



## 資源が豊富な元素で構成される薄膜太陽電池材料 BaSi<sub>2</sub> 膜のスパッタ成膜

末 益 崇\*<sup>1</sup>  
幸 田 陽一\*<sup>2</sup>  
召 田 雅 実\*<sup>2</sup>

### Sputter deposition of thin film solar cell material BaSi<sub>2</sub> composed of earth-abundant elements

Takashi SUEMASU  
Yoichiro KODA  
Masami MESUDA

Semiconductor BaSi<sub>2</sub>, composed of earth-abundant elements, is an indirect bandgap semiconductor with a bandgap of about 1.3 eV. This value is suitable for a single-junction solar cell. The feature of this material is its optical absorption coefficient being as large as that of CuInSe<sub>2</sub>-based semiconductors in spite of indirect transition semiconductor. In addition, the carrier type and carrier density of BaSi<sub>2</sub> films can be controlled by doping with group 13 and 15 elements. We will introduce our approach to thin-film solar cells on glass substrates by radio-frequency sputtering, utilizing the knowledge we have gained thus far from epitaxial films on Si substrates.

#### 1. 諸言

半導体バリウムシリサイド (BaSi<sub>2</sub>) は、禁制帯幅が約 1.3eV であること、光吸収係数が 1.5eV より高エネルギー側で  $3 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$  を超える大きな値であること、Ba も Si も資源が豊富な安全な元素であることから、薄膜太陽電池の光吸収層に相応しいといえる。

Fig. 1 の結晶構造で示すように、Si 原子は四面体の頂点に位置し、Ba 原子から電子の供給をうけて 3 配位で隣接 Si 原子と共有結合を形成する。この材料の最大の特徴は、Fig.2(a) (b) に示すように光吸収係数が間接遷移型半導体であるにもかかわらず極めて大きいことである。これは、禁制帯の 0.1eV 直上に複数の直接遷移があること、また、価電子帯上端が Si の p 軌道で主に構成される一方、伝導帯下端が Ba の d 軌道

で構成されることでバンド間の遷移行列要素が大きいためである<sup>[4]</sup>。

本稿筆者の一人である末益は、FeSi<sub>2</sub> の研究をしていた折に Si 化合物半導体で禁制帯幅制御の可能性を

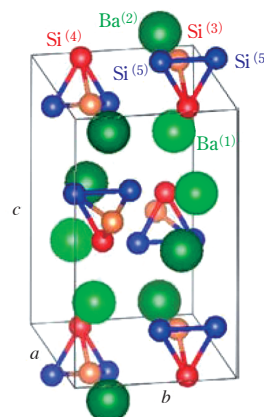
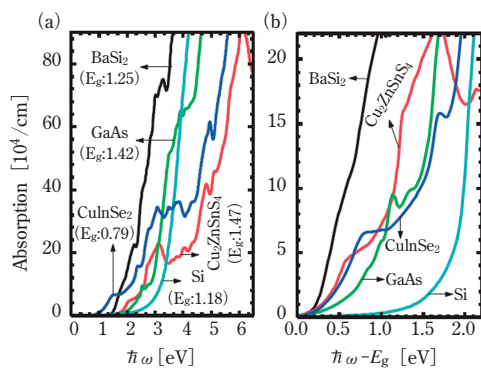


Fig. 1 BaSi<sub>2</sub> crystal structure

\* 1 筑波大学数理物質系・物理工学域

\* 2 アドバンスドマテリアル研究所 無機電子材グループ



**Fig. 2** (a) Absorption spectra of  $\text{BaSi}_2$  (black),  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (red),  $\text{CuInSe}_2$  (blue),  $\text{GaAs}$  (green), and  $\text{Si}$  (cyan) calculated using HSE06 potential at (a) photon energy ( $\hbar\omega$ ) and (b)  $\hbar\omega - E_g$ . (b) Spectra are compared on an energy scale that has been shifted by  $E_g$ . This demonstrates that  $\text{BaSi}_2$  has a larger absorption coefficient than other conventional absorbers. Reproduced with permission from Ref. [4].

