

酸化物エミッタからの熱電子放出特性について

専門会員 明星 稔 (パナソニック株式会社)

専門会員 福政 修 (山口大学大学院)

Characteristics of Thermionic Emission from Emissive Oxides

Fellow Member Minoru Myojo (Panasonic Corporation) and Fellow Member Osamu Fukumasa (Yamaguchi University)

ABSTRACT

Characteristics of thermionic emission from emissive oxides were investigated by using experimental data of work function measurement of commercial fluorescent lamp electrodes presented in our previous paper. Our aims are as follows: first, to reconfirm the difference in the expression of equations describing thermionic emission current density between oxides (Wilson and Nijboer models) and metals (the Richardson-Dushman equation). Second, we wish to further clarify the relationship between the temperature dependence of work function and the effective value of the Richardson constant.

KEYWORDS : work function, fluorescent lamp electrode, emissive oxide, Richardson constant, temperature-dependence, thermionic emission

1. まえがき

我々は先の論文¹⁾で、市販の蛍光ランプ電極の仕事関数が実測可能であることと、Richardson 定数の実用数値の設け方との関係において、仕事関数の温度依存性の果たすべき役割の大きさについて論じた。ただし、そこでは酸化物エミッタからの熱電子放出表現(エミッション電流密度式)が金属のそれとは異なることを認識しながらも、前報¹⁾では金属の場合と同じ値の Richardson 定数および同じ形式のエミッション電流密度式を用いて、酸化物エミッタの仕事関数は求められるという立場を取った。

本論文は、その立場の妥当性を改めて主張するが、そのために、「酸化物エミッタと金属との仕事関数の温度依存性の違い」や「その温度依存性と Richardson 定数の実用数値との関係」を明らかにした上で、先人が残した業績²⁾⁵⁾を踏まえて、「仕事関数の温度依存性をエミッション電流密度式にどのように反映させるべきか」を議論する。また、他の熱電子放出因子についても触れる。なお、本論文で議論の対象とする測定データ類は、前報¹⁾のものを借用した。

2. 理論的背景

前報¹⁾で取り上げた理論モデルを概説し、本論文で追記すべきモデルを紹介する。

金属からのエミッション電流密度は Richardson-Dushmann の式：

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) [A \cdot \text{cm}^{-2}] \quad \dots(1)$$

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、その理論値は

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

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] とそのポテンシャル ψ [V] との関係は、

$$\phi = e\psi \dots(3)$$

と表される。これにより、 ψ の数値を用いてエネルギー単位 [eV] を使用した仕事関数の記述が許される。また、仕事関数の温度依存性は、

$$\phi = \phi_0 + cT \dots(4)$$

と表され、 ϕ_0 が温度依存性のない、いわば絶対零度における仕事関数部分、 cT が温度依存性のある仕事関数部分であるとした。実は、 c 値自身も本来温度に依存して $c(T)$ と表されるべき物性値であるが、ここでは、 c 値は温度に依存しない一定値として取り扱われる(第4.1節で詳述)。

以下に、新たに追記すべき理論モデルを紹介する。

酸化物エミッタからのエミッション電流密度は、Wilson モデル(1931)に基づき

$$J = B(1-\gamma)n_d^{1/2}T^{5/4} \exp\left(-\frac{\chi+E_d/2}{kT}\right) [A \cdot \text{cm}^{-2}] \quad \dots(5)$$

$$B = \frac{\sqrt{2}e(2\pi m^* k^5)^{1/4}}{h^{3/2}} [A \cdot \text{cm}^{-2}][\text{cm}^{3/2} \cdot \text{K}^{-5/4}] \quad \dots(6)$$

と表現される³⁾⁴⁾。ここで n_d は不純物準位の数(ドナー密度)、 χ は最下位伝導帯と真空準位間のエネルギーギャップで電子親和力と呼ばれる。 E_d は最下位伝導帯とドナーレベル間のエネルギーギャップで、 $(\chi+E_d/2)$ が温度依存性のない仕事関数部分に相当する(第4.1節で詳述)。 γ は酸化物の内表面での電子の反射係数で、 m^* は電子の有効質量である。

