

実用蛍光ランプ電極の仕事関数の測定

正会員 明星 稔 (松下電器産業株式会社) 専門会員 福政 修 (山口大学)

Measurement of Work Function of Practical Fluorescent Lamp Electrodes with Emissive Oxides

Member Minoru Myojo (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) and Fellow Member Osamu Fukumasa (Yamaguchi University)

ABSTRACT

In this paper we propose a method for measuring work function of practical fluorescent lamp electrodes with emissive oxides. The work function measurement is based on the matching between the zero-field thermionic emission currents and various dc lamp currents set in a normal glow discharge by means of a lamp voltage monitoring procedure with an electrode-heating device for thermionic emission measurement. Measuring the work function of practical fluorescent lamp electrodes is a promising approach because changes that occur in the work function of aged-lamp electrodes in some lighting systems will be helpful in evaluating the system.

The paper points out the doubtful approach of taking a rather small value of the Richardson constant. To solve this issue, a temperature-dependent work function is introduced. In the first stage of the paper, the Richardson constant is taken as the theoretical value. As a result, work function ϕ [eV] of a fluorescent lamp electrode halfway through its lamp life was measured and given as:

$$\phi = 0.80 + 1.36 \times 10^{-3} T \quad (\text{computed from equation with } T^2)$$

where T was the electrode temperature [K].

Second, an attempt is made to measure a temperature-dependent work function taking a realistic value of the Richardson constant. The smaller the value of the Richardson constant, the smaller the estimated work function is. Finally, the paper examines how to take a realistic value of the Richardson constant.

KEYWORDS : work function, fluorescent lamp, emissive oxide, electron emission, electrode, Richardson constant

1. まえがき

本論文は、市販を含む実用の蛍光ランプ電極の仕事関数が測定できることを明らかにし、次いで、仕事関数の理論・解析面から、仕事関数の温度依存性に配慮することによって、材料定数としての Richardson 定数が極端に小さい数値で与えられることなく、より適切な数値の仕事関数が得られることを記す。

本論文の背景は次のとおりである。

蛍光ランプシステム(蛍光ランプとその点灯回路の組み合わせをいう)に不具合があって点灯中の電極動作温度が低い場合には、陰極降下電圧のピーク値が上昇し、熱電子放出物質(エミッタ)へのイオンスパッタ強度が増して総じて電極寿命は短くなる¹⁾。その過程で、エミッタ飛散や電極エミッタ表面へのタングステンなどの金属物質の被毒によって、実質の電極エミッタの仕事関数は上昇すると考えられる。すなわち、「仕事関数の変化を知ること」が蛍光ランプ単体に対する電極評価技術となり得る。

ところが、これまで探針付きの特殊ランプあるいは特殊容器を用いてエミッタ付き電極の仕事関数を測定した事例²⁾は、測定対象が実用ランプでないために、その仕事関数変化を追うことはできず、

また、紫外線ランプなどの測定対象がかなり限定された低圧放電ランプ電極の仕事関数測定の試み³⁾は、市販一般の蛍光ランプ電極の仕事関数変化を知りたいという要求には応えることができず、必要とされる評価技術が今日までないという課題があった。

もし実用蛍光ランプ電極の仕事関数測定手段を確立することができれば、既知で蛍光ランプシステム評価に有効な陰極降下電圧の測定手段⁴⁾と併用することにより、評価レベルの向上が期待できる。本論文の前半は、そうした期待に鑑み、熱陰極形の実用蛍光ランプ電極の仕事関数を測定できる技術を示す。

本論文の後半は、その技術の妥当性を検証するが、そのために著者らが再確認すべき論点と認識した点:

- (i) 仕事関数測定の対象が電極上のエミッタという金属酸化物を主体にした n 型半導体であり、その熱電子放出特性は Richardson-Dushman の式で表されるか?
- (ii) 「Richardson 定数 A は必ずしも理論値とは一致しなくても良い」、すなわち「電子波動的に考察すれば『壁』に反射される電子成分があるため、Richardson 定数 A は理論値より小さくなる」といった見解⁵⁾は容認されるべきか? また容認する場合に、その乖離はどこまで許さ

本論文の一部は平成 16 年度電気関係学会関西支部連合大会で明星稔が報告した。

れるべきか？

- (iii) Richardson 定数 A の金属に対する理論値は、半導体にも適用できるか？
- (iv) 「材料すべての仕事関数には温度依存性があり、どちらかと言うと温度とともに増大傾向を示す」という考え方と、「仕事関数の温度依存性を積極的に認めない」立場とがある

を取り上げながら、考察を進める。

本論文全体を通じて、これら論点に対する一定の方向付けを得て、蛍光ランプ電極エミッタの仕事関数は求められることを示す。

2. 理論

蛍光ランプ電極エミッタからの電子放出は、金属の Fermi 面からとは異なり、半導体価電子帯トップと伝導帯ボトム間のドナー準位近傍から発せられる。そうした半導体の仕事関数は化学ポテンシャル μ の位置で決まる⁷⁾。

他方、金属の仕事関数 Φ は、図 1 に示すように

$$\Phi = U - E_F \quad \dots\dots\dots(1)$$

で表され、これ以上のエネルギーをもった電子のみが金属の外に飛び出すことができる。ここで U は金属内部からみた自由空間のポテンシャル、 E_F は Fermi エネルギーである。

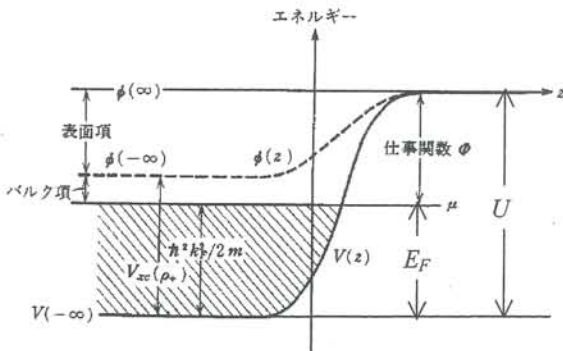


図1 金属の境界面におけるポテンシャルと仕事関数⁸⁾
Fig.1 Electrons in the vicinity of metal surface and their potential.

