Research Paper 研究論文

Polycrystalline GaAs Formed on a Plastic Film Using Grain-size-controlled Ge Seed Layers

Takeshi NISHIDA^{*1*2‡}

Takashi SUEMASU^{*3}

Kaoru TOKO^{*4}

Ge シード粒径制御技術を用いた多結晶 GaAs 膜の プラスチックフィルム上合成

西田 竹志 *1*2 #

末益 崇 *3

都甲 薫 *4

Abstract

To develop high-efficiency solar cells on inexpensive substrates, the direct synthesis of polycrystalline III-V compound semiconductor films has been investigated for decades. Here, we propose a synthesis technique for largegrained GaAs films using recently-developed Ge seed layer technologies, including advanced solid-phase crystallization and metal-induced layer exchange. The 500-nm-thick GaAs films epitaxially grown from the Ge seed layers (grain size: 1-300 µm) at 550 °C inherited the grain size (grain boundaries) in Ge. With increasing grain size, the photoresponsivity corresponding to GaAs increased from 10-3000 mA W⁻¹ under a bias voltage of 0.3 V. The maximum photoresponsivity of the GaAs film reached 3000 mA W⁻¹, which was close to that of the GaAs film formed on a single-crystal Ge wafer. Furthermore, the GaAs film grown on a flexible plastic film (highly heat-resistant polyimide) at 500 °C exhibited the photoresponsivity reaching 980 mA W⁻¹. These achievements will pave the way for high-efficiency and versatile solar cells based on polycrystalline III-V compound semiconductors.

Keywords: Polycrystalline GaAs, Solar cell, Crystal growth キーワード:多結晶 GaAs,太陽電池,結晶成長

1. はじめに

太陽電池の最高効率は III-V 族化合物半導体によって更 新され続けてきた ¹⁾. しかし, コストが高いことから応用は宇宙 用に限られてきた^{2,3)}. その低コスト化に向けて, GaAs やその 多接合構造を基板から剥離して安価な基板上に「転写」する 技術 4-0が研究されてきたが,転写前の高価な基板や,転写 時の均一・大面積形成に課題がある. そこで, ガラスやプラス チックなどの絶縁基板上に高品質な多結晶 (Polycrystalline; poly-)GaAs 膜を直接合成する研究が古くから行われてきた. 一般に,多結晶膜では,粒界がキャリアの再結合中心として 働くため,結晶粒径が大きいほど太陽電池の変換効率は向上 する ^{7,8)}. 多結晶 GaAs 太陽電池に関する理論研究により, 粒 径 100 µm では変換効率 22%を得られるという計算がされてい

る⁸⁾. これまで, 絶縁基板上に GaAs 膜を形成する技術として,

Received: April 17 2022, Accepted: May 12 2022

真空蒸着法 9-15), 非晶質結晶化 16-19), 化学合成法 20,21)など が研究されてきた.しかし、大粒径な GaAs 膜の合成は困難で あり,太陽電池動作どころか分光感度特性さえ得られた例は なかった.

GeはGaAsと格子整合するため、GaAs膜のエピタキシャル テンプレートとして用いられてきた 22-24). そのため, 安価な基 板上に大粒径な Ge 膜を形成し、GaAs をエピタキシャル成長 させる技術が研究されてきた 25-27). 近年, 金属箔上に形成し た Ge 膜上に GaAs を成長することで、11.5%の変換効率が得 られている²⁸⁾.本 GaAs 膜は数 µm 程度の粒径であることを考 えると、さらなる大粒径化により変換効率の向上が期待される.

我々はこれまでに、絶縁基板上の多結晶 Ge 膜の高品質合 成技術を開発してきた. 固相成長 (Solid-phase crystallization; SPC)法において, 成膜温度および熱処理温度の変調 29, 下 地界面層の挿入³⁰⁾, 不純物(Sn, Sb, As)添加³¹⁻³³⁾により, 多

(原稿受付:2022 年 4 月 17 日, 受理日:2022 年 5 月 12 日)

^{*1} Graduate School of Applied Physics, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

