

## 〔研究〕

# 活性酸素表面処理による酸化物半導体の界面電子状態制御 Control of Electronic States of Oxide-Semiconductor Interface Using Reactive Oxygen Surface Treatment

清水 貴思 大串 秀世  
T. SHIMIZU H. OKUSHI

Reactive oxygen surface treatment has been applied in order to control electronic states of oxide-semiconductor interface. After high-purity ozone surface treatment, X-ray photoelectron spectra showed that C 1s peaks for carbon contaminants on Nb-doped  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ ) (001) and Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$  ( $\text{STO}:\text{Nb}$ ) (001) surfaces were eliminated, and that surface states in the band-gaps of the oxide-semiconductors were reduced. As a result, Schottky properties of metal/oxide-semiconductor junctions were drastically improved when metals were deposited in-situ soon after the ozone surface treatment. The rectification ratios over nine order of magnitude were successfully achieved for both metal/ $\text{TiO}_2:\text{Nb}$  and metal/ $\text{STO}:\text{Nb}$  junctions. The Schottky barrier heights of metal/oxide-semiconductor junctions, estimated using thermionic emission theory, were found to depend on conduction band edges of the oxide-semiconductors and on chemical reactivities of the metals.

## § 1 はじめに

酸化物の表面・界面は様々な物理・化学現象において、重要な場となっている。例えば、不均一触媒表面における触媒反応、電解質/電極界面における酸化還元反応、酸化物超伝導体におけるSNSやSIS特性、酸化物誘電体における誘電特性など、様々である。酸化物界面の本質的な物性を理解するためには、制御された表面・界面の形成技術の開発が必要となる。原子レベルの平坦性を持った異種原子による汚染のない表面を創出する酸化物に適した表面処理技術を開発し、制御して界面を形成する技術の開発が必要である。

本報告では、遷移金属酸化物の中でも比較的バンド絶縁体としての取り扱いができる $\text{TiO}_2$ と $\text{SrTiO}_3$ を対象酸化物として、『特別研究』微視的界面制御による新電子材料創製に関する研究』において行なった活性酸素表面処理による酸化物半導体界面電子状態制御について報告する<sup>1-3)</sup>。活性酸素を用いた酸化物表面処理の界面電子状態に及ぼす効果を評価するため、最も基礎的かつバルク特性よりも界面の状態に特に敏感な、金属/酸化物界面のショットキー特性の評価を行なった。本研究では薄膜や多結晶試料にお

ける粒界の影響を極力避けるため、バルク酸化物単結晶表面上に形成した金属との界面を研究した。

酸化物の界面制御の観点から、特に以下の3つの点について着目し、単結晶酸化物の表面処理を行なった。

- (1) 酸化物の最表面原子層を統一化すること：多元系酸化物の同一面方位には複数種の界面が存在する。例えば $\text{SrTiO}_3$ (001)では、 $\text{SrO}$ 原子層と $\text{TiO}_2$ 原子層の2種類の最表面が存在するため、どちらの面で界面を構成するかで2種類存在する。もしも酸化物表面原子層の統一化が行なわれていないと、空間的に不均一な界面が外因的に導入されることになる。
- (2) 酸化物表面を原子レベルで平坦化すること：界面準位を誘発する起源の一つとして、酸化物表面上にあらかじめ存在している表面準位が考えられるが、その表面準位の面密度は、テラス領域よりもステップやキックの位置の方がより大きいと考えられる。平坦性の劣る荒れた表面を用いて界面を形成した場合、ステップ端密度が大きいためその特性は表面準位を起源とした界面準位の影響をより強く受けることになる。荒れた界面では界面準位密度の空間分布も一様でなくなり、電気特性の不均一な界面になることも予想される。

KEY WORDS: 金属/酸化物半導体界面, 界面準位, 表面処理, オゾン, ショットキー特性

(3) 表面吸着物を除去し, in-situで界面を形成すること:  
 大気に曝された酸化物表面では炭素系分子の吸着が避けられない。吸着物が存在する表面上に金属が堆積された場合, 吸着元素の電子状態を起源とする界面準位あるいは吸着元素に誘発された界面準位の発生が考えられる。表面の乱雑な位置に吸着している吸着分子は, 不均一性が導入されて界面特性を著しく損ねる原因ともなる。

本研究ではこれらの点を考慮して, 最表面原子層を統一化する目的で酸溶液による化学処理を, 原子レベルで平坦化するために酸素中1000 のアニール処理を, 酸化物表面上の炭素系吸着物を除去し in-situで金属を堆積して界面を形成するために, 高純度オゾンを用いた超高真空装置内での表面清浄化処理を実施した。本研究で実施した活性酸素を用いた酸化物半導体表面清浄化技術は, 酸化物超伝導薄膜研究において開発された  $\text{NO}_2$  超音速分子線や高純度オゾンなどの活性酸素を用いた  $\text{SrTiO}_3$  基板や  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  単結晶基板の清浄化技術を, 酸化物半導体に適用したものである<sup>4,5)</sup>。オゾンは酸素圧力に換算して5桁以上の酸化能力を持つために<sup>6)</sup>,  $10^{-3}\text{Pa}$  程度の圧力で, 酸化物表面上の炭素系吸着物を除去することが可能である。そのため, 清浄化が行なわれた後再び吸着物が吸着する以前に in-situで界面を形成することができる。

