

銀単結晶表面 (111)、(110)、および (100) 上の キセノン物理吸着層の成長と構造

自然科学研究科物理学専攻博士前期過程

99-141-009

戸坂 亜希

1. はじめに

原子的に平坦かつ均一な表面上に物理吸着した気体分子は擬二次元的に振る舞うことが知られている。吸着系と平衡状態にある気相の圧力が上昇したり、吸着系の温度が下がると吸着量は増し、ある条件で二次元凝縮を起こし、二次元の気相から二次元の固相へと相転移をおこす。グラファイト上の希ガスの系は、これまでに多くの研究が行われ、二次元の相図もほぼ明らかにされている。金属上の物理吸着系については、清浄表面を保つのが困難であることなどから、あまり研究はなされてこなかった。

本研究では Ag(111)、Ag(110) と Ag(100) に物理吸着する Xe 層について、偏光解析法と極微量電流低速電子線回折法を用い、層成長、吸着層の構造、および成長に伴う吸着層の構造変化を観察した。同じ Ag 下地で、表面原子の疎密の度合いや、原子配列の周期性の違いが、吸着層の構造や成長過程に与える影響について明らかにすることが目的である。

2. 実験装置

本研究で使用した実験装置は、偏光解析法と極微量電流低速電子線回折法 (XLEED) を同時に使用できる。さらに吸着相とまわりの気相との平衡状態を維持したままで観察できることも大きな特色の一つである。

偏光解析法は入射光と反射光の偏光状態の変化から表面の光学的性質を調べる手法である。パラメータ $\delta\Delta$ は吸着量に比例し、層成長の様子を観察することができる。非破壊であり、気相の圧力に制限がないことなどが特徴の一つである。XLEED は LEED の入射電子電流を 1pA 以下までおさえ、脱離等による試料の破壊を極力少なくした方法である。XLEED では回折像から、下地および吸着層の構造や、吸着層の原子間距離の変化、さらに下地 Ag(10) スポット強度変化から層成長の様子も観察することができる。

試料表面を清浄に保つため、実験は 1×10^{-8} Pa 以下の超高真空装置内で行った。原子的にきれいな Ag 下地を得るためにイオン衝撃と焼き鈍しをくり返した。それぞれの下地で、その結晶性を反映したきれいな XLEED 像を確認した。

3. 結果と考察

3-1. これまでの研究について

これまで我々は、Ag(111) に物理吸着する Xe 原子の成長と構造変化の様子を観察してきた。^{I, II} Ag(111) 上での Xe 層は、下地に対して不整合だが方位のそろった構造

I. S. Igarashi et. al. J. Vac. Sci. Tech. A16, (1998) 974.

II. 五十嵐慎一、戸坂亜希、平山孝人、荒川一郎 真空 43 (2000) 492

をとる。そして殆どバルクとみなせるくらい厚く成長したあとでもきれいな六方構造を保つことを確認した。また、一層目が形成された直後は、Xe の原子間距離はバルクでの値よりも大きい、層が成長するにつれて圧縮を起こし、二層目が形成される前にはバルクの値に達する過程を観察した。この圧縮については五十嵐^{III} が理論的に計算を行い、定性的な一致を得た。

3-2. Ag(110) 上での Xe 層の成長と構造変化

Ag(110) 上の Xe 層は、一層目が形成された直後、Fig. 1(c) に示すように、下地の畝に捕われた面心長方構造をとることを観察した。Fig. 1(a) および Fig. 1(b) に吸着等圧線と Xe 原子間距離の変化の様子を示した。吸着量が増すにつれ、畝に捕われていた Xe 層は、はじめ [001] 方向への圧縮をしめす。一層目のなかばで [001] 方向の Xe 原子間距離がバルクの値に達すると、その後 [110] への圧縮をはじめめる。二層目が形成される前には、六方構造をとるバルク Xe とほぼ同じ原子間距離となり、その後数百層以上の厚さまで成長した後も、きれいな六方構造を保ちながら成長する。

