

OVERVIEWS (1)

固体表面からの電子放出 (エキソ電子) による表面研究の現状

中 島 耕 一

豊田工業大学制御情報工学科 〒 468 名古屋市天白区久万

(1983年4月19日 受理)

Some Aspect of the Studies of Solid Surface Associated with Exoelectron Emission

Koichi NAKAJIMA

Department of Information and Controll Engineering Toyota Technological Institute
Hisakata, Tempaku-ku, Nagoya

(Received April 19, 1983)

The phenomena accompanied by the low-temperature emission of electrons, positive and negative ions, neutral molecules, and photons show that exoemission is excited either by physico-chemical processes in the surface layers of materials, for example, adsorption, desorption, oxidation, corrosion, and catalytic reaction, or by external influences such as from mechanical or radiation effects.

The nature of exoemission from solid surface has been intensely studied. The majority of studies are based on the experimental analogy between the phenomena of exoemission and phosphorescence, and are directed to the investigation of the physical, chemical, and mechanical properties of materials.

This review of these studies shows that an elucidation of the detailed mechanisms of exoemission is closely related to the nature of the material surface itself.

1. はじめに

なんらかの原因, 例えば破断によってその物質の新表面が露出したとき, そこから電子の放出されることが発見された。これに関する詳細な論文は, Kramer (1949-50) によって始まるとされている。今日, 彼の功績をたたえ彼の名前にちなんでクラマー効果と呼ばれるようになった。しかしこれについては, Sujaku (ポーランド) の悲痛な声のあったことを記述しておかなければならない。

様々な学問分野の総合として, 今日脚光をあびつつあるトライボロジー (Tribology) の調査のため, 2年前ヨーロッパ諸国を巡った。その折, 初対面の筆者に Sujaku 教授は, 自分の車を運転しながら, エキソ電子放出に関する研究は, すでに Kramer と同時期に彼も進めていたこと。しかし自国の論文誌に掲載していたばかりに, 当時世界の人の注目を受けることなく Kramer に遅れを

とったとするのである。運, 不運は世の常であるにせよ 1950 年前後の惨澹たる国情にあったポーランドで, 輝かしい先駆的研究が開花していたことに敬意を表せねばなるまい。

この様な電子放出は, 固体表面の機械的処理, 塑性変形, 加熱, 輻射線照射などの結果として見出された。その後の研究によって, 放出される荷電粒子には電子のみでなく, イオン, フォトンそして中性粒子も含まれることが明らかにされてきた。現在, これらすべてを含め exo-electron emission (EEE), さらに一般化して exo-emission (EE) の名称が使われている。

エキソ電子の放出機構には, 未だに不明な点が多い。しかし, EE は固体表面の構造や状態に極めて敏感であることから, 表面 (あるいは界面) の関係する様々な現象と関連させ, いろいろな学問分野の研究者の興味をひくところとなってきた。事実, 固体の表面状態が支配的要因となる化学反応, 吸着, 破壊, 触媒作用などの問題

に対し、エキソ電子放出の現象が重要な手がかりになることが多いのである。

2. 固体表面と雰囲気との相互作用

固体表面を化学的に活性化する諸因子として、(1)表面における格子欠陥の増大、(2)固体表面における比表面積の増大、(3)新生面の生成、(4)極限状態（高温、高圧）の局所的形成などが挙げられる。こうした諸因子と直接関連し、固体（特に金属）の表面と雰囲気との間に現われる相互作用として次の様な現象があげられる。

- (1) ヨッフエ効果（溶媒効果）¹⁾ —Joffe—
- (2) レービンダー効果²⁾ —Rehbinder—
- (3) ロスコ効果³⁾ —Roscoe—
- (4) クラマー効果⁴⁾ —Kramer—

Joffe が最初に着目したのは、岩塩の結晶が適当な溶解条件のもとでは異常な強度増加をすることであった。そしてこの原因を、最初から表面に存在していた、あるいは変形過程で発生した微小クラックの部分が、優先的に溶解除去されるためと考えた。レービンダー効果は、有機極性物質を含む溶液中で固体の機械的性質が弱化的ること、また電気抵抗の増加の見出されたことによる。極性物質の吸着による表面エネルギーの低下、言い換えれば、微小クラックが生成し易くなることと関連し、この効果は固体の変形、破壊の問題に重要な役割をなすのである。一方ロスコ効果は、固体表面への酸化膜の生成が機械的性質を強化することと関連する。

上述のそれぞれの効果は、なんらかの原因によって活性化された表面とそれを取り囲む雰囲気との間に現われるものである。そして大なり小なり、それらがすでに述べたクラマー効果の発生とかかわっていることに重要な意味を持つのである。

