昭和 47 年

接触電位差の測定

(1972.1.21 受理)

葛 西 昭 成

1. はじめに

一般に2つの異なる物質を接触させると、その接触界 面をはさんで電位差が生じる.これを発見者の名をとっ て Volta 効果という.このうち、金属や金属に近い導 電率をもった半導体の組合わせによる電位差はとくに接 触電位差 (contact potential difference, C. P. D.) と呼ば れる.この C. P. D. は接触界面を通して電子が移動し、 電子の不足あるいは過剰により一方は正、他方は負に帯 電するために生じるのである.したがって、C. P. D. は 静帯電現象の基礎的研究にとって重要な量である.ま た、C. P. D. は金属表面での吸着、酸化などによって変 化したり、結晶面の相異によって違った値を示したりす るので、これの測定は表面現象研究のための有力な手段 となっている.

2. 接触電位差の生成機構と定義

Fig. 1(c)のように2つの金属 A および B が一端 a, b面にて接触し, 他端 a', b' 面で相対している場合を 考える. はじめ, a, b 面がはなれているときは **Fig. 1** (a)のような電子に対するエネルギー図が考えられる. ここで φ は静電ポテンシャルであり,金属外部,真空中 無限遠点で 0,金属内部では金属の種類によって異なる 平均の値 φ_{A}, φ_{B} を持っている.電子は,エネルギー E について,量子力学によって準連続的に,また,Fermi の分布関数

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\bar{\mu})/kT} + 1}$$
(1)

に従って分布する. ここで, k は Boltzmann 常数, Tは絶対温度, μ は化学ポテンシャル (chemical potential) と呼ばれるものである. この式から, 0°K では **Fig. 1** (a)の鎖線のエネルギーまできっかり電子がつまってい ることになる. この鎖線のエネルギー準位を Fermi 準 位 (Fermi Level, F. L.) という. 温度 T が高くなると F. L. より高いエネルギーを持つ電子がふえ, これ以下 の準位に電子のない部分が生じ, F. L. 付近の分布はぼ けてくるわけである. さて, このような2つの金属 A,

* 東京理科大学理学部



t**ig.** (

B の面 a, b が接近していくと、電子はトンネル効果で 両表面間のポテンシャル障壁をつきぬけることができる ようになる. このトンネル効果の透過率は障壁の厚さの 減少により増加し,厚さが 10 Å 程度となるとかなり大 きくなり, a, b 面は接触したといえる状態になる. さら に近づけば、障壁の高さも低くなり、透過率が一層増加 するばかりでなく、熱励起によって障壁をのり越え得る 電子も多くなる. このような接触の下においては、A か ら B, B から A へと両方向の電子の移動があるが,正 味としては、エネルギーの高い B から A へと電子が流 れ込み、Bは電子が不足して正、Aは過剰で負に帯電す る. この結果, 静電ポテンシャルeV が前からあった φ に加わる. この eV が (F.L.)A と (F.L.)B との差を補っ たところで平衡に達する.静電ポテンシャルを電子電荷 e で割ったものが電位であるが、この電位と電荷の分布 は Paisson の方程式と Fermi の分布関数を満足するよ うな形でなければならない.しかし、この電荷分布の厚

さは、 $(F.L.)_{A}$ と $(F.L.)_{B}$ との差の大きさにもよるが、 金属中では自由電子密度が極めて大きい (~10²² cm⁻³) ことから、ほとんど 1Å あるいはそれ以下となるはず で、ほとんど表面電荷といえる.結局、 $a \ge b$ の界面を はさんで電気的2重層が形成される.この2重層電位差 を V_{AB} (Bを基準とする A の電位)とすると

$$V_{AB} = \frac{1}{2} (W_A - W_B)$$
 (2)

となる. ここで, W_A , W_B は (F.L.)A, (F.L.)B をポテ ンシャルの0点からはかったエネルギーの値, いいかえ ると金属内部から電子1個を無限遠点にまで取り出すに 要する仕事であって仕事関数 (work function, W.F.) という. ところで電位は A, B それぞれの金属上一定で あるから, **Fig. 1** (b) のような電位分布になるはずで ある. この図では, a と b の間隙がかなり大きな場合を 示している. これがもっと小さくなれば, a, b 間のポテ ンシャル障壁はもっと低くなる. そして, 2 重層の電荷 密度は大きくなるが, 電位差はあくまでも 2 つの F.L. の差を補う大きさであるから不変に保たれる. 結局, こ の図からわかるように, A, B の対向した面のちょうど 外 a', b' には電位差 V_{AB} が生じる. これが C.P.D. で ある. e は電子電荷で負であるからこの場合 A が B に 対して負, 即ち V_{AB} は負である.

