UDC 537.525: 537.533.2

論 文

49-A 57

タウンゼント放電域の火花電圧に及ぼす 陰極表面状態の影響 [II]

日本工業大学
慶応義塾大学
慶応義塾大学

佐 伯 正 盛
中 村 義 春
森 為 可

1. ま え が き

気体中の火花放電現象、特にタウンゼント放電域における陰極の材料あるいはその表面状態の影響の重要性については、すでに知られているとおりである。

そして、その影響としては、大別して次の二つが考えられる。すなわち、電極材料の相違およびその表面状態の変化で、そのいずれも陰極表面の仕事関数が増加することで二次電子放出量に変化を与え（直接的影響）、また特に、そこに吸着物が存在するような場合には、火花放電を繰り返すことによってイオン衝撃をうけ、それらが気中に遊離することによって気体純度が変化する間接的影響もある。したがって、気中放電現象における陰極表面の役割を研究するためには、上記の直接的ならびに間接的影響を分離して扱う必要がある。

しかし、一般に表面状態の定量的な制御には非常な困難が伴い、従来の研究においては定性的記述に止まらざるを得ないものが多い。

また、気体中の絶縁破壊機構で重要な低速励起原子（イオンも含めて）による二次電子放出が受ける表面材料、あるいは吸着原子層の影響に関して二、三の実験報告⁽¹⁾⁽²⁾があるが、このいずれも真空中への放出に関

するものであり、原子あるいは分子が比較的高密度に存在する気中放電現象の二次機構にそれを採用するためには、二次電子のうける後方散乱の効果を考慮しなければならない⁽³⁾。

筆者らは前報⁽⁴⁾において、陰極からの不純物の遊離が無視できると思われる条件において火花放電を繰り返し、それに伴う火花電圧の経時変化および陰極表面の仕事関数の変化を同時測定し、両者の対応した変化の見られるアルゴンおよび窒素中では、陰極面内仕事関数と気中放電の二次電離係数の間には比較的単純な相関関係のあることを述べた。

本研究では、前報に続いて火花放電中のイオン衝撃を最小にして、陰極から気中への不純物の遊離が無視できると思われる条件下で、アルゴンおよび窒素の火花電圧を測定し、陰極材料およびその表面の酸化の程度を変化した場合の極小点付近のパッシュン曲線を求めた。

その結果、陰極材料（仕事関数）を変化して Jacobs 氏ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾の結果を良く外そうする曲線を得、また酸化を進めるとき、極めて軽度の酸化で火花電圧は極大値をもち、さらに酸化させると火花電圧は徐々に低くなることが明らかになった。

また、この研究からパッシュン曲線の極小点付近におけるタウンゼント理論の適用に関して新しい知識を得ることができた。

2. 実験装置ならびに方法

実験装置の概略を第1図および第2図に示す。放電そう内は油回転ポンプおよび油拡散ポンプで荒引きし

The Influence of the Cathode Surface State on the Spark Voltage in the Townsend Discharge Domain (II). By M. SAEKI, Member (Nippon Institute of Technology), Y. NAKAMURA, Member & T. MORI, Member (Faculty of Engineering, Keio Gijuku University).

佐伯正盛：正員，日本工業大学
中村義春：正員，慶応義塾大学工学部
森 為可：正員，慶応義塾大学工学部

第 1 図 ガス取り扱い系の模式図

Fig. 1. The schematic diagram of the gas-handling system.

第 2 図 実験装置 (上面図)

Fig. 2. The experimental apparatus.

