

# 電子エネルギーレベルアライメントに関する用語解説

山本 恵彦

産業技術総合研究所 ☎ 305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第2

(2007年10月11日受理)

## A Short Review of Scientific Terms used in the Electron Energy Level Alignment at Metal-Semiconductor Interfaces

Shigehiko YAMAMOTO

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)  
 AIST Tsukuba Central 2, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

(Received October 11, 2007)

This short review of scientific terms mainly deals with the electron energy level alignment at metal semiconductor interfaces. The energy level alignment relies on various elements such as the concept of thermal equilibrium, physics and chemistry of the materials comprising the interface and peculiar characteristics of the interface itself. In this review efforts have been devoted within the allotted space to include as many scientific terms as possible and to explain them as neatly as possible. The author, however, finds a difficulty to fill the big gap in the general concept and the historical background between two interfaces of metal with inorganic and organic semiconductors. This makes it impossible to universally explain the scientific terms, and in some cases separate explanations had to be made.

KEYWORDS : electron energy level alignment, metal-semiconductor interface, work function, chemical potential, charge neutrality level

### 1. 化学ポテンシャル

熱平衡状態において絶対温度がエネルギー移動の方向と量を決めるように、電子の安定的な移動を方向付けるのが化学ポテンシャルである。即ち、異種物質界面における両物質中の電子の化学ポテンシャルはアライメントすると一般的に考えられる。熱統計力学によれば化学ポテンシャル  $\mu$  は次式で与えられる<sup>1)</sup>。

$$\mu = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = \left( \frac{\partial Z}{\partial N} \right)_{V,E} \quad (1)$$

ここで、 $S$  はエントロピー ( $S = k \ln W$  で与えられ  $W$  は量子状態数である。)、 $N$  は粒子 (電子) 数である。 $Z$  は自由エネルギーであり、 $Z = H - TS = E + pV - TS$  である。ここで  $H$  はエンタルピー、 $E$  は内部エネルギー、 $p$  は圧力、 $V$  は容積、 $T$  は絶対温度である。

#### 1.1 理想フェルミガス近似の場合

金属中の価電子は理想フェルミガスと考えることができる。この場合  $\mu \gg kT$  では以下の近似が成立する<sup>1)</sup>。

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 - \left( \frac{\pi^2}{12} \right) \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 - \dots \right] \quad (2)$$

ここで、 $\mu_0$  はフェルミエネルギー (レベル) である。通常の温度では右辺第2項以降は無視できるので、金属の化学ポテンシャルはフェルミエネルギーに一致すると考えてよい。

#### 1.2 半導体および絶縁物の場合

半導体や絶縁物では化学ポテンシャルはエネルギーバンドギャップ内、即ち電子の状態密度が存在しないエネルギーレベルにあり、真性半導体や絶縁物ではエネルギーギャップの真中に位置する。一方、n型半導体の場合において  $E_V + E_G - E_D \gg kT$  の条件下では

$$\mu = \frac{E_V + E_G + E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left[ \frac{N_D (2\pi \hbar^2)^{3/2}}{4 m kT} \right] \quad (3)$$

で与えられる<sup>1)</sup>。ここで、 $E_V$ 、 $E_D$  は価電子帯の底から計

った価電子帯の頂上とドナーエネルギー値,  $E_G$  はバンドギャップ,  $N_D$  はドナー密度である。なお  $E_D$  はバンドギャップ内にあり伝導帯の近傍にあるとする。低温では化学ポテンシャルは伝導帯の底とドナーエネルギー値の中間に位置し, 高温になるとエネルギーギャップの真中に移動する。しかし, 後述するように, 実際には半導体表面に表面準位が形成されるためこの議論はもう少し複雑になる。

