

平成 14 年度  
卒業研究報告

題目

第一原理バンド構造計算による  
金属の仕事関数と実験との比較

---

指導教員

山本哲也教授

---

報告者

栗原孝洋

---

高知工科大学 電子・光システム工学科

## 目次

はじめに	1
0-1 背景	1
0-2 目的	2
<b>第1章 仕事関数とは</b>	<b>3</b>
1-1 概念	3
1-2 仕事関数の必要性	4
1-3 ショットキー接触	5
1-4 オーミック接触	9
1-5 ピンニング現象	11
<b>第2章 仕事関数の測定</b>	<b>13</b>
2-1 光電子放出	13
2-2 熱電子放出	14
<b>第3章 仕事関数の結晶面依存性</b>	<b>18</b>
3-1 表面原子密度	18
3-2 体心立方格子	18
3-3 面心立方格子	20
<b>第4章 仕事関数の計算</b>	<b>24</b>
4-1 モデルの構築とその計算方法	24
4-2 局所密度汎関数法	28
4-3 エネルギーダイアグラム	30
4-4 計算結果に対する考察	30
<b>第5章 まとめ</b>	<b>38</b>
おわりに	40
謝辞	41
参考文献	42

## はじめに

### 0 1 背景

物質には必ずバルク（物質内部）と表面あるいは界面とが存在し、その表面や界面には様々な現象が現れる。表面現象については例として、物質表面から電子が放出される現象である熱電子放出や光電子放出が挙げられる。熱電子放出は CRT（cathode ray tube）いわゆるブラウン管の電子銃において利用され、光電子放出はレーザ光計測・センサーなどに用いられる光電管として利用されている。そしてそれらの陰極（熱電子、光電子を放出する部分）材料における仕事関数が素子の消費電力や感度などを左右する。界面現象について例を挙げると、半導体デバイスとその金属の配線といった、金属/半導体界面における現象がある。それについては金属の仕事関数と半導体の仕事関数の大小関係が大きな意味を持つと言える。なぜなら、その大小関係によっては金属/半導体界面を流れる電流に抑制が加わるためである。つまり仕事関数がその界面の特性を決めるのである。このように仕事関数は物質の表面・界面現象に多大な影響を及ぼす重要な因子である。

仕事関数は物質の結晶面の方向に影響を受けることが知られている。それは、結晶面の方向によって表面の原子密度が異なることに関係しており、このことから仕事関数が物質表面の状態から強く影響を受けるということが分かる。しかし物質のなかには、それが表面の原子密度に依存しないものも存在する。これは非常に興味深いことであるが、その原因については現在においても課題となっている。仕事関数は物質の表面状態だけでなく、未だ解明されていない表面の性質をも映し出しているのである。

表面・界面現象を制御するためにも、また表面の性質を明らかにするためにも仕事関数の詳細なデータが必要である。しかしその仕事関数のデータについては、元素によってそのデータ量に偏りが見られるほか、同じ条件、同じ測定方法によるものを入手することは非常に困難である。さらに、結晶面方向における仕事関数のデータについても、同様のことが言えるのが現状である。

そこで実験とは独立に仕事関数に関する理論計算を行い、実験との比較をする。それはこれまでの描像に関する理論的な確証を得るとともに、実験の誤差による曖昧さを取り除くことができる。と同時に、新しい描像を必要とする課題を明確にすることができよう。仕事関数は、物質の表面や界面における現象の特性を決めると共に、物質表面の性質を反映することができる重要なパラメータであることは明らかであり、その計算によって得られた仕事関数およびその結晶面依存傾向は、今後の実験や研究において非常に重要なデータとなることは間違いない。

## 0 2 目的

仕事関数に関する基本的な事柄についてまとめ、理解を深める。室温（300K）において体心立方格子または面心立方格子構造をとる元素の、異なった結晶面における仕事関数について計算を行う。そしてそこから得た各元素の仕事関数から、その傾向について議論する。

# 第1章 仕事関数とは

## 1.1 概念

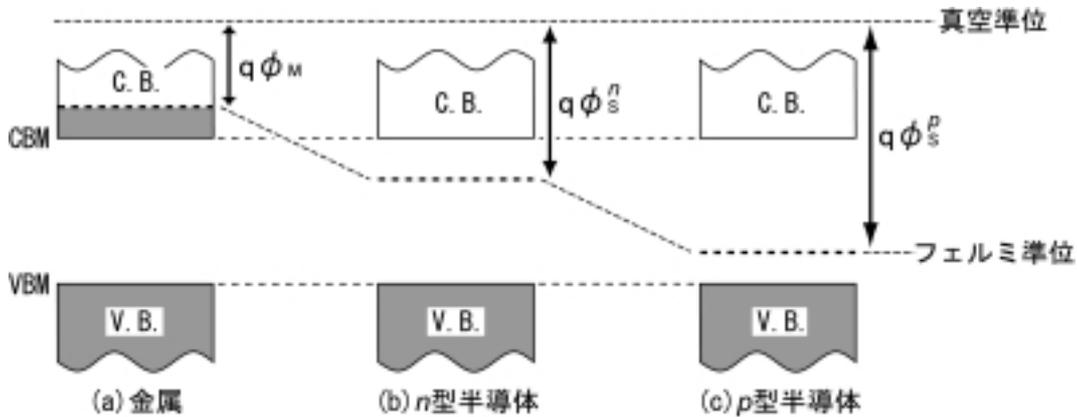


図1.1.1: 金属、 $n$ 型半導体および $p$ 型半導体のエネルギーバンド図

仕事関数とは、1個の電子をフェルミ準位から真空準位へ取り出すのに必要なエネルギーである。言い換えると、1個の電子を表面のすぐ外側に取り出すのに必要な最小のエネルギーである。そしてそれは $q$ で表され( $q$ は素電荷量)、単位は[eV]。図1.1.1は金属、 $n$ 型半導体および $p$ 型半導体のエネルギーバンド図であり、 $q\phi_M$ は金属の、 $q\phi_S^n$ は $n$ 型半導体の、そして $q\phi_S^p$ は $p$ 型半導体の仕事関数を表す。

ここで図1.1.1を見てもわかるように、半導体においてはフェルミ準位に電子が存在しない。半導体では、電子は平均してフェルミ準位に等しいエネルギーの位置から真空中に取り出されると考えられるので、フェルミ準位と真空準位との差を仕事関数と定義する。

電気陰性度の大きな元素ほど、その仕事関数は大きくなる傾向にあることも知られている。電気陰性度( $X$ とする)は、イオン化エネルギー $I_E$ (基底状態の原子から1個の電子を無限遠に引き離すために必要なエネルギー)と電子親和力 $E_a$ (中性原子と電子とが結合する際に放出されるエネルギー)との算術平均と定義され、次式で表される。

$$X = \frac{(I_E + E_a)}{2} \quad (1.1.1)$$

つまり言い換えると、電気陰性度は電子の出しにくさ(イオン化エネルギー)と電子のもらいにくさ(電子親和力)から評価した、原子の電子を引きつける力の目安である。このことから電気陰性度が大きい物質は、電子を引きつける力が

強いため、電子を取り去るのに要する最小のエネルギーである仕事関数も大きな値となるのである。図 1.1.2 にその仕事関数と電気陰性度との関係を示す。

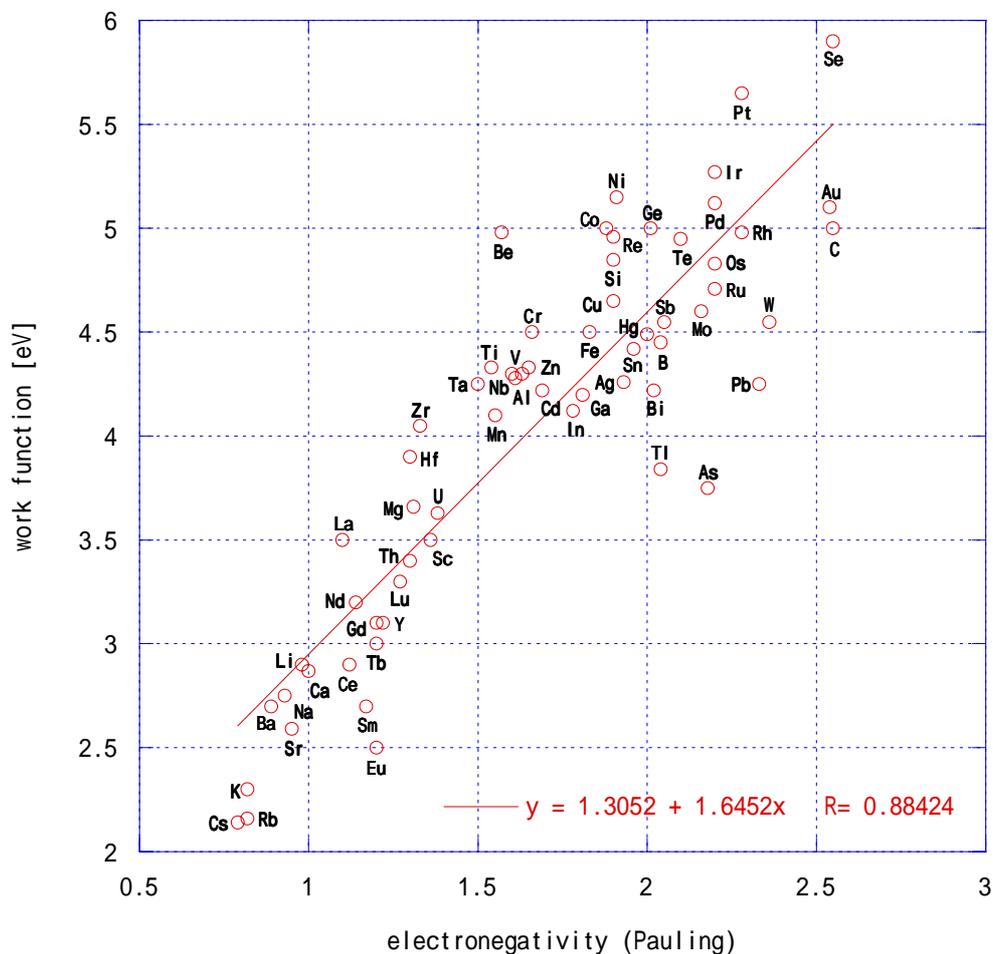


図1.1.2 : 仕事関数-電気陰性度特性

## 1 2 仕事関数の必要性

仕事関数はどのような時に必要とされるのであろうか。それについては例えば半導体の抵抗値を測定するために金属の電極を接触させる場合である。その時に電極の仕事関数の大きさによっては、整流性接触となり、正しい電流を得られない。その結果測定すべき抵抗値も誤った値となってしまうため、仕事関数を考慮して電極の種類を決定しなければならない。また、集積回路といったようにシステムを構成するときは、半導体デバイスと他のデバイスを金属電極で結線する必要がある。その場合には半導体デバイスに電流（信号）を出し入れすることから、印加電圧の

極性にかかわらず接触抵抗を無視できる金属/半導体接触の必要があり、この場合も仕事関数とその特性を決める。

このように仕事関数は、金属/半導体接触の特性を決める重要な因子であることがわかる。では金属と半導体を接触させるとどうなるのであろうか。それについては次に述べる。

### 1 3 ショットキー接触

ある条件において金属と半導体を接触させると、図 1.3.1 のような整流性を示すショットキー接触となる。図 1.3.2 は、金属と  $n$  型半導体および  $p$  型半導体とのショットキー接触を示したものである。図 1.3.2 において  $q$  を素電荷量、金属のフェルミ準位を  $E_F^M$ 、 $n$  型そして  $p$  型半導体のフェルミ準位をそれぞれ  $E_F^{nS}$ 、 $E_F^{pS}$  とする。また  $n$  型および  $p$  型半導体の電子親和力をそれぞれ  $q\chi_{nS}$ 、 $q\chi_{pS}$  また  $p$  型半導体のバンドギャップを  $E_g^p$ 、金属の仕事関数を  $q\phi_M$ 、 $n$  型、 $p$  型半導体の仕事関数をそれぞれ  $q\phi_S^n$ 、 $q\phi_S^p$  とする。

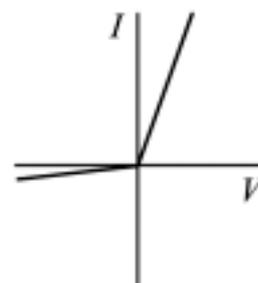


図1.3.1: 整流性における電流 ( $I$ ) - 電圧 ( $V$ ) 特性

ここでは金属/ $n$  型半導体接触を例に、ショットキー接触について説明する。図 1.3.2 の(a)は金属と  $n$  型半導体の接触前の図である。今、この金属と  $n$  型半導体との間には、

$$(E_F^M)_i < (E_F^{nS})_i \quad (1.3.1)$$

$$q\phi_M > q\phi_S^n \quad (1.3.2)$$

という関係が成り立っている。そしてこの後、この金属と  $n$  型半導体とを接触させた場合に起きる現象について述べる。

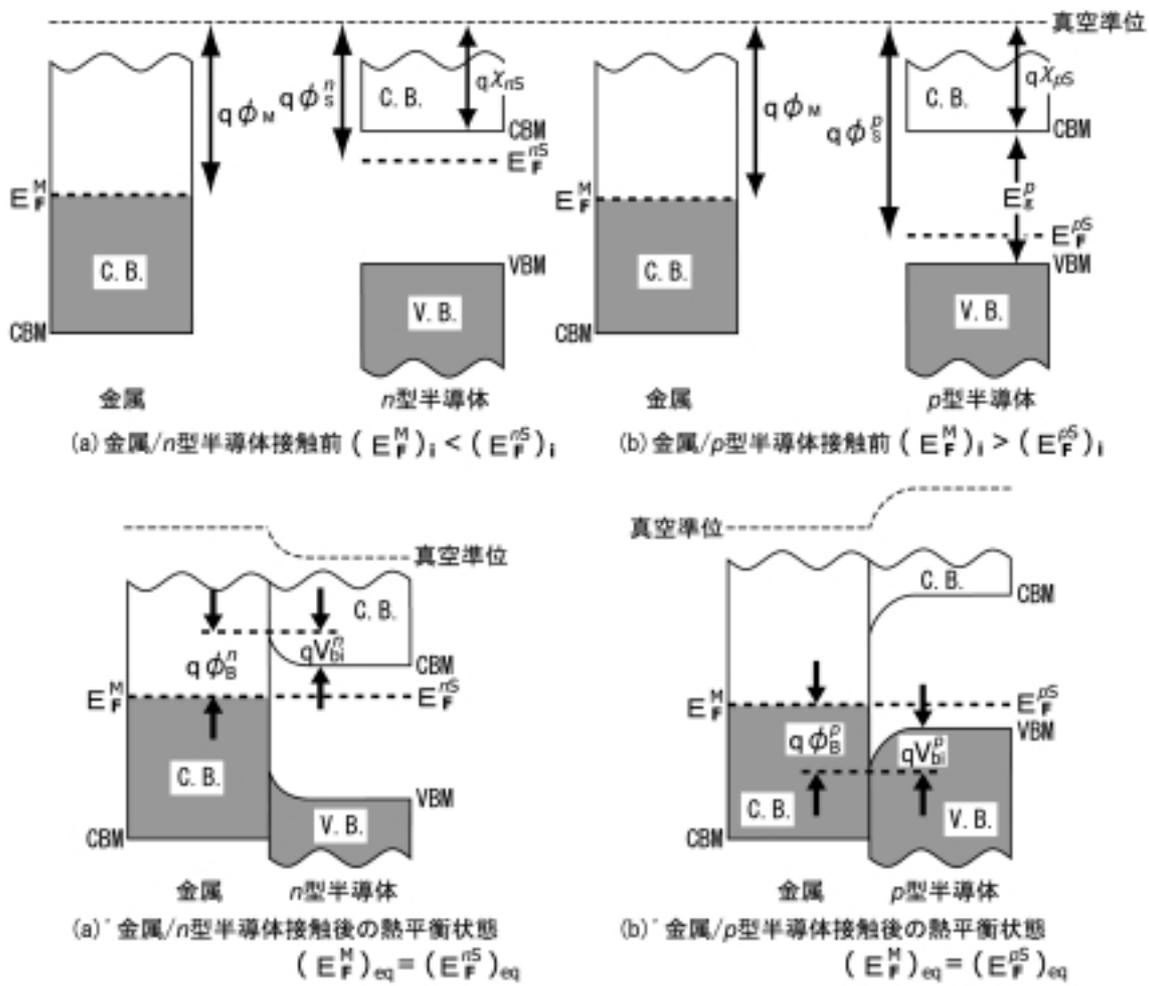


図1.3.2 : 金属と*n*型、*p*型半導体のショットキー接触

接触直後、まずフェルミ準位の大きさの違いによって電子の拡散が起こる。今、*n*型半導体のフェルミ準位のほうが金属のフェルミ準位よりも大きい、つまり *n* 型半導体のほうが電子の密度が高いため、*n* 型半導体の界面付近の電子が金属へと流れ込む。この電子の流れを拡散電流という。

