研 究

Cu-Sn (100) 合金表面の LEED 図形観察*

藤 永 保 夫**

(昭和56年11月30日 受理)

Structures of (100) Surface of Cu-Sn Alloys as Observed by LEED

Yasuo FUJINAGA

(Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

(Received November 30, 1981)

Alloy surfaces of Cu-Sn(100) are prepared by depositing tin onto copper (100) surface and subsequent heat treatments. The surface structure of them is investigated by LEED. After depositing of tin, $c(2 \times 2)$, $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ and $c(3 \times 2) + (2 \times 2)$ structures have been obtained as the heat treatments proceed. These are characteristic structures which are not expected from the atomic arrangement of the sections of the bulk crystals of equilibrium phase.

A 1.1 at%Sn-Cu bulk crystal is grown by the Bridgman method. The (100) surface structure of the alloy crystal at equilibrium state is investigated by LEED. Excellent LEED patterns of the $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ structure are observed on the surface.

Structure models corresponding to the LEED patterns are given.

1. はじめに

最近、蒸着・加熱法によって得た合金表面の LEED による研究が始められた¹⁻⁴⁾。それによると、合金は組成変化にともなって多様な表面構造をとることが示された。蒸着・加熱法は、合金元素が互いに固溶する性質を利用して合金化が行われるので、従来は、全率固溶領域をもつ合金系が研究の対象として選ばれてきた。しかしながら、蒸着・加熱法の原理は、全率固溶体に限らず、組成に対して広い固溶領域をもつ合金系の場合にも適用が可能であると思われる。本研究では、平衡状態図の Cu 側に比較的広い一次固溶体が存在する Cu-Sn 系を選び (Fig. 1)⁵⁾、組成変化に対する合金表面の LEED 図形観察を行った。全率固溶型合金系の研究では、合金バルク結晶の規則相の断面に対応する周期構造が (100) 面に顕著に現われた^{4,6)}。Cu-Sn 系の場合も、Fig. 1 に示され

ているようないくつかの合金相があるので表面構造とバルク結晶の断面との対応関係に注目し、(100)面について LEED 実験を行った。

相互に固溶する合金系の研究が少ないのに対し、基板と固溶しない金属を蒸着した表面の LEED による研究は、かなり以前から行われ、実験例も比較的多い⁷⁻¹¹⁾。それらの場合は、蒸着された金属が表面上に基板結晶と特別な関係を維持しながら規則配列したと思われる表面構造が数多く見出されている。従って、蒸着法を利用している蒸着・加熱法の場合も、得られる表面構造は、3 次元的なバルクの合金結晶の表面構造に対応しない可能性がある。そこで本研究では、別に用意したバルクの合金単結晶表面^{***}の LEED 図形観察をもあわせて行い、蒸着・加熱法による結果と比較することを試みた。

以下に、蒸着・加熱法によって得た Cu-Sn 合金表面の LEED 図形観察、バルク合金結晶表面の LEED 図形観察、それらの結果から推定される表面周期構造とバル

* 昭和56年11月2日 第89回金属学会にて講演

** 東北大学金属材料研究所 (仙台市片平町2-1)

Fig. 1 The constitution diagram of Cu-Sn alloy on the copper rich side⁵⁾.

ク結晶の断面***の原子配列との比較について記述する。

2. 実験方法

LEED 装置は、4 枚グリットの阻止電位型で、これは AES におけるコレクターとしても使用された。LEED 図形観察時の装置内の真空度は $\sim 1 \times 10^{-7}$ Pa ($\sim 1 \times 10^{-9}$ Torr) であった。合金試料は、組成に対する表面構造の変化を調べる場合は蒸着・加熱法を用い、これと比較するためのバルクの合金単結晶は、Bridgman 法により作製した。蒸着・加熱法に用いる Cu の基板結晶は、99.998% 無酸素銅素材を黒鉛するつば中で溶解し、〈100〉方向の種結晶を用いて回転引き上げ法により作製した。バルクの合金単結晶は、同じ Cu と 99.999% Sn を 1.1at% (2.0 wt%) に配合した合金素材から作られた。Bridgman 法によって得たインゴットは長さ方向に組成の勾配が存在したが¹²⁾、試料はインゴットの中央近くのほぼ配合組成に近い領域から切り出した。試料の加熱は電子衝撃法による。試料の温度は、予め Pt-PtRh 熱電対により見かけの温度を補正した赤外線温度計を用いて装

