- 431 (9) -

総合報告 2

3.1, 3.2

エキソ電子放射とその応用

2. 機械的処理とエキソ電子

重川秀実·兵藤申一

東京大学工学部物理工学科 ▼113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1986年2月12日 受理)

機械的処理――繰り返し荷重・研磨・スクラッチなど――を金属や半導体に施してから、光や熱によって刺激すると、刺激エネルギーが仕事関数以下であっても、一時的に電子放出が認められる.この現象――エキソ電子放出――について、特に表面の吸着層や酸化層との関連に注目しながら解説し、非破壊検査などへの応用について触れる.

1. まえがき

昨年8月の日航機事故は、図らずも一般の注目を金属 の疲労破壊に集めた.疲労、つまり荷重ないし変形を繰 り返し受けている金属などが、最初は耐えられても、い つか耐えられなくなる現象は、種々の構造物や機械類の 耐久性・信頼性・経済性と関連し、もっと日常的な意味 でも私たちと重要なかかわりをもっている.エキソ電子 は、疲労のような機械的性質の変化とも、密接な相関の あることが知られている.一つの例を示すことにしよ う.

Fig. 1(a)は、疲労により Al 表面に生じた亀裂の光



Fig.1 (a)Al 表面の亀裂の光学顕微鏡写真, (b)亀裂付近を直径数十 µm の光ビームで走査 して得られたエキソ電子放出量.

Excelectron Emission and Applications. 2. Excelectrons Associated with Mechanical Treatments. Hidemi SHIGEKAWA and Shin-ichi HYODO. Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, The University of Tokyo. 3-1, Hongo 7 chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113.



- 432 (10) -

学顕微鏡写真である¹. (b)は、同じ部分から放出され るエキソ電子を、次のような方法で観測し、一種のトポ グラフィーとして表示したものである. すなわち、径を 数十 µm に絞った光ビーム (エネルギーは Al の仕事 関数以下) で試料表面を走査し、各点からのエキソ電子 放出量を三次元的に表示した. (a)と(b)を対比すれ ば、 亀裂部分においてのみエキソ電子が発生し、しか も、 亀裂の深いところほど放出量も多いという傾向は、 一目瞭然といえる.

一般にエキソ電子の発生には、(準)定常状態にある系 に対して、何らかの摂動が加わることが必要であって、 その緩和過程としてエキソ電子が観測されることにな る. 摂動として放射線照射を用いた研究が最も盛んであ るが、ここでは機械的な処理がもたらす摂動によって生 じるエキソ電子に焦点を絞りながら、その方面の研究を 概観してみよう.

2. 機械的処理と表面の状態

機械的処理によるエキソ電子放出への影響となると, 対象は Al や Zn など酸化されやすい金属が主に選ば れる. この場合, 試料表面における, いろいろな物理的 ないし化学的過程が機械的処理と関連してくる. 表面の 状態を, 大きく次のように分類しながら, その状態にお けるエキソ電子の特徴を見てみよう.

2.1 清浄表面

研磨などの処理により,試料表面では古い酸化層や他 の吸着物が取り除かれ,清浄な表面が露出する.超高真 空中で実験を行なうことにより,この状態をある程度保 つことが可能になる.清浄表面からのエキソ電子放出 は,純粋に試料自体の変化に対応する.この場合,

(i) 処理に伴う系の構造変化が,直接,系のエネル ギー状態や電子放出率に影響を及ぼす,

(ii) 処理により乱れた系が緩和してゆく過程で解放 されるエネルギーが電子放出に関与する,

という二通りの過程が考えられる. ある時刻におけるエ キソ電子放出量を N(t), 系の乱れに対応する量を p(t)とすると, (i)では $N(t) \propto p(t)$, (i)では $N(t) \propto \partial p(t)/$ ∂t と考えてよい.

