

論 文

高分子化合物の光電子放出測定

間山 浩司*, 村田 雄司*

(1994年1月13日受理)

Photoemission Measurement of High Polymers

Koji MAYAMA* and Yuji MURATA*

(Received January 13, 1994)

The threshold energies of photoemission for various high polymers are 3 to 4 eV, which correspond to the depth of the electronic states much shallower than their HOMO levels, around 8 eV from the vacuum level. We carried out some experiments for evaluating these small threshold energies. First, the influence of the spurious light of short-wavelength which might be included in the output light from the monochromator was investigated. The result obtained by multiplying the number of the color filter glasses used to eliminate the secondary diffraction light showed that the influence of the spurious light on the photoemission data was not found. Second, the intensity of the light which illuminates the sample was changed using ND filters since the threshold value was changeable depending on the investigator. Though the threshold energy is reduced when the higher intensity light is used, the change in the value of the threshold energy becomes small at high intensity light and it almost saturates at the maximum intensity used in the present measurement. From the results obtained, we concluded that the small threshold energy of high polymers is the intrinsic value for high polymers examined.

1. はじめに

高分子化合物と金属の帯電において、その帶電量は接する金属の仕事関数に依存することが報告されている^{1,2)}。このことから高分子化合物と金属の接触帯電は、接触時にその接触界面を電子が移動することが主な原因であると考えられている。ところで、ポリエチレン(PE)やポリテトラフルオロエチレン(PTFE)など、絶縁性の極めて高い高分子化合物の満たされた最も深い電子状態(HOMO準位)は、UPS(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)を用いた測定によればおよそ8 eVの程度であり^{3,4)}、これは、分子軌道法による計算結果とほぼ一致している⁵⁾。これに対して、一般的に金属のフェルミ準位は真空準位から大体3 eVから5 eVの深さにあることから、高分子化合物が金属と接触した際に電子をやりとりするためには、高分子の満たされた最も浅

い電子状態の8 eV程度という深さは現実的な値ではなく、より浅い電子状態の存在が予想される。

物質表面の電子状態の構造を調査する手段の一つとして光電子放出測定がある。Lessらによって過去に行われた測定結果では、ポリエチレンの光電子放出のしきい値は約8.8 eVとなっており、上述のHOMO準位の深さとほぼ一致している⁶⁾。

これに対して本論文の著者の一人は、試料に照射する光の強度を増すことにより量子効率で 10^{-11} 程度まで測定感度を高め、高分子の光電子放出電流を直接測定した結果、光電子放出の便宜上のしきい値が3から4 eV程度であることを報告した⁷⁾。試料から放出される電子を2次電子倍増素子により捕らえ、その数を直接計数する方法をとると、測定感度がさらに向上し、量子効率で 10^{-14} (electrons/photon)程度まで測定可能となるが、この方法によっても同様に浅い電子状態からの電子の放出が確認されている。また、最近の柳田による空気中の測定結果においても、同様な浅い電子状態からの光電子放出が報告されている⁸⁾。これらの結果は、高分子化合物と金属との接触帯電において最も重要な役割を果たすと予想される、HOMO準位よりも浅い電子状態の存在を示すものであると考えられる。このような浅い電子状

キーワード：光電子放出、光電子放出のしきい値、HOMO準位、UPS

* 東京理科大学理工学部電気工学科 (278 千葉県野田市山崎2641)

Department of Electrical Engineering, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, 2641, Yamazaki, Noda, 278 Japan

態は密度が低いため、前述のような高感度の光電子放出測定の結果、はじめて検出可能になったものと思われる。

以上述べた光電子放出の測定には試料を照明する光として単色光を用いるが、これにはグレーティングモノクロメータと、その出力単色光中に含まれる2次回折光および短波長の迷光を取り除くための色ガラスフィルタを用いた通常の方法を用いている。しかし、本測定での光電子放出の測定限界では、量子効率が前述のように極めて小さい値であることを考えると、もし仮にモノクロメータから出力され試料を照明する単色光の中に、通常の手法では取りきれなかったごくわずかの短波長迷光（出力すべき単色光より波長が短い光）が存在すれば、測定されたしきい値が見かけ上その物質固有の値より小さいエネルギー値になることも考えられる。特に、測定されたしきい値に対応する HOMO 準位よりかなり浅い電子状態の存在が理論的には導かれていないことを考えると、高分子の光電子放出のしきい値の決定にはよりいつそうの慎重さが必要であろう。単色光の質を向上させ迷光の影響を低減する目的には、焦点距離の長いモノクロメータやダブルモノクロメータを用い、入出力スリットを狭めるのが普通であるが、ここで問題にしている測定では、試料に照射する光の強度を強くしたい関係で、逆に短焦点のモノクロメータを用い、スリットをある程度開かなくてはならない。

