

「物性なんでも Q&A」第 19 回
仕事関数

科学技術振興機構(JST) 佐藤勝昭

このコーナーでは、小生のホームページの「物性なんでも Q&A」コーナーに寄せられた質問と回答の中から、結晶工学関係者にご関心のありそうなものをピックアップしてご紹介しています。今回は、結晶評価によく用いられる「仕事関数」に関する質問をご紹介します。

分類	番号	質問内容	所属
金属物性	415	合金の仕事関数	企業
金属物性	489	タンタルの仕事関数	大学生
金属物性	945	アルミ合金の仕事関数	高専生
半導体物性	1008	p 型ゲルマニウムの仕事関数	大学生
酸化物物性	1052	I T O の仕事関数	大学生
炭化物物性	1266	ニオブ酸リチウム, タンタル酸リチウムの仕事関数	大学教員

415. 合金の仕事関数

Date: Tue, 24 Aug 2004 15:55:04 +0900

Q: 佐藤勝昭先生、N 社の O と申します。いつも HP を拝見させて頂いております。小職、合金の仕事関数の値について調べています。任意の組み合わせおよび組成の合金の仕事関数を計算で見積もることは可能なのでしょうか。例えば、仕事関数が 5 eV と 4 eV の金属が原子比 1 : 1 の組成の 2 元系合金の仕事関数が 4.5 eV になるといったような加成性が成り立つということはあるのでしょうか。お忙しいところ申し訳ありませんが、何卒ご教示の程宜しくお願い致します。

Date: Thu, 26 Aug 2004 20:35:52 +0900

A: O 様、佐藤勝昭です。結論から先にいえば、合金の仕事関数を両端の金属から見積もることは簡単ではありません。仕事関数が 5 eV と 4 eV の金属が原子比 1 : 1 の組成の 2 元系合金の仕事関数が 4.5 eV になるといったような加成性が成り立つ系もあるかも知れませんが、一般にはバンド構造においてフェルミ面がどこに来るかという問題なので、たとえば、

LDA-CPA のバンド計算で合金のバンド構造をきちんと出してそれから見積もるしかありません。また、Fe(bcc) と Co(hcp)の合金では結晶構造が変わりますから簡単ではありません。Fe-Co 合金の磁気モーメントでも組成に対する線形性はなく、途中にピークを示します。途中組成で、金属間化合物ができる場合もあります。おそらく case by case ではないでしょうか。

Date: Fri, 27 Aug 2004 15:04:18 +0900

AA: 佐藤勝昭 先生、早速のご回答ありがとうございました。

素人ながらに一見、大まかには加成性が成り立ちそうな勝手なイメージを想定していました。私もそれからいろいろと調べてみましたが、確かに加成性が成り立ってそうなものもあれば、そうでないものもあり、それぞれの純金属の Fermi 準位上の状態密度の比によって加成性から外れると記している文献も見ました。

先生のご回答からも、このことはなかなか一筋縄ではいかなさそうな実感が持てました。

丁寧なご回答ありがとうございました。

489. タンタルの仕事関数

Date: Mon, 13 Dec 2004 16:33:23 +0900

Q: N 大学工学部 3 年 S といいます。

簡単な質問で申し訳ないんですが、タンタルの仕事関数を教えてください。タングステンが 4.5 eV ぐらいだからそれに近い数字かとは思いますが、お願いします。

Date: Mon, 13 Dec 2004 17:34:55 +0900

A: S 君、佐藤勝昭です。

私も知らなかったのですが、environmentalchemistry.com というサイトの Periodic Table of Elements によれば、4.25eV と書かれています。

