Cu₂ZnSnS₄ 太陽電池の高変換効率化を目指した 硬 X 線光電子分光法によるエネルギーバンド位置測定

片岡恵太・田島 伸・梅原密太郎・高橋直子・磯村典武・北住幸介・木本康司

(株)豊田中央研究所 ☎ 480-1192 愛知県長久手市横道 41-1

(2017 年 6 月 12 日受付 ; 2017 年 7 月 4 日掲載決定)

Measurements of Energy Band Positions Using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy Aimed at Achieving High Conversion Efficiency Cu₂ZnSnS₄ Photovoltaic Cells

Keita KATAOKA, Shin TAJIMA, Mitsutaro UMEHARA, Naoko TAKAHASHI, Noritake ISOMURA,
Kosuke KITAZUMI and Yasuji KIMOTO

Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., 41-1 Yokomichi, Nagakute, Aichi 480-1192

(Received June 12, 2017 ; Accepted July 4, 2017)

For the Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) photovoltaic (PV) cells with a common structure of the window-layer (WL)/buffer-layer (BL)/absorbing-layer (AL), the band offset and band slope were measured by hard x-ray photoelectron spectroscopy. In view of the efficient transport of photo-excited free-electrons from CZTS-ALs to WLs via CdS-BLs, the conversion efficiency of the PV cells would be significantly affected by the band offset at BLs/ALs interface and the band slope in BLs. For the CZTS PV cells with a relatively high conversion efficiency of 9.4%, the conduction band offset at CdS-BLs/CZTS-ALs interface was estimated to be 0.1 ± 0.1 eV with a cliff-type, and the band slope in CdS-BLs was estimated to be 0.5 ± 0.1 eV (downward slope to WLs) in the case of ZnO : Ga-WL. Absence of CB barrier at BLs/ALs interface and larger downward band slope in BLs to WLs are essential for higher conversion efficiency of the CZTS PV cells.

KEYWORDS : photovoltaic cells, Cu₂ZnSnS₄, buffer layer, band offset, hard x-ray photoelectron spectroscopy

1. は じ め に

Cu₂ZnSnS₄ (CZTS), Cu₂(In, Ga)Se₂ (CIGS), CdTe などの化合物半導体を吸収層 (absorbing-layer, AL) に用いた太陽電池は、多結晶系の化合物薄膜太陽電池に分類される。特にその中でセル変換効率が 20% を超える¹⁾ CIGS や CdTe 太陽電池は既に製品化されている。一方 CZTS 太陽電池は、希少元素や有毒元素を含まないことや、太陽光の変換に適した 1.4 eV のバンドギャップを有する利点により、次世代太陽電池として期待されている。しかしながらセル変換効率が最高で 9.5% と未だ低いため¹⁾、製品化に向けた変換効率向上のための研究が進められている^{1~8)}。

これら多結晶系の化合物薄膜太陽電池セルは、一般的に Fig. 1 に示す層構造を有する。金属的な窓層 (window-layer, WL) は太陽光を透過させる透明電極である。半絶縁的なバッファ層 (buffer-layer, BL) には主

Fig. 1. The common structure of compound semiconductor photovoltaic cells.

にCdSが用いられるが^{9~12)}、これはWLとALの直接接合時の界面でのキャリアのクエンチ抑制などの役割を有し、ALからの効率的なキャリア取出しのために不可欠である。WLとBLを介して入射した太陽光により、p型半導体であるCZTS-AL内に光励起キャリアが生成される。光励起キャリアのうち自由電子がCdS-BLを介して上部電極 (upper-electrode) まで輸送されることになる。自由電子の輸送効率をエネルギーバンド (以下バンドとする) として考えたとき、CdS-BL/CZTS-AL界面での伝導帯 (conduction band, CB) の不連続性 (バンドオフセット) やCdS-BL内の電界 (バンドの傾き) が重要であることがわかる。