通常は、仕事関数以下の刺激エネルギーで、電子放出 が起こる現象をエキソ電子放出と称するが、ここでは、 刺激エネルギーが仕事関数以上であっても、摂動による 系の変化に伴って放出量に異常が見られる場合には、す べてエキソ電子放出とみなすことにする、次に、乱れを 伴う清浄表面からのエキソ電子放出の例をいくつか見て みよう.

Spicer らは、Al 薄膜に関する紫外光電子分光の実

験において、試料表面の組さが増すに従い、刺激光のエ ネルギーが表面プラズモンの励起エネルギーに一致する ところで、光電子強度が著しく増加する現象を観測して いる(Fig. 2, $\hbar\omega_{\rm P}$: 固体プラズモンエネルギー)^{2,3)}、 刺激光により励起されたプラズモンが消滅するとき、エ ネルギーを与えられた電子が放出される機構は当然とし ても、なぜ表面粗さの増加が放出量の増加につながるか というと、刺激光による表面プラズモンの励起率が上昇 するためと考えられている.この場合、 $N(t) \propto p(t)$ の (i)型である.

Swami らは、柴外光電子分光と電子顕微鏡を用いた 実験から、Al 試料に疲労試験を施すと、表面に生じる 辷りステップの増加に伴いバンド構造が変化することを 観測している (Fig. 3)⁴⁰. このとき、しきい値から求 めた仕事関数も同時に 0.2 eV 程度減少する (Fig. 4). したがって、この場合、通常のエキソ電子放出も観察さ



Fig. 2 粗い Al 薄膜表面からの刺激光反射率 R_{exp} と光電子放出強度 Y_{exp} . σ =2.2 nm:表面粗 さの二乗平均. $\hbar\omega_p$: 固体プラズモンエネルギ



Fig. 3 疲労試験に伴う Al (111) 面からの紫外光 電子スペクトルの変化. 疲労回数:0,300, 1000,3000回.



Fig. 4 疲労試験に伴う Al (111) 面の仕事関数の 変化.

れることになる.

Fig. 5(a), (b)は、図中に示した二通りの方法でへ き開した GaAs 試料からの,角度分解型の紫外光電子 スペクトルである⁵⁾. それぞれをA型, B型と呼ぼう. 入射光軸は試料に垂直な方向から約 50° 傾いており、偏 光方向は試料表面に平行、測定された電子は試料に垂直 に放出されたものである. B型では, 通常の GaAs (110) 面からのスペクトルに特有な、入射光エネルギー に対する分散が見られるが、A型では観測されない. こ のとき電子線回折により、A型試料では表面に欠陥が存 在することが確認されている.したがって、A型のへき 開では試料表面に欠陥を生じ, それとともに電子遷移に 伴った終状態の分散が緩和し、始状態の一次元状態密度 に対応するスペクトルとなって現われたものと考えられ る. 刺激光のエネルギーを一定にすれば、試料表面に存 在する欠陥は、放出量の異常として観測できることにな る.

(i)型の例としては、処理に伴い励起された素励起や、処理によって生じた欠陥が消滅する過程でエキソ電子放出となって現われるものが考えられる^{6,7)}. この場合、解放されるエネルギーが高ければ、刺激エネルギーをまったく与えなくても電子が放出される現象、いわゆる自発放出が生じることになる.

(i),(i)両者の例として,他に合金系の表面偏析 や,相転移による表面構造の変化などと関連するエキソ 電子放出も存在する.

2.2 吸着層(単原子層未満から数原子層まで)を

含む表面

制御した雰囲気中で試料に処理を施せば、処理によっ て生じた清浄表面に任意の物質が適当な量だけ吸着した 状態をつくりだすことができ、吸着の進行段階における



Fig. 5 (a) A型へき開 GaAs(110) 面からの角度 分解型紫外光電子スペクトル. (b) B型へき開 GaAs (110) 面からの角度分解型紫外光電子ス ペクトル.

