多結晶タングステンリボンの露出面と硝酸カリウム 塗布面から放射される K^+ 熱イオンの識別

Discrimination of K^+ Thermal Ions Emitted from Bare and
Partly Coated Surfaces of a Polycrystalline Tungsten
Ribbon with Potassium Nitrate

浅 野 満*・原 田 敏 夫*・久 保 健 治*

Mitsuru Asano, Toshio Harada, and Kenji Kubo

(昭和56年3月7日受理)

The K^+ thermal ions emitted in the same time from bare and partly coated surfaces of a polycrystalline tungsten ribbon with potassium nitrate have been discriminated by the measurement of energy distribution curves of the ions. The distribution curves have been obtained by the technique of electrical differentiation of the retarding voltage curves in a method similar to Auger electron spectroscopy with a four-grid low energy electron diffraction optics. The assignment of emission surfaces for K^+ thermal ions emitted in the same time has been made clear by a comparison with retarding voltages at maximum of the energy distribution curves for K^+ thermal ions emitted from two different polycrystalline tungsten ribbons with bare and wholly coated surfaces with potassium nitrate.

1. 緒 言

金属表面における原子の熱電離はその表面の仕事関数に大きく依存し、電離した熱イオン強度は仕事関数が多いほど強くなることはよく知られている。

金属表面の仕事関数はガス吸着などのない単結晶面以外では微視的には場所ごとに異なる。しかし例えば多結晶面においては各面の仕事関数が異なっても通常の実験条件では面積あたりの平均値を示すことが多い。したがってかかる表面で電離した熱イオンはあた

かも同一の仕事関数をもった表面から放射されているように測定される。¹⁾ しかしながら異なる仕事関数をもった表面がある程度以上の大きになれば、それぞれの表面から同時に放射される同じ m/z を持った熱イオンでも当然熱イオン化の効率が異なり、そのエネルギー分布最大を与えるエネルギー値は異なって測定されるはずで、エネルギー分布を測定すればどのような表面で熱電離したイオンであるかを識別することが可能となる。

この方面の研究としては熱イオンではないが、熱電

*京都大学原子エネルギー研究所(京都府宇治市五ヶ庄)
Institute of Atomic Energy, Kyoto University (Gokasho, Uji, Kyoto 611, Japan)

子に関してそれが放射される表面を識別して測定する方法がすでにNichols²⁾によって行われている。彼は3極管構造の実験装置を用い、スリット面にタングステン単結晶試料の特定面を向け、そのスリットを通して熱電子の放射強度を測定するという方法によって各単結晶面の仕事関数を求めている。

熱イオンについてもNichols²⁾と同じような方法によって異なる仕事関数をもった表面から放射されるものを識別できようが、著者らは上述のように熱イオンのエネルギー分布を測定し、それから同時に放射される表面ごとの熱イオンを識別することを試みた。この目的のため逆電位エネルギー分析器(RFA)とマスキングフィルター(QMF)を組合せた装置を試作したが、その概要と特性についてはすでに報告してある^{3,4)}。またこの装置を用いて、多結晶のタングステンリボン上に酸化ストロンチウムを保持した試料から放射される Sr^+ 熱イオンのエネルギー分布と、酸化ストロンチウムの化学変化を伴う蒸発挙動ならびにその保持面の仕事関数変化との関係を明らかにしている。⁵⁾

著者らが熱イオンのエネルギー分布の測定に用いている方法は、4枚グリッドLEED装置によるAuger電子分光に用いられている逆電位変調法を応用したもので、RFAに逆電位 V_R を印加し、微小正弦波電圧 V_{p-p} を重ねたとき得られるイオン電流の同期交流成分からエネルギー分布を、また二次の高調波成分からエネルギー分布の微係数を求めるものである。

本研究では多結晶タングステンリボン上のごく一部に硝酸カリウムを塗布した試料を加熱したとき、塗布面から放射される K^+ 熱イオンとタングステンリボンの露出面から同時に放射される不純物起源の K^+ 熱イオンをエネルギー分布の測定から識別した結果について報告する。

