

機械的損傷とエキソ電子放出

原稿受付 1981年9月9日
 “調査”第27巻第6号(1982)407~412

重 川 秀 実
 兵 藤 申 一

東京大学工学部
 (〒113 東京都文京区本郷七丁目3の1)

1. はじめに

我々の人間社会では実にさまざまな工業材料がさまざまな用途に使われている。これらの材料が機械的に破壊し用途に耐えなくなることは、資源的あるいはエネルギー的な意味で常に大問題であるが、原因の90%以上は疲労にあるといわれている。疲労の初期に現れるひび割れは、小さく検出しがたい。どのひび割れが最終的な破壊につながるかを見出すことは非常に困難である。エキソ電子(exoelectron, 略してEE)の発見は、アコースティック・エミッション(AE)と並んで、これらの困難を打破する一つの可能性を与えたといえることができる。

EEの放出量は、一般に試料の損傷が進むにつれて増加する傾向がある^{1,2,3)}。したがって、試料の受けた損傷の度合と放出されるEEの関係を見出すことにより、試料の内部または表面状態に関する情報を得ることができる。図1の上は光学的に見たAl合金上の傷の様子で、図の下は対応するEEの放出量を三次元的にトポグラフィで表したものである。山脈状に見えるのが傷の部分で、山の高さが各点における放出量に対応している。図から分かるように、傷の深い中心部では放出量が多い。

2. エキソ電子の要約

EEとは、金属やある種の無機化合物が特別な外部励起も無く自然に放出する電子群、あるいは物質固有の仕事関数より低いエネルギーの励起によって放出する電子群を意味する。これらの電子放出は、物質が機械的損傷や放射線損傷を受けると顕著になる。EEの場合、熱電子、光電子、二次電子などについて従来から知られていた電子放出機構とは、異なる放出機構によるものと考え

られている。

EEの系統的研究を最初に行ったのは、ドイツの物理学者KRAMER⁴⁾であり、EEは“クラマー電子”とも呼ばれる。しかし、EEそのものはさらに古く前世紀末、傷

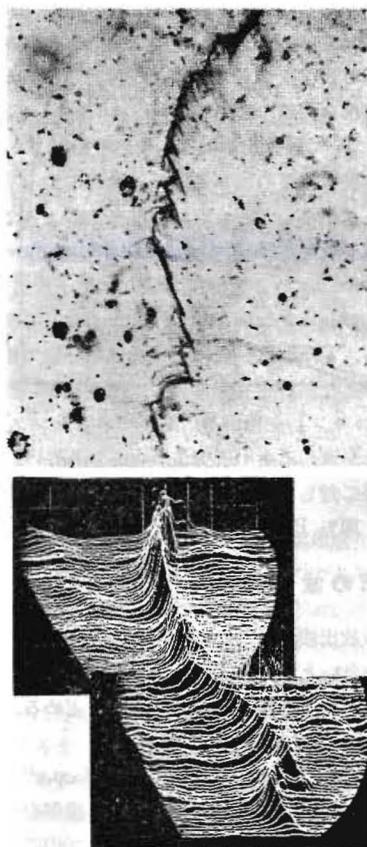


図1 Al表面のき裂付近からEEの放出

Mechanical Damages and Exoelectron Emission

By Hidemi SHIGEKAWA and Shin-ichi HYŌDŌ, Faculty of Engineering, the Univ. of Tokyo (3-1 Hongō 7-chōme, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

をつけた Zn が写真乾板を感光させる現象として RUSSEL により見出されていた⁵⁾。その後 1920 年代に登場したガイガ計数管の初期計数率の異常として、EE が注目され始めた^{6,7)}。これは、製作されたばかりの計数管が、最初の数時間もしくは数日間にわたり、不規則ではあるが異常に高い計数率を与える現象である。平常に達した後でも、計数管の中に新しく加工された金属を入れると再び計数率は増大する。

EE を発生させる励起要因は SCHARMAN⁸⁾ によると、

- 1) 電離放射線による固体の励起
- 2) 物理吸着, 化学吸着,
- 3) 機械的処理 (ひっかき, こすり, 変形など)
- 4) 化学反応
- 5) 相変換 (金属凝固, 結晶構造変化)
- 6) 焦電物質の分極効果