[‡]e-mail: take.nishida24@gmail.com

^{*2} JSPS Research Fellow

^{*3} Professor, Institute of Applied Physics, University of Tsukuba

^{*4} Associate Professor, Institute of Applied Physics, University of Tsukuba

^{*1} 筑波大学大学院 数理物質科学研究科

^{(〒305-8573} 茨城県つくば市天王台 1-1-1)

[‡]e-mail: take.nishida24@gmail.com

^{*2} 日本学術振興会特別研究員 DC1

^{*3} 筑波大学数理物質系 教授

^{*4} 筑波大学数理物質系 准教授

結晶 Ge の結晶粒径を広い範囲(0.01–20 µm)で制御した. さらに, Al 誘起層交換(Al-induced crystallization; AIC)法^{34,35)}により, 大粒径(> 100 µm)な Ge シード層^{36,37)}を形成し, 高い分光感度特性を有する大粒径 GaAs 膜^{38,39)}を実証した. 本研究では, これらの Ge 粒径制御技術を活用することで, 多結晶GaAs 膜の結晶粒径を広い範囲(1–330 µm)で制御し, 多結晶GaAs 膜の結晶粒径を分光感度特性の相関を実験的に明らかにした. さらに, 本技術をプラスチック基板上に展開することで, 安価・軽量・丈夫でありながら高い変換効率をもつ III-V 族化合物半導体系フレキシブル太陽電池のポテンシャルを示した.

2. 実験方法

SPC 法および AIC 法により,様々な結晶粒径を持つ Ge シ ード層を石英ガラス基板上に作製した (Fig. 1). SPC 法 (Fig. 1(a)) では,200 nm 厚の非晶質 (Amorphous; a-) Ge 前駆体を 堆積した.ここで,基板を 125 °C に加熱しながら堆積すること で,a-Ge の高密度化を促した.その後,N₂雰囲気中で熱処理 (熱処理温度: $T_{anneal} = 375-450$ °C)を行うことで結晶化を誘起 した.AIC 法 (Fig. 1(b)) では,50 nm 厚の AI 膜と 70 nm 厚の a-Ge 膜をスパッタ法により室温堆積した.a-Ge/AI 層の間には, AI 膜を大気暴露 (暴露時間: $t_{AE} = 1-10$ min) することで,AIOx 層を形成した.その後,N₂雰囲気中で 350 °C の熱処理を行う ことで,AI 膜と Ge 膜の層交換を誘起した.熱処理後,試料表 面の AI および AIOx 層は希釈 HF 溶液(1.5%) により除去を行 った.その後,各 Ge シード層上に,500 nm 厚の GaAs 膜を分 子線エピタキシー法により基板温度 550 °C で成長した.

作製した Ge シード層を 4 つの Group に分け, 各 Group の 詳細な特性を Table 1 にまとめた. SPC-Ge (Group A–C)では, Ge の結晶粒径を制御するために, Sb (Sb 濃度: 2.8 × 10²⁰ cm⁻³) および As (As 濃度: $C_{As} = 1.0 \times 10^{19}$ –5.9 × 10²⁰ cm⁻³)を a-Ge 中に添加した. Sb や As 等の不純物ドーピングは, Ge 原 子のマイグレーションを促進し横方向成長を増大させるため, 結晶粒径はドーパント濃度に大きく依存する ^{32,33}. 本研究で は, 各パラメータを変調することで結晶粒径を制御した. 各 Ge シード層の結晶粒径は電子線後方散乱回折 (Electron back scattering diffraction; EBSD) 法により評価した. これらのプロ セスにより, Ge 層の結晶粒径を広い範囲 (1–330 µm)で制御 した.

同様に、プラスチック基板(高耐熱ポリイミドフィルム: XENOMAX)上にAIC法によりGeシード層を形成し、500 nm



Fig. 1 試料作製の模式図. (a) SPC-Ge 上に形成した Group A-C の試料および (b) AIC-Ge 上に形成した Group D の試料. 図中に SPC-Ge(Sb-doped, $T_{anneal} = 375 \,^{\circ}C$)および AIC-Ge($t_{AE} = 3 \, \min$)の逆極点図方位(IPF)像を示す. IPF 像中で示される色は結晶方位に対応する(凡例を参照). 黒の実線は結晶粒界を示す.

厚の GaAs 膜を分子線エピタキシー法により基板温度 500 ℃ で成長した.

