ダイヤモンド半導体における ショットキー電極の現状と問題点

大 槻 微*

1. は じ め に

天然に希に産する青色のダイヤモンドが半導体であることが1952年に発見され、電気的性質や半導体素子としての可能性が研究されてきた。その後 GE 社で開発された高温高压合成法を用い1962年にはダイヤモンド半導体を人工的に作れるようになった。しかしながら、本格的な研究はダイヤモンドの化学的気相成長法(CVD, Chemical Vapour Deposition)が1981年 Spitsyn ら⁽¹⁾により、再現性のある方法が無機材料研究所により確立⁽²⁾されて以来、広く行われるようになった。その理由は、従来困難であった薄膜化やドーピングの制御が容易に行えるようになったためである。もう一つの大きな理由は、本特集号の橋らによる記事中の表1に示されているように他の半導体に比べて、ダイヤモンドが大きな特徴を有し優れた半導体素子としての可能性が期待されるためである。現在、大型単結晶基板ならびに欠陥密度の低い良質結晶の作製技術の確立や低抵抗のn型ダイヤモンドの作製方法の探求が進められている。一方、p型半導体はn型に比べて容易に作製できるため金属-半導体FET(MESFET: Metal Semiconductor Field-Effect Transistor, 電界効果型トランジスタ)⁽³⁾やショットキー型ダイオード素子⁽⁴⁾の研究が盛んに行われてきており、600~800 Kの高温での動作が確認されている⁽⁵⁾。これらの素子では、その特性を発揮させるためにオーム性電極と並んで金属-半導体(MS: Metal-Semiconductor)構造の整流性を有する電極が大切である。ここでは整流性の電極を総称してショットキー電極と呼ぶ。現在のところ、

ショットキー電極の性質は、電極材料そのものよりもダイヤモンド半導体基板自体あるいはその表面状態によって大きく左右されていると考えられる。ここではショットキー電極を中心に半導体の性質と関連付けながら、その現状と問題点を整理し、ダイヤモンド半導体素子の実現化に向けて今後の課題を述べたい。ダイヤモンド半導体を利用した素子に関しては最近、小林と牧による解説がある⁽⁶⁾。

2. ショットキー電極

p型半導体ダイヤモンド上に図1に示すように作製されたオーム性電極とショットキー電極について考える。電極間に流れる電流は実線で示されている。電流の経路はダイヤモンド基板ならびに電極とダイヤモンドの界面の電気的性質に関連しており、同図のように3種類に分けて考える。

①の経路：電流は欠陥のない界面を通りダイヤモンド中を流れる。抵抗としては界面ならびにダイヤモンドのバルクの抵抗を考える。バルクでは、通常のキャリアや格子欠陥に対する散乱因子以外に、ダイヤモンド中および界面近傍のアクセプタ不純物のイオン化の程度によるバルクの抵抗が影響する。図中丸印はp型ダイヤモンドを作製するために加えられたボロン元素を示している。白丸は活性化していない元素を、黒丸は電子をやりとりして活性化している元素を示している。×印と点線は欠陥を示している。

②の経路：電流は界面の欠陥を介して流れる。①に比べて界面の抵抗が小さくなる。点線で示したものは、転位や積層欠陥、粒界など、結晶内部の欠陥を示しており、表面と交わ

* 京都大学助手；工学研究科エネルギー応用工学専攻(〒606-01 京都市左京区吉田本町)
Electrical Properties of the Schottky Contacts for p-type Semiconducting Diamonds; Akira Otsuki(Department Energy Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)
Keywords: diamond, semiconductor, contact, Schottky
1994年2月15日受理

