スパッタリング製膜による調光ミラー薄膜の作製

吉 村 和 記^{*1}

Preparation of Switchable Mirror Thin Film using Magnetron Sputtering

Kazuki YOSHIMURA^{*1}

^{*1}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya-shi, Aichi 463-8560, Japan

(Received December 3, 2013, Accepted January 17, 2014)

Our group has been developing new functional thin films ‘switchable mirror’ which can be switched between transparent and mirror states. Using switchable mirror thin film for window glass coating, new smart window is possible to be realized. Among various deposition methods, magnetron sputtering is the most suitable method to prepare switchable mirror thin films. In this paper, preparation and characterization of switchable mirror thin films using sputtering deposition method are reviewed.

1. ま え が き

我々の研究グループでは、鏡状態と透明状態がスイッチングできる新しい調光材料として「調光ミラー」薄膜の研究を行っている。

色や光学的性質を可逆的にスイッチングできる材料は一般的に「クロモジェニック材料」と呼ばれるが、中でも電氣的にスイッチングできる材料は「エレクトロクロミック材料」と呼ばれ最も盛んに研究が行われており、既に、航空機用の窓（ボーイング787）や、建物用の窓ガラスとして欧米で実用化されている。

ただ、これらの調光材料は透明状態から濃い青色に変化することから、これを窓の遮熱に用いようとする、調光材料が太陽光を吸収して熱くなり、それが熱として再放射されてしまうため、太陽のエネルギーを遮る能力に限界がある。そこで、より日射遮蔽性能に優れた窓ガラスを実現するため、透明から鏡状態にスイッチングできる材料として、我々が着目したのが調光ミラー薄膜である。

この調光ミラー薄膜を作製する方法はいくつかあるが、後述するようないくつかの理由から、スパッタリング法が最も適した製膜方法であると言えることができる。調光ミラー薄膜については、かつて本誌でも簡単な紹介を行ったが¹⁾、もう一度最新の研究成果まで含めて調光ミラー薄膜研究の流れを概観すると共に、スパッタリング法を用いて調光ミラー薄膜を作製する際の重要なポイントについて紹介する。

2. 調光ミラー薄膜とは

調光ミラー薄膜が、透明状態と鏡状態とがスイッチングできる新しい材料として発見されたのは、1996年である²⁾。アムステルダム自由大学のグリーセン教授等は、薄いパラジウムでキャップされたイットリウムやランタン等の希土類金属薄膜が、水素化・脱水素化に伴い透明状態と鏡状態にスイッチングすることを発見し、このような材料を“Switchable Mirror”と名づけた（筆者はこの材料に対して「調光ミラー」

Table 1 Variety of switchable mirror materials.

1st generation	Rare earth metal Y ²⁾ , La ²⁾ <i>etc.</i> Amsterdam Free University (1996)
2nd generation	Rare earth metal and transition metal Gd-Mg ³⁾ , Sm-Mg ⁴⁾ , Y-Mg ⁵⁾ <i>etc.</i> Philips Co. Ltd. (1997)
3rd generation	Magnesium and transition metal Mg-Ni ⁶⁾ , Mg-Ti ⁷⁾ , Mg-Co ⁸⁾ , Mg-Mn ⁸⁾ <i>etc.</i> Lawrence Berkeley National Laboratory (2001)
4th generation	Magnesium and alkali earth metal Mg-Ca ⁹⁾ , Mg-Ba ¹⁰⁾ , Mg-Sr ¹⁰⁾ AIST (2009)

という日本語をあてた)。

その後、鏡状態と透明状態がスイッチングできる調光ミラー特性を示す材料としては、**Table 1**にまとめたようなものが見つかった。希土類金属を含む第1世代及び第2世代の材料は、安定性に欠けるとされたことから、現在では、実用を目指した材料として、第3世代のMg-Ni合金を中心としたマグネシウムと遷移金属との合金薄膜を用いた調光ミラーの研究が行われている。我々も、日本で最初にこの材料に着目し、2002年よりMg-Ni系調光ミラーの研究をスタートした¹¹⁾。

