

High-quality synthesis and demonstration of near-infrared photoresponsivity in polycrystalline Ge thin films on plastic

Shintaro MAEDA^{*1*2‡}Takashi SUEMASU^{*3}Kaoru TOKO^{*3}

プラスチック上多結晶 Ge 薄膜の高品質形成と近赤外分光感度の実証

前田真太郎^{*1*2‡}末益 崇^{*3}都甲 薫^{*3}

Abstract

For cost-effective and flexible multi-junction solar cells, the development of high-quality infrared-absorbing Ge layers on general insulating substrates is essential, yet has been hindered by small grain sizes and high defect densities in conventional polycrystalline films. In this study, we employed a solid-phase crystallization technique combined with subsequent grain-templated growth to control microstructure evolution. By suppressing interfacial nucleation, a large-grained seed layer was formed, enabling thick Ge growth while preserving the enlarged grain structure. The resulting Ge films exhibited significantly improved crystallinity, with large grain sizes and reduced acceptor defect density, leading to enhanced carrier transport. As a result, clear photoresponsivity was demonstrated in polycrystalline Ge layers on glass. Furthermore, this low-temperature process ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) was extended to polyimide films, where Ge-related photoresponsivity up to $1.8\text{ }\mu\text{m}$ was observed, suggesting efficient infrared carrier generation and extraction. These results establish a viable route for realizing high-quality Ge thin films on low-cost and flexible substrates, providing a promising platform for next-generation multi-junction solar cells and infrared optoelectronic devices.

Keywords: Germanium, Polycrystalline, Thin films, Solid-phase crystallization, Solar cells

キーワード: ゲルマニウム, 多結晶, 薄膜, 固相結晶化, 太陽電池

1. はじめに

近年, 建物や車両などの限られた設置面積において, 最大の発電出力を得るために, 高効率かつ汎用性の高い多接合型太陽電池への需要が高まっている. さざまな技術の中でも, 多接合型太陽電池は高い変換効率を達成してきた^{1,2)}. 特に Ge は狭いバンドギャップ (0.66 eV), 高い吸収係数 (0.8 eV にて約 10^4 cm^{-1}), および III-V 族化合物半導体との優れた格子整合性 (GaAs との格子不整合 0.1%) といった特性を有することから, ボトムセル材料として広く用いられている^{3,4)}. 一方で, これらは主に単結晶 Ge 基板を用いて実現されており, 高コストや基板サイズの制約といった課題がある. このような背景から, 汎用基板上に合成可能な Ge 薄膜を用いた新たな多接合構造の検討が進められている⁵⁾. 特に, ガラスやプラスチックなどの汎用基板上に Ge 薄膜を直接合成することで, 単結晶

基板に依存しないデバイス構造の設計が可能となり, 多様な材料との積層による設計自由度の拡張やフレキシブルデバイスの実現が期待される. しかしながら, このように形成された Ge 薄膜は多結晶となるため, 粒界に起因するキャリア再結合の影響が大きく, これまで分光感度の明確な実証には至っていない.

これまで, 様々な手法で任意の基板上に Ge 薄膜が合成されてきているが, 固相結晶化 (SPC) 法は特に顕著な進展を示している⁶⁾. 非晶質前駆体の高密度化や, Sn, Si などの元素添加により, 結晶粒径の大幅な拡大が達成されている⁷⁻⁹⁾. また, Ge 中に自発的に形成されるアクセプタ欠陥密度は約 10^{17} cm^{-3} まで低減され, 粒界や不純物によるキャリア散乱が抑制された結果, Ge 薄膜において最高レベルのキャリア移動度 (正孔: $690\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$, 電子: $450\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$) が報告されている^{10,11)}. このような高品質 Ge 薄膜を用いることで, 薄膜トランジスタ¹²⁾や熱電デバイス¹³⁾への応用が実現されている. こ

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

‡e-mail: maeda.shintaro.tg@alumni.tsukuba.ac.jp

*2 JSPS Research Fellow

*3 Professor, Institute of Applied Physics, University of Tsukuba
e-mail: suemasu.takashi.gu@u.tsukuba.ac.jp, toko@bk.tsukuba.ac.jp

Received: April 10 2026, Accepted: May 15 2026

*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: maeda.shintaro.tg@alumni.tsukuba.ac.jp

*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

e-mail: suemasu.takashi.gu@u.tsukuba.ac.jp, toko@bk.tsukuba.ac.jp

(原稿受付: 2026 年 4 月 10 日, 受理日: 2026 年 5 月 15 日)