*** 以下の記述において、“合金表面”、“バルク結晶の表面(3次元合金表面)”、“バルク結晶の断面”という表記は、ここでは、各々、次のような意味で用いられている。“合金の表面”は、合金元素を蒸着した表面も含めて、LEED に情報を与える領域に合金成分が共存する表面を意味している。“バルク結晶の表面”は、蒸着・加熱法で得た表面と区別するために、通常の溶解法のような手段で得た合金の表面を意味している。また、“バルク結晶の断面”とは、バルク結晶を切断した場合、その原子配列が変らないことを仮定した時に考えられる原子面を意味している。この面は、真空中に接した場合、表面原子が再配列をおこす可能性がある。

Table 1 The change of the surface structures with the degree of heat treatment for Cu-Sn(100) surface of alloy crystal.

Heat treatment	Structure	
clean surface	(1×1)	(a)
Sn deposition	—	
100 °C 10 min	—	(b)
150 °C 10 min	(1×1) _w	
200 °C 10 min	c(2×2)	(c)
250 °C 10 min	c(2×2)	
300 °C 10 min	($3\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°	(d)
350 °C 10 min	($3\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°	
400 °C 10 min	($3\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45° _w	
450 °C 10 min	($3\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45° _w	
500 °C 10 min	X	(e)
550 °C 10 min	c(3×2) + (2×2)	
600 °C 10 min	c(3×2) + (2×2)	(f)
650 °C 10 min	c(3×2) + (2×2)	
700 °C 10 min	(1×1)	(g)
750 °C 10 min	(1×1)	

w: weak

置の外部から測定した。LEED 図形の観察は全て室温で行った。その他の実験方法は前回の実験²⁾と同じ手法によった。

3. 実験結果

3.1 蒸着・加熱法による合金表面の LEED

Cu の(100)表面に Sn を室温で 3.3 nm (=33Å) 蒸着した後、温度を 50°C 間隔で上げながら 10 min ずつ加熱した表面の LEED 図形観察の結果を Table 1 に示し、代表的な LEED 図形の例を Fig. 2 に示してある。Cu の清浄表面は(1×1)構造 (Fig. 2(a)) であるが、Sn を蒸着した直後の LEED 図形はバックグラウンドが強く回折斑点は見出されなかった (Fig. 2(b))。この表面を 200°C まで加熱すると c(2×2) 構造が現われた (Fig. 2(c))。これを 250°C, 300°C で各 10 min ずつ加熱すると Fig. 2(d) に示した ($3\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45° **** 構造が得られた (Fig. 7(a) 参照)。さらに、熱処理温度を順次 550°C まで上げると、c(3×2) 構造と (2×2) 構造が共存する LEED 図形が観察された (Fig. 7(b) 参照)。この c(3×2) + (2×2) 構造は、次の (1×1) 構造に変化する過程で、弱い (2×2) 構造が単独に観察されることもあるが、多くの場合、両者は共存し、特に、c(3×2) 構造が単独

**** LEED 図形は ($3\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45° と ($\sqrt{2} \times 3\sqrt{2}$)R45° 構造の重ねあわせとして観察されるが、以後、等価な表面構造は、そのうちのいずれか一方で代表させることにする。

Fig. 2 A series of LEED patterns on the (100) surface obtained after deposition of tin to a thickness of 3.3 nm and subsequent heat treatments. The letters (a) ~ (g) on each corner of the photographs correspond to those shown in the third column of Table 1, respectively.

