ternaires varient de façon linéaire selon la loi de *Vegard*, tel que décrit à la section 3.1. Les valeurs du tableau 3.1 sont utilisées dans les calculs. De plus, la variation du coefficient d'expansion thermique des différents matériaux selon la température a été négligée.

La réalisation de cette analyse permet de connaître les valeurs exactes de composition qui permettent d'obtenir des conditions de croissance en parfait accord de maille. Celles-ci sont compilées dans le tableau 3.2 ci-dessous.

Tableau 3.2 Composition optimale pour accord de maille pendant la croissance sur substrats de germanium.

| Matériel | Température de croissance | Composition x | Désaccord de maille à la température de la pièce |
|------------------|---------------------------|---------------|--|
| $Ga_xIn_{1-x}As$ | 560°C | 0,9867 | $9,72 \times 10^{-5}$ |
| $Ga_xIn_{1-x}P$ | 530°C | 0,4963 | $6,45 \times 10^{-4}$ |

On remarque que l'effet de la température sur l'accord de maille est beaucoup plus important pour le système $GaInP$ sur Ge . Le désaccord de maille à la température de la pièce de $6,45 \times 10^{-4}$ est comparable à celui du système $GaAs$ sur Ge ($-8,8 \times 10^{-4}$) à l'exception que le $GaInP$ est en compression tandis que le $GaAs$ est en tension. De son côté, le $GaInAs$ permet une réduction du désaccord de maille beaucoup plus importante.

Cette analyse complète le survol des principales propriétés des matériaux qui sont importantes pour la réalisation de ce projet de recherche. Les sections suivantes présentent le procédé d'épitaxie, les méthodes de caractérisation et les résultats des expériences réalisées.

CHAPITRE 4

ÉPITAXIE

Ce chapitre présente la technique d'épithaxie par faisceaux chimiques, le montage du laboratoire d'épithaxie de l'Université de Sherbrooke, les échantillons et la procédure générale utilisée pour réaliser la croissance des matériaux.

4.1 Épithaxie par faisceaux chimiques

Tel que mentionné à la section 2.2, la technique d'épithaxie par faisceaux chimiques (CBE), aussi connue sous le nom d'épithaxie par jets chimiques, est plus récente et beaucoup moins développée que les techniques d'épithaxie par faisceaux moléculaires (MBE) et d'épithaxie en phase vapeur aux organo-métalliques (MOCVD ou MOVPE). Il existe relativement peu de documentation sur cette technique, mais il y a néanmoins un certain nombre d'articles et le livre *Chemical Beam Epitaxy and Related Techniques* édité par Foord *et al.* [Foord *et al.*, 1997].

La technique CBE consiste essentiellement en l'utilisation de sources gazeuses communes en MOCVD à l'intérieur d'un réacteur équipé de pompes à vide qui permettent le maintien d'une faible pression de procédé et l'utilisation de faisceaux moléculaires typiques à la technique MBE. Pour la croissance des semi-conducteurs III-V, les sources couramment utilisées pour les éléments de Groupe III sont des organo-métalliques tels que : triéthylgallium (TEGa), triisopropylgallium (TIPGa), triméthylindium (TMIn), etc. De leur côté les éléments de Groupe V sont généralement obtenus par craquage des hydrures arsine (AsH_3) et phosphine (PH_3), ou encore par des sources telles que le trisdiméthylamino arsenic (TDMAAs).

Les mécanismes de croissance qui s'opèrent en CBE sont différents de ceux retrouvés en MBE et en MOCVD. Tout d'abord, le fait que les sources sont des molécules signifie qu'elles doivent être décomposées avant de permettre l'incorporation d'atomes dans le cristal. Cette opération s'effectue par pyrolyse et dépend de la température du substrat. Ces réactions chimiques ne sont pas présentes en MBE et sont d'ailleurs à l'origine du nom de la technique CBE. D'autre part, la faible pression dans la chambre du réacteur signifie que les molécules se déplacent en régime moléculaire et qu'il y a donc très peu d'interactions entre celles-ci. Leur décomposition s'effectue donc uniquement par pyrolyse

sur la surface du substrat. Ces conditions diffèrent de celles retrouvées en MOCVD où une grande partie des réactions de décomposition des molécules s'opèrent dans la phase gazeuse au dessus du substrat.

Les principaux avantages de la technique CBE sont :

- Facilité de contrôle et réponse instantanée des flux.
- Possibilité d'utiliser des taux de croissance élevés.
- Potentiel supérieur d'efficacité d'utilisation des matériaux source.
- Possibilité de produire des couches de grande uniformité.

Les principaux inconvénients sont :

- Dangers liés à l'inflammabilité et à la toxicité de certains produits.
- Nécessite l'opération et l'entretien d'un système à vide.
- Difficultés de pompage de certains produits (hydrogène, composés organiques).

4.2 Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé dans cette étude consiste en un réacteur CBE *VG Semicon VG90H* et les équipements associés qui sont en partie montrés à la figure 4.1.

Les principales parties du système sont les suivantes :

- Chambre de croissance avec enceinte refroidie à l'azote liquide et pompe cryogénique.
- Chambre de transfert avec pompe ionique.
- Chambre de stockage et de chargement d'échantillons avec pompe turbomoléculaire.
- Système de stockage et d'alimentation des sources gazeuses.
- Système de traitement des gaz évacués.
- Système informatisé de contrôle.
- Système de détection de gaz toxiques.

La machine peut accepter des échantillons allant jusqu'à 4" (100mm) de diamètre. Les porte-échantillons sont faits de molybdène, de graphite ou de céramique. La fixation s'effectue de façon mécanique sans recourir à la soudure d'indium (*In*). La surface sur laquelle

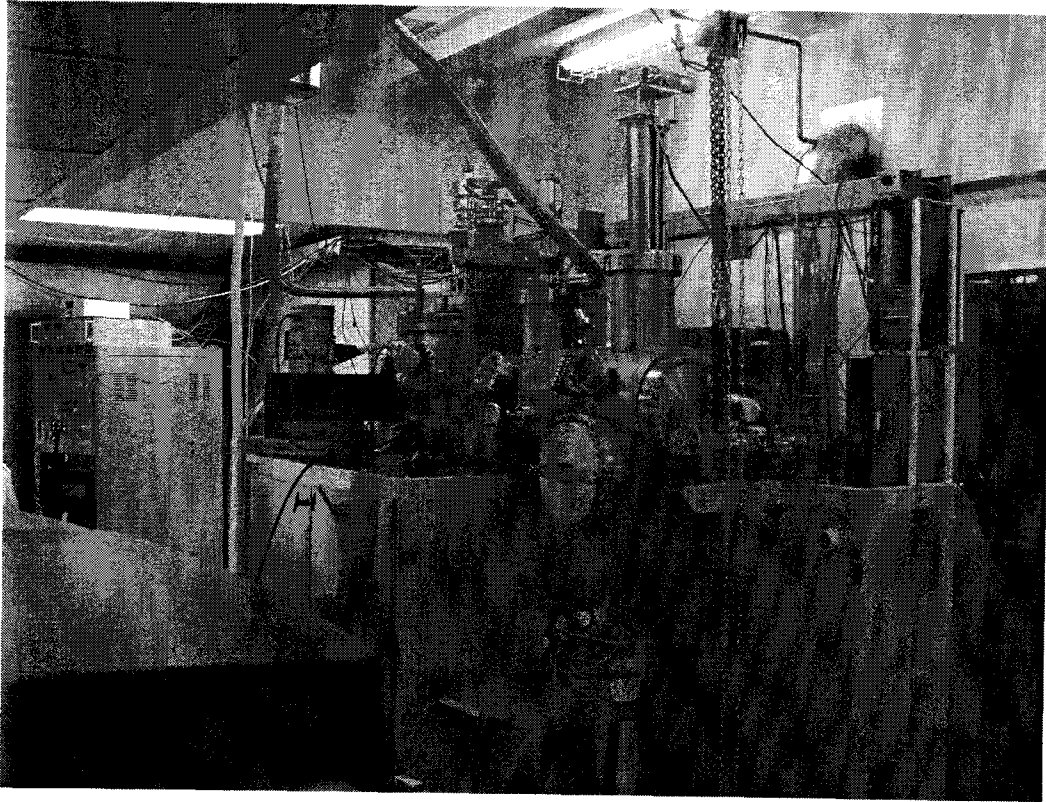


Figure 4.1 Réacteur VG Semicon VG90H et équipements associés.

la croissance est réalisée est maintenue en tout temps vers le bas (échantillon la tête en bas) afin de maintenir la meilleure propreté possible.

Les échantillons sont introduits dans le compartiment d'entrée du réacteur. Une fois que celui-ci est évacué les échantillons peuvent être acheminés vers la chambre de transfert (équipée d'un four de pré-chauffage) et ensuite vers le réacteur (chambre de croissance). Dans le réacteur, le chauffage des échantillons est réalisé de manière radiative par l'élément du four qui est placé au dessus de ceux-ci. Le support de porte-échantillon est motorisé de façon à ce que les échantillons puissent être soumis à une rotation constante sur leur axe normal pendant la croissance.

Le contrôle de température est basé sur les lectures d'un thermocouple situé à proximité de l'échantillon. Les valeurs lues par ce thermocouple sont stables et fiables mais leur valeur absolue n'est pas représentative de la température réelle de l'échantillon. La valeur exacte de cette température est mesurée par pyrométrie et/ou spectrométrie de bande interdite. Le pyromètre utilisé permet de réaliser la correction des erreurs dues à la réflectivité de l'échantillon. De son côté, la méthode de spectrométrie de bande interdite est basée sur le changement de la longueur d'onde du seuil d'absorption des matériaux semi-conducteurs

en fonction de la température. Une source de lumière polychromatique est utilisée afin d'augmenter l'intensité du signal reçu par le spectromètre. Cette lumière est acheminée jusqu'au dos de l'échantillon par le biais d'une tige de quartz. Les valeurs de température réelle de l'échantillon sont utilisées pour ajuster la valeur donnée au système de contrôle.

L'injection des gaz est effectuée à l'aide d'un injecteur à basse température pour les sources de Groupe III (organo-métalliques), d'un injecteur à basse température pour les dopants (organo-métalliques) et d'un injecteur à haute température (craqueur) pour les sources de Groupe V (hydrures). Le contrôle des flux est effectué par un système basé sur une fuite calibrée et un contrôle de pression à haute précision. Ce système est basé sur le fait que, dans le cas spécifique où le passage du régime visqueux au régime moléculaire s'effectue dans la fuite calibrée, la conductance du système dépend uniquement de la pression d'entrée. La relation entre le flux et la pression d'entrée devient alors à peu près linéaire. Ce type de système est reconnu pour son potentiel de haute précision et de reproductibilité [Alexandre et Benchimol, 1997].

La chambre de croissance est également équipée d'un système de diffraction des électrons de haute énergie en géométrie de réflexion (RHEED) et d'un spectromètre de masse. Le système RHEED permet d'observer l'état de la surface et la présence de reconstructions de surface. Son utilisation est toutefois limitée par des problèmes d'interférence avec certains porte-échantillons. De son côté, le spectromètre de masse permet de connaître les espèces présentes dans le réacteur et d'étudier des réactions telles que la décomposition des précurseurs et le craquage des hydrures.

Les gaz qui sont évacués du bâti sont traités à l'aide d'un *scrubber* qui a pour but de capter les produits toxiques. Finalement, un système de détection de gaz toxiques qui fonctionne en permanence permet d'assurer la détection de fuites qui pourraient survenir sur le système. Son utilisation est essentielle puisque plusieurs des gaz utilisés sont hautement toxiques et même mortels à très faible dose.

4.3 Description des substrats

La plupart des échantillons à l'étude dans ce projet sont des fragments (morceaux d'environ 10 mm x 10 mm) de substrats de germanium (*Ge*) monocristallin sur lesquels a été réalisée la croissance épitaxiale de matériaux III-V par la technique CBE. Les substrats utilisés proviennent de la compagnie *Umicore*. Leur fiche technique est incluse à l'annexe A. Ils ont les caractéristiques suivantes :

- Orientation [100] désorienté de $6^\circ \pm 0,5^\circ$ vers la direction [111] la plus proche.
- Dopage de type P avec du gallium (*Ga*).
- Résistivité entre 0,006 et 0,015 ohm·cm.
- Qualité cristalline de catégorie 1.
- Aucune détection de dislocations.
- Face avant polie.
- Face arrière non polie (*etched*).
- Méplat [100] $\pm 2^\circ$.
- Épaisseur de 165 μm .
- Face arrière recouverte de 90 à 130 nm de nitrure de silicium (*SiN_x*).

La faible épaisseur et la désorientation du substrat, combinées au fait que la face arrière du substrat n'est pas polie, font que le clivage est particulièrement difficile à contrôler. Ainsi, la plupart des échantillons ont une forme irrégulière de trapèze ou de parallélogramme. Dans plusieurs cas on observe du clivage suivant des lignes courbes. L'utilisation d'une pointe à diamant et d'une pince à cliver aide grandement à la réussite de l'opération.

4.4 Procédure générale

La démarche débute par le clivage d'un lot d'échantillons qui sont stockés sous vide dans le compartiment d'entrée du réacteur afin de limiter leur exposition à l'atmosphère. Avant chaque croissance, un échantillon est préparé par un traitement de deux cycles successifs de rinçage dans l'eau dé-ionisée, séchage à l'azote gazeux et traitement UV-ozone. L'échantillon est ensuite introduit dans le réacteur. La procédure utilisée par la suite est généralement la suivante :

1. Chauffage de l'échantillon jusqu'à la température de préchauffage de 640-650°C.
2. Maintien à la température de préchauffage pendant environ 20 minutes afin de permettre la désorption de l'oxyde et l'organisation de la surface du germanium.
3. Refroidissement et stabilisation à la température de croissance.
4. Amorçage de la croissance (le flux de Groupe V est habituellement lancé un peu avant celui de Groupe III).

5. Arrêt du flux de groupe III après le temps de croissance désiré.
6. Refroidissement contrôlé de l'échantillon sous flux de groupe V.

