光電子収量分光法の絶縁物への適用と ルブレン薄膜酸化過程のその場観察への応用[†]

町田真一¹・中山泰生²・石井久夫³

¹千葉大学大学院融合科学研究科 ☎ 263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

²千葉大学先進科学センター ☎ 263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

³千葉大学先進科学センター, 千葉大学大学院融合科学研究科 ☎ 263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

(2008 年 5 月 7 日受付 ; 2008 年 7 月 11 日掲載決定)

Charge-up Durability and *in-situ* Tracking of a Photooxidation Process of Rubrene Studied by Photoelectron Yield Spectroscopy : Toward Photoelectronic Investigation on Organic Electronics Devices

Shinichi MACHIDA¹, Yasuo NAKAYAMA² and Hisao ISHII³

¹Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522

²Center for Frontier Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522

³Center for Frontier Science, Chiba University and Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University,
1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522

(Received May 7, 2008 ; Accepted July 11, 2008)

For the purpose of close understanding and further improvement of the organic electronics devices, elucidation of the electronic structures of organic-electrode interfaces as well as the organic materials themselves in the ambient pressure condition is highly anticipated. Ultraviolet Photoelectron spectroscopy (UPS) is not a satisfactory technique for this purpose, because UPS needs high vacuum condition in principle and the sample charging problem hinders characterization of the electronic structures of specimens of insufficient conductivity (*e.g.* organic thick-films and crystals). In the present study, the authors proved that one can observe the occupied electronic structures of insulating materials by photoelectron yield spectroscopy (PYS). A novel mechanism enabling photoelectron measurement on insulators is specified. By adopting this method, the electronic structures of rubrene thin films at a buried interface beneath the rubrene-peroxide layers were directly observed in the ambient air condition. These merits of PYS can be extended to investigate the electronic structure of organic devices.

KEYWORDS : photoelectron yield spectroscopy, ionization energy, organic semiconductors, ambient pressure condition, buried interface

1. は じ め に

近年, 有機 EL や有機トランジスター, 有機太陽電池などの有機デバイス研究が活発におこなわれており¹⁾, 有機 EL はすでに市場に投入され一般に広く知られるようになってきた。有機デバイスにおいては, 材料のバル

クの電子構造やその金属-有機界面や有機-有機界面での電子構造がデバイスの動作特性に大きく関与するので, バルクや界面の電子構造を解明することが素子を理解し, その性能向上をはかる上で重要となる。そのような電子構造の研究は, 高真空下で作成したモデル薄膜・界面を対象として主に紫外光電子分光 (UPS) を用いて行われてきた。実際の素子を理解するには, 大気などの実用環境にある素子そのものの電子構造を解明することが不可欠であるが, 次に述べるように UPS ではいくつか

[†] 第 27 回表面科学講演大会 (2007 年 11 月 1 日~11 月 3 日) にて発表

E-mail : ishii130@faculty.chiba-u.jp

の問題があり、素子そのものの測定は容易ではない。

光電子分光の問題点のひとつは、試料帯電（チャージアップ）問題である。光電子分光の測定では、接地した試料に紫外光を照射して光電子を放出させる。この際、光電子放出にともない試料表面にホールが残される。導電性の高い試料ではそのホールがアースへ流れ出すことで試料の電荷中性条件が保たれる。ところが、有機デバイスに用いる有機半導体材料は一般にキャリア密度が低く導電性に乏しいため、トラップに捕捉されたホールが試料内部に残存することで、試料帯電を引き起こす。このため、スペクトルに歪みが生じたり、光電子放出そのものが抑制されたりすることがある。有機デバイスでは、100 nm オーダーの厚さの薄膜や、 μm オーダーの厚さの単結晶を用いるため、通常の UPS 測定では試料帯電をさけることができない。

もうひとつの問題点は、UPS では試料を少なくとも高真空の真空条件下に保たないと測定ができないことである。有機デバイスでは、作製プロセスや動作中に大気からの影響を受ける²⁻⁵⁾。特に、試料表面の酸化プロセスは素子特性を左右する重要な因子と考えられており、大気中など常圧下における電子構造のその場測定が強く望まれる。

