

金属表面の構造と相転移

梶 原 浩

東京大学物性研究所 〒106 東京都港区六本木 7-22-1

(1988年9月13日 受理)

Structure and Phase Transition of Metal Surfaces

Hiroshi TOCHIHARA

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo
Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

(Received September 13, 1988)

Recent exciting experimental studies on the structures and phase transitions of metal surfaces are presented in this review. Atom-resolved images are shown with techniques of Scanning Tunneling Microscopy and Transmission Electron Microscopy. The natures of structural phase transitions at surfaces are discussed referring to those of bulk metals.

1. はじめに

固体表面の研究にとって、金属表面は半導体、絶縁体と並んで、3大対象である。金属の表面は、バルクとどのように異なっているか。半導体、絶縁体と比較して特徴的なことは何か。ここでは、上記の点に注目しつつ、最近の最先端の研究を紹介する。

2. 表面構造

単結晶表面の構造を調べるには、バルク結晶の場合のX線回折法などのように、逆格子の情報から表面構造を決定する回折法、例えば低速電子回折 (LEED) と、走査型トンネル顕微鏡 (STM) やイオン散乱分光法などのように実格子の情報を直接的に得る方法とがある。以上の方法は、原子の位置を議論できるだけの分解能がある。その他に、原子的スケールの分解能はないがドメインやステップを見ることが出来る反射電子顕微鏡やマイクロプローブ電子回折があり、その特徴を活かした研究がなされている。ここでは、“目で見ることできた”表面についてまず紹介し、その後で金属表面構造の特徴について述べる。

2.1 原子的スケールでの観察

1) STM

まるで見てきたようにすばらしい Si (111) 7×7 の

STM 像に代表されるように、STM は Si, Ge, GaAs などの共有結合性半導体表面においてはなばなしい成果を上げてきた。Si などの原子像がはっきりと分解できた。それに対して金属表面の STM の報告は少なく、原子像をはっきりと分解したものはほとんどない。その理由は、金属表面では原子 1 個 1 個のうねり (corrugation) が小さく、ほとんど平らな平面のようにになっているせいだと考えられている。従って、fcc 金属の (111) 面などのように稠密につまっている面よりも、(110) 面あるいは、原子が大きく変位している超構造表面などの方が、より見える可能性が高い。事実 Au (110) 2×1 , Ni (110) 5×2 などで原子像が観察されている。

ここでは、後者¹⁾について述べるが、実はこの Ni (110) 5×2 表面は清浄表面ではない。室温で水素を吸着させたときに得られる超構造である。この場合、水素吸着に伴って表面の Ni 原子が変位して 5×2 という表面構造を形成したのである。Fig. 1(a) が STM 像であり、白線で囲まれた部分が 5×2 の単位網目である。その表面を上から見た模式図は Fig. 1(c) のようになっている。清浄表面は、Fig. 1(b) のように 1×1 構造である。 5×2 構造では、表面の Ni 原子は $\langle 001 \rangle$ 方向に $0.5 \text{ \AA}$ 変位してダイマーをつくり、 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向の隣のダイマーとで、1 辺 $2.5 \text{ \AA}$ のほぼ正方形のクラスター (テトラマー) をつくっている。Fig. 1(a) ではこの

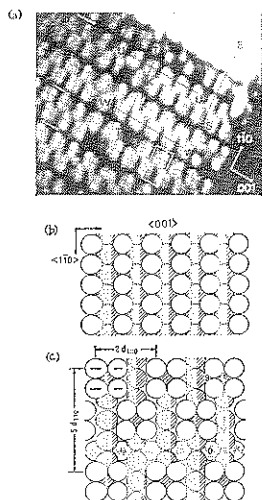


Fig. 1 (a) $120 \times 90\text{-}\text{\AA}^2$ topograph of Ni(110)-H(5 $\times$ 2) reconstruction.¹⁾ A unit cell of the reconstruction is shown. Antiphase boundaries are indicated by arrows. Schematic of surface structure for (b) unreconstructed Ni(110)-(1 $\times$ 1) and (c) Ni(110)-H(5 $\times$ 2), where open circles represent the first-layer Ni atoms, shaded circles the second layer, and dotted circles the third layer.

