

ITO 薄膜の X 線光電子および逆光電子スペクトル[†]

折田政寛・坂井裕之・竹内 恵・山口洋一

藤本俊幸*・福本夏生*・小島勇夫*

HOYA (株) R&D センター ☎196 昭島市武蔵野 3-3-1

*物質工学工業技術研究所 ☎305 つくば市東 1-1

(1996 年 2 月 26 日受付, 1996 年 5 月 2 日掲載決定)

X-ray Photoelectron and Bremsstrahlung Isochromat Spectra of ITO Thin Films

Masahiro ORITA, Hiroyuki SAKAI, Megumi TAKEUCHI, Yoh-ichi YAMAGUCHI,

Toshiyuki FUJIMOTO*, Natsuo FUKUMOTO* and Isao KOJIMA*

R&D Center HOYA Corporation, 3-3-1 Musashino, Akishima, Tokyo 196

*National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received February 26, 1996; Accepted May 2, 1996)

The relationship between the electronic structures of ITO thin films and their optical and electric properties has been investigated by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and bremsstrahlung isochromat spectroscopy (BIS). The spectra of the state densities of valence and conduction bands obtained from XPS and BIS are consistent with those calculated by DV-X α molecular orbital method. The state density of the conduction band obtained from BIS increased gradually above E_F . This is related to high carrier mobility and high transparency in the short wavelength region of the ITO film. Curve fitting of the O1s XPS spectra revealed a peak at 531.1 eV embedded in the central part of the spectra. We propose that the oxygen atoms having the binding energy of 531.1 eV to the tin ions which produce carrier electrons in the conduction bands.

1. は じ め に

透明導電体には ITO, SnO₂ や ZnO などがある。特にフラットパネルディスプレイの透明電極材料として使用される ITO は、導電性の向上が重要な課題となっている。このため、様々な製法が検討されているが¹⁾, ITO 薄膜の特性を改善したり、新しい透明導電体を探索する際には、結晶自体が本質的に有する透明性や電気伝導性に関する知見が必要である。これらが優れたものでなければ、どのように製法を工夫しても引き出すべき潜在特性は存在しないからである。結晶自体の特性は、完全性の高い単結晶を作製して透明性や電気伝導度を測定すれば評価することができる。しかし、ITO や新材料の単結晶の育成は容易ではない。薄膜として使用する材料であるから

薄膜試料で評価できれば簡単であるが、透明性や電気伝導性は、薄膜の緻密性、結晶性などの因子に強く支配されるので、結晶自体の潜在特性をみつめることは難しい。

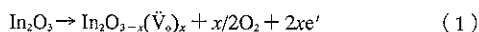
バンド構造から見ると、結晶の透明性はバンドギャップに、電気伝導性、特に移動度は価電子帯、伝導帯の構造に支配される。すなわち、光の吸収端波長はバンドギャップの大きさにより決まり、移動度は p 型の場合には価電子帯の、n 型の場合には伝導帯の波数分散により決まる²⁾。バンド構造の解析には XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) や BIS(Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy) などによる電子スペクトルの測定が有効である。電子スペクトルの場合には、試料の緻密性や製法に大きな影響を受けずに結晶自体の持つ電子状態を測定できるので、薄膜試料を使用して透明性や電気伝導性の潜在特性を知ることができる。しかし、ITO を初めとする透明導電体

[†] 第 15 回表面科学講演大会 (1995 年 11 月 28 日～11 月 30 日) にて発表

のバンド構造をXPSとBISによって解析する試みはなされてこなかった。

ITOとはIndium Tin Oxideの略であるが、本来はTin doped Indium Oxideと言うべきものであって、Snを固溶した In_2O_3 を意味する。したがってITOのバンド構造は基本的に In_2O_3 と同じものであり、電子スペクトルの測定により In_2O_3 のバンドギャップや移動度に関する情報が得られる。Snが与えるキャリア電子は見かけの光学的バンドギャップを広げるので、ITOの吸収端波長は In_2O_3 の値より短くなる。またSnはキャリアの散乱中心となるので、ITOの移動度は In_2O_3 の移動度よりも小さくなる。すなわち、ITOの電子スペクトルの測定により吸収端波長の下限と移動度の上限とに関する情報が得られることになる。