以上のように、C.P.D. は異種金属が接触した結果生 じることがわかったが、АとВの間に他の金属が入っ ても, a', b' 面が相対する限りその値 VAB は変らない. さらに2種以上の金属がAとBの間に無数に入っても このことは変らない. このことを Volta の法則という. C. P. D. はあくまでも対向面 a', b' によってきまる電位 差である.したがって、C.P.D.とは相対する金属や金 属に近い半導体の面のちょうど外の電位の差と定義する ことができる. ここで, 金属に近い半導体という意味 は、電荷担体(carrier)密度が十分大きく、接触に際し、 F.L. の差を補う電位差を作る厚さが半導体試料の大き さより十分小さくなり得るということである. 接触する 一方または両方が半導体または絶縁体であっても、接触 平衡は、両物質の F.L. を等しくなるよう電子が移動し て電位差が生じることである. この場合, 電荷担体の少 ない絶縁体やそれに近いような半導体ではこの電位差を 形成するのに試料の大きさでは電子数が不十分なことが ある. Fig. 2 はn型半導体Sと金属Mとの接触の模様 を示す. (a)は接触前で, C.B. は伝導帯 (conduction band), F.B. は禁止帯 (forbidden band). V.B. は価電 子帯 (valence band), D.L. はドナー準位 (donor level) をあらわす. この半導体の常温付近での F.L. は C.B.



Fig. 2

の底と D.L. の中間に位置することはよく知られている. (b)は接触平衡後で,半導体は金属にくらべ,電荷 分布の厚さがかなり厚く(μの程度)なることがわかる.

3. 接触電位差の変化,表面電位¹⁾

前節ではとくに断わらなかったが、2つの金属 A お よび B は、それぞれ **Fig. 1** の a と a' 面、b と b' 面と で全く同じ仕事関数 W_A , W_B であるとした. しかし、 仕事関数 W.F. の定義から、金属内部 a" とちょうど 外側 a' との、あるいは b" と b' との間のポテンシャ ル障壁を変えるような原因があれば W.F. は a あるい は b 面のそれとは異なる. したがって、C.P.D. もまた a、b 接触界面の2 重層電位差とは異なる. この原因に は、結晶面によるポテンシャル障壁の違い、およびその 温度変化のような内圧的原因と、吸着や酸化などのよう な外来的原因とがある. このようなことから、C.P.D. のことを表面電位 (surface potential) と呼ぶことが多 い. さらに、W.F. は **Fig. 1** の化学ポテンシャル μ_A , μ_B の変化によっても変わる. これは全く内在的原因で ある.

W.F. の変化を考察するにはその模型に若干立入った 議論を必要とする. この模型は現在のところ完成された ものとはいえないようである. ここでは Lang と Kohn²⁰ とによるものをとりあげる. **Fig. 1** における W.F. は (3)

 $W = \varDelta \varphi - \bar{\mu}$

で与えられる. この第1項は内部の平均の静電ポテンシ ャルの深さで,表面付近1Åの程度でこれだけの差があ るものと考えられる. 第2項は内部の平均の化学ポテン シャルである.

清浄な金属表面における Δφ を考察するには、固体を 形成する金属原子を原子芯と価電子とに分けて考える. 金属内部ではこの2つが電気的中性を保つよう分布す る.しかし、表面の原子芯を結んだ平面をとると、原子 芯による正電荷分布は内部からここまで一様であると考 えられるが、価電子による負電荷はこの面の外側にまで しみ出す.そしてその分だけ面の内側の極く薄い層では 電子が不足する.結局、この面をはさんで電気的2 重層 が形成され電位差、即ち静電ポテンシャルの差 Δφ が生 じる.この大きさは、正負電荷を一様にすりつぶしたい わゆるゼリー模型によると、価電子のしめる大きさを球 で近似するときその半径が大きいほどしたがって金属内 電子密度が小さいほど小さくなる.

化学ポテンシャル A は

$$\bar{\mu} = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 + \mu_{x.c.}(\bar{n}) \tag{4}$$

で表わされる. この第1項は電子の運動エネルギーで, \hbar はプランク常数の $1/2\pi$, k_F は Fermi 準位での波数 である. 第2項は, 化学ポテンシャルの交換(exchange) および相関(correlation) 部分とを表わすもので, 値と しては負である. π は均一な電子ガス密度をあらわす.

