エキソ電子放射

大塚 陸郎* 木村 栄**

1. はじめに

ある種の処理を施した固体表面から低エネルギーの電子放射が認められることがある。1935年 Tanaka は高速度電子線で衝撃した金属の表面から自然電子放射を認めた⁽¹⁾。1949年 Kramer はこの種の異常電子放射に関する一連の研究発表を開始した。そしてこの現象が研磨⁽²⁾、相変態⁽²⁾、粉碎⁽³⁾、放射線照射⁽⁴⁾、引張変形⁽⁵⁾、解離反応⁽⁶⁾等により引き起こされること、写真法により像が得られること⁽⁷⁾、線量計への応用が可能であること⁽⁸⁾、空気および水との反応に深い関係があること⁽⁹⁾等の基本的実験事実を発見あるいは確認した。彼はこの現象を発熱過程(exothermen prozessen)に基づく電子放射と考えエキソ電子(Exoelektronen)ということばをあてはめて使用した(後年、彼自らこの考えを否定することになったがエキソ電子ということばは受け継がれている)。

彼の一連の研究発表によりエキソ電子放射は次第に注目されるようになり、1956年エキソ電子に関する国際会議が Innsbruck で開催されるにおよび、それまでの Kramer の功績を賛え、この現象を Kramer 効果、放射される電子をエキソ電子と称されることが申し合わされた。その後回を重ね、1979年には第6回国際会議が Ahrenshoop(Rostock 近郊)で開かれるに至った。

2. エキソ電子の発生と放射

エキソ電子放射は物質に次のような処理を施すことにより引き起こされる⁽¹⁰⁾。(a)電離放射線(電磁波、電子、陽子、イオン等)照射、(b)吸着、(c)機械的処理(引張、研磨、引張等)、(d)化学反応、(e)相変態、(f)ピロ電気物質の分極効果等である。

* 名古屋工業大学教授

** 東京芝浦電気株式会社電子技術研究所
Exoelectron Emission; Rikuro Otsuka*, Sakae Kimura**
(*Nagoya Institute of Technology, Nagoya; **Electron Device Eng. Lab. Toshiba Corporation, Kawasaki)
1981年1月23日受理

Glaefke はエキソ電子放射を次式で示されるような、熱力学的平衡の“乱れ”(perturbation)の“緩和”(relaxation)過程に伴う現象として捉えている⁽¹¹⁾。

$$J_i \propto \frac{\partial P_i}{\partial t} = \frac{P_i}{\tau_{i \text{ relax}}}$$

P_i は熱力学的平衡の“乱れ”の度合、 J_i は P_i の“緩和”に伴うエキソ電子の放射電流、 t は時間、 $\tau_{i \text{ relax}}$ は定数で緩和時間を意味する。外部処理を施して P_i を発生させることはエキソ電子放射のための活性化あるいは励起(activation or excitation)と称されている。この式からわかるようにエキソ電子は“乱れ” P_i の発生後だけ、かつ P_i の緩和に基づいて放射される非定常的なものである。また $\tau_{i \text{ relax}}$ は加熱あるいは照光射により小さくなる。このようにして得られるエキソ電子放射は熱刺激エキソ電子放射(Thermally Stimulated Exoelectron Emission; TSEE)あるいは光刺激エキソ電子放射(Optically Stimulated Exoelectron Emission; OSSEE)と称されている。TSEE はしばしば熱ルミネッセンス同様グロー曲線(glow curve)によって表現される。例として月の石(Apollo 12)から得られた TSEE グロー曲線を図1⁽¹²⁾に示した。

図1 月の石の TSEE グロー曲線⁽¹²⁾。
(1 C/kg=3.88×10³ R)

3. エキソ電子測定法

(1) エキソ電子の検出

放射されたエキソ電子のエネルギーは普通高々数 eV と小さく、電流値も 10^{-10} A 程度以下と極めて小さい⁽¹³⁾。したがって比較的多量のエキソ電子が放射される場合にのみピコアンメータによる直接測定が可能である。多くの場合、放射される個々のエキソ電子は増幅されたパルス信号として計数される。増幅方法としては 2 通りある。計数ガス(空気、ヘリウム-イソブタン混合ガス等)を使用する GM 管(Geiger-Müller Tube)方式、および真空中で電子増倍装置(チャンネルトロン、マイクロチャンネルプレート等)を使用する方式である。