探る目的で、2001年よりこの材料に注目した<sup>[5]</sup>。BaとSiを独立に供給する分子線エピタキシー法による薄膜成長<sup>[6,7]</sup>、13族または15族元素のドーピングによるキャリア種およびキャリア密度の制御を実証し<sup>[8,9]</sup>、2016年には、p- $\text{BaSi}_2$ /n-Siヘテロ接合型太陽電池で10%に迫るエネルギー変換効率を達成した<sup>[10-12]</sup>。その後、分光感度を評価指標に用いて $\text{BaSi}_2$ 膜の光吸収層としての高品位化に取り組みながら<sup>[2,3]</sup>、イオン注入法でp型およびn型制御した $\text{BaSi}_2$ によるヘテロ接合太陽電池を実証した<sup>[13,14]</sup>。 $\text{BaSi}_2$ 膜で得られる光電流密度で比べると、最近の5年間で約200倍の向上を達成している。これは、禁制帯に形成されるキャリアの再結合中心についての理解が進んだことで、それを回避すべく取り組んできたためである。試料に含まれる欠陥種についても理解が進み、膜中に含まれる酸素を考慮することで、電子スピン共鳴法およびフォトルミネッセンス法で得られる実験結果を、欠陥の構造を含めて第一原理計算で説明できる段階に到達している<sup>[15,16]</sup>。このように、理論と実験の両面から $\text{BaSi}_2$ の研究が格段に進んだ。

本稿では、スパッタ法によるガラス基板上への $\text{BaSi}_2$ 膜の形成<sup>[17,18]</sup>、さらには、光照射時に $\text{BaSi}_2$ 膜で発生したキャリアの取り出しに向けて、電子輸送層およびホール輸送層の候補材料について<sup>[19-21]</sup>、最近の研究成果を紹介する。なお、本技術は高効率薄膜太陽電池を実現することで、環境負荷低減に貢献するものである。

## 2. 実験

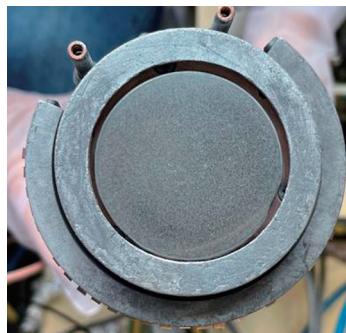
### [1] $\text{BaSi}_2$ スパッターゲットの作製

塊状バリウムとシリコンフレークを化学量論組成で秤量し、それらをアーク溶融法により溶融することでインゴットを作製した。インゴットは不活性ガス雰囲気下で乳鉢粉碎することで粉末にし、ホットプレス法を用いて焼結体を作製、さらに加工とボンディングを行って2インチターゲットを作製した。

### [2] 成膜方法

**Fig. 3**は、2インチの $\text{BaSi}_2$ ターゲットをRFスパッタカソードに取り付けた写真である。 $\text{BaSi}_2$ 膜にはSi空孔が入りやすいことが第一原理計算から<sup>[22]</sup>、また、 $\text{BaSi}_2$ 膜中のBaおよびSi原子数が化学量論比からズレると電子密度が増加することが実験から明らかになっている<sup>[23]</sup>。このため、 $\text{BaSi}_2$ ターゲットをスパッタした際に、基板に到達するSiおよびBa原子数の割合を調べた。Ar雰囲気下で圧力を3Paまで変えて、 $\text{BaSi}_2$ ターゲットにRFパワーを100W投入し、基板上での反応を避けるため、基板を室温に保持した状態で堆積し、堆積膜中のBa原子数とSi原子数の割合をラザフォード後方散乱法で調べた。その結果を**Fig. 4**に示す<sup>[24]</sup>。

**Fig. 4** (a)は、Ar圧力に対するBaとSi原子の割合である。Ba原子の割合は圧力の上昇にともない化学量論比の33.3%に近づくものの、**Fig. 4** (b)に示すように、堆積レートが減少する問題がある。このため、スパッタ法の特徴である高い堆積レートを保持しながら化学量論比を満たすには、圧力を0.5Pa程度に設定し、不足するBaを供給する必要がある。**Fig. 4** (a)は、 $\text{BaSi}_2$ ターゲット上にBa片を置いて同時スパッタすることで化学量論比を満たすことを示す。現在は、



