

## 水の吸着における光学薄膜特性の評価

成田 彩希<sup>\*1</sup> 室谷 裕志<sup>\*2</sup> 奥田 良<sup>\*3</sup> 原田 敏憲<sup>\*4</sup> 杉本 洋己<sup>\*5</sup>

### Optical evaluation of the optical thin films of absorbed water

by  
Saki NARITA<sup>\*1</sup>, Hiroshi MUROTANI<sup>\*2</sup>, Ryo OKUDA<sup>\*3</sup>, Toshiki HARADA<sup>\*4</sup> and Hiroki SUGIMOTO<sup>\*5</sup>

(Received on Sep. 30, 2016 and accepted on Jan. 12, 2017)

#### Abstract

Recently, the use of optical thin films as electronic components has increased drastically, and changes in the spectra caused by water adsorption on optical thin films is becoming a major problem. In this study, we investigated the change of the water adsorption properties and the optical characteristics associated with the single layer TiO<sub>2</sub> optical film. The spectral shift of films was observed by using a vacuum small chamber. The results showed that moisture adsorption on the TiO<sub>2</sub> film was saturated within several seconds and reversibility of the spectral shift of the film was observed. The adsorption of moisture was calculated by using the adsorption isotherm models of IUPAC. As a result, the mechanism of water adsorption is considered to be the same as that in Langmuir adsorption model.

**Keywords:** Moisture adsorption, Spectral shift, Columnar structure

#### 1. 背景

近年の光学薄膜は、反射防止膜やバンドパスフィルタなどとして様々な光学部品に使用されている。また、これらの光学部品はエレクトロニクス製品に組み込まれるため、電器部品と同等の耐環境性が求められる。この耐環境性は、一般的に従来の光学製品に求められるものより厳しい傾向にある。それに伴い光学薄膜の環境変化に伴う光学特性の変化は重要な問題となっている。光学薄膜は真空環境下から大気環境下に置かれた時、つまり湿度変化が生じた時に光学吸収端は移動しないが分光透過・反射スペクトルが長波長側に移動することがある。この現象は波長シフトと呼ばれている。光学薄膜の分光特性に影響を与える要因としては屈折率の変化や光吸収、光散乱などがあり、いずれも光学薄膜の透過率に関わる重要なパラメータである。その中で波長シフトの主な要因として屈折率の変化が挙げられる。この屈折率の変化は膜への水分子の吸着が要因とされている<sup>1)</sup>。Fig.1に膜への水分吸着の模式図を示す。膜が真空から大気に曝露されると成膜中に発生した膜の欠陥(隙間)に水分が出入りし、その出入りによって膜の平均屈折率が変化し、Fig.2のような波長シフトを起こす原因となると考えられている。しかし、光学薄膜における水の吸着を測定する方法は未だ確立されておらず、体系だった研究報告は少ない。

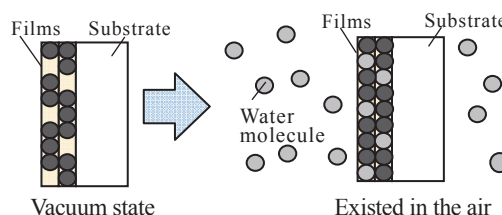


Fig.1 The mechanism of changing refractive index.

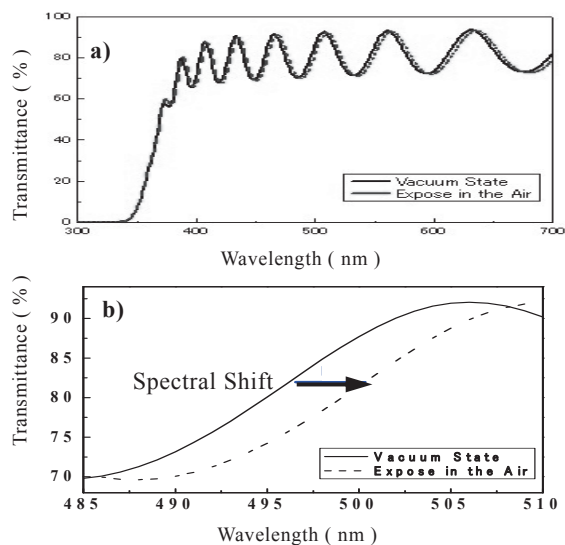


Fig.2 Spectral shift of a TiO<sub>2</sub> optical thin film exposed to humid air ( a) Transmittance spectra of TiO<sub>2</sub> thin film. b) Transmittance spectra of TiO<sub>2</sub> thin film in the 485 to 510 nm region).

