

## Fritz-Haber Institut 等における薄膜・表面の研究

金 持 徹\*・高 柳 邦 夫\*\*

\* 神戸大学工学部 〒657 神戸市灘区六甲台町1-1

\*\* 東京工業大学理学部 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

(1980年5月20日 受理)

### Brief Introduction to Researches at the Fritz-Haber Institut and the Clausthal Universität in Germany, and the University of York in England

Tōru Kanaji\* and Kunio Takayanagi\*\*

\* Faculty of Engineering, Kobe University, 1-1 Rokkodai-machi, Nada-ku, Kobe 657

\*\* Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology, 2 Oh-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152

(Received May 20, 1980)

The Fritz-Haber Institut was founded in 1911 and many Nobel-Prize winners have worked here. Nowadays, it seems that the efforts of this institute are mainly focused on the surface sciences. Surface structures of solids, adsorption of gas molecules, and other subjects are studied by low energy electron diffraction, by Auger electron spectroscopy, by angle-resolved photoelectron spectroscopy, and by other methods. Professor K. Molière and his co-workers have compared the growth mechanisms of thin films deposited in ultra high vacuum with the growth mechanisms of electrolytically deposited metal films. They found interesting correspondences between the two mechanisms.

In Clausthal Universität, Professor E. Bauer and his co-workers are working on the very early stages of film formation. They are mainly studying metal film formation on W(011) using many experimental methods and comparing the results. In York University, Professor M. Prutton and his co-workers calculated the LEED spot intensities vs. voltage curves for a large number of surface structure models. These accumulated theoretical curves are useful for LEED determination of surface structures.

Fritz-Haber Institut は今日では Max Planck 研究所(正確には Max Planck 財団)が西ドイツ各地にもつ大小様々な約40の研究所のひとつであるが、そもそもは Max Planck 研究所発祥の地であったことを誇りとしている。歴代の所長はドイツ科学の黄金時代を思い出させるノーベル賞

級の人達で、戦後は von Laue の指導下に結晶構造解析や電子顕微鏡の改良などが行なわれた。しかし近年は気鋭の H. Gerischer 所長の下で触媒反応の素過程の解明へと方向転換が進行中である。これは、もともとのこの研究所の名前(……物理化学と電気化学のための研究所)に内容の方



Old buildings in the Fritz-Haber Institut. On the gable board of small entrance, the letters indicating the old name of this institute 'Kaiser Wilhelm Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie', are still maintained. Many Nobel-prize winners have passed through under this gable board.

がもどって来たように思われる。したがって、低速電子線回折 (LEED)、オージェ電子分光 (AES)、光電子分光 (UPS, XPS) などを利用しての固体表面構造、表面電子状態、気体分子の吸着状態、蒸着薄膜の形成初期過程などの研究がこの観点から推進され、人材の面でも A. Bradshaw, K. Jacobi などの実験家、K. Kambe などの理論家を中心をなしていくように思われた。

筆者らに直接に興味深かったことのひとつは、電解液中での電着(メッキ)についての D.M. Kolb らによる研究と、超高真空中での蒸着薄膜についての K. Molière 教授らの研究の対応であった。D.M. Kolb らは電着の際の電気的ポテンシャルと付着イオン量との関係を詳しく調べて、付着原子と基板原子の結合エネルギー ( $E_b$ ) が両物質の仕事関数の差 ( $\Delta W\phi$ ) と簡単な比例関係をもつことを、多くの組合せについての実験から確認しただけでなく、幾つかの組合せにおいては、第一層形成中のある段階で、結合エネルギーに変化が起ることを指摘していた。これらの組合せ例のうち、Pb を Ag(111) の上につける場合について、筆者の一人(高柳)は、K. Molière 教授の指導の下に LEED と AES で研究したがその結果、超高真空中で蒸着した場合に、第1層形成中のある段階で、蒸着原子の形成する2次元結晶の下地に対する方位関係などが変化するが見出された。このこ

