異種金属接合の表面化学

有賀 哲也・岩澤 康裕

東京大学理学部 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1988年9月8日 受理)

Surface Chemistry of Heterometallic Junctions

Tetsuya ARUGA and Yasuhiro IWASAWA

Faculty of Science, The University of Tokyo
7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received September 8, 1988)

Experimental and theoretical efforts toward the understanding of the chemical properties of heterometallic junctions are reviewed. The main focus is brought onto the valence electronic structure of interfaces and its relevance to the adsorption of carbon monoxide. Examples such as Cu/Ru(001), Fe/Ru(001), Pd/Ta(110), Pd/Al(111) and Pd/Au(111) are presented and models describing dominant interaction in these systems are outlined to discuss the nature and origin of unique properties of the heterometallic junction.

1. はじめに

近年の表面科学の発展はめざましく、金属、半導体などの清浄表面の電子状態や構造、さらには表面と分子との相互作用の性質が次々と明らかにされてきた。そこで、こうして得られた知見に基づき、表面を積極的に修飾し、いままでに無い性質をもった表面、新しい物質系としての表面を開拓しようという機運が高まってきている。本稿で紹介する異種金属接合系、すなわちある金属の上に別の金属を1～数 ML (monolayers, 単原子層) 成長させた系もこのような観点から多くの注目を集めつつある。これは一つには、いくつかの先駆的研究により、異種金属接合表面がしばしば各構成元素の表面とは全く異なる性質を持つことがわかったこと、またバルクでは合金を作らない組合せでも表面では容易に接合を作ることができ、可能な組合せは無数にあること、などによるものであろう。異種金属接合系の研究はまだはじまったばかりで、調べられた組合せも少なく、その物性を決定する機構についての一般的モデルもない。次節以降では、これまでに研究されたいくつかの系での結果を検討し、異種金属接合系の性質を決めている要因について考えるが、その前に本稿の基本的考え方を述べてお

く。

本稿で取上げる系は層状あるいはそれに近い成長モードに従う系であり、その成長過程はおおよそ **Fig. 1** のようになる。このような系を支配している相互作用を大雑把に図式化すると、下地と吸着層の間の相互作用と吸

Fig. 1 The layer growth model for (a) sub-monolayer, (b) monolayer, and (c) multilayer coverages.

着層内での相互作用に分離して考えられよう。前者としては、異種金属間結合と呼ぶべき電子的なもの、吸着層の格子が下地の格子に制約を受けることによる構造的なものなどが考えられる。また後者は電子的な金属結合であるが、その性質は吸着層の結晶構造、形態によって変化するだろう。結局、異種金属接合系の性質はこれらの相互作用の性質、強弱によって総合的に決まると考えられる。だから、吸着層の性質はその元素単体の性質と同じとは限らない。また、吸着層の性質が単体の場合と異なっているからといって、それが下地との強い相互作用によるものだとして結論することもできない。下地との相互作用が弱いとしても、バルク物質と違って2次元的な張りしか持たない吸着層は、バルクとは異なる電子状態、異なる性質を持ち得るはずである。

2. Cu/Ru (001) 系の CO 吸着と触媒反応

昇温脱離により Cu/Ru (001) 表面への CO の吸着を調べた研究^{1,2)}によると、Cu (1 ML)/Ru (001) 表面上での CO の吸着結合は Ru (001) よりは弱い、バルクの Cu 表面よりは強くなっていることがわかった (Cu (111) での吸着エネルギーが 0.5 eV である³⁾のに対し、Cu (1 ML)/Ru (001) では 0.65 eV である⁴⁾)。

Houston らは Cu (1 ML)/Ru (001) 系の紫外光電子スペクトル (UPS) を測定し、 $\bar{K}$ 点付近の Ru バルク・バンド・ギャップ内に新たな状態が生じているのを見出した^{5,6)}。LAPW 法による電子構造計算との比較から、これらは Cu 単原子層の表面状態、Cu 3d と Ru 4d の間の結合性および反結合性の界面状態であると結論された。彼らはさらに、これらの状態の CO 吸着による変化を調べた⁶⁾。Fig. 2 は CO 吸着による UPS 差スペクトルの変化を示したものである。 $\theta_{CO}=0$ ML のスペクトルで 1.4 eV, 1.6 eV にある2つのピークが各々、 $d\sigma$ 性、 $d\pi/d\delta$ 性の反結合性界面状態、3.0 eV 付近の幅広いピークが Cu 表面状態、3.4 eV のピークが結合性界面状態である (これも $d\sigma$ 性、 $d\pi/d\delta$ 性にスプリットするはずだが、このスペクトルではわからない)。ここに CO を吸着させると次の変化が観測される。①反結合性界面状態は、 $d\sigma$ 性、 $d\pi/d\delta$ 性ともに、 θ_{CO} に比例して連続的に高結合エネルギー側にシフトする。②結合性界面状態はシフトせずに強度が減少する (この状態はバルク・バンド・ギャップの下端に位置するので、この変化は、この状態が高結合エネルギー側にシフトしてバルク・バンド中に埋れて行くためであると考えられる)。