本論文は、過去に得られた光電子放出特性が迷光の影響を受けているか否かを調べるとともに、その測定限界が測定条件によるものではなく、物質固有のものであることを確認する実験に関するものである。そのためには、モノクロメータからの出力光に含まれる短波長光をカットする色ガラスフィルターの種類と枚数を変えることにより短波長の迷光の強度を変化させ、光電子放出特性の測定結果の変化から短波長の迷光が光電子放出測定に影響を与えていた可能性を調べた。また、単色光を作り出すモノクロメータの出力光の波長幅を測定し、光電子放出測定の結果からしきい値を求める際の誤差を検討した。

またここで述べている光電子放出のしきい値は、前述のように過去に行われた感度の低い測定結果による値よりもはるかに小さくなっている。これはこのような感度の低い測定では検出不可能であった密度の低い浅い電子状態が、感度の向上により検出可能になった結果と考えられる。とすれば、現在本研究において得られている光電子放出のしきい値も、試料本来の満たされた最も浅い電子状態の深さを示すものではなく、測定装置の測定限界を示すものであり、さらに測定感度が向上した際にもっと浅い電子状態からの電子の放出が観察される可能性

も否定できない。そこで、試料に照射する光の強度を一旦意図的に弱め、そこから段階的に照射光の強度を増し、つまり測定感度を次第に増してゆき、その際の光電子放出のしきい値の変化を求め、本研究において得られる光電子放出のしきい値が測定装置の測定限界を示すものか、あるいは試料本来の満たされた電子状態の深さを示すものか、逆に言えば、本測定が高分子化合物の光電子放出のしきい値を求め、それと帶電性との間の相関について議論するに十分な測定感度を有しているか否かを検討した。

2. 装置および方法

2.1 装置概要

光電子放出特性の測定に用いた測定装置の概要を図1に示す。装置は大別して試料に単色光を照射するための光学系、試料表面から放出される電子の数を計数する放出電子計数系、および真空系からなっている。光学系は、光源である 300 W の Xe ランプ、単色光を得るためにのグレーティングモノクロメータ（リツー応用光学製・MC-10 型）、単色光を試料表面に集光するための集光器、単色光に含まれる2次回折光、短波長の迷光を取り除くための色ガラスフィルタ、およびシャッタからなっている。放出電子計数系は、試料表面から放出される電子を捕らえる2次電子増倍素子、プリアンプ、メインアンプ、波高分析器、およびエレクトロニックカウンタによって構成されている。真空系はターボ分子ポンプ、および粗引き、補助引きのためのロータリーポンプ、ロータリーポンプからの逆流オイル分子をトラップする液体窒素トラップからなっている。また、この他にサンプルホルダーを回転させるための AC モーターおよびそのコントローラからなる駆動系も設置されている。

2.2 測定手順

試料は、直径 80 mm、高さ 10 mm の円筒形サンプルホルダーに固定され、真空ベルジャー内に置かれる。そして、ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプにより、真空ベルジャー内を真空度 10^{-4} Pa 台まで排気する。

光源の Xe ランプから出力される白色光は、モノクロメータに入射され、波長 200 nm から 550 nm の単色光を得る。この際、モノクロメータのスリット幅は、0.2 mm または 0.4 mm に設定されている。モノクロメータから出力された単色光は集光器によってサンプル表面に集光される。光源とモノクロメータの間には、2次回折光および、短波長の迷光を取り除くために、得ようとする単色光の波長に対して適切な特性を有する色ガラスフィルタが 1 枚または 2 枚置かれている。また、光強度を変化させる場合の測定では、ND フィルタを使用した。