このような UPS の問題点を克服するアプローチとして、我々は光電子収量分光 (PYS) に着目している。この手法は古くから知られる光電子分析法のひとつであり、紫外線照射にともない放出される光電子の全電子収量を入射光のエネルギーの関数として測定し、光電子放出の閾エネルギーから試料の仕事関数 (Φ_m) やイオン化エネルギー (I_s) を求める手法である。近年、PYS 測定を大気中で行うために、光電子の付着により生成する酸素イオンを検出するオープンカウンター⁶⁾を利用したり、外部電界により光電子を大気中に引き出して電流として検出したりする^{7,8)}などのいくつかの技術が開発され、大気中での電子構造測定が可能となった。実際に大気成分によるイオン化エネルギーの変化も観測されている⁹⁾。

我々はこれまで微少電流測定法を利用して常圧下での PYS 測定を可能とする装置の開発を行い、有機デバイス関連の薄膜・界面の電子構造研究を進めてきた⁷⁾。さらに、有機デバイスそのものの電子構造を解明することを目指して研究を進めている。本稿では、上述した UPS の問題に関して、PYS 法が優れた特性を持っていることを報告する。試料帯電問題については、コンデンサ型の試料配置を利用して放出光電子を変位電流として観測することで、極めて絶縁性の高い試料であっても試料帯電の影響をまったく受けることなく測定できること

を示す¹⁰⁾。測定雰囲気問題に関しては、有機トランジスタに関連して注目されているルブレノ薄膜の光酸化過程を追跡した結果を報告する。これらの特性はデバイスそのものの電子構造を観測することへの足がかりになるものと期待される。

2. 実験

本研究で用いた PYS 装置は単色光源部（分光計器 M20KV-200）、測定チャンバー、および試料調整チャンバーからなる。測定にあたっては、D₂ ランプからの光を回折格子で単色化し、ミラーによって集光した後に試

Fig. 1. (color online). (a) Photocurrent and (b) square-root of the photoelectron yield ($Y^{1/2}$) of the isolated Au island deposited on a glass substrate measured at various applied voltages. Thin solid lines show spectra of grounded Au film deposited on the same substrate measured at applied voltage of -100 V for comparison. Respective i_{cutoff} s are indicated by arrows. (Inset) A sketch of the setup for the measurement. An extracting electrode is set in front of the sample to assist the photoelectron emission. Photoelectron yield is measured as a current.

料表面に照射する。光電子放出に関しては、Fig. 1の挿入図にあるように、サンプルホルダーの前にリング状の引き出し電極を設け、接地された電極に対して負の電圧をサンプルホルダーに印加することで光電子放出を促進する。放出光電子量はアースから試料に流れる電流を微小電流計 (KEITHLEY 6430) により測定する。なお、装置の詳細については文献7を参照されたい。

入射1光子あたりに放出される光電子数 (光電子収量: Y) は、閾値近傍で $Y \propto (h\nu - I_s)^n$ となることが知られているので、縦軸を $Y^{1/n}$ プロットとして、スペクトルの直線部分を外挿することで試料の I_s を決定する。なお、 n の値については、過去の報告より金属では $2^{11)}$ 、有機物では $3^{12)}$ を採用して解析に用いた。

PYS 測定においてチャージアップ効果がどのように現われるかを検証するため、二種類の典型的絶縁体 (ソーダガラス、マイカ) を基板として用い、その上に金を真空蒸着したものを試料として測定を行った。このとき、試料の絶縁性が測定スペクトルに与える影響を直接評価するため、それぞれの基板上にマスキングを施し、サンプルホルダーとの電気的接触がとれている領域 (領域A) と電気的に絶縁されている領域 (領域B) を同時に作製した。領域Bの絶縁抵抗は、引き出し電極を同領域に押し当てた状態で流れるリーク電流の印加電圧依存性から、ガラス基板については $6.6 \times 10^{11} \Omega$ 、マイカ基板については $2.4 \times 10^{15} \Omega$ と見積もられた。一方、ルブレンの光酸化過程の追跡には、ITO被覆ガラス基板上に作製したルブレン薄膜を試料として用いた。