た後、その内部および外部のヒータを用いて約 200 °C で数十時間の加熱を行ない、ゲッター・イオンポンプ (40 L/s) およびサブリーメーションポンプによって 1×10^{-9} Torr 以下の超高真空が実現でき、この操作によってリーク速度は 1×10^{-8} Torr/min 以下に抑えることができた。

2 個の放電用電極および 1 個の蒸着用電極は一平面上に配置され、放電電極はその中心線に沿って前後に外部から駆動できる。また、蒸着用電極は放電電極の中心線に垂直に移動でき、したがって、放電電極の中心線上で金属を蒸着し、火花電圧測定時は放電空間から離すことができる。

蒸着用ヒータのタングステン線および試料金属はあらかじめ加熱して十分ガス出しを行ない、蒸着中の真空度の低下を防いだ。また、試料金属は装てん前に十分洗浄および脱脂を行ない、さらにフッ化水素酸による処理を施した。試料は、ニッケル (純度 98%), 金 (99.5%), 銀, 銅, 鉛, アルミニウム (それぞれ純度

99.999%) である。

2 個の放電電極はニッケル基板で、直径 5 cm の近似ロゴスキー形のものである。下地金属の影響を避けるため、蒸着膜は加熱してもはく離しない程度で、できるだけ厚くした。約 3,000 Å 以上と考えられる。

電極面の酸化の程度は、酸素圧力、酸素にさらす時間および電極温度の各々を変化することで制御した。変化の範囲は $(5 \times 10^{-6}$ Torr) $\times$ (10 mins) $\times$ (20°C) から $(5$ Torr) $\times$ (10 mins) $\times$ (600°C) までで、加熱して酸素にさらした場合は表面の酸化に伴う変色が見られた。所定の酸化が終わった後、 1×10^{-8} Torr 以下まで酸素を排気し、残留する酸素によるアルゴンおよび窒素の汚染は極力さけた。

アルゴンおよび窒素の純度はそれぞれ 99.999% で、これをさらに液体空気を用いた冷却トラップおよび赤熱した銅網を用いた酸素トラップを通して放電そうへ導入する。気体圧力はオイルマノメータ (DC-705 使用) で測定し、本実験中は 2.0 Torr (約 10°C) 一定とした。

火花放電電圧は 5 回の測定の平均値を用いるが、前の火花放電の影響のないように火花放電電圧の測定には 2 分以上 (電圧印加休止時間を 2 分間とする) の時間間隔をとった。さらに、サイトロンを用いたダイバータ回路によって火花ギャップを流れる電荷量を十分小さく抑え、火花放電を繰り返すことによる陰極表面状態の変化を最小にした。

1 回の火花放電でギャップを流れる電荷量は 10⁻⁶ C 程度であり、この電荷がすべてイオンであるとして、そのイオンが陰極に吸着した同数の不純物原子を離脱させるとしても、放電管内の気体原子数に対する不純物原子数は 10⁻⁸ 程度であり、試料気体に考えられる不純物量より低くなる。

これによって酸化陰極においては、陰極を脱離する酸素の量が無視できる程度まで減らすことができると考えられる。

また、電圧印加は時定数の大きな積分回路を通して行ない、これによって電圧上昇速度の不整を減らした。これらによって第 3 図に例示するように、火花電圧の不整および経時変化を極めて小さくすることができた。

3. 実験結果

パッシェン曲線を求めるための火花電圧としては、時定数の大きい積分回路 ($\tau \sim 50$ s) を通してゆるやかに電圧を上昇させて、電極間電圧が急落する直前の電圧を採用している。

第3図 静破壊電圧の経時変化例 (Ni-Ar, $p_0d \sim 2.0 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$)

Fig. 3. An example of the variations of the sparking voltage in repeating discharges. (Ni-Ar, $p_0d \sim 2.0 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$)

同一装置を用いた別の実験で、陰極照射時、非照射時の火花電圧およびいわゆる自続開始電圧（照射を中断しても陰極電流が零にもどらなくなる最小電極間電圧で、このとき陽極前面に極めて微弱な発光が見られる）の三値をパッシェン曲線の極小点の右および左の二種の $p_0 \times d$ 条件で比較したが、いずれも 0.2 V 以内で一致し、どの値を採用してもパッシェン曲線には大きな影響を与えないことが確かめられている。