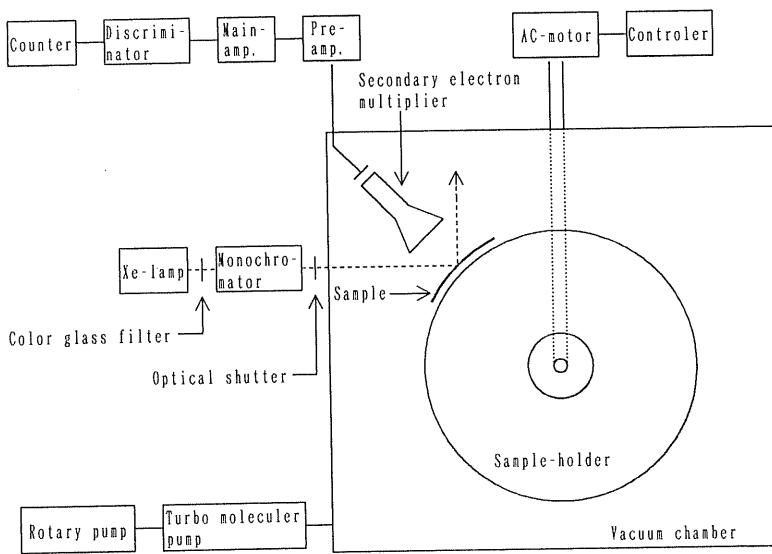


図 1 測定装置の概要

Fig. 1 Schematic view of the measuring system used in the present experiment.

2次電子増倍素子はサンプルホルダーの付近に、入射口がサンプルホルダーの接線方向に対して直角で、サンプルホルダー表面から 10 mm はなれた状態で置かれていて、試料表面から放出される電子を捕らえ、1 個の入射電子に対して 1 個の電荷パルスを得る。この電荷パルスを、プリアンプによって電荷-電圧変換し、メインアンプによって増幅し、波高分析部でノイズパルスを取り除き、その数をカウンタによって計数する。カウンタの出力はパーソナルコンピュータに取り込まれる。またパーソナルコンピュータはシャッターの開閉制御にも使われている。

高分子試料の測定においては、電子の放出が起こるとそれによって試料が正に帯電し、光電子放出特性が変化することがわかっている。これを防ぐために、サンプルホルダーは回転可能となっており、試料に照射する光の波長を変える際にはサンプルホルダーを回転させ、まだ測定に用いていない試料上の新しい部分で常に測定を行った⁷。

3. 試 料

本測定では、Nylon 6 (厚さ 25 μm, ユニチカ製), 高密度ポリエチレン (厚さ 20 μm, 三井石油化学製) および PET (厚さ 25 μm, ユニチカ製) を使用した。

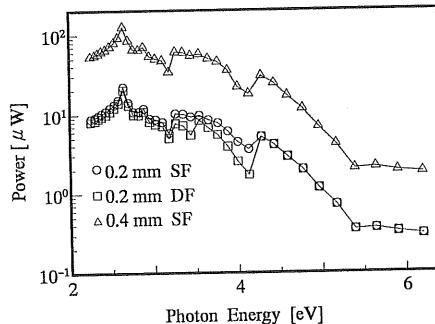


図 2 光強度スペクトル
Fig. 2 Power spectrum of Xe lamp.

4. 結 果

4.1 光学系の特性

図 2 に、今回の測定で使用した光学系から出力される単色光の光強度スペクトルを測定した結果を示す。Xe ランプ電流を 10 A で固定し、モノクロメータに入射する Xe ランプの出力光自体の光強度は常に一定にしてある。

モノクロメータのスリット幅は 0.2 mm, あるいは 0.4 mm とし、色ガラスフィルタの枚数を 1 枚 (図中で SF で示す) および 2 枚 (図中で DF で示す) としたときの結果を示している。結果を見ると、色ガラスフィルタが 1 枚の時はスリット幅が変わってもスペクトルの形はほとんど変化していない。色ガラスフィルタが 1 枚の時と 2 枚の時を比べると、色ガラスフィルタ 2 枚の時で

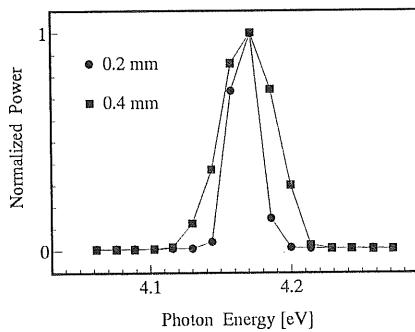


図 3 スリット幅と出力光の単色性

Fig. 3 Quality of the monochromatic light and the width of the monochromator slit.

