

バイメタル表面の構造と反応性

西 嶋 光 昭

京都大学大学院理学研究科化学教室 〒606-8502 京都府京都市左京区北白川追分町

(1998年3月10日受理)

Structures and Reactivity of Bimetallic Surfaces

Mitsuaki NISHIJIMA

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto, Kyoto 606-8502

(Received March 10, 1998)

Recent studies on the structures and reactivity of bimetallic surfaces by use of the well-defined single-crystals are reviewed. Attempts are made to extract basic rules which govern the complex systems.

1. はじめに

これまで1種類の元素からなる金属単結晶表面に関する研究が多くなされてきた。この研究を発展させる1つの方向として、複数の元素からなる金属(マルチメタル, multimetal)の表面研究が考えられる。1種類の元素からなる金属表面では予期されないような現象がみつかったり、新しい物理・化学が見出される可能性を秘めているからである。最も単純なマルチメタルが2種類の元素からなるバイメタル(bimetal)である。しかし、バイメタル表面の研究ですら非常に困難である。まず、構造がよくわかっていないのである。

本稿ではバイメタル表面の構造、反応性に関して、これまでの研究からわかってきたことを整理し、基本則をまとめた^{1)~11)}。バイメタル表面をつくる方法には真空蒸着によるものと、バルク合金^{12)~15)}の表面を使う方法がある。以下、2節では真空蒸着によるバイメタル表面(オーバーレーヤー、相互拡散によってできる表面合金・薄膜合金)の構造(基板金属-オーバーレーヤー間の結合の強さに関する研究例も含む)、3節ではバルク合金の表面構造について述べる。4節ではバイメタル表面上における単純な気体(CO, H₂, O₂)の吸着状態について、系統的な研究例(CO)も含めて、述べる。なお、本稿

は筆者が興味をもつ文献を中心にまとめたこととお断りしておく。

2. 真空蒸着によるバイメタル表面の構造

2.1 オーバーレーヤー

2.1.1 成長モード

金属Aの基板金属Bへの蒸着を考えよう。オーバーレーヤーAと真空との間の表面自由エネルギー[surface free energy, 表面の存在によって現れる過剰の自由エネルギー(単位面積当たり); 表面張力, surface tension, ともいう] γ_A , 基板金属Bと真空間の表面エネルギー γ_B , オーバーレーヤーと基板金属間の界面エネルギー γ_{AB} (それぞれ, A-A, B-B, A-Bの結合エネルギーに比例)によって、いくつかの成長モードに分類される¹⁾ :

(1) 層状成長モード[layer-by-layer mode, Frank-van der Merwe (FM) モード, Fig. 1 (a)] : 単純には, $\Delta\gamma = \gamma_A - \gamma_B + \gamma_{AB} < 0$ の場合にみられる¹⁶⁾。通常、このモードがみられる場合(非平衡条件下を含む)の“表面エネルギー不整合(surface energy mismatch)”パラメーター $\Gamma_{AB} = 2 |(\gamma_A - \gamma_B) / (\gamma_A + \gamma_B)|$ は $\sim 1/2$ 以下である。例: 低温(100 K)における Cu/Ru(0001)^a, Cu/Rh(100)^b, Cu/W(110)^c, Cu/Re(0001)^d, Cu/Mo(110)^e, Pd/W(110)^f, Pd/W(100)^g, Ni/Mo(110)^h, Ni/W(110)^b, Fe/Mo(110)^g。

(2) Stranski-Krastanov (SK) モード [Fig. 1 (b)] : $\Delta\gamma \sim 0$ の場合にみられる。Aが数層だけ層状成長した後、3

E-mail: nishijima@kuchem.kyoto-u.ac.jp

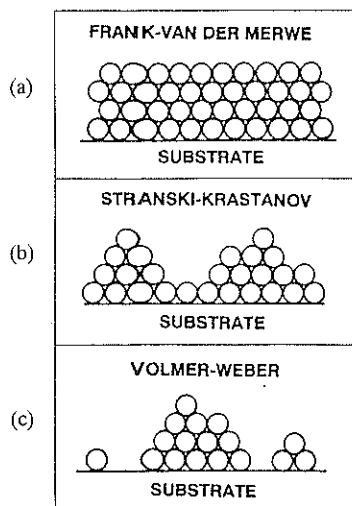


Fig. 1 The growth modes for metal overlayers.⁶⁾

次元結晶の島 (island) ができる。このモードは平衡条件下で大部分の系にみられ、A の単原子層 (または、2 原子層など) 上への A の吸着エネルギーが、純粋 A 中の A の凝集エネルギーよりも小さいためにできる。第 2, 第 3 層などの A-A 結合は、A の第 1 層に対する B の電子的効果や基板格子によって誘起される A 第 1 層の構造変化によって、純粋 A よりも容易に弱くなる。FM モードであげた例はすべて、高温で SK モードになる。

(3) Volmer-Weber (VW) モード [Fig. 1 (c)]: $\Delta\gamma > 0$ の場合にみられる。はじめから A の 3 次元結晶島ができる。B 上への A の吸着エネルギーが、純粋 A 中の A の凝集エネルギーよりも小さいためにできる。

オーバーレイヤー原子が、固有の結晶構造とは異なり、基板格子の配置と原子間隔をとる位置を占有して進行する場合、疑似構造成長 (pseudomorphic growth) するという。この場合、オーバーレイヤーと基板間の格子不整合に起因する歪み (strain) がオーバーレイヤーの特性を変える。被覆率 (= 吸着原子数/基板表面原子数) の大きい領域でオーバーレイヤーの再構成がおこる場合もある。例: Cu/Ru(0001)⁸⁾, Cu/W(110)⁹⁾, Ni/Ru(0001)¹⁾,

Ni/W(110)¹⁾, Ni/W(100)¹⁾, Pd/W(110)¹⁾, Pd/Ta(110)¹⁾

2. 1. 2 吸着金属原子間相互作用

吸着エネルギー E_a は、熱脱離 (TDS) 測定によって、脱離エネルギー (E_d) から見積もることができる (一般に金属吸着の場合、 $E_d = E_a$ である)。TDS のピーク温度が被覆率とともに高 (低) 温側にシフトする場合、A-A 原子間相互作用は引力 (斥力) 的である。吸着原子間相互作用は、主として、自由原子の電子構造に依存しているようである。

吸着原子間の相互作用エネルギーは主として 2 つの項から成り立っている:

(a) 純粋バルクの凝集エネルギーとともに増える A-A 間結合強度に起因する引力。 s^1 型のアルカリ金属のバルクの凝集エネルギーは小さい。 s^2 型のアルカリ土類および s^2p^1 型金属 (Tl, Pb, Sb, Bi, Te など; アルカリ金属と同程度の Hg を除く) は、その 2 倍程度である。遷移金属、貴金属 (Cu, Ag, Au など) およびランタノイドの凝集エネルギーはずっと大きい (さらに 2 倍程度)。(b) 吸着金属原子は、一般に、表面垂直方向に向いた有効双極子モーメントを誘起し、近傍の吸着原子のそれと反発的相互作用をする。アルカリ、アルカリ土類のように電気陽性な原子のつくる双極子モーメントは 4-10 D 程度である。 s^2p^1 型金属は、基板金属とほぼ同じ電気陽性度を持ち、0.2-2 D である。 d^ns^1 型遷移金属や貴金属の場合、基板金属に依存し、仕事関数は少し減少または増加する。平坦な遷移金属表面に同種の金属を吸着させた場合でも、低被覆率の場合、Smoluchowski 効果 (でこぼこした表面による仕事関数の減少) によって、双極子モーメントが誘起される。ランタノイドの電気陽性度はアルカリ、アルカリ土類金属と比べて少し小さいが、 $\sim 2-6$ D の双極子モーメントを誘起する。