4個の原子がよく分解されて見えているが、STMのチップがよくないと1つの塊にしか見えない。 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向の5番目のNi原子列($\langle 001 \rangle$ 方向)は、表面から消失していることがFig. 1(a)からわかる。なお、吸着水素原子はSTM像では見えていない。

2) TEM

次に透過電子顕微鏡(TEM)で見たAu(110)表面について述べる²⁾。Fig. 2(a)に示したような配置で(プロファイル法)観察すると表面の情報を得ることができる。薄いサンプルの透過像は、Fig. 2(b)のように観察される。入射電子線と平行な方向の原子配列が黒い丸として観察され、サンプルの端である表面原子配列も観察することができる。Fig. 2(b)において2 $\times$ 1と書かれた部分では、表面第1層の原子が1列おきになくなっているのが見てとれる。Au(110)表面は、LEEDによると2 $\times$ 1の超構造をとることが知られていた。その構造モデルとしていくつか提案されていたが、上記の電顕像は“消えた原子列(missing row)”構造(Fig. 2(c)参照)が正しいことを示している。なお、STMによっても確認されている。

2.2 ステップなどの少しマクロな構造の観察

ここでは、表面構造を決めるほどの分解能はないが、ステップなどのややマクロな構造について、目で見てみ

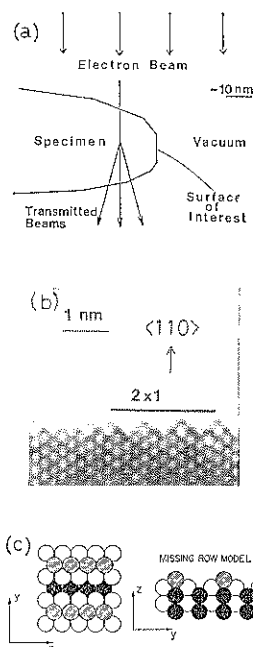


Fig. 2 (a) Diagram to illustrate the geometry of the profile imaging technique; (b) area of gold(110) surface which locally shows the 2 $\times$ 1 missing row structure²⁾; (c) top view (left side) and side view (right side) of a hard-sphere representation of the missing row model for Au(110)-(2 $\times$ 1).

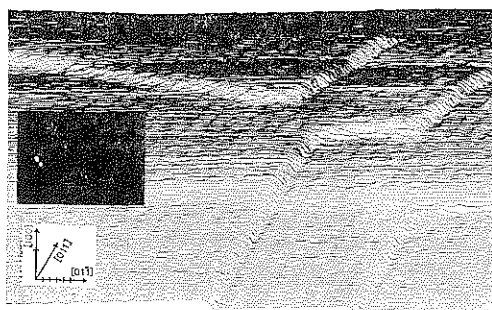


Fig. 3 STM picture of a clean reconstructed Au(100) surface with monoatomic steps. Divisions on the crystal axes are 5 $\text{\AA}$, with approximately 1.5 $\text{\AA}$ from scan to scan³⁾.

よう。Fig. 3はAu(100)表面のSTM像である³⁾。Au(100)はc(26 $\times$ 68)*の超構造である。原子構造の情報が含まれているようであるが、ここでは明瞭に見えるステップに注目しよう。1原子層のステップである。

* 原論文では1 $\times$ 5となっているが、ここでは正確な表示を用いる。

表面の垂直方向の分解能は水平方向よりも約 10 倍良い。ステップの走っている方向は $\langle 011 \rangle$ と $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ であり、対称性の高い方向である。Fig. 3 の中に示されたスケールは $5 \text{ \AA}$ 刻みなで、テラスの幅は $\langle 01\bar{1} \rangle$ 方向で $100 \text{ \AA}$ 以上あることになる。