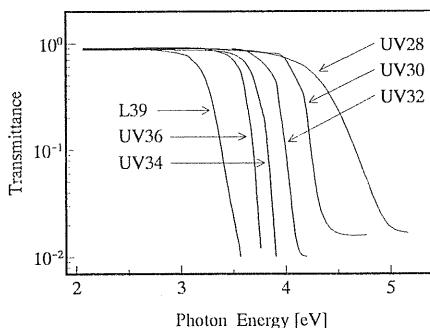
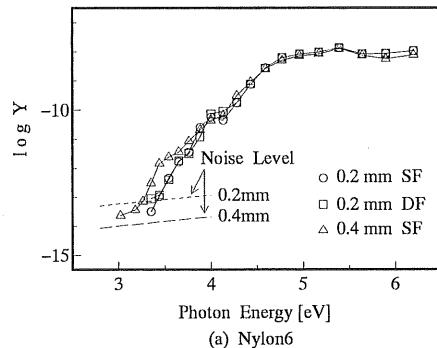


図 4 色ガラスフィルタの吸収特性

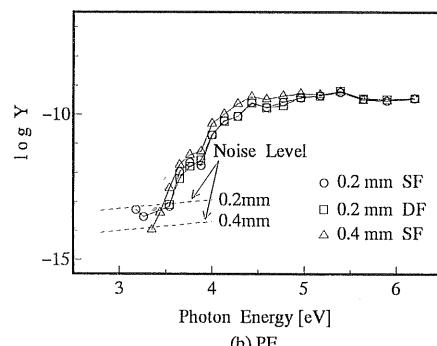
Fig. 4 Transmission curve of color filter glass.

は、1枚の時よりも光強度が下がっていることがわかる。光強度が下がれば、試料表面から放出される電子数も減少する。しかしながら、量子効率は照射した光子数に対する放出電子数の割合として求めるのだから、照射光強度が減少し放出電子数が減少しても、その分光子数が減少し、量子効率の値は変化しない。

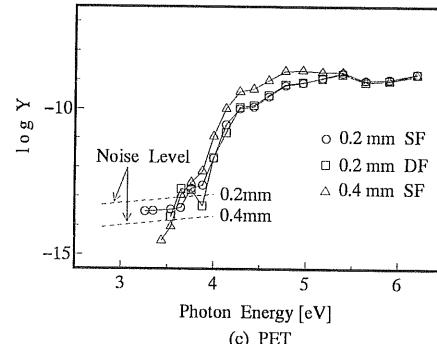
次に図3に、本測定に用いたモノクロメータの出力光の単色性を、モノクロメータのスリット幅を変えて測定した結果を示す。ただしこの図の縦軸は、最大光強度を1とした規格化された強度で表している。この測定は、本測定に用いたモノクロメータから出力される単色光を、さらに単色性のよいダブルモノクロメータに入射させて行った。また、モノクロメータの波長は4.13 eV (300 nm)に設定されている。この結果を見ると、この波長における出力光の半値幅はスリット幅が0.2 mmのときは0.027 eV、0.4 mmのときは0.046 eVとなっており、当然のことながらスリット幅が小さくなると単色性が向上している。従って照射光には、この程度、元元意図したよりも高いエネルギーの光が含まれるのだから、本測定の結果から光電子放出におけるしきい値を求



(a) Nylon 6



(b) PE



(c) PET

図 5 高分子の光電子放出特性

Fig. 5 Spectral response of photoemission yield of high polymers.