図1 オーム性電極とショットキー電極の間を流れる電流経路。

図2 ショットキー・ダイオードの電流-電圧特性。

った所に表面の欠陥を生じている。

③の経路：電流はダイヤモンド表面の伝導層を介して流れる。

ショットキー電極は、図2に示すように電流-電圧(I - V)特性は整流性を示す。このような金属-半導体接合をショットキー接合という。一方、オーム性電極は、電極とダイヤモンド間の界面における接触抵抗が無視できるくらい小さいため、 I - V 特性はほぼ直線的で整流性を示さない。なお、この図はp型半導体としては、通常と異なり電流の流れやすい順方向を正に示している。ダイオードに用いられるショットキー電極では、順方向の電流 I_F が大きく、立ち上がり電圧 V_T が小さく、逆方向の漏れ電流 I_R が小さく、かつ急激に電流が大きくなる破壊電圧 V_B が大きいことが望ましい。加えてFETに用いられるゲート電極では、印加された電圧が効率良く働くように界面には電荷を奪うような欠陥(表面トラップ準位)がないことが必要である。以下これらについて詳しく述べる。

3. ダイヤモンド半導体の電気的性質

ダイヤモンド薄膜は、主に熱フィラメント、マイクロ波ブ

図3 p型ダイヤモンド半導体中のキャリア濃度 p と絶対温度 T との関係⁽⁷⁾。

ラズマなどのCVD法によって作製されている⁽²⁾。p型半導体のためのドーパントとしてはB(ボロン)元素が主に用いられている。図3はHall効果によって求められたキャリアである正孔濃度 p の絶対温度の逆数に対する依存性を示している⁽⁷⁾。B濃度はSIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy, 二次イオン質量分析計)によると、天然ダイヤモンドならびにCVD法による多結晶ダイヤモンド1と2において各々 $3 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ 、 $2 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ 、 $2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ のBを含んでいる。Bはイオン化のための活性化エネルギー($0.59 \times 10^{-19} \text{ J}$ (0.37 eV)⁽⁸⁾)が室温において kT ($4.2 \times 10^{-21} \text{ J}$ (0.026 eV))に比べて大きいので、 $\sim 10^{18} \text{ m}^{-3}$ 以下のボロン濃度ではその0.01%程度しか活性化していない。B濃度や温度によってキャリア濃度 p の温度に対する依存性を示す傾きが変化するがこの点についてはここでは述べない。図4は室温における p とアクセプタ濃度 N_A の関係を示している⁽⁹⁾⁻⁽¹⁷⁾。なお、CVD法によって作られたダイヤモンドでは添加されたBのドナー不純物に対する補償による目減り分は少なくほぼB濃度は N_A に等しい。図中斜めに示した線は活性化率を%単位で示している。 N_A が $1 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ (560 ppm)以上では、ほぼ100%活性化しているのに対し、これ以下の濃度では急激に活性化率の低下が見られる。このような傾向は、Siでは多結晶で見られる現象であるがダイヤモンドでは単結晶と多結晶の違いはない。

4. ショットキー接合

(1) 金属/p型半導体との接合

半導体に金属を接触させたとき、電流-電圧特性を考える上でのキーワードとして金属の仕事関数 ϕ_M がある。金属と

図4 キャリヤ濃度 p とB(ボロン)濃度 N_A の関係⁽⁹⁾⁻⁽¹⁷⁾.

半導体の間の接触を考える上で次のエネルギー準位図を利用するのが便利である。金属がp型ダイヤモンドに接触した時の準位図を図5に示す⁽¹⁸⁾。図中 E_G , E_C , E_V は各々禁制帯の幅、伝導帯の底、価電子帯の頂上のエネルギーを示している。この図は金属の仕事関数 ϕ_M がダイヤモンドの仕事関数 ϕ_S より小さい場合を示している。両者のフェルミ準位(E_F)を等しくするように金属から注入された電子によって半導体側の価電子帯の正孔が中和される。このため、半導体表面にはイオン化したアクセプタの負イオンが散在して負に帯電し、金属表面には電子が不足して正に帯電する。この結果、半導体表面には図のような下向きに湾曲した正孔に対する障壁ができる。この自由な正孔の無くなった領域を空乏層という。金属が負で半導体が正に電圧が印加されるとき、半導体側が負にバイアスされるため正孔は半導体側から流れ易くな

