並進エネルギーを制御した酸素分子ビームによる Cu 初期酸化過程の制御

矢田 雅規 齋藤 有紀

物質・材料研究機構

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 3 (2002), pp. 176–181
© 2002 The Japan Institute of Metals

Control of Initial Oxidation of Cu using Translational Energy-Controlled O₂ Molecular Beam

Masanori Yata and Yuki Uesugi-Saitow

National Research Institute for Materials Science

We have investigated the initial oxidation process of Cu(001) surface and the role of translational energy of incident O₂ on the initial oxidation using supersonic molecular beam techniques. In the initial oxidation, the Cu(001) surface is oxidized in a layer-by-layer manner up to one monolayer, followed by forming the Cu₂O epitaxial islands on the layer. At the initial stage of the layer-by-layer oxidation, a direct activated dissociation of O₂ is a dominant process and the process is promoted by the increasing translational energy of incident O₂. At the stage of the subsequent oxidation in which the Cu₂O islands are formed on the oxide layer, dissociative adsorption of O₂ proceeds by thermal activation via a trapping precursor and the process is promoted by the decreasing translational energy of the incident O₂ and/or by increasing surface temperature. Our results demonstrate that the initial oxidation can be controlled by the adjustment of the translational energy of incident O₂.

(Received August 30, 2001; Accepted January 28, 2002)

Keywords: initial oxidation process, copper surface, oxygen adsorption, oxygen dissociation, oxygen desorption, supersonic molecular beam, control of initial oxidation

1. 緒 言

金属酸化物，とりわけ，3d 遷移金属酸化物は，金属元素の種類やその組成および酸素の化学量論的組成からのずれの存在等によって磁性，誘電性，導電性，光学・電気光学特性等多様な物性を示す非常に興味深い材料である．近年，金属酸化物が示す高温超伝導，巨大磁気抵抗，強誘電性，高誘電性，透明導電性等の新規機能発現については，基礎から応用に至る幅広い分野で非常に多くの関心が寄せられている．金属酸化物のこのような特徴を活かして，複数の金属酸化物を原子スケールで制御して積層し，構造的にも機能的にも調和のとれた新規な複合機能を持った人工格子を作製する試みが提案され，いくつか興味ある成果が報告されてきている¹⁻³⁾．このような新規機能発現を実現させる上で，金属酸化物を設計通りに原子オーダーで制御して作製する新しい技術の開発やその制御形成過程の詳細な解明は非常に重要な課題である．

金属酸化物格子の形成過程を微視的に眺めていくと，金属原子と酸化反応分子の衝突過程にたどり着く．衝突によって生成される酸化物格子の反応経路は，衝突前の反応分子の“状態”つまり，分子の運動の自由度(並進，回転，振動等)へのエネルギーの分配に大きく依存すると考えられる．しかし，酸化反応分子，例えば O₂ 分子の初状態が酸化反応過程

に及ぼす影響や O₂ 分子の初状態を制御することによる酸化過程の制御性等に関する知見はほとんど得られていない．

本研究では，Cu の初期酸化を対象とし，反射高エネルギー電子回折法により初期酸化における表面構造の変化を調べるとともに，超音速分子線法により並進エネルギーの揃った O₂ 分子線を用い，初期酸化に伴う O₂ 分子の解離吸着確率を測定した．本報告では，Cu の初期酸化過程とそれに伴う O₂ 分子の解離吸着過程および O₂ 分子の並進エネルギーが初期酸化過程に果たす役割について述べる．

2. 実験方法

2.1 超音速分子線法による O₂ 分子の並進エネルギーの制御

反応分子の状態を制御するために超音速分子線法を用いた．超音速分子線とは，気体が圧力の高い状態から真空中に断熱膨張することにより，気体分子の並進温度が極低温，かつ，分子の流速が超音速となった孤立分子流のことである．

Fig. 1 に本実験で用いた超音速分子線装置の概略を示す．分子線槽で発生させた超音速分子線を主真空槽中に設置した試料の表面に照射し，酸化過程を調べる．分子線槽は，高圧の気体を真空中に噴出させるための分子バルブ，噴出した気体を断熱膨張させるための真空槽，断熱膨張した気体分子流のみを取り出すためのスキマーおよび分子流をビーム状にす

Fig. 1 Schematic drawing of the supersonic molecular beam apparatus.