めた場合に、実際のしきい値よりもこれだけ小さい値が得られていることになる。

4.2 色ガラスフィルタの特性

図4に色ガラスフィルタの特性を測定した結果を示す。この測定は、ダブルビーム差スペクトル二波長自記分光光度計(島津製作所)を用いて行った。この結果より、各色ガラスフィルタについて測定限界まで減衰される波長を求め、本測定において採用した色ガラスフィルタの使用条件とともに表1に示す。

4.3 光電子放出特性

図5(a), (b)および(c)にそれぞれ Nylon 6, PE および

PETについて光電子放出特性を、スリット幅および色ガラスフィルタの枚数を1枚から2枚へ変えて測定した結果を示す。この結果を見ると、(a)のNylon 6の場合では、スリット幅を0.2mmから0.4mmに変えた際には、およそ3.35から3.76eVにかけての領域で、量子効率の値が大きくなっている。これに対して色ガラスフィルタの枚数を1枚から2枚へ変えた際の特性の変化はほとんど見られず、量子効率の対数の変化は最大で0.32となっている。(b)のPEでは、すべての測定条件で特性はほぼ一致している。色ガラスフィルタの枚数を1枚から2枚へ変えた際の量子効率の対数の変化は、光子エネルギーが3.65eVのときで0.23である。(c)のPETの場合には、スリット幅が0.2mmから0.4mmとなった際に、光子エネルギーが4.96eVから長波長側にかけて全体的に量子効率が上がっている。色ガラスフィルタの枚数を1枚から2枚へ変化させた際の量子効率の対数の変化は(a)のNylon 6と比較すると部分的に変化が大きくなっているところがある。その差が最大になるのは、照射光の光子エネルギーが3.88eVの時で、0.71である。

4.4 光強度による光電子放出の測定限界の変化

図6に、今回用いた3種の高分子試料について、光強度を変化させて光電子放出測定を行い、その測定限界となる照射光の光子エネルギーの値が光強度によりどのように変化したかを求めた結果を示す。横軸は、NDフィルタを使用しない場合の光強度を1とする規格化された光強度で示してあり、縦軸は測定限界となる照射光の光子エネルギーの値(単位:eV)である。この値は光電子放出特性が、ノイズレベルと交わる光子エネルギーの値として求めた。なお、この相対的な光強度が1となるとき、実際の光強度は、図2に示した光強度スペクトルのスリット幅が0.2mm、色ガラスフィルタが1枚のときの値に一致する。図中、PEについて光強度が1%のときの測定点がないが、これは、PEの測定では光強度が1%の時には、光電子放出特性がほぼノイズレベルと一致し、光電子放出測定における測定限界が求められなかったからである。この結果を見ると、光強度が増加するほど光電子放出の測定限界となる光子エネルギーの値が小さくなっていることがわかる。これは、光強度が増すことにより、S/N比が改善されたためである。従って、本測定では、照射光強度を増大させ、測定感度を上げた結果、UPSなど、ほかの測定法ではノイズレベルとなって測定がむづかしかった、浅い電子状態からの電子の放出を検出できるようになっていることがわかる。また、この結果では、照射光強度の増加に伴って光電子放出の測定限界となる光子エネルギーの値の低下の割合は小さくなっているおり、その値は一定の値に近づいていると

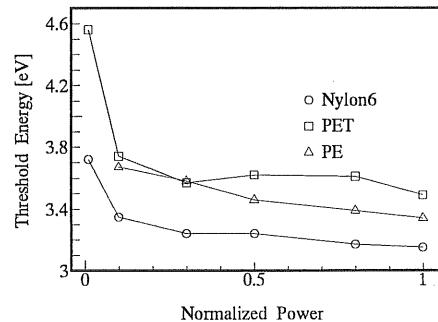


図6 光強度を変化させた時のしきい値の変化

Fig. 6 Variation of measured threshold energy of photoemission with the change of illumination power.

いえる。

5. 考察

5.1 短波長の迷光の影響

目的とする単色光の波長よりもさらに短波長の迷光を含んだ光を照射して光電子放出特性の測定を行った際には、ある波長において観察された電子の放出が、実際は短波長の迷光によって起こされたものであり、例えば真空準位から E_0 [eV] の深さの準位からの電子の放出と見られる結果が、実際はそれよりもさらに E_d だけ深い準位からのものである可能性が考えられる。著者らは普通光電子放出特性の測定を行う際には、色ガラスフィルタを1枚使用し、迷光を除去してきたが、本測定において色ガラスフィルタを2枚重ねて測定するということを行ったのは、このような迷光が光電子放出特性に影響を与えているか否かを確認するためである。