キャリア密度は移動度とともに電気伝導度に比例する量である。XPSによる化学結合状態の解析はキャリア密度に関する情報をもたらしてくれる可能性がある。ITOの場合、キャリアは酸素空孔と固溶置換したSnにより与えられるといわれる^{3, 4)}。 In_2O_3 の結晶構造が崩れない程度に僅かな還元を施すと、室温で $10^{18} \sim 10^{19}/\text{cm}^3$ 程度のキャリアを持つようになる。これは近接したIn原子の5s軌道が酸素空孔の位置で重なることによりドナー準位を形成し、酸素イオンが引き抜かれる際に残した2個の電子がこの準位を占有するためとされる⁴⁾。



また、5～10 wt%のSnをドーピングすると $10^{20} \sim 10^{21}/\text{cm}^3$ のキャリア密度を安定して得ることができる。これはIn原子位置にSnが置換固溶して形成する準位を1個の電子が占有するためとされている⁴⁾。



(1)式では酸素空孔の形成により電子がIn5s軌道を占有するからInの価数は+3価より下がる。また(2)式では SnO_2 の Sn^{4+} が In_2O_3 格子中では Sn^{3+} に変化する。このようにキャリアの生成は化学結合状態の変化をとまなうので、これをXPSで捉えられる可能性がある。ただし、これらドナー準位は高密度であるためにバンド状になり伝導帯と重なっていて³⁾、キャリア電子の多くはIn上、またはSn上に局在せず、伝導帯に広がっている。実際、ITOのXPSについてこれまでなされた報告の範囲では酸素欠陥の生成に伴う低価数のIn種は認められない。Snにおいても(2)式に示した Sn^{3+} の状態はつかまえておらず、 Sn^{4+} のみが見られている⁵⁻⁷⁾。しかし、酸素については In_2O_3 の格子酸素が作るメインピークの1.6～1.7 eV高エネルギー側に別のピークが現れ、このピークは In_2O_3 格子に固溶したSnが結合している酸素によるとする報告がある³⁾。これはキャリア生成にともな

う化学シフトを捉えたものといえることができるが、ピークの解釈には他に表面水酸基の酸素とするもの⁸⁾およびアモルファス相の酸素⁷⁾とするものもあって、検討を加える必要がある。

そこで、この研究の目的の一つはITOのバンド構造を電子スペクトルによって調べ、伝導帯の構造と移動度、透明性の関係を見ることである。目的の二つ目はO1sのXPSスペクトルを調べ、キャリア生成機構との関連性を検討することである。

2. 実 験

ITO試料は2種類のものを準備した。一方の試料はジオマテック社から購入した高い電気伝導度を持つ試料である。Sn量は10 wt%、膜厚は500 nmである。この試料の電気伝導度を変化させる目的で、 $\text{H}_2/(\text{N}_2 + \text{H}_2) = 0.02$ の還元性ガス中、400°Cで還元処理した試料と、純酸素中、600°Cで酸化処理した試料を調製した。もう一方の試料は筆者らがrf-マグネトロンスパッタリング装置(トッキ(株)製、SPM-303型)によりガラス基板上に調製した同組成の試料である。 O_2 とArの混合ガス($\text{O}_2/(\text{Ar} + \text{O}_2) = 0.071$)を4 mTorr導入、rf電力を200 Wとし、Snの固溶の程度を制御する目的で、基板温度を室温、150°Cおよび300°Cに変化させた。さらに室温試料の一部は、大気中で150°Cまたは300°Cでポストアニールした。これらはいずれも Y_2O_3 型の結晶構造を有していた。また $\text{O}_2/(\text{Ar} + \text{O}_2) = 0.017$ 、基板温度を室温とするとアモルファス性の試料が得られた。

XPSおよびBISの測定にはVG社製ESCALAB 220iXLを用いた。試料表面の清浄化は、2 kVに加速したArイオンをC1sのピーク強度が変化しなくなるまで照射して行った。XPS測定には単色化した $\text{AlK}\alpha$ 線を用いた。エネルギー分解能の指標として、バンドパスエネルギーを10 eVとし、Ag 3dピークの半価幅を測定したところ0.48 eVであった。BIS測定では電子線を1486.6 eV前後で掃引、加速して試料に照射し、発生するX線をX線モノクロメータを用いて分光した。清浄なNi表面のdバンドの立ち上がりから評価したエネルギー分解能は0.6 eVであった。電気特性は自作の装置を用いてvan der Pauw法によるHall測定を行って求めた。

