

金 屬 薄 膜 に 就 て

小 野 宗 三 郎

I 緒 言

金屬薄膜の種々の性質は一般に塊狀金屬のそれと著しく異なるものであるが、此異常性が如何に眼覺ましくあり又之に對して如何な風に説明せんとして居るかに就て述べたいと思ふ。先づ金屬薄膜を造るには種々の方法¹⁾があつて、其の種類に依つて出来る膜の性質も自ら異なる事は勿論であるが、其内、極端に薄い所迄任意の厚さのものが出来るし又其異常性も各種の性質に就て最も著しく發現されてゐるのは蒸發法及び陰極埃散法に依るもの²⁾だと思ふので此方法に依つて主として硝子又は石英板上に沈積せしめた膜の事に限りたいと思ふ。又薄膜の異常性も非常に多種に上るので、一々之を述べ盡す事は困難であるから、此處では全く氣儘に以下の四項、即ち電導度、光學的性質、光電子放出能³⁾並に觸媒能に關する範圍に止める事にする。而して又此問題を考察するに當つて種々な見地があるであらうが、此薄膜なるものは、Wo. Ostwald (1931)に依れば膠質系の一系として、Difforme Systeme として記載される所のものであつて、分散系に於ける分散度に比適するものは Difforme Systeme に於ては Difformationsgrad、即ち此薄膜に於ては膜の厚さと言ふ事であるからして、先づ膜の厚さに依つて薄膜の諸性質が如何に變化するかを見て行きたい。更に又此特異性質を説明するために薄膜とは如何なる構造なりとして考へられてゐるかに就て述べたいと思ふのである。

II 電 導 度⁴⁾

1. 緒 論 金屬膜の電氣抵抗が塊狀の物に比して一般に非常に大である事は Stone (1898)以來多數の研究があるが、膜の性質に影響を及ぼす因子とし舉げて見れば、(A) 製造法及金屬の種類、(B) 沈積層を造らす下地の性質、膜の厚さ、膜の生成並に測定の際の膜の温度、(C) 生成並に測定の際媒間にある氣體の量及種類、(D) 膜の古さ(Alterung)等多數ある。之等が互に重なり合つて複雑な條件を造つてゐるため得られた結果は極めて異つた姿をしてゐるのであつて、今直ちに厚さの變化に對して又構造上の差に結び付けて一般的な概念を引き出す事は困難な状態にあるのである。

今塊狀金屬の電導度を考へて見ると、古典電子論に依つて電導度 σ は自由電子の平均自由行程 λ と單位體積中の自由電子數 n との函數として表される。

$$\sigma = Kn\lambda \quad (1)$$

茲に K は常數である。

金屬が薄膜狀となつて、其厚さ D が λ に對して $D \leq \lambda$ なる關係にある様な値に達するならば、薄膜中の自由電子の自由行路を λ' とすると、之は厚さ D の函數として考へられねばならぬ。即ち次の如き補正式⁵⁾が與へられる。

$$\lambda' = D \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{2} \log \frac{\lambda}{D} \right) \quad (2)$$

而らば薄膜の電導度 σ は厚さ D 及其に依つて變する λ' の變化だけで説明がつくかといへば、決してそう簡單でないので (1) 式に於ける n の値の變化をも合せて考へねばならないので、種々の假設に依つて如何に其等の變化を説明せんとしてゐるかに就て先づ述べて行く。

2. 初期的研究 膜が非常に薄い時は、其構造を丁度雨の降り始めの際舗道に印する雨粒子模様の如きものと考へ、其間隙を越して電氣が流れねばならぬ爲に高抵抗となるといふが如き Swann, Houlléviq 其他非常に多くの人々の唱へ又は支持する粒子構造説⁹⁾がある。之の實驗的根據は X 線に依る結晶性と限外顯微鏡に依る粒子性の確認とであつて、此説は今尚多くの支持を得て居る。其他には X 線で結晶性が見付からず又限外顯微鏡で粒子性が見出されない膜では非晶質のために高抵抗に成るのだらうと大ざつばに考へられてゐた様である。

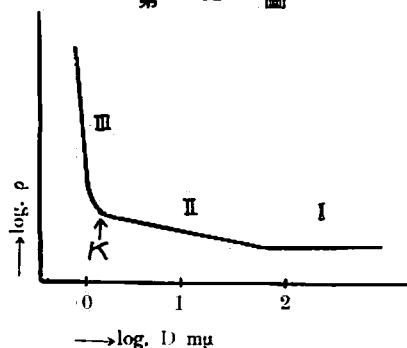
3. Hamburger 及 Reinders の研究⁹⁾ 金属薄膜の構造と厚さが如何に其電導度に影響を及ぼすかに就て、Hamburger 及 Reinders は模型的に考察したのである。即ち薄膜の厚さ D が變れば (2) 式に依つて期待される電子の自由行程の變化が起るわけであるが、彼等は更に塊狀金属でも其構造が大粒子結晶から成るもの、小結晶から成るもの及非晶質—多孔性のものから成るものとの依つて自由行程が變化するものとし夫々 λ_{Mgk} , λ_{Mfk} , λ_{Mnp} と區別し、上記 (2) 式と結び付けて自由行程は厚さ及構造に依つて變化するものであるとし、之を更に (1) 式に結び付けて次式を導出したのである。

$$\log \rho = r \log D + L \quad (3)$$

茲に ρ は薄膜の比抵抗、 r 及 L は常數で金属の種類及構造に依つて異なる。

彼等は W, Ag 及 Pt に就て詳細なる實驗を行ひ、多くの結果を得たが、其典型的な一例を示せば第一圖の如くに成る。圖は横軸に膜の厚さの $\log$ を、縦軸に比抵抗の $\log$ を取つてある。

第一圖

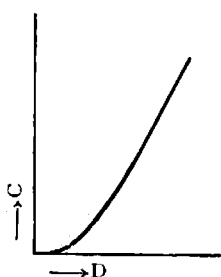


る。曲線の I, II, 及 III の各直線部分は夫々別々の r 及 L の値を與へる事に依つて、基本式 (3) に依つて總て表はされる事と成る。其故に種々の生成及測定條件によつて異つた構造を持つものの實驗曲線もその直線部分の各々は同様 (3) 式で總て表はされるわけであつて、其時に與へられる常數 r 及 L の値が其膜の構造及金属の性質を規定するものと考へられる。直線 I の部分は厚さに依つて比抵抗の變化なき部分で ($r=0$) あり、薄く成つて II の部分では、厚さが電子の自由行程と比較出来る程度以下に成つて