3. エキソ電子の放出

エキソ電子は、励起固体の表面欠陥に関係し、正常な熱電子あるいは光電子とは異なった機構によって放出されると考えられる。固体表面に励起状態が形成されるようななにかが起った後で、この種のエミッションが観察されるのである。すでに述べた様に、その発生は吸着、脱離、酸化、腐食、触媒作用といった反応過程—Physico-chemical reaction⁵⁾—で、あるいは外的刺激などの結果として観察される。この種のエミッションの重要な特徴は、それがかなり低温で起ることである。したがって、電子放出している表面は熱力学的には非平衡状態にあること。そして低温なるが故に材料の履歴によってきまるその表面特性は、保持されていることになる。

EE が生ずることによって、励起状態は鎮静化する。

多くの実験の結果として、EE には次の2通りがあるとされる。すなわち

(1) 熱励起放出—Thermally Stimulated emission—

(2) 光励起放出—Photo-stimulated emission—

とである。熱励起放出 (TSE) は、熱力学的平衡状態にある電子で表面ポテンシャルを飛び越えるには不十分なエネルギー状態にあるものが、加熱によって得たエネルギーにより解放—熱的解放—される場合に生じる。重要なことは、その程度の加熱温度では正常な熱電子は放出されないということである (Pre-Richardson region)。一方、光励起放出 (PSE) は、正常な光電子放出に必要な波長よりも長波長の光照射によって起る電子放出をいう。

このようなエミッションに関する理論的研究の中心問題は、この種の電子を解放するのに必要なエネルギーの起源の解明にある。EE の研究に対する実験的手法としては、いくつかの方法が知られている。その一つに、時間を変数として一定温度の下で調べる方法があり一般的である。最も簡単な場合としてエキソ電子が固体中に捕捉されており、これを解放するのにエネルギー E を要するとする。 E は捕捉深さ (Trap depth) と呼ばれるものである。今時間 t において捕捉されている電子の数を n とすると、

$$dn/dt = -np \quad (1)$$

ここで p は単位時間あたり解放される電子の確率である。エキソ電子の放出に基づいて観察される電流値は、 $-dn/dt$ に比例する。

起揺動 ($T^\circ K$) によってエネルギー E を得た電子について

$$p = S \exp(-E/kT) \quad (2)$$

が成り立つ。 S は頻度因子である。 E は熱的に得られるばかりでなく、光照射の結果として得ることもできる。後者の場合が上述の PSE に対応するものである。

さて、電子が熱的に活性化され放出 (TSE) される場合について考えると、

$$dT = \beta dt \quad (3)$$

つまり固体を一定の速さ β で加熱する場合、(1) および (2) から得られる次式

$$\beta \cdot dn/n = -S \exp(-E/kT) dT$$

に (3) を導入すると、 $0 \sim T^\circ K$ に加熱するとき

$$\log_e \frac{n}{n_0} = - \int_0^T \frac{1}{\beta} \cdot S \cdot \exp(-E/kT) dT$$

したがって、

$$n = n_0 \exp \left[- \int_0^T \frac{1}{\beta} S \exp(-E/kT) dT \right] \quad (4)$$

を得る。測定されるエキソ電子電流は np に比例することから

$$I = C n_0 \exp \left[- \int_0^T \frac{1}{\beta} \cdot S \cdot \exp(-E/kT) dT \right] S \times \exp(-E/kT) \quad (5)$$

(5)式を使って数値計算すると、ある温度 T_m においてエミッションは最大になることを知る。この様にして得られる温度—エミッション電流の関係を表わすものがグロー曲線 (glow curve) と呼ばれるものである。

現実の場合には、グロー曲線上に数多くのピークが観察され、それぞれについての解析が必要であること、また PSE と TSE とから求められる E の値は同じであるべきなのに、実際には必ずしも一致しない。上述の様な単純なモデルでは、簡単には説明がつかない多くの問題がある⁶⁾。

4. 摩擦と EE

機械的刺激—ここでは摩擦—を受けた金属には、繰返し加熱—冷却によって TSE がその都度観察されるものとそうでないものがある。Cu、そして後に示す Fe-Cr 合金などは、前者に、そして Zn などは後者に属する。

固体間の摩擦、あるいは潤滑剤の作用過程には、固体同士の直接接触、凝着、表面層の局部的破壊、周辺物質

例えば雰囲気気体の吸着、表面反応などがかわって行く。EE の放出の原因が、固体表面の損傷から始まるとすれば、おかれた雰囲気による状態変化を EE を通して観察することが可能になるのである。

この様な観点に立つての興味ある研究の一つとして、摩擦によって生ずる TSE が時間経過 (放置時間) によってどの様になるかを調べたものがある。Cu および Cu_2O について行われたもので、Fig. 1 によって明らかのように摩擦後の時間経過と共にグロー曲線が変化する⁷⁾。また Fig. 2 は、これらグローの開始する温度 (Starting Temperature) と時間経過の関係を示している。両者には直線の関係があり、放置時間が長くなるほどその開始温度は上昇する。同図から外挿値として y 軸を切る値を求めてみると、ほぼ 50°C になることが判る。