**Fig. 3** Photograph of a 2-inch  $\text{BaSi}_2$  target.

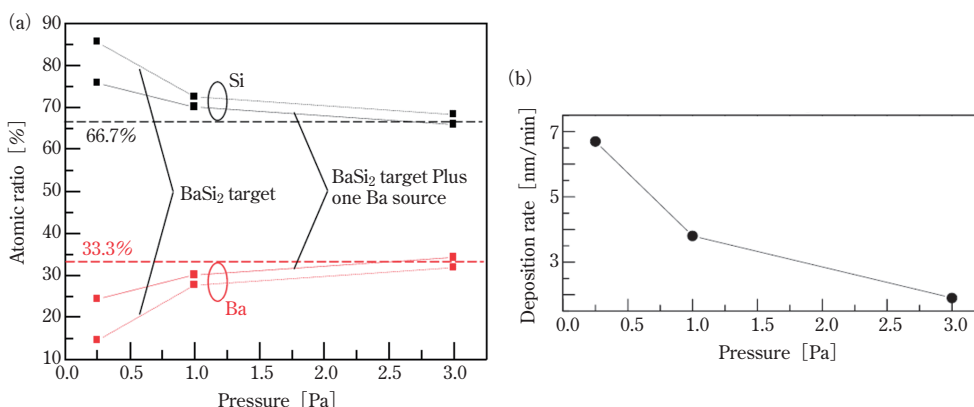


Fig. 4 (a) Ba (red) and Si (black) atomic ratios as a function of P for samples prepared without an additional Ba source (dotted lines) and those with one Ba source on the BaSi<sub>2</sub> target (solid lines). The broken lines are plotted as guides showing the Ba and Si atomic ratio of the BaSi<sub>2</sub> target. (b) Dependence of deposition rate of films sputtered at RT when only the BaSi<sub>2</sub> target is used. (a) and (b) are reproduced from Ref. [24].

BaSi<sub>2</sub> と Ba ターゲットの同時スパッタ法により、高い分光感度を示す高品質な BaSi<sub>2</sub> 膜の形成を実現している [17,18]。

### 3. 結果および考察

#### [1] Si 基板へ堆積した BaSi<sub>2</sub> 膜の評価

Fig. 5 は、600°C に加熱した n<sup>+</sup>-Si 基板に形成した BaSi<sub>2</sub> 膜の (a) X 線回折パターン (2θ 法) と (b) 532nm のレーザを用いて測定した Raman スペクトルである [25]。Ba への投入パワー (P<sub>Ba</sub>) を 30W に固定し、BaSi<sub>2</sub> への投入パワー (P<sub>BaSi</sub>) を 20 – 100W に変えて BaSi<sub>2</sub> 膜

を形成した。Fig. 5 (a) に示す通り、ランダム方位の多結晶 BaSi<sub>2</sub> 膜が形成されたといえる。Fig. 5 (b) の Raman スペクトルの A<sub>g</sub>, F<sub>g</sub>, E<sub>g</sub> は、BaSi<sub>2</sub> 中の Si 四面体由来の T<sub>h</sub> 対称性に由来する振動モードである [26]。これにより、確かに結晶性の BaSi<sub>2</sub> が形成できているといえる。Fig. 5 (c) には、これらの膜の分光感度スペクトルを示す。BaSi<sub>2</sub> 膜単層ではキャリア引き出しのための電場が無いいため、外部から 0.1V の電圧を印加した。BaSi<sub>2</sub> の禁制帯幅 1.3eV に相当する 950nm から短波長領域で分光感度が得られており、BaSi<sub>2</sub> の光生成キャリアの取り出しに成功したといえる。Fig. 5 (c) の分光感度の値は、分子線エピタキシー法で形成