3. 調光ミラー薄膜の作製と評価

このMg-Ni系調光ミラーを例として、調光ミラー薄膜の作製法を紹介する。調光ミラー薄膜の基本構造を**Fig. 1(a)**に示す。ガラスや樹脂シートなどの透明基板上に厚さ約40 nmのMg-Ni合金薄膜を蒸着し、その上に厚さ約4 nm程度の薄いPd層を付けたものである。通常調光ミラー薄膜の作製には、マグネトロン・スパッタリング法か電子ビーム蒸着法が用いられるが、我々は**Fig. 2**に示したような、金属Mg、金属Ni、金属Pdの3つのターゲットを備えたマグネトロン・スパッタリング装置を用いて作製している。まず、ガラス基板上にMgとNiの同時スパッタリングにより、

^{*1} 産業技術総合研究所（〒463-8560 愛知県名古屋守山区下志段味穴ヶ洞2266-68）

Fig. 1 Basic structure and cross-sectional TEM image of switchable mirror thin film.

Fig. 2 Schematic diagram of sputtering apparatus.

Table 2 Sputtering conditions.

Base Pressure	1×10^{-4} Pa
Ar flow	100 sccm
Working Pressure	0.5 Pa
Power	Mg: 30 W Ni: 15 W Pd: 5 W

Mg-Ni 合金薄膜を作製し、その後、そのまま真空中で薄く Pd を付けて大気中に取り出す。典型的なスパッタリング条件を Table 2 に示す。

良好なスイッチング特性を持つ膜を得るためには、マグネシウムの酸化をできるだけ抑えてパラジウム層を積むことが重要で、界面付近のマグネシウムが酸化すると、水素化・脱水素化の特性が著しく低下する。マグネシウムは大きなゲッター作用を持っているので、マグネシウムをスパッタリングすることで真空がよくなる。従ってマグネシウムのスパッタリングを止めた後、できるだけ速やかにパラジウムをスパッタリングすることが重要である。

調光ミラー薄膜は、水素化と脱水素化により光学状態が変わるが、実際にスイッチングを行う方法には二種類ある。一つは、希薄な水素ガスと酸素ガスを用いて直接水素化と脱水素化を行うガスクロミック方式、もう一つは電氣的に水素イオンを駆動して水素化・脱水素化を行うエレクトロクロミック方式である。作製した薄膜の基本的なスイッチング特性評価には、ガスクロミック方式が適している。我々のグループでは、Fig. 3 に示したような評価装置を作製して測定を行っている¹²⁾。これは、作製した試料を蒸着面が内側になるようにスペーサーを挟んでもう一枚のガラスとで二重ガラス

Fig. 3 Characterization setup of optical switching properties.

Fig. 4 Transmittance change of Mg-Ni alloy switchable mirrors with different compositions.

を形成し、その間の空間に希釈した水素を導入し、その際の透過率の変化をレーザー（波長670 nm）とフォトダイオードで測定するものである。

成膜直後の調光ミラー薄膜は金属光沢を持った鏡状の膜だが、それをこの評価装置に装着してアルゴンで4%に希釈した水素ガスを導入すると、調光ミラー薄膜が水素化して鏡状態から透明状態に鮮やかに変化する。またガスの導入を止めると、端から空気が侵入し、空気に含まれる酸素によって脱水素化が起こり、透明状態から鏡状態に戻る。この際の光学透過率の変化を、Fig. 3 の測定装置で計測した例を Fig. 4 に示す。また、この Mg-Ni 合金薄膜からなる調光ミラーの透明状態及び鏡状態の写真、及びそれぞれの状態の反射スペクトルと透過スペクトルを Fig. 5 に示す¹¹⁾。

一般的に、マグネシウム合金系の調光ミラー薄膜のガスクロミック方式によるスイッチングにおいては、鏡状態から透明状態への変化に比べ、透明状態から鏡状態の変化の方が遅いという特徴が見られる。これは、金属中の水素化の拡散速度に比べ、水素化物中の水素の拡散速度が遅いということに起因していると思われる。ただ、脱水素化の速度は、温度に対して大きな依存性を持っており、例えば、Fig. 6 に見るように、温度が高くなるとスイッチング速度はかなり早くなる¹²⁾。

Pd 層は、Mg-Ni 合金層を室温で水素と反応させるための触媒としての働きと、酸化しやすい Mg-Ni 合金を酸素から保護する働きを持っている。Fig. 1(b) に示した、実際に作製した試料の断面 TEM 写真からもわかるように、Pd 層は 4 nm と薄いにもかかわらず非常に均質で、保護膜として有

Fig. 5 Mirror and transparent state of switchable mirror and its transmittance and reflection spectra.