\*1 工学研究科電子電気工学専攻修士課程  
\*2 工学部光・画像工学科教授  
\*3 株式会社ニデック  
\*4 株式会社トヤマ  
\*5 池上通信機株式会社

## 2. 目的

本研究では、高屈折率膜としてよく用いられているTiO<sub>2</sub>薄膜を、Electron Beam蒸着法(以下EB法)で成膜したサンプルと、Ion beam Assisted Deposition蒸着法(以下IAD法)でイオン銃の加速電圧と電流を変化させて成膜したサンプルを用いて、成膜条件(膜の構造)の異なるTiO<sub>2</sub>薄膜への水分吸着を様々な環境下で光学特性を測定した。この結果を基に水分吸着メカニズムの解明と評価方法について検討を行うことを目的とした。

## 3. 実験の概要

### 3.1 使用材料

成膜用基板として SCHOTT 社製 N-BK7 光学ガラス基板を用いた。基板の外形は40mm×40mm、厚みは1 mmである。蒸着材料には MERCK 社製の TiO<sub>2</sub>を使用した。

### 3.2 成膜条件および薄膜の構造評価

本研究で用いた測定サンプルの成膜プロセスは光学薄膜における生産に一般的に用いられるEB法とIAD法を使用した。IAD法はイオンガンによりイオンの運動エネルギーを蒸着粒子に加える方法であり、EB法と比べて蒸着粒子の運動エネルギーが高いことが特徴である。この運動エネルギーの違いが薄膜の構造に影響を与える。成膜時の条件をTable 1に示す。

Table 1 Deposition condition of TiO<sub>2</sub> optical thin films.

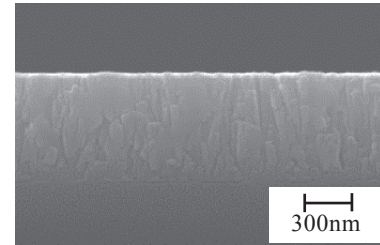
| Condition<br>(Accelerating<br>Voltage-ion Current) | Substrate<br>Temperature<br>(°C) | Deposition Rate<br>(nm/s) |
|----------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| EB (0V-0mA)                                        | 250                              | 0.5                       |
| IAD(350V-350mA)                                    | 250                              | 0.2                       |
| IAD(500V-500mA)                                    | 250                              | 0.2                       |
| IAD(700V-700mA)                                    | 250                              | 0.2                       |
| IAD(1000V-800mA)                                   | 250                              | 0.2                       |

薄膜の表面粗さを観察するために、原子間力顕微鏡(AFM : Atomic Force Microscope;日本ビーコ製 Nano ScopeIIIa)を使用した(Table 2)。表面粗さを10点平均粗さRzで評価を行ったところ、イオンアシストが大きくなっても表面粗さはIAD(1000V-800mA)以外ほとんど変わらないということがわかった。

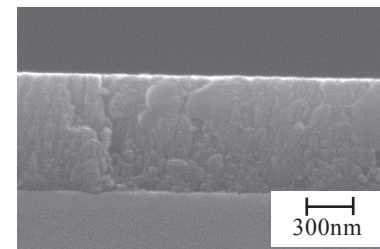
Table 2 Surface roughness of TiO<sub>2</sub> optical thin films.

| Condition<br>(Accelerating Voltage-<br>ion Current) | Film<br>Thickness<br>(nm) | Surface<br>Roughness<br>Rz (nm) |
|-----------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| EB(0V-0mA)                                          | 944.1                     | 38.66                           |
| IAD(350V-350mA)                                     | 919.8                     | 37.87                           |
| IAD(500V-500mA)                                     | 913.7                     | 41.91                           |
| IAD(700V-700mA)                                     | 914.8                     | 36.29                           |
| IAD(1000V-800mA)                                    | 942.8                     | 97.39                           |

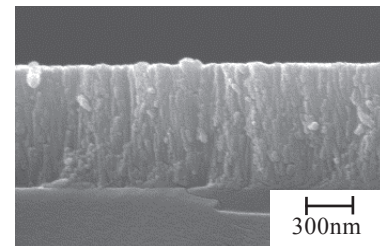
次に、TiO<sub>2</sub>薄膜の断面のSEM画像をFig.3に示す。a)はEB法にて成膜した時のSEM画像、b)～e)はIAD法にて成膜条件を変えて成膜を行った時のSEM画像である。これらの画像により全てのTiO<sub>2</sub>薄膜が柱状構造を示していることがわかる。



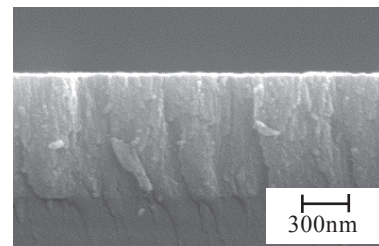
a) EB (0V-0mA)



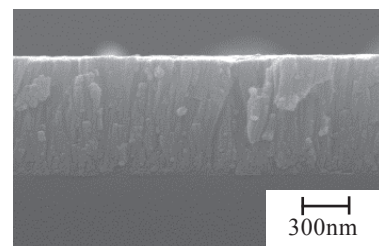
b) IAD(350V-350mA)



c) IAD(500V-500mA)



d) IAD(700V-700mA)



e) IAD(1000V-800mA)

Fig.3 SEM images in the cross section of TiO<sub>2</sub> optical thin film.