(5)式は、伝導帯中の電子数 n が大多数の不純物準位 n_d から生じた ($n \ll n_d$) と仮定して導くことができる。(5)式中の $B(1-\gamma)n_d^{1/2}$ は、次式：

$$J = A'T^{5/4} \exp\left(-\frac{\phi_{0w}}{kT}\right) [\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad \dots \dots \dots (7)$$

で表すときの、いわゆる Richardson 定数 A' であり、また ϕ_{0w} は $\phi_{0w} = e\phi_{0n} = \chi + E_d/2$ (添字 w は Wilson モデルの意味) である。ところで、この Wilson モデルのみでは仕事関数は一定の値しかとることができない。

一方、活性化状態が異なる酸化物エミッタの仕事関数が一定ではないことに気づいた B.R.Nijboer (1939) は、Wilson モデルを次のように修正した。すなわち、彼は、熱的平衡がない (n_d を含まない) 凝固状態にある N 個の不純物準位が伝導帯中の電子数 n よりもずっと多い ($N \gg n$) と仮定して、(5)式とは異なるタイプのエミッション電流密度式 (Nijboer モデル) :

$$J = A(1-\gamma)n_d T^2 \exp\left(-\frac{\chi + E_d}{kT}\right) [\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad \dots \dots \dots (8)$$

を提案した^{3,5)}。この、酸化物エミッタを対象とするエミッション電流密度の式は、金属を対象とする(1)式のそれに似ている。すなわち、(8)式の $A(1-\gamma)n_d \equiv A''$ が、(1)式での Richardson 定数 A に相当する。ただし、指標項内の仕事関数の扱いに関して、(5)式と同様に(1)式との相違点もある。さらに、Nijboer は、(5)式と(8)式を関連づけて、電子親和力 χ とエネルギーギャップ E_d が求められることを明らかにした。

3. 実験と結果

前章で述べた理論的背景に基づいて議論を進めるが、仕事関数の測定とその算出の方法は前報¹⁾に従った。市販蛍光ランプ(FHF32)の電極を測定対象にして得られた、測定・算出データ類(表 1)や回帰分析結果(図 1)は、前報¹⁾からの転載である。図 1 の解析では、(8)式と(5)式それぞれのエミッション電流密度 $J[\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}]$ に電極のエミッション部表面積 $S[\text{cm}^2]$ を乗じてゼロ電界エミッション電流 $i_{ZF}[\text{A}]$ を得て、それらデータの温度に対する 2 つの回帰直線:

$$\ln\left(\frac{i_{ZF}}{T^2}\right) = (\ln A'' S) - 11605\phi_{0n}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Nijboer モデル}) \dots \dots \dots (9)$$

$$\ln\left(\frac{i_{ZF}}{T^{5/4}}\right) = (\ln A' S) - 11605\phi_{0w}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Wilson モデル}) \dots \dots \dots (10)$$

表 1 仕事関数を求めるための電流設定と測定・計算結果 (FHF32)
Table 1 Current setting and results of measuring and calculating data for the hot-cathode work function (FHF32).
($R_c=1.91\Omega$)

| $i_{ZF}[\text{A}]$ | $i_h[\text{A}]$ | $R_h[\Omega]$ | R_h/R_c | $T_h[\text{K}]$ |
|--------------------|-----------------|---------------|-----------|-----------------|
| 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 |