これらの成果を踏まえ、本研究ではガラスやプラスチック上の多結晶 Ge 薄膜の結晶粒径を制御して、分光感度の実証を目的とした。十分な光吸収には厚膜化が必要である一方、膜厚の増加に伴い結晶粒径が減少する傾向がある¹⁴⁾。そこで本研究では、非晶質(a-)Si 下地層上での SPC¹⁵⁾による大粒径成長と、それをテンプレートとした厚膜成長を組み合わせた二段階成長を提案している。結晶粒径の拡大と厚膜化を同時に実現したことで、粒界密度の低減に加え、膜厚方向に粒界をほとんど含まない擬似的な単結晶構造が形成された。このようにして、ガラスやプラスチック上に多結晶 Ge 薄膜を高品質合成したことで分光感度の実証に成功した。

2. 実験方法

本研究では、Ge 膜厚や下地層、結晶成長方法の異なる 4 種類の試料構造を検討した (Fig. 1)。a-Ge 層および a-Si 下地層を、それぞれガラス基板上および厚さ 50 nm の TiN 層 (電極) をスパッタ成膜したガラス基板上に堆積した。なお、Ge 層の電気的特性評価のために TiN 層のない試料を用いており、分光感度測定時に Ge 層の上下でバイアスを印加するため、TiN 下地層を形成した試料を用いている。a-Si 下地層 (~2 nm) の堆積には、電子銃を用いて室温で堆積した。a-Ge 層はクレーセンセルを用いた分子線蒸着により堆積した。堆積時の基板温度 (T_d) は室温 (RT) または 125 °C に設定した。堆積後、試料を N₂ 雰囲気中で熱処理して (375 °C, 150 h), SPC を誘起した。また、50 nm の SPC-Ge 薄膜をテンプレート層として 450 nm の Ge 層を成長した ($T_d = 300$ °C)。全ての試料は、Ge 層中のアクセプタ欠陥を低減させるために、Ar 雰囲気中でポストアニール (500 °C, 5 h) を行っている¹⁶⁾。各試料の条件を Table 1 に示す。また、プラスチック基板 (高耐熱ポリアミドフィルム: XENOMAX) 上においては、パフファ層として SiO₂ (50 nm) をスパッタリング堆積した後、TiN 層と Ge 層を形成した。

各試料の結晶方位および結晶粒径は電子線後方散乱回折 (EBSD) 法により評価した。電気的特性はホール効果測定

により評価した。測定には Van der Pauw 法を用い、試料サイズは約 10 mm × 10 mm とし、試料四隅にプローブを直接接触させて測定を行った。測定は室温にて実施した。試料の結晶性はラマン分光法にて評価した。また、試料断面の観察には透過電子顕微鏡 (TEM) およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) にて行った。分光感度特性評価のため、試料表面に直径 1 mm, 膜厚 60 nm の円形 ITO 電極を高周波 (RF) マグネトロンスパッタリング法により形成した。光源としてキセノン (Xe) ランプを使用し、前面の ITO 電極と背面の TiN 電極間にバイアス電圧を印加して分光感度を測定している。

Table 1 Synthesis conditions of the Ge films.

Sample	underlayer	Ge thickness [nm]	T_d [°C]
A	-	500	125
B	a-Si	500	125
C	a-Si	50	125
D	a-Si	450/50	300/125

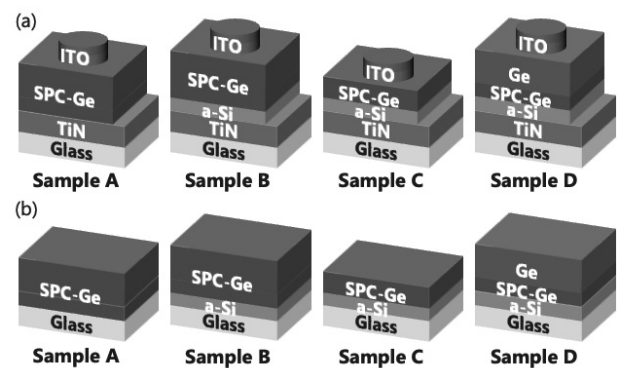


Fig. 1 Schematic illustrations of the sample structures. (a) Samples for crystallinity and photoresponsivity characterization. (b) Samples for electrical characterization.