3-3. Xe/Ag(100) の構造

Ag(100) 上の Xe 層は六方格子をとる。Fig. 2 に XLEED 像を示した。Fig. 2(a) に示した構造は、Xe 格子の基本ベクトルが下地の [011] あるいは [0 $\bar{1}$ 1] に一致している構造である。これは下地のステップの方向が [011] と [0 $\bar{1}$ 1] にあるために、そのエッジを核として Xe 層が成長するためだと考えられる。

我々はこれとは他に、Fig. 2(b) のような XLEED 像も観察した。吸着層の基本ベクトルが下地の [010] と [001] に沿うような配列である。なぜこのような配列があらわれるのかということについて、温度や圧力に一定の条件があるのか、ステップエッジに核形成しない場合にあらわれるのか、あるいは基本ベクトルが [011] と [0 $\bar{1}$ 1] に沿う領域の境界部分なのかなどを原因として考え、現在検討中である。

また、Ag(111) および Ag(110) と同様に吸着層の原子間距離も観察した。その結果、一層目が形成された直後では Ag(100) 上の Xe 原子間距離はバルクの値よりも 3% 程度大きいという結果を得た。

3-4. Xe/Ag(111) と Xe/Ag(100) の吸着等圧線の同時測定

Xe/Ag(111) と Xe/Ag(100) の吸着等圧線の結果の一例を Fig. 3 に示す。圧力 1.1×10^{-5} Pa では、Xe/Ag(111) での一層目の凝縮は Xe/Ag(100) より 0.24K 高い温度で起こり、二層目の凝縮は実験誤差の範囲内で同時に起こることを観察した。吸着等圧線を観察する手段を逆にしても、同様な結果が得られることを確認した。Ag(100) 上では Ag(111) よりも低い温度で二次元凝縮を起こすという結果は、Ag(100) の方が下地の原子の密度が粗であるために、吸着原子間の誘起双極子モーメントが大きく、その結果反発相互作用が大きくなり、Ag(111) 上よりも低い温度にならないと凝縮がおこらないからと解釈できる。

また、二層目の凝縮では、Ag(111)、Ag(100) のいずれの上にも、既に一層 Xe 層が形成されているために、凝縮に温度差があらわれないと考えられる。実験結果は両方の下地の温度とまわりの気相の圧力といった成長の条件が、同じであった証拠になる。

一層目が形成される時の凝縮の二次元凝縮の温度差が、結晶面によって誘起される双極子の相互作用が異なる為だと仮定して、双極子モーメントの違いについて計算した。計算には二次元の van der Waals の状態方程式

$$\left(F + \frac{a_2}{A^2}\right)(A - b_2) = RT$$

を用いた。 F は二次元の圧力、 A は一分子が占有する面積、また a_2 、 b_2 は二次元での気体分子間の力と分子の大きさで決まるものである。結晶面による誘起双極子モーメントの違いは吸着分子間の相互作用のパラメータ a_2 に反映させた。Ag(111) での a_2 を $2.1 \times 10^{-39} \text{ Jm}^2$ と見積もると、Ag(111) と Ag(100) での a_2 の差は $6.3 \times 10^{-42} \text{ Jm}^2$ である。ここから誘起双極子モーメントの大きさを見積もると、Ag(111) 上での Xe 層の誘起双極子モーメントは $0.2 \text{ D}^{\text{IV}}$ であるのに対して、Ag(100) では 0.22 D となった。見積もった a_2 を用いて、さらに Maxwell の規則を使って凝縮がおきる条件を計算することで、凝縮の温度差をもとめ、実験結果と比較し考察を行う。