2. 実験法

RFAとQMFを組合せた装置の概要と特性についてはすでに報告^{3,4)}してあるので要点を述べる。RFAはステンレス

鋼板製の4枚グリッドから構成されている。各グリッドの中央には熱イオン透過用に直径5mmのアパーチャーを明け、そこに100メッシュ(透過率81%)のステンレス鋼製メッシュを張った。試料のタングステンリボンは厚さ0.025mm、巾0.75mmで、その中央部分に直径約0.2mmの円形に2 μg の硝酸カリウムを含む水溶液をマイクロシリンジを用いて塗布し、通電加熱した。

試料から放射される K^+ 熱イオンは -1000V/cm の電場強度で引き出し、4枚グリッドRFAの中2枚のグリッドに V_R を印加し、これにロックインアンプ(ORTEC Brookdeal 9501, 発振器9012Fと前置増幅

Fig. 1. Relation between logarithm of ion intensity and retarding voltage (a), energy distribution curves (b), and derivatives of energy distribution curves (c) for K^+ thermal ions emitted in the same time from bare and partly coated surfaces of a polycrystalline tungsten ribbon with potassium nitrate in a circle of about 0.2 mm diameter on the central part.

電子についてはNathanとHopkins⁶⁾によって確められている。

V_R に V_{p-p} を重ねて逆電位曲線を電氣的に微分し、それからエネルギー分布とその微係数を求める場合には、同期交流成分のピーク高さ A_1 および二次の高調波成分の凹凸ピークの強度差 A_2 が、加速電場を形成する V_R の領域における電流値 i のそれぞれ何パーセントの強度で測定できるかに関心がある。Fig. 1に示す本実験条件では、 $V'_{R1} = +0.20$ Vに対応するイオン電流値は、 $i_1 = 1.3 \times 10^{-10}$ A、同期交流成分のピーク高さは $A_{11} = 1.3 \times 10^{-11}$ Aとして二次の高調波成分の凹凸ピークの強度差は $A_{21} = 1.5 \times 10^{-12}$ Aであり、また一方 $V'_{R2} = -0.38$ Vに対応する値は、 $i_2 = 9.0 \times 10^{-11}$ A、 $A_{12} = 1.1 \times 10^{-11}$ Aとして $A_{22} = 1.5 \times 10^{-12}$ Aであるので、これらの値から $A_{11} = 0.10 i_1$ 、 $A_{12} = 0.12 i_2$ 、および $A_{21} = 0.012 i_1$ 、 $A_{22} = 0.017 i_2$ なる関係が得られる。

Taylor⁷⁾はAuger電子のエネルギー分布をGauss分布としたとき、重畳する V_{p-p} の変調振幅とGauss分布の半値巾の関数として A_1 ならびに A_2 と i との関係を示している。本研究の場合 K^+ 熱イオンのエネルギー分布はMaxwell分布であるが、このTaylor⁷⁾の示した式を用いて、実験条件の $V_{p-p} = 0.1$ VとMaxwell分布の940 Kにおける理論半値巾の0.206 eVを代入し A_1 ならびに A_2 と i との関係を求めると、 $A_1 = 0.46 i$ 、 $A_2 = 0.076 i$ となり、本研究で実験的に得られた A_1 および A_2 の強度はエネルギー分布が異なるとは云え可成り低くなっている。

Fig. 1 (b)に示すように、940 Kのとき V_{Rmax} の値がそれぞれ $+0.20$ Vと -0.38 Vのところでエネルギー分布が最大となる K^+ 熱イオンが放射されていることを知ることができた。これは当然仕事関数が異なる2つの表面から放射されていることを示すものである。それで K^+ 熱イオンの2つのエネルギー分布のいずれが硝酸カリウム塗布面からの放射であり、他方がタングステン露出面から

の不純物起源による放射であるのかその帰属を明らかにするために、硝酸カリウムを塗布しない別のタングステンリボンを用い、それから放射される不純物起源の K^+ 熱イオンと、またもう一つ別のタングステンリボンを用い、その全面に硝酸カリウムを塗布した試料から放射される K^+ 熱イオンのそれぞれについて940 Kにおけるエネルギー分布を求めた。その結果はFig. 2に示すように、前者では $V_{Rmax} = -0.42$ V、また後者では $V_{Rmax} = +0.20$ Vとなるエネルギー分布を持った K^+ 熱イオンが放射することがわかった。したがってこの結果から、直径約0.2 mmの円形に硝

Fig. 3. Energy distribution curves for K^+ thermal ions at various temperatures emitted in the same time from bare and partly coated surfaces of a polycrystalline tungsten ribbon with potassium nitrate in a circle of about 0.2 mm diameter on the central part.

