

話題

仕事関数—化学の立場から—

東原秀和

信州大学繊維学部・素材開発化学科

〒386 上田市常田 3-15-1

はじめに

本誌に掲載された「電子分光における仕事関数」に関わる一連の「Q&A」を大変興味深く読んだ。そこに展開された議論は、私にも基本的に合意できるものであった。これまでの議論を踏まえて、以下の問題点を新たに提起し、この分野の研究における共通理解を深める一助としたい。

- 1) 「仕事関数」を議論する際に用いられる「真空レベル」、「電気化学ポテンシャル」、「内部電位」、「表面電位」等々の学術用語は共通であるが、それらの具体的描像は専門分野によって、あるいは各研究者によってかなり異なるようである。きちんと議論しておく必要があるようである。
- 2) これまでの議論は、伝導体試料を電子分光器で測定した場合についてのそれであった。では半導体や絶縁体試料を用いた場合はどうか。「測定結果」として得られる結合エネルギー  $E_b$  にはどんな物理的意味があるか。どのような工夫をしたら、より物理的意味のある測定となるか。

実験化学の立場から、問題点 1) に関して以下に要点を述べる。問題点 2) は、一応は整合性のある測定結果と解釈がなされた論文が従来から数多く発表されているが、「Fermi edge decoupling」の問題を踏まえたものは希である。「絶縁体試料」を分光器で測定するとき、一体どんなエネルギーダイアグラムを描いたらよいのであろうか。「伝導体試料」について展開されたような「Q&A」が強く望まれる所以である。

1. 凝縮相の静電電位 (内部電位  $\phi$ )

真空中無限遠位置 (静電ポテンシャルゼロ) にあ

る単位電荷を凝縮相内部へ導入する際に必要な仕事量  $e\phi$  に相当する静電的電位によって定義される内部電位  $\phi$  (Inner Potential, Galvani Potential) は外部電位  $\chi$  (Volta Potential) と表面電位  $\alpha$  (Surface Potential) との和である。

$$\phi = \chi + \alpha \quad (1)$$

2. 電気化学ポテンシャル ( $\bar{\mu}_i$ )

荷電粒子に対して定義される  $\bar{\mu}_i$  は、系の独立変数として、 $T$ 、 $P$ 、 $x$  の他に  $\phi$  が入ってくる。

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_i(T, P, x, \phi) &= \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, x, \phi} \\ &= \mu_i(T, P, x, \phi = 0) + Z_i e \phi \quad (2) \\ &\quad (e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) \end{aligned}$$

Eq.2 から明らかのように、 $\bar{\mu}_i$  は荷電粒子  $i$  を真空無限遠 (準位 = 0) から凝縮相内へ導入する際の仕事量であり、化学ポテンシャルと静電の仕事  $Z_i e \phi$  の和である。

さらに、 $Z_i e \phi$  は  $e \chi$  と  $e \alpha$  の和であるので、

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_i &= \mu_i + Z_i e \phi = \mu_i + Z_i e \chi + Z_i e \alpha \\ &= \alpha_i + Z_i e \phi \quad (3) \end{aligned}$$

Eq.3 で、 $\alpha_i$  は Real Potential と呼ばれ、 $i$  を相の外側における表面近傍の位置 (Image Force の働く距離 ( $\sim n \text{ nm}$ ) よりわずかに外側の、 $\phi$  を定義できる位置) から相内へ導入する際の仕事量に等しい。 $\alpha_i$  に負符号を付けると、 $i$  の引き出し仕事  $\Phi_i$  に相当し、 $i$  が電子のとき、 $\Phi_i$  は仕事関数  $\Phi_e$  となる。

$$\overline{\mu}_i = \mu_i + Z_i e \phi \quad (4)$$

$$\overline{\mu}_i = \alpha_i + Z_i e \phi \quad (5)$$

$$\alpha_i = \mu_i + Z_i e \chi \quad (\text{Real Potential})$$

従って、 $\mu_i$  は相の帯電状態 ( $\phi$ )、表面双極子状態 ( $\chi$ ) に独立である。 $\alpha_i$  は  $\phi$  には依存しないが、表面状態・構造に依存するエネルギーである。

相 (I)、相 (II) が接触して、相平衡が実現する ( $\overline{\mu}_i(\text{I}) = \overline{\mu}_i(\text{II})$ ) と、eq.4, eq.5 より

$$\Delta \phi = \frac{-\Delta \mu_i}{Z_i e} \quad (6)$$

$$\Delta \phi = \frac{-\Delta \alpha_i}{Z_i e} \quad (\text{接触電位差}) \quad (7)$$

### 3. 金属のフェルミ準位 ( $E_F$ )、仕事関数 ( $\Phi_e$ )

金属中電子の  $E_F$  は eq.8 で与えられ、外殻価電子の密度  $n_e$  が大きくなるほど  $E_F$  準位は深くなる。

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (3\pi^2 n_e)^{2/3} + V_0 \quad (8)$$

Eq. 8 で与えられる  $E_F$  は、静電エネルギーを考慮していないので、 $\phi = 0$  における  $E_F$  である。これは即ち、 $\phi = 0$  における金属内電子の電気化学ポテンシャル、つまり、電子の化学ポテンシャル  $\mu_e$  に相当する。

$$\overline{\mu}_e = \left( \frac{\partial G}{\partial n_e} \right)_{T, V, \phi=0} = \mu_e = E_F(\phi=0) \quad (9)$$

実在の金属では  $\phi = 0$  はあり得ない (at least  $\chi \neq 0$ ) ので、金属中の電子の電気化学ポテンシャル  $\mu_e$  は

$$\overline{\mu}_e = \left( \frac{\partial G}{\partial n_e} \right)_{T, V, \phi} = E_F = E_F(\phi=0) - e\phi = E_F(\phi=0) - e\chi - e\phi \quad (10)$$

即ち、金属中の電子の  $\mu_e$  は、化学エネルギーのみならず、静電エネルギーをも考慮に入れたフェルミ準位に等しい。

$$\begin{aligned} \overline{\mu}_e &= \mu_e - e\phi \\ &= \mu_e - e\chi - e\phi \\ &= \alpha_e - e\phi \end{aligned} \quad (11)$$

$-\alpha_e$  は電子を金属内から表面近傍の真空中に取り出す仕事、即ち仕事関数  $\Phi_e$  に等しい。ここで  $\phi = 0$  の場合、 $\alpha_e$  は金属の電子の  $E_F$  であり、 $\alpha_e = \mu_e$  ( $\phi = 0$ ) である。従って、金属では、イオン化ポテンシャル  $I_p$  と電子親和力  $E_a$  との間に eq. 12 の関係がある。

$$E_F = I_p = E_a \quad (12)$$

半導体、絶縁体では  $E_F$  は禁止帯の中にあり eq. 13 で与えられる。

$$\begin{aligned} E_F &= \frac{1}{2}(E_C + E_V) + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{N_V}{N_C} \\ &= \frac{1}{2}(E_C + E_V) + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{m_h^*}{m_e^*} \end{aligned} \quad (13)$$

故に、半導体では、

$$E_F \neq E_a \neq I_p \quad (14)$$

である。

Eq.11 を更に深く考察すると

$$\Phi_e = -\alpha_e = -\mu_e + e\phi(\phi=0) = -\mu_e + e\chi \quad (15)$$

つまり、金属の価電子密度が大となると  $\Phi_e$  への  $e\chi$  項の寄与が大となり、逆だと、結晶内部項 (電子の化学ポテンシャル) の寄与が大となる。このことが、結晶面や表面処理・表面状態によって異った  $\Phi_e$  をもたらすことになる。