電子の流出のため、*n*型半導体側の界面付近にはドナーイオン（プラスの電荷）が取り残される。一方で電子の流入のため、金属側の界面に電子が薄くシート状に分布する（マイナスの電荷）。その結果、*n* 型半導体側のドナーイオンと金属側の薄く分布した電子によって電界が生じ、この電界によってドリフト電流が流れる。このドリフト電流は、拡散電流とは逆向きに流れる。

拡散電流とドリフト電流の大きさが等しくなったときが熱平衡状態であり、その時の、金属と *n* 型半導体のフェルミ準位は等しい。図 1.3.2 の(a)'は、金属/*n* 型半導体接触後の熱平衡状態である。このときの金属と *n* 型半導体のフェルミ準位は

$$(E_F^M)_{\text{eq}} = (E_F^{nS})_{\text{eq}} \quad (1.3.3)$$

である。図 1.3.2 (a)'から分かるように、金属 /  $n$  型半導体界面には電子の移動を妨げるエネルギー障壁が存在する。 $n$  型半導体側から見たときのエネルギー障壁の高さ  $qV_{\text{bi}}^n$  は

$$qV_{\text{bi}}^n = q(\phi_M - \phi_S^n) \quad (1.3.4)$$

であり、金属側から見たときのエネルギー障壁の高さ  $q\phi_B^n$  (ショットキー障壁という) は、

$$q\phi_B^n = q(\phi_M - \chi_{rS}) \quad (1.3.5)$$

である。

また図 1.3.2.(b)のように

$$(E_F^M)_i > (E_F^{pS})_i \quad (1.3.6)$$

$$q\phi_M < q\phi_S^p$$

である金属と  $p$  型半導体を接触させると、図 1.3.2 (b)'のショットキー接触となる。考え方は上記の金属 /  $n$  型半導体と同じであるため説明は省略するが、その  $p$  型半導体側から見たときのエネルギー障壁の高さ  $qV_{\text{bi}}^p$  および金属側から見たときのエネルギー障壁高さ  $q\phi_B^p$  は、それぞれ

$$qV_{\text{bi}}^p = q(\phi_S^p - \phi_M) \quad (1.3.7)$$

$$q\phi_B^p = E_g^p - q(\phi_M - \chi_{pS}) \quad (1.3.8)$$

となる。

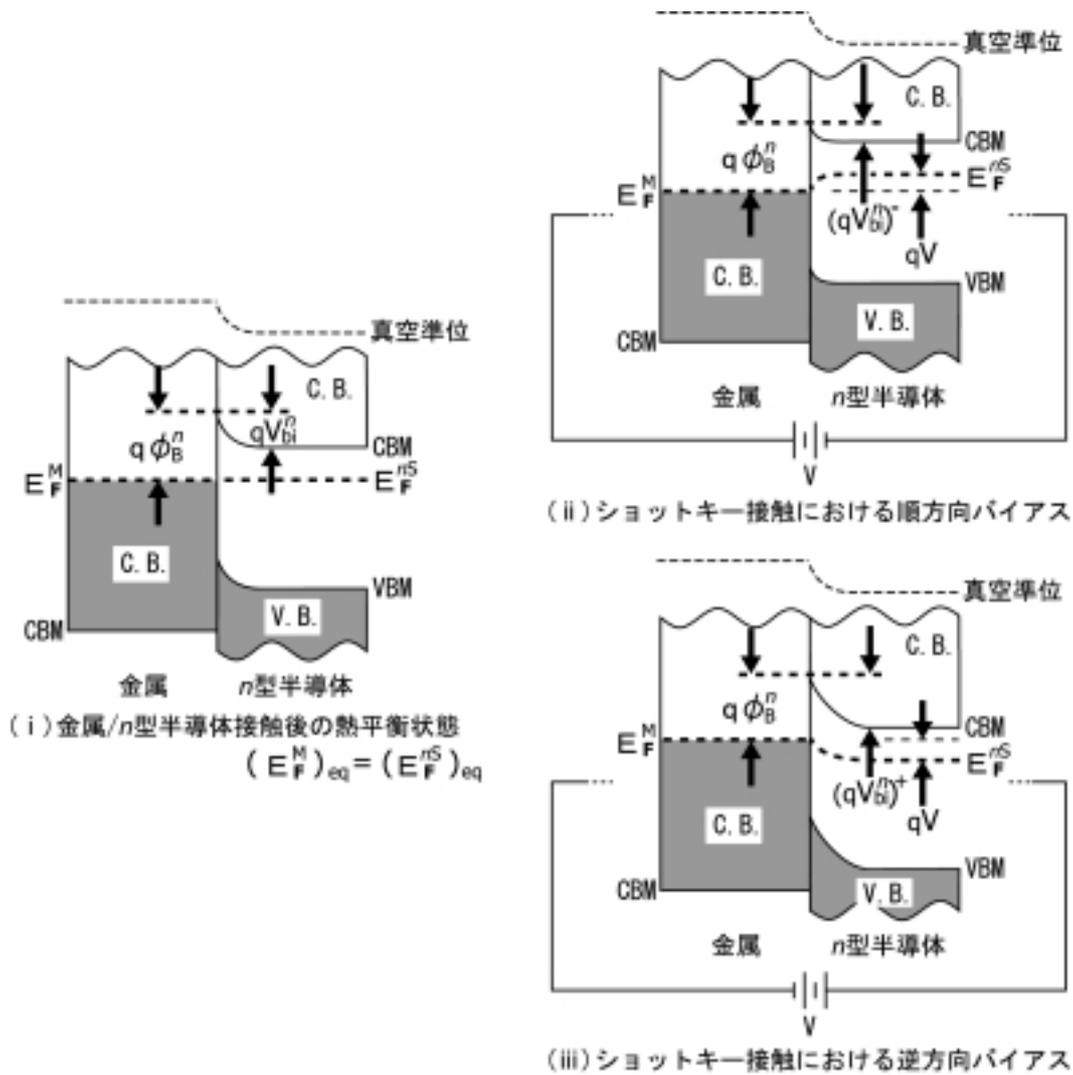


図1.3.3：金属/*n*型半導体ショットキー接触の電圧印可

次に金属/*n*型半導体接触を例に、ショットキー接触に電圧を印可した場合について述べる。

まず図1.3.3、(ii)のように、電圧  $V$  だけ順方向バイアスした場合、*n*型半導体の電子のポテンシャルエネルギーが  $qV$  だけ高くなる。するとフェルミ準位が  $qV$  だけ上昇する。その結果、*n*型半導体側から見たときのエネルギー障壁の高さ  $(qV_{bi}^n)^-$  は、

$$(qV_{bi}^n)^- = q(\phi_M - \phi_s^n) - qV \quad (1.3.9)$$

と熱平衡状態時よりも  $qV$  だけ減少し、拡散電流が増加する。一方金属側から見たときのエネルギー障壁の高さ  $q\phi_B^n$  は変わらないため、ドリフト電流も変化しない。よって拡散電流とドリフト電流との均衡は破れ、金属から *n*型半導体へと電流が

流れる。

次に、図 1.3.3,( )のように電圧  $V$  だけ逆バイアスした場合、 $n$  型半導体の電子のポテンシャルエネルギーは  $qV$  だけ低くなり、フェルミ準位が  $qV$  だけ下降する。

その結果、エネルギー障壁の高さ  $(qV_{bi}^n)^+$  は

$$(qV_{bi}^n)^+ = q(\phi_M - \phi_S^n) - qV \quad (1.3.10)$$

と熱平衡状態時よりも  $qV$  だけ増加し、拡散電流は減少する。一方金属側から見たときのエネルギー障壁の高さは、 $q\phi_B^n$  のままであるためドリフト電流は変化しない。よって  $n$  型半導体から金属へと微少な電流が流れる。

これらのことから、金属/ $n$  型半導体のショットキー接触は図 1.3.1 のような電流 - 電圧特性となる。

以上のことから金属/半導体接触が整流性のショットキー接触となる条件は、金属/ $n$  型半導体接触、金属/ $p$  型半導体接触ではそれぞれ

$$q\phi_M > q\phi_S^n \quad (1.3.11)$$

$$q\phi_M < q\phi_S^p \quad (1.3.12)$$

である。そして先にも述べたように半導体の抵抗値の測定において、この条件を満たすような電極を使用した場合、正しい電流値を得られず結果として正しい抵抗値を得ることができない。抵抗値の測定するときには、仕事関数に注意する必要がある。

## 1 4 オーミック接触

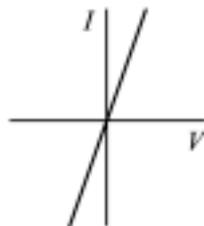


図1.4.1: 非整流性における電流( $I$ )-電圧( $V$ )特性

次に非整流性を示す金属/半導体接触について説明する。電流(信号)を出し入れする電極と半導体とは非整流性となる接触でなければならない。図 1.4.1 は非整流性における電流-電圧特性を示す。

ある条件において金属と半導体を接触させると、非整流性を示すオーミック接触となる。図 1.4.2 は、金属と  $n$  型半導体および  $p$  型半導体とのオーミック接触を示したものである。図 1.4.2 において金属のフェルミ準位を  $E_F^M$ 、 $n$  型そして  $p$  型

半導体のフェルミ準位をそれぞれ  $E_F^{nS}$ 、 $E_F^{pS}$  とする。また  $n$  型および  $p$  型半導体の電子親和力をそれぞれ  $q\chi_{nS}$ 、 $q\chi_{pS}$  また  $p$  型半導体のバンドギャップを  $E_g^p$ 、金属の仕事関数を  $q\phi_M$ 、 $n$  型、 $p$  型半導体の仕事関数をそれぞれ  $q\phi_S^n$ 、 $q\phi_S^p$  とする。

ここでは金属/ $n$  型半導体接触を例にオーミック接触について説明する。図 1.4.2 (a)は、金属と  $n$  型半導体の接触前の図であり、今この金属と  $n$  型半導体との間には、

$$(E_F^M)_i > (E_F^{nS})_i \quad (1.4.1)$$

$$q\phi_M < q\phi_S^n \quad (1.4.2)$$

という関係が成り立っている。そしてこの後、この金属と  $n$  型半導体とを接触させた場合に起きる現象について述べる。

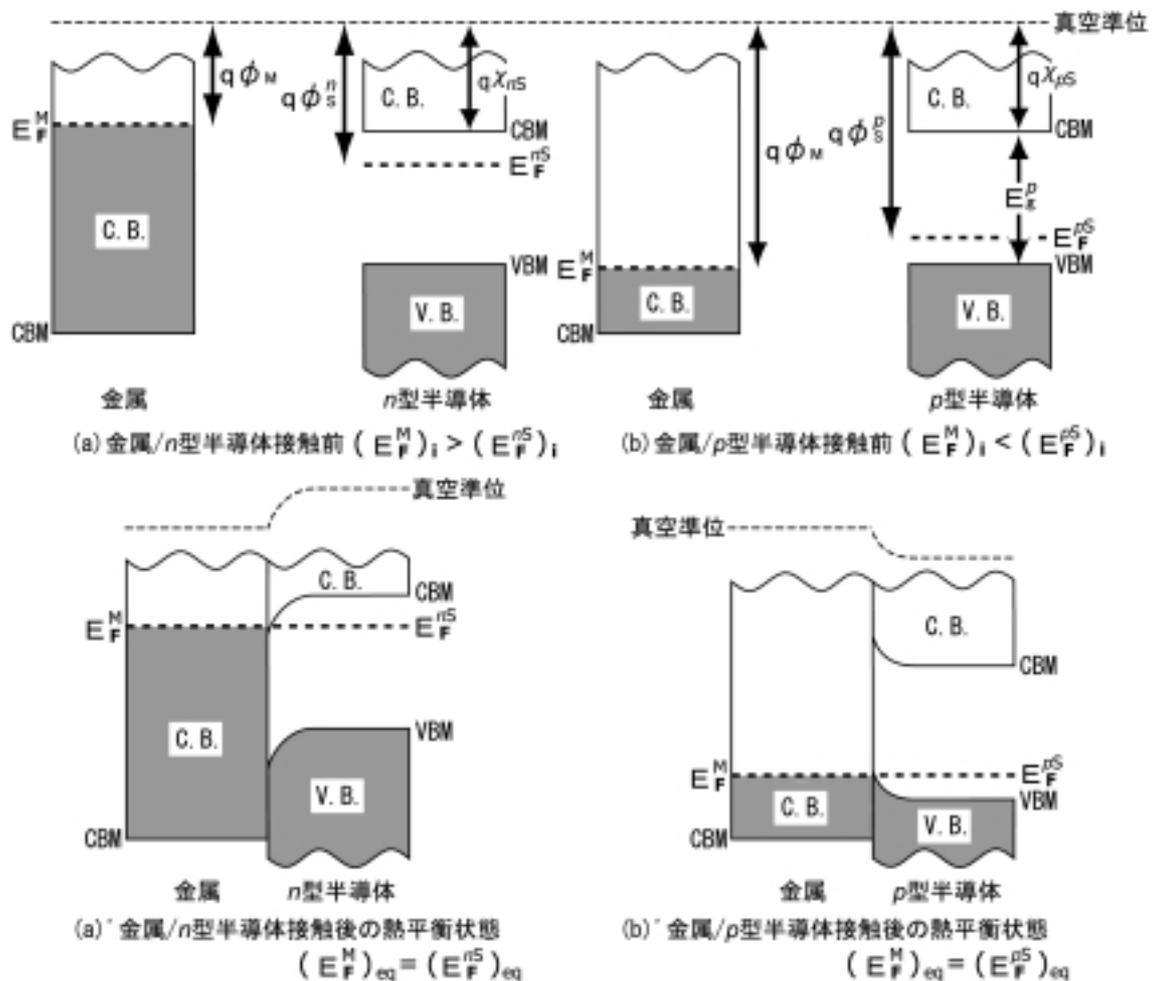


図1.4.2：金属と  $n$  型、 $p$  型半導体のオーミック接触

オーミック接触についても、考え方はショットキー接触と同じである。接触直後は、その界面における電子の密度勾配によって電子の拡散が起こる。この場合は金属のほうが電子の密度が高いため、金属から  $n$  型半導体へと電子が拡散する。そして界面において金属と  $n$  型半導体それぞれのフェルミ準位が一致、つまり

$$(E_F^M)_{eq} = (E_F^{nS})_{eq} \quad (1.4.3)$$

となった時点で電子の拡散は収まり、図 1.4.2,(a)'のような熱平衡状態となる。

この時、図 1.4.2,(a)'から分かるように金属・ $n$  型半導体双方の伝導帯が重なり、金属側・ $n$  型半導体側どちらから見ても電子の移動を阻害するエネルギー障壁が存在しない。よって外部からの電圧により、電子は自由に行き来することができる。