本研究では、硬X線光電子分光法 (hard x-ray photo-electron spectroscopy, HAXPES) を用いて、多層構造を有するCZTS太陽電池におけるCdS-BL/CZTS-AL界面のCBオフセットと、WLとALに挟まれたCdS-BL中のバンドの傾きを評価した^{13,14)}。X線光電子分光法 (XPS) は、バンドの位置を直接的に測定できるため有用である。しかしながら表面分析法として広く用いられている従来のXPS、つまりX線管から発せられるAl K α 線 (1.4866 keV) やMg K α 線 (1.2536 keV) を励起源に用いた場合では、分析深さが小さいため多層構造の評価には不向きであった。このような軟X線励起に対して、近年の放射光や光電子分析器の技術的進展により、硬X線励起であるHAXPESの利用が進んでいる。HAXPESでは光電子の高運動エネルギー化により、従来のXPSに比べて分析深さが大きいこと、実際の太陽電池セルに近い構造について埋もれた界面や層を非破壊で評価可能である。

評価に用いた試料は9.4%の高い変換効率を有するCZTS太陽電池セル⁸⁾と同じプロセスで作製されたCdS-BL/CZTS-AL構造またはWL/CdS-BL/CZTS-AL構造である。高い変換効率を示す理由を明らかにし、さらなる変換効率向上のための指針を得ることを目的とした。

2. 実 験

膜厚が約700 nmのCZTS-ALはCZTSプリカーサをH₂Sガスで硫化処理を行うことで作製した。膜厚が5 nmまたは100 nmのCdS-BLは化学溶液析出法によりCZTS膜上に堆積し、窒素雰囲気中で200°Cの熱処理を行った。膜厚が5 nmのCdS層についてオージェ電子分光法により連続膜であることを確認した。Van der Pauw法により求めたCZTS膜とCdS膜のキャリア濃度は、それぞれ約 10^{17} cm^{-3} 、感度限界以下 ($<10^{17} \text{ cm}^{-3}$) だった¹³⁾。試料作製プロセスの詳細については既報⁷⁾を参照されたい。CdSのないCZTS試料とCdS(100 nm)/CZTS

試料は、それぞれCZTSとCdSの標準試料として用い、CdS(5 nm)/CZTS試料は界面バンドオフセット評価のための試料として用いた。さらにCdS(5 nm)/CZTS試料上に太陽電池セルと同じWLを堆積させた試料を作製した。WLは膜厚が8 nmのGaドーパ (5.7 wt.%) ZnOであり、スパッタにより堆積した。ZnO:Gaのキャリア濃度は約 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ だった。

HAXPES測定はSPring-8, BL46XUとBL47XUにて実施した。励起X線のエネルギーは8 keVとし、光電子分析器はSCIENTA社R4000を使用した。得られた光電子スペクトルのエネルギー較正はAu薄膜の標準試料を用いて実施し、Auのフェルミ端のエネルギーを束縛エネルギーで0 eVと定義した。

3. 結果と考察

3.1 バンド位置測定に対するX線照射の影響

HAXPES測定時には試料にX線を照射するが、これにより試料内部には励起キャリアが生成される。たとえば、表面または界面でバンドが曲がっており空乏化した状態を考えたとき、空乏領域ではキャリアが掃き出されているので励起キャリアの影響が大きく、バンドがフラット化してしまう可能性が考えられる。半導体のバンド位置に対する励起キャリアの影響は、もともとのキャリア濃度やキャリアの再結合速度などによって変わるが、励起キャリアの影響が存在する場合にはもともとのバンド位置を正しく測定することができない。また外部光電効果により試料が帯電する、いわゆるチャージアップ現象も正しいバンド位置測定を困難にする。これらの理由により、バンド位置測定時にはX線照射の影響の有無を慎重に判断する必要がある。