Date: Tue, 14 Dec 2004 01:33:37 +0900

どうもありがとうございます！ 図書館で文献を探しても、実際の値は載ってなくて... ととても助かりました。また、ホームページのほう拝見させていただきます。

945. アルミ合金の仕事関数

Date: 2007/05/10 12:05

Q: 物性何でも Q&A を見させていただき、早速、質問を送らせていただきました。

私は T*高専専攻科 1 年生の F*と申します。現在アーク物理学の研究をしています。

アルミニウム合金の仕事関数を知りたいのですが、純アルミで 4.2eV、アルミナで 2.0eV ということしか、調べることができませんでした。アルミナより仕事関数が小

さいアルミ合金があるのならば教えていただけないでしょうか？

Date: 2007/05/11 13:47

A: F君、佐藤勝昭です。

アルミニウム合金の仕事関数として表になったものは知りません。アルミナ(Al_2O_3)はセラミクスであって、合金ではありません。2eVより低い合金はないと思うのですが。半導体LSIの分野では、Al-Ni合金が使われます。

産総研の松川貴博士が走査型マクスウェル力顕微鏡で研究しておられます。例えば、T. Matsukawa, et al.: Work function uniformity of Al-Ni alloys obtained by scanning Maxwell-stress microscopy as an effective tool for evaluating metal transistor gates; Appl. Phys. Lett., Vol. 86, Iss. 9, p.094104 (3 pages) (2005).

これによれば、Al-Ni合金の仕事関数はTable Iのようになっており、純アルミより高いです。

TABLE I.

金属種	仕事関数		
	文献値	C-V測定値	SMM測定値
純 Al	4.28	4.353	4.208
純 Ni	5.15	5.017	5.063
相互拡散 Al-Ni		4.621	4.601
スパッタ Al-Ni		4.565	4.676

最近、有機ELの電極に関連して、仕事関数の小さなさまざまな物質が研究されています。電子情報通信学会技術研究報告.Vol.96, No.362 pp. 1-6 (1996)によれば、「低仕事関数の性質を有する金属を含んだAlLi(Li: 5%), AlMg(Mg:5%), AlCa(Ca:5%)のそれぞれの合金を有機EL素子の陰極として電子障壁を測定した。(中略)AlLi合金の電子注入障壁は0.46eVと見積もられた」と書かれています。

パイオニアの米国特許5399936「有機ELデバイス」によれば、「陰極1としては仕事関数の低いAl, Mg, In, Agおよびそれらの合金が用いられる。一例として、AlLi合金の仕事関数は3eVである。」と書かれています。

千歳工大の雀部先生らのグループは、その論文で次のように述べています。

Oyamada et al.: Electr. Eng. Jpn, 152 (1): 37-42, (2005)

「・・・2.9 eVという低い仕事関数を有するAlLi合金層を用いて低い駆動電圧で動作する有機ELが実現した。」と書いています。

仕事関数はバルクのみではなく表面の結晶配列や欠陥などに敏感な物性量です。これは、理論計算からも言えることで、吉武道子: デバイス電極材料と仕事関数: 応用物理、第76巻、第4号、pp.399-404 (2007) に詳しく紹介されています。

Date: 2007/05/12 22:56

AA: 大変早い返信ありがとうございます。お礼のメールが遅れてしまいまことに申し訳ありませんでした。こんなにも早く、しかも自分が求めていた以上の情報を教えていただけるとは思っていただけに大変ありがたかったです。

4.5の文献を探してみたところ、あまり芳しいものが無かったのでメールを送らせていただいたのですが、やはり、アルミナより仕事関数が低いアルミ合金は容易に得られないようですね。

このメールを見て気づきましたが、アルミナはそういえばセラミックでしたね(お恥ずかしい)。お忙しいなか、私のような若輩の稚拙な質問にも丁寧に答えていただきありがとうございます。

1008. p型ゲルマニウムの仕事関数

Date: 2007/10/04 18:21

Q: はじめまして。F大学のKと申します。

n型のSi基板にプラズマCVD法でGeを堆積させて、ゼーベック効果測定をしたらP型層でした。なぜP型層になるのか教えてください。出来れば、バンド図を書いて説明をお願いします。そして、P型の単結晶Geの仕事関数と電子親和力を教えてください。また、n型のSiの仕事関数と電子親和力を教えてください。Si/GeのPN接合をしたら、デバイスとして何に应用されますか？

