

ナトリウムおよびカリウム原子の加熱された タングステン表面でのイオン化

長 田 哲 夫*

Surface Ionization of Sodium and Potassium Atoms on Heated Tungsten

by Tetsuo NAGATA

Abstract: Surface Ionization of Na and K atoms on a clean surface of heated tungsten has been studied by atomic-beam method. Ionization efficiencies γ have been determined as a function of the surface temperature T in the range from 1100°K to 2250°K. The efficiency γ for Na on W at the optimum value of T (1370°K) is 0.86 ± 0.06 and that for K (about 1370°K) is $0.65^{+0.06}_{-0.09}$. The T dependence of γ for Na is not in agreement with the expectation from Saha-Langmuir equation.

1. 緒 言

イオン化エネルギーの小さいアルカリ原子が、加熱された金属表面で効率よくイオン化される現象は1925年頃から知られている¹⁾。この現象は表面イオン化と呼ばれ、その後表面イオン化型イオン源として、またアルカリ原子ビームの効果的な検出手段として広く使用されてきた。

著者はここ数年の間、(原子の)イオンまたは中性原子とアルカリ原子との衝突における電荷移行過程の実験的研究を行ってきた^{2,3)}。これらの実験では、イオンまたは中性原子のビームをアルカリ原子気体で満たされた衝突箱中へ入射させ、入射粒子のアルカリ原子からの電子捕獲による準安定原子または負イオンへの変換、およびこれらの変換に関連する断面積の測定を行っている。この方法による断面積の絶対測定における問題点の一つは、衝突箱中の気体密度をいかに正確に知るか、ということである。著者の実験では、アルカリ原子の蒸気圧によって目盛付けをした表面イオン化型検出器を使用して密度を決定している。この場合、断面積測定の精度を左右する最大の要因は表面イオン化の効率である。すなわち、表面イオン化効率のアルカリ原子の種類による違いおよび温度依存性をできるだけ正確に知る必要がある。

表面イオン化効率の測定は過去にいくつか報告されているが、そのうち Datz と Taylor によるものが代表的なものである¹⁾。彼等は Cs, Rb, K および Na に対し、タングステンWの清浄表面と酸化膜で被われた表面、純粋な白金の表面、および白金合金 (92%Pt—8%W) の表面でのイオン化効率の表面温度依存性を測定している。彼等の実験結果はその後の表面イオン化を応用する実験でしばしば採用されてきた。しかし、著者の電荷移行過程の一連の実験中、彼等の Na に対する測定が高い表面温度範囲 (2100°K 以上) に限られ、実用には必ずしも適さないことがわかった。すなわち、このような高温では検出器

* 理工学部物理学科助教授 原子衝突

に光電効果に基づく強いバックグラウンド電流が生じ、アルカリ原子ビームの強度が小さいときには正確に測定できない。

本研究の主な目的は Na のタングステン清浄表面での表面イオン化効率を表面温度範囲 1200~2260°K で測定することである。K についても測定を行い、他の研究結果と比較した。

2. 実験装置および手順

2.1. 装 置

本実験で使用した真空装置を図 1 に示す。真空槽は二つの部分 I と II に分けられ、別々に油拡散ポンプによって排気される。真空槽 I の中心に蒸気溜 B を固定した。蒸気溜 B の下側に、アルカリ金属試料 S を蒸発させて B へ送りこむための炉 O を取り付けた。B には水銀温度計 M がさしこまれ、真空槽の外側からその温度 T_B を読みとることができる。B