金属の外に飛び出す電子の電流密度は、金属内の電子の状態密度が Fermi-Dirac の分布関数 $p(E)$:

$$p(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]} \quad \dots\dots\dots(2)$$

に支配されること、およびある時間 Δt 内に放出面の法線方向の電子速度 v_x が自由空間のポテンシャル U を越えるのに十分な速度 ($v_x > \sqrt{2U/m}$) を有し、かつその電子が十分「壁」に近接して ($v_x \Delta t$ 以内に) 存在することを条件にして、Richardson-Dushman の式

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \quad [\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad \dots\dots\dots(3)$$

で表される。ただし Φ は仕事関数 [eV] で、 A は Richardson 定数と呼ばれ、

$$A = \frac{4\pi emk^2}{h^3} = 120.4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2} \quad \dots\dots\dots(4)$$

の一定値で与えられる。ここで k は Boltzmann 定数、 h は Planck 定数、 e と m は電子の電荷と質量である。

ところで、仕事関数 Φ [eV] をポテンシャル ϕ [V] で表現すれば、

$$\Phi = e\phi \quad \dots\dots\dots(5)$$

Φ と ϕ を同じ数値で扱うことができる。すなわち、 ϕ の数値を用いることによって、エネルギー単位 [eV] を使用した仕事関数の記述が許される。

ここで、第 1 章で指摘した「再確認すべき論点」を整理し、本論文の方向性を示す。

論点(i)に対して、半導体からのエミッション電流密度は

$$J = AT^{5/4} \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \quad [\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad \dots\dots\dots(6)$$

で表されるとする報告⁹⁾がある。さらに、式(3)と式(6)それぞれから求められる仕事関数の差異は小さいとして、酸化物エミッタにあっても式(3)は擬似有効であるとする考え方が¹⁰⁾ある。本論文では、第 3 章以降の実験および考察で、式(3)と式(6)の両者を比較・検証した。ただし、式(6)の導出根拠については触れなかった。

論点(ii)と(iv)の、「Richardson 定数 A を理論値から乖離させるか否か」と「仕事関数に温度依存性を認めるか否か」の議論は、後述するように相互に関連がある。著者らは、論点(iii)の「酸化物エミッタにも金属に対する Richardson 定数 A の理論値が採用できる」という仮定のもと、温度依存性を有する形の、エミッタ付き電極の仕事関数を求めた。

エミッタ付き電極の仕事関数が温度依存性であるとする考え方は、後述するように 1950 年前後から現れた。G.Herrmann と S.Wagener (1951) の著書¹¹⁾中で H.Huber はその仕事関数を

$$\phi = 0.70 + 8.6 \times 10^{-4} T \quad \dots\dots\dots(7)$$

のように示し、同様に P.G.Hlahol と J.A.deLuca (1988)¹²⁾は Richardson 定数に理論値を充てて

$$\phi = (0.89 \sim 1.05) + (8.6 \sim 7.2) \times 10^{-4} T \quad \dots\dots\dots(8)$$

なる測定結果を得ている。T.Soules ら (1989)¹³⁾は自らの研究の解析に式(8)に近い値を採用した。

このように仕事関数は、その温度依存性を示す表現として、後の解法が容易になることの数式的な配慮から、

$$\phi = \phi_0 + cT \quad \dots\dots\dots(9)$$

と記述されることが多い。 ϕ_0 は温度依存性のない、所謂絶対零度の仕事関数部分で、 cT は温度依存性を示す仕事関数部分である。

式(3)の両辺にエミッション部表面積 S [cm²] をかけ、式(5)を代入した

$$i_{ZF} = AST^2 \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) \quad [\text{A}] \quad \dots\dots\dots(10)$$

の i_{ZF} が、ゼロ電界エミッション電流である。次いで e/k が

$$e/k = 11605 \text{ K} \cdot \text{V}^{-1}$$

であること、さらには式(9)を代入して、

$$i_{ZF} = AST^2 \exp\left(-\frac{11605(\phi_0 + cT)}{T}\right)$$

$$\frac{i_{ZF}}{T^2} = AS \exp(-11605c) \exp\left(-\frac{11605\phi_0}{T}\right)$$

$$\ln\left(\frac{i_{ZF}}{T^2}\right) = (\ln AS - 11605c) - 11605\phi_0 \left(\frac{1}{T}\right) \quad \dots\dots\dots(11)$$

を得る。式(6)についても同様に

$$\ln\left(\frac{i_{ZF}}{T^{5/4}}\right) = (\ln A'S - 11605c) - 11605\phi_0\left(\frac{1}{T}\right) \dots\dots\dots(12)$$

を得る。

3. 実験と結果

本論文の主題である、実用蛍光ランプ電極の仕事関数を測定するための手法を記す。

下記の手順に従い、説明する。

- ① 本実験におけるゼロ電界エミッション点を定義する。
- ② ゼロ電界エミッション点を複数設定する (適正範囲の検討)。
- ③ ゼロ電界エミッション点を与えるヒーティング電流から、相当する電極温度を算出する。
- ④ その他、必要な情報 (エミッション表面積など) を収集する。
- ⑤ Richardson-Dushman の式で仕事関数を算出する。

[手順①]

採用した測定手段は、これまでも電極のエミッション評価に利用したランプ電圧モニタ法 (回路構成は図 2 参照) ¹¹⁾ である。ここではエミッション静特性を利用する。

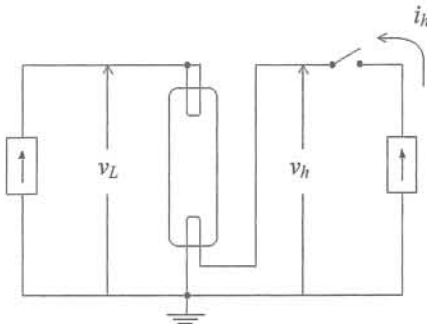


図 2 仕事関数測定の実験に用いた回路構成 (ランプ電圧モニタ法 ¹¹⁾)
Fig.2 Circuit diagram for measuring work function of electrodes according to the lamp voltage monitoring procedure.

この手法は、一定で微小の直流ランプ電流で正規グロー放電させた蛍光ランプの両端放電電圧 (ランプ電圧) をモニタしながら、ランプ外部から加熱の目的で測定対象となる陰極に流す電流 (以下、ヒーティング電流という) を徐々に増大させ、図 3 に示すように冷陰極から熱陰極へと陰極降下電圧が低下する様子をランプ電圧変化で捉え、ランプ電圧が低下した最初の点をエミッション点 (図中の E 点) と判定することを特徴とする。

すなわち、ランプ電圧が完全に低下していない段階では陰極前面には加速電界 (陰極降下電圧 E_k 分) が存在し、その時のランプ電流はエミッション電流 i_e :

$$i_e = i_{ZF} \exp\left(\frac{e\sqrt{eE_k}/4\pi\epsilon_0}{kT}\right) \dots\dots\dots(13)$$

