

Q & A 電子分光における仕事関数

一村 信吾

電子技術総合研究所

つくば市梅園1-1-4

はじめに、前回関根さんが提起された仕事関数についての要点と疑問を、私なりに整理します。

まず要点は、

- 1) 仕事関数は均一な伝導体表面について定義され、真空レベル（固体から真空へ放出された電子に対する、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化学ポテンシャル）の差を意味する。
- 2) 電子分光で放出電子のエネルギーを測定しているとき、測定（伝導体）試料と電子分光器とはオーミック接続している。従って両者のフェルミレベルは同一状態にあり、両者の仕事関数が一般的に異なるため、真空レベルの場所的な差が生まれる。（図1）

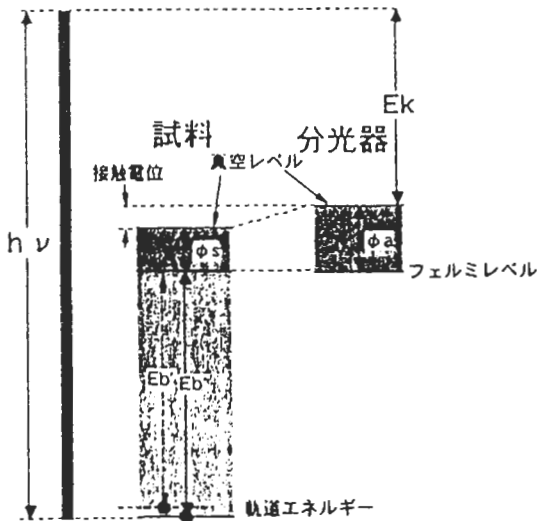


図1 分光エネルギーと仕事関数との関係
(関根さんの図1より転載)

- 3) 電子の運動エネルギーを「放出された電子の持つ全エネルギーと真空レベルの差」として計測すると、真空レベルの場所的な差に由来するシフトが起こる。例えば、光電子の場合、運動

エネルギー E_{k1} は、束縛エネルギーを E_{b1} 、入射x線のエネルギーを $h\nu$ 、分光器の仕事関数を ϕ_a として、 $E_{k1}=(h\nu-\phi_a)-E_{b1}$ となる。

- 4) フェルミレベルを基準としたエネルギーの測定では、次の手順を経て、このエネルギーのシフトをキャンセルできる。

A)フェルミエッジピークをまず測定し、その位置をエネルギー原点とする。（これは、エネルギー表示部のオフセットをとることに等しい。）ここで、フェルミエッジの電子の持つ運動エネルギーは、 $E_{kf}=(h\nu-\phi_a)$ である。

B)結合エネルギーが正確に計測されているピークを参照にして、同じ値になるように、測定ピークの表示をあわせる。（これは、エネルギー表示部のゲインを調整することに等しい。）この時、結合エネルギーは、 $E_{b1}=E_{kf}-E_{k1}$ で表示され、仕事関数の影響を受けない。

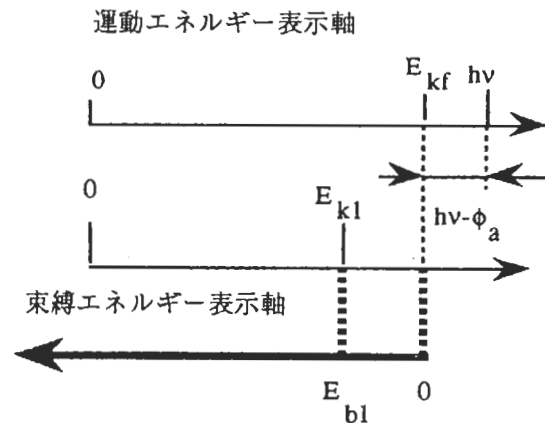


図2 エネルギーの表示軸と測定エネルギーの関係

上記の説明に対する関根さんの疑問は

- 1) 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きの、電子の移動が起こるはずであるが、それぞれの仕事関数は変化しないか。また結合エネルギーはどうか。

2) 同じ材料でも仕事関数は結晶方位で異なるが、表面の仕事関数が異なる場合に、その材料の束縛エネルギーは同じと考えてよいか。

というものです。

上記の説明に、私も、基本的に合意しています。

仕事関数の異なる2つの導体をつないだとき、両者の間に接触電位差を生じ、その電位差は実測できることはよく知られています。(それを使って、逆に仕事関数を測定する場合があります。)つまり、物質表面の電位は、物質毎に異なってもかまいません。それを「真空レベル」と考えれば、「真空レベル」は絶対普遍のもの(空間的にどこでも同じもの)と定義する必要はなくなります。

ここでいう物質表面の電位とは、固体内部にある電子と真空にある電子の電位差に相当します。即ち、平均内部ポテンシャルと呼ばれているものと等価です。従って、仕事関数は、「平均内部ポテンシャルとフェルミレベルとの差」に相当すると言い換えることもできます。

平均内部ポテンシャルは、格子原子の作る周期ポテンシャルをフーリエ変換したときの第0項(定数項)ですから、面方位によって値が変わると考えて矛盾はありません。また関根さんが指摘された様に鏡像力を考えても、真空レベル(平均内部ポテンシャル)が面方位の影響を受けることを、次の様に説明できます¹⁾。

