

トライボロジ (1)

エキソ電子放射とトライボロジ

大 前 伸 夫

大阪大学工学部 〒565 吹田市山田丘 2-1

(1988年9月13日 受理)

Exoelectron Emission and Tribology

Nobuo OHMAE

Faculty of Engineering, Osaka University
2-1, Yamadaoka, Suita, Osaka 565

(Received September 13, 1988)

As has been well known since Kramer's findings, exoelectron emission correlates closely to tribological damages and adsorption of gas species. Technological applications of exoelectron emission to the monitoring of tribological processes have been culminated in a number of research papers. Recent research efforts appear to be centered on the mechanism of exoelectron emission. This paper describes exoelectron emission stimulated by ultraviolet light, electric field, and tribological inputs. The trap level of exoelectrons for Al was found at 3.55 eV below the vacuum level. The experimental evidences of field stimulated exoelectron emission from pure Al and of tribo-stimulated exoelectron emission from graphite are introduced.

1. はじめに

エキソ電子放射——あるいは Kramer 効果¹⁾——がトライボロジと至極密接な関係にあることは誰もが認めるところであろう。Kramer が、摩擦や破砕のプロセスにおける表面近傍の変形という立場からエキソ電子の放射を説明づけたところからトライボロジとの深い因縁が生じてきたように思われる。

エキソ電子放射は 1902 年 McLennan が電子線を照射した CaF_2 ; Mn を加熱した際、熱ルミネッセンスに似たグロー特性を示す電子放射を発見したのが最初とされている²⁾。その後、1940 年代に上記の Kramer によって系統的な研究がなされ^{1,3,4)}、以来、トライボロジ現象の説明に直結した研究としては Baxter ら⁵⁻⁷⁾、Rabinowicz ら⁸⁾を始め、数えきれないくらいの報告がなされている。我が国においてもエキソ電子放射とトライボロジに関しては多くの研究がなされており、中島⁹⁾、森ら^{10,11)}、山本ら^{12,13)}、中山¹⁴⁾、重川ら^{15,16)}、久保¹⁷⁾のそれぞれ多角的な面からのアプローチがよく知られている。

確かに、トライボロジ現象が起っている最中にはエキ

ソ電子の放射を認めることができる。その放射場所がマクロスコピックには、オープニングしたクラックであったり¹⁸⁾、固体潤滑剤がはげ落ちて母材が露出した場所であったり¹⁹⁾することから、トライボロジ損傷の検出あるいはモニタリングには有効な手段であると評価しなければならないであろう。

金属表面からのエキソ電子放射については上述のクラックのほか、例えば吸着膜、コンタミネーション、欠陥等がそのサイトとなると考えられているが、まだ定説はないようである。一方、イオン結晶に関してはエキソ電子がトラップされている単位までも議論が進んでおり、F 中心、F' 中心、V_K 中心等がトラップ単位となると考えられている。本稿でのエキソ電子放射はその対象がトライボロジカルな表面であるので、少なくともイオン結晶の場合のようなエレガントな解析は望めそうもない。近年の表面分析機器の目覚ましい発展に伴って、トライボロジ現象の解析に用いられる手段も多岐多様にわたるようになってきている。エキソ電子も大きな武器であることは否めないものの、表面物理のサイドからジョッと見つめられると今一つはっきりしない現象である

う。固体表面からの電子放射として、熱電子放射、電界電子放射、2次電子放射、光電子放射の4つについては理論的・実験的に十分な説明がなされているのに対し、第5の電子放射ともいべきエキソ電子放射はこれらの理論からは説明がつかない。

well-defined な表面からの電子放射を取り扱うのでは、全くなく、not-defined (あるいは ill-defined) な表面から unidentified な電子が放出されるのであるから、表面物理の方々にはたまったものではないであろう。このような背景をもったエキソ電子ではあるものの、その放射機構にアプローチを行ってきた最近の研究例のいくつかについて考えてみる。

2. エキソ電子の放射

エキソ電子放射の研究では、物質の仕事関数以下のエネルギーを有する励起種で放射を測定する場合が多く、光刺激エキソ電子放射 (Photo Stimulated Exoelectron Emission; PSEE) 及び熱刺激エキソ電子放射 (Thermally Stimulated Exoelectron Emission; TSEE) がよく知られている。表面の電界による放射、すなわち、Field Stimulated Exoelectron Emission; FSEE については現在までに理論的な説明を行った1例を見るだけである²⁰⁾。また、上記のような刺激を用いず、自然に放出されるエキソ電子のことを Dark Emission もしくは Spontaneous Emission²¹⁾ と呼んでいる。余計な刺激のない自然なエキソ電子放射、すなわち表面が乱された状態からの放射はトライボロジの機構を考えるうえで有効であると思われるが、現在までの研究例は皆無のようである。