### 1.1 Nbドープ $\text{TiO}_2(001)$ 界面

ベルヌーイ法で作製された Nb0.01wt.% ドープ  $\text{TiO}_2(001)$  ルチル単結晶を用いて, 界面制御を行なった。 $\text{TiO}_2$  はバンドギャップ 3.05eV の酸化物半導体であり, Nbをドープすると電子を担体とする伝導性を示す。ルチル構造の  $\text{TiO}_2(001)$  には1ユニットセル中2つの原子層が存在する。各原子層に存在する Ti と O の鎖状構造が互いに直行する関係にあるが, 酸素欠損が導入されていなければ, その組成及び原子配列は等価である。

鏡面研磨した(001)表面を濃硝酸で化学洗浄した後, 平坦性を向上させるために酸素中で1000 1時間のアニール処理を行なった(図1)。 $\text{SrTiO}_3(001)$ 表面や  $\text{YBCO}(001)$ 表面で観測された直線性の優れたステップ構造と比較するとやや無秩序で荒れているものの<sup>5)</sup>, 明瞭なステップ構造が観測された。ステップの高さは図2のように1nm以下のスケールであるが, 単分子層ステップ高さ0.296nmと比べて高く, 2~3分子層ステップの高さに対応している。このことから1000 1時間のアニール処理によって  $\text{TiO}_2$ 表面は, ステップパンチングを起こしているものと考えられる。テラスに対応する平坦領域は台地状の様に観測されているが, 200nm程度の領域で原子レベルの平坦性を持つ。

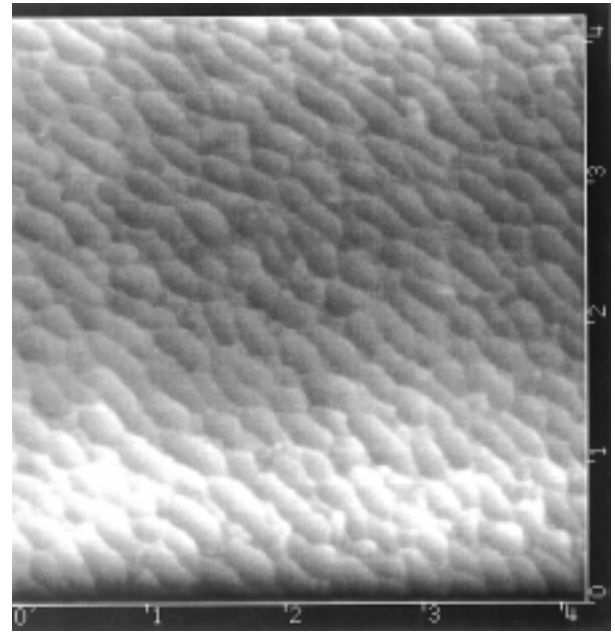


図1 Nbドープ  $\text{TiO}_2(001)$  アニール表面のAMF像(4  $\mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ )

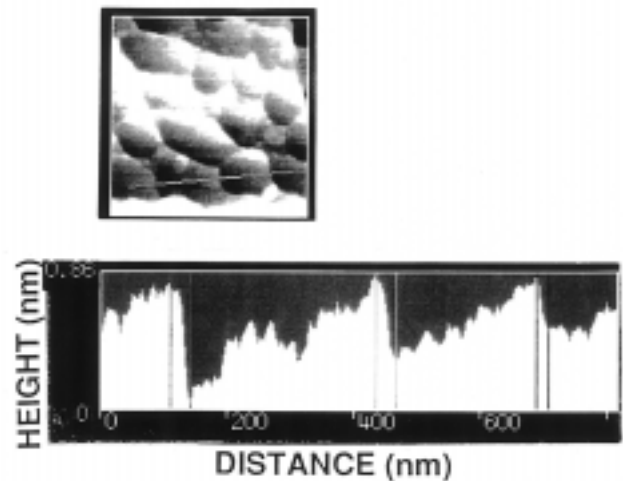


図2 Nbドープ  $\text{TiO}_2(001)$  アニール表面の断面図

RHEEDでこの表面の原子配列を観察したところ, 図3のようなパターンが観察され, アニール処理によって  $1 \times 1$  構造のブロードなストリークから明瞭で回折線幅の鋭いストリーク像となった。0次回折線には図4のように7倍周期の長周期構造が観測され, 表面再構成していることが確認されている。