るためのスリットからなる。Fig. 1 に示すようにスキマーは逆ホーン型をしており、十分断熱膨張した気体のみを取り出して第 2 の真空槽に導けるように設置されている。断熱膨張前後の圧力の比が小さい程、並進温度の低い、すなわち、並進エネルギーの揃った分子流が得られる。よって、真空槽は、気体が噴出するにも関わらず高い真空度を維持することが必要である。そこで本装置では、パルスバルブ(最短開口時間: 200 μ s, 変調周波数: 100 Hz)を用いて分子の噴出時間を連続的な噴出に比べて短縮させ、さらに 3 段階の差動排気系を用いて真空槽を排気した。とりわけ、第 1 段階の差動排気部には低真空中でも排気特性の劣化しない広帯域排気ターボ分子ポンプ(排気速度: 450 L/s)–高排気速度油回転ポンプ(排気速度: 35 m^3/h)を用い、気体噴出時の真空度の低下を 10^{-2} Pa 以下に抑えた。また、第 2, 第 3 排気系には、超高真空用のターボ分子ポンプを用いて最終背圧を 2×10^{-7} Pa 以下に抑えた。

さらに本実験では、膨張前の O_2 気体に He 気体を混合することにより断熱膨張後の O_2 分子の並進エネルギーを変化させることを試みた。超音速分子線中の O_2 分子の並進速度は飛行時間質量分析法(time-of-flight: TOF 法)を用いて測定し、混合気体による O_2 分子並進エネルギーの可変性を評価した。

2.2 Cu(001)表面の清浄化と初期酸化過程の解析

超音速分子線発生装置により並進エネルギーの揃った O_2 分子線を発生させ、この分子線を超高真空中(2×10^{-8} Pa 以下)で Cu 基板表面に入射する。用いた Cu 基板は、純度 99.999% の (001) 単結晶で、面方位精度は 0.5° 以下、表面粗さは $0.03 \mu\text{m}$ 以下である。大気中でトリクロロエチレンにより脱脂洗浄した基板を、超高真空中で Ar^+ 衝撃(運動エネルギー: 500 eV)およびアニーリング(アニール温度: 600 K)により清浄化した。この清浄化処理を、低エネルギー電子回折法(LEED)あるいは反射高エネルギー電子回折法(RHEED)により明瞭な Cu(001)- 1×1 回折パターンが得られ、かつ、オージェ電子分光法(AES)により汚染元素(C, Ca, O 等)のオージェスペクトルが検出限界以下になるまで繰り返し行った。

初期酸化過程の解析のために、RHEED による初期酸化中の表面構造変化のその場観察および超音速分子線を用いた初

Fig. 2 Time-of-flight spectrum of supersonic O_2 beam. The solid curve shows the result of a fit to equation (1). $P_0 = 1.2 \times 10^5$ Pa. $u_0 = 673.72$ m/s. $E_i = 75.3$ meV. $T_i = 8.55$ K.

期酸化中の O_2 分子吸着確率測定を行った。 O_2 分子の吸着確率測定では、並進エネルギーの揃った O_2 分子を基板表面に入射し、その O_2 分子の吸着確率を King and Wells 法^{4,5)}にて測定した。King and Wells 法とは、基板が設置されている超高真空槽内に O_2 分子線を導入した際の槽内の O_2 分圧の増加分(ΔP_a)とその O_2 分子線が基板表面に照射されて吸着することによる槽内の O_2 分圧の減少分(ΔP_b)から、吸着確率(S)を $S = \Delta P_b / \Delta P_a$ として求めるものである。

3. 結果と考察

3.1 反応分子の並進エネルギー制御

超音速分子線法によって生成された O_2 分子線の並進速度およびその分布を TOF 法により測定し、超音速分子線法による並進エネルギーの制御性を調べた。Fig. 2 に、超音速分子線法によって得られた O_2 分子線の TOF スペクトル(プロット)とその理論曲線を示す。理論曲線では、分子の速さの分布 $f(u)$ が次式のような shifted-Maxwell 分布で表されることを仮定した⁶⁾。