で観察されることはなかった。 $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 構造から $c(3 \times 2) + (2 \times 2)$ 構造へ変化する途中で、しばしば、Fig. 2 (e)に示したような LEED 図形が観察された。この LEED 図形は、 $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 、 $c(3 \times 2)$ 、 (2×2) の LEED 図形を重ね合わせた形に類似しているが、回折斑点は不明瞭である。また、図に矢印で示した位置にそれらのいずれにも対応しない回折斑点も存在し、前記の構造とは異なる新しい表面構造が存在している可能性もある。回折図形は複雑であり、周期構造の特定ができないので、ここではこれを X 構造としておく。 $c(3 \times 2)$

$+ (2 \times 2)$ 構造は 700°C までの加熱によって (1×1) 構造になった (Fig. 2 (g))。この (1×1) 構造は、さらに、 750°C で加熱しても周期構造は変化しなかった。 Fig. 2 に示した一連の LEED 図形が Cu と Sn によって作られた構造によることを確かめるために AES による表面の元素分析が行われた。 Fig. 3 は、 $c(3 \times 2) + (2 \times 2)$ 構造が存在する表面で得られた AES による dN/dE 曲線の例である。 dN/dE 曲線にはわずかの C が存在するが、Cu 上の C は表面の規則構造には関与しないので²⁾、 $c(3 \times 2) + (2 \times 2)$ 構造は Cu と Sn による構造であることがわか

Fig. 3 Differential Auger spectrum from the surface of the $c(3 \times 2) + (2 \times 2)$ structure.

る. AES による Cu, Sn のピーク 高さから求めた平均表面組成は Fig. 2 の LEED 図形に対応する熱処理段階で $c(2 \times 2)$, $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$, $c(3 \times 2) + (2 \times 2)$ 構造につきそれぞれ, 24 at%, 14 at%, 7 at% であった.

3.2 LEED 図形の加速電圧依存性

LEED 図形の加速電圧依存性を得ることにより, 表面構造に対応する逆格子ロッドの特徴と相対的な強度を知ることができる. $c(2 \times 2)$, $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$, $c(3 \times 2) + (2 \times 2)$ 構造について, LEED 図形の加速電圧依存性をそれぞれ, **Fig. 4**, **Fig. 5**, **Fig. 6** に示してある. $c(2 \times 2)$ 構造の場合は, 基本反射も含めて回折斑点は弱い. 室温に保持した基板上に Sn を蒸着し, 熱処理によって得た $c(2 \times 2)$ 構造は, その特徴を示す $\{\frac{1}{2}\frac{1}{2}\}$ 回折斑点が 100~120 V という狭い加速電圧範囲で観察された. 一方, 基板の温度を 150°C にして Sn を蒸着すると, $c(2 \times 2)$ 構造の LEED 図形は, 蒸着直後に観察され, $\{\frac{1}{2}\frac{1}{2}\}$ 回折斑点は

Fig. 4 LEED patterns of the $c(2 \times 2)$ structure obtained by means of the vaporization and heating (V.H.) method as a function of accelerating voltage.

Fig. 5 LEED patterns of the $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ structure obtained by means of the V.H. method as a function of accelerating voltage.

80~130Vの加速電圧範囲で観察された。Fig. 4 はその場合の例である。 $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 構造の特徴を示す回折斑点は、100~160Vの加速電圧範囲で観察されたが、この場合も回折強度は弱い。また、構造の特徴を示す回折斑点の強度は一様でなく、 $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ 斑点の強いことが注目される。前記の構造に比べて $c(3 \times 2) + (2 \times 2)$ 構造の回折斑点は明瞭になった。LEED 図形において $c(3 \times 2)$ 構造の回折斑点は、中心近くの斑点が強く、外側へいくとそれが急に弱まる傾向がある。例えば、 $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ 斑点に対してその2倍の指数をもつ $(1\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ 斑点は、その付近の (2×2) 構造の回折斑点に比べて非常に弱いことがわかる。ま

た、両者の回折斑点は $c(3 \times 2)$ 構造が 150V 付近までの加速電圧範囲でしか観察されないのに対し、 (2×2) 構造の回折斑点は 200V 以上においても観察された。