(2) エキソ電子放射の基本的な測定装置

Kramer の装置を図 2 (a)~(c)に示した。これらはポイントカウンターと称されるものである。尖端(Spitze)と試料との間に高電圧((a):600~1000 V, (b) (c) 2800 V)を印加して測定する。図 2 (a)は密閉型の GM 管方式である。1949 年この装置により金属の研磨あるいは凝固に伴うエキソ電子放射が測定された⁽²⁾。図 2 (b)は開放型の GM 管方式であり、これにより非金属の粉碎に伴うエキソ電子放射が空気中で測定された⁽³⁾。図 2 (c)は TSEE と OSEE が測定可能な装置である⁽⁴⁾。Kramer はこの外引張変形⁽⁵⁾あるいは X 線照射の機能を具えた装置⁽⁶⁾等をエキソ電子放射に関するパイオニア的研究成果とともに次々と発表した。Kramer 以外では 2 次電子増倍装置を組み込み、真空中での測定を容易にした Seeger の装置⁽¹⁴⁾等がある。1952 年 Gobrecht ら⁽¹⁵⁾および Pepperhoff⁽¹⁶⁾により写真法によるエキソ電子像が示さ

れた(写真 1)。1969 年には Veerman により走査型エキソ電子顕微鏡が初めて報告された⁽¹⁷⁾。水銀ランプから出た光を石英レンズで細く絞り、鏡を用いて試料面を走査させ、これに測定系を同期させることによりエキソ電子放射の分布をブラウン管上に像として得たものである。また放射されるエキソ電子を装置内の螢光面に直接結像する方法が Bräunlich ら(図 3)⁽¹⁸⁾あるいは Baxter ら⁽¹⁹⁾によって報告されている。最近ではオーグ電子

写真 1 亜鉛研磨面の光学写真像(a)およびエキソ電子写真像(b)⁽¹⁶⁾。

図 3 直接結像型エキソ電子顕微鏡の原理図⁽¹⁸⁾。
($U_g = 300$ V, $U_a = 1500$ V, $w = 1$ mm, $d = 1$ mm, $L = 240$ mm)

1 : 尖端陽極	5 : 高電圧・検出部への接続
2 : 試料	6 : レンズ
3 : 試料	7 : フィルター挿入部
4 : 絶縁ガラス	8 : ランプ

図 2 Kramer の装置^{(2)~(4)}。

分光装置をはじめいくつかの分析手段を具えた多機能型装置も報告されている⁽²⁰⁾。

4. エキソ電子放射の基礎的実験と実用化への試み

(1) 線量計への応用

Kramer は 1957 年 X 線照射量と TSEE 強度との比例関係を示し線量計への応用可能性を明らかにした⁽⁸⁾。エキソ電子放射を利用した線量計の特徴は、照射線量とエキソ電子量の広範囲にわたる比例関係(図 4)⁽²¹⁾、極めて低い線量(2.58×10^{-10} C/kg (10^{-6} R))の測定が可能⁽²²⁾、反跳プロトンによる高速中性子の線量測定が可能⁽²²⁾等にある。線量計用物質としては BeO, Al_2O_3 , LiF, CaF_2 , CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 等が期待されている。実用化のための研究が Becker, Gammage らにより長年にわたりなされてきているが一般の実用化には至っていない。最近ではトリチウムあるいはラドンのセンサーとしてセラミック BeO を用いる試みがなされている⁽²³⁾。

