液中ケルビンプローブ測定から求めた比誘電率の解釈

Interpretation of Dielectric Constant Obtained By Kelvin Probe Measurement in Liquid System

千葉大院融合理工 [1]，千葉大 MCR[2]，千葉大先進 [3]，
○石井 久夫 [1,2,3]，進藤 駿太 [1]，内山 裕章 [1]，田中 有弥 [1,3]
GSSE Chiba Univ.[1], MCRC Chiba Univ.[2], CFS Chiba Univ.[3]
°Hisao Ishii[1,2,3], Shunta Shindo[1], Hiroaki Uchiyama[1], Yuya Tanaka[3]
E-mail: ishii130@faculty.chiba-u.jp

参照電極と試料基板を対向させてコンデンサを構成し，参照電極を振動させ，流れる交流電流測定から接触電位差を求めるケルビンプローブ（KP）法は，真空中や大気中の固体の仕事関数測定法として永く利用されている。KP 法自体は液体中でも測定可能であり，報告例は少ないものの液中での仕事関数測定などにも応用されている。しかしながら「どういう物理量を観測しているのか？」など測定原理については十分には理解されていない。そこで我々は液体用 KP 法装置を開発し，液体有機半導体，有機溶媒，イオン液体などの種々の液中での KP 測定を行い，以前の講演会で報告した[1, 2]。その際，後述するように溶液で満たした試料セルと空の試料セルの KP 測定における電流比は比誘電率を与えるが，KP 法で求めた比誘電率が通常の電気容量測定から得られた比誘電率としばしば異なることを報告した。本報告では，その原因を議論し，KP 測定が液中のバルク領域にかかる電界強度を計測する手法として利用できることを論じたい。

KP 法において，外部電源の電圧を V，参照電極と試料の接触電位差を V_{cpd}，セルの電気容量を C とすると，観測される電流は $dC/dt \cdot (V + V_{cpd})$ となるので，液体を満たしたときと空のときの電流比をとると原理的には容量比すなわち比誘電率が求められる。一般の液体セルにおいては，しばしば界面分極が発生するので，Fig.1 のようなモデルを使って検討してみる。誘電率 ϵ の液体中で距離 x 離れた 2 つの電極に $+\sigma$，$-\sigma$ の一様な電荷密度で電荷が溜まっており，電極 1, 2 からそれぞれ δ_1, δ_2 ($\ll x$) の距離に $-\sigma_i$, $+\sigma_i$ の面密度の界面分極電荷が存在するとする。このとき，σ は次式で与られる。

$$\sigma = \sigma_i\left(1 - \frac{\delta_1 + \delta_2}{d}\right) + \frac{\epsilon}{d}(V + V_{cpd})$$

これより，KP 測定における電流 i_{kp} は

$$i_{kp} = \frac{d\sigma}{dt} = \frac{dx}{dt}\frac{d\sigma}{dx} = \epsilon\frac{\dot{x}}{x^2}\left\{\frac{\sigma_i}{\epsilon}(\delta_1 + \delta_2) - (V + V_{cpd})\right\}$$

となる。中括弧の中の第 1 項は界面電気二重層による電圧降下に相当するので，$i_{kp} = \epsilon\frac{\dot{x}}{x}E_b$ となり，液体層のバルク領域の電界強度 E_b と誘電率 ϵ の積に比例することになる。一方，電気測定により得られる容量は $C \sim \frac{\epsilon}{x} + \frac{d\sigma_i}{dV}$ となる。このように通常の電気容量には界面電荷の効果が含まれているが，KP 測定の結果にはバルクの効果しか入っていおらず，このことが，両者で誘電率に違いが現れる原因になっていると考えられる。講演では，これまで報告した液中 KP 測定結果に当てはめて解析し，液中の電位分布について解析した結果についても議論したい。

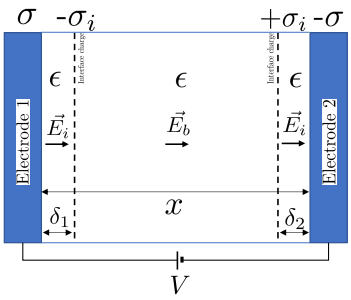

Fig.1 Diagram of a parallel plate capacitor filled by a liquid with interface charge.

[1] 内山　他，第 64 回応用物理学会春季学術講演会，パシフィコ横浜，15a-311-2 (2017)
[2] 新藤　他，第 80 回応用物理学会秋季学術講演会，北海道大学 18a-E101-2 (2019)