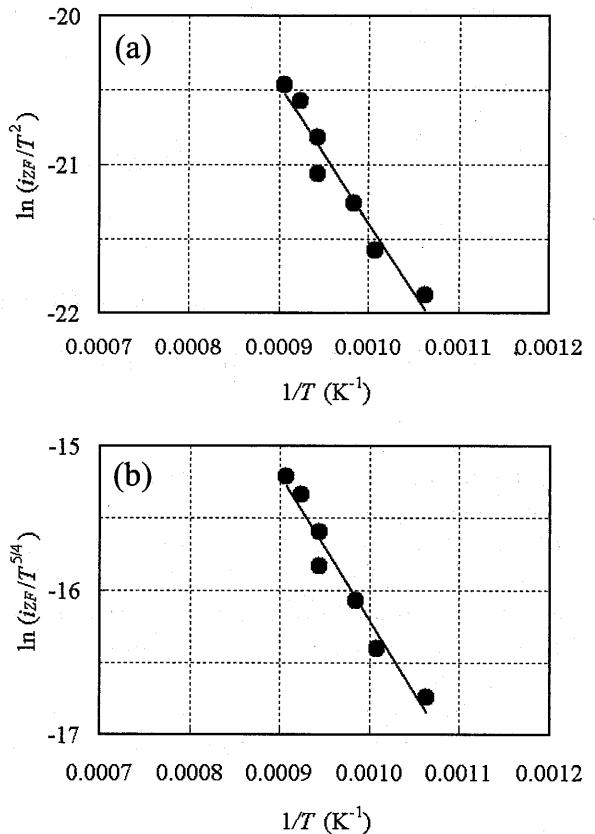


図 1 仕事関数算出のための回帰直線評価 (FHF32)

Fig. 1 Regression analyses for work function calculation (FHF32).

に基づいて、(4)式右辺の 2 つの未知数のうち ϕ_0 について、図 1(a)(b) の傾きから

$$\phi_{0n} = 0.80 \text{ V}, \quad \phi_{0w} = 0.86 \text{ V}$$

を算出した。ただし ϕ_{0n} は、 $e\phi_{0n} = \chi + E_d$ (添字 n は Nijboer モデルの意味) である。(9)および(10)式にみられる数値 11605 は、電子電荷と Boltzmann 定数の比 e/k を表し、

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

のように、[K · V⁻¹] の単位を有する。

もう 1 つの未知数 c の算出には、以下の手順に従った。すなわち、(4)式を含む金属に関する(1)式を展開した下式:

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

を酸化物エミッタにも適用し、その切片(図 1(a))から

$$\ln(AS) - 11605c = -12.14 \dots \dots \dots (12)$$

を得て、Richardson 定数(理論値) $A = 120.4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ とエミッション部表面積(計算値) $S = 0.316 \text{ cm}^2$ を代入して

$$c = 1.36 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

を得た。

前報¹⁾での結論は、(11)式の考え方を優先した場合に、

$$\phi = 0.80 + 1.36 \times 10^{-3} T \text{ [V]}$$

を得て、「1000Kにおける仕事関数 ϕ_{1000K} は 2.16eV になる」ということであった。

(5), (8)式といった各種モデルのエミッション電流密度式が提案

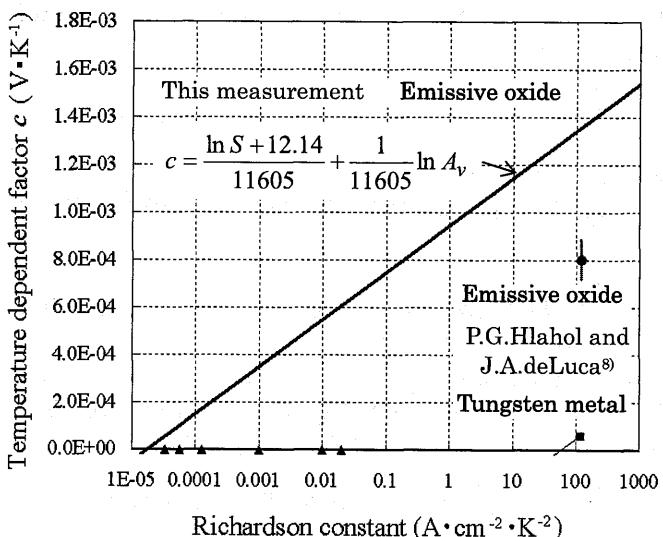


図2 Richardson定数と温度依存項の c 値との関係

Fig. 2 Relationship between the Richardson constant and c -value of the temperature-dependent work function.

