

## エキソ電子とその応用の概要

川 西 政 治\*

熱電子, 光電子, コンプトン電子, オージェ電子, 内部転換電子等と電子そのものに何等区別はないが, その発生機構によってそれぞれの名称がつけられている. 標題のエキソ電子とは exothermionic electron emission の略であるが, 一名 Kramer 効果とも呼ばれている. これは固体表面において, その物質の仕事関数よりも低いエネルギー刺激で過渡的におこる電子放射であり, Kramer は金属の機械加工によりつくられる新しい金属表面から放射されるエキソ電子の研究を精力的に行ってきた.

またガイガーミュラー計数管がその製造当初にほとんどのものは異常に高い計数率を示し, それが時間経過とともに減少し一定値に落ち着くことが, このエキソ電子放射に関係することもよく知られている.

Kramer は機械加工の場合, 金属の表面加工によって, 格子歪などのため不安定状態が安定化する際, 発熱過程(exothermionic process)がともない電子放射が行なわれると考えた. これがエキソ電子命名の由来である.

エキソ電子放射は単に機械加工に限らず単結晶の伸延, 相変化, 焦電物質の分極, 放射線照射等によってもおこる.

この最後の放射線照射が原因となっておこるエキソ電子との関係が, 放射線量測定屋の注目する処となり近年再び研究がさかんになって来た. それには2つの要因がある. ひとつは熱ルミネッセンスとの対比であり, 他は線量計として紫外線低エネルギー $\beta$ -線, 重荷電粒子, 反跳陽子等種々の線質に対して線量評価の可態性をもっていることである. それはエキソ電子が放射される表面層が  $1,000\text{\AA}$  以内の極く薄い層であることであろう<sup>1)</sup>.

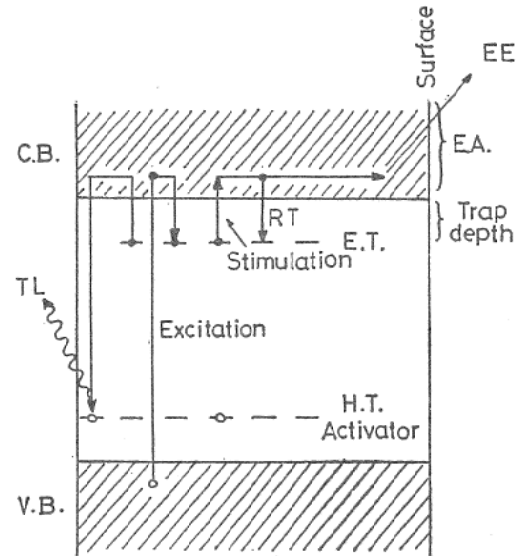


図1 TL, TSEE バンドモデル

前者の熱ルミネッセンス (以下 TL と記す) は Fig.1 に示すようなバンドギャップの大きい絶縁体内の電子あるいは正孔の捕獲準位に, 何等かの外的刺激によって物質内で生成された電子と正孔はそれぞれの捕獲準位にトラップされる. 外的刺激が例えば X線  $\gamma$  線のような場合物質内に一様に分布存在する場合捕獲準位に, X線の吸収線量に比例して電子, 正孔がトラップされることになる.

外的刺激の停止後, その物質を昇温加熱すれば, 例えば電子捕獲準位が伝導帯の下方のごく浅い所にあれば熱エネルギーで容易に伝導帯にあげられることもでき, 伝導帯を動き正孔と再結する. 再結合中心が発光中心であるような場合, 再結合エネルギーが発光いわゆる TL となる. 横軸を温度, 縦軸を TL 強度とすれば Fig.2 に示せられるようなグロー曲線を示す<sup>2)</sup>.