アルカリ、アルカリ土類金属の場合、凝集エネルギーは小さく、双極子間反発が大きいので、吸着原子間相互作用は反発的となる¹⁾。 s^2p^1 型金属の場合も同様である。Al は Ru(0001) 上でクラスターを形成するので、例外のようである [Al は凝集エネルギーは大きく、原子半径が小さい (双極子モーメント: 小) ので、例外であるのかもしれない]。遷移金属や貴金属の場合、凝集エネルギーは大きい、双極子間反発は小さいので、引力的になる。ランタノイドの場合、凝集エネルギーも双極子間反発も大きいので、反発的にも引力的にもなる (Eu, Tb ははっきりしない)。吸着原子間相互作用には、基板を通した間接的なものもある^{17, 18)}。Table 1 に遷移金属や貴金属表面上の吸着原子間相互作用をまとめた³⁾。

いくつかのアルカリ金属/基板の組み合わせで、比較的低被覆率領域から、アルカリ・オーバーレイヤーの凝

¹⁾J.E. Houston, C.H.F. Peden, D.S. Blair and D.W. Goodman: Surf. Sci. **167**, 427 (1986). ²⁾X. Jiang and D.W. Goodman: Surf. Sci. **255**, 1 (1991). ³⁾G. Lilienkamp, C. Koziol and E. Bauer: Surf. Sci. **226**, 358 (1990). ⁴⁾J.W. He and D.W. Goodman: J. Phys. Chem. **94**, 1496 (1990). ⁵⁾J.W. He, W.L. Shea, X. Jiang and D.W. Goodman: J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 2435 (1990). ⁶⁾P.J. Berlowitz and D.W. Goodman: Langmuir **4**, 1901 (1988). ⁷⁾M. Tikhov and E. Bauer: Surf. Sci. **232**, 73 (1990). ⁸⁾P.J. Berlowitz and D.W. Goodman: Surf. Sci. **187**, 463 (1987). ⁹⁾P.J. Berlowitz, J.E. Houston, J.M. White and D.W. Goodman: Surf. Sci. **205**, 1 (1988). ¹⁰⁾M.W. Ruckman, V. Murgai and M. Strongin: Phys. Rev. B **34**, 6759 (1986).

Table 1 The adsorbate-adsorbate interactions on transition and noble metals.⁵⁾

adsorbed metal	bulk cohesive energy	initial dipole moment	adsorbate-adsorbate interaction
alkali	very small	large	very repulsive
alkaline earth	small	large~medium	repulsive (medium)
s ² p ⁿ metal (except Al)	small	medium~small	repulsive (weak)
lanthanide	large	medium	repulsive (weak)~attractive (weak)
transition, noble metal	large	small	attractive (medium)

縮 (condensation) がみられる [Li/Be(0001), Cu(100), Na/Al(111), Al(100), Cu(111), K/Al(111), Cu(100), C(0001), Ag(100), Rb/Al(111), C(0001)]¹⁰⁾。これは上述した基本則からは予想できない。これらの系では、被覆率が大きくなると、金属的な吸着原子間結合が重要になってくると考えられる。凝縮は、双極子モーメントが大きく凝集エネルギーの小さい重いアルカリ金属の場合、起こりにくいと予想される。

2.1.3 オーバーレーヤーの構造

吸着原子間相互作用は吸着層の構造に影響を与える。一方、吸着原子間相互作用は基板金属の周期的ポテンシャルによって変調される。オーバーレーヤーの構造はこれら2つの因子、(1) 吸着原子間相互作用、(2) 基板金属の表面構造、の組み合わせで決まる。金属基板は原子的に“なめらか (smooth)”な基板 [bcc(110), fcc(111), hcp(0001), fcc(100) など] と、“凹凸のある (corrugated)”基板 [bcc(100) や1次元的に凹凸のある bcc(211), fcc(110), hcp(1010) など] に分けられる¹⁹⁾。

(1) なめらかな基板の場合

なめらかな基板表面では、吸着原子の拡散の活性化エネルギーはほぼ等方的であり、基板表面との結合エネルギーの10%程度である。このような表面では吸着原子間相互作用は基板ポテンシャルによって強く変調されない。

吸着原子間相互作用が反発的であると、吸着原子は、(最適吸着位置を占有しようとするため、少し変位するものの) ほぼ六方格子をとるように広がり A-A 間距離を最大にし、反発を最小限度におさえる [p(3×3)-K/Fc(111)²⁾, c(2√2×4√2) R 45°-Cs/Rh(100)³⁾ など]。(双極子が小さいか A-A 距離が大きいために) 反発が少ないと、六方格子からの変位は大きくなり、基板の最適吸着位置を占有しようとする。反発系がつくる秩序構造は基

板の温度を上げると、可逆的な秩序・無秩序転移をおこし、吸着原子は2次元液体をつくる。

吸着原子間相互作用が引力的であると、2次元島成長がおこる。オーバーレーヤーの金属が基板金属と同じバルク構造と格子定数 (<7-9%) をもつと、島成長は、疑似構造成長する。fcc 遷移金属、貴金属、Al を bcc(110), hcp(0001) 表面に吸着させた場合でも、格子不整合が7.7%以下のとき、しばしば疑似構造成長がおこる。例外的に、p(1×1)-Cu/W(110) 等の場合、Cu-Cu 距離はある方向で非常に大きい (~24%)。格子不整合が7-9%以上の場合、通常、疑似構造成長はおこらず、吸着原子の島は最適の最近接距離に近い格子定数をもつほぼ六方型2次元構造をとる [Au/Cu(100)⁸⁾, Ag/Cu(100)^{8, 4)}, Au, Ag/Mo(110)⁸⁾, Pd/W(110)¹⁾ など]。このような吸着構造は、しばしば、基板にたいして回転しており、場合によっては、1次元疑似構造を示す場合もある。fcc(111), hcp(0001) 型薄膜/bcc(110) に関して、吸着原子と基板のバルクの最近接距離の比に依存した回転方位 (Nishiyama-Wassermann または Kurdjumov-Sachs 方位) が予言されているが、現実には、第1原子層では例外のほうが多い²⁰⁾。引力系がつくる構造も温度を上げると無秩序転移をおこし、2次元ガスをつくる。

(2) 凹凸のある基板の場合

fcc(110) 表面などのように基板に凹凸があると、金属原子は溝に吸着しやすく、その結果、吸着原子の双極子モーメントがつくるポテンシャル場は基板原子で遮蔽されやすい。よって、双極子モーメントは平坦な表面よりも一般に小さくなる。また、fcc(110) 表面などの場合、原子列に沿った方向では遮蔽はfcc(111) 面と同程度であるが、垂直な方向では大きく、原子間反発は小さくなる。さらに、垂直方向では、最適吸着位置間距離が大きくなり、これはまた原子間反発を小さくする。

吸着原子間相互作用が反発的である場合、溝が吸着原子の表面移動、双極子の大きさや影響範囲を小さくするため、六方型構造はとりにくい。Cs/W(100) は例外で、多分、Cs 原子が大きいためであろう。fcc(110), bcc(112) 表面のように1次元的に凹凸のある表面の場合、膜成長モードは、基板 (bcc, fcc), 吸着原子のバルクの最小原子間距離 d_A と基板の溝-溝間距離 t_b の比 d_A/t_b によって、次の3つに分けられる²¹⁾。ただし、基板が再配列す

²⁾S.B. Lee, M. Weiss and G. Ertl: Surf. Sci. **108**, 357 (1981). ³⁾C. Von Eggeling, G. Schmidt, G. Besold, L. Hammer, K. Heinz and K. Müller: Surf. Sci. **221**, 11 (1989). ⁴⁾E. Bauer: Chem. Phys. Solid Surf. Heterog. Catal. **3**, Pt. B, 1 (1984). ⁵⁾A.P. Shapiro, A.L. Wachs, T.C. Hsieh, T. Miller, P. John and T.-C. Chiang: Phys. Rev. B **34**, 7425 (1986). ⁶⁾E. Bauer and H. Poppa: Thin Solid Films **121**, 159 (1984). ⁷⁾W. Schlenk and E. Bauer: Surf. Sci. **93**, 9 (1980).