c 値（■印）を合わせて記載した。また、タンゲステン金属線の Richardson 定数 A の実用値を

$$A = 60.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$$

とする比較的初期の文献⁹⁾があるて、 x 軸上のその値と■印とを結ぶ
線分（細い実線）を設けた。

ここまでに記述した内容、とくに図2に織り込んだ各種情報から得られる「仕事関数の温度依存性とRichardson定数」について、次のようにまとめる。

- (1) Richardson 定数の実用値は、反射係数 γ などによって理論値よりも小さくなる方向にシフトするが、そのシフト値は仕事関数の温度依存性 (c 値) とも相互依存の関係にある。

(2) 図 2 中の細い線分が示す、金属における小さい c 値は、理論と合致する。タンゲステン線の Richardson 定数の実用数値は、 $60.2 \sim 120.4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ の範囲で与えられる。

(3) 酸化物エミッタの仕事関数の温度依存性は、金属のそれよりもかなり大きい。それは図 2 からビジュアル的に把握でき、図 2 中の太線と細線が与えるそれぞれの c 値の大小で比較できる。それは理論的描像とも一致する。

(4) ●印と▲印の 1 つ (x 軸上で 0.01 前後の値) とを結ぶ線分に配慮すれば、本測定の太線よりも c 値が小さい方向の、「別の酸化物エミッタの線分」が存在してもよい。それら線分の傾きは常に一定 ($k/e = 1/11605$) である。

ところで、次の視点はとくに重要である。

実は、密度比 n_c/n_d が温度に関して一定でないことを前提にして、(18)式を(1)式に代入して得られるエミッഷン電流密度式が(5)式であり、それを電子電流として展開した式が(10)式であった。逆に、密度比 n_c/n_d が温度に関して一定である [(4)式が成立する] ことを前提にすれば、(11)式で Richardson 定数 A を生かしたまでの仕事関数の温度依存性評価が可能になる。この視点に立つ限りにおいて、(1)式及び Richardson 定数 A が特別に「金属の」と形容される必要のないことが明白になった。

4.2 その他の熱電子放出因子

仕事関数と Richardson 定数以外の、熱電子放出因子について述べる。最初に「電子親和力 χ とエネルギーギャップ E_d 」を、つぎに「反射係数 γ とドナー密度 n_d 」を取り上げるが、これらに共通の数値算出上の課題とその解決方向を探る内容を紹介する。

酸化物エミッタからの熱電子放出は、ドナーレベル近傍にある化学ポテンシャル μ から発し、少なくとも電子が、温度依存性のない仕事関数 ($\chi + E_d$ あるいは $\chi + E_d/2$) より大きなエネルギーを獲得することによってなる。この ($\chi + E_d$) と ($\chi + E_d/2$) は、活性度の高低（伝導電子 n に対する凝固不純物準位 N の過多と過少）に応じて、それぞれ Nijboer モデル [(8)式] と Wilson モデル [(5)式] で与えられるから、両者モデルを関連づけることによって、電子親和力 χ とエネルギーギャップ E_d は求められるとの指摘があった³⁾。

ただし、同じ酸化物エミッタに対して活性度の異なる 2 つの評価条件が設定できて始めて両者モデルを活かすことができるを考えるならば、本論文のように、1 つのランプ電極エミッタ（同一活性化条件の单一データ；表 1）を評価対象にする場合には、電子親和力 χ とエネルギーギャップ E_d の両値を正しく求めることは難しい。すなわち、「温度依存性のない仕事関数部分 ϕ_0 」について、(9) 式と(10)式の回帰直線の傾き -11605 eV から、

$$\chi + E_d/2 = 0.86 \text{ eV}$$

$$\chi + E_d = 0.80 \text{ eV}$$

の 2 式(いずれも図 1(a)(b)の熱電子放出測定に基づく値)を得ても、この連立方程式を解いた「電子親和力 χ とエネルギーギャップ E_d 」は、それぞれ

$$\chi = 0.93 \text{ eV}$$

$$E_d = -0.13 \text{ eV}$$

といった値となり、「エネルギーギャップ E_d が負値で与えられる」といった不具合に直面することとなる。

ところが、この問題に関連して、「 $(\chi+E_d)$ の測定が光電効果に、また $(\chi+E_d/2)$ の測定が熱電子効果に依存して、電子親和力 χ とエネルギーギャップ E_d は求められる」といった指摘がある³⁾。この点について、「光電効果は活性度の高い Nijboer モデル相当の仕事関数を与える」と考えれば、「活性度の異なる 2 つの評価条件の設定」を「光電子放出測定法の追加」に置き換えて熱電子放出因子を求めることが可能である。