Cette procédure est adaptée à la croissance sur substrats germanium puisqu'aucun flux de groupe V n'est utilisé pendant le préchauffage. Étonnamment, l'utilisation de cette procédure pour la croissance de *GaAs* sur *GaAs* permet d'obtenir des résultats acceptables. Des détails additionnels sur les paramètres de croissance utilisés sont donnés dans l'article du chapitre 6.

CHAPITRE 5

CARACTÉRISATION

Ce chapitre présente des informations relatives à certains équipements et techniques de caractérisation qui ont été utilisés dans la réalisation du travail de recherche. Elle constitue un supplément à l'article de revue du chapitre 6. La présentation, l'interprétation et l'analyse des résultats se trouvent dans cet article. Certains résultats additionnels sont présentés dans les annexes D à G.

5.1 Microscopie optique

Les observations en microscopie optique sont effectuées à l'aide de l'appareil du laboratoire d'épitaxie qui a les caractéristiques suivantes : *Nikon Optiphot* avec des objectifs *BD Plan DIC Dry* (champ clair et sombre, correction de courbure, contraste interférentiel différentiel *Nomarski*, à sec) de 5, 20, 40 et 100 X, éclairage en réflexion (épiscopique), équipé d'oculaires 10 X et d'une caméra digitale avec 1,3 million de pixels (1280 x 1024).

Notes

Au cours des expériences, il a été observé que les résultats de l'observation au microscope optique peuvent généralement être efficacement prédits par une observation à l'oeil nu de la surface sous une source de lumière intense. En effet, les échantillons qui présentent une réflexion diffuse lors de l'exposition à une lumière intense possèdent habituellement une rugosité de surface qui peut être détectée au microscope optique. Dans les cas où la surface ne présente aucune réflexion diffuse, il est probable que la surface soit de bonne qualité et que peu de défauts puissent être détectés par microscopie optique. La technique possède néanmoins l'avantage de permettre l'observation rapide de la condition de la surface et de son uniformité, et dans certains cas l'observation de la forme et de la distribution des défauts.

Il ressort donc que, pour les échantillons analysés dans ce projet, les informations offertes par la microscopie optique se limitent à la détection et l'observation grossière de la rugosité sur la surface des échantillons.

5.2 Diffraction des rayons-X

La méthode de diffraction des rayons-X permet d'étudier les propriétés cristallines des matériaux. Son principe de base repose sur le phénomène d'interférence constructive qui peut survenir lorsqu'un faisceau de rayons-X d'une longueur d'onde donnée interagit avec les atomes d'un cristal (qui sont positionnés suivant une périodicité bien précise). Une combinaison particulière de longueur d'onde, d'angle d'incidence et d'espacement entre les plans d'atomes doit être présente afin donner lieu à ce phénomène. Cette condition peut être exprimée par la loi de Bragg :

$$\text{Loi de Bragg : } n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.1)$$

Dans cette équation n est un nombre entier qui représente l'ordre de la géométrie utilisée, λ est la longueur d'onde du faisceau (sonde) employé, d est la distance entre les plans atomiques du cristal dans la direction d'ordre premier de la géométrie utilisée et θ est l'angle entre le faisceau incident et les plans de diffraction.

L'utilisation de cette règle permet de connaître la position des pics de diffraction pour différentes géométries et paramètres de maille et vice versa. Toutefois, en pratique, la mesure expérimentale de la valeur absolue d'un angle de diffraction n'est pas suffisamment précise pour permettre la mesure directe du paramètre de maille. En effet, l'alignement du faisceau et du cristal ne peut être réalisé avec une précision suffisante pour que cette pratique soit appropriée. La méthode employée pour remédier à cette situation consiste à mesurer l'écart relatif entre les pics de diffraction des différents matériaux d'une structure. Dans la plupart des cas, le pic de diffraction du substrat est utilisé comme référence. Cela est idéal puisque la composition du substrat est généralement très bien contrôlée et que ses propriétés mécaniques dominent largement étant donné la faible épaisseur relative des couches qui forment la plupart des structures.

Il est important de mentionner ici que les mesures de diffraction des rayons-X sont indissociables des phénomènes de composition des alliages, de déformation de la maille cristalline et de relaxation présentés aux sections 3.1 à 3.3. Ainsi, l'analyse des spectres se limite rarement à l'utilisation de la loi de Bragg.

5.2.1 Effets de la désorientation du substrat

Impact sur la géométrie de mesure

La mesure par diffraction des rayons-X sur un monocristal nécessite un alignement très précis du faisceau par rapport à la structure cristalline de l'échantillon. Dans le cas d'un cristal désorienté, dans lequel les plans cristallins sont intentionnellement inclinés par rapport à la surface, il est nécessaire de compenser l'effet de la désorientation en adaptant la géométrie du système de mesure. Le choix de géométrie dépend de l'orientation exacte selon laquelle on désire sonder le cristal. La figure 5.1 montre un ajustement qui permet d'effectuer la diffraction des rayons-X dans la direction de désorientation.

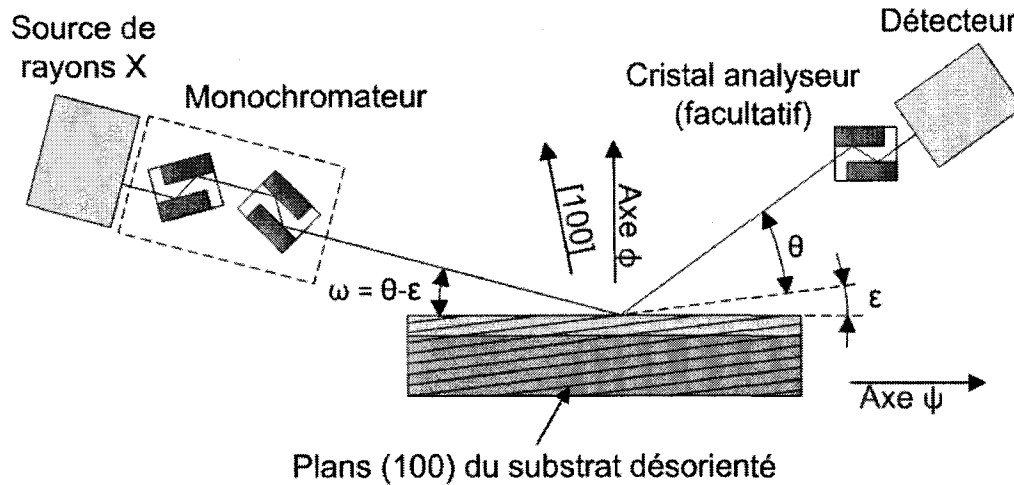


Figure 5.1 Diffraction des rayons-X dans la direction de désorientation du cristal.

On observe que l'angle incident du faisceau ω est ajusté de façon à obtenir la géométrie nécessaire pour satisfaire la loi de Bragg. Pour une mesure dans la direction perpendiculaire à la désorientation du cristal, c'est plutôt l'angle ψ qui doit être ajusté pour compenser. Dans un cas comme dans l'autre, l'angle et la direction de désorientation doivent d'abord être déterminés, puis l'angle d'indexation de l'échantillon ϕ doit être ajusté selon la direction de mesure désirée.

Impact sur l'orientation cristalline relative

La présence simultanée d'une désorientation cristalline et d'un désaccord de maille fait apparaître un écart d'orientation relatif entre le réseau cristallin de deux matériaux. Ce phénomène, communément appelé *tilt*, est illustré à la figure 5.2.

La présence de cet écart dans l'orientation relative du réseau cristallin des deux matériaux a pour effet de modifier la distance entre les pics de diffraction des rayons-X [Olson *et al.*, 2003]. L'effet varie selon la direction de mesure. Lors d'une mesure dans la direction de

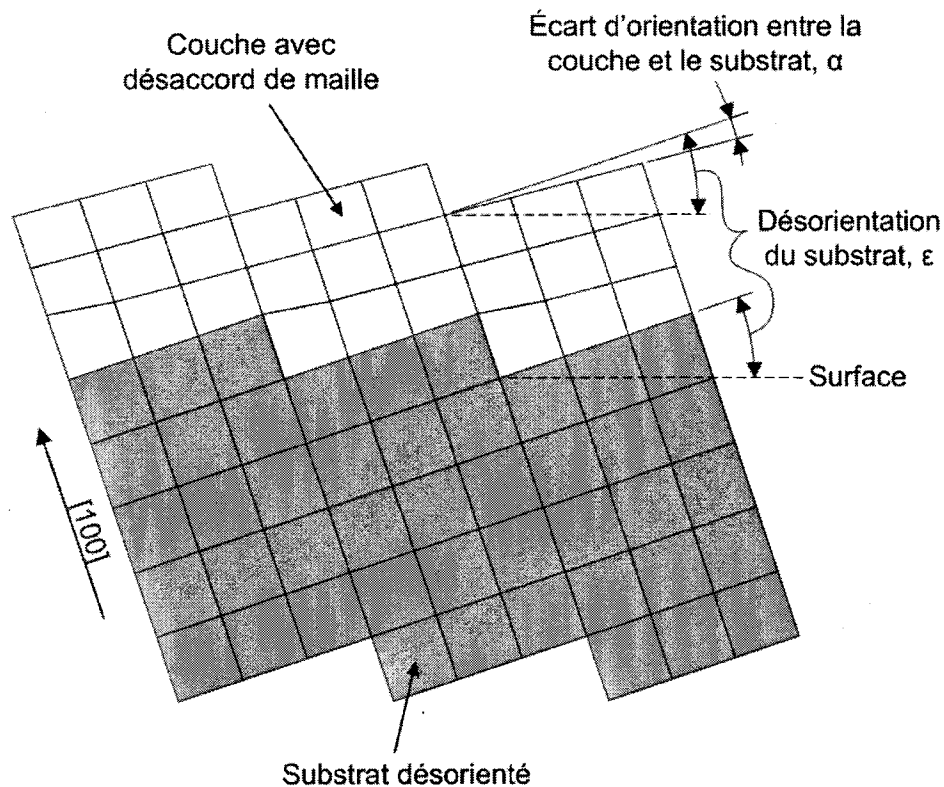


Figure 5.2 Effet combiné de la désorientation du substrat et du désaccord de maille sur l'orientation relative de la couche.

désorientation du cristal, l'écart réel entre les pics peut être obtenu en calculant la moyenne des écarts entre les pics obtenus dans deux mesures avec l'échantillon tourné de 180° sur l'axe ϕ [Olson *et al.*, 2003]. L'effet est habituellement non existant ou très faible dans la direction perpendiculaire à la désorientation.

Notes

La fiche de données de diffraction des poudres du germanium est fournie à l'annexe B. Il est important de noter que plusieurs des pics mentionnés sur cette fiche ne sont pas détectables dans une configuration de réflexion sur un substrat monocristallin (parce qu'ils nécessiteraient la transmission des rayons-X à travers le substrat). De plus, la désorientation des plans cristallins a pour effet d'éliminer des pics supplémentaires (qui ont un angle d'incidence par rapport au plan (100) inférieur à l'angle de désorientation).

La prise de mesures débute par le repérage de l'orientation du système cristallin (et plus particulièrement de sa désorientation). Cette opération peut prendre un certain temps puisque le pic recherché est très étroit (moins de $0,01^\circ$ - pic de substrat monocristallin) et que la région initiale de recherche est très large (environ $\pm 6,5^\circ$). Cependant, l'information

donnée par le fabricant du substrat que la désorientation porte vers une direction [111] permet de réduire cette zone de recherche. En effet, la direction préférentielle de clivage est [110], ce qui signifie que la direction de désorientation est à peu près parallèle (ou perpendiculaire) aux bords de l'échantillon. Une fois que la direction exacte de la désorientation est connue, les angles ω , ϕ et ψ sont ajustés de façon à orienter le cristal de façon appropriée (voir la section 5.2.1) et les mesures sont effectuées de façon conventionnelle.

5.3 Microscopie à force atomique

Les échantillons sont étudiés à l'aide du microscope à force atomique (AFM) *Digital Instruments Nanoscope IIIa* du centre de caractérisation des matériaux (CCM). Il s'agit d'un appareil qui peut être utilisé pour réaliser des analyses AFM dans les modes contact, contact intermittent (*tapping*) et sans contact.

Notes

Les analyses sont effectuées en mode contact à force constante avec une pointe NanoWorld ArrowTM CONTR dont les caractéristiques sont données à l'annexe C. La force exercée par la pointe est minimisée afin d'éviter d'endommager la surface de l'échantillon. Cette force est contrôlée par le paramètre de réglage de déflexion (*deflection setpoint*). Une valeur de départ de 0,0V est choisie et s'avère adéquate lors des tests de stabilité dans le mode oscilloscope (observation du traçage et re-traçage du signal en temps réel), ainsi que selon l'indicateur de position en Z. Les tests dans le mode oscilloscope confirment aussi la stabilité de la boucle de contrôle. Les principaux réglages utilisés lors des prises de mesure sont compilés dans la liste ci-dessous.

Balayages $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$:

- Longueur de balayage : $1\mu\text{m}$
- Rapport de forme : 1 :1
- Fréquence de balayage : 2,0 Hz
- Nombre de points par ligne : 512
- Nombre de lignes : 512
- Gain intégral : 2,000
- Gain proportionnel : 3,000

- Réglage de déflexion : 0,0 V

La longueur de balayage de 1 μm jumelée à une fréquence de balayage de 2 Hz signifie que la pointe se déplace à une vitesse de 4 $\mu\text{m/s}$ (la pointe fait le trajet aller-retour d'une distance totale de 2 μm à une fréquence de 2 Hz). Lors des balayages de 4 μm x 4 μm la fréquence de balayage est ajustée à 0,5 Hz afin de conserver la même vitesse de déplacement de la pointe.

Les données recueillies sont analysées avec le logiciel *Digital Instruments Nanoscope 5.30*. Le principal traitement que les images reçoivent consiste en la correction de la planéité des données de hauteur à l'aide de la fonction *Flatten* du logiciel de traitement. Cette correction permet d'éliminer en grande partie les erreurs causées par l'angle de la surface de l'échantillon par rapport au plan XY du système de mesure. Elle est essentielle afin de permettre une représentation appropriée de la topographie de la surface et la réalisation d'analyses subséquentes (rugosité, densité d'îlots, etc.) L'analyse de la rugosité est effectuée à l'aide de la fonction *Roughness*.