金属 / 半導体接合が非整流性を示すオーミック接触になる条件は、金属 /  $n$  型半導体接触、金属 /  $p$  型半導体接触についてそれぞれ

$$q\phi_M < q\phi_S^n \quad (1.4.4)$$

$$q\phi_M > q\phi_S^p \quad (1.4.5)$$

である。そしてこの条件を満たすような金属 / 半導体接合の場合、印加電圧の極性にかかわらず接触抵抗が無視できる。

## 1 - 5 ピンニング現象

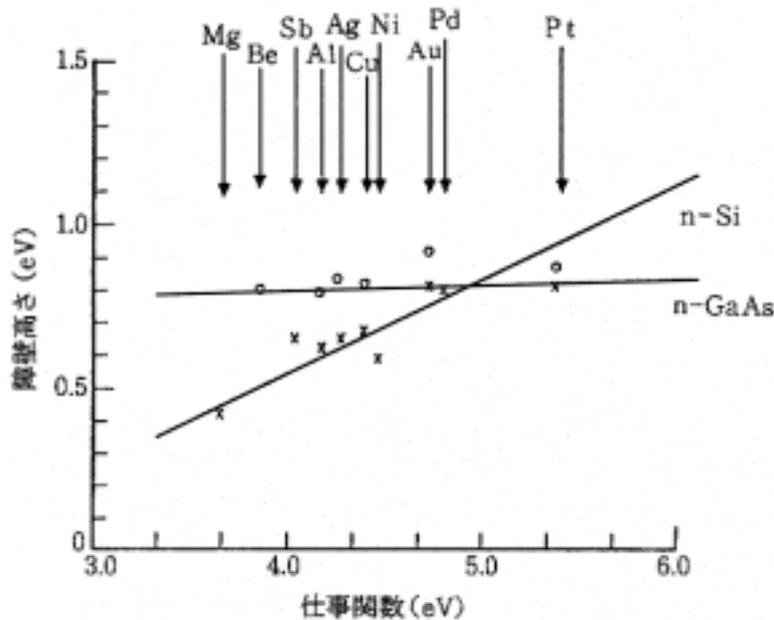


図1.5.1:ショットキー障壁高さの金属仕事関数依存性

図 1.5.1 は、Si と GaAs におけるショットキー障壁の高さの金属仕事関数依存性を示したものである。前述のように金属 /  $n$ 型半導体接触における理想的なショットキー障壁の高さは、

$$q\phi_{Bn} = q(\phi_M - \chi_{rS}) \quad (1.5.1)$$

であり金属の仕事関数によって大きく変化する。しかし、現実の金属 / 半導体界面では図 1.5.1 のように金属の仕事関数が変わっても障壁の高さはほとんど変化しない。これをピンニング現象（ピン止め効果）という。

今までにピンニング現象のメカニズム、ピンニング現象を引き起こす表面準位の起源をめくり様々なモデルが提唱されている。その1つである Bardeen の表面準位説を挙げる。半導体表面のフェルミ準位は高密度の表面準位により、金属との接触を形成する前からピンニングされている。そしてこの準位密度が十分大きいので、金属を接触させたことの影響は遮蔽(スクリーニング)されるというものである。しかしこのモデルも、これ以外のモデルも未だ定説とはなっておらず、ピンニング現象のメカニズムの解明については今後に残された課題となっている。（堂山昌男,高井 治『材料別接合技術データハンドブック 第 分冊』サイエンスフォーラム(1992)61 より引用）

## 第2章 仕事関数の測定

仕事関数の測定の際、最もよく行われた方法に光電子放出と熱電子放出がある。1888年にハルヴァックス(W.L.F.Hallwacks 独)が発見した光電子放出は、アインシュタイン(A.Einstein)の光量子仮説を証拠づけるものとして有名である。そして1884年エディソン(T.A.Edison 米)によって発見された熱電子放出については、リチャードソン(O.W.Richardson 英)が1900年から研究を行い、その業績から1928年にノーベル物理学賞を受けた。この光電子放出、熱電子放出から測定した仕事関数のデータも多く見られることから、第2章ではその2つの現象について触れる。

### 2-1 光電子放出

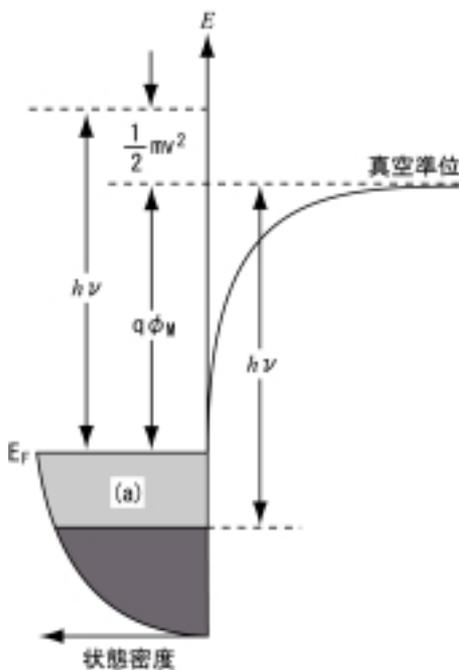


図2.1.1: 光電子放出

金属表面に光が当たると、表面近くの電子はその光のエネルギーを吸収する。そしてそのエネルギーが表面のエネルギー障壁を越えるほど大きくなると、電子(光電子)が表面から飛び出す。この現象を光電子放出といい、この光電子放出から物質の仕事関数を知ることができる。

光電子の運動エネルギーを  $\frac{1}{2}mv^2$ 、金属の仕事関数を  $q\phi_M$ 、そして入射光(振動数)のエネルギーを  $h\nu$  とすると、次の関係が成り立つ。

$$h\nu = q\phi_M + \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.1.1)$$

$h$ : プランク定数

$q$ : 素電荷量

$m$ : 電子の静止質量

図2.1.1はその光電子放出を示すものである。振動数  $\nu$  の入射光に対して(a)の領域にある電子が光電子放出に関与しうる。入射光のエネルギー  $h\nu$  は、まずフェルミ準位  $E_F$  付近にある電子のポテンシャルを真空準位まで引き上げるためのエネルギー  $q\phi_M$  として使用される。そして残りのエネルギーは、光電子として飛び出すための運動エネルギー  $\frac{1}{2}mv^2$  となる。

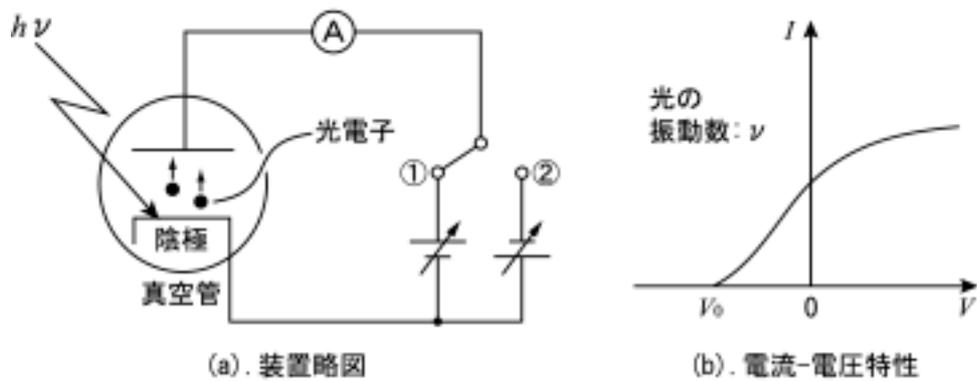


図2.1.2: 電圧と光電子

また図 2.1.2 は、光電子の測定装置とそれから得られる電流-電圧特性である。図 2.1.2.(a)においてスイッチを ① に入れた場合、光電子はその電圧により加速されるため陽極に到達できる光電子数は増加、その結果電流が増加する。またスイッチ ② を入れた場合、光電子はその運動を妨げられるため、陽極に到達する光電子数は減少、電流が減少する。そしてある電圧  $V_0$  になると光電子は、陽極に到達できなくなる。これは光電子の運動が電圧  $V_0$  によって相殺されたことを意味するため、

$$\frac{1}{2}mv^2 = qV_0 \quad (2.1.2)$$

という釣り合い関係が推測される。よって式(2.1.2)を式(2.1.1)に代入すると、

$$V_0 = \frac{h}{q}\nu - \phi_M \quad [\text{V}] \quad (2.1.3)$$

よって式(2.1.3)から仕事関数を得ることができる。

## 2 - 2 熱電子放出

金属を高温に加熱すると、その表面から電子(熱電子)が放射される。この現象を熱電子放出といい、物質の仕事関数を求める手段としても利用される。ここでは、その熱電子放出について述べる。

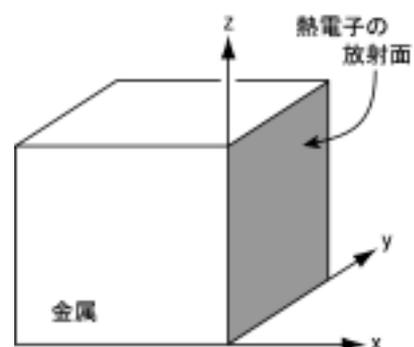


図2.2.1: 金属の熱電子放射面

熱電子が図 2.2.1 の  $y-z$  面から  $x$  方向へ放出されるとする。 $x, y, z$  方向の電子の速度を  $v_x, v_y, v_z$  とすると熱電子の電流密度  $J$  [ $A/m^2$ ] は

$$J = qn v_x \quad (2.2.1)$$

$n$  は表面から放射された電子の密度である。

金属内のエネルギー状態密度  $D(E)$  [ $1/Jm^3$ ] は

$$D(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} E^{1/2} \quad (2.2.2)$$

で与えられる。ただし電子のスピンを考慮し、1つの状態に2個電子が入るとして2倍してある。式(2.2.2)より、 $E$  と  $E+dE$  にある状態密度  $D(E)dE$  [ $1/m^3$ ] は、

$$D(E)dE = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} E^{1/2} dE \quad (2.2.3)$$

となる。ここで  $x, y, z$  方向の運動量  $p_x, p_y, p_z$  を導入すると、運動エネルギーの式は、

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{p^2}{2m} \quad (2.2.4)$$

と表される。これを用いて、式(2.2.3)を変形する。まず式(2.2.4)より

$$E^{1/2} = \frac{p}{\sqrt{2m}} \quad (2.2.5)$$

$$dE = \frac{p}{m} dp \quad (2.2.6)$$

が得られる。この2つの式(2.2.5),(2.2.6)を、式(2.2.3)に代入すると

$$D(E)dE = \frac{2}{h^3} 4\pi p^2 dp \quad (2.2.7)$$

ここで式(2.2.7)右辺の  $4\pi p^2 dp$  は、運動量空間内における  $p$  と  $p+dp$  との間の、球殻の体積 [ $kg^3 m^3 s^{-3}$ ] である。このことから  $2/h^3$  は、運動量空間内の状態密度

[ $kg^{-3} m^{-6} s^3$ ] の次元を持つ。(プランク定数  $h$  の次元は [ $Js$ ] = [ $kg m^2 s^{-1}$ ]) ここで、

球座標の体積素片と直角座標の体積素片が等しいとして

$$4\pi p^2 dp = dp_x dp_y dp_z \quad (2.2.8)$$

そして状態密度の式(2.2.7)右辺にフェルミ-ディラック分布関数をかけると、体積素片

$dp_x dp_y dp_z$  内の電子密度  $n(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z$  [ $1/m^3$ ] を得ることができる。

フェルミ-ディラック分布関数は

$$F(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1} \quad (2.2.9)$$

である。今、 $q\phi_M = E - E_F$  であり  $q\phi_M \gg kT$  であることから、

$$F(E) \cong \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (2.2.10)$$

よって電子密度は、

$$n(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = \frac{2}{h^3} \cdot \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dp_x dp_y dp_z \quad (2.2.11)$$

式(2.2.11)に、式(2.2.4)を代入すると、

$$n(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = \frac{2}{h^3} \cdot \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right) dp_x dp_y dp_z \quad (2.2.12)$$

を得る。

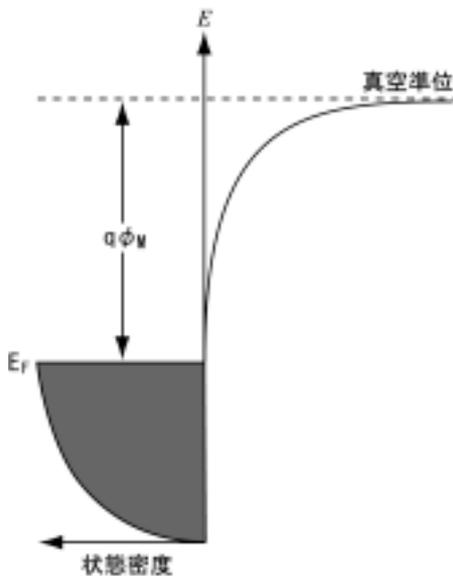


図2.2.2: 金属のエネルギーモデル

ここで熱電子に寄与できるのは、 $q\phi_M + E_F$  以上のエネルギーを有する電子である。そこで  $x$  方向の運動量の下限を

$$p_x = \sqrt{2m(q\phi_M + E_F)} \quad (2.2.13)$$

とし、式(2.2.12)に  $q$  および

$$v_x = \frac{p_x}{m} \quad (2.2.14)$$

をかけ運動量空間内で積分すると式(1)より、金属表面から放出される熱電子による電流密度  $J$  を得ることができる。

$$J = \frac{2q}{h^3 m} \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) \int_{\sqrt{2m(q\phi_M + E_F)}}^{+\infty} p_x \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT}\right) dp_x \\ \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_y^2}{2mkT}\right) dp_y \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_z^2}{2mkT}\right) dp_z \quad (2.2.15)$$