図 4 X 線照射線量と OSEE の関係⁽²¹⁾。

(2) 機械的処理とエキソ電子放射

Kramer の基本的発見⁽²⁾⁽⁵⁾以後, Ramsey は真空中での実験を行ない, Al の研磨面からの OSEE が真空度に大きく依存することを示した(図 5)⁽²⁴⁾。新生金属面への吸着に関係したものと考えられている。Gierszynski ら⁽²⁵⁾および Arnott ら⁽²⁶⁾は陽極酸化した Al を真空中引張変形させることにより酸化膜自体の割れに起因すると考えられるエキソ電子放射を得た。Baxter は疲労との関係を研究し, 寿命に先立つ OSEE を認めた⁽²⁷⁾。さらに本間らは純 Al を用いた実験により寿命の 10~20% の時点で OSEE ピークが出現することを認め, これにより疲労破壊予知が可能であることを示した⁽²⁸⁾。また最近ではエキソ電子顕微鏡法が注目されており, 塑性変

図 5 Al の真空中研磨後のエキソ電子放射強度の経時変化⁽²⁴⁾。

A : 1.33×10^{-3} Pa (10^{-5} Torr)
B : 2.66×10^{-4} Pa (2×10^{-6} Torr)
C : 1.33×10^{-4} Pa (1×10^{-6} Torr)
D : 5.33×10^{-5} Pa (4×10^{-7} Torr)

形あるいは疲労における割れの進行形態等を像として直接モニターできるなどその実用性が大いに期待されている^{(29)~(31)}。

(3) 表面活性度とエキソ電子放射

Gessel らは暗黒中, 清浄な Mg 表面を $6.7 \times 10^{-8} \sim 1.3 \times 10^{-4}$ Pa の O_2 あるいは H_2O の雰囲気 exposure したとき自然電子放射を認めた⁽³²⁾。前項で示した新生面に関する現象と同様, 吸着によるエキソ電子放射である。

Nassenstein らはエチレン酸化における銀触媒の活性度を TSEE グロー曲線を用いて比較評価した⁽³³⁾。大橋らも同様な実験を行ない, 酸化エチレンの転化率と TSEE ピークとが比例することを実証した⁽³⁴⁾。この外, 表面活性についてはメカノケミカル活性の測定手段としての応用が可能であることを論じた玉井らの報告⁽³⁵⁾等がある。

5. 理論モデル

エキソ電子の放射機構は結晶の格子欠陥あるいは吸着に関係させて論じられている場合が多い。

格子欠陥に関係させたモデルの 1 つは熱電子モデルである。これはエキソ電子放射の研究初期からの指摘⁽⁴⁾に基づくルミネッセンス理論を適用したものである。Kelly はバンドモデルを用い, 数式的な説明を試みた⁽³⁶⁾。まず放射線照射等の活性化により電子は比較的浅い欠陥中心等に捕えられる。その後, 熱あるいは光の刺激によりそれらは伝導帯へ押し上げられる。その中で電子親和

† $1\text{Pa} = 7.5 \times 10^{-3}$ Torr

力よりも大きいエネルギーを有する電子は外界へ放出され、TSEEあるいはOSEEとして観察されることになる。また一部の電子は発光中心と結合してルミネッセンスを生ずる。

この外に格子欠陥との関係で論じられているモデルにオージェ電子モデルがある。トラップされた一対の電子の一方がホールと再結合し、その際放出されるエネルギーをもう1つの電子が受けて外界に放出されるというモデルである⁽³⁷⁾。また電子照射により表面近傍にバンドの湾曲が生じ、これに起因する電界放射モデル等が考えられている⁽³⁸⁾。以上はいずれも金属の場合には成り立たないが、大気中に置かれた金属表面は多くの場合薄い酸化膜で覆われており、これらのモデルが適用できる。金属の新生面からのエキソ電子放射は次の吸着との関係で論じられている。

Eulerらによれば、吸着中心に吸着した酸素はアクセプターとして作用し、活性化過程において電子をトラップする。このトラップされた電子が次の熱あるいは光の刺激によりエキソ電子として放出される⁽³⁹⁾。

吸着あるいは脱離現象との関係についてはKrylovaらによっても多くの報告がなされている⁽⁴⁰⁾。

この外、吸着、酸化等により表面に形成された構造が見かけの仕事関数を引き下げるといふ説⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾、酸化膜破壊により発生する強電界による電子放射説⁽⁴³⁾、あるいはマイクロプラズマ説⁽⁴⁴⁾等いくつかの説が提唱されている。