ところで、仕事関数 W.F. の温度変化についても式 (3)の各項に分けて考える.まず、熱膨脹により電子密 度が減少し、外へしみ出す電子も少なくなるので $d d \varphi / dT < 0$ と考えられる. $d \mu / dT$ をきめるのは式(4)の 第1項が支配的で、電子の総数を N,体積を V とする と k_F^2 は

$$k_F^2 = \left(\frac{3}{\pi} \frac{N}{V}\right)^{2/3}$$
(5)

であらわされ, これも V の増大, 即ち熱膨脹に伴う電 子の密度の減少から温度とともに減少する. したがっ て, $d\mu/dT < 0$ で, dW/dT には正の寄与をするがこ の大きさは Boltzmann 常数 k の程度である. 結局, こ れら2つの絶対値の大小から dW/dT の正負はきめら れるが値としては $10^{-4} \sim 10^{-5}$ の程度である.

単結晶金属の W.F. の結晶面による違い,即ち異方 性は,原子芯の並び方の粗い面ほど静電ポテンシャルが 小さいために生じると考えられる. その原因は,価電子 のしみ出しは,凹凸があれば表面エネルギーを少なくす るよう均らされ,結局2重層の強さを減少するからであ る.

つぎに、外部から金属表面に付着する粒子による W.F. の変化について考えてみる. まず金属表面は清浄 とする. 粒子が電子であれば、これは金属内に入り込 む. 金属は絶縁してあれば帯電し全体として電位が上昇 し、接地してあれば、電子の付着した分だけの電流が流 れるだけで,表面でのポテンシャルひいては W.F.の 変化はない.粒子がイオンであれば,金属と電子をやり とりし、その分だけ帯電もしくは電流に寄与することに 変りはない. しかし, 金属表面が電子の出入りができな いような状態にあれば、電子やイオンは鏡像力で付着し 表面に電気2重層を作る. このような状態はよごれや酸 化層などの絶縁膜が存在するとき考えられる.清浄表面 に中性の原子や分子が付着するときは、金属の W.F.と 付着するもののイオン化エネルギーもしくは、電子親和 力, との大小関係により電子のやりとりが行なわれて, 付着したものはイオンとなり表面に電気2重層を作る. 電気陰性度はイオン化エネルギーと電子親和力の和に比 例する量であるが、これの小さい Cs が W の表面につ いてその W.F. を減少させること、また陰性度の大き い O2 が多くの金属の W.F. を増加させることはよく 知られている. さらに, 永久双極子を持った分子の吸着 や、Arや He などの中性原子が表面で誘導分極をおこ した吸着をするときは、表面のちょうど外側に電気2重 層を積み重ねる. この場合の電位差は, 単位面積当りの 双極子モーメント,即ち電気2重層の強さをκとすれ ば, *κ*/ε₀ [V] である.

つぎに半導体の W.F.とその変化について考察する. Fig. 2 のように, 実際には Fermi 準位 F.L. のところ には電子は存在しないから、半導体から電子1個を外部 に取り出す仕事は F.L. の深さとは異なる. しかし, 電 子現象を扱うには, Fig. 2 の Ws のように F.L.の深 さで W.F. を定義する方が便利である. 半導体でも表 面での電子のしみ出しはあるが、金属よりは少ない.む しろ重要なのは、表面の禁止帯 F.B. 中に局在する表面 準位 (surface state, S.S.) の影響である. S.S. は結晶 の周期性が表面でたち切られること(Tamm-Schockley 準位)や格子欠陥や吸着気体があることによって生じ る. これらの S.S. はあたかも内部とは別の物質が表面 に接触したかのように考えられ、これらの F.L. の高低 に応じ, Fig. 2 と同様に電子のやりとりをし, 表面付 近の静電ポテンシャルを変化させる. 半導体の W.F.の 温度変化はほとんど F.L. の温度変化によるもので、こ れは不純物準位中の電荷担体の熱励起に起因する.温度 係数の大きさは金属にくらべほぼ1桁程度大きい.

4. 接触電位差測定の原理^{1), 3)}

Fig. 1 (b) の V_{AB} が測定すべき C.P.D. である が, 図の a' と b' との間に電圧計を接続したのでは, 金属が一巡してしまうので接触の瞬間微小な電流が流れ るにすぎない. このため, C.P.D. の測定には以下述べ るようないろいろな方法が工夫されている. また, C.P.D. は仕事関数 W.F. の差であるから W.F. の値 から求められるが, むしろ, 基準金属に対する C.P.D. の測定からその試料の W.F. を求めることが多い. W.F. の直接測定は熱電子放出, 光電子放出, 電場電子 放出など, W.F. の寄与する現象を利用して行なわれ る.