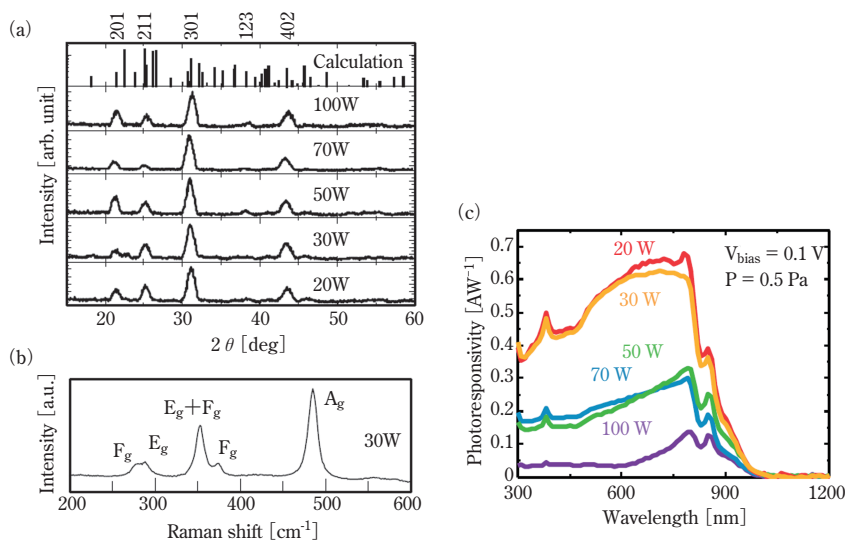


Fig. 5 (a) Gracing-incidence x-ray patterns of BaSi<sub>2</sub> films prepared with P<sub>Ba</sub>=30W and P<sub>BaSi</sub>=20-100W, (b) Raman spectrum of the sample at P<sub>BaSi</sub>=30W. (c) Photoreponse spectra of samples in (a) when 0.1 V was applied between top and bottom electrodes. Reproduced with permission from Ref. [25].

した BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜の結果と遜色ない値である。

## [2] BaSi<sub>2</sub>/Si ヘテロ接合型太陽電池の形成と評価

RF スパッタ法で BaSi<sub>2</sub> 膜を Si 基板に形成する場合、Si 基板にスパッタダメージを導入する心配がある。これを検証するため、スパッタ法で p-Si(111) 基板 (ホール密度  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) に膜厚 500nm の BaSi<sub>2</sub> 膜を堆積し、n-BaSi<sub>2</sub>/p-Si ヘテロ接合型太陽電池を作製し、太陽電池動作が得られるか否かを調べた<sup>[27]</sup>。

この試料を sample B とする。スパッタ法で形成する BaSi<sub>2</sub> 膜は n 型伝導を示し、電子密度は室温で  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  程度である。一方、同じ Si 基板を使って分子線エピタキシー法で電子密度  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub> 層を形成した、n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>/p-Si ヘテロ接合太陽電池 (sample C) と特性を比較した。n-BaSi<sub>2</sub>/p-Si ヘテロ界面では、BaSi<sub>2</sub> の電子親和力が 3.2eV<sup>[28]</sup> と Si の 4.0eV に比べて小さいことを反映して、電子およびホールの輸送を妨げるようにバンド不連続が存在する。このため、この構造は高効率を目指すのではなく、あくまで BaSi<sub>2</sub>/Si ヘテロ界面の良し悪しを検証するための構造である。Fig. 6 (a) に示すように、両試料とも電流電圧特性に整流性が明瞭に確認され、AM1.5 照射下で太陽電池動作が確認できる。スパッタ法で形成した sample B で短絡電流密度が sample C よりも小さいのは、BaSi<sub>2</sub> 側の空乏層が厚いため、光生成キャリアがヘテロ界面での障壁に阻まれて輸送されないためであ