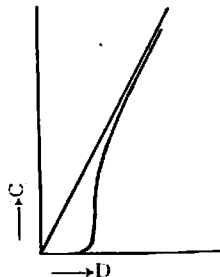
來て、厚さの影響による自由行程の差が比抵抗を増大せしめてゐる部分だと説明される。更に薄く成つて抵抗の急増する所、圖に於ける K 點で之は kritische Dicke と名付けられるものであるが、之以下の厚さに成ると、即ち III の直線部分では、非晶質—多孔性の構造が壓倒的となり、此間は電子密度の減少で説明せんとしてゐる。更に膜が粒子構造を取るの、一つの特別な場合だけであつて、例へば比較的高溫で生成又は處理された場合にのみ現はれるべきものと言つてゐる。

4. Perucca の非電導性表面層説⁶⁻⁷⁾ 然るに F. Perucca は薄膜の高抵抗であるのは金属の本性の然らしむる所だと言ふのである。彼は小電流、低電壓で陰極放散を行つた所、Au 及 Pt に就て總て第二圖に示すが如き電導度—厚さ曲線が得られる。電導度は膜が非常に薄い間は殆んど零で横軸と殆んど平行であるが、段々厚さの増すにつれて厚さに對する電導度増加率即ち曲線の傾きは増加しつゝ遂に一定値に達するのである。所が若し薄膜が粒子構造を有するものだとすると如何なるかと言ふと、最初膜が薄く粒子がまばらにある時は電導度が殆んど零であ

るが、膜が或る厚さに達すると粒子間の接觸が急に増加して爲に電導度増加率は急激に増加し Ohm の法則に依つて規定される電導度 C が厚さ D に對しての直線關係 $C=kD$ (第三圖を見よ)

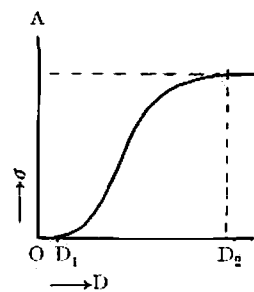


第二圖



第三圖

の直線の傾き即ち電導度増加率よりも大なる値と成るに違ひない。更に厚さが増すと増加率は段々減少して遂に一定値に漸近することが期待されねばならぬ。依つて薄膜が粒子構造を取る限り第三圖に示す如き電導度—厚さ曲線と與へねばならぬ。然るに上述の如く實際は第二圖の如くであつて曲線は横軸に凹な部分はないのであるから粒子構造では具合が悪いとして次の様な假説を提出したのである。



第四圖

即ち金屬膜が非常に薄い間は殆んど自由電子が存在せず厚さが増すにつれて自由電子を持つ層が生ずるといふのである。斯る假説に従へば膜の比電導度 σ の厚さ D に對する關係は第四圖の如くに成ると考へられるので、 OA は絶縁物の表面を表はし、膜が OD_1 の厚さ迄は自由電子が殆んど存在せずして比電導度は殆んど零であるが、 D_1 點より深い所では自由電子は増加し始め σ も夫につれて増加し遂に D_2 の深さに達すると殆んど塊狀金屬のと變らぬ電子密度と σ とを持つに至るといふ。 OD_1 の大きさは金屬に依つて違ふので、 Au では Pt の約 $1/2$ で大凡そ數原子の厚さであり、 OD_2 は OD_1 の10倍の程度と考へられる。更に又斯る表面層は金屬が薄膜狀態を取る時に於てのみ許さるべき特異性ではなくして、金屬其自體の然らしむるものであつて、總ての金屬は其表面は非電導性薄膜で蔽はれて居て、其層中には自由電子無く、之より内部に成つて始めて自由電子が存在し得るといふのである。即ち彼は電子密度のみの變化を強調して電導度の異常性を解決せんとするものである。彼は又 Beilby Layer との關連性あるべきことを指摘してゐる。

5. Kramer の非電導性金屬變態説⁸⁻⁹⁾ 金屬薄膜の高抵抗性の問題を繞つて上述の如く諸説亂立の中に、總ての金屬には非電導性の變態が存在すべしといふ説が Kramer に依つて唱へ出されたのである。

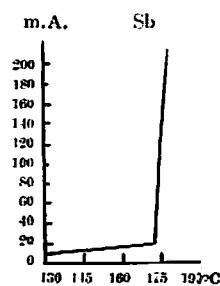
A) 非電導性變態の實在性 金屬の電導は、定位置の周りに熱運動せるイオンと自由電子に歸せられるべきである。イオン化してない金屬蒸氣は電導性がないのであるから、之を中性のまゝ沈積せしめて、規則性の全然ない原子集合體を造り原子互の融合、格子生成を防ぐ事が出来るならば、金屬の非電導性變態が得られるであらうと考へられる。斯る狀態は完全なる非晶質と見做され高度に壓縮された瓦斯にも比適すべきものとして考へらるべきである。斯る變態が總ての金屬に於て實在が可能だとすれば、金屬の本性を把握する上に重要であり、又聚合狀態論的に非常に興味ある事である。

斯る中性原子の集合體に對して外側から或る種のエネルギーを、例へば加熱する事に依つて與へるならば、原子から傳導電子が飛び出してイオンは金屬の格子を造つて結晶性となり、或る溫度に於て電導度は急増するといふ風な事が起らねばならぬ。(勿論他の性質に於ても不

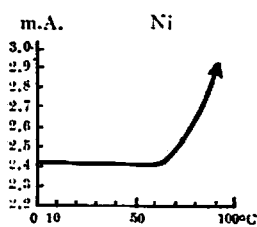
可逆的急變が期待される。) Kramer は實に斯る考へ方に基いて斯くの如きの金属變態と遷移温度とを見出したと言ふのである。

斯る變化を明瞭に出すためには、斯る金属變態を成る丈純粹に含むものを得なければならぬが、此目的に對しての蒸發法と陰極堆散法との得失を比較検討してみると、蒸發法では瓦斯の非常に少い爲に、瓦斯の影響の爲の異論はなくてよいが、それだけ真空度の高いため金属原子が沈積面への途中で瓦斯分子との衝突に依つて運動のエネルギーを失ふ機會が少く、大なるエネルギーを持つた儘で到着する。爲に小結晶の形成の可能性がより大となり、變態が不純となり易い。之に反して陰極堆散であると、媒間に相當の氣體分子が存在してゐるために金属原子は沈積面に到着する迄に相當のエネルギーを消失してゐる爲に純粹な變態が得られ易いし、又之であると蒸發法と違ひ沈積速度を意の儘に調節する事が出来るので、陰極堆散法の方が適してゐると云つて居るので、アルゴン或は水素氣流中で遷移點以下の温度に冷却された硝子板上に此方法で 10^{-4} cm 程度の厚さの薄膜を造つたのである。