本測定では色ガラスフィルタは得ようとする単色光の波長(λ_0)に対して図7に示すような特性を有するものを選んでいる。従って、色ガラスフィルタを1枚から2枚へ変えることによって波長 λ_0 の光は大部分透過するのに対し、それよりも短波長の光は、1枚のときよりもさらに減衰することになる。この様子を図8に示す。この図は図2の光強度スペクトルのうちスリット幅0.2mm、色ガラスフィルタ1枚のデータに、図3の色ガラスフィルタの透過率を掛け合わせたものである。ここでもし、色ガラスフィルタを1枚使用して測定する際に、 λ_0 よりも短い波長の光によってのみ電子の放出が起きているか、あるいは λ_0 および短波長の光によって電子の放出が起こっているとすれば、色ガラスフィルタをさらに1枚重ねれば、短波長の迷光による電子の放出は波長 λ_0 の光が減衰されるよりも大きな割合で減少することになる。よって、色ガラスフィルタが1枚のときと2枚の

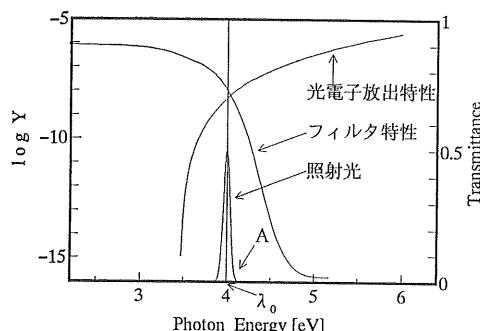


図 7 照射光、フィルタの特性、および光電子放出特性の関係

Fig. 7 Relation among the characteristics of color filter glass, photoemission and illuminating light.

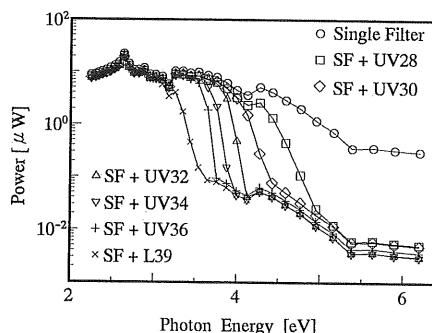


図 8 フィルタを2枚にしたときの光強度スペクトル

Fig. 8 Spectrum of illumination power when single and double filter glasses are used.

ときの結果を用いて光電子放出の量子効率を求め、その値が色ガラスフィルタ1枚のときと比較して2枚のときの方が小さいとすれば、そのとき得られた結果は迷光の影響を受けていることになり、2つの値がほぼ同じならば、迷光の影響はほとんど受けていないといえる。

例えばUV30の色ガラスフィルタを使用して測定を行うときについて考察する。表1に示した結果を見ると、この色ガラスフィルタにより波長280 nm以下の光は、 1.7×10^{-2} 減衰される。もし色ガラスフィルタを1枚使用して測定していた際にこのような波長成分の迷光による電子の放出が起っていたとすると、この電子の放出数は 1.7×10^{-2} に減少し、量子効率を計算すれば、色ガラスフィルタの枚数を2枚にすることにより、その値も 1.7×10^{-2} 減少することになる。従って、量子効率の対数は、 $\log 1.7 \times 10^{-2} = -1.77$ だから 1.77 だけ減少するはずである。しかしながら得られた結果を見ると、実際の変化量は図5に示した結果より、例えば波長320 nm(光子エネルギー3.88 eV)の時にすべての試料の

表 1 色ガラスフィルタの使用条件および吸収特性

Table 1 Color glass filter used and its absorption characteristic.

Wavelength [nm]	Filter	Threshold wavelength (λ_0) [nm]	Transmittance at λ_0
~290	None	—	—
300-310	UV28	240	1.7×10^{-2}
320-330	UV30	280	1.7×10^{-2}
340-350	UV32	300	1.1×10^{-2}
360-380	UV34	317	1.0×10^{-2}
390-410	UV36	330	1.2×10^{-2}
420~	L39	320	2.3×10^{-2}

平均で0.28であり、それだけの変化は認められないから、少なくともこの電子の放出は波長280 nm以下の迷光によってのみ引き起こされているということはない。

次に、より照射光の波長に近い波長の迷光について考察するため、逆に量子効率の差から、照射光(波長 λ_0)よりも短い波長の迷光(波長 λ_1)により光電子の放出が起きていると仮定し、その際の λ_1 の値が、最悪の場合でどのような値になるかを図5に示した光電子放出測定の結果より求める。これは以下のようにして求める。