$c(2 \times 2)$, $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$, $c(3 \times 2) + (2 \times 2)$ 構造の回折斑点を **Fig. 7** に図示してある。Fig. 7 (b) では $c(3 \times 2)$ による回折斑点を黒丸、 (2×2) に対応する回折斑点を白丸で区別して示してある。また、Fig. 7 には等価な表面構造が $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ + (\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$, $c(3 \times 2) + c(2 \times 3)$ として共存することを仮定してその回折図形を与えてある。一連の LEED 図形に対応する周期構造は、**Fig. 8** に、基板の Cu (白丸) に対して斜線

Fig. 6 LEED patterns of the $c(3 \times 2) + (2 \times 2)$ structure obtained by means of the V.H. method as a function of accelerating voltage.

の丸で図示してある。

3.3 バルク結晶の断面との関係

Cu-Sn 系では、平衡状態図の Cu 側にいくつかの合金相が知られている (Fig. 1)。本節では、それらの合金相の断面と蒸着・加熱法によって得た Cu-Sn 合金の表面構造との関係について検討する。基板 Cu の表面 2 次元格子を正方平面格子 (square) にとった場合、LEED 図形観察の結果から、Cu-Sn 系の表面単位格子は、少なくともその格子パラメータの一つが基板の $\sqrt{2}$ 、または 2 倍になっている (Fig. 8)。従って、バルクの合金相の断面が表面構造と対応するためには、その断面内の 2

次元格子パラメータが基板 Cu の単位格子 a の $\sqrt{2}$ 、または 2 倍に近い関係をもつことが、必要条件になる。Cu-Sn 系合金相の結晶系と格子パラメータを **Table 2** に示してある。この格子パラメータを基に上記の必要条件を満たす合金の断面構造を求めてみる。まず、どの断面をとり出すかが問題になるが、実験で得られた表面構造のうち、 $c(2 \times 2)$ と (2×2) 構造は 4 回対称である。バルクの合金相のうち、4 回対称の面をもつのは、 β , γ , δ 相と α -Sn, β -Sn, 相の (001) 面なので、 $c(2 \times 2)$, (2×2) 構造に関してはこれらを検討の対象にする。基板 Cu の (100) 面の単位平面格子 a は、jcc Cu の格子定数 a_0 に対

(a) $c(2 \times 2), (3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$

(b) $c(3 \times 2) + (2 \times 2)$

Fig. 7 (a) The $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ LEED pattern. Positions of extra diffraction spots corresponding to the $c(2 \times 2)$ structure are indicated by open circles. (b) The $c(3 \times 2) + (2 \times 2)$ structure.

Fig. 8 Two-dimensional periodic structures on the (100) crystal faces of copper; a : a unit-mesh vector of the (1×1) structure, a_0 : a unit-mesh vector of the fcc structure, a' : a length of a short unit-mesh edge of the surface structure, b' : a length of a long unit-mesh edge of the surface structure.

して $\sqrt{2}a = a_0$ の関係になっている。c(2×2) 構造を単純正方格子にとると、その単位格子は $a'_{c(2 \times 2)} = a_0$ となり (Fig. 8 参照)、その値は $a'_{c(2 \times 2)} = 0.36153 \text{ nm}$ になる。同様に、(2×2) 構造については $a'_{(2 \times 2)} = \sqrt{2}a_0 = 0.51128 \text{ nm}$ となる。これらと Table 2 に示された上記各相の格子定数 a_0 の値を対照させると $a'_{c(2 \times 2)}$ 、 $a'_{(2 \times 2)}$ は、いずれも各相の単位平面格子と10%以上の差があり、上記の必要条件を満たしていない。次に、 $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 、 $c(3 \times 2)$ 構造はいずれも直方平面格子 (rectangular) にな

Table 2 Lattice parameters of alloy phases of the Cu-Sn system. ($\frac{1}{10} \text{ nm} = \text{\AA}$).