本来、実測に基づいた「光電子放出測定法」の議論が必要であるが、本論文ではそれを以下の考察に代えて補うこととする。

上述した「電子親和力 χ とエネルギーギャップ E_d の測定上の不具合」と同様のことは、「図1(a)(b)の切片情報から反射係数 γ とドナー密度 n_d を求める」場合にも現れる。まずはそれを確認する。

(8), (9)式ならびに(5), (10)式で表現される各々切片を、

$$\ln \left[B(1-\gamma)n_d^{1/2}S \right] = \ln \left[\frac{A(1-\gamma)n_d^{1/2}S}{\sqrt{2}(2\pi m^*_k/h^2)^{3/4}} \right] = \theta_2 \quad \dots \dots (21)$$

と表せば、図1(a)(b)の切片情報からそれらの値は

$$\theta_1 \equiv -12.14 \quad \theta_2 \equiv -6.20$$

と与えられる（ここでの θ_1 値は、 θ_2 と同様に熱電子放出測定による）そして（20）、（21）式のそれぞれを

$$\frac{A(1-\gamma)n_d^{1/2}S}{\sqrt{2}(2\pi n^*k/h^2)^{3/4}} = \exp\theta_2 \quad \dots \dots \dots (23)$$

と記述し直せば、これら両式を種々連立させることにより、反射係数 γ とドナー密度 n_d は、それぞれ

$$\gamma = 1 - \frac{\exp(2\theta_2 - \theta_1)}{AS} 2(2\pi n^* k / h^2)^{3/2} \quad \dots \dots \dots \quad (24)$$

$$n_d = \frac{\exp 2(\theta_1 - \theta_2)}{2(2\pi m^* k/h^2)^{3/2}} \quad \dots \quad (25)$$

のように表せる。

この両式に θ_1 や θ_2 などの実測値や関係する物理定数を代入すると、反射係数 γ はかなり大きな負値となり、ドナー密度 n_d にも

$$n_d = 1.43 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-3}$$

と、極めて小さな数値が与えられることとなる。この不具合の要因は先例のそれと同じであり、「光電子放出測定法の追加」によって、この問題は解決に向かうものと思われる。

本論文では、「光電子放出測定法」の導入に先立って、それにより予測される結果、すなわち、もしも光電子放出測定法が θ_1 を与えるとし、それによることを想定した「新しい切片データ θ_1 をパラメータとするドナー密度と反射係数の予測値」を紹介する。

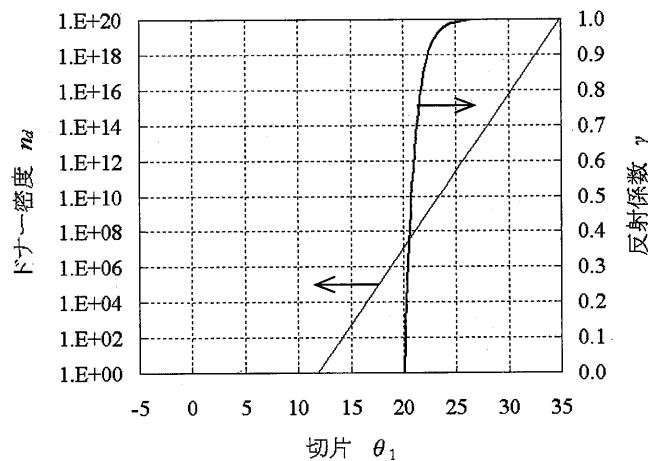


図3 切片 θ に関するドナー密度と反射係数

Fig. 3 Donor density and electron reflection coefficient with respect to the intercept θ_0 of a regression line from equation with T^2 .