4.1 熱電子管法

4.1.1 特性曲線のずれ

2 極管,3 極管などの各電極間の電位差は,実効的に は外部からの印加電圧と C. P. D. との和であるから,電 極材質の違いによって特性曲線は電圧軸の方向に平行に ずれる. **Fig. 3** は2 極管の 陽極-陰極間印加電圧 V_{PK} 対陽極電流 I_P 特性曲線で,陽極の材質のみを A, B と とり換えた場合である. 図の V_{AB} が C. P. D. で A は Bに対し正である.3 極管ではグリット材質を換えれば よい.グリット-陰極間電圧の変化は増幅されて陽極電 流にあらわれるので,より感度のよい測定ができる.

4.1.2 減速電位法

2 極管の V_{PK} 対 I_P 特性曲線は, **Fig. 4** のように, 特徴ある 3 つの部分にわけられる. I は W.F. より大 きいエネルギーを持つ電子が, これら2 つの差に対応し た初速度で陰極を飛び出し, 陽極に達することによる電 流, 即ち初速度電流領域, II は両極間に電子による空間 電荷が存在する空間電荷領域, III は陰極からの電子が すべて陽極に達し, I_P が陰極温度によってある値にき められる温度制限領域である. ところで, 陰極温度が低





く、小さい飽和電流の場合には II の領域は消失し、I か ら III へ直接移行するようになる.いま、陰極を金属 B、 陽極を A とし、両極は平行平板とする. 陰極から外部 に放出される電子は Maxwell 分布をするものと考えら れるから、C. P. D. を V_{AB} , 印加電圧を V_{PK} とする と、 $e(V_{AB}+V_{PK})>0$ の間は、これだけのポテンシャル を越えるだけのエネルギーをもつ電子のみが I_P に寄与 する. したがって、飽和電流を I_s とすると、

$$I_P = I_S \exp\{-e(V_{AB} + V_{PK})\}, \quad (V_{AB} + V_{PK}) < 0\}$$

$$I_P = I_S \quad (V_{AB} + V_{PK}) \ge 0$$
(6)

となる. そこで, $\log I_P$ 対 V_{PK} の曲線を描けば, V_{AB} + $V_{PK}=0$ のところで折れる2つの直線になるはずで, この点の V_{PK} が V_{AB} である.

4.1.3 Richardson plot による陰極の W.F.の測 定

前項の飽和電流の密度を is とすれば

$$is = A\overline{D}T^2 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \tag{7}$$

で表わされることはよく知られている. ここで A は Dashman 常数と呼ばれる普遍常数で,

 $A = 4 \pi m e k^2 / h^3 = 120 \; (\text{Amp/cm}^2) \tag{8}$

である. m は電子質量, h は Planck 常数である. また, \overline{D} は表面のポテンシャル障壁での電子の平均透過率である. 式(7)を変形すると,

$$\log\left(\frac{i_s}{T^2}\right) = \log A\bar{D} - \frac{W}{kT} \tag{9}$$

を得る. したがって, 横軸に 1/T, 縦軸に $\log(is/T^2)$ を plot すればその傾斜から W.F. を, また, 1/T=0における縦軸の切片から $\log A\overline{D}$ を求めることができる.

4.2 光電管法4.2.1 特性曲線のずれ

光電管において同一光陰極 K に対し陽極 P の金属 を A, B と換えると、2 極管の場合と同様に光電流は、 AB 間の C. P. D. *V*_{AB} だけ、印加電圧 *V*_{PK} の軸方向 に平行にずれる.

4.2.2 飽和電流法

熱電子の場合と同様に、光電管の陰極 K と陽極 P の 間の実効的電位差が0になれば光電子流 I_P は飽和する. 照射光の波長と強度はこの飽和電流の値を変えるにすぎ ない.したがって、飽和光電子流の流れるような電位差 から、光電子を反発する方向に印加電圧 V_{PK} を変化さ せ、 I_P の減少しはじめる点を求めればこのときの V_{PK} が陰極と陽極の間の C.P.D. である.この場合、 V_{PK} をさらに I_P を減じるように変えていくとき $\log I_P$ は 直線とはならない.これは光電子のエネルギー分布が Maxwell 分布ではないからである.

4.2.3 Fowler plot による陰極の W.F. の測定

0°K における金属では最高のエネルギーを占める電子 は F.L. にある. したがって光電子を放出させる光子の 振動数は

№ W/h (10) 以上のものでなければならない. いま平行平板状光電管 に加速電圧をかけ光電子流が飽和している場合を考え る. 0°K で振動数 » の光で陰極を照射したときの単位 光子当りの光電流密度 is は、金属内電子を自由電子の 如く考えれば、

 $i_{s} = \eta \frac{4\pi m e}{h} (\nu - \nu_{0})^{2} \quad h\nu > W$ $i_{s} = 0 \qquad h\nu < W$ (11)