3. 結果·考察

GaAs 膜の結晶方位を評価するため、ガラス基板上の試料 に対し EBSD 測定を行った. Figs. 2(a)--(d)に, Group A-D の GaAs 膜の逆極点図方位(Inverse pole figure; IPF)像を示す. SPC-Ge をシードとする Group A-C の試料はランダム配向して いる一方(Figs. 2(a)-(c)), AIC-Ge をシードとする Group Dの 試料は(111)方向に高配向している(Fig. 2(d)). 各方位像 (Figs. 2(a)-(d))は, それぞれの Ge シード層と同様の特徴を示 していることが判る(Fig. 1)^{29,32,33,37)}. これらの結果は, Ge から GaAs がエピタキシャル成長したことを示唆している. そこで, GaAs の結晶粒径を算出するため、IPF 像を粒マップに変換し た(Figs. 2(e)-(h)). ここで,結晶粒はランダム粒界(Random grain boundaries; RGBs) で囲まれた領域から算出した. 各試 料の平均結晶粒径は, Group A が 5.4 µm(Fig. 2(e)), Group B ž³ 15.2 μm (Fig. 2(f)), Group C ž³ 27.8 μm (Fig. 2(g)), Group D が 244 µm (Fig. 2(h))と算出された. さらに, Group A-D の GaAs 膜(Figs. 2(e)-(h))には,双晶粒界(Twin boundaries; TBs)が含まれていることが判る. これは, Ge 膜中 に含まれる双晶粒界をGaAs 膜が引き継いだことを示唆してい る40). 双晶粒界は電気的に不活性であるため, 光学的特性に も影響を与えないと考えられる. このように, Ge シード層の結

Table 1	Ge シード層の特性

Group	Seed layer		Film thickness [nm]	Parameters to control GS	Grain size [μm]		
А		undoped	200	T _{anneal}	1.2-5.7		
В	SPC-Ge	Sb-doped	200	$T_{\rm aneeal}$	6.3-12.9		
С		As-doped	200	C _{As}	3.5-28.3		
D	AIC-Ge		50	$t_{\sf AE}$	145.3-330.4		



Fig. 2 GaAs 膜の EBSD 評価. (a)-(d) 逆極点図方位(IPF) 像および (e)-(h) 粒マップ. (a),(e) Group A の試料(*T*_{anneal} = 375 °C). (b),(f) Group B の試料(*T*_{anneal} = 375 °C). (c),(g) Group C の試料(*C*_{As} = 1.2 × 10²⁰ cm⁻³). (d),(h) Group D の試 料(*t*_{AE} = 3 min). IPF 像中で示される色は結晶方位に対応す る(凡例を参照). 黒の実線は結晶粒を囲むランダム粒界 (RGBs), 白の実線は双晶粒界(TBs)を示す.

晶粒径を制御することで,幅広い結晶粒径をもつ多結晶 GaAs 膜が合成された.

ガラス基板上の試料の光学特性を評価するため, 試料表面に円形 ITO 電極(直径1mm)を用意し, 分光感度測定を行った(Fig. 3).本研究の試料構造では, pn 接合を形成していないため,外部からバイアス電圧を印加することで光キャリアを取り出している.本測定では, Ge シード層に対し ITO 電極に0.3 V のバイアス電圧を印加した. Fig. 3 より, Group A-D の全ての試料において GaAs のバンドギャップに相当する波長900 nm の付近で明瞭な分光感度スペクトルの立ち上がりが確認された.分光感度は波長700-800 nm 付近で最大となり, その最大値は Ge シード層の Group に大きく依存していることが



Fig. 3 ガラス基板上 GaAs 膜の分光感度特性評価. Group A(T_{anneal} = 375 °C), Group B(T_{anneal} = 375 °C), Group C(C_{As} = 1.2 × 10²⁰ cm⁻³), および Group D(t_{AE} = 10 min)の試料の分 光感度スペクトル. 挿入された模式図は測定における試料の 構造(バイアス電圧 0.3 V)を示す. 比較のため, 単結晶 Ge 基 板上に形成した GaAs 膜の結果を示す.