5.4 Microscopie électronique à transmission

Les analyses par microscopie électronique à transmission ont été effectuées par Xiaohua Wu de l'Institut des sciences des microstructures du Conseil national de recherches Canada (CNRC). Les échantillons analysés ont été prélevés en coupe (*cross-section*) dans la partie centrale de l'échantillon. Cette opération nécessite un important travail de préparation d'échantillon qui inclut des étapes d'amincissement par polissage mécanique et par ablation de matière à l'aide d'un faisceau d'ions. L'ensemble des observations réalisées figurent dans les annexes D à F.

Dans le cas des observations sur l'échantillon A0206 de l'annexe F, les directions 1 et 2 distinguent les résultats d'observations dans deux directions orthogonales e.g. (011) et (0-11). Ces observations ont été réalisées dans le but de vérifier si la densité de défauts varie selon la direction de prélèvement de l'échantillon par rapport à la direction de désorientation du substrat. Cette hypothèse semble invalidée par le fait que les observations dans les deux directions sont très similaires. Cet échantillon contient beaucoup plus de défauts que les échantillons A0084 et A0085. La cause la plus probable de ces défauts est la contamination de la surface par des impuretés présentes dans le réacteur puisque la pression de base était environ 4 fois plus élevée et la pression de croissance environ 10 fois plus élevée lors de la croissance de l'échantillon A0206 que lors de la croissance de l'échantillon A0085.

CHAPITRE 6

ARTICLE : Croissance de GaAs sur Ge par la technique CBE

6.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation :

- Simon Bélanger : étudiant à la maîtrise, Université de Sherbrooke, faculté de génie, département de génie mécanique.
- Jean-Marc Baribeau : chef du groupe surfaces et interfaces, Institut des sciences des microstructures du CNRC.
- Xiaohua Wu : agent du Conseil de recherches, groupe surfaces et interfaces, Institut des sciences des microstructures du CNRC.
- Richard Arès : professeur, Université de Sherbrooke, faculté de génie, département de génie mécanique.

Date de soumission : 28 mai 2010

Revue : Journal of Crystal Growth

Titre français : Croissance de GaAs sur Ge par la technique CBE

Contribution au document :

Cet article contient l'ensemble des résultats des expériences réalisées dans le cadre de ce projet de recherche.

Résumé français :

La méthode d'épitaxie par jets chimiques (CBE) est une technique de croissance de cristaux qui démontre un potentiel d'efficacité d'utilisation des matériaux source supérieur à la technique d'épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques (MOVPE ou MOCVD). Cette caractéristique pourrait permettre une diminution des coûts de production et de la quantité de déchets dangereux qui découlent de la production de nombreux matériaux semi-conducteurs. Cet article présente l'utilisation de la méthode CBE pour la fabrication

de couches de GaAs sur des substrats de Ge. Il s'agit de la première étape de fabrication de nombreux modèles de cellules solaires à jonction multiples à base de matériaux III-V. Les conditions de croissance menant à une bonne morphologie de surface sont présentées. Les matériaux obtenus sont étudiés par microscopie à force atomique (AFM), diffraction des rayons-X à haute résolution (HRXRD), photoluminescence à basse température (LTPL) et spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). L'interface GaAs/Ge est observée par microscopie électronique à transmission (TEM) sur des échantillons prélevés en coupe. Les matériaux obtenus avec des conditions optimales possèdent une bonne qualité cristalline et une très faible rugosité de surface. L'interface GaAs/Ge contient une faible densité de défauts. La diffusion d'As dans le substrat de Ge est comparable aux valeurs trouvées dans la littérature pour la croissance par MOCVD et MBE.

Chemical beam epitaxy growth of GaAs on Ge

Simon Bélanger^a, Jean-Marc Baribeau^b, Xiaohua Wu^b, Richard Arès^a

^aCentre d'excellence en génie de l'information, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada.

^bInstitute for Microstructural Sciences, National Research Council Canada, Ottawa, Ontario, Canada.

6.2 Abstract

Chemical beam epitaxy (CBE) is a crystal growth technique that shows potential for more efficient source material utilization than metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). This could lead to lower production costs and reduced amount of hazardous waste inherent to the fabrication of several compound semiconductor materials. This work reports on CBE growth of GaAs layers on Ge substrates, which is the first step in the fabrication of many high-efficiency multi-junction III-V solar cells. Surface preparation and growth parameters leading to good surface morphology are identified. Material properties are evaluated by atomic force microscopy (AFM), high-resolution X-ray diffraction (HRXRD), low-temperature photoluminescence (LTPL) and secondary ion mass spectrometry (SIMS). The GaAs/Ge interface is observed by cross-sectional transmission electron microscopy (TEM). Materials obtained with optimal growth conditions present good crystal quality and very low surface roughness. The GaAs/Ge interface contains a low density of defects. Diffusion of As into the Ge substrate is comparable to values reported in the literature for MOCVD and MBE growth.

Keywords :

Chemical beam epitaxy, CBE, MOMBE, Germanium, GaAs, Ge

6.3 Introduction

Chemical beam epitaxy (CBE) effectively combines the vapor sources common in metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) with the use of beam fluxes typical of molecular beam epitaxy (MBE). This approach offers several desirable characteristics for the production of devices such as high-performance III-V solar cells [Freundlich *et al.*, 2000; Yamaguchi *et al.*, 1994]. Amongst these, potential for more efficient material utilization than MOCVD means that wider adoption of CBE could lead to lower production costs

and reduced amount of hazardous waste inherent to the fabrication of several compound semiconductor materials.

Close lattice match to GaAs, low bandgap, high crystal quality, good physical strength, and moderate cost are some of the characteristics that make Ge substrates well suited for the fabrication of multi-junction III-V solar cells. This application accounts for the majority of Ge wafers currently produced [Rey-Stolle *et al.*, 2008].

Epitaxy of III-V compounds on Group IV substrates presents many challenges. Aside from the issues of lattice matching and differences in thermal expansion, one has to prevent the formation of irregular bonds in the III-V material, which are at the origin of defects commonly referred to as antiphase domains (APDs) and antiphase boundaries (APBs). The GaAs on Ge system is one of the most successful in that regard with many authors reporting on good quality material grown by MBE and MOCVD, and widespread use in the fabrication of solar cells [Knuutila *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2001; Ringel *et al.*, 1997].

Recently, material combinations such as GaInP on Ge have become prevalent in class-leading triple-junction solar cell designs [Galiana *et al.*, 2009; Yamaguchi *et al.*, 2006]. Before this can be achieved by CBE, the growth of good quality GaAs on Ge has to be established to assert the suitability of the technique in this type of application.

In this work, we report on the successful use of CBE for producing good quality GaAs on Ge substrates. Growth conditions leading to good surface morphology are presented along with materials characterization data for GaAs layers grown using optimal conditions.

6.4 Experiment

The Ge substrates used in this study were high quality, Ga-doped, p-type, nominal (100) with a 6° misorientation (miscut) towards (111). Full wafers were taken out of their original packaging, cleaved into 1 cm² pieces, and stored under vacuum in the reactor's entry compartment. Prior to each growth run, samples were subjected to two successive cycles of the following surface preparation routine : de-ionized water rinse / nitrogen blow-dry / UV-ozone exposure. The UV-ozone treatment consisted of 15 minutes with the UV lamp on plus 5 minutes of incubation in the ozone rich atmosphere. Time intervals between the various surface preparation steps were kept at a minimum. These operations were performed in an area adjacent to the reactor which allowed quick loading of the samples after preparation.

GaAs growth was carried out in a *VG Semicon VG90H* CBE reactor. Triethylgallium (TEGa) and cracked arsine (AsH_3) were used as the Group III and V sources respectively. Beam fluxes were controlled by means of a (high precision closed-loop) pressure controlled supply fed to the growth chamber through a calibrated leak. This system allowed efficient and reproducible flow control. However, lack of proper calibration equipment prevented the accurate determination of the V/III ratio seen by the sample.

Temperature control was done through thermocouple readings supplemented by reflectance-corrected pyrometry and bandgap thermometry using a piece of GaAs placed next to the Ge substrate on the sample holder. This latter method implied simultaneous growth of GaAs on both Ge and GaAs, which in turn proved to be helpful for comparing the results obtained with both substrate types.

Prior to growth, the Ge substrates were heated at a temperature of 640-650°C in the growth chamber (under vacuum) for 20 minutes in order to allow for complete oxide desorption and surface reconstruction. The substrates were then brought down to growth temperature and growth was initiated after a brief Group V flux exposure. Two different Group III flux settings were used to vary the growth rate. Group V flux was kept constant throughout the experiments. Growth runs of varied duration were carried out at temperatures of 530°C and 560°C.

Mass spectrometry was used to monitor the various species present in the reactor. System base pressure varied between 5.0×10^{-8} and 2.0×10^{-7} torr. Chamber pressure during growth was in the range of 1.0×10^{-5} to 2.0×10^{-4} torr. This relatively wide range of operating pressures originates from variations in the performance of the pumping system.

Samples were studied by visual inspection, optical microscopy (Nomarski, also known as differential interference contrast microscopy or DIC), atomic force microscopy (AFM - *Veeco Instruments Nanoscope IIIa*), high-resolution X-ray diffraction (HRXRD - *Bruker Discover D8*), cross-sectional transmission electron microscopy (TEM - *JEOL 2100F*), low-temperature photoluminescence (LTPL - custom built), and secondary ion mass spectrometry (SIMS - *Phi-Ulvac Adept 1010*).

6.5 Results and discussion

6.5.1 Surface preparation

The effectiveness of the Ge surface preparation treatment was evaluated by comparing the surface morphology of GaAs grown simultaneously on both a treated and an untreated piece of substrate under a variety of growth conditions. The use of surface preparation always led to a noticeable reduction or complete elimination of haze and surface roughness, as observed by eye and optical microscopy. The Nomarski micrograph of Fig. 6.1 shows surface defects found on an untreated sample. This particular sample was grown under optimal conditions and the treated sample that was part of the same growth run presents a specular defect-free surface.

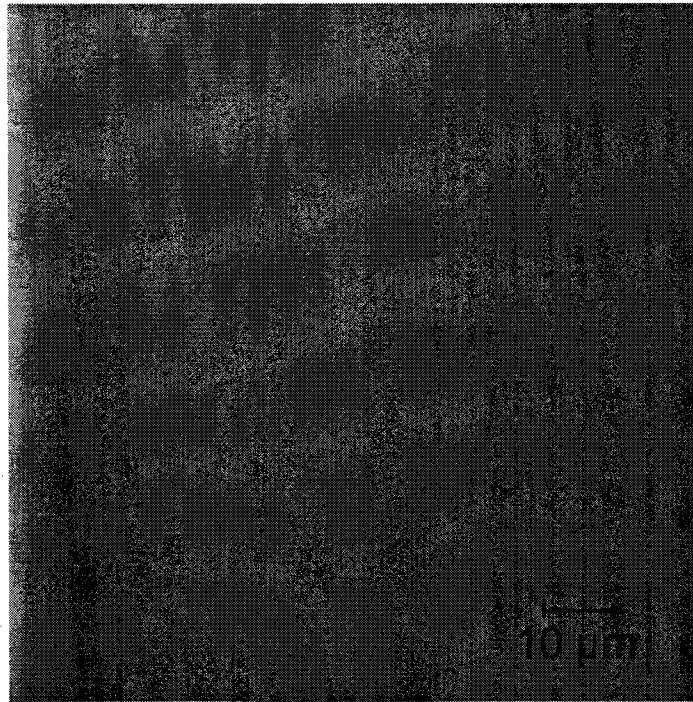


Figure 6.1 Nomarski micrograph of surface defects found after growth of a 240 nm GaAs layer on an untreated Ge substrate.

This confirms that the surface preparation treatment removes contaminants that would otherwise impede smooth 2D crystal growth. Carbon is generally considered as being the most likely and problematic such contaminant [Li *et al.*, 2001; Hovis *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 1993]. The effectiveness of the approach used here is believed to result from the use of UV-ozone and from the repeated cycles of oxide formation (by UV-ozone) and etching (by de-ionized water rinse).

6.5.2 Growth parameters

AFM scans provide morphological data that can be used to study the influence of different growth parameters. Figure 6.2 shows a graph of root mean square (RMS) roughness values versus layer thickness for two different GaAs growth rates and temperatures. These RMS roughness values were obtained by averaging the values found from several $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ AFM scans at different locations on the sample surface. Thickness values were collected through a variety of sources such as HRXRD thickness fringes, cross-sectional TEM micrographs, and scanning electron microscopy observations on cleaved samples. As a rough guide, samples with RMS roughness values above approximately 1 nm generally present diffuse reflection when exposed to an intense beam of light (visual inspection), and possess surface roughness that can be detected by optical microscopy. It should be noted that, when using a low growth rate of $0.65\ \mu\text{m}/\text{h}$, growth island coalescence only began to occur with a layer thickness between 100 nm and 200 nm. AFM roughness measurements below that threshold were very high and were not included in the graph of Fig. 6.2.

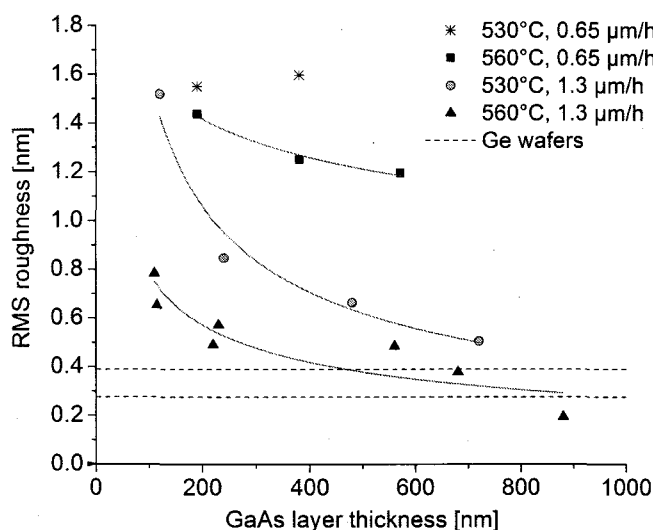


Figure 6.2 AFM RMS roughness values versus layer thickness for various GaAs growth conditions. Power law fit curves and measured range for bare Ge wafers are also shown.