反結合性界面状態は真空中に浸みだしている、気相の CO と相互作用し易いはずである。しかし、 $d\sigma$ 性、 $d\pi/d\delta$ 性の反結合性界面状態が、各々 CO の 5 σ ,

Fig. 2 He I angle-resolved UP spectra for Cu/Ru (001) taken near the $\bar{K}$ point in the surface Brillouin zone as a function of CO coverage. The intensities of the spectra have been normalized at E_F , and corrected for the contribution of the Ru substrate by spectral subtraction. B-IS and AB-IS denote the bonding and antibonding interface states, respectively⁶⁾.

2 π 軌道と結合を形成すると考えたのでは、すべての界面状態に共通でしかも連続的なシフトを説明できない。そこで Houston らは、界面状態のシフトは、CO 吸着に伴う界面ポテンシャルの変化によるものだと考えた。つまり、CO 吸着により Cu 層から Ru 下地への電荷移行が起こり、これらの状態が安定化する、というわけである。このモデルは、① CO と Cu (1 ML)/Ru (001) との結合はバルク Cu の場合^{7,8)}と同様に、主に CO 5 σ から Cu 4s への電子供与性結合からなること、② (Cu の本来の電子配置は 3d¹⁰ 4s¹ だが、このままでは 5 $\sigma \rightarrow$ 4s の電子供与はあまり容易ではない^{7,8)}、そこで) CO 吸着に伴い Cu 4s 電子が Ru 下地に移行すること、を仮定すると全ての実験結果をうまく説明できる。こうして、Cu (1 ML)/Ru (001) 表面で Cu-CO 結合が強くなるのは、Ru との結合により Cu 4s 電子が Ru 下地に移行し易くなるため、と結論されたのである。

この系では高圧 (～100 Torr) 条件下での触媒反応も Goodman らにより調べられている^{9,10)}。調べられた反応は、①シクロヘキサンの脱水素反応 ($C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$)、②エタンの水素化分解反応 ($C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$)、および ③ CO と H₂ からのメタン合成反応 ($CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$) である。いずれの反応についても Cu 単体の触媒活性は Ru よりもはるかに低いことが知られている。Cu の被覆率に対する反応速度の変化を Fig. 3 に示す。②、③の反応の速度は大方の予想どおり Cu の被覆率が増すと直線的に減少する。ところが、①の反応は Cu によって逆に促進され、被覆率 0.6 ML 付近で極大を示すことがわかった。この促進効果の由来として

Fig. 3 Relative reaction rate as a function of Cu coverage on Ru(001). (a) ●: CO hydrogenation to methane; ◆: ethane hydrogenolysis to methane; (b) ■: cyclohexane dehydrogenation to benzene¹⁰⁾.

Goodman らは、さきに述べた Ru-Cu 相互作用による電子状態変化を挙げているが、Cu と Ru が役割分担して働き、協同効果として速度が増大している可能性もある。実際、この反応は Au/Pt(111) 系でも Au による促進がみられるが、この場合の Au の効果は、生成物であるベンゼンの吸着を弱めて脱離の場を提供することにより生成物自身による被毒を防ぐことにあるとされている¹¹⁾。また、Au/Pt(100) 系ではこのような顕著な促進効果はみられず、Au/Pt アンサンブルの幾何学的配置の効果が示唆されている。いずれにしても決定的な根拠は無く、機構の完全な説明は今後の課題である。

3. Fe/Ru(001) 系の CO 吸着

Fe/Ru(001) 系についても、その構造や価電子状態¹²⁾、CO、D₂、N₂ 等の吸着^{13,14)}、NH₃ の分解反応¹⁵⁾などが調べられている。ここでは、Fe 吸着層の形態が CO 吸着に及ぼす効果について見よう。