Table 1 にエキソ電子の放射を促す現象を挙げてみた。①及び②は刺激と同一視してもよく、Krylova²²⁾によれば、

①でのイオン-ラジカル生成は、

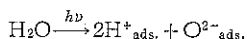
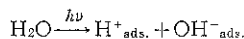
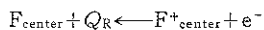
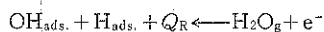
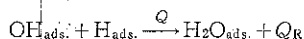
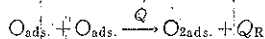


Table 1 External excitations for exoelectron emission.

- | | |
|---|---|
| ① | Electromagnetic waves as UV, X-ray, γ -ray etc. |
| ② | Thermal energy |
| ③ | Gas adsorption/chemical reactions at surfaces |
| ④ | Impact of charged particles as electrons, ions etc. |
| ⑤ | Metallurgical phase transformation, solidification etc. |
| ⑥ | Polarization of materials |
| ⑦ | Machining and/or tribology |
| ⋮ | |



②の熱エネルギー Q による刺激では、



などの反応が考えられている。ここで ads. や g は吸着種とガスを意味し、 Q_{R} は再結合エネルギーであって e^- の脱離に費される。⑦を別にすれば②～⑥はトライボロジ現象からのデリバティブズとしてエキソ電子放射の原因となるものと考えられている。

次に、エキソ電子放射機構のモデルとしては、何らかの原因によって固体内にエキソ電子をトラップする準位が形成され、種々の励起によって放出すると考えるのが一般的なようである。オージェ再結合的なモデル^{23, 24)}や、表面あるいはき裂内に生じた電界によるモデル^{25, 26)}、空孔が拡散して消滅するときに電子にエネルギーを与えるモデル²⁷⁾等が提案されており、エキソ電子放射のメカニズムは何かますます闇の中という感じがさえる。

3. エキソ電子のトラップ準位

前章までに述べてきたように、エキソ電子放射の研究においては光や熱エネルギーを励起として用いることが圧倒的に多い。確かに、こういう刺激を用いて金属表面から電子が放出されるか否かを検出してトライボロジ現象との相関関係を考察することは大きな意味をもつであろう。しかしながら、エキソ電子をトラップしている準位がどのあたりに形成されているかを考察するためには、これらの刺激が全く逆の効果となってしまっていることに気付く。すなわち、フェルミ準位からトラップ準位への励起はその温度における熱的な励起のうえに、さらに刺激用の光や熱による励起が重畳するため、エキソ電子の放射量からトラップ準位への励起エネルギーを直接測定することができない。このような観点に立つと、エキソ電子放射に個々の現象をうまく利用することが必要となる。PSEE の場合を例にとると、定常的な PSEE の放射の途中で紫外線照射をある時間中断する。その後紫外線を再照射すると電子の放出量が一時的に増加したあと減衰する現象があり、これをストレージ効果と呼んでいる。ストレージ効果は紫外線照射の中断時に熱的な励起によって電子がある確率 β でフェルミ準位からエキソ電子のトラップ準位に励起されていることを示している。また、ストレージ効果を示す電流値 I_p は紫外線照

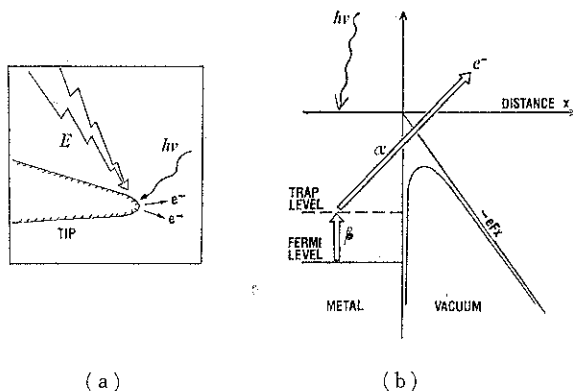


Fig. 1 (a) Schematics of the field assisted PSEE, and (b) potential diagram showing the emission of exoelectrons.

Table 2 PSEE from Al with varied purities. Surface composition as analyzed by an AES is shown at the right column.