Fig.4に膜のX線回折測定の結果を示す。EB法では結晶構造がアナターゼ型を示した。IAD法では結晶構造がアナターゼ型とルチル型の両方のピークが得られたため、これらの結晶相の混晶と考えられる。またIAD法のアシストの出力を高くすると共に回折線のピーク強度も強くなることが観察された。以上より、成膜時にイオンアシスト出力を高くした薄膜ほど結晶化が進むことが確認された<sup>2)</sup>。

光学薄膜の水分吸着による波長シフトの測定は、光学薄膜の分光透過スペクトルに見られる特徴的な部分を用いた。それは、例えばFig.2(a)の分光透過スペクトルに現れる薄膜の光学干渉に起因する透過率の周期的な変動である。このうちのFig.2(b)のようなすべてのサンプルに共通する干渉によるスペクトルの透過率変動の一つに着目し、そのシフト量を測定した。シフト量はFig.2(b)のような透過率スペクトルの透過率の極大値(スペクトルの山の部分の極大値)と透過率の極小値(スペクトルの谷の部分の極小値)の差を規格化し、その半値(50%)の透過率における波長が移動する量をシフト量とした。光学薄膜への水分吸着の評価方法としては、2つの方法を用いた。

第一の方法は、水分吸着の様子を高速に評価する方法である。この方法の目的は光学薄膜中への水分吸着・放出速度を評価するものである。光学薄膜への水分吸着の測定を行うにあたり、成膜したサンプルを真空状態に設置する為に真空チャンバー(以下チャンバー)に入れた。本研究で用いたチャンバー内サイズはφ31.6mm, W46mm(Fig.5)である。このチャンバーをロータリーポンプに接続することにより真空環境下(40Pa以下で30分以上の保持)を作り出し、この状態を水分吸着していない基準状態とした。高速な分光特性(波長シフト)の測定方法を以下に示す。成膜したサンプルをチャンバー内に取り付け、温度・相対湿度を変化させた環境試験装置(ESPEC 製, SH-641)の試験室内に設置する。ロータリーポンプに接続し環境試験機内に入れたチャンバーの片側から光線を当て、真空の状態の透過光と環境試験機内の温度・相対湿度を変化させた大気を導入した際の透過光を測定した。光学特性の測定にはマルチチャンネル分光光度計(Ocean optics 社製, USB4000)を用いて in-situ 測定を行った。この時の実験の概要図をFig.6に示す。この in-situ 測定は瞬間的に測定を行うために 0.1 秒以下の時間分解能で透過率を取得することができる。しかし透過率の測定精度と波長分解能が低いという欠点がある方法である。

第二の方法として、チャンバーを分光光度計(日本分光社製, V-570)の測定室に設置し、時間をかけて精密な分光透過率変化を測定する方法である(Fig.7)。上述した第一の方法と比べ透過率の測定精度と波長分解能は良いが、この方法では水分の吸脱の時間的変化を追うことは困難である。この測定の時も第一の方法と同様に基準状態としてチャンバー内を真空にして分光透過率を測定した後、環境試験機内の温度・相対湿度を変化させた大気をチャンバー内に導入して測定を行った。波長シフトの測定は真空中で 25℃にて測定後、相対湿度を 5%から 90%の範囲で変えて行った。

水の吸脱着を考える上で水蒸気分圧が水蒸気量の基本となる為、水蒸気分圧(P)はアントワン式に従うとし式(1)を用いてFig.8を求めた。A, B, Cは定数であり、それぞれ A=8.02754, B=1705.616, C=231.405 を当てはめ計算した。式中の t(℃)は温度である。この Fig.8 をもとに結露しない温度・湿度の実験条件を決定した<sup>3)</sup>。これより TiO<sub>2</sub> 薄膜への吸着速度と脱離速度の評価を行った。

$$P = 10^{(A - \frac{B}{t+C})} \quad (1)$$

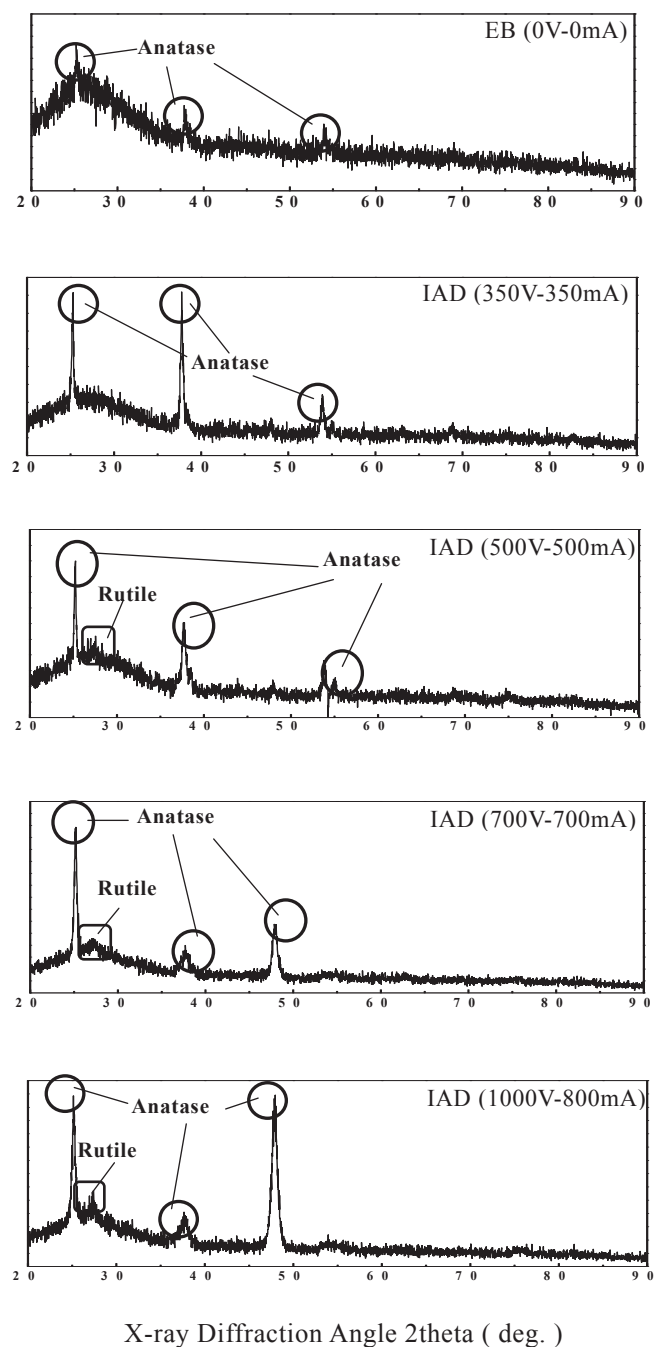


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of TiO<sub>2</sub> optical thin films.