2.3 金属表面構造の特徴

ここでは、金属表面の原子の構造の特徴をまとめてみよう。共有結合性半導体である Si や Ge の表面では、結合の組み換えや結合次数の増加が起こっていて、バルクの結晶から期待される構造とは異なっている。このような表面原子の再配列を再構成 (reconstruction) と呼ぶ。表面に“切れた結合”が高い密度で存在するのは、エネルギー的に不安定であり、それを解消しようとしてダイマーなどを形成することにより“切れた結合”を非常に巧妙に処理している。

金属結晶の表面においては、“切れた結合”という局所的な概念よりも、伝導電子の再配列によるスムージング効果が重要と考えられている。そのため、表面構造の特徴は再構成よりも緩和 (relaxation) にある。緩和というのは、表面第 1 層と第 2 層との間の距離 d_{12} がバルクの値からずれる現象である。金属表面では、 d_{12} はバルクの値に比べて小さいのが一般的である。定性的には次のように考えられている⁹⁾。表面が生じたことによって Fig. 4 において+で示された破線の部分の電子は、スムージング効果によって-で示された部分に移動する。その結果、正負の電荷の中心を一致させるべく、表面第 1 層のイオン核がバルク側へ動くことになる。このように考えると、より凸凹した表面ほど、縮みが大きくなると予想されるが、実際にそのようなになっている。例えば bcc の Fe の場合、稠密面の $\{110\}$ では緩和はほとんど起こっていないのに対して、 $\{111\}$ では 15%, $\{210\}$ では 22% もバルクに比べて縮んでいることが、LEED の強度解析からわかっている⁹⁾。なお、第 2 層と第 3 層の間は逆に伸張している場合が多い。

再構成した表面も少ないながら存在する。それらは次の 3 つのグループに分けられる。(a) Ir, Pt, Au の $\{110\}$ 面: 2×1 の再構成; (b) Ir, Pt, Au の $\{100\}$ 面: 複雑な長周期構造; (c) W, Mo の $\{100\}$ 面: 低温で $c(2 \times 2)$ 。(その他に Au $\{111\}$ で $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ という再構

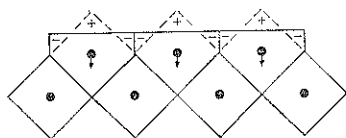


Fig. 4 Electron smoothing at a metal surface.

成がある。)既に (a) については紹介している。(b), (c)についても後で紹介するのでここでは詳しく述べない。Mo $\{100\}$, Au $\{100\}$ を除き、再構成表面の構造はかなり明らかになってきているが、なぜこのような再構成を限られた種類の金属表面上で起こすのかについては、まだよくわかっていない。それぞれの系でその起因についてのいろいろな説があるが、最近の田中の説は興味深い¹⁰⁾。(a)と(b)に関してであるが、表面に現れる再構成構造は、単に成長している表面を見ているのではないかということである。つまり、表面の清浄化に伴うアニーリングによって、表面の原子が動き、成長し易い面に変化することである。fcc の $\{100\}$ 面の上には $\{111\}$ 面が、 $\{110\}$ 面の上には $\{100\}$ 面が成長すれば、観測されている超構造が現われることを理解することは可能に見える。

3. 表面相転移

3.1 構造相転移

バルクの結晶においては、例えば鉄の単結晶は温度の上昇と共に、 10°C で bcc の α 相から fcc の γ 相へ、さらに 1390°C で bcc の δ 相へというように可逆的に構造相転移を起こすことが知られている。バルクで見られるこのような構造変化に伴う相転移は、表面において観察されているだろうか。半導体の Si $\{111\}$ 表面では、へき開面は 2×1 構造であり、その表面を 400°C 位に加熱すると 7×7 構造になり、さらに約 860°C 以上では 1×1 構造になることが知られている。 $2 \times 1 \rightarrow 7 \times 7$ は不可逆的であり、準安定・安定転移とも呼ぶべきものである。 $7 \times 7 \rightleftharpoons 1 \times 1$ は可逆的であるが、秩序・無秩序転移である。上記のバルクの構造相転移に対応するものは、まだ観察されていない。上記の点に注目して次の二つの構造相転移について紹介する。