モノクロメータの波長を λ_0 として測定を行った際に観察される電子の放出が、実際は波長 λ_1 ($\lambda_1 < \lambda_0$)の迷光により起こっているものと仮定する。このとき色ガラスフィルタの枚数が1枚のときの光子数および放出電子数をそれぞれ N_{p0} , N_{e0} とし、色ガラスフィルタが2枚のときの光子数および放出電子数をそれぞれ N_{p1} , N_{e1} とする。 T_0 を測定時に使用している色ガラスフィルタの波長 λ_0 における光の透過率、 T_1 を λ_1 における光の透過率とすると、色ガラスフィルタの枚数を1枚から2枚へ変えたときの量子効率の対数の差 Y_D は、

$$\begin{aligned} Y_D &= \log(N_{e0}/N_{p0}) - \log(N_{e1}/N_{p1}) \\ &= \log(N_{e0}/N_{p0}) - \log\{(T_1 \cdot N_{e0})/(T_0 \cdot N_{p0})\} \\ &= \log(T_0/T_1) \end{aligned} \quad (1)$$

となる。この式では、波長 λ_1 の光の強度が T_1 倍になり、その結果放出電子数も T_1 倍になるため、 $N_{p1}=T_0N_{p0}$ 、また、測定される光強度は迷光成分が極めて少ないとすると T_0 倍になっていると考えれば良いから、 $N_{p1}=T_0N_{p0}$ となることを利用している。

照射光に迷光が全く含まれていないならば、迷光と考えていた部分が波長 λ_0 の成分の一部であったと考えることができる。そうなると $T_1=T_0$ として良いから、差 Y_D は0となる。上式を変形すると、

$$T_1 = T_0/10^{Y_D} \quad (2)$$

となる。 T_0 の値は、図4の色ガラスフィルタの特性か

表 2 フィルタが 1 枚の時と 2 枚の時の量子効率の差

Table 2 Difference of quantum yield at single and double filters.

Filter	Wavelength [nm]	Photonenergy [eV]	Average difference in quantum yield	Transmittance at λ_0	Transmittance at λ_1	λ_1 [nm]	E_d [eV]
UV28	300	4.13	-0.0033	0.646	0.651	—	—
	310	4.00	-0.0467	0.720	0.802	—	—
UV30	320	3.88	0.2800	0.805	0.422	302	0.232
	330	3.76	0.0733	0.820	0.693	310	0.235
UV32	340	3.65	-0.1500	0.824	1.164	—	—
	350	3.54	-0.1100	0.873	1.125	—	—
UV34	360	3.44	-0.0167	0.820	0.852	—	—
	370	3.35	-0.0900	0.849	1.044	—	—

ら、また、 Y_D の値は光電子放出測定の結果から求められるから、この式より T_1 の値を求め、図 4 に示した色ガラスフィルタの特性からこの透過率となる波長を逆算すれば、これが λ_1 となる。

すべての試料について色ガラスフィルタの枚数が 1 枚の時と 2 枚のときの量子効率の対数の差を求め、これを平均し、上述した方法により、 λ_1 を求めた結果を表 2 に示す。これを見ると E_d の値が実際求められるのは UV30 を用いて測定を行う場合であり、その値は 320 nm の時が 0.232、330 nm の時が 0.235 となっている。UV30 以外の色ガラスフィルタを用いる波長での測定結果は、フィルタを 1 枚から 2 枚へ変化させてもその変化量が小さく、 E_d の値は求められない。ここで表中で、 λ_1 および E_d の値が横棒になっている欄があるが、これは T_0 よりも T_1 の方が値が大きくなってしまい、これらの値が求められなかったからである。このような結果となったのは測定誤差によるものと考えられ、この場合迷光の影響はほとんどないと考えられる。このことから、本測定において迷光の影響を受けているのは UV30 を用いている場合で、測定結果から求めた光電子放出におけるしきい値と実際のしきい値との間の誤差は、最大で 0.24 eV である。この誤差も、実際の測定では、この色ガラスフィルタを用いた測定点付近がしきい値である場合にのみ問題になるのであり、そのほかの場合にはほとんど影響がない。