Date: 2007/10/05 0:52

A: F大学 K君、佐藤勝昭です。ご質問は卒業研究の課題ならば、まずは指導教員におたずね下さい。また、学生実験のレポートのためのご質問ならお答えするわけにいきません。ヒントを差し上げましょう。

=====

1) 半導体の電子親和力と仕事関数について:

参考になるサイトをご紹介します。おきます。(コロラド大学の講義テキスト)

http://ece.colorado.edu/~bart/book/book/chapter3/ch3_2.htm

添付の表は、上述のサイトに出ている金属と半導体のショットキー接合の障壁高さ ϕ_B です。n型の場合、 $\phi_B = \phi_M - \chi$ ですから、nGeについては、Agとの接合から、 $0.54 = 4.3 - \chi$ より電子親和力 χ が求まります。一方、pGeについては、

	Ag	Al	Au	Cr	Ni	Pt	W
Φ_M (in vacuum)	4.3	4.25	4.8	4.5	4.5	5.3	4.6
n-Ge	0.54	0.48	0.59		0.49		0.48
p-Ge	0.5		0.3				
n-Si	0.78	0.72	0.8	0.61	0.61	0.9	0.67
p-Si	0.54	0.58	0.34	0.5	0.51		0.45
n-GaAs	0.88	0.8	0.9			0.84	0.8
p-GaAs	0.63		0.42				

$\phi_B = E_g/q + \chi - \phi_M$ です。 $E_g/q = 0.66\text{eV}$ 、 Ag との接合から $0.5 = 0.66 + \chi - 4.3$ から χ が求まります。

半導体の仕事関数は、電子親和力にフェルミ準位と伝導帯のエネルギー差を足したものです。

2) Ge が p 型になる理由:

プラズマ CVD の過程でアクセプターになる不純物がドーピングされたと考えられます。それ以上のことはわかりません。バンド図で説明せよというのは筋違いの質問です。pn 接合が何に役立つかは、半導体の教科書で勉強してください。

Date: 2007/10/05 20:24

AA: F 大学の K と申します。

分かりました。ありがとうございました。

1052. ITO の仕事関数

Date: Tue, 29 Jan 2008 02:29:41 +0900 (JST)

Q: 佐藤勝昭先生、初めまして。

Y 大学工学部 3 年の Y という者です。ITO のエネルギー準位をインターネットで探していたところ、先生の HP にたどりつき、過去の質問を一通り見てみましたが、このような質問がありませんでしたので、質問させていただきます。電極表面で何が起きているのかを知るために、ITO のエネルギー準位を調べているのですが、見つかりませんでした。バンドギャップは 4.1eV-4.8eV 程度だということはわかったのですが、エネルギー準位はわかりませんでした。もしご存知でしたら、教えていただけないでしょうか？または、参考文献などを教えていただけたら幸いです。

Date: Tue, 29 Jan 2008 10:53:40 +0900

A: Y 君、佐藤勝昭です。

あなたが知りたい「エネルギー準位」というのは、仕事関数（フェルミ準位と真空準位とのエネルギー差）のことでしょうか。

少し古い論文ですが、有機 EL の開発者として有名な Tang 博士のグループが 4.4-4.5 eV であると述べています。

Y. Park et al.: “Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy”; Appl. Phys. Lett. Vol. **68**, p.2699 (1996)

“We used ultraviolet and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and (UPS) techniques to directly measure absolute values of vacuum work function of indium tin oxide (ITO) thin films. We obtained a work function of 4.4-4.5 eV which is lower than the commonly cited value. These values do not change substantially by heating and Ar ion sputtering. The atomic concentrations of each element in ITO, measured with XPS, are also quite stable under heat treatment and ion sputtering.”