$$f(u) = f_0 u^3 \exp \left[- (u - u_0)^2 / u_{a,i}^2 \right] \quad (1)$$

ここで、 f_0 は規格化定数、 u_0 は分子の平均並進速度、 $u_{a,i}$ は u_0 で移動している観測者からみた分子の速さの分布の広がりである。このとき、超音速分子線の並進温度 T_i は、

$$T_i = m u_{a,i}^2 / 2 k_B \quad (2)$$

で表される。ここで、 m は分子の質量、 k_B はボルツマン定数である。この実験では、貯気圧(P_0)が 1.2×10^5 Pa、ノズルの温度は室温である。最適化した理論曲線から求められた超音速分子線の平均並進速度(u_0)は 673.72 m/s、マッハ数 (M) 11.4、並進エネルギー (E_i) 75.3 meV、並進温度 (T_i) 8.55 K である。Fig. 2 の TOF スペクトルと最適化した理論曲線は、比較的良好な一致を示すが、飛行時間 2.6~3 ms においてスペクトルと理論曲線のとの僅かなずれが生じている。これは、分子線が真空槽内に導入された際のバックグラウンド成分が TOF スペクトルに重畳されているためであると考

Fig. 3 Comparison of normalized velocity distribution. (a) supersonic O_2 beam with $T_1=8.55$ K. (b) thermal equilibrium O_2 beam with $T_1=300$ K.

えられる。理論曲線による最適化の結果求められた TOF スペクトルの u_0 , T_1 の値, 並びに, その T_1 値を式(2)に代入することによって得られる $u_{a,i}$ 値を式(1)に代入すれば, この超音速分子線の速度分布が得られる。得られた超音速分子線の速度分布を室温(300 K)において平衡状態にある O_2 分子の速度分布(Maxwell 分布)と比較したのが Fig. 3 である。室温で平衡状態にある O_2 分子の速度分布は, 400 m/s 付近で最大となり, その分布の広がり($\Delta v/v$)は, 1.13 である。一方, 超音速分子線の方は, 速度分布が 670 m/s 付近で最大となり, 分布の広がり 0.11 と平衡状態の場合に比べ 1 桁以上小さくなっている。このことから, 超音速分子線を用いれば, 並進速度, 言い換えれば, 並進エネルギーの揃った O_2 分子線が得られることが判った。

次に, O_2 と不活性原子との混合気体を用いた超音速分子線により, O_2 分子の並進エネルギーを変化させることを試みた。混合気体を用いた超音速分子線についても, 上述のような O_2 分子の TOF スペクトル解析から平均並進速度を見積もることができる。Fig. 4 は, O_2 と He の混合気体を用いて超音速分子線を発生させた場合について, O_2 分子並進速度の気体混合比依存性を示す。 O_2 と He 気体との混合比を変化させることによって O_2 分子の並進速度が 650~1400 m/s の範囲で制御して変化させられることができた。これは, 並進エネルギーにして, 70~325 meV の範囲の変化に相当する。

続いて, この O_2 分子線の回転温度を見積もった。 O_2 分子の回転温度 T_r については, 気体の膨張前後のエンタルピー変化と並進から回転へのエネルギー移動の際のエネルギー保存を考慮すると, 次のような関係式が成り立つ⁷⁾。

$$T_0 = 5T_i/7 + 2T_r/7 + mu_0^2/7k_B, \quad (2)$$

ここで, T_0 はノズルから噴出前の気体の温度で本実験では室温(300 K)である。また, T_i および u_0 はそれぞれ超音速分子線の並進温度および並進速度である。Fig. 2 の結果より得られた T_i および u_0 の値を式(2)に代入すると, この分子線の回転温度は, 152.23 K と見積もれる。この回転温度は, 並進温度 8.55 K と比較すると 1 桁以上大きい。これは, O_2 分子における回転-並進遷移の断面積が小さく, 回転から

Fig. 4 Mean translational velocity of supersonic O_2 beam as a function of O_2 molar fraction for O_2 -He mixture gas. $P_0=1.5 \times 10^5$ Pa.