B) 非導性變態の遷移温度及其意義 實際電導度を測つて見ると、例へば Sb では特に著しくて 10^5 倍も變化する事を見出したのである。第五圖は Sb 薄膜に定電壓を掛けて置いて温度



第五圖



第六圖

を徐々上げて行つた時、遷移點で急に電流が増す様子を示すものである。此際始めの薄膜の組成が理想的に前述の如き變態のみである程此變化が明瞭に鋭く現はれて來るので、金属の種類に依つて又膜の生成條件に依つて變化の様相が違つて來る。遷移速度の小なるもの程徐々に温度を上げねばならぬわけで、第六圖は斯る注意の下に得られた Ni 膜の遷移を示す。斯の如くにして

厚さ 10^{-4} cm 程度の各金属に就て實測された遷移温度を絶対温度で表はすと第一表の如くに成る。

第一表

金 属	Fe	Ni	Pt	Zn	Sn	Cd	Sb	Ir
遷 移 點 °K	440	336	510	133	180	150	446	275

Sb に就て Debye-Scherrer 解析により遷移前非晶質であるが、遷移後は結晶の出現を示す數多の線が出て來た事を圖示して、遷移とは非晶質から結晶質の變化であるといつてゐる。

さて斯る遷移を起す爲には +イオンの縛下にある電子を自由にする 爲には仕事要るわけで、此エネルギーを温度を上昇して供給する時は所要の仕事の量の多少に依つて遷移點の高低が決定されるので、即ち電子固着力と遷移點とは比例するわけである。此固着力の大小は自由電子が電導に與る様に成つても影響を及ぼすもので、之の大なるイオン程作用半徑も大で、従つて電子の自由行程を小にするわけである。即ち自由行程と遷移點とは逆比例するといふ關係式 $\lambda \propto 1/T_m$ (4) が成立しなければならぬ。茲に T_m は遷移温度を絶対温度で表はした數値である。然るに Sommerfeld¹⁰⁾ に依れば金属の電導度 σ は (5) 次式で與へられる。今電子密度

n を原子容 a で除したものの即ち原子一個當りの電子数 N を考へ又(4)式を(5)式に代入すれば、(5)式は(6)式の如く成る。

$$\sigma = \frac{8\pi e^2 \lambda}{3h} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (5), \quad \sigma = \frac{K' N^{\frac{2}{3}}}{T_u a^{\frac{2}{3}}} \quad (6)$$

茲に K' は常数を集めたものである。

(6) 式の妥當性を驗すのに、各金属に就て既知の a 及 σ の値及妥當と考へられる N の値を借りて來て T_u の測定値と共に(6)式に代入すれば第二表にある如く K' は充分常數と成る(但し Sb に對しては K' が常數と成る様に N に $\frac{2}{3}$ といふ値を與へた) のであつて、Kramer の説は此處に一つの理論的根據を得た譯である。

第 二 表

金 属	Fe	Ni	Pt	Zn	Sn	Cd	Sb
N	2	2	3	1	1	1	$\frac{2}{3}$
$10^{-8}K'$	1.04	1.06	1.06	1.04	1.04	1.12	1.02

更に(6)式は又他の金属にも當嵌るものとすれば、 K' を第四表にある如きものとし、 N のつた金属では、遷移點 T_u は算出出来る譯で、之を第三表に示す。

第 三 表

金 属	Cu	Ag	Au	Al	W	K
N	2	2	2	3	2	1
$T_u(^{\circ}K)$	70	52	60	125	210	53

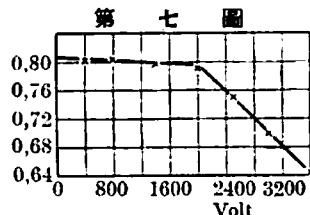
遷移點は Kramer に依れば製法に依つて、即ち蒸發法でも陰極壞散でも(更に電解でも Sb 及 Pt に於て) 變化がない、従つて瓦斯の混在の影響は根本的に重要なものではない事に成り、遷移點は一つの金属の常數として考へらるべきものであるといふ。

C) 非常に薄い膜の構造²⁾ 10^{-1} cm の如き比較的厚い金属膜に於て特性的な遷移點の存在することは以上に依つて確められたのであるが、膜が段々薄く成つて來れば斯る遷移點は段々高く成る可能性がありそうに思はれるのである。今迄の多くの結果は、Kramer の言ふ遷移點以上でも高抵抗であるのだが、之は薄い爲に遷移點以上でも一部非晶質が存在し得てそうなのか或は構造の粒子性に依るのかに就て更に検討する必要があるわけで、若し其構造が粒子性のもので所々とぎれたものとするとき單位體積中にある自由電子數は減少しても、原子一個當りの自由電子數は同一と假定すべきである。之に反して膜が非晶質ならば一原子當りの自由電子數が減少したと考へねばならぬ。此二つの内何れが正しいかを決定せんが爲に、Kramer は次の如き原理を用ひたのである。

即ち非常に薄い膜を一方の極板として蓄電器を造り、此蓄電器の容量を共に掛ける電壓の函數として測定したのである。膜が薄く成つても原子數と同程度の電子數があれば、蓄電器の容量は適用電壓の變動に依つても或る一定値を取るであらうが、膜の厚さが減少して一原子當りの電子數が減少するならば、容量は小さい電壓の所では一定であり得ても、自由電子が總て縛

られた後は、膜は電圧を上げてても電荷は増大せずして結局容量の減少を來すに違ひなく、此處に帯電量の限られた蓄電器の存在を豫想せしめるのである。

Kramer は常溫で陰極塊散法で造つた Bi 薄膜で試みた所、斯る蓄電器の容量の或る一定容量のものに對する比を縦軸に取り、之に掛ける電壓を横軸に取つて圖示したものが第七圖である。



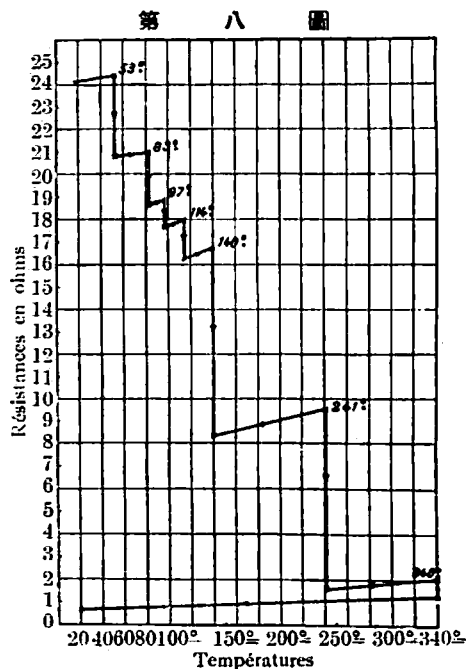
るが、非常に薄い時の典型的な一例であつて、2000V 附近で容量の減少し始めるのが分る。膜の厚さが $8\text{m}\mu$ に成れば斯る帯電の飽和壓は 2500Volt であり、膜の厚く成るにつれて此電圧が大きくなる傾向がある。 $13\text{m}\mu$ では既に 3000V 以上にしても影響が分らなく成る。 $8\text{m}\mu$ の厚さでは 10^9 個の原子に對して一個の自由電子が存在するといふ計算に成る。(Cu に