ITO というのは、 In_2O_3 と SnO_2 の混晶なのですが、仕事関数はその組成比や表面状態（何と接触するかも含め）でも変わるはずですが、表面状態を改善して仕事関数を下げた試みは、現在にいたるまで続けられています。最近の論文では Sweden のグループが、3.7eV という低い仕事関数を達成したと述べています。

W. Osikowicz et al.: “Transparent low-work-function indium tin oxide electrode obtained by molecular scale interface engineering”; Appl. Phys. Lett. Vol.85, p.1616 (2004)

“A redox reaction between a monolayer of electron-donor molecules, tetrakis (dimethylamino) ethylene, and the indium tin oxide (ITO) surface results in a decrease of the ITO work function down to 3.7 eV. The modified ITO surface may be used as electron injecting electrode in polymer light-emitting devices. Photoelectron spectroscopy measurements show that the low-work-function of the modified electrode remains upon exposure to air or gentle annealing; thus, making it a good candidate for inexpensive fabrication of organic/polymeric (opto)electronic devices.”

1996-2007 の間に、様々なデータが報告されていますので、Google scholar で、work function indium tin oxide と入れて検索してみてください。また、APL にもたくさんの方が載っています。APL の Web site にて(work function) and (indium tin oxide) で検索をかけてください。

Date: Wed, 30 Jan 2008 17:40:50 +0900 (JST)

Q2: 佐藤先生わざわざありがとうございます。一昨日、先生に言われた仕事関数について調べていたのですが、いろいろ混乱していたため調べがひと段落してからお返事を書こうと思っていました。行動してから結果を報告しようと思いましたが、現在、混乱していることは、バンドギャップ、仕事関数、エネルギーレベル、の3つの違いです。もはやエネルギーレベルという言葉が正しいのかもわからない状態なのですが、とりあえず、私が知りたい事をこの言葉として定義したいと思います。

Date: Wed, 30 Jan 2008 18:54:33 +0900

A2 : Y君、佐藤勝昭です。

バンドギャップ、仕事関数について、学んでいないのですか？固体物理の基本なので、それなしには「ITOの表面に違う物質を付着させどのように電気が流れるかをポテンションスタットで計測する」ということをやっても意味がわからないでしょう。

ここでは、すごく簡単に解説しておきますが、短い文章では理解できないと思うので後述の本を読んでください。

1) バンドギャップ：固体中で、電子は波として結晶中に広がり、そのエネルギーは幅のあるもの（バンド）となっています。金属では、連続なバンドの途中まで電子が満ちています。（絶対零度において）電子の占めているエネルギーの一番上をフェルミ準位といいます。これに対し、半導体では、エネルギーバンドが価電子帯と伝導帯に分かれています。価電子帯のてっぺんと伝導帯の底のあいだにはエネルギーの隙間（エネルギーギャップ）があって、電子はこのギャップ内のエ

エネルギーを持つことができません。電子がエネルギーバンドのどこにどれだけ分布するかは、(電子がフェルミ粒子なので) フェルミ・ディラックの分布関数によって決まります。絶対零度においては、この分布関数は、フェルミ準位の上では 0%で、下では 100%という階段型の関数です。半導体においては、このフェルミ準位が、バンドギャップのど真ん中のあたりにあるので、価電子帯は 100%電子で満たされるのに対し、伝導帯には全く電子がありません。ちょうど、分子軌道法におけるHOMOが価電子帯に相当し、LUMOが伝導帯に相当します。この状態では、電気を運ぶものがないので絶縁体です。

温度が上昇するとフェルミ・ディラックの分布関数は、1 か 0 ではなく、ゆっくりと変化する関数となり、伝導帯に電子が、価電子帯には電子の抜け穴(ホール)が分布するようになります。これによって、電気を運ぶもの(キャリア)が生じ、伝導性をもちます。