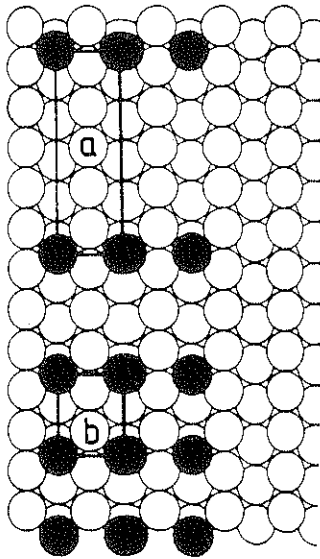


Fig. 2 The $p(n \times 1)$ structures: (a) $p(5 \times 1)$, (b) $p(2 \times 1)$.²²⁾

る fcc(110) 面上のアルカリ金属の場合³⁾は除く：

(1) A 型： $d_A/t_s < 0.98$ のとき，bcc(112) 面上の電気陽性元素 (1, 2 属) および Sb の場合にみられる。吸着原子は溝に位置し，吸着層は溝に垂直な原子列からなる $p(n \times 1)$ 構造をとる。被覆率が増すと，列間距離が短くなる (Fig. 2)²²⁾。この場合，溝に垂直方向の双極子間相互作用は溝-溝間にある基板原子を通しておこる。基板原子の双極子の向きが反対方向であれば，結果的には，両方の吸着原子間に引力が働く (基板を介した間接的相互作用)¹⁷⁾。

(2) B 型： $d_A/t_s < 0.98$ のとき，fcc(110) 上の s^2p^6 型金属の場合にみられる。被覆率が $1/2$ のとき， $c(2 \times 2)$ 構造ができる。この構造は擬六方型である。高被覆率領域では，A 型と同じく $p(n \times 1)$ 構造をとる。

(3) C 型： $d_A/t_s > 1.0$ の場合にみられる。吸着原子が大きいので，立体障害 (steric effect) のため $p(n \times 1)$ は形成されず，一般に $c(n \times 2)$ がみられる。

吸着原子間相互作用が引力的なとき：Pt/Pd(110)，Ag/W(211) などの場合，格子不整合が小さく，疑似構造成長がおこる。Au，Ni/W(211) は少し複雑であるが，疑似構造成長もみられる。Ag/Cu(110) の場合，格子不整合が大きく，疑似構造成長はみられない。Pd(110) 清浄表面は再配列構造をとらないが，Pt，Au/Pd(110) は Pt(110)，Au(110) 清浄表面と同様の再配列構造をとる。bcc(100) 表面上の貴金属や遷移金属は 600 K 以上まで，疑似構造成長する。さらに高温では，被覆率が 0.5 のとき，基板原子位置のかなり変位した表面合金の $c(2$

Table 2 The adsorbed sites of metal atoms at low coverage.³⁾

W/W(111)	hollow	$c(2 \times 2)$ -Hg/Ni(100)	2- or 4-fold
W/W(110)	3-fold	$p(2 \times 2)$ -Se, Te/Ni(100)	4-fold
Pd/W(110)	3-fold	$c(2 \times 2)$ -Se, Te/Ni(100)	4-fold
Re/W(110)	hollow	$p(2 \times 2)$ -Te/Cu(100)	4-fold
$p(1 \times 1)$ -Cd/Ti(0001)	3-fold fcc	$c(2 \times 2)$ -Pb/Cu(100)	4-fold
$p(1 \times 1)$ -Co/Cu(111)	3-fold	$c(2 \times 2)$ -Se/Ni(110)	hollow
Co/Cu(110)	hollow	$c(2 \times 2)$ -Na/Ni(100)	4-fold
$p(1 \times 1)$ -Cu/W(100)	4-fold	$c(2 \times 2)$ -Na/Al(100)	4-fold
$p(1 \times 1)$ -Cu/Ni(100)	4-fold	$c(4 \times 2)$ -Cs/Rh(100)	4-fold
$p(1 \times 1)$ -Ni/Cu(111)	3-fold fcc		

$\times 2)$ 構造があらわれる (2.2)。

Table 2 に A-A 間反発の小さい低被覆率における金属原子の吸着位置の例を示した³⁾。大部分の場合，配位数の最も大きい位置が占有される。また，吸着の初期に，配位数の大きい欠陥 (ステップ，空孔など) 位置が占有される [Pb/Cu(100) など]。

最近，稠密基板表面でアルカリ金属が低温にて“見かけ上”配位数の小さいてっぺん位置 [K/Al(111)⁸⁾，Cu(111)⁹⁾，Ni(111)⁶⁾，Cs/Al(111)⁴⁾，Cu(111)⁵⁾，Rh(111)¹⁾，Ru(0001)⁸⁾，Rb/Al(111)¹⁾，Cu(111)¹⁾] や橋かけ位置 [Rb/Rh(111)¹⁾] を占めることが知られるようになった¹¹⁾。これは上述した基本則からは予想できない。

Fig. 3 (a)，(c) は 90 K の K/Al(111) の場合について吸着構造の側面図，真上からみた図を示す²³⁾。大きな薄灰色円は K を，小さな白抜円，濃灰色，黒色円はそれぞれ基板 Al の第 1，2，3 層を示す。K がてっぺん位置に吸着するとき，てっぺん位置の Al が沈み (他の Al は浮き上がり)，アルカリ金属原子と表面第 1 層の第 2 近接基板原子 (6 個ある) との距離が短くなり，結合力を強める。K/Al(111) に対する密度汎関数理論計算によると，てっぺん位置と 3 配位位置に吸着するときのエ

³⁾C. Stampfl, M. Scheffler, H. Over, J. Burchhardt, M.M. Nielsen, D.L. Adams and W. Moritz: Phys. Rev. Lett. **69**, 1532 (1992). ⁴⁾D.L. Adler, I.R. Collins, X. Liang, S.J. Murray, G.S. Leatherman, K.-D. Tsuei, E.E. Chaban, S. Chandavarkar, R. McGrath, R.D. Diehl and P.H. Citrin: Phys. Rev. B **48**, 17445 (1993). ⁵⁾D. Fisher, S. Chandavarkar, I.R. Collins, R.D. Diehl, P. Kaukasoina and M. Lindroos: Phys. Rev. Lett. **68**, 2786 (1992). ⁶⁾D.L. Adams: Appl. Phys. A **62**, 123 (1996). ⁷⁾S. A. Lindgren, L. Walldén, J. Rundgren, P. Westrin and J. Neve: Phys. Rev. B **28**, 6707 (1983). ⁸⁾S. Schwegmann and H. Over: Surf. Sci. **360**, 271 (1996). ⁹⁾H. Over, H. Bludau, M. Skottke-Klein, G. Ertl, W. Moritz and C.T. Campbell: Phys. Rev. B **45**, 8638 (1992). ¹⁰⁾M. Kerkar, D. Fisher, D.P. Woodruff, R.G. Jones, R.D. Diehl and B.C.C. Cowie: Phys. Rev. Lett. **68**, 3204 (1992). ¹¹⁾X. Shi, C. Su, D. Heskett, L. Berman, C.C. Kao and M.J. Bedzyk: Phys. Rev. B **49**, 14638 (1994).