摩擦によって、その表面温度は優に 50°C を越えるであろうことから、上述の結果は摩擦の過程で同時に TSE が (加熱しなくとも) 観察できることを示すものである。類似な現象は、後に示す Fe-Cr 合金においても認められている。摩擦によって活性化された固体表面は、周囲の雰囲気と反応し易くなる。事実反応速度は関与する気体の分圧には殆んど関係せず、かつ雰囲気温度にも依存しないような特異な化学反応が起り易くなるのである。

材料の研削にあたって使用される油剤の研削面における効果を調べた研究がある⁸⁾。Fig. 3 は、耐食アルミ合金について研削仕上げた面からの熱励起によるエキソ電子放出量と油剤の種類との関係を示す一例である。同図からわかるように、無添加の油剤に比べ、リン系極圧添加剤を加えたことにより EE は非常に活発になる。一方、この様なリン系の添加剤を加えることが、研削抵抗をかなり低下させる事実と合せ考えると、研削の過程でその表面にはレービンダー効果が現われていることを知

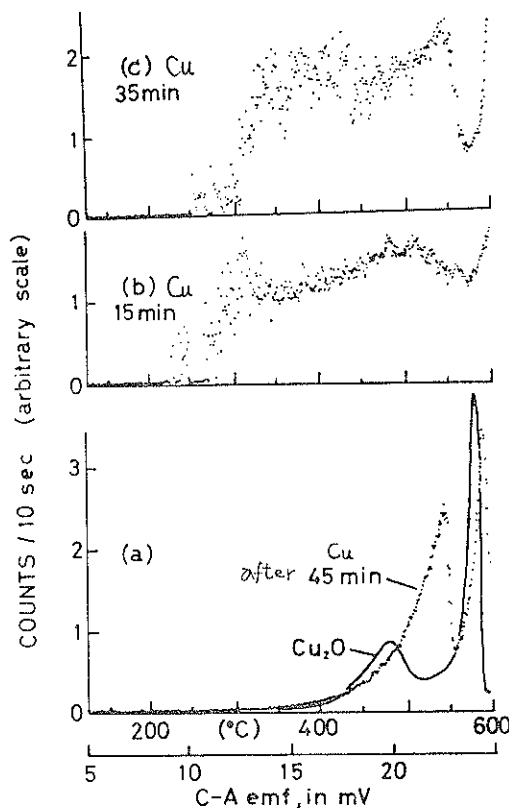


Fig. 1 TSE of Cu with different time-lapses

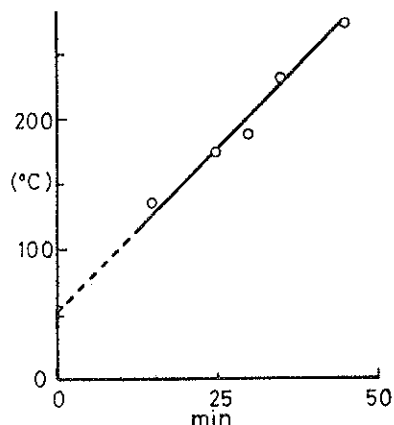


Fig. 2 Starting temperature versus time lapse after abrading

るのである。

摩擦によって、合金材料の場合表面層における化学組成が変化する例がある^{9,10)}。このことのために、当然 EE

の量的変化が観察される。一例として Cu-Zn の場合、摩擦によって Zn 原子が表面に濃化する。したがってこの合金にとっては、EE に関する情報は Zn 単体によるものと極めて似たものとなるのである。

5. 塑性変形、破壊と EE

種々の金属の塑性変形によって生ずる EE については、古くから多くの研究がある。Dickinson 一派の一連の酸化物に関する最近の研究¹¹⁾、さらに接着界面の破壊に伴う荷電粒子放出についての論文¹²⁾は大変興味がある。

陽極酸化による Al 上の被膜形成は、保護膜（ロスコ効果）として、またエポキシ接合といった実用上の問題は勿論、表面科学の観点からも興味あるものである。彼等は酸化膜の厚さ 3000 Å の Al 板に単純引張りを加えた。変形の過程でこの皮膜にマイクロクラックが生じ始めるとき Acoustic emission (AE) が観察される。AE は、変形に伴う固体内の弾性エネルギーの急激な変化が原因となって生ずるものである。このエネルギーの解放が、クラック発生などによって生ずる時のみ AE 波（音波, stress wave emission）として検出される。酸化膜中にクラックが形成されると、上述の AE と同時に EE の発生も認められる。Dickinson らは、変形ひずみの量とそれに伴う AE および EE の発生を詳細に調べた。その結果の一例を Fig. 4 に示す。図中には、AE および EE の各時点における測定値の比を一緒に示してある (EE/AE 値)。光学的観察からほぼ 2% のひずみ量で被膜にクラックが発生し、EE/AE 値はこの時点で極大と