Purity, nominal value	PSEE under $3.0\text{--}3.5 \times 10^7 \text{V/m}$ electric field	Surface composition			
		Al	C	N	O
98 (%)	$1\text{--}3 \times 10^{-18}$ (A)	17 (%)	70 (%)	5 (%)	4 (%)
99.2	$3\text{--}5 \times 10^{-19}$	20	68	9	2
99.99	$1\text{--}4 \times 10^{-19}$	25	55	9	11
99.999	not measurable	34	47	10	10
99.9999	not measurable	41	49	8	3

射を中断した時間 t_c に比例するので*, ストレージ効果についての重川らの二過程モデル¹⁵⁾を適用すると,

$$I_p = e \frac{\alpha}{\alpha + \beta} S_0 \{1 - \exp(-\beta t_c)\} \quad (1)$$

ここで, α はエキソ電子の放射確率, β は励起確率, S_0 はトラップ単位におけるトラップの総数である。(1)式において $t_c \rightarrow \infty$ とすると, I_p の飽和値 I_{ps} は

$$I_{ps} = e \frac{\alpha}{\alpha + \beta} S_0 \quad (2)$$

となる。例えば, I_p と t_c の関係から実験的に I_{ps} を求め, その増分

$$I_p' = I_{ps} - I_p \quad (3)$$

を計算すると,

$$I_p' = e \frac{\alpha}{\alpha + \beta} S_0 \exp(-\beta t_c) \quad (4)$$

ここにおいて励起確率 β はアレニウスの活性化過程に基づくと考え, $\beta = A \exp(-E/kT)$ を(4)式に代入して整理すると,

$$\log_e[\log_e(I_p')] = C - \frac{E}{kT} \quad (5)$$

E は活性化エネルギー, k はボルツマン定数, T は温度, C は定数である。すなわち, (5)式の左辺と $1/kT$ のプロットを行えばその傾きから E を求めることができる。

上述のような数式のモディフィケーションを適用し, エキソ電子のトラップ単位を推定するために, 筆者らは FIM (Field Ion Microscope)^{28,29)} を改造し, 10^{-7} Torr 以上の真空中で PSEE ($h\nu = 3.5 \text{ eV}$) 及び FSEE を観測する装置を試作した。その概念図が Fig. 1 に示されているが, 大きな特徴はフィールドエミッションが生じない程度の電界によって表面のポテンシャル障壁を変形させておいて PSEE を行うところにある。FIM の場合のようなチップの先端に紫外線を絞って照射するため, エキソ電子を放射する面積が小さくなってしまう。これを補うため, 10^6 のゲインをもつシェブロン型マイクロチャネルプレートを検出器として組み込んである。

98% の純度をもつ Al チップからの I_p を測定し, (5)式に示されるアレニウスプロットを行い**, 活性化エネルギー E を求めたところ, $E = 0.65 \text{ eV}$ となった。Al のフェルミ準位は -4.2 eV であるので, エキソ電子のトラップ準位は -3.55 eV に形成されていると考え

* 紙面の都合上, PSEE における I_p は図示していない。後出 Fig. 2 を参照されたい。

** 液体窒素冷却のコールドフィンガを用いて温度を変化させた。

ることができ、意外に深いレベルであることを知らされる。

トラップ単位が形成される原因については、

- i) チップ機械加工した際の塑性変形、
- ii) ガスの吸着、
- iii) Al に含まれる不純物の偏析、

などが考えられるものの、これらを完全に分離することは今のところ不可能である。

Al 試料の純度の影響について調べた結果を Table 2 に示す。表面の組成は当然のことながら公称値と大きく離れ、99.9999% 純度のもので Al はわずか 41% に過ぎない。また、明らかに純度の低い Al の方がエキソ電子放射量が大きく、表面の C の量と関係があるように思われる。したがってこの場合の PSEE は、Krylova²²⁾ によって提唱された H₂O 吸着層や Al の酸化物被膜が関与した電子放射現象ではなく、Al 表面の欠陥及び炭素系の不純物（例えばカルボニル基など）が原因となっているように思われる。純度 99.999% および 99.9999% の Al においてはエキソ電子放射量 I_p は検出限界以下となってしまう。今後、電流量をとるためにもう少し先端曲率半径の大きいチップ*を用いての実験が必要となるかも知れない。