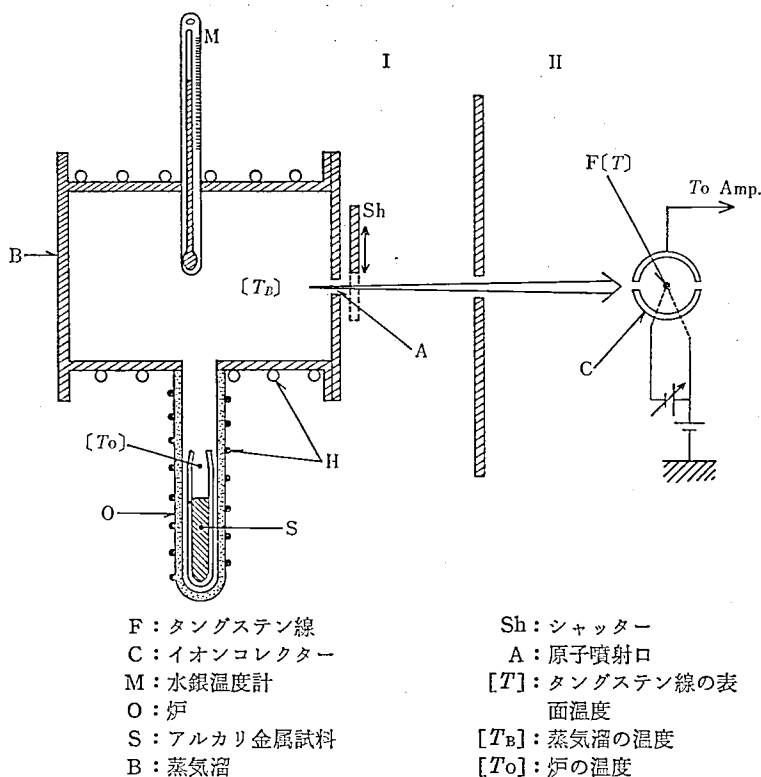


図 1 実験装置の配置図

および O はそれらの外側に巻いたヒーターによって必要な温度まで加熱される。蒸気溜 B の側面にあけられた直径 2 mm の穴 A から噴出したアルカリ原子流束の一部が領域 I と II をつなぐスリットを通過して、II に固定された表面イオン化検出器の方へ向かう。

表面イオン化検出器は、ステンレス鋼の板で作られた半径 1.0 cm の円筒状コレクター C の軸に沿って、直径 0.015 cm のタングステン線 F をはった簡単な構造のものである。F の表面で作られたイオンを効果的に C に補集するために、F と C の間に 20 V の電圧を

かけた。Fの加熱は直流による抵抗加熱によった。Fの表面温度 T は予め高温光度計を使って測定しておいた T と加熱電流との関係から知ることができる。この型の検出器では、 T がある値に達するとコレクター C に正のバックグラウンド電流が流れ始め、それが T の上昇と共に急激に増加する。この電流は光電効果およびフィラメント (F) 中に含まれる不純物からできるイオンによるものと思われる。このバックグラウンド電流をアルカリ原子ビームに基づく真の電流 I と区別するために、B の噴射口 A の直後に真空槽外から磁石で開閉できるシャッターを取り付けた。噴射口 A から検出器の F までの距離は 24.0 cm である。

真空度の測定は電離真空計で行い、測定時において $(7\sim9) \times 10^{-6}$ mmHg であった。

2.2. 表面イオン化効率 γ の決定

気体運動論によれば、蒸気溜にかけた面積 a の穴から毎秒流出する原子の数 N は

$$N = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{4} n \bar{v} a \quad (1)$$

で与えられる⁴⁾。ここに n は B 内の原子密度、 $1/k$ は穴の形状によって定まる定数である。 \bar{v} は原子の平均速度で、

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT_B}{\pi M}} \quad (2)$$

で与えられる。従って、検出器のアルカリ原子に基づくイオン電流 I は、 n が小さくて B 内での原子の平均自由行程が穴の大きさに比較して大きい範囲では n に比例し、

$$I = \frac{n\gamma}{C} \sqrt{\frac{T_B}{M}} \quad (3)$$

が成り立つであろう。ここで C は装置の構造によって決まる定数である。故に、もし定数 C が既知ならば、 I を測定することによって

$$\gamma = \frac{CI}{n} \sqrt{\frac{M}{T_B}} \quad (4)$$

から γ を決定することができる。

Datz と Taylor の注意深い研究から明らかなように、Cs 原子は W の清浄表面および酸化膜で被われた表面で、ある温度範囲ではほぼ 100% の効率でイオン化される。本研究では、Cs の清浄な W 表面でのイオン化効率は温度範囲 1200~1700°K で 100% であると仮定して、式 (4) の定数 C を定めた。