る。このため、スパッタ法で BaSi<sub>2</sub> 膜を堆積する際に、基板に与えるダメージは今の段階では考慮する必要が無いといえる。

## [3] 絶縁基板上に堆積した BaSi<sub>2</sub> 膜の評価

スパッタ法で形成した BaSi<sub>2</sub> 膜のキャリア密度と移動度を評価するため、絶縁性の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(200nm) 膜を堆積した Si 基板を用いて、BaSi<sub>2</sub> 膜を形成した<sup>[18]</sup>。Fig. 7 は、600°C に加熱した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(200nm)/Si 基板に、 $P_{\text{BaSi}}=70\text{W}$  として、 $P_{\text{Ba}}$  を 0 – 80W と変えたときに得られた BaSi<sub>2</sub> 膜の (a)X 線回折パターン (2θ法) と (b) Raman スペクトルである。 $P_{\text{Ba}}$  が 0W のときに Fig. 7 (b) で  $520.2\text{cm}^{-1}$  に結晶 Si に由来する信号が見られるのは、Fig. 4 (a) で示したように、BaSi<sub>2</sub> ターゲットのスパッタのみでは Ba が不足するためである。このような方法で形成した多結晶 BaSi<sub>2</sub> 膜は、Fig. 7 (c) に示すように n 型を示し移動度は  $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を超える<sup>[18]</sup>。この値は、あらゆる半導体の中で、多結晶膜で得られる電子移動度として、極めて大きい値である。

## [4] ガラス基板上への BaSi<sub>2</sub> 膜の形成と評価

ガラス基板上に BaSi<sub>2</sub> 光吸収層を形成する場合、電流の取り出しのため、ガラス基板上に電極を形成し、その上に BaSi<sub>2</sub> 膜を形成する必要がある。BaSi<sub>2</sub> 膜は SiO<sub>2</sub> や ITO 等の酸化膜上に形成しようとする、Ba または Si が酸素と結びつき易いため BaSi<sub>2</sub> 膜の形成が困難になる<sup>[17,29]</sup>。そこで、化学的に安定で電気抵抗率

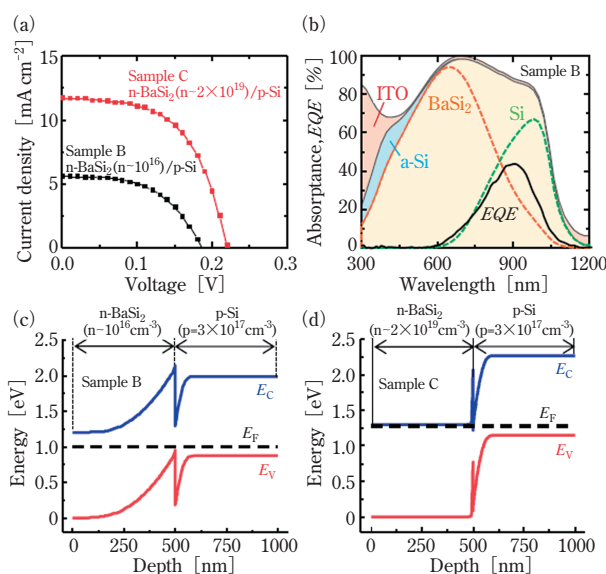


Fig. 6 (a) *J*-*V* characteristics under AM1.5 illumination on sample B (n-BaSi<sub>2</sub>/p-Si) and sample C (n<sup>+</sup>-BaSi<sub>2</sub>/p-Si). (b) EQE spectrum (black bold line) of sample B. Contributions of ITO, a-Si, BaSi<sub>2</sub>, and p-Si absorptances are simulated using GENPRO4 software. Calculated band alignments by AFORS-HET for (c) sample B and (d) sample C. Reproduced with permission from Ref. [27].

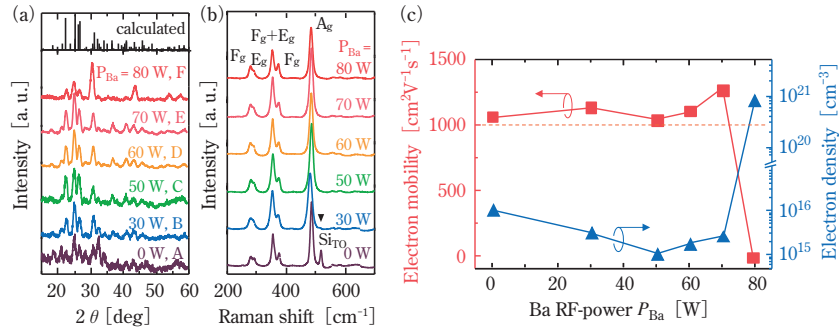


Fig. 7 (a) Gracing-incidence x-ray patterns of BaSi<sub>2</sub> films on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si substrate, prepared with P<sub>BaSi</sub>= 70W and P<sub>Ba</sub>=0–80W, (b) Raman spectra and (c) electron concentration and mobility of the samples in (a). Reproduced with permission from Ref. [18].