XPS 観察による表面組成分析を行ない, アニール処理によって XPS の感度以上となるような顕著な Nb の偏析が起こらないことを確認した。XPS スペクトルにはアニール直後に分析装置に導入したにもかかわらず, 明瞭な炭素起因のピークが観測された。AFMの結果および RHEEDパ

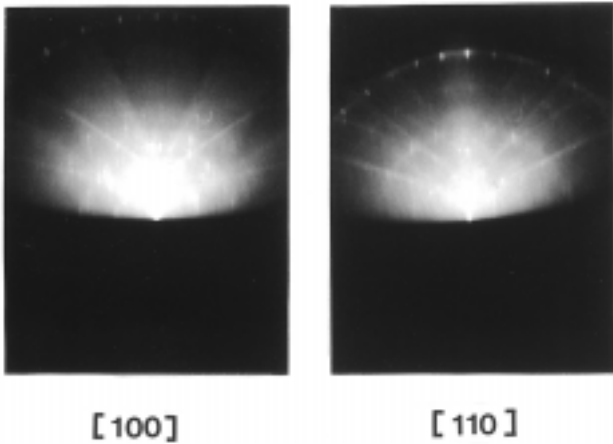


図3 NbドープTiO<sub>2</sub>(001)アニール表面のRHEED像。加速電圧は30keV。

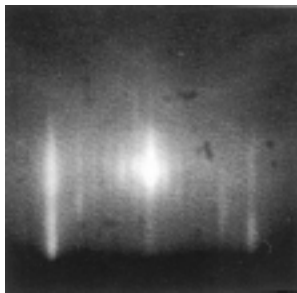


図4 NbドープTiO<sub>2</sub>(001)アニール表面で観測された長周期構造。加速電圧は15keV。

ターンの観察事実を考慮すると、このピークの原因となる炭素吸着物は、厚くとも数分子層以下で表面を被覆していると考えられる。

この表面にオゾン表面処理を施すと図5のように炭素ピークは測定限界以下となった。オゾン処理を施した表面をその後再び大気に暴露すると、表面上に再び炭素ピークが出現する。このことから、異種原子による汚染のない界面を形成するには、活性酸素による表面清浄化とin-situの界面形成技術が必要であることが確認された。なお、オゾン表面処理後においてもNbのピークは測定限界以下である。

金属/半導体の接合界面では、半導体のバンドギャップ内における表面準位の分布及び密度が金属/半導体接合界面のバンドダイアグラムに大きな影響を及ぼすことが知られている。XPS測定によるフェルミ準位近傍の電子状態評価を試みた。その結果、オゾン未処理表面では価電子帯のエッジよりも上のバンドギャップ内に対応したエネルギー領域で、炭素吸着物起因の表面準位と考えられ

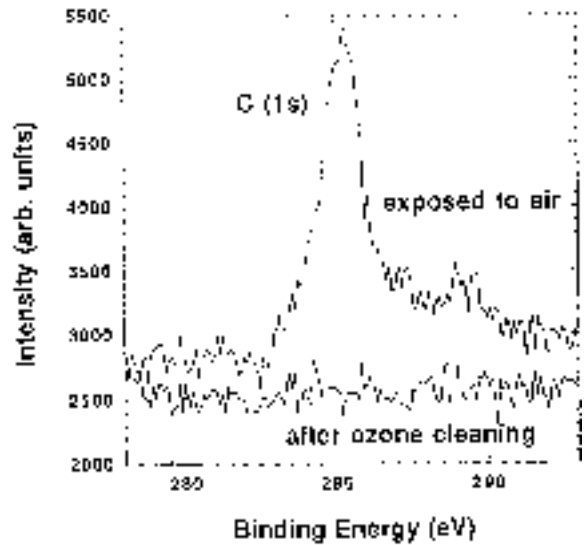


図5 NbドープTiO<sub>2</sub>(001)アニール表面のXPSスペクトル。シャリー法によってバックグラウンドを差し引いてある。

る電子状態が観測された(図6)。一方オゾン表面処理を施したTiO<sub>2</sub>表面のXPスペクトルでは、バンドギャップ内の電子状態が低減されることが判明した。表面処理前後におけるバンドベンディング量の変化に起因した結果である可能性も否定することはできないが、オゾン表面処理が炭素吸着物を除去するとともに酸化物表面に存在した表面準位が低減された結果であると考えている。

このような表面を用いて金属/酸化物界面を形成した。酸素中の熱処理のみ行なってオゾン未処理のTiO<sub>2</sub>表面上に形成したAu/Nb0.01wt.%ドープTiO<sub>2</sub>(001)ショットキー接合では、これまでの報告と同様に整流性が観測されているものの、大きな逆方向電流が観測された(図7a)。そ