と分類されている。しかし実際には、これらの要因が単独に起こることはまれで、種々の要因のからみ合いが放出機構解明を困難にしている。

EE について研究する場合、自然放出による EE よりも、仕事関数以下の低エネルギー励起による放出を観測するケースが多い。その際は励起方法によって、熱励起エキソ電子放出 (TSEE: thermally stimulated exoelectron emission) と光励起エキソ電子放出 (PSEE: photostimulated exoelectron emission) の 2 通りに区別される。TSEE は一般に放射損傷分野で用いられ、損傷を与えた試料を昇温加熱し、温度—EE 放出量曲線 (グローカーブ) を書かせ、熱ルミネッセンスとの対応から解析を進めるといった方法がとられる^{9~12)}。一方、機械的損傷に対しては水銀ランプなどの光で試料を励起する方法、即ち PSEE が主として用いられている。

3. EE の放出機構

EE の放出機構については、まだ決定的な理論は提出されていないといえる。したがって、ここでは現存する代表的なモデルを幾つか紹介するにとどめる。

3.1 トラップによるモデル

KRAMER¹³⁾, LEPPER¹⁴⁾, BOHUN¹⁵⁾, HANLE¹⁶⁾, らにより採用された機構である。即ち、試料が損傷を受けた際に生じる格子欠陥が固体のバンドギャップ内に、図 2 に示すようなトラップ単位をつくり、EE 放出源になるという考えである。GORDON, SCHARMANN¹⁷⁾によると、トラップとして F 中心や M 中心が考えられている。トラップに捕えられた電子は、光励起、熱励起などにより直接またはいったん伝導帯を経て固体外部へ放出される。

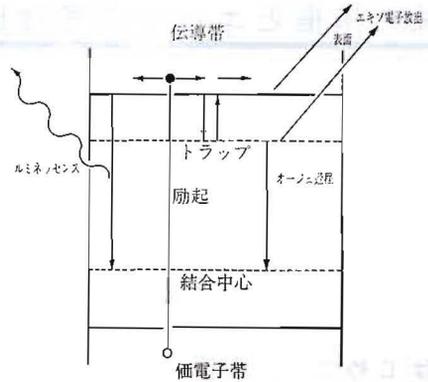


図 2 トラップ、オージェ再結合によるモデル

3.2 オージェ再結合モデル

図 2 に示すように、トラップ準位の電子がホールなどの再結合中心と再結合するさいに放出されるエネルギーを、他のトラップ準位電子が吸収して固体外部に放出されるというモデルで、BOHUN¹⁸⁾, KÄÄMBRE^{19,20)}, TOLPYGO^ら²¹⁾により提案された。このような過程は一般にオージェ過程と呼ばれる。再結合中心があらかじめ存在することと、また、欠陥が高密度に存在することが必要とされるため、EE 放出を常にこのモデルにより説明することは難しいが、数十 eV の運動エネルギーを持った電子の存在を説明できるという特徴がある。

3.3 表面電界によるバンド湾曲モデル

SUJAK^ら²²⁾により提出されたモデルで、GLAEFKE²³⁾, DRENCKHAN²⁴⁾, らによりさらに進展した。絶縁体の二次電子放出係数が 1 より大きいとき、放射線照射により表面は正、内部は一次電子により負に帯電し固体表面に強い電場が生じると考える。図 3 に示すように光励起や熱励起により伝導帯に上げられた電子はこの電場により十分に加速されて外部に飛び出してくる。図中の A, B, C,