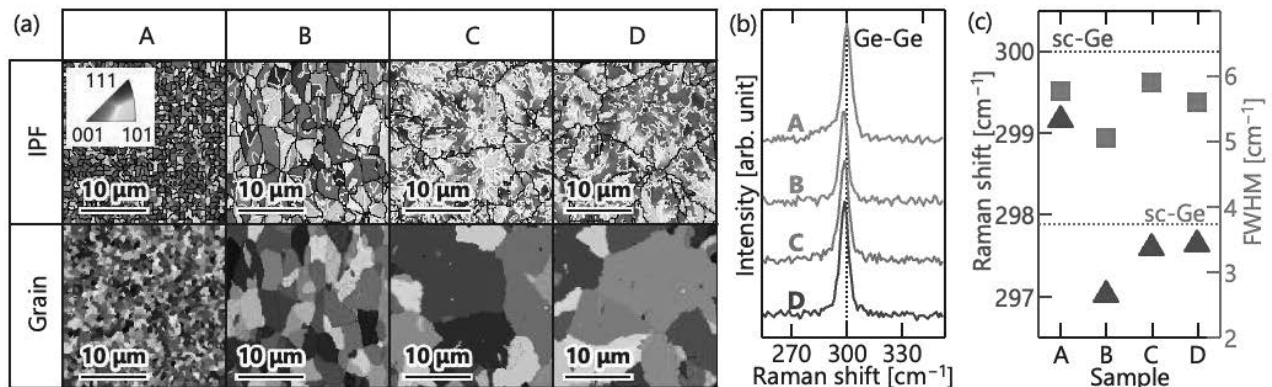


Fig. 2 Crystallinity of the Ge films. (a) Inverse pole figure (IPF) maps and grain maps obtained by EBSD. (b) Raman spectra of each sample. (c) Peak position and full width at half maximum (FWHM) of the Ge-Ge mode for each sample compared with single-crystal (sc-) Ge. The colors in the IPF maps correspond to crystal orientations. Black and white lines indicate random and twin grain boundaries, respectively.

3. 結果・考察

EBSDD から得られた各試料の逆極点図 (IPF) と結晶粒マップを Fig. 2(a) に示す. 全ての試料において結晶方位は概ねランダムであったが, Sample A では (100) 配向が確認された. これは, SPC 過程における下部界面での不均一核生成に起因し, 特定の結晶方位が優先的に成長したためと考えられる¹⁵⁾. 一方で, a-Si 下地層を導入した Sample B-D では界面核生成が抑制され, 核成長が支配的となることで, よりランダムに近い配向分布が得られた. また, 双晶粒界はランダム粒界と比較してキャリア輸送への影響が相対的に小さい可能性が示唆されていることから¹⁶⁾, ランダム粒界によって囲まれた領域を結晶粒として定義した. Sample A ではランダム粒界の割合が高い一方で, Sample C および D では双晶粒界の割合が増加する傾向が認められた. この違いは結晶化様態の違いに起因すると考えられる. すなわち, a-Si 下地層の導入により界面核生成が抑制される. この結果, 結晶粒同士の衝突頻度が低減するとともに, 成長過程における双晶形成が相対的に顕在化しやすくなり, ランダム粒界の割合が低下し双晶粒界の割合が増加した可能性がある. Sample A の結晶粒径は他の試料と比較して小さく, これは SPC 過程における界面核生成の影響によると考えられる. 特に, TiN 層を有する場合には Ge/TiN 界面における核生成頻度が高くなるため, Ge/ガラス基板の場合と比較してやや小粒径となる傾向が確認された. 一方で, a-Si 下地層を導入した Sample B-D においては, Ge 層直下に a-Si 層が存在するため, 実質的な核生成界面は Ge/a-Si 界面となる. このため, a-Si 下地層の導入によって, TiN 層の有無による結晶粒径への影響はほとんど見られず, 基板界面における界面エネルギーが変化し, 過剰な不均一核生成が抑制されたと考えられる¹⁵⁾. Sample C では更なる結晶粒径の増大が見られている. 構造は Sample B と同様であるが, Ge 層の膜厚を 500 nm から 50 nm へ薄くしていることで, SPC 過程におけるバルク核発生が抑制されたためである¹⁴⁾. Sample D では, Sample C の大粒径 Ge 層をテンプレートとしており, その結晶粒径を維持しながら Ge が厚膜成長していることを示している. 結晶性はラマン分光により評価した. Fig. 2(b) に示すように, 全試料で約 300 cm^{-1} 付近に結晶 Ge に対応するピークが確認され¹⁷⁾, ピーク強度もほぼ同等であったことから, 全体的な結晶化率に大きな差はないことがわかる. Fig. 2(c) にピーク位置と半値幅 (FWHM) を示す. 単結晶 Ge 基板と比較するとピーク位置は低波数側にシフトしており, これは Ge と SiO₂ の熱膨張係数差に起因する引張応力によるものと考えられる¹⁸⁾. このシフト量は試料間で異なり, Sample A では特に小さかった. これは粒界での歪緩和¹⁹⁾によると推察される. 一方, FWHM には有意な差がなく, 粒内結晶性はほぼ同等であると推察される.