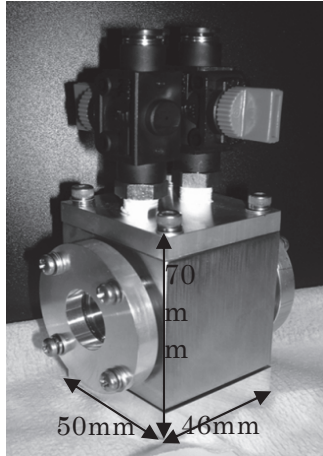


Fig. 5 Appearance of small vacuum chamber (H : 70 mm , W : 50 mm , L : 46 mm).

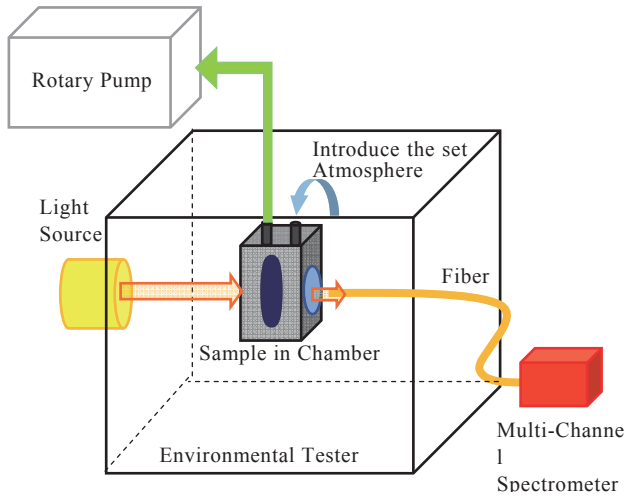


Fig. 6 Experimental 1 setup for in situ measurements using a spectrometer.

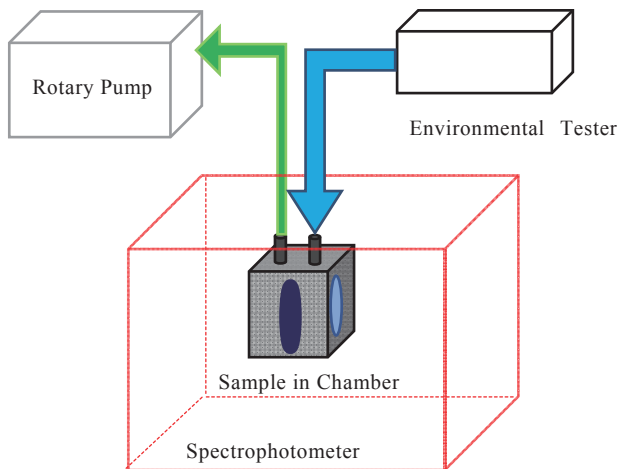


Fig. 7 Experimental 2 setup for in situ measurements using a spectrophotometer.

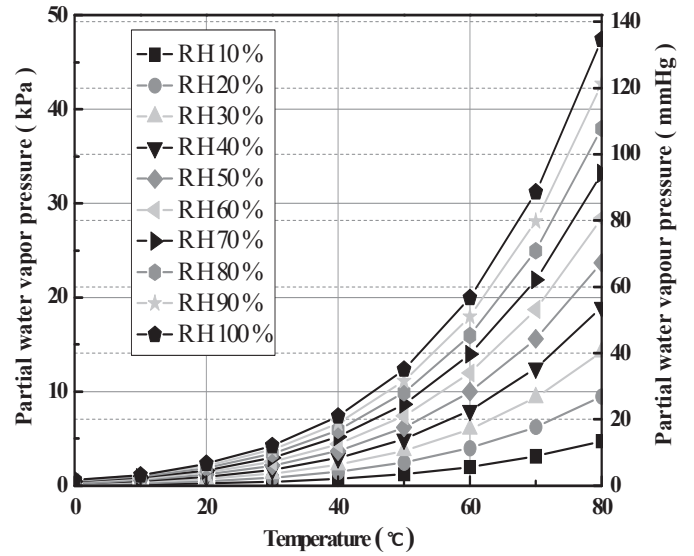


Fig. 8 Relationship of temperature and moisture adsorption.

#### 4. 結果及び考察

分光光度計内にチャンバーを設置し測定を行った結果について検討する. EB 法で成膜されたサンプルを用いて, 膜への水分入射を均一の状態, つまり水蒸気分圧を均一にし, 温度変化による波長シフト量に変化が生じるかについて検討を行った. 真空状態と大気導入時との波長の差を縦軸, 横軸に水蒸気分圧が 5332.9Pa(40mmHg), 10665.8Pa(80mmHg)になる環境にした際の 480~510nm 域の波長シフトを Fig.9, Fig.10 に示した. 波長シフト量は計測する薄膜干渉により生じるスペクトル変動の透過率の極大値(山)と極小値(谷)を規格化しその半値での波長シフト量を求めた.