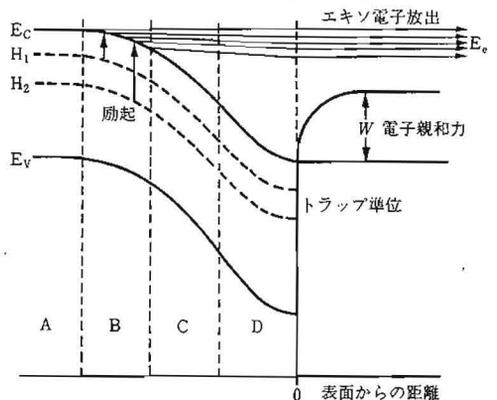


図 3 表面電界によるバンド湾曲モデル²³⁾

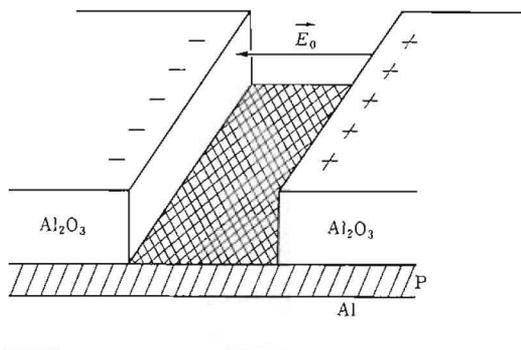


図4 き裂内の電界によるモデル²⁵⁾

D領域は、それぞれA：絶縁体のバルク部分、B：負の空間電荷領域、C：電荷の無い領域（空のトラップ）、D：表面の正の電荷層を表す。また H_1, H_2 はトラップ準位を、 E_e は放出される EE のエネルギーを表す。

3.4 き裂内の電界によるモデル

SUJAK²⁵⁾らによる。試料が変形を受けると、表面酸化層中にき裂が生じる。このき裂の相対する表面間に図4に示すような電場が生じ、3と同様に電子が加速され放出されるというモデルである。図中の E_0 がき裂を横切る強い電場で、Pは光励起エキソ電子が生じると考えられている、金属-酸化物の混成部分である。

3.5 空孔拡散モデル²⁶⁻²⁸⁾

損傷によって生じた試料内の空孔が試料表面に拡散してゆき、そこで消滅するときに電子にエネルギーを与えるとするモデルである。空孔の解放エネルギーは普通、仕事関数より低いので、放出に当たって光子などがさらに関与することが必要になる。即ち、空孔の解放エネルギーを E_0 、光子のエネルギーを $\hbar\omega$ 、仕事関数を W とすれば、 $E_0 + \hbar\omega > W$ のとき放出が起こる。PIMBLEYらは、このモデルを用いて空孔の活性化エネルギーを求め、5.6 kcal/mol という、まず妥当な値を得ている。

4. 種々の損傷とEE放出

幾つかの代表的な方法で機械的損傷を与えた場合、それに伴う EE 放出の挙動について述べよう。先に触れたように、この分野では一般に、水銀ランプやハロゲンランプなどの光源にフィルタを組み合わせ、PSEEの観測が行われる。放出電子の計測には、GM計数管や二次電子増倍管が用いられる。

4.1 引っ張り(圧縮)

引っ張り試験に伴う PSEE の観測例を図5²⁹⁾に示す。試料は引っ張り試験用高純度アルミニウム(ゲージ長6.3mm, 幅5mm, 厚さ0.25mm)を500°Cで1時間ア