於ても以上の現象が確かにあるといふ) 此實驗から Kramer は遷移點以上の溫度に於ても、金属膜が非常に薄く成れば多少共非晶質の状態を取り得るものであると提言してゐるのである。

6. Kramerの說に對する反證及反駁 Kramer

の金属に非電導性變態が存在すべしといふ說は、理論と實際の一致を得て各方面に異常の注目を引かしめたのであるが、之に依つて薄膜の電導的異常性が説明し盡されるかと言へば決してそうではないので、Kramer の實驗以前及以後に於て種々の反證が擧げられるし又反駁もあるのである。

A) A. Féry の Pt 薄膜¹¹⁾ Féry は空氣中で陰極塊散で Pt 薄膜を造つたが比抵抗 ρ の溫度に依る變化は第八圖の如く、遷移點は Kramer に依れば 237°C で唯一個でなければならぬのに圖に示す如く 7 個も出て來、結局 340°C で正常金属と同様に成る。而も抵抗の溫度係數は一般に薄膜は遷移點以前では負の値を取り遷移後正の値に變るものであるが、Féry の場合は常に正であつて特異な例である。而も始めの三遷移點では氣體の放出が認められたのである。又比抵抗 ρ の厚さ D に依



第九圖

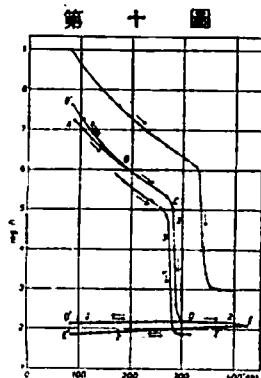


る變化を見ると、第九圖の上方の曲線の如くに成る。横軸は厚さを $\text{m}\mu$ で表はし、縦軸は薄膜の比抵抗 ρ を塊状 Pt の比抵抗 ρ_0 で除した商の $\log$ の二倍で表はしてある。 $237 \sim 285\text{m}\mu$ の厚さ以上に成ると ρ が一定値に成るのを見る。此曲線は常溫で製造測定したのであるが、生成後 340°C で加熱して安定化した薄膜に就ては、第九圖

の下方の曲線の如くに成る。之は約 $40\text{m}\mu$ 以上に於て塊状 Pt と殆んど變らぬ構造と考へられる。結局 Féry の Pt は Kramer の遷移點と大いに異なるのであるが、之は直ちに Kramer 說への反證とするには一寸異説がある譯で、即ち空氣中で陰極塊散した事が膜の化學的純度を低下すること間違ひない事であるからで、寧ろ生成時の氣體の影響が特異に表はれた一例として見ることに依つて、氣體の存在の影響の重要性を指摘したいのである。

B) Perucca の反對⁷⁾ 前述の非電導性表面層説を提出した E. Perucca は、W 膜が温度 90—300°K 間で抵抗が可逆的に變化する事に依つて、Kramer 説に反對する。(第三表参照)

C) Suhrmann 等の研究¹²⁻¹³⁾ 厚さ 20m μ の Ag 膜¹²⁾ を温度 20°K で蒸發法で製造して、徐々に温度を上げて行つても、Kramer 説から期待される遷移點は第三表から 52°K であるに關らず 390°K 迄徐々に抵抗を減じながら何等の急減點が認められないのである。Suhrmann は斯る薄膜は、格子生成の完全で無い定位の無い状態 (ungeordnet metallische Zustand) と呼んで居る。390°K に成ると遂に塊状のものと同様に成る。



又 Sb 膜¹³⁾ を蒸發法で温度 88°K で造つた。第十圖に於て曲線 1, 2 及 3 は夫々膜の厚さが 15m μ , 35m μ 及 109m μ の膜の抵抗の温度上昇に依る變化を示すもので夫々 325°, 280° 及 270°K で抵抗の急減が現はれる。此等の温度は夫々相當するものの遷移點と考へられるのであるが、Kramer の測定値は 446°K であつて大差がある。厚さ 35m μ の膜に於ては 280°K 以上に温度を上げて行くと、DE で表はされる様に少しの抵抗減少を起す。此間は前述の Ag の場合と同様な状態と考へられる。遂に 424°K に成ると塊状金屬の其と同様、正ではあるが半分以下の抵抗温度係數を示すに至る。

以上の事實及後で述べる光學的研究から次の如く結論して曰く、第一に遷移と言ふ事は矢張り結晶變態の變化ではない。第二に Ag 膜を造つた 20°K といふ温度は既に遷移點以上の温度であると考へられるし又 Sb に於ても非常に低く遷移點が出て来るのは、製造が蒸發法であるからで、此方が寧ろ正常の遷移點を表はすものであつて、Kramer の値は瓦斯混在の爲高く成り過ぎて居ると言ふのである。Kramer は製法に依る差はないと主張してゐるのであるが主として陰極電散法を取つた Kramer の場合、氣體が安定化劑として如何程役立つてゐるかに就て再検討の要があらうし、又蒸發法のみでやつた Suhrmann の場合には膜の變態の純度に就て再吟味の必要を認める。兎に角此處に膜の厚さの減少に伴ふ遷移點の上昇する明瞭な一例を見るのである。

D) Tammann の反駁¹⁴⁾ 然るに G. Tammann は純粹な金屬には非晶質變態等ある筈がないと否定してゐるのである。彼に従へば陰極電散又は蒸發法で得られる膜は假令低温で造られたとしても非常に細い結晶から成りたつて居るものであつて、或る温度の範圍に於て薄膜の抵抗温度係數が負であるのは、斯る結晶の融合増大に關するものであつて之に依つて相當の抵抗減少が期待されてよいのである。若し非晶質から結晶への移行が速かであれば、非晶質層中に生じた結晶間に間隙を生じて抵抗の増大が期待されるべきであるが實際はそう成つてゐない。又過冷液體状態に於ては過冷の度が高まるにつれて結晶核の數は急激に増大しなければならぬ筈であるが、金屬蒸氣が冷却表面へ沈積する様な短時間内でも可なりの結晶核が生成されるのであるから、他の金屬は勿論の事 Sb でも純粹な状態(爆發性 Sb が過冷液體構造を取るのは不純物 SbCl₃ に依る)では決して非晶質の如きものは出來得ないと言ふのである。此處で前述の氣體の非晶質構造存立への影響の考察と相對して、結晶性構造への影響を見ると¹⁵⁾、眞空中より瓦斯中に於て抵抗が一般に大と成るが、之は瓦斯吸收に依る體積膨脹が格子の變形或は結晶粒子間の間隙の増大といふ方向で構造に影響して來る事が考へられる。