伝導帯にあげられた電子が再結合することなしに物質の表面に来て, その運動エネルギーがその物質の仕事関数より大きい場合, 物質表面より飛び出してくる. その電子をガイガー計数

\*川西政治 (Masaharu KAWANISHI), 大阪大学, 産業科学研究所, 教授, 理学博士, 放射線応用計測

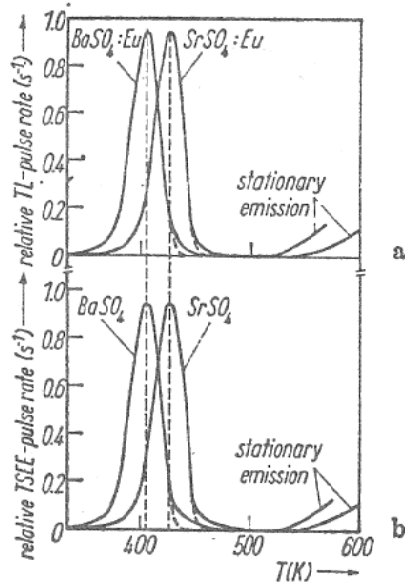


図2 BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub> の TL と TSEE のグロー曲線

管あるいは二次電子増倍管等で計数することは容易である。その計数率と温度の関係は TL グロー曲線と同様な形を示す。Fig. 2 は BaSO<sub>4</sub> と SrSO<sub>4</sub> の TL とエキソ電子のそれぞれのグロー曲線を示している。TL の発光中心はドーブした Eu である。TL, TSEE (熱刺激エキソ電子放射の略) 何れのグローカーブもこの場合、母体結晶の性質に依存している。しかし一般にはピーク温度のズレ、形状の相違がある。

放射線量計は TL でも TSEE でも、これらグローカーブの面積が吸収線量とよい比例直線関係にあり、再現性がよく素子間のバラツキがなければ実用に供せられる。現状では TL 現象を利用して線量計が普及しつつあるが TL 現象は主として Bulk 現象であり、母体材料の物性パラメータと発光中心元素とで TL スペクトル、とその強度、放射線量感度等が決められる。

一方エキソ電子は母体材料の表面状態によって、その放射電子数、エネルギー等が影響をうけることは Kramer 効果が見出された当時よりよく知られている。とくに金属表面の場合、酸素の影響が大きく、表面の酸化皮膜、あるいは吸着層(酸素分子、水分子)等がエキソ電子放射要因となっている。絶縁体でも吸着層は電子親和力に大きく影響する。ただし LiF (イオン結晶) の場合、吸着層の影響がエキソ電子グ

ローカーブに余り影響をもたらさないことが実証されている<sup>8)</sup>。

つぎに伝導体にあげられた電子が表面層まで移動する場合、電子親和力を打ち勝つだけの運動エネルギーを持っているかどうか重要な因子である。伝導帯における電子のエネルギーを Maxwell 型分布と仮定し、その高いエネルギーを持つ電子のみがエキソ電子として表面の電子親和力に打ち勝って放射されるという考えが提唱されたが、LiF 結晶の場合、放出エキソ電子エネルギーの測定よりエネルギー分布は Maxwell 型より可成りずれていることが見出されている<sup>4)5)6)7)</sup>。

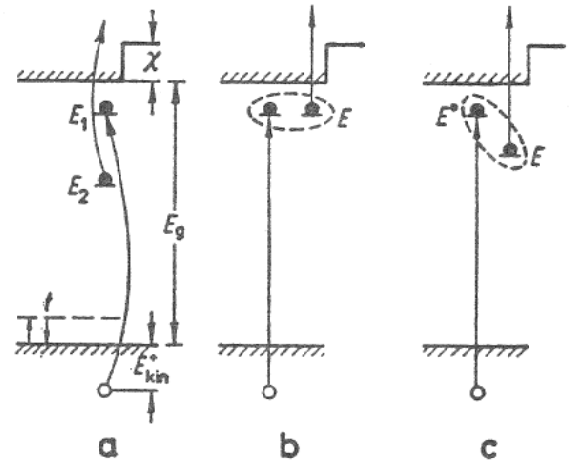


図3 正孔-電子のオージェライク再結合とエキソ電子放射のモデル

次に Fig. 3 にしめるような正孔と電子の再結合によりその再結合エネルギーが近傍のトラップ電子に与えられ、それが表面の電子親和力以上のエネルギーを持つ場合、放出される機構が考えられる。