## 2. フェルミエネルギー (レベル)

金属中の価電子 (自由電子) はポテンシャル井戸に閉じ込められている。ポテンシャル井戸の深さは電子を固体中に束縛するポテンシャルエネルギー  $|V_{xc}|$  (実効的には相関・相関相互作用ポテンシャルのみが有効) と, 固体から真空への電子のしみ出し (Spill Over) に伴って生じる電気双極子による静電ポテンシャル  $\Delta\phi$  の和である。波数の小さな価電子 (エネルギーの小さなもの) から順番にこの井戸に充填される。最大波数  $k_F$  を持った電子が充填されるエネルギーレベルがフェルミエネルギー (レベル) と呼ばれる。

## 3. 仕事関数

仕事関数  $\phi$  は電子を閉じ込めているポテンシャル井戸の深さからフェルミエネルギー  $E_F$  を差し引いた残りである<sup>2)</sup>。即ち仕事関数は (4) 式で与えられる。ここで, 右辺第 1 項は表面構造に強く依存する表面項, 第 2, 第 3 項は固体内部のバルク特性のみに依存するバルク項である。

$$\phi = \Delta\phi + |V_{xc}| - E_F \quad (4)$$

金属の場合, 仕事関数は固体中の電子を真空中に移動させるのに必要な最小エネルギーとなる。一方, 半導体や絶縁物の場合には真空レベルと化学ポテンシャルとの差が仕事関数と定義される。過去に実験的に得られた単体および化合物の仕事関数は Fomenko<sup>3)</sup> や Michelson<sup>4)</sup> によって纏められている。一方, 理論的には第 1 原理計算によりほぼ全ての元素について<sup>5)</sup>, また炭化物など一部の化合物<sup>6)</sup> についても仕事関数が求められている。

## 4. 電気双極子による静電ポテンシャル

電子は固体から真空へしみ出して (Spill Over) いるため固体内に残された正電荷との間に表面垂直方向に電気双極子が形成され電子を固体中に押し戻そうとする静電ポテンシャル障壁が形成される。電子のしみ出しは原子レベルでは一様ではなく, 表面原子密度の低い疎な面では原子と原子の空間に電子のならし (Smoothing) が生じる。したがって表面全体で平均した静電ポテンシ

アルの大きさは表面原子密度に依存することになる。即ち, 仕事関数の面方位依存性は静電ポテンシャルの大きさに由来する。これが表面項と呼ばれる所以である。

## 5. エネルギーレベルアライメント (Energy Level Alignment)

エネルギーレベルアライメントの駆動源は対象とする界面における両物質の化学ポテンシャルの差である。

### 5.1 金属・金属界面

金属と金属の界面では電荷の移動 (もしくは再配列) が容易に行われるため, 両金属 (金属 1 と金属 2) の化学ポテンシャル (=フェルミエネルギー) がアライメントする。その結果として, 界面に形成される電気双極子の電界によって真空レベルオフセット (界面電位) が発生する。この真空レベルオフセット  $\Delta$  は両金属の仕事関数の差に等しく, 次式で表される。

$$\Delta = \phi_M^1 - \phi_M^2 \quad (5)$$

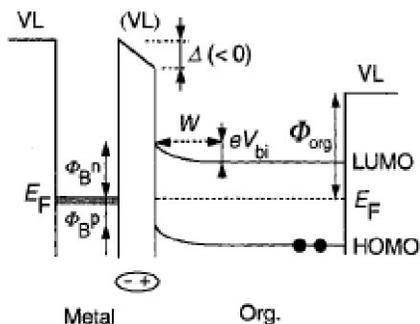
### 5.2 金属のフェルミエネルギーと化学ポテンシャルがアライメントする界面

半導体や絶縁物の場合には真空レベルと化学ポテンシャルとの差が仕事関数となる。化学ポテンシャルのレベルに電子の状態密度はないので, 金属の仕事関数の定義「固体中の電子を真空中に移動させるに必要な最小のエネルギー」はここでは成り立たない。両者の界面には, 金属間の界面と同様に仕事関数差に等しい真空レベルオフセットが形成される。Al と C<sub>60</sub> 間の界面の場合も金属・金属界面と同様に, 発生する 0.68 eV の真空レベルオフセットは次式で与えられる<sup>7)</sup>。

$$\Delta = \phi_{Au} - \phi_{C_{60}} \quad (6)$$

電気双極子の形成による真空レベルオフセットのみでエネルギーレベルアライメントが達成されるのは一般的には希なケースである。林らの接触電位差法を用いた計測によれば Au と C<sub>60</sub> 間の界面においては電気双極子電界による真空レベルオフセットに加えて電荷の移動によるバンドの曲がりによって C<sub>60</sub> 内部に形成されるポテンシャル (Built-in Potential,  $V_{bi}$ ) は 0.1 から 0.4 eV になると報告されている<sup>8)</sup>。