図5 金属/p型半導体界面におけるエネルギー準位図。

るのに対し、その逆に電圧が印加されると、金属側から正孔は流れにくく、金属側から見て $\phi_B = E_G + \chi_S - \phi_M$ の高さの障壁ができたことになる。この障壁をショットキー障壁と呼ぶ。障壁を流れる電流が熱電子放出機構に基づいている場合、順方向の電流密度 J は次式で与えられる。

$$J = J_s \exp(qV/nkT) \quad (1)$$

ここで、 J_s は飽和電流密度、 q は電荷の大きさ、 k はボルツマン定数、 n は、電流が熱電子放出機構によって理想的に流れるとき1になり、理想からのずれが大きいほど1より大きくなる。

(2) ダイヤモンドの表面状態

図6はGrotらによって求められた(001)ホモエピタキシャル単結晶基板上に蒸着した電極間の I - V 特性を示している⁽¹⁹⁾。このダイヤモンド表面はCVD成長したままでも何もしないでいる。AlとAuの仕事関数は各々 6.9×10^{-19} J(4.3 eV), 8.2×10^{-19} J(5.1 eV)⁽¹⁸⁾であり、仕事関数が大きい方がオーム性を示しショットキー障壁の高さが低くなっているように見える。Moriら⁽²⁰⁾は、同様の研究を各種の金属で行い成長したままのダイヤモンドに対して電極が整流性あるいは非整流性を示すかは金属の電気陰性度(χ_M)によって明確に整理できることを示した(電気陰性度は仕事関数とほぼ直線的な関係にある⁽¹⁸⁾)。最近、Aokiら⁽²¹⁾は ϕ_B の大きさを各種の金属について、主に点接触電極を用い I - V 法により求めた。得られた ϕ_B は図7に示すように電気陰性度が大きくなるにしたがって小さくなっている。Aokiらの結果は、Sze⁽¹⁸⁾により定義された ϕ_B の電気陰性度依存性を示す界面定数 $S(S = d\phi_B/d\chi_M)$ の値が、ほぼ1とイオン結晶なみの比較的大きな値を示している。これは成長したままのダイヤモンド表面のフェルミ準位がピンニングされてなくて上記の図5に示したショットキー・モデルが成り立っているこ

図6 成長したままのCVDダイヤモンド単結晶表面での I - V (電流-電圧)特性⁽¹⁹⁾。

図7 ショットキー障壁高さ ϕ_B と電気陰性度 χ_M の関係⁽²¹⁾.

とを意味している. Mori ら⁽²²⁾は EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy, 電子エネルギー損失分光)を用いて, 成長のままの表面に, 禁制帯間に表面準位がないことを見いだした. このような表面が H 原子で覆われていることは最近, Ando ら⁽²³⁾により高分解能 EELS を用いて明らかにされた.

なお, 成長のままのダイヤモンド表面が H に覆われていると, 高抵抗のダイヤモンドでも, 見かけ上 4 桁ほど低抵抗になる⁽²⁴⁾. 低抵抗の原因が表面の良伝導層によることは Nakahata ら⁽²⁵⁾の, 電極を用いた巧みな実験で明らかにされた. 表面の伝導性は主に H 原子に起因するが, それ以外に非ダイヤモンド炭素の存在も考えられている⁽²⁶⁾.

Grot ら⁽¹⁹⁾ならびに Mori ら⁽²⁰⁾は, 図 6 に示した Au に対してオーム性を示すダイヤモンドにクロム酸溶液を用い酸化処理を行うと整流性を示すようになることを見いだした. さ

らに Mori らは, XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy, X 線光電子分光)を用い, 成長のままの表面には殆ど酸素原子が吸着していないのに対し, 酸化処理後の表面には O 原子が吸着していることを示した. 従来, ϕ_B を求めるとき, 非ダイヤモンド成分を除く目的から殆どの試料は上記のような酸化処理を行って測定されてきた. このような表面には表面準位が存在するため⁽²²⁾, ϕ_B は金属の種類に依存しないことが予想される. 事実, 単結晶ダイヤモンドに対して, I - V 法や C - V (容量-電圧)法, IPE (Internal Photo Emission Spectroscopy, 内部光電子分光)法などによって求められた値は, 各種の金属において $(2.6 \sim 3.5) \times 10^{-19} \text{ J}$ (1.2~2.2 eV) と図 7 の値に比べてかなり大きく, しかも金属の種類に依存していない⁽²⁷⁾⁻⁽³⁰⁾.