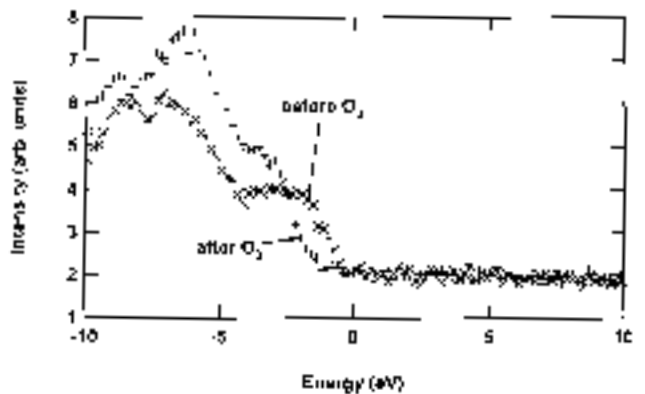


図6 NbドープTiO<sub>2</sub>(001)アニール表面のフェルミ準位近傍のXPSスペクトル。

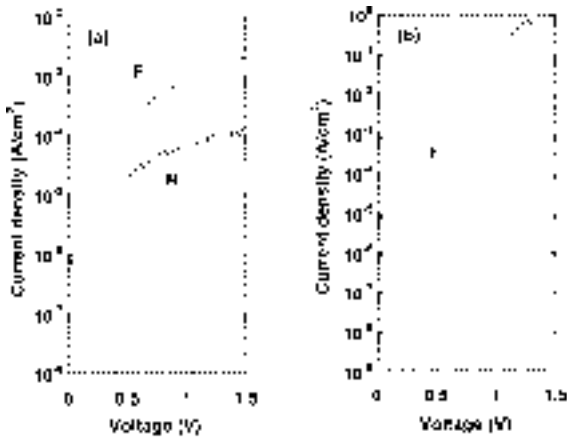


図7 Au/Nb0.01wt.%ドープTiO<sub>2</sub>(001)ショットキー接合の電流 - 電圧特性。(a)オゾン未処理,(b)オゾン処理後in-situ界面形成。Fは順方向,Rは逆方向特性を表わす。

れに対しオゾン表面処理を施してin-situでAuを堆積した接合界面の電流 - 電圧特性では,逆方向電流が測定限界以下にまで低減された結果,±1.3Vでの整流比は9桁を超える値にまで向上した(図7b)。

熱電子放出理論によると  $V < 3kT/q$  の領域でショットキー接合における電流 - 電圧特性は,  $n$  値と呼ぶ経験パラメータを用いて,

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad (1)$$

の形で記述される<sup>9)</sup>。ここで  $J$  は電流密度,  $A^*$  はリチャードソン定数,  $q$  は電気素量,  $\Phi$  はショットキー障壁高さ,  $k$  はボルツマン定数,  $V$  は印加電圧である。一般に  $n$  値が1に近いほど理想的な熱電子放出理論特性を示す, 良質な接合界面が形成されたと解釈されている。順方向特性の直線領域の傾きから,

$$\frac{1}{n} = \frac{kT}{q} \frac{d \ln J}{dV} \quad (2)$$

なる関係を用いて導出した Au/Nb0.01wt.% ドープ TiO<sub>2</sub>(001)ショットキー接合の  $n$  値は1.26であり, これまで報告されてきた TiO<sub>2</sub>ショットキー接合の中で最も1に近い値であった。順方向特性の飽和電流値から式(1)を用いて図7bのショットキー障壁高さを見積もると, オゾン未処理界面では0.85eV, オゾン処理界面では1.22eVと見積られた。なお  $m^* = 10m_0$  を仮定して<sup>9)</sup>,  $A^* = 4\pi m^* q k^2 / h^3$  なる関係からリチャードソン定数  $A^*$  を算出した。ここで  $m^*$  は有効質量,  $m_0$  は電子の静止質量,  $h$  はプランク定数である。このように, 順方向, 逆方向のどちらの特性においてもオゾン表面処理によって Au/TiO<sub>2</sub>:Nb の接合特性が格段に向上することが明らかとなった。

## 1.2 NbドープSrTiO<sub>3</sub>(001)界面

ベルヌーイ法で作製された Nb0.01wt.% ドープ SrTiO<sub>3</sub>(001)単結晶基板を用いて界面制御を行なった。SrTiO<sub>3</sub>はバンドギャップ3.2eVの酸化物半導体であり, Nbをドープすると電子を担体とした伝導性を示すペロブスカイト酸化物である。

