

Q & A

Q & A 電子分光における仕事関数

白石 賢二

NTT基礎研究所
厚木市森の里若宮3-1

関根さんが提起され [1]、一村さん [2] や S e a h さん [3] によって議論されている仕事関数についてのQ&Aを読ませていただきまして、物理の世界で用いられている「真空レベル」と電子分光の世界で用いられている「真空レベル」の定義が異なっていることに気がつきました。私の記事におきましては物理と電子分光における「真空レベル」の定義の違いについてコメントしてゆく中で関根さんの疑問等 [1] に対して私の意見を述べさせていただきます。

まず本題に入るまえに、一村さんが整理された仕事関数についての要点をもう一度復習しておきます。一村さんのまとめは電子分光の世界での真空レベルの定義を用いています。

(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 [10 nm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。

$$\phi_{\text{work}} = \phi_{\text{vacuum}} - E_F \quad (1)$$

(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異が生まれる。（図1）

(3) こうした真空レベルが場所的に異なることに対する曖昧さは、相対的な計測を行なうことによって避けることができる。（図1）

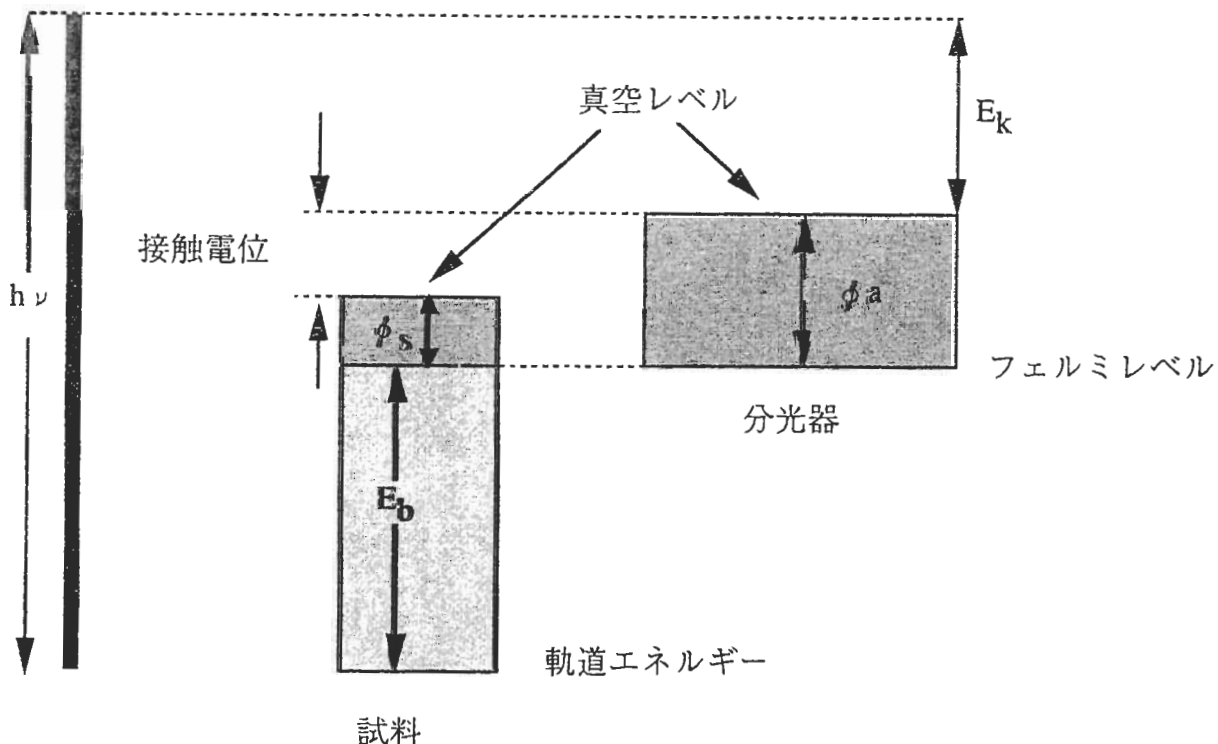


図1 分光エネルギーと仕事関数の関係
(関根さんの図1より転載)