(3) ダイヤモンドの格子欠陥ならびに表面欠陥

表面 H 吸着層を除去したショットキー障壁高さの高いダイヤモンドに電極を接合すると良好なショットキー特性が得られると予想される. しかしながら, その I - V 特性は電極を接触させるダイヤモンド表面の場所に大きく依存する. 図 8 は天然単結晶に Cu 電極を用いて測定した I - V 特性を示している⁽³¹⁾. 図の (a), (b) は単に場所が異なっているに過ぎない. 単結晶でも転位や積層欠陥が存在すれば, それが表面に交差している場所や, 表面上の空孔やキンク, ステップにおいて特に結晶状態が悪くなったとき, ダイヤモンドでは電流を容易に流すグラファイト的な結合状態 (sp^2 結合) になると考えられる. 本来, 良好な半導体では電流密度は電極面積に依存しないはずであるが⁽¹⁸⁾, ダイヤモンドでは, 電極面積が大きくなると漏れ電流が大きくなり電流密度が増大す

図8 天然ダイヤモンドにおける I - V 特性, (a), (b) は表面上の場所の違いを示す⁽³¹⁾.

る⁽¹⁹⁾⁽³³⁾。

さらに、 I - V 特性は結晶の成長方位にも依存する。Shiomiら⁽⁴⁾は、成長面が(001)では整流性を、(011)面では非整流性を示すことを見いだした。これは、(001)面以外の面において、成長時の結晶状態が良くないことによると考えられている。一方、興味有ることにダイヤモンドの電子親和力 χ_s の値は、結晶方位に依存し、(111)では0または負の値を示し(001)面では正の値を示す実験結果が得られており⁽³²⁾、 I - V 特性を検討する上で関心が持たれている。

以上述べてきたように、表面欠陥を減らすには結晶そのものの完全性を良くすることが必要である。ダイヤモンドのルミネッセンスによる発光の中で波長440 nm付近に現れる幅の広い発光はバンドAと呼ばれ、転位の存在と対応していると考えられている⁽³⁴⁾。Grahamら⁽³⁵⁾は、火炎CVD法により作製したダイヤモンドの透過型電子顕微鏡観察により、実際に転位密度の低い部分からのバンドA発光が小さいことを示した。Kawaradaら⁽³⁶⁾はCVD反応ガス中の O_2 分圧を高めることにより自由励起子発光のみの非常に欠陥の少ないダイヤモンド薄膜を作製することに成功した。その他Panら⁽³⁷⁾も、膜厚を厚くすることによって天然結晶なみの高いキャリア移動度を示すダイヤモンドを作製した。

(4) 金属/半導体接合の特性

(i) C - V 特性

C - V 測定から得られたアクセプタ濃度は、SIMSなどによって求められたB濃度と良く一致している⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽³⁸⁾。図4で示したように、バルク中のアクセプタは室温では完全にイオン化していないのに、 C - V 測定の結果は、電極近傍ではアクセプタが完全にイオン化し狭い空乏層が生じたことを示している⁽³⁹⁾。この空乏層厚さの減少は界面における電流が流れ易くなることを意味している。

(ii) I - V 特性

図7に示した ϕ_B の大きな金属のうちAlやPbの点接触電極は、式(1)の定数 n が、ほぼ1に近い非常に理想的な値を示した。一方、酸化処理を行った単結晶表面に対する I - V 特性からは、低いB濃度のダイヤモンドでも n 値は1.8以上しか得られていない⁽⁴⁾⁽³⁰⁾⁽⁴⁰⁾⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾。 n 値は低キャリア濃度($\sim 10^{23} \text{ m}^{-3}$ 以下)の場合のみ1に近い値をとる⁽¹⁸⁾。上で述べたように、電極近傍ではアクセプタ濃度に相当する空乏層ができていることを念頭に置いて、もう一度図4を見てみると、電極近傍における 10^{23} m^{-3} 以下のアクセプタ濃度は、バルク部分では通常 10^{19} m^{-3} 以下のキャリア濃度に相当し、非常に高抵抗のダイヤモンドがないと、この条件を満たさないことになる。したがって、低欠陥の高抵抗ダイヤモンドで初めて n 値が1に成る可能性がある。

