

Cu(001)ホモエピタキシャル成長における 酸素サーファクタントの運動学的挙動

矢田雅規・Herve ROUCH・中村恵吉*

金属材料技術研究所 ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

*浙江大学物理系 中国浙江省杭州市

(1997年7月5日受付; 1997年8月11日掲載決定)

Kinetics of Oxygen Surfactant in Cu(001) Homoepitaxial Growth

Masanori YATA, Herve ROUCH and Keikichi NAKAMURA*

National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

*Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, China

(Received July 5, 1997; Accepted August 11, 1997)

O atoms segregate to the surface during Cu homoepitaxial growth on Cu(001)-(2√2×√2)-O to retain the (2√2×√2) surface. The presence of adsorbed O atoms on the Cu surface suppresses the surface diffusivity of Cu adatom and the growth proceeds by site-exchange between Cu adatoms and adsorbed O atoms, which heightens the transition temperature of the growth mode from step-flow to layer-by-layer. There exists a critical Cu deposition rate above which the O atoms can not exchange the site with Cu adatoms. The critical Cu deposition rate obeys an Arrhenius relation and the activation energy for the site-exchange is estimated at 0.66 eV.

1. はじめに

1 原子層程度の量の異種原子を前もって基板表面に吸着させておくことにより、その後に成長させる薄膜の成長様式や結晶性、表面形態等を改善させて、エピタキシャル成長させられる場合がある。この現象は、表面変性エピタキシー (Surfactant mediated epitaxy) と呼ばれ、このような効果をもたらす吸着原子はサーファクタント (Surfactant) 原子と呼ばれる¹⁾。この現象についての基本的な解釈は、すなわち、サーファクタント原子の吸着によって基板の表面自由エネルギーが減少し、このことが、その上に成長する薄膜の成長様式の変化とサーファクタント原子の成長表面への偏析をもたらすというものである²⁾。この機構については、従来、吸着原子の表面拡散という観点から2つのタイプの解釈がなされてきた。1つは、サーファクタント原子が吸着原子の表面拡散を促進させ、それが吸着原子の核形成の活性化障壁を高め、臨界核サイズを増大させるという解釈である^{3, 4)}。ところが、この解釈だけでは、サーファクタントの効果

により、成長様式が2次元核成長からステップフロー成長に変る場合と2次元核成長から3次元島成長に変る場合の相違を説明することができない。一方、もう1つのタイプは、逆に、サーファクタント原子が吸着原子の表面拡散を抑止し、その結果、臨界核のサイズを減少させ2次元核の密度を増加させるというものである^{5~10)}。この場合もサーファクタント原子がいつ表面に偏析してくるかという問いには答えてはいない。

表面変性エピタキシー成長には、吸着原子の表面拡散、核形成-成長、サーファクタント原子の表面偏析等の種々の速度論的過程が関与している。したがって、表面変性エピタキシーの成長過程を理解する上では、こうした種々の速度論的過程を念頭におき、まず、そのうちのどの過程が成長の律速段階であるかを考慮することが大切である。

成長過程の律速段階としては、大別して次のような2つのタイプが考えられる。1つは吸着原子の核形成-成長が律速である場合であり、他の1つは、吸着原子とサーファクタント原子の間の位置交換が律速である場合で

ある。前者の場合、吸着原子は、サーファクタント原子が存在する表面上で初めに安定核を形成をし、それが成長する。その後、サーファクタント原子は成長した粒子の表面に偏析する。Si/Si(111)-Sb系¹¹⁾やGe/Si(111)-Sb系¹²⁾がこれに該当すると考えられる。一方、位置交換が律速である場合は、吸着原子は、サーファクタント原子の吸着した表面上を表面拡散し、安定核を形成する前にサーファクタント原子と位置交換を起こしてしまう。これは、見方を変えれば、位置交換する際の吸着原子クラスターが核形成の臨界核と見なすことができるが、このクラスターは、サーファクタント原子と位置交換を行ってはいじめて安定となる。例えば、Si/Si(001)-As系がこれに該当する¹³⁾。

先述の問題点、すなわち、サーファクタント原子の存在により吸着原子の表面拡散が促進され、臨界核形成のための活性化エネルギーと臨界核自体がともに大きくなった場合、なぜ2次元核成長様式から3次元島成長様式に変化するのではなく、ステップフロー成長様式に変化するのか？という疑問は、成長の律速段階を考慮することによって説明することができる。すなわち、この場合の律速段階は、サーファクタント原子と吸着原子の位置交換にある。つまり、吸着原子は、サーファクタント原子と位置交換をするまでは核形成をせず表面拡散をし

続ける。サーファクタント原子により、表面拡散を促進させられた吸着原子は、テラス上でサーファクタント原子と位置交換をしたり核形成を起こしたりする前にステップに辿り着き、そこでサーファクタント原子と吸着原子が位置交換を行いつつ膜がステップフロー成長する。仮に核形成-成長が律速段階であれば、ステップのところでまず核が形成されるが、臨界核サイズが大きいため3次元島成長となるであろう。このとき、続いてサーファクタント原子の表面偏析が起きようとしても、初期の3次元島のサイズが大きくまたその島の成長速度が大きいため、サーファクタントの表面偏析が起きずに島が成長してしまう。つまりこの場合は、表面変性エピタキシーが起きない。