判る. EBSD から算出された結晶粒径を鑑みると,分光感度は 結晶粒径の増大に伴い,劇的に向上していることが判る.

そこで、最も高い分光感度特性が得られた Group D の構造 を用いてプラスチック基板上に GaAs 膜を形成した(Fig. 4(a)). EBSD 測定の結果から、GaAs は Ge シード層からエピタキシャ ル成長していることが判る(Figs. 4(b),(c)). ここで、IPF 像から 算出した GaAs の結晶粒径は 56.8 µm であった. プラスチック 基板上に合成された AIC-Ge 層は、同条件でガラス上に合成 されたものと比べて結晶粒径が小さいことが報告されており、 その事実と整合する³⁴⁾. 分光感度測定を行った結果、GaAs のバンドギャップに相当する波長 900 nm の付近で明瞭な分 光感度スペクトルの立ち上がりが確認された. 分光感度は波 長 700-800 nm 付近で最大となり、ガラス上と同様の傾向を示 した. これまでプラスチック上に直接合成した多結晶 GaAs 膜 で分光感度が得られた例はなく、本研究において初めて実証 された.

本研究で得られた分光感度スペクトルの最大値を GaAs 膜の結晶粒径の関数として Fig. 5 にまとめた. ガラス基板上に合成した試料の分光感度は, GaAs 膜の結晶粒径の増大に伴い向上し,単結晶 Ge(111)基板上に形成した GaAs 膜の結果に 漸近していることが判る.この傾向は,結晶粒径の増大に伴い, 粒界でのキャリアの再結合割合が低下することに起因すると 考えられ,多結晶 GaAs 薄膜太陽電池の変換効率に関する理 論計算と一致している^{7,8)}.本研究では,結晶粒径 330 µm に おいてガラス基板上に合成した GaAs 膜として最高値となる分 光感度 3000 mA W⁻¹を達成した.さらに,プラスチック基板上



Fig. 4 プラスチック基板上 GaAs 膜(Group D, *t*_{AE} = 5 min) の結晶方位および分光感度特性評価. (a) 試料構造の模式 図. (b) 面直方向および (c) 面内方向の逆極点図方位 (IPF)像. IPF 像中で示される色は結晶方位に対応する(凡 例を参照). (d)分光感度スペクトル. 本測定では, バイアス電 圧 0.3 V を印加した.



Fig. 5 分光感度の結晶粒径依存性. ガラス基板上およびプ ラスチック基板上に形成した試料の分光感度スペクトルの最 大値を結晶粒径の関数としてまとめる. 比較のため, 単結晶 Ge(111)基板上に形成した GaAs 膜の結果を示す. 挿入され た写真はプラスチック上の試料を示す.

に形成した GaAs 膜の分光感度は, 柔軟性を維持しながらも ガラス基板上の試料の結果に匹敵し, 結晶粒径 56.8 μm にお いて 980 mA W⁻¹を達成した. 本研究で得られたプラスチック 基板上に形成した GaAs 膜の結晶粒径はガラス基板上に形成 した試料に比べて小さい. Ge シード層の作製条件の最適化 により大粒径化することで, さらなる分光感度の向上が期待さ れる.

4. 結論

本研究では、固相成長 Ge および Al 誘起層交換 Ge をエ ピタキシャルシード層として活用した結果、ガラス基板上 に合成した GaAs 膜の結晶粒径を幅広い範囲で制御した. 多結晶 GaAs 膜の結晶粒径と分光感度特性には強い相関が あり、結晶粒径 1-330 µm において分光感度が 10-3000 mA W⁻¹の範囲で向上した.本研究で得られた分光感度の最大 値は、Ge 基板上に同時形成した単結晶 GaAs 膜に匹敵す る値であり、大粒径 GaAs 膜のポテンシャルの高さを示し ている.さらに、プラスチック基板上に合成した GaAs 膜 においても分光感度を初めて実証し、その値は 980 mA W⁻¹に及んだ.本研究で得られた成果は、安価な基板上に 形成された多結晶 III-V 族化合物半導体を用いた次世代薄 膜太陽電池の開発に有用な知見である.

