



ORIST

仕事関数測定システム

キーワード：仕事関数、フェルミ準位、ケルビンプローブ法、イオン化ポテンシャル、光電子収量分光法

仕事関数測定システム

金属や半導体の仕事関数を測定するための装置、KPTechnology社製、APS02(図1)を先進電子材料評価センターに導入したので紹介します。この装置では、対象の仕事関数をケルビンプローブ法(KP法: Kelvin Probe)と光電子収量分光法(PYS法: Photoelectron Yield Spectroscopy)の二つの方法で測定することができます。

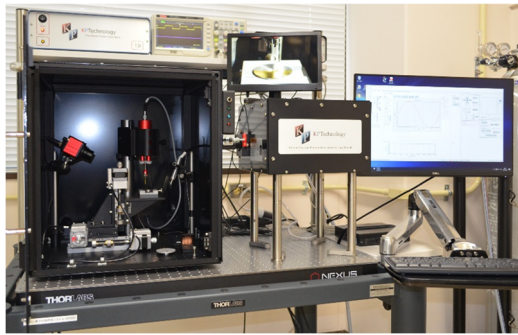


図1 . APS02 の外観

仕事関数とは

仕事関数とは物質から電子を取り出すのに要する最小のエネルギーのことで、物質によって異なる数値となります。金属材料では、自由電子がフェルミ準位まで満たされていて、真空準位とフェルミ準位の差が仕事関数となります。半導体材料では、価電子帯と伝導帯が分離してバンドギャップが形成されており、フェルミ準位はそのバンドギャップ内に位置して、それが価電子帯と伝導帯のどちらに近いかによってその半導体が p-型なのか、n-型なのかが決まります(図2)。

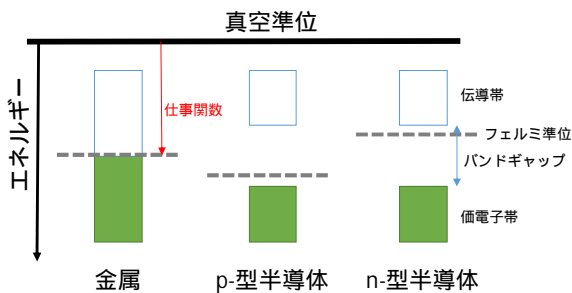


図2 . 金属と半導体のエネルギー準位図

金属や半導体などの異種の材料を接合すると、その材料同士のフェルミ準位の差によって内部電界が発生します。ダイオードやトランジスタ、太陽電池やLEDなどのデバイスは、物質のこのような性質を利用したものです。仕事関数を知ることは、材料をデバイスへと応用する際に大変重要です。

また、仕事関数は表面の状態に非常に敏感で、例えば金属結晶であれば、その結晶の方位によって異なる数値となることが知られていますし、酸化被膜の有無や表面吸着物などによっても変化します。仕事関数の測定によって、その表面状態についても有用な情報が得られる可能性があります。

ケルビンプローブ法(KP法)

まずは KP 法について説明します。前項で述べたように、異種の材料を接合するとフェルミ準位の差によって内部電界が発生します。KP法とは簡単にいうと、電線の両端に異種の材料をつなぎ、材料同士で形成したコンデンサを振動させた際に生じる静電容量の変化を利用してその電位差を測定するものです(図3)。得られた数値を接触電位差といい、仕事関数が既知の基準物質と比較することで対象の仕事関数が得られます。

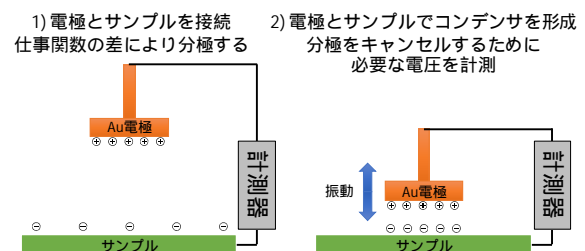


図3 . KP法の測定原理

本装置では、金(Au)製の直径2mmの円形の電極を用いて測定します。仕事関数の基準物質としてもAuの標準サンプルを用います。

この方法ではサンプル表面のうち、電極を近づけた部分の電位が測定されるため、サンプルを移動させることで面内の表面電位分布を測

定することもできます。本機では最大 50 mm 角での走査が可能です。

光電子収量分光法 (PYS法)

PYS法ではサンプル表面に紫外光を照射し、光電効果によって放出される電子を測定することで仕事関数を得ます(図4)。KP法で用いる同じAu電極を用いて光電子を捕集するため、サンプルを移動したり装置側の設定を大きく変更したりする必要はありません。この方法では、照射する紫外光のエネルギーによって仕事関数の絶対値が得られますが、APS02では3.4~7.0 eVの範囲に限られます。

