

先端追跡

[R-269] タングステンの仕事関数制御

タングステンは金属の中で最高の融点をもつ。酸化物をはじめ大部分のタングステン化合物は蒸気圧が高いので、高温に加熱することで容易に清浄表面が得られるのもタングステンの特徴である。この特徴の故に、タングステンは電子ビーム用の陰極材料として長らく使われて来た。しかし仕事関数が4.6 eVと比較的高いので、放射電流密度が低く抑えられるという欠点を持っている。そこでタングステンの表面を修飾して仕事関数を低減する試みが行われ実用に供されている。ZrO/W(100)ショットキー陰極はその例で、仕事関数は2.7 eV程度である。仕事関数をもっと低減したいというのが陰極を用いる側からの要求である。

周期律表でLaと表示されているところには、ランタノイド族と呼ばれる15個の元素が集まっている。化学的性質が非常に似通っているので15個の元素を分離するのにてこずったことは歴史の示すところである。これらの元素のイオン半径は、原子番号が大きくなるにつれて小さくなっている。これをランタノイド収縮と呼ぶのであるが、化学的性質が非常に似ているものでイオン半径を系統的に変えての実験ができることを意味している。ランタノイド族を用いてタングステンの表面修飾をしたところ、Er(エルビウム)とLu(ルテチウム)でタングステンの(100)面の仕事関数を選択的に低減する効果があることが実験的に示された¹⁾。しかもイオン半径の大きなErの方がLuよりも低い仕事関数を示した。表面修飾による仕事関数低減のメカニズムの詳細は現状では不明であるが、最も単純でまた広く受け入れられているモデルは、金属イオンと酸素イオンの対が作るダイポールが面に垂直に並ぶとするものである²⁾。この実験結果は、このモデルを大きく支持するが、最も実用性の高いZrO/W(100)表面に対するLEED解析では、この単純なモデルが必ずしも適切ではないことが示されている³⁾。仕事関数低減のメカニズムを確立するには、まだしばらく時間がかかりそうである。

文 献

- 1) 斎藤 泰, 他: 信学技報 ED 2001-175, 15 (2001).
- 2) L.R. Danielson et al.: Surf. Sci. **88**, 14 (1979).
- 3) S. Kawada et al.: J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 55 (2001).

(室蘭工大 安達 洋)

[R-270] 発光 X 線微細構造 (EXEFS)

Extended X-ray Emission Fine Structure (EXEFS) は、通常の波長分散型蛍光 X 線分析装置や電子プローブ X 線マイクロアナライザー (EPMA) で、XAFS と同じ情報が得られる手法である。発光 X 線における微細構造を測定するため、発光 X 線微細構造 (EXEFS) と命名されている。この微細構造は、放射的オージェ効果 (radiative Auger effect) によるエネルギー損失のために生じており、理論的解釈は文献¹⁻³⁾を参照されたい。この損失スペクトルは原子番号と共に弱くなるため、実際 EXEFS 法が使えるのは原子番号が 18 より小さい場合に限られるそうであるが、このような元素領域は、シンクロトロンを用いた XAFS でも高真空を必要とし測定は容易ではない。一方、本特集号でも紹介のある電子エネルギー損失スペクトル (EELS) も、軽元素領域の XAFS 情報を得ることができる。但し透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた場合は、観察のための試料調整が必要なため、表面そのものの解析には適さない場合が多い。このように、シンクロトロンでも測定が容易でない軟 X 線領域における試料表面付近の XAFS 情報を、汎用蛍光 X 線装置や EPMA で容易に得られるというのが EXEFS の特徴としてあげられる。

この手法を用いてこれまで Si⁴⁺、Al⁵⁺、Na⁶⁺、Mg⁷⁺等の測定結果が数例報告されているが、シンクロトロンで測定された XAFS との良好一致が得られている。ただし、本手法はシグナル強度が非常に弱いので、振動構造を抜き出してフーリエ変換を行う等の EXAFS 解析に耐えられるだけの S/N の良いデータを得るのは容易ではなさそうである。XANES 領域で既知物質 (標準物質) とのスペクトル比較が、現実的に利用し易い方法であると思われる。

EXAEFS は、純粋なサイエンスとしてもその物理現象は興味深く、また材料キャラクタリゼーションの一手法としても応用が広がる可能性を秘めた手法である。今後、理論、実験両面での更なる発展が期待される。

文 献

- 1) J. Kawai: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **101-103**, 847 (1999).
- 2) 河合 潤: ぶんせき **5**, 387 (1999).
- 3) 河合 潤, 林 好一: 鉄と鋼 **85**, 353 (1999).
- 4) J. Kawai et al.: J. Trace Microprobe Tech. **17**, 39 (1999).
- 5) K. Hayashi et al.: Spectrochim. Acta B **52**, 2169 (1997).
- 6) J. Kawai et al.: Analyst (London) **123**, 617 (1998).
- 7) 河合 潤, 林 好一: 鉄と鋼 **85**, 80 (1999).

(シーエーシーズ (株) 赤井俊雄)