謝辞

本稿で紹介した筆者らの研究の一部は、(株)日本学術振 興会科研費(No.17H04918, No.20J20462)および JST さきが け(No.JPMJPR17R7)の助成の下に行われたものです. 高耐 熱ポリイミドフィルム(XENOMAX)は,長瀬産業社およびゼノ マックスジャパン社により提供されました.また,本研究の遂行 にあたり多大なご助言をいただいた富永依里子准教授(広島 大学),西永慈郎博士(産業技術総合研究所),および庄司 靖博士(産業技術総合研究所)に深く感謝します.

参考文献

- M. Green *et al.*, Solar cell efficiency tables (version 57), Prog. Photovoltaics Res. Appl., 29, 3–15 (2021).
- R. Venkatasubramanian *et al.*, Pathways to high-efficiency GaAs solar cells on low-cost substrates, AIP Conf. Proc., 404, 411 (1997).
- J. Yoon *et al.*, GaAs photovoltaics and optoelectronics using releasable multilayer epitaxial assemblies, Nature, **465**, 329–333 (2010).
- D. Shahrjerdi *et al.*, High-efficiency thin-film InGaP/InGaAs/Ge tandem solar cells enabled by controlled spalling technology, Appl. Phys. Lett., **100**, 053901 (2012).
- E. U. Onyegam *et al.*, Exfoliated, thin, flexible germanium heterojunction solar cell with record *FF*=58.1%, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **111**, 206–211 (2013).
- S. Moon *et al.*, Highly efficient single-junction GaAs thin-film solar cell on flexible substrate, Sci. Rep., 6, 30107 (2016).
- M. Yamaguchi and Y. Itoh, Efficiency considerations for polycrystalline GaAs thin-film solar cells, J. Appl. Phys., 60, 413– 417 (1986).
- S. R. Kurtz and R. McConnell, Requirements for a 20%-efficient polycrystalline GaAs solar cell, AIP Conf. Proc., 404, 191–206 (1997).
- J. J. J. Yang, P. D. Dapkus, R. D. Dupuis, and R. D. Yingling, Electrical properties of polycrystalline GaAs films, J. Appl. Phys., 51, 3794–3800 (1980).
- S. Tsuji, E. Iri, and H. Takakura, Electronic Properties of GaAs Thin Film Deposited on Silica Substrate by RF Sputtering, Jpn. J. Appl. Phys., 31, 880–881 (1992).
- K. Mochizuki *et al.*, Molecular beam deposition of low-resistance polycrystalline GaAs, J. Electron. Mater., 23, 577–580 (1994).
- 12) M. Imaizumi *et al.*, Low-temperature growth of GaAs polycrystalline films on glass substrates for space solar cell application, J. Cryst. Growth, **221**, 688–692 (2000).
- A. Erlacher *et al.*, Texture and surface analysis of thin-film GaAs on glass formed by pulsed-laser deposition, J. Non. Cryst. Solids, **352**, 193–196 (2006).
- Y. Kajikawa, T. Okuzako, S. Takami, and M. Takushima, Electrical properties of polycrystalline GaInAs thin films, Thin Solid Films, 519, 136–144 (2010).
- 15) V. Şenay, S. Özen, S. Pat, and Ş. Korkmaz, Optical, structural, morphological and compositional characterization of a Co-doped

GaAs semiconducting thin film produced by thermionic vacuum arc, J. Alloys Compd., **663**, 829–833 (2016).