These data suggest that growth rate plays a very important role in obtaining a smooth surface (and optimal crystal quality) as going from a low to a moderate growth rate ($0.65\ \mu\text{m}/\text{h}$ to $1.3\ \mu\text{m}/\text{h}$) brings a dramatic reduction of surface roughness. The cause for this drastic change is not clear. The fact that the Group V flux was the same for all experiments means that the V/III ratio at a growth rate of $0.65\ \mu\text{m}/\text{h}$ was roughly twice that for growth at $1.3\ \mu\text{m}/\text{h}$. This higher V/III ratio must lead to a reduction of effective surface mobility

for Group III atoms which may explain the higher surface roughness observed when using a low growth rate. However, since the V/III ratio was very low in both cases, we think that other phenomena may be involved. Timò *et al.* reported on the same effect and found that a higher growth rate favours a more homogeneous distribution and higher density of growth islands which coalesce at an earlier growth stage [Timo *et al.*, 1992]. They suggested that a higher Group III flux causes an increase in the number of GaAs nucleation sites on the Ge substrate, which is in competition with the preferential growth on the GaAs islands already nucleated. This is in agreement with our AFM data and seems like a plausible explanation for the effect observed here. It is interesting to note that all growth conditions used in these experiments lead to good surface morphology when used for growth of GaAs on GaAs substrates.

Growth temperature also seems to have a clear effect as the use of a higher temperature (560°C instead of 530°C) results in a smoother surface regardless of growth rate. This could be due to increased mobility of atoms on the surface and more effective pyrolysis of Group III source molecules. No additional experiments with higher growth temperatures were attempted since the results obtained with a temperature of 560°C were deemed satisfactory and the use of higher temperatures would increase the potential for interdiffusion around the heterointerface.

6.5.3 Material properties

Materials obtained using growth conditions of 560°C and 1.3 $\mu\text{m}/\text{h}$ were characterized by HRXRD, TEM, LTPL and SIMS.

Figures 6.3(a) and 6.3(b) show HRXRD rocking curves (ω - 2θ) collected about the (004) Bragg reflection for GaAs layers approximately 115 nm and 550 nm thick. These curves were recorded with the wafer miscut direction perpendicular to the diffraction plane. They present sharp Ge substrate and GaAs layer diffraction peaks typical of high quality, defect-free pseudomorphic layers. The intensity profiles are well reproduced by dynamical simulations. Both GaAs Bragg peaks show no significant broadening, indicating a uniform, and well defined lattice parameter throughout the structure. However, in Fig. 6.3(b), the finite thickness fringes (also referred to as Pendellosung fringes) are somewhat damped. This may indicate the presence of defects or disorder at the GaAs/Ge interface. We also found that, for both samples, a small lattice strain relaxation needs to be introduced in order to fit the data. Best fit is obtained using a relaxation of 20% and 22% for samples of Figs. 6.3(a) and 6.3(b), respectively. Similarity between these relaxation values, obtained on samples with very different GaAs layer thickness, suggests that the lattice parameter

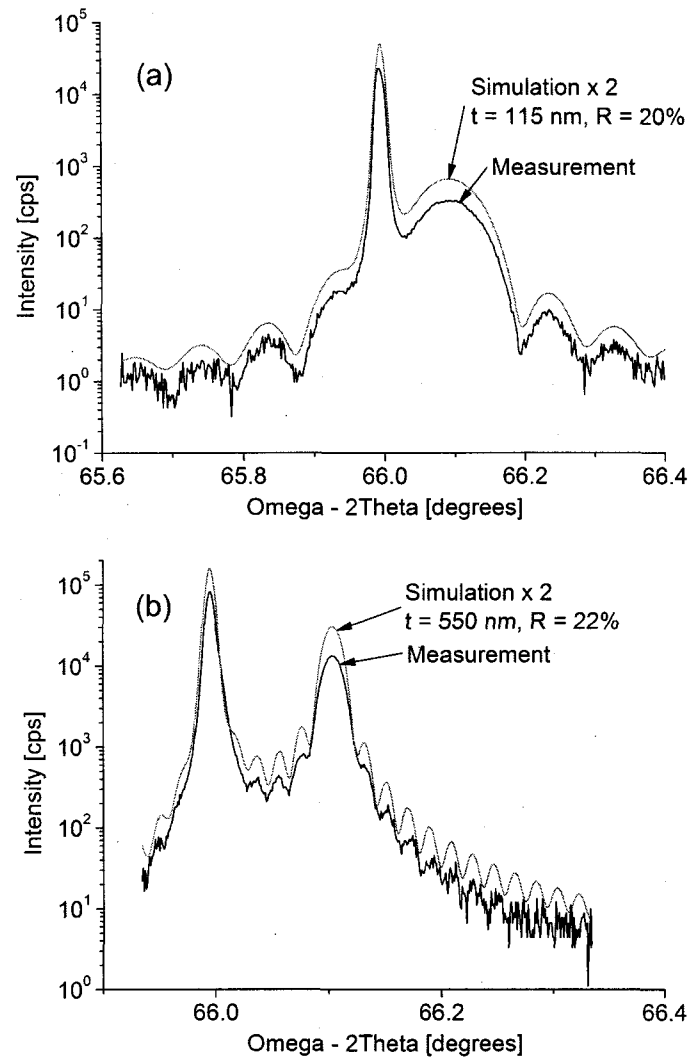


Figure 6.3 HRXRD (004) rocking curves (ω - 2θ) and corresponding simulations for a GaAs layer thickness t and relaxation R of (a) 115 nm and 20%, and (b) 550 nm and 22%. Simulated curves are shifted up for clarity.

of the substrate or layer slightly deviates from its nominal bulk value. Presence of dopants in the substrate or layer, difference in thermal expansion between Ge and GaAs, isotopic effects in Ge, and the high step density of the vicinal Ge wafer are possible causes for this. This observation also suggests that the GaAs layer of the sample of Fig. 6.3(b) has retained most of the strain despite having a thickness that is about three times the critical value predicted by the Matthews and Blakeslee model [Matthews et Blakeslee, 1974]. This is consistent with the results of Knuuttila *et al.* that reveal pseudomorphic growth of a 645 nm GaAs layer on Ge [Knuuttila *et al.*, 2005]. Finally, for the sample displayed in

Fig. 6.3(b), slight broadening of the (004) Ge substrate peak on its high angle side may be ascribed to sample curvature.

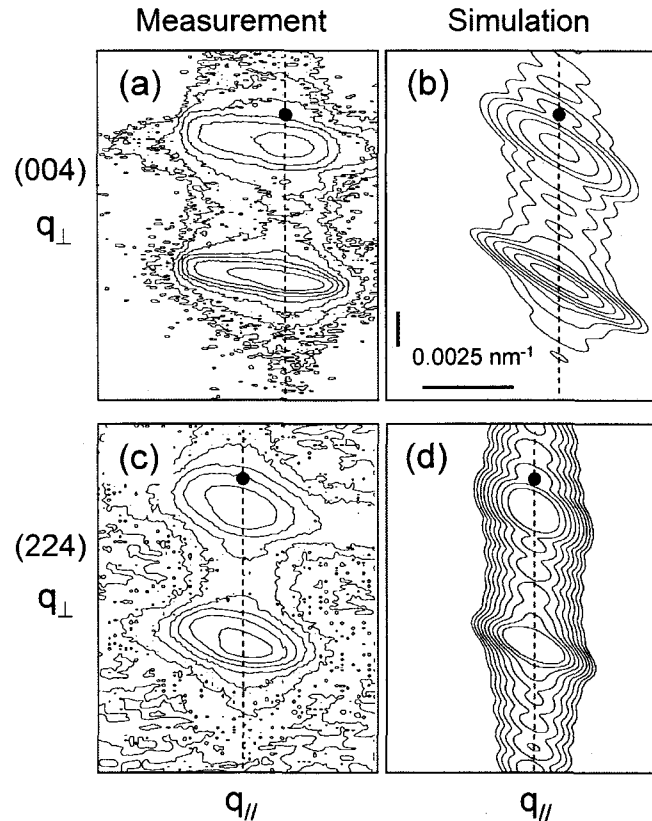


Figure 6.4 HRXRD (004) and (224) measured and simulated reciprocal space maps of the sample of Fig. 6.3(b). The black dot indicates the theoretical position of the GaAs Bragg reflection for a pseudomorphic layer with nominal lattice parameter. Intensity varies by half an order of magnitude between adjacent contours. Maps (b) and (d) are obtained with a detector aperture of 0.015° and 0.010° , respectively.

Figure 6.4 displays measured and simulated reciprocal space maps (RSMs) for the sample shown in Fig. 6.3(b). These measurements were also taken with the wafer miscut direction perpendicular to the diffraction plane. Both symmetrical (004) and asymmetrical (224) geometries are shown. Here, the horizontal and vertical directions correspond respectively to the components of the wave vector [$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$] in a direction parallel ($q_{//}$) and perpendicular (q_{\perp}) to the surface. Broadening in the q_{\perp} direction is indicative of variations in the lattice constant while the breadth along the $q_{//}$ direction reveals angular tilting of the atomic planes. Presence of mosaic blocks in the layer results in an elongation of the Bragg peak in the $q_{//}$ direction. However, in the RSMs of Figs. 6.4(a) and 6.4(c), the substrate and layer peak widths are very similar suggesting that the wafer curvature and instrumen-

tal function are the principal causes of broadening. Another interesting feature in these RSMs is the vertical alignment (along $q_{//}$) of the Ge and GaAs diffraction peaks in both symmetrical (004) and asymmetrical (224) geometries. This indicates that the epitaxial film is commensurate with the substrate and that lattice mismatch is accommodated by tetragonal distortion of the lattice. This further supports the hypothesis that the difference between measured and theoretical peak spacing (that led to the use of relaxation in the simulations of Fig. 6.3) is due to a deviation of the Ge or GaAs lattice constant from bulk value (≈ 900 ppm).

The simulated RSMs of Figs. 6.4(b) and 6.4(d) were computed using *Leptos 7* from *Bruker AXS*. These simulations assume an ideal structure and neglect the effects of structural defects. Qualitative agreement with the measured RSMs is seen in both scattering geometries. The broadening in the $q_{//}$ direction is modeled by increasing the detector acceptance angle to artificially reflect the effect of wafer curvature and other instrumental effects (in particular, peak broadening due to the large χ angle used).

Figures 6.5, 6.6 and 6.7 show cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) observations for GaAs layers grown on Ge.

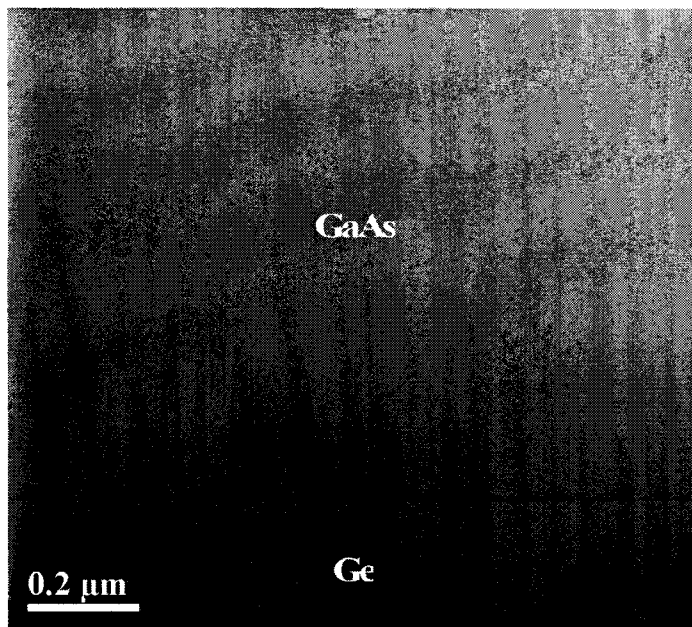


Figure 6.5 Bright field scanning transmission electron micrograph (BF-STEM) of a 875 nm GaAs layer grown on Ge under optimal conditions.

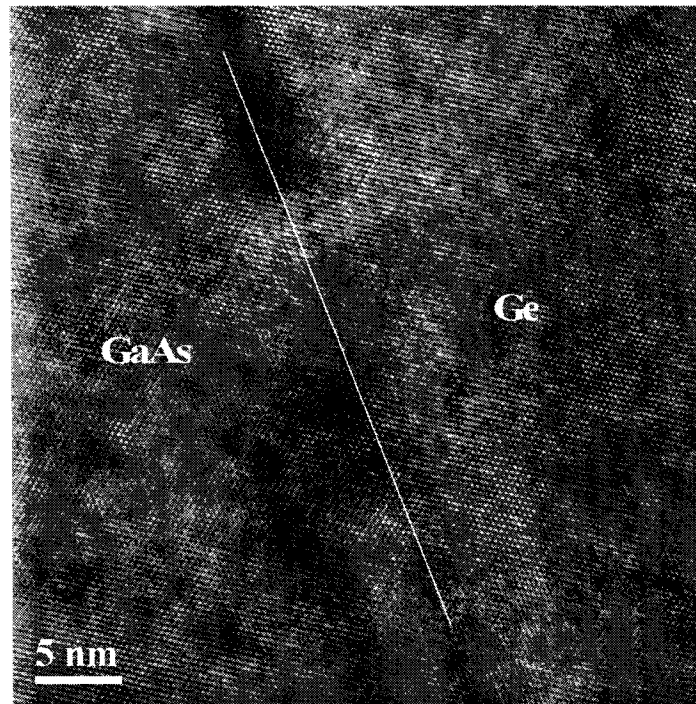


Figure 6.6 High-resolution transmission electron micrograph (HRTEM) of the interface of the sample shown on Fig. 6.5.