器 5001 を組込む) からの振幅 (peak to peak 値) 0.1 V, 周波数 600 Hz の V_{p-p} をトランスを介して重畳した。RFA を通過した K^+ 熱イオンはつぎに QMF (ANELVA NAG 510 H) に導入し, 質量分析された目的イオンの $^{39}K^+$ イオンの電流の同期交流成分と二次の高調波成分をロックインアンプで測定し, エネルギー分布とその微係数を求めた。また V_R に V_{p-p} を重畳することなしにイオン電流を測定する場合にはピコアンメーター (Keithley 416) を用いた。

QMF のマス分解能は半値巾で 0.85~0.90 amu とし, 真空槽内の圧力は 2×10^{-7} Pa 以下に保った。

3. 結果と考察

異なる仕事関数をもった複数の表面から放射される熱イオンをエネルギー分布測定から識別する場合, 識別可能な条件は放射面間の仕事関数差, 放射面の面積および熱イオンを引き出すための電場強度などによって異なることが考えられる。このうち, 引き出し電場強度は熱イオンの鏡像面までの距離に關係しており, この値を大きくすれば同じ仕事関数差であってもより小さい面積から放射される熱イオンを識別できることになる。本研究ではイオン引き出し電場強度として -1000 V/cm を与えたが, このときの鏡像面までの距離は 6×10^{-3} mm と計算されるので, 硝酸カリウム塗布面の半径に比べて十分に小さい条件である。

Fig. 1 は直径約 0.2 mm の円形に硝酸カリウムを塗布したタングステンリボン試料を 940 K に加熱したとき放射される K^+ 熱イオンについての測定結果である。Fig. 1(a) は RFA に印加する V_R に V_{p-p} を重畳することなしに測定したイオン電流の対数と V_R との關係を示したもので, Fig. 1(b) は V_R に V_{p-p} を重畳して変調したときの同期交流成分を測定し, エネルギー分布 $N(E)$ を求めた結果であり, また Fig. 1(c) は二次の高調波成分を測定してエネルギー分布の微係数 $dN(E)/dE$ を求めたものである。仕事関数の異なった 2 つの表面から K^+ 熱イオン

が放射しているのを識別できる。

Fig. 1(b) の実線は 940 K における Maxwell 分布であるが, 実測のエネルギー分布はおおむね Maxwell 分布をしていることが知られる。

Fig. 1(a) の加速電場領域と減速電場領域で得られるそれぞれの直線の交点に相當する V_R の値, すなわち熱イオンが放射される表面と RFA との接触電位差の値 V'_R は Fig. 1(b) のエネルギー分布最大を与える V_R の値の V_{Rmax} に等しく, また Fig. 1(c) のエネルギー分布の微係数の強度が 0 となるとききの値の V''_R にはほぼ一致しているので, それから K^+ 熱イオンが同時に放射される 2 つの表面の仕事関数を研究することができる。 V'_R の値が V_{Rmax} や V''_R にほぼ一致することは, 熱イオンについては著者ら³⁻⁵⁾ により, また

Fig. 2. Energy distribution curves for K^+ thermal ions emitted from three polycrystalline tungsten ribbons: (a) bare ribbon, (b) wholly coated ribbon with potassium nitrate, and (c) partly coated ribbon with potassium nitrate in a circle of about 0.2 mm diameter on the central part.

酸カリウムを塗布したタングステンリボンで測定された $V_{Rmax1} = +0.20V$ に相当する K^+ 熱イオン放射面は硝酸カリウム塗布面であり、また $V_{Rmax2} = -0.38V$ に相当する K^+ 熱イオン放射面は V_{Rmax} の値にわずかのずれが見られるが、タングステンリボンの露出面であることを知ることができる。

Fig. 3 はタングステンリボンの中央部に直径 約 0.2 mm の円形に硝酸カリウムを塗布した試料を 910 K から 1030 K の各温度に加熱したとき放射される K^+ 熱イオンのエネルギー分布の変化を示したものである。910 K では硝酸カリウム塗布面から放射される K^+ 熱イオンの方がタングステンリボン露出面から放射されるものより多いが、970 K ではタングステンリボン露出面からの放射の方が強くなる。さらに 970 K で 1 時間加熱すると硝酸カリウム塗布面からの放射は一段と弱まる。1030 K では硝酸カリウムがほとんど蒸発して塗布面からの K^+ 熱イオンは消失する。さらに試料温度を上昇するとタングステンリボン露出面から放射される K^+ 熱イオンの強度は益々強くなって行く。

