走査型トンネル顕微鏡を用いた Nb(100) 表面への 酸素および水素吸着の解析*

安 白^{*1}・文 矛^{*1}・福山 誠司^{*1}
横川 清志^{*1}・一村 信吾^{*1}・吉村 雅満^{*2}

Analysis of Oxygen and Hydrogen Adsorption on Nb(100) Surface by Scanning Tunneling Microscopy

Bai AN^{*1}, Mao WEN^{*1}, Seiji FUKUYAMA^{*1},
Kiyoshi YOKOGAWA^{*1}, Shingo ICHIMURA^{*1} and Masamichi YOSHIMURA^{*2}

^{*1}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565, Japan

^{*2}Toyota Technological Institute, 2-12-1 Hisakata, Tempaku, Nagoya 468-8511, Japan

(Received June 29, 2005, Accepted September 3, 2005)

1. はじめに

金属表面での水素吸着は、水素エネルギー利用の観点から触媒反応、材料の水素吸収・放出および水素脆化等の過程に重要なプロセスとして注目されてきた。Eberhardt ら¹⁾は光電子分光 (PES) の測定によって、水素が Ni, Pd, Pt の (111) 面のサブ表面に規則的に化学吸着していることを解明した。Rieder ら^{2,3)}は原子散乱法、低速電子線回折 (LEED)、光電子分光 (PES) と電子エネルギー損失分光 (EELS) の測定によって、水素の吸着が Cu(110) と Pd(110) のサブ表面の構造変化を起こしたことを初めて報告した。ほかにも、Fe^{4,5)} や Al^{6,7)} 等の金属を対象に、水素吸着は LEED^{5,6)}, PES⁴⁾, EELS⁶⁾, 昇温脱離分析 (TDS)⁷⁾ 等の分析技術によって広く研究された。最近、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた原子レベルでのアプローチも行われ、Cu(110)⁸⁾, Ni(110)^{9,10)}, Pt(111)^{11,12)}, Pd(111)¹³⁾, Al(111)¹⁴⁾ 等の表面における吸着水素が原子レベルで観察されている。しかし、水素の吸着挙動は金属の種類および表面での酸素の存在等によって異なり、その吸着機構は未だ十分に解明されていない。特に 5 族の Nb 金属は水素との反応性が強い (ため、Me-H 系の代表的金属として多くの関心を集めた¹⁵⁻¹⁹⁾、高融点で且つ酸素との反応性も強く清浄化が困難なため²⁰⁾、水素吸着における原子レベルでの研究は進展しなかった。

筆者らは、超高真空 (UHV) の STM-LEED-オージェ電子分光 (AES) 分析装置内でイオンスパッタリングと 2500 K までの加熱によって、Nb(100) 単結晶の清浄 (1×1) 表面を構築した²¹⁻²³⁾。更に、この清浄表面における水素吸着挙動を原子レベルで調べた^{24,25)}。本稿では、Nb(100) 表面の清浄化過程における酸素誘起構造、およびこれらの表面への水素吸着における STM 観察に関して紹介する。

2. 実験方法

純度 99.99%、寸法 2×2×0.3 mm³ の Nb(100) 単結晶を厚さ 0.04 mm の Ta シートのホルダに装着して UHV-STM 装置 (10⁻⁹ Pa 台) に装填した。この装置には STM, LEED, AES が配置されている。清浄化処理として、2.5 keV のアルゴンイオンスパッタリングを約 45 分間行なってから、直接通電により所定の温度でフラッシング加熱を繰り返した。Nb の清浄表面を構築するためには、融点 (2740 K) に近い高温でのフラッシング加熱が必要であった。試料表面の不純物として酸素、窒素、炭素が AES によって測定されたが、約 1970 K の加熱で酸素だけが残留した。酸素は約 2270 K 以上の加熱で急激に減少し、約 2500 K でフラッシング加熱を繰り返すことによって検出されなくなった。その後、室温と 900 K で清浄表面に超高純度の酸素を 7×10⁻⁷~7×10⁻⁶ Pa の分圧で導入し、酸素誘起構造を構築すると共に、清浄化過程を再現した。更に、室温で清浄表面と酸素誘起表面構造へ超高純度の水素を 7×10⁻⁶ Pa の分圧で導入した。STM 観察は、室温で正負の探針バイアス 0.05~1.0 V、トンネル電流 0.2~10.0 nA で行った。