Fig. 6 Transmittance change of Mg_6Ni alloy switchable mirrors with different operation temperatures.

効な構造を持っている。窓ガラスへの応用では、大面積にわたってムラのない蒸着を行うことが必須だが、スパッタリング法を用いると、4 nm という非常に薄い薄膜でも均質な薄膜が容易に形成され、窓ガラスへの応用に対して、非常に適した蒸着法になっている。

保護膜としての働きを考えると Pd 層が厚い程耐久性は増すが、Pd 層は水素化しても金属状態なため、厚くなると透明時の透過率が下がってしまう。一方 Mg-Ni 層の膜厚については、透明時の透過スペクトルからわかるように、水素化物状態でも波長 400–500 nm に吸収があり、膜は黄色い色を帯びている。Mg-Ni 層の膜厚を薄くすると、透明時の可視光透過率を上げることができるが、鏡状態における反射率は低くなってしまふ。そのため、マグネシウム・ニッケル層の厚は 40 nm 程度、パラジウムの膜厚は 4 nm 程度が適当である。

Fig. 1(b) に示したように、スパッタリング法で作成された 2 層薄膜の断面を見ると、パラジウム層は非常に薄い均質な膜厚でスキマのない膜が形成されており、マグネシウム合金とパラジウムの組み合わせが、パラジウムの保護膜の

働きと光学透過性を両立させる上で、適した組み合わせになっていることがわかる。

4. 調光ミラー薄膜の可視光透過率

窓ガラスへの応用を考える場合には、透明状態の色や透過率が非常に重要で、できるだけ可視光透過率の高い材料が求められる。我々が研究を始めた 2001 年当時は、調光ミラー薄膜の透明時の透過率が低く、実用的に用いられる物がなかったため、まず、この透明時の可視光透過率の高い材料を開発する研究を行った。

Fig. 4 にいくつかの組成の Mg-Ni 系調光ミラーのスイッチング特性を示したが、Mg の組成が大きくなる程、透明時の透過率が高くなっていることがわかる。ただし、 Mg_6Ni よりも Mg が多くなると透過率は下がっていくことから、Mg に富んだ組成 (MgNi_x , $0.1 < x < 0.3$) の Mg-Ni 合金薄膜が良い光学特性を示すことを見出した¹¹⁾。Fig. 5 には、 Mg_6Ni という組成を持った試料の鏡状態と透明状態を示したが、鮮やかなスイッチングを示す。

このように、調光ミラー層として Mg-Ni 合金薄膜を用いると優れたスイッチング特性を持った試料が得られるが、透明状態では少し茶色を帯びている。この系統の色は建物や乗り物の窓としてはあまり好まれない色とされている。

そこで、この透明時の色を改善する研究を行った結果、調光層として、Mg-Ti 合金¹³⁾や Mg-Nb 合金¹⁴⁾を用いると、水素化した場合に、ほぼ無色にできることを見出した。ただ、Mg-Ti 合金薄膜や Mg-Nb 合金薄膜では、透明時に無色ではあるが、可視光透過率は Mg-Ni 合金薄膜に比べて劣る。我々の研究グループでは、最近 Mg-Ca, Mg-Ba, Mg-Sr 等の合金薄膜を用いると、水素化時に無色であると同時に可視光の透過率も高くできることを発見した^{9,10)}。

Fig. 7 は、Mg-Ni 合金、Mg-Ti 合金、Mg-Ca 合金の透明時における透過スペクトルを比較したグラフである。

Fig. 7 Transmittance spectra of Mg-Ni, Mg-Ti and Mg-Ca switchable mirror in the transparent state.

Mg-Ni 合金の可視光透過率50%に比べて、Mg-Ti 合金の可視光透過率は30%とかなり低くなる。これに対して、Mg-Ca 合金では、スペクトルの形では Mg-Ni 合金に比べてかなり低くなっているように見えるが、可視光透過率は46%で、しかもほぼ無色である。

この Mg とアルカリ土類金属との合金は、これまでにな材料系で、Table 1 の分類ではいわば第4世代と呼べるものであり、現在実用的に使用することが可能かの検討を行っている。