3. 結果および考察

3.1 価電子帯と伝導帯

市販試料について価電子帯のXPSスペクトルと伝導帯のBISスペクトルを測定し、フェルミ準位でつないで示したものがFig. 1の中央のスペクトルである。スパッタリングによる清浄化処理はスペクトル形状にほとんど影

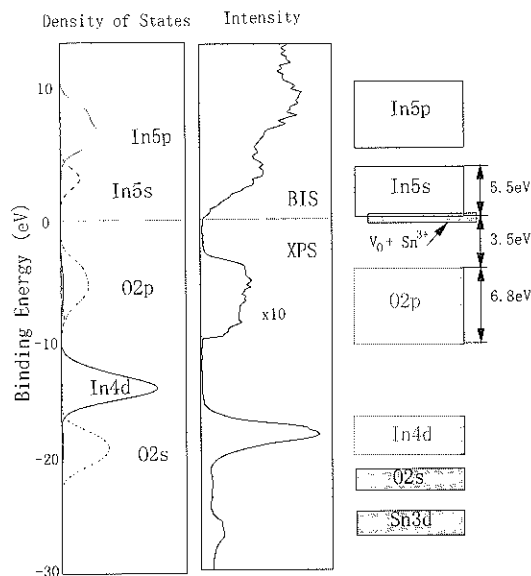


Fig. 1 XPS and BIS spectra of an ITO thin film (center), DOS curves calculated using DV-X α method (left) and schematic energy band model (right).

響しなかった。価電子帯の幅は In_2O_3 について6.0 eVと報告されているが⁹⁾, Fig. 1の場合には6.8 eVとやや広がった。価電子帯上部のスペクトル強度は比較的急激に減少しており、バンドの分散が小さいことを示している。分散はキャリアが移動する速度に比例する²⁾。したがってホールが生成しても移動速度は小さく、p型半導体にはなりにくい。一方、伝導帯の幅は約5.5 eVであり、その底部の強度は緩やかに増大し、バンドの分散が相対的に大きいことを示している。したがって伝導帯を占有する電子の速度は大きくなり、n型の半導体にはなりやすいことがわかる。

価電子帯の上底部と伝導帯の底部の間のエネルギー差からバンドギャップを3.5 eVと求めた。これは試料のキャリア密度を酸化または還元処理により変化させ、吸収端波長を測定して求めたギャップの値、3.2 eV⁹⁾とほぼ等しい。この値は価電子帯上底部と伝導帯底部のエネルギー差であるが、直接透明性に関係する見かけの光学的バンドギャップは価電子帯の上底部からフェルミ準位までのエネルギー差により定まる。フェルミ準位はキャリア電子が占有する伝導帯の底部にあるが、Fig. 1のフェルミ準位付近の状態密度は低いいため、キャリアの注入により大きく高エネルギー側にシフトされる (Burstein-Moss Shift)^{9, 10)}。このため見かけのギャップは真のギャップよりも大きく広がり、吸収端波長が短波長側にシフト、すなわち短波長域の透明性が向上する。したがって、

伝導帯の分散がITOの高い導電性と可視域全域にわたる透明性の両方を与えている。

Fig. 1中央の電子スペクトルの軌道成分を解析するため、DV-X α 法分子軌道計算によって InO_x クラスターの軌道エネルギーを求め、ローレンツ関数とガウス関数を用いて状態密度スペクトルを作成した¹⁰⁾ (Fig. 1)。二つのスペクトルを比較して、電子スペクトルのピークの状態を帰属できる。価電子帯はO2pから、伝導帯はIn5sからなりそれぞれ他の軌道成分の混成は大変小さい。価電子帯の下にはIn4d軌道、O2s軌道が計算されているが、中央のXPSスペクトルではO2s軌道は明確ではない。衝突断面積が小さいためである。-28 eV付近のピークは計算には含まれていないSnの4d軌道である。二つのスペクトルからバンド構造の模式図を描くとFig. 1右になる。従来、ITOのバンド構造としてしばしば引用されてきたFanとGoodenoughの模式図³⁾ではO2pによる価電子帯にIn 3d状態が重なっている。Fig. 1に明らかなように、In 3dはIn 4dの誤りであり、価電子帯より10 eV程度深いところに位置するので、引用の際には注意が必要である。