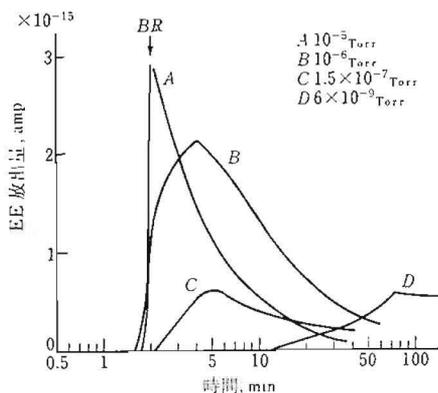


図5 引っ張り試験にともなうAlからのPSEE²⁹⁾

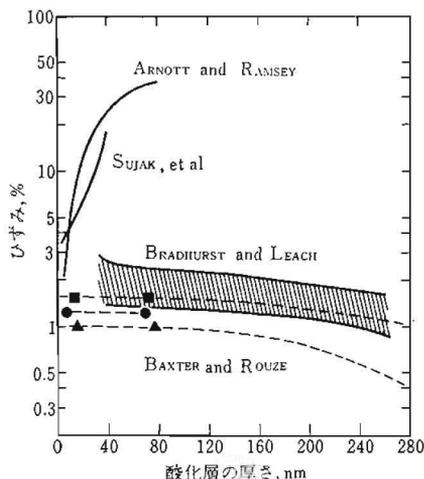


図6 表面酸化層の厚さと EE 放出に必要な最小ひずみの関係³⁰⁾

ニールし、表面をエッチングしてから、陽極酸化により表面に厚さ D の酸化量を生じさせたものである。図は $D=45\text{nm}$ の場合の結果で、実験は 10^{-5} Torr から 6×10^{-9} Torr の間の幾つかの異なる圧力下で行われた。図中の BR は、試料が破壊した時点を示す。図から分かるように高真空になるとともに放出量は減少し、放出量の最大値に達するまでの時間は長くなる。これは損傷の種類によらず一般的な傾向とされている。また表面酸化層の厚さと EE 放出に必要な最低限のひずみの間の関係について、過去の実験結果をまとめたのが図6である³⁰⁾。SUJAKらとBAXTERらでは全く逆の傾向になっていることが分かる。この点に関しBAXTERは両者が実験に用いたエッチング液の種類、励起光の波長の差等から説明を試みているが、それだけでは必ずしも納得できるわけではない。

図7は引っ張りと圧縮による Cu からの PSEE を示

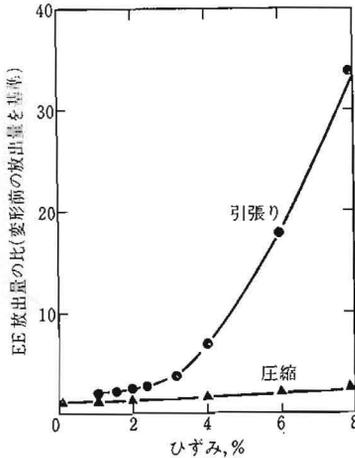


図7 引張りりと圧縮にともなう Cu からの PSEE³¹⁾

したものである³¹⁾。引張りの方が圧縮よりも放出量の増加が大きい。BAXTER らは、引張りでは試料表面にすべり帯に沿って清浄な表面が出るが、圧縮では清浄な面が出にくいためであると説明している。

BROTZEN²⁶⁾らは、引張り試験に伴う EE 放出について、3.5 節の拡散モデルを用い、実験との良い一致を得ている。

また、SUJAK ら³²⁾は、Al 上に種々の金属を蒸着した試料を用いて引張り試験を行い、Al, Mg を蒸着した試料ではエキソ電子放出量が增大するが、Ag, Sn, Cu, を蒸着した試料では逆に放出量が押さえられるという結果を得ている。

WOLLBRANDT³³⁾らは、LiF, NaF, NaCl 等を圧縮すると数十 keV の高いエネルギーを持った電子が放出されるという結果を報告している。彼らはこの高エネルギーの原因を、イオン結晶がひずむことにより表面に強い電場を生じるためと考えている。

4.2 こすり (abrasion)

図8にはステンレス鋼のブラシでこすった Zn を真空中に置いたとき、Zn からの PSEE が時間的に変化する様子を示してある³⁴⁾。また表1には Al の場合に PSEE

表1 圧力の異なる真空中で、こすった Al が EE 放出最大に達するまでの時間³⁴⁾

P, μ Torr	t_m , s
50	5
20	9
7	35
4	42
0.7	105

がピークに達するまでの時間 t_m がまとめてある。図8と表1を見ると、Zn で PSEE が顕著になるためには、Al に比べて圧力の高い雰囲気が必要であることが分かる。こすられた Al に関しては、