図3は、(24)、(25)式を元に、切片 θ_1 以外の実測値や設定値に誤りがないと仮定して求めた「切片 θ_1 に関するドナー密度 n_d と反射係数 γ 」を表す。反射係数は $\gamma=0\sim1$ の範囲で与えられるし、ドナーメンス n_d にも

$$n_d = 10^{14} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$$

程度の適正值がある³⁾。図3に示すように、反射係数 $\gamma=0\sim1$ を前提条件に切片 θ_1 は $\theta_1=20\sim25$ の範囲で得られることが予想され、それに対応したドナー密度 n_d は

$$n_d \equiv 10^7 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$$

と見積もることができる。適正值との間に乖離はあるものの、この数値にある程度の妥当性を見出すことができて、この予測から「光電子放出測定法の追加」による熱電子放出因子実測の取組みの重要性は増したといえる。

5. まとめ

本論文は、前報¹⁾で明らかにした市販蛍光ランプ電極を対象にした仕事関数測定方法とその測定データを用い、これまでに周知された理論に照らして、仕事関数の温度依存性をエミッション電流密度式に如何に反映させるべきかを中心に論じた。それらのまとめを以下に記す。

- (1) 酸化物エミッタからの熱電子放出機構にはいろいろのモデルが提案されているが、ここでは代表的な Wilson モデルと Nijiboer モデルを紹介した。
 - (2) 仕事関数の温度依存性が半導体バンド理論における化学ポテンシャル μ の熱的挙動で説明できることを紹介した。
 - (3) 仕事関数の温度依存性を温度の一次関数に代表させて表現することの根拠が、理論面と実用面の折衷的アイデアに基づくことを説明した。
 - (4) (3)の観点に立てば、金属だけでなく固体一般に対しても、(11)式という同じ形式のエミッション電流密度式を用いることが許されることを紹介した。
 - (5) 酸化物エミッタの仕事関数の温度依存性が金属のそれよりも大きいことを、理論面と実験面から分かりやすく説明した。
 - (6) B.R.Nijiboer は、Wilson モデルと Nijiboer モデルを組み合わせて電子親和力 χ とエネルギーギャップ E_d が求められることを明らかにしたが、本論文では仕事関数測定を熱電子放出方法のみに依存したため、その追試は完了していない。
 - (7) Wilson モデルと Nijiboer モデルを元に、反射係数 γ とドナーダー密度 n_d を求める式を導出した。また、光電効果による仕事関数測定法の追加によって、それらが算出できる可能性を示した。

参考文献

- (1) 明星稔, 福政修: 実用蛍光ランプ電極の仕事関数の測定, 照学誌, 89-5, pp.236-244 (2005).
 - (2) G.Herrmann and S.Wagener: The oxide coated cathode, vol.II, Chapman and Hall Ltd. (1951).
 - (3) 深川修吉: 真空管技術, オーム社, 第2編 第4章 (1959).
 - (4) A.H.Wilson: Proc. Roy. Soc., A 133, p.485 (1931) and ibid., 134, p.277 (1931).
 - (5) B.R.Nijboer: Proc. Phys. Soc. 51, p.573 (1939).
 - (6) 塚田捷: 仕事関数, 共立出版 (1983).
 - (7) 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).
 - (8) 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).
 - (9) C.Davison and L.H.Germer: Phys. Rev. 20, p.300 (1922), and C.Zwikker: Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam 29, p.792 (1926).

(受付日 2008年3月4日／採録日 2008年7月4日)



明星 稔（専門会員）

パナソニック株式会社、ライティング社、
照明システム R&D センター、企画グループ
〒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
月旧社名の松下電器産業㈱に入社後、照明
部門にて長らく蛍光ランプの開発業務に従
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、技術管理業務に従事。博士（工学、山口大学）。応用物理学
会会員。



福政 修（専門会員）

山口大学大学院理工学研究科
〒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、2006
年 4 月より山口大学大学院理工学研究科教授、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。