ポテンシャルエネルギーを模式的に示した Fig. 1 を用い一般的な金属と有機半導体界面でのエネルギーレベルアライメントについて以下に述べる<sup>9)</sup>。この図によれば, 有機半導体の化学ポテンシャル (点線: ここでは便宜上フェルミエネルギー (レベル)  $E_F$  と呼ぶ) は金属との界面でピン留めされており, 界面での有機半導体の見掛けの「仕事関数」は本来の値  $\phi_{org}$  よりも大きくなっている。この差を補償するために電荷が移動してバンドを曲げ Built-in Potential  $V_{bi}$  を形成する。したがって,



**Fig. 1.** Energy Level Alignment at metal-organic semiconductors (after [9]).  $\Delta$ : Vacuum Level Offset.  $V_{bi}$ : Built-in Potential.  $W$ : Width of Depression Layer.  $\Phi_{B^n}$ : Electron Injection Barrier Height.  $\Phi_{B^p}$ : Hole Injection Barrier Height.  $\Phi_{org}$ : Work Function of Organic Semiconductor.  $VL$ : Vacuum Level Potential.  $(VL)$ : Change in Infinitesimal Vacuum Level created by an Electric Dipole Moment  $(-+)$ .

この場合には正味の真空レベルオフセットは次式で与えられる。

$$\Delta = (\Phi_{Metal} - \Phi_{Org.}) - V_{bi} \quad (7)$$

### 5.3 金属のフェルミエネルギーと化学ポテンシャルがアライメントしない界面

電気双極子形成や電荷移動によるバンドの曲がりによっても界面における化学ポテンシャルがアライメントしない場合がある。その一例が TPD (N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) と呼ばれる有機分子と仕事関数の大きい Au および逆に仕事関数の小さい Mg との界面に関する接触電位差法 (CPD) によるエネルギーレベルアライメント計測である<sup>9)</sup>。TPD の厚さ方向での見掛けの仕事関数 (金属のフェルミエネルギーと TPD の真空レベルとの差) は界面での電気双極子形成によって初期に大幅に変化する。その後一定値に収束するが、界面を接する相手の金属種の違いにより同一物質でありながら大幅に異なる見掛けの仕事関数に収束する。これは、化学ポテンシャルが界面でアライメントしないことに起因するものである。一方、C<sub>60</sub> の場合では界面を隔てて接触する金属種にかかわらず仕事関数は一定であり界面での化学ポテンシャルアライメントが実現している<sup>8)</sup>。

以上述べたような化学ポテンシャルが界面でアライメントしない場合には、統一的に解釈できる新たなエネルギー基準が必要になる。このような目的のために導入されたのが後述する Charge Neutrality Level (CNL) である。この概念の妥当性については今後の検討が必要であるが、ひとつの考え方として注目に値する。

## 6. 接触電位差

化学ポテンシャルの異なる異種物質の接合界面では、両者の化学ポテンシャルを一致させるために界面に発生する電位差は接触電位差と呼ばれ両物質の仕事関数差に等しくなる。

## 7. ショットキー障壁 (Schottky Barrier)

金属と半導体界面において電子を金属から半導体に注入する際のポテンシャル障壁をショットキー障壁 (バリアー) と呼ぶ。理想的な界面ではこの値は金属の仕事関数  $\Phi_M$  と半導体の電子親和力  $E_A$  の差、即ち  $\Phi_M - E_A$  である (Schottky-Mott Rule)。しかし、金属・無機半導体界面では表面準位 (界面準位) が形成されフェルミエネルギーがピン留め (後述) されるため、障壁の高さは必ずしもこのような形で仕事関数に依存しない場合が多い。