このように電子分光の世界で用いられている「真空レベル」は表面近傍で定義されています。すなわち、電子を固体表面から引き出したときに、表面近傍において電子の感じるポテンシャル、という意味で定義されています。このため真空レベルは表面の特性によって左右されるため場所的な差が生まれません。

これに対して物理の世界で用いられている「真空レベル」とは電子を固体から無限に遠ざけ、相互作用しなくなったときの電子のポテンシャルを意味します。従って物理の世界では「真空レベル」とは普遍的なもので場所的な差は絶対にあってはならないものです。

このように物理の世界と電子分光の世界において、「真空レベル」は定義が全く異なるのです。物理の世界では真空レベルは無限遠で定義されるのに対し、電子分光の世界では表面近傍で定義されます。ところが無限に大きな均一な表面を考える限り、物理と電子分光の世界の「真空レベル」は同等になります。このことを電子を表面から引き出すのに必要なエネルギーである仕事関数を考察して示してみます。仕事関数は物質固有の寄与と表面の電荷二重層の寄与の2つに分けられます。

$$\phi_{\text{work}} = \phi_{\text{intrinsic}} + \phi_{\text{dipole}} \quad (2)$$

ここに ϕ_{work} は仕事関数、 $\phi_{\text{intrinsic}}$ は物質固有の寄与、 ϕ_{dipole} は電荷二重層の寄与を表します。図2に模式図を示します。図2からわかるように電子を引き出すには物質固有な寄与の他に表面電荷二重層からの寄与の分のエネルギーを必要とします。表面が無限に大きいときには電子が表面から無限に離れて

も電子のポテンシャルは一定で全く変化しません。無限に大きい平板が作る電場は平板からの距離によらず一定であるという電磁気学からの帰結があるからです。従って無限に大きい表面に対しては、表面近傍においても無限遠においても電子のポテンシャルは同じになり、物理と電子分光の双方の定義において、「真空レベル」が同じものになります。

ところが表面が有限の大きさのときには物理の定義の「真空レベル」と電子分光の定義の「真空レベル」に差がでてきます。図3に模式図を示します。表面が有限の大きさであっても電子分光の「真空レベル」は表面が無限に大きいときと変わりありません。従って電子分光の「真空レベル」は2種類の試料がオーミックに接触していると真空レベルが場所によって異なることになります。

ところが物理の「真空レベル」は異なってきます。すなわち電荷二重層がつくり出すポテンシャルの寄与が電子が無限遠に離れると0になってしまい、物質固有の寄与だけが残るからです。もう少し詳しく述べると、電荷二重層がつくり出すポテンシャルは電子が存在する位置から有限の面積の電荷二重層を見込む立体角 Ω を用いて

$$\phi_{\text{dipole}} = \Omega \frac{\sigma d}{4\pi\epsilon_0} \quad (3)$$

と与えられます。ここに σ は電荷二重層の面密度、 d は電荷二重層の厚さを現します。表面の大きさが有限のときは電子が無限遠に離れると電荷二重層を見込む立体角 Ω が0になります。従って電荷二重層がつくり出すポテンシャルも0になります。このよう