と何某かのイオン電流 ¹²⁾ で構成される。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率である。そして、図 3 中で陰極近傍の封入ガス発光スペクトルの消失 ¹³⁾ が示唆しているように、ランプ電圧が低下した最初の段階 [エミッション点 (E 点)] で陰極前面における加速電界はほとんどなくなり ($E_k \approx 0$)、さらにイオンは陰極にほとんど到達できず ¹⁴⁾ に、陰極前面のランプ電流 i_D はゼロ電界のエミッション電流 i_{ZF} :

$$i_D = i_e = i_{ZF} \dots\dots\dots(14)$$

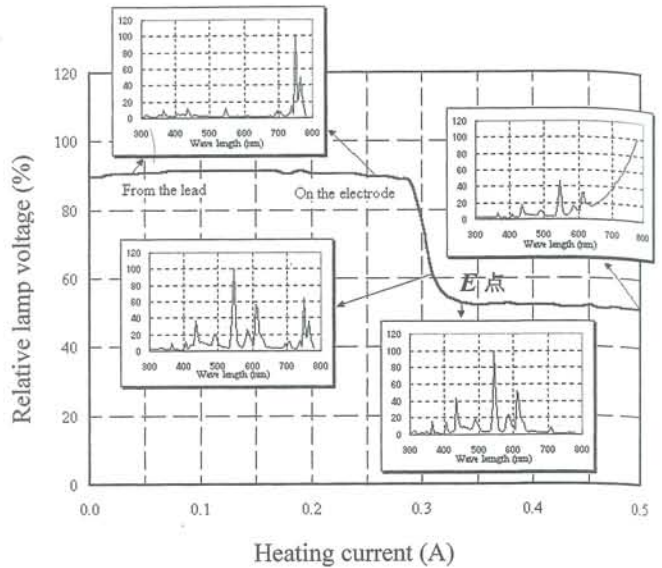


図 3 エミッション点を与えるヒーティング電流 (Ar 封入 4ft-FL) ¹³⁾
Fig.3 Heating current that provides a zero-field thermionic emission point (argon filled 4ft-FL).

のみで構成されるとみなせる (本実験における定義)。一般に高周波点灯される熱陰極形蛍光ランプは、ランプ電流が大きく、実効値で 10V 前後の陰極降下電圧を有するが、直流微小ランプ電流で点灯される本実験ランプの陰極には、熱陰極状態によって加速電界、ゼロ電界および減速電界の定常状態が存在し得る。図 3 中のエミッション点より大きいヒーティング電流では、陰極前面は減速電界となり、イオンは陰極には到達できない。その時のランプ電圧には、両極性拡散と累積電離が関係した陽光柱電位傾度の関与が大きく、陰極の関与は限りなく小さいと考えられる。

[手順②]

仕事関数測定のための目的のために、図 2 の回路構成ではさらに、正規グロー放電範囲内でランプ電流を変化させることにより、複数のゼロ電界エミッション電流が設定できるようにした。以下、それによって、異なるゼロ電界エミッション電流 i_{ZF} に対応したエミッション点 (E 点) におけるヒーティング電流 i_h が得られるこ

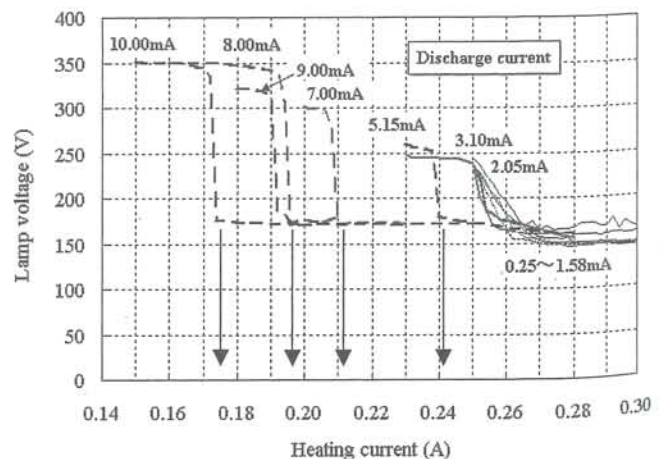


図 4 各ランプ電流に対してエミッション点を与えるヒーティング電流
Fig.4 Heating current that provides a thermionic emission point with respect to discharge current (FHF32).

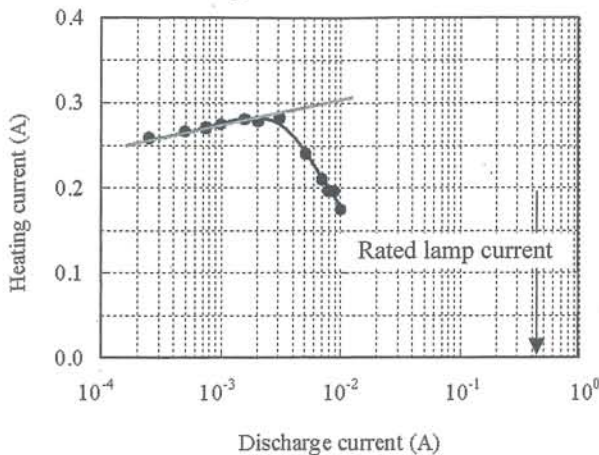


図5 ランプ電流とエミッション点を与えるヒーティング電流の関係¹⁵⁾
 Fig.5 Relationship between lamp discharge current and heating current that provides a thermionic emission point (FHF32).

とを説明する。

まずは、正規グロー放電範囲に留めるべきランプ電流の大きさについて考える。図4はランプ電流を種々変更して測定したランプ電圧変化曲線を表す。またそれぞれのランプ電圧変化が与えるいわゆるエミッション点から、相当するヒーティング電流が求められる(一部矢印で図示)。そのときのランプ電流 i_D とヒーティング電流 i_h の関係を図5に示す¹⁵⁾。

図5から明らかなように、ランプ電流が0.25mAから1.58mAまではエミッション点を与えるヒーティング電流は0.258Aから0.280Aへと上昇しているが、ランプ電流が2mAを越えるとエミッション点を与えるヒーティング電流は小さくなっていく。一方、そのときの冷陰極時のランプ電圧は図4より明らかなように、ランプ電流が2mAを越える頃から上昇する傾向にあり、ランプ電流が10mAになると冷陰極時ランプ電圧は350Vにも上昇する。この冷陰極時ランプ電圧の上昇は、正規グロー放電から異常グロー放電への放電状態の移行変化を表しており、この結果、電極がランプ内部の放電電流(ランプ電流)で加熱され始める。それは図5の結果とも符合する。以上の結果より、ランプ電流2mA以下の放電は、陰極加熱に無縁の正規グロー放電であることが確認された。また、ランプ電流を0.25mAより小さくすると、安定してランプを点灯維持させることが難しかった。

以上をまとめると、このランプFHF32のゼロ電界エミッション電流 i_{ZF} として有効なランプ電流範囲は、0.25~2mAである。さらに測定評価上の安全を考えれば、ランプ電流は1.6mA以下であることが好ましい。

〔手順③〕

次に、ゼロ電界エミッション電流 i_{ZF} を与えるヒーティング電流 i_h と、採用したタングステン電極フィラメントの通電インピーダンス特性から、外部加熱による電極温度が計算で求められることを、図6を用いて説明する。すなわち、図6中のタングステン電極フィラメントの i_h - v_h 曲線(a)から、抵抗変化 i_h - $R_h(=v_h/i_h)$ 曲線(b)が求まり、さらに i_h - R_h/R_c 抵抗比変化曲線(c)が求まる。ここで R_c は室温時のフィラメント抵抗(極微小電流通電時のインピーダンスで代用)、 R_h は通電加熱時のフィラメント抵抗(インピーダンス)である。抵抗の寸法要素(通電対象材料の長さや断面積)を排除した、それらの比 R_h/R_c は、材料固有の比抵抗 ρ の比 ρ_h/ρ_c のみで表され、