硝酸カリウムを塗布しないタングステンリボンから放射される K^+ 熱イオンでは、2717 K において $V_{Rmax} = -0.25V$ であり、また自己熱電離した W^+ 熱イオン放射から求めたタングステンリボンの仕事関数は 5.04 eV⁹⁾ であるので、この値を基準として昇温などによる仕事関数変化を知ることができる。

Table I は硝酸カリウムを塗布しないそのままのタングステンリボンから放射される不純物起源の K^+ 熱イオンと、硝酸カリウムを全面に塗布したタングステンリボンからのもの、および硝酸カリウムを中央部に直径約 0.2 mm の円形に塗布した試料からのもののそれぞれについてエネルギー分布を求め、 V_{Rmax} の値を試料温度を上昇させながら測定した結果を示したものである。いずれも温度が高くなると V_{Rmax} の値は正の方向に変化し、放射面の仕事関数が高くなる方向へと変化するのを知ることができる。またタングステンリボン露出面と硝酸カリウム塗布面との仕事関数差は 940 K で 0.58 eV であることが知られる。

金属表面などの状態を研究する手段としては電子ビームを利用する LEED, HEED, AES, SEM, EPMA などがあり、またイオンビームを利用する SIMS, ISS など表面のマッピングを得ることができるものもあるが、本研究ではこれらと異なりビームを使用せず、また熱電子でなく熱イオンを利用した表面研究の一つ

で、熱電離の基礎研究に役立つことは明らかであるので種々の系の研究を進めている。

Table I. Values of Retarding Voltages at Maximum of Energy Distribution Curves for K^+ Thermal Ions at Various Temperatures Emitted from Three Polycrystalline Tungsten Ribbons: (a) Bare Ribbon, (b) Wholly Coated Ribbon with Potassium Nitrate, and (c) Partly Coated Ribbon with Potassium Nitrate in a Circle of about 0.2 mm Diameter on the Central Part

(a)	T	V_{Rmax}	
	940 K	-0.42 V	
	970	-0.37	
	1000	-0.32	
	1030	-0.28	
(b)	T	V_{Rmax}	
	940 K	0.20 V	
	970	0.20	
	1000	0.25	
	1030	0.25	
(c)	T	V_{Rmax1}	V_{Rmax2}
	910 K	0.20 V	-0.38 V
	940	0.20	-0.38
	970	0.25	-0.28
	970 ^{a)}	shoulder	-0.17
	1030	—	-0.15

a) After 1 hr.

謝 辞

本研究を行うに際して終始有益なご助言とご激励をいただきました京都大学原子エネルギー研究所鈞 三郎教授に心から感謝の意を表します。また逆電位エネルギー分析器とマスキングフィルターを組合せて使用するさいの技術的諸問題について有益なご助言とご討論をいただきました日電アネルパ 磯林 義孝、酒井 正および伊野洋一の各氏に厚く御礼申し上げます。なお本研究は文部省特別設備費により行われたことを記し、感謝の意を表します。

文 献

- 1) M. Kaminsky, "Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces," Springer, Berlin p. 98, (1965).

- 2) M. H. Nichols, *Phys. Rev.*, **57**, 297 (1940).
- 3) 浅野 満・原田敏夫・久保健治・林 義孝, 真空, **19**, 289 (1976).
- 4) 浅野 満・原田敏夫・久保健治, 質量分析, **26**, 251 (1978).
- 5) 浅野 満・原田敏夫・久保健治, 質量分析, **29**, 167 (1981).
- 6) R. Nathan and B. J. Hopkins, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **7**, 851 (1974).
- 7) N. J. Taylor, *Rev. Sci. Instrum.*, **40**, 792 (1969).

- 8) N. Sasaki, K. Kubo, and M. Asano, *Mass Spectrosc.*, **18**, 1189 (1970).

Keywords

Thermal ion
Potassium nitrate
Tungsten
Energy distribution
Retarding field energy analyzer
Work function