

## OVERSEAS REPORTS (2)

# マサチューセッツ工科大学における表面・界面の研究

木島 式 倫

科学技術庁 無機材質研究所 〒 305 茨城県新治郡桜村並木 1-1

(1981年7月31日受理)

### Recent Research Activities on Surface and Interface at M. I. T.

Kazunori Kijima

National Institute for Researches in Inorganic Materials, 1-1 Namiki,  
Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305

(Received July 31, 1981)

This is a brief introduction of recent research activities on solid surface, interface and grain boundaries conducted at the Department of Materials Science and Engineering the Massachusetts Institute of Technology.

In the ceramic division, bulk and surface diffusion, and surface layer and grain boundary segregation are investigated in order to study sintering and grain growth in ceramic materials. In the electronic materials laboratory, Main research activities are focused on (a) charge transfer phenomena in chemisorption and catalysis, and (b) semiconductor-oxide interface states and processes controlling the electronic behavior of MOS structures. In the corrosion laboratory, instruments of the Central Surface Analytical Facility are widely used in MIT research involving the structure and reactivity of catalysts, photoelectrodes for water splitting, adhesion, the chemistry of grain boundaries, the reactivity of glassy metal systems and other areas.

アメリカ東海岸にあるマサチューセッツ工科大学（略して MIT）での表面・界面に関する研究は、主として物理



The Rogers Building of M. I. T. on Mass. ave., looking from the student center.

関係の人達、化学関係の人達、物質科学関係の人達で行なわれている。本レポートは1979年年頭から1981年春までの2年余の期間に著者が見聞した物質科学 (Materials Science and Engineering) 関係の人達の表面・界面に関する研究活動についての紹介である。

物質科学関係の表面・界面の研究は、物質を調べるために表面界面の情報を利用すると言う立場の人が多いのが特徴である。著者自身が、このような立場なので接触した人々も似たような立場の人が多く、ここで紹介する研究活動も、自ずと応用的なものが多くならざるを得なかった事をお断りしておく。

#### 1. セラミックス部門における表面・界面の研究活動

セラミックスの基礎研究部門は、セラミックス科学の

大御所 W. D. Kingery 教授を中心に R. L. Coble, R. M. Cannon の 3 教授, 著者を含めた 4 人の研究スタッフ, 3 人の技術員, 秘書, それに 14 人の大学院学生からなる。

共有結合性結晶の焼結は, 超合金を凌駕する可能性を秘めた高温材料の作製法として, 工業的にも学問的にも重要である。その代表として炭化珪素を選んで  $B^{11}$ ,  $Al^{27}$ , 及び  $Si^{30}$  (安定同位元素) をそれぞれイオン注入して作成した単結晶試料, B 又は Al に C を焼結助剤として用いた焼結体試料を 1,300~2,300°C で加熱処理して, 各元素の高温挙動を SAM, SIMS, で調べて不純物拡散や自己拡散の研究をしている。さらに化学シフトから SiC 表面の結合状態なども調べている。STEM や TEM による粒界の構造と組成の研究, 純粋 Si の grooving 法による表面拡散の研究, 表面積測定や SEM 観察による粒成長の研究, DIGM (diffusional induced grain boundary migration) と焼結性との相関性についての研究等も行なわれている。なお SEM については高温での表面構造や粒成長を in-situ に観察する hot stage の技術開発を行っている。

MgO については酸素自己拡散に及ぼす不純物効果を SIMS で調べ, MgO 粒界への Sc, Cu, Si の不純物析出, 及び焼結体破断面の分析を SAM, SEM で調べている。これら粒界析出の実験結果を strain effect, space charge などで説明し, 吸着層の Sc の析出濃度を Langmuir 型とし Mclean 等温吸着理論を適用して求めた値で実験値を説明している。粒界の構造と組成の研究は電子セラミックス関係者の間でブームになっている。

## 2. 電子材料部門における表面・界面の研究活動

表面関係の国際雑誌 "Surface Science" の国際 editor である H. C. Gatos 教授を中心とする 27 名からなるグループでは, 結晶成長, 電気的特性付け, 半導体の表面・界面に関する研究を行っている。

化学吸着と触媒にとって重要な電荷の移動を研究するためにエネルギー巾の大きい代表的な物質として ZnO と CdS を選んでいる。ここで新しく開発した Surface Photovoltage Spectroscopy の技術を用いて, 化学吸着時の電荷の移動を直接観察することに成功し Surface Piezoelectric Effect なる新しい表面効果を発見している。O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O の気相分子種を考慮して化学吸着と光脱着の現象を説明することが出来ることを示している。写真又は電子写真の分野で重要な染料の感光性の過程でも雰囲気中の気相化学種が重要な働きをしていることを見出している。

