銀単結晶表面上の Kr と Xe の吸着と脱離のヒステリシス*

浜田 望^{*1}・本 修一^{*1}・中澤 淳^{*1}
三浦 崇^{*1}・荒川 一郎^{*1}

Adsorption-desorption Hysteresis of Kr and Xe on the Surface of an Ag Single Crystal

Nozomu HAMADA, Shuichi MOTO, Jun NAKAZAWA,
Takashi MIURA and Ichiro ARAKAWA

^{*2}Department of Physics, Gakushuin University, Mejiro 1-5-1, Toshima-ku, Tokyo 171-8588

(Received January 7, 2008, Accepted June 7, 2008)

The isotherms and the isobars of krypton and xenon physisorbed on a silver single crystal surface were investigated by ellipsometric observation of the amount of adsorption. It was found that they showed a hysteresis in an adsorption-desorption loop for both the first and the second layer condensations. Careful examination of the effect of instability of an equilibrium pressure and a substrate temperature during the measurement revealed that they were not responsible for hysteresis. The observed hysteresis is very likely to be intrinsic one though its origin and mechanism are unknown.

1. はじめに

原子的に平坦かつ均一な表面に物理吸着した気体分子は擬二次元的に振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の上昇、あるいは吸着系の温度の低下により吸着量は増加し、二次元の気相から二次元の液相または固相への二次元凝縮が起こる。銀単結晶上の希ガスの系の吸着等圧線は温度の低下に対して階段状に吸着量が増加し、最終的に数百層程度までエピタキシャル成長することが知られている^{1,2)}。

本実験では、銀単結晶表面上の Kr および Xe の吸着経路と脱離経路の間に現れるヒステリシスを観察した。等圧実験は圧力一定の下で吸着平衡状態を保ちつつ銀表面の温度を徐々に変え、等温実験は下地温度一定の下で吸着平衡状態を保ちつつ、三次元気相の圧力を徐々に変え、それぞれ偏光解析法で吸着量を測定し、希ガスの吸着と脱離の過程を観察した。本研究の目的は、金属単結晶表面上の希ガスの吸着・脱離において、本質的なヒステリシスが存在するか否かを実験的に明らかにすることである。吸着等圧線に現れる吸着経路と脱離経路の間の温度差の原因としては、実験中の気体圧力の変動が考えられる。また、吸着等温線の吸着経路と脱離経路の圧力差の原因として、下地表面の温度変化が考えられる。この実験では、装置に起因する圧力変動や温度変動から予想される見かけのヒステリシスより、測定されたヒステリシスの方が有意に大きいことを示す。

2. 実験装置

実験装置およびその特徴の詳細は既に報告した³⁾。ここではそれらの要点だけ述べる。純度99.999%以上の銀単結晶の(111)面を下地試料として用いた。その面方位の精度は0.25°以下である。試料ホルダーは、ヘリウムガスフロー型

のクライオスタットで冷却し、熱電対で温度を測定した。銀表面は、イオン衝撃(1 keV, 5~8 μ A, 2 min)とアニール(900 K, 3 hours)を、実験と実験の間は4回、大気開放後やベーク後は12回繰り返して清浄化した。この実験で用いた希ガスの純度は99.999%以上である。

3. 実験結果

3.1 Kr/Ag(111)

偏光解析法から得られた Kr の吸着等圧線の一例を Fig. 1 に示す。銀表面温度を56.5 K から徐々に下げ、43.5 K で2層目が完成してから温度を再び上げ、吸着・脱離両方向で等圧線を測定した。この実験中の圧力の平均値と変動の標準偏差は $(7.2 \pm 0.8) \times 10^{-6}$ Pa である。吸着等圧線の $\delta\Delta$ が垂直に立ち上がっている部分は Kr の1層の凝縮を、垂直に下がっている部分は1層の気化を示している。1層目および2層目にヒステリシスが現れた。複数の吸着等圧線の測定から得られた Kr/Ag(111)の吸着等量線を Fig. 2 に示す。ここでは吸着(凝縮)経路で1層目と2層目が立ち上がる温度を

Fig. 1 The adsorption isobars of Kr/Ag(111) at the pressure fluctuation of $(7.2 \pm 0.8) \times 10^{-6}$ Pa. Vertical rise and fall around 55 K are the first layer condensation and evaporation, respectively. Those around 44 K are the second layer ones.