The sample shown on Figs. 6.5 and 6.6 appears to be free from antiphase boundaries (APBs). The only detectable imperfections are small shaded regions at the interface. These are thought to be caused by misfit dislocations as the layer thickness is over four times the critical value from the Matthews and Blakeslee model [Matthews et Blakeslee, 1974]. Similar shaded regions can be seen in other published results [Brammertz *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2001; Ringel *et al.*, 1997].

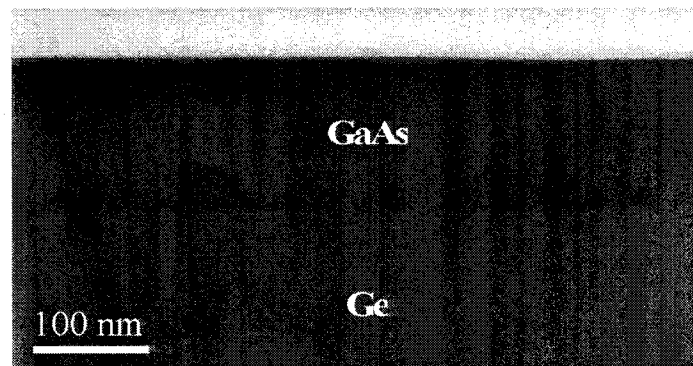


Figure 6.7 Bright field scanning transmission electron micrograph (BF-STEM) of a 120 nm GaAs layer grown on Ge under non-optimal reactor pumping conditions.

On the other hand, the sample of Fig. 6.7 presents some APBs that annihilate within approximately 50 nm of the GaAs/Ge interface. This particular sample was grown under the same conditions than the sample of Figs. 6.5 and 6.6 except that the reactor pumping performance was degraded to the point that pressure was about four times higher during preheat and ten times higher during growth. Therefore, we suspect that Ge surface contamination is responsible for these defects. It should be noted that the sample surface is very smooth and specular despite the presence of these APBs.

Figure 6.8 shows a basic low-temperature photoluminescence (LTPL) measurement taken on two samples of GaAs grown on Ge and GaAs. The samples were grown in consecutive runs with the same GaAs layer thickness. Growth parameters were identical with the exception that, for growth on GaAs, preheat was done under AsH_3 flow at a lower temperature of 600°C .

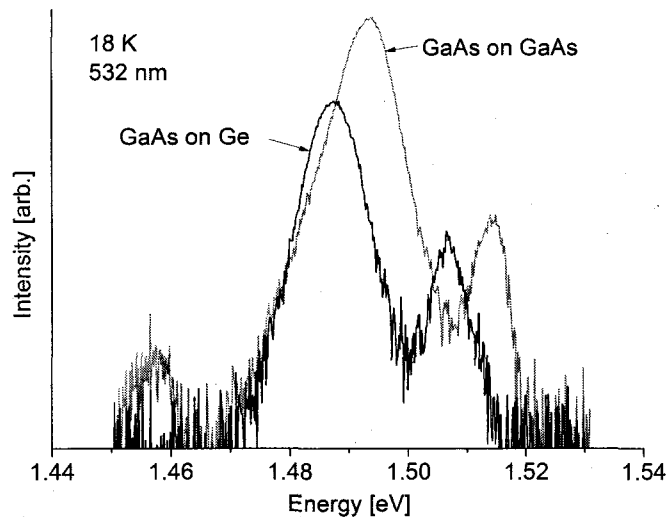


Figure 6.8 Low-temperature photoluminescence of a GaAs layer approximately 700 nm thick grown on (100) GaAs and (100) Ge misoriented by 6° .

Gaussian fits on the peaks of Fig. 6.8 reveal peak positions of 1.514 eV and 1.493 eV for GaAs grown on GaAs and 1.507 eV and 1.487 eV for GaAs grown on Ge. This represents a red shift of approximately 7 meV for the GaAs layer grown on Ge. This shift is in the opposite direction than the theoretical value expected with the tensile strain found in the layer, and suggests that the layer was subjected to compressive strain when the sample was mounted on the holder.

The bandgap of GaAs at 18K is approximately 1.518 eV. This means that the smaller peaks (1.514 eV and 1.507 eV) towards the right of Fig. 6.8 correspond to near-band-edge photoluminescence. The larger peaks (1.493 eV and 1.487 eV) are most likely caused by

carbon residual doping, which was also detected by SIMS. Residual doping may have been amplified by the low III-V ratio and non-optimal pumping performance this sample was grown under. Similar results were reported for low temperature MOCVD growth [Galiana *et al.*, 2008; Knuuttila *et al.*, 2005].

The lower photoluminescence intensity recorded for the GaAs layer grown on Ge may indicate the presence of crystal defects leading to non-radiative recombinations. Misfit dislocations could be present since the layer thickness is over three times the critical value from the Matthews and Blakeslee model [Matthews et Blakeslee, 1974]. There could also be some APBs present as this sample was grown under the same (non-optimal reactor pumping) conditions used for the sample shown on Fig. 6.7. Nonetheless, the emission profile of the two samples are very similar and we think that growth on a Ge substrate has a limited impact on GaAs photoluminescence.

Interdiffusion around the GaAs/Ge interface is investigated by secondary ion mass spectrometry (SIMS). Figure 6.9 shows SIMS profiles for Ga, As, and Ge.

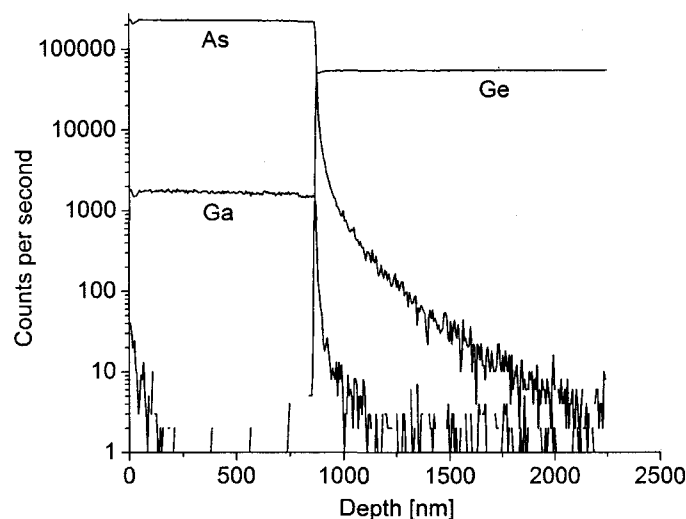


Figure 6.9 SIMS profiles for Ga, As, and Ge in a 875 nm GaAs layer grown at 560°C.

Sharp Ge SIMS profile indicates that the GaAs layer is free from Ge outdiffusion or segregation issues reported by some for high temperature MOCVD growth [Brammertz *et al.*, 2008; Galiana *et al.*, 2008]. The Ge substrate was originally Ga-doped and Ga diffusion seems limited to a shallow region near the interface. On the other hand, the As diffusion tail extends well into the Ge substrate. Lack of quantitative SIMS calibration prevents the accurate determination of As concentration, but the results seem in agreement

with published data for MOCVD and MBE growth [Galiana *et al.*, 2008; Knuuttila *et al.*, 2005; Ringel *et al.*, 1997].

6.6 Summary

This work demonstrates the potential of chemical beam epitaxy (CBE) for producing good quality GaAs layers on Ge substrates. A simple surface preparation treatment was proposed and validated. It was found that the use of a moderate growth rate of $1.3 \mu\text{m/h}$ leads to an important reduction of surface roughness compared to a lower $0.65 \mu\text{m/h}$ growth rate. HRXRD data confirm that the materials obtained possess high crystal quality. Cross-sectional TEM observations show that APB-free material can be obtained under optimal conditions. LTPL data reveal similar emission profile for a GaAs layer grown on both a GaAs and Ge substrate. However, carbon residual doping seems relatively important and may need to be reduced for certain applications. A growth temperature of 560°C leads to very low surface roughness together with limited Ga and Ge interdiffusion around the GaAs/Ge interface. Diffusion of As into the Ge substrate appears to be comparable to values reported in the literature for MOCVD and MBE growth.

6.7 Acknowledgements

This work was partially supported by the SUNRISE project (Semiconductors Using Nanostructures for Record Increases in Solar-Cell Efficiency) funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the National Research Council of Canada (NRC) and the Business Development Bank of Canada (BDC). The authors would like to thank S. Moisa at NRC for her work on SIMS measurements, as well as G. Laliberté, D. Morris and J. Zribi at Université de Sherbrooke for contributions to the LTPL measurements.

CHAPITRE 7

CONCLUSION

L'objectif de ce projet de recherche était le suivant : réaliser la croissance épitaxiale de *GaAs* (non dopé) de qualité morphologique et cristalline adéquate pour la fabrication de cellules photovoltaïques de haute performance sur des substrats de *Ge*, par la méthode CBE.

La réalisation du projet a nécessité le développement d'un procédé de préparation de surface pour les substrats de *Ge*, la réalisation de nombreuses séances de croissance épitaxiale et la caractérisation des matériaux obtenus par microscopie optique, microscopie à force atomique (AFM), diffraction des rayons-X à haute résolution (HRXRD), microscopie électronique à transmission (TEM), photoluminescence à basse température (LTPL) et spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).

Les expériences ont permis de confirmer l'efficacité du procédé de préparation de surface et d'identifier les conditions de croissance optimales. Les résultats de caractérisation indiquent que les matériaux obtenus présentent une très faible rugosité de surface, une bonne qualité cristalline et un dopage résiduel relativement important. De plus, l'interface *GaAs/Ge* possède une faible densité de défauts. Finalement, la diffusion d'arsenic dans le substrat de germanium est comparable aux valeurs trouvées dans la littérature pour la croissance à basse température avec les autres procédés d'épitaxie courants.

Ces résultats confirment ainsi que l'objectif du projet a bel et bien été atteint et démontrent clairement le potentiel de la technique d'épitaxie par faisceaux chimiques (CBE) pour effectuer la croissance de *GaAs* sur des substrats de *Ge*. L'apport à la communauté scientifique a été maximisé par le biais de la rédaction d'un article soumis à la revue *Journal of Crystal Growth* et la présentation des travaux à la conférence *Photovoltaics Canada 2010*.

Les connaissances acquises au cours de ce projet font ressortir les recommandations suivantes au sujet des travaux futurs à effectuer au laboratoire d'épitaxie de l'Université de Sherbrooke :

- Améliorer la pureté du *GaAs*.
- Expérimenter la croissance de *GaInP* sur *Ge*.

- Réaliser la croissance et la caractérisation de cellules photovoltaïques de *Ge* (jonction inférieure des cellules à triple jonction).

ANNEXE A

Fiche technique - gaufres de germanium



Umicore Electro-Optic Materials
LAD407

Olen, 05-MAR-2009

Product card : 81163

Product : Germanium - electronic grade

General specification : GEEL/....

Customer :
Reference/Drawing :
Part number :
Revision :

Dimensions in : Millimeter

| Description | Value | |
|-----------------------------------|---------------------|----------|
| orientation | [100] | |
| misorientation | 6.0000 deg | |
| off towards the nearest | [111] | |
| tolerance on orientation | +- 0.5000 deg | |
| conductivity type | P (acceptor) | |
| dopant | Gallium | |
| resistivity measurement | Total | |
| minimum resistivity | 0.0060 ohm.cm | |
| maximum resistivity | 0.0150 ohm.cm | |
| crystallographic perfection | Category 1 | |
| maximum dislocation density (EPD) | 0.0000 counts/cm2 | |
| edge surface finishing | Edge ground | |
| surface finishing | 1 polished/1 etched | |
| orientation of flat 1 | (100) +/- 2 DEGREES | |
| BACKSIDE | Coated backside | |
| | Minimum | Maximum |
| diameter dia | 99.9000 | 100.1000 |
| thickness th | 0.1650 | 0.1750 |
| dimension of flat 1 | 31.0000 | 33.0000 |

* : indicates a difference with original request

Miscellaneous Customer :

Comments Umicore:

- SiNx Coating Thickness

90 to 130 nm

- Lasermarking

front side, opposite the major flat

ANNEXE B

Fiche de diffraction des rayons-X du germanium

PDF#00-004-0545: QM=Star(S); d=(Unknown); I=Diffractometer
Germanium
Ge Gray
Radiation=CuK α 1 Lambda=1.5405 Filter=Ni
Calibration= 2 θ =27.284-152.930 I/Ic(RIR)=
Ref: Swanson, Tatge.
Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, VI p18 (1951)
Cubic - Powder Diffraction, Fd-3m (227) Z=8 mp=
CELL: 5.6576 x 5.6576 x 5.6576 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=cF8 (C)
Density(c)=5.325 Density(m)=5.33A Mwt=72.59
Vol=181.09 F(13)=67.7(.0120,16/0)
Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.27/X 2.00/6 1.71/4 1.15/2 0.96/1 1.30/1 0.79/1 1.41/1
NOTE: Space group from Nitka, Phys.
Z., 38 896-901 (1937).
Spectrographic analysis shows faint traces of Ag, Na, Cu and Fe.
Pattern taken at 26 C.
Merck Index, 8th Ed., p.
487.

| 2-Theta | d(A) | I(f) | (h k l) | Theta | 1/(2d) | 2pi/d | n^2 |
|---------|--------|-------|-----------|--------|--------|--------|-----|
| 27.284 | 3.2660 | 100.0 | (1 1 1) | 13.642 | 0.1531 | 1.9238 | 3 |
| 45.306 | 2.0000 | 57.0 | (2 2 0) | 22.653 | 0.2500 | 3.1416 | 8 |
| 53.683 | 1.7060 | 39.0 | (3 1 1) | 26.841 | 0.2931 | 3.6830 | 11 |
| 66.017 | 1.4140 | 7.0 | (4 0 0) | 33.008 | 0.3536 | 4.4436 | 16 |
| 72.804 | 1.2980 | 10.0 | (3 3 1) | 36.402 | 0.3852 | 4.8407 | 19 |
| 83.687 | 1.1547 | 17.0 | (4 2 2) | 41.843 | 0.4330 | 5.4414 | 24 |
| 90.059 | 1.0888 | 7.0 | (5 1 1) | 45.030 | 0.4592 | 5.7707 | 27 |
| 100.761 | 1.0000 | 3.0 | (4 4 0) | 50.380 | 0.5000 | 6.2832 | 32 |
| 107.332 | 0.9562 | 11.0 | (5 3 1) | 53.666 | 0.5229 | 6.5710 | 35 |
| 118.869 | 0.8946 | 6.0 | (6 2 0) | 59.435 | 0.5589 | 7.0235 | 40 |
| 126.451 | 0.8628 | 4.0 | (5 3 3) | 63.225 | 0.5795 | 7.2823 | 43 |
| 141.225 | 0.8166 | 2.0 | (4 4 4) | 70.613 | 0.6123 | 7.6943 | 48 |
| 152.930 | 0.7923 | 8.0 | (7 1 1) | 76.465 | 0.6311 | 7.9303 | 51 |

ANNEXE C

Fiche technique - pointes NanoWorld Arrow CONTR

TYPE: Arrow™ CONTR

Page 1 of 1



Type: Arrow™ CONTR

Contact Mode - Reflex Coating

Optimized positioning through maximized tip visibility

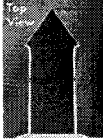
NanoWorld Arrow™ CONTR probes are designed for Contact Mode imaging. Furthermore this type can be used for Force Distance Spectroscopy Mode or Pulsed Force Mode (PFM). The CONTR type is optimized for high sensitivity due to a low Force Constant.