ここに、 η は入射光子1個当りいくつの光電子が放出さ れるかの確率で、光の反射率や吸収係数にも関係する量 であり、光の振動数と強度については一定であるものと した. 有限の温度になると電子の F.L. 付近での分布は ぼけてくるから上のような限界の振動数 20 は明確でな くなり、振動数 2 に対する光電流密度 is はだらだらと 裾をひくようになる. このときの光電流密度 is は、

$$i_S = \eta A T^2 \psi_{(x)}. \tag{12}$$

ここで A は Dushman 常数, $\psi_{(x)}$ は,

$$x = \frac{h(\nu - \nu_0)}{kT} \tag{13}$$

の関数である. これを変形すると

$$\log_{10}\left(\frac{i_S}{T^2}\right) = \log_{10}\eta A + \Phi_{(x)} \tag{14}$$

となる. $\Phi_{(x)} = \log_{10} \phi_{(x)}$ で Fowler 関数と呼ばれる関数で Table 1 のような値をもち, x に対し plot すると Fig. 5 のようになる. そこで一定の温度 Tで, ν を

Table 1			
x	$\Phi_{(x)}$	x	$\Phi_{(x)}$
-8	-3. 475	3	0. 785
6	-2.606	4	0.983
-5	-2.171	5	1. 150
-4	-1.739	6	1.293
-3	-1.308	8	1.527
-2	-0.884	10	1.713
-1	-0.469	14	1.998
0	-0.085	20	2.305
1	0.249	30	2.655
2	0. 546	50	3.097



Fig. 5

変え *is* を測定し, $h\nu/kT$ を横軸, $\log_{10}(is/T^2)$ を縦軸 に plot すれば, **Fig. 5** の T_1 , T_2 で温度を示してある ような曲線を得る. これらの曲線を上下および左右に動 かして, $\Phi_{(s)}$ と重なり合うようにすれば,上下に移動さ せた分が $\log_{10} \eta A$, 左右に動かした分が $h\nu_0/kT$ を与 える. これから ν_0 , したがって W を求めることがで きる. なお ν を変えて測定する代りに, ν_0 付近の一定 の ν の光を用い, T を変えて測定し,同じ plot を行 い曲線を重ね ν , T に対する正しい x の値を知り,し たがって ν_0 を求めることもできる.

4.4 蓄電器法 (Kelvin 法, Zisman 法)

Kohlrausch によって始めて行なわれた方法はつぎの ようなものである.まず,測定すべき金属板AおよびB を向いあわせて **Fig. 6**のように結線する.はじめ,シ ョートキー K をとじ,電位計 E の0点を調節する.こ のとき A, B の対向面間には **Fig. 1**(b)のような電 位差が存在するはずで,A, Bからなる蓄電器はC. P. D. V_{AB} で充電されている.つぎにKを開く.このときK



の接点間には C. P. D. はなく, したがって, それを開く ことによる帯電はないものとする. そうすると, Bとそ れにつながる導体上の電荷は保存されるから, もし, A, B 間の間隔を変化させると静電容量が変り電位計が ふれる. このふれと, 変化の前後の静電容量の大きさお よび電位計入力容量から C. P. D. を算出することができ る.

この方法は Kelvin によって零位法に改善された. そ れは Fig. 6 の A とアース間に 点線で示したような電 位差計を入れ, A, B 間の間隔を変化させても電位計が ふれないよう電圧を加えるものである. この加えた電圧 の符号を反対にしたものが C.P.D. である.

測定の理論を若干くわしく述べる. まず, **Fig.6**のように導体に番号をつける. Kを閉じついで開くと, 導体1上の電荷 Q1 は,

 $Q_1 = V_1 C_{11} + V_2 C_{12} + V_3 C_{13} + V_4 C_{14}.$ (15) ここに V_i は導体 i(=1, 2, 3, 4)の表面の電位, C_{ij} は 導体 $i \ge j(=1, 2, 3, 4)$ との間の容量係数である.ここ で電気力線を授受する導体は 1, 2, 3, 4, に限るとすれば,

-C₁₁=C₁₂+C₁₃+C₁₄ (16) なる関係が成り立つから式(15)は,

$$Q_1 = C_{12}(V_2 - V_1) + C_{13}(V_3 - V_1) + C_{14}(V_4 - V_1)$$
(17)

と書ける. つぎに A, B 間の間隔を変化させたとき電位 計が ΔV_1 だけふれたとすると,

$$Q_{1} = C_{12'} \{ V_{2} - (V_{1} + \varDelta V_{1}) \}$$

+ $C_{13'} \{ V_{3} - (V_{1} + \varDelta V_{1}) \}$
+ $C_{14'} \{ V_{4} - (V_{1} + \varDelta V_{1}) \}$ (18)