とは電着の際の第一層の原子配列が、UHV 中での LEED によって確認されるものとよく似ていることを意味しているように思われる。

Fritz-Haber Institut には、ドイツ国内のみならず、各国の研究者がひっきりなしに来訪するので、シーズンによってはほとんど毎日、有名学者の講演会が続くことになる。我々は、超高真空中での薄膜形成に関して第一人者である E. Bauer 教授の来訪の際にその研究室訪問の了承を得、3泊の日程を組んで Clausthal 工学大学を訪れた。この特徴は、系の種類をふやさないで、タングステン (W(110)) 面を中心に据え、その上での鉛、パラジウム、金、銀……等の蒸着原子や吸着気体原子の振舞いを、LEED, AES, 2次イオン質量分析 (SIMS), 電解イオン顕微鏡 (FIM) などで多勢の人が研究していることで、これにシリコン上での観察などが一部加わっている。いちばんきれいなデータを見せてくれたのは、若い W. Schlenck で、パラジウムが室温の W(110) 上では典型的な層状成長をする(ひとつ単原子層の形成が完了するまで、次の層の形成が始まらない)ことを AES の強度変化曲線で示してくれた。このことは、我々も訪問する前から論文によって充分よく承知していたのであるが、SIMS を使ってこの事実を追試しているグループにも話をきくことが出来た。一定時間蒸着して SIMS を測り、TDS (昇温脱離スペクトル) 測定で一たん全部とばしてしまい、次に前より少し長い時間蒸着し…という作業をくり返すと、SIMS 信号の蒸着量依存性が示されるが、Pd<sup>+</sup> の変化曲線は、直線と折れ点とから構成されていて、その折れ点の現われる蒸着量は AES の場合の折れ点が現われる蒸着量と一致しているのである。第1層が完成しない段階での Pd 原子は相互にほぼ対等の確率で2次イオンとなり得るであろうから、この段階で Pd<sup>+</sup> の信号が蒸着量に比例して強くなることはよく理解できるし、第2層の形成が始まればその下にうずめ込まれた第1層の Pd 原子がイオンとして叩き出される確率はずっと低くなるであろうから、第2層の形成が始まる時に折れ点が現われることもよくわかる。この SIMS による再確認によって、Pd の W(110) 上での層状成長は確かなものにな

ったが、それだけでなく、これは AES を使って蒸着膜形成の初期過程を研究する方法の正当さの傍証となっているように思われる。実験は SIMS よりも AES の方が容易であるし (非破壊的)、又残留ガス圧など、実験条件を整える点でも AES の方が有利である。SIMS によるこのような確認は AES による膜成長様式決定に対する疑念を払拭することに役立つであろう。

E. Bauer 教授は、この Pd 原子の作る最初の第 1 層が 2 次元的島成長を経て作られるかどうかに関心を持っていた。到来する Pd 原子が、相互に無関係な位置に付着するのならば、相互間の干渉が無視できる段階では Pd 原子は可能ながきり安定な位置に付着するはずで、それを昇温脱離させようとするれば、付着量の少ない時ほど高温が必要なはずであり、その関係は単調でなければならない。ところが、もし、付着原子が表面を移動して集まり、単原子層の 2 次元的島を形成すれば、島が次第に大きくなって行く過程で、島の外縁部の原子は、下地結晶とのミスフィットのために比較的不安定な状態となるはずである。このような現象は、2 次元的島の直径が増して行くと、それに応じて周期的に現われなければならない。この考え方は、大変興味深い、実験技術の面から考えて (例えば TDS で)、2 次元的島成長を確認できるかどうかは、今後の問題である。

我々の滞欧中に ECOSS-2 (第 2 回表面科学ヨーロッパ会議) が Cambridge 大学で開かれ、Fritz-Haber Institut から大部隊がくり込んだ。参加して受けた強い印象は、ヨーロッパで表面科学というと触媒の基礎科学のようだというのであった。すなわち、ニッケルとか、パラジウムとかの単結晶面の上についた気体分子、たとえば一酸化炭素の分子が、表面第一層の金属原子に対して、どんな幾何学的条件でついているか、あるいはどんな振動数でどんな風に振動しているか、な

どの研究が多かった。招待講演も H. Ibach, G. Somorjai, ……等の人々で、Fritz-Haber の K. Kambe, A. Bradshaw, ……等の面々も、この分野の仕事を発表した。この点は、表面科学というと、何となく半導体のデバイス造りの基礎科学のような印象の強い日本の状況とはかなり違っている。

この会場で Prutton 教授に会い、久しぶりでヨーク大学を 3 日程訪問することになった。ここで筆者の一人 (金持) は LEED の回折線強度のエネルギー依存性 (I-V 曲線) をコンピュータで計算した結果について討論する機会を得た。これは主として C. Kinniburgh が作成したプログラムによるもので、MgO(001) 面の原子配列に関するものであった。例えば、表面第 1 層と第 2 層の間隔だけを少しずつ大きくとった時に、I-V 曲線の形がそれに応じてどう変るか、など論理的に考え得るあらゆる場合の理論 I-V 曲線の膨大なファイルである。これがあれば、実測した I-V 曲線に類似した理論曲線を探することは容易であろう。しかし、この部厚いファイルを手にとって頁をくってみると、あちこちの頁にそっくりの曲線があることが目についた。このことは、実験で求められたひとつの I-V 曲線に対応する表面構造が幾つも考えられることを意味し、その中のひとつを選ぶためには、他の実験手段によるデータが必要なことを意味する。この事は、K. Kambe, F. Forstmann ら Fritz-Haber Institut 系の理論家たちから、たびたび聴かされていた話であったが、実際に、その部厚いファイルの頁をくってみて、筆者の実感となった。今後、固体表面第 1 層の幾何学的構造と、その上での 1~2 層程度の付着原子層の構造を決定しようとする研究には、角度分解型の光電子分光装置などが広く併用されることになるものと思われる。