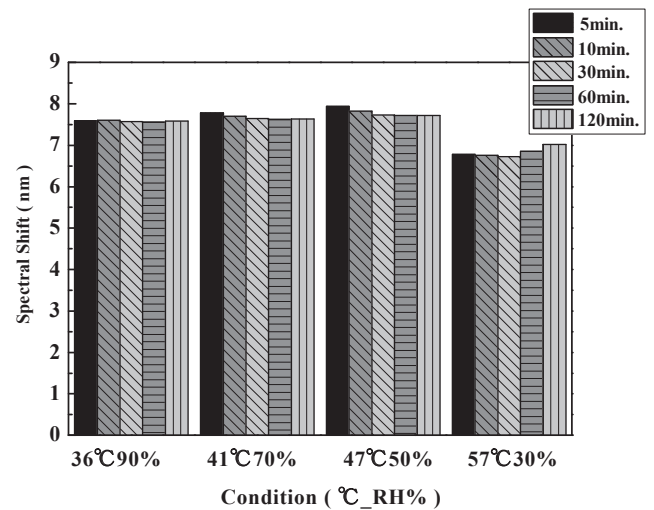


Fig. 9 Time dependence of spectral shift (5332.9Pa : 40mmHg).

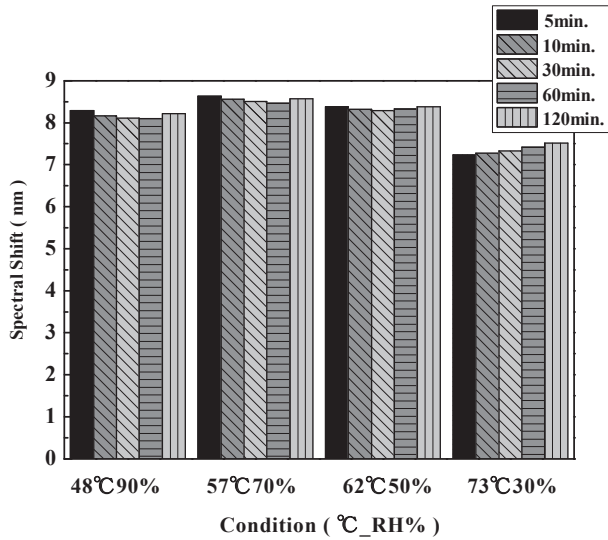


Fig.10 Time dependence of spectral shift (10665.8Pa : 80mmHg).

Fig.9及びFig.10より、水蒸気分圧が高いほど波長シフト量は多くなるが同じ水蒸気分圧ならば温度の影響は受けず、波長シフト量は同じであるということが確認できた。これにより、水蒸気分圧が一定であれば波長シフトの変化は水分の吸着が主要因であることを示していると考えられる<sup>4),5)</sup>。また、波長シフトは5分以上では変化がほとんどないことから、膜中への水分の吸着は5分以下の短時間で起こっていることがわかる。このことは、水分吸着がこの短時間で飽和していることも示している。

水分の吸脱の時間的変化を調べる為に、第2の方法による高速での分光測定を行った結果について検討する。EB法で成膜されたサンプルを用いて、真空状態から25°C・RH90%, 55°C・RH90%の環境に曝露した際の波長シフトが飽和状態になるまでの時間を測定した。縦軸に波長(nm), 横軸に大気導入からの経過時間(min.)をとりFig.11に示した。そして25°C・RH90%, 55°C・RH90%でサンプルに水分を飽和させた状態から真空引きを行い、膜から水分が脱離し波長が元に戻るまでの時間を測定した(Fig.12)。

これらの結果より飽和状態に至るまでと波長が元に戻るまでの変化が数分以内で起こることが確認できた。また、膜の波長シフトには可逆性が認められた。水の吸着に対応する波長シフトを、大気を導入してから0.1秒毎に測定した結果をFig.13に示す。この結果より水分吸着による波長シフトの多くは1秒未満で起き、その後安定状態になることがわかった。今回用いたサンプルが柱状構造であったことから、水分の出入りが容易に行われた為と考えられる。

Fig.13より、5%~90%の範囲の相対湿度でのサンプルのスペクトルと真空中でのサンプルのスペクトルを比較することによって波長シフトを定量化した。波長シフトは吸着する水の量に比例すると仮定し、水蒸気分圧(Pa)に対する波長シフト(nm)をプロットすることによって吸着等温線を求めた(Fig.14)。

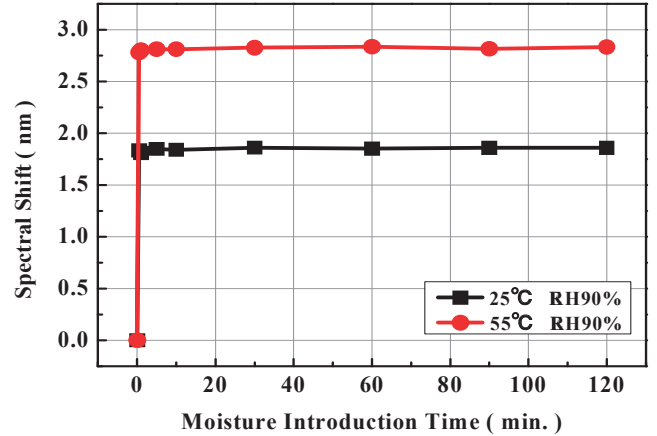


Fig.11 Time dependence of spectral shift exposing in humid air.