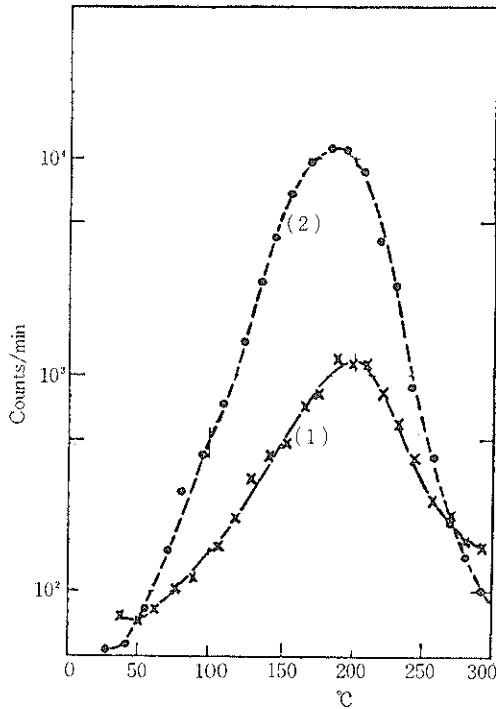


Fig. 3 Glow curves obtained from ground Al with different oil used (1) base oil, (2) added phosphorus as an extreme pressure additive

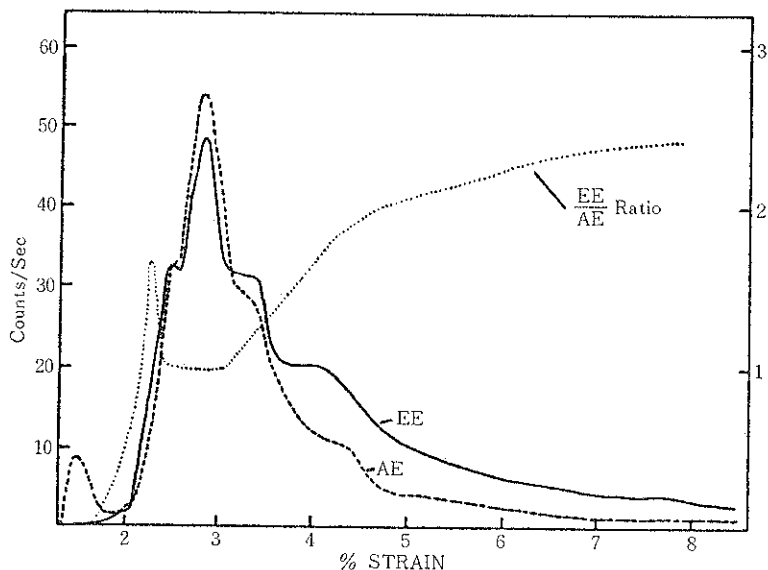


Fig. 4 EE and AE and their ratio (EE/AE) as a function of strain for anodized Al

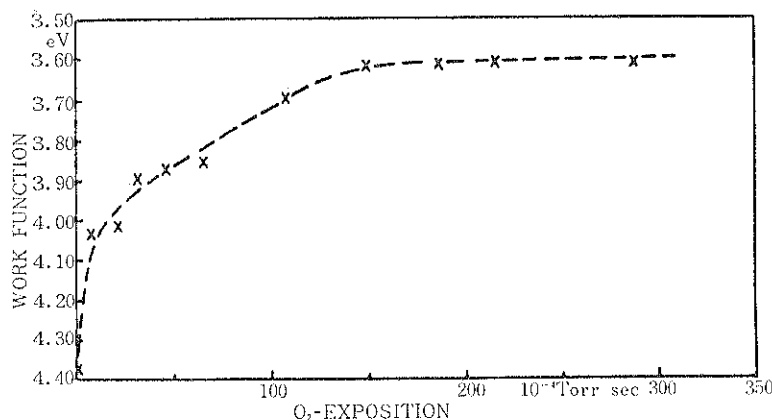


Fig. 5 Work function change of clean Be (0001) surface as a function of exposure to oxygen

なることがわかった。そしてクラックの進展の過程では、この値はほぼ一定値を保つことを知る。変形の進行によって AE および EE の値は低下してしまう。しかし両者の間で低下率がかなり異なるために、EE/AE 値は増大する結果となる。

こうした陽極酸化膜に生ずる微小クラック（数 100 分の 1 mm）の形成と荷電粒子放出に関する詳細な観察から、電子ばかりでなく陽イオンの放出のあることも見出された¹³⁾。これらを含めて Fracto emission (FE) と呼ぶ場合がある。様々な物質（複合材料をも含め）の破壊に到る過程で放出される荷電粒子について、そのまゝを Table 1 に示す。

Dickinson ら¹²⁾は、複合材料としてのエポキシと種々の物質間の界面破壊に起因する荷電粒子の放出についても調べている。彼らによれば、複合材料中で界面破壊が生ずるとそこに強度の励起状態が形成され、表面に電荷が現われること。そしてそれらは長時間（数分間）にわたって徐々に放出されることを認めている。