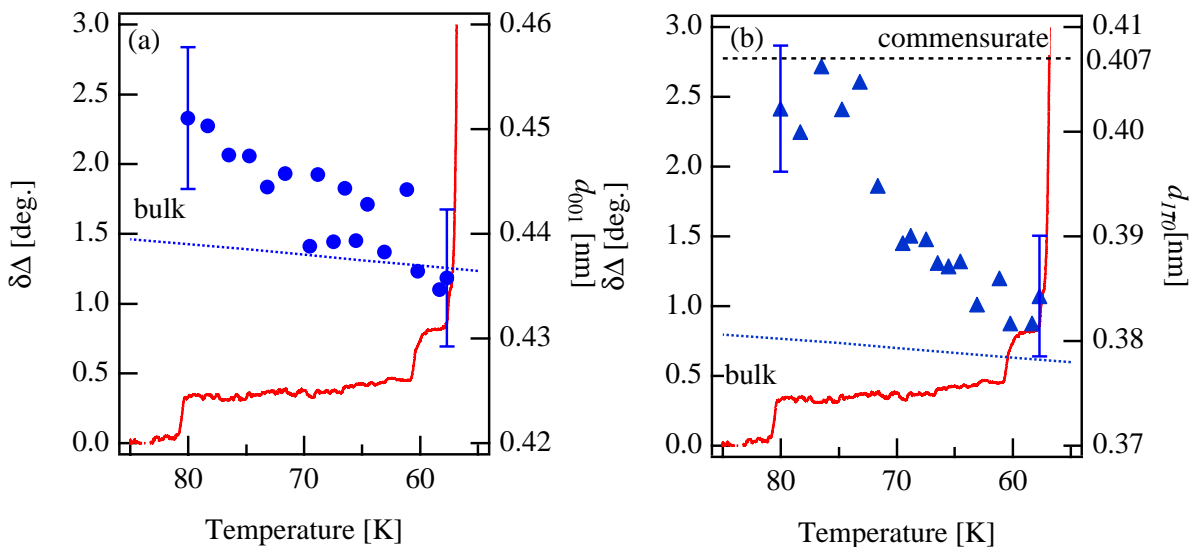
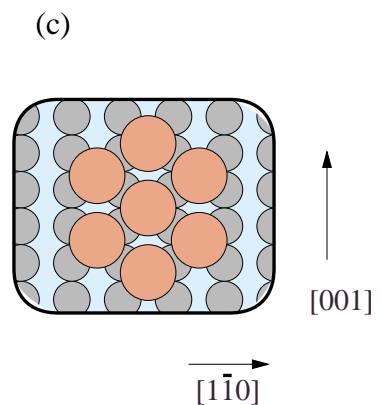


Fig. 1 圧力 $1.5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ における Xe/Ag(110) の吸着等圧線と (a)[001] 方向、(b)[110] 方向の Xe 原子間距離の変化と (c) 模式図。階段状の線は吸着等圧線をあらわす。Fig. 1(a)、(b) の左軸の $\delta\Delta$ は偏光解析法のパラメータで、吸着量に比例する。は [001] 方向の Xe 列の距離 (d_{001})、は [110] 方向の Xe 列の距離 (d_{110}) である。



