

九州大学中央分析センター

センター  
ニュース

57

平成 9 年 6 月

目 次

分析機器解説シリーズ(55) . . . . .	2
ケルビン法による仕事関数の測定	
平成8年度 装置利用状況 . . . . .	7

## ケルビン法による仕事関数の測定

工学部応用原子核工学科 波多野 雄治

## 1. はじめに

仕事関数は結晶表面から電子を一個取り出すのに必要な最小のエネルギーのことで、材料の静電的性質や表面の化学反応性等を記述する上で重要な量であり、その大きさはフェルミ・エネルギーと表面に形成される静電ポテンシャルによって決定される。<sup>(1)</sup> 超高真空中など特殊な場合を除くと、材料表面には環境との相互作用により不純物層が形成されるが、この不純物は表面の静電ポテンシャルに影響を与え仕事関数および化学反応性を変化させる。従って、特に材料の化学反応性を調べる観点から仕事関数を測定する際には、材料が実際に使用される環境下かそれに近い状態で測定を行う必要がある。仕事関数の絶対値を測定する方法としては、光電子放出の限界波長より求める方法、熱電子電流密度の温度依存性や電界放出電流密度の電界強度依存性より求める方法などがあるが、これらの方法は真空中で測定を行う必要がある上、材料を光照射下、高温、強電場下におかねばならず上述の要請を満たすことができない。<sup>(1),(2)</sup> これに対して、標準試料との接触電位差より仕事関数を求めるケルビン法と呼ばれる方法は、種々の条件下での測定が可能であり化学反応の立場より仕事関数を測定するには大変都合がよい。本解説では、ケルビン法による仕事関数測定の原理と測定システムの例を紹介する。

## 2. 原理

図1に、仕事関数が異なる2つの金属を真空中に (a)離して置いた場合および (b)接触あるいは非常に狭い間隔で対向させた場合のエネルギー準位を模式的に示す(ここでは簡単のため表面の静電ポテンシャルの効果は示していない)。仕事関数が大きい金属Aと小さい金属Bが非常に接近すると、トンネル効果により金属Bより金属Aに電子が移動し、その結果金属Aはマイナスに、金属Bはプラスに帯電する。両者の間でフェルミ準位が等しくなると平衡状態となり電子の移動は停止するが、このとき金属Aと金属Bの間に生じる電位障壁  $eV_{AB}$  はそれぞれの仕事関数  $\phi_A$  および  $\phi_B$  により次式のように表される。