ホール効果測定による電気的特性評価の結果, 全ての試料は膜中のアクセプタ欠陥に起因して p 型伝導を示した^{20,21)}. 従来法での多結晶 Ge 膜 ($T_d = \text{RT}$, 膜厚: 500 nm) や Sample A-C と比較して, Sample D では大幅に正孔密度 p が減少し

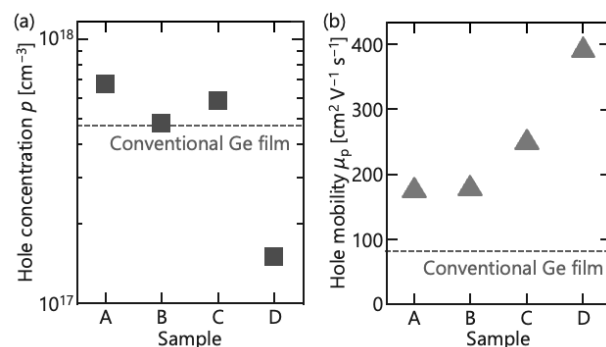


Fig. 3 Electrical characterization of the Ge films. (a) Hole concentration p and (b) hole mobility μ_p of each sample, compared with conventional SPC-Ge films ($T_d = \text{RT}$, thickness: 500 nm).

ている (Fig. 3(a)). Sample D における p の低下は, 主として膜厚増加に伴う Ge/基板界面近傍のアクセプタ欠陥の寄与低減に起因すると考えられる²²⁾. 一方で, 欠陥は膜内部にも分布するため単純な膜厚依存には従わず, さらに厚膜成長およびポストアニールも影響している可能性がある. 結晶粒径が小さくなるほど正孔移動度 μ_p は低くなる傾向にあり, 粒界散乱が支配的だったことがわかる (Fig. 3(b)). 一方で, 同程度の結晶粒径でありながら Sample D の方が Sample C より μ_p が高くなっているのは, 膜厚増加により Ge/基板界面近傍に起因する散乱の相対的な寄与が低減されたためと考えられる¹⁴⁾.

ITO 透明電極を形成した Sample D の断面を TEM により観察した. Fig. 4(a) に示すように, ITO/Ge/a-Si/TiN/SiO₂ からなる積層構造は明瞭で, 顕著な元素拡散は見られなかった. Fig. 4(b) に示す Ge 層粒界近傍の暗視野 TEM 像より, 多結晶でありながら, 深さ方向には擬似的な単結晶と見なせるほど十分に

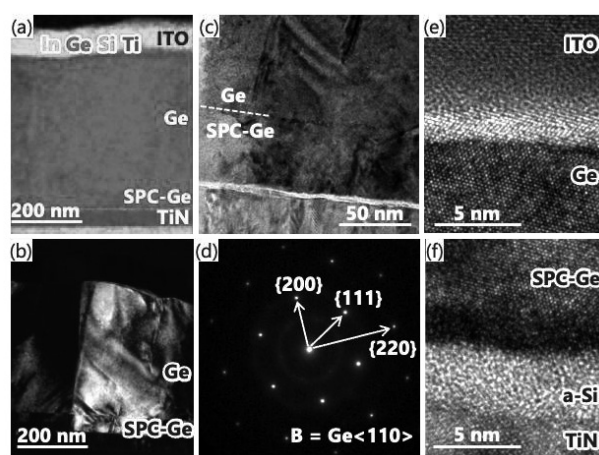


Fig. 4 Cross-sectional characterization of Sample D. (a) Elemental mapping obtained by EDX. (b) Dark-field TEM image. (c) High-resolution TEM image at the interface between the template and the overgrown Ge layer. (d) Selected-area electron diffraction (SAED) pattern taken along the Ge $\langle 110 \rangle$ zone axis. High-resolution lattice images at (e) the ITO/Ge interface and (f) the Ge/a-Si interface.