バンド位置が正しく測定できているか確認する方法の一つは、入射するX線の強度を下げた場合に光電子ピークがシフトしないことを確認することである。バンド位置が影響を受けている場合には、X線強度 (励起キャリア密度) を変えるとバンド位置の変化量やチャージアップの大きさが変わるので、ピークがシフトするはずである。WL/CdS(5 nm)/CZTS試料ではX線強度を下げてCu2p_{3/2}とCd3d_{5/2}ピークはシフトせず、バンド位置が正しく測定可能であると判断した。一方CdS(5 nm)/CZTS試料ではX線強度を下げた場合に、Cu2p_{3/2}とCd3d_{5/2}ピークはともに低束縛エネルギー側へ平行にシフトした。これはバンド位置がX線照射により変化していることを示しており、この試料では絶対的なバンド位置測定は困難である。しかしながらCu2p_{3/2}とCd3d_{5/2}ピークのエネルギーシフトが連動しており、CZTS-ALとCdS-BL間の相対的なバンド位置は変化し

ていないことから、フェルミ準位の位置は決定できないが CZTS-AL と CdS-BL の相対的なバンド位置であれば測定可能であると判断した。

3.2 CdS-BL/CZTS-AL 界面のバンドオフセット

HAXPES を用いて CdS-BL/CZTS-AL 界面の価電子帯 (valence band, VB) オフセット (E_{VBO}) を評価した。CdS と CZTS のバンドギャップは、それぞれ 2.4 eV, 1.4 eV とわかっている¹³⁾、HAXPES により E_{VBO} が得られれば、CB オフセット (E_{CBO}) を求めることができる。

一般的な E_{VBO} の評価方法の詳細は既報¹⁵⁾を参照されたい。Fig. 2 (a) に CZTS 標準試料, Fig. 2 (b) に CdS 標準試料にて得られた光電子スペクトルを示す。VB スペクトルの立ち上がり位置は一般的に用いられる直線外挿法により求めた¹⁶⁾。CZTS における $Cu2p_{3/2}$ ピークと VB 立ち上がり位置の差 (ΔE_{CZTS}) は 931.67 ± 0.05 eV, CdS における $Cd3d_{5/2}$ ピークと VB 立ち上がり位置の差 (ΔE_{CdS}) は 403.35 ± 0.05 eV であった。VB 立ち上がり位置の不確定さより、誤差範囲は ± 0.05 eV とした。

E_{VBO} を求めるために、内殻準位のピーク位置と VB 立ち上がり位置は常に連動すること、また ΔE_{CZTS} と ΔE_{CdS} はそれぞれ物質固有であることを利用する。界面を含む CdS (5 nm)/CZTS 試料で得られた $Cu2p_{3/2}$ ピーク (932.14 eV) と $Cd3d_{5/2}$ ピーク (404.94 eV) を用いて、 E_{VBO} は、 $(404.94 - \Delta E_{CdS}) - (932.14 - \Delta E_{CZTS}) = 1.1 \pm 0.1$ [eV] と見積もられた。CdS と CZTS のバンドギャップを用いて Fig. 3 (a) に示すバンド図が得られ、 E_{CBO} は 0.1 ± 0.1 eV となった。これはいわゆるクリフ型のオフセットであり、CZTS-AL で生成した自由電子は界面のエネルギー障壁なしに CdS-BL へ輸送されると考えられる。ここで評価した試料は 9.4% の高い変換効率を有する CZTS 太陽電池セル⁸⁾と同じプロセスで作製されたものであり、クリフ型のエネルギー障壁のない CB オフセットが高い変換効率の要因の一つと考えられる。

別の方法で VB オフセットを評価した例についても紹介したい¹³⁾。CdS (5 nm)/CZTS 試料, CdS 標準試料, CZTS 標準試料にて VB スペクトルを取得し、それぞれ $VB_{CdS/CZTS}(E)$, $VB_{CdS}(E)$, $VB_{CZTS}(E)$ とする。CdS (5 nm)/CZTS 試料で得られた $VB_{CdS/CZTS}(E)$ では CdS と CZTS 両方から放出された光電子が含まれるので、 $VB_{CdS}(E)$ と $VB_{CZTS}(E)$ の重ね合わせで表現できるはずである。そこで $VB_{CdS}(E)$ と $VB_{CZTS}(E)$ について、それぞれのエネルギーシフトを含む線形結合を考慮し、次式により $VB_{CdS/CZTS}(E)$ に対してフィッティングを行った。

$$VB_{CdS/CZTS}(E) = a \times VB_{CdS}(E + b) + c \times VB_{CZTS}(E + d) \quad (1)$$