以上に依つて薄膜の電導度が厚さに依つて如何に變るが又一般に高抵抗なる事を説明する爲

に如何なる假設が提出され而して其等に依つて薄膜の構造が如何んな風に形像されて居るかに就て述べた。非晶質状態なるものが果して一般に金属に於てあるか如何かに就ては後で述べたいと思ふ。

III 光學的性質

金属薄膜の光學的性質も亦塊状のものと異なる。之を説明する爲に形像される薄膜の構造は電導の項に於て述べた範囲を出て居ないので、此處では膜の厚さに依つて二三の性質が變化する大體の傾向を主として述べる。

光學的常数が膜の非常に薄い時正常の値からずれる事は W. Wernicke (1876) の發見にかゝるものであるが、矢張り之も膜が高度分散粒子から構成せられてゐる爲だと説明してゐる。又 Drude¹⁶⁾ に依れば、Ag に於ては厚さ $10\text{m}\mu$ 以下に成ると屈折指數は一定値 0.18 に止まる事が出来なくて次第に大きく成つて $2.9\text{m}\mu$ で遂に 4.00 と成る。

斯くの如き厚さの臨界點は金属の種類及造り方に依り種々異なることは勿論である。非常に緊密な構造と考へられる膜では臨界點は非常に小さい所であると期待されるので、例へば R. Schulze¹⁷⁾ が蒸發法で金箔を造り、其を陰極壞散に依つて剝して行つたものでは、後で述べる通りにして $2\text{m}\mu$ の厚さ迄屈折指數 n 及吸光係數は不變であることが分つたのである。

薄膜の反射能 R 、及透過度 D_u の厚さに依る變化は、Schulze が理論的に金属内部に於ける多様の反射及干渉を許さずとして従來の理論式を擴張したものは夫々次の (7) 及 (8) で表される。

$$R = R_u \frac{(e^{\beta} - e^{-\beta}) + 4\sin^2\psi}{(e^{\beta} - R_u e^{-\beta})^2 + 4R_u \sin^2(a + \psi)} \quad (7)$$

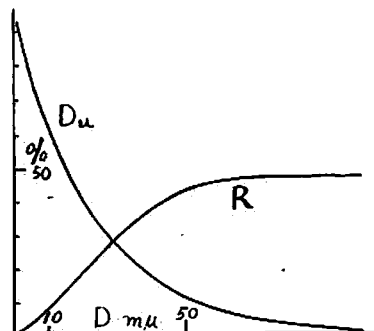
$$D_u = e^{-\frac{4\pi k D}{\lambda}} \frac{(1 - R_u)^2 + 4R_u \sin^2\psi}{(1 - R_u e^{-\beta})^2 + 4R_u \sin^2(a + \psi) e^{-\beta}} \quad (8)$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_u &= \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad \tan\psi = \frac{2k}{n^2 + k^2 + 1}, \quad a = \frac{2\pi n D}{\lambda}, \quad \beta = \frac{2\pi k D}{\lambda} \\ D &= \text{膜の厚さ}, \quad \lambda = \text{光波長}, \quad n = \text{屈折指數}, \quad k = \text{吸光係數} \end{aligned} \right.$$

金箔に就て第十一圖の如く、 R 及 D_u は實測されるので、 R 、 D_u 、 D 及用いた光波長 λ を上の二式に代入して、 n 及 k を計算すれば、前記の如く n 及 k が厚さ $2\text{m}\mu$ 迄一定値を取る事が分つたのである。薄膜の反射能の膜の厚さに依る變化の様子は、勿論金属の種類及其構造に依つて異なるが、第十一圖の曲線と定性的に同形である¹⁸⁾。

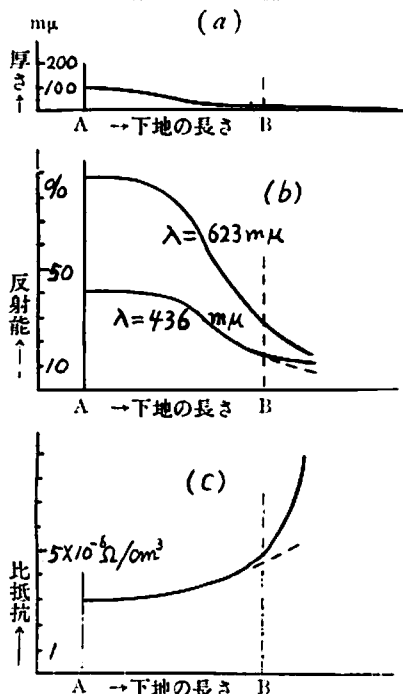
膜の構造に關して Schulze¹⁷⁾ は次の實驗から非常に薄い時は粒子構造を取るものだといふ。即ち金の螺旋から垂直距離が 5cm である硝子板上へ蒸發沈積せしめて楔状の金薄膜を造り、螺旋直下の點で膜の厚さが一度 $100\text{m}\mu$

第 十 一 圖



に成る様にした時、其點から板上で距るにつれて膜の厚さの減少する模様は、第十二 (a) 圖の如くに成ると幾何學的に計算するのである。圖に於て A 點が即ち螺旋直下の點で横軸は板上で A 點よりの距離を表はし、縦軸は厚さを表はす。A 點より 7.5cm 離れた B 點で膜の透過度の變化が起る。B 點より厚い所では青色であるが、B 點より薄い所は赤色と成る。又同じ膜に就て反射能を測定すれば、同 (b) 圖の如く成るが、青色光線を以てすれば B 點より右で (7) 式か

第十二圖



鋭い吸収の最大がある、同図上側の曲線は蒸發を速かにして造られたもので結晶狀と考へられる。下側のそれは蒸發を緩やかにし距離を遠くして沈積した時出来るもので (Schulze の場合を参照)、兩方厚さが同程度 $10^{-6} mm$ であるにも關らず、透過度は長波長域に於て大分違ふので、下側の膜は膠質狀 (粒子狀) の構造を持つものであらうと言つてゐる。(結晶 Ag 膜が $320 m\mu$ の邊に於て斯る鋭い透過度最大を持つ事は濾光膜として利用價值がある)。