大きな結晶粒径であることが確認できる。また、下部のSPC-Ge層と上部の厚膜成長層は同一コントラストを示しており、下部のGe層をテンプレートとした厚膜成長を直接的に確認できた。Fig. 4(c)に示すGe層界面では、転位や積層欠陥などの構造欠陥は観察されなかった。制限視野電子回折(SAED)パターン(Fig. 4(d))では、Geに由来する回折スポットが得られ、高い結晶性が確認された。高分解能TEM像(Fig. 4(e,f))でも、ITO/Ge界面およびSPC-Ge/a-Si界面のいずれにも明確な欠陥は見られなかった。a-Si下地層はプロセス後も非晶質を維持していた。

Fig. 5(a)にITOおよびTiN電極間に0.5 Vのバイアスを印加した際の分光感度スペクトルを示す。ITO側から少数キャリア(電子)を取り出す方向にバイアスを印加した。結晶粒径の小さいSample Aや薄い膜であるSample Cでは、少数キャリアが高密度の粒界で再結合する、あるいは光吸収が不十分であるため、分光感度は得られなかった。Sample Bでは弱い感度が観測されたが、ノイズとの区別が困難であった。一方、Sample Dでは明瞭な分光感度スペクトルが得られた。これは、大粒径・十分な膜厚・低い p が同時に実現された結果である。著者らの知る限り、多結晶Ge膜における明確な分光感度を実証した初めての報告である。得られた感度が約1800 nm以下、すなわちGeの光吸収端に対応する波長範囲で現れたことは、単結晶Geに関する先行報告とも整合している²³⁻²⁵⁾。なお、分光感度スペクトルに見られる振動は、光源として用いたXeランプの発光スペクトルおよびITO層の波長依存の光学特性の影響が重畳した測定系起因のものであり²⁶⁻²⁸⁾、材料固有の電子遷移に起因するものではないと考えられる。Fig. 5(b)はSample Dの印加バイアスを変調した際の分光感度であり、外部バイアスを印加しない場合でも分光感度が確認された。これは、ITO/Ge界面に形成された内蔵電位によるものである。したがって、ITO層は透明電極であると同時に電子輸送層としても機能し、素子が太陽電池動作を示すことを可能にしている。

Fig. 6(a)に示すように、ポリイミドフィルム上にSample Dと同様の構造を形成した。ガラス上に合成した場合(Fig. 2(a))と同程度の結晶粒径が得られている(Fig. 6(b))。その結果、ガラス基板上Ge膜の場合と同様に分光感度が確認された(Fig. 6(c))。ガラス上合成試料の場合と比較して、分光感度が低くなっているのは、用いている基板が異なるため、Ge層の結晶性の違いに起因すると考えられる^{10,19)}。これまでも、フレキシブル基板上に合成した無機材料の近赤外分光感度は数多く報告されており、例えばPbS²⁹⁾やBi₂Te₃³⁰⁾、Bi₂Se₃³¹⁾、グラフェン³²⁾などにおいて高い分光感度や量子効率を実現されている。しかし、これらの多くは量子ドットや低次元材料に由来する特有の物性に依存しており、太陽電池応用においては必ずしも本質的なキャリア生成・回収を反映したものではない。一方、GeやInGaAsでは本質的な光吸収に基づくキャリア生成が可能であるため、近赤外光を利用する太陽電池材料として有望である。しかしながら、フレキシブル基板上に形成したGeやInGaAsは単結晶基板上のエピタキシャル成長層を剥離・転写するものであり^{33,34)}、プロセスの複雑化や大面積化の

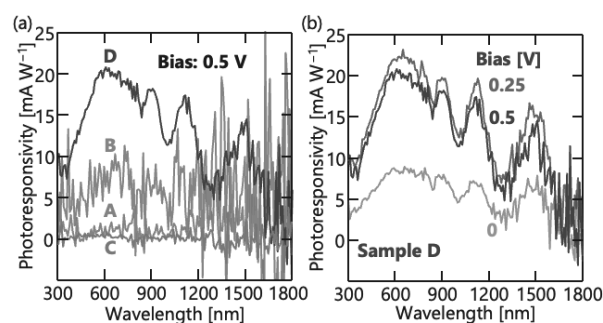


Fig. 5 Photoresponsivity characterization. (a) Photoresponsivity of Samples A–D measured under an applied bias of 0.5 V. (b) Bias-voltage dependence of the photoresponsivity for Sample D.