$$eV_{AB} = \phi_A - \phi_B$$

また、この時金属Aと金属Bの間に生じる電位差  $V_{AB} = (\phi_A - \phi_B)/e$  を接触電位差という。

対向させた金属Aと金属Bは容量Cのコンデンサーと見なすことができ、両電極に誘起される電荷Qは

$E_F =$  フェルミ・エネルギー

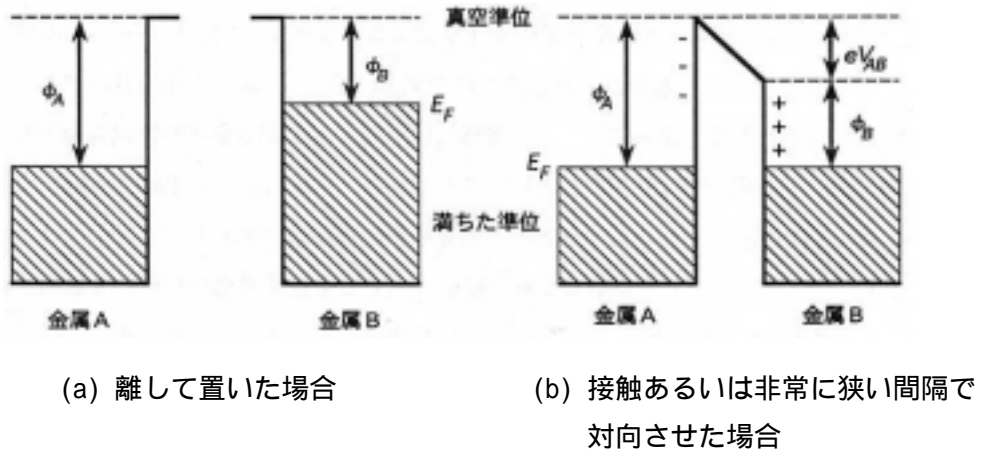


図1 仕事関数と接触電位差の関係

$$Q = CV_{AB} = C \frac{A^- B}{e}$$

と表される。ここで、金属 A と金属 B に図 2 (a) に示すように外部電場  $V_{ex}$  を印加すると、電荷  $Q$  は次式のように変化する。

$$Q = C(V_{AB} - V_{ex}) = C\left(\frac{A^- B}{e} - V_{ex}\right)$$

この状態で図 2 (b) に示すように抵抗  $R$  を接続し一方の電極を振動させると、外部回路に次式のような電流  $i$  が流れ、抵抗  $R$  の両端に交流電圧が発生する。

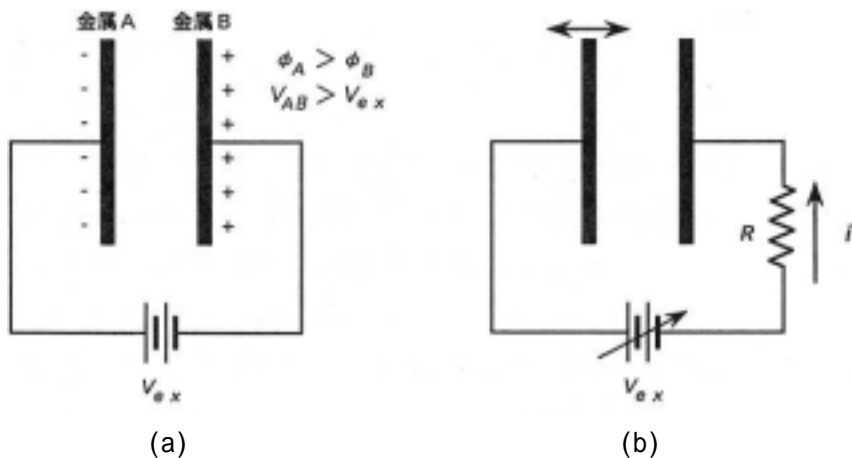


図2 ケルビン法の原理

$$i = \frac{dQ}{dt} = \frac{dC}{dt}(V_{AB} - V_{ex}) = \frac{dC}{dt}\left(\frac{\phi_A - \phi_B}{e} - V_{ex}\right)$$

従って、抵抗 R の両端に発生する交流電圧をオシロスコープ等で測定しながら、その値がゼロになるように外部電場  $V_{ex}$  を調節すると、その時の  $V_{ex}$  の値より金属 A と金属 B の間の接触電位差  $(\phi_A - \phi_B)/e$  が求められる。よって、一方の電極に仕事関数が既知の金属を参照電極として用いると、未知試料の仕事関数を決定することができる。また、試料表面の不純物濃度などを変化させた場合の仕事関数の変化は、たとえ参照電極の仕事関数が明らかでない場合でも測定することができる。なお、ここでは簡単のため電極がどちらとも金属の場合について説明を行ったが、試料が半導体の場合にも同様の原理により仕事関数を測定することができる。

ケルビン法による測定では、信号として得られる交流電圧を増幅してゼロ検出の精度を十分高めれば、 $10^{-3}$ eV 程度の精度で仕事関数を測定することが可能であると言われている。<sup>(2)</sup> 元素の仕事関数の値は、最も小さいアルカリ金属で 2~3eV 程度、最も大きい白金で 5.7eV 程度である。<sup>(3)</sup> また、このうち表面の静電ポテンシャルの寄与分は  $10^{-1}$ eV のオーダーである。<sup>(4)</sup> よって、ケルビン法の測定精度は十分高いといえる。