## 8. キャリアー注入障壁 (Carrier Injection Barrier)

Carrier Injection は有機発光ダイオード (OLED)、有機 FET (OFET)、有機太陽電池 (OSC) において極めて重要である。Fig. 1 によれば金属・有機半導体界面におけるホールおよび電子の Carrier Injection Barrier はそれぞれ以下のように書き表される。

$$\Phi_{B^p} = I - \Phi_M - \Delta \quad (8)$$

$$\Phi_{B^n} = \Phi_M - E_A + \Delta \quad (9)$$

これらの式によれば Carrier Injection Barrier (金属・有機半導体界面でのショットキー障壁に相当) は金属の仕事関数  $\Phi_M$  (Fig. 1 では金属の  $E_F$  と VL 間のエネルギー差)、有機材料のイオン化ポテンシャル  $I$  (Fig. 1 では HOMO-VL 間のエネルギー差)、電子親和力  $E_A$  (Fig. 1 では LUMO-VL 間のエネルギー差) および真空レベルオフセット  $\Delta$  で決定されることがわかる。

## 9. フラットバンド電圧

理想的な金属・半導体界面では両者の仕事関数差に等しい Built-in Potential,  $V_{bi}$  が半導体内部に形成される。その結果としてバンドの曲がり形成される。半導体と金属間に Built-in Potential を補償する電位差を与えることによりバンドの曲がりは解消される。この電位差をフラットバンド電圧  $V_{FB}$  と呼ぶ。

## 10. フェルミエネルギー (レベル) のピン留め (Fermi Energy Pinning)

界面準位が形成される金属・無機半導体表界面の場合

には、金属のフェルミエネルギーと半導体表面数原子層の電荷中性準位 CNL (後述) との間でエネルギーレベルアライメントが行われる。この現象をフェルミエネルギー (レベル) のピン留めと呼ぶ。ピン留め状態の下ではショットキー障壁高さやフラットバンド電圧に対する金属仕事関数依存性は不明確になる。

## 11. 電荷中性準位 (Charge Neutrality Level : CNL)

### 11.1 金属・有機半導体界面 : S パラメータと実効的フェルミエネルギー

電荷中性準位 CNL の概念は、金属のフェルミエネルギーを決める手法に類似している。金属ではポテンシャル井戸の底から、エネルギーの小さい順に電子を充填する。最もエネルギーの大きな電子が位置するエネルギーレベルがフェルミエネルギーである。一方、有機半導体では HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップには状態密度がないため電子を充填することはできない。

Vazquez らは金属と有機半導体との界面では弱い結合によって、有機半導体の離散的なエネルギー準位に有限な広がりが発生すると考える<sup>10)</sup>。このようにして広がったエネルギーレベルを重ね合わせると、HOMO-LUMO 間のギャップに無視できない大きさの状態密度が想定される。次に、金属のフェルミエネルギーを決める要領で、有機半導体の価電子を順番に充填して最もエネルギー大きい電子のエネルギー位置を CNL とする。この CNL が金属のフェルミエネルギーに相当することになる。ここでは金属は有機半導体のエネルギーレベル幅を有限の大きさにする役割以上の作用をしないため、CNL は界面を接する金属には依存しない材料固有 (Intrinsic) の値と考えても良い。有機半導体の CNL と金属の仕事関数  $\Phi_M$  の差を電気双極子の作る電位で補償することができればエネルギーレベルアライメントは完成するわけであるが、実際は、このエネルギー差は有機物材料内部に発生する分極などにより Screening Parameter (S パラメータ) で遮蔽される。遮蔽の結果、有機半導体の CNL と実効的な  $E_F$  (実際に金属のフェルミエネルギーとアライメントするエネルギーレベル) の間に次式が成立する。

$$E_F - E_{CNL} = S(\Phi_M - E_{CNL}) \quad (10)$$

この時、真空レベルオフセットは次式で与えられる。

$$\Delta = (1 - S)(\Phi_M - E_{CNL}) \quad (11)$$

ここで、

$$S = \frac{\partial E_F}{\partial \Phi_M} = \frac{1}{1 + 4\pi e^2 D(E_F) d/A} \quad (12)$$