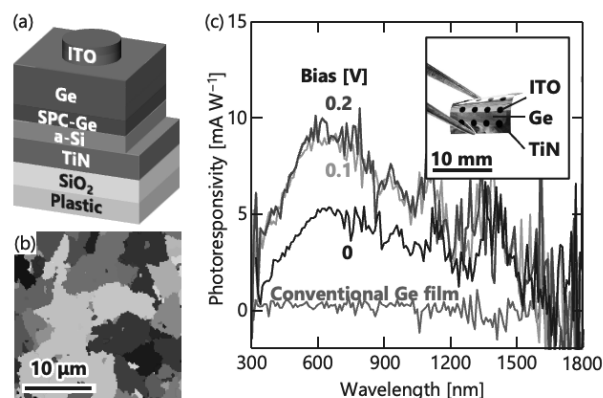


Fig. 6 Characteristics of Sample D synthesized on a plastic substrate. (a) Schematic illustration. (b) Grain map obtained by EBSD. (c) Photograph of the sample and its photoresponsivity, including that of a conventional polycrystalline Ge film for comparison.

困難さといった課題を有する。これに対し、本研究ではガラスやプラスチック上に多結晶Ge薄膜を直接合成し、分光感度を初めて実証した。本研究で得られた分光感度は、例えば、1500 nmにおいて10–20 mA W⁻¹であり、単結晶Geにおいて報告されている値(～100 mA W⁻¹)³³⁾と比較すると低い水準にある。一方で、汎用基板上に直接形成した多結晶膜として明確な分光感度が得られている点は重要であり、低コスト・大面積・フレキシブルデバイスへの応用に向けた有望な指針を与えるものである。

4. 結論

本研究では、ガラスやプラスチック上に合成した多結晶Ge膜について、結晶粒径、結晶性、および分光感度特性を体系的に調査した。厚膜における結晶粒の矮小化は、バルク核生成の増加に起因する一方、a-Si下地層の導入により界面核生成が効果的に抑制され、大粒径化が促進された。さらに、薄いSPC-Ge層をテンプレートとした厚膜成長により、大きな結晶粒径と十分な膜厚を同時に実現し、結晶性および電気的特性の著しい改善が得られた。得られたGe膜は高い結晶性と低いアクセプタ欠陥密度を示し、電気特性評価からも欠陥由来