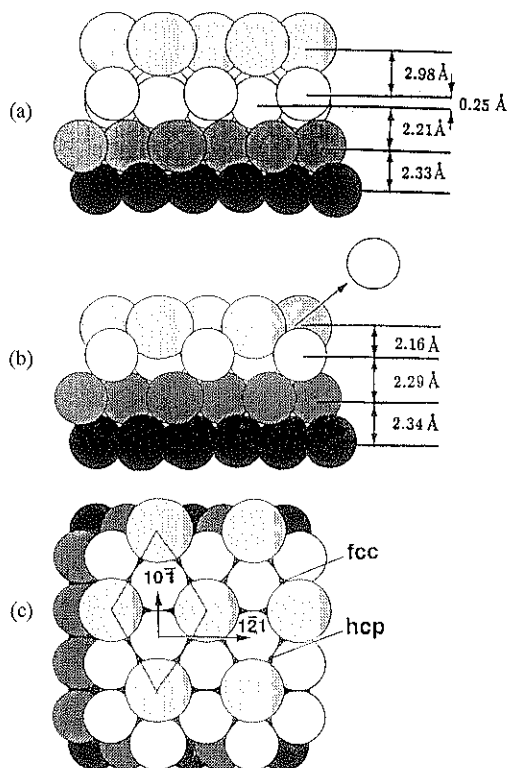


Fig. 3 The adsorbed structures of K on Al(111): (a) at 90 K (side view), (b) at 300 K (side view). (c): top view for both cases.²³⁾

エネルギー差は 50 meV 以下である²⁴⁾。基本則が適用できない本質的な理由は、アルカリ原子の場合、価電子が広がっており、原子半径が基板金属原子よりも大きく、電荷分布が容易に変形されることである。

2.1.4 基板金属-オーバーレイヤー間の結合の強さに関する系統的な研究の例

一般に基板金属-オーバーレイヤー間の結合の強さは次の 3 つの因子に依存する²⁵⁾：

(1) 構成金属のバルクの凝集エネルギー（金属-金属結合をつくる傾向を示す）。凝集エネルギーの大きい金属ほど、強く結合する。例えば、Ru(0001) 上の貴金属の脱離エネルギーの順序は、Ag(67 kcal/mol) < Cu(79) < Au(84) である。また、Ru(0001) 上の第 1 列遷移金属単原子層の脱離温度は Mn < Cu < Ni であり、Mo(110) 上では Cu < Fe < Ni である。これらの傾向はバルクの凝集エネルギーの順序と定性的に一致する。ただし、例外もある：Au, Pd のバルクの凝集エネルギーはほぼ同じであるが、Ru(0001) 上の Au の脱離温度 < Pd の脱離温度；Pd のバルクの凝集エネルギー < Ni の凝集エネルギーであるが、W(110), Ru(0001) 上では、Ni の脱離温

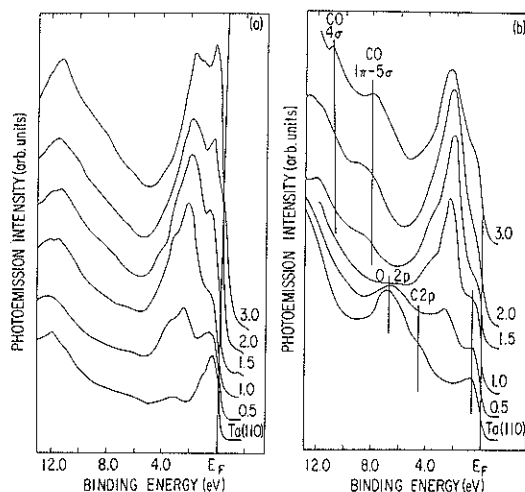


Fig. 4 (a) Photoemission spectra of Ta(110) with increasing Pd coverage. (b) Photoemission spectra after CO exposure to the surfaces shown in (a).²⁵⁾

度 < Pd の脱離温度。

(2) 幾何学的構造 (2.1.3)

(3) オーバーレイヤーと基板金属間の電荷移動。電荷移動が大きいくほど、強く結合する。電荷移動の方向は次の通り：電子の多い金属 A (B) の占有状態と電子の少ない金属 B (A) の非占有状態が混成すると、占有状態は A (B) の性格が減り、金属 A (B) の電子密度が減少する。

Fig. 4 (a) は Ta(110) 清浄表面に Pd を 3 原子層まで蒸着していったときの紫外光電子スペクトルの変化を示す²⁵⁾。Fig. 4 (a) において、 E_F はフェルミ準位を示す。Ta(110) 清浄表面では 5 d バンドのほぼ中央部にフェルミ準位がある。3 原子層のスペクトルは Pd(111) 表面のものと一致し、4 d バンドの上端近くにフェルミ準位がある。一方、単原子層のスペクトルでは、フェルミ準位近傍の状態密度が減少し、d バンド全体が高結合エネルギー側に移っている。これは、Pd と Ta の軌道混成により Pd から Ta への電荷移動が起こり、d バンドが電子で満たされるためである。単原子層のスペクトルは 11 族の Cu, Ag, Au 表面のものと類似している²⁶⁾。

Fig. 5 (a) に第 2, 3 列遷移金属 Ta(110), W(110), Re(0001), Ru(0001) 上の Pd 単原子層の脱離温度を示す^{7, 8)}。Ta から Ru へいくと、脱離温度が低くなる。この傾向は基板金属のバルクの凝集エネルギー ($W > Ta \sim Re \gg Ru$) の順序を反映していない。むしろ、(Pd から基板金属への電荷移動の度合いを反映する) Pd 単原子層と Pd(100) 清浄表面の内殻 (3 d) 電子の結合エネル

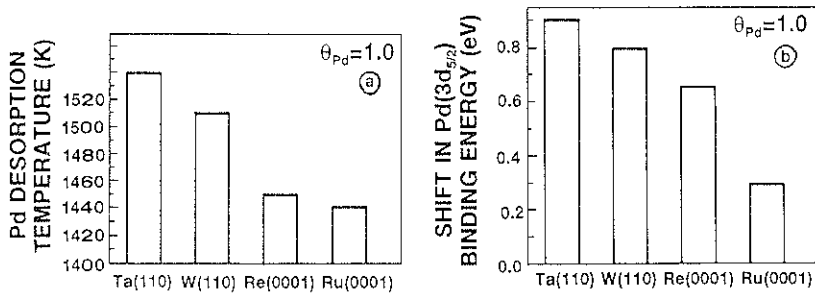


Fig. 5 (a) The Pd desorption temperatures vs substrates. (b) The shifts in Pd binding energy vs substrates.^{7, 8)}

ギーの差の変化と相関がある [Fig. 5 (b)]. Pd-基板間結合は、dバンドが完全に占有されたPdが基板のほぼ空のdバンドと相互作用する場合に、最も強い。よって、Fig. 5は吸着層と基板の電子供与-受容相互作用が重要な役割を演じていることを示す。いくつかの基板上のNiの単原子層についても同様の傾向がみられる。

Fig. 6 (a), (b) は第2, 3列遷移金属上のCu単原子層の脱離温度、2p内殻電子の結合エネルギー変化を示す^{7, 8)}。すべての系で、Cu-基板結合の強さはCu-Cu結合のそれよりも強い。結合エネルギー変化は、Cuはdバンドがほぼ完全に空の前周期遷移金属 (Ta, Mo) には電荷を供与し、ほぼ完全に満たされている後周期遷移金属 (Ru, Rh, Pt) から電荷を受容することを示している [Fig. 6 (b)]。Cuの4s価電子帯は半分しか詰まっておらず、基板の価電子帯の詰まり具合によって、電子を供与したり、受容したりする。Reの5d価電子帯も半分しか詰まっておらず、Cu-Re系での摂動は小さい。いずれにせよ、遷移金属列の両端の基板上で、電荷移動が大きくなり、Cu-基板間結合が強くなっている。