5. ショットキー電極の特性

優れたダイオードの特性について既に2節で述べた。逆方向の破壊電圧 V_B は本来ダイヤモンドの禁制帯幅が大きく誘電率が小さいため、大きいと予想される。ちなみにダイヤモンドの絶縁破壊電圧は $1 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ とSiの場合の30倍も大きい。しかしながら、これまでに得られた V_B の値は、天然 II_B あるいは、ドーピングしていないダイヤモンドの場合で100~520 Vであり⁽⁴¹⁾、さほど大きくない(Siでは、1000 V以上)。しかも少しでもドーピングすると殆どの場合 I - V 特製はソフトな整流性あるいはオーム性を示す⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾。

漏れ電流は、Humphreysら⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾によって、 $N_A \sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$ の天然ダイヤモンドに対し TiSi_2 やエピタキシャルNi薄膜電極を用い $0.01 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の値が得られている。今のところ、この漏れ電流の小さな理由について詳しい検討はなされていない。一般に、これ以上のドーピング濃度や多結晶の場合、MS構造では、漏れ電流が大きいのでMIS、MOS構造が採用され、漏れ電流、破壊電圧、整流比などの改善がなされている⁽⁴¹⁾⁻⁽⁴³⁾(MIS: Metal-Insulator-Semiconductor, 金属-絶縁物-半導体構造, MOS: Metal-Oxide-Semiconductor, 金属-酸化物-半導体構造)。これらの成果はダイオードの他、FETを作製する上でゲートの設計に活用されている⁽⁴¹⁾⁽⁴⁶⁾。しかしながら、漏れ電流の値は、一般に温度の上昇に伴って急激に上昇する⁽⁴⁷⁾(エピタキシャルNi薄膜の場合は例外的に、673 Kにおいても殆ど変化していない⁽⁴⁵⁾)ので、本来のダイヤモンド半導体素子の目的が高温用やパワー素子用とすると大きな問題である。

表面電気伝導層であるH原子や非ダイヤモンド成分の除去は上記の化学的処理以外にMoriら⁽²⁰⁾が用いた O_2 プラズマ処理によっても行うことができる。Geisら⁽⁴⁸⁾は、 N_2 や CF_4 - O_2 プラズマ処理と熱処理を組合せることによって漏れ電流の改善を行った。なお、過度のプラズマ処理はむしろ表面のグラファイト化を進め、電流はむしろ流れ易くなる⁽⁴⁹⁾ことに注意しなければならない。

6. ショットキー電極における課題と今後の展望

以上述べてきたように、破壊電圧が低いことや漏れ電流が大きいことを解決することが課題である。そのために以下のような具体的な項目が考えられる。

(1) 欠陥の少ないダイヤモンドの作製: 4.(3)節で述べたように格子欠陥の少ない完全な結晶を作るための幾つかの試みがなされている。電気的な特性と結晶自体の完全性や表面欠陥との対応をとっていくことがこれから必要である。

(2) 表面の欠陥の減少: 適切な表面処理の探求が必要である。併せて表面欠陥の本質を解明することも大切である。

(3) 電極材料の開発: ダイヤモンドに対して障壁高さが大

きく、しかも表面と反応しない材料が望まれる。

(4) B アクセプタの活性化率の向上：B の活性化エネルギーの高さが、ダイヤモンドの最も多い不純物である H 原子によって不働態化されているなら、活性化の可能性がある。

(5) H-終端導電層の積極的利用：H-終端層のみを伝導層に用いる FET が青木ら⁽⁵⁰⁾によって試みられている。

7. ま と め

ダイヤモンド半導体の問題点をショットキー電極を中心に述べた。まだ画期的な成果が挙がっているとは言えないが、将来の進むべき方向が明確に成りつつあると思われる。ダイヤモンド半導体の優れた長所を備えた半導体素子が早く実現することを願っている。