	$a_0 (\times \frac{1}{10} \text{ nm})$	b_0	c_0
$\alpha(\text{Cu})$	3.6153		
sol. limit	3.7053		
$\beta(\text{bcc})$	2.99		
$\gamma(\text{bcc})\text{DO}_3$	6.11		
$\delta(\text{bcc})$	17.96		
$\gamma\text{-brass}$	(700°C)		
$\zeta(\text{hex})$	7.33	47.8	7.87
$\epsilon(\text{ortho})$	5.53		4.34
(hex)	2.77		4.34
$\eta(\text{hex})$	20.89		25.2
disorder	4.20		5.10
$\alpha\text{-Sn(diamond)}$	6.46		
$\beta\text{-Sn(tetra)}$	5.82		3.17

る。これらは2回対称であるが、バルク結晶の断面に2回対称の直方面は無数に存在する。そこで、ここでは表面構造と比較する対象を低次指数の面に限り、バルク結晶が立方晶の場合は(110)面、正方晶の場合は(100)、[110]面をとりあげ、六方晶の場合は、(10 $\bar{1}$ 0)、(11 $\bar{2}$ 0)面を考慮に入れた。それらの面は Fig. 9 に図示されている。 $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 、 $c(3 \times 2)$ 構造の単位胞の短軸の長さを a' 、長軸の長さを b' とすると $a'_{3\sqrt{2}} = a_0 = 0.36/53 \text{ nm}$ (以後、 $a'_{(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ}$ は $a'_{3\sqrt{2}}$ と略す)、 $b'_{3\sqrt{2}} = 3a_0 = 1.08459 \text{ nm}$ 、 $a'_{c(3 \times 2)} = \sqrt{2}a_0 = 0.51128 \text{ nm}$ 、 $b'_{c(3 \times 2)} = 1.5\sqrt{2}a_0 = 0.76692 \text{ nm}$ となる。一方、Fig. 9 に示した断面の短軸、長軸の長さを a' 、 b' として各合金相の断面について a' 、 b' の値を Table 3 に示してある。その結果、それらの断面のうち、 η' 相の(11 $\bar{2}$ 0)面が $c(3 \times 2)$ 構造の a' 、 b' とよい一致を示し、それ以外は両者が一致する組合わせはないことがわかる。 $c(3 \times 2)$ 構造と η' 相は単位格子が一致したので η' 相の断面の構造を検討するために η' 相の単位胞を Fig. 10 の上半に、その(11 $\bar{2}$ 0)面内の原子配置と基板 Cu (100) 面の関係を Fig. 10 の下半に示してある⁵⁾。その結果、 η' 相の(11 $\bar{2}$ 0)面は(3×2)の周期構造であり、LEED によって得た周期構造には対応しない。以上のことから、結局、本実験で得た表面構造は、全率固溶型の合金系の場合とは異なり、いずれもバルク合金相のどの断面にも対応しないことがわかった。即ち、本実験で得た表面構造はいずれも表面に特有な原子配列をもつ構造であると考えられる。

(a) cubic(110)

(b) hexagonal(10 $\bar{1}$ 0)

(c) hexagonal(11 $\bar{2}$ 0)

(d) tetragonal(010)

(e) tetragonal(110)

(f) tetragonal(101)

Fig. 9 Low indexed rectangular planes of the cubic, hexagonal and tetragonal structures.

Table 3 Lattice parameters of rectangular lattice obtained from the section of the bulk crystals.

$$\left(\frac{1}{10}\text{ nm}=\text{\AA}\right).$$

		$a'(\times \frac{1}{10}\text{ nm})$	b'	
$(3\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$		3.6153	10.8459	
$c(3\times 2)$		5.1128	7.6692	
cubic (110)	β	2.99	4.23	700°C
	γ	6.11	8.64	
	δ	17.96	25.40	
	$\alpha\text{-Sn}$	5.82	8.23	
hex (10 $\bar{1}$ 0)	ζ	7.33	7.87	
	ε	2.77	4.34	
	η'	4.20	5.10	
hex (11 $\bar{2}$ 0)	ζ	7.87	12.70	
	ε	4.34	4.80	
	η'	5.10	7.27	
		(0.997)	(0.948)	
tetra	$\beta\text{-Sn}(010)$	3.17	5.82	
	(110)	3.17	8.23	
	(101)	5.82	6.63	
		(1.14)		

