研 究

接触電位差測定によるタングステン表面の アルカリ原子吸着層の研究

恩 地 勝*

(昭和 34 年 6 月 26 日 受 理)

Studies on Adsorbed Layer of Alkali Atoms on Tungsten by means of
Contact Potential Measurement.

Masaru ONCHI

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University.)

Adsorbed layers of potassium atoms on clean tungsten or gas-covered tungsten surface have been investigated by means of contact potential method using voltage shift of infra-saturation current in diode characteristics.

The experimental tube for the measurement of contact potential difference has three tungsten filaments, one of which is a surface-ionization ion source coated with potassium chloride as a source of potassium. The covering fraction of potassium on tungsten surface is decided directly from positive ion current and exposure time. The pressures during the measurement are less than 8×10^{-9} mm Hg. The maximum decrease in work function of tungsten due to potassium adsorption is 2.78V and the covering fraction at which the maximum decrease is observed has been found to be 0.55.

The increase in work function of tungsten due to chlorine adsorption is 0.83V, this value lies between that of hydrogen and that of oxygen and this result coincides with the tendency of electronegativity of each adsorbed element. The work function of tungsten covered with monatomic layer of potassium is not so affected by the admission of hydrogen, but is increased considerably by the admission of oxygen. The work function of heat-treated tungsten covered with oxygen is decreased by the adsorption of potassium, this effect is analogous to that appeared in the case of tungsten-oxygen-cesium system.

1. 序 言

タングステン表面上のカリウムやセシウムなど、アルカリ金属原子（イオン）の吸着層は吸着の典型的な例として、従来から詳細に研究されてきた¹⁾。前報²⁾にのべたような二極管特性曲線法による測定例³⁾もいろいろある。

これらの測定に共通した点は、いずれも、種々の決った表面密度のアルカリ原子吸着層を作るために、アルカリ金属入りの管球の温度をコントロールしてその蒸気圧を変化させ、表面を所定の時間、蒸気に露出させている

ことである。この方法は一見簡単のようであるが、測定管球内にかなり多量のアルカリ金属が入れてあるので、高度の真空中に排気することがむずかしく、従ってアルカリの蒸気中に不純物気体が混入する危険がある。それで著者はアルカリ金属の蒸気源のかわりに、アルカリハライドをタングステン線上にぬりつけた表面イオン化イオン源を用い、陽イオン放射によって放出されるアルカリ金属の陽イオンを捕集電圧をかけた被測定試料であるタングステン線上に集めて吸着させ、その吸着イオン数を陽イオン電流と時間の積から測定する方式を考案し、二極管特性曲線法によって、アルカリ金属イオンの吸着がタングステンの仕事函数に及ぼす影響を超高真空領域

* 京都大学理学部化学教室

において研究した。ただしこの表面イオン化イオン源からのアルカリハライド中性分子の蒸発量は、アルカリ金属陽イオンのそれに比して $\frac{1}{10}$ 以下であり、そのうち試料タングステン極に到達するものはさらに $\frac{1}{100}$ 以下（この研究に用いた測定管では）となるので結局試料タングステン表面に吸着される中性分子は陽イオン数の $\frac{1}{1000}$ 以下となり一応無視できるものとする。

2. 測定装置および測定方法

測定用管球は Fig. 1 に示した三極管で、前報で用いた直交フィラメント二極管と同じ形式のものであるが、電子コレクターとして用いる試料陽極 (C) のタングステン線に平行して、もう一本の KCl をぬったタングス

Fig. 1. Crossed filament type of contact potential cell with surface ionization ion source

テン線(S)をはり、これを表面イオン化イオン源として用いる。このCとSとの2本のタングステン線(径0.1 mm)は図のように電子源フィラメント(F)の両側にこれと直角にはってある。Sは管球に封入する前に、十分に高真空中でエージングを行ない、不純物として

含まれているアルカリ化合物などを除去した後、KCl水溶液をぬりつけておく。また

Fig. 2. のような3本のU字型フィラメントをもつた管球も比較のために用いた。この型式のものでは最も内側のタングステンフィラメント(F)が熱電子源で、中央が試料タングステン陽極(C)、外側のSが表面イオン化イオン源である。この3本のフィラメントは同一平面上にあるように配置する。Fは殆ん

Fig. 2. U-shaped parallel filament type of contact potential cell with surface ionization ion source

ど先端部のみが加熱されるので主としてCの中央部に電子流が流れ、直交フィラメント形式のものと大体同じような測定結果を得ることができた。このものは管球の作成が簡便な利点がある。