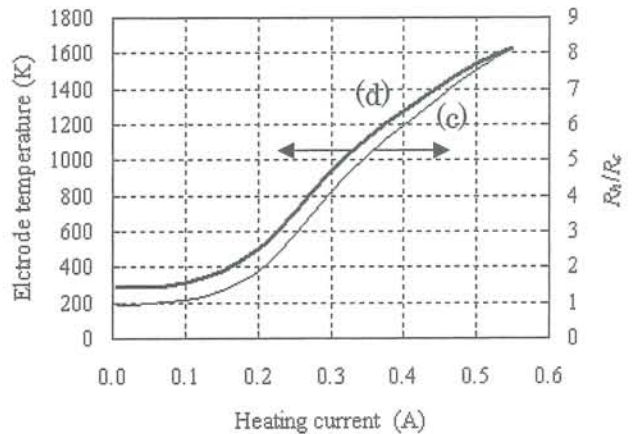
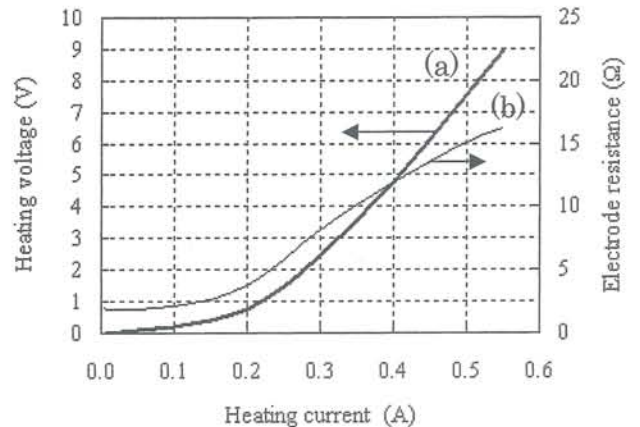


図6 エミッション点を与えるヒーティング電流によって算出される電極温度 (FHF32)

Fig.6 Electrode temperature at the heating current that provides a thermionic emission point throughout the R_h/R_c measurement (FHF32).

それは温度の関数である。タングステン電極温度 T (T_h) の場合には、下記経験式:

$$T_h = T_c \cdot \left(\frac{R_h}{R_c} \right)^{0.814} \quad [\text{K}] \dots\dots\dots (15)$$

で算出できる¹⁶⁾(図6中の曲線(d))。ちなみに、測定するランプのピン端子間抵抗は、温度上昇に関係するフィラメント抵抗部分と温度上昇に関係しないその他の部分を含むため、 R_h と R_c の抵抗はそれぞれにフィラメント抵抗部分のみとなるように補正する。なお、 R_h と R_c の抵抗測定は、温度算出精度を落とさないために同じ測定系で行う必要がある。

〔手順④〕

一方、電極エミッション部の表面積 S は、測定対象となるフィラメントコイルの μm オーダーの設計寸法から計算によって求める。

〔手順⑤〕

ここに、式(11)および(12)に代入すべき (x,y) 値の、 $(1/T, \ln(i_{ZF}/T^2))$ および $(1/T, \ln(i_{ZF}/T^{5/4}))$ は整った。

以下、ヒーティング電流回路を有する専用の電子点灯回路で点灯した、点灯500時間前後の直管形蛍光ランプFHF32に本手法を適用して仕事関数を求めた事例を示す。

ここで点灯 500 時間前後の蛍光ランプをサンプルとした理由は、「エミッタ付き電極の仕事関数を測定する目的の本測定手法」を評価するための標準サンプルが存在せず、実績ある点灯回路で点灯することで蛍光ランプ電極の仕事関数が安定し、しかも電極エミッション部表面積 S も設計値とほとんど変わらない点灯時間であると判断したためである。結果判定は、H.Huber (1951) ⁹⁾ の式(7)および P.G.Hlahol と J.A.deLuca (1988) ⁸⁾ の式(8)と比較することで行った。

このランプ FHF32 の電極フィラメント (トリプルコイル) の 3 次ターン部 2 次巻線の表面積 (電極エミッション部表面積) S は、計算により

$$S = 0.316 \text{ cm}^2$$

を得た。室温時の電極フィラメントの抵抗 R_c は

$$R_c = 1.91 \Omega$$

であった。設定したゼロ電界エミッション電流 i_{ZF} とそのエミッション点を与えたヒータ電流 i_h 、そのときの通電時抵抗 R_h 、抵抗比 R_h/R_c および電極温度 T_h (計算値) を表 1 に示す。仕事関数算出に際して、Richardson 定数 A (A') には理論値の数値:

$$A = 120.4$$

を採用した。

表 1 仕事関数を求めるための設定, 測定, 計算結果 (FHF32)

Table 1 Results of measurement and calculation for work function (FHF32).

i_{ZF} [A]	i_h [A]	R_h [Ω]	R_h/R_c	T_h [K]
0.00028	0.275	7.84	4.10	941
0.00042	0.285	8.37	4.38	992
0.00060	0.290	8.02	4.51	1016
0.00080	0.300	9.08	4.75	1060
0.00102	0.300	9.08	4.75	1060
0.00136	0.315	9.32	4.88	1083
0.00158	0.310	9.54	4.99	1104

これらデータを式(11)と式(12)に代入して、各々回帰直線を求めた(図 7 参照)。その傾きと切片から ϕ_0 と c を求めて、それぞれ次のように仕事関数を算出した。

$$\phi = 0.80 + 1.36 \times 10^{-3} T \quad [\text{式(3), (11)より}]$$

$$\phi = 0.86 + 8.48 \times 10^{-4} T \quad [\text{式(6), (12)より}]$$

以上のような手順に従って、実用蛍光ランプ電極の仕事関数を求めることができた。式(3)と式(6)を与える仕事関数の差異は、温度に依存しない項 ϕ_0 で小さく、温度に依存する項 cT で大きいという結果になった。電極が 1000K の温度で動作するときの仕事関数は、それぞれ 2.16eV, 1.71eV と表される。

4. 考察

以上の実験と結果を踏まえて、まず測定対象範囲 (第 4.1 節) と測定精度 (第 4.2 節) について考察する。その後、酸化物エミッタを対象にしたエミッション電流密度式を含む関係式の測定比較 (第 4.3 節) を行い、最後に仕事関数の温度依存性と Richardson 定数の関係 (第 4.4 節) を論じる。