これを Auger-like 放射機構と呼ばれ MgO の場合、捕獲正孔の充満帯への解放にともない発光中心原子における電子との再結合 (TL) およびエキソ電子放射が行なわれることになる<sup>8)</sup>。

一方表面層の吸着分子層における物理化学的反応によるエキソ電子放射機構も研究されているし、また焦電効果の大きい BeO 結晶のような焼結体では、その分極効果がエキソ電子放射特性に大きく影響することが見出されている。

次にエキソ電子はどの程度の深さから放出されるかという課題がある。そのひとつの研究として筆者等は Ta 金属板の陽極酸化膜 ( $Ta_2O_5$ ) を素材とした。  $Ta_2O_5$  膜は結晶状酸化物 (crystalline oxide) を含むアモルファスでその厚さは化成電圧によって  $100\text{\AA}$  程度より数千  $\text{\AA}$  程度まで自由に化成できることはよく知られている。化成のみではエキソ電子放射は検知できないが、酸化膜を真空中で熱処理すれば結晶状酸化物内に酸素空乏ができ、それが電子捕獲中心としてエキソ電子の発生源となる。熱処理条件と再陽極酸化により Ta 基盤と酸化膜のインターフェースに局在化した酸素空乏ができる。空乏分布は厚みに対し指数関数的に減少する。そのエキソ電子放出量と膜厚の関係よりエキソ電子の離脱層が約  $450\text{\AA}$  となった。この値が妥当なものか検討中である<sup>9)10)11)</sup>。

さらに表面電位がエキソ電子放射に影響することは当然である。

以上はエキソ電子放射の基本的なパラメータの概略を述べて来たが、TL に比べエキソ電子放射は表面性質が大きく影響する。したがって線量計として利用する場合、表面の一定条件を保証して行う必要がある。オークリッジ研究所では実験室的に  $BeO$  焼結体を用いてトリチウムの  $\beta$ -線量を感度よく測定している。また Kramer は  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$  等の粉末結晶とグラクタイトの混合物をフィルターペーパー<sup>12)</sup> にすり込んだエキソペーパーを用い放射線照射後熱刺激でなく光学刺激によりエキソ電子放射を行い、照射線量を約 8 桁の広範囲にわたりよ

い直線比例性のある結果を得ている。

このようにエキソ電子の応用は放射線量測定に向けられていると同時にその発生機構に関しても研究がさかんになりつつある。特に金属加工とエキソ電子放射は超高真空技術、各種表面物性測定装置の発展と共に新しい研究成果が得られるものと思われる。

## 文 献

- 1) 川西政治, 応用物理 Vol. 48, No. 2 (1979).
- 2) G. Holzapfel and N. Krystek, Phys. Stat. Sol. (a) 33, 303 (1976).
- 3) A. Scharmann, Proc. 4th Intern. Symp. Exoelectron Emission and Dosimetry, held at Liblic (1973), P2.
- 4) L.I. Samuelson, Phys. Stat. Sol. (a), 32 (1975) K155.
- 5) V. Brunsman, R. Huzimura and A. Scharmann, Phys. Stat. Sol. (a) 26 (1974) K149.
- 6) A. Tomita, N. Hirai and K. Tsutsumi, Japan. J. Appl. Phys., 15 (1976) 1899.
- 7) A. Tomita, Japan. J. Appl. Phys, 15 (1976).
- 8) 南戸秀仁, et al. 応用物理 Vol. 48. No. 6 (1979).
- 9) M. Kawanishi, H. Nanto, J. Okuma and S. Owaki, Proc. 5th Intern. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetry, held at Zvikov (1976) p196.
- 10) H. Nanto, and M. Kawanishi, Proc. Intern. Conf. on Solid Films and Surfaces, held at Tokyo (1978).
- 11) H. Nanto and M. Kawanishi, Phys. Stat. Sol. (a) 51, 191, (1979).
- 12) J. Kramer, Proc. 3rd Intern. Symp. Exoelectron Emission and Dosimetry.