2.3. 実験手順

アルカリ金属試料を炉の中に入れて装置を十分に排気したのち、蒸気溜 B を 150°C 前後で約 15 時間加熱した。次に、アルカリ金属の蒸気圧が 1×10^{-5} mmHg 以下になる温度まで B の温度 T_B を下げたのち、炉の温度 T_0 を上昇させて試料を蒸気のかたちで B 内へ送りこみ、B の内壁に凝縮させる。このとき、試料の化学変化で変質した部分は O 内に残るので、その後の測定に影響を与えない。これらの準備を終えたのち、次の二つの測定を行った。

(i) T_B 一定のもとでの I の T 依存性、

(ii) T 一定のもとでの I の T_B 依存性。

測定 (ii) では I と n の比例関係が成り立つ範囲を確かめ、さらに Cs では定数 C を決定し、K と Na ではある温度 T (実際には 1670°K で行った) での γ の絶対値を決

定した。このとき必要な密度 n の T_B からの算出には標準的な温度—蒸気圧の表⁹⁾を使った。

使用した W 線は純度 99.9% 以上のものである。表面を常に清浄に保つために、測定中時々（約 10 分に一度の割合で）F を約 2500°K にて約 2 分間保った。

アルカリ金属試料のうち Cs はアルプルに封入したものを使用し、その純度は 99.99% である。K と Na については、油に浸された塊状のものを、周囲の変質した部分を完全に取り除いて使用した。K および Na 試料の純度は約 99% である。

4. 結 果

図 2 に得られた表面イオン化効率 γ の表面温度 T による変化を示す。各測定点は 4 回の測定の平均である。比較のため Datz-Taylor の K と Na に対する実験結果、および Copley-Phipps の K に対する実験結果⁶⁾を示した。K と Na の場合には、イオン化が最も効果的に行われる最適温度（共に約 1360°K）が存在する。一方、Cs では表面温度範囲

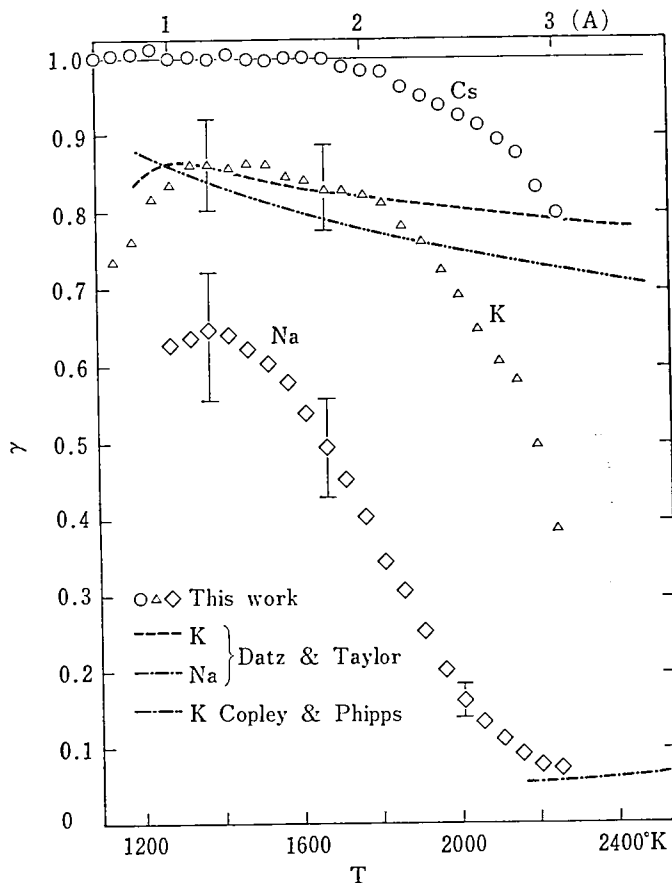


図 2 アルカリ原子 Cs, K および Na のタングステン表面でのイオン化効率 γ の表面温度 T による変化。横軸上側の目盛は、直径 0.015 cm の W 線を使ったとき下側に示した T の値まで温度を上げるに必要な電流値である。