濃硝酸による化学処理を室温で2分間行ない, ICPでその処理溶液の元素分析を行なったところ, Sr元素のみ検出されてTi元素は検出限界以下であることが判明した。この結果はTiO<sub>2</sub>層とSrO層の濃硝酸に対する溶解度の相違を反映した結果である。化学処理のみ行なった基板表面のモフォロジーは, 図8のように顕著な凹凸は観測されないものの, 明瞭なステップ構造は観測されず, ミクロな領域の平坦性も特に優れた表面ではなかった。この表面に酸素中で1000 1時間の加熱処理を施すと, 図9のように明瞭なステップ構造が観測された。ステップ高さはほぼSrTiO<sub>3</sub>(001)のユニットセルの高さ, 0.4nmであり, テラス領域は原子層レベルの平坦性を示した。酸素中でアニールしたSTO表面では, TiO<sub>2</sub>原子層が支配的であるがSrO層がわずかに残ると報告されていることが報告されている<sup>10)</sup>。図9のAFMの結果においてもステップ端の部分に原子層高さに対応したステップ(原子層ステップ)の領域がわずかに観測されており, SrO層で終端されている領域が存在していることが示唆された。このように, 濃硝酸エッチング処理と酸素中アニール処理を施す事で, わずかながらSrO終端層領域が存在するものの, TiO<sub>2</sub>終端層が支配的な原子層レベルの平坦性を持つSrTiO<sub>3</sub>表面を作製することが判明した。この表面のRHEED像には高温酸素アニール処理表面で観測されている  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ -R33.7°の再構

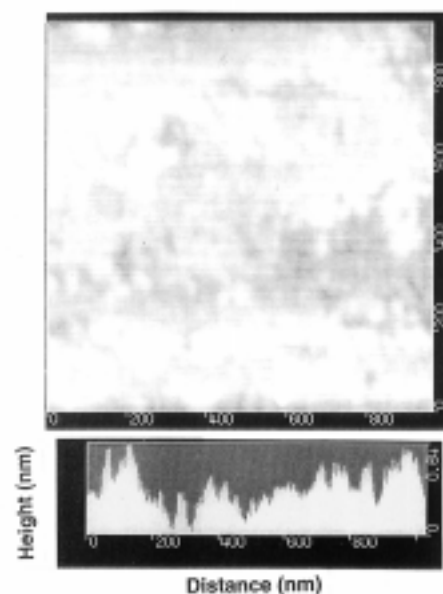


図8 硝酸処理を施したSrTiO<sub>3</sub>(001)単結晶表面のAFM像

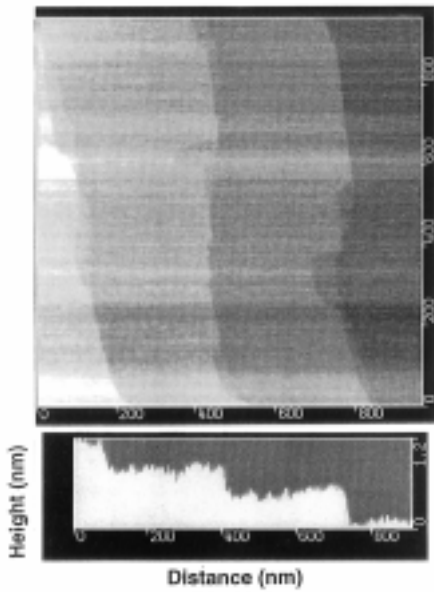


図9 酸素中で1000 °C 1時間の加熱処理を施したSrTiO<sub>3</sub>(001)単結晶表面のAFM像

成<sup>11)</sup>に対応していると考えられる長周期構造が観測された。

このような表面上にも炭素系吸着物が存在しているが、この吸着物はオゾン表面処理によって除去される。フェルミ準位近傍の電子状態変化をXPSで調べると(図10)オゾン表面処理する以前の表面ではTiO<sub>2</sub>(001)表面と同様、価電子帯に対応する電子状態の上部に明瞭な状態密度を有する表面準位の存在が確認されるが、オゾン処理を施した表面ではこの準位が低減されている。

硝酸エッチングのみ行なった表面、酸素中アニールによって平坦化処理を施した表面、およびその表面にオゾン処理を施した表面のそれぞれにAuを堆積してAu/STO:Nb界面を形成したところ、図11のような電流-電圧特性が得られた。オゾン表面処理を施さない場合、整流性、順方