キャリアの抑制および正孔移動度の向上が確認された。特筆すべきは、ガラスやプラスチックなどの汎用基板上の多結晶 Ge 膜において明瞭な分光感度を実証した点である。本成果は、汎用基板上で合成した多結晶 Ge 膜が光吸収層として機能し得ることを示しており、次世代の太陽電池を始めとした光電子デバイスへの応用に新たな道を開くものである。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 (24H00305, 24KJ0509) の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, N. H. Karam, 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 90 (18), 183516 (2007) (DOI: 10.1063/1.2734507).
- 2) T. Bidaud, F. Ayari, P. Ferreol, C. Jouanneau, A. Turala, S. Moreau, M. Volatie, V. Aimez, S. Fafard, A. Jaouad, M. Darnon, G. Hamon, Multi-terminal GaInP/GaInAs/Ge solar cells for characterization, *Energies* 17 (11), 2538 (2024) (DOI: 10.3390/en17112538).
- 3) D. Shahrjerdi, S. W. Bedell, C. Ebert, C. Bayram, B. Hekmatshoar, K. Fogel, P. Lauro, M. Gaynes, T. Gokmen, J. A. Ott, D. K. Sadana, High-efficiency thin-film InGaP/InGaAs/Ge tandem solar cells enabled by controlled spalling technology, *Appl. Phys. Lett.* 100 (5), 053901 (2012) (DOI: 10.1063/1.3681397).
- 4) S. Moon, K. Kim, Y. Kim, H. K. Kang, K. H. Park, J. Lee, Ultrathin flexible Ge solar cells for lattice-matched thin-film InGaP/(In)GaAs/Ge tandem solar cells, *Solar RRL* 7 (22), 2300387 (2023) (DOI: 10.1002/solr.202300387).
- 5) M. G. Mauk, J. R. Balliet, B. W. Feyock, Large-grain (>1-mm), recrystallized germanium films on alumina, fused silica, oxide-coated silicon substrates for III–V solar cell applications, *J. Cryst. Growth* 250 (1–2), 50–56 (2003) (DOI: 10.1016/S0022-0248(02)02213-3).
- 6) K. Toko, K. Moto, T. Imajo, T. Ishiyama, K. Nozawa, S. Maeda, K. Igura, T. Suemasu, Progress and perspectives on polycrystalline germanium thin films: advances in solid-phase crystallization, *Appl. Phys. Lett.* 12 (3), 031318 (2025) (DOI: 10.1063/5.0229016).
- 7) K. Moto, R. Yoshimine, T. Suemasu, K. Toko, Improving carrier mobility of polycrystalline Ge by Sn doping, *Sci. Rep.* 8 (1), 5494 (2018) (DOI: 10.1038/s41598-018-33161-z).
- 8) T. Mizoguchi, T. Imajo, J. Chen, T. Sekiguchi, T. Suemasu, K. Toko, Composition dependent properties of p- and n-type polycrystalline group-IV alloy thin films, *J. Alloys Compd.* 887, 161306 (2021) (DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161306).
- 9) S. Maeda, T. Ishiyama, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, K. Toko, Interfacial nucleation control in amorphous GeSn thin films using bilayer structure, *Cryst. Growth Des.* 23 (8), 5535–5540 (2023) (DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00163).
- 10) T. Imajo, T. Ishiyama, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, K. Toko, Record-high hole mobility germanium on flexible plastic with controlled interfacial reaction, *ACS Appl. Electron. Mater.* 4 (1), 269–275 (2022) (DOI: 10.1021/acsaem.1c00997).
- 11) K. Nozawa, T. Ishiyama, T. Nishida, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, K. Toko, High-electron mobility P-doped polycrystalline GeSn layers formed on insulators at low temperatures, *Appl. Phys. Lett.* 122 (20), 201901 (2023) (DOI: 10.1063/5.0152677).
- 12) K. Moto, S. Maeda, K. Igura, L. Huang, A. Morimoto, K. Yamamoto, K. Toko, High-mobility p-channel thin-film transistors based on polycrystalline GeSn, *Adv. Electron. Mater.* 11 (8), 2400901 (2025) (DOI: 10.1002/aem.202400901).
- 13) S. Maeda, T. Ishiyama, T. Nishida, T. Ozawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, K. Toko, High thermoelectric performance in polycrystalline GeSiSn films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14 (49), 54848–54854 (2022) (DOI: 10.1021/acsaami.2c14785).
- 14) R. Yoshimine, K. Moto, T. Suemasu, K. Toko, Advanced solid-phase crystallization for high-hole mobility ($450 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) Ge thin film on insulator, *Appl. Phys. Express* 11 (3), 031302 (2018). (DOI: 10.7567/APEX.11.031302).
- 15) C. Xu, X. Gong, M. Miyao, T. Sadoh, Enhanced mobility of Sn-doped Ge thin-films ($\leq 50 \text{ nm}$) on insulator for fully depleted transistors by nucleation-controlled solid-phase crystallization, *Appl. Phys. Lett.* 115 (4), 042101 (2019). (DOI:10.1063/1.5096798).
- 16) T. Imajo, T. Ishiyama, K. Nozawa, T. Suemasu, K. Toko, Acceptor defects in polycrystalline Ge layers evaluated using linear regression analysis, *Sci. Rep.* 12, 14941 (2022) (DOI: 10.1038/s41598-022-19221-5).
- 17) Z. Hao, S. A. Kochubei, A. A. Popov, V. Volodin, On Raman scattering cross section ratio of amorphous to nanocrystalline germanium, *Solid State Commun.* 313, 113897 (2020) (DOI: 10.1016/j.ssc.2020.113897).
- 18) K. Igura, K. Nozawa, T. Ishiyama, T. Suemasu, K. Toko, Strain-dependent grain boundary properties of n-type germanium layers, *Sci. Rep.* 14 (1), 7812 (2024) (DOI: 10.1038/s41598-024-56282-0).
- 19) T. Imajo, T. Suemasu, K. Toko, Strain effects on polycrystalline germanium thin films, *Sci. Rep.* 11 (1), 8333 (2021) (DOI: 10.1038/s41598-021-87616-x).
- 20) H. Haesslein, R. Sielemann, C. Zistl, Vacancies and self-interstitials in germanium observed by perturbed angular correlation spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* 80 (12), 2626–2629 (1998) (DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.2626).
- 21) P. Broqvist, A. Alkauskas, A. Pasquarello, Defect levels of dangling bonds in silicon and germanium through hybrid functionals, *Phys. Rev. B* 78 (7), 075203 (2008) (DOI: 10.1103/PhysRevB.78.075203).
- 22) T. Sadoh, Y. Kai, R. Matsumura, K. Moto, M. Miyao, High carrier mobility of Sn-doped polycrystalline-Ge films on insulators by