Fig. 2. Photoelectron spectra of (a) the CZTS standard sample ($Cu2p_{3/2}$ and VB region) and of (b) CdS standard sample ($Cd3d_{5/2}$ and VB region).¹⁴⁾

Fig. 3. (a) Energy band diagram of the CdS/CZTS interface determined by HAXPES. (b) Assumed band diagram and corresponding $Cd3d_{5/2}$ photoelectron spectrum of the ZnO:Ga/CdS/CZTS sample.¹⁴⁾

a, b, c, d はそれぞれフィッティングパラメータである。Fig. 4 にフィッティング結果を示す。標準試料にて得られた $VB_{CdS}(E)$ と $VB_{CZTS}(E)$ を用いて $VB_{CdS/CZTS}(E)$ が良く再現しており、これにより E_{VBO} は 1.0 ± 0.1 eV と見積もられた。この値は Fig. 3 (a) で示された前述の評価結果と誤差範囲内で一致している。Fig. 4 で示した VB スペクトルの線形結合を用いた E_{VBO} 評価方法は、たとえば上層と下層の元素が同じでそれぞれの内殻ピーク位置を決定できない場合などに有用である。

3.3 CdS-BL 内のバンドの傾き

ショットキーモデルによると、WL/CdS (5 nm)/CZTS 試料では WL の仕事関数 (ϕ_{WL}) と CZTS の電子親和力の差に起因した電界が発生する。これによって生じる CdS-BL 内にバンドの傾きが生じると考えられる。CdS-BL 内のバンドの傾き量 (ΔE_{slp}) を HAXPES により評価した。

Fig. 4. VB spectra of the CdS (5 nm)/CZTS sample (gray bold line), CdS standard sample (black bold line), and CZTS standard sample (black dotted line). Black fine line indicates the fitting result. Inset shows a magnification of the onset of VB spectra.

一般的に、平坦な膜内における深さ方向のバンドの傾きは角度分解 HAXPES 法により分析深さを変えながらバンド位置の変化を測定することで評価できる¹⁷⁾。一方 CZTS 膜の表面は平坦ではないため角度分解法は適用できない。そこで内殻準位のピークシフトが ΔE_{slp} に依存することを利用した評価法を試みた。

Fig. 3 (b) に ZnO : Ga (8 nm)/CdS (5 nm)/CZTS 試料の想定されるバンド図と、それに対応する Cd3d_{5/2} ピークの模式図を示す。CdS-BL/CZTS-AL 界面のバンドオフセットは 3.2 節で得られた値 (Fig. 3 (a)) と同じであると考えられる。半絶縁的な CdS-BL のキャリア濃度は 10^{17} cm^{-3} 以下であるので、 ϕ_{WL} と CZTS の電子親和力の差に起因して発生した電界により、CdS-BL 内のバンドの傾きは直線的になると考えられる。このバンドの傾きにより、Cd3d_{5/2} スペクトルはピークシフトとピークの広がりを生じることになる。

まず Cd3d_{5/2} スペクトルのピークの広がりを評価した結果を示す。Fig. 5 に CZTS 標準試料または CdS 標準試料に対する各試料の Cu2p_{3/2} と Cd3d_{5/2} ピークの半値全幅 (full width at half maximum, FWHM) の差を示す。WL が存在しないためバンドの傾きが生じていないと考えられる CdS (5 nm)/CZTS 試料では Cd3d_{5/2} ピークは広がっていないが、ZnO : Ga (8 nm)/CdS (5 nm)/CZTS 試料では Cd3d_{5/2} ピークは明らかに広がっていた。この結果から ZnO : Ga (8 nm)/CdS (5 nm)/CZTS 試料ではバンドの傾きが生じていることが定性的に理解できる。一方 Cu2p_{3/2} ピークの FWHM はどの試料でもほとんど変化がないことを確認した。