本文をまとめるに当たり一部を旭ガラス財団の援助によった。

文 献

- (1) B. V. Spitsyn, L. L. Bouliov and B. V. Derjaguin: J. Crystal Growth, **52**(1981), 219.
- (2) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Jpn. J. Appl. Phys., **21**(1982), L183; M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka: J. Cryst. Growth, **62**(1983), 642.
- (3) C. R. Zeisse, C. A. Hewett, R. Nguyen, J. R. Zeidler and R. G. Wilson: IEEE Elect. Dev. Lett., **12**(1991), 602.
- (4) H. Shiomi, H. Nakahata, T. Imai, Y. Nishibayashi and N. Fujimori: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), 758.
- (5) G. Sh. Gildenblat, S. A. Grot, C. W. Hatfield, A. R. Badzian and T. Badzian: IEEE, Elct. Dev. Lett., **11**(1990), 371.
- (6) 小林 猛, 牧 哲朗: 応用物理, **62**(1993), 1189.
- (7) B. A. Fox, D. M. Malta, H. A. Wynands and J. A. von Windheim: Proc. 3rd. Int. Symp. on Diamond and Diamond-like Films, Electrochem. Soc., Hawaii, (1994) (in press).
- (8) A. W. S. Williams, E. C. Lightowers and A. T. Collins: J. Phys. C: Solid St. Phys., **3**(1970), 1727.
- (9) N. Fujimori, H. Nakahata and T. Imai: Jpn. J. Appl. Phys., **29**(1990), 824.
- (10) H. Shiomi, Y. Nishibayashi and N. Fujimori: Jpn. J. Appl. Phys., **30**(1991), 1363.
- (11) E. P. Visser, G. J. Bauhuis, G. Janssen, W. Vollenberg, W. J. P. van Enckevort and L. J. Giling: J. Phys.: Cond. Mat., **4**(1992), 7365.
- (12) A. Masood, M. Aslam, M. A. Tamor and T. J. Potter: Appl. Phys. Lett., **61**(1992), 1832.
- (13) J. A. von Windheim, B. A. Fox, D. M. Malta and H. Wynands: Proc. 2nd Inter. Conf. on the Applications of Diamond Films and Related Materials, eds. M. Yoshikawa, M. Murakawa, Y. Tzeng and W. A. Yarbrough, (1993), p. 43.
- (14) D. M. Malta, J. A. von Windheim and B. A. Fox: Appl. Phys. Lett., **62**(1993), 2926.
- (15) J. A. von Windheim, V. Venkatesan, D. M. Malta and K. Das: J. Elect. Mat., **22**(1993), 391.
- (16) J. A. von Windheim, V. Venkatesan, D. M. Malta and K. Das: Diamond Rel. Mat., **2**(1993), 841.
- (17) K. Nishimura, K. Das and J. T. Glass: J. Appl. Phys., **69**(1991), 3142.
- (18) S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices*, John-Wiley & Sons, New York, (1981), p. 246.
- (19) S. A. Grot, G. Sh. Gildenblat, C. W. Hatfield, C. R. Wronski, A. R. Badzian, T. Badzian and R. Messier: IEEE Electron Device Lett., **11**(1990), 100.
- (20) Y. Mori, H. Kawarada and A. Hiraki: Appl. Phys. Lett., **58**(1991), 940.
- (21) M. Aoki, G. Shishikura, I. Ohdomari and H. Kawarada: Proc. 2nd Inter. Conf. on the Applications of Diamond Films and Related Materials, eds. M. Yoshikawa, M. Murakawa, Y. Tzeng and W. A. Yarbrough, (1993), p. 341.
- (22) Y. Mori, N. Eimori, J. S. Ma, T. Ito and A. Hiraki: Appl. Surf. Sci., **56-58**(1992), 89.
- (23) T. Ando, T. Aizawa, K. Yamamoto, Y. Sato and M. Kamo: Diamond and Rel. Mat., (in press).