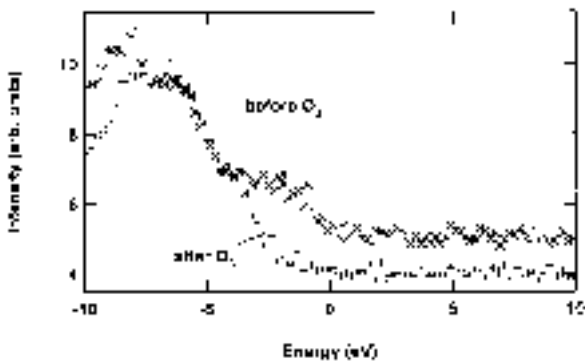


図10 NbドープSrTiO<sub>3</sub>のフェルミ準位近傍のXPSスペクトル

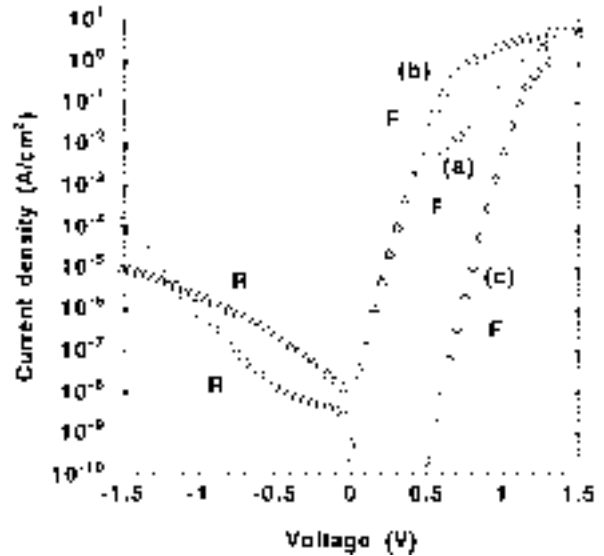


図11 Au/STO:Nb界面の電流-電圧特性。それぞれ(a)硝酸処理のみ、(b)酸素アニール処理、(c)オゾン処理後の特性。Fは順方向特性、Rは逆方向特性を表わす。

向特性の直線性の双方とも劣る特性を示した。一方、オゾン表面処理を施してin-situでAuを堆積した接合界面の電流-電圧特性では、逆方向電流が測定限界以下にまで低減され、その結果±1.3Vでの整流比は9桁を超える値にまで向上した。n値も1.24から1.14に向上し、これまで報告されてきたNbドープSrTiO<sub>3</sub>ショットキー接合の中で最も1に近いn値を示すショットキー特性が得られた。有効質量1.3m<sub>0</sub>を仮定して<sup>12)</sup>算出したリチャードソン定数156A/cm<sup>2</sup>K<sup>2</sup>を用いて順方向の飽和電流値からショットキー障壁高さを見積もると、オゾン表面処理の前後で0.89eVから1.42eVへと0.5eV以上向上していることが確認された。

以上のNbドープTiO<sub>2</sub>(001)、NbドープSrTiO<sub>3</sub>(001)の結果から、適切な表面処理を施す事によって、酸化物表面の最表面原子層制御及び平坦性制御ができること、炭素吸着物が酸化物半導体のバンドギャップ内に表面準位を形成し、金属/酸化物接合特性に大きく影響することが明らかとなった。また、この炭素系吸着物は活性酸素による表面処理によって除去することができること、in-situで金属を堆積することによって界面準位を大きく低減した接合を形成できることが示された。±1.3Vでの整流比は9桁を超え、酸化物半導体でSiやGaAs半導体を凌駕するほどの優れた整流性を示すショットキー接合特性が得られることが判明した。

### 1.3 ショットキー障壁の形成機構に関する考察

一般に半導体表面のフェルミ準位はバンドギャップ内に存在する状態密度の高い表面準位に強く依存して、バルクのフェルミ準位とは独立に定まったあるエネルギー位置に

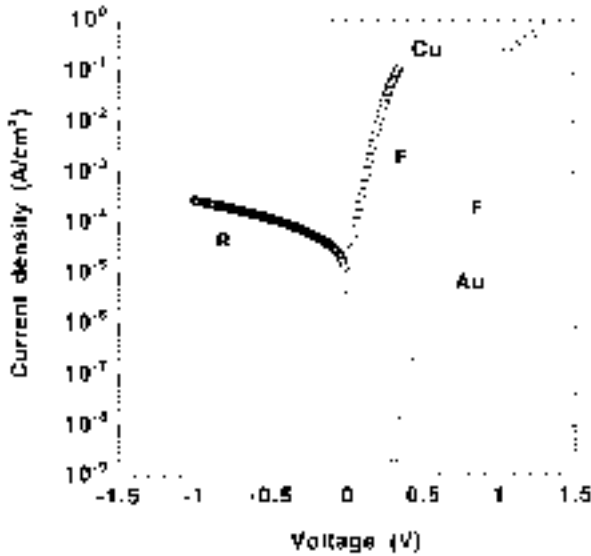


図 1 2 Nb0.01wt.% ドープTiO<sub>2</sub>(001) ショットキー接合の電流-電圧特性の金属元素依存性。F は順方向特性，R は逆方向特性を表わす。

固定される<sup>13)</sup>。同様に，金属/半導体界面に状態密度の高い界面準位が存在する場合，界面のフェルミ準位は界面準位に強く依存して，あるエネルギー位置に固定されてしまう<sup>14)</sup>。一般に界面準位が存在する時の金属/n型半導体におけるショットキー障壁高さ $\Phi$ はS因子と呼ばれるパラメータを用いて

$$\Phi = S(\Phi_m - \chi_s) + (1 - S)\Phi^0 \quad (3)$$

$$S = \left(1 + \frac{q}{\epsilon_i \epsilon_0} D_{is} \delta_i\right)^{-1} \quad (4)$$