また、パッシェン曲線の極小点の左側での火花電圧の測定は安易には行えないが、アルゴン中における簡単なモンテカルロ・シミュレーション⁷⁾で電子の増倍係数 M （この領域では一次電離係数 α などの平均量を使うことができないので、電子がだれの成長を表わす量として1個の電子の平均増倍量 M を使っている。極小点の右側の領域に相当する E/p_0 域では電子は一定のエネルギー分布をもち、したがって、この領域では電子の平均増倍量 M は $e^{\alpha d}$ で示される）は E/N の増加に伴って増大し、 $E/N = 2.2 \times 10^{-18} \text{ V} \cdot \text{m}^2$ （ここで N は気体密度。したがって $E/p_0 = 7.8 \times 10^2 \text{ V/Torr} \cdot \text{cm}$ に相当する）で極大に達し、以後、 E/N の増加に従って減少する結果を得ている。したがって平坦部で電界が最も強くなるように設計された電極を用いた場合、パッシェンの極小点の左側でも $E/p_0 = 7.8 \times 10^2 \text{ V/Torr} \cdot \text{cm}$ に達するまでは主放電路は平坦部にあると考えられる。本実験では近似ログスキー形電極を用いており、しかも一定圧力下で測定しているので、低 $p_0 \times d$ 域の破壊において火花が電極周辺部の弱電界部で発生する心配はないと考える。事実、火花放電時の発光が周辺部に偏在することはなかった。

〈3.1〉 陰極面材料によるパッシェン曲線の変化

前述の方法で得た極めて清浄と思われる金属蒸着膜でおおわれた電極を用いた場合のアルゴンおよび窒素のパッシェン曲線を第4図に示す。

火花電圧は金属材料に依存し、パッシェン曲線の極小点は仕事関数の増加に従って右上方へ移動することがわかる。この傾向はアルゴンにおいて極めて明白である。

第5図に最小火花電圧 (V_s)_{min} と陰極面の仕事関数の関係を、第6図に最小火花電圧から後述する自続条件式(3)あるいは(6)式を用いて求めた二次電離係数 (γ)_{min} と仕事関数の関係をそれぞれ実曲線で示す。

本実験では実際の仕事関数の測定は行えないの

第4図 極小点付近のパッシェン曲線

Fig. 4. Paschen's curves of argon and nitrogen with various cathode materials.

第5図 陰極の仕事関数と最小火花電圧の関係

Fig. 5. The relation between the minimum sparking voltage and the cathode work function.

第 6 図 最小火花電圧における二次電離係数 $(\gamma)_{\min}$ と陰極の仕事関数の関係

Fig. 6. The relation between the cathode work function and the secondary ionization coefficient at the minimum sparking voltage.

で、最近の信頼できると思われる他者⁽⁸⁾の測定値を用いている。それでも測定にはかなりの差があり、それぞれの図の横実線でその範囲を示す。

また、第 5 図および第 6 図に仕事関数の低い陰極を用いたアルゴンの測定結果 (Jacobs 氏ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾) を点線で、さらに Bolotin 氏⁽⁹⁾が Jacobs 氏らの結果を外そうして求めた曲線を破線で同時に示す。

これから、本実験の結果が Jacobs 氏らの結果とよく連続しており、仕事関数の高い部分で Bolotin 氏の主張する外そう曲線からずれてくることがわかる。

第 5 図には、希ガスでは $(V_s)_{\min}$ と仕事関数の関係が原点を通る直線になるとする Lemaigre-Voreaux 氏⁽¹⁰⁾のアルゴンの結果も併記し比較する。

〈3・2〉 陰極面上の酸素の影響 清浄な金属蒸着膜でおった電極を、その温度および時間をかえて種々の圧力の酸素にさらし、陰極面が単原子層程度の酸素吸着層をもつ状態から、酸化層を形成すると思われるまでの間のいくつかの段階で火花電圧を測り パッシェン曲線を求めた。その例を第 7 図および第 8 図に示す。いずれの場合も導入した酸素は 1×10^{-8} Torr 以下まで排気し、次に導入するアルゴンあるいは窒素が残留する酸素に汚染されないように注意した。また、微量酸素の導入は、B-A ゲージで監視しながらバリアブリークバルブで行なった。