3.4 1.1 at% Sn-Cu バルク結晶の表面

上記の実験から、多くの表面特有な構造が Cu-Sn 系の合金表面において見出された。しかしながら、蒸着・加熱法の場合、蒸着金属は蒸着時、及び組成変化による構造の変化に際して下地の影響を受ける。そのために、一連の表面構造は、バルク結晶の表面と異なる構造をとったり、準安定状態で存在している可能性が考えられる。そのような問題点を明らかにするために本研究では、Cu-Sn のバルクの単結晶を作製し、その表面の LEED 図形観察を行った。

Cu-Sn 系平衡状態図では一次固溶体は 550°C 付近で Cu 中に Sn を最大 9.1 at% 固溶するが、室温付近では固溶限は ~1% Sn 程度になる (Fig. 1)。室温における固溶限以上の Sn 組成をもつ固溶体は、固溶濃度を越えた Sn が 3 次元析出相として表面に現われることが予想され、2 次元表面相の LEED 図形観察にはむしろ不適当であると思われる。従って、本研究では室温で固溶限近くの組成をもつ 1.1 at% Sn-Cu 合金単結晶を作製し、その (100) 面の LEED 図形観察を行った。1.1 at% Sn-Cu 合金表面で得られた LEED 図形の加速電圧依存性を Fig. 11 に示してある。これは $(3\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ 構造であるが、この表面では、蒸着・加熱法の場合より広

Fig. 10 Distribution of Cu and Sn atoms in the hexagonal cell of the η' structure: (a) perspective view; (b) schematic arrangement in the (11 $\bar{2}$ 0) plane which is superposed on the fcc (100) plane; solid circles Sn atoms, open circles Cu atoms.

い加速電圧範囲にわたって明瞭な LEED 図形を観察することができた。 $(3\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ 構造がバルク結晶の表面と蒸着・加熱法で得た表面に存在するという事実は、蒸着・加熱法で得た $(3\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ 構造がバルク結晶の表面を表わしていることを意味している。バルクの合金単結晶は熱処理によって表面組成を大きく変化させることはできない。そのためこの試料から蒸着・加熱法による他の表面構造について、バルク結晶の表面構造との対応を確かめることはできないが、本実験の結果は、蒸着・加熱法による合金表面がバルク結晶のそれに対応した例を示したことになる。

4. 考 察

4.1 LEED 図形

Cu(100) を基板とした Cu-Sn 合金では、蒸着・加熱法で得た $c(2\times 2)$ 、 $(3\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ 、 $c(3\times 2)$ 構造の特徴を示し回折斑点は弱い場合が多く、それらが観察される加速電圧範囲も比較的狭い。これは蒸着・加熱法の場合、熱処理によって組成変化が連続的に起こり、各々の表面構造が平衡に近い状態で長時間保持されないために表面構造の原子配列や規則配列の完全度がよくないこと

Fig. 11 LEED patterns of the $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ structure on the 1.1 at% Sn-Cu bulk crystal as a function of accelerating voltage.

に起因していると考えられる。熱処理が進むにつれて LEED 図形が明瞭になるのは、後の段階ほど加熱温度が高く、熱処理時間に対する組成変化の割合が少なくなり、表面が平衡に近い状態で長く保持されるからであろう。バルク結晶の表面では、高温で長時間の熱処理が可能なため平衡状態の表面が得られ、結晶の完全度もよくなる。Fig. 11 の LEED 図形が鮮明なのはそのためであると思われる。