エキソ電子放出を扱うことが可能である. このときも、 やはり

(i)吸着層の存在によって系のエネルギー構造が変化

- 434 (12) -



Fig. 6 酸化に伴う Mg のバンド構造の変化. $E_{\mathrm{KE}}^{\alpha} \leq h\nu - (E_{\mathrm{v}}^{\mathrm{Patch}} - E_{\mathrm{valence}}), E_{\mathrm{KE}}^{\beta} = h\nu - (E_{\mathrm{v}}^{\mathrm{Patch}} - E'), E_{\mathrm{KE}}^{\gamma} = h\nu + E^{*}.$ Evalence: 価電子帯上端, Ev^{Patch}, E', E*: 酸化過程において形成される準位.

し、それが電子放出に結びつく場合 (N(t)∞p(t)),

(ii) 吸着の途中または吸着後,吸着層と試料の間に生 じる化学反応などにより解放されたエネルギーが、電子 放出に関与する場合 (N(t)∞∂p(t)/∂t), の二通りの渦程が考えられる.

下地試料と吸着物質の組み合わせによって、単純に仕 事関数が低下する場合や,表面準位を形成する場合,触 媒反応が関与する場合などが知られている.例として, Mg の初期酸化の場合を見てみよう⁸⁾.

酸化が進行している Mg 試料においては、刺激エネ ルギーが仕事関数以下であっても, 試料からの電子放出 を観測できる.酸化過程における光電子スペクトルの変 化を観察することにより、数 L~数+L (L: 0.133 mP・ s)の初期酸化時,一時的に Fig. 6 に示されるような 新たな準位が形成され、エキソ電子放出源となるという 結果が得られた. 原因として, 試料表面の酸化が一様で なくパッチ状になるため、その部分で形成される準位な どが関与していると考えられている. そのほか, 触媒反 応など試料表面における化学反応に伴ったエキソ電子放 出については、本誌の別の解説で詳しく触れられるはず である.

2.3 酸化層(数原子層以上の吸着層)でおおわれ た表面

金属-酸化物,金属-半導体などの系では,界面準位の 形成、界面の合金化、接合によるバンド構造の変化など がエキソ電子放出にかかわってくる. これは当然, LSI や VLSI における問題とも、かかわりが深いことを意 味する. この場合も、 N(t) と p(t) の関係から、

(i) 機械的処理により酸化層中や界面に新たに形成 された準位が電子放出に関与する (N(t)∞p(t)),

(i) 機械的処理による酸化層中の亀裂の発生,もし くは生じた欠陥の緩和に伴って解放されるエネルギー が、電子放出に関係する (N(t)∞∂p(t)/∂t), という二通りの過程に分類される.



Fig.7 酸化膜でおおわれた Al からのエキソ電子 放出. Eexo: エキソ電子放出源準位, β: エキ ソ電子供給率.

金属試料の場合, 処理に伴って表面酸化層中のエネル ギー禁止帯(バンドギャップ)内に欠陥準位が形成され, しかも、その準位がドナー型で金属のフェルミ準位より 浅いものであれば, 界面では電子の移動が起こり, 結果 的に真空準位が低下することになる. その際、フェルミ 準位以下に移動した準位が存在すればエキソ電子放出源 となり, 仕事関数以下の刺激エネルギーで電子放出が生 じることが予想される (Fig. 7). このとき、界面準位 によりバンドのゆがみが決まってしまう場合もある.

Al 試料にスクラッチや研磨などを施した場合 (Al-Al2O3 系), 処理により Al2O3 中に, F中心, F⁺ 中心 に関する欠陥準位が形成され、上記機構によりエキソ電 子放出源となることが、ルミネッセンスの実験などによ り示されている9. また、このとき、金属の側から酸化 層中の欠陥準位への電子の供給は、トンネルのかたちで 行なわれることが確かめられている」の.

エキソ電子放出は,現象論的には,放出と供給のバラ ンスを表わすレート方程式により、まとめられる. この 方程式中のパラメーターの微視的意味を,実験·理論の 両面から、より明らかにしていくことも、残された大き



Fig.8 疲労試験における鋼鉄からのエキソ電子放出.