3. 結果と考察

3.1 PYSによる絶縁体試料の測定機構

Fig. 1にガラス基板上の金の電流スペクトルと $Y^{1/2}$ スペクトルを示す。引き出し電極への印加電圧が -100 V

のときは、A, B 両領域から得られるスペクトルはよく一致する。一方、印加電圧を小さくすると、領域Bの光電子電流は領域Aのものとは比べて小さくなり、 $Y^{1/2}$ スペクトルにはくぼみ構造があらわれる。さらに、Fig. 1(a)のスペクトルを詳細に検討すると、電流量がある値 (上限電流値; i_{cutoff}) で飽和する挙動を示し、この i_{cutoff} は印加電圧の減少に伴って低下することがわかる。このように印加電圧に依存して変化する特定の値で電流量が飽和する挙動は、絶縁体基板を流れるリーク電流によって放出光電子量が制約されているとして説明できる。測定開始前における試料まわりのエネルギーダイアグラムは Fig. 2(a) のようになっており、サンプルホルダーと引き出し電極の間には印加電圧 V_{appl} だけ電位差が生じている。光照射開始後 $h\nu$ が金の ϕ_m よりも大きくなると、光電子放出に伴って金が正に帯電していき、サンプルホルダーと金との間に電位差が生じる (Fig. 2(b))。このときの電位差は、ガラス基板の抵抗と光電流との積に対応する。放出光電子量が増加すると、さらに金の電位が下がり、電極の電位と等しくなると、それ以上の光電子電流の増加は起こらなくなる (Fig. 2(c))。このときの光電流が、 i_{cutoff} に対応していると考えられる。実際、Fig. 1(a)において、印加電圧が -10 V のときの光電子電流の最大値は 17.8 pA であるが、これはガラスの実測の抵抗値 ($6.6 \times 10^{11} \Omega$) と印加電圧から見積もられるリーク電流値 (15.2 pA) とよく一致した。以上のことは、ガラス基板上においては基板を通過するリーク電流によって光電子放出に起因するホールが埋め合わされることにより試料帯電に影響されない PYS 測定が可能になっていることを示している。

本 PYS 装置では、 -100 V の電圧印加時に生じるバックグラウンド電流は 0.01 pA 程度である。このため、前述のように光電子電流の上限がリーク電流によって制

Fig. 2. Energy diagrams of an insulating sample (a) before irradiation, (b) in lightly-charged up state, and (c) in fully-charged up state. V. L. corresponds to vacuum level and sample holder is biased against electrode by applied voltage (V_{appl}).

限されるとすれば、試料の抵抗値が $10^{15} \Omega$ 以上であると、生じるリーク電流は 0.1 pA 以下となり信号強度がバックグラウンド電流と拮抗するため、有効な測定をおこなうことが困難になると予想される。しかし、抵抗値が $10^{15} \Omega$ 以上であるマイカ上の金においても、実際には Fig. 3 (a) に示すようにリーク電流の 100 倍程度の光電子電流 (10 pA オーダー) が得られており、正常な測定が可能となっている。試料帯電により生じる電流スペクトル形状の変化もガラス基板上とは異なり、チャージアップ時に特定の値 (i_{cutoff}) で飽和するのではなく、チャージアップ前と比べて放出電流値が低下するような挙動を示す。さらに、印加電圧 -100 V の場合は、光電

Fig. 3. (color online). (a) Photocurrent and (b) $Y^{1/2}$ spectra of the electrically-isolated Au film on a mica substrate measured at various applied voltages. Thin solid lines in both figures show spectra of the grounded Au film deposited on the same substrate measured at applied voltage of -100 V for comparison. Signs of distortion due to the charge-up effect are marked by arrows. (Inset) A schematic of “capacitor” photocurrent detection mechanism realized on highly insulating samples (such as mica).

子電流の最大値を与える時 ($h\nu=7.8 \text{ eV}$) ではなく、むしろそれを過ぎたところでチャージアップが開始している ($h\nu=8.1 \text{ eV}$)。これらの挙動は、ホールによる試料帯電が絶縁体を通過するリーク電流によって補償されるという描像では説明できず、マイカ上ではガラス上とは異なる機構で光電子電流の検出が可能となっていることを示している。