4. FSEE-電界刺激エキソ電子放射

固体表面に 10^6 V/m 程度の電界を印加すると、固体表面の鏡像力ポテンシャルが低下してエキソ電子放射が生じるというのが Hibbert と Goodman によって考えられた FSEE である²⁰⁾。一般に、金属等の仕事関数 (4~5 eV) のレベルからのフィールドエミッションには 10^9 V/m オーダの電界が必要である。しかしながら、エキソ電子のエネルギーが 1 eV 程度と仮定し、真空単位から 1 eV 程度の単位にトラップされていると考えると、 $10^6 \sim 10^7$ V/m 程度の電界によってポテンシャル障壁の頂上を乗り越え真空中に放射されるかも知れない。これが

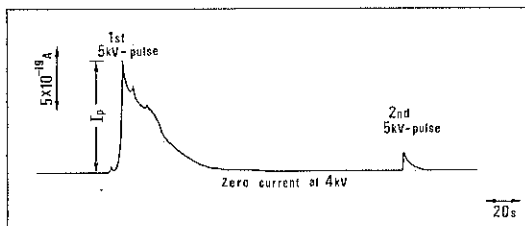


Fig. 2 FSEE from 99.99% Al showing clear storage effect.

* 今回の実験に用いた Al チップの先端曲率半径は 1~数 μ m である。

Hibbert らのショットキー効果による FSEE のモデルである。

理論的なサイドから説明が試みられた FSEE であるが、Fig. 2 は 99.99% Al を用いて得られた FSEE の実験的確認である。チップに 4 kV の電圧を印加しておいて、電圧をパルス状に 5 kV まで上げると顕著なストレージ効果があらわれている。このような FSEE におけるストレージ効果は前出の PSEE のストレージ効果とよく似ている。放射量が減衰した後、さらに 100 秒間 4 kV の電圧に保持しておき、再度 5 kV に上げるとストレージ効果のピークが現われる。したがって、電界放射より 3 けた小さい電界をかけて保持している間に、室温で電子がトラップ単位へ励起され、重畳されたパルス電圧で放射するものと思われる。また、99.9999% Al については Fowler-Nordheim の式に従うフィールドエミッションの領域 (放射電流 $\approx 10^{-12}$ A) と、FSEE のストレージピーク (放射電流 $\approx 10^{-18}$ A) とを区別することもできた³⁰⁾。99.9999% Al チップを用いてストレージ効果における I_p を測定し、(4)式の関係から $\log_e(I_p) = C - \beta t_e$ と変形してプロットすれば、励起確率 β が求められる。その結果、 $\beta = 4.4 \times 10^{-2}/\text{sec}$ となる。この β の値は PSEE において述べた 98% Al の $\beta = 1.2 \sim 6.0 \times 10^{-2}/\text{sec}$ より数倍大きい。したがって、当然のことながら 99.9999% Al におけるエキソ電子のトラップ単位は 98% Al の場合の -3.55 eV よりもさらに深い単位に形成されるものと考えられる。電荷重畳法³¹⁾を用いて電界を計算し、FSEE が生じた場合のポテンシャル障壁の形をシミュレートすると、そのポテンシャル障壁の頂上はフェルミ単位の上約 1.7 eV 付近と推定される。電圧パルス中断時の室温における熱的励起でこのような高いエネルギーのポテンシャル障壁を電子が乗り越えることはまずあり得ない。フェルミ単位の上 0.4 eV でのポテンシャル障壁の透過係数を計算すると、フィールドエミッションの生じた電圧での透過係数とほぼ等しくなる。このことから、FSEE はショットキー効果ではなく、トンネル効果によって生じている可能性が極めて高い³²⁾。なお、99.9999% Al のエキソ電子のトラップ単位はフェルミ単位の上 0.4~0.6 eV に位置すると思われるが、さらに実験的検討が必要である。また、FSEE の今後の最大の課題としては FIM と組み合わせ、エキソ電子の放射サイトをアトミックスケールで明らかにすることであろう。

5. トライボ刺激エキソ電子放射

トライボロジ現象とエキソ電子放射とは深い関係にあることは先述したとおりであるが、トライボロジプロセ

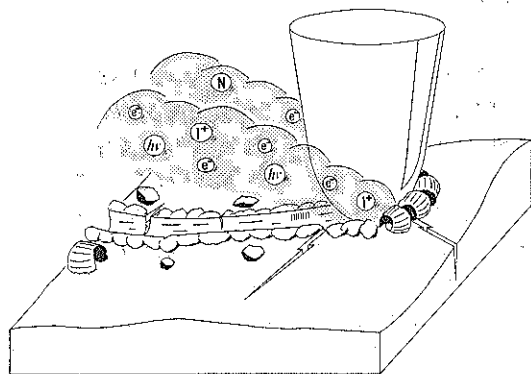


Fig. 3 Tribological processes as compared to clouds of desert sand in Paris-Dakar Rally. An original idea by Nakajima is described in the text.