も低い TiN 膜を電極として選んだ。Fig. 8 (a) (b) に、ガラス基板上に堆積した ITO 膜および TiN 膜上に、スパッタ法で得られた膜の Raman スペクトルおよび光学顕微鏡像を示す<sup>[17]</sup>。TiN 膜上では、BaSi<sub>2</sub> 中の Si 四面体由来の T<sub>h</sub> 対称性をベースとする振動モードである A<sub>g</sub>, E<sub>g</sub>, F<sub>g</sub> モードが Raman 測定で確認されるのに対し、ITO 上では酸化が進み BaSi<sub>2</sub> の形成が確認されず、表面が荒れている。このことから TiN が BaSi<sub>2</sub> と酸素の反応を防いでいるといえる。TiN を下地電極とすることで、Fig. 8 (c) で示すように BaSi<sub>2</sub> エピタキシャル膜に匹敵する分光感度も得られている。

[5] ガラス基板上薄膜太陽電池に向けて

デバイス化に向けて残る大きな課題はデバイス内にキャリア分離機構を形成することである。BaSi<sub>2</sub> はこれまでも BaSi<sub>2</sub> ホモ接合太陽電池での動作に取り組んできたが<sup>[30]</sup>、BaSi<sub>2</sub> は光吸収係数が極端に大きいため、欠陥の多い表面側で寄生吸収が大きいことが分かっ

ている<sup>[31]</sup>。このため、禁制帯幅の大きな半導体を光入射側に設置することが不可欠といえる。そこで、Fig. 9 に示すような BaSi<sub>2</sub> とのヘテロ界面での伝導帯バンド不連続および価電子帯バンド不連続を利用するホール輸送層 (HTL) および電子輸送層 (ETL) によりキャリアの分離を計画している。Fig. 9 に真空準位を基準にして BaSi<sub>2</sub> と種々の材料のバンドアライメントを示す。NiO<sub>x</sub> 等の酸化物は、酸素の組成により電子親和力や禁制帯幅が変わるため、注意が必要である。この図より、光照射時に BaSi<sub>2</sub> で発生した電子は、例えば、a-SiC/TiN の方向へ輸送されると期待できる<sup>[20]</sup>。一方、ホールの輸送については、ホール輸送層内の欠陥準位を介した輸送になるため、どの材料が BaSi<sub>2</sub> と相性が良いかは、堆積方法等にも依存すると考えられ、実際に作って評価しなければ分からない。過去に MoO<sub>x</sub>/n-BaSi<sub>2</sub> において、MoO<sub>x</sub> のホール輸送層としての可能性を検討したことがある<sup>[32]</sup>。MoO<sub>3</sub> は、仕事関数が 6–7eV と大きいため、BaSi<sub>2</sub> とヘテロ接合を

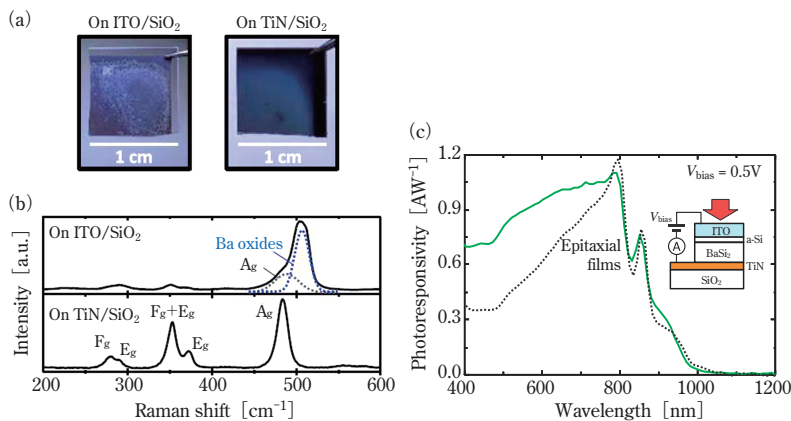


Fig. 8 (a) Optical photographs of sputter-deposited film on ITO/SiO<sub>2</sub>, and on TiN/SiO<sub>2</sub>. (b) Raman spectra of samples in (a). (c) Photoreponse spectra of sputter-deposited BaSi<sub>2</sub> films and BaSi<sub>2</sub> epitaxial films. Reproduced with permission from Ref. [17].