となる. ところで $C_{14}=C_{14}'$ であるから $V_{AB}=V_2-V_1$ について式(18)を解くと

$$V_{AB} = V_2 - V_1 = \frac{C_{13'} - C_{13}}{C_{12} - C_{12'}} (V_3 - V_1)$$

$$-\frac{C_{12}'+C_{13}'+C_{14}}{C_{12}-C_{12}'}\varDelta V_1.$$
 (19)

もし導体3が1から十分遠方にあるとすれば,

$$C_{13'} - C_{13} \simeq 0, \ C_{13'} \ll C_{12'}, \ C_{14}$$
 (20)
 $\succeq t_{3} b$

$$V_{AB} = V_2 - V_1 \simeq \frac{C_{12'} + C_{14}}{C_{12'} - C_{12}} \varDelta V_1.$$
(21)

零位法では ΔV_1 が 0 になるように V_2 を ΔV_2 だ け変化させるのであるから, $\Delta V_1=0$, V_2 を $V_2+\Delta V_2$ として式(21)に入れると,

$$(V_2 + \Delta V_2) - V_1 = 0$$
 (22)

 $\therefore V_{AB} = (V_2 - V_1) = -\varDelta V_2.$ (23)

Zisman は Kelvin 法をつぎのように改良した. 金属 板の片方を周期的に振動させ ΔV_1 を交流化し,増幅を 容易ならしめ,測定感度を向上させた. この場合,電位 計はアースにつながる高抵抗 ($10^7 \sim 10^{10} \Omega$) とこの両端 に生じる電圧を増幅する高入力インピーダンス交流増幅 器およびレシーバー(またはオシロスコープ)におき換 えられる. いま簡単のために高抵抗 R が大きく $R(C_{12}$ + C_{14})なる時定数が振動周期にくらべて十分大であると すれば,この周期中導体 1 上の電荷は保存されるから上 の式(21)の関係はそのまま成り立つ,さらに振動の振幅 は A, B のはじめの間隔にくらべ小さいとすれば,

$$C_{12}' \simeq C_{12} + \varDelta C_{12} \sin \omega t \tag{24}$$

$$\succeq t_{a} \mathfrak{H},$$

零位法では

$$O \simeq \frac{\varDelta C_{12} \sin \omega t}{C_{14}} (V_2 + \varDelta V_2 - V_1)$$

$$\therefore \quad V_{AB} = V_2 - V_1 = -\varDelta V_2.$$

4.5 その他の測定法

以上の測定法の他に、古くから考案されているイオン 化法がある. これは、**Fig.6** と全く同じ装置と配線を 用い、測定試料である金属板の間の空間を放射線によっ てイオン化する方法である. この空間は導電的になるか ら、両金属板の電位が同じになるまで電位計に接続され た金属板は帯電する. C.P.D. はこの帯電量と両金属板 間の静電容量とから算出するか、あるいは零位法を用 い、Kelvin 法と同じように、帯電しないように加えた 逆電圧から求められる.

比較的新しい方法として電場電子放出法,熱電子放出 に伴う陰極冷却効果を利用する方法および表面電離現象 を利用する方法がある.これらはすべて仕事関数 W.F.

昭和 47 年

が求められる.第1のものは電場放出についての Fowler-Nordheim の関係式を用い Richardson plot と似た ような plot を行い曲線の傾斜から W.F.を求めるもの である.測定装置として電場放射顕微鏡 (F.E.M.)を用 いることができる.第2のものは,熱電子が陰極から出 るときは W.F.と初速度の和に相当した運動エネルギー を持ち去るが,これは陰極の熱源から供給されるはずで あるから,陰極は冷却する,これを熱量測定して W.F. を知る方法である.第3のものは,前にも述べたように 金属表面に中性の粒子がつくと電子のやりとりをしてイ オン化するが,金属が高温のときはこのイオンが脱離し てイオン電流となる,このイオン電流から W.F.を求 める方法である.

5. 測定の実際

C.P.D. あるいは W.F. の測定は、上にも述べたように、多くの測定方法があり、したがって測定の実例も多い. しかし、ここでは比較的すぐれた測定法と考えられる減速電位法の実測例と、 Zisman 法の実験技術について述べることにする.

5.1 減速電位法による測定例

Fig. 7 は Shelton⁴ が Ta の単結晶の W. F. と Dushman 常数を測定した装置の断面図である. 図の E と C はそれぞれエミッターとコレクターであり,中央に小さな単結晶試料をスポット溶接してある Ta リボン (0.003×0.042×0.75 インチ)でできている. I.S. は内部シードで E と C に平行,等間隔 (0.3 インチ) にあり,両 試料と一直線上に並ぶ小孔 A (0.007×0.024 インチ) を持ち, + V の電圧が加えられている. O.S. は外部シールドでこれも + V の電圧がかかっている. これらが パイレックスの超高真空容器 T の中 (1×10⁻¹⁰ Torr) に



Fig. 7

入れられ, N,S なる永久磁石のポールピースの間 (3000 gauss) にある. このような電極配置と磁場により, 試料 からの放出電子は, 斜めに射出するものはスパイラル運 動ではあるが, 磁場と並行にコレクターに向って進むは ずである. したがって, 電流密度を計算するための面積 は小孔 A の面積になる.

