

# Q & A 電子分光における仕事関数

関根 哲  
日本電子株式会社  
東京都昭島市武蔵野3-1-2

先日、ある人から仕事関数について質問されました。うまく答えられませんでしたので、読者の皆さんにそのまま回送致します。以下に要点の整理と疑問点をまとめました。どうか解説をお願い致します。

## [要点]

仕事関数は均一な電導体表面について定義されています。それは「固体から真空へ放出された電子に対して、鏡像力の作用が無視できるまで離れた表面近傍（10nm程度）におけるポテンシャルとフェルミレベル（固体中における電子の電気化学ポテンシャル）の差を仕事関数」としています。電子分光では試料と分光器の仕事関数がエネルギーの測定精度に影響を及ぼします。

伝導体試料を電子分光器で測定するとき、

試料と分光器はオーミック接続します。電子の移動が自由に行われますから、両者のフェルミレベルは同一ポテンシャルになります。その結果両者の仕事関数は一般に異なるので真空レベルも異なることとなります。この真空レベルの差が真空中に電位差が生じさせます。従って試料と分光器の間には、電圧を印加しなくても既に仕事関数の差に相当する電位差が存在します。これがエネルギーのシフトを与えます。分光器は構造や電極材料が異なるので、分光器によりシフト量は異なります。しかし、仕事関数の作用はシフトのみで、ピーク間の伸び縮みを生じさせないから、相対的な計測を行えば仕事関数による曖昧さを避けることができます。

XPSの場合を考えてみます。図1に示したように、フェルミレベル（フェルミエッジ）

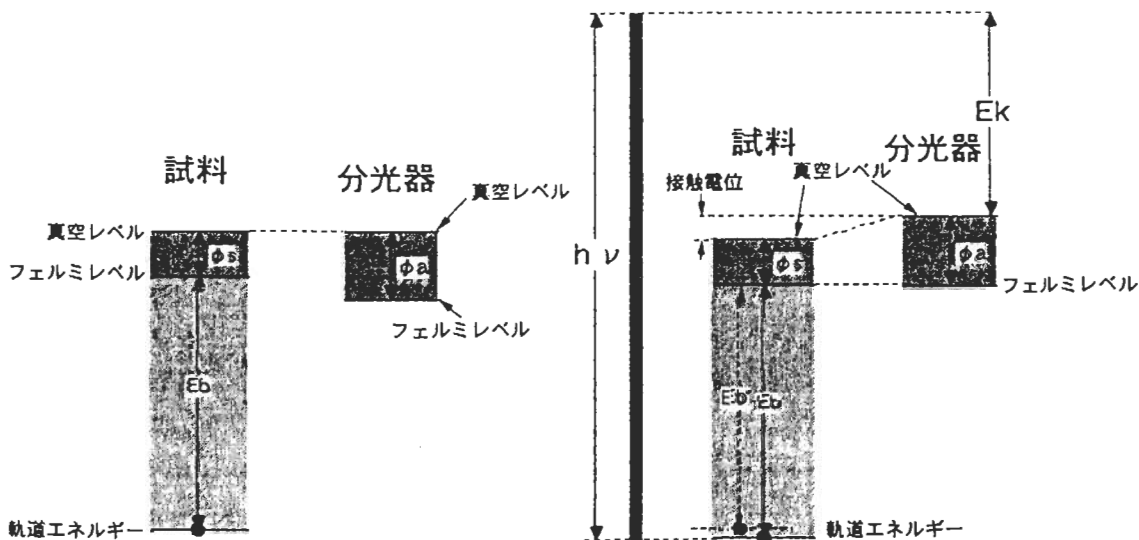


図1 分光エネルギーと仕事関数の関係

を基準とすると、束縛エネルギー $E_b$ は

$$E_b = h\nu - E_k - \phi_a$$

で表わされます。 $h\nu$ はX線のエネルギー、 $E_k$ は計測される電子の運動エネルギー、 $\phi_a$ は分光器の仕事関数です。フェルミレベルを0eVとし、そしてフェルミレベル基準で計測したピーク値(表1)を参照し、同じ値になるよう測定ピーク位置を合わせる(オフセット)により、分光器の仕事関数の曖昧さを排除することができます。フェルミレベルを決めるのは、Niなどフェルミエッジのよくなる金属を用います。

表1 XPSの基準ピークの結合エネルギー  
(フェルミレベル基準), Seahら (単位:eV)

	AlK $\alpha$	MgK $\alpha$
Cu3p	75.14 ± 0.02	75.13 ± 0.02
Au4f $_{7/2}$	83.98 ± 0.02	84.00 ± 0.01
Ag3d $_{5/2}$	368.26 ± 0.02	368.27 ± 0.01
CuL $_{2,3}$ MM*	567.96 ± 0.02	334.94 ± 0.01
Cu2p $_{3/2}$	932.67 ± 0.02	932.66 ± 0.02
AgM $_{4,5}$ NN*	1128.78 ± 0.02	895.75 ± 0.02

\* XPSスペクトル上での見掛けの結合エネルギー

さて、以上の方法に対する疑問点は次の通りです。

#### 【疑問】

1) 図1に示したように、異なる仕事関数の伝導体が接触し、フェルミレベルが同一ポテンシャルとなると、電子の移動があるはずですから、それに伴いそれぞれの仕事関数 $\phi_s$ 、 $\phi_a$ は変化するのでしょうか、しないのでしょうか? もし仕事関数 $\phi_s$ が変化するとしたら、束縛エネルギー $E_b$ も変化しますか?

2) 同じ材料でも仕事関数は結晶方位で異なります。例えば、Cu試料の場合、(100)、(111)、(110)面の値は、それぞれ4.59eV、4.98eV、4.48eVです。図2に示したように表面の仕事関数が異なる時、その材料の束縛エネルギーは表面電子分光学的に見て、同じなのでしょうか、あるいは変化するのでしょうか?

もし、仕事関数や束縛エネルギーの変化が無いならば、先に述べたオフセットをとる方法は安全な方法といえるのですが、変化があるとすればその分の曖昧さを含むことになります。今までは気にしなくて良いところが気になるようになります。

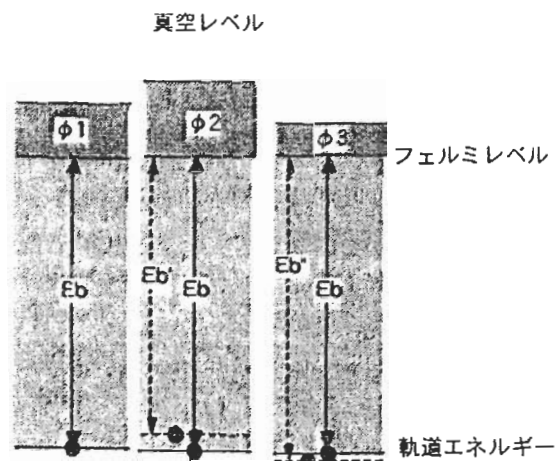


図2 同じ材料でも結晶方向が異なる時仕事関数も異なります。