排気系は前報にあげたものを使用した。測定にさいしては管球のベイクングを行ない、予備排気によって 10^{-8} mmHg に到達した後、表面イオン化イオン源(S)を除く他の2本のフィラメント(F、C)を 2700°K 以上にフラッシュしてエージングを行ない、 $1\sim 2\times 10^{-9}$ mmHgとなれば測定にうつる。到達真空度は 8×10^{-10} ないし 1.2×10^{-9} mmHg である。なお試料タングステン陽極のフラッシング中の真空度は 3.3×10^{-9} mmHg 程度である。この管球を用いて二極管特性曲線法で接触電位差を測定するためには、前報に詳細にのべた注意を守らなければならないが、以下簡単に要点のみをのべてみよう。

まず試料陽極(C)と電子源(F)とをフラッシュして表面を清浄化した後、Cを室温にFを 1000°K 内外の作動温度に保持して、C—F間の電圧—電流特性を測定する。次にCを再びフラッシュして清浄にした後ブランケットテストを反覆して再現性を確かめてから、表面イオン化イオン源(S)を加熱して、C—S間に50~20 Vの陽イオン捕集電圧をかけ、Sから放出されるカリウムの陽イオンをC上に吸着させ、その後でFだけをフラッシュしてその表面上に吸着されたカリウムを除去すれば、試料陽極のタングステン線Cのみにカリウムイオンの吸着層ができていいるから、ここでC—F間の電圧—電流特性曲線を測定すれば、アルカリイオンの吸着にもとづく“Voltage Shift”すなわちW—WK間の接触電位差(CPD)が求まるわけである。タングステン表面に吸着されたカリウムイオン数は陽イオン放射電流と捕集時間との積によって求めた。この表面イオン化イオン源を用いてイオン吸着層を形成させる方法はアルカリ金属の蒸気圧を制御する方式に比して簡単であり、その上、電気的に正確に吸着イオン数を測定でき、ガス放出も極めて少ないので到達真空度がよく、超高真空での測定には好都合と思われる。ただし表面イオン化イオン源より放出されるカリウムやハライドの中性粒子は測定にかからない欠点があるが、前述のようにその数は陽イオンに比して $\frac{1}{1000}$ 以下であり、この測定には一応大きい影響はないものと思われる。

またカリウムの陽イオンは試料タングステン線の全表面に均等に分布されるものと仮定した。このイオン源は捕集電圧の符号を変えて塩素イオンをとりだすこともできる利点がある。ただしこの場合には Cl^- だけが放出さ

Table 1 Lowest temperatures (°K) at which positive and negative emissions from alkali halides are detectable

Salt	LiCl	NaCl	KCl	CsCl	LiBr	KBr	NaI	KI	KF
Posl. Emission	900	850	770	790	800	830	790	720	710
Neg. Emission	900	1160	850	1070	1090	1040	1040	940	1030

Table 2 Contact potential difference between tungsten and tungsten covered with various adsorbates.

Surface	Adsorbate	CPD _{max} (V)	Pressure during measurement (mmHg)
1) W	K ⁺	+2.78	< 2 × 10 ⁻⁹
2) W	Cl ⁻	-0.83	< 2 × 10 ⁻⁹
3) WK	H ₂	-0.02	< 8 × 10 ⁻⁹
4) WK	O ₂	-0.98	< 8 × 10 ⁻⁹
5) WH	K ⁺	+2.90	< 5 × 10 ⁻⁹
6) WO	K ⁺	+3.27	< 4 × 10 ⁻⁹

れるものと仮定してある。この場合、加熱温度が低いので (800°K前後), Cl⁻ にくらべて電子の放出は問題とはならない。

参考のためにアルカリハライドからイオン放射がはじまる温度を Table 1⁴⁾ にあげておいた。

3. 実験結果および考察

清浄なタングステン表面上にカリウムまたは塩素が吸着される場合、およびすでに吸着層のあるタングステン表面上に種々な吸着層を作った場合に著者によって得られた仕事函数の変化を Table 2 に集約して示した。ただし二極管特性の測定条件は前報と同じである。

次に個々の測定例について説明する。1)は 2×10⁻⁹ mmHg 以上の真空度でフラッシングによって清浄化したタングステン表面にカリウムイオンが吸着された場合 (WK と記しておく) の仕事函数の変化を示している。CPD_{max} は接触電位差の最大値を示すもので、これは後述するように単原子吸着層が完成したときの CPD に相当するものではない。この場合の CPD は +2.78V であるから、タングステンの仕事函数は減少するわけである。