6. お わ り に

わが国ではKramerの発表以前の1930年代後半、既に田中⁽¹⁾、野中ら⁽⁴⁵⁾および鳩山、木村⁽⁴⁶⁾によって先駆的研究がなされていた。残念ながら、その後大きな展開は見られなかった。1960年代半ば、岡本らによってKramerの研究が紹介され、“エキソ電子放射”の研究が、まず電気化学の分野で始められた⁽⁴⁷⁾。1970年代になると原子力関係の急速な発展に伴って線量計への応用に関心が集中した。1974年、放射線および原子力関係の研究者を中心として「エキソ電子放射と線量計短期研究会」が熊取の京大原子炉実験所において開催された⁽⁴⁸⁾。その後エキソ電子に関する研究会は毎年開催されており、1980年には6月(阪大)と12月(東工大)に開催された。現在のエキソ電子放射の研究者の専門分野は電気化学、放射線、原子力、金属表面工学、塑性加工等多岐にわたり、基礎から応用までの幅広い研究がなされつつある^{(49)~(59)}。

エキソ電子放射を工学的に応用しようとする試みがここ数年盛んになってきたようである。特に表面加工の分野において著しい成果が見られている。

しかし、このエキソ電子放射を表面評価手段として確立していくには基礎および応用に関する実験データの積重ね、研究者相互の情報交換などが更に望まれるところである。

文 献

- (1) M.Tanaka: Phys. Rev., **48**(1935), 916.
- (2) J.Kramer: Z.Physik, **125**(1949), 739.
- (3) J.Kramer: Z.Physik, **128**(1950), 538.
- (4) J.Kramer: Z.Physik, **129**(1951), 34.
- (5) J.Kramer: Z.Physik, **133**(1952), 629.
- (6) J.Kramer: Z.phys.Chem.N.F., **25**(1960), 289.
- (7) J.Kramer: Z.Physik, **135**(1953), 251.
- (8) J.Kramer: Acta Phys. Austri., **10**(1957), 392.
- (9) J.Kramer: Z.phys.Chem.N.F., **26**(1960), 300.
- (10) A.Scharmann: Proc. 4th Intern. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetry. 1973, Librice, (1973), 12.
- (11) H.Glaefke: *Thermally Stimulated Relaxation in Solid*, Ed. by P.Bräunlich, Springer-Verlag, (1979), 225.
- (12) Cover of Proc. 3rd. Intern. Symp. on Exoelectrons. 1970, Braunschweig, Ed. by G. Holzapfel and W.Kaul, (1970).
- (13) U.S.Kortov, R.I.Mints, I.E.Myasnikov and A.Y.Gaprindoshvily: phys. status solidi (a), **3**(1970), K 13.
- (14) K.Seeger: Z.Physik, **141**(1955), 221.
- (15) H.Gobrecht und G.Barsch: Z. Physik, **132**(1952), 129.
- (16) W.Pepperhoff: Z.Metallk., **43**(1952), 402.
- (17) C.Chr. Veerman: Mater. Sci. Eng., **4**(1969), 329.
- (18) P.Bräunlich, B.Rosenblum, J.P.Carrico, L.Himmel and R.K.Roi: Appl. Phys. Lett., **22**(1973), 61.
- (19) W.J.Baxter and S.R.Rouze: Rev. Sci. Instrum., **44**(1973), 1628; J.Appl. Phys., **44**(1973), 4400.
- (20) B.Z.Rosenblum, J.P.Carrico, P.Bräunlich and L.Himmel: J.Phys. E; Sci. Instrum., **10**(1977), 1056.
- (21) J.Kramer: PTB Mitteil., **80**(1970), 343.
- (22) K.Becker, J.S.Cheka and R.B.Gammage: PTB Mitteil., **80**(1970), 334.
- (23) R.B.Gammage: Abstract of 6th Intern.Symp. on Exoelectron Emission and Applications. 1979, Ahrenshoop, (1979), 19.
- (24) J.A.Ramsey: Surf. Sci., **8**(1967), 313.
- (25) A.Gieroszynski and B.Sujak: Acta Phys. Pol., **26**(1964), 1033.
- (26) D.R.Arnett and J.A.Ramsey: Surf. Sci., **28**(1971), 1.
- (27) W.J.Baxter: J.Appl. Phys., **44**(1973), 608.
- (28) 本間恒夫, 品田 豊, 斎藤安俊: 日本金属学会誌, **41**(1977), 523.
- (29) 山本茂之, 三井武良男: 潤活, **23**(1978), 647.
- (30) W.J.Baxter: *Research Techniques in Non-destructive Testing*, vol.III, Ed. by R.S.Sharpe, Academic Press, (1977), 395.
- (31) W.J.Baxter: *Electron and Positron Spectroscopy in Materials Science and Engineering*, Ed. by O.Buck, J.K.Tien and H.L.Marcus, Academic Press, (1979), 35.