スについて中島は非常に興味ある記述を行っている⁹⁾。これを引用させていただくと、“……、その後の研究によって、放出されるものが電子だけでないことが分かってきた。ちょうど砂漠を走る車のうしろのように、摩擦し合う部分から電子、イオン、中性原子、光子そして摩耗粉はもちろんのこと、これらがもうもうたる砂塵となってまきあがる様は、もし見ることができたらすさまじいものだろうと思う。……”

トライボロジも原子・分子のレベルから解析が始められるようになってきており³³⁾、もし中島が思考するような現象が見られれば素晴らしいことである。この概念をもとにスキマティックに描いたトライボロジプロセスを Fig. 3 に示す。苛酷なパリ-ダカール・ラリーのテネレ砂漠走行のように、電子 e^- 、イオン I^+ 、中性原子 N 、光子 $h\nu$ と摩耗粉が舞い上っている様子を示している。これらがディケイするまでのライフタイムの間に、もし砂塵の中に高感度でごく小さな検出器を突っ込むことができて、それぞれ e^- 用、 I^+ 用、 N 用等に分けて使えれば夢のような観察が可能であるかも知れない。

筆者らは最近、コンピュータ・トライボメータ³⁴⁾を真空中に組み入れ、トライボ刺激エキソ電子放射の実験を行っている。ふん囲気は 10^{-7} Torr、検出器はシェブロン型マイクロチャネルプレートで、ピン-ディスク型摩擦試験機のディスクである原子炉用黒鉛からの放射を検出した。この際、紫外線等の外部刺激は一切使用していない。このトライボメータでは、摩擦面に働く真の摩擦力と垂直力とをコンピュータで解析できる仕組みになっており、Fig. 4 には1回転目から4回転目までの摩擦係数をディスクの位置に対応させて記している。また、4回転目までのエキソ電子放射量も示されているが、4回転目のディスク位置 100° 付近と 210° 付近のス

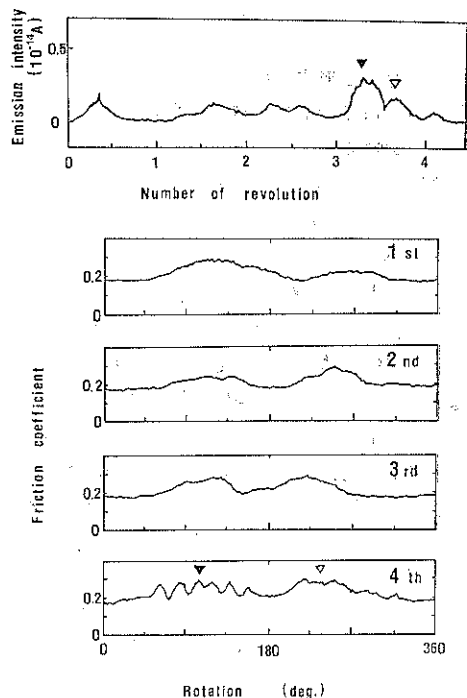


Fig. 4 Tribo-emission from graphite and the variation of friction coefficient from 1st to 4th revolutions. Black and white triangles indicate the spikes of exoelectron emission at the 4th revolution, in which case friction increased; normal load 7.8 N, sliding speed 6.2 mm/s.

パイクは摩擦係数の上昇と極めてよい対応を示す。摩擦面を SEM で観察するとクラックや黒鉛のりん片状のはく離が見られること、また Q-mass によるふん囲気ガス分析では H_2O^+ や H_2^+ が主要な成分であることが判明した。したがって、グラファイトのエキソ電子放射は表面の損傷に H_2O が吸着すると考える Krylova のモデル²²⁾が適用できるのかも知れない。また、透過電子顕微鏡を用いて摩擦面の微細構造を調べたところ、サブミクロンの幅のグラファイトが摩擦方向に配向していることが判った。この配向は $\langle 0001 \rangle$ が摩擦方向と直角、すなわち炭素繊維の $\langle 0001 \rangle$ が軸方向に対する角度関係と類似する。グラファイトの配向が形成される際にはエネルギーが熱として放出される Exothermic³⁵⁾ の可能性があり、この熱エネルギーをもらってエキソ電子が暗放射していることも考えられる。黒鉛については TSEE の研究例しか報告されていないが、トライボ/暗放射が生じることも示すことができたことから Fig. 3 の一部分が明確化されたように思える。