1100~1700°K で一定値を示し、この上限は Datz-Taylor の結果における値 1900°K よりも低い。しかし、一定値をとる範囲が表面の状態（清浄であるか酸化膜で被われているか）にかかわらずいつも存在することが確かめられ、これはこの範囲で $\gamma=1$ であることを示す一つの証拠となる。

カリウムの場合、 γ の T 依存性は 1300~1700°K の範囲で他の測定結果と大体一致するが、1700°K 以上ではやや急速に下降し一致しない。 γ の絶対値では 1300~1700°K 範囲での値が Datz-Taylor の値とはほぼ一致している。Copley-Phipps の結果はこれらより 2~4% 小さい。

Na に対する本測定の結果は、高温側で Datz-Taylor の結果と実験誤差範囲で接続し、 T の減少と共に急激に増加して $T=1400^\circ\text{K}$ 付近で最大効率 $\gamma=0.65$ を示す。後に述べるように、この低温範囲での結果は理論的に予想されるものとは絶対値においても相対変化においても全く一致しないものである。

最適温度以下では、いずれの場合もイオン化効率が急激に悪くなる。これは T の減少と共に原子の表面での滞在時間が急に長くなって吸着層ができ、表面の仕事関数が小さくなるためである。

4. 討 論

4.1. 測定された γ 値の誤差

本研究で得られた表面イオン化効率 γ の誤差を見積るに当って、考えられる要因についてまず述べる。

(i) 蒸気溜の温度 T_B の測定。本実験では、蒸気溜内の原子密度 n を計算するための T_B の測定を水銀温度計 (0~250°C) および水の氷点と沸点で較正したアルメルクロメル熱電対で行った。両者による γ の相対値（アルカリ原子の種類による差）には評価できるほどの差は認められなかった。効率 γ の絶対値の最終決定は水銀温度計によって行った。温度計自身の誤差は 100°C において 0.5°C, 250°C において 1°C, と見積られる。一方、 γ の絶対値を決めるための測定 (ii) において、 T_B を上昇させながらと下降させながら測定を行ったが、この場合、“履歴現象”が観測された。すなわち、ある温度 T_B でのイオン電流 I には、 T_B を上げながら測定した値と下げながらの値には差が観測された。この差は T_B の変化をゆっくり行うことによってより小さくすることができたが、完全に取り除くことはできなかった。両者の平均値からの最少のずれは $T_B=100^\circ\text{C}$ で約 1°C, $T_B=250^\circ\text{C}$ で約 2°C に相当した。これらのことから、 T_B 測定の誤差は Cs において 1.5°C, K において 2.0°C, Na において 3.0°C に及ぶと思われる。これらの誤差に対応する n の誤差はそれぞれ 10%, 14%, 20% となる。密度 n におけるこれらの誤差は C および γ 決定における誤差の大部分を占める。

(ii) タングステン線表面での電場の影響。表面イオン化検出器のフィラメントとイオンコレクターとの間には、通常生成されたイオンを効果的に捕集するため電圧がかけられる。Copley と Phipps はこの電圧に基づく表面での電場がイオン化効率に影響を及ぼすことを認め、この現象を詳しく調べた⁶⁾。彼等の結果によれば、 F と C の間の電圧 V_{FC} の増加と共に γ も僅かではあるが増加する。彼等はカリウムに対する γ の値を、フィラメント表面での電場強度 $E=3350\text{ V/cm}$ で決定しているが、外そう法によって得られる $E=0$ での γ 値との差は表面温度が低いほど大きく、 $T=1337^\circ\text{K}$ で約 1.5% であった。本実