Ru(001) 表面を 420 K に保って Fe を蒸着すると Fe は層状成長する¹²⁾。Fe 第 1 層は下地の Ru(001) に対して (1×1) の構造をとるが、第 2 層からは bcc の Fe の (110) 面が成長する。第 1 層での最近接 Fe 原子間距離は bcc Fe 内のそれよりも 10% 程度長くなっている。オージェ電子分光 (AES) の結果によると、この表面を約 1000 K に昇温すると Ru 下地内への Fe の拡散が起るが、表面には常にちょうど 1 ML の Fe が残

Fig. 4 (a) CO thermal desorption spectra (TDS) from CO/Fe/Ru(001) as a function of Fe coverage. (b) CO TDS from CO/Fe (0.2 ML)/Ru(001) as a function of preannealing temperature¹³⁾.

る。1 ML 以下では昇温しても Fe 量は変化しない。

蒸着直後の表面に 100 K で CO を吸着させた後の昇温脱離の結果¹³⁾を Fig. 4(a) に示す。Fe 蒸着表面では分子状のまま脱離する吸着種の他にいったん解離したのち再結合して脱離する CO 種が 700~800 K に観測された。高分解能電子エネルギー損失分光などの結果¹⁴⁾によると CO の解離は 300~400 K で起る (清浄な Ru(001) 表面上では CO は解離しないが、バルク Fe 表面上では解離する)。解離 CO の脱離温度は Fe 量とともに上昇し 1 ML 付近で極大をとり、それ以上の Fe 量では降下する。また、解離 CO の量は Fe 量に比例して増大するが 1 ML 以降は一定になる。それでは、同じ実験を、Fe を蒸着後いったん昇温した表面で行なうとどうなるだろうか。前述の AES の結果から考えると、1 ML 以下では同じ結果が得られそうであるが、実はそうならないのである。

Fe(0.2 ML)/Ru(001) 表面を種々の温度に昇温したのち測定した CO 昇温脱離の結果¹³⁾を Fig. 4(b) に示す。解離 CO による 700 K のピークが消失し、410 K と 470 K の分子状吸着 CO の脱離ピークがやや高温側にシフトしつつブロードになるのがわかる。実は 420 K での蒸着では Fe は 2 次元島状に成長するのだが、1000 K 付近まで昇温すると原子状に分散するのである (これは、Fe 被覆率が 1 ML 以下の領域で観測される Ru(001)-CO による $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ などの構造およ

び Ru(001)-(1×1)Fe-C, O による (2×2) 構造がいずれも、昇温後の表面では現れないことからわかる)。また、この 500 K 付近のピークは初期 Fe 量が 1 ML に近づくと直線的に減少し、かわって 2 次元 Fe 島上からの脱離 (300~400 K) が増大する。これらのことから、500 K 付近で脱離する CO 種は孤立した 1~数個の Fe 原子またはこれに隣接する Ru 原子に吸着した CO 種であると結論された。一方、この CO 種は高温まで脱離しない (つまり、下地に強く結合している) にもかかわらず、その C-O 伸縮振動は 1950 cm^{-1} であり、2 次元 Fe 島上の CO (1800 cm^{-1} と 1930 cm^{-1}) より高く、Ru(001) 上の CO とほとんど変らない¹⁴⁾。よってこの CO の吸着結合が強くなったのは、下地から CO 2π への逆電子供与が弱まったにもかかわらず、CO 5σ から下地への電子供与が増したからだ結論できる。そうだとすると、CO の解離が抑えられるのもうまく説明できる。

上の挙動は、Fe 原子が孤立したために Fe-Fe 間の結合が無くなり、かわりに Fe-Ru 間結合が強まった結果であると理解できよう。UPS の結果によると、フェルミ準位付近の Fe 3d に由来する状態密度は 1000 K への昇温により減少する¹²⁾。このことも上記の解釈を支持している。

4. Pd 吸着層に対する種々の下地の影響

下地が吸着層の性質に及ぼす影響を、もうすこし系統的に考えてみよう。吸着層金属としては Pd をとりあげる。下地としては、吸着層に対する影響が強いと思われるものとして Ta (110) 表面 (Nb, Mo, W でも同様の実験結果が得られている) を、また逆に相互作用が弱そうな下地として Au (111), Al (111) 表面を取りあげる。

