エキソ電子放射に対するふん囲気の影響

森 誠之*・湯浅 隆明**・玉井 康勝**

(昭和56年6月16日 受理)

Effect of Atmosphere on Exoelectron Emission

Shigeyuki MORI*, Taka-aki YUASA** and Yasukatsu TAMAI**

(Chemica Research Institute of Non-Aqueous Solution,
Tohoku University, Katahira 2-1-1, Sendai 980)(*Present address; Department of Technology, Iwate University,
Ueda 4-3-5, Morioka 020)

(Received June 16, 1981)

Photostimulated exoelectron from cut aluminum has been measured with a picoammeter under various atmospheres at low pressure. The decaying characteristics of exoemission were different between atmospheres. The emission intensity under reductive atmospheres such as hydrogen, carbon monoxide, ammonia and n-hexane, decayed more slowly than under vacuum. The decaying curves of exoemission under oxidative atmospheres such as oxygen, dinitrogen oxide and ethyl iodide, consisted in two steps. The emission intensity decayed rapidly followed by recovering, and then decayed moderately. The role of the adsorbed layer on exoemission characteristics was discussed.

1. 緒 言

固体表面に機械加工などの外部処理をほどこしたときに、一時的に生ずる電子放射をエキソ電子(以後EEと略記)放射と呼んでいる¹⁾。EE放射は外部処理法、温度、ふん囲気、あるいは光照射などに影響される複雑な現象である²⁾。しかし、見方を変えるなら、EE現象が固体の表面に敏感な現象であることを利用して、固体表面を観察する道具としてEEを工学的に応用することができる。EEの放射機構についてはいくつかの説¹⁾があるが、応用する立場からはEEをつぎのように特徴づけることができよう。“固体表面の巨視的あるいは微視的構造の破壊あるいは形成によりEEの放射強度が影響される”すなわち、固体表面構造の破壊あるいは形成過程をEEの放射強度から間接的に知ることができる。たとえば、金属材料の非破壊検査³⁾、金属表面のミクロクラックの観察⁴⁾、触媒反応時の吸着状態の検討⁵⁾あるいは触媒活性試験⁶⁾などにEEが応用されている。

EEの測定には二次電子増倍管あるいはガイガーミ

ューラー(G-M)管が用いられてきた。しかし、これらの使用に際しては高真空や計数気体を必要とするため、実用的応用には適していない。一方、微小電流計でEE放射を電流として直接測定することが可能である³⁾。この方法では装置が簡便であること、大気中でもEEの測定が可能であることから応用性が広いといえる。

ここでは、微小電流計を用いて測定されるEE放射に対するふん囲気の影響について特に注目した。高真空下でのEE放射に対する、酸素、水の影響に関する報告は多い^{7,8)}。しかし、大気圧付近でのふん囲気の影響は、触媒反応など実用反応との関係上重要であるにもかかわらず比較的報告が少ない^{9,10)}。本研究ではEE現象を化学的に応用しようとする立場から、いくつかの無機および有機化合物ふん囲気下でのEE放射について検討した。その結果、EE放射に対する影響は還元性ふん囲気と酸化性ふん囲気では異り、酸化ふん囲気下でのEE放射は特異な挙動を示すことがわかった。

2. 実 験

2.1 試 料

試片として外径32 mm、厚さ8 mm、純度99.5%のアルミニウムを用いた。試片は使用前にベンゼンで洗浄

*東北大学非水溶液化学研究所(仙台市片平町2-1-1)、現在岩手大学工学部(盛岡市上田4-3-5)

**東北大学非水溶液化学研究所(仙台市片平町2-1-1)

Fig. 1 Schematic diagram of exoelectron detector.

し、ヘリウム中 (7.2×10^4 Pa) で670K, 3 hr 焼鈍した。

気体試料として、ヘリウム、水素、酸素、一酸化炭素および酸化二窒素の市販品をそのまま用いた。液体試料として、n-ヘキサン（特級）およびヨウ化エチル（一級）を用い、減圧下で凍結-融解をくりかえし溶存気体を脱気した後、測定器に試料蒸気を導入した。

2.2 機械加工

小型旋盤（エムコ、ユニマツト3）を用いてアルミニウム試片の円盤面を大気中、室温で切削しEE活性にした。切削条件は試片回転数3000 rpm, 切り込み深さ約0.1 mm, 切削幅約0.5 mmであった。切削時間2 minでバイト（SKH4）先端を試片中心と周辺の間を4回往復させた。このときの切削重量は0.18 gであった。

2.3 測定装置と測定法

測定装置の模式図をFig. 1に示した。測定器はステンレス鋼製であり、石英製の窓を有する。EEを捕集する集電極はステンレス鋼製の金網（約20メッシュ、外径40 mm）である。