である<sup>11)</sup>。即ち、有機半導体のエネルギーギャップ間に

導入されたフェルミエネルギー位置における想定される状態密度の大きさ  $D(E_F)$  に依存して  $S$  は 0 と 1 の間の値をとる。 $d$  は金属・有機半導体間の距離、 $A$  は金属を被覆する有機半導体の面積である。HOMO-LUMO ギャップが大きい場合には状態密度は小さく  $S \cong 0$  となり所謂 Mott-Schottky の真空レベルアライメントが成立するが<sup>12,13)</sup>、状態密度の大きい半導体では  $S \cong 1$  となり金属のフェルミエネルギーと半導体の CNL がアライメントする傾向にある。

### 11.2 金属・無機半導体界面 : Metal Induced Gap States (MIGS)

Tersoff は金属と無機半導体の界面における CNL が半導体の電子状態のみによって決定されるとしている<sup>14)</sup>。この場合は金属との接触によって半導体のバンドギャップ内に Metal Induced Gap States (MIGS) が誘起され CNL のエネルギーは半導体の価電子帯や伝導帯の状態密度 ( $D_{VB}$  や  $D_{CB}$ ) およびバンドギャップ  $E_G$  を用いて次式で与えられる。

$$E_{CNL} = E_{VB} + E_G \frac{D_{VB}}{D_{VB} + D_{CB}} \quad (13)$$

この関係式は従来から広く適用されてきたが、最近の金属と酸化物材料との界面でのショットキー障壁の大きさに関しては実験値と矛盾する結果が報告されている。これは、半導体では MIGS がバルク深くにまで形成されるのに対し、 $\text{HfO}_2$  のような高誘電率の酸化物では界面近傍に集中して形成されるため接触する金属の影響を大きく受けるためと考えられる。その結果 CNL が最早半導体固有の値 (Intrinsic) ではなくなるわけである。中山らによればこのような場合には一般化された CNL エネルギーは次式で与えられる<sup>15,16)</sup>。

$$E_{CNL} = E_{VB} + E_G \frac{|t_{M-O}|^2 D_{unocc} D_{VB}}{|t_{M-O}|^2 D_{unocc} D_{VB} + |t_{M-Hf}|^2 D_{occ} D_{CB}} \quad (14)$$

ここで、 $D_{occ}$  と  $D_{unocc}$  はそれぞれ金属のフェルミエネルギー以下 (占有状態) および以上 (非占有状態) の電子

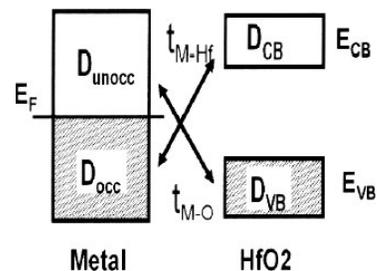


Fig. 2. The concept of generalized charge neutrality level (CNL) introduced by Nakayama et al. (after [16]).

状態密度を表し、 $t_{M-O}$  と  $t_{M-Hf}$  はそれぞれ金属の非占有状態と Hf 酸化物の価電子帯間および金属の占有状態と Hf 酸化物の伝導帯間の混成エネルギーを表す (Fig. 2 参照)。金属と半導体の場合、接触は十分であれば、 $t_{M-O} = t_{M-Hf}$  である。また金属の状態密度は単調なので  $D_{occ} = D_{unocc}$  となり、この場合 (14) 式は (13) と等しくなる。