3. 結果と考察

3.1 表面の清浄化と酸素誘起構造²¹⁻²³⁾

Nb(100) 表面の清浄化過程の STM 像と LEED パターンを図 1 に示す。約 1970 K の加熱で、Nb(100) 表面には不純物として酸素だけが残り、図 1(a) に示すように、梯子状の酸素誘起 (3×1)-O 構造が安定に形成された。梯子の段は明るい原子のペアが並んで構成されており、その長さは梯子の幅によって約 2.7 から 5.0 nm の間に分布した。梯子の段の明るい原子間距離は約 0.31 nm で、NbO(100) 表面の <100> 方向の原子間距離に近い。(3×1)-O 構造は、約 2270 K 以上の加熱で酸素量の減少に伴って、図 1(b) に示すように、梯子の段の長さが 2~3 倍長く、段間の距離も広い梯子状の (4×1)-O の周期構造に変化した。続けて約 2370 K で加熱すると、図 1(c) に示すように、(4×1)-O 構造は c(2×2)-O 構造に変化した。更に 2500 K で加熱を繰り返すと、徐々に

* 平成 17 年 3 月 29 日 第 52 回応用物理学関係連合講演会のシンポジウムで講演

^{*1} 産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門
(〒305-8565 つくば市東 1-1-1 つくば中央第五事業所)

^{*2} 豊田工業大学 (〒468-8511 名古屋市天白区久方 2-12-1)

図1 Nb(100)表面の清浄化過程におけるSTM像 ($8.5 \times 7 \text{ nm}^2$) およびLEEDパターン ((a): $(3 \times 1)\text{-O}$, (b): $(4 \times 1)\text{-O}$, (c): $c(2 \times 2)\text{-O}$, (d): 清浄 (1×1))

図2 室温で清浄 (1×1) 表面を0.2 Lから64 Lまでの酸素に曝露した後のSTM像 ($11 \times 9 \text{ nm}^2$) およびLEEDパターン ((a) 0.2 L, (b) 0.4 L, (c) 0.6 L, (d) 3 L)

(1×1) 構造が現れ、最終的に図1(d)に示すように、ほぼ全面にわたり清浄 (1×1) 表面が得られた。Nb表面の清浄 (1×1) 構造の原子像としては、これが最初の像と考えている。

室温で清浄 (1×1) 表面を、0.2 Lから64 Lまでの酸素に曝露した後のSTM像とLEEDパターンを図2に示す。清浄 (1×1) 構造は0.2 Lの酸素への曝露で、図2(a)に示すように、 $c(2 \times 2)\text{-O}$ 構造に変化した。続けて0.4 Lの曝露で、図2(b)に示すように、 $c(2 \times 2)\text{-O}$ 構造の一部が $(1 \times 1)\text{-O}$ 構造に変化し、0.6 Lの曝露で、図2(c)に示すように、表面全体が $(1 \times 1)\text{-O}$ 構造に変化した。 $(1 \times 1)\text{-O}$ 構造は、図2(c)に短い白線で示すように、垂直な境界線によって小片化された。更に1.5 L以上に酸素量を増加させると、図2(d)に示すように、 $(1 \times 1)\text{-O}$ 構造は不規則な構造に変化し、表面にはクラスターが形成された。64 Lまで酸素量を増加させると、表面全体がクラスターに覆われ、LEEDにはバック