II-VI 化合物の表面が低エネルギーの電子ビームによ

り大きく作用されることを利用して, 電子により刺激されて起る吸着過程の研究をしている。この吸着過程は原子又は分子種が表面と作用し生成する過剰の電荷が局所的に表面を活性化するために起こり, 特に H<sub>2</sub>O が有力な化学種であることを見出している。この現象は光を利用した水の触媒分解における光触媒過程に適用できると考えている。

陽極酸化法により GaAs 単結晶上に酸化物を成長させて作成した GaAs-酸化物 試料の界面の電気的性質を SPC, EBIC モードの SEM, SAM などで測定した結果, 高密度の電荷が酸化物層にトラップされていることを見出している。更に DLTCs の測定から, そのトラップは連続的なエネルギー・スペクトルではなく, 分離した状態にあることを見出している。GaAs-酸化物界面の光電離放電により伝導帯の下 0.7 eV と 0.85 eV に分離したエネルギー状態を見出している。さらに通常の光電離により伝導帯に遷移する量の 3 桁も大きな割合で起る非常に大きな光電離の過程 (gigantic photoionization process) も新たに見出しオーজে電子発生の機構と類似の機構で説明を試みている。

## 3. 腐蝕研究部門における表面・界面の研究活動

R. M. Latanison 教授を中心に, 3 人の研究スタッフ, 2 人のサポートスタッフ, 9 人の大学院学生から成り, ここでは主として金属の腐蝕と脆化に関する研究を行っている。

STEM, TEM, SAM を用いて粒界に析出する溶質の分析とその構造を調べて金属の脆化を研究している。粒間の水素脆化についての研究の結果, 10 原子層ぐらいの厚さの粒界に析出する溶質のうちで, P, S, Sb, Sn, As などの半金属元素が水素の再結合を防げることを見出した。即ち, 原子状水素の数が増し, 粒界から金属中へと水素が吸着, 拡散してゆく。特に Ni の多結晶体では, この機構による脆性破壊が顕著である。加圧水型原子炉, 化学プロセス, 石油工業で使用されているインコネル 600 も, この機構による脆化が問題である。インコネル 600 やハステロイ C-276 について, 最適使用条件を求めめるのに役立つ KCP (Kinematically Controlled Process) ダイアグラムを作成している。これらの測定は除々に歪を加え破壊さす装置を分光器内に組み込み in-situ によって行なわれている。

腐蝕抵抗の非常に大きい鉄系合金の微結晶体が MIT でできたので, potentiostatic polarization などの測定をし, 通常の合金と比較してその理由を調べている。

金属ガラスの表面保護膜の生成と性質をレーザー光源

のエリプソメーターや ESCA で調べ腐蝕応力によるクラックの発生と粒子径との関係を研究している。

吸着により表面近傍の band 構造が変化し表面と交わる転位の有効電荷が変化すると考えられる。機械的な力と静電力の両者が見掛けの転位移動度を決めると考え、banal 構造 (特に bending) と転位の移動との関係を SPS で調べている。

LEED, AES, ESCA, ELS 吸着測定, 反応速度を測定し, 表面構造と化学反応性を白金, 二硫化モリブデン触媒について調べている。空気中にさらさず全ての実験が行える装置を作り, 感度を上げた測定とデータの集積と処理に工夫をこらしている。

このグループは, CMSE (Center for Materials Science and Engineering) の共通利用表面分析機器 (SAM, ESCA, LEED など) のお守をしている。この機械は誰でも利用できるもので, 利用者が多く朝は 6 時頃から夜は 10 時頃まで, 徹夜運転も度々ある。それでも装置の操作を技術員に依頼する場合には約 2 ヶ月程待たねばならぬ程混んでいる。技術員の手助けなしに, 一

人で運転, 操作できると認定された者は, 夜とか休日などの機械のあいている時に使用することができる。使用料金も運転を認可された者, 技術員の助けを必要とする者, 部外者と値段の区別がある。ここの技術員の質は良く, 前任者は博士号の所有者だったし, 現在の担当者は, 真空技術専攻の物理出身の学士である。彼が MIT に来た時には, 南部出身の大らかさ丸出しであり, 著者自身多少心配していたのだが, 大いに鍛えられ成長した。今では測定技術の向上は勿論のこと, 真空を破るような故障や電子回路の故障が起っても, だいたい翌日には修理されていると言う位の技術力を養ってきた。最近では米國 ASTM の表面分析 E 42 委員として精力的に活動し, 表面関係の用語等を整理している。人好きな, 大らかな性格を生かして技術的な相談に来る学生などにも親切に手ほどきしている。研究者の質の良いのは勿論だが, 技術員と言えどもこのように優秀なのが多いので, 研究の能率が上がるのは勿論, 人も上手く育っていくように思われる。