之で、薄膜の D_n , R , n , 及 k の厚さに依る變化の大體の傾向を述べた積りであるが、常溫で非常に緊密な構造を持ち得る様にして得た膜では n 及 k は非常に薄い所迄 (Au では事實 $2 m\mu$ 迄 そうであつた) 塊狀のものと變らない様に出来るかも知れぬが、蒸發を緩るやかに又遠方からしたり或は徐々に陰極噴散をやれば、特に遷移點が高い金属に於ては、 n 及 k は相當すれた値を取る事が期待されるので古い結果は再検討の要がある。以上は常溫で膜を造つた場合であるが、低溫で造るならば、其等のずれは益々大になる事が期待される。

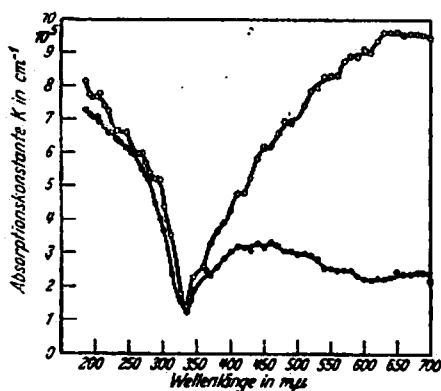
先に電導度の項に於て述べた Suhrmann¹³⁾ の非品質 Sb 薄膜の研究の内光學的的部分を述べよう。此膜の吸収スペクトルを取れば金属蒸氣と同様線の多いものを示すべき所、蒸氣より近傍原子が非常に接近してゐる爲に、其等の線は擠げられるであらう事が期待されるのであつて、其膜が遷移して金属狀態に成ると其スペクトル帶は消滅すべきである。

Suhrmann 及 Berndt は斯る考へにより溫度 $77^\circ K$ で造つた Sb 膜 (厚さ $35 m\mu$) の吸収スペクトル

ら期待される點線の如く成らずに實線の如く成つて異常性を示す。又同様に電導度を調べて見ても、B 點で抵抗が急増するのが、同 (c) 圖に示す如く觀察される。以上の事實から Schulze は赤色部分では Tyndall 現象が入つて來たと見らるべきで、Swann 等の言ふ粒子構造を取るに至つたものとして、B 點を以て構造變化點と見做してゐる。又 Ornstein¹⁹⁾ の蒸發法金膜の透過色は薄い方から赤、青及綠色のものが得られるが、薄い時限外顯微鏡で其粒子性を確認してゐる。

膜の透過度の光波長による變動 (共に依つて膜の透過色を決定) は金属の種類²⁰⁾ 膜の厚さに依り變る外に、同じ厚さに於ても其構造が異れば變化するもので、例へば Smakura²¹⁾ の Ag 膜を例に取れば、第十三圖

第十三圖

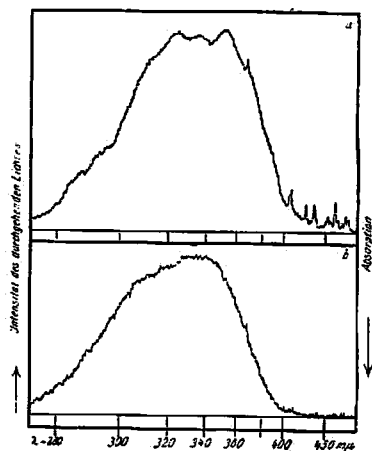


ルを取つた所第十四 (a) 圖の如く比較的巾広いスペクトル帯を示すが、此膜を273°Kに加熱して後77°Kに再び冷却したものでは同 (b) 圖の如く前に出てゐた吸収帯は消えるのである。然し此帯はSb蒸氣の吸収帯とも又Smakura²⁰⁾の常溫で造つた膜の小さい吸収最大點とも一致しなかつたのであるが、彼等は斯る低溫に於ては蒸氣の分子狀態(Kramerの言ふ如き凝結狀態の氣體と考へてゐる)は別の吸収スペクトルを生ぜしめるのだと言つてゐる。

尚膜の厚さD、電導度 σ 及透過度 D_u との關係に就てはMuhrmann²²⁾の研究があるが略す。

以上光學的研究に於ても其性質の異常性を説明する爲に膜の構造に對して粒子構造及非晶質の二様の形像を與へてゐるやうである。

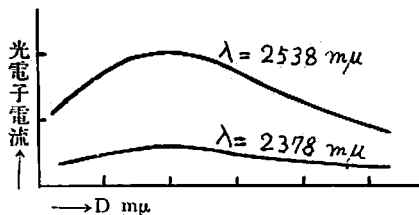
第十四圖



IV 光電子放出能

金属上に金属又は金属酸化物を吸着させて、單分子層或は夫に近い狀態に於て光電子が非常に出やすくなるといふ現象には下地金属と吸着物質との間の相互作用が入つて来る様であるが、今問題にするのは斯るものではなくて、金属層物が唯薄く成つただけで如何に光電子放出能が變化するかといふ事である。第十五圖はSchulzeの金箔¹⁷⁾の厚さに對する光電子電流の

第十五圖



強さの關係を表はしたもので厚さ10mμに於て最大に成る事が分る。製造法に依つても又金属の種類に依つても曲線の模様は違ふがAg, Au及Pt何れにしても10mμ以内に於て放出能の最大點が見出されるのである²³⁾。今單位の厚さに就ての光電子電流の強さ、即ち比光電子電流を厚さに對して圖示すれば、何れも一樣に膜が薄く成る程大に成るといふ關係が

出て来る。然るにCd及Hgの薄膜では、Roller及Wooldridge²⁴⁾に依れば、斯る光電的異常性が認められないのである。今電氣抵抗の結果と比較するならば、電導度の方で言ふ、kritische Dicke (厚さの臨界點)は前述のPt, Au等の高融點金属では大體數mμの程度であるから光電氣的異常性の現はれる厚さと大いさの程度を等しくする。然るにCd及Hgの如く光電氣的に異常性のない金属では、電導度的臨界の厚さは非常に大で100mμの程度である。斯くの如き事實に對しRoller等は膜の粒子構造的に説明をなさんとしてゐるが、臨界の厚さと光電子能最大點とは必ずしも數値に於て一致してゐないので、尙徹底的な研究を要する。

V 觸媒能

薄膜の觸媒能に就て言へば、先づ金属が高度分散狀態に成つたものに觸媒能があるかどうかを検するためにFrankenburger²⁵⁾等の研究以下可なりある。多くは蒸發法で極めて薄い而も粒子分散度の極めて高い(原子狀に近い)膜を(其爲に時には食鹽を同時に蒸發させて安定劑とする)造り、多くはNH₃の合成を試験反應とする。Frankenburger等或はFrost及Dobytshin²⁶⁾