- (32) T.F.Gessel, E.T.Arakawa and T.A.Callcot: *Surf. Sci.*, **20**(1970), 174.
- (33) H.Nassenstein and R.Menold: *Acta Phys. Austri.*, **10**(1957), 453.
- (34) 大橋弘士, 加納久雄, 佐藤教男, 岡本 剛: *工業化学雑誌*, **69**(1966), 997.
- (35) 玉井康勝, 森 誠之: *金属表面技術*, **31**(1980), 482.
- (36) P.Kelly: *Phys. Rev.*, **B5**(1972), 749.
- (37) V.Bichevin and H.Käämbre: *phys. status solidi (a)*, **4**(1971), K 235.
- (38) J.Dreckhan, H.Gross and H.Glaefcke: *phys. status solidi (a)*, **2**(1971), K 51.
- (39) M. Euler, W. Kriegseis and A. Scharmann: *phys. status solidi (a)*, **15**(1973), 431.
- (40) I. V. Krylova: *phys. status solidi (a)*, **7**(1971), 359.
- (41) V.S.Kortov, R.I.Mints and V.G.Teplov: *phys. status solidi (a)*, **7**(1971), K 89.
- (42) N.Sato and M.Seo: *J.Catal.*, **24**(1972), 224.
- (43) B.Sujak and A.Gieroszynski: *Acta Phys. Pol.*, **28**(1965), 61.
- (44) V. S. Kortov and I. E. Myasnikov: *phys. status solidi (a)*, **9**(1972), K 119.
- (45) 田中正道, 野中 到: *科学*, **6**(1936), 333.
- (46) 鳩山道夫, 木村一治: *理研彙報*, **15**(1936), 681.
- (47) 大橋弘士, 佐藤教男, 岡本 剛: *電気化学*, **32**(1964), 908.
- (48) 「エキソ電子放射と線量計短期研究会」1974, 熊取, 川西政治, 桂山幸典, 辻本 忠編, (1974).
- (49) I. Yoshida and K. Yamamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **13**(1974), 720.
- (50) R. Igarashi and Y. Narita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**(1980), 2019.
- (51) 駒井謙治郎: *日本金属学会誌*, **40**(1976), 964.
- (52) Y. Momose and T. Namekawa: *J. Phys. Chem.*, **82**(1978), 1509.
- (53) H. Kirihaata and J. Akutsu: *phys. status solidi (a)*, **51**(1979), K 109.
- (54) H. Nanto and M. Kawanishi: *Surf. Sci.*, **86**(1979), 743.
- (55) H. Shimada and K. Nakajima: *Surf. Sci.*, **86**(1979), 751.
- (56) A. Tomita, H. Nakamura, M. Kamada and K. Tsutsumi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**(1979), 389.
- (57) Y. Takemoto, Y. Takahashi, Y. Watanabe and T. Kubozoe: *phys. status solidi (a)*, **58**(1980), K 145.
- (58) 木村 栄, 大塚陸郎: *日本金属学会誌*, **38**(1974), 371.
- (59) 上野幸宏, 大塚陸郎: *日本金属学会誌*, **44**(1980), 609.