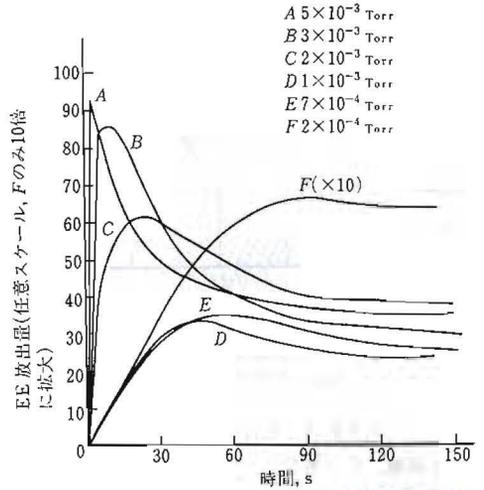


図8 こすった Zn からの EE 放出

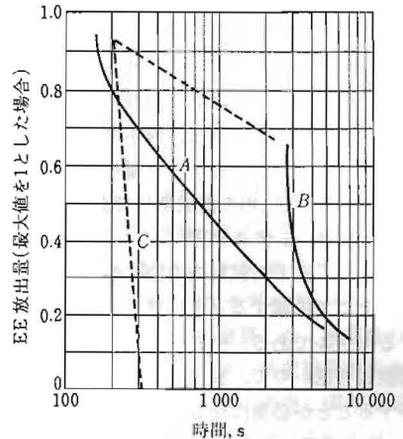


図9 こすった Be からの EE 放出に対する温度の影響³⁵⁾

引張りられた場合 (4.1 節) に比べて t_m が小さい。

PIMBLEY³⁵⁾らは、こすられた Be, Ca, Al, Mg からの PSEE に対する温度の影響を調べた。図9は、その結果である。曲線(A)はこすってすぐに測定を行ったもの、(B)はこすってから液体窒素温度に 2260 s 保った後常温にもどして測定を行ったもの、(C)はこすってから 550°C に 120 s 保った後常温にもどし測定を行ったもので、(C)の場合 EE は観測されなかった。温度を下げると放出が押さえられることから、PIMBLEY らは 3.5 節の拡散モデルを支持している。同様な条件で Al に対する放出量の比は、Be が 1/3, Ca が 2 であった。

4.3 疲労

疲労寿命 10 600 回の 1018 鋼からの PSEE と疲労の関係を図 10 に示す³⁾。横軸は試料表面上のある直線に

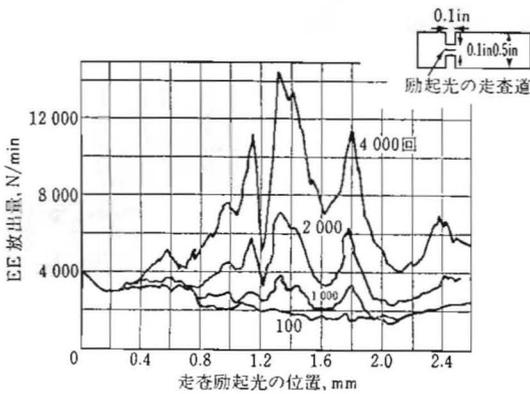


図 10 疲労試験中の 1018 鋼からの EE 放出²⁾

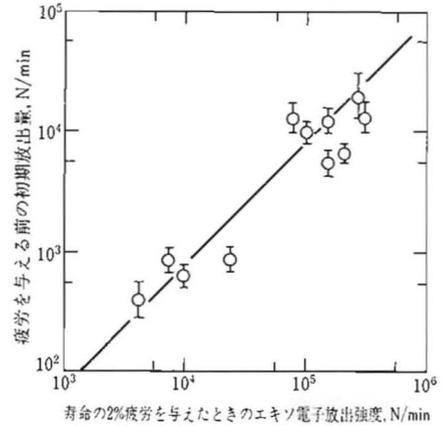


図 12 疲労試験における鋼鉄からのエキソ電子放出³⁷⁾

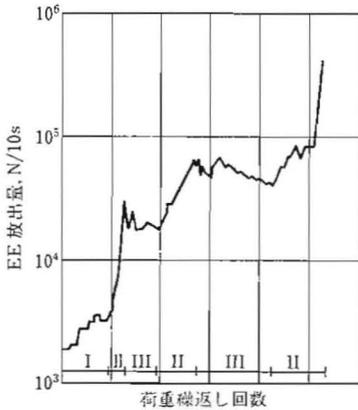


図 11 疲労試験における Al からの EE 放出量の変化¹⁾

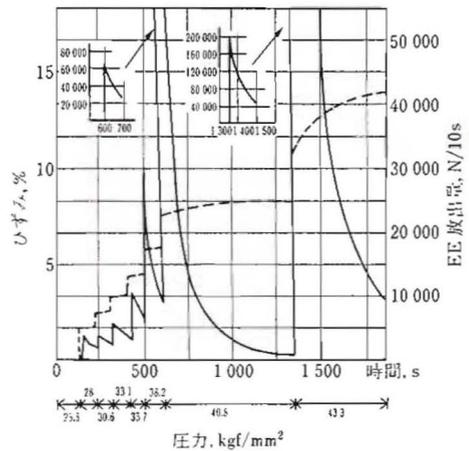


図 13 クリープ試験にともなう軟鋼からの EE 放出¹⁾

沿った位置で、縦軸はその位置における放出量である。この際の位置は、ピンホールで径 $70\mu\text{m}$ にしぼった励起光があたる位置を示し、励起光は直線に沿って走査している。EE 放出量の測定は、試料が、100, 1000, 2000, 4000 回の繰り返し荷重を受けた時点において行われた。繰り返し荷重の回数が増すとともに各部からの放出量が増し、最終的に放出量最大となる点で破壊が生じた。