切削後、試片は切削面を汚さぬよう注意深く測定器内の試料台にのせた。試片の上方1 mmに集電極を設置し、試片に対して $\oplus 45$ Vのバイアスをかけた。測定器内を約1 Paまで排気した後、試料気体を 6.5×10^4 Pa（有機気体は蒸気圧の関係から 3.7×10^2 Pa）導入した。石英窓を通して紫外線（光源：Ultra Violet Products社製、Pen Ray Lamp, 主波長254 nm）を照射し、EE電流は微小電流計（タケダ理研製、TR-8641）で増幅した後記録計で記録した。測定は室温で行い、試片切削終了時から7 min経過後測定を開始した。

気体導入口に連結した水銀マンオメーターで測定器内の気体圧力を測定したところ、EE測定中圧力変化は認められなかった。また、測定器側面に取りつけた塩化ナトリウム窓を通して、赤外（IR）分光法により気相成分の定性分析を行ったところ、IR吸収スペクトルはEE測定前後で変化が認められなかった。すなわち、気相成分の

Fig. 2 Exoelectron emission from aluminum under vacuum (ca. 1 Pa). 1: cut aluminum, 2: un-worked aluminum.

吸着あるいは分解などの化学変化は、EE測定中これらの方法では検出されなかった。

3. 結果と考察

3.1 真空中でのEE放射

真空中（約1 Pa）で測定されるEE放射の経時変化をEE電流としてFig. 2に示した。横軸は試片の切削終了時からの経過時間である。未加工試片でもわずかながらEE電流が観測されるが経時変化は認められない。切削することにより未加工試片に比べEE電流は約100倍に増加した。さらに、切削試片からのEE電流は両対数プロットで直線的に減衰し、その傾きは -0.45 であった。また、切削試片をヘリウム中で焼鈍（670K, 1 hr）したところEE電流は未加工試片と同程度まで低下した。

ここで測定されるEE電流について、いくつかの観点からその特性を調べた。EE電流は試片に対して集電極に正のバイアスをかけたときに測定されることから、負電荷がキャリアになっている。負電荷としては陰イオンと電子が考えられるが、ここでは電子であると思われる。

紫外線フィルター（東芝製、UV-39）を用いて390 nm以下の波長の紫外線を遮断したところ、EE電流は切削、未加工試片ともに検出されなかった。EEをG-M管で測定すると、通常の仕事関数（4.2 eV, 限界波長295 nm）より低いエネルギー（3.1 eV, 400 nm）でEEが放射することが知られている¹¹⁾。しかし、本装置で測定されるEE電流は通常の仕事関数付近でおこる光電子放射である。すなわち、電子放射の障害となる試片表面の酸化物

Fig. 3 Pressure dependence of exoelectron emission under oxygen.

などの皮膜が切削により除去され、光電子が放射しやすくなったと考えることができる。

切削試片表面に酸化物膜が成長すれば、酸化物により EE が散乱あるいは吸収されるため EE 電流は減衰すると予想される。EE 電流が酸化物膜の厚さに逆比例し⁷⁾、酸化物膜の厚さは放物線則にしたがって成長すると仮定すれば、EE 電流は時間の平方根に比例して減衰することになる。Fig. 2 では傾きが -0.45 であり予想 (-0.5) とほぼ一致する。この結果より、残留気体中の酸素により酸化物膜が成長し、EE 電流が減衰したと考えることができる。

3.2 ふん囲気圧力の影響

Fig. 3 に EE 電流の酸素圧依存性を示した。切削後 90 min 経過したアルミニウムを試片として用い、EE 測定実験は 15 min 以内に終了した。これにより、測定値に対する EE 電流の減衰の影響はほとんど無視できる。

EE 電流は酸素圧の増加とともに連続的に減少した。ヘリウムふん囲気下でも同様の圧力依存性が認められた。これは、放射した EE がふん囲気分子により散乱されたためと考えられる。以下の実験では、EE 電流に対するふん囲気の圧力変動の影響が小さい 6.5×10^4 Pa (有機気体を除く) で測定を行った。

3.3 ふん囲気の種類の影響

試片表面へのふん囲気分子の吸着と EE 放射との関係を知るために、ふん囲気の種類をかえて EE の放射挙動

Fig. 4 Decay curves of exoelectron emission under some reductive atmospheres. 1: vacuum (ca. 1 Pa), 2: n-hexane, 3: ammonia, 4: carbon monoxide, 5: hydrogen.

を観察した。ふん囲気が EE 放射強度 (EE 電流) に影響するのはつぎの 3 つの因子によると考えられる。①紫外線がふん囲気分子に吸収され、試料面の照射光量が減少する。その結果 EE 電流が低下する。②試片表面に吸着層を形成し EE 放射に影響する。③放射した EE がふん囲気分子に散乱され EE 電流を減ずる (Fig. 3)。因子①、③があるために、EE 電流から直接吸着に関する情報 (因子②) を得ることは困難である。一方、因子①、③はふん囲気体の分圧に直接影響されるが、2, 3 で述べたように、分圧の経時変化は認められなかった。したがって、EE 電流の経時変化から吸着に関する情報が得られると期待される。