いまタングステン上に単にカリウム金属の厚い層ができたものと仮定すると、W-K 間の CPD は両者の仕事函数の差であるから、

$$\varphi_w - \varphi_K = 4.52 - 1.8 = 2.72 \text{ (V)}$$

となってかなりよい一致を示している。しかしこの測定条件下ではタングステン上にカリウムの厚い層ができていくわけではなく、カリウムは陽イオンとなって互に孤

立して吸着されている (単原子層以下) のでカリウムの仕事函数をあてはめることは当を得ていない。

それでカリウムを吸着したタングステン (WK) の仕事函数としては、別種の測定方法から求めた値を用いねばならない。Killian⁵⁾ が熱電子放射によって求めた WK の仕事函数の最小値は $\varphi_{wk} = 1.71 \text{ V}$ であるから

$$\varphi_w - \varphi_{wk} = 4.52 - 1.71 = 2.81 \text{ (V)}$$

となって測定値の 2.78 V に対し、更により一致が得られる。ただし Killian の結果は熱電子放射によるので φ_{wk} は高温での値であり、この実験のように室温での値ではないから、僅かの差があるのは当然と思われる。とにかく W-WK 間の CPD が二極管特性曲線

法によって正確に求まったといえるわけであるから、前報に示した W-WO, W-WH 間の CPD 値の精度に対するよいチェックであるといえよう。

2) はタングステンに塩素イオンが吸着された場合で、仕事函数は 0.83V 増加している。これは前報にのべた酸素吸着のときの増加量 0.86V より低い。すなわち仕事函数は WH, WCl, WO の順に増加しており、それぞれの吸着元素の電気的陰性度の順に一致した傾向を示している。このような結果はタングステンの清浄な表面を作成することによって初めて得られたものである。また W-Cl 系の仕事函数の測定例はこれが最初である。

3) はタングステン表面に、あらかじめカリウムを単原子層吸着させておき、さらに水素を 10⁻²~0.1 mmHg 導入して吸着させた場合の仕事函数変化であり、一般に極めて影響が小さい。このことは水素はタングステン表面上の裸の吸着点にのみ化学吸着し、空席がないときには殆んど吸着しない (hydride を作らぬ) として説明される。これに対して 4) のように WK 面に酸素が吸着すると仕事函数は増加する。これはカリウムイオン上に、さらに酸素が陰イオンとなって吸着 (表面酸化物形成) され表面電位を低下させることによるものと思われる。5) はタングステン表面上に水素の単分子吸着層を作っておき、さらにその上にカリウムイオンをほぼ単原子層吸着させて複合吸着層 (WHK) を形成させた場合であり、このときの仕事函数の減少は、直接タングステン表面にカリウムイオンを吸着させたときよりも大きい。また WK は 500°K 以上の加熱によって仕事函数が増加しはしめる。これはカリウムの蒸発が始まることによるものと思われる。ところが WHK の複合吸着層で

は 800°K くらいまで仕事函数の増加が認められない。これは前報にのべたように清浄なタングステン表面上には水素が負に帯電して吸着されているので、これを核として吸着されたカリウムが強く分極されているらしい。同じようなことは 6) についてもいえる。すなわち酸素 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ mmHg}$ 中で 1900°K 前後にフラッシュしたタングステンの表面にカリウムイオンを吸着させたときの仕事函数の減少は著しく大きい。このときにも 5) の場合と同様に比較的高温にしても CPD の変化が認められないが、1200~1300°K になれば仕事函数が増加しはじめる。これはカリウムイオンの蒸発によるものと推定できる。この WOK 複合吸着面の仕事函数の温度による変化(増大)は前報に示した WO 面のそれに比してずっと小さい。以上の事実は WOK 面が WK 面に比べて、さらによい電子放射面であることを示している。これは、WOBa、WOCs、AgOCs 複合面などに類似の結果であるといえる。WOK 面においても酸素が負に帯電しているのでタングステンイオンとの間に双極子を作って強く化学吸着しており、その酸素の陰イオンを核としてカリウムの陽イオンが強く結合しているものと類推すれば、定性的にはカリウムの蒸発温度が高くなることが理解されよう⁽¹⁾。次に Table 1 の測定例 1) について表面イオン化イオン源からのカリウムイオン電流を一定に保ちながらタングステン表面上にカリウムを吸着させていった場合に、CPD が増加(すなわち仕事函数減少)する模様を Fig. 3 に示しておいた。A, B 両曲線はそれぞれ異なったイオン電流値に対応している。このイオン電流の値と時間とから電気量が求められ、イオン数が分るので、イオンの表面への凝縮係数(consensation