In_2O_3 の結晶構造中では、In原子は歪んだ InO_6 八面体の中心に位置し、八面体は互いに稜を共有して配列している。このため格子中でIn原子は互いに向かい合っており、5s軌道同士を重ね合わせることができ、この相互作用が伝導帯を形成する。他の透明導電体の場合には、ITOとは結晶構造が異なり、伝導帯を形成する軌道関数も異なる。 SnO_2 はルチル型構造を有し¹²⁾, Sn5s間の重なりが伝導帯を形成する。 ZnO はウルツ鉱型構造を有し¹³⁾, 主としてZn4s間の重なりが伝導帯を形成する。このような結晶構造の違いと軌道関数の違いはITOとは異なるバンド構造、状態密度曲線を与えるはずである。 SnO_2 や ZnO などについてもXPSとBISを用いて状態密度曲線を求めて、透明性、導電性の観点から詳しく解析して知見を蓄積することは、既存の材料や新規材料の本質的特性を見極める上で重要な課題である。

3.2 内殻準位

購入した試料とこれを還元または酸化した3試料のXPSスペクトルを、メインピーク強度で規格化してFig. 2に示す。表面の清浄化処理を行う前のスペクトルである。いずれの試料も530.3 eVにメインピーク (α) を持ち、高エネルギー側にテイルを引いていた。特に酸化試料の場合、532.1 eVに第2のピーク (γ) が明瞭に確認できる。この γ ピークは、従来メインピークより1.6~1.7 eV高エネルギー側に存在すると報告されてきたピークに対応する。 γ ピークの解釈については、Snに結合した酸素³⁾, アモルファス相の酸素⁷⁾ および表面水酸基の酸

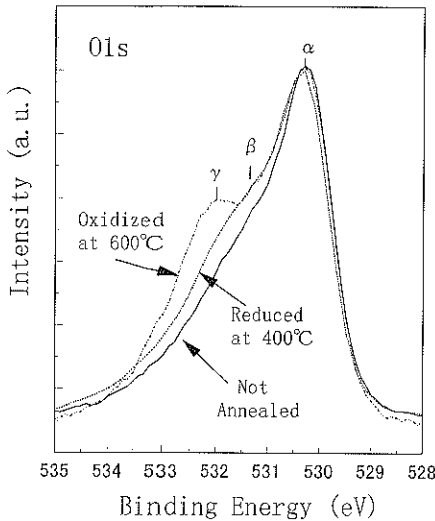


Fig. 2 O1s XPS spectra of commercial ITO films, not annealed, oxidized at 600 °C and reduced at 400 °C.

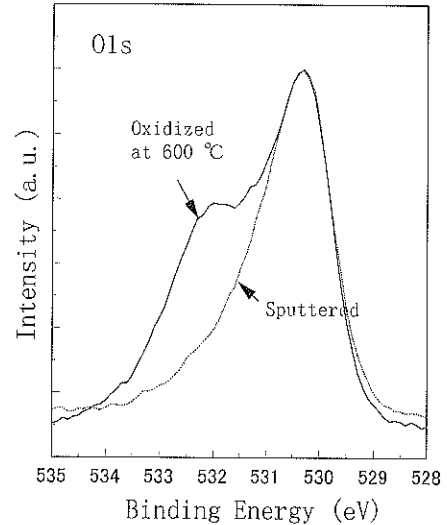


Fig. 4 O1s XPS spectra of a commercial ITO film oxidized at 600 °C before and after surface cleaning by Ar sputtering.