ケルビン法の大きな特長は、大気中をはじめ種々のガス雰囲気中で測定が可能であるという点と、試料に光を照射したり高温に加熱したりする必要がないので、表面の不純物の存在状態に影響を及ぼすことなく仕事関数を測定することができるという点である。よって、化学反応の立場から仕事関数を測定するにはこの方法が広く用いられている。なお、ガス雰囲気中で測定を行う場合、参照電極の仕事関数がガス分子の吸着の影響で大きく変化してしまうようでは困る。そこで多くの場合、参照電極にはガスに対して不活性な白金や金が用いられる。ただし、白金や金といえどもガス分子の作用を全く受けないという保証はないので、厳密な測定を行う際には注意が必要である。

### 3. 測定システムの例

参照電極には、直径 2~10mm 程度の白金や金のディスクが用いられることが多い。測定される仕事関数は、この面積内の平均値となる。空間分解能を上げるためには参照電極を小さくするほかないが、あまり小さくすると信号強度が低下し十分な測定精度が得られない。振動の周波数は 50~150Hz 程度とされる場合が多いようだが、商業用電源の周波数 (50 または 60Hz) とその倍周波数付近は避けた方が良い。<sup>(2)</sup> 筆者らが用いているケルビン・プローブの模式図を一例として図 3 に示す。参照電極には直径 2.5mm の金のディスクが用いられている。この参照電極は圧電振動子により振動させられるが、この時の振幅は約 0.5mm、周波数は 160Hz である。

ケルビン法は大気中で測定することが可能であるが、試料の表面処理などを行う場合にはや

は真空装置内にプローブを取り付けておいた方が便利である。この時気を付けるべき点は、(1)測定を行う際には試料と参照電極を約1mm程度の距離にまで近づける必要があるので、試料またはケルビン・プローブの位置調整機構が必要であること、(2)試料の表面処理を行う際に参照電極が汚染されないこと、の2点である。測定装置の一例として、筆者らが真空中あるいはガス雰囲気中で試料を加熱した場合に形成される表面不純物層の仕事関数を測定するために製作した装置の概念図を図4に示す。本装置はターボ分子ポンプによって $10^{-6}$ Paの高真空まで排気できるようになっている。また、可変リークバルブを通して種々のガスが導入できるよう