Ta, Nb などの金属は種々の気体の吸着に対し非常に活性で、CO も室温で完全に解離吸着する。Pd もやはり活性で、CO は解離こそしないが室温で安定に分子状吸着する。Strongin らはこの 2 種の金属の組合せについて CO 吸着、UPS などの実験を行なった¹⁶⁻¹⁹⁾。それによると、CO 吸着に活性な金属同士の接合である Pd (1 ML)/Ta (110) 表面では CO は室温では全く吸着しないのである^{16,17)}。その理由を考えるために、この系の価電子構造を見てみよう。Fig. 5 に Pd/Ta (110) 系の UPS スペクトル¹⁶⁻¹⁸⁾を示す。清浄な Ta (110) では d バンドのほぼ中央にフェルミ準位が位置するため、CO の非結合性 5σ 軌道から金属の $d\sigma$ 空軌道への電子供与、金属の $d\pi$ 被占軌道から CO の 2π 空軌道への逆電子供与がともに大きく、容易に解離が起る。一方、バルクで $4d^{9.6}5s^{0.4}$ の電子配置を持つ Pd では、

Fig. 5 He I angle-integrated UP spectra for Pd/Ta (110) as a function of Pd coverage, $\bar{n}$ (in ML)^{16,17)}.

CO は解離こそしないが分子状で強く吸着する。さて、問題の Pd (1 ML)/Ta (110) 表面の UPS スペクトルでは、Ta (110) や Pd (3 ML)/Ta (110) と比べて d バンドが全体的に高結合エネルギー側に移動し、フェルミ準位付近の状態密度が減少している。このようなことから、この異種金属接合系で CO の吸着が著しく弱められるのは、Ta と Pd の金属間結合のため軌道の再混成が起り、表面層の電子配置が Au などの Ib 族金属に近いものになったため、と結論された。この結論は、LAPW 法²⁰⁾、強束縛近似²¹⁾を用いた電子構造計算によっても支持された。

次に、下地を Al (111) に置き換えた場合の結果を見よう。Al (111) 表面自身への CO の吸着は非常に弱く、室温では吸着しないのだが、Frick らの研究により、この上の Pd 単原子層においても、Ta (110) 上の場合と同じく CO は吸着しないことがわかった²²⁾。彼らはさらにこの系の価電子帯の光電子スペクトルを測定した。Fig. 6 にその結果を示す。Al は d 電子をもたないで、清浄表面では sp バンドによる平坦な構造のみが見られる。ここに Pd を成長させていくと、4 eV 付近に Pd 4d によると思われるピークが現れ、強度を増していく。Pd の被覆率が数 ML を超えると、この

Fig. 6 He I normal-emission UPS spectra for Pd/Al(111) as a function of Pd coverage. A reference table for comparison of the evaporation time, the Pd (330 eV)/Al (68 eV) Auger electron intensity ratio, and the coverage in ML is given²³⁾.

ピークは幅を広げつつ低結合エネルギー側にシフトし、バルクの Pd の d バンドとほぼ同じものになる。初期のピーク位置は若干異なるが、全体の傾向は先に述べた Pd/Ta (110) の結果と良く似ている。ところが、Al (111) 上の Pd 吸着層がこのような挙動をとる理由として、Frick らは Ta の場合とは異なる次のようなモデルを提案している²⁾。“sp 電子しか持たない Al は Pd のような遷移金属とはほとんど相互作用しないはずであるから、Al 上の Pd 層は実質的には孤立した Pd 層とみなせる。下地の影響が無視できるとすると、Pd 層の性質は Pd 原子同士の相互作用によって決まる。Pd 層の膜厚が薄いときには原子間の相互作用が小さいため、Pd は孤立原子に近い電子配置をとると考えられる。Pd の電子配置はバルクでは $4d^{9.6} 5s^{0.4}$ だが孤立原子では $4d^{10} 5s^0$ である。よって、数 ML 以下の薄い Pd 層では 4d バンドが完全に占有され、高結合エネルギー側にシフトする。”

このように、Pd/Al (111) 系の結果は、CO 吸着に関しても、価電子帯の挙動に関しても Pd/Ta (110) 系と非常に良く似ているにもかかわらず、その解釈が全く異なっている。一方は下地との電子的相互作用を重視し、他方は下地の影響は無視できるとしたうえで、Pd 原子どうしの相互作用の大小を重視しているわけである。しかし、LAPW 法などによる理論計算の結果^{20, 21)}からは、孤立した Pd 単原子層でも 4d バンドは完全には占有