実験の結果 Fig. 4 および Fig. 5 に示すように、EE 放射の経時変化は真空中下、還元性ふん囲気下および酸性性ふん囲気下では異なった挙動を示すことがわかった。

3.1.1 還元性ふん囲気 (Fig. 4)。いずれのふん囲気下でも EE 電流は真空中下に比べて小さい。これは、ふん囲気分子による EE の散乱によると考えられる。EE 電流の経時変化は Fig. 5 に比べて単調である。また、真空中下の結果に比べると、いずれのふん囲気下でも減衰速度が低下している。還元性ふん囲気下では酸化物膜の成長が抑制されたため、減衰速度が低下したと考えられる。

3.3.2 酸性性ふん囲気 (Fig. 5)。ヨウ化エチル中では他の 2 つのふん囲気にならば EE 電流が約 $1/100$ であった。これは、ヨウ化エチルに紫外線が吸収 (吸収極大、258 nm) されたためである。

EE 電流の経時変化は Fig. 4 に比べ特異な挙動を示

Fig. 5 Time dependence of emission intensity under some oxidative atmospheres. 1: dinitrogen oxide, 2: oxygen, 3: ethyl iodide

し、3つの段階に分けることができる。すなわち、初期の急激な減衰期、回復期、つづいておだやかな減衰期である。最後のおだやかな減衰期では、減衰曲線が真空下のものと類似していることから、減衰挙動はおもに酸化物などの表面膜の成長によるものと考えられる。(ヨウ化エチルふん囲気下でも100 min以上測定を続けられれば、他の2つのふん囲気と類似の減衰が観察される。)

この特異な挙動は再現性よく観察され、EE電流が極小になる時間(一酸化二窒素: 紫外線照射開始後3 min, 酸素: 8 min, ヨウ化エチル: 11 min)はふん囲気化合物特有の値であった。

3.4 特異挙動と吸着構造の関連

Fig. 6は一酸化二窒素ふん囲気下でのEE測定中に、紫外線照射を中断したときの放射挙動を示している。特異挙動は紫外線照射開始時にただ1回しか現われなかった。この結果は、紫外線照射開始時にEE放射を抑制するような表面構造が形成されることを示している。また、EE放射線強度は数分後に回復することから、この表面構造は不安定な吸着層であると思われる。

Gel'man¹⁰⁾はスチールブラシ研摩したマグネシウムから放射するEEについて、われわれと同様の二段階減衰挙動を見出している。接触電位差の測定から、彼は、初期の急激な減衰挙動は吸着層に由来する、と考えている。

特異挙動を示した一酸化二窒素、酸素、ヨウ化エチルは半導体表面に吸着して O^- などの陰イオンを生成しやすい¹²⁾。また、アルミニウムと反応して酸化物あるいはヨウ化物を形成する。これに対し、Fig. 4に示した還元性化合物の吸着種は CO^+ などの陽イオンであり¹²⁾、EE測定条件下ではアルミニウムと反応しない。このよ

Fig. 6 Interruption effect of UV illumination on exoelectron emission.

うな吸着種あるいは反応性の差異により、異った減衰挙動が現われたものと考えられる。試片表面に吸着層が形成されることにより、仕事関数の変化、双極子層、エネルギーバンドのわん曲あるいは空間電荷が生じ、EE放射に影響すると言われている¹⁾。ここでは、切削したアルミニウム表面に欠陥に富む酸化物層が形成され、紫外線照射下で O^- などの吸着層がさらに酸化物上に形成されたと考えられる。この吸着層がEE放射を抑制し、初期の急激な減衰の原因になったと思われる。

吸着層の不安定性とEE放射の関係を検討するためには、さらに研究が必要である。しかしながら、本研究で用いた簡便な装置により測定されるEE放射から、大気圧付近での吸着性について容易に知ることができた。今後は、反応中の吸着層に関する研究など化学的分野への本法の応用が期待される。

〔文 献〕

- 1) A. Scharmann: *4th Intern. Symp. Exoelectron Emission Dosimetry* (Proc.), 1973, (1974) p. 12.
- 2) 玉井康勝, 森 誠之: 色材誌, **45** (1972) 731.
- 3) S. A. Hoenig, et al.: *ASTM Special Technical Publication* **515** (1972) p. 107.
- 4) W. J. Baxter, S. R. Rouze: *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 4400.
- 5) N. Sato, M. Seo: *J. Catal.* **24** (1972) 224.
- 6) S. A. Hoenig, F. Tamjidi: *ibid.* **28** (1973) 200.
- 7) J. A. Ramsey: *Surface Sci.* **8** (1967) 313.
- 8) E. Linke, K. Meyer: *ibid.* **20** (1970) 304.
- 9) Y. Momose, et al.: *J. Phys. Chem.* **80** (1976) 1329.
- 10) A. G. Gel'man, I. L. Roikh: *Sov. Phys-Solid State*, **12** (1971) 2763.
- 11) 玉井康勝, 森 誠之: 非水研報告, **25** (1975) 45.
- 12) 河口武夫: 半導体の化学 (丸善, 1974). p.183.