上式の  $p_y$  と  $p_z$  に関する積分は、公式

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{a}\right) dx = \sqrt{\pi a} \quad (2.2.16)$$

を用いると

$$J = \frac{4\pi q k T}{h^3} \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) \int_{\sqrt{2m(q\phi_M + E_F)}}^{+\infty} p_x \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT}\right) dp_x \\ = \frac{4\pi q k T}{h^3} \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) \left[ -mkT \cdot \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT}\right) \right]_{\sqrt{2m(q\phi_M + E_F)}}^{+\infty} \\ = \frac{4\pi q m (kT)^2}{h^3} \exp\left(-\frac{q\phi_M}{kT}\right) \quad (2.2.17)$$

そして式(2.2.17)を書き直すと

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{q\phi_M}{kT}\right) \quad (2.2.18)$$

$$A = \frac{4\pi q m k^2}{h^3} = 1.20 \times 10^6 \text{ [A/m}^2 \text{K}^2]$$

式(2.2.18)を熱電子放出に対するリチャードソン-ダッシュマンの式という。また、 $A$  をリチャードソン定数と呼ぶ。

このリチャードソン-ダッシュマンの式より、

$$\frac{J}{T^2} = A \exp\left(-\frac{q\phi_M}{kT}\right) \\ \ln\left(\frac{J}{T^2}\right) = \left(-\frac{q\phi_M}{k}\right) \frac{1}{T} + \ln A \quad (2.2.19)$$

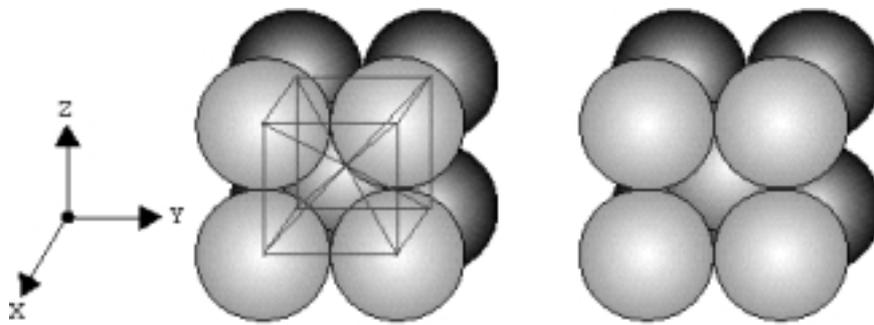
式(2.2.19)から分かるように横軸を  $1/T$ 、縦軸を  $\ln(J/T^2)$  としてデータをプロットすると、仕事関数  $q\phi_M$  はグラフの傾きとして得ることができる。

### 第3章 仕事関数の結晶面方向依存性

#### 3 1 表面原子密度

仕事関数は、電子ひとつを原子核とのクーロン引力の影響を受けなくなるまで引き離すのに必要なエネルギーであることから物質の表面における原子密度が仕事関数に影響することが予想される。その確認は第4章で確かめるとして、ここでは原子の球状モデルを用いて体心立方格子と面心立方格子の(110)面、(100)面、そして(111)面における表面原子密度を求める。

#### 3 2 体心立方格子



<http://www.zaiko.kyushu-u.ac.jp/~watanabe/AtomStr1.html>

図3.2.1:体心立方格子

体心立方格子 (body-centered cubic structure 以下 bcc と略記する) 構造について述べる。その bcc 構造を図 3.2.1 に示す。波動関数の球対称近似のため、原子を剛体球として表したものである。室温(300K)においてこの構造をとる元素は、Li,Na,K,V,Cr,Fe,Rb,Mo,Cs,Ba,Eu,Ta,W,Fr,Ra である。

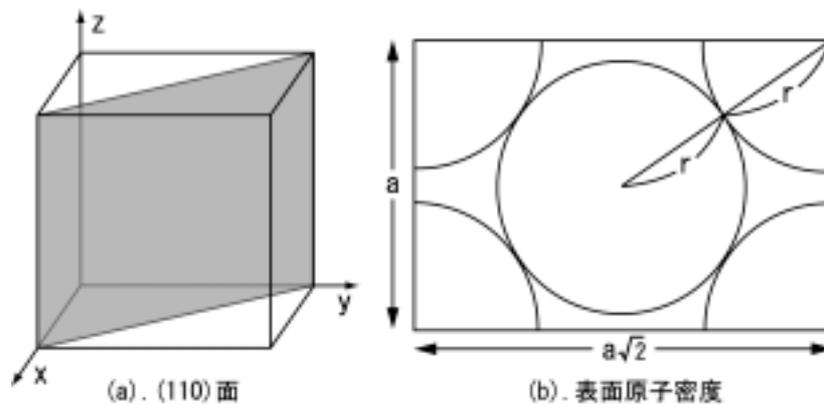


図3.2.2: bcc構造における(110)面

図 3.2.2 は bcc 構造の(110)面である。図のように格子定数を  $a$ 、原子間距離の半분을  $r$  とすると、

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4} a \quad (3.2.1)$$

このとき、原子の占める面積  $S_{\text{atom}}^{(110)}$  は

$$S_{\text{atom}}^{(110)} = 2\pi r^2 = \frac{3}{8} \pi a^2 \quad (3.2.2)$$

となり、(110)面の面積  $S_{(110)}$  は  $\sqrt{2} a^2$  であるから、(110)面表面の原子密度  $\sigma_{(110)}$  は

$$\sigma_{(110)} = \frac{S_{\text{atom}}^{(110)}}{S_{(110)}} = \frac{3\sqrt{2}}{16} \pi \quad (3.2.3)$$

よって表面上を原子が占める割合は、83.3%である。

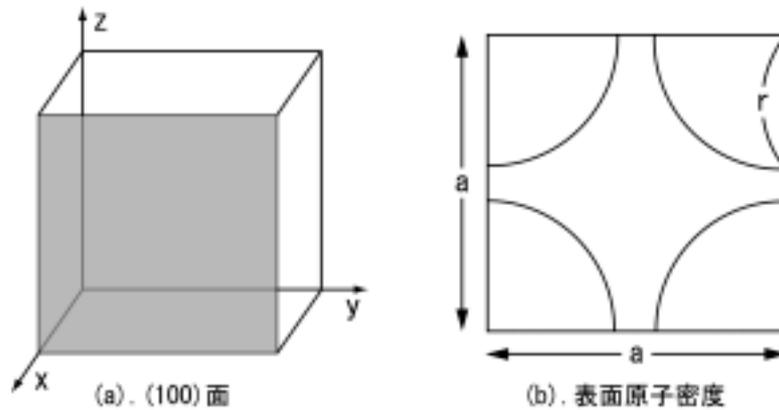


図3.2.3: bcc構造における(100)面

上の図 3.2.3 は bcc 構造の(100)面である。この表面における原子の面積  $S_{\text{atom}}^{(100)}$  は、式(3.2.1)を用いて

$$S_{\text{atom}}^{(100)} = \pi r^2 = \frac{3}{16} \pi a^2 \quad (3.2.4)$$

(100)面の面積  $S_{(100)}$  は  $a^2$  であるから(100)面表面の原子密度  $\sigma_{(100)}$  は、

$$\sigma_{(100)} = \frac{S_{\text{atom}}^{(100)}}{S_{(100)}} = \frac{3}{16} \pi \quad (3.2.5)$$

よって表面上を原子が占める割合は、58.9%である。

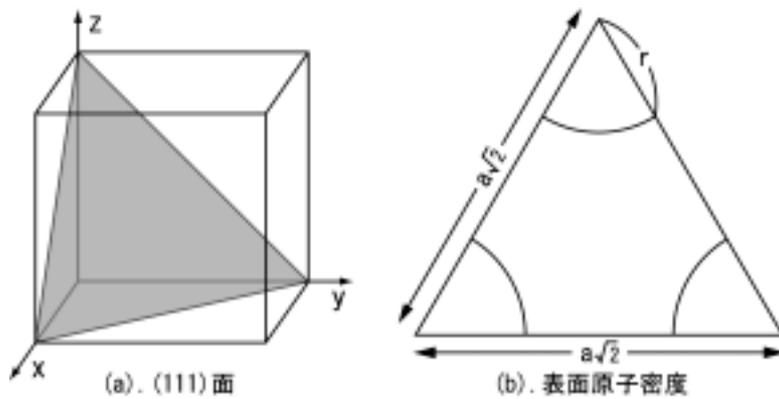


図3.2.4: bcc構造における(111)面

上の図 3.2.4 は bcc 構造の(111)面である。この表面の原子の面積  $S_{\text{atom}}^{(111)}$  は、式(3.2.1)を用いて

$$S_{\text{atpm}}^{(111)} = \frac{1}{2} \pi r^2 = \frac{3}{32} \pi a^2 \quad (3.2.6)$$

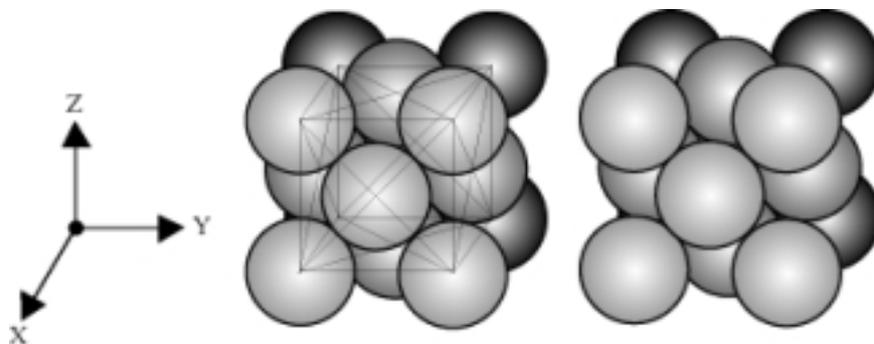
(111)面の面積  $S_{(111)}$  は  $\frac{\sqrt{3}}{2} a^2$  であるから、(111)面表面の原子密度  $\sigma_{(111)}$  は、

$$\sigma_{(111)} = \frac{S_{\text{atom}}^{(111)}}{S_{(111)}} = \frac{\sqrt{3}}{16} \pi \quad (3.2.7)$$

表面上を原子が占める割合は、34.0%である。

このように bcc 構造における表面原子密度は、波動関数の球対称近似においては (110)面 > (100)面 > (111)面 であることが分かる。

### 3 3 面心立方格子



<http://www.zaiko.kyushu-u.ac.jp/~watanabe/AtomStr1.html>

図3.3.1: 面心立方格子

次に、面心立方格子 (face-centered cubic structure 以下 fcc と略記する) 構造

について述べる。その fcc 構造を図 3.3.1 に示す。波動関数の球対称近似のため、原子を剛体球として表したものである。室温(300K)においてこの構造をとる元素は、Al, Ca, Ni, Cu, Sr, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Pb である。

(表面原子密度の導出方法は bcc 構造と同じであるため、計算式は省略する)

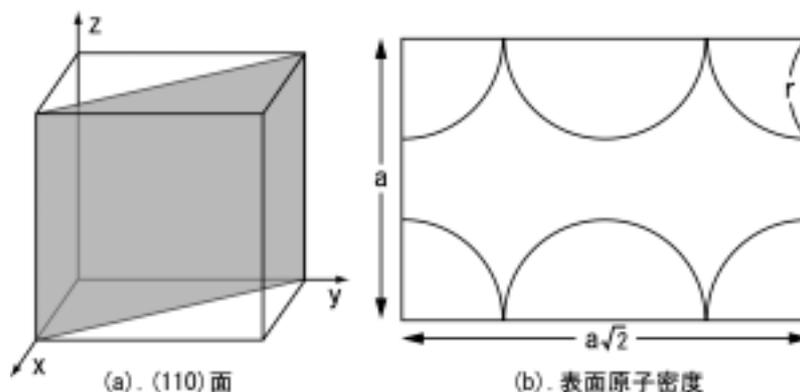


図3.3.2: fcc構造における(110)面

図 3.3.2 は fcc 構造の(110)面である。この(110)面の表面原子密度  $\sigma_{(110)}$  は、

$$\sigma_{(110)} = \frac{\sqrt{2}}{8} \pi \quad (3.3.1)$$

よって表面上を原子が占める割合は、55.5%である。

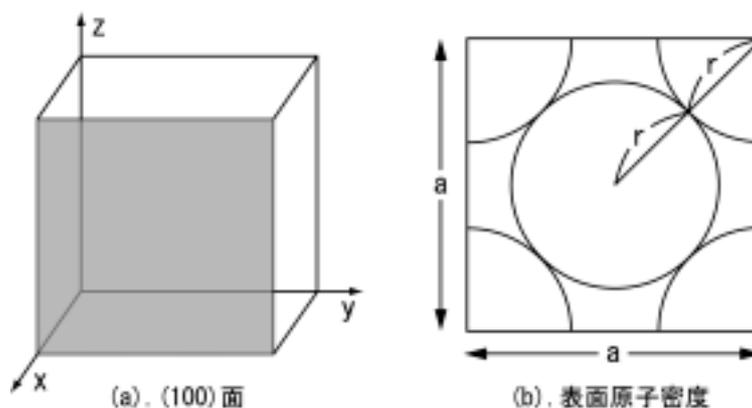


図3.3.3: fcc構造における(100)面

図 3.3.3 は fcc 構造の(100)面である。この(100)面の表面原子密度  $\sigma_{(100)}$  は、

$$\sigma_{(100)} = \frac{1}{4} \pi \quad (3.3.2)$$

よって表面上を原子が占める割合は、78.5%である。

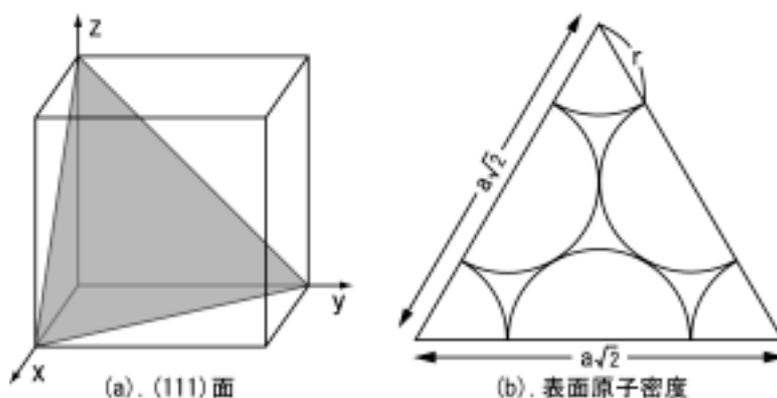


図3.3.4: fcc構造における(111)面

図 3.3.4 は fcc 構造の(111)面である。この(111)面の表面原子密度  $\sigma_{(111)}$  は、

$$\sigma_{(111)} = \frac{\sqrt{3}}{6} \pi \quad (3.3.3)$$

表面上を原子が占める割合は、90.6%である。

このように fcc 構造における表面原子密度は、波動関数の球対称近似においては (111)面 > (100)面 > (100)面 であり、ちょうど bcc 構造における大小関係とは逆の関係となっていることが分かる。