6. 吸着、酸化と EE

高真空下、さらには超高真空下での実験が可能となるにおよんで、明確になってきたことは、清浄な金属、半導体の表面からは EE を観察することが困難であるということである。そして活性な気体、殊に酸素、水蒸気などの関与によってはじめて荷電粒子の放出が観察されるようになる。Eichenmüller¹⁴⁾は、様々な気体物質と金属表面 (Cu, Ni) との反応により生ずる EE を詳細に調べた。彼の結果によると、これらの金属の場合 carbon acids で処理するか、また CH_3COCH_3 中で機械的処理したもののみが強い TSE を生じた。このことから、EE 中心は、金属表面上にある炭素が重要な役割をすると考えた。

固体表面を覆う吸着層に EE の源があるとする見解の実験的証明として、その一つに固体表面における仕事関数の測定がある。事実、ある種の金属に関して、TSE の強度が最大となるときの表面の仕事関数は最小値となることが実験的に確かめられている⁵⁾。Fig. 5 は、清浄な Be 結晶面 (0001) について、乾燥酸素の導入によって起る表面酸化の過程で仕事関数がどの様になるかを調べた結果である¹⁵⁾。この結果から明らかなように、金属 Be の清浄面は 4.4 eV であるのに、酸化表面の場合仕事関数は 3.6 eV となる。乾燥酸素による表面酸化によって、清浄な Be 表面の接触電位は 0.8 eV 減小したことになる。しかしこの様にして作られた清浄な酸化物表面からは、EE が観察されないのである。一方、同じ Be 金属を空気中で酸化して作った表面からは、明らかに TSE が認められる。空気中酸化によって得た表面については、清浄金属表面に比べ 2.2 eV 接触電位に変化が現われた。このことから、TSE が観察され得るような表面層の仕事関数は $4.4 - 2.2 = 2.2 \text{ eV}$ と計算できる。

酸化表面でも、その作られ方によって上述の様に仕事関数が異なる。さらに Scharmann は、清浄酸化表面を超高真空下で作り、この表面に水蒸気を吸着させることで仕事関数がどう変わるかを調べた。彼の結果によると、仕事関数は水蒸気の分圧が $10^{-8} \sim 10^{-6}$ の間の変化によってかなり低下することを報告している (Fig. 6)。

エキソ電子の放出が必ずしも仕事関数の大小と明確な関係をもつものではなくさうである。例えば銀の場合、473°K で酸素を吸着することによって逆に仕事関数が上昇するとする報告もある¹⁶⁾。しかしこの種の研究を通して明らかにされてきたことは、現実の固体表面は常に吸着層一殊に水分の一で覆われていることである。上述の様に、この様な固体では EE が表面層から生じ得ること

Table 1 種々の物質のフラクトエミッション

(a) 電子放出

Materials	Approximate decay times of fracto-emission	Electrons detected per cm ² of crack wall
Sapphire	<1 sec, minutes	10 ³
Alumina	<1 sec, minutes	10 ⁴
Al ₂ O ₃ anodized layer	0.1 to 20 μ sec	10 ⁵
BN	<1 sec, minutes	10 ⁵
Quartz	<1 sec, minutes	10 ⁶
Mica (muscovite)	<1 sec, minutes	10 ⁵
Crystalline sugar	<1 sec, minutes	10 ⁶
Fused silica	Several msec	10 ³
Soda-lime glass	Several msec	10 ³
Kevlar 49 fibres	$\ll$ 0.1 sec	10 ⁸
Graphite fibres	10 μ sec	10 ⁸
E-Glass fibres	10 μ sec	10 ⁸
S-Glass fibres	10 μ sec	10 ⁸
Epoxy (DER 332)	25 μ sec	10 ³
Lucite	<2 msec	10 ²
Polystyrene	500 μ sec, 12.3 μ sec	10 ³
<i>Elastomers</i>		
Neporene	<1 sec	10 ²
Viton	<1 sec	10 ³
Buna N	<1 sec	10 ²
Natural rubber	<1 sec	10 ³
Natural rubber (abraded)	Minutes	10 ⁷
Silicone rubber	<1 sec, minutes	10 ⁵
Solithane	<0.2 sec	10 ⁴
Vinyl rubber-filled	<1 sec, minutes	10 ⁴
Polybutadiene	0.04 sec, minutes	10 ³
Polybutadiene-filled	<sec, minutes	10 ⁷

(b) 陽イオン放出

Material	Approximate decay times of fracto-emission	Ions detected per cm ² of crack wall
Mica (muscovite)	1 sec, minutes	10 ⁶
<i>Fibres</i>		
Kevlar 49	45 μ sec	10 ⁸
Carbon	10 μ sec	10 ⁸
E-glass	10 μ sec	10 ⁷
S-glass	11 μ sec	10 ⁸
<i>Plastics</i>		
Epoxy (DER 332)	25 μ sec	10 ³
Lucite	<2 msec	10 ²
Polystyrene	35 μ sec	10 ⁴
<i>Elastomers</i>		
Buna N	<1 sec, minutes	10 ³
Natural rubber	<1 sec	10 ⁴
Natural rubber (abraded)	Minutes	10 ⁷
Silicone rubber	<sec, minutes	10 ³
Solithane	<0.1 sec	10 ⁶
Vinyl rubber-filled	<1 sec, minutes	10 ⁵
Polybutadiene	<0.04 sec, minutes	10 ⁵
Polybutadiene-filled	<0.02 sec, minutes	10 ⁵