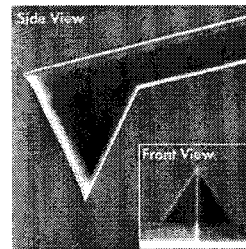
All probes of the Arrow™ series are made from monolithic silicon which is highly doped to dissipate static charge. They are chemically inert and offer a high mechanical Q-factor for high sensitivity. The probes feature a rectangular cantilever with a triangular free end and a tetrahedral tip with a height of 10 - 15 µm.

Additionally this probe offers a typical tip radius of curvature of less than 10 nm.

The unique Arrow™ shape with the tip position at the very end of the cantilever allows easy positioning of the tip on the area of interest.

The reflex coating on the detector side of the cantilever enhances its reflectivity and prevents light from interfering within the cantilever.

| Technical Data | Value | Range* |
|--|-----------------|-------------------|
| Thickness | 2.0 µm | 1.5 - 2.5 |
| Cantilever Geometry | | |
|  | W = 45 µm | 40 - 50 |
| | L = 450 µm | 445 - 455 |
| Force Constant | 0.2 N/m | 0.06 - 0.38 |
| Resonance Frequency | 14 kHz | 10 - 19 |
| Order Code | Quantity | Data Sheet |
| Arrow CONTR-10 | 10 | Nominal values |
| Arrow CONTR-20 | 20 | Nominal values |
| Arrow CONTR-50 | 50 | Nominal values |
| Arrow CONTR-W | 380 | Nominal values |



* Typical values

Reflex Coating

Reflex coating is an approximately 30 nm thick aluminium coating on the detector side of the cantilever which enhances the reflectivity of the laser beam by a factor of 2.5. Furthermore it prevents light from interfering within the cantilever. As the coating is almost stress free the bending of the cantilever due to stress is less than 2°.

For more information contact: info@nanoworld.com

Arrow™ is a trademark of NANOWORLD AG
TappingMode™ is a trademark of Digital Instruments Inc.
GalPak® is a registered trademark of Veeco Corporation
All data are subject to change without notice.

NanoWorld AG
Rue Jaquet-Droz 1
Case Postale 216
CH-2002 Neuchâtel
Switzerland
www.nanoworld.com

[\[print datasheet\]](#)

http://www.nanoworld.com/print_arrow/A-02.html

04/05/2010

ANNEXE D

Microscopie électronique à transmission - Échantillon A0084

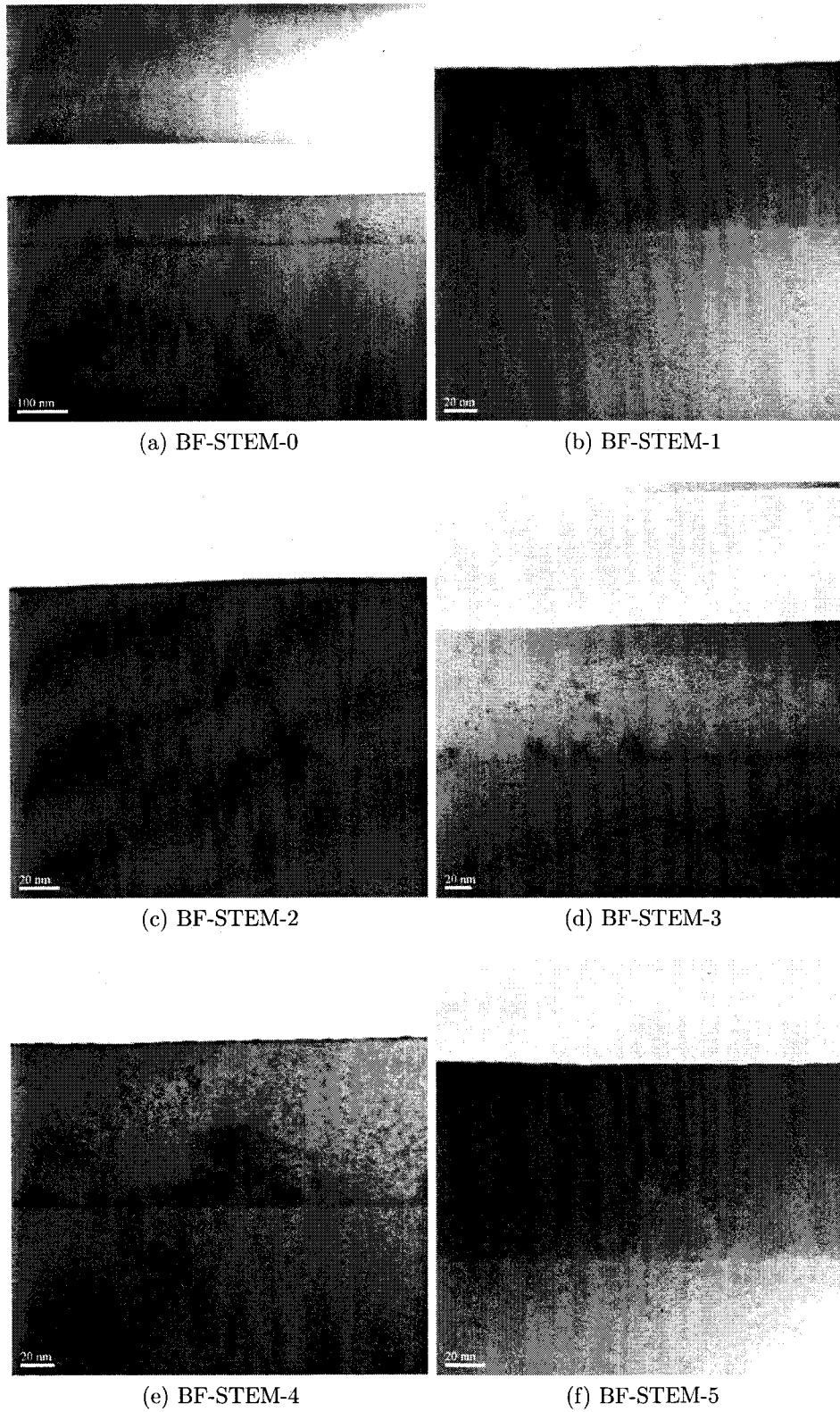
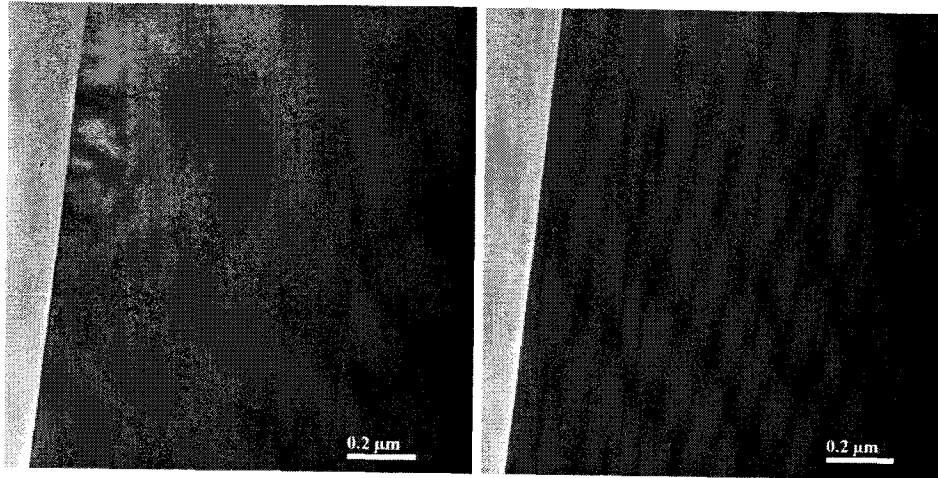


Figure D.1 BF-STEM - Échantillon A0084.

ANNEXE E

Microscopie électronique à transmission - Échantillon A0085



(a) BF-TEM-1

(b) BF-TEM-2

Figure E.1 BF-TEM - Échantillon A0085.

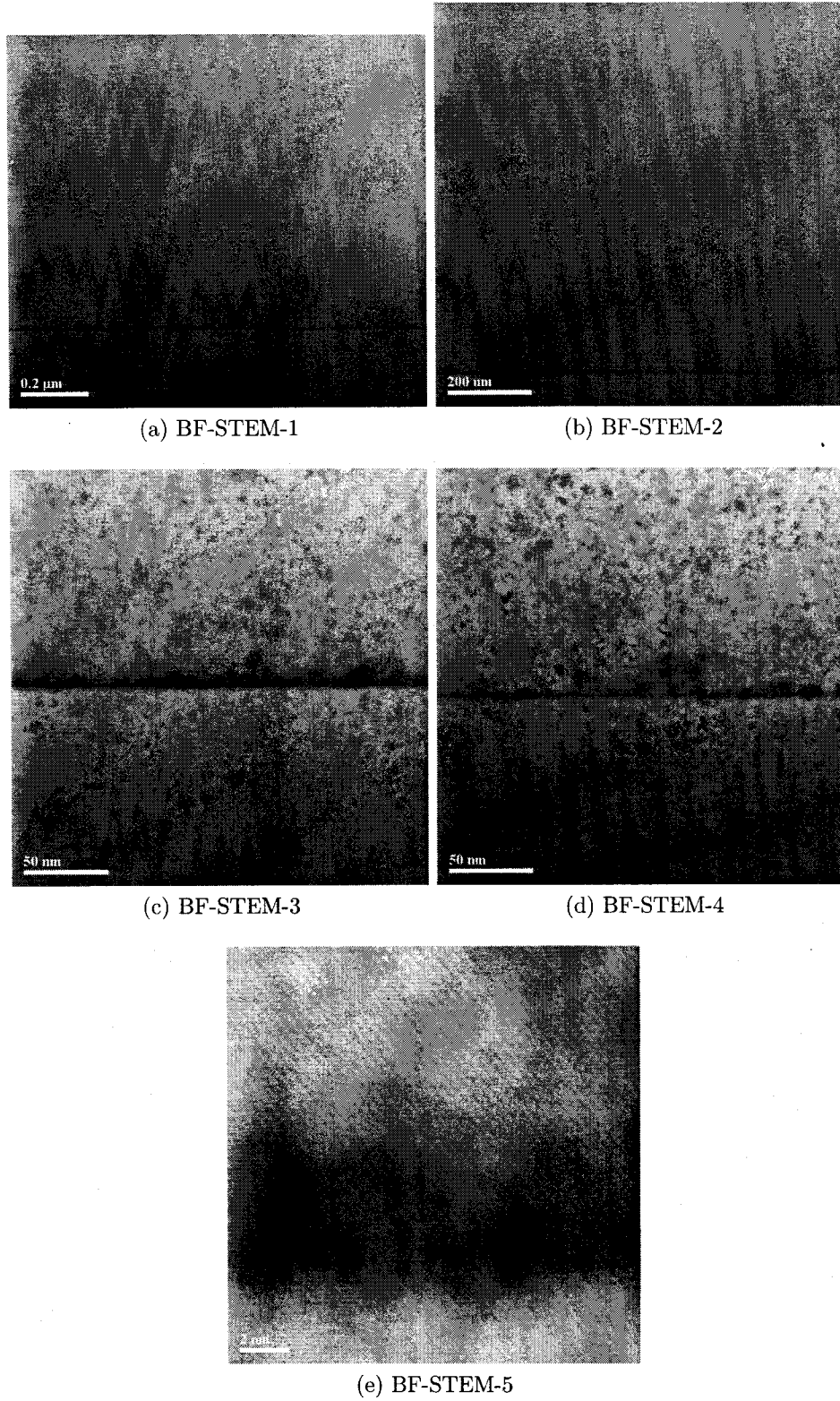
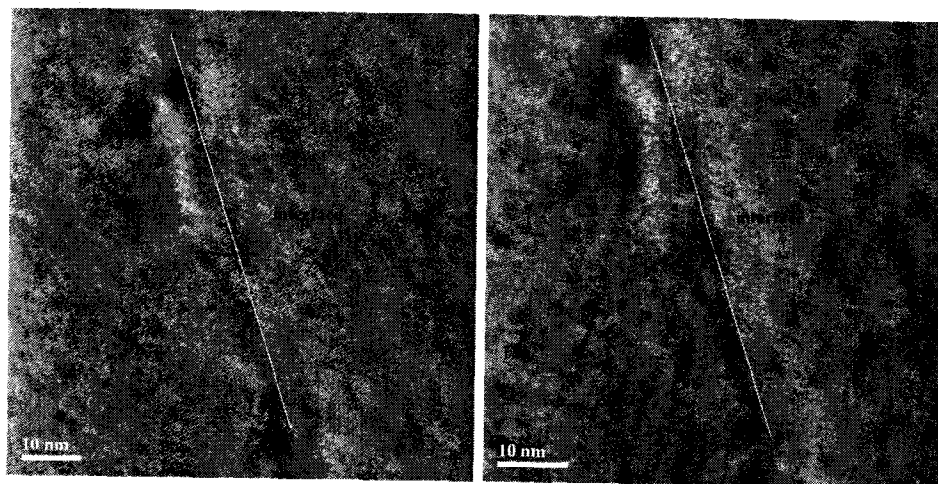
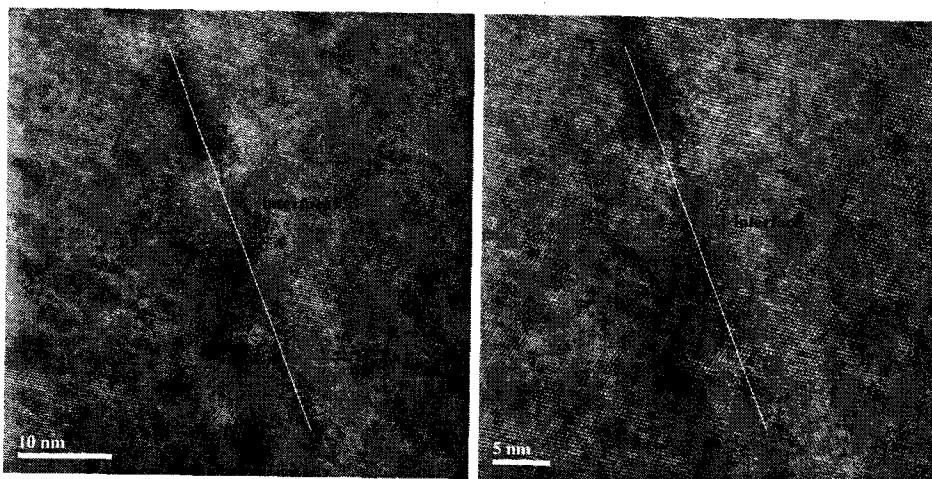


Figure E.2 BF-STEM - Échantillon A0085.