一方、価数の違う不純物を入れたり、格子欠陥があつたりすると、フェルミ準位の位置が、バンドギャップの中心からずれてきます。普通のn型の半導体では、ドナー準位が伝導帯の底にできてフェルミ準位が伝導帯の底のすぐ下に来るため、伝導帯に電子を供給します。ITOでは、フェルミ準位が伝導帯の底より高い位置にくるためキャリアを伝導帯の底にたくさん供給してまるで金属のような電気伝導性をもちます。これを縮退半導体と呼んでいます。

- 2) 仕事関数：ITOを他の物質にくっつけて電極として使うためには、接触したときに界面にポテンシャル障壁(バリア)を作らないようにしなければなりません。このためにバンドギャップを使うことができません。なぜなら、バンドギャップは、各物質の中での相対的な値にすぎないからです。できれば、絶対的な関係を見たいのです。このためには、フェルミ準位のエネルギー位置を絶対的な尺度で、示しておかなければなりません。このために真空準位を使います。物質から電子を取り出して、真空準位にもってくるためのエネルギーのことを仕事関数というのです。

他の物質との間にバリアを作るかどうかは、仕事関数と、電子親和力(電子をくっつけることによるエネルギーの得)のどちらが大きいかで決まります。仕事関数は、フェルミ準位が真空準位からどれだけエネルギー的に離れているかを測る尺度です。

- 3) エネルギー準位：今まで述べてきたことからあなたが言うエネルギー準位とはフェルミ準位のことだと言うことがわかるでしょう。

HOMOもLUMOも、ドナーもアクセプターもエネルギー準位なので、他の物質との比較を行うときに使うエネルギー準位としては、フェルミ準位を使うべきなのです。

貴学科の電子シラバスで確認しましたところ、2年生前期に、T/K先生の無機化学の授業があつて、「固体の電子構造と化学、技報堂出版」が参考書として挙がっています。アマゾンの書評では、「化学者がバンドを勉強するのに最適な本」となっています。貴大学の図書館にもあるようですから、借りて勉強してください。

応用化学科の3年生なので、やむを得ないと思いますが、物理現象の基本的な理解をなしに、実験を進めるのは無茶です。あなたのやろうとしている課題は、学生実験の課題ですか、あるいは、卒論の課題ですか？上の説明でわからない部分は、指導教員に基本を教わってください。

Date: Thu, 31 Jan 2008 02:18:29 +0900

AA: 佐藤勝昭先生、詳しい説明に感激しておりますと同時に自分の知識不足に恥ずかしくなりました。しかし、恥を恐れずご質問したことで、また新しいことがクリアになりました。ありがとうございます。
この度は本当にありがとうございました。

1266. ニオブ酸リチウム, タンタル酸リチウムの仕事関数

Date : Thu, 10 May 2012 12:00:23 +0900

Q: 物性なんでも Q&A 御中、K 大学 H です。

LiNbO₃(ニオブ酸リチウム)、LiTaO₃(タンタル酸リチウム)の仕事関数を調べましたが分かりません。室温での仕事関数が分かりましたらお教え下さい。

Date : Fri, 11 May 2012 00:46:15 +0900

A: H 様、佐藤勝昭です。

LiNbO₃(LN)やLiTaO₃(LT)のような強誘電性絶縁体については、そのままでは、Kelvin Probe 法のような仕事関数を直接測定する方法では、測定が困難です。光電子分光も帯電の問題があり、信頼性のあるデータを得ることが難しいと考えられます。そのため、ハンドブックなどに仕事関数が載っていないのでしょう。

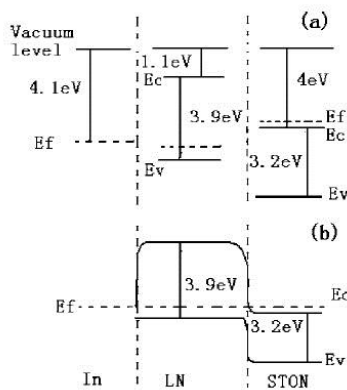
間接的な方法として、接合を作ってその整流特性から判断するやり方があります。

S. M. Guo, et al.: "Rectifying I-V characteristic of LiNbO₃/Nb-doped SrTiO₃ heterojunction"; Appl. Phys. Lett. Vol. 89, p. 223506 (2006)