4.1 測定対象範囲

本装置および測定手段は、実用される蛍光ランプ電極を仕事関数測定の対象としたが、その測定条件には以下の特徴がある。

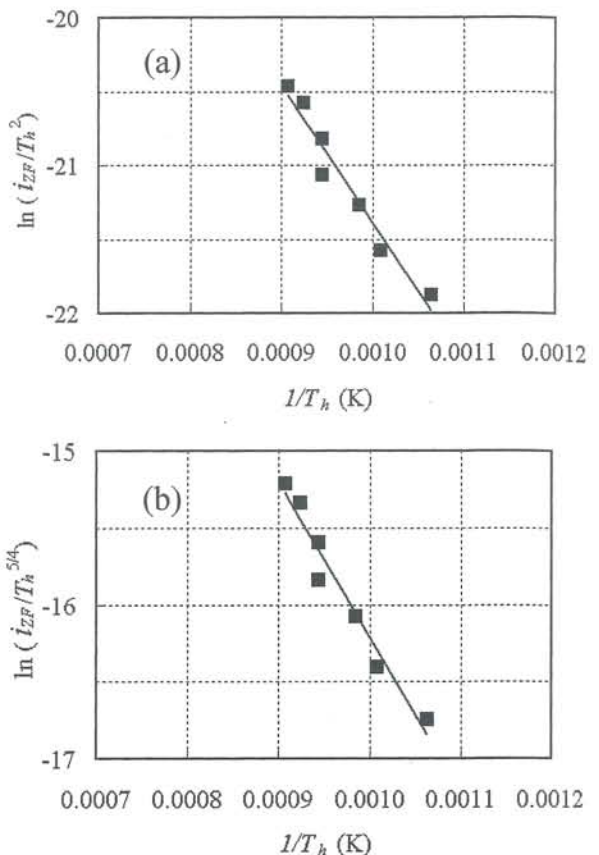


図 7 仕事関数算出のための回帰直線評価 (FHF32)

Fig.7 Regression analyses for work function calculation (FHF32).

- ランプ電流の設定を正規グロー放電の範囲内に留めたため、ランプ電流が測定対象の陰極を加熱することはない
- ゼロ電界エミッション点の判定は製品ランプの端子間から受ける信号 (ランプ電圧変化) で行える
- 異常グロー放電を経由することなく、正規グロー放電から直接熱陰極アーク放電へと移行できるため、製品ランプの電極が受けるダメージが極めて小さい。

したがって、本回路構成を用いた測定手段は、簡便かつ正確に実用蛍光ランプ電極の仕事関数を測ることができる方法の一つと考えて良い。

また、一般に市販される熱陰極形蛍光ランプのほとんど全てを本測定の対象とすることができる。実用ランプにおいて電極の仕事関数が測れるメリットは、ランプ単体評価に留まらずその点灯履歴から点灯システム全体評価にも及び、考察範囲が広がることである。

4.2 測定精度

本測定手段を通じて、考えられる主要な測定誤差要因には、

- (1) ゼロ電界エミッション電流 (ランプ電流) 値の設定
- (2) 電極エミッション部表面積の算出
- (3) エミッション点を与えるヒータ電流の測定と判定
- (4) 電極フィラメントの室温時の抵抗 R_c と通電時の抵抗 R_h の測定およびそれらを元に算出される電極温度

表2 設定値、測定値および算出値の変動が仕事関数算出に及ぼす影響(I)
Table 2 Effect of parameter variations on work function calculation (I).

	変動	ϕ_0 [eV]	c [eV · K ⁻¹]	ϕ_{1000K} [eV]
基準	—	0.797	1.36×10^{-3}	2.16
i_{ZF}	-10%	0.797	1.37×10^{-3}	2.17
	+10%	0.797	1.35×10^{-3}	2.15
S	-10%	0.797	1.35×10^{-3}	2.15
	+10%	0.797	1.37×10^{-3}	2.17
i_h	-5%	0.622	1.47×10^{-3}	2.09
	+5%	0.974	1.25×10^{-3}	2.23
T_h	-5%	0.757	1.35×10^{-3}	2.11
	+5%	0.837	1.37×10^{-3}	2.21

がある。これら設定値、測定値あるいは算出値が、今回の実験で得られた数値(表1)を基準に、各測定点が同じ方向にそれぞれ±(5~10)%変動すると想定したときの仕事関数算出に及ぼす誤差を、式(11)を用いて見積もった。その結果を表2に示す。

表2から明らかなように、ランプ電流(ゼロ電界エミッション電流 i_{ZF})の設定ばらつきを±10%と見積もっても、仕事関数に及ぼす影響は小さい。電極エミッション部の表面積 S には設計値を充てたため、実際の値との誤差が大きいことが考えられる。しかしながら、その誤差を±10%以内に収めることに配慮すれば、仕事関数に及ぼす影響は小さいと言える。エミッション点を与えるヒーティング電流 i_h は測定検出ばらつきを±5%と見積もると、温度にして平均±6.5%の変動を与える。マイナス側の変動で温度に依存しない仕事関数 ϕ_0 は22.0%小さく温度依存項の c 値は8.1%大きくなり、全体の仕事関数 ϕ_{1000K} は3.2%小さくなる。またプラス側の変動で温度に依存しない仕事関数 ϕ_0 は22.2%大きく温度依存項の c 値は8.1%小さくなり、全体の仕事関数 ϕ_{1000K} は3.2%大きくなる。電極温度 T_h を±5%のばらつきで見積もった場合に、全体の仕事関数 ϕ_{1000K} に及ぼす誤差の大きさはエミッション点を与えるヒーティング電流 i_h のそれよりも小さい。

実際の測定において、誤差の影響が最も大きいと考察された「エミッション点を与えるヒーティング電流 i_h 」のばらつきを、±1%程度に抑えることは十分可能であり、本測定手段の有効性を疑う懸念の一つが解消した。

次に、設定値、測定値あるいは算出値が、表1の7つの測定点のうち中央を除く上下各2測定点の組に対して、それぞれ逆方向に±(5~10)%変動すると想定したときの仕事関数算出に及ぼす誤差を、式(11)を用いて見積もった。その結果を表3に示す。

表3に示すように、測定点の組によっては中央の数値と逆転する

表3 設定値、測定値および算出値の変動が仕事関数算出に及ぼす影響(II)
Table 3 Effect of parameter variations on work function calculation (II).