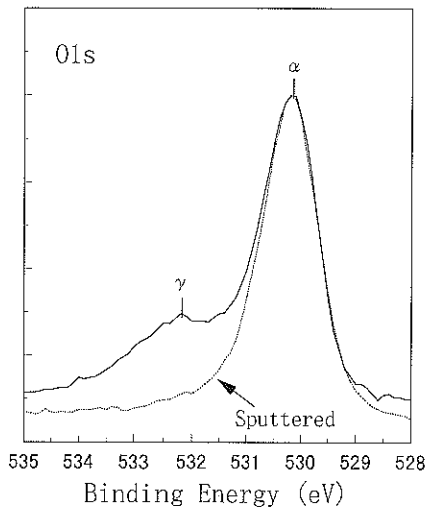


Fig. 3 O1s XPS spectra of an In_2O_3 sintered body before and after surface cleaning by Ar sputtering.

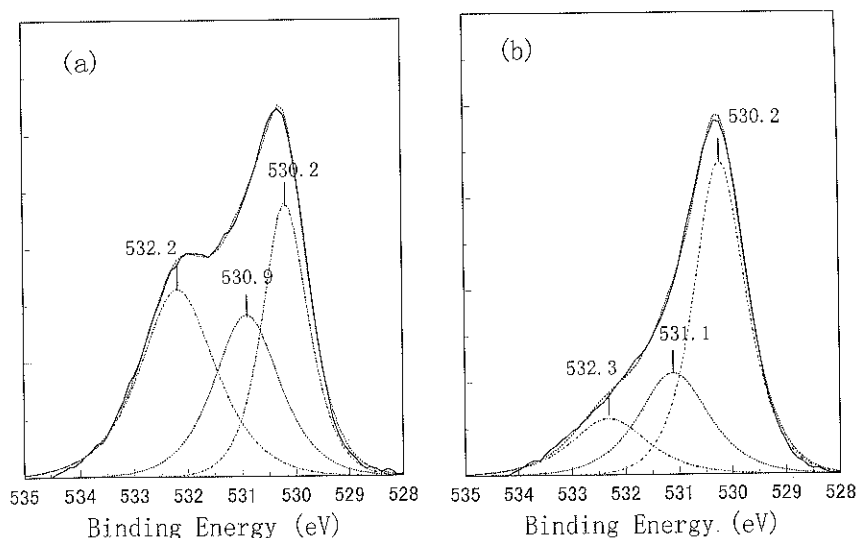
素⁹⁾とするものがあつた。γピークはSnを含まない In_2O_3 焼結体の清浄化前表面にも現れArスパッタリングにより消失したから (Fig. 3), Snに結合した酸素ではない。またITO薄膜の場合もArスパッタリングにより消失している (Fig. 4)。アモルファス試料にもγピークを確認したが、やはりArスパッタリングにより著しく減少し、αピークが主ピークとなったから、γピーク種はアモルファス相の酸素でもなく、表面種と見るべきである。 $\text{In}(\text{OH})_3$ のOの結合エネルギー (531.8 eV)¹⁰⁾に近いことから見ても表面水酸基の酸素と考えるのが自然である。

したがって、γピークの強度は種々の処理を行う際の雰囲気だけでなく、試料保管時の雰囲気や膜の緻密性、表面積にも大きく依存するはずである。加えて、Fig. 2において、530.3 eVから531.6 eVまでの中間領域のピーク強度が還元または酸化処理により高くなっていることに気がついた。還元試料ではγピークの強度は酸化試料に比べて小さいが、中間領域のスペクトルは酸化試料のものと良く一致している。γピークの裾が中間領域の強度を高めるのであれば、γピークの強度の異なる酸化試料と還元試料とでは中間領域の強度も異なるはずである。したがって、中間領域の強度の増大をγピークの裾と捉えることはできず、雰囲気に関係なく、アニールによって増大するピーク (β) が別に存在するとみるべきである。

βピークに関しては、これまで報告例がない。そこで、βピークの存在を定量的に確認するために非線形最小自乗法によるカーブフィッティング¹⁴⁾を行ってピークを分離した。このアルゴリズムは非対称性を取り込んだGaussian/Lorentzianの混合関数を用い、バックグラウンドを自動的に取り除くことができる。計算に際してはまず In_2O_3 焼結体清浄表面のXPSを測定、ほぼシングルピークであることを確認、非対称項を0として最適化を行い、Gauss/Lorentz比を0.71と求め、ITO薄膜のスペクトルの解析に用いた。すなわち非対称項を0、Gauss/Lorentz比を0.71と固定し、α、β、γに対応してピーク数を3とした。Table 1に解析により得られた各ピークの強度をαピークに対する相対値として示し、括弧内に結合エネルギー

Table 1 O1s peak intensities and binding energies analyzed with the curve fitting method.