次に Cd3d_{5/2} ピークのシフトから定量的に ΔE_{slp} を算出することを試みた。Fig. 3 (b) で示されるように、 ΔE_{slp} に対応した Cd3d_{5/2} ピークのシフトは CdS (5 nm)/

Fig. 5. Differences in the full width at half maximum (FWHM) of the Cu2p_{3/2} (cross marks) and the Cd3d_{5/2} (open squares) peaks of each sample with reference to the standard samples.¹⁴⁾

CZTS 試料 (Fig. 3 (a)) を基準としたときの Cu2p_{3/2} と Cd3d_{5/2} ピーク位置の差のシフト (ΔE_{shift}) として定義される。 ΔE_{slp} と ΔE_{shift} の関係がわかれば ΔE_{shift} を測定することで ΔE_{slp} を求めることができる。

測定される Cd3d_{5/2} ピークは CdS-BL の異なる深さから放出された Cd3d_{5/2} ピークの重ね合わせである。各深さ x から放出された Cd3d_{5/2} ピークの位置は、バンドの傾きが直線であると仮定すれば、 ΔE_{slp} と CdS 層の膜厚から簡単に求めることができる。一方、各深さ x から放出された Cd3d_{5/2} ピークの強度は、 x に対応した光電子の減衰 ($I(x)$) を考慮しなければならない。 $I(x)$ は CdS 内の Cd3d_{5/2} 光電子の非弾性平均自由行程 (inelastic mean free path, IMFP) λ_{CdS} ($\sim 12 \text{ nm}$)¹⁸⁾ を用いて、 $I(x) = \exp(-x/(\lambda_{CdS} \sin \theta))$ により計算できる。 θ は光電子の脱出角 (試料表面からの角度として定義する) であるが、試料が平坦ではないので一定値にならない。そこで原子間力顕微鏡 (atomic force microscope, AFM) を用いて試料表面の勾配の分布を実測し (Fig. 6 (a))、これを用いて $I(x)$ を算出した (Fig. 6 (b))。得られた光電子の減衰曲線 $I(x)$ と x に依存した Cd3d_{5/2} ピークの位置、さらにバンドの傾きのない CdS 標準試料で得られた Cd3d_{5/2} スペクトルを用いて、 ΔE_{slp} を変えたときの Cd3d_{5/2} ピークをシミュレートした (Fig. 6 (c))。バンドの傾きが生じた場合にピーク形状が非対称にならないのは、試料が平坦ではないことに加え CdS-BL の膜厚 (5 nm) が λ_{CdS} ($\sim 12 \text{ nm}$) より小さいことにも起因していると考えられる。ここで ΔE_{slp} の符号について、WL へ向かって下向きのバンドの場合に正と定義する。Fig. 6 (d) は、Fig. 6 (c) から得られた ΔE_{slp} と ΔE_{shift} の関係をプロットしたものであり、結果として $\Delta E_{slp} = 1.79 \Delta E_{shift}$ の関係を得ることができた。

CdS (5 nm)/CZTS 試料と ZnO : Ga (8 nm)/CdS (5 nm)/CZTS 試料における Cu2p_{3/2} と Cd3d_{5/2} ピーク位置の差はそれぞれ 527.20 eV, 526.90 eV であった。したがって

Fig. 6. (a) Distribution of the surface inclination obtained from atomic force microscope (AFM) images of the CdS (5 nm)/CZTS sample. The inset shows a typical AFM image. (b) Calculated $I(x)$ -curve using (a) for the Cd3d_{5/2} photoelectrons in the CdS layer. $I(x)$ was normalized by $I(0)$. (c) Simulated Cd3d_{5/2} peaks depending on the ΔE_{slp} . (d) Relationship between ΔE_{shift} and ΔE_{slp} .¹⁴⁾