## 12. 実効の仕事関数

薄い絶縁物を介した金属と半導体界面にて形成される MOS 構造デバイスにおいてフラットバンド電圧  $V_{FB}$  は極めて重要なデバイス制御因子である。この電圧は理想的には金属と半導体の仕事関数の差に等しい。即ち

$$V_{FB} = \Phi_M - \Phi_S \quad (15)$$

である。しかし、実際に計測されるフラットバンド電圧  $V_{FB}^{exp}$  は様々な理由によって

$$V_{FB}^{exp} \neq \Phi_M - \Phi_S \quad (16)$$

となる。この際 MOS の分野では仮想的に金属の実効の仕事関数  $\Phi_M^{eff}$  を導入して (17) 式に示すように実験的に得られるフラットバンド電圧を説明している。

$$V_{FB}^{exp} = \Phi_M^{eff} - \Phi_S \quad (17)$$

本来 (16) 式の不等号は主として半導体側に原因がある (半導体の影響で界面を接する金属の仕事関数が減少する "Pillow 効果" もあるが影響は一般に少ないと考えられる<sup>17)</sup>)。即ち、金属・半導体の界面でのエネルギーレベルアライメントにおいては半導体側の実効的なフェルミエネルギーが主として関与するわけであるが、(17) 式ではこれを金属の実効の仕事関数として繰り込んでいる。

## 13. S パラメーター (Screening Parameter, S Parameter)

有機半導体の場合には金属とのエネルギーレベルアライメントするエネルギー基準を半導体内において定めるのに対し、無機半導体では半導体内部のエネルギー基準 (仕事関数) を不変として金属の実効の仕事関数に繰り込んでいる。したがって S パラメーターについても有機、無機半導体において異なる定義がなされている。

### 13.1 金属・有機半導体界面の場合

有機半導体における S パラメーターは

$$S = \frac{dE_F}{d\Phi_M} \quad (18)$$

で定義される。ここで半導体の実効的なフェルミエネルギーは

$$E_F = E_{CNL} + S(\Phi_M - E_{CNL}) \quad (19)$$

で与えられる。金属の仕事関数と半導体の電荷中性準位 (CNL)  $E_{CNL}$  の差が S パラメーターによって遮蔽され、金

属のフェルミエネルギーとエネルギーレベルアライメントする実効的なフェルミエネルギーの差が界面での真空レベルオフセット  $\Delta$  となる。

$S=0$  では  $E_F = E_{CNL}$  となり遮蔽のない場合 (CNL へのピン留め) に相当する。一方、 $S=1$  では  $E_F = \Phi_M$  であり理想的な Mott-Schottky 型のエネルギーレベルアライメント、即ち真空レベルオフセットのない ( $\Delta=0$ ) 状態になる。

### 13.2 金属・無機半導体界面の場合

無機半導体の場合では以下のように定義される<sup>18,19)</sup>。

$$S = \frac{dV_{FB}^{exp}}{d\Phi_M} = \frac{d\Phi_M^{eff}}{d\Phi_M} \quad (20)$$

ここで、

$$\Phi_M^{eff} = E_{CNL} + S(\Phi_M - E_{CNL}) \quad (21)$$

である。 $S=0$  では  $\Phi_M^{eff}$  となり CNL への完全なピン留めに相当する。 $S=1$  では  $\Phi_M^{eff} = \Phi_M$  となり理想的 Mott-Schottky 型のエネルギーレベルアライメントが実現する。

金属・無機半導体界面において  $\Phi_M^{eff}$  は Mott-Schottky 則が成立する時に取り得るであろう金属の仕事関数  $\Phi_M$  であり、これは金属・有機半導体界面での  $E_F$  に等しい。したがって、(19) 式と (21) 式は等価である。

## 14. ま と め

金属と無機および有機半導体の界面におけるエネルギーレベルアライメントに関してはそれぞれの界面特性を利用する素子開発の歴史の違いを反映して異なった解釈がなされてきた。また、金属と無機半導体界面では非局在性のバンドが、一方金属と有機半導体界面では局在性の強いバンドがエネルギーレベルアライメントのために主役を演じてきた経緯がある。

現実には両者には共通な部分も多く、更には無機と有機半導体の中間的な半導体材料の開発も進んでおり統一的な解釈が望まれている。とは言え、表面準位 (界面準位) の存在は金属・無機半導体界面に特有である。また、不純物ドーピングによる半導体特性の修飾についても両者には大きな隔りがある。エネルギーレベルアライメントの結果発生する (1) 真空レベルオフセットと (2) バンドの曲がりについて考察した結果を以下に述べる。