* 2007年11月15日 第48回真空に関する連合講演会において発表

^{*1} 学習院大学理学部 (〒171-8588 東京都豊島区目白 1-5-1)

取っている．それぞれの等量線は，
1層目は，

$$\log_{10} p [\text{Pa}] = -\frac{644.2}{T_1 [\text{K}]} + 7.93$$

2層目は，

$$\log_{10} p [\text{Pa}] = -\frac{532.1}{T_2 [\text{K}]} + 7.98$$

という式で表せる．この関係式を基に実際に観察される実験中の圧力変動により，二次元凝縮が起こる，あるいは解消する温度にどの程度の幅が生じる可能性があるかを計算する．実験中に測定された圧力変動の標準偏差が σ であったとして，ここでは条件を厳しくするため，平均値の上下 2σ の変動を想定して凝縮温度の示し得る幅を計算した．結果を **Fig. 3** に示す．広い圧力範囲で1層目，2層目とも実験で得られた温度差が，予想される温度幅（誤差）よりも有意に大きいことが分かった．

3.2 Xe/Ag(111)

Ag(111)面上へのXeの吸着，脱離についてもKrと同様の実験，解析を行った．吸着経路に二次元凝縮が現れる温度と，脱離経路で各層が蒸発する温度の間の実際に測定された

Fig. 2 The adsorption isoster of Kr/Ag(111) for the first (left) and the second (right) layer condensation on the adsorption path.

Fig. 3 Temperature differences between adsorption and desorption paths in the isobar of Kr/Ag(111) for the first (●) and the second (▲) layers. Temperature differences expected from the pressure fluctuation as large as 2σ were plotted by open symbols for the first (○) and the second (△) layers.

差と実験中の 2σ の圧力変動から予想されるそれぞれの温度幅を **Fig. 4** に示す．1層目の 10^{-4} Pa 以上の圧力範囲では，実験で得られた温度差が予想される誤差と同じ程度になる結果となった．また1層目の 10^{-4} Pa 以下の圧力範囲および2層目の3桁を超える広い圧力範囲で，測定した温度差が予想した誤差よりも有意に大きいことが分かった．

Xe/Ag(111)の吸着等温線に現れるヒステリシスについても数値的な解析を行った．1層目の吸着等温線を **Fig. 5** に示す．1層目は下地温度80 Kから90 Kまで，2層目は下地温度59 Kから66 Kまで，それぞれ1 K間隔で実験を行った．温度変動は ± 0.1 K 以下である．1層目，2層目とも測定した下地の温度範囲でヒステリシスが観測された．

前節のKr/Ag(111)と同様に，ここではこれらの吸着等温線の凝縮経路の立ち上がりの位置（圧力）から吸着等量線を再構成すると，

1層目は，

$$\log_{10} p [\text{Pa}] = -\frac{977.1}{T_1 [\text{K}]} + 8.00$$

Fig. 4 Temperature differences between adsorption and desorption paths in the isobar of Xe/Ag(111) for the first (●) and the second (■) layers. Temperature differences expected from the pressure fluctuation as large as 2σ were plotted by open symbols for the first (○) and the second (□) layers.

Fig. 5 Hysteresis in the adsorption isotherms for the first layer of Xe/Ag(111) at substrate temperatures between 80 K and 90 K taken at intervals of 1 K. The temperature fluctuation was less than 0.1 K.

Fig. 6 Pressure difference between adsorption and desorption paths in the adsorption isotherms of Xe/Ag(111), for the first layer (●) and the second layer (+). Maximum pressure differences expected from the temperature fluctuation as large as 0.1 K are shown by a solid line for the first layer and a dashed line for the second layers.