元素	電気陰性度 (Pauling's)	結晶構造	仕事関数 [eV]			結晶面依存	参考文献
			(110)	(100)	(111)		
K	0.82	bcc	2.55	2.40	2.15	○	16
Nb	1.6	bcc	4.87	4.02	4.36	×	17
Mo	2.16	bcc	4.95	4.53	4.55	×	18
			4.95	4.53	4.36	○	19
W	2.36	bcc	5.85	4.82	4.41	○	20
			5.25	4.63	4.47	○	21
			4.68	4.56	4.39	○	22
Al	1.61	fcc	4.06	4.41	4.24	×	23
Cu	1.90	fcc	4.48	4.59	4.98	○	24
			4.48	4.59	4.94	○	25
Ni	1.91	fcc	4.65	5.30	5.40	○	26
			5.04	5.22	5.35	○	27
Ag	1.93	fcc	4.52	4.64	4.74	○	28
Pd	2.20	fcc	5.20	5.65	5.95	○	26
Au	2.54	fcc	5.37	5.47	5.31	×	29

表3.3.5:それぞれの結晶面における仕事関数の実測データ

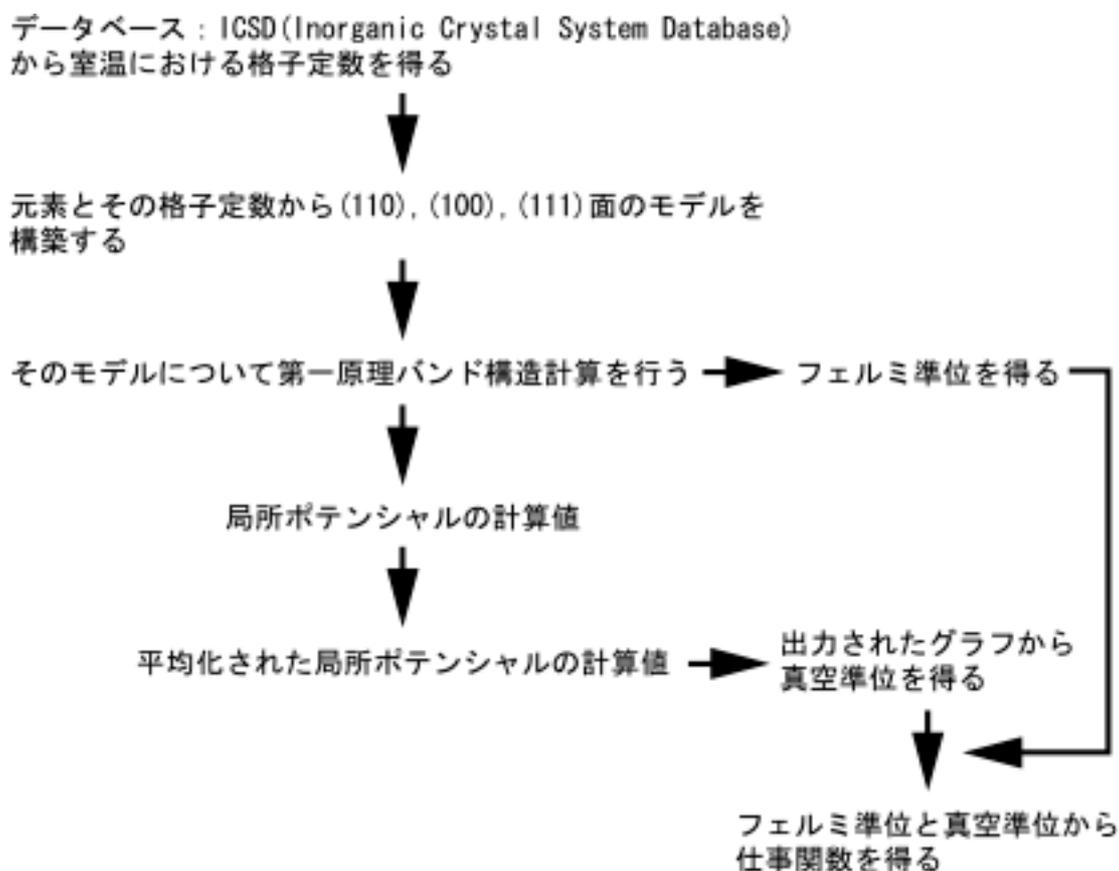
物質の表面は、その結晶面方向によって原子の密度が異なることが明らかとなった。そして表 3.3.5 は、bcc 構造または fcc 構造をとる元素の結晶面依存性を示す仕事関数の実測データである。この表 3.3.5 を見ると、その多くは仕事関数が表面の原子密度に依存している(表 3.3.5 では第7列目で“ ”と記す)しかし、

Nb,Al,Auなどはそれに当てはまらない(表 3.3.5 では第 7 列目で“ x ”と記す)という結果である。

第 4 章で、仕事関数の計算プロセスとその計算結果について述べる。そして表 3.3.5 の実測データとの比較およびそれ以外の元素における仕事関数の結晶面依存性について検討する。

## 第4章 仕事関数の計算

以下に仕事関数を得るまでのフローチャートを示す。第4章は、このフローチャートに沿ったかたちで説明していくことにする。



### 4 1 モデルの構築とその計算方法

室温(300K)において bcc 構造および fcc 構造をとる金属について、その(110)面、(100)面、(111)面の仕事関数を計算する。計算には Prof.Dr.Juergen Hafner によるソフトウェア“VASP”を用いる。(VASP 詳細 <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>)

先に示したように、まず ICSD から得た格子定数をもとに図 4.1.1、図 4.1.2 のような表面モデルを作成する。このような表面モデルは、スラブモデルと言われる。表 4.1.3 にその使用した実験値である格子定数(300K)をまとめた。このスラブモデルは、 $x, y, z$  軸方向について周期的境界条件となっているため、原子層( $x-y$  平面)は5層となる。そしてその原子層に挟まれた何も存在しない空間が真空層である。この表面モデルを用いて計算を行う。

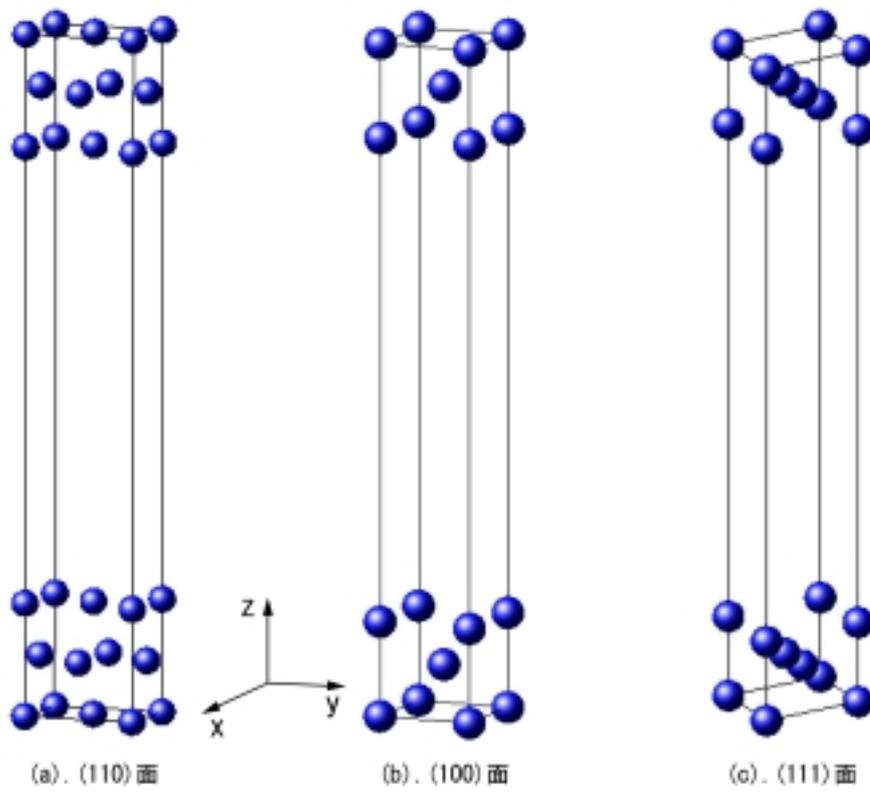


図4.1.1: bcc構造のスラブモデル

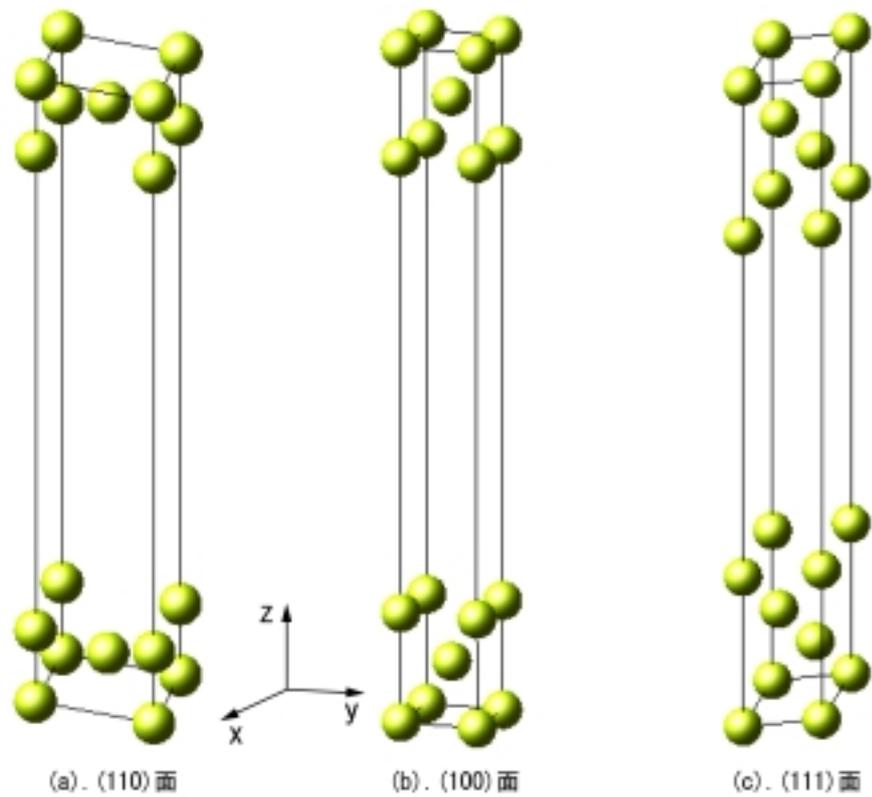


図4.1.2: fcc構造のスラブモデル

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
周期	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII			I B	II B	III B	IV B
1	H													
2	3 Li bcc 3.5092	4 Be hcp	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">           原子番号  <b>元素名</b>            結晶構造            格子定数[Å]*         </div>										5 B rhomb.	6 C diamond
3	11 Na bcc 4.235	12 Mg hcp											13 Al fcc 4.04975	14 Si diamond
4	19 K bcc 5.328	20 Ca fcc 5.5884	21 Sc hcp	22 Ti hcp	23 V bcc 3.0258	24 Cr bcc 2.88494	25 Mn cubic	26 Fe bcc 2.886	27 Co hcp	28 Ni fcc 3.5157	29 Cu fcc 3.613	30 Zn hcp	31 Ga orth.	32 Ge diamond
5	37 Rb bcc 5.697	38 Sr fcc 6.076	39 Y hcp	40 Zr hcp	41 Nb bcc 3.3	42 Mo bcc 3.1451	43 Tc hcp	44 Ru hcp	45 Rh fcc 3.8031	46 Pd fcc 3.9	47 Ag fcc 4.0855	48 Cd hcp	49 In tetr.	50 Sn diamond
6	55 Cs bcc 6.141	56 Ba bcc 5.01	*	72 Hf hcp	73 Ta bcc 3.3058	74 W bcc 3.16475	75 Re hcp	76 Os hcp	77 Ir fcc 3.8394	78 Pt fcc 3.9231	79 Au fcc 4.0796	80 Hg rhomb.	81 Tl hcp	82 Pb fcc 4.9506
7	87 Fr bcc	88 Ra bcc	**	* 格子定数データの出典は、参考文献に記述する										

表4.1.3: 計算対象とその格子定数

計算ではまず、第一原理バンド構造計算からフェルミ準位が導出される。そして次に局所ポテンシャルの計算が行われる。その計算では電子を  $z$  軸方向に移動させた場合に、その電子が感じるポテンシャルが導出されるのである。

その計算方法について述べる。使用する“VASP”は密度汎関数法を用いた平面波-擬ポテンシャル法バンド構造計算プログラムである。擬ポテンシャル法の長所としては、

- ・ 擬ポテンシャルは浅く、なめらかであるため擬波動関数は少ない基底状態で展開できる
- ・ 全エネルギー計算における frozen-core 近似：擬ポテンシャル理論では、原子の置かれた環境に応じて、内殻状態が変化することは無視する。この近似は厳密には正しくないが、内殻状態の変化による価電子状態の変化をセルフコンシステントに考慮すれば、全エネルギーに対しては内殻状態の一次の変化分は完全に打ち消される
- ・ 系の全エネルギーの計算から構造の安定性などを議論する際、内殻電子までを含める計算であれば有効数字 8 桁の全エネルギー計算となる。しかし frozen-core 近似を用いて価電子だけを考えた計算であれば、有効数字 5 桁の計算ですむ

- ・ 相対論的効果：重い元素においても価電子状態については  $r > r_c$  ( $r_c$  は適当な内殻領域の半径) での相対論的効果は小さい。すなわち  $r > r_c$  に限ればディラック方程式はシュレーディンガー方程式で近似できる。したがって擬ポテンシャルを作る段階で相対論的効果を押し込めることにより、具体的な応用の段階ではシュレーディンガー方程式を解くだけで相対論的効果を反映することが可能である

そして擬ポテンシャルを求めるには、孤立原子の計算において次の4つの要請を置く。

- I. 価電子状態の固有エネルギーが正しく与えられる
- II. 価電子状態の擬波動関数はノードレスである
- III.  $r > r_c$  では擬波動関数は真の波動関数と振幅まで一致する。言い換えれば規格化された場合には、真の波動関数と擬波動関数の内殻領域でのノルム (波動関数の2乗の  $r < r_c$  での積分値) が一致する
- IV.  $r > r_c$  での波動関数の対数微分のエネルギー微分が擬波動関数と真の波動関数で一致する

と の要請は次の恒等式を通して関連していることは興味深い。

$$-\frac{1}{2} \left[ (rR_l)^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln R_l \right]_{r=R} = \int_0^R R_l^2 r^2 dr \quad (4.1.1)$$

すなわち、 $r < r_c$  でのノルムが保証されておれば、対数微分のエネルギー微分も正しく与えられるのである。 と は擬ポテンシャルの transferability についての重要な要請になっている。