- 16) R. R. Campomanes, J. H. Dias da Silva, J. Vilcarromero, and L. P. Cardoso, Crystallization of amorphous GaAs films prepared onto different substrates, J. Non. Cryst. Solids, 299–302, 788–792 (2002).
- J. H. Epple *et al.*, Formation of highly conductive polycrystalline GaAs from annealed amorphous (Ga,As), J. Appl. Phys., **93**, 5331– 5336 (2003).
- 18) D. Pirzada and G. J. Cheng, Microstructure and texture developments in multiple pulses excimer laser crystallization of GaAs thin films, J. Appl. Phys., **105**, 093114 (2009).
- M. Saito *et al.*, Solid-phase crystallization of gallium arsenide thin films on insulators, Mater. Sci. Semicond. Process., **124**, 105623 (2021).
- 20) J. Nayak and S. N. Sahu, Study of structure and optical properties of GaAs nanocrystalline thin films, Appl. Surf. Sci., 182, 407–412 (2001).
- S. Sathasivam *et al.*, Solution Processing of GaAs Thin Films for Photovoltaic Applications, Chem. Mater., 26, 4419–4424 (2014).
- 22) M. Yamaguchi, T. Takamoto, K. Araki, and N. Ekins-Daukes, Multi-junction III–V solar cells: current status and future potential, Sol. Energy, 79, 78–85 (2005).
- 23) R. R. King *et al.*, 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells, Appl. Phys. Lett., 90, 183516 (2007).
- 24) Y. Kajikawa *et al.*, Suppression of twin generation in the growth of GaAs on Ge (111) substrates, J. Cryst. Growth, **477**, 40–44 (2017).
- 25) M. G. Mauk, J. R. Balliet, and B. W. Feyock, Large-grain (>1-mm), recrystallized germanium films on alumina, fused silica, oxidecoated silicon substrates for III–V solar cell applications, J. Cryst. Growth, 250, 50–56 (2003).
- 26) C.-Y. Tsao *et al.*, Formation of heavily boron-doped hydrogenated polycrystalline germanium thin films by co-sputtering for developing p⁺ emitters of bottom cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 95, 981–985 (2011).
- 27) D. Pelati *et al.*, Microstructure of GaAs thin films grown on glass using Ge seed layers fabricated by aluminium induced crystallization, Thin Solid Films, **694**, 137737 (2020).
- 28) D. Khatiwada et al., High-efficiency single-junction p-i-n GaAs solar cell on roll-to-roll epi-ready flexible metal foils for low-cost

photovoltaics, Prog. Photovoltaics Res. Appl., 28, 1107–1119 (2020).

- 29) K. Toko, R. Yoshimine, K. Moto, and T. Suemasu, High-hole mobility polycrystalline Ge on an insulator formed by controlling precursor atomic density for solid-phase crystallization, Sci. Rep., 7, 16981 (2017).
- 30) T. Imajo *et al.*, High hole mobility (≥500 cm² V⁻¹ s⁻¹) polycrystalline Ge films on GeO₂-coated glass and plastic substrates, Appl. Phys. Express, **12**, 015508 (2019).
- 31) K. Moto, R. Yoshimine, T. Suemasu, and K. Toko, Improving carrier mobility of polycrystalline Ge by Sn doping, Sci. Rep., 8, 14832 (2018).
- 32) D. Takahara *et al.*, Sb-doped crystallization of densified precursor for n-type polycrystalline Ge on an insulator with high carrier mobility, Appl. Phys. Lett., **114**, 082105 (2019).
- 33) M. Saito *et al.*, High-electron-mobility (370 cm²/Vs) polycrystalline Ge on an insulator formed by As-doped solid-phase crystallization, Sci. Rep., 9, 16558 (2019).
- 34) K. Toko and T. Suemasu, Metal-induced layer exchange of group IV materials, J. Phys. D. Appl. Phys., 53, 373002 (2020).
- 35) Z. M. Wang *et al.*, Origins of stress development during metalinduced crystallization and layer exchange: Annealing amorphous Ge/crystalline Al bilayers, Acta Mater., 56, 5047–5057 (2008).
- 36) K. Toko *et al.*, Low-temperature (180 °C) formation of largegrained Ge (111) thin film on insulator using accelerated metalinduced crystallization, Appl. Phys. Lett., **104**, 022106 (2014).
- 37) K. Toko *et al.*, Improved surface quality of the metal-induced crystallized Ge seed layer and its influence on subsequent epitaxy, Cryst. Growth Des., **15**, 1535–1539 (2015).
- 38) T. Nishida *et al.*, High photoresponsivity in a GaAs film synthesized on glass using a pseudo-single-crystal Ge seed layer, Appl. Phys. Lett., **114**, (2019).
- 39) T. Nishida, T. Suemasu, and K. Toko, Improving photoresponsivity in GaAs film grown on Al-induced-crystallized Ge on an insulator, AIP Adv., 10, (2020).
- T. Imajo, T. Suemasu, and K. Toko, Influence of grain boundaries on the properties of polycrystalline germanium, J. Appl. Phys., **128**, (2020).