陰における W 表面での電場強度 E は 545 V/cm で、(外そうによって得られる) $E=0$ での値との差はせいぜい 0.3% と見積られる。しかしながら、 $E=0$ での γ の値は応用の観点からは重要性がないことに留意すべきである。本実験では E の値を一定にして測定しているので、電場 E に基づく誤差を考慮する必要はない。他の実験と比較する場合やこの種の検出器を使う場合には、 E の違いによって γ の値に 2% までの変化があり得ることに注意すれば十分である。

(iii) 散乱原子の影響。本測定における真空槽内の真空度 $(7\sim 9) \times 10^{-6} \text{ mmHg}$ はビーム中の原子の残留分子による散乱が無視できるほど十分ではない。各アルカリ原子に対して測定を行ったときの真空度の差、および各アルカリ原子の残留分子により散乱断面積の差から生ずる誤差は最大 2% と見積られる。

(iv) タングステン線の直径の変化。 W 線は加熱したとき昇華によってその直径が変わるかも知れない。これはコレクター電流 I の減少をもたらす。 W 線の直径の変化に基づく誤差の見積値を 2% とする。

(v) 表面状態の影響。 Na のイオン化は表面状態の僅かの変化に非常に敏感に反応する事が Datz と Taylor によって指摘されている。本研究においても Na においてそのような現象が観測され、清浄化処理後の I の値が処理前の値より減少し、最大 4% に及ぶ変化を示した。すなわち、 Na の測定では I を過大見積りしている可能性があり、それに基づく γ 値の過大見積りが 4% に達しうることを考慮しなければならない。

以上の誤差要因の議論をもとに見積られた表面イオン化効率 γ の全誤差を、図 2 において測定点を通る縦の実線で示した。見積りに当っては Cs の γ を基準にして K と Na の γ を決定したということを考慮してある。カリウムに対する γ の最大値付近の値は 0.86 ± 0.06 ナトリウムでの値は 0.65 ± 0.06 である。

4.2. イオン化効率の表面温度依存性

アルカリ原子ビームがファイラメント表面に当たり、イオンとして単位時間に放出されるものの数を n_+ 、中性原子のまま放出されるものの数を n_a とすると、平衡状態におけるそれらの比 n_+/n_a は Saha-Langmuir の式

$$\frac{n_+}{n_a} = \left(\frac{1-r_+}{1-r_a} \right) \frac{\omega_+}{\omega_a} \exp \left[\frac{\epsilon(\phi - I_p)}{kT} \right] \quad (5)$$

で与えられる⁷⁾。ここで、 r_+ および r_a はイオンおよび原子の反射係数であり、 ω_+ と ω_a はイオンと原子の基底状態における統計重率で、アルカリ原子の場合 $\omega_+/\omega_a = 1/2$ である。また ϕ は仕事関数、 I_p は原子のイオン化ポテンシャルである。いま、 n を全入射粒子数とし、 $n = n_+ + n_a$ とおくと、

$$\gamma = \frac{n_+}{n} = \frac{De^\alpha}{1 + De^\alpha}, \quad \left(\alpha = \frac{\phi - I_p}{kT} \right) \quad (6)$$

$$D = \left(\frac{1-r_+}{1-r_a} \right) \frac{\omega_+}{\omega_a} \quad (7)$$

となる。 D は T に依存するかもしれないが、さしあたって負となることのない定数とする。いま、式 (6) で与えられる γ を T の関数として考えるならば、 $\phi < I_p$ のとき増加関数、 $\phi > I_p$ ならば減少関数となる。 W の仕事関数 ϕ とアルカリ原子のイオン化ポテンシャル I_p は次のようになる⁸⁾：

$$\Phi(W) = 4.52 \sim 4.60 \text{ eV}$$

$$I_p(\text{Cs}) = 3.89 \text{ eV}$$

$$I_p(\text{K}) = 4.34 \text{ eV}$$

$$I_p(\text{Na}) = 5.14 \text{ eV}$$

従って、Saha-Langmuir の式によれば、Cs と K の場合は減少関数、Na の場合には増加関数となることが予想される。Datz と Taylor は、彼等の W に対する実験結果がこの理論的予想に定性的にだけでなく定量的にでさえ厳密に従うことを報告している。