2層目は,

$$\log_{10} p [\text{Pa}] = -\frac{774.0}{T_2 [\text{K}]} + 8.69$$

となる。これらの関係式を基に、温度変動として $\pm 0.1 \text{ K}$ を想定したとき、二次元凝縮が現れる、あるいは消失する三次元の気相圧力にどの程度の幅が生ずるかを計算した結果を観測された圧力差とともに **Fig. 6** に示す。1層目の下地温度 89 K, 90 K においては、実験で得られた圧力差は予想される誤差と同程度となり、真のヒステリシスか否かを判断できない。1層目については下地温度 80~88 K, 2層目については下地温度 59~66 K で観測されたヒステリシスの圧力差は、下地の温度変動によって予想される誤差よりも有意に大きいことが分かった。

4. 考察とまとめ

銀表面上の Kr および Xe の吸着と脱離の間に現れるヒステリシスを観測した。Kr/Ag(111)の吸着等圧線では、1層目、2層目ともに $4 \times 10^{-7} \text{ Pa} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の圧力範囲でヒステリシスが観測された。Xe/Ag(111)の吸着等圧線では、1層目は $4 \times 10^{-7} \text{ Pa} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, 2層目は $4 \times 10^{-7} \text{ Pa} \sim 4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の圧力範囲で、吸着等温線では、1層目は 80~88 K, 2層目は 58~66 K の下地温度範囲でヒステリシスが確認された。これらのヒステリシスに現れる温度差・圧力差は、それぞれ圧力変動や温度変動から発生したものではないことが確認できた。Xe/Ag(111)の等圧実験では 10^{-4} Pa 以上の平衡圧力で、等温実験では 89 K 以上の下地温度で、ヒステリシスで観測される温度差・圧力差は、予想される誤差と同程度となり、これが本質的なヒステリシスであるか否かは現段階では結論できない。しかし圧力および温度変動の見

Table 1 Comparison between the lateral cohesive energy with the heat of adsorption of Xe/Ag (111) for the first and the second layers. For the first layer, the lateral cohesive energy for Xe molecules adsorbed on Ag (111) is calculated from the sum of the Lennard-Jones (12, 6) potential, the interaction between dipoles induced by the substrate, and the McLachlan interaction, which accounts for a substrate-mediated three-body interaction. For the second layer, the lateral cohesive energies for Xe molecules is calculated solely from the Lennard-Jones (12, 6) potential.

	lateral cohesive energies [meV/molecule]	heats of adsorption [meV/molecule]
first layer	54.4	194
second layer	67.6	154

積もりは実験開始時から終了時に渡る値から求めたので、グラフの垂直部分が現れる短い時間では、変動による誤差はもっと小さいと考えられる。これらより、温度・圧力変動が原因で、吸着等圧線の吸着経路と脱離経路の間に見かけのヒステリシスが現れるのではなく、吸着と脱離の間に生ずる本質的なヒステリシスである可能性が高い。

ヒステリシスが発生した原因の一つとして核形成の過程が考えられる。表面に物質を結晶成長させる場合、表面積あるいは周縁長の小さい核は、それらの大きな核に比べて蒸発しやすいため、表面で 2 次元結晶成長を進めるためにはある程度の過飽和状態が必要となる可能性が考えられる。しかし、金属表面上の希ガスの物理吸着層では、下地-吸着層間の引力相互作用は、吸着層間の引力相互作用よりも大きい。

Table 1 に、Fig. 2 の吸着等量線より求めた等量吸着熱、および Igarashi ら^{3,4)} が求めた 1 層目および 2 層目の Xe の二次元凝集エネルギーを示す。1 層目の Xe 原子間の相互作用は、Lennard-Jones (12, 6) ポテンシャル、双極子間の斥力ポテンシャル、McLachlan 相互作用の和である。2 層目の相互作用は、Lennard-Jones (12, 6) ポテンシャルのみを考慮した。これらを比較すると Xe/Ag(111)では、吸着熱は凝縮エネルギーの 1 層目では約 3.5 倍、2 層目では約 2 倍である。このような状況では、表面あるいは表面上のステップが形成核の役を果たすので上記のように均一核形成に伴う過飽和状態は考えにくい。本実験で観察されたヒステリシスの発生機構の解明は、今後の課題である。

〔文 献〕

- 1) A. Tosaka and I. Arakawa: Surf. Sci., **600** (2006) 1071.
- 2) J. Unguris, L. W. Bruch, E. R. Moog and M. B. Webb: Surf. Sci., **109** (1981) 522.
- 3) S. Igarashi, A. Tosaka, T. Hirayama and I. Arakawa: Langmuir, **19** (2003) 4627.
- 4) S. Igarashi: dissertation, Gakushuin University (1999).