これによれば、「LN は Li 欠損のため p 型になる」と書いてあります。図の上の方に、この p 型になったバルク LN のバンド模式図が出ていて、フェルミ準位は VBM (価電子帯頂) のすぐ近くなので、CBM (伝導帯底) からバンドギャップ分丸々下の、1.1+3.9=5 eV 程度の仕事関数、という想定で図が描かれています。

従って、Li 欠損のせいでフェルミ準位が価電子帯の頭に来ると、仕事関数は 5 eV 程度になると考えられます。

LN の電子親和力に関しては、PEEM による研究があり、分極によって親和力が大き



く変化することが報告されています。

W.-C. Yang, et al.: "Polarization-dependent electron affinity of LiNbO₃ surfaces"; Appl. Phys. Lett. Vol. 85, p.2316 (2004)

なお、LTについては、適切な論文が見当たりませんでした。

Date : Fri, 11 May 2012 09:45:30 +0900

AA: (独)科学技術振興機構 佐藤勝昭 先生、丁寧な回答いただき有り難うございます。我々は強誘電体材料として使っているだけなので、仕事関数の測定がかくも面倒なものとは知りませんでした。LN に関してはロシアの論文で仕事関数の温度依存性を見た程度でしたので助かります。

LT については最近電子材料として注目されてきていますが、未だ一般的には使われていないようで論文も少ないようです。また、何か情報がございましたら教えていただければ幸いです。有り難うございました。

[Follow up]

仕事関数(work function)

金属の仕事関数は、「伝導電子を自由空間に取り出すのに必要な最小限のエネルギー」として定義されます。図は金属表面の1次元のモデルです。金属内部では、電子は内部の周期ポテンシャルによって捕らえられていますが、表面では正イオンの配列は不連続にとぎれているので、伝導電子は一部外に浸みだして、表面にポテンシャルの差 $\Delta\phi$ が生じています。電子1個の通過にはこのポテンシャルエネルギーの変化が伴います。 $\Delta\phi$ は真空準位を基準にした平均の格子内静電ポテンシャルであるから、バンド図によって解釈すると、伝導帯の底から真空準位までのエネルギーを表します。一方、金属では伝導帯の底から化学ポテンシャル（絶対零度ではフェルミ準位） μ まで電子が詰まっているので、仕事関数（電子を真空準位まで取り出すためのエネルギー） ϕ_m は $\phi_m = \Delta\phi - \mu$ で表されます。

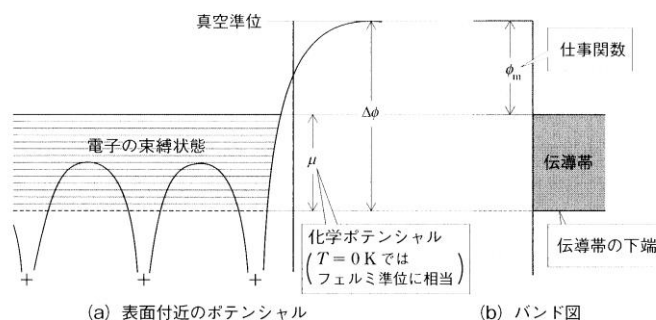


図8 金属表面の1次元のモデル

[佐藤勝昭・越田信義(共著)「応用電子物性工学」, コロナ社, p.142, 1989より改変]

「半導体物性なんでも Q&A」
pp.18-19 による

(独)科学技術振興機構 研究開発戦略センター
〒102-0076 千代田区五番町7K's 五番町

(2013年7月6日受理)