このようにして得られた結果を **Fig. 8** に示す. この 結果の特徴は直線の折曲りが極めてシャープでほぼ 10 mV 以下の中におさまっていることである. この幅の原 因は試料が直熱のため *IR* 電圧降下によるエミッター・ コレクター電圧 *Vcs* が幅をもつことによるものと考え られている. この *IR* 降下は試料中心から等距離に 1 mil の Ta リードによって電位差計で監視している. 普 通の2極管では,(1)空間電荷の存在,(2)両試料面の 不均質による W.F. および C.P.D. の影響,(3)電子 軌道の電場依存性などで2つの直線の間はだらだらと移 行するのが普通である.

Fig. 8 の結果を Richardson plot し, 清浄な Ta の (211) 面の W.F. は, 常温から 1900°K まで実際的に は温度に無関係で 4.352±0.01 eV, Dushman 常数は 120 A/cm²·deg² であることを得ている. 低温で熱電子 電流の測定が不能な範囲では W.F. を求めるべきエミ ッターとコレクターとを取替えて C.P.D. の測定から W.F.を求めている.いづれにしてもこの方法はC.P.D. と W.F. の両方が求められる利点がある. Dushman 常 数が 120 と全く理論と一致していることは理論式を導く



Fig. 8





ときの仮定が正しいことを意味している. なお, 清浄で ない面では W.F. の温度変化のためのみにより Dushman 常数が 120 からずれることも示している.

5.2 Zisman 法による C.P.D. 測定の実際

Fig. 9 は Zisman 法によって C. P. D. を連続的に測 定することができる装置のブロックダイヤグラムであ る. A, B は試料, D は試料 A を振動させるための駆動 装置, R は高抵抗, C は結合コンデンサー, Amp. は増 幅器, P. S. D. は位相検波器 (phase sensitive detector), Osc. は発振器で D および P. S. D. の電源である. P. S. は P. S. D. を最良条件で動作させるための移相器 (phase shifter) である. R_{f_1} および R_{f_2} はそれぞれ負帰還用 抵抗器で R_{f_1} は Amp. すなわち交流的利得を, R_{f_2} は P. S. D. から出て来た直流分の利得を調整する. Rec は 記録計, D. V. はデジタル電圧計である.

いま, A, B 間に C. P. D. があれば, R の両端には, それに比例した交流電圧が発生する. この電圧は Amp. で増幅され, P. S. D. を通り再び直流になる. P. S. D. は この直流電圧が A, B 間の C. P. D. と逆符号になるよ うに動作させる. こうすると, この電圧は R_{f_2} を通り A に加えられ, A, B の両面は自動的に極めて近い電位 になる. この近さは B, R, C, Amp., P. S. D., R_{f_2} , A, と一巡する利得いわゆるループ利得 (L. G.) が大きい程 近く, A と B の電位差は C. P. D. の 1/L. G. である. したがって L. G. としては少なくとも 1000 は欲しい.

つぎに、実際の測定に際し注意すべきことを列記す る.まづ振動の周波数 f は、Amp.の雑音が 1/f で 大きくなることから、高い方がよいが、あまり高くなる と波が試料金属板に乗ったりして複雑な振動をするよう になるので、せいぜい 500 Hz どまりがよいようであ る.Rは熱雑音、駆動装置からの誘導雑音等を考慮する とき、入力容量と R で形成されるインピーダンスの実 数部が大きくならないよう、しかも、信号伝達の減衰が 小なくなるよう最適の値を選ぶべきである.もちろん Dはシールドを十分にすべきであるが、誘導雑音という 観点から図のように低いインピーダンス側, 即ちAを 振動させる方がよい. さらに, 高インピーダンス側を振 動させることは、絶縁物の帯電の可能性を増すので好ま しくない. Cは空気コンデンサーとし、その極板は、そ れぞれ別の絶縁物でアースに固定したい. さもないと, Amp. 入力の持つ電位が C の絶縁物の抵抗と R とで分 割され C.P.D. に直列に挿入されることになる. Amp. は入力抵抗が大きく入力容量が小さければ、C.P.D. か ら Amp. への信号の減衰が少ない. もちろん利得は大 きく雑音の少ないものが望ましい. 最近 F.E.T.を使用 したモジュール型の小型の演算増幅器が市販されてお り、入力抵抗 10¹¹ 又は 10¹⁴ Ω,入力容量 5 pF, 雑音 5 µV_{RMS}, 利得約 90 d. b. で, 20×30×30 mm の大きさ である. C.P.D. の測定の感度は、L.G. によることを 先に述べたが、精度は図の場合 Rec. または、D. V. の 精度と一致する. なお, とくに注意したいのは試料 A, B の近くのシールド用金属でこれは Fig. 6 の導体3に相 当するから, 式(20)が十分成立するよう A, B からはな すことが必要である. さらに、Bを支持する絶縁物は絶 対に帯電させないことで、これがあると信号と見分けに くい雑音となる.