5. 全固体型調光ミラーデバイス

調光ミラーを実際に使用する場合には、ガスを用いたスイッチングが不向きな用途もあり、その場合には電気的なスイッチングが必要となる。我々のグループでは、電気的にスイッチングを行うことのできる全固体型のデバイスの開発も行っている^{15,16)}。

Fig. 8 に、現在作製している全固体型調光ミラーデバイスの構造を示す。ガラスなどの透明基材の上に、透明導電膜(ITO)、酸化タングステン薄膜、酸化タンタル薄膜、Al 薄膜、Pd 薄膜、Mg-Ni 合金薄膜を積層した構造を持っている。それぞれの膜の作製はマグネトロン・スパッタリング法を用いて行っている。酸化タングステン薄膜は水素イオンを貯蔵するための層、酸化タンタル薄膜は電解質層、Pd 薄膜は水素の出入りを促進するための層、そして Mg-Ni 合金薄膜は鏡の状態と透明な状態に切り替わる調光層である。Al 薄膜はバッファ層で、スイッチングの繰り返しにより Pd が酸化タンタル層の中に拡散するのを防いでいる。

作製したデバイス(大きさ3 cm 四方)のスイッチングの様子も Fig. 8 に示す。調光ミラー薄膜側に-5 V の電圧をかけると、酸化タングステン薄膜中の水素イオンが移動して Mg-Ni 層が水素化し、20 秒程度で鏡状態から透明状態に変化する。逆に+5 V をかけると、Mg-Ni 層から水素イオンが抜けて酸化タングステン薄膜に移動し、15 秒程度で透明状態から鏡状態に変化する。ガスクロミックの調光ミラーは鏡状態の時、裏から見ても表から見ても鏡状だが、エレクトロクロミック調光ミラーでは、鏡状態の時、表側からは鏡状だが、裏からは着色した酸化タングステンの青色に見える点

Fig. 8 Structure of all solid-state switchable mirror device and its mirror and transparent states.

が異なっている。

酸化タングステン薄膜層と酸化タンタル薄膜層は、金属タングステンと金属タンタルをターゲットとした反応性スパッタリング法により形成している。Mg-Ni 層が金属状態の時、酸化タングステン層は水素化された(着色した)状態であればならないが、この水素を含む酸化タングステンを形成する方法は2種類ある。ひとつは水素を含まず透明な酸化タングステン薄膜を形成した後、一旦真空から取り出し、希硫酸溶液中で電圧を印加して着色を行う方法、もう一つは、反応性スパッタリングを行う際、酸素ガスに加え水素ガスも導入し、水素化した酸化タングステン薄膜を直接成膜する方法である。

全固体調光ミラーデバイスを作成する場合、最も重要なポイントとなるのは酸化タンタル層である。この酸化タンタル層は、酸化タングステン層と調光ミラー層を電気的に絶縁する働きを担っているが、当然水素はよく透過する必要がある。この双方の要件を満たすように成膜するにはかなりの条件出しが必要で、特にその密度を精密にコントロールする必要がある¹⁷⁾。

6. 耐久性の向上

調光ミラー薄膜を調光ガラス等に応用しようという場合、当初最も問題になったのは、そのスイッチングの繰り返しに対する耐久性の低さである。

例えば Fig. 9 に示したのは、Pd/Mg₄Ni 薄膜を対象に、アルゴンで4%に希釈した水素ガスを用いて、スイッチングを繰り返した場合の透過率の変化を示したものである。これを見てもわかるように、スイッチングの繰り返しに伴い、光学的な変化幅が段々と小さくなっていき、特に140回を過ぎてからは急激に劣化していることがわかる¹⁸⁾。調光ミラーの実用化にあたっては、この耐久性向上が最も重要な課題であり、我々も様々な試みを行ってきた。

劣化の原因を探るため行った薄膜の深さ方向解析の結果を Fig. 10 に示す。ガラス基板上に製膜した Pd/Mg₄Ni 層膜の深さ方向の元素分布を光電子分光法を用いて調べた結果である。左側は製膜直後の膜、右側が劣化後の膜で、いずれも横軸はアルゴンエッチングの時間である。0 秒が最表面にあ

Fig. 9 Switching durability of Mg-Ni switchable mirror.

Fig. 10 Depth profile of Mg-Ni switchable mirror thin film before and after degradation.

Fig. 11 Switching durability of buffer layer inserted Mg-Ni switchable mirror.