	変動		ϕ_0 [eV]	c [eV · K ⁻¹]	ϕ_{1000K} [eV]
	上組	下組			
基準	—	—	0.797	1.36×10^{-3}	2.16
i_{ZF}	-10%	+10%	0.914	1.25×10^{-3}	2.16
	+10%	-10%	0.681	1.47×10^{-3}	2.15
i_h	-5%	+5%	0.314	1.82×10^{-3}	2.14
	+5%	-5%	—	—	—
T_h	-5%	+5%	0.402	1.74×10^{-3}	2.14
	+5%	-5%	1.212	9.6×10^{-4}	2.17

ような大きな変動を与える場合には、回帰直線の相関が小さいとか相関の得られないケース(一で表示)がある。そうした中、一つの傾向として、温度に依存しない仕事関数 ϕ_0 の重み付けが増したり、逆に温度依存項の c 値の重み付けが増したりするが、全体の仕事関数 ϕ_{1000K} に及ぼす影響は総じて小さいことが分かる。すなわち、同じ一連の測定操作の中で生じる設定や測定のばらつきは、計算途上の数値(ϕ_0 や c 値)に対する誤差を与えても、最終的に求めるべき仕事関数 ϕ_{1000K} に与える誤差は非常に小さいといえる。

4.3 酸化物エミッタを対象にしたエミッション電流密度式

「式(3)と式(6)のどちらがより正しくエミッション電流密度を表現し、仕事関数を与えるか」の考察は、今のところ式(6)に関する論文⁹⁾の主張を把握していないため、行わない。ここでは、上述の測定結果を比較検討する段階に留める。

両者による測定結果:

$$\phi = 0.80 + 1.36 \times 10^{-3} T \quad \text{[式(3), (11)より]}$$

$$\phi = 0.86 + 8.48 \times 10^{-4} T \quad \text{[式(6), (12)より]}$$

を前章最後に記したが、式(3):

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad \text{[A · cm}^{-2}\text{]} \dots \dots \dots (3)$$

に基づく方が式(6):

$$J = A'T^{5/4} \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad \text{[A · cm}^{-2}\text{]} \dots \dots \dots (6)$$

に基づくよりも仕事関数の値が高く、温度依存の影響が大きいという結果を得た。

上述の測定結果のうち、文献⁹⁾⁹⁾

$$\phi = 0.70 + 8.6 \times 10^{-4} T \quad \dots \dots \dots (16)$$

$$\phi = (0.89 \sim 1.05) + (8.6 \sim 7.2) \times 10^{-4} T \quad \dots \dots \dots (17)$$

に近似する仕事関数は、

$$\phi = 0.86 + 8.48 \times 10^{-4} T \quad \text{[式(6), (12)より]}$$

の方であった。しかしながら、式(17)を与える P.G.Hlaholら(1988)⁹⁾の導出条件が他方の式(3), (11)に拠ったために、数値の近似だけで式(3)と式(6)の是非を議論することはできない。式(6)に対する著者らの見解を本章の最後に記す。

4.4 仕事関数の温度依存性と Richardson 定数

本論文のこれまでの議論は、Richardson 定数に金属の理論値を採用するという仮定から始まっている。本節では、仕事関数の温度依存性と Richardson 定数の関係について検討するが、本論文において「仕事関数は温度依存性が考慮されるべき」との考えをもつに至った背景や根拠を述べ、ここでは最近の大方の見方である「ユニバーサル定数(理論値)でない材料定数としての Richardson 定数」を扱うこととする。

まず、蛍光ランプが関係するエミッタ付き電極の仕事関数に関する文献情報を整理する。温度依存性を示す文献⁹⁾⁹⁾ [式(16)と(17)]の他に、電極エミッタの仕事関数は、蛍光ランプ点灯中期のもので1.9~2.1eV、点灯初期と後期では2.3~2.5eVであると示す文献¹⁷⁾がある。また J.F.Waymouth(1960)は、ランプ内の典型的な陰極の Richardson 定数 A は

$$A = 0.25 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$$

であり、その仕事関数は1.33eVであるとした¹⁸⁾。

表4はハンドブック¹⁹⁾からの抜粋で、エミッタに関係する元素

表4 エミッタ元素, 化合物の仕事関数およびRichardson定数(抜粋)¹⁹⁾
 Table 4 Work function and Richardson constant of elements and compounds for emissive materials.

形態	物質	仕事関数 [eV]		Richardson定数 [A·cm ⁻² ·K ⁻²]
		範囲	推奨値, 他	
元素	Ba	1.19~2.55	2.49	60
	Sr	2.06~2.74	2.35	—
	Ca	2.24~3.33	2.80	6.02, 60.2, 0.12
化合物	BaO	0.99~2.7 (1.1) 1.60±0.08	1.4 + 7×10 ⁻⁴ T 1.2 + 5.2×10 ⁻⁴ T	10 ⁻² , 2×10 ⁻² , 10 ⁻¹
	SrO	1.27~2.58 (1.4)	1.6 + 7×10 ⁻⁴ T 1.37+4.5×10 ⁻⁴ T	10 ⁻³
	CaO	1.60~2.37 (1.9)	1.86+6.5×10 ⁻⁴ T 1.32+4.5×10 ⁻⁴ T	10 ⁻²
	(Ba,Sr)O	1.20±0.05	1.20	~1
	(Ba,Sr,Ca)O	1.10±0.05		—
	BaO+SrO	0.71~2.10	1.1	(1.2~9)× 10 ⁻² , 1.1
	BaO+CaO	—		—
	BaO + SrO + CaO	1.9		—
	Ba ₃ WO ₆	1.02~1.25		(1~3.4)× 10 ⁻⁵ , 10 ⁻³
	SrCa ₂ WO ₆	1.77		5.73×10 ⁻⁵
	Ca ₃ WO ₆	2.13		2.82×10 ⁻⁴
	Ca ₂ BaWO ₆	1.99		8.70×10 ⁻³
	BaSr ₂ WO ₆	1.82		4.80×10 ⁻³
	Sr ₃ WO ₆	1.85		9.14×10 ⁻⁵
	Ba _{2.5} Sr _{0.5} WO ₆	1.11		2.57×10 ⁻⁴
	Ba ₂ SrWO ₆	1.25		7.60×10 ⁻⁴
	Ba _{1.5} Sr _{1.5} WO ₆	1.49		6.76×10 ⁻⁴
	Sr _{1.5} Ca _{1.5} WO ₆	1.68		1.26×10 ⁻⁴
	SrCa ₂ WO ₆	1.77		5.75×10 ⁻⁵
	Ca _{1.5} Ba _{1.5} WO ₆	1.55		4.26×10 ⁻⁴
CaBa ₂ WO ₆	1.33		1.35×10 ⁻³	
Ca _{0.5} Ba _{2.5} WO ₆	1.18		3.80×10 ⁻⁴	
BaSrCaWO ₆	1.52		4.07×10 ⁻³	
基 部 物 質	W-CaO	2.1		—
	W-SrO	1.1~1.2		—
	W-BaO	1.0~2.0	1.1	
	W ₂ O-Ba	1.1		3×10 ⁻¹
	W ₂ O-BaO	1.0~1.1		—
	W ₂ O-Ba/BaO	2.43		—

や化合物の仕事関数と Richardson 定数 A を表す。同表の作成は、本実験サンプルは標準サンプルでないため、測定結果を対比検証するためにできるだけ多くの文献情報を必要とするためと、先の文献²⁰⁾以外に温度依存性を示す仕事関数を記述した文献の存在有無を確認するためであった。