並進へのエネルギー変換が断熱膨張の途中の段階から起きなくなっていることを示している。従って, 超音速分子線法によって得られた O_2 分子は回転エネルギーが十分揃っているとは言い難い。

一方, O_2 分子の振動温度に関しては, 現在のところ定量的に見積もれてはいない。一般に, 分子間の衝突によるエネルギー変換の衝突断面積は, 並進-並進, 回転-並進, 振動-並進の順に小さくなるため, 振動温度は回転温度よりさらに高くなる。しかし, O_2 分子の振動のエネルギー準位は, 振動の量子数 n が $n=0$ および $n=1$ の場合, それぞれエネルギー準位は 0.096 eV および 0.289 eV であり⁸⁾, 振動温度が断熱膨張によって室温(300 K)以下となっている場合, その統計分布を考慮すればほとんど大部分の O_2 分子は $n=0$ の基底状態にあると考えられる。

以上の結果, 本装置を用いて振動エネルギーが基底状態にある並進エネルギーの揃った O_2 分子線を発生させることができ, かつその並進エネルギーを 70~325 meV の範囲で変化させられることが明らかとなった。従って, 本装置は, O_2 分子の並進エネルギーが初期酸化過程に果たす役割を調べる上では十分な性能を有していると考えられる。

3.2 Cu(001)表面の初期酸化過程

超高真空中で清浄な Cu(001)表面に O_2 分子を照射し, 初期酸化に伴う表面構造の変化を RHEED 法を用いてその場観察した。Fig. 5 にその結果を示す。 O_2 分子の照射量が増すにつれて, RHEED 模様には Cu(001)表面からの基本反射に加え, $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ の 2 次元超構造を示す $n/4$ 次(n は整数)のストリーク反射が現れた(Fig. 5(II))。この $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ 構造は, 解離吸着した酸素原子により構成されていること, その飽和酸素被覆率は約 0.5 であること, $\langle 100 \rangle$ 方向に沿った最表面の Cu 原子列が 4 列おきに欠損(missing-row)していること等が報告され, Fig. 6 に示す様なモデルが支持されている⁹⁻¹¹⁾。これらの報告と RHEED 観察の結果を併せると, この酸化過程は以下のように考えられる。すなわち, 清

Fig. 5 Schematic of initial oxidation process of Cu(001) surface and corresponding RHEED patterns. For the RHEED patterns, the incident electron energy was 20 keV, and the azimuths were $[100]\text{Cu}$. The Cu surface was exposed to thermal O₂ gas at the surface temperature of 570 K. The O₂ gas pressure was 2.0×10^{-3} Pa.

(a) clean Cu surface before impingement of O₂ molecules. (b) Cu-O 2-dimensional lattice: $\text{Cu}(001)-2\sqrt{2} \times \sqrt{2}-\text{O}$. After exposure to 3000 Langmuir of O₂. A quarter ordered additional reflection appeared in the RHEED pattern, which means that the structure of Cu-O 2-dimensional lattice has a $2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ superstructure. (c) formation of Cu₂O epitaxial islands on the Cu-O 2-dimensional lattice, after exposure to 5000 Langmuir of O₂. The spotty pattern from three-dimensional Cu₂O islands overlapped with the streak pattern from the Cu-O 2-dimensional lattice, which means that epitaxial islands of Cu₂O are formed on the surface.

Fig. 6 Schematic of the structure of Cu-O 2-dimensional lattice: $\text{Cu}(001)-2\sqrt{2} \times \sqrt{2}-\text{O}$ superstructure.

浄な Cu(001) 表面に O₂ 分子が照射されると O₂ 分子は解離吸着し、その結果、 $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ 超構造をもつ 1 原子層分の厚さの Cu-O 2 次元格子が形成される。この表面上にさらに O₂ 分子を照射すると、Fig. 5(III) に示す様に $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ ストリーク回折模様に加えて、スポット回折模様が次第に強度を増してくることが観察された。回折模様の解析結果、このスポット回折模様は、Cu-O 2 次元格子の表面上に優先配向した Cu₂O 3 次元微結晶に起因するものであることが明らかと

Fig. 7 The dissociative adsorption probability of O₂ on the clean Cu(001) surface plotted as a function of translational energy of incidence. The angle of the incident O₂ was 15° and the surface temperature was 300 K.

なった。Cu₂O 微結晶と Cu(001) 基板表面との配向関係は以下の通りである。

$\text{Cu}_2\text{O}(001) // \text{Cu}(001)$, $\text{Cu}_2\text{O}[100] // \text{Cu}[100]$.