り、200秒付近が表面から40 nm 程度の深さにあたる。調光ミラー薄膜は Mg 合金薄膜と Pd の2層膜だが、その2層の界面は急峻ではなく、Pd と Mg が互いに入りこんでいることがわかる。劣化後の膜を見ると、Mg がパラジウムを通り抜けて表面まで出てきてしまい、酸化していることがわかる。このことは、劣化のひとつの原因が、水素化・脱水素化の繰り返しにより Mg-Ni 薄膜の中の Mg が Pd を抜けて表面に移動（マイグレーション）することにあることを示している。

我々は、Ti 等の金属薄膜をバッファ層として Pd 層と Mg-Ni 層の間に挿入することで、この Mg の移動を抑制することができることを見いだした¹⁸⁾。Fig. 11にみるようにバッファ層を挿入すると400回程度まで劣化が起こらなくなる。しかし、この試料でもその後急激な劣化が起こっており、このマイグレーションとは別の劣化要因があることを示している。

それを探るため、走査型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて観察した Pd/Mg-Ni 薄膜試料表面の写真が Fig. 12である。

As-deposited 状態では試料表面はフラットでほとんど構造が見られないのに対して、40回スイッチングを繰り返した試料では表面にクレーターのような構造が現れている。これは水素化・脱水素化に伴う体積変化のために、薄いPd層がダメージを受け、穴が開いてしまったものと考えられる。保護膜の役割をしているPd層が破れるとMg-Ni層中のMgが酸化され水素を通さなくなる。

このPdの破れの影響を抑えるには、ある種の保護膜が有効で、例えばTiバッファ層を挿入した試料の表面にテフロン(PTFE)の保護膜を蒸着すると、1500回程度まで繰り返しができる試料が作製できた²⁰⁾。

ただ、調光ミラー薄膜を用いた材料を実際を使用するためには、最低10000回程度の耐久性が必要と考えられるが、これらの方法でそこまで持っていくには、まだ時間がかかると思われていた。ところが最近我々のグループでは、Mg-Ni合金薄膜ではなく、Mg-Y薄膜(MgとYが約半分づつ)

を用いることで、このスイッチングの繰り返しに対する耐久性が飛躍的に向上することを見出した²¹⁾。Fig. 13は、Mg-Y薄膜の耐久性を示したもので、10000回スイッチングを行ってもほとんど劣化しておらず、極めて耐久性に優れた材料であることがわかる。これは、Mg-Ni薄膜では金属状態と水素化物状態の間でスイッチングするのに対して、Mg-Y薄膜では、Yが金属的な二水素化物(YH_2)と絶縁物的な三水素化物(YH_3)の間でスイッチングするため、体積変化が小さくなっていることが原因と考えられている。現在、この材料を用いた調光ミラーを実用化まで持っていけるか、研究を進めている。

7. 調光ミラー窓の省エネルギー性能の実測

「1. まえがき」でも述べたように、調光ミラーの薄膜の最も重要な応用先として、省エネルギー窓ガラスとしての実用化を目指している。ただ、調光ミラーガラスを用いた場合に、どの程度の省エネルギー性能が得られるのかはこれまでわかっていなかった。そこで、我々は、建物に実装できる大型の調光ミラーガラスを作製し、その省エネルギー性能の実測を行った²²⁾。

建物に実装できる窓ガラスとして、Fig. 14に示したような構造を持つ調光ミラーガラスを作製した。厚さ5mmの透明ガラスを8mmの空隙を持ったペアガラスとし、室外側のガラスの内側に調光層として、スパッタリング法によりMg₂Ni薄膜を用いた調光ミラー薄膜が蒸着されている。アルミサッシに装着した大きさは、縦1.2m、横0.8mとなっている。作製した実サイズ調光ミラー窓ガラスの鏡状態と透明状態の写真もFig. 14に示す。

作製した実サイズ調光ミラー窓ガラスを、産総研中部センター(名古屋)にある実験棟の部屋に取り付け実証試験を行った。二つの部屋に同じ透明二重ガラスを取り付け、設定温度を28℃にして、冷房負荷が同じになることを確かめた後、片方の部屋の窓ガラスを調光ミラーガラスに取り替えて鏡状態にし、その冷房負荷電力を測定した。その結果、例えば8月下旬の外気温度が36℃程度になる日射の強い日では、透明ガラス窓の部屋の冷房負荷は1065 Whであるのに対して鏡状態の調光ミラー窓の部屋の冷房負荷は720 Whで、34%程度エネルギーを節約できることがわかった。このように、窓ガラスを調光ミラーにして鏡状態にした場合、特に

Fig. 12 SEM images of as-deposited and degraded switchable mirror thin film.