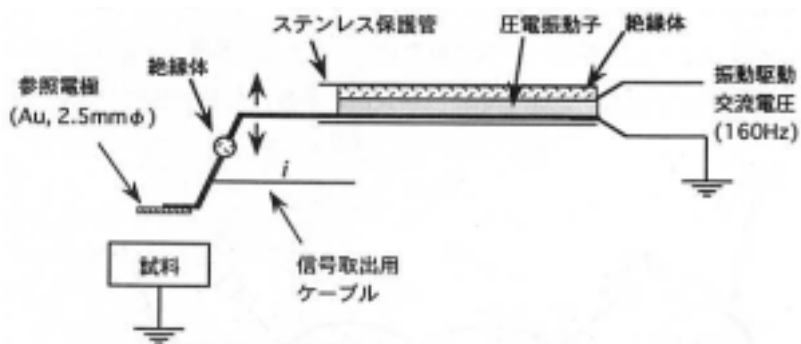


図3 ケルビン・プローブの例

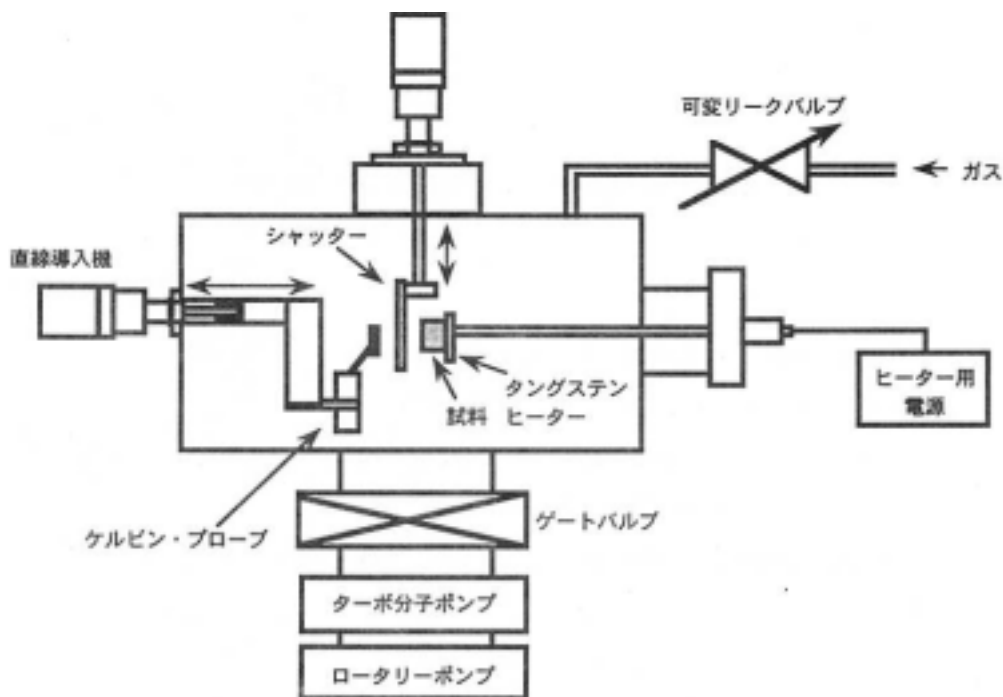


図4 仕事関数測定装置の例

になっている。試料はタングステンヒーター上に取り付けられる。また、ケルビン・プローブは直線導入器に取り付けられており、試料との距離を自由に調整できるようになっている。仕事関数を測定する場合には、参照電極と試料の間隔が約 1mm となるようにプローブを試料に接近させる。試料の加熱処理を行う場合には、蒸発物によって参照電極が汚染されるのを防ぐため、プローブを試料から引き離し両者の間にシャッターを挿入する。参照電極の汚染を防止する方法としては、この様にシャッターなどを用いる方法以外にも、例えば金の蒸発源を真空装置内に取り付けておき常に新しい蒸着面で測定を行う方法なども考えられる。<sup>(2)</sup>

なお、真空蒸着法などにより試料表面に薄膜を形成させつつ仕事関数を測定したい場合などでは、試料表面を覆うように存在している参照電極がしばしば'邪魔'になることがある。この様な場合には、図 5 に示すように参照電極を試料表面に平行に振動させてもよい。<sup>(5)</sup>

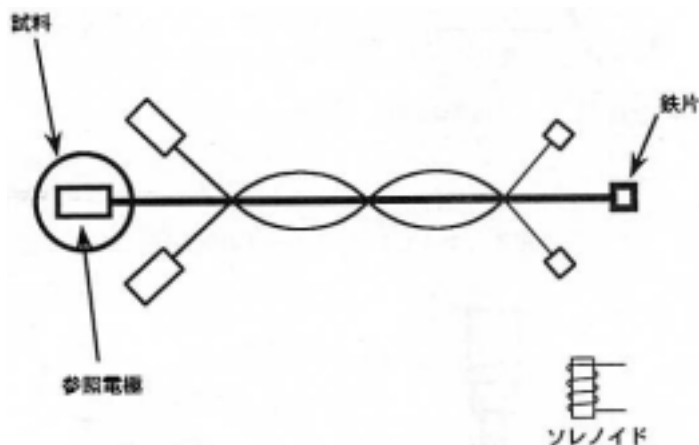


図 5 参照電極を試料表面に平行に振動させる場合の例

#### 参考文献

- (1) 例えば、塚田捷著、「仕事関数」共立出版 1983 .
- (2) 新実験化学講座 18 「界面とコロイド」丸善 1976 .
- (3) H . B . Michaelson , J . Appl . Phys . , 48 ( 1977 ) 4729 .
- (4) M . Prutton 著、「表面の物理」丸善 1991 .
- (5) P . Schrammen and J . Holzl , Surf . Sci . , 130 ( 1983 ) 203 .