Fig. 3 Time change of CPD during potassium ion adsorption on tungsten

A: K ion current 6.9×10^{-8} A

B: K ion current 3.8×10^{-8} A

Fig. 4 Dependence of CPD on covering fraction of potassium on tungsten

coefficient, または sticking probability) が 1 であると仮定すれば、吸着されたイオン(原子)の表面密度 σ が求まる。また単原子層完成時のカリウム原子の表面密度 σ_0 を計算によって求めれば

$$\theta = \sigma / \sigma_0$$

によって被覆率 θ が求まる。ただし σ_0 はセシウム吸着時の吸着点の密度にひとしいと仮定してある。また表面イオン化イオン源から放出されるイオンは試料タングステン線の全面に均一に分布されるものと仮定した。

Fig. 4 はこのようにして求めたカリウムイオンの θ と CPD との関係を示している。これから分るように CPD 最大(仕事函数最小)の点は必ずしも単原子層吸着に対応していないで $\theta \approx 0.5$ のとき最大値が得られている。これは Taylor, Langmuir⁽¹⁾ によって得られた結果、すなわち W—Cs 系では $\theta = 0.67$ のときに仕事函数が最小になることに比較して興味がある。

また de Boer⁽²⁾ の理論によれば W—Cs 系では $\theta = 0.29$ で仕事函数が最小となる。

測定(2)の W—Cl 系の場合にも Fig. 3 に示したものと殆んど同じ結果が得られているが Cl のほぼ単原子層吸着のときに仕事函数が最大となる。これは、従来、測定例がなく著者の結果が最初のものである。従来の方法では、Cl の吸着原子数を求めることは不可能であったが、Cl⁻ 放射を応用して電気的に吸着原子数を求めることにより初めて測定されたものである。

カリウム吸着層上に更に水素または酸素を吸着させた場合、カリウムの θ による CPD の変化を Fig. 5 に示した。図において曲線 A は CPD (WK—WKH) の θ による変化を示

Fig. 5 Dependence of CPD change due to gas adsorption on covering fraction of potassium on tungsten

している。これから明らかなようにカリウムの θ が大きくなるにつれて水素吸着の CPD への寄与が減少し、 $\theta=1$ では殆んどその影響は失われてしまう。このことから、水素は空席の吸着点に化学吸着した場合にのみ仕事関数を増加させ、カリウム単原子層の上には吸着されないか、または吸着されたとしても仕事関数には殆んど影響しない (K—hydride を作らない) ものといえよう。Fig. 5 の曲線 B は 4) の場合と同様にカリウムの部分的な吸着層に対応する酸素吸着の影響を示している。これは水素の影響がカリウムの θ とともに減少することと反対であり、 $\theta=1$ にいたるまで酸素吸着の影響は増大する。したがって酸素はカリウム吸着層上にタングステン上よりも更に強く化学吸着 (表面酸化物の形成) して WK の仕事関数を著るしく増加させるものと推定しても差支えあるまい。Fig. 6 はタングステン表面上の酸素または水素の吸着層の上に更にカリウムイオン

Fig. 6 Time change of CPD during potassium adsorption on WH and WO surface

Fig. 7 Dependence of dipole moment of potassium adion on covering fraction

を吸着させていった場合の CPD の変化である。

Table 1. 5), 6) 参照。この場合にもカリウムイオンの $\theta \sim 0.5$ あたりで CPD は最大となり、それ以後の減少は、WK のとき (Fig. 4) のように著るしくはない。Fig. 7 は吸着カリウムイオンの双極子能率が θ によつてどのように変化するかを示したものである。

ただし吸着イオンの双極子能率 μ は次の (1) 式⁽⁸⁾によつて求められる。

$$V = 4\pi\sigma_0\theta\mu \dots\dots\dots (1)$$

$$\mu = \frac{V}{300 \cdot 4\pi \cdot \sigma_0 \cdot \theta} \times 10^{18} \text{ (Debye)} \dots\dots(2)$$