グラウンドだけが観察された。900 Kで清浄 (1×1) 表面を酸素に曝露すると、図1の清浄化過程の逆の順に、0.2 Lで $c(2 \times 2)\text{-O}$ 構造、0.8 Lで $(4 \times 1)\text{-O}$ 構造、1.5 L以上で $(3 \times 1)\text{-O}$ 構造が形成され、300 Lまで安定に存在した。

上記の原子レベルでのSTM観察に基づいて、Nb(100)表面の酸素誘起構造および下地とのエピタキシャル関係を図3の構造モデルで次のように示す。

(a) $c(2 \times 2)\text{-O}$ 構造：この構造は、清浄化過程に清浄 (1×1) 構造が形成される直前 [図1(c)] と、清浄 (1×1) 構造を室温と900 Kで0.2 Lの少ない酸素に曝露した後 [図2(a)] に観察された。STM像で $c(2 \times 2)\text{-O}$ 構造を構成する輝点は、清浄 (1×1) 構造のニオブ原子より大きく見えており、 (1×1) 構造の四つのニオブ原子の中心に位置する。従って、図3(a)に示すように、この構造は酸素原子がNb(100)表面の (1×1) 構造の四つのニオブ原子の中心（ホローサイト）に、 $c(2 \times 2)$ の周期で化学吸着した結果であると考えられる。STM像ではニオブ原子が明るく、酸素原子は暗いので、酸素が中心にない四つのニオブ原子が丸で示すように一つの輝点として観察される。

(b) $(1 \times 1)\text{-O}$ 構造：この構造は、室温で $c(2 \times 2)\text{-O}$ 構造を続けて0.6 Lまで酸素に曝露した後に観察されており、垂直な境界線によって小片化している [図2(c)]。従って、図3(b)に示すように、 $(1 \times 1)\text{-O}$ 構造はNb(100)表面の (1×1) 構造の所定の位置すべてに、酸素原子が化学吸着した結果であると考えられる。STM像には個々のニオブ原子が明るく観察されており、 $(1 \times 1)\text{-O}$ 構造の小片化は酸素の吸着による表面応力の緩和によるものである。 $(1 \times 1)\text{-O}$ 構造をさらに酸素に曝露すると、クラスター構造が観察されたが、非晶質のNbOやNbO₂の成長によるものと考えられる。

(c) $(4 \times 1)\text{-O}$ 構造：この構造は、清浄化過程に $c(2 \times 2)\text{-O}$ 構造が形成される直前 [図1(b)] と、900 Kで $c(2 \times 2)$ 構造を続けて0.8 Lまで酸素に曝露した後に観察された梯子状の構造である。STM像で梯子の段を構成するニオブの原子間距離は、NbO(100)表面のニオブ原子間距離と一致し、AES測定では $(1 \times 1)\text{-O}$ 構造と近い酸素量を示した。従って、 $(4 \times 1)\text{-O}$ の梯子の段は、図3(c)に示すように、NbO(100)酸化膜がNb(100)表面とNbO[011]//Nb[010]、Nb[0 $\bar{1}$ 1]//Nb[001]のエピタキシャル関係を持って成長する際に、NbO(100)/Nb(100)の格子定数のミスフィット（～10%）による応力によって、ナノサイズ化した結果であると考えられる。

(d) $(3 \times 1)\text{-O}$ 構造：この構造は、清浄化過程に $(4 \times 1)\text{-O}$ 構造が形成される直前 [図1(a)] と、900 Kで $(4 \times 1)\text{-O}$ 構造をさらに1.5 L以上に酸素に曝露した後に観察された。STM像で $(3 \times 1)\text{-O}$ 構造は $(4 \times 1)\text{-O}$ 構造と同じく梯子状で、ニオブ原子ペアから構成されたが、梯子の段の長さが短く、もっと規則的に密接に配列した。従って、 $(3 \times 1)\text{-O}$ 構造は酸化が進むことによって、ナノサイズNbOが密接に成長した結果であると考えられる。図3(d)にこのようなナノサイズNbOのエピタキシャル成長を立体像で示した。