Fig. 6 に示した $c(3 \times 2)$ と (2×2) による構造は、熱処理によって (1×1) に移行する際に (2×2) が単独に観察される場合もあるが、多くの場合、両者は共存する。熱処理が進行する過程で $c(3 \times 2)$ 構造と (2×2) 構造の回折斑点の強度関係が変化する事実が確認されなかった。Fig. 6 に示した LEED 図形が 2 つの表面構造の共存によってもたらされると判断する論拠は乏しいとも言えるが、次の理由からこの LEED 図形は $c(3 \times 2)$ 、 (2×2) 構造の共存する表面による回折図形であると考えられる。1. 回折斑点は、 $c(3 \times 2)$ 構造と (2×2) 構造に分解することにより Fig. 7 (b) に示した LEED 図形になり、観察結果とよく合う。2. $c(3 \times 2)$ と (2×2) 構造に対応する回折斑点は、その観察される加速電圧の範囲が異なる。3. $c(3 \times 2)$ に対応する回折図形は高次の回折斑点が (2×2) に対応するものより弱くなる。

Erlewein と Hofmann は Cu-Sn 系の 0.43 at% Sn 以下の組成をもつバルク結晶の LEED 図形観察において、 (2×2) 構造の存在を報告している¹³⁾。本実験では、 (2×2) 構造単独の LEED 図形を十分確認するには至らなかった。彼らは LEED 図形を示していないので、我々が得た LEED の結果とのちがいを明らかにすることはできないが、 $c(3 \times 2)$ 構造より Sn の少ない表面で (2×2) 構造が単独に存在する領域があると、後に示す表面構造のモデルを考える場合には都合がよい。

4.2 全率固溶型合金の場合との比較

全率固溶型の Cu-Au、Cu-Pd 系の (100) 面においては、バルク結晶の断面の原子配列に対応する $c(2 \times 2)$ 構造が現われた^{2,3)}。一方、Cu-Sn 系の場合は、多くの表面構造が現われたにもかかわらず、バルクの合金相の断面に対応する表面構造は現われなかった。バルク結晶の断面の原子配列が基板に密着して表面に現われないとすると、固溶限を越えた Sn は化合物、あるいは Sn 単体として表面上に多結晶状態で存在するか、それとも α -Sn、 β -Sn のような構造とは無関係な形で偏析することになる。本実験の場合、LEED の回折斑点が観察されなかった Sn の蒸着直後の状態は前者の場合であり、回折斑点が観察されるようになってからは主に後者の場合であると思われる。後者は、Sn が内部へ拡散する過程で

Sn 原子が表面に残された場合と、高温で固溶した Sn 原子が固溶限の小さい室温近くで表面に偏析している場合が考えられる。いずれにしても、今回の一連の表面構造が、表面に濃縮した Sn によることは、蒸着・加熱法によって $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 構造が形成されたときの AES による平均表面組成が 14 at% Sn であるのに対し、バルク結晶の場合、配合組成が 1.1 at% Sn の合金表面で見出されることから推定される（つまりバルク結晶の場合にも Sn 原子の表面組成は配合組成よりずっと大きいであろう）。表面に Sn が強く偏析する事実は、Erlewein らの AES によるバルク結晶の表面研究においても支持されている。

Sn がわずかに固溶しているバルク結晶の表面に Sn が強く偏析している状態は、固溶型の合金の場合よりもむしろ固溶しない合金系における蒸着金属と基板結晶の關係に近い。Cu-Sn 系の場合、バルク合金相の断面構造は表面に現われず、Sn 原子による 2 次元的な構造が表面に存在すると考えられるが、このことも相互に固溶しない合金系においてしばしば認められる特徴である。すなわち、Cu(100) 面を基板とした Cu-Sn 系表面の LEED による結果は、構造的には全率固溶型合金系との類似点が少ない。全率固溶型の合金系の拡張として一次固溶体をもつ Cu-Sn 系を研究の対象としてとりあげたが、蒸着・加熱法による合金化という点では当初の意図をほぼ達成できたにもかかわらず、構造は固溶しない金属を基板上に蒸着した場合に近い現象が現われたのは興味深い点である。