### 14.1 真空レベルオフセット (Vacuum Level Offset)

局所的な電子移動や再配列などの結果形成される電気双極子による界面での電位差が元になり真空レベルオフセットが発生する。金属・有機半導体界面では最も重視される項目である。金属・金属界面での真空レベルオフセットも同様な理由による。

金属・無機半導体界面においても局所的な電子移動や再配列を重要視する Tung の考え方<sup>20)</sup>もあるが、多くは半導体側に形成される界面準位 (Metal Induced Gap State : MIGS) とそれに伴う電荷中性準位 (Charge Neutrality Level : CNL) に真空レベルオフセットの起源を委ねている。

#### 14.2 バンドの曲がり (Band Bending)

金属・無機半導体界面では主としてバンドの曲がりによってエネルギーレベルアライメントを実現すると言うのが古典的な解釈である。この際、Mott-Schottky 則により真空レベルオフセットは無視されるが、実験値との一致が不十分なため真空レベルオフセットを導入せざるを得ない状況にある。

金属・有機物半導体界面ではバンドの曲がりは無視されるが、エネルギーレベルアライメントのためには半導体内に電荷中性準位を考えると共に分極などを考慮して  $S$  パラメーターを介して実効的なフェルミ準位を考えなければならない場合もある。また、無機と有機半導体の中間的な半導体材料 (例えば  $C_{60}$  など) では真空レベルオフセットとバンドの曲がりの両方をエネルギーレベルアライメントのために考慮する必要がある。

### 文 献

- 1) J.A. Fay : "Molecular Thermodynamics" (Addison-Wesley Pub., Co., Reading, Massachusetts, 1965).
- 2) 塚田 捷 : "仕事関数", 物理学 One Point-21 (共立出版, 1983).
- 3) V. Fomenko : "Handbook of Thermoinoc Properties" (Plenum Press, New York, 1966).
- 4) H.B. Michelson : J. Appl. Phys. **48**, 4729 (1977).
- 5) H.L. Skriver and N.M. Rosengaard : Phys. Rev. **B46**, 4816 (1992).
- 6) H.W. Hugasson, O. Eriksson, U. Jansson, A.V. Ruban, P. Soivatzis and I.A. Abrikosov : Surf. Sci. **557**, 243 (2004).
- 7) J.H. Seo, S.A. Kang, C.Y. Kim, S.W. Cho, K-H. Yoo and C.N. Whang : Appl. Surf. Sci. **252**, 8015 (2006).
- 8) 林 直樹, 石井久夫, 伊藤英輔, 関 一彦 : 応用物理 **71**, 1488 (2002).
- 9) H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki : Adv. Mater. **11**, 605 (1999).
- 10) H. Vazquez, W. Cao, F. Flores and A. Kahn : Phys. Rev. **B71**, 041306R (2005).
- 11) H. Vazquez, F. Flores, R. Oszwaldowsky, J. Ortega, R. Perez and A. Kahn : Appl. Surf. Sci. **224**, 104 (2004).
- 12) N.F. Mott : Proc. Cambridge Phil. Soc. **34**, 568 (1938).
- 13) W. Schottky : Z. Phys. **41**, 570 (1940).
- 14) J. Tersoff : Phys. Rev. Lett. **52**, 465 (1984).
- 15) T. Nakayama : Physica **B191**, 16 (1993).
- 16) 中山隆史, 白石賢二 : 表面科学 **28**, 28 (2007).
- 17) H. Vazquez, Y.J. Dappe, J. Ortega and F. Flores : J. Chem. Phys. **126**, 144703 (2007).
- 18) 吉武道子 : 応用物理 **76**, 399 (2007).
- 19) 長谷川英機 : 表面科学 **10**, 838 (1989).
- 20) R.T. Tung : Phys. Rev. Lett. **84**, 6078 (2000).