されておらず、下地（この場合は Nb (110)）があることによってこれが高結合エネルギー側にシフトするのだとされている（もっとも、孤立層の計算は非セルフ・コンシステントであり、その信頼性がどの程度なのかはよくわからないが）。仮りにこれらの計算を信じると、Pd/Al (111) の場合もやはり下地との相互作用によって Pd 層の電子状態や吸着活性が変化していることになる。即ち、下地との相互作用とはどのようなものであろうか。それを考えるために、下地を Au (111) にした場合について見よう。

Au の 5d バンドは結合エネルギーが 3~7 eV とかなり大きいので、フェルミ準位直下に位置する Pd 4d バンドとの相互作用は小さいと思われ、その意味で Au は Al に近い下地と考えられる。Smith らによる Pd/Au (111) 系についての UPS の結果^{23, 24)}によると、Pd 被覆率が 1 ML 程度までは新たな状態がやや深いエネルギー位置（~1.6 eV）に成長し、2 ML を超えた辺りからフェルミ準位直下の状態密度が増大する（ただし、2 eV 以上の領域では Au 5d ピークが強く、Pd による変化は明確ではない）。また、CO は 1 ML ではまったく吸着せず、2 ML 以降ではじめて吸着するようになる。つまり、下地を Au (111) にした場合でも Ta (110)、Al (111) と同様な結果が得られたわけである。彼らはこの結果を解釈するために、下地と吸着層の組合せを逆にした Au/Pd (111) 系の UPS の結果²⁵⁾との比較を試みた。Au/Pd (111) 系では、Au 被覆率が 1 ML 以下の領域で次のような変化が観測されている。①フェルミ準位近傍の Pd 4d ピークの幅の減少、② Pd 4d ピークのうち、1.5 eV のピークの強度増大、③ 4.2 eV に新たなピークの出現（このピークは、Au 被覆率が増すと消失する）。これらの変化のうち、①は Au の sp 電子により Pd 内の d-d 相互作用が遮蔽されるためと解釈されたが、②、③については何によるものか不明とされている。しかし、②については、Au と直接結合している Pd でフェルミ準位直下の状態密度が減少し、1.5 eV 付近で相対的に増大していると考え、Pd/Au (111) の結果と一致する。③については、Pd/Au (111) でこのようなピークがあるのかどうか不明だが、Au 5d と Pd の 4d または 5s 電子系との相互作用の結果、生じた界面状態と考えられよう。Smith らは、このうち①の結果の解釈を引用し、Pd/Au (111) 系でも Pd 層内の d-d 相互作用が下地の Au の sp 電子により遮蔽されるため Pd が原子的な電子配置をとるのではないかと、としている²³⁾。

これらの解釈の当否は別として、Au/Pd (111) 系の結果から少なくとも、Au の sp 電子系との相互作用に

より Pd の 4d バンドが強い影響を受ける、と推論することはできよう。だとすると、Al (111) 上の Pd 単原子層の場合も、Al が d 電子を持たないからといって下地の影響を無視することはできないのではないだろうか。一方、Ta (110) や Nb (110) の場合は、孤立原子で d^5s^1 の電子配置を持つ Pt でも Pd と全く同様の挙動が観測されている^{26,27)}。つまり、下地の sp 電子系による遮蔽のため d-d 相互作用が抑えられ吸着層が原子的な電子配置をとる、というモデルは Ta や Nb を下地とする系には通用しないのである。また、Pd/Nb(110) 系の計算結果²⁰⁾を見ると、吸着 Pd 層のバンド構造自体は孤立層とほとんど変わらず、下地の効果はバンド全体を高結合エネルギー側に押しやることのみにあるように見える。これだけをとると単に表面ポテンシャルの効果によるものようにも思えるが、本当に Pd 4d と Nb 4d (Ta 5d) の間で再混成が起きており、それが電子状態や吸着活性の変化を引起しているのだろうか。

Pd 単原子層の示す奇妙な性質が何に由来するものなのか、明らかになったとは到底いえないが、これまでの研究で問題は絞られてきている。さらに系統的な実験的研究、より精密な理論計算がおこなわれ、異種金属接合系一般に適用できるような明確な描像が得られるよう強く期待されている。