結果から明らかなように、極く微量の酸素が陰極面上にあっても火花電圧は大きく影響される。すなわち陰極面を 10^{-6} Torr 程度の酸素にさらすと (この段階ではまだ表面は酸化されていないと考えられる)、火花電圧は最初の清浄な状態より上昇し、さらに酸素の量を増すと火花電圧は極大値を経て次第に減少する。

この様子を $(V_s)_{\min}$ について第 9 図に示す。ここで

第 7 図 表面状態によるパッシェン曲線の変化(アルゴン)

Fig. 7. The effect of the cathode surface state on the Paschen's curve (Ar).

第 8 図 表面状態によるパッシェン曲線の変化(窒素)

Fig. 8. The effect of the cathode surface state on the Paschen's curve (Ni).

横軸は $\log_{10} \{\text{pressure (Torr)} \times \text{time (minute)}\}$ を示し、左端が蒸着後の清浄陰極に、右端が加熱後酸素に 10 分間暴露した場合にそれぞれ対応する。

一連の処理に対応して、アルゴンと窒素の火花電圧は同じ傾向で変化するが、アルゴンにおけるほうが窒素における変化より著しい。また明確ではないが、ニッケルと銀の酸素に対する反応性の相違もうかがえる。

第 7 図および第 8 図から明らかなように、陰極を酸素に暴露する程度の変化に伴うパッシェン曲線の変位は第 4 図の結果とよく似ており、また第 9 図の最小火花電圧の変化は金属表面の酸素吸着から酸化に至るまでの仕事関数の変化⁽¹¹⁾⁽¹²⁾を想像させる。事実、真空

第 9 図 表面状態による最小火花電圧の変化
Fig. 9. The effect of the cathode surface state on the minimum sparking voltage.

第 1 表 陰極の酸化処理による火花電圧(アルゴン)と光電子放出電流の対応

Table 1. The comparison between the variations of the sparking voltage and the photo-emission current with degree of the surface oxidation of the cathode.

陰極表面処理	$p_0 d = 2.0 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$ における V_s (V)	水銀ランプ照射による光電子電流 (A)
酸素導入前	205	5.3×10^{-13}
酸素 $5 \times 10^{-8} (\text{Torr}) \times 10 (\text{分})$	234	2.5
酸素 $1 (\text{Torr}) \times 60 (\text{分})$	219	6.5
酸素 $4.8 (\text{Torr}) \times 120 (\text{分})$	213	8.1
陰極加熱後酸素導入	182	25

中への光電子放出電流とその陰極を用いての火花電圧の変化はよく対応している(第1表)。また、火花電圧の極大値を得る酸素圧力と暴露時間の積の対数は、Fransworth 氏⁽¹¹⁾の仕事関数の極大値を得る点の積の値(〜4)とよく一致する。

〈3.3〉 パッシェン曲線の極小点の変位 前述のように、陰極面の変化に対応してパッシェン曲線は変位し、仕事関数の増加に伴ってその極小点は右上方へ移動する。

第 10 図に Cu, Al の場合も含めて測定したすべての極小点の位置〔最小火花電圧 (V_s)_{min} とそれに対応する ($p_0 d$)_{min}〕をプロットする。図から明らかなように、アルゴンについてはその極小点は原点を通る一直線上にある。窒素については明確ではないが、その傾向は見られる。したがって、これらの気体のパッシェン曲線の極小点の位置は、

$$(V_s)_{\min} = B'(p_0 d)_{\min} \quad (1)$$

で表わすことができる。グラフの傾斜から B' の値はアルゴンについては $223 \text{ V/Torr} \cdot \text{cm}$ 、窒素では 360

第 10 図 (V_s)_{min} と ($p_0 d$)_{min} の関係

Fig. 10. The relation between (V_s)_{min} and ($p_0 d$)_{min}.