と記述できる。すなわち界面準位密度が大きい時，ショットキー障壁高さはn型半導体の伝導帯下端のエネルギー位置 $\chi_s$ と金属のフェルミ準位 $\Phi_m$ のエネルギー差だけでなく，界面準位のエネルギー密度 $D_{is}$ に依存して金属の種類に依らずある障壁高さ $\Phi^0$ に固定化される傾向を示す。従ってオゾン表面処理によってTiO<sub>2</sub>，SrTiO<sub>3</sub>双方のショットキー障壁高さが大きく向上したのは，バンドギャップ内における状態密度が大きく低減した結果，上記のような界面準位によって大きく影響を受けた障壁高さから金属/酸化物半導体固有の障壁高さへと向上したためであると考えられる。なお，(4)式の $\epsilon_i$ は界面層の比誘電率， $\epsilon_0$ は真空の誘電率である。

図 1 2，1 3 は，CuとAuを電極として用いた時の酸化物半導体ショットキー接合の電流 - 電圧特性である。SrTiO<sub>3</sub>:Nbについては，オーミック的特性を示すTiについてもプロットしてある。Cu/TiO<sub>2</sub>:Nb界面のショットキー障壁高さは熱電子放出理論を用いると0.77eVと見積もら

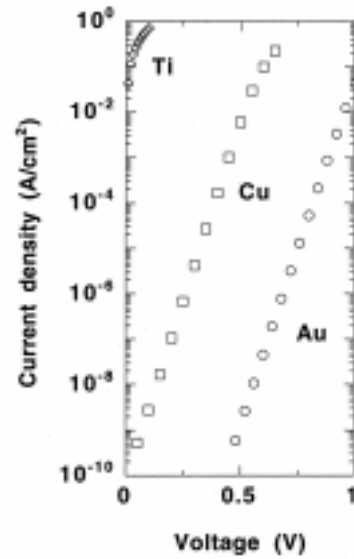


図 1 3 Nb0.01wt.% ドープSrTiO<sub>3</sub>(001)接合の電流-電圧特性の金属元素依存性。

れ，金と比べて0.45eV低い。一方，Cu/SrTiO<sub>3</sub>:Nbのショットキー障壁高さは1.05eVと見積られ，Auに比べて0.37eV低いことが判明した。金と銅の仕事関数の差は0.45eVと報告されており，見積もられた障壁高さの差は仕事関数の差と極めて近いことがわかる。

図 1 4 にオゾン表面処理を施したTiO<sub>2</sub>とSrTiO<sub>3</sub>表面に形成したショットキー接合界面の障壁高さと金属の電気陰性度との関係を示す。SrTiO<sub>3</sub>にはTiとPtの結果もプロットしてある。同一金属ではSrTiO<sub>3</sub>の方がTiO<sub>2</sub>よりも障壁

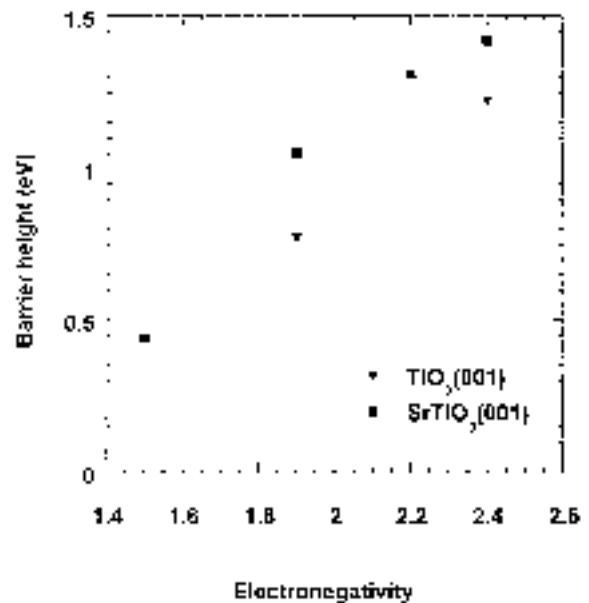


図 1 4 オゾン表面処理を施したTiO<sub>2</sub>とSrTiO<sub>3</sub>表面に形成したショットキー接合界面の障壁高さと金属の電気陰性度との関係。

高さが高く、同一酸化物の場合電気陰性度の大きい金属ほど障壁高さが高いことがわかる。電気陰性度は、ポーリングの電気陰性度を用いている。

$D_{is}$  0のショットキー・モット極限の類推で考えると、同一金属でSrTiO<sub>3</sub>の方がTiO<sub>2</sub>よりも障壁高さが高いのは、SrTiO<sub>3</sub>の方が伝導帯下端の位置が高いためであると考えられる。ショットキー障壁高さの差から求めた両者の差は約0.2 ~ 0.3eVである。実際SrTiO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>では、同じTiの3d軌道を主とした伝導帯を持ち、同じドーパント、ほぼ同じバンドギャップを持つ酸化物でありながら伝導帯のエネルギー位置が異なっており、SrTiO<sub>3</sub>の方がTiO<sub>2</sub>よりも伝導帯下端の位置が高いことが知られている<sup>15)</sup>。