Preparation condition	Phase	Conductivity	α	β	γ
Commercial	crystal	excellent	1 (530.3)	0.67 (531.1)	0.57 (532.1)
Reduced at 400°C	crystal	excellent	1 (530.3)	0.82 (531.2)	0.75 (532.3)
Oxydized at 600°C	crystal	excellent	1 (530.2)	0.86 (530.9)	0.1 (532.2)
Prepared					
O ₂ /Ar = 0.071					
T _i = R.T.	crystal	insulator	1 (530.3)	—	0.25 (532.3)
Post-annealed					
at 150°C	crystal	poor	1 (530.2)	—	0.25 (532.3)
at 300°C	crystal	good	1 (530.3)	0.22 (531.2)	0.29 (532.2)
T _i = 150°C	crystal	good	1 (530.3)	0.34 (531.7)	0.28 (532.7)
T _i = 300°C	crystal	good	1 (530.2)	0.36 (531.0)	0.37 (532.1)
O ₂ /Ar = 0.017					
T _i = R.T.	amorphous	good	1 (530.3)	0.14 (531.6)	0.75 (532.2)
In ₂ O ₃					
sintered body	crystal	good	1 (530.1)	—	0.47 (532.0)

T_i; Substrate Temperature.**Fig. 5** Results of curve fitting analyses of O1s XPS spectra. (a) Commercial film oxidized at 600 °C. (b) rf-magnetron sputtered film. Substrate temperature was 300 °C.

一を示した。このうち、酸化処理した試料のスペクトルを分離して得たピークをFig. 5左に示す。三試料の α ピークは530.2~530.3 eVに位置し、 γ ピークは532.1~532.3 eVに位置した。加えて β ピークが530.9~531.2 eVに求まり、加熱処理によって20%以上増大したことがわかった。

さらに、 β ピークが一般に存在するものか否かを確認するために、rf-マグネトロンスパッタリングによりITO薄膜を調製し、XPSスペクトルを測定した (Fig. 6)。基板温度を室温とした試料は低結合エネルギー側に位置

し、スペクトルの幅が広がった。シフトは試料が導電性を持たなかったために (Table 1)、測定に際して浴びせた電子シャワーの効果である。そこでIn 3d_{5/2}ピークを444.8 eVとして校正した¹³⁾。ピーク幅の広がり、529.5 eV付近に α ピークの1/10程度の強度を持つピークが存在するためである。試料の結晶性が相対的に低いために現れる成分とみられる。基板温度を150または300°Cにした場合には α ピークの幅は狭くなって γ ピークはそのテイル状になったが、中間域のスペクトル強度が室温試料よりも高くなった。この変化がポストアニールでも現れ

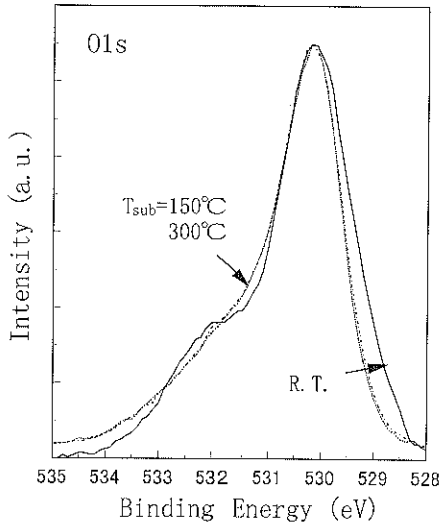


Fig. 6 O1s XPS spectra of ITO films prepared by rf-magnetron sputtering. Substrate temperature was R.T., 150 °C and 300 °C.