6. おわりに

以上, C.P.D. の測定として, その生成機構, 測定の 原理, 測定の実際について述べた.また, C.P.D. が, W.F. の差であることから W.F. についても測定の原 理と実際を記した.さらに, 測定に際し最小限必要と思 われる W.F. ひいては C.P.D. の物性を, C.P.D. の 変化, 表面電位として考察しておいた.

C.P.D. の測定はむしろ W.F. の測定の手段として 用いられることが多い. したがって W.F. を直接測定 できる場合は,基準試料に対する C.P.D.から W.F.を 求めるという2重の手順を労することはない. しかし, W.F. の測定は3節に述べたようにほとんど真空中であ ることを要する.また,半導体では,そのエネルギー準 位の複雑さ,表面準位の存在,Fermi準位の温度変化の 大きいことなどから,金属のように直接 W.F. を正確 に測定することはできない. それ故,大気中の測定や, 半導体の W.F.を測定したいときは, C.P.D.の測定に 頼らざるを得ない. W.F. を求めるための基準金属とし ては,酸化しにくく,W.F. が安定であると考えられる 金の蒸着膜が大気中や 10⁻⁵ (Torr) 程度の真空中の測定 によく使用されている.しかし,W.F. の絶対値を再現 性よく測定するためには,超高真空中で測定し,加熱や イオン衝撃で清浄にした表面を用いる. このような処理 に対して安定でかつ試料製作が容易なのはタングステン の多結晶面で W.F. は 4.545 eV の値をもつことが知 られている.

ところで、今までは大部分、均質な表面について考え て来た. 多結晶面や部分的に不純物によごされたような 斑らな面では次のようなことが考えられる5). 表面に W.F. の異なる斑点があると、その間に C.P.D. を生 じ、電気力線がやりとりされる.いいかえると、表面付 近の電場が乱される.したがって、測定された W.F.は 各斑点の面積とW.F.の積を合わせた平均でなく荷重が 掛けられた平均のはずである. とくに,熱電子放出を利 用する測定法では、電子流は W.F.の指数関数で変化す るから、W.F.の違う斑点の全電子流への寄与は大きく 異なる. さらに、表面付近の電場は対向電極からの電場 により変化し、この電場が強くなるほど斑点の間の電場 は弱くなり、小さい W.F.からの放出電子は多くなる. そして、電場が十分強ければ全電流は各部の電流の和と なる. Zisman 法での測定は、両試料間の電場はほとん ど0の状態であり、飽和電子流によるものは強い電場の

下での測定といえる. このように, 斑らな試料の W.F. の測定は, 均質な単結晶にはない, 測定法および, 電場 という測定条件による相異が考えられる. 超高真空技術 と純粋な単結晶育成技術のなかった頃の W.F.の測定値 が測定者によってばらばらであるのは, このようなこと が一因とも考えられる. 物質定数としての W.F.の測定 には測定法もさることながら, 単結晶試料の製作とその 清浄化が先決問題であると考える.

文 献

- 字佐美誠二: "固体の表面電位",第2回薄膜・表面物理セミナー・ テキスト p. 217 (応用物理学会) 1971 年 8 月
- N. D. Lang & W. Kohn: Phys. Rev., B1, 4555 (1970).
 N. D. Lang & W. Kohn: Phys. Rev., B3, 1215 (1971).
- 3) 葛西昭成: "接触電位差",静電気ハンドブック, p. 239 (地人書 館)昭和42年1月.
- 4) H. Shelton: Phys. Rev., 107, 1553 (1957)
- E. Cooms: "Thermionic Emission", Methods of Experimental Physics Vol. 6 Solid Ssate Physics Part B p. 128 (Academic Press) 1959.

参考書

川府,小林,久保,納賀: "電子放射と半導体"(産業図書)昭和 25年6月.

宮沢久男:"電子放射"物性物理学講座 10 界面現象・格子欠陥 (共立出版)昭和34年1月.