これらの構造モデルに基づいて、我々が第一原理計算によるSTM像のシミュレーションを行なった結果を図4に示

図3 酸素誘起表面構造の原子構造 ((a) $c(2 \times 2)$ -O, (b) (1×1) -O, (c) (4×1) -O, (d) (3×1) -O)

図4 第一原理計算によるSTM像 ((a) $c(2 \times 2)$ -O, (b) (4×1) -O, (c) (3×1) -O)

す。第一原理計算は密度汎関数法に基づいた計算プログラム STATE (Simulation Tool for Atom Technology by AIST) を用いて行った。STM 像のシミュレーションは *ab initio* 計算結果に基づいて、 Tersoff と Hamann の理論を用いて行った。図4に示すシミュレーション像のコントラストは状態

密度を示す。ニオブ原子は明るく、酸素原子は暗くイメージされ、実験によって観察された $c(2 \times 2)$ -O, (4×1) -O, (3×1) -O の各構造と良く一致している。

3.2 水素吸着^{24,25)}

Nb(100)表面の三つの典型的な構造である清浄 (1×1) 構造、酸素の化学吸着による $c(2 \times 2)$ -O 構造、NbO 酸化膜の成長による (3×1) -O 構造における水素吸着の挙動を調べた。

3.2.1 清浄 (1×1) 構造

室温で清浄 (1×1) 表面を0.5から50 L までの水素に曝露した後、更に UHV 中450–670 K で加熱してから観察した STM 像を図5に示す。8 L の水素に曝露した後、図5(a)に示すように、 (1×1) 構造が依然として明確に観察され、従来の PES^{16,18)} や EELS¹⁹⁾ による研究結果と同様に、この段階の水素吸着では、水素分子が Nb 表面で解離して、表面および表面近くで飽和状態まで規則的に吸着したものと考えられる。8 L 以上の水素に曝露した後は、図5(a)に矢印 A で示すように、約 1 nm サイズの明るいスポットが表面に形成された。明るいスポットは水素量の増加に伴って増加し、図5(b)に示すように、50 L では殆どの表面を覆った。これは水素吸着の増加に伴って、Nb の水素化物クラスターが表面に形成した結果であるものと考えられる。この結果は Strongin ら¹⁷⁾ が提案した多量の水素に曝露することにより Nb 表面に水素化物クラスターが形成するという仮説を支持した。

この表面を UHV 中450 K で加熱すると、図5(c)に示す

図5 室温で清浄 (1×1) 表面を0.5 L から50 L までの水素に曝露した後 (a と b) および更に UHV 中で加熱した後 (c と d) の STM 像 (10×8 nm²) ((a) 8 L, (b) 50 L, (c) 450 K, (d) 670 K)

ように、水素化物は完全に無くなり、不規則な線状の欠陥 (矢印 B) を持つ (1×1) 構造が観察された。更に670 K で加熱した後、図5(d)に示すように、不規則な線状欠陥は〈100〉方向に沿ってお互い垂直な直線状欠陥 (矢印 C) に変わった。従来の Nb-H の研究では、Nb の水素化物は約444 K 以上で分解され、Nb の高濃度水素固溶体になることが報告されている¹⁵⁾。また、Nb の表面層直下のサブサーフィス は水素に対してバルブ機能を持つため、室温ではバルブが閉じて、水素が表面および表面近くに留まるだけでバルク内に拡散できないが、約473 K 以上ではバルブが開いて、水素が大量にバルク内に入ると説明されている^{18,19)}。従って、本研究の水素吸着表面における加熱過程では、Nb(100)表面の水素化物クラスターの分解と共に、殆どの水素原子が Nb のバルク中に拡散したと考えられる。しかし、室温に冷却することによりバルブが閉じられ、水素原子がサブサーフィスに集中することで格子膨張が生じて、表面に単原子層深さの溝からなる線状欠陥を形成したものと考えられる。