後者目的では、表中の BaO, SrO あるいは CaO で明らかのように、同じ物質に対して適当な値の温度依存性のある cT 項を有して、

Richardson 定数 A がある程度に大きな値の適用を許すことを予測させる文献²⁰⁾と、実際に Richardson 定数 A に極端に小さい値を与える文献²¹⁾の双方が存在することが分かる。年代を追えば最初に温度に依存しない仕事関数が扱われ、1950 年代に入ってから仕事関数の温度依存性に言及する文献が現れ始めたように見受けられる。

ところで、仕事関数の温度依存性を理論面から取り扱った図書²²⁾がある。そこには、仕事関数の上位概念である化学ポテンシャル μ の温度依存性について、

- 金属の絶対零度の化学ポテンシャル μ は Fermi 準位と等しく、室温程度でもその準位はあまり変わらず仕事関数の温度依存性は無視できるが、高温では化学ポテンシャル μ の位置は変わり得る
- 酸化物半導体の化学ポテンシャル μ の位置は、極低温ではドナー準位の近傍にあるが、高温になると完全結晶体の化学ポテンシャル μ の位置と同じ方向にシフトすることが記されている²²⁾。化学ポテンシャル μ の温度シフトの方向は、温度につれて仕事関数が上昇する方向と同じである。

以上より、Richardson 定数に極端に小さな値を与える主原因は、仕事関数に温度依存性を認めなかったためと結論付けて良からう。

一方、温度依存性の cT 項を設けなくても比較的理論値に近い Richardson 定数を与えることのできる材料²³⁾の場合には、仕事関数の温度依存性は実際に小さいことが予想される。P.G.Hlahol と J.A.deLuca (1988)²³⁾はタングステン金属材料に対しても、温度依存性の cT 項を設定し、Richardson 定数に理論値を適用して

$$c = 6 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$$

なる金属の、酸化物エミッタ電極よりも1桁小さい数値を与えた。金属と酸化物の同一測定系でのこうした結果から、金属の仕事関数の温度依存性は酸化物のそれよりも小さいことが予見できる。

Richardson 定数に極端に小さい値を与えることに疑問を感じて取り組んだ本研究は、仕事関数の温度依存性を論じるために、最初に、Richardson 定数にはその理論値を適用した。それでは次に、「理論値よりも小さい材料定数としての Richardson 定数」について考える。

表5 は本実験結果を元に式(11)を用いて Richardson 定数の値を理論値から次第に小さく見積もったときの、仕事関数の変化を表す。表の最下段に、仕事関数に温度依存性を認めない場合 ($c=0$) の、極端に小さい Richardson 定数を示す。

表5 Richardson 定数の変動が仕事関数算出に及ぼす影響
 Table 5 Effect of Richardson constant variations on work function calculation.

Richardson 定数 A [A·cm ⁻² ·K ⁻²]	相対%	ϕ_0 [eV]	c [eV·K ⁻¹]	ϕ_{1000K} [eV]
120.4	理論値	0.797	1.36×10 ⁻³	2.16
60.2	50%	0.797	1.30×10 ⁻³	2.10
12.0	10%	0.797	1.16×10 ⁻³	1.96
1.20	1%	0.797	9.60×10 ⁻⁴	1.76
0.25	0.2%	0.797	8.30×10 ⁻⁴	1.62
0.12	0.1%	0.797	7.60×10 ⁻⁴	1.56
0.012	0.01%	0.797	5.70×10 ⁻⁴	1.36
1.7×10 ⁻⁵	—	0.797	0	0.80

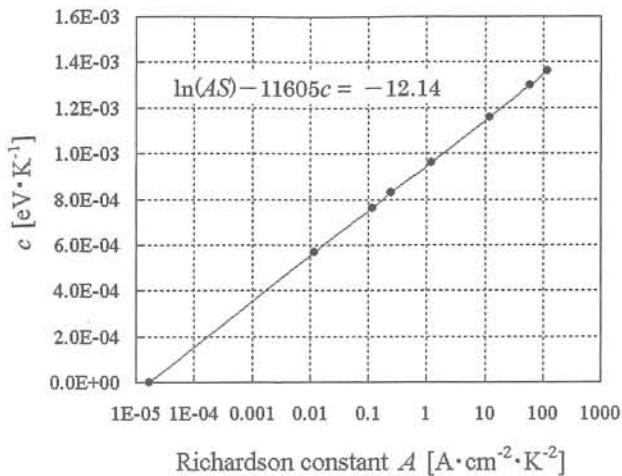


図8 Richardson定数と温度依存項のc値との関係
Fig.8 Relationship between Richardson constant and c-value of temperature-dependent work function.

ところで、J.F.Waymouth はエミッタ付き電極の Richardson 定数 A は

$$A = 0.25 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$$

であるとした¹⁸⁾。表5にこの値 A を採用したとき、 c 値は

$$c = 8.3 \times 10^{-4} \text{ eV}\cdot\text{K}^{-1}$$

と与えられ、文献³⁹⁾の c 値に近い。また彼が得た仕事関数の数値よりはやや大きいものの、数値としては妥当性のある 1000K において 1.62eV という仕事関数を得た。

表5の Richardson 定数 A と温度依存項 c 値との関係を図8に示す。Richardson 定数の理論値からの乖離は実際の材料の多結晶性や表面状態の複雑さを主な理由として取り上げられることが多いが、図8より明らかなように、それは仕事関数の温度依存性とも関係付けられる。

式(11)による回帰直線解析において、温度依存項の c 値という未知数を持ち込んだために、単純には Richardson 定数が求められなくなった。将来的には理論と実測の両面から温度依存項の c 値が先に与えられ、その後の回帰直線解析で温度に依存しない仕事関数 ϕ_0 と Richardson 定数 A が求められるようになると思われる。

本論文では、仕事関数の温度依存性を

$$\phi = \phi_0 + cT \dots\dots\dots (9)$$

のように非常に単純な形で扱った。そのため、理論と実測の両面から導入されるべき温度依存項の c 値は、フィッティングパラメータに過ぎないことを事前に理解しておく必要がある。

本論文を終えるに際し、第4.3節で議論を尽くしていない論点の、「酸化物エミッタからのエミッション電流密度式として、式(3)と式(6)のどちらが忠実か」という議論に対して、著者らの予測を交えた見解を述べる。

上位概念の化学ポテンシャルの位置で仕事関数を記述することを前提にすれば、金属の Fermi 面に固執する必要はなくなり、「金属」と「酸化物」の電子放出の考え方に大きな違いはなくなるように思われる。つまりは、第1章で取り上げた「酸化物からの電子放出」に関する諸論点は、「金属における理論」の多くを適用しても差し支えないように思える。違いは、化学ポテンシャルの位置変化に対する温度依存の大きさとそのメカニズムであろう。