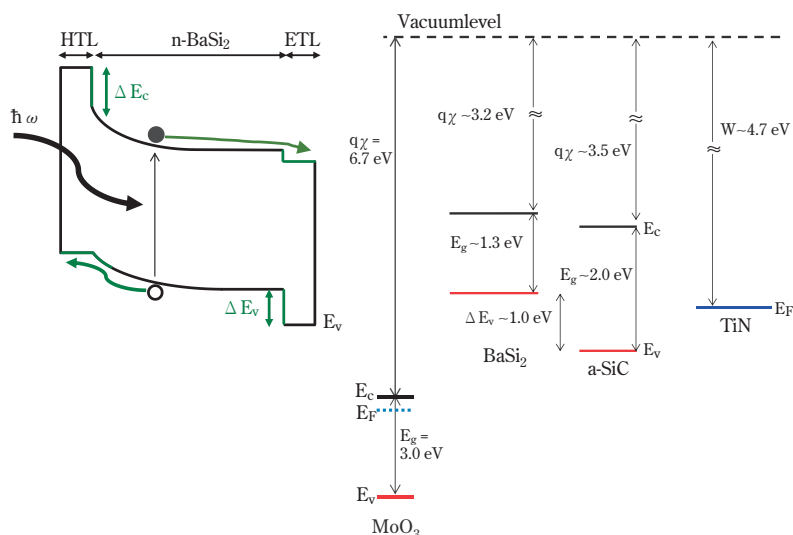


Fig. 9 Schematic band structure of an HTL/BaSi<sub>2</sub>/ETL solar cell, and the band alignment of candidate materials with respect to the vacuum level.

形成した場合、BaSi<sub>2</sub>内に大きな内蔵電位を形成すると期待されるため、この材料を中心に検討する計画である。

#### 4. 結言および今後の展望

BaSi<sub>2</sub>は光吸収係数が大きく、少数キャリア拡散長も薄膜太陽電池材料としては十分長く、光吸収層としては申し分ない特性をもつ。光吸収層としての高品位化も達成されたため、残る課題はデバイス内に光生成キャリアの分離機構を形成することに絞られる。真空蒸着法またはスパッタ法でこれらの酸化膜を堆積し、紫外線光電子分光法により堆積した膜のイオン化エネルギーを、また、分光エリプソメトリーにより光学吸収端を求めることで、BaSi<sub>2</sub>とのバンドアライメントを確認しながら研究を進める計画である。BaSi<sub>2</sub>は電子親和力が3.2eVと小さいため、ホール輸送層との接合により、BaSi<sub>2</sub>膜内に光生成キャリア分離のための大きな内蔵電場の形成が期待できる。今後の進展が楽しみである。

#### 5. 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究A(No.18H03767, 21H04548)で行われものです。Raman測定は、筑波大学マテリアル先端リサーチインフラ(ARIM)の共用装置を使っていられたものです。BaSi<sub>2</sub>のような珍しい材料で高効率な薄膜太陽電池を目指す段階まで研究を推進できたのは、多くの共同

研究者のご協力によるもので、深く感謝申し上げます。博士課程学生の派遣を介して有益なアドバイスをいただくIsabella教授(Delft University of Technology)、キャリア再結合過程の理解と一緒に取り組む今井基晴博士(NIMS)、Gambarelli博士(University of Grenoble Alpes)に深く感謝します。本稿の実験データは、現在および過去の共同研究者、研究室メンバーによるものです。