ここに V は吸着による接触電位差 (CPD)、 σ_0 は単原子層の表面密度 (原子数/cm²)、 θ は被覆率 (Covering fraction) である。(2) 式は CPD を Volt で表わした場合に、双極子能率を Debye 単位で表わした式である。Fig. 7 から明らかなように θ が小さい (< 0.2) 間はカリウムイオンの双極子能率 μ は大きく、その θ に対する変化はゆるやかであるが、 $\theta = 0.3$ をこえると急激に μ は減少しはじめ $\theta = 0.5$ 附近で $d\mu/d\theta$ は最大となり、 θ が 1 に近づくにつれて再び μ の減少はゆるやかとなる。

この事実から考えると、 θ が小さい間はカリウムイオンは孤立して存在するため、相互作用が小さく、 θ が大となるにつれて双極子能率を減少させるような "depolarizing force" がイオン相互間に作用しはじめるものと思われるが、その機構はまだ明らかではない。

4. 結 論

1) 清浄なタングステン表面にカリウムイオンを吸着させると仕事関数は減少し、被覆率が 0.5 附近において最小となる。

吸着カリウムイオンの双極子能率は被覆率の増加とともに減少する。

2) 清浄なタングステン表面に塩素イオンを吸着させると仕事函数は増加し、その増加値は水素と酸素とよるものの中間の値をとり電氣的陰性度の傾向と一致している。

また塩素のほぼ単原子層吸着の場合に仕事函数が最大となる。

3) タングステン表面上のカリウムイオン単原子吸着層に対しては水素は CPD の立場からみて殆んど影響しない、これに反して酸素による影響は大きい。

4) タングステン表面に水素、または酸素をほぼ単原子層吸着させたものに更にカリウムイオンを吸着させると仕事函数は著るしく減少し、その効果は酸素吸着面の方が大きい。このような酸素-カリウム複合吸着層は温度上昇に強く、カリウムの蒸発温度が高い。

終りに終始熱心な御指導を給わった恩師佐々木申二教授に対し厚く御礼申し上げる。

なお、本研究の費用の一部は文部省科学研究費によつた。

参 考 文 献

- 1) Becker, J. A., Phys. Rev. **28**, 355 (1926)
Taylor, J. B., Langmuir I., Phys. Rev. **44**, 440 (1933)
- 2) 恩地 勝 真空 **2** 266 (1959)
- 3) Bosworth, R. C. L., Rideal, E. K.,
Proc. Roy. Soc. A **162**, 1 (1937)
- 4) Schmidt, G. C., Ann. d. Physik **80**, 588 (1926)
- 5) Killian, T. J., Phys. Rev. **27** 578 (1926)
- 6) Kingdon, K. H., Phys. Rev. **24**, 510 (1924)
- 7) De Boer, J. H., Electron Emission and
Adsorption Phenomena p. 104 (1935)
- 8) De Boer, J. H., Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen p. 40, 63 (1937)

図 書 紹 介

“真空” 久 野 清 著 コロナ社 (1959) 120円

『誰にも読める科学書』と銘うったコロナシリーズの第10巻として本書が出版された。著者は先頃まで電気試験所の材料部長としての要職のかたわら真空協会々長として真空技術の普及に努力された我々には非常になじみ深い方である。

本文は13章よりなり 1, 2 章で『真空』についての基礎的な面を解説し、3 章から 11 章までその応用面について紹介、残りの 2 章を真空の作り方と、はかり方について述べてある。

各項目の題名も色々苦心されたようで読者の興味を引くように考えられていて面白い。項目も普通の真空技術の解説書にはまだ見られないような宇宙旅行やら魔法瓶やら著者には申し訳ないが寝ころんで気軽に読む本としては満点である。

この本の帯書に書かれているように、『真空の世界を誰にもわかるようにやさしく書いた明快な解説書』とし

ての努力のあとがうかがわれるが、所々平易な文章がくずれ固さが目立つ所も感じられるのは残念である。最も、著書もあとがきで「易しく書けば書くほど老々となり小冊子におさまらないので少し固くなった」との事であるが、つまらないことだが、たった 1ヶ所だけ長さと重さの単位にフィート・ポンドが使用されていたがこれなどは C. G. S 単位に直しておく方が本書の目的に合致するのではあるまいか。

尚13章の終りに問答形式で話題の超高真空について解説がなされているが興味ある問題をこの方法で各章毎にのせたら面白いと思われる。各章毎に若干のスペースが白紙のままで残っているので利用出来たらと思う。何はともあれ、限られた紙数にこれだけの内容を盛り込むことが出来たのは著者の学識経験によるものであろう。

巻頭に主要挿図、目録 巻末に索引あり便利。本文 128 頁 (高橋和雄)