非経験的擬ポテンシャルの具体的な作成手順の大筋を述べると、

- I. 価電子も含めた全電子系について、原子の電子状態をセルフコンシステントに求め、1電子ポテンシャル  $V(r)$  を得る
- II.  $V(r)$  の原点での特異性を除くように適当な変換を行う。変換されたポテンシャル  $\hat{V}(r)$  のもとでは、要請 ~ が満足されていなくてはならない。特に、 $\hat{V}(r)$  は各運動量依存性を持つが、エネルギー依存性があってはならない。ポテンシャルがエネルギーによらずと式(4.1.1)は成立しない。
- III. 価電子の電子分布からのクーロンポテンシャルと交換・相関ポテンシャルを  $\hat{V}(r)$  から抜き去り、イオンコアだけからの擬ポテンシャル

$V_{ps}^{ion}$  を作る。

擬ポテンシャル法は、一般の形状のポテンシャルを扱うことができ、価電子だけが寄与する問題を扱う場合には FLAPW 法に勝るとも劣らない精密な計算が可能である。(寺倉清之, 浜田典昭 『バンド計算法の最近の発展( )』固体物理, Vol.19, No.8(1984)452-454 より引用)

計算では GGA(一般化密度勾配補正)および PAW(Projector Augmented Wave)法を使用し、k 点のサンプリングを  $6 \times 6 \times 2$  ( : x y z ) とする。

そして次は、ポテンシャルの計算値を得るための局所密度汎関数法について述べる。

## 4 2 局所密度汎関数法

仕事関数の計算において、局所密度汎関数法 (Local Density Approximation) が使用されている。ここではその LDA について簡単に説明しておく。

N 電子系の基底状態における電子密度分布  $n(\mathbf{r})$  は、基底状態の波動関数を  $\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  とすると

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} |\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (4.2.1)$$

で表される。r は位置を表すベクトルである。そして、 $n(\mathbf{r})$  の汎関数で表される基底状態の全エネルギー  $E_{\text{TOT}}[n(\mathbf{r})]$  は

$$E_{\text{TOT}}[n(\mathbf{r})] = \sum_{n\mathbf{k}} \int \phi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{e^2 n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] \quad (4.2.2)$$

$\phi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$  : 波動関数  $\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  の複素共役

m : 電子の静止質量 ( $= 9.109 \times 10^{-31}$  kg)

$V(\mathbf{r})$  : 電子のポテンシャルエネルギー

$E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$  : 交換相関エネルギー

となる。式(4.2.2)の第1項は電子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギー、第2項は電子-電子間のクーロン相互作用によるエネルギー、そして第3項の交換相関エネルギーは1電子問題で記述できない多体効果のすべてが押し込められている複雑な汎関数である。なお、第2項の1/2はエネルギーを2重にとらないためのものである。

一様でない電子系の交換相関エネルギー  $E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$  を、局所的には一様な電子ガスで近似できるとして次のように表される。

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{XC}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r \quad (4.2.3)$$

$\varepsilon_{XC}[n(\mathbf{r})]$  : 一様な電子ガスにおける 1 電子あたりの  
交換相関エネルギー

$\varepsilon_{XC}[n(\mathbf{r})]$  は、外部からの力を全く受けない系すなわち自由電子系を考えると、 $n(\mathbf{r})$  は定数となり、 $\varepsilon_{XC}(n)$  で表される。その形として最も簡単なものは、ハートリー-フォック近似での交換エネルギーをそのまま用いた次式である。

$$\varepsilon_{XC}(n) = -\frac{3}{4}e^2\left(\frac{3}{\pi}n\right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.2.4)$$

式(4.2.2)における全エネルギー  $E_{TOT}[n(\mathbf{r})]$  の最小値を得るために、1 電子波動関数  $\varphi_{nk}(\mathbf{r})$  が必要となる。その  $\varphi_{nk}(\mathbf{r})$  はシュレーディンガー方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \varphi_{nk}(\mathbf{r}) = E_{nk} \varphi_{nk}(\mathbf{r}) \quad (4.2.5)$$

から得ることができる。そしてこの近似においてセルフコンシステントな場を考慮すると、式(4.2.5)は

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_o(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{d[n \varepsilon_{XC}(n)]}{dn} \right\} \varphi_{nk}(\mathbf{r}) = E_{nk} \varphi_{nk}(\mathbf{r}) \quad (4.2.6)$$

$V_o(\mathbf{r})$  : 原子核のつくるポテンシャルエネルギー

となり、式(4.2.6)を満たすような  $\varphi_{nk}(\mathbf{r})$  を式(4.2.2)に代入することで全エネルギー  $E_{TOT}$  が分かる。そして上式の固有値  $E_{nk}$  を使い、電子分布とは無関係に与えられる原子核-原子核間のクーロン相互作用によるエネルギーの項を加えると次のような表式になる。

$$E_{TOT} = \sum_{nk} \Omega_0 E_{nk} + \frac{e^2}{2} \Omega_0 \int \frac{[n(\mathbf{r}) - N_0][n(\mathbf{r}) - N_0]}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' - \int n(\mathbf{r})^2 \frac{d\varepsilon_{XC}}{dn} d^3r \\ + \frac{1}{2} \iint \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \left[ \sum_v Z_v \delta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_v) - N_0 \right] \left[ \sum_{v'} Z_{v'} \delta(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_{v'}) - N_0 \right] d^3r d^3r' \quad (4.2.7)$$

$N_0$  : 単位胞の総数

$\Omega_0$  : 単位胞の体積

$Z_v$  : 番目の原子核の電荷

$\mathbf{R}_v$  : 番目の原子核の座標

$E_{nk}$  : 式(4.2.6)左辺括弧内の第 2 項、第 3 項において、全空間での平均値( $\mathbf{G} = 0$  の成分)を強制的に 0 とおいて求めたもの

式(4.2.7)の最後の項は、単独では無限大の寄与を与えるような項を集めたもので、一様な電子分布(密度  $n_0$ )中に、その負電荷をちょうど打ち消すだけの正の点電荷(原子核)が分布しているという系での電磁気的エネルギーを表す。

#### 4 3 エネルギーダイアグラム

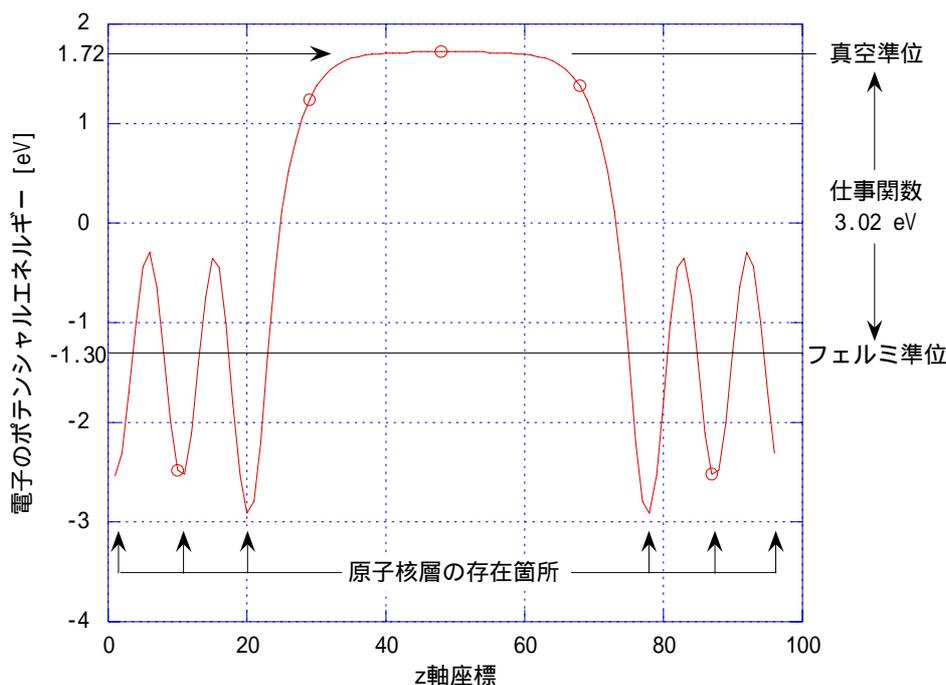


図4.3.1 : Li(100)面の計算結果

図 4.3.1 は局所ポテンシャルの平均化により導出された Li の(100)面における計算結果である。図 4.3.1 では  $z$  軸座標 50 の付近に、電子のポテンシャルの収束が見られる。これは、その場所において電子が、原子核からのクーロン相互作用による影響を受けていないことを意味する。本計算ではそれを真空準位と定義した。よって第一原理バンド構造計算から導出されるフェルミ準位と真空準位との差から、仕事関数を得ることができる。

#### 4 4 計算結果に対する考察

第3章で示したそれぞれの結晶面における表面原子密度と仕事関数との関係について、表 3.3.5 の実測データおよび計算結果をもとに考察する。

元素	電気陰性度 (Pauling's)	結晶 構造	仕事関数 [eV]					結晶面 依存	実測データ における 結晶面依存
			計算値			実測値			
			(110)面	(100)面	(111)面	多結晶	文献		
Cs	0.79	bcc	2.06	1.96	2.02	2.14	30	×	○
K	0.82		2.35	2.02	2.23	2.30	31	×	
Rb	0.82		2.23	1.72	2.13	2.16	32	×	
Ba	0.89		2.41	2.35	2.39	2.7	33	×	
Na	0.93		2.90	2.68	2.73	2.75	34	×	○, ×
Li	0.98		3.30	3.02	2.84	2.9	35	○	
Ta	1.5		4.90	4.06	3.53	4.25	36	○	
Nb	1.6		4.61	3.67	3.58	4.3	37	○	
V	1.63		4.73	3.54	3.74	4.3	37	×	
Cr	1.66		4.79	3.79	3.87	4.5	37	×	
Fe	1.83	4.55	4.49	3.75	4.5	37	○		
Mo	2.16	4.38	4.23	3.52	4.6	37	○		
W	2.36	4.96	4.47	4.07	4.55	38	○		
Sr	0.95	fcc	2.59	2.60	2.64	2.59	39	○	○, ×
Ca	1.00		2.83	2.80	2.96	2.87	40	×	
Al	1.61		4.06	4.27	4.23	4.28	41	×	
Cu	1.90		4.46	4.70	4.84	4.65	42	○	
Ni	1.91		4.55	5.00	4.97	5.15	37	×	
Ag	1.93		4.01	4.24	4.57	4.26	43	○	
Pd	2.20		4.71	5.12	5.34	5.12	44	○	
Ir	2.20		5.02	5.52	5.61	5.27	36	○	
Rh	2.28		4.62	5.24	5.24	4.98	44	×	
Pt	2.28		5.36	5.75	5.62	5.65	37	×	
Pb	2.33	3.81	3.72	3.73	4.25	45	×	×	
Au	2.54	4.79	5.09	5.27	5.1	37	○		

表4.4.1:それぞれの結晶面における仕事関数の計算結果

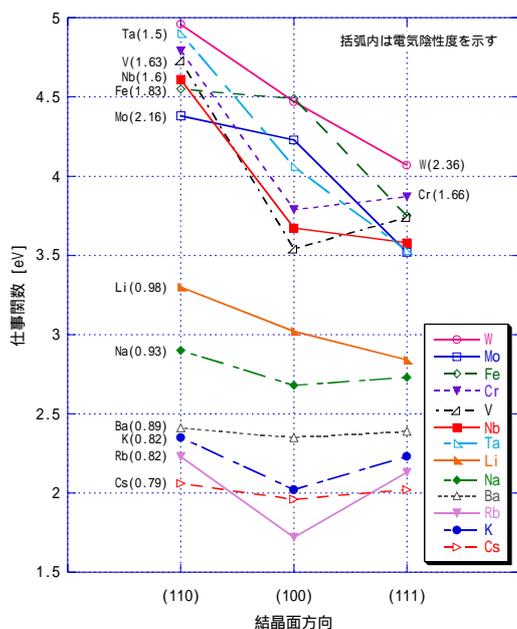


図4.4.2: bcc構造の結晶面における仕事関数

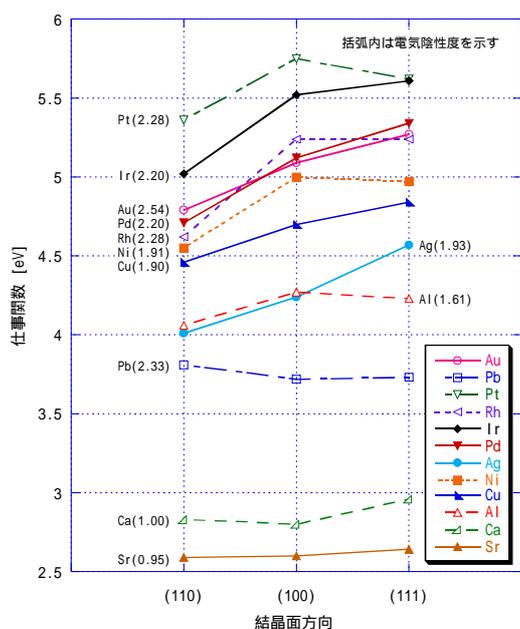


図4.4.3: fcc構造の結晶面における仕事関数

表 4.4.1 は計算によって求めた bcc 構造または fcc 構造をとる元素の(110)、(100)、(111)面における仕事関数である。そして図 4.4.2 および図 4.4.3 は、その計算結果をグラフ化したものである。図 4.4.2 と図 4.4.3 を見てみると、電気陰性度の大きい元素ほど仕事関数が大きく、またその結晶面方向依存性も顕著になることが分かる。これは第 1 章 1 - 1 において述べたように、電気陰性度が原子の電子を引きつける力の目安であるであることを考えれば、それが表面の原子密度による仕事関数の変化割合を増加させたことが分かる。

第 3 章で述べた表面原子密度と仕事関数との相互関係について見てみることにする。そこで分かったことは次のとおりである。

表 4.4.1 に示すように仕事関数が原子密度に依存しない元素は、全体の半数 ( Cs, K, Rb, Ba, Na, V, Cr, Ca, Al, Ni, Rh, Pt, Pb ) である

表 3.3.5 の実測データとの比較を行ってみると、W, Al, Cu, Ag, Pd についてはそれと同じ結晶面依存性となり、K, Nb, Ni, Au については異なった傾向が現れた

表 3.3.5 の Mo の実測データでは 2 パターンの結晶面依存性が見られたが、計算結果における仕事関数は第 3 章 3 - 2 で示した表面原子密度に依存する傾向となり、片方の実測データと一致する

Nb, Al の実測データは表面の原子密度に依存していないが、計算結果では仕事関数はそれに依存する値となった

について計算結果の傾向が実測データの片方と一致することから、Mo における仕事関数は表面の原子密度に依存すると言える。しかし、 $\gamma$ 、 $\beta$  の結果を受け、少しスラブモデルを変えて再度計算を行うことにする。

その変更したスラブモデルを図 4.4.4、図 4.4.5 に示す。図 4.1.1、図 4.1.2 と比較すると分かるように x - y 平面の原子層数を以前の 5 層から 9 層に増加させ、計算精度を上昇させた。