Fig. 13 Switching durability of Mg-Y switchable mirror.

Fig. 14 Structure of switchable mirror window with practical size and its mirror and transparent states.

日射量の多い日では大きな冷房負荷の低減効果があることを確認することができた。

8. む す び

実サイズの調光ミラー窓ガラスを用いた実験で、調光ミラーガラスが大きな冷房負荷低減効果を有することを実証することができた。しかし現状では、耐久性や透明時の可視光透過率の改善、また、全固体型調光ミラーの大型化など、解決しなければならない課題は多い。できるだけ早くこれらに見通しをつけ、実用化まで持っていきたいと考えている。

謝辞

本研究は、当グループの山田保誠主任研究員、田嶋一樹研究員、包山虎産総研特別研究員（現在上海珪酸塩研究所）と共同で行いました。また、本研究の一部はNEDOの委託で実施されました。

〔文 献〕

- 1) K. Yoshimura: J. Vac. Soc. Jpn., **51** (2008) 608.
- 2) J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot and N. J. Koeman: Nature, **380** (1996) 231.
- 3) P. van der Sluis, M. Ouwerkerk and P. A. Duine: Appl. Phys. Lett., **70** (1997) 3356.
- 4) M. Ouwerkerk: Solid State Ionics, **113-115** (1998) 431.
- 5) D. G. Nagengast, A. T. M. van Gogh, E. S. Kooij, B. Dam and R. Griessen: Appl. Phys. Lett., **75** (1999) 2050.
- 6) T. J. Richardson, J. L. Slack, R. D. Armitage, R. Kostecki, B. Farangis and M. D. Rubin: Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 3047.
- 7) B. Farangis, P. Nachimuthu, T. J. Richardson, J. L. Slack, B. K. Meyer, R. C. C. Perera and M. Rubin: Solid State Ionics, **165** (2003) 309.
- 8) T. J. Richardson, J. L. Slack, B. Farangis and M. D. Rubin: Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 1349.
- 9) Y. Yamada, S. Bao, K. Tajima, M. Okada and K. Yoshimura: Appl. Phys. Lett., **94** (2009) 191910.
- 10) Y. Yamada, H. Sasaki, K. Tajima, M. Okada and K. Yoshimura: Sol. Energ. Mat. Sol. Cells, **99** (2012) 73.
- 11) K. Yoshimura, Y. Yamada and M. Okada: Appl. Phys. Lett., **81** (2002) 4709.
- 12) K. Yoshimura, S. Bao, Y. Yamada and M. Okada: Vacuum, **80** (2006) 684.
- 13) S. Bao, K. Tajima, Y. Yamada, M. Okada and K. Yoshimura: Appl. Phys. A, **87** (2007) 621.
- 14) S. Bao, K. Tajima, Y. Yamada, P. Jin, M. Okada and K. Yoshimura: Journal of the Ceramic Society of Japan, **116** (2008) 771.
- 15) Y. Yamada, K. Tajima, S. Bao, M. Okada and K. Yoshimura: Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) 5168.
- 16) K. Tajima, Y. Yamada, S. Bao, M. Okada and K. Yoshimura: Electrochem. Solid State Lett., **10** (2007) J52.
- 17) K. Tajima, Y. Yamada and K. Yoshimura: J. Electrochem. Soc., **154** (2007) J267.
- 18) K. Yoshimura, Y. Yamada, S. Bao and M. Okada: Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) 4260.
- 19) S. Bao, Y. Yamada, M. Okada and K. Yoshimura: Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) L588.
- 20) S. Bao, Y. Yamada, K. Tajima, M. Okada and K. Yoshimura: Sol. Energ. Mat. Sol. Cells, **93** (2009) 1642.
- 21) Y. Yamada, K. Tajima, M. Okada and K. Yoshimura: Sol. Energ. Mat. Sol. Cells, **117** (2013) 396.
- 22) K. Yoshimura, Y. Yamada, S. Bao, K. Tajima and M. Okada: Sol. Energ. Mat. Sol. Cells, **93** (2009) 2138.