点電荷(電荷e)が導体表面の近くにあるとき受ける力は、通常、導体内部で表面に関して対称な位置に仮想的な点電荷(電荷e)をおいて計算されます(鏡像法)。その力は、 ϵ_0 を真空中の誘電率、 x を単位電荷と導体表面の距離として、

$$F(x) = e^2 / 4\pi\epsilon_0 (2x)^2$$

となります。しかしこれでは、表面($x=0$)で発散し、面方位依存性もありません。

そこで、鏡像力を与える1個の単位電荷の代わりに、電子が表面近く(数原子の距離程度)にきたときに最も影響を及ぼす、最近接の格子原子(ここでは簡単のため単純立方格子を仮定して4個とします)を考え、そこに1/4の単位電荷を配置させる近似を考えます(図3)。すると、これらの電荷の間に働く力は、表面に垂直方向に

$$F(x) = e^2 x / 4\pi\epsilon_0 (x^2 + a^2 / 2)^{3/2}$$

となります。従って真空レベルは、

$$U(x) = \int_x^\infty F(x) dx = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (x^2 + a^2 / 2)^{1/2}}$$

で与えられることとなります。ここでaは最近接と考えた原子の間の距離で、 $x=0$ で平均内部電位の近似値が与えられます。面方位によって、最近接と考える原子の間隔が変わりますので、上式から、真空レベルが違ってくることが説明できます。

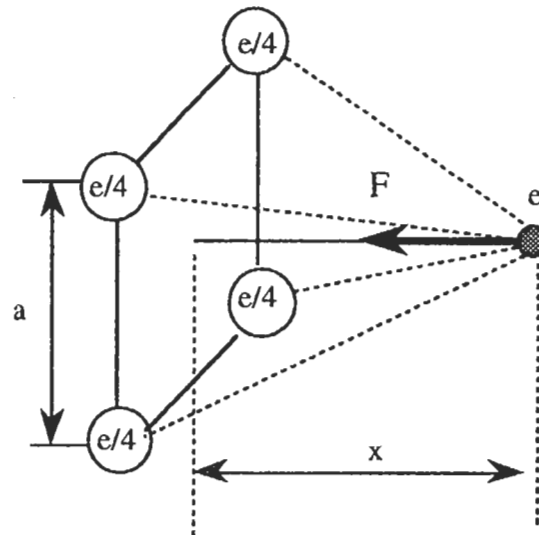


図3 表面のごく近くでの鏡像力の考え方

さて、このように空間的な電位変化(真空レベルの変化)がある場合、ポアソンの式から、そこに電荷が存在する領域がなければなりません。今、接合界面に垂直にx方向を考え、真空レベルを $V(x)$ 、電荷を $\rho(x)$ で表せば、

$$d^2V(x)/dx^2 = 4\pi\rho(x)/\epsilon$$

となります。ここに ϵ は物質の誘電率です。

この電荷の存在する領域がどの程度かで、関根さんの質問1)に対する答えが決まります。つまり、電位が変化している領域が空間的に広がっていれば、仕事関数の変化を考えなければいけません。それが非常に限られた領域であれば、仕事関数の変化は無視してよいと考えられるからです。

この空間電荷領域の広がり、半導体ではミクロン程度に広がる場合があります(もちろんドーピングレベルに依存します)、金属では、原子サ

イズよりも短い距離になります。従って、私は、「異なる仕事関数の伝導帯が接触し、電子の移動が起こっても、それぞれの仕事関数は変化しないし結合エネルギーの変化もない」と考えていいと思います。

次に、質問2)に対する私の考えを述べます。上記の様に、真空レベルなるものは面方位によって異なります。しかしフェルミレベルと伝導帯の底とのエネルギー差は、面方位によらず一定と考えていいと思います。それは、孤立していた原子が近づいて固体を作り、それに伴って、最外殻の電子の軌道が重なってバンドを作ったとき、フェルミ分布の幅は1原子あたりの自由電子の数で一義的に定まると近似してよいと考えられるからです。孤立していた原子が近づいてきたときに受ける準位の変化は、内殻ではほとんど無視できます。従って、フェルミレベル（または伝導帯の底）と各内殻準位間のエネルギー差は、面方位によらず一定と考えていいと思います。これを図示すると、図4の様になります。

つまり、「束縛エネルギーをフェルミレベルと内殻準位のエネルギー差として与える限り、面方位による仕事関数の変化は、束縛エネルギーの値に影響を及ぼさない」というのが、私の見解です。（関根さんの提示されたエネルギーシフトのキャンセル法でも、束縛エネルギーをフェルミ準位と内殻準位のエネルギー差として正しく与えることが前提になっています。）

最後に、ここに示したのは、あくまで1個人としての見解で、関根さんの問いかけに対する回答では決してありません。引き続き他の方の見解（もしくは回答）をお待ちしています。

参考文献

1) ここでの記述は、L. V. Azaroff & J.J. Brophy "Electronic Processes in Materials" (MCGraw-Hill, New York, 1963)を参考にしています。

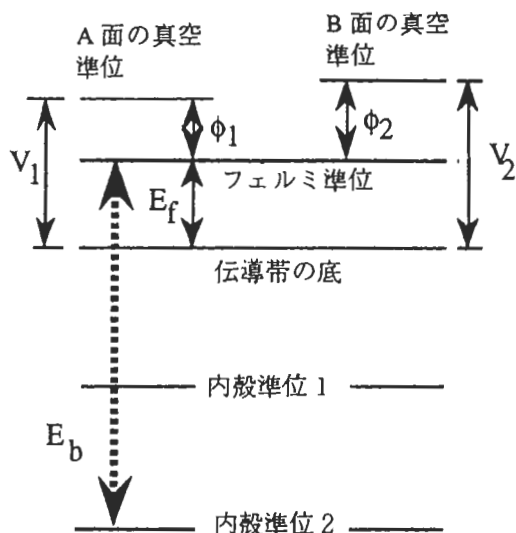


図4 面方位と束縛エネルギーの関係。 ϕ_1, ϕ_2 は仕事関数、 V_1, V_2 は平均内部電位を表す。