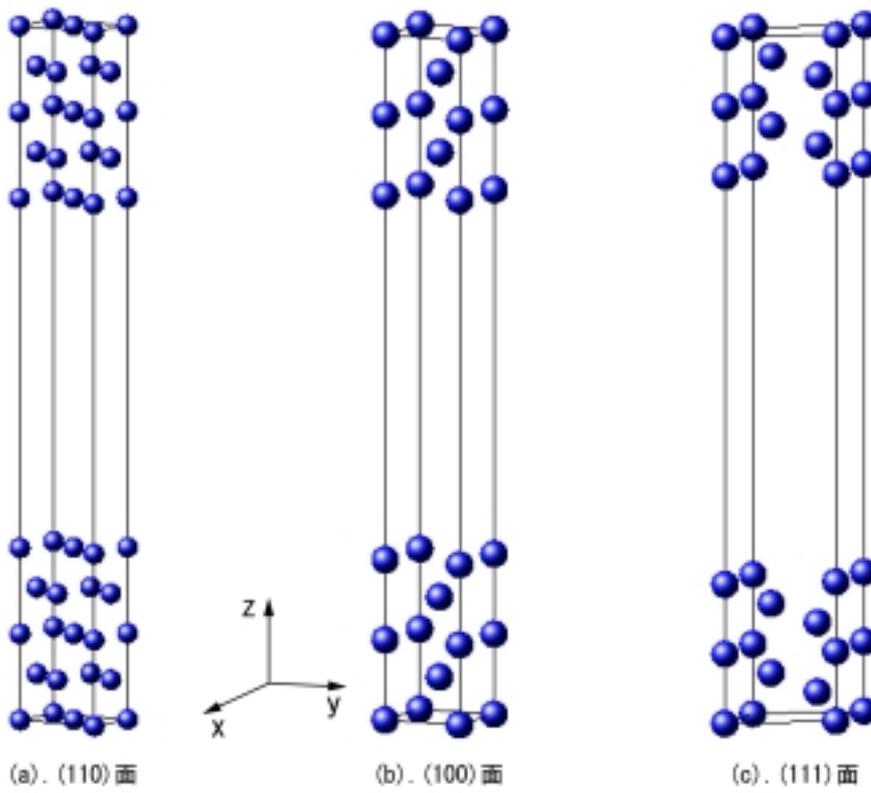


図4.4.4: bcc構造のスラブモデル(原子層2倍)

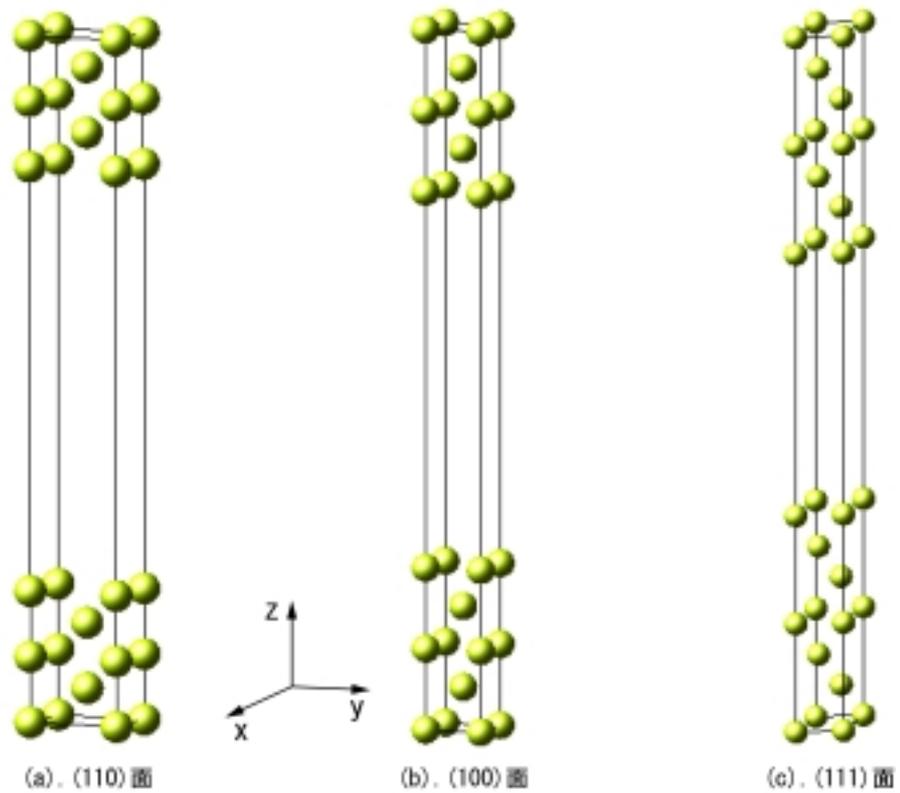


図4.4.5: fcc構造のスラブモデル(原子層2倍)

元素	電気陰性度 (Pauling's)	結晶 構造	仕事関数 [eV]					結晶面 依存	実測データ における 結晶面依存	
			計算値			実測値				
			(110)面	(100)面	(111)面	(多結晶)	文献			
Cs	0.79	bcc	2.05	1.96	1.98	2.14	30	×	○	
K	0.82		2.35	2.17	2.23	2.30	31	×		
Rb	0.82		2.24	2.07	2.13	2.16	32	×		
Ba	0.89		2.37	2.39	2.36	2.7	33	×		
Na	0.93		2.86	2.69	2.63	2.75	34	○		
Li	0.98		3.23	2.89	2.88	2.9	35	○	×	
Ta	1.5		4.82	4.02	3.51	4.25	36	○		
Nb	1.6		4.55	3.81	3.43	4.3	37	○		
V	1.63		4.44	3.69	3.68	4.3	37	○		
Cr	1.66		5.01	3.52	3.74	4.5	37	×		
Fe	1.83		5.12	3.85	3.81	4.5	37	○	○, ×	
Mo	2.16		4.83	4.00	3.64	4.6	37	○		
W	2.36		4.98	4.23	3.93	4.55	38	○		
Sr	0.95		fcc	2.61	2.80	2.69	2.59	39	×	×
Ca	1.00			2.83	2.87	2.98	2.87	40	○	
Al	1.61	4.18		4.25	3.99	4.28	41	×		
Cu	1.90	4.39		4.42	4.77	4.65	42	○		
Ni	1.91	4.62		5.25	4.25	5.15	37	×		
Ag	1.93	4.08		4.10	4.31	4.26	43	○	○	
Pd	2.20	4.87		5.20	5.26	5.12	44	○		
Ir	2.20	5.14		5.61	5.53	5.27	36	×		
Rh	2.28	4.68		5.07	5.29	4.98	44	○		
Pt	2.28	5.40		5.74	5.79	5.65	37	○		
Pb	2.33	3.59		3.94	3.79	4.25	45	×	×	
Au	2.54	5.09		5.25	5.09	5.1	37	×		

表4.4.6:それぞれの結晶面における仕事関数の計算結果(図4.4.4使用)

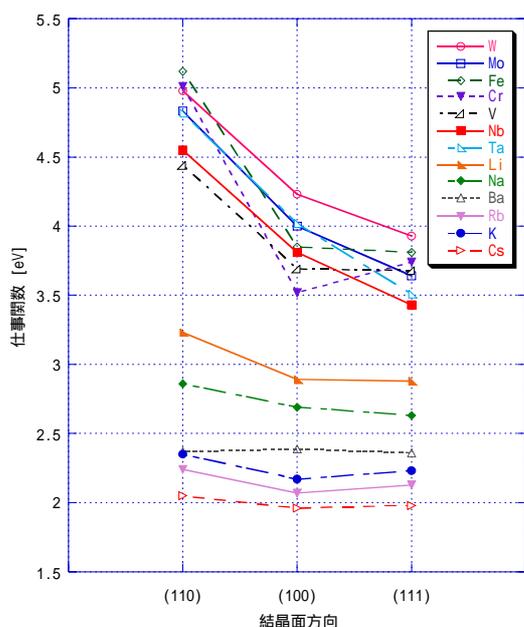


図4.4.7: bcc構造の結晶面における仕事関数(原子層9層)

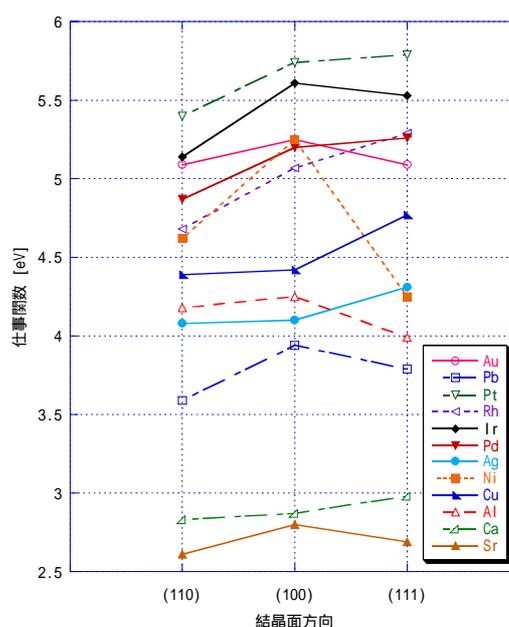


図4.4.8: fcc構造の結晶面における仕事関数(原子層9層)

その図4.4.4および図4.4.5の表面モデルを用いた計算結果を、表4.4.6と図4.4.7、図4.4.8に示す。そしてこの計算結果から分かることを次に述べる。

図4.4.4,図4.4.5のスラブモデルを用いた計算により、新たに Na, V, Ca, Rh, Pt が表面原子密度に依存する傾向となった(表4.4.6では第9列目で“ ”と記す)

Sr, Ir, Au は、図4.1.2を用いた計算では表面原子密度への依存傾向が見られたが図4.4.5を用いた計算では、傾向が見られない結果になった。しかし Au についての(100)面の値が最も大きいという結果は、実測データと一致する

K, Ni は実測データでは原子密度依存傾向(表4.4.6の第10列目で“ ”と記す)となるが、計算値ではその傾向は見られない

Nb は、実測データでは (110) > (111) > (100)と表面原子密度依存傾向は見られない(表4.4.6の第10列目で“ × ”と記す)が、計算においてはその傾向が見られる

Cs, Rb, Ba, Cr, Sr, Ir, Pb の計算結果には表面原子密度への依存は見られなかったが、それを裏付ける実測データは得られていない

Al は実測データと計算値共に、(100)面の仕事関数が最も大きな値となる

仕事関数の計算の結果 ~ をもとにその表面原子密度への依存傾向について以下のようにまとめる。

- A) 実験データと計算結果から、その依存傾向が見られる元素  
Mo, W, Cu, Ag, Pd
- B) 実測データと計算結果共に傾向が見られない元素  
Au, Al
- C) 計算結果には傾向が見られるが、実測データには傾向が見られない元素  
Nb
- D) 実測データには傾向が見られるが、計算結果には傾向が見られない元素  
K, Ni
- E) 実測データは得られていないが、計算の結果、傾向が見られると予想される元素  
Na, Li, Ta, V, Fe, Ca, Rh, Pt
- F) 実測データも得られておらず、計算結果からも傾向が見られない元素  
Cs, Rb, Ba, Cr, Sr, Ir, Pb

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
周期	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB	IIB	IIIB	IVB
2	3 <b>Li</b> bcc -5.48	4 Be hcp	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">           原子番号 元素名 結晶構造 p軌道 軌道エネルギー準位 d軌道 [eV] s軌道         </div> 真空準位を 0 [eV]とする  色を付ける元素については、 仕事関数が表面原子密度に依存しない										5 B rhomb.	6 C diamond
3	11 <b>Na</b> bcc -5.13	12 Mg hcp											13 <b>Al</b> fcc -4.86 -10.11	14 Si diamond
4	19 <b>K</b> bcc -4.19	20 <b>Ca</b> fcc -5.41	21 Sc hcp	22 Ti hcp	23 <b>V</b> bcc -12.55	24 <b>Cr</b> bcc -13.94	25 Mn cubic	26 <b>Fe</b> bcc -16.54	27 Co hcp	28 <b>Ni</b> fcc -18.96	29 <b>Cu</b> fcc -1.83 -6.92	30 Zn hcp	31 Ga orth.	32 Ge diamond
5	37 <b>Rb</b> bcc -3.94	38 <b>Sr</b> fcc -5.00	39 Y hcp	40 Zr hcp	41 <b>Nb</b> bcc -10.03	42 <b>Mo</b> bcc -11.56	43 Tc hcp	44 Ru hcp	45 <b>Rh</b> fcc -16.16	46 <b>Pd</b> fcc -17.66	47 <b>Ag</b> fcc -2.05 -6.41	48 Cd hcp	49 In tetr.	50 Sn diamond
6	55 <b>Cs</b> bcc -3.56	56 <b>Ba</b> bcc -4.45	*	72 Hf hcp	73 <b>Ta</b> bcc -9.57	74 <b>W</b> bcc -10.96	75 Re hcp	76 Os hcp	77 <b>Ir</b> fcc -15.13	78 <b>Pt</b> fcc -16.55	79 <b>Au</b> fcc -2.38 -6.48	80 Hg rhomb.	81 Tl hcp	82 <b>Pb</b> fcc -5.77 -12.07

データの出典 - W.A.Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond, W.H.Freeman and Company, 1980

表4.4.9: s軌道、p軌道およびd軌道のエネルギー準位

ここで、表 4.4.9 において仕事関数が表面原子密度に依存しない元素に注目すると、次のことが分かる。

- ・ 1 族元素をひとつのグループとして見た場合、K,Rb,Cs は自由電子近似が成立しない
- ・ 8 ~ 10 族元素をひとつのグループとして見た場合、Ir は d 軌道エネルギー準位が最も高く、5 d 軌道の影響が大きい
- ・ 11 族元素をひとつのグループとして見た場合、Au は s 軌道と p 軌道のエネルギー準位の差が最も小さく、6 s 軌道から 6 p 軌道への遷移が容易
- ・ Al,Pb の価電子数はそれぞれ 3 と 4 であるため、それら元素は価電子が p 軌道に入る

このことから上記 K,Rb,Cs,Sr,Ba,Ir,Au,Al,Pb については、原子の球状モデル、すなわち s 状態のみ考慮するモデルが通用しないことによる傾向の不一致であることが分かる。このことから p 軌道を考慮した新たなモデルの必要性があると言える。しかし次の事柄による傾向の不一致については、現段階では分からないため今後の課題とする。

- 2族元素をひとつのグループとして見た場合、Sr,Baはs軌道のエネルギー準位が高い
- 5,6族元素をひとつのグループとして、また8,9,10族元素をひとつのグループとして見た場合、Cr,Niはそれぞれのグループ内においてd軌道のエネルギー準位が最も低い

## 第5章 まとめ

### 第1章

仕事関数とは、1個の電子をフェルミ準位から真空準位へ取り出すのに必要なエネルギーである。また電気陰性度とは原子の電子を引きつける力の目安であることから電気陰性度が大きい元素ほど仕事関数が大きくなる傾向にある。

半導体デバイスにとって金属電極は不可欠なものである。そのような金属と半導体との接触において、仕事関数は非常に重要なファクターとなる。なぜなら金属と半導体との仕事関数の大小関係が、ショットキー接触かオーミック接触かを定めるためである。

理想的なショットキー接触の障壁の高さは、金属の仕事関数によって大きく変化する。しかし、現実の金属/半導体界面では金属の仕事関数が変わっても障壁の高さはほとんど変化しないピンニング現象が存在する。そして現在においてもそのピンニング現象を説明する有力なモデルは出ておらず、その解明は今後の課題となっている。