- thickness-dependent low-temperature solid-phase crystallization, *Appl. Phys. Lett.* 109 (23), 232106 (2016) (DOI: 10.1063/1.4971825).
- 23) H. Liu, T. P. Pasanen, T. H. Fung, J. Isometsä1, A. Haarahiltunen, S. Hesse, L. Werner, V. Vähänissi, H. Savin, Near-infrared germanium PIN-photodiodes with >1 A/W responsivity, *Light Sci. Appl.* 14 (1), 9 (2025) (DOI: 10.1038/s41377-024-01670-4).
- 24) M. Kaschel, M. Oehme, O. Kirfel, E. Kasper, Spectral responsivity of fast Ge photodetectors on SOI, *Solid State Electron.* 53 (8), 909–911 (2009) (DOI: 10.1016/j.sse.2009.04.017).
- 25) M. Meusel, C. Baur, G. Létay, A. W. Bett, W. Warta, E. Fernandez, Spectral response measurements of monolithic GaInP/Ga(In)As/Ge triple-junction solar cells: Measurement artifacts and their explanation, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 11 (8), 499–514 (2003) (DOI: 10.1002/pip.514).
- 26) S. Aonuki, Y. Yamashita, K. Toko, T. Suemasu, Effects of Ba-to-Si deposition rate ratios on the electrical and photoresponse properties of arsenic-doped n-type BaSi₂ films, *Thin Solid Films* 738, 138969 (2021) (DOI: 10.1016/j.tsf.2021.138969).
- 27) Y. Wang, A. C. Overvig, S. Shrestha, R. Zhang, R. Wang, N. Yu, L. D. Negro, Tunability of indium tin oxide materials for mid-infrared plasmonics applications, *Opt. Mater. Express* 7 (8), 2727–2739 (2017) (DOI: 10.1364/OME.7.002727).
- 28) L. Meng, J. Gao, V. Teixeira, M. P. dos Santos, Indium tin oxide thin films prepared by ion beam assisted deposition technique at different ion beam currents, *Phys. Status Solidi A* 205 (8), 1961–1966 (2008) (DOI: 10.1002/pssa.200778852).
- 29) S. Wang, J. Wen, L. Feng, X. Yang, High Temperature Resistance and Wide-Spectrum Detection Flexible Photodetectors Based on PbS Quantum Dots/Bi₂S₃ Nanorods, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 198, 109738 (2025) (DOI: 10.1016/j.mssp.2025.109738).
- 30) C. Chen, H.-L. Yu, Y.-M. Zhao, P.-X. Hou, S.-Y. Guo, S.-Q. Li, H.-Z. Wang, K. Tai and C. Liu, Ultrahigh-response flexible photothermoelectric photodetectors based on a graded Bi₂Te₃-carbon nanotube hybrid, *Chem. Eng. J.* 497, 154263 (2024) (DOI: 10.1016/j.cej.2024.154263).
- 31) S. Liu, Z. Huang, H. Qiao, R. Hu, Q. Ma, K. Huang, H. Li and X. Qi, Two-dimensional Bi₂Se₃ nanosheet based flexible infrared photodetector with pencil-drawn graphite electrodes on paper, *Nanoscale Adv.* 2 (2), 906–912 (2020) (DOI: 10.1039/C9NA00745H).
- 32) Y. Sun, M. Wang, X. Zheng, Z. Li, N. Han, M. Li, Z. Wang, L. Han, Y. Ning, S. Fatima, K. Leifer, H. Li and A. Song, Superior self-powered infrared photodetector via semiconducting graphene-nanoribbons-based vertical heterojunctions, *Appl. Phys. Rev.* 12 (2), 021404 (2025) (DOI: 10.1063/5.0251103).
- 33) S. An, S. Wu, K.-H. Lee, C. S. Tan, Y.-C. Tai, G.-E. Chang, M. Kim, High-sensitivity and mechanically compliant flexible Ge photodetectors with a vertical p-i-n configuration, *ACS Appl. Electron. Mater.* 3 (4), 1780–1786 (2021) (DOI: 10.1021/acsaelm.1c00054).
- 34) X. Li, J. Zhang, C. Yue, X. Tang, Z. Gao, Y. Jiang, C. Du, Z. Deng, H. Jia, W. Wang, H. Chen, High performance visible-SWIR flexible photodetector based on large-area InGaAs/InP PIN structure, *Sci. Rep.* 12 (1), 7681 (2022) (DOI: 10.1038/s41598-022-11946-7).