この結果、本研究において観察された HOMO 準位よりもはるかに浅い電子状態の存在が確実なものとなつた。

5.2 単色光の波長幅の影響

図 3 に示した結果より、本測定で単色光を得るために用いたモノクロメータの出力光の波長幅は、300 nm の場合、スリット幅が 0.2 mm の時が半値幅が 0.027 eV、0.4 mm の時が同じく 0.046 eV であることはすでに述べた。

このことは、あるエネルギーの単色光を得ようとするときに、実際得られる光には、高エネルギー側について少なくとも半値幅の半分の幅にエネルギーが分布していることを示している。従って得られた光電子放出特性から求めた光電子放出の測定限界となる値は、最低この半値幅の半分の誤差が含まれることになる。ここで注意しなければならないのは、半値幅はあくまでもピーク値の半分となる点の幅ということであり、より強度が低い光は、より大きな幅で分布しているという点である。図 5(a)の Nylon 6 の結果で、光子エネルギーが低い領域で、スリット幅 0.2 mm の結果と、0.4 mm の結果を比較した際に、後者の方が量子効率が大きくなっているのはこの影響の可能性を考えられる。しかし、単純に照射光の単色性を比較したときにその半値幅の差は 0.019 eV であり、これから予想される変化よりも実際の変化が大きく、また、他の結果ではしきい値付近ではほとんど差がでていないことから、図 5(a)の Nylon 6 におけるこのような結果は、試料の状態のばらつきによるものである可能性の方が大きいと考えられる。

5.3 しきい値の信頼性

図 6 に示した結果を見ると、光電子放出の測定限界となる値は光強度が増すほど小さくなり、またその値は一定値に近づいているように見える。本測定において求められた光電子放出の測定限界となる値は、それぞれの試料の本測定法で検出しうる満たされた最も浅い電子状態の深さを示すものである。この値は、過去に UPS や放出電子を電流として検出した測定結果によるものより小さいものであるが、このことはこれら感度の問題で検出不可能であったものが、感度の向上により検出できるようになった結果と考えられる。本測定において求められた光電子放出の測定限界の値が、光強度を増すにつれて一定値に近づいているということは、検出しうる最も浅い電子状態の深さが、試料が本来有する最も浅い電子

状態の深さにはほぼ等しくなっているからであると考えられる。従って、本測定における光電子放出の測定限界となる光子エネルギーの値は、ほぼその試料における光電子放出のしきい値であるということができる。

6. 結 論

- 1) 本研究において光電子放出測定を行った際に、色ガラスフィルタの枚数を1枚から2枚へ変えてもその特性がほとんど変化しなかったことから、本測定の結果は、短波長の迷光の影響をほとんど受けていないといえる。
- 2) 本研究において、試料に照射する単色光を得るために用いているモノクロメータの出力光は、ある有限な波長幅を有する。従って、測定結果より得られる光電子放出のしきい値は、例えばモノクロメータのスリット幅が0.2 mm の時は半値幅の少なくとも半分の 0.014 eV, 0.4 mm の時は少なくとも 0.023 eV 程度、実際の光電子放出のしきい値から小さくなるような誤差を含んでいと考えられる。

3) 試料に照射する単色光の強度を変化させて測定を行い、光電子放出におけるしきい値の変化を求めた結果、光強度が増すほどその測定限界となる値は一定値に近づいており、従って得られたしきい値は、試料が本来有する満たされた最も浅い電子状態の深さをほぼ表しているものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) K. Seki, H. Tanaka, T. Ohta, Y. Aoki, A. Imamura, H. Fujimoto, H. Yamamoto and H. Inokuchi : *Physica Scripta*, 41 (1990) 167
- 2) H. Baessler : *Optical Techniques to Characterize Polymer Systems*, p. 115, Elsevier Science Publishers (1989)
- 3) D.T. Clark and D. Kilcast : *Nature Phys. Sci.*, 223 (1971) 77
- 4) D.K. Davies : *Brit. J. Appl. Phys.*, D2 (1969) 1533
- 5) W.D. Greason : *IAS '75 Annual*, 18-B (1975) 428
- 6) K.J. Less and E.G. Wilson : *J. Phys. C*, 6 (1973) 3110
- 7) Y. Murata : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 18 (1979) 1
- 8) K. Yanagida, O. Okada and K. Oka : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) 5603