電子放出に関する理論は、1901年と1911年の Richardson の提

案を元に、1920年代末までに多くの研究者が量子力学的考察を行った²⁸⁾。その結果、Richardson 定数の理論値とともに式(3)は確立したと見ることができ、酸化物エミッタからのエミッション電流密度として提案された式(6)は、式(3)が理論構築されてかなりの時間が経過した後に提出されている²⁹⁾ことから、仕事関数の温度依存性の扱いを含めて、式(6)は注意深く調査されなければならない。

5. まとめ

本論文は、実用蛍光ランプ電極の仕事関数が測定できることを明らかにすることと、仕事関数解析の要点を整理することを目的として論じられた。以下にそれらのまとめを記す。

- (1) 本仕事関数測定回路(エミッション測定手段)の、エミッション点を迎えたランプ電流はゼロ電界エミッション電流とみなすことができる。2mA以下(望ましくは1.6mA以下)のランプ電流は、多くの一般蛍光ランプでは正規グロー放電状態を呈し電極を加熱しないため、ヒーティング電流(外部加熱フィラメント電流)の判定に対する誤差要因とはならない。その結果、実用蛍光ランプ電極の仕事関数を測定することが可能になった。
- (2) 仕事関数の温度依存性は金属を含むすべての材料で認められ、それは仕事関数の上位概念である化学ポテンシャルに起因するといえる。金属と酸化物の、化学ポテンシャル位置の温度依存メカニズムの違いと、同一測定系での温度依存項の実測比較(他文献情報)を理由に、仕事関数の温度依存性は金属より酸化物エミッタ電極でより大きいといえる。
- (3) 仕事関数に温度依存性を認めることにより、極端に小さい Richardson 定数の導入は避けられるとともに、測定ばらつきに対する仕事関数の算出信頼性が向上する。本論文では先ず、酸化物エミッタに金属の場合と同じ理論値の Richardson 定数を与え、温度依存性を有する形の仕事関数を求めた。その後、現在取り扱われる Richardson 定数は材料定数であるとの認識のもと、理論値よりも小さい Richardson 定数を求めるための手順や考え方を示した。
- (4) エミッション電流密度式の温度「べき数」を5/4とする提案(1958)に対する調査が不十分なまま今日に至っていると言えよう。

参考文献

- (1) 植月唯夫, 田口典幸, 野田渉: 低圧放電の高周波点灯に於ける希ガスの陰極降下電圧に及ぼす影響, 照学誌, 83-11, pp.827-838 (1999).
- (2) 御園勝秀, 神藤正士: 蛍光ランプの点灯周波数が電極からのバリウムスパッタリングに及ぼす影響, 照学誌, 83-11, pp.819-825 (1999).
- (3) P.G.Hlahol and J.A.deLuca: Determination of zero field work functions of discharge lamp electrode materials, Proceeding of the Symposium on High Temperature Lamp Chemistries Part 2, pp.264-271 (1988).
- (4) S.Goto, T.Kasuya and M.Wada: Work function measurement of an electrode in a low pressure Hg discharge by photoelectric method, 10th Int. Symp. on Light Sources, p-172, pp.529-530 (Toulouse,2004).
- (5) 植月唯夫: 蛍光ランプ調光時の陰極降下電圧の変化に関する

- 研究, 第18回光源物性とその応用研究会資料, pp.17-25 (2003).
- (6) 星合正治, 岡村総吾: 無線技術講座2 電子管, オーム社, pp.14-26 (1959).
- (7) 塚田捷: 仕事関数, 共立出版, p.119 (1983) および表面物理入門, 東京大学出版会, p.31 (1989).
- (8) B.S.Kul'var'skaya, V.B.Marchenko and G.V.Stepanov: Radiotekhn. i Elektron, 3, p.1005 (1958).
- (9) G.Herrmann and S.Wagener: The oxide coated cathode, vol.II, Chapman and Hall Ltd., p.100 (1951).
- (10) T.F.Soules, J.H.Ingold, A.K.Bhattacharya and R.H.Springer: Thermal model of the fluorescent lamp electrode, Journal of the IES, 18-2, pp.81-92 (1989).
- (11) 明星稔, 和氣厚夫, 奥野郁弘: 蛍光ランプ陰極の予熱特性, 照学誌, 83-5, pp.332-342 (1999).
- (12) J.F.Waymouth: *ELECTRIC DISCHARGE LAMPS*, MIT Press p.90 (1971).
- (13) M.Myojo and I.Okuno: Thermionic emission characteristics on current-controlled preheating of fluorescent lamp cathodes, J. Light & Vis. Env., 20-2, pp.7-14 (1996).
- (14) 坊博, 市瀬正行, 竹山説三: 熱陰極放電管の陰極熱電子放射の測定, 照学誌, 45-11, pp.510-516 (1961).
- (15) M.Myojo, A.Waki and I.Okuno: Preheating characteristics of a fluorescent lamp cathode (II), J. Light & Vis. Env., 24-1, pp.9-18 (2000).
- (16) 元データの出典は, H.A.Jones and I.Langmuir: The characteristics of tungsten filaments as functions of temperature, GE Reviews, 30, part II, pp.354-361 (1927).
- (17) Tech. Wiss. Abh. der Osram Ges. (1958).
- (18) J.F.Waymouth: Sylvania Technologist XIII, pp.2-13 (1960).
- (19) V.S.Fomenko: Handbook of thermionic properties - Electronic work function and Richardson constants of elements and compounds -, Plenum Press Data Division (Edited by G.V.Samsonov, 1966).
- (20) K.S.Beinar and V.P.Nikonov: Radiotekhn. i Elektron, 10, p.476 (1965).
- (21) W.Espe and Wiss. Veröff. Siemens-W.5-111, p.46 (1927).
- (22) 塚田捷: 仕事関数, 共立出版, p.41 および p.131 (1983).
- (23) O.W.Richardson: Thermionic phenomena and the laws which govern them, Nobel Lecture (1929).

(受付日 2004年11月2日 / 採録日 2005年2月4日)



福政 修 (専門会員)

山口大学工学部
〒755-8611 宇部市常盤台2丁目15-1
1946年1月8日生まれ。1973年3月京都大学大学院工学研究科(博士課程)学修。同年4月京都大学工学部助手, 1982年4月山口大学工学部講師, 1983年4月同助教授を経て, 1988年11月より山口大学工学部教授, 現在に至る。工学博士。第16回照明学会論文賞を受賞。電気学会, プラズマ・核融合学会, 応用物理学会, 日本物理学会, 電子情報通信学会, 電気設備学会会員。



明星 稔 (正会員)

松下電器産業株式会社, 照明社, 照明システム R&D センター
〒569-1193 大阪府高槻市幸町1-1
1956年10月7日生まれ。1981年3月広島大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月松下電器産業(株)に入社後, 照明社で開発業務に従事。1992年日本照明賞を共同受賞。

第16回照明学会論文賞を受賞。現在, 照明システム R&D センターに所属して, 山口大学大学院理工学研究科に在籍。応用物理学会会員。