5. おわりに

典型的ないくつかの異種金属接合系についてこれまでにわかった実験事実、それに対して提案されたモデルを概観し、これらの研究で明らかになってきた問題点を指摘してきた。本稿では、CO 吸着と界面の価電子状態との関わり、簡単な触媒反応の活性変化に焦点を絞ったが、もちろん異種金属接合系の特異性ははるかに多様な性質にあらわれる。特に、吸着層の磁性の問題は重要であるし、本稿でのべた事柄と関係する部分も多い。また、吸着層の成長機構、結晶構造などは吸着層の性質を考える時に無視できない。このように、本稿は限られたトピックスを眺めたにすぎないが、異種金属接合系の持つ面白さ、表面新物質系としての可能性の大きさ、さらにはその基礎的理解が触媒科学、金属科学などの周辺分野に与えるであろう影響の重要性の一端なりとも読み取っていただければ幸いである。

文 献

- 1) J. E. Houston, C. H. F. Peden, D. S. Blair and D. W. Goodman: *Surf. Sci.* **167**, 427 (1986).
- 2) J. Paul and F. M. Hoffmann: *Surf. Sci.* **172**, 151 (1986).
- 3) J. Pritchard: *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 895 (1972).
- 4) L. Richter, S. D. Bader and M. D. Brodsky: *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 578 (1981).
- 5) J. E. Houston, C. H. F. Peden, P. J. Feibelman and D. R. Hamann: *Phys. Rev. Lett.* **56**, 375 (1986).
- 6) J. E. Houston, C. H. F. Peden, P. J. Feibelman and D. R. Hamann: *Surf. Sci.* **192**, 457 (1987).
- 7) R. P. Messmer: *Surf. Sci.* **158**, 40 (1985).
- 8) C. M. Kao and R. P. Messmer: *Phys. Rev.* **B31**, 4835 (1985).
- 9) C. H. F. Peden, D. S. Blair and D. W. Goodman: *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**, 1354 (1986).
- 10) C. H. F. Peden and D. W. Goodman: *J. Catal.* **104**, 347 (1987).
- 11) J. W. A. Sachatler and G. A. Somorjai: *J. Catal.* **89**, 35 (1984).
- 12) C. Egawa, T. Aruga and Y. Iwasawa: *Surf. Sci.* **188**, 563 (1987).
- 13) C. Egawa and Y. Iwasawa: *Surf. Sci.* **195**, 43 (1988).
- 14) T. Sasaki, T. Aruga, C. Egawa and Y. Iwasawa: in preparation.
- 15) C. Egawa, K. Sawabe and Y. Iwasawa: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **84**, 321 (1988).
- 16) M. W. Ruckman and M. Strongin: *Phys. Rev.* **B29**, 7105 (1984).
- 17) M. W. Ruckman, P. D. Johnson and M. Strongin: *Phys. Rev.* **B31**, 3405 (1985).
- 18) M. W. Ruckman, V. Murgai and M. Strongin: *Phys. Rev.* **B34**, 6759 (1986).
- 19) M. Sagurton, M. Strongin, F. Jona and J. Colbert: *Phys. Rev.* **B28**, 4075 (1983).
- 20) M. El-Batanouny, D. R. Hamann, S. R. Chubb and J. W. Davenport: *Phys. Rev.* **B27**, 2575 (1983).
- 21) V. Kumar and K. H. Bennemann, *Phys. Rev.* **B28**, 3138 (1983).
- 22) B. Frick and K. Jacobi: *Phys. Rev.* **B37**, 4408 (1988).
- 23) S. Xinyin, D. J. Frankel, J. C. Hermanson, G. J. Lapeyre and R. J. Smith: *Phys. Rev.* **B32**, 2120 (1985).
- 24) X. Y. Shen, D. J. Frankel, G. J. Lapeyre and R. J. Smith: *Phys. Rev.* **B33**, 5372 (1986).
- 25) D. L. Weissman-Wenocur, P. M. Stefan, B. B. Pate, M. L. Shek, I. Lindau and W. E. Spicer: *Phys. Rev.* **B27**, 3308 (1983).
- 26) X. Pan, M. W. Ruckman and M. Strongin: *Phys. Rev.* **B35**, 3734 (1987).
- 27) M. W. Ruckman, M. Strongin and X. Pan: *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 805 (1987).