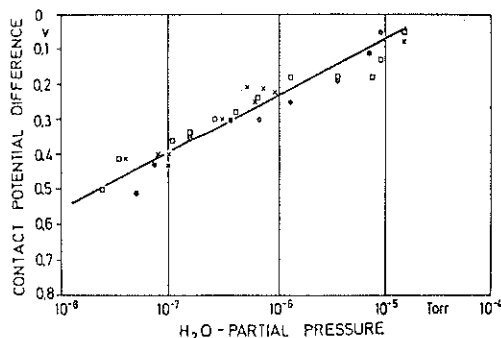


Fig. 6 Contact potential of a Be (0001) surface the surface has been oxidized by inlet of clean O_2 as a function of the partial pressure of H_2O

から、吸着膜が電子放出過程と重要なかわりを持つことを理解するのである。

上述の仕事関数の変化観察からもうかがい知ることができるよう、清浄面に活性気体が吸着すると TSE の源がそこに形成される。実験によると、吸着膜の形成と共に観察される EE の値が最大となるまでの時間 τ' と吸着ガスによって表面が単分子層で覆われるまでの時間 τ'' の間には

$$\tau'/\tau'' = 10^3 \sim 10^4$$

の関係がある⁵⁾。このことから EE は、吸着の過程よりは、むしろ表面の初期酸化の段階と重要な関係にあると考えるべきであろう。

7. 脱離 (desorption) と EE

多くの物質 (金属, 半導体, 酸化物, イオン結晶など) は、外部からあたえられる予備的な刺激なしで、加熱のみによって自己励起による電子放出をする。例えば、そのままでは EE が観察されない固体表面を水でぬらし、乾燥させた後、これを真空中で加熱するとエキソ電子の放出現象が現われるのである¹⁷⁾。

こうした自己励起による TSE は、機械的処理によって生ずる TSE に比べ非常に強いことも一つの特徴である。Ge の場合、その表面が水分と反応することによって生ずる水和物の程度で、TSE のピーク発生温度がかなり異なるとする実験がある。同様に Al_2O_3 , MgO などの場合においても、水和酸化物の存在が EE 発生に重要な意味を持ち、また TSE のピークを与える温度に対応して多量のガス放出があることを認めている^{5,18)}。こうした事実に関連して、TSE と質量分析計によるガス分析を同時に測定した実験がある¹⁹⁾。そして自己励起によるエミッションは、表面よりの水分子の脱離過程に起因すること、また計算の結果 10^6 個の水分子の脱離によ

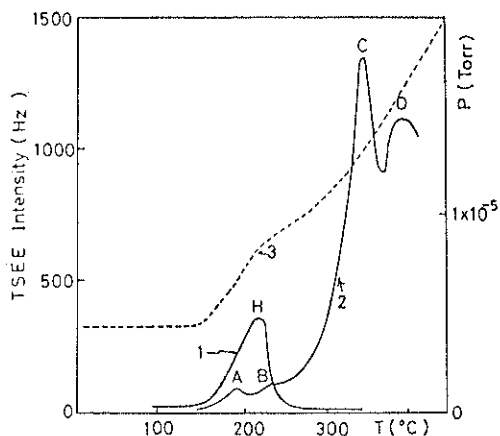


Fig. 7 TSE of $CaSO_4$. 1. TSE (gas desorbed), 2. TSE (H_2O -adsorbed) 3. gas evolution accompanying the TSE shown in 2

て 1 個の電子が放出される割合となることを示した。

Fig. 7 は藤村ら²⁰⁾ による $CaSO_4$ の場合についての結果である。表面に水蒸気を吸着させたものについて電子線照射後における TSE—温度の関係—曲線 (2) —を、そしてこれと同時に測定されたガス放出—曲線 3—を示す。また曲線 (1) は完全にガス脱離させた $CaSO_4$ からの TSE である。

8. EE と触媒作用

EE の検出器に GM 計数管を用いるとき、不活性ガスの他に少量のクエンチガスを必要とする。このクエンチガスとして、しばしば炭化水素ガスが用いられる。種々の物質の EE の研究にあたって、クエンチガスが分解反応を生ずる場合があるのである。EE と触媒作用の間には、この様になにかしら必然的な関係のあることが理解されていた様である²¹⁾。