V/Torr·cm となる。

4. 検 討

〈4.1〉 パッシェン曲線の極小点の特異性について
パッシェン曲線の極小点およびその近傍の E/p_0 域において、気体の一次電離係数 α/p_0 は

$$\frac{\alpha}{p_0} = A \exp\left(-\frac{B p_0}{E}\right) \quad (2)$$

で表わされることがよく知られている。この関係は、アルゴンについては $105 < E/p_0 < 250 \text{ V/Torr} \cdot \text{cm}$ で、窒素では $140 < E/p_0 < 530 \text{ V/Torr} \cdot \text{cm}$ で満たされ、パッシェン曲線の極小点における E/p_0 値はこの領域に含まれる。(2)式といわゆるタウンゼントの自続条件式

$$\gamma \{\exp(\alpha d) - 1\} = 1 \quad (3)$$

を用いて導かれる火花電圧 V_s を与える式から、パッシェン曲線の極小点に対応する極値が求められる⁽¹²⁾。すなわち、

$$(V_s)_{\min} = B(p_0 d)_{\min} \quad (4)$$

$$(p_0 d)_{\min} = \frac{2.72}{A} \ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right) \quad (5)$$

ここで、 A および B は気体により決まる定数で、アルゴンに対しては

$$A = 13.6 (\text{Torr} \cdot \text{cm})^{-1}, B = 235 \text{ V/Torr} \cdot \text{cm}$$

窒素に対しては

$$A = 12.4 (\text{Torr} \cdot \text{cm})^{-1}, B = 342 \text{ V/Torr} \cdot \text{cm}$$

で、実験者により多少異なる値を与えている。

ここで、(4)式と(1)式を比較してみると、両者とも原点を通る直線であり、しかも(1)式の B' と(4)式の B の値は良く一致する。

この事実は次の点で重要な意味をもつものと思われ

る。すなわち、(2)式がパッシェン曲線の極小点での E/p_0 域で十分満足されることから、従来認められていたタウンゼントの自続条件式(3)がアルゴンおよび窒素の最小火花電圧を与える火花条件として実際に適用できることを示すものと考えられる。

タウンゼントの式は無限に広い平等電界電極の仮定するものであり、本実験のように有限の広がり(この場合、電極直径 5cm)を持つ場合の現象を正確に記述するものではなく、実際の実験結果には電極の広がり(の影響が様々な形で含まれることに注意しなければならない。

しかし、電極の幾何学的因子が重要な影響を及ぼすのは主に光子による γ_p 作用であると考えられ、しかも最小火花電圧を与える比較的高い E/p_0 域では γ_i 作用が主であると考えられることから、電界の平等性が十分保たれうる電極を用いた場合には、(3)式あるいは(5)式を用いて求めた最小火花電圧に対応する二次電離係数 $(\gamma)_{\min}$ には妥当性を与えることができると考えられる。

〈4.2〉 仕事関数とタウンゼントの二次電離係数について 二次電離係数 γ の仕事関数依存性については、 γ 作用の複合性などの原因からまだ定量的な見解はない。光子による γ_p 作用については、仕事関数依存性は明らかであろう。また、イオンあるいは準安定原子による γ_i および γ_m 作用については Hagstrum 氏⁽¹⁴⁾が、一次近似として金属中で励起された電子が真空中へ放出される確率 P_e を

$$P_e = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{W_a}{E_k}} \right) \dots \dots \dots (6)$$

で与えている。ここで、 W_a は電子に対する金属表面の障壁の高さで、仕事関数と充満帯幅の和である。また E_k は励起電子の運動エネルギーで、ほとんど原子のイオンあるいは準安定状態に相当するエネルギーと考えられる。充満帯幅は金属の種類には顕著に依存しないことを考えれば、定性的には(6)式は二次電離係数の仕事関数依存性を説明することができるが、定量的にはまだ不十分であり、さらに仕事関数の変化が放出電子の分布に与える影響、および放出電子が陰極前面の気中で受ける後方散乱の影響を考慮しなければならない。