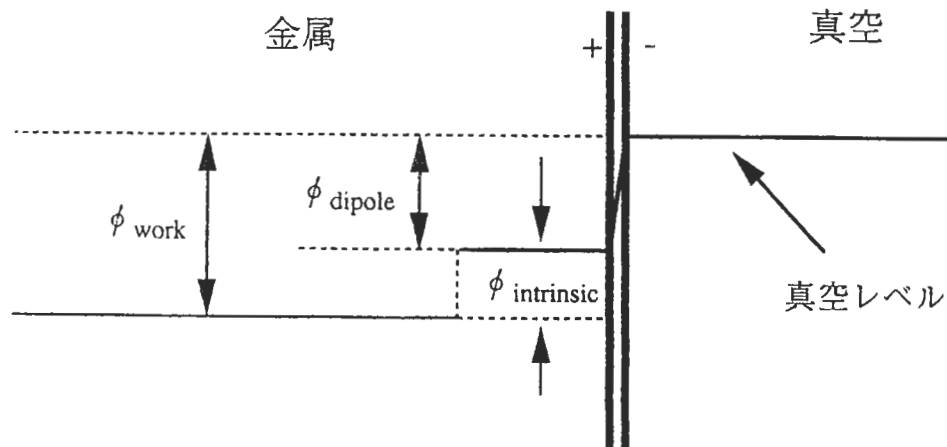


図2：無限に大きな表面に対するエネルギー準位のダイアグラム

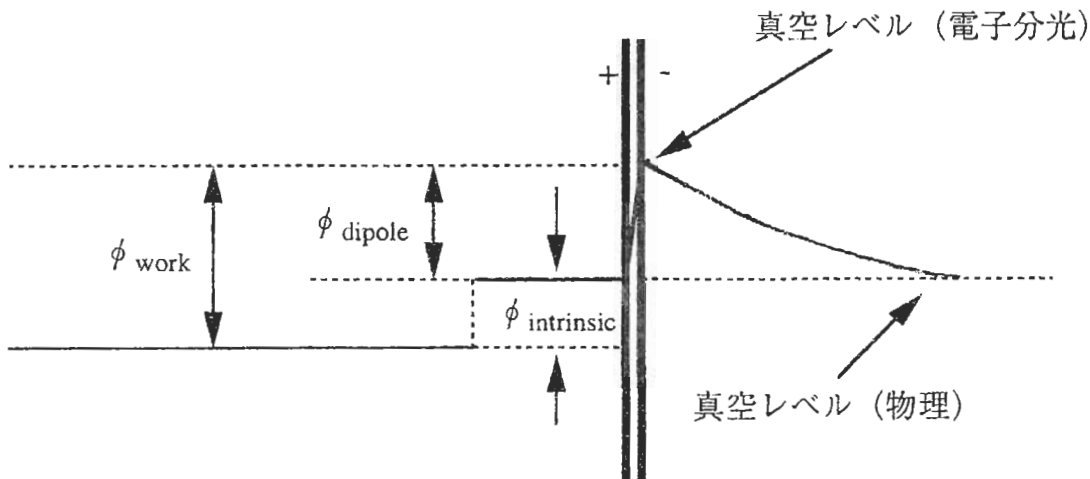


図3：有限の大きさの表面に対するエネルギー準位のダイアグラム

に物理の定義の「真空レベル」を用いると、たとえ2種類の試料がオーミックに接触しても「真空レベル」は場所に依存しない普遍的なものになります。

電子分光の「真空レベル」は仕事関数を定義するのに都合よく定義されているのに対し、物理の「真空レベル」は普遍的なものとして定義されています。これまで物理と電子分光における「真空レベル」の定義の違いについて思いつくがままに述べてきましたが、最後に関根さんの疑問について私の意見を述べさせていただきます。この稿を結びたいと思います。

関根さんの疑問

(Q1) 異なる仕事関数の伝導体が接触し、電荷の移動が界面でおこったとき、それぞれの仕事関数、束縛エネルギーは変化するか否か？

(Q2) 結晶方位で仕事関数は異なるが、このとき束縛エネルギーは変化するか否か？

私の意見

(A1) 仕事関数に変化が現われるのは、電荷移動が起こっている界面領域だけである。したがって、界面から十分離れた領域では仕事関数は接触する前と変化はない。束縛エネルギーも変化しない。

(A2) 仕事関数に対する物質固有の寄与は結晶方位には依存しません。しかし表面電荷二重層の寄与は結晶方位によって異なるので、この相違が結晶方位による仕事関数の相違として現われます。束縛エネルギーは物質固有のものであり、表面に現われる電荷二重層の相違には影響されません。従って結晶方位によって束縛エネルギーが異なることはありません。

参考文献

- 1) 関根 哲, J. Surf. Anal. ,1, 43(1995).
- 2) 一村信吾, J. Surf. Anal. ,1, 264(1995).
- 3) M. P. Seah, J. Surf. Anal. ,1, 409(1995).