は Fe では NH_3 が出来ぬといひ Müller 及 Schwabe²⁷⁾ は出来ると言ひ論争されてゐる。他の金屬に就ては例へば, Pt に就ては Bastow²⁸⁾ 或は Frost 及 Dobyschin²⁹⁾ は NH_3 が出来るといふが, Langmuir²⁹⁾ の W 線ランプ壁の W 膜及 Ingersoll³⁰⁾ の陰極塩散 Ni 薄膜で NH_3 の出来るのは明かに化學反應であつて純粹な觸媒反應でない事が分つてゐるから, 出来ると言ふ他の場合でも純粹の觸媒反應かどうかは疑はしい。結局粒子の分散度が餘り高ければ觸媒として願はしくない様である。

次に薄膜の厚さと觸媒能との關係を調べたものは餘りない様で, はつきりした事は言へないから唯此處に一例を述べるに止める。即ち Dankoff³¹⁾ の高度真空中で蒸發法で造つた Ni 膜では, 觸媒能は膜が $2\text{m}\mu$ の厚さ以下ではエチレン水素化反應に對して不活性であるが, $2\text{m}\mu$ 以上 $30\text{m}\mu$ 迄は急に活性度は増大し, $30\text{m}\mu$ 以上では其増加率はうんとへる。今單位觸媒量に就ての活性度を膜の厚さに對し圖示すると, $15-20\text{m}\mu$ の所で鋭い最大點が出来るので之は電導度的異常性と關連して注意されるべきであらう。

薄膜の觸媒能と構造とに關しても餘りはつきりした關係はないのである。構造は主として X 線や電子線廻折によつて調べられてゐるが, 其處からは遺憾ながら薄膜の觸媒能の根源を寫し出す事は出来ないのである。例へば Bredig 及 Allolio³²⁾ の陰極塩散法で造つた Pt, Ni 及 Pd の薄膜を X 線で調べても, 活性な膜と不活性な膜との差は, 唯構成粒子が小さいか大きいかなと言ふ事だけであつて, 結晶格子其他何等異なる所がないのである。又 Finch³³⁾ 等の研究に於ても, 陰極塩散 Pt 膜を電子線で構造を調べたのであるが, 大體に於て寫眞の background が強い膜, 定位相の少い膜がより活性であるやうであるが, 之に反して寫眞で何等の差のない結晶でありながら (Ar 中で造つたものに著しい) 觸媒能に大差があるものもあるといふ風に, 活性度の決定的因子は寫眞に現はれる background の強さでもなければ, 定位層の多寡でもなく又結晶の大小もあまりあてに成らぬといふ。結局 X 線や電子線廻折で出て來ない何等かの構造に觸媒の根源が潜められて居るとしか言へない事に成る。尙薄膜の觸媒能に對する含有氣體の影響に就ては從來多くの研究があり結果が皆まちまちであつたが最近興味ある Roginsky 等の論文があるが, 外山氏が抄録されたから参照されたい³⁴⁾。

VI 構造

以上に依つて硝子又は石英板上に陰極塩散或は蒸發法に依つて造られる金屬薄膜の有する性質の内, 電導度, 光學的性質, 光電子放出能, 及觸媒能に於て發現される特性が薄膜の厚さに依つて如何に變るものであるか又一般に異常性を説明する爲に如何程の假設が擧げられたか而して之によつて薄膜の構造が如何んな風なものとして形象されねばならなかつたかを述べて來た積りであるが, 此處でもう少し構造其物に就て考察して見たい。

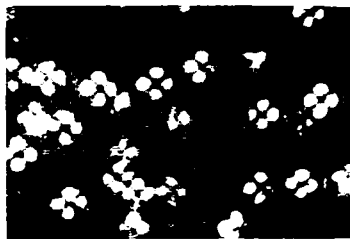
薄膜が如何なる範圍に迄多様の構造を持得る可能性があり又實際そうであるかといふと未だ其の限界は示す事は出来ないが, 此處に一つの参考とすべきは比重の精密測定といふ事である。比重は薄膜に於ては正常の値より一般に大變小である。之は構造上の如何なる事に基いて來たかを考へると, 膜が結晶性であるとする, 結晶格子の膨脹其他の變形さもなければ結晶粒子間の相當の間隙性に依るとせねばならぬ。之が粒子構造の存在する所以であつて, 極端に成れば限外顯微鏡で確認し得られるに至る。比重の小なる事は又膜が非晶質性であつてもそう成るので, Kramer の言ふ高度凝結瓦斯狀態や過冷液體の構造が擧げられる。Riedmiller³⁵⁾ は蒸發 Ni 薄膜に於て比重が $20-25\%$ も正常より小さいことを測定した。斯る膜では最も比抵抗

の小さいものでも尙正常金屬より35倍も大なる抵抗を持つ。之の構造を若し過冷液體なりと考へると、常溫に於て Ni の液體と固體との比重の差は約2%であるから結果と合はぬので、Tammann¹⁹⁾の言ふ如く粒子構造と考へた方が無難の様である。又 Hanawalt 及 Ingersoll²⁰⁾に依つて陰極壞散で造られた Fe, Co 及 Ni 薄膜はX線で見ると格子常数が夫々22, 20及6%も増大して居る。之のみで相當の比重の減少が期待される。過冷液體構造では比重の減少は Ni 以外でも高々數%¹⁴⁾である。構造決定に當つては比重を一應實測すべきだと思はれる。

Kramer の言ふ高度凝結氣體狀態なるものが果して實在し得るかといふ事には大分疑問がある。Sb では J. A. Prins²¹⁾が硝酸纖維素膜上に造つた薄膜は、Keeson が緊密狀態にある一原子狀態に與へた式によく合ふ電子廻折圖を得て居るから、之は確かに過冷液體である。Kramer の言ふ變態は或は斯るものかも知れないが、Prins の場合にも膜が少し厚く成れば結晶性に成る事が分つてゐるのだから、 10^{-1} cm といふ厚い膜で果して存在し得るかは疑問である。過冷液體でないとする、非晶性構造で又別の構造といふものは如何んな風に考へるべきか。こんなものを考へねばどうしても諸種の異常性の説明が付かないものであらうか。未だ疑問とすべきだと思はれる。