平成 8 年 装置利用状況

中央分析センター装置利用状況（筑紫地区）

（平成 8 年 1 月～ 1 2 月）

No.	セ ン タ ー 機 器 名	件 数	時 間
1	高周波 2 極スパッタ装置	1 1	1 4 3
2	ラバープレス	0	0
3	真空蒸着装置	3 3	7 0
4	雰囲気中液体急冷装置	4	3 3
5	オージェ分析装置	1 9	1 0 5
6	セイコー熱分析装置	7 3	1 3 4
7	レーザー粒径解析装置	3 8	1 2 0
8	超高压物性測定装置	1 8	1 1
9	集中法粉末 X 線回折計	2 6	3 4 0
10	4 軸型自動 X 線回折計	4	3 3 6
11	島津 X 線回折計	6	3 2
12	蛍光 X 線分析装置	2 8	2 5
13	ラウエカメラ	8	1 1 0
14	超伝導核磁気共鳴装置	1 7	3 4 7
15	F T - I R	1	6
16	エネルギー分散型 X 線回折計	8 0	1 6 0 0
17	トンネル顕微鏡	3 7	8 9
18	エスカ表面分析装置	3 8	2 2 7

No.	登 録 機 器 名	件 数	時 間
1	FX100-FT-NMR	1 6	9 6

中央分析センター工学分室利用状況

(平成8年1～12月)

セ ン タ - 機 器 名	件 数	時 間
超伝導核磁気共鳴吸収装置	649	1,287
I C P 質量分析装置	127	386.3
X 線回折計	1,227	1,303
エネルギー分散型 X 線分析装置	132	230
走査型電子顕微鏡	592	570.5
走査型プローブ顕微鏡	317	1,207
フーリエ変換赤外分光光度計	308	403.5
高速液体クロマトグラフ	107	287
熱分析システム	179	570
マイクロフォトメーター	223	254.5
金属顕微鏡	1	1
表面張力測定装置	56	49
インピーダンス測定装置	14	14
材料試験機	69	27
カールフィッシャ水分計	69	59
イオンコーティング装置	54	35
電気炉	1	1

登 録 機 器 名	管 理	件 数	時 間
超伝導核磁気共鳴吸収装置 (AC-250P)	人工酵素化学	1,632	1,630
超伝導核磁気共鳴吸収装置 (AMX500)	人工酵素化学	937	1,030
質量分析計	人工酵素化学	95	164
ピコ秒蛍光寿命測定装置	量子物性化学	29(1)	266(1)
円二色分散計	分子機能設計学	166(111)	799(457)
核磁気共鳴吸収装置 (R-24B)	分子情報システム学	65	34



登録機器名	管理	件数	時間
走査型電子顕微鏡	材料化学基礎	56	64
イオンコーティング装置	応用無機化学	101	31
核磁気共鳴吸収装置(R-600)	応用有機化学	1,190	653
ガスクロマトグラフ質量分析計	応用有機化学	43(2)	15(2)
精密天秤	応用有機化学	87	15
超高分解能走査型電子顕微鏡	機能物質工学	310	972
高速比表面積・細孔分布測定装置	機能物質工学	47	281
レーザーラマン分光光度計	機能物質工学	30(89)	130(40)
イオンシンニング装置	機能表面化学	10	665
示差走査熱量計	機能表面化学	35	68
透過型電子顕微鏡	機能表面化学	166	899
X線構造解析装置	機能表面化学	51	333
分光蛍光光度計	応用分析化学	61(2)	149(1)
X線回折計	化機・2	925(1)	1,145(5)

( )は外部利用