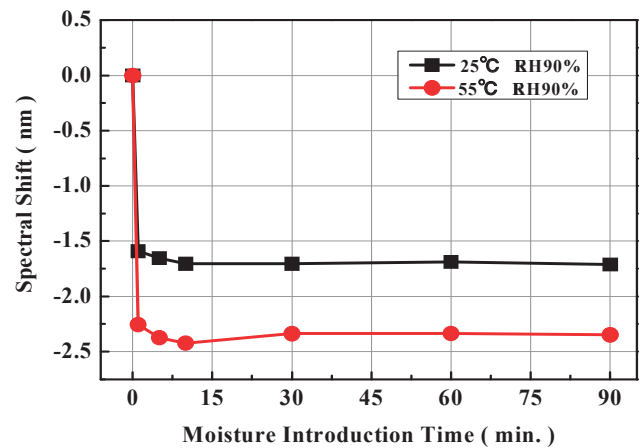


Fig.12 Time dependence of spectral shift at vacuum state.

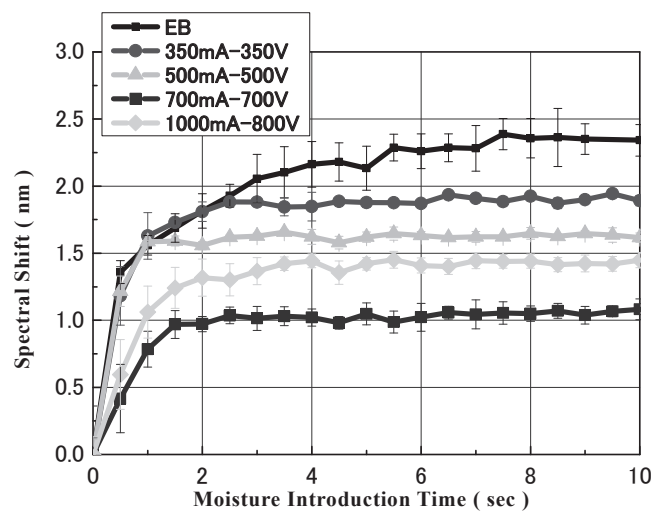


Fig. 13 Short time dependence of spectral shift exposing in humid air.

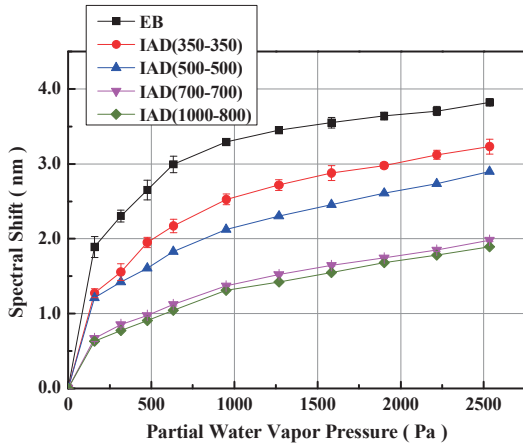
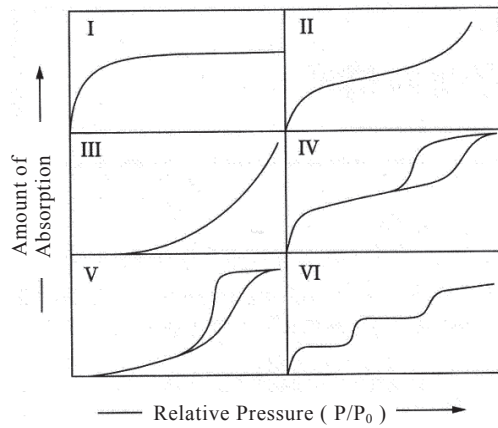


Fig. 14 Spectral shift at different partial water vapor pressure.



- I : By micropore( $\omega < 2\text{nm}$ ).  
 II : By flat or macropore( $\omega < 50\text{nm}$ ).  
 III : By flat or macropore(Interaction is very small).  
 IV : By mesopore( $2\text{nm} < \omega < 50\text{nm}$ ).  
 V : By mesopore(Interaction is very small).  
 VI : Phase transition in adsorption layer.  
 $\omega$  : Diameter of pore.

Fig.15 Adsorption isotherm models of IUPAC<sup>9)</sup>.