斯く考へて來ると金屬薄膜の構造が結晶性である可能性が非常に多い様に思へるのであるが、其結晶系、結晶形が、斯る薄膜に於て理想的のものからずれる事が起り得ると期待してよいのであつて此處に同質多像の問題が入つて來る譯である。例へば Büsser 及 Grotz²²⁾の研究に依れば、陰極壞散 Ni 薄膜(厚さ數百m μ)は用ひる瓦斯及熱影響に依り結晶系が變化し、H₂中では六方晶系 I, N₂中では正方晶系或は六方晶系 II と成り、此等は何れも加熱に依つて立方體に遷移するのである。此處にも瓦斯の構造に及ぼす顯著な例を見る譯である。又薄膜から粒子構造が發達した時其粒子が如何なる結晶形を取るかに就て一例を述べると、Andrade²³⁾に依れば、約50原子層の Ag 及 Au 膜を陰極壞散で造り、之を230—600°C に加熱して居ると顯微鏡下で直徑0.5—3 μ 程度の大きい粒子の出現が確認されるに至る。之を更に平面偏光で見るとは、あたかも單軸結晶を收斂偏光で見た時に呈すると同様な第十六圖に示す如き重屈折性を有して居る。Ag 及 Au は通常立方體と成るべき所が此

第十六圖



場合そう成つてゐない事が分る。此重屈折性は、粒子が長い單軸纖維構造で、横斷面では軸の周りに放射形に僅かの原子が配列されて居ると考へれば説明が付くと言ふ。斯る小粒子にあつては立方體で存在する事が不安定である事を意味すると見做してよさそうである。又本來多くの同素體を有し、過冷液體構造を取り得る Se の様な場合には最も多種多様な構造を持つものが出現することが期待出来る譯

で、例へば Kahler²⁴⁾の研究に於て蒸發又は陰極壞散した時、非晶性赤色から金屬性灰色迄各種の色を持つ膜が得られたのである。同素體は斯く更に問題を複雑化せしめる。

結局 Sb 及 Se は例外として、他の金屬薄膜が過冷液體(或は其他何等かの非晶性)構造を實際取るといふ事であれば誠に面白い事であつて將來の研究に期待するものであるが、其もつと明瞭な證明の無い現在、一應薄膜を結晶性のものとして考へて見ると以上述べた事に依つて此方向から未だ未だ異常性の説明が付けれそうに思はれるのである。

VII 結 語

以上述べ來つた所は要するに、研究者が互に個人色ある試料を持ち又二三の限られたる測定方法に依つて其性質を調べて徹底的な構造調査をする事無しに、薄膜の構造とか其種々の異常性を説明せんとした所に非常な混沌さの原因があるのであつて、今後は條件を嚴密に一定にし且再生出来る試料を得、之に對しあらゆる角度から又總ての研究方法を網羅して爲される測定結果を比較検討する事に依つて始めて、薄膜の構造も各種の特異性の依つて來る根源も明瞭となり膜の厚さに依る性質の變化も定量的に取り扱へる様に成るのだと思はれる。(11. 6. 20)

文 献

- 1) Richter K., Kolloid Z., 61, 208 (1932).
- 2) 齋藤, 電氣評論, 23, 997 (昭和十年).
- 3) Swann W. F. G., Phil. Mag., 28, 467 (1914).
- 4) Swann W. F. G., 上記参照 Houlevique H., Compt. Rend. 150, 1237 (1910), 福田及齋藤, 電氣學會雜誌, 54, 542 (昭和九年). 以下多數
- 5) Reinders W. u. Hamburger L., Ann Physik., 10, 640 (1931).
Hamburger L., Ann Physik., 10, 789, 905, 11, 40 (1931).
- 6) Perucca E., Ann Physik., 4, 252 (1930).
- 7) Perucca E., Z. Physik., 91, 680 (1934).
- 8) Kramer J., Ann Physik., 19, 37 (1934); Zahn H. u. Kramer J., Naturwiss., 20, 792 (1932).
- 9) Zahn H. u. Kramer J., Z. Physik., 86, 413 (1933).
- 10) Sommerferd A., Z. Physik., 47, 1 (1928).
- 11) Féry A., Ann de Phys., [10] 19, 421 (1933).
- 12) Suhrmann R. u. Barth G., Phys. Z., 35, 971 (1934).
- 13) Suhrmann R. u. Berndt W., Phys. Z., 37, 146 (1936).
- 14) Tammann G., Ann. Physik., 22, 73 (1935).
- 15) Janitzky, Z. Physik 31, 290 (1925); Braunsfurth G., Ann. Physik 9, 385 (1931).
- 16) Ostwald Wo., "Licht u. Farbe in Kolloiden". P. 71 (1928).
- 17) Schulze R., Physik Z., 34, 24 (1933).
- 18) Hagen E. u. Rubens H., Drudes. Ann. Physik., 8, 1 u. 432 (1907); Walker G. T., Drudes Ann. 10, 189 (1903). 以下多數あり.
- 19) Ornstein L. S., Trans. Farad. Soc., 31, 1158 (1935).
- 20) Smakura A., Z. Physik., 88, 714 (1934).
- 21) Smakura A., Z. Physik., 86, 185 (1933).
- 22) Muhrmann H., Z. Physik 89, 426 (1934).
- 23) Ostwald Wo., Kolloid-Beih., 32, 74 (1931).
- 24) Roller D. u. Wooldridge D., Phys. Rev., 45, 119 (1934).
- 25) Frankenburg W. u. Meyerhoffer K., Z. Elektrochem., 35, 590 (1929); Frankenburg W., Meyerhoffer K. u. Schwahberger E., Z. Elektrochem., 37, 473 (1931).
- 26) Dobytschin D. P. u. Frost A. W., Z. Elektrochem., 40, 89, 586 (1934).
- 27) Müller E. u. Schwabe K., Z. Elektrochem., 38, 861 (1932); 40, 91 (1934).
- 28) Bastow S. H., J. Chem. Soc., 1950 (1931).
- 29) Langmuir I., Z. anorg. Chem., 85, 265 (1914).
- 30) Ingersoll L. R., Nature, 126, 204 (1930).
- 31) Dankoff J., Z. phys. Chem., russ., 4, 326 (1933).
- 32) Bredig G. u. Allolio R., Z. phys. Chem. [A], 126, 41 (1927).
- 33) Finch G. I., Murison C. A., Stuart N. & Thomson G. P., Proc. Roy. Soc. [A], 141, 423 (1933); Finch G. I., & Ikin A. W., Proc. Roy. Soc. [A], 145, 553 (1934).
- 34) Ablesowa K. u. Roginsky S., Z. phys. Chem., [A], 174, 449 (1935); 外山, 本誌, 10, 47. (昭和十年).
- 35) Riedmiller R., Ann. physik., 20, 377 (1934).
- 36) Hanawalt J. D. & Ingersoll L. R., Nature, 119, 234, (1927).
- 37) Prins J. A., Nature, 131, 760 (1933).
- 38) Büssem W. u. Gross F., Z. Physik, 87, 778 (1934).
- 39) Andrade E. N. da C., International Conference on Physics., (1935) Vol II, p. 103.
- 40) Kahler H., Phys. Rev., 18, 210 (1921).