光電子放出に伴い金の表面が正に帯電すると、マイカを隔てたサンプルホルダーに等量のカウンターチャージが誘起される。すなわち、金-サンプルホルダー間は Fig. 3 (a) (挿入図) のような平行平板コンデンサを形成していると考えることができ、光電子電流は「変位電流」として測定可能であると考えられる。リーク電流による測定機構では、試料帯電の効果があらわれるのは、印加電圧とリーク電流による電圧降下分とが等しくなるときであるが、コンデンサの機構では、試料帯電に伴うコンデンサの充電によってコンデンサにかかる電位差が印加電圧分と等しくなるときに試料帯電の影響がスペクトルにあらわれてくると予想される。印加電圧 -10 V の場合を例にとると、試料帯電の影響が現れるのは入射光のエネルギーが 5.85 eV 以上になるときである。それまでに放出された光電子量すなわち金上に蓄積された電荷量 Q は、光電子電流を光照射時間で積分することにより求めることができる。ただし、マイカ基板を横切るリーク電流は全電流に対して小さいため無視する。今回の測定での $h\nu$ の挿引速度は 0.28 eV/min であることから、 5.85 eV における Q は 160 pC と見積もられる。ここで、金の面積はおよそ $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ であり、マイカの比誘電率が 7 であることから¹³⁾、この試料を平行平板コンデンサとみなしたときに期待されるキャパシタンスは 14 pF となる。一方、 160 pC の電荷がキャパシタンス 14 pF のコンデンサに蓄積されたときに生じる電位差は 11 V となるが、この値は印加電圧 -10 V とほぼ等しい。また、試料の実効キャパシタンスは試料の配置の仕方によって変わるため、同じ試料であってもチャージアップ開始時までに蓄積される電荷量は試料配置によって増減するはずである。実際、同じ試料を金属製のサンプルホルダーから外し、実効キャパシタンスを下げた配置で同様の測定をおこなったところ、チャージアップ開始時における蓄積電荷が $1/50$ 程度まで低下した。以上のことは、マイカのようなきわめて絶縁性の高い試料においては、上述のようないわば「コンデンサ構造」によって PYS 測定が可能となっていることを裏付けている。

3.2 PYS によるルブレ薄膜の光酸化反応の観察

次に、PYS を大気中その場観察に用いる例として、ルブレの光酸化プロセスの測定結果を示す。ルブレ

の単結晶は $10\sim40\text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高いホール移動度を持ち¹⁴⁻¹⁶⁾有機 FET 材料として注目を集めている。一方、ルブレンは大気中で光酸化してルブレンペルオキシドを生成することが古くから知られているが¹⁷⁾、最近、単結晶 FET においてもこのペルオキシドによる導電率の向上¹⁸⁾や、酸素由来のギャップ内準位の生成^{19,20)}、電子輸送特性の消失²¹⁾などが報告されている。このようなことから、デバイス研究において、酸化に伴うルブレンの電子構造変化に関する知見を得ることが重要である。こうした背景から、*in-situ* で測定ができ酸化の進行を制御可能な真空蒸着膜をもちいて、ルブレンの光酸化反応に伴う電子状態の変化を PYS によって評価した。

Fig. 4 に光酸化反応前後のルブレン蒸着膜、および ITO 基板の PYS スペクトルを示す。酸化されていないルブレン薄膜の I_s はフィッティングより 5.3 eV と見積もられるが、この値は UPS による過去の報告値 (5.3 eV ²²⁾、あるいは 5.23 eV ²³⁾) と一致する。一方、ルブレン薄膜を光酸化させると分子の凝集が起こり Fig. 4 (挿入図) のように ITO 基板が露出するため、酸化後の薄膜のスペクトルはルブレンペルオキシドと基板由来のスペクトルとの重ね合わせになっている。そこで、ルブレンペルオキシドの I_s を求めるために、測定結果の Y から ITO の Y を引くことで両者の寄与を分離した。その結果見積もられるルブレンペルオキシドの I_s は 6.1 eV

Fig. 4. (color online). (a) Photoelectron yield spectra of rubrene and rubrene-peroxide films plotted together with that of an ITO substrate. The rubrene-peroxide film was produced by exposing the rubrene film to air under solar light illumination for 7 days. The spectrum of rubrene peroxide includes the contribution of the ITO substrate owing to condensation of molecules. (Inset) A photograph of the rubrene-peroxide film. (b) Cubic-root of the photoelectron yield ($Y^{1/3}$) plotted as a function of $h\nu$. A spectrum of rubrene-peroxide was obtained by subtracting the spectrum of ITO from the total yield of the rubrene-peroxide film.