上述した実験結果から、基板金属や蒸着する金属原子の電気陰性度（化学結合する原子が電子を引き付ける程度のめやす）の大小を定性的に見積もることができる：Ta(110) > W(110) > Mo(110) > Re(0001) ~ Cu > Ru(0001) > Rh(100) > Ni > Pd。すなわち、遷移金属列を右にいくほど減少する。Cuは例外である。この傾向は孤立原子やバルク金属の電気陰性度とは非常に異なる²⁷⁾。すなわち、オーバーレイ構造の電荷移動の方向は3次元合金の場合とは非常に異なる。オーバーレイ構造においては、系の構造因子が電気陰性度に影響を与えるのである：遷移金属や貴金属の電気陰性度はアルカリ金属よりも大きい、Cl, S, Oなどよりもずっと小さい。ある原子が非常に電気陽性または電気陰性な原子と結合をつくる場合、電荷移動の方向は両原子の性質に支配され、系の構造因子は二次的な役割しか演じない。ア

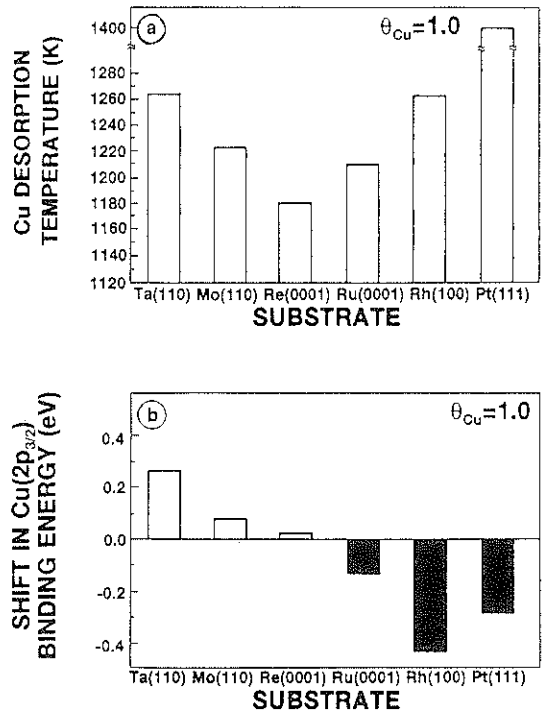


Fig. 6 (a) The Cu desorption temperatures vs substrates. (b) The shifts in Cu binding energy vs substrates.^{7, 8)}

ルカリ原子はバルクであろうと表面であろうと、電子供与体として働く。また、Cl, S, Oなどは表面上で電子受容体として働く。これらの場合、構造を変えることによって電荷移動の方向を変えることは不可能である。これに対して、オーバーレイ構造が、類似した電子供与-受容特性をもつ原子で構成されている場合、電荷移動の方向は配位数や原子の幾何学的配列によって、大きな影響を受ける。

2.2 相互拡散によってできる表面合金、薄膜合金

オーバーレイ構造を加熱すると基板との相互拡散

がおこり、単原子層あるいは薄膜の結晶固溶体または金属間化合物のできる場合がある。混合 (mixing) が最外層の1層だけの場合を表面合金 (surface alloy), 2層以上の場合を薄膜合金 (thin-film alloy) という場合もある。

Table 3 に秩序表面・薄膜合金の例を示す。通常、このようにしてつくる秩序合金は2つの金属の大きさがほぼ等しく (<13%), バルク合金をつくる場合にできる。最近, Al/Pd(100) を 700 K に加熱してえられる Pd(100) p(2×2) p 4 g-Al 薄膜合金の構造決定がなされた²⁶⁾。しかし, バルクでは混合しない (immiscible) が, 表面合金ができる場合もある [W(100) c(2×2)-Au, Cu, Ag など]。A₂B_{1-x}型の表面合金ができるかどうかは, 単純には, 最外層における A-B, A-A, B-B 原子間相互作用エネルギーに依存する¹⁸⁾。

最近, 300 K でアルカリ金属原子が Al や Cu と混合 (intermixing) することがわかってきた [Li, Na, K, Rb/Al(111), Na/Al(100), Li/Cu(100), Cu(111), (Na+K, Rb, Cs)/Al(111)]^{11, 29)}。Fig. 3 (b), (c) にアルカリ原子が基板金属の置換位置をとる Al(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R 30°-K 構造の側面図および真上からみた図を示す [Fig. 3 (c) は Fig. 3 (a), (b) に共通]²⁹⁾。このような構造は, 先に述べたアルカリ吸着に関する基本則やアルカリ金属 (Li は除く) と Al, Cu はバルク合金をつくらないという事実から, 予想することは困難である。

Table 3 The surface and thin film alloys with ordered structures formed by the interdiffusion.³⁾

Cu(100)c(2×2)-Au	similar to Cu ₃ Au(100) surface; half in first layer Cu; all in second layer are Cu
Pd(111)p(1×1)-Au	perhaps, quasi-random substitutional alloy (solid solution); variable first-layer composition
Pt(111)p(1×1)-Au, Cu	similar to Pd(111)p(1×1)-Au
W(100)c(2×2)-Au, Cu, Ag	Au, Cu, Ag substitutionally replace W in first layer of W(100)
Cu(100)c(2×2)-Pd	similar to Cu ₃ Pd(100) surface; half in first layer Cu; all in second layer are Cu
Pt(111)p(2×2)-Sn	similar to Pt ₃ Sn(111) surface; 1/4 of first layer Sn
Pt(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R 30°-Sn	1/3 of first layer Sn
Ru(0001)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R 30°-Al	similar to quasi-hexagonal plane of Al ₂ Ru; 2/3 of first layer Al
Cu(111)(2 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R 30°-Te	1/3 of first layer Te

3. バルク合金の表面構造

バイメタル AB を考えよう。大雑把にいうと, A-B 結合強度のほうが A-A と B-B 結合強度の平均よりも大きい場合, 合金 (alloy) 形成は (対加算則を仮定して) 発熱的 (exothermic) である。発熱的合金は通常ある臨界温度以下では規則構造をとり, それ以上では不規則構造をとる。非常に規則構造をとる合金は金属間化合物 (intermetallic compound) とよばれる。吸熱的合金 (endothermic alloy) はある (濃度に依存した) 臨界温度以上では固溶体 (solid solution) をつくり, それ以下では偏析相をつくる。この臨界温度は非常に低い場合があり, しばしば不安定固溶体ができる。同じ結晶構造をとり, 格子定数のあまり変わらない2種の金属の場合, しばしば結晶固溶体ができる。

金属間化合物単結晶を切断すると, ほぼバルク型の表面構造をもつバイメタル結晶表面がえられる。この例としては, Cu₃Au(100)³⁾, Ni₃Al(001)⁴⁾, Ni₃Al(111)⁵⁾, Ni₃Al(110)⁶⁾, NiAl(110)⁷⁾, NiAl(111)⁸⁾, TiPt₃(100)⁹⁾などがあげられる。