清浄 (1×1) 表面の水素による構造変化を模式的に図6に示す。図の中で、(a)は室温で水素が表面および表面近くで飽和吸着した構造、(b)は更なる水素の導入により表面に Nb の水素化物クラスターが形成された構造、(c)は UHV 中 450–670 K で加熱した後に線状欠陥を持つ (1×1) 構造を示す。

3.2.2 c(2×2)-O 構造と (3×1)-O 構造

室温で c(2×2)-O 酸素吸着構造を0.5から50 L までの水素に曝露した後と、更に UHV 中640 K で加熱してから観察した STM 像と LEED パターンを図7に示す。図7(a)に示すように、2.5 L の水素に曝露した後、c(2×2)-O 構造は (1×1) 構造に変化し、c(2×2)-O に囲まれた小さな (1×1) 領域が形成された。同時に、暗いスポット (矢印 A) と明るいスポット (矢印 B) が表面に形成された。続けて15 L の水素に曝露した後は、図7(b)に示すように、(1×1) 構造が表面全体に広がった。同時に、暗いスポット (矢印 A')

図6 清浄 (1×1) 表面の水素吸着による構造 ((a)室温で水素が表面および表面近くに吸着, (b)表面に Nb の水素化物クラスターが形成, (c)加熱による線状欠陥を持つ (1×1) 構造が形成)

図7 室温で c(2×2)-O 構造を0.5 L から50 L までの水素に曝露した後 (a–c) および更に UHV 中で加熱した後の STM 像と LEED パターン ((a) 2.5 L, (b) 15 L, (c) 50 L, (d) 640 K. (a)–(c) 10×8 nm², (d) 20×16 nm²)

と明るいスポット (矢印 B') の数と大きさも増加して、(1×1) 構造の原子像が明確に観察されなくなった。LEED パターンは明瞭ではない (1×1) パターンを示した。更に水素を50 L まで増加させると、図7(c)に示すように、暗いスポットと明るいスポットが多くなり、表面は無秩序構造を示した。c(2×2)-O 表面の水素吸着過程で形成された明るいスポットは、清浄 (1×1) 表面で形成された水素化物クラ

図8 $c(2 \times 2)$ -O 酸素吸着表面の水素吸着による構造 (a) 水素吸着前, (b) 水素吸着により OH と水素化物クラスターを持つ (1×1) -H 構造に変化, (c) 加熱により OH が脱離し, 水素化物が分解して, 線状欠陥を持つ (1×1) 構造が形成

スター [図5(b)] と類似している. この無秩序構造を UHV 中640 K で加熱すると, 図7(d)に示すように, 線状欠陥を含む (1×1) 構造に変化した. これは清浄 (1×1) 表面に形成された水素化物を, UHV 中670 K で加熱して形成される構造 [図5(d)] と類似している.

Nb 表面での酸素と水素の反応における ESD²⁶⁻²⁸⁾, PES²⁹⁾, TDS²⁸⁾ による研究では, 室温で酸素吸着 Nb 表面に水素を吸着させた時^{26,27)}, 或は室温以下で清浄な Nb 表面に H_2O を吸着させた時^{28,29)} に H と OH が形成され, OH は UHV 中350 K 以上の加熱で H_2O として Nb 表面から脱離する²⁸⁾ ことが報告されている. また, Papastavrou ら³⁰⁾ の原子間力顕微鏡による研究では OH と OH の間には吸引力が発生することが示されている. 従って, 室温 $c(2 \times 2)$ -O への水素吸着においても, 水素が解離して, 表面の酸素と結合して OH が形成するものと考えられる. また, これらの OH が OH-OH 間の吸引力³⁰⁾ によってお互いに集合することによって, OH が無くなった領域では, 清浄表面と同じく水素化物クラスターが形成される. 結果として, $c(2 \times 2)$ 構造は (1×1) -H 構造に変化し, 表面には OH の集合体による暗いスポットと水素化物クラスターによる明るいスポットが観察された. 次に, UHV 中640 K で加熱すると, OH は350 K 以上で H_2O として表面から脱離し²⁸⁾, 水素化物クラスターは清浄 (1×1) の場合と同じく熱分解して, 水素原子が Nb のバルク中に拡散する. 室温への冷却時に水素原子はバルクから表面層直下に集中して格子膨張を起こし, 表面に線状欠陥を形成するものと考えられる. 水素による $c(2 \times 2)$ -O 表面の