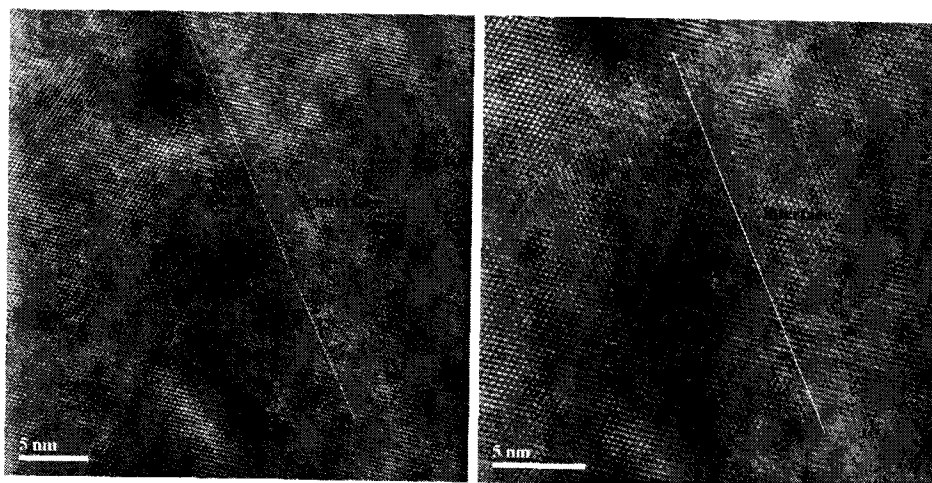
(a) HRTEM-1

(b) HRTEM-2



(c) HRTEM-3

(d) HRTEM-4



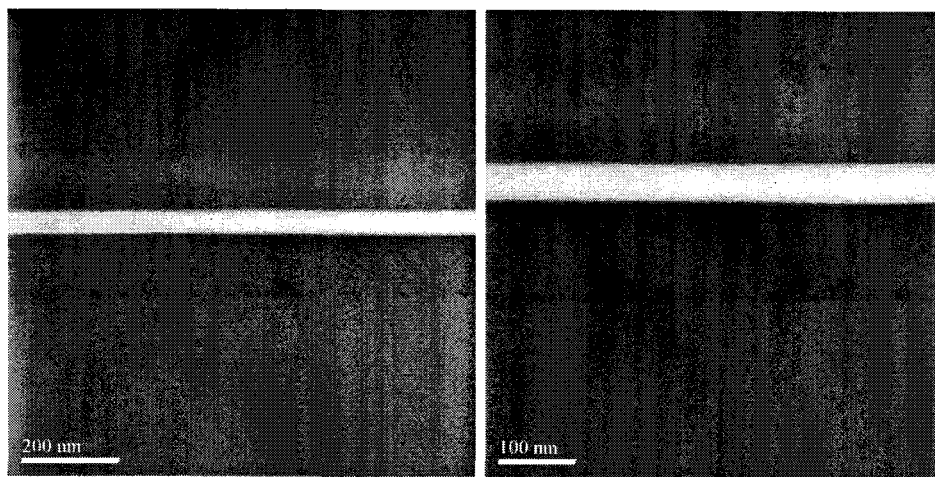
(e) HRTEM-5

(f) HRTEM-6

Figure E.3 HRTEM - Échantillon A0085.

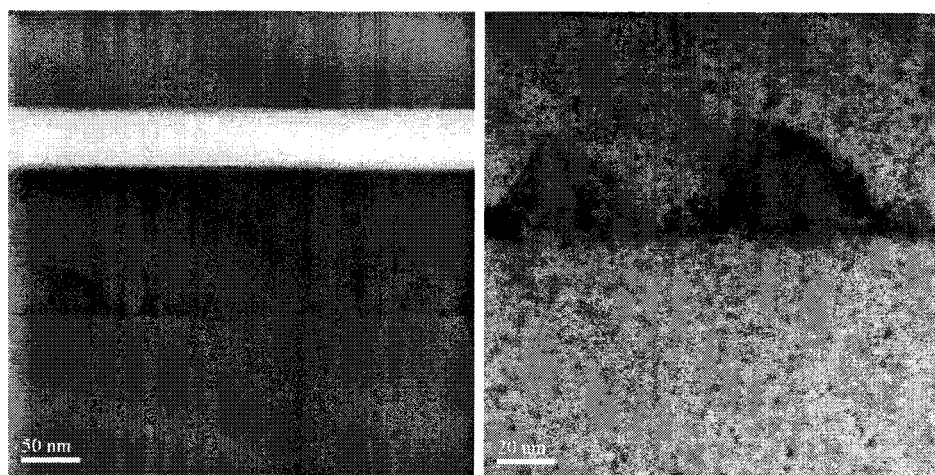
ANNEXE F

Microscopie électronique à transmission - Échantillon A0206



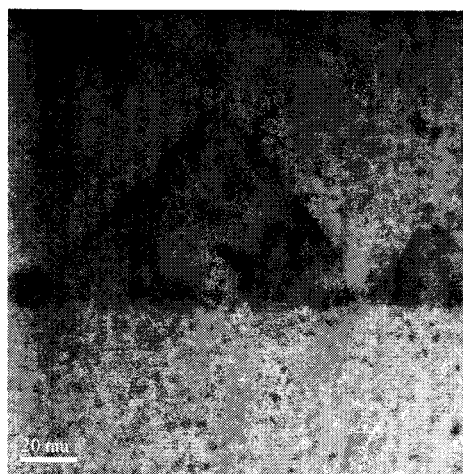
(a) BF-STEM-1

(b) BF-STEM-2



(c) BF-STEM-3

(d) BF-STEM-4



(e) BF-STEM-5

Figure F.1 BF-STEM - Échantillon A0206 orientation 1.

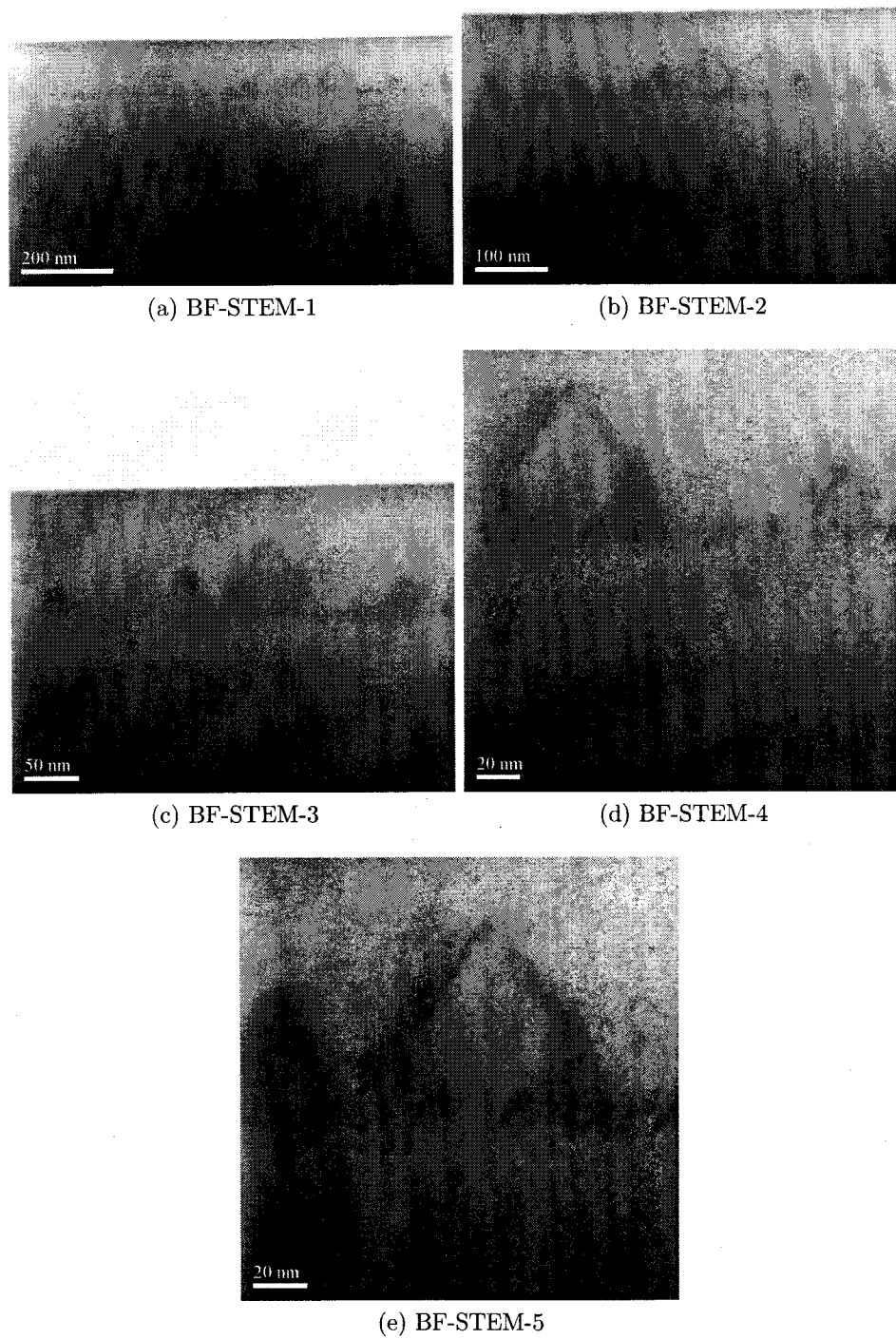
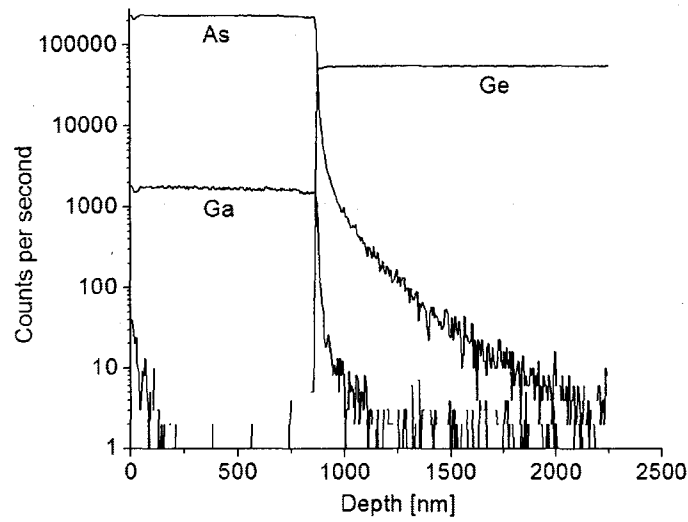


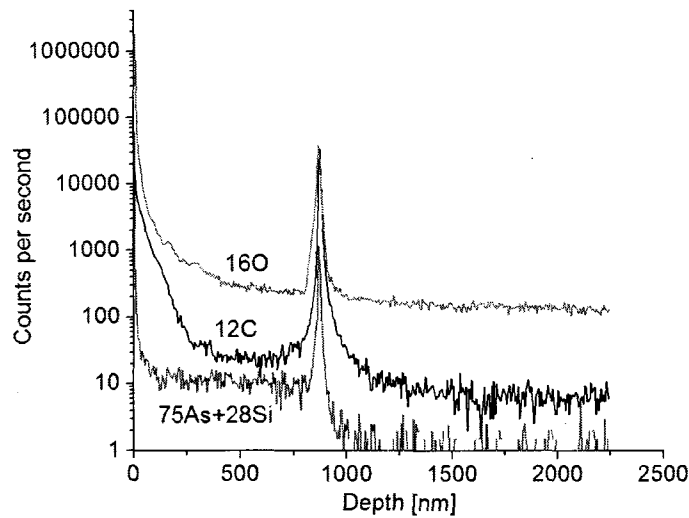
Figure F.2 BF-STEM - Échantillon A0206 orientation 2.

ANNEXE G

Spectrométrie de masse des ions secondaires - Échantillon A0085



(a) SIMS pour Ga, As et Ge.



(b) SIMS pour les impuretés C, O et Si.

Figure G.1 Spectrométrie de masse des ions secondaires - Échantillon A0085.