多くのバルク合金では表面偏析がおこり, 表面で一成分が非常に増える。このようなバルク合金を表面濃縮合金 (surface enriched alloy) とよぶ。表面偏析はバルクが規則構造をとる合金, 不規則構造をとる合金, 固溶体の場合でもおこる。規則は次の通り: (1) 表面偏析はバルク金属の凝集エネルギーが小さい元素におこりやすい。合金をつくる金属の半径がかなり違う (≥10%) 場合, 偏析のエントロピーに対する歪みエネルギーの寄与により, 大きいほうの元素の偏析がおこる。一般に, 通常, 表面エネルギー [ほぼ, 凝集エネルギー/(原子半径)²に比例] の小さい元素が表面に偏析する。より定量的な議論をするには, 混合エントロピーを含む自由エネルギーを考慮しなければならない。エントロピー項には, 通常, 配置エントロピーだけを考えればよい。格子振動エントロピーを考慮しなければならない場合もある。(2) 合金形成が非常に発熱的な系では表面偏析はおこらない。(3) 発熱的合金の場合, 再外層に非常に多く含まれる成分が, しばしば, 第2層目では欠乏する。吸熱的合金の場合, (第2層への偏析も大きくなる温度ま

³⁾Z.Q. Wang, Y.S. Li, C. Lok, J. Quinn, F. Jona and P.M. Marcus: Solid State Commun. **62**, 181 (1987). ⁴⁾D. Sondericker, F. Jona and P.M. Marcus: Phys. Rev. B **33**, 900 (1986). ⁵⁾D. Sondericker, F. Jona and P.M. Marcus: Phys. Rev. B **34**, 6770 (1986). ⁶⁾D. Sondericker, F. Jona and P.M. Marcus: Phys. Rev. B **34**, 6775 (1986). ⁷⁾H.L. Davis and J.R. Noonan: Phys. Rev. Lett. **54**, 566 (1985). ⁸⁾J.R. Noonan and H.L. Davis: Phys. Rev. Lett. **59**, 1714 (1987). ⁹⁾U. Bardi and P.N. Ross: Surf. Sci. **146**, L555 (1984).

で、試料を冷却しない限り) 表面偏析はほぼ再外層だけに限られる。強い表面偏析がおこっても、鋭い低速電子回折 (LEED) パタン観測される。例えば、 $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{50}$ (111), $\text{Pt}_{78}\text{Ni}_{22}$ (111) を 1170 K でアニールすると、再外層には ~ 95 at. % の Pt が存在し、 $p(1 \times 1)$ LEED パタンが観測される。 $\text{Pt}_{79}\text{Co}_{21}$ (100), $\text{Cu}_{0.16}\text{Ni}_{0.84}$ (111), $\text{Pd}_{67}\text{Ag}_{33}$ (111), $\text{Pd}_{75}\text{Cu}_{25}$ (111) も同様である^{9, 30, 31)}。

4. バイメタル表面上における単純な気体の吸着状態

オーバーレイヤーは単原子層以下の場合を考える (省略記号: TM 1 (2): 遷移金属 1 (2), NM: 貴金属, fM: f-ブロック金属, pM: p-ブロック金属, sM: s-ブロック金属, AM: アルカリ金属, 例えば, TM 1/TM 2: TM 1 オーバーレイヤー/TM 2 基板; TM+NM: TM, NM がつくる表面・薄膜合金)⁹⁾。

4.1 CO

4.1.1 一般的傾向

TM 1/TM 2 の場合, TM 1 は島成長するので, (被覆率が小さいとき) TDS スペクトルに TM 2 型 CO ピークが現れる。しかし, TM 1-TM 2 相互作用が大きく, TM 1 型 CO は現れない。しばしば, TM 1 やその島の端に吸着した CO の脱離ピークが, 純粋 TM 1, TM 2 の低温側にあらわれる。 $p(1 \times 1)$ -Ni/Ru (0001) の場合, 高温側に脱離ピークが現れる。“混合 (mixed)” 脱離ピーク (構成する金属清浄表面に近い温度ではなく, 両金属の中間の温度にみられるピーク) が現れる場合もある。同様な傾向は, オーバーレイヤーのみならず, 合金表面にもみられる。配位子効果 (ligand effect: 構成金属間の電子的相互作用による触媒活性や選択性の変化) の方向を予言することは困難である。

Fig. 4 (b) は Fig. 4 (a) のスペクトルを測った 300 K の Pd/Ta (110) を CO に露出したときの紫外光電子スペクトルを示す²⁹⁾。清浄 Ta 表面では CO の 5σ 非結合軌道から Ta の $d\sigma$ 空軌道への電子供与, Ta の $d\pi$ 被占有軌道から CO の $2\pi^*$ 空軌道への逆電子供与がともに大きく, 解離吸着する (Blyholder 模型)³²⁾。一方, 3 原子層 Pd 表面では, d バンドは, ほぼ満たされているため, CO は分子状吸着する。ところが, 単原子層表面には CO は (300 K では) 吸着しない。 d バンドが満たされているため, CO の 5σ から $d\sigma$ への電子供与ができず, CO は表面に近づけないため, $d\pi$ から CO の $2\pi^*$ への逆電子供与もできないためである。

NM/TM の場合, NM は 2 次元島をつくるが, CO は NM で覆われていない部分に, 純粋 TM 表面とほぼ同様に吸着する。NM=Cu のとき, 200 K 以下で Cu 型 CO

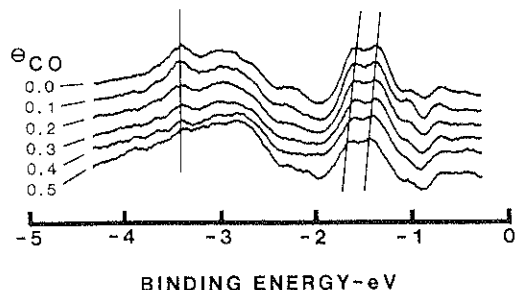


Fig. 7 Photoemission spectra of Cu/Ru(0001) with increasing fractional CO coverage.³³⁾

の脱離がみられる。また, 小さな混合脱離ピークもみられる。これは NM 島の端に吸着した CO に由来し, NM-TM 電子間相互作用の影響を受けている [例えば, Cu/Pt (111), Cu/Ru (0001)]。

Fig. 7 は 100 K で測った Cu 単原子層オーバーレイヤー/Ru (0001) の清浄表面 (CO 被覆率 $\theta_{\text{CO}}=0$) および CO 吸着表面 ($\theta_{\text{CO}}=0-0.5$) の (表面ブリュアン帯の $\bar{K}$ 点近傍における) 角度分解紫外光電子スペクトルを示す³³⁾。結合エネルギーのゼロ点はフェルミ準位に対応しており, Ru 基板の寄与は差し引いてある。電子状態理論との比較から, 清浄表面のスペクトルにおいて, -1.4 , -1.6 , -3.5 eV ピークはそれぞれ Cu $3d$ -Ru $4d$ 間の $d\sigma$ 性の反結合性界面準位, $d\pi/d\delta$ 性反結合性界面準位, 結合性界面準位に, -2.6 eV ピークは Cu の表面準位に対応する。CO が吸着していくと, 反結合性界面準位は強度を変えずに連続的に少し (0.1 eV) 高エネルギー側にシフトするだけである (界面ポテンシャルの変化による)。結合性界面準位, 表面準位はシフトしない。一方, 結合性界面準位の強度が減少する (結合性界面準位がシフトしながら, バルク・バンドと共鳴状態をつくるため)。よって, 実験から, CO-Cu 相互作用には Ru の d 軌道との軌道混成をほとんど含んでおらず, むしろ, Cu ($4s$) 軌道は CO から遠ざかるように分極し (Cu の $4s$ 電子の Ru への電荷移動), CO (5σ)-Cu ($4s$) 結合 (CO の 5σ から Cu の $4s$ への電子供与結合) を形成すると結論される。Cu 単原子層オーバーレイヤー/Ru (0001) における CO の結合エネルギー (0.65 eV) は Ru (0001) 表面よりも小さいが, Cu (111) 表面 (0.5 eV) より大きい。CO が純粋 Cu (電子配置: $3d^9 4s^1$) よりも Cu/Ru に強く結合する理由は, Ru に接していると Cu が分極しやすくなり (ほぼ $3d^9 4s^0$ の電子配置をとるため), CO の 5σ から Cu の $4s$ への電子供与が促進されるためである。