eV となった。これは Harada ら¹⁷⁾の UPS による結果と概ね一致する。

次に、光酸化に伴う電子状態の変化を詳細に議論するために、PYS の光源である D_2 ランプからの白色光を大気中でオゾンレスフィルターを通してルブレン薄膜に照射することで逐次酸化をおこない、真空中で PYS 測定をおこなった。光電子放出の閾値近傍のスペクトルは光照射時間に依存して Fig. 5 (a) のように変化する。ルブレンペルオキシド由来のスペクトルは 6.1 eV 以降から立ちあがってくるので、図に示した領域のスペクトルはいまだ酸化されていないルブレンからの寄与による。よって、光照射にともなうスペクトルの強度の低下は、Fig. 5 (a) (挿入図) に模式的に示すように、光酸化に伴ってルブレン薄膜の表面がルブレンペルオキシドに覆われることにより、下地のルブレンからの放出光電子数が減少することに対応すると考えられる。一方、各スペクトルから求められる I_s は、Fig. 5 (b) のような変化を示す。照射時間 10 分以内で I_s が 0.08 eV 程度小さくなり、その後照射時間を 60 分まで増やしても I_s にほとんど変化は見られない。こうした挙動はルブレンペルオキシド/ルブレン界面において、わずかではあるが Fig. 5 (b) (挿入図) のような真空準位シフトが生じていると考えれば説明できる。ルブレンは無極性分子であるが、ルブレンペルオキシドは永久双極子をもつ²⁴⁾。こうした真空準位シフトは、ルブレンペルオキシドが界面において平均的にわずかに配向して電気二重層が形成されることにより生じている可能性がある。PYS は、励起光のエネルギーが 10 eV 以下であり、検出

Fig. 5. (a) Change of the photoelectron yield spectra of a rubrene thin film during photo-oxidation. (Inset) The decay of photoelectron yield from rubrene during photo-oxidation (Schematic). (b) Change of I_s during photo-oxidation. Error bars mean the acceptable error range due to fitting of experimental data. (Inset) An energy diagram at rubrene/rubrene-peroxide interface.

している光電子の運動エネルギーは数 eV のオーダー以下であるため、UPS に比べて検出深さが深くなる。そのため、酸化膜の下に埋もれたルブレンからの光電子も検出でき、こうしたルブレン/ルブレンペルオキサイド界面で生じているわずかな真空準位シフトを直接観測することが可能となった。PYS のもつこのような特長を利用することにより、半導体-電極界面のようないわゆる「埋もれた界面」における電子状態の直接観察も可能となることが期待される^{7,25)}。

一方、雰囲気ガスがルブレン薄膜の電子構造に与える影響を直接評価するため、大気中で PYS 測定をおこなった真空中で測定した結果と比較した (Fig. 6)。大気中では光電子収量の減少に伴い S/N が悪くなるものの、真空中で 5.27 eV であったルブレン薄膜の I_s が大気中では 5.16 eV まで低下することがわかる。この薄膜を再び真空中に戻して PYS 測定をおこなうと I_s の上昇が見られることから、大気中での I_s の低下は大気暴露に伴って生じる何らかの可逆的な過程に起因していると考えられる。このような現象の要因として、大気中に存在する H_2O のような極性をもった成分の物理吸着により表面に電荷二重層を形成することが考えられる。このように再排気によりもとに戻ってしまうタイプの大気暴露による電子状態変化を検出することは、UPS のような従来法では不可能であり、任意の雰囲気下で測定が可能であるという本手法の特長があっはじめて可能となったものである。今後、雰囲気ガスを調整した実験をおこなうことで、雰囲気ガスが電子構造に与える影響をより詳細に評価する予定である。

Fig. 6. $Y^{1/3}$ spectra of a rubrene thin film measured in vacuum and in air. Vertical lines are indicating each I_s .

4. ま と め

有機エレクトロニクス研究において、実用環境下における素子そのものの電子構造測定が強く望まれているが、従来の紫外光電子分光 (UPS) では、試料帯電が生じること、大気中でのその場観察ができないことなどの問題があった。我々は光電子収量分光 (PYS) に着目し、そのような問題点に関する適用可能性を検討した。

試料帯電問題に関しては、ガラス基板のような絶縁材料であっても試料中をながれるリーク電流として光電子放出を検出できることがわかった。さらにマイカのように極めて高絶縁性の試料であっても、試料ホルダーを背面電極としてコンデンサ配置をとることで、変位電流として光電子放出を検出できることを示した。この方式では、試料帯電が均一に進むような平坦な構造であれば殆どすべての絶縁性試料に対して測定可能であると考えられる。本手法の持つこのような特長は、従来の光電子分光法では容易ではなかった有機単結晶やセラミック、生体物質などの導電性に乏しい物質の電子状態評価を可能にすると期待される。