1) W $\{100\}$ $1 \times 1 \rightleftharpoons c(2 \times 2)$

W $\{100\}$ 面は室温以上では 1×1 の LEED 像を与えるのに対して、室温以下では $c(2 \times 2)$ になる。厳密に言えば対称性は $p2mg$ である。温度に対して可逆的である。この表面構造変化については、局所表面構造が実際に変化するという考え方が強かった。すなわち、 1×1 構造は表面再構成を起こしていない状態であり、 $c(2 \times 2)$ は局所的な表面原子の変位に伴い、表面再構成を起こしているという考え方である。 $c(2 \times 2)$ 構造に関しては、D be と King らの提出した $\langle 011 \rangle$ 方位に原子が変位したジグザグモデル (Fig. 5 参照) が受け入れられている¹¹⁾。温度が下がると、なんらかの原因により W 原子は変位を起こすことになる。従って、バルク結晶にみられた構造相転移と同様なものが、W $\{100\}$ 表面でも起こ

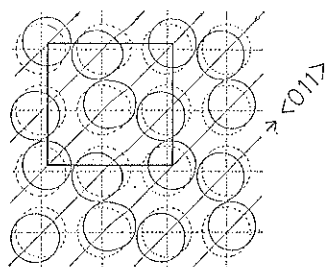


Fig. 5 Models for W(100)-c(2×2). Dashed and solid-line circles represent surface atoms before and after reconstruction, respectively. The c(2×2) unit mesh is indicated by the solid-line square.

っていることになる。Fig. 5 からわかるように表面単位格子の対称性は、室温での 4 回対称から、低温での 2 回対称へと低下していて、ヤーン・テラー効果によるものと考えられている。精密な電子状態の計算も行われている。表面第 1 層の局所状態密度は、1×1 構造ではフェルミ準位近傍に存在するのに対して、c(2×2) では、結合・反結合状態に分裂している。フェルミ準位から低エネルギー側に安定化した結合状態によって、全エネルギーが減少していることが示された⁹⁾。

このような構造相転移の抽象に対して、最近、異論が出されている。相転移は、局所構造が変化するものではなく、局所的にはジグザグ構造が温度によらず存在していて、温度の変化に伴い無秩序・秩序転移するというものである。当然ながら低温相が秩序構造である。この考えを支持するのは、現在のところ低速電子回折の解析⁹⁾のみであるが、その他の手段で再検討が加えられつつある。

2) Ir (100) 1×1→1×5

Ir, Pt, Au の (100) 表面は、通常の洗浄法では、1×1 構造ではなく、それぞれ 1×5, 5×20, c(26×68) といった複雑な構造を示す。表面を化学反応により洗浄すると 1×1 構造をつくることができる。1×1 構造は準安定状態で、再構成していない表面であり、バルクの構造がほとんどそのまま表面に現れている。1×1 構造は昇温により、上に述べたような複雑な再構成表面に変化するが、非可逆的である。準安定状態 (1×1) がエネルギー障壁 ΔE を熱的に乗り越えて、安定状態である複雑な再構成構造に変化したと考えられる。

ここでは Ir(100) の場合について述べる。Ir(100) 1×5 の表面構造は Fig. 6 に示すものが LEED 強度解析から支持されている。表面第 1 層の原子は hcp 構造を構成している。第 2 層が正方格子のため hcp であ

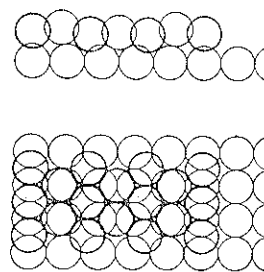


Fig. 6 Quasi-hexagonal model for Ir(100) (1×5). Side view, parallel to the surface, is shown at top. View from top is shown at bottom. Thick circles represent atoms closer to the viewer than thin circles.