吸着した水の量は低い分圧で急速に増加し、分圧が増加すると飽和状態に達した。これらの結果は、IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)が定めた吸着モデル(Fig.15)のうちモデル I のラングミュア吸着等温式(以下ラングミュア等温式)またはモデル II の BET 吸着等温式(以下 BET 式)に類似すると考えられる<sup>6-9)</sup>。孔が大きければ 1 層目は化学吸着、2 層目以降は物理吸着と考えられ多分子層吸着の可能性が高い BET 式と類似する<sup>10-12)</sup>。ここで波長シフト量より求めた水分吸着率と BET 式にて求めた値を比較したものを Fig.16 に示す。この計算を行うにあたり、バルクの  $\text{TiO}_2$  の屈折率は 2.43 とし、膜の空隙率は 13%を用いた(Table3)。波長シフト量より見かけの屈折率が相対湿度 RH90%時に細孔内の水に吸着率が 100%であると仮定し、各相対湿度での

屈折率を求めると RH90% : 屈折率 2.30, RH50% : 屈折率 2.29, RH20% : 屈折率 2.28, RH0% : 屈折率 2.26 となる。これを規格化し Fig.16 及び Fig.17 における縦軸の水分吸着率(実測値)として用いた。計算に用いた BET 式は式(2)である。

$$\text{吸着量 } n^a = \frac{C n_m^a p}{(1-p)(1-p + C p)} \quad (2)$$

式中の  $n^a$  は吸着量を示す。C は固体表面と吸着物質との相互作用の大きさに関する定数であり、 $C > 2$  でモデル II になる。 $n_m^a$  は単分子吸着量、p は相対圧を表す。p は吸着平衡にある吸着物質の圧力に対する吸着物質の飽和蒸気圧の比であるので、ここでは相対湿度(横軸)を用いた。また、実測値とラングミュア等温式(式(3))にて求めた値を比較したものを Fig.17 に示す。 $n^a$  は吸着量、 $n_m^a$  は単分子吸着量、K は吸着平衡定数、p は吸着平衡圧力を表す。試料は十分に水分に接して平衡状態にあると仮定して p は相対湿度を用いた。式(3)において  $n_m^a = 1.58$ 、 $K = 4.27 \times 10^{-2}$  として相対湿度を変化させて計算を行った。

$$\text{吸着量 } n^a = \frac{n_m^a K p}{(1 + K p)} \quad (3)$$

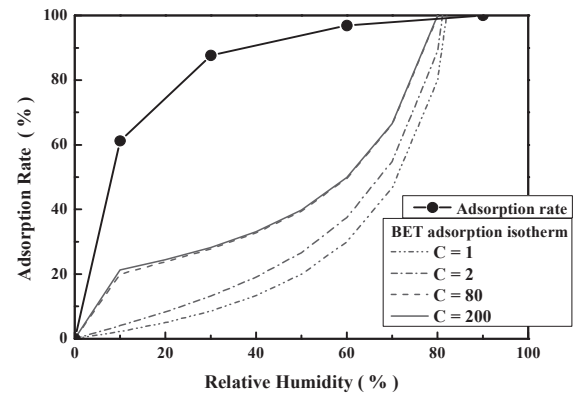


Fig.16 Comparison between measured values and BET adsorption isotherms.

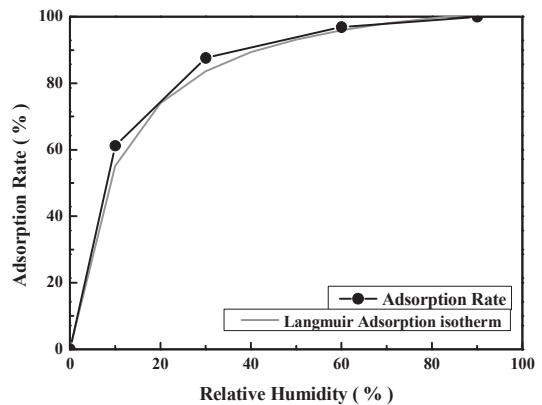


Fig.17 Comparison between measured values and Langmuir adsorption isotherm.

今回の実測値と BET 式とラングミュア等温式の結果を比較すると、分圧が増加したときの波長シフト量の増加が観察されず多分子層吸着の BET 式では実測値を説明することが難しい。単分子層吸着が起こるラングミュア等温式の吸着モデルと実測値を比較する(Fig.17)と類似する結果となった。従ってこの吸着は単分子層吸着とみなすことができ、孔径も水分子(分子径が 0.4nm 程度)の大きさ程度であることが予測される<sup>13,14)</sup>。このことは SEM 像で数 10nm の孔径の気孔が観察されない結果と一致する。しかし、真空にすることで水の離脱が素早く起こることから、ラングミュアモデルのような化学吸着層が 1 層あり、その上に数層程度水が物理吸着することが起こっているのではないかと考えられる。このことは従来、単分子層吸着のみと考えられてきた I 型モデルのようなマイクロ孔固体においても、吸着分子よりある程度大きなマイクロ孔(分子径の数倍程度)が存在する場合には、孔中に液体の水が存在しているが I 型モデルの特性を示すと言う現象と同じようなことが起きていると考えられる<sup>1),3),13),16)</sup>。また、イオンアシストの出力が高くなるとともに、波長シフト量は小さくなった。AFM で膜の表面粗さの測定を行ったが、表面粗さ・表面積が大きいとしても波長シフト量は小さかった。このことから膜への水分吸着は、膜表面ではなく膜内部への影響が考えられる<sup>9),16)</sup>。

EB および IAD 法で成膜した各サンプルの分光透過率の測定を行い、550nm 付近の透過率から屈折率を計算した。求めた屈折率から式(4)を用いて充填率を計算し Table 3 にまとめた<sup>15)</sup>。この時、粒界や気孔には水分(屈折率 1.33)が入っていると仮定し、バルクの屈折率にはアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> の屈折率を用いた。有用な光学薄膜の大部分の充填密度は 0.75~1.0 の範囲にあるとされている。

$$\begin{aligned} \text{充填密度 } P &= \frac{\text{薄膜全体の固体部分の体積}}{\text{孔を含む薄膜の総体積}} \\ &= \frac{\text{膜の屈折率} - 1.33}{\text{バルクの屈折率} - 1.33} \end{aligned} \quad (4)$$