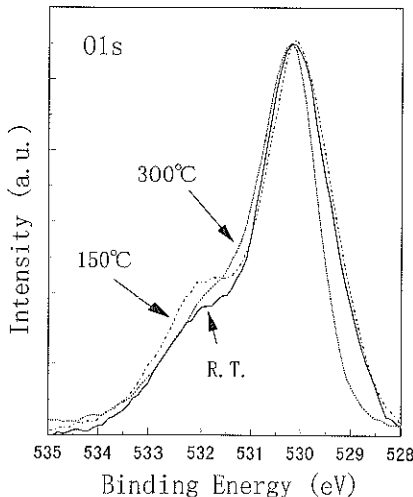


Fig. 7 O1s XPS spectra of ITO films prepared by rf-magnetron sputtering. Substrate temperature was R.T., and post-annealed in air at 150 °C and 300 °C.

るか調べるため、室温で作製した試料を大気中でアニール、XPSスペクトルを測定した (Fig. 7)。150°C でアニールした試料のスペクトルはアニール前のものとほぼ同等で、幅が広く、中間領域のスペクトル強度は低い。しかし、300°C でアニールした試料では、基板温度を上昇させた際の変化と同様に、 α ピークの幅が狭くなり、 γ ピークはテイル状になり、中間領域の強度が増大した。

購入試料に対して行ったと同じ条件でカーブフィッティングを行うと、主ピークを530.1付近のピークと530.6

Table 2 Electric properties of commercial ITO films.

Annealing Temperature	atmosphere	Conductivity (S/cm)	Carrier Density (/cm ³)	Mobility (cm ² /Vs)
Not annealed		6.8×10^3	1.4×10^{21}	31
400 °C	H ₂ /(H ₂ + N ₂) = 0.02	7.3×10^3	1.6×10^{21}	28
600 °C	pure O ₂	2.4×10^3	4.2×10^{20}	35

eV付近のピークに分ける結果となった。しかし α ピークは結晶性試料でもアモルファス性試料でも530.3 eV付近に存在するのであるから、別の位置の二つのピークがあると考えるのは不自然である。そこで、スペクトルの最大強度を与えたエネルギー値に一つのピーク位置を固定するという条件を付加して解析すると、主ピークは1つの成分で表されるようになった。基板加熱しなかった試料とこれを150°Cでアニールした試料およびIn₂O₃焼結体では α 、 γ 以外の三つ目のピークが負の強度を持ったので、これを0に固定して計算した。しかし、基板加熱した試料と300°Cでポストアニールした試料では0.3~0.4の相対強度をもつ第3のピークが β 位置に現れた。300°Cで基板加熱した試料のスペクトルに関する結果をFig. 5右に示す。これら試料の β ピークの強度は購入試料に比べて小さいが、 β ピークは購入した試料だけの特徴ではないことを確認できる。

どの場合にも β ピークの強度は試料に熱を与えることによって増大した。これを加熱処理による電気特性の変化 (Table 2) と関連づけて考察する。購入した試料の電気伝導度は 6.8×10^3 S/cm (比抵抗、 $1.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) と従来の最高値¹⁵⁾に近く、キャリア密度は $1.4 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ に達していた。還元試料ではキャリア密度は $1.6 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ に増大した。キャリアは格子中に固溶したSnイオンと酸素欠陥によりもたらされる。加熱により固溶Snの濃度が増大するとともに還元反応により酸素空孔が生成してキャリア密度を増大させたと考えられる。反対に、酸化試料ではキャリア密度は減少し、 $4.2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ となった。固溶したSnの濃度増大による効果以上に酸素欠陥濃度が減少してキャリア密度を減少させている。すなわち、還元雰囲気 (酸素) 中のアニールは β ピーク強度を増大 (増大) させるとともに、キャリア密度を増大 (減少) させ、固溶Sn濃度を増大 (増大)、酸素空孔濃度を増大 (減少) させる。 β ピーク強度が増大するときに、固溶Sn濃度が増大している。これから、 β ピークはIn₂O₃相に固溶したSnによりもたらされる化学シフトによって形成されるということが考えられる。Snイオンの一部は固溶せず粒界に偏析することが知られているが¹⁶⁾、SnO₂中のO1sの結合エネルギーは530.1 eV、SnO₂中では

530.6 eVであるから¹³⁾, β ピークはSnOやSnO₂として偏析している相の酸素によるものではない。

XPSピークの化学シフトを説明する簡単なモデルとして、電荷ポテンシャルモデルがある¹⁷⁾。

$$E_i = E_i^0 + kq_i + \sum_{j=1}^n \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (3)$$