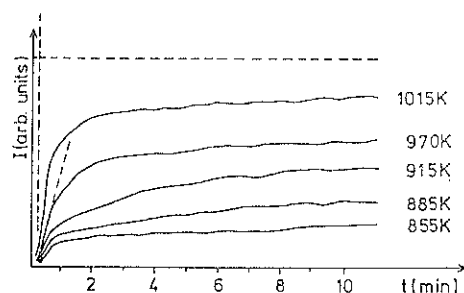


Fig. 7 Development of superstructure spot intensities with time for different temperatures. The influence of the Debye-Waller factor is eliminated. The horizontal dashed line gives the equilibrium intensity resulting after a flash to or above 1300 K. The vertical dashed line indicates the time after which the temperatures given are reached¹⁰⁾.

る第 1 層は凸凹構造になっている。1×1 から 1×5 への構造変化の過程が LEED によって詳しく調べられた¹⁰⁾。サンプルの温度を急激に上昇させてそのまま一定温度に保って、出現する 1/5 次のスポットの強度の時間変化を Fig. 7 に示す。時間とともに強度が増加するのが見られ、表面の原子が動いて新しい規則配列に変化していることがわかる。またストリークも初期に現れることから、Fig. 8 のような段階を経て 1×1 から 1×5 へと変化が起こったと結論づけられている。Fig. 8(a) は 1×1 であり、表面第 1 層の単位網目が示されている。温度が上昇すると、Fig. 8(b) のように、図において横方向の原子列が互いに横方向にずれる。さらに温度が上がると縦方向にも変位して、Fig. 8(c) のような hcp 構造ができるというメカニズムである。また Fig. 7 の温度依存性から ΔE は 0.88 eV と見積られた。この転

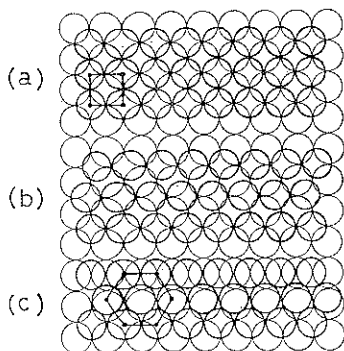


Fig. 8 Real space model of the transition starting at the 1×1 phase (a), with an intermediate state of disordered rows (b), and ending in a hexagonal close-packed structure (c). First and second layer atoms are given by heavy and thin lines, respectively¹⁰⁾.

移は準安定・安定転移である。

3.2 表面融解

相転移現象の中で最も身近なものは凝固と融解である。また、過冷却は起こるがスーパーヒーティングは起こらないということも知られている。しかし、これらの現象について原子レベルでの理解はまだ十分には進んでいない。融解についていえば、温度上昇に伴って原子振動の振幅が最近接原子間距離の10%になれば融解が起こるというリンデマン則がある。また、表面の原子はバルクに比べて大きな振幅を持つこともすでに常識になっており、従ってバルクの融点 (T_M) より低い温度で、表面は融解することが期待される。またスーパーヒーティングが観測されないこともうなづける。最近の固体表面研究の進歩に伴い、金属表面の融解について原子レベルでの研究が行われるようになった。ここでは、中速イオン散乱分光 (MEIS) を用いた Pd(110) 表面融解の研究を紹介する¹¹⁾。

MEIS で表面融解を調べることが可能である理由は、Fig. 9 を参照することにより理解できる。Fig. 9(a) は結晶表面にイオン線が入射した場合である。表面第1層の原子によってできる影のため、第2層以下の原子は入射イオンと衝突しない (シャドーイング)。実際は熱振動のため衝突する場合も少ないながらも。しかし、Fig. 9(a) のような角度に検出器を置けば、衝突したとしても、検出されないことになる (ブロッッキング)。このようなシャドーイング・ブロッッキングの条件に実験装置を設定すれば、表面第1層の原子を敏感に検出できるようになる。その時に得られた散乱イオンのエネルギースペクトルがその下に示されている。シャープなピーク

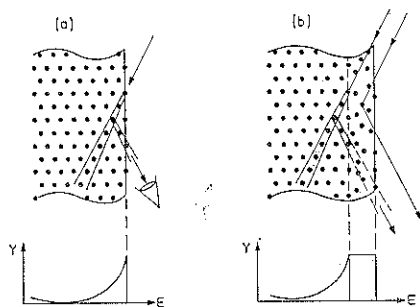


Fig. 9 Schematic representation of energy spectra for (a) a well-ordered crystal surface, and (b) a crystal covered by a disordered surface layer. Shadowing and blocking effects are indicated¹¹⁾.