Table 3 Packing density of the TiO<sub>2</sub> thin films.

| Condition<br>(Accelerating<br>voltage-Ion current) | Refractive<br>Index | Packing Density |
|----------------------------------------------------|---------------------|-----------------|
| EB (0V-0mA)                                        | 2.37                | 0.87            |
| IAD(350V-350mA)                                    | 2.44                | 0.94            |
| IAD(500V-500mA)                                    | 2.57                | 1.04            |
| IAD(700V-700mA)                                    | 2.66                | 1.12            |
| IAD(1000V-800mA)                                   | 2.65                | 1.11            |

Table 3 より、ルチル型とアナターゼ型の混晶構造の膜で 1.0 を超える充填密度の値となった。この要因として、透過率から求めた屈折率で充填率を算出した値では膜構造のモデルと無関係になってしまう為、アナターゼ型と

ルチル型の混晶である膜などに対しては、充填率が本来より見かけ上大きくなってしまったものと考えられる。算出した充填率から、充填率が高いほどシフト量は小さいということが確認できた。これは膜の充填密度が高いと吸着サイトが減少するためと考えられる。このことからラングミュア等温式に類似すると考えられる。そして、充填密度が大きいほど膜内部への水分の侵入がしにくくなるため、真空状態から大気を導入した際の波長シフトの速度に影響が出ることが考えられる。

## 5. まとめ

In-situ 測定により、TiO<sub>2</sub> 光学薄膜の波長シフトは様々な環境下で起きることが確認できた。TiO<sub>2</sub> 薄膜の波長シフトは湿った空気中で 1 秒以内に観察され、薄膜上の水の吸着は数秒で飽和することがわかった。IAD 法によって成膜された薄膜の波長シフトは、EB 法により成膜した薄膜に比べてそれほど大きな変化は確認できなかった。水分を吸着したサンプルは結晶構造(柱状構造)を有していたため、容易に脱着されたものと考えられる。分圧が増加すると飽和状態になることから、波長シフトは水の吸着モデルであるラングミュア等温式に従うと考えられるが、BET 式のモデルに影響を与えない程度の数層の水の吸着があるのではないかと考えられる。膜の充填密度と波長シフトとの相関が確認できたことにより、水分が膜の柱状構造の空間内に入っていく内部に影響を与え屈折率に変化をもたらしていると考えられる。

## 謝辞

サンプルを提供して頂きました(株)シンクロンおよび構造解析に協力して下さった、東海大学技術管理室の宮本氏に感謝致します。また、本研究は一般社団法人日本ファインセラミックス協会により策定した JIS 規格、「JIS. R. 1694 : 2012. ファインセラミックス薄膜の湿度環境下における分光透過率の測定方法」の基礎研究として行われ、様々な援助をいただいたことに感謝致します。

## 参考文献

- 1) H. A. Macleod and D. Richmond, "Moisture penetration patterns in thin films," Thin Solid Films 37, 163-169 (1976).
- 2) Q. Tang, K. Kikuchi, S. Ogura, and H. A. Macleod, "A mechanism of columnar microstructure growth in titanium oxide thin films deposited by ion-beam assisted deposition," J Vac. Sci. Technol. A17, 3379-3384 (1999).
- 3) S. Ogura and H.A. Macleod, "Water sorption phenomena in optical thin films," Thin Solid Films, 34, 371-375 (1976).
- 4) 清野 学, 酸化チタン-物性と応用技術-, 技報堂出版 (1991).
- 5) 吉田 弘之, 多孔質吸着材ハンドブック, フジ・テクノシステム (2005).
- 6) J. Schildt, A. Steudel, and H. Walther, "The variation of the transmission wavelength of interference filters by the

- influence of water vapour” *Journal de Physique* 28 C2/276-C2/279 (1967).
- 7) C. C. Lee, “Moisture adsorption and optical instability in thin film coatings,” Ph.D. Dissertation University of Arizona (1983).
- 8) D. Richmond, “Thin film narrow band optical filters,” Ph.D. Thesis Newcastle upon Tyne Polytechnic (1976).
- 9) 吉田 隆, 界面ハンドブック, エヌ・ティー・エス (2001).
- 10) 竹内 雍, 吸着分離-入門から操作設計まで-, 培風館 (2000).
- 11) 近藤 保, 界面化学, 三共出版 (1995).
- 12) 渡辺 信淳, 表面および界面, 共立出版 (1988).
- 13) 高松 敦, 吸湿による薄膜光学特性変化のダイナミクスと評価手法のISO化へ向けての取り組み, スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会 (SP部会) 第116回定例研究会予稿集 (2009).
- 14) R. Okuda, “Measurement of water adsorption on optical thin films,” *Optical Interference Coatings Proceedings*, ThD.10 (2013).
- 15) M. Harris, H. A. Macleod and S. Ogura, “The relationship between optical inhomogeneity and film structure,” *Thin Solid Films* 57, 173-178 (1979).
- 16) S. J. Greeg, “Surface chemistry of solids,” Chapman and Hall, London (1961).