図9 (3×1) -O 構造への水素吸着

構造変化を模式的に図8に示す. 図の中で, (a)は水素吸着前の $c(2 \times 2)$ -O 構造, (b)は室温で水素吸着により形成された OH と水素化物クラスターを持つ (1×1) -H 構造, (c)は UHV 中640 K で加熱後に線状欠陥を持つ (1×1) 構造を示す.

(3×1) -O 構造は, 清浄 (1×1) や酸素吸着 $c(2 \times 2)$ -O 構造とは異なり, 水素を300 L まで導入しても構造変化が観察されなかった. これは, 図9のモデルで示すように, Nb (100) 表面の酸化膜形成によって水素分子が解離できないことが原因であると考えられる.

4. ま と め

Nb(100)の清浄化と酸化および水素吸着に伴う表面構造を STM によって調べ, 次の結果を得た.

(1) 2500 K までの清浄化過程で, (3×1) -O $\rightarrow$ (4×1) -O $\rightarrow$ $c(2 \times 2)$ -O $\rightarrow$ 清浄 (1×1) 構造が原子レベルで観察された. 清浄 (1×1) 構造は, 酸素に曝露するに伴って, 室温では $c(2 \times 2)$ -O $\rightarrow$ (1×1) -O $\rightarrow$ NbO と NbO₂ のクラスター構造に変化し, 900 K では, 清浄化過程とは逆に $c(2 \times 2)$ -O $\rightarrow$ (4×1) -O $\rightarrow$ (3×1) -O 構造に変化した. $c(2 \times 2)$ -O と (1×1) -O は酸素の表面吸着によるもので, (4×1) -O と (3×1) -O は NbO 酸化膜のエピタキシャル成長によるものであり, これらの構造の原子モデルと STM 像について第一原理計算によって検証した.

(2) 清浄 (1×1) 構造を室温で水素に曝露すると, 水素の解離吸着に続いて Nb の水素化物クラスターが表面に形成された. 更に UHV 中450-670 K で加熱すると, 水素化物クラスターは分解して水素原子が Nb 中に拡散し, 表面に線状欠陥を持つ (1×1) 構造が形成された. 酸素吸着による $c(2 \times 2)$ -O 構造は, 室温で水素に曝露するに伴って, 水素と酸素の反応により, 徐々に OH と Nb の水素化物クラスターを持つ (1×1) -H 構造に変化した. 更に UHV 中640 K で加熱すると, OH は表面から脱離し, 水素化物は分解して, 表面には清浄 (1×1) 構造の水素化物を加熱した場合と類似に線状欠陥を持つ (1×1) 構造が形成された. NbO 酸化膜の形成による (3×1) -O 構造の表面では, 水素による構造変化が観察されなかった.