4.3 表面構造モデル

$(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 構造が表面に偏析した Sn 原子による構造であると考えられることから、それより Sn 平均表面組成の少ない $c(3 \times 2)$ 、 (2×2) 構造も表面に偏析した Sn による構造であると思われる。 $c(2 \times 2)$ 構造も含めて、これらが最上層に偏析した Sn によると仮定し、熱処理が進むにつれて Sn が減少することを考慮して Fig. 12 に示したような構造モデルが与えられた。これらは、 $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 構造以外は、Fig. 8 に与えられた周期構造の斜線を施こした位置に Sn 原子を置いたことになる。 $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 構造の原子配置を Fig. 12(b) のように仮定すると、上記の各構造の基板原子に対する Sn 原子の割合が $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{3}$ 、 $\frac{1}{6}$ 、 $\frac{1}{12}$ となり、各値は、Sn の偏析を仮定したことにより平均表面組成より大きく、かつ、熱処理に対して Sn 原子が減少していくことになる。 $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 構造について、Fig. 8 の斜線部に Sn 原子を置いた場合と Fig. 12(b) のモデルについて、表面に存在する Sn 原子の構造因子から逆格子ロッドの回折強度を求めてみる。回折斑点 $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$ と $(\frac{1}{6} \frac{1}{6})$ 、 $(\frac{2}{3} \frac{2}{3})$ 、

Fig. 12 Possible atomic arrangements corresponding to the $c(2 \times 2)$, $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$, $c(3 \times 2)$ and (2×2) structures. The axes of the structures are rotated 45° from those in Fig. 8.

$(\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, $(\frac{5}{8}\frac{5}{8})$ の強度比は、等価なドメインの存在を考慮して、前者は $I(\frac{1}{2}\frac{1}{2})/I(\frac{5}{8}\frac{5}{8})=2$ ($n=1, 2, 4, 5$) であるのに対し、後者は $I(\frac{1}{2}\frac{1}{2})/I(\frac{5}{8}\frac{5}{8})=8$ となり、後者のモデルの方が $(\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ の回折強度が強調されることになり実験結果に近い。この意味からも $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 構造は後者のモデルの方が妥当である。Fig. 12 に示した一連の構造変化において、 $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ モデルは、 $c(2 \times 2)$ 構造の Sn 原子が $\langle 11 \rangle$ 方向に 2 列おきに 1 列ずつぬけているので、その間の組成変化に対する構造の変化は、原子を 1 つずつ取り去ることにより連続的に移行することが可能である。一方、 $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ \rightarrow c(3 \times 2)$ への構造変化に際しては、大幅な格子の組み替えが必要であり、その過渡の段階で X 構造が現われたと考えられる。また、 $c(3 \times 2)$ 構造モデルの Sn 原子は、基板に対して等価な位置に全ての原子がのっていないので厳密には同一平面上にないことが予想される。従って、表面原子は平面からの変位が大きく、このことが $c(3 \times 2)$ 構造の LEED の回折強度が高次反射に対して急速に弱くなっていることの原因になっていると思われる。

〔文 献〕

- 1) 藤永保夫：真空 **23** (1980) 253.
- 2) Y. Fujinaga: Surface Sci. **86** (1979) 1.
- 3) Y. Fujinaga: Trans. JIM. **22** (1981) 459.
- 4) 藤永保夫：金属物理セミナー **5** (1981) 47.
- 5) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, (McGraw-Hill, New York, 1958) 2nd ed. p. 634.
- 6) H. C. Potter and J. M. Blakely: J. Vacuum Sci. Technol. **12** (1975) 635.
- 7) S. Andersson, I. Marklund and J. Martinson: Surface Sci. **12** (1968) 269.
- 8) J. Henrion and G. E. Rhead: Surface Sci. **29** (1972) 20.
- 9) J. Perdeau and I. Szymerska: Surface Sci. **32** (1972) 235.
- 10) S. Andersson and U. Jostell: Surface Sci. **46** (1974) 625.
- 11) A. G. Elliot: Surface Sci. **51** (1975) 489.
- 12) Y. Fujinaga, T. Miura and H. Iwasaki: Sci. Rep. RITU **30** (1981) 98.
- 13) J. Erlewein and S. Hofmann: Surface Sci. **68** (1977) 71.