エチレンの酸化触媒としての銀について、その表面から放出されるエキソ電子の研究は触媒と EE との関係を知る最初の論文²²⁾ではなかろうか。エチレンの部分酸化反応に用いられた触媒として Ag の表面は、金属光沢はなく暗灰色を呈している。これは部分酸化反応の過程で Ag 表面に生じた表面層の特性によるものである。この表層内に EE の源が存在するとするならば、触媒作用の過程で TSE が同時に観測され、一方この表面層の消滅で失活と EE の消失とがあってよい筈である。

佐藤ら²³⁾は、これを実験的に確めた。彼らは計数用ガスとしてエチレンと酸素を含むアルゴンガスを用いることにより、Ag 触媒上では反応が進行する限り連続的に電子放出が生ずることを認めた。尤も、すべての触媒物質に対して EE が観察されるわけではない。事実、Cu

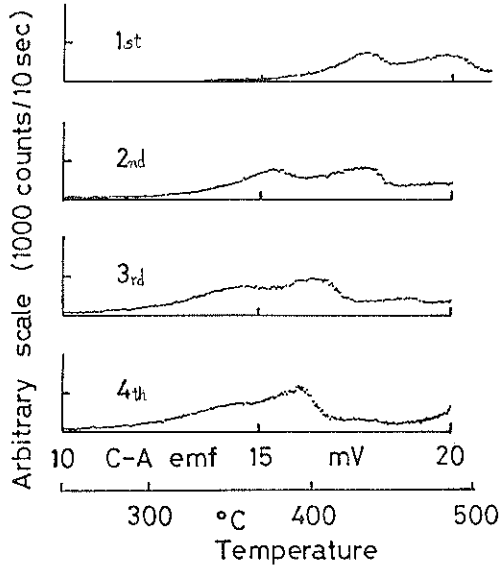


Fig. 8 Glow curves obtained by repetition of heating and cooling for Fe-4.2% Cr

NiO, 酸化鉄などによるエチレン酸化の場合、エチレンは完全に酸化して $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ となる。しかし、 300°C 以上の昇温によっても電子放出は認められていない²⁴⁾。

エチレンの部分酸化は、Ag 触媒特有の反応であることから、酸素との間に Ag 表面は特殊な状態を作るに違いない。Ag (111) 結晶面について酸素との相互作用を詳細に調べた報告²⁴⁾がある。それによると、酸素圧 $10^{-3} \sim 1$ Torr, $100^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ の条件下では、二次元規則格子を有する Ag_2O が形成されたとしている。佐藤らは、吸着酸素の Ag 内部浸透に伴って不安定な酸化物 Ag_2O が形成され、これによるエチレンの部分酸化、そして生成物質の Ag 表面吸着による仕事関数の低下、結果として低温度下での電子放出という一連の過程を述べている。

酸化触媒として用いた Pt 線ヒータについて CO_2 , H_2 , NH_3 などに対する触媒酸化と EE に関する研究がある²⁵⁾。同種の実験が Pd についても行われ²⁶⁾、Pt の場合と同様 EE が触媒反応速度のモニターとして有用であると報告している。吸着脱離のサイクルに電子放出の引金があるとの立場をとると、連続的な吸着脱離の現象が固体表面で生ずる限り、触媒反応に比例する定常的電子放出が説明できよう。放出中心と触媒活性点とが同一場所にあるのではないかとする重要な推論を導くものである。

Fisher-Tropsch 合成として有名な炭化水素合成法がある。ここに使われる鉄触媒系触媒について、 γ 線照射による触媒活性化と PSE の発生とが観察されてい

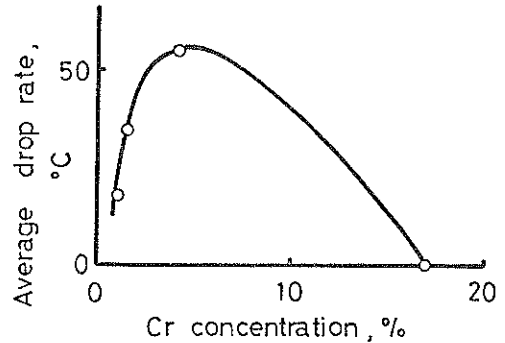


Fig. 9 Drop rate on the starting temperature due to cycle of heating and cooling

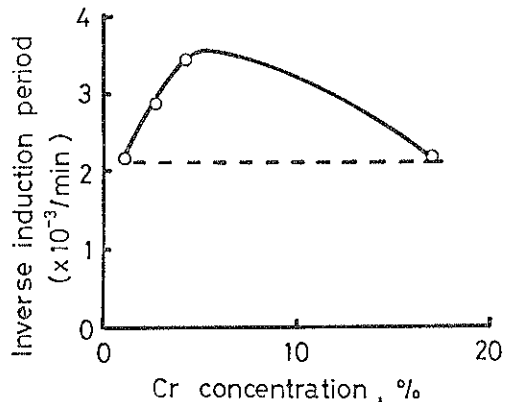


Fig. 10 The inverse of the induction period of a gasoline as a function of Cr content