LISTE DES RÉFÉRENCES

- Abbadie, A., Hartmann, J., Nardo, C. D., Billon, T., Campidelli, Y. et Besson, P. (2006) An efficient wet-cleaning of sige virtual substrates and of thick, pure ge layers on si(0 0 1) after a chemical mechanical planarization step. *Microelectronic Engineering*, volume 83, n° 10, p. 1986 – 1993. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2006.02.018>.
- Alexandre, F. et Benchimol, J. (1997) Growth apparatus design and safety considerations. Dans Foord, J., Davies, G. et Tsang, W. (réd.), *Chemical Beam Epitaxy and Related Techniques*, chapitre 2. John Wiley and Sons, p. 13 – 50.
- Andre, C. L., Carlin, J. A., Boeckl, J. J., Wilt, D. M., Smith, M., Pitera, A., Lee, M., Fitzgerald, E. A. et Ringel, S. A. (2005) Investigations of high-performance gaas solar cells grown on ge-sige-si substrates. *IEEE Transactions on Electron Devices*, volume 52, n° 6, p. 1055 – 1060. <http://dx.doi.org/10.1109/TED.2005.848117>.
- Brammertz, G., Caymax, M., Meuris, M., Heyns, M., Mols, Y., Degroote, S. et Leys, M. (2008) Gaas on ge for cmos. *Thin Solid Films*, volume 517, n° 1, p. 148 – 51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2008.08.049>.
- BrukerAXS (2006) *DIFFRAC plus LEPTOS Analytical Software for HRXRD, XRR, XRDS, GISAXS, Stress - User Manual*. Manuel d'utilisation DOC-M88-EXX052 V4, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany, 299 p.
- Carlin, J., Hudait, M., Ringel, S., Wilt, D., Clark, E., Leitz, C., Currie, M., Langdo, T. et Fitzgerald, E. (2000) High efficiency gaas on si solar cells with high v oc using graded gesi buffers. Dans *Conference Record of the Twenty Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2000*. Piscataway, NJ, USA, p. 1006 – 11. <http://dx.doi.org/10.1109/PVSC.2000.916056>.
- Davies, G., Foord, J. et Tsang, W. (1997) Chemical beam epitaxy : An introduction. Dans Foord, J., Davies, G. et Tsang, W. (réd.), *Chemical Beam Epitaxy and Related Techniques*, chapitre 1. John Wiley and Sons, p. 1 – 11.
- Fitzgerald, E., Kuo, J., Xie, Y. et Silverman, P. (1994) Necessity of ga prelayers in gaas/ge growth using gas-source molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, volume 64, n° 6, p. 733 – 5. <http://dx.doi.org/10.1063/1.111049>.
- Foord, J., Davies, G. et Tsang, W. (1997) *Chemical Beam Epitaxy and Related Techniques*. John Wiley and Sons, 444 p.
- Freundlich, A., Newman, F., Vilela, M., Monier, C., Aguilar, L. et Street, S. (2000) Development of gaas space solar cells by high growth rate momb/cbe. *Journal of Crystal Growth*, volume 209, n° 2 - 3, p. 481 – 5. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00602-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00602-8).

- Friedman, D. et Olson, J. (2001) Analysis of ge junctions for gainp/gaas/ge three-junction solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, volume 9, n° 3, p. 179 – 189. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.365>.
- Galiana, B., Barrigon, E., Rey-Stolle, I., Corregidor, V., Espinet, P., Algora, C. et Alves, E. (2009) Compositional analysis and evolution of defects formed on gainp epilayers grown on germanium. *Superlattices and Microstructures*, volume 45, n° 4-5, p. 277 – 284. <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2008.12.013>.
- Galiana, B., Rey-Stolle, I., Algora, C., Volz, K. et Stolz, W. (2008) A gaas metalorganic vapor phase epitaxy growth process to reduce ge outdiffusion from the ge substrate. *Applied Physics Letters*, volume 92, n° 15, p. 152102 – <http://dx.doi.org/10.1063/1.2901029>.
- Gong, J.-R., Hou, S.-J. et Tseng, S.-F. (2003) Characteristics of misfit dislocations in the gainp/gaas heterostructures grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, volume 253, n° 1-4, p. 46 – 51. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)00999-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(03)00999-0).
- Holt, D., Hardingham, C., Lazzarini, L., Nasi, L., Zanotti-Fregonara, C., Salviati, G. et Mazzer, M. (1996) Properties and structure of antiphase boundaries in gaas/ge solar cells. *Materials Science and Engineering B (Solid-State Materials for Advanced Technology)*, volume 42, n° 1-3, p. 204 – 7. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)01952-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(96)01952-6).
- Hovis, J. S., Hamers, R. J. et Greenlief, C. M. (1999) Preparation of clean and atomically flat germanium(001) surfaces. *Surface Science*, volume 440, n° 1-2, p. L815 – L819. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00866-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00866-3).
- Hudait, M. et Krupanidhi, S. (2001) Self-annihilation of antiphase boundaries in gaas epilayers on ge substrates grown by metal-organic vapor-phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, volume 89, n° 11, p. 5972 – 9. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1368870>.
- Hull, R. et Stach, E. (1996) Equilibrium and metastable strained layer semiconductor heterostructures. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, volume 1, n° 1, p. 21 – 8. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-0286\(96\)80005-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80005-2).
- Ioffe Physico-Technical Institute (2010) *New Semiconductor Materials, Characteristics and Properties*. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/>, page consultée le 3 mars 2010.
- Knuuttila, L. (2006) *Growth and properties of compound semiconductors on germanium substrate*. Thèse de doctorat, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland, 69 p.
- Knuuttila, L., Lankinen, A., Likonen, J., Lipsanen, H., Lu, X., McNally, P., Riikonen, J. et Tuomi, T. (2005) Low temperature growth gaas on ge. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 (Regular Papers, Short Notes and Review Papers)*, volume 44, n° 11, p. 7777 – 84. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.44.7777>.
- Kurtz, S. (2009) *Opportunities and Challenges for Development of a Mature Concentrating Photovoltaic Power Industry*. Rapport technique NREL/TP-520-43208, National Renewable Energy Laboratory, 32 p. <http://www.nrel.gov/pv/pdfs/43208.pdf>.

- Lankinen, A., Knuuttila, L., Kostamo, P., Tuomi, T., Lipsanen, H., McNally, P. et O'Reilly, L. (2009) Synchrotron topography and x-ray diffraction study of gainp layers grown on gaas/ge. *Journal of Crystal Growth*, volume 311, n° 22, p. 4619 – 4627. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.08.032>.
- Lankinen, A., Knuuttila, L., Tuomi, T., Kostamo, P., Saynatjoki, A., Riikonen, J., Lipsanen, H., McNally, P., Lu, X., Sipila, H., Vaijarvi, S. et Lumb, D. (2006) Synchrotron x-ray topography study of defects in epitaxial gaas on high-quality ge. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A (Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment)*, volume 563, n° 1, p. 62 – 5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2006.01.066>.
- Li, W., Laaksonen, S., Haapamaa, J. et Pessa, M. (2001) Growth of device-quality gaas layer directly on (001) ge substrates by both solid-source and gas-source mbe. *Journal of Crystal Growth*, volume 227-228, p. 104 – 7. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)00641-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(01)00641-8).
- Li, Y., Salviati, G., Bongers, M., Lazzarini, L., Nasi, L. et Giling, L. (1996) On the formation of antiphase domains in the system of gaas on ge. *Journal of Crystal Growth*, volume 163, n° 3, p. 195 – 202. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00958-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(95)00958-2).
- Luque, A. et Andreev, V. (2007) *Concentrator Photovoltaics*. Springer, 345 p.
- Madelung, O. (2004) *Semiconductors : Data Handbook*, 3^e édition. Springer, 691 p.
- Maree, P., Barbour, J., van der Veen, J., Kavanagh, K., Bulle-Lieuwma, C. et Vieggers, M. (1987) Generation of misfit dislocations in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, volume 62, n° 11, p. 4413 – 20. <http://dx.doi.org/10.1063/1.339078>.
- Matthews, J. et Blakeslee, A. (1974) Defects in epitaxial multilayers. i. misfit dislocations. *Journal of Crystal Growth*, volume 27, n° 1, p. 118 – 25.
- NREL (2004) *PV FAQs - How much land will PV need to supply our electricity?* Rapport technique DOE/GO-102004-1835, U.S. Department of Energy, 2 p. <http://www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/35097.pdf>.
- Okumura, H., Akane, T. et Matsumoto, S. (1998) Carbon contamination free ge(100) surface cleaning for mbe. *Applied Surface Science*, volume 125, n° 1, p. 125 – 8. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00587-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00587-4).
- Olson, J. M., Friedman, D. J. et Kurtz, S. (2003) High-efficiency iii-v multijunction solar cells. Dans Luque, A. et Hegedus, S. (réd.), *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, chapitre 9. John Wiley and Sons Ltd., p. 359 – 411.
- Puetz, N., Fafard, S. et Riel, B. (2008) *Method for fabricating semiconductor devices on a group IV substrate with controlled interface properties and diffusion tails*. Brevet US 2008/0035939 A1, Cyrium Technologies Incorporated, 21 p.
- Rey-Stolle, I., Barrigon, E., Galiana, B. et Algora, C. (2008) Analysis of germanium epi-ready wafers for iii-v heteroepitaxy. *Journal of Crystal Growth*, volume 310, n° 23, p. 4803 – 7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.07.116>.

- Ringel, S., Sieg, R., Ting, S. et Fitzgerald, E. (1997) Anti-phase domain-free gaas on ge substrates grown by molecular beam epitaxy for space solar cell applications. Dans *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997*. New York, NY, USA, p. 793 – 8. <http://dx.doi.org/10.1109/PVSC.1997.654208>.
- Scholz, S., Bauer, J., Leibiger, G., Herrnberger, H., Hirsch, D. et Gottschalch, V. (2006) Mowpe growth of gaas on ge substrates by inserting a thin low temperature buffer layer. *Crystal Research and Technology*, volume 41, n° 2, p. 111 – 16. <http://dx.doi.org/10.1002/crat.200510541>.
- Sieg, R., Ringel, S., Ting, S., Samavedam, S., Currie, M., Langdo, T. et Fitzgerald, E. (1998) Toward device-quality gaas growth by molecular beam epitaxy on offcut ge/si 1-x ge x/si substrates. *Journal of Vacuum Science and Technology B (Microelectronics and Nanometer Structures)*, volume 16, n° 3, p. 1471 – 4. <http://dx.doi.org/10.1116/1.589968>.
- Stoddard, L., Abiecunas, J. et O'Connell, R. (2006) *Economic, Energy, and Environmental Benefits of Concentrating Solar Power in California*. Rapport technique NREL/SR-550-39291, National Renewable Energy Laboratory, 69 p. <http://www.nrel.gov/csp/pdfs/39291.pdf>.
- Strite, S., Biswas, D., Kumar, N., Fradkin, M. et Morkoc, H. (1990) Antiphase domain free growth of gaas on ge in gaas/ge/gaas heterostructures. *Applied Physics Letters*, volume 56, n° 3, p. 244 – 6. <http://dx.doi.org/10.1063/1.102818>.
- Takahashi, K., Yamada, S., Nakazono, R., Minagawa, Y., Matsuda, T., Unno, T. et Kuma, S. (1998a) Improvement of life time of minority carriers in gaas epi-layer grown on ge substrate. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, volume 50, n° 1-4, p. 273 – 280. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00158-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00158-X).
- Takahashi, K., Yamada, S., Unno, T. et Kuma, S. (1998b) Characteristics of gaas solar cells on ge substrate with a preliminary grown thin layer of algaas. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, volume 50, n° 1-4, p. 169 – 76. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00141-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00141-4).
- Takamoto, T., Agui, T., Ikeda, E. et Kurita, H. (2000) High efficiency ingap/ingaas tandem solar cells on ge substrates. Piscataway, NJ, USA, p. 976 – 81. <http://dx.doi.org/10.1109/PVSC.2000.916049>.
- Takamoto, T., Kaneiwa, M., Imaizumi, M. et Yamaguchi, M. (2005) Ingap/gaas-based multijunction solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, volume 13, n° 6, p. 495 – 511. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.642>.
- Tanoto, H., Yoon, S., Loke, W., Fitzgerald, E., Dohrman, C., Narayanan, B., Doan, M. et Tung, C. (2006) Growth of gaas on vicinal ge surface using low-temperature migration-enhanced epitaxy. *Journal of Vacuum Science and Technology B (Microelectronics and Nanometer Structures)*, volume 24, n° 1, p. 152 – 6. <http://dx.doi.org/10.1116/1.2151220>.

- Timo, G., Flores, C., Bollani, B., Passoni, D., Bocchi, C., Franzosi, P., Lazzarini, L. et Salviati, G. (1992) The effect of the growth rate on the low pressure metalorganic vapour phase epitaxy of gaas/ge heterostructures. *Journal of Crystal Growth*, volume 125, n° 3-4, p. 440 – 8. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90283-O](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(92)90283-O).
- Ting, S. et Fitzgerald, E. (2000) Metal-organic chemical vapor deposition of single domain gaas on ge/ge x si 1-x/si and ge substrates. *Journal of Applied Physics*, volume 87, n° 5, p. 2618 – 2628. <http://dx.doi.org/10.1063/1.372227>.
- Yamaguchi, M., Takamoto, T. et Araki, K. (2006) Super high-efficiency multi-junction and concentrator solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, volume 90, n° 18-19, p. 3068 – 77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2006.06.028>.
- Yamaguchi, M., Warabisako, T. et Sugiura, H. (1994) Chemical beam epitaxy as a breakthrough technology for photovoltaic solar energy applications. *Journal of Crystal Growth*, volume 136, n° 1-4, p. 29 – 36. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)90379-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(94)90379-4).
- Zhang, X.-J., Xue, G., Agarwal, A., Tsu, R., Hasan, M.-A., Greene, J. et Rockett, A. (1993) Thermal desorption of ultraviolet-ozone oxidized ge(001) for substrate cleaning. *Journal of Vacuum Science and Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films)*, volume 11, n° 5, p. 2553 – 61. <http://dx.doi.org/10.1116/1.578606>.