大気中のその場観察に関しては、雰囲気ガスが有機物の電子構造に与える影響の一例としてルブレン薄膜の光酸化反応を PYS で観察した。その結果、光酸化によって I_s が大きくなることを確認し、さらに、大気暴露に伴う可逆的な過程により大気中の I_s は真空中のそれより低下することを明らかにした。このことは、デバイス作製がおこなわれる真空中と、実際にデバイスが動作する大気中とは異なる電子状態が発現していることがあることを意味している。

このような特徴を有する電流検出型 PYS 法を用いれば、有機エレクトロニクス素子自身の電子構造を検出できることが期待される。現在、その測定を進めているところである。

文 献

- 1) M. Schwoever and H.C. Wolf: "Organic Molecular Solids" (Wiley-VCH, 2007).
- 2) H. Kuroda and E.A. Flood: Can. J. Chem. **39**, 1475 (1961).
- 3) Y. Maruyama and H. Inokuchi: Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 1418 (1966).
- 4) P. Day and M.G. Price: J. Chem. Soc. A 236 (1969).
- 5) R. Könenkamp, G. Priebe and B. Pietzak: Phys. Rev. B **60**, 11804 (1999).
- 6) H. Kirihaata and M. Uda: Rev. Sci. Instrum. **52**, 68 (1981).
- 7) 石井久夫, 津波大介, 末永 保, 佐藤信之, 木村康男, 庭野道夫: 表面科学 **28**, 264 (2007).

- 8) K. Inumaru, Y. Okubo, T. Fujii and S. Yamanaka : Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 3681 (2000).
- 9) M. Honda, K. Kanai, K. Komatsu, Y. Ouchi, H. Ishii and K. Seki : J. Appl. Phys. **102**, 103704 (2007).
- 10) Y. Nakayama, S. Machida, D. Tsunami, Y. Kimura, M. Niwano, Y. Noguchi and H. Ishii : Appl. Phys. Lett. **92**, 153306 (2008).
- 11) R.H. Fowler : Phys. Rev. **38**, 45 (1931).
- 12) M. Kochi, Y. Harada, T. Hirooka and H. Inokuchi : Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 2690 (1970).
- 13) “理科年表” 国立天文台編 (丸善 (株), 2008).
- 14) V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J.A. Rogers and M.E. Gershenson : Phys. Rev. Lett. **93**, 086602 (2004).
- 15) I.N. Hulea, S. Fratini, H. Xie, C.L. Mulder, N.N. Iossad, G. Rastelli, S. Ciuchi and A.F. Morpurgo : Nat. Mater. **5**, 982 (2006).
- 16) J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda and S. Ogawa : Appl. Phys. Lett. **90**, 102120 (2007).
- 17) Y. Harada, T. Takahashi, S. Fujisawa and T. Kajiwarra : Chem. Phys. Lett. **62**, 283 (1979).
- 18) V. Podzorov, V.M. Pudalov and M.E. Gershenson : Appl. Phys. Lett. **85**, 6039 (2004).
- 19) O. Mitrofanov, D.V. Lang, C. Kloc, J.M. Wikberg, T. Siegrist, W.-Y. So, M.A. Sergent and A.P. Ramirez : Phys. Rev. Lett. **97**, 166601 (2006).
- 20) W.-Y. So, J.M. Wikberg, D.V. Lang, O. Mitrofanov, C. Kloc, T. Siegrist, M.A. Sergent and A.P. Ramirez : Solid State Commun. **142**, 483 (2007).
- 21) T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya and Y. Iwasa : Appl. Phys. Lett. **88**, 033505 (2006).
- 22) T. Takahashi, Y. Harada, N. Sato, K. Seki, H. Inokuchi and S. Fujisawa : Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 380 (1979).
- 23) L. Wang, S. Chen, L. Liu, D. Qi, X. Gao and A.T.S. Wee : Appl. Phys. Lett. **90**, 132121 (2007).
- 24) Ş. Erkoç : J. Mol. Struct. (Theochem) **578**, 99 (2002).
- 25) 宮崎誠一 : 表面科学 **29**, 84 (2008).