ここで E_i は原子iの特定の内殻準位の束縛エネルギー、 E_i^0 は基準となる束縛エネルギー、 q_i は原子iの電荷、最終項は原子iの周囲に存在する点電荷が原子iに及ぼすポテンシャルの総和である。In₂O₃の酸素イオンの周りには4つのIn³⁺イオンが存在して酸素イオンにポテンシャルを及ぼしている。In³⁺をSn⁴⁺で置換すると、+3が+4になる分だけ最終項が大きくなって結合エネルギーは増大し、化学シフトを与える結果となる。定性的にはこのように解釈できるが、さらにSnの置換量を変えた試料について β ピーク強度とキャリア密度との関連を調べるなどにより、より詳細な議論ができると期待される。

4. ま と め

XPSとBISの両スペクトルをフェルミ準位でつないで価電子帯と伝導帯の構造を示した。バンドギャップは3.5 eVとなり、光吸収端波長の測定により得られた値とほぼ一致した。価電子帯上底の状態密度曲線は急峻な形状を持ち、正孔の移動度が小さいことを示している。一方、伝導帯の状態密度曲線は緩やかな形状を有し、キャリア電子の高い移動度を与えるとともに、Burstein-Moss Shiftを介して短波長域での透明性を与えている。分子軌道計算による状態密度曲線は測定結果と良く一致し、価電子帯はO2pが、伝導帯はIn5sが形成することを確認した。

O1sXPSスペクトルを測定し、従来報告されてきた高エネルギー側のピークが表面に形成された水酸基の酸素によるものであることを確かめた。また、非線形最小自乗法によるカーブフィッティングを行って、未知のピークが531.1 eV付近に存在することを見いだした。これは格子中に固溶してキャリアを生んでいるSnイオンが、隣接する酸素イオンのピーク位置を531.1 eVにシフトさ

せているためと推論した。

文 献

- 1) 石橋 暁: 機能材料, **6**, 29 (1992).
- 2) W.A. Harrison: "Electronic Structure and the Properties of Solids" (W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1980); 小島忠宣, 小島和子, 山田栄三郎訳; "固体の電子構造と物性" (現代工学社, 1983) 上, p 38.
- 3) 重里有三, 安井 至: ニューセラミックス **9** (4), 5 (1996).
- 4) J.C.C. Fan and J.B. Goodenough: J. Appl. Phys. **48**, 3524 (1977).
- 5) A.J. Nelson and H. Aharoni: J. Vac. Sci. Technol. **A5**, 231 (1987).
- 6) T.L. Barr and Y.L. Liu: J. Phys. Chem. Solids **50**, 657 (1989).
- 7) T. Ishida, H. Kobayashi and Y. Nakato: J. Appl. Phys. **73**, 4344 (1993).
- 8) 坂井裕之, 竹内 恵, 折田政寛, 丹治宏彰, 山口洋一: 投稿予定.
- 9) I. Hamberg and C.G. Granqvist: J. Appl. Phys., **60**, R123 (1986).
- 10) H. Köstlin, R. Jost and W. Lems: Phys. Status Solidi (a) **29**, 87 (1975).
- 11) C. Satoko, M. Tsukada and H. Adachi: J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 1333 (1978).
- 12) F.S. Galasso: "Structure and Properties of Inorganic Solids" (Pergamon Press, Oxford); 加藤誠軌, 植松敏三訳 "図解ファインセラミックスの結晶化学" (アグネ技術センター, 1984).
- 13) J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol and K. D. Bomben: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", ed. by J. Chastain (Perkin-Elmer Co., Eden Prairie, MN, 1992).
- 14) I. Kojima and M. Kurahashi: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **42**, 177 (1987).
- 15) S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota and K. Nakamura: J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 1403 (1990).
- 16) Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranoh: J. Appl. Phys. **71**, 3356 (1992).
- 17) D. Briggs and M. P. Seah: "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy" (John Wiley & Sons, Sussex); 合志陽一, 志水隆一監訳, "表面分析" 上巻 (アグネ承風社, 1990) p. 122.