また表面に吸着層があるとき、特に表面に酸化膜があるとき、イオンあるいは準安定原子は、まずその酸化層と相互作用をするようになり、したがって、金属酸化物の帯構造などが十分に知られていなければならない。

ただ本実験から見かけ上、二次電離係数は仕事関数

に依存し、その依存性は比較的単調であることがわかる。それは陰極材料を変えること、および材料は変えないで表面状態を変えることの独立した二法によって仕事関数を変化しても、それがパッシェン曲線に与える(あるいは火花電圧に与える)影響が等しいと見られることによる。

5. 結 論

以上の結果を要記すると次のようになる。

(1) 二つの独立した方法で陰極面の仕事関数を変化させても、パッシェン曲線の極小点における二次電離係数に与える効果は等しいことから、二次電離係数が仕事関数に依存する性質の一端が明らかになった。

(2) $(V_s)_{\min}$ および $(\gamma)_{\min}$ の Jacobs 氏らの結果を外そうする部分の結果が得られた。これは Bolotin 氏が Jacobs 氏らの結果から予測した外そう曲線と、仕事関数の高い部分で多少ずれる。

(3) 陰極の仕事関数を変化してパッシェン曲線を求めたとき、それらの極小点がタウンゼント理論に従って変位することから、少なくとも極小点においてはタウンゼントの自続条件を満足されることが確かめられた。

最後に、本研究の遂行にあたり多大の協力を受けた本大学 浜本 茂主任、武田恒義氏に感謝します。

(昭和 48 年 9 月 17 日受付, 同 49 年 7 月 4 日再受付)

文 献

- (1) H.D. Hagstrum: Phys. Rev. **96**, 325 (1954)
Y. Takeishi & H.D. Hagstrum: *ibid.* **137**, 2A, A 641 (1963)
- (2) D.A. McLennan: *ibid.* **148**, 218 (1966)
- (3) Y. Nakamura & T. Mori: 2nd IEE Conf. on Gas Discharges p. 150 (1972)
- (4) 中村・森: 電気学会論文誌 **92-A**, 357 (昭 47-7)
- (5) H. Jacobs & A.P. LaRocque: J. Appl. Phys. **18**, 199 (1947)
- (6) H. Jacobs & A.P. LaRocque: Phys. Rev. **74**, 163 (1948)
- (7) J.D. Pace & A.B. Parker: 2nd IEE Conf. on Gas Discharges p. 268 (1972)
- (8) 日本化学会編: 化学便覧(基礎編) p. 1021 (昭 41)
J.C. Rivière: Proc. Phys. Soc. (London) **B 70**, 676 (1957)
F. Baumann: Z. Physik **158**, 607 (1960)
D.E. Eastman: Phys. Rev. **B 2**, 1 (1970)
B.G. Baker, et al.: Surface Sci. (Netherlands) **24**, 2, 572 (1971)
P. Vernier, et al.: C.R. Acad. Sci. B **264**, 13, 986 (1967)
E.E. Huber: Appl. Phys. Letters **8**, 169 (1966)
- (9) V.B. Bolotin: I.V.U.Z. Fizika No. 10, 92 (1968)
- (10) Pierre Lemaigre-Voreaux: Soc. Franç. des Élec. Ser. 8, Vol. II, No. 13 (1961)
- (11) H.E. Fransworth, et al.: J. Appl. Phys. **32**, 1933 (1961)
- (12) 中村: 修士論文(慶応義塾大学) p. 43 (昭 43)
- (13) A. von Engel: Ionized Gases p. 171 (1955) Oxford
- (14) M. Kaminsky: Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surface, Springer-Verlag. 287 (1965)