TM/NM の場合, TM も島をつくるので, NM/TM と

同様の現象がみられる。 $p(1 \times 1)$ -Ni/Cu(111) の場合、CO の吸着状態は Ni(111) の場合とほぼ同様である。しかし、 $p(1 \times 1)$ -Pd/Au(111) の場合、Pd-Au 間の電子的相互作用のため、CO は Pd(111) 表面の場合よりもずっと弱く吸着する。

TM+NM の場合、配位子効果が強く、CO の混合脱離ピークだけがあらわれる。Cu+Ni の場合、TM と NM の橋かけ位置に吸着した CO もみられる。表面濃縮合金 (1×3)-Pt_{0.91}Cu_{0.09}/Pt_{0.99}Cu_{0.02}(110) は例外で、構造因子のためか、CO ピークは Pt(110) よりも高温側にあらわれる。

pM/TM の場合、例えば Bi/TM のとき、Bi は、Au/TM の Au と同様に振る舞い、CO の TM 表面への吸着位置を妨害する；TM 上 CO の吸着エネルギーは純粋 TM より少し減少するだけである。ただし、Bi は Au よりも TM 表面上で一層無秩序に分散する。

sM/TM, NM の場合、例えば TM, NM 上の AM は非常に強い原子間反発のため、Bi よりも均一に分散して吸着する。AM は ($2\pi^*$ 軌道への電子供与を促進させ) CO の吸着エネルギーを非常に増加させる。AM-CO の直接結合のある場合もある。しかし、AM の被覆度が増すと、吸着位置妨害のため、CO の吸着確率は減少する。

4.1.2 CO 吸着に関する系統的な研究の例

Fig. 8 の白棒は Pd, Ni, Cu の単原子層と [X 線光電子分光 (XPS) によって求めた] それらの純粋金属(100) 清浄表面の内殻電子 (それぞれ, 3d, 2p, 2p) の結合エネルギーの差を示す^{7, 8)}。黒棒は両者における CO の脱離温度の差を示す。Fig. 8 から、最も強い Pd-基板結合をつくるオーバーレーヤー構造 [Pd/Ta(110)] では、Pd-CO 結合は最も弱い。これは、オーバーレーヤー構造形成によって、Pd 単原子層の電子が基板側に移動し、CO の $2\pi^*$ 反結合状態に逆供与される電子が減少するためである。Ni 単原子層についてもほぼ同様である。(電荷移動の方向は逆であるが) 最も強い Cu-基板結合をつくるオーバーレーヤー構造 [Cu/Rh(100)] では、Cu-CO 結合も強い。これも、Blyholder 模型で説明できる。基板から Cu 単原子層への電子移動によって、Cu 単原子層の電子は増え、 $2\pi^*$ 反結合状態に入る電子が増加するためである。ところが、Blyholder 模型からの予想に反して、Cu/Rh(100) 上の C-O 伸縮振動数は、Cu(100) 表面のそれよりも大きくなる。これは、Cu-CO 結合が強くなったため、Cu-CO 結合距離が小さくなり、その結果、CO の双極子と金属基板電子との反発的相互作用が増すためである。すなわち、Cu/Rh(100) 上の CO の場合、振動数変化には $2\pi^*$ 反結合軌道への逆供与以外に、CO の双極子と金属基板電子との分極相互作用を考

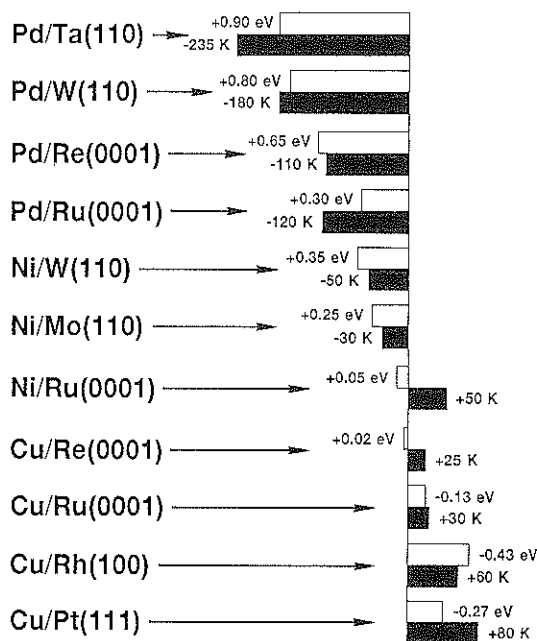


Fig. 8 Shifts of the XPS surface core binding energy (white bars) and the CO desorption temperatures (black bars).^{7, 8)}

えなければならない。

4.2 H₂

TM 1/TM 2, TM 1+TM 2 の場合、CO のときと似ているが、一層複雑である。配位子効果が大きく、水素分子の脱離ピークは純粋 TM 1, TM 2 の低温側、高温側、同じ温度または中間温度にあらわれる。

NM/TM の場合、水素分子は H-H 結合を切断して TM へ解離吸着するため、NM の島は、電子的効果および位置妨害によって、吸着確率を (CO 吸着の場合よりも) 非常に減少させる。TM に吸着した水素はほぼ純粋 TM 型の脱離をする。例外として、 $p(1 \times 1)$ -Cu_{0.5}/Ru(0001) の場合、Ru に吸着した H が Cu 位置へ“流れる (spill over)”。

TM/NM の場合、例えば $p(1 \times 1)$ -Ni/Cu(111) のとき、CO と同様に、水素は Cu に吸着せず、Ni に Ni(111) 型で吸着する。TM+NM では、NM で希釈された TM 型水素がみられる。

fM/NM などの場合、例えば Nd/Cu(100) および Nd+Cu で、水素の混合脱離がみられる。

pM/TM, pM+TM の場合、例えば Bi/Pt, Ni のとき、Bi は水素の吸着位置を妨害する。水素の吸着エネルギーにはほとんど電子的効果を及ぼさない。 $p(2 \times 2)$ -Sn_{0.25}Pt_{0.75}/Pt(111) では水素分子は解離吸着しない。この表

Table 4 The oxygen-induced surface segregation: atoms enriched and products on the surface are shown.⁵⁾

surface	atom enriched	surface product
Pt ₃ Zr ₇ /Pt(100)	Zr	ZrO ₂
Cu ₃ Au(100)	Cu	Cu ₂ O
Pt ₃ Ti(111)	Ti	TiO ₂ , Ti ³⁺ oxide
NiAl(110)	Al	Al ₂ O ₃
p(1×1) Pt _{0.8} Co _{0.2} (111)	Co	CoO, Co ₃ O ₄
Ni _{1-x} Ru _x /Ni _{0.95} Ru _{0.05}	Ni	NiO, Ni ³⁺ oxide
Au ₄ Pd ₁	Pd	PdO
Cu ₄ In ₁	Cu	Cu ₂ O

面の Pt 原子には 4 個の最近接 Pt 原子があるが、5 個では集合効果 (ensemble effect; 触媒過程に必要な原子数で定義される) が働かないのであろうか。水素原子は、清浄 Pt(111) 表面の場合と同程度の結合力で、吸着する。

sM/TM, NM 等の場合、例えば、アルカリ金属は、通常、位置妨害によって水素分子の吸着確率を減少させるが、電子の効果によって、水素原子の吸着エネルギーを大きくする。Na は Al(111) 上の水素を安定化させる。