る²⁷⁾。上述の EE 中心と触媒活性点は同じものとの推論が、この結果からも妥当なものであるとしている。

実用材料としても Fe-Cr 合金は興味あるものである。すなわち、Fe, Cr を母体とする材料の多用性、Cr 濃度による大きな耐食性の向上は周知の事実である。さらに Fe, Cr は炭化水素の酸化触媒としての性質を示すことが知られている。Fig. 8 は、4.2% Cr 含有の試料について 4 回の繰返し加熱冷却によって得たグロー曲線を示す。サイクル数と共にグロー開始温度が低温側にシフトすることが判る。Fig. 9 は、こうした加熱による活性化の尺度として、加熱冷却 1 サイクルあたりのグロー開始温度の低温へのシフト率をとり、これの Cr 濃度による変化を示す。4% Cr 濃度近傍に最大値のあらわることが判る。

一方において、ガソリンの酸化劣化と上述の合金における Cr 濃度との関係が調べられている。その結果は、Fig. 10 に示された通りである。ガソリンの劣化し易さを示す酸化誘導期間を逆数として Cr 濃度でプロットし

た結果である。Fig. 9 およ 10 との比較によって明らかな様に、そこに明確な関連性のあることがわかる²⁸⁾。すなわち、加熱による活性化がの場合ガソリンの酸化劣化に重要なかわりなすのである。

む す び

EE の研究が活発となってきた理由の 1 つには、EE の高感度固体積分線量計への応用があったといえる。EE を利用する線量計では、受感層が薄く、様々なエネルギーを持った帯電粒子の微小集積線量の測定が可能だからである。問題は素子表面の安定性、高信頼性にあり材料の選定にある。目的手法そして対象物質とによって EE の研究は今後ますます拡大してゆくであろう。

文 献

- 1) A. Joffe: Z. Physik **22** (1924) 286.
A. R. C. Westwood "Fracture in Solids" p. 553 (1963).
- 2) P. A. Rehbinder: Z. Physik **72** (1931) 191.
- 3) R. Roscoe: Nature **133** (1934) 912.
- 4) J. Kramer: Z. Physik **125** (1949) 739.
- 5) I. V. Krylova: Uspekhi Khimii **45** (1976) 2138 (Russian Chemical Reviews **45** (1976), 12).
- 6) A. J. B. Robertson: Int. J. Electronics **51** (1981) 607.
- 7) H. Shimada and K. Nakajima: Surface. Sci. **86** (1979) 751.
- 8) 石渡秋二, 正野崎友信: 潤滑 **27** (1982) 677.
- 9) K. Nakajima, A. Isogai and Y. Taga: Proc. 6th Int. Congr. 1974 JJAP Supplement 2 Part 1 (1974) 309.
- 10) A. G. Roberts and A. Cameron: ASLE Trans. **18** (1975) 270.
- 11) J. T. Dickinson, D. B. Snyder and E. E. Donaldson: J. Vac. Sci. Technol. **17** (1980) 429.
- 12) J. T. Dickinson, E. E. Donaldson and D. B. Snyder: J. Vac. Sci. Technol. **18** (1981) 238.
- 13) J. T. Dickinson, E. E. Donaldson and M. K. Park: J. Material Sci. **16** (1981) 2897.
- 14) H. Eichenmüller: Phys. Stat. Sol. (a) **70** (1982) 483.
- 15) A. Scharmann: VIth Int. Sym. on Exo Electron Emission and Application Proceedings Part 1 p. 28 (1979).
- 16) J. T. Kummer: J. Phys. Chem. **63** (1958) 460.
- 17) H. Drost, D. Lange, U. Tinn and H. Pubke: Acta Phys. Austriaca **25** (1967) 148.
- 18) Z. M. Burkhanova: InFKh AKad. Nauk SSSR Moscow **3** (1974) 327.
- 19) I. A. Rakhmatullina and I. V. Krylova: Zhur. Fiz. Khim **42** (1968) 2654 (Russ. J. Phys. Chem. No. 10 (1968)).
- 20) R. Huzimura, S. Shibasaki and Y. Yanagisawa: VIth Int. Sym. on Exo Electron Emission and Applications Proceedings Part 1 p. 84 (1979).
- 21) 島田 寿, 中島耕一: 日本金属学会報 **19** (1980) 503.
- 22) H. Nassenstein and R. Menold: Acta Phys. Austri, **10** (1957) 453.
- 23) N. Sato and M. Seo: J. Catal. **24** (1972) 224.
- 24) G. Rovida, F. Pratesi, M. Maglietta and E. Ferroni: Surface Sci., **43** (1974) 230.
- 25) S. A. Hoenig and F. Tamjidi: J. Catal. **28** (1973) 200.
- 26) S. A. Hoenig and M. G. Utter: J. Catal. **47** (1977) 210.
- 27) E. J. Gibson: J. Phys. Chem. Solids **17** (1961) 220.
- 28) H. Shimada and K. Nakajima: VIIth Int. Sym. on Exo Electron Emission and Applications Strasbourg (France) Abstract p. 31 (1983).