#### 参考文献

- [ 1 ] T. Suemasu, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 07JA01 (2015).
- [ 2 ] T. Suemasu and N. Usami, J. Phys. D **50**, 023001 (2017).
- [ 3 ] T. Suemasu and D.B. Migas, Phys. Status Solidi A **219**, 2100593 (2022).
- [ 4 ] M. Kumar, N. Umezawa, and M. Imai, Appl. Phys. Express **7**, 071203 (2014).
- [ 5 ] T. Nakamura, T. Suemasu, K. Takakura, F. Hasegawa, A. Wakahara, and M. Imai, Appl. Phys. Lett. **81**, 1032 (2002).
- [ 6 ] Y. Inomata, T. Nakamura, T. Suemasu, and F. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L478 (2004).
- [ 7 ] R. Takabe, K. Nakamura, M. Baba, W. Du, M.A. Khan, K. Toko, M. Sasase, K.O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 04ER04 (2014).
- [ 8 ] M. Kobayashi, Y. Matumoto, Y. Ichikawa, D. Tsukada, and T. Suemasu, Appl. Phys. Express **1**,

- 051403 (2008).
- [9] M.A. Khan, K. Nakamura, W. Du, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 252104 (2014).
- [10] D. Tsukahara, S. Yachi, H. Takeuchi, R. Takabe, W. Du, M. Baba, Y. Li, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 152101 (2016).
- [11] S. Yachi, R. Takabe, K. Toko, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 072103 (2016).
- [12] T. Deng, T. Sato, Z. Xu, R. Takabe, S. Yachi, Y. Yamashita, K. Toko, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Express* **11**, 062301 (2018).
- [13] S. Aonuki, S. Narita, K. Takayanagi, A. Iwai, Y. Yamashita, K. Toko, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, SD1017 (2023).
- [14] S. Aonuki, Y. Yamashita, G. Limodio, S. Narita, K. Takayanagi, A. Iwai, K. Toko, M. Zeman, O. Isabella, and T. Suemasu, *Prog. Photovoltaics*. in press.
- [15] 佐藤琢磨 筑波大学博士論文 2020年3月
- [16] Y. Cao, J.-M. Mouesca, S. Gambarelli, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, SD1009 (2023).
- [17] R. Koitabashi, T. Nemoto, Y. Yamashita, M. Mesuda, K. Toko, and T. Suemasu, *J. Phys. D* **54**, 135106 (2021).
- [18] R. Koitabashi, K. Kido, H. Hasebe, M. Mesuda, K. Toko, and T. Suemasu, *AIP Adv.* **12**, 045120 (2022).
- [19] Y. Yamashita, K. Takayanagi, K. Gotoh, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, *ACS Appl. Mater. Inter.* **14**, 13828 (2022).
- [20] R. Du, S. Aonuki, H. Hasebe, K. Kido, H. Takenaka, K. Toko, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, SD1015 (2023).
- [21] H. Takenaka, H. Hasebe, K. Kido, R. Koitabashi, M. Mesuda, K. Toko, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, SD1011 (2023).
- [22] M. Kumar, N. Umezawa, W. Zhou, and M. Imai, *J. Mater. Chem. A* **5**, 25293 (2017).
- [23] R. Takabe, T. Deng, K. Kodama, Y. Yamashita, T. Sato, K. Toko, and T. Suemasu, *J. Appl. Phys.* **123**, 045703 (2018).
- [24] S. Matsuno, R. Takabe, S. Yokoyama, K. Toko, M. Mesuda, H. Kuramochi, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Express* **11**, 071401 (2018).
- [25] T. Nemoto, R. Koitabashi, M. Mesuda, K. Toko, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Express* **13**, 085511 (2020).
- [26] H. Hoshida, T. Suemasu, and Y. Terai, *Defects and Diffusion Forum* **386**, 43 (2018).
- [27] T. Nemoto, S. Aonuki, R. Koitabashi, Y. Yamashita, M. Mesuda, K. Toko, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Express* **14**, 051010 (2021).
- [28] T. Suemasu, K. Morita, M. Kobayashi, M. Saida, and M. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L519 (2006).
- [29] K. Morita, M. Kobayashi, and T. Suemasu, *Thin Solid Films* **515**, 8216 (2007).
- [30] M. Kodama, Y. Yamashita, K. Toko, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Express* **12**, 041005 (2019).
- [31] Y. Yamashita, C.M.R. Tobon, R. Santbergen, M. Zeman, O. Isabella, and T. Suemasu, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **230**, 111181 (2021).
- [32] W. Du, R. Takabe, M. Baba, H. Takeuchi, K.O. Hara, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 122104 (2015).