すなわち、Cu-O 2 次元格子上で酸化が進行すると、この表面上に Cu₂O 微結晶がエピタキシャル成長することが判った。表面温度を変化させてこの酸化過程の RHEED 観察を行った結果、Cu₂O 微結晶のエピタキシャル成長は、表面温度が室温から約 850 K の範囲で起き、その範囲では温度が高くなるにつれてその配向性が良くなることが判った。さらに、Cu₂O 微結晶の成長速度は、表面温度が高いほど速くなることも明らかとなった。

3.3 Cu-O 2 次元格子形成における O₂ 分子解離吸着反応過程

清浄な Cu(001) 表面に O₂ 分子が照射され Cu-O 2 次元格子が形成される際の O₂ 分子解離吸着反応について、O₂ 解離吸着確率の並進エネルギー依存性を調べた。

Fig. 7 に、その結果を示す。解離吸着確率は、O₂ 分子の並進エネルギーが増すにつれて増加することが判る。Hall らは、この解離吸着確率は表面温度にほとんど依存しないと報告している¹²⁾。

一般に、分子の解離吸着過程は以下の 2 通りのモデルに大別できる。一つは、直接活性化解離吸着過程、他の一つは、前駆状態を経由した解離吸着過程である。直接活性化解離吸着過程では、表面に近づいた分子が解離の活性障壁を乗り越えられれば、分子状態で表面に束縛されることなく直接解離してしまう。従ってこの場合は、解離の活性障壁を乗り越えるに十分な並進エネルギーを持った分子ほど容易に解離吸着でき、その際に表面温度はほとんど関与しないと考えられている。一方、前駆状態を経由した解離吸着過程では、表面に近づいた分子は解離の活性障壁を乗り越える前にいったん分子の状態で表面に束縛され(前駆状態)、その後、表面か

Fig. 8 The dissociative adsorption probability of O_2 on the Cu-O 2-dimensional lattice as a function of translational energy of incidence. The angle of the incident O_2 beam was 15° .

ら熱エネルギーを経て解離の活性障壁を乗り越える。この場合は、並進エネルギーが小さいほど前駆状態に束縛されやすく、また、表面温度が高いほど前駆状態から解離の活性障壁を乗り越え易くなると考えられている。

Fig. 7 の結果と Hall らの報告をあわせると、Cu-O 2 次元格子形成の際の O_2 分子解離吸着は直接活性化解離吸着過程が支配的であり、並進エネルギーが高いほど解離吸着確率が増し、Cu-O 2 次元格子の形成が促進すると考えられる。

3.4 Cu_2O 3 次元微結晶形成における O_2 分子の解離吸着過程

Cu-O 2 次元格子の形成後、続いて起きる O_2 分子の解離吸着により Cu_2O 3 次元微結晶が形成される。この場合の O_2 分子解離吸着確率について、表面に入射する O_2 分子の並進エネルギーおよび表面温度依存性を調べた。

Fig. 8 に、Cu-O 2 次元格子表面上に入射した O_2 分子の解離吸着確率の並進エネルギー依存性を示す。この解離吸着確率は、並進エネルギーが小さくなるにつれ増加することが判る。さらに、表面温度 (T_s) が 300 K と 553 K との場合の比較から、 O_2 分子の並進エネルギーが等しい場合、表面温度が高い方が解離吸着確率は高くなっている。すなわち、解離吸着確率に表面温度依存性のあることが見て取れる。そこで、 O_2 分子の並進エネルギーを一定にし、表面温度を変化させて解離吸着確率を測定した (Fig. 9)。その結果、解離吸着確率は表面温度が高くなるにつれ増大することが判った。解離吸着確率が並進エネルギーの低下とともに増大する結果は、Cu-O 2 次元格子形成の際に見られた直接活性化解離吸着過程のメカニズムでは説明できない。むしろこの結果は、表面に入射した O_2 分子が表面でエネルギーを散逸し、表面のポテンシャル井戸に束縛されることを示唆する。なぜなら、表面でエネルギーを散逸した後の O_2 分子の並進エネルギーが小さいほどポテンシャルの井戸に束縛されやすくなるからである。一方で、解離吸着確率が表面温度の上昇とともに

Fig. 9 The surface temperature dependence of the dissociative adsorption probability of O_2 on the Cu-O 2-dimensional lattice. $E_i = 113$ meV.