〔文 献〕

- 1) W. Eberhardt, F. Greuter and E. W. Plummer: Phys. Rev. Lett., **46** (1981) 1085.
- 2) K. H. Rieder and W. Stocker: Phys. Rev. Lett., **57** (1986)

- 2548.
- 3) K. H. Rieder, M. Baumberger and W. Stocker: Phys. Rev. Lett., **51** (1983) 1799.
  - 4) T. Maruyama, Y. Sikasaka, H. Kato, Y. Aiura and H. Yanashima: Surf. Sci., **253** (1991) 147.
  - 5) D. E. Jiang and E. A. Carter: Surf. Sci., **547** (2003) 85.
  - 6) H. Kondoh, M. Hara, K. Domen and H. Nozoye: Surf. Sci., **287** (1993) 74.
  - 7) Elizabeth L. Crane and Ralph G. Nuzzo: J. Phys. Chem., B **105** (2001) 3052.
  - 8) L. Österlund, P. B. Rasmussen, P. Thostrup, E. Lagsgaard, I. Stensgaard and F. Besenbacher: Phys. Rev. Lett., **86** (2001) 460.
  - 9) P. T. Sprunger, Y. Okawa, F. Besenbacher, I. Stensgaard and K. Tanaka: Surf. Sci., **344** (1995) 98.
  - 10) A. R. Alemozafar and R. J. Madix: Surf. Sci., **557** (2004) 231.
  - 11) C. Sachs, M. Hildebrand, S. Volkening, J. Wintterlin and G. Ertl: Science, **293** (2001) 163.
  - 12) C. Sachs, M. Hildebrand, S. Volkening, J. Wintterlin and G. Ertl: Phys. Rev., B **116** (2002) 5759.
  - 13) T. Mitsui, M. K. Rose, E. Fomin, D. F. Ogletree and M. Salmeron: Surf. Sci., **511** (2002) 259.
  - 14) Eden P. Go, Konrad Thuermer and Janice E. Reutt-Robey: Surf. Sci., **437** (1999) 377.
  - 15) T. Schober and H. Wenzl: *Hydrogen in Metals II*, eds. G. Alefeld and J. Volkl, (Springer-Verlag, Berlin, 1978) Vol. 29, p. 11.
  - 16) R. J. Smith: Phys. Rev. Lett., **45** (1980) 1277.
  - 17) M. Strongin, J. Colbert, G. J. Dienes and D. O. Welch: Phys. Rev., B **26** (1982) 2715.
  - 18) B. S. Fang, C. A. Ballentine and J. L. Erskine: Phys. Rev., B **36** (1987) 7360.
  - 19) Y. Li, J. L. Erskine and A. C. Diebold: Phys. Rev., B **34** (1986) 5951.
  - 20) I. Arfaoui, J. Cousty and H. Safa: Phys. Rev., B **65**, 115413 (2002).
  - 21) Y. Li, B. An, X. Xu, S. Fukuyama, K. Yokogawa and M. Yoshimura: J. Appl. Phys., **89** (2001) 4772.
  - 22) Y. Li, B. An, S. Fukuyama, K. Yokogawa and M. Yoshimura: Materials Characterization, **48** (2002) 163.
  - 23) B. An, S. Fukuyama, K. Yokogawa and M. Yoshimura: Phys. Rev., B **68** (2003) 115423.
  - 24) B. An, L. Zhang, M. Wen, S. Fukuyama, K. Yokogawa and M. Yoshimura: Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) 4502.
  - 25) B. An, L. Zhang, M. Wen, S. Fukuyama, K. Yokogawa and M. Yoshimura: Jpn. J. Appl. Phys., **44** (2005) in press.
  - 26) E. Bauer and H. Poppa: Surf. Sci., **99** (1980) 341.
  - 27) S. L. Weng and O. F. Kammerer: Phys. Rev., B **26** (1982) 2281.
  - 28) S. Rey, I. Colera and J. L. de Segovia: Vacuum, **39** (1989) 665.
  - 29) I. Colera, J. L. de Segovia, P. L. Wincott, R. Casanova and G. Thornton: Surf. Sci., **292** (1993) 61.
  - 30) G. Papastavrou and S. Akari: Colloids and Surfaces, A **164** (2000) 175.