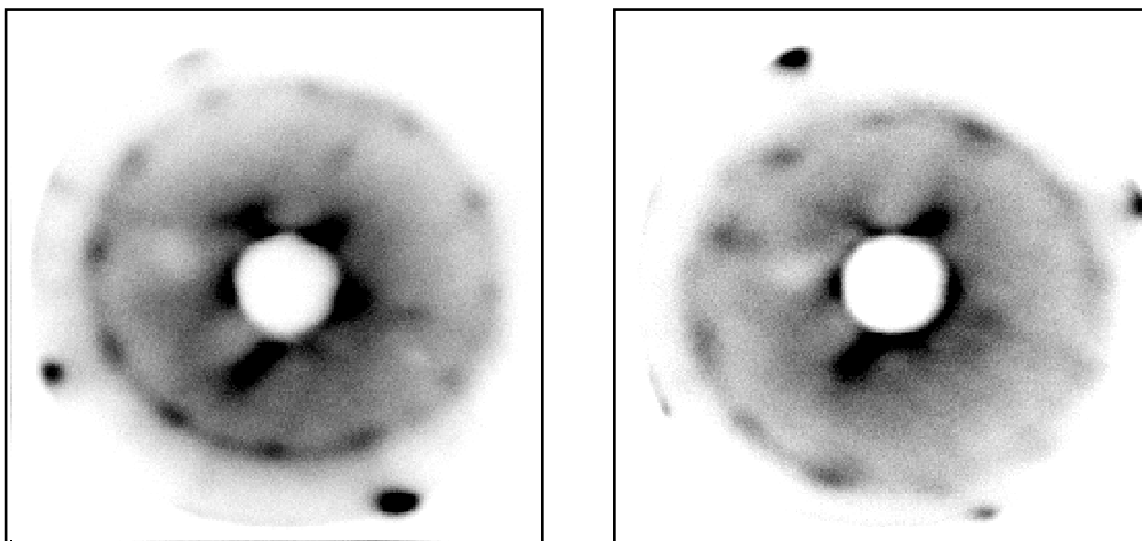


Fig. 2 Xe/Ag(100) の XLEED 像。(a) $E_i=64.7$ eV、 $T=77.5$ K、 $p=1.5 \times 10^{-5}$ Pa、
 (b) $E_i=60.4$ eV、 $T=78.1$ K、 $p=5.1 \times 10^{-6}$ Pa。外側の四回対称のスポットは Ag に、内側の十二回対称のスポットは Xe によるもの。

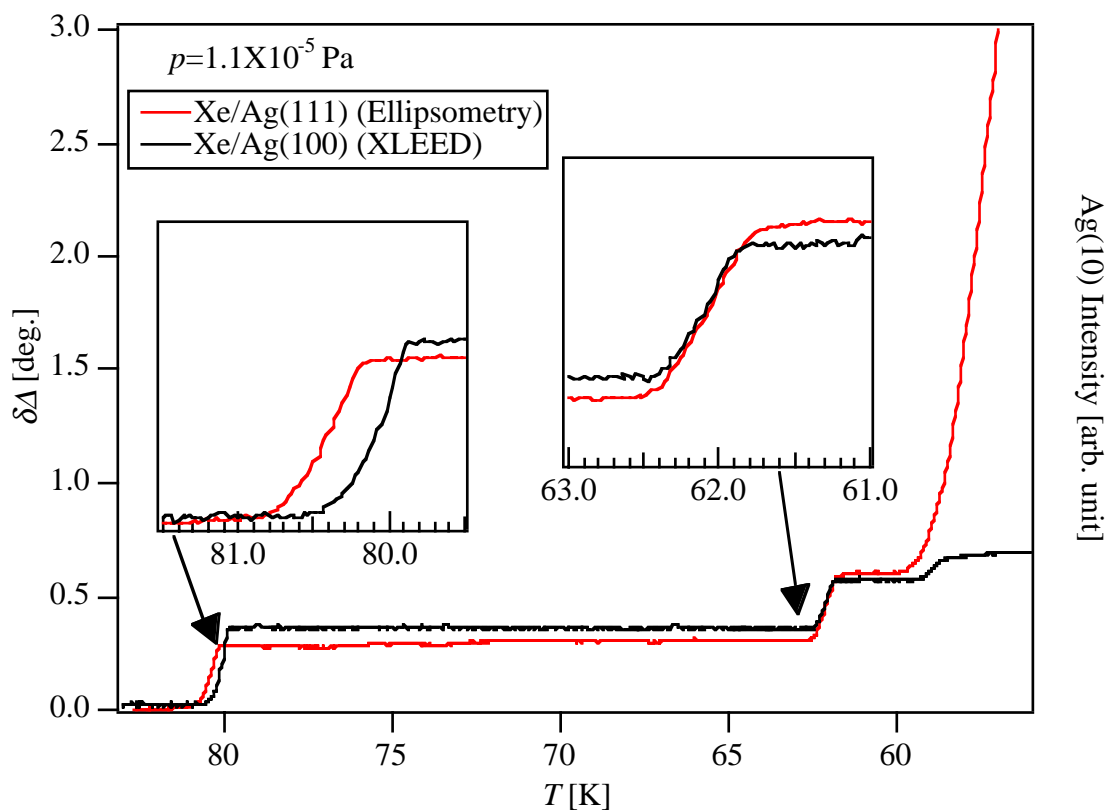


Fig. 3 Xe/Ag(111) と Xe/Ag(100) の吸着等圧線。