に増加することは、いったん表面のポテンシャル井戸に束縛された O_2 分子が熱活性化され解離することを示唆する。つまり、この解離吸着過程においては、まず表面に入射した O_2 分子が表面で束縛され (前駆状態)、続いてその O_2 分子が熱活性により解離すると考えられる¹³⁾。

以上の結果、 Cu_2O 3 次元微結晶形成における O_2 分子の解離吸着では前駆状態を経由した熱活性化過程が支配的で、この解離吸着確率は O_2 分子の並進エネルギーが低いほど、また、表面温度が高いほど増加し、 Cu_2O 3 次元微結晶の形成が促進されることが明らかとなった。

4. 結 言

Cu(001) 表面の初期酸化過程では、最初に $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ 超構造をもつ 1 原子層分の厚さの Cu-O 2 次元格子が形成され、それに続いて、Cu-O 2 次元格子の表面に Cu_2O 3 次元格子が優先配向して形成されることが明らかとなった。Cu-O 2 次元格子形成の際に起きる O_2 分子の解離吸着では、表面に入射した O_2 分子の直接衝突により解離反応が起き、その解離吸着確率は O_2 分子の並進エネルギーが高いほど増大することが判った。また、この吸着過程には表面温度はさほど寄与しない。

一方、 Cu_2O 3 次元格子形成の際の O_2 分子の解離吸着では、表面に到達した O_2 分子はいったん表面に束縛され、その後表面の熱活性により解離する、いわゆる、前駆状態を経由した解離吸着過程が支配的であることが明らかとなった。この解離吸着過程では、 O_2 分子の並進エネルギーが低いほど、かつ、表面温度が高いほど解離吸着確率が増大することが判った。

このように、初期酸化過程の各段階において、 O_2 分子の解離吸着過程が異なること、そして、どの酸化過程においても O_2 分子の並進エネルギーの果たす役割が非常に重要であることが明らかとなった。

本報告では、 O_2 分子の状態として並進エネルギーに着目し、それが初期酸化に果たす役割について述べた。しかし、分子の状態としては、これ以外にも回転、振動、スピン等の状態があり、これらのエネルギー状態も酸化反応に影響を及ぼすであろうと考えられる。しかし現在のところ、実験的にこれらの状態を選別し、良く制御することは非常に難しい。反応分子の並進エネルギーはもとより、回転、振動、スピン状態まで制御し、これら状態制御の酸化反応への寄与を調べるのが今後の課題である。

本研究は、平成 9 年度～13 年度文部科学省科学技術振興調整費総合研究「機能調和酸化物新機能材料の創製に関する研究」の一環として行われた。ここに付記し謝意を表す。

文 献

- 1) K. Ueda, H. Tabata and T. Kawai: Science **280**(1998) 1064–1066.
- 2) H. Tanaka and T. Kawai: Appl. Phys. Lett. **76**(2000) 3618–3620.
- 3) O. Nakagawara, T. Shimuta, T. Makino, S. Arai, H. Tabata and T. Kawai: Appl. Phys. Lett. **77**(2000) 3257–3259.
- 4) D. A. King and M. G. Wells: Surf. Sci. **29**(1972) 454–482.
- 5) D. A. King and M. G. Wells: Proc. R. Soc. London. A. **339**(1974) 245–269.
- 6) M. E. M. Spruit, E. W. Kuipers, F. H. Geuzebroek and A. W. Kleyn: Surf. Sci. **215**(1989) 421–436.
- 7) D. R. Miller: *Atomic and Molecular Beam Methods*, ed. by G. Scoles, (Oxford University Press, New York·Oxford, 1988) pp. 14–53.
- 8) K. P. Huber and G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979) pp. 490–503.
- 9) H. C. Zeng, R. A. McFarlane and K. A. R. Mitchell: Surf. Sci. **208**(1989) L7–L14.
- 10) M. Wuttig, R. Franchy and H. Ibach: Surf. Sci. **213**(1989) 103–136.
- 11) F. M. Leibsle: Surf. Sci. **337**(1995) 51–66.
- 12) J. Hall, O. Saksager and I. Chorkendorff: Chem. Phys. Lett. **216**(1993) 413–417.
- 13) M. Yata and Y. Uesugi–Saitow: J. Chem. Phys. **116**(2002) 3075–3082.