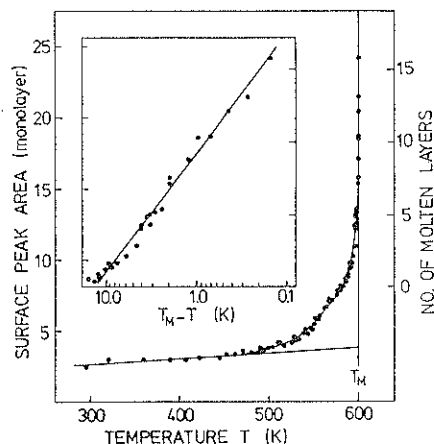


Fig. 10 Calibrated surface-peak area as a function of temperature. The vertical line indicates the bulk melting point T_M . The inset is an expanded view of the highest 20-K interval, on a logarithmic temperature scale¹¹⁾.

が表面第1層の原子から散乱してきたイオンである。一方、表面が数層にわたって融解しているとなると、Fig. 9 (b) に示されているように、融解層の原子はすべて衝突することになり、図のようなブロードなスペクトルが得られる。Frenken らは、97.5 KeV の H^+ ビームを用いて、精密な温度制御のもとに Pb(110) の融解について上記の条件で調べた。結果は、Fig. 10 に示されているように、 T_M 以下の温度で、例えば T_M の 20°C 以下で10層が融解していることを見いだした。可逆的であり、連続的に変化している。450 K で既に部分的に第1層の原子位置が乱れてきているのが、図の実線からのずれが現れていることによりわかる。その実線は、表面原子の振幅をバルクに比べて大きくしたときのシミュ

レーションの結果である。このように、鉛は表面から融解し、それがバルクに向かって進行することが、実験的に確認された。

4. おわりに

金属表面の構造と相転移の最近の興味深い実験について紹介した。構造決定について言えば、非常に複雑な長周期の超構造以外は、かなり正確に求められるようになってきている。これからは、特殊な面（高いミラー指数面）などの他に、アモルファス的な表面などについて研究が進むと予想される。表面でみられる構造相転移が、バルクの相転移と同じようなものであるかについては今後の研究を待ちたい。

文 献

- 1) Y. Kuk, P. J. Silverman and H. Q. Nguyen : Phys. Rev. Lett. **59**, 1452 (1987).
- 2) L. D. Marks and D. J. Smith : Nature **303**, 316 (1983).
- 3) G. K. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Stoll : Surf. Sci. **144**, 321 (1984).
- 4) M. W. Finnis and V. Heine : J. Phys. **F4**, L37 (1974).
- 5) J. Sokolov, F. Jona and P. M. Marcus : Solid State Commun. **49**, 307 (1984).
- 6) 田中虔一 : 触媒 **29**, 626 (1987).
- 7) M. K. Debe and D. A. King : Phys. Rev. Lett. **39**, 708 (1977).
- 8) C. L. Fu, A. J. Freeman, E. Wimmer and M. Weimer : Phys. Rev. Lett. **54**, 2261 (1985).
- 9) J. B. Pendry, K. Heinz, W. Oed, H. Landskron, K. Muller and G. Schmidtlen : Surf. Sci. **193**, L1 (1988).
- 10) K. Heinz, G. Schmid, L. Hammer and K. Muller : Phys. Rev. B **32**, 6214 (1985).
- 11) J. W. M. Frenken and J. F. van der Veen : Phys. Rev. Lett. **54**, 134 (1985).