式(3)によれば同一酸化物半導体では金属の仕事関数に依存した障壁高さを示すはずであるが、実際の界面特性は、仕事関数よりもむしろ電気陰性度の大小関係と相関がある。これは式(3)が界面における原子配置や結合状態の変化を考慮していない、単純化されたモデルにのみ成り立つ関係式であるのからである。現実の界面では金属と半導体との反応性や原子配置の変位等が無視できない。反応性の大きなTi, Y, Baを堆積すると、金属の酸化とSrTiO<sub>3</sub>の還元が起こることが知られている<sup>16)</sup>。従って、ショットキー特性でも金属と半導体との反応性は無視できない影響を及ぼすと考えられる。

図では酸化反応性の尺度として電気陰性度を横軸として用いたが、電気陰性度は本来原子が化学結合をつくるときに電子をひきつける能力を表わす経験的な数値である。従って、より精緻に反応性を考慮する場合には、酸化物の生成エネルギーなど金属の酸化反応性を記述するのに適した尺度を用いる必要がある。また、金属のフェルミ準位の位置が、障壁高さに全く寄与しないと考えるのは難しい。酸化物半導体のショットキー障壁高さの形成機構を解明するには、界面における原子配列と電子状態の更に詳細な研究が必要である。

## § 2 まとめ

酸化物半導体のバンドギャップ内には、炭素吸着物起因と考えられる表面準位が存在した。オゾンなどの活性酸素による表面処理を行なうと、炭素吸着物は除去されて表面準位は低減した。この表面上に金属をin-situで堆積することによってショットキー界面を形成すると、表面準位を起源とする界面準位が低減された結果、理想に近いショットキー特性が得られた。逆方向リーク電流が大きく低減された結果、9桁以上の整流比が得られた。ショットキー障壁高さは金属の種類や酸化物半導体の伝導帯の位置に依存した。ショットキー障壁の形成機構は未だ明らかでない

が、金属との反応性が重要な因子であることが示唆された。

## 謝 辞

本研究の遂行に当り、実験では、東海大学大学院の学生だった篠崎直也君、東京理科大学大学院の学生だった後藤直樹君、現在中央大学大学院の臼居雄治君、中川智之君のご協力をいただきました。またAFMの測定には、電子技術総合研究所基礎計測部の平山文紀氏にご協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。オゾン表面処理には、元電子技術総合研究所極限技術部、現増田総合研究所の細川俊介氏と極限技術部一村信吾氏の開発した高純度オゾン供給装置を使用させていただきました。ここに深く感謝いたします。本研究は、荒井和雄材料科学部長、材料科学部野中秀彦氏と行なった酸化物超伝導体薄膜のMBE成長制御技術が基礎となっています。ここに心から感謝いたします。

## 参 考 文 献

- 1) T. Shimizu and H. Okushi, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 1411.
- 2) T. Shimizu, N. Gotoh, N. Shinozaki, and H. Okushi, Appl. Surf. Sci. 117/118 (1997) 400.
- 3) 清水貴思, 第25回薄膜・表面物理セミナー(応用物理学会, 1997) p.113.
- 4) H. Nonaka, T. Shimizu, S. Hosokawa, S. Icimura and K. Arai, Surf. Interface Anal. 19 (1992) 353.
- 5) 清水貴思, 野中秀彦, 荒井和男, 電総研彙報掲載予定
- 6) A. Sawa, H. Obara and S. Kosaka, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 649.
- 7) N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka and H. Tsubomura, Surf. Sci. 92 (1980) 400.
- 8) E. H. Rhoderick and R. H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts* (Oxford, 1988) 99.
- 9) 津田惟雄, 那須奎一郎, 藤森淳, 白鳥紀一共著, 電気伝導性酸化物(裳華房, 1993) 197.
- 10) M. Yoshimoto, T. Maeda, K. Shimozone, H. Koinuma, M. Shinohara, O. Ishiyama and F. Otani, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 3197.
- 11) M. Naito and H. Sato, Physica C229 (1994) 1.
- 12) K. H. Hellwege (Ed.), *Landolt-Börnstein, Group III, vol. 16*, (Springer, Berlin, 1981) 61.
- 13) J. Bardeen, Phys. Rev. 71 (1947) 717.

- 14) W. Monch, *Electronic Structure of Metal-Semiconductor Contacts* (Kluwer, London, 1990).
- 15) 橋本和仁, 藤嶋昭, セラミックス 31 (1996) 815.
- 16) D. M. Hill, H. M. Meyer III and J. H. Weaver, J. Appl. Phys. 65 (1989) 4943.

(1999. 3. 5 受付)