Fig. 7. (a) Photoelectron spectrum of Cd3d_{5/2} for the ZnO:Ga (8 nm)/CdS (5 nm)/CZTS sample (dots), and simulated peak in the condition of $\Delta E_{shift} = 0.30$ [eV] (gray line). The peak was calibrated by the Cd3d_{5/2} peak of the CdS (5 nm)/CZTS sample. (b) Band diagram with WLs of Pt, Al, In, and ZnO:Ga on the CdS/CZTS sample.¹⁴⁾

ΔE_{shift} は $527.20 - 526.90 = 0.30$ [eV] となった。**Fig. 7** (a) で示すように $\Delta E_{shift} = 0.30$ [eV] の場合にシミュレートされた Cd3d_{5/2} ピークは実験結果と良く一致した。 ΔE_{slp} は $1.79 \times 0.30 = 0.5 \pm 0.1$ [eV] と見積もられ、ZnO:Ga に向かって下向きバンドの傾きが生じていることがわかった。ただし Cd3d_{5/2} ピーク形状は高束縛エネルギー側に裾を引いていることから、バンドの傾きは一定ではなく表面側でバンド曲がりが大きくなっている可能性がある。

ΔE_{slp} と ϕ_{WL} の関係を調査するため、異なる ϕ_{WL} を有する (Pt, Al, or In)/CdS (5 nm)/CZTS 試料を作製し、前述と同様の解析を行った。結果として ΔE_{slp} は Pt,

Al, In に対してそれぞれ -0.1 , 0.1 , 0.4 ± 0.1 eV となった。Pt, Al, In に対する ϕ_{WL} の文献値はそれぞれ 5.65, 4.28, 4.12 eV である¹⁹⁾。また ZnO:Ga に対する ϕ_{WL} は 3.3~4.6 eV である^{20~22)}。我々の ZnO:Ga 膜について、光電子収量法により測定したイオン化ポテンシャルは 7.4 eV であり、3.37 eV のバンドギャップを考慮すると ϕ_{WL} は 4.0 eV となる。Pt, Al, In に対する ϕ_{WL} の文献値と ZnO:Ga 膜に対する ϕ_{WL} の実験値に関して、HAXPES で得られた ΔE_{slp} と比較すると、 ϕ_{WL} が小さいほど WL に向かって下向きバンドの傾きが大きくなることがわかった。これはショットキーモデルで予想されるバンドの傾きの変化と定性的に一致している。

Fig. 7 (b) に異なる WL について得られたバンド図を示す。ZnO:Ga の場合は比較的大きな ΔE_{slp} を示しており、CZTS-AL 内で励起された自由電子は CdS 内の電界により効率良く ZnO:Ga まで輸送されることが期待できる。より小さな ϕ_{WL} を有する WL を用いることで、CdS 内で WL に向かって大きな下向きバンドの傾きが形成され、太陽電池セルのさらなる変換効率向上が期待できる。

4. ま と め

9.4% の高い変換効率を有する CZTS 太陽電池セル⁸⁾と同じプロセスで作製された試料について、CdS-BL/CZTS-AL 界面のバンドオフセットと、WL と AL に挟まれた CdS-BL 中のバンドの傾きを HAXPES により評価した。CdS-BL/CZTS-AL 界面の CB オフセットはクリフ型の 0.1 ± 0.1 eV となった。高い変換効率を有する太陽電池セルでは CZTS-AL で生成した自由電子は界面のエネルギー障壁なしに CdS-BL へ輸送されると考えられる。CdS-BL 内のバンドの傾きは ϕ_{WL} が小さいほど WL へ向かって下向きバンドの傾きが大きくなることを実証した。この結果から、より小さな ϕ_{WL} を有する WL を用いることで、太陽電池セルのさらなる変換効率向上が期待できる。

謝 辞

HAXPES 測定は公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) の支援のもと SPring-8, BL46XU と BL47XU (課題番号: 2010A1713, 2010B1781, 2014A1312) において実施した。本実験にあたり、池永英司、孫珍永、町田雅武の各氏にお世話になりました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D.