6. ま と め

エキソ電子放射については本特集の目的である基礎から応用という順序があてはまらない。トライボロジの応用がずっと先行してしまって、その放射メカニズムの基礎が五里霧中である。本文中に述べたように、define されていない表面からの unidentified な電子放射であることが大きなネックとなっている。しかしながら、エキソ電子の放射が極表面の状態を反映することはまぎれもない事実であり、表面物理のサイドからの研究が進めば、表面にごく敏感な Exoelectron Spectroscopy へと発展する可能性がある。エキソ電子は表面に顔を出した転位の芯にガス分子がくっついたようなサイトから放射されることも想像される。〔変形吸着反応〕という 3 すくみとエキソ電子放射を秩序だてて説明することが必要となるが、今後の研究に期待したい。

文 献

- 1) J. Kramer: Z. Phys. **125**, 739 (1949).
- 2) J. McLennan: Phil. Mag. **3**, 195 (1902).
- 3) J. Kramer: Z. Phys. **128**, 538 (1950).
- 4) J. Kramer: Naturwiss. **41**, 160 (1954).
- 5) W. J. Baxter: Met. Trans. **6 A**, 749 (1975).
- 6) W. J. Baxter and S. R. Rouze: Met. Trans. **7 A**, 647 (1976).
- 7) W. J. Baxter and S. R. Rouze: J. Appl. Phys. **49**, 4233 (1978).
- 8) E. Rabinowicz: Sci. Am. **236**, 74 (1977).
- 9) 中島耕一: 潤滑 **31**, 363 (1986).
- 10) 森 誠之, 湯浅隆明, 玉井康勝: 真空 **24**, 508 (1981).
- 11) 森 誠之, 黒沢文夫, 玉井康勝: Ionics **9**, 35 (1983).
- 12) S. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **16**, 2157 (1977).
- 13) 山本茂之, 三井武良男: 潤滑 **23**, 647 (1978).
- 14) 中山景次: 潤滑 **28**, 655 (1983).
- 15) H. Shigekawa and S. Hyodo: Jpn. J. Appl. Phys. **21**, 1278 (1982).
- 16) 重川秀実, 兵藤申一: 潤滑 **27**, 407 (1982).
- 17) 久保輝一郎: 潤滑 **33**, 577 (1988).
- 18) P. A. March and E. Rabinowicz: ASLE Trans. **20**, 315 (1976).
- 19) 大前伸夫, D. M. Boyd, E. Rabinowicz: 潤滑 **23**, 734 (1977).
- 20) D. B. Hibbert and A. Goodman: Int. J. Electronics **59**, 701 (1985).
- 21) B. Rosenblum, J. P. Carrico, P. Bräunlich and L. Himmel: J. Phys. E **10**, 1056 (1977); J. Appl. Phys. **48**, 5262 (1977).
- 22) I. V. Krylova: Proc. 4th Int. Sym. Exoelectron Emission and Dosimetry (1973) p. 145.
- 23) A. Bohun and Czech: J. Phys. **5**, 146 (1955).
- 24) V. B. Cheirn and H. Käämbre: Phys. Stat/Sol. **4a**, K235 (1971).
- 25) B. Sujak: Acta Phys. Pol. **20**, 969 (1961).
- 26) A. Gioroszynsky and B. Sujak: Acta Phys. Pol. **28**, 337 (1965).
- 27) W. T. Pimbley and E. E. Francis: J. Appl. Phys. **32**, 1729 (1961).
- 28) 大前伸夫: 潤滑 **28**, 715 (1983).
- 29) N. Ohmae, M. Umeno and K. Tsubouchi: ASLE Trans. **30**, 409 (1987).
- 30) 田川雅人, 梅野正隆, 大前伸夫, 武信聖児: 潤滑 (投稿中).
- 31) M. Tagawa, S. Takenobu, N. Ohmae and M. Umeno: Appl. Phys. Lett. **50**, 545 (1987).
- 32) M. Tagawa, S. Takenobu, N. Ohmae and M. Umeno: Appl. Phys. Lett. **53**, 626 (1988).
- 33) 大前伸夫: 材料 **37**, 102 (1988).
- 34) N. Ohmae, S. Ishikawa and M. Umeno: Proc. JSLE Int. Tribology Conf. (1985) p. 129.
- 35) T. Górecki and C. Górecki: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **24**, 27 (1985).