Smith³⁶⁾らは、疲労試験を受ける Al からの EE 放出に対して表面酸化層の及ぼす影響について調べ、表面酸化層が厚くなるほど放出量が押さえられるという結果を得ている。

また Veerman¹⁾は、疲労試験中の Al から放出される EE の時間変化を疲労の進行に伴うき裂の成長と関係づけて、三つのタイプに分けている。即ち、き裂の成長において、I. 遅い、II. 速い、III. 停止、という場合に対応して、EE 放出もそれぞれ、I. ゆっくり増加、II. 急激に増加、III. 変動しながら減少する、という状態を示す。図 11 に示すように、試料はこの三つの状態を何

度かへて破壊に至るから、放出される EE の時間変動の状態をつかむことによって、試料が疲労する過程の中でどの時期にあるかを推定できる可能性がある。

また、Baxter³⁷⁾は、疲労試験に伴う鋼鉄からのエキソ電子放出に関して、疲労を与える前の放出量と、寿命の 2% 疲労を与えた時の放出量の間に関係が存在するといふ結果を得ている。この関係を用いれば、疲労 2% の段階で試料の寿命を推定できることになる。

4.4 クリープ

クリープ試験に伴う PSEE の測定例を図 13 に示す¹⁾。試料は棒状の軟鋼(ゲージ長 30mm, 直径 10mm)である。荷重は段階的に増してゆく。つまり、毎回 100 kgf の荷重が新たに加わるように素早くかける。その時の伸びと放出される電子数を開口計数管(計数ガス: CH_4)で 10 秒毎に最低 10 回記録している。実線が放出量、破

線が伸びを表す。荷重をかける毎に放出量は急激に増大し、ピークを経て減少するが、荷重を増した際の放出量は毎回増加し、それは破壊が生じるまで続く。

5. 結 び

以上、主として金属について、それが機械的に変形されたり損傷を受けたりしたとき、放出される EE がどのような挙動を示すかという点に照明をあてて述べてきた。EE の放出機構についてはまだ解明されていない点が多いが、最近の技術の進歩に伴い、EE 測定も良くコントロールされた条件下で行うことが可能となってきたので希望は残されている。例えば、超高真空中で種々の分析装置を用いながら試料表面を制御し、吸着ガスや表面構造の EE への影響を詳しく調べるといった研究がそれである。こうした実験条件が整い信頼できる基礎データの積み重ねが、放出機構を真に明らかにするために強く望まれている。この解説では、EE の放出量だけに着目した研究を紹介してきたが、最近の傾向として、PSEE においても、エネルギー分析に重点を置いた実験が行われ始めた。Ar スパッタした Al, Mg, Al-Mg 合金の初期酸化に関する研究³⁸⁾や、Al 単結晶の疲労に関する研究³⁹⁾にその例が見られる。

EE については奇妙なことに、基礎的な放出機構そのものが十分に明らかでないにもかかわらず、応用的な研究がむしろ進んでいることを最後にコメントしておこう。例えば、EE を利用した顕微鏡⁴⁰⁻⁴²⁾や放射線量計⁴³⁾の開発があげられる。