4.3 O₂

TM 1+TM 2 の場合、酸素分子の吸着確率や吸着エネルギーは、しばしば、構成する純粋金属の中間にみられる。例外として、Ni+Ru の場合、吸着エネルギーは純粋金属よりも小さい。酸化膜が形成されると、より安定な酸化膜の解離温度は、他の金属の存在により、一般に減少する。酸素はまず、吸着エネルギーまたは酸化膜の生成熱の大きい金属と、結合するようである。また、この金属はしばしば酸素誘起偏析する (Table 4)。

pM/TM の場合、例えば Bi は位置妨害をする。Sn/Pt(111) の場合、Sn への酸素の吸着確率は純粋 Sn 金属と同程度であり、Sn 酸化膜が形成される。Sn+Pt では酸素の吸着確率は純粋金属の場合よりも低下する。Al/Ru(0001) でも同様である。

sM/TM, NM 等の場合、例えばアルカリ金属原子は、酸素分子の解離吸着確率を、清浄面に比べて大きくする。アルカリ金属は間接的な配位子効果や電子の効果を与えるが、酸素と直接的に錯体を形成する場合もある。アルカリ土類金属も同様である。

5. お わ り に

バイメタル表面の構造、反応性に関するこれまでの研究をまとめた。非常に多様であるが、いくつかの基本則がみられる。バイメタル表面上の CO、H₂ 以外の単純な

気体分子 (N₂, 水, 二酸化炭素, エチレンなど) の吸着の報告例は、ずっと少ない⁵⁾。また、触媒反応の研究という観点から、CO のメタン化、酸化、エタンの水素化分解、n-ヘキサンの転換、シクロヘキサンの脱水素などの研究がなされている。これらについては、他の文献^{5, 6, 10)}を参照されたい。

アルカリ金属/金属基板系に関して、基本則が“適用されない”例を示した。この例は構造や構造を決定する要因を予測することの難しさを示しているが、逆に、これは基本則が無意味であることを示しているのではない。まず、アルカリ金属原子間の反発的相互作用を考慮してみることは、やはり、意義のあることである。また、この例は動力学的低速電子回折などによる精密構造解析や電子状態の理論解析などが、バイメタル表面の本質的理解に不可欠であることを示している。

(原子番号 103 番までの元素のうち) 金属元素は合計約 80 種あり、色々なバイメタルをつくることができる。これまで行われた研究はそのうちのほんの一握りであり、バイメタル表面の研究は、化学工業、電子工業などへの応用も含めて、大きな可能性を秘めているものと期待される。なお、走査トンネル顕微鏡を用いたバイメタルの研究については文献 34) を参照されたい。

文 献

- 1) J.P. Biberian and G.A. Somorjai: J. Vac. Sci. Technol. **16**, 2073 (1979).
- 2) H. Ohtani, C.-T. Kao, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai: Prog. Surf. Sci. **23**, 155 (1986).
- 3) H.P. Bonzel, A.M. Bradshaw and G. Ertl: "Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption" (Elsevier, Amsterdam, 1989).
- 4) C. Argile and G.E. Rhead: Surf. Sci. Rep. **10**, 277 (1989).
- 5) C.T. Campbell: Annu. Rev. Phys. Chem. **41**, 775 (1990).
- 6) J.A. Rodriguez and D.W. Goodman: J. Phys. Chem. **95**, 4196 (1991).
- 7) J.A. Rodriguez and D.W. Goodman: Science **257**, 897 (1992).
- 8) W.K. Kuhn, R.A. Campbell and D.W. Goodman: "The Chemical Physics of Solid Surfaces", Vol. 6, ed. by D.A. King and D.P. Woodruff (Elsevier, Amsterdam, 1993) p. 157.
- 9) B.E. Nieuwenhuys: "The Chemical Physics of Solid Surfaces", Vol. 6, ed. by D.A. King and D.P. Woodruff (Elsevier, Amsterdam, 1993) p. 185; U. Bardi: Rep. Prog. Phys. **57**, 939 (1994).
- 10) D.W. Goodman: J. Phys. Chem. **100**, 13090 (1996).
- 11) R.D. Diehl and R. McGrath: J. Phys. C **9**, 951 (1977).
- 12) P. Gordon: "Principles of Phase Diagrams in Materials Systems" (McGraw-Hill, New York, 1968).

- 13) W.D. Moffatt: "The Handbook of Binary Phase Diagrams", Vol. 3 (General Electric Co., Schenectady, 1978).
- 14) O. Kubaschewski: "Metallurgical Thermochemistry", 5th ed. (Pergamon, New York, 1979).
- 15) P. Willars and L.D. Calvert: "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases" (Am. Soc. Metals, Metals Park, OH, 1985).
- 16) A. Zangwill: "Physics at Surfaces" (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1988).
- 17) J.K. Nørskov: "The Chemical Physics of Solid Surfaces", Vol. 6, ed. by D.A. King and D.P. Woodruff (Elsevier, Amsterdam, 1993) p. 1.
- 18) J.M. White and S. Akhter: CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **14**, 131 (1988).
- 19) E. Bauer: Chem. Phys. Solid Surf. Heterog. Catal. **3**, Pt. B, 1 (1984).
- 20) E. Bauer and J.H. van der Merwe: Phys. Rev. B **33**, 3657 (1986).
- 21) W.D. Clendening and C.T. Campbell: J. Chem. Phys. **90**, 6656 (1989).
- 22) E. Bauer and J. Kolaczkiwicz: Proc. 4th Int. Vac. Congr. and 5th Int. Conf. Solid Surf. Madrid (1983) p. 363.
- 23) C. Stampfl, M. Scheffler, H. Over, J. Burchhardt, M. Nielsen, D.L. Adams and W. Moritz: Phys. Rev. Lett. **69**, 1532 (1992).
- 24) C. Stampfl and M. Scheffler: Surf. Rev. Lett. **2**, 317 (1995).
- 25) M.W. Ruckman, P.D. Johnson and M. Strongin: Phys. Rev. **31**, 3405 (1985).
- 26) V. Kumar and K.H. Bennemann: Phys. Rev. B **28**, 3138 (1983).
- 27) R.E. Watson and L.H. Bennett: Phys. Rev. B **18**, 6439 (1978).
- 28) H. Onishi, H. Sakama, T. Aruga, A. Kawazu and Y. Iwasawa: Surf. Sci. **392**, L 51 (1997).
- 29) S. Mizuno, H. Tochihara, A. Barbieri and M.A. Van Hove: Phys. Rev. B **52**, R 11658 (1995); H. Tochihara and S. Mizuno: Prog. Surf. Sci. **58**, 1 (1998).
- 30) H. Hirano, T. Yamada, K.I. Tanaka, J. Siera, P. Cobden and B.E. Nieuwenhuys: Surf. Sci. **262**, 97 (1992).
- 31) S. Nakanishi, K. Kawamoto and K. Umezawa: Surf. Sci. **287/288**, 974 (1993).
- 32) G. Blyholder: J. Phys. Chem. **68**, 2772 (1964).
- 33) J.E. Houston, C.H.F. Peden, P.J. Feibelman and D.R. Hamann: Surf. Sci. **192**, 457 (1987).
- 34) F. Besenbacher, L.P. Nielsen and P.T. Sprunger: "The Chemical Physics of Solid Surfaces", Vol. 8, ed. by D.A. King and D.P. Woodruff (Elsevier, Amsterdam, 1997) p. 207.