い問題の一つである11~13).

非破壊検査への応用

最初に触れた金属疲労へのエキソ電子放出現象の応用 といった具体的問題については、どの程度まで研究が進 展しているのか、一つの例を取り上げることにしよう.

Fig. 8 は、鋼鉄試料に疲労試験を施し破壊に至らせ た場合、エキソ電子によって得られる情報の一つを示し たものである¹⁴⁰.縦軸は、疲労試験を開始する以前の電 子放出量(バックグランド放出量)、横軸は、試料の寿 命の2%疲労を加えたときの電子放出量である。両者の 間には、図に見られるように、よい相関が存在する。し たがって、あらかじめバックグランド放出量を測定して おくことによって、寿命の2%疲労時において、試料の 寿命を推定することが可能であることになる。ただし、 現実には、時間的にも強度的にも不規則は力が加わった ときの、疲労に対するエキソ電子の応答を考慮せねばな らない。

他の例については、文献を参照されたい15-20).

4. む す び

エキソ電子放出現象の中で, mechanically enhanced photoemission, roughness induced photoemission な どとして知られる, 機械的処理に伴う電子放出の異常に 関する分野を概観した.限られた範囲に絞ったにもかか わらず、結晶成長や固体表面および界面の準位の形成, また,相転移から金属材料の疲労破壊へと,非常にさま ざまな問題に関連する現象であることを理解していただければ幸いである.なお、摩擦や潤滑などトライボロジー関係の問題とエキソ電子放出の関連について触れる予定であったが、紙数の関係で割愛させていただいた.

測定の対象は電子放出という単純な現象であっても, その背後には,いろいろな機構が並列的に存在し,互い にからみあっているため,観測結果を単純に背後の機構 と結びつけることが難しい.その意味で"泥沼"のよう な感じの強い分野ではあるが,それだけにまだ,隠され たものへの期待も大きいといえる.

文 献

- C. Chr. Veerman : Mater. Sci. & Eng. 4 (1969) 329.
- J.G. Endriz and W. Spicer: Phys. Rev. B4 (1971) 4144.
- J.G. Endriz and W. Spicer: Phys. Rev. B4 (1971) 4159.
- T.K.G. Swami and Y.W. Chung: Surf. Sci. 99 (1980) 373.
- F. Cerrina, J. R. Myron and G. J. Lapeyre: Phys. Rev. B29 (1984) 1798.
- W. D. Von Voss and F. R. Brotzen: J. Appl. Phys. 30 (1959) 1639.
- W. T. Pimbley and E. E. Francis: J. Appl. Phys. 32 (1961) 1729.
- G.C. Allen and P. M. Tucker: Surf. Sci. 102 (1981) 207.
- H. Shigekawa, Y. Ando, A. Kumagai, Y. Fujiwara and S. Hyodo: Proc. 8th Int. Symp. Exoelectron Emission and Applications, Osaka, 1985, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) Suppl. 24-4, p. 120.
- H. Shigekawa, Y. Fujiwara and S. Hyodo: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 1146.
- H. Shigekawa and S. Hyodo: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 1627.
- H. Shigekawa and S. Hyodo: Appl. Surf. Sci. 22/23 (1985) 361.
- H. Shigekawa, Y. Ando, A. Kumagai and S. Hyodo: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 1240.
- 14) W. J. Baxter: Metall. Trans. 6A (1975) 749.
- H. Glaefeke: Topics in Applied Physics, Vol. 37 (Springer, Berlin, 1979) p. 225.
- 16) 島田 寿,中島耕一:日本金属学会会報 19(1980) 503.
- 17) 真空 24 (1981) No. 9, エキソ電子特集号.
- 18) 重川秀実, 兵藤申一: 潤滑 27 (1982) 407.
- 19) 木村 栄, 大塚陸郎: 金属表面技術 34 (1983)2.
- 20) IONICS No. 73 (1983), エキソ電子特集号(詳 しい文献リストあり).