- (24) M. I. Landstrass and K. V. Ravi: Appl. Phys. Lett., **55**(1989), 1391.
- (25) H. Nakahata, T. Imai and N. Fujimori: Proc. 2nd. Int. Symp. on Diamond Materials, Electrochemical Soc. Washington, DC. (1991), p. 487.
- (26) Y. Muto, T. Sugino, J. Shirafuji and K. Kobashi: Appl. Phys. Lett., **59**(1991), 843.
- (27) G. H. Glover: Solid State Electron, **16**(1973), 973.
- (28) C. A. Mead and T. C. McGill: Phys. Lett., **58A**(1976), 249.
- (29) F. J. Himpsel, P. Heimann and D. E. Eastman: Solid State. Comm., **36**(1980), 631.
- (30) M. W. Geis, D. D. Rathman, D. J. Ehrlich, R. A. Murphy and W. T. Lindley: IEEE Elect. Dev. Lett., **EDL-8**(1987), 341.
- (31) M. D. Bell and W. J. Leivo: Phys. Rev., **111**(1958), 1227.
- (32) F. J. Himpsel, D. E. Eastman and J. F. van der Veen: J. Vac. Sci. Tech., **17**(1980), 1085.
- (33) G. Sh. Gildenblat, S. A. Grot, C. W. Hatfield, C. R. Wronski, A. R. Badzian, T. Badzian and R. Messier: Mat. Res. Bull., **25**(1990), 129.
- (34) I. Kiflawi and A. R. Lang: Phil. Mag., **30**(1974), 219.
- (35) R. J. Graham and K. V. Ravi: Appl. Phys. Lett., **60**(1992), 1310.
- (36) H. Kawarada and A. Yamaguchi: Diamond and Rel. Mat., **2**(1993), 100.
- (37) L. S. Pan, S. Han, D. R. Kania, M. A. Plano and M. I. Landstrass: Diamond and Rel. Mat., **2**(1993), 820.
- (38) E. C. Lightowers and A. L. Collins: J. Phys. D: Appl. Phys., **9**(1976), 951.
- (39) M. W. Geis, J. A. Gregory and B. B. Pate: IEEE, Trans. Elect. Dev., **38**(1991), 619.
- (40) M. C. Hicks, C. R. Wronski, S. A. Grot, G. Sh. Gidenblat, A. R. Badzian, T. Badzian and R. Messier: J. Appl. Phys., **65**(1989), 2139.
- (41) H. Shiomi, Y. Nishibayashi and N. Fujimori: Jpn. J. Appl. Phys., **29**(1990), L2163.
- (42) K. Miyata, D. L. Dreifus, K. Das, J. T. Glass and K. Kobashi: Proc. 2nd. Int. Symp. on Diamond Materials, Electrochemical Soc. Washington, DC., (1991), p. 543.
- (43) V. Venkatesan, K. Das, D. L. Dreifus, G. G. Fountain, R. A. Rudder, J. B. Posthill and R. J. Markunas: Proc. 2nd. Int. Symp. on Diamond Materials, Electrochemical Soc. Washington, DC., (1991), p. 558.
- (44) T. P. Humphreys, J. V. LaBrasca, R. J. Nemanich, K. Das and J. B. Posthill: Elect. Lett., **27**(1991), 1515.
- (45) T. P. Humphreys, J. V. LaBrasca, R. J. Nemanich, K. Das and J. B. Posthill: Jpn. J. Appl. Phys., **30**(1991), L1409.
- (46) M. W. Geis, N. N. Efremow and D. D. Rathman: J. Vac. Sci. Tech., **A6**(1988), 1953.
- (47) K. Miyata and D. L. Dreifus: J. Appl. Phys., **73**(1993), 4448.
- (48) M. W. Geis, N. N. Efremow and J. A. von Windheim: Appl. Phys. Lett., **63**(1993), 952.
- (49) T. Tachibana, B. E. Williams and J. T. Glass: Phys. Rev. B., **45**(1992), 11968.
- (50) 青木 誠, 神信 孝, 中村直文, 川原田 洋: 第7回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, (1993), p. 10.