### 第2章

仕事関数の測定には、光電子放出や熱電子放出といった現象が利用される。光電子放出は、物質に光を当てるとき、光のエネルギーを得た電子が物質表面から外に放出される現象である。また熱電子放出は物質を高温に加熱すると、その表面から電子が放射される現象である。

### 第3章

どの結晶面が表面となるかによってその表面における原子密度が異なる。その大小関係については、体心立方格子の場合  $(100) > (100) > (111)$  であり、面心立方格子ではその逆の関係  $(111) > (100) > (110)$  である。そして仕事関数の実測データ(図 3.3.5)においては15個中11個のデータがその表面原子密度に依存する傾向を示す。

### 第4章

仕事関数の表面原子密度依存性を確認するため、ソフトウェア“VASP”を用いて仕事関数の計算を行った。まず原子層5層のスラブモデルを構築し、計算を行った。その結果、25の元素中のほぼ半数13個がその依存の傾向を示さなかった。

そこで傾向を示さなかった元素、実測データの傾向と一致しなかった元素についてはスラブモデルの原子層を9層にし、再度計算を行った。その結果、

Sr, Ir, Au が傾向を示さなくなったが、新たに 5 個の元素について傾向が見られた。

傾向の見られない K, Rb, Cs, Ir, Au, Al, Pb については、s 状態のみ考慮するモデルが通用しないことによる傾向の不一致であることから、p 軌道を考慮した新たなモデルの必要性があることが分かった。しかし s 軌道のエネルギー準位の高い Sr, Ba、d 軌道のエネルギー準度が低い Cr, Ni における傾向の不一致の理由については今後の検討課題である。

## おわりに

本研究では、仕事関数に関する基本的な事柄である“真空準位とは何か”について、バンド構造計算によるポテンシャルの視覚化から理解を深めることができた。ひとつひとつを本当に理解するには、非常に多くの知識が必要となることも実感することができた。

ある参考のそれに、仕事関数の表面原子密度依存傾向についてのこのような記述があったので紹介する。“ どういった理由で傾向が見えるもの、見えないものに分かれるのかについては、まだ十分解明されていない。( 塚田 捷 『表面物理入門』 東京大学出版会(1989)32 より引用 ) ”

しかし私は科学的な根拠のある解明ができると考えており、その時には本論文がそれを物語る重要なデータとなるであろう。

最後に本研究が私にとって貴重な体験となったことを明記して終わりとする。

## 謝辞

今回この論文を書くにあたり、指導教員である山本哲也教授には丁寧なご指導を賜りました。山本教授の日々のご指導がなければ、この論文は書けませんでした。誠にありがとうございました。

また M2 の浜小路欣大さんには、私が行き詰まったときなどに的確なアドバイス、励ましを頂きました。そして川島寿章さんにもお礼を申し上げます。彼の努力する姿勢を見ることで、私も諦めず最後までこの論文を書き上げることができました。

多くの方々からの助けを頂き、今の私に至ったことを改めて実感いたしました。改めてお礼を申し上げます。ありがとうございました。

## 参考文献

1. 飯田昌盛, 白石 正 『電子物性工学』東海大学出版会(1982)
2. 井上晴夫 『量子化学』(1996)
3. 黒田 司 『結晶・表面の基礎物性』日刊工業新聞社(1993)
4. 小間 篤 『表面・界面の電子状態』丸善株式会社(1997)
5. 清水潤治 『半導体工学の基礎』コロナ社(1986)
6. 塚田 捷 『仕事関数』共立出版(1983)
7. 塚田 捷 『表面物理入門』東京大学出版会(1989)
8. 塚田 捷 『表面における理論』丸善株式会社(1995)
9. 堂山昌男, 高井 治 『材料別接合技術データハンドブック』サイエンスフォーラム(1992)
10. 和光信也 『コンピュータでみる固体の中の電子』講談社サイエンティフィック(1992)
11. 日本金属学会 『界面物性』丸善株式会社(1976)
12. 電子情報通信学会 『先端デバイス材料ハンドブック』(1993)
13. 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢 洋 『岩波 理化学事典 第4版』岩波書店(1987)
14. H.B.Michaelson, The work function of the elements and its periodicity, *Journal of Applied Physics*. **48**(1977)4729-4733
15. B.M.Welch, D.A.Nelson, Y.D.Shen and R.Venkataraman, “ Metallization Technology for GaAs Integrated Circuits, ” In VLSI Electronics Microstructure Science, Vol.15, VLSI Metallization ( N.G.Einspruch, S.S.Cohen and G.S.Gildenblat, eds. ) ,Academic Press,p.394(1987)
16. R.Blaszczyszyn et al, *Surf.Sci.* **51**(1975)396
17. R.P.Leblanc, B.C.Vanbrugghe, and F.E.Girouard, *Can.J.Phys.* **52**(1974)1589
18. S.Berge, P.O.Gartland, and B.J.Slagsvold, *Surf.Sci.* **43**(1974)275
19. S.berger *et al* , *Surf.Sci.* **43**(1974)25
20. 黒田 司 『表面電子物性』日刊工業新聞社(1990)45
21. R.W.Strayer, W.Mackie, and L.W.Swanson, *Surf.Sci.* **34**(1973)225
22. 石井 勇五郎 『材料科学概説』朝倉書店(1970)230
23. (110) : R.M.Eastment and C.H.B.Mee, *J.Phys.* **F3**(1973)1738  
(100), (111) : J.K.Grepstad, P.O.Gartland, and B.J.Slagsvold, *Surf.Sci.* **57**(1976)348
24. P.O.Gartland, *Phys.Norv.* **6**(No.3,4), (1972)201
25. P.O.Cartland *et al* , *Phys.Rev.Lett.* **28**(1972)738
26. 小間 篤 『表面・界面の電子状態』丸善株式会社(1997)172
27. B.G.Baker, B.B.Johnson, and G.L.C.Maire, *Surf.Sci.* **24**(1971)572

28. (110),(100) : A.W.Dweydari and C.H.B.Mee,*Phys.Status Solidi* .A**27**(1975)223  
(111) : A.W.Dweydari and C.H.B.Mee,*Phys.Status Solidi* .A**17**(1973)247
29. H.C.Potter and J.M.Blakeley,*J. Vac. Sci. Technol.***12**(1975)635  
; H.C.Potter,Ph.D.thesis(Cornell University,1970)(unpublished)
30. G.-A.Boutry and H.Dormont,*Philips Tech.Rev.***30**(1969)225
31. Th.G.J.Van Oirschot,M.van den Brink,and W.H.M.Sachtler,*Surf.Sci.***29**(1972)  
189
32. V.B.Lazarev and Yu.I.Malov,*Fiz.Met.Metalloved.***24**(1967)565
33. B.V.Bondarenko and V.I.Makhov,*Sov.Phys.-Solid State* **12**(1971)1522
34. R.J.Whitefield and J.J.Brady,*Phys.Rev.Lett.***26**(1971)380
35. A.P.Ovchinnikov and B.M.Tsarev,*Sov.Phys.-Solid State* **9**(1968)2766
36. R.G.Wilson,*J.Appl.Phys.***37**(1966)3170
37. D.E.Eastman,*Phys.Rev.***B2**(1970)1
38. B.J.Hopkins and J.C.Riviere,*Proc.Phys.Soc.*(London)**81**(1963)590
39. T.Alleau,Surface Phenomena in Thermionic Emitters,Round Table Conf.(Inst.  
Tech.Phys.Julich Nucl.Res.Etabl.,Julich,Germany,1969),p.54
40. L.Gaudart and R.Riviera,*Appl.Opt.***10**(1971)2336
41. R.M.Eastment and C.H.B.Mee,*J.Phys.***F3**(1973)1738
42. J.van Laar and J.J.Scheer,*Philips Res.Rep.***15**(No.1)(1960)1
43. A.W.Dweydari and C.H.B.Mee,*Phys.Status Solidi* .A**27**(1975)223
44. B.E.Nieuwenhuys,R.Bouwman and W.H.M.Sachtler,*Thin Solid Films.***21**(1974)  
51
45. A.Thanailakis,*Inst.Phys.Conf.Ser.***22**(1974)59

#### 格子定数の出典

Li

Title	Lattice constants of separated lithium isotopes
Author(s)	Covington, E.J.;Montgomery, D.J.
Reference	Journal of Chemical Physics(1957), 27, 1030-1032

Na

Title	X-ray study of the alkali metals at low temperatures
Author(s)	Barrett, C.S.
Reference	Acta Crystallographica (1,1948-23,1967) (1956), 9, 671-677 Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977)

- (1939), 100, 195-200  
Physical Review, Serie 3. B - Condensed Matter (18,1978-)  
(1989), 40, 12086-12097
- Al
- Title           Precise lattice constants of germanium, aluminum, gallium  
arsenide, uranium, sulphur, quartz and sapphire
- Author(s)       Cooper, A.S.
- Reference       Acta Crystallographica (1,1948-23,1967)  
(1962), 15, 578-582
- K
- Title           Compression and polymorphism of potassium to 400 kbar
- Author(s)       Liu, L.-G.
- Reference       Journal of Physics and Chemistry of Solids(1986), 47, 1067-1072  
Journal of Physics F(1978), 8, 2075-2084  
Acta Crystallographica (1,1948-23,1967)  
(1956), 9, 671-677
- Ca
- Title           Coefficients of thermal expansion for face-centered and  
body-centered cubic calcium
- Author(s)       Bernstein, B.T.;Smith, J.F.
- Reference       Acta Crystallographica (1,1948-23,1967)  
(1959), 12, 419-420  
Phase Transition(1992), 38, 127-220
- V
- Title           Effect of oxygen on the lattice constant, hardness and ductility of  
vanadium
- Author(s)       Bradford, S.A.;Carlson, O.N.
- Reference       Transactions of the American Society for Metals(1962), 15, 421-422
- Cr
- Title           The absorption and refraction corrections and the lattice constants  
of chromium
- Author(s)       Straumanis, M.E.;Weng, C.C.
- Reference       American Mineralogist(1956), 41, 437-448  
Zeitschrift fuer Kristallographie (149,1979-)  
(1983), 162, 151-153  
Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki

- (1964), 47, 476-479  
Journal of the Less-Common Metals(1963), 5, 258-270
- Fe
- Title Standard x-ray diffraction powder patterns  
Author(s) Swanson, H.E.;Tatge, E.  
Reference National Bureau of Standards (U.S.), Circular(1955), 539, 4-4  
Acta Crystallographica (1,1948-23,1967)  
(1954), 7, 464-464
- Ni
- Title The temperature dependence of the isotope effect in the nickel lattice  
Author(s) Kogan, V.S.;Bulatov, A.S.  
Reference Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki  
(1962), 42, 1499-1501
- Cu
- Title High-temperature expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction  
Author(s) Suh, I.-K.;Ohta, H.;Waseda, Y.  
Reference Journal of Materials Science(1988), 23, 757-760  
Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Series A6: Physica  
(1967), 223, 1-10
- Rb
- Title The rubidium transition at ca. 180 K  
Author(s) Kelly, F.M.;Pearson, W.B.  
Reference Canadian Journal of Physics(1955), 33, 17-74
- Sr
- Title The barium-strontium equilibrium system  
Author(s) Hirst, R.G.;King, A.J.;Kanda, F.A.  
Reference Journal of Physical Chemistry(1956), 60, 302-304  
Acta Crystallographica (1,1948-23,1967)  
(1953), 6, 100-100  
Journal of Physical Chemistry(1962), 66, 2138-2142
- Nb
- Title High-temperature crystalline structure of niobium and vanadium  
Author(s) Vasyutinskii, B.M.;Kartmazow, G.N.;Smirnov, Yu.M.;Finkel', V.A.  
Reference Fizika Metallov i Metallovedenie(1966), 21, 134-135

- Journal of the Less-Common Metals(1975), 40, 161-164  
Journal of the Less-Common Metals(1982), 87, 1-19
- Mo**
- Title Lattice expansion of molybdenum  
Author(s) Pawar, R.R.  
Reference Current Science(1967), 36, 428-428  
High Temperatures-High Pressures(1975), 7, 221-226  
Zeitschrift fuer Metallkunde(1968), 59, 492-495
- Rh**
- Title Standard x-ray diffraction powder patterns  
Author(s) Swanson, H.E.;Ugrinic, G.M.  
Reference National Bureau of Standards (U.S.), Circular(1954), 539, 1-75  
Acta Crystallographica (1,1948-23,1967)  
(1960), 13, 823-826  
Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Academie van  
Wetenschappen(1931), 34, 15-32
- Pd**
- Title Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides  
Author(s) Haglund, J.;Fernandez Guillermet, F.;Grimvall, G.;Korling, M.  
Reference Physical Review, Serie 3. B - Condensed Matter (18,1978-)  
(1993), 48, 11685-11691
- Ag**
- Title High-temperature X-ray diffractometer  
Author(s) Spreadborough, J.;Christian, J.W.  
Reference Journal of Scientific Instruments(1959), 36, 116-118
- Cs**
- Title X-ray study of the alkali metals at low temperatures  
Author(s) Barrett, C.S.  
Reference Acta Crystallographica (1,1948-23,1967)  
(1956), 9, 671-677  
Journal of Chemical Physics(1971), 54, 2768-2770
- Ba**
- Title The crystal structure of barium and europium at 293, 78 and 5 K  
Author(s) Barrett, C.S.  
Reference Journal of Chemical Physics(1956), 25, 1123-1124  
Journal of Physical Chemistry(1956), 60, 302-304

- Phase Transition(1992), 38, 127-220
- Ta
- Title Standard X-ray diffraction powder patterns I  
 Author(s) Swanson, H.E.;Tatge, E.  
 Reference National Bureau of Standards (U.S.), Circular(1953), 359, 1-95
- W
- Title X-ray determination of the thermal expansion of tungsten  
 Author(s) Deshpande, V.T.;Pawar, R.  
 Reference Current Science(1962), 31, 497-499
- Ir
- Title Standard x-ray diffraction powder patterns  
 Author(s) Swanson, H.E.;Ugrinic, G.M.  
 Reference National Bureau of Standards (U.S.), Circular(1955), 539, 1-75  
 Philosophical Magazine, Serie 7(1926-46,1955)  
 (1933), 15, 472-487  
 Zeitschrift fuer Metallkunde(1972), 63, 12-16
- Pt
- Title Standard X-ray diffraction powder patterns I  
 Author(s) Swanson, H.E.;Tatge, E.  
 Reference National Bureau of Standards (U.S.), Circular(1953), 359, 1-95
- Au
- Title Eine Versuchsanordnung und Beispiele zur kontinuierlichen  
 Strukturanalyse mit Roentgenstrahlen  
 Author(s) Couderc, J.J.;Garigue, G.;Lafourcade, L.;Nguyen, Q.T.  
 Reference Zeitschrift fuer Metallkunde(1959), 50, 708-716
- Pb
- Title Standard X-ray diffraction powder patterns  
 Author(s) Swanson, H.E.;Tatge, E.  
 Reference National Bureau of Standards (U.S.), Circular(1953), 359, 34-34  
 Proceedings of the Physical Society, London(1941), 53, 658-662