K に対する本実験の結果は、1700°K 以下では過去の理論および実験結果と十分に一致している。しかし、1700°K 以上の表面温度では急に下降し、この一致が破れる。この理由については現在のところ全く不明である。

Datz と Taylor は、2100°K 以下での Na に対する測定結果を再現性が悪いという理由で示していない。本研究における Na の結果は (6) 式から先に予想されたものとは全く異なるものである。これは式 (7) において、 ϕ , r_+ , r_a が T に依存しないという単純なモデルが成り立たなくなるためと思われる。

イオン化効率 γ が大きくなるためには $\phi > I_p$ となるか、 $\phi < I_p$ の場合にはできるだけその差が小さいことが必要である。一般に ϕ は T の増加に伴って増加するので、Na に対する結果の説明にはならない。 T が下がったとき、Na 原子の W 表面上での滞在時間が長くなったとしても ϕ は大きくなるどころか、むしろ小さく考えられる (これはすべてのアルカリ原子において約 1200°K 以下で γ が急激に下がる理由であることは前節で述べた)。故に ϕ の変化は Na の結果を説明できない。

反射率 r_a と r_+ が測定温度範囲で大きく変化するかもしれない。現在 Na 原子の W 表面での反射率の表面温度 2100°K 以下での研究は、著者の知る限りなく、今後に残された興味ある問題である。

なお、Na に対する $\gamma-T$ 曲線の相対変化は、K や Cs に対するのと同様、再現性が非常に良かったことを付記したい。

4.3. 応答速度

噴射口 A 直後のシャッターを開閉したときの検出器の応答速度は、ビーム強度が小さい範囲では非常に速く、1 秒以内で平衡に達する。しかし、ビーム強度がある値以上になったとき、平衡に達するまでの時間が次第に長くなり、約 1 分を要することがあった。一般に Cs から Na へ進むに従って、応答速度が長くなり始めるときのビーム強度が小さくなる。その境界でのビーム強度は K では約 $5 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 、Na では約 $1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ であった。

5. ま と め

アルカリ原子の表面イオン化による検出にはタングステンが使われることが多い。この場合、再現性および取り扱い安さという観点から清浄表面を使うことが望ましいと思われる。

本研究では、Na および K 原子のタングステン清浄表面でのイオン化効率の表面温度による変化を調べた。K に対する結果は高温領域を除いて他の測定結果と良く一致した。しかし、Na では低い温度範囲で理論的予測とかなり異なる結果を得た。この理由は明らかでなく、今後より精密な研究が望まれる。また、本研究で測定された表面イオン化効率の誤差が大きく、この点についても改善する必要がある。

謝 辞

本報告は過去3年にわたる研究結果をまとめたものであるが、その間多数の卒業研究生に協力して頂いた。以下にその名前を記入して謝意を表したい(敬称略): 花房俊哉, 宮前友秋(以上昭和53年度), 稲葉忠通, 柏谷久敬, 昆和哉, 渡辺忠明(以上昭和54年度), 井元一男, 岩田真理子, 西村光夫(以上昭和55年度)。

参考文献

- 1) S. Datz and E. H. Taylor: J. Chem. Phys. **25** (1956) 389.
- 2) T. Nagata: J. Phys. Soc. Japan **46** (1979) 919, 1032, 1622 and **48** (1980) 2068.
- 3) T. Nagata: Phys. Letters **56A** (1976) 261.
- 4) 楠勲: 真空 **14** (1971) 347.
- 5) D. E. Gray ed. *American Institute of Physics Handbook*, 3rd ed. (McGraw-Hill Book Company, New York, 1972).
- 6) M. J. Copley and T. E. Phipps: Phys. Rev. **48** (1935) 960.
- 7) I. Langmuir and K. H. Kingdon: Proc. Roy. Soc. (London) **A107** (1925) 61.