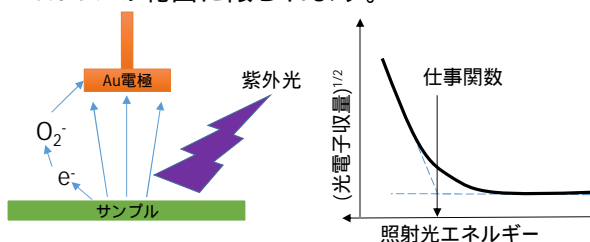


図4 . PYS法の測定原理

この方法で得られる数値は実際にはイオン化ポテンシャルであり、フェルミ準位ではなく価電子帯上端の準位を示します。これは、特に半導体においてはKP法で得られたフェルミ準位とは異なる値となります。半導体材料のフェルミ準位と価電子帯上端の準位を一挙に測定できることが本機の大きな利点です。

また、金属の場合では理論上KP法とPYS法の数値は一致するはずですが、酸化被膜など表面の状態によっては合わないことがあります。

測定例

- ・ 腐食した銅 (Cu) 板の表面

図5に写真で示した、不均一に腐食したCu板の表面の約2 cm角の範囲をKP法で二次元測定しました。写真内に青で示した少し黒ずんだ部分が周囲より電位が低い場所に一致しています。錆や汚れの付着によって表面電位が変化したものと思われます。

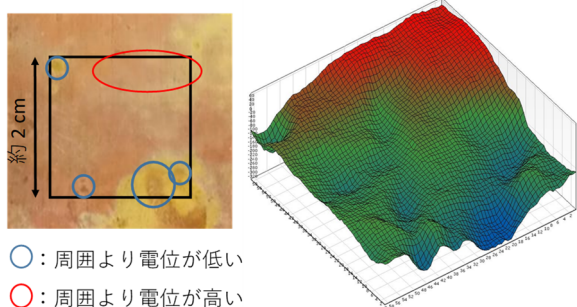


図5 . Cu板の表面とKP法二次元測定結果

なお、よく磨いて錆を取り除いたCu板は、KP法でもPYS法でも4.6 eVの仕事関数を示しました。

- ・ 酸化銅 (I) (Cu₂O) のバンド構造の解明

電解析出によって基板の上に析出した酸化銅半導体、Cu₂Oのバンド構造を明らかにするために、KP法とPYS法で仕事関数を調べました。KP測定の結果、フェルミ準位は4820 meVという結果でした。図6に示すように、PYS測定では、5.1 eVという数値が得られ、これが価電子帯上端の準位です。UV-vis吸光度スペクトルからバンドギャップエネルギーを算出することができるので、それらの結果に基づいてCu₂Oのバンド構造を明らかにすることができました。

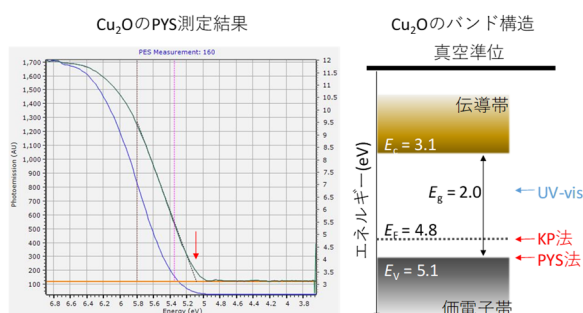


図6 . Cu₂OのPYS測定結果とバンド図

- ・ 導電性有機材料の測定

有機薄膜太陽電池などによく使用されてきた、一般的な導電性有機材料であるP3HTとPEDOT/PSSを基板に製膜して測定した結果が図7です。有機物のPYS測定で得られる数値はHOMO準位を示しています。有機物の場合はフェルミ準位を考えないのでKP法の結果の取り扱いは大変難しい問題ですが、表面の電位がこのように得られてきます。

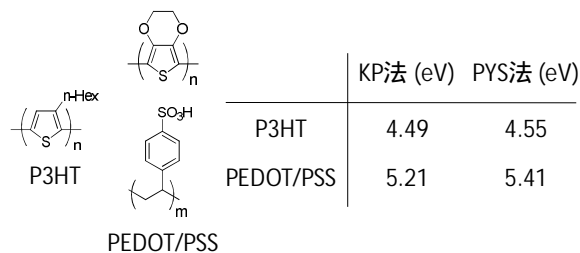


図7 . P3HTとPEDOT/PSSの構造と測定結果

おわりに

このように、仕事関数の測定によって、金属表面や半導体の性質についての情報が得られるため、電極の劣化解析や半導体デバイスの設計に有用です。本装置の利用をご希望の方は、下記の連絡先にお尋ねください。