- Dunlop, D.H. Levi and A.W.Y. Ho-Baillie : *Prog. Photovolt : Res. Appl.* **25**, 3 (2017).
- 2) W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu and D.B. Mitzi : *Adv. Eng. Mater.* **4**, 1301465 (2014).
- 3) H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito and T. Motohiro : *Appl. Phys. Express* **1**, 141201 (2008).
- 4) B. Shin, Y. Zhu, T. Gershon, N.A. Bojarczuk and S. Guha : *Thin Solid Films* **556**, 9 (2014).
- 5) H. Sugimoto, C. Liao, H. Hiroi, N. Sakai and T. Kato : *Proc. IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conf. (PVSC)* (2013) p. 3208.
- 6) S. Tajima, T. Itoh, H. Hazama, K. Ohishi and R. Asahi : *Appl. Phys. Express* **8**, 082302 (2015).
- 7) T. Fukano, S. Tajima and T. Ito : *Appl. Phys. Express* **6**, 062301 (2013).
- 8) S. Tajima, M. Umehara, M. Hasegawa, T. Mise and T. Itoh : *Prog. Photovolt : Res. Appl.* **25**, 14 (2017).
- 9) R. Scheer and H. Schock : "Chalcogenide Photovoltaics : Physics, Technologies, and Thin film Devices" (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
- 10) T. Minemoto, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura and Y. Hamakawa : *J. Appl. Phys.* **89**, 8327 (2001).
- 11) P. Reinhard, A. Chirilă, P. Blöesch, F. Pianezzi, S. Nishiwaki, S. Buecheler and A. Tiwari : *IEEE J. Photovoltaics* **3**, 572 (2013).
- 12) S. Tajima, R. Asahi, D. Isheim, D.N. Seidman, T. Itoh, M. Hasegawa and K. Ohishi : *Appl. Phys. Lett.* **105**, 093901 (2014).
- 13) S. Tajima, K. Kataoka, N. Takahashi, Y. Kimoto, T. Fukano, M. Hasegawa and H. Hazama : *Appl. Phys. Lett.* **103**, 243906 (2013).
- 14) Reprinted from K. Kataoka, S. Tajima, M. Umehara, N. Takahashi, N. Isomura, K. Kitazumi and Y. Kimoto : *Appl. Phys. Lett.* **109**, 203902 (2016), with the permission of AIP Publishing.
- 15) E.A. Kraut, R.W. Grant, J.R. Waldrop and S.P. Kowalczyk : *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1620 (1980).
- 16) S.A. Chambers, T. Droubay, T.C. Kaspar, M. Gutowski and M. van Schifgaarde : *Surf. Sci.* **554**, 81 (2004).
- 17) T. Narita, D. Kikuta, N. Takahashi, K. Kataoka, Y. Kimoto, T. Uesugi, T. Kachi and M. Sugimoto : *Phys. Status Solidi A* **208**, 1544 (2011).
- 18) S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn : *Surf. Interface Anal.* **21**, 165 (1994).
- 19) H.B. Michaelson : *J. Appl. Phys.* **48**, 4729 (1977).
- 20) E.L. Ratcliff, A.K. Sigdel, M.R. Macech, K. Nebesny, P.A. Lee, D.S. Ginley, N.R. Armstrong and J.J. Berry : *Thin Solid Films* **520**, 5652 (2012).
- 21) E.W. Forsythe, Y. Gao, L.G. Provost and G.S. Tompa : *J. Vac. Sci. Technol., A* **17**, 1761 (1999).
- 22) K. Yoshida, T. Aoki, A. Suzuki, T. Matsushita and M. Okuda : *J. Vac. Soc. Jpn.* **51**, 172 (2008).