文 献

- 1) C. C. VEERMAN: *Materials Sci. Engineering*, 4, (1969) 329.
- 2) W. J. BAXTER: *J. Appl. Phys.*, 44, (1973) 608.
- 3) D. R. ARNOTT & J. A. RAMSEY: *Surf. Sci.*, 28, (1971) 1.
- 4) J. KRAMER: *Z. Physik*, 125, (1949) 739.
- 5) J. W. RUSSEL: *Proc. Roy. Soc.*, 61, (1897) 424.
- 6) M. TANAKA: *Phys. Rev.*, 48, (1935) 916.
- 7) W. B. LEWIS & W. E. BURCHAM: *Cambridge Proc. Phil. Soc.*, 32, (1936) 503.
- 8) A. SCHARMANN: *Proc. 4th Intern. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetry*, held at Liblice (1973) 12.
- 9) G. HOLZAPFEL: *Phys. Stat. Sol.*, 33, (1969) 235.
- 10) P. KELLY: *Phys. Rev. B*, 5, 2 (1971) 749.
- 11) L. WOLBER: *Phys. Stat. Sol.*, (a) 24, (1974) K75.
- 12) V. S. KORTOV & P. P. ZOLNIKOV: *Phys. Stat. Sol.*, (a) 31, (1975) 331.
- 13) J. KRAMER: *Z. Physik*, 729 (1951) 34.
- 14) J. LEPPER: *Z. Naturforsch. Lett.*, (1955) 47.
- 15) A. BOHUN & CZECH: *J. Phys.*, 5 (1955) 224, 429, 6 (1956) 141.
- 16) G. GOURGE & W. HANLE: *Acta. Phys. Austr.*, 10 (1957) 429.
- 17) P. GORDON & A. SCHARMAN: *Z. Physik*, 146, (1956) 1.
- 18) A. BOHUN & CZECH: *J. Phys.*, 5 (1955) 146.
- 19) H. F. KÄMBRE, A. BOHUN & CZECH: *J. Phys.*, B14, (1964) 54.
- 20) V. B. CHEIRN & H. KÄMBRE: *Phys. Stat. Sol.*, (a) 4, (1971) K235.
- 21) E. I. TOLPYGO, K. B. TOLPYGO, M. K. SHEINKMAN & BULL: *Acad. of Sci. USSR*, 30, (1966) 1980.
- 22) B. SUJAK: *Acta. Phys. Pol.*, 20 (1961) 969.
- 23) J. DRENCZHAM, H. GROSS & H. GLAEFEKE: *Phys. Stat. Sol.*, (a) 2, (1970) K51. (a) 3, (1970) K185.
- 24) M. SCHMIDT, H. GLAEFEKE, J. DRENCZHAM & W. WILD: *Radiat. Effects*, 17, (1973) 185.
- 25) A. GIEROSZYNSKY & B. SUJAK: *Acta. Phys. Polon.*, 28, (1965) 337, 29, (1966) 533.
- 26) W. D. VON VOSS & F. R. BROTZEN: *J. Appl. Phys.*, 30, 11 (1959) 1639.
- 27) W. T. PIMBLEY & E. E. FRANCIS: *J. Appl. Phys.*, 32, 9 (1961) 1729.
- 28) R. N. CLAYTOR & F. R. BROTZEN: *J. Appl. Phys.*, 36, 11 (1965) 3549.
- 29) D. R. ARNOTT & J. A. RAMSEY: *Surt. Sci.*, 28, (1971) 1.
- 30) W. I. BAXTER & S. R. ROUZE: *J. Appl. Phys.*, 49, 7 (1978) 4233.
- 31) W. J. BAXTER: *J. Appl. Phys.*, 45, 1 (1974) 4692.
- 32) B. SUJAK, A. GIEROSZYNSKI & K. GIEROSZYNSKI: *Acta. Phys. Pol.*, A 48, (1975) 3.
- 33) J. WOLLBRANDT, E. LINKE & K. METER: *Phys. Stat. Sol.*, (a) 27 (1975) K53.
- 34) J. A. RAMSEY: *J. Appl. Phys.*, 37, (1966) 452.
- 35) T. C. KU & W. T. PIMBLEY: *J. Appl. Phys.*, 32 (1961) 124.
- 36) T. SMITH & D. O. THOMPSON: *Proc. th Intern. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetry*, held at Liblice (1973) 32.
- 37) W. J. BAXTER: *Metallurgical Transactions A*, 6A, (1975) 749.
- 38) G. C. ALLEN & P. M. JUCKEN: *Surf. Sci.*, 102 (1981) 207.
- 39) T. K. G. SWAMI & Y. W. CHUNG: *Surf. Sci.*, 99, (1980) 373.
- 40) S. YAMAMOTO: *J. J. Appl. Phys.*, 20 (1981) 971.
- 41) 山本茂之: *真空*, 24, 9 (1981) 495.
- 42) 斎藤安俊, 池: *真空*, 24, 9 (1981) 502.
- 43) 川西政治: *応用物理*, 49, 2 (1979) 94.