我々は、Cu(001)表面上に吸着した酸素がCuのホモエピタキシャル成長中に表面偏析することを見いだした¹⁴⁾。酸素が吸着したCu(001)表面は、飽和被覆率が0.5で熱的に安定な“missing-row”タイプの $2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 表面再配列構造をとるが¹⁵⁻¹⁷⁾、Cu膜の成長中、この表面構造は維持される。一方、清浄なCu(001)- 1×1 表面上でのホモエピタキシャル成長に関しては、蒸着速度が数分の1 nm/minのオーダーの場合、基板温度約420 K以上ではステップフロー成長し、それ以下の温度では、2次元核成長することが報告されている¹⁸⁻²⁰⁾。その結果と比

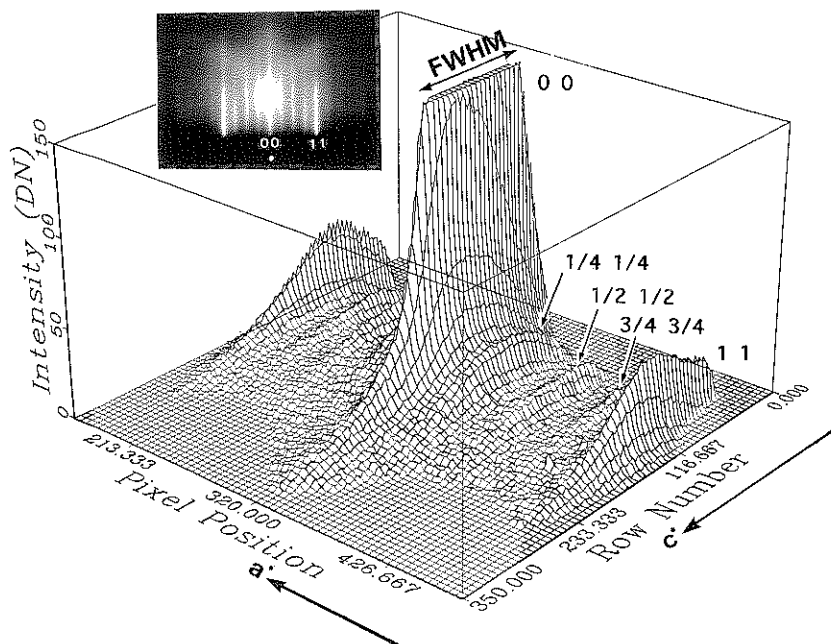


Fig. 1 RHEED intensity profile from Cu(001)- $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ -O surface and the corresponding RHEED pattern (inset). The energy of incident electron was 20 keV. The azimuth and glancing angle of incident electron were $[100]$ and 2.2° , respectively.

較しつつ、Cu ホモエピタキシャル成長における酸素原子のサーファクタントの効果と成長過程について運動学的立場から得られた知見を述べる。

2. 実験方法

本実験は、主として分子線エピタキシー (MBE) 装置を用いて行った。はじめに、Cu (001) 清浄表面は、MgO (001) 単結晶基板上に Cu 薄膜を MBE 法を用いてヘテロエピタキシャル成長させて得た。成長条件は、基板温度 560 K、成長速度 1.0 nm/min、成長膜厚 100 nm である。この成長膜をラザフォード後方散乱 (RBS)、X 線回折 (XRD)、および、反射高エネルギー電子回折 (RHEED) で評価し、(001) 配向のエピタキシャル膜であることを確認した。この表面を約 570 K に加熱しながら、 2.5×10^{-3} Pa の酸素雰囲気中で、約 300 Langmuir (L) の酸素にさらし、その後、真空中で 700 K、3 時間のアニールを行った。これにより、飽和被覆率 0.5 の酸素解離吸着表面再配列構造: Cu (001)-($2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) R 45 度-O (以下、($2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) と略記する) を得た。この表面に、同じく MBE 法により、Cu を蒸着した。蒸着中、RHEED パターンとその強度変化を CCD カメラを用いてモニターした。

また、Cu 蒸着に伴う酸素表面濃度の変化をオージェ電子分光法 (AES) により調べた。なお、AES の測定に用いた試料は、AES の試料作製室で MBE 装置を用いた場合と同じ成長条件で作成した。

3. 結果と考察

Fig. 1 は、Cu を蒸着する前の基板表面、すなわち、酸素原子の飽和吸着した ($2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) 表面再配列構造を示す典型的な RHEED パターンとその強度プロファイルである。電子線の加速電圧は 20 kV、入射方位は [100]、方位角は 2.2 度である。00 反射の C* 方向の半値幅の測定から、この表面の平均ドメインサイズは、約 200×200 ($\text{\AA}^2$) と見積られた。この表面に Cu を蒸着速度 0.5 nm/min、基板温度 570 K で蒸着した場合、蒸着中の RHEED パターンに変化は見られなかったが、成長した Cu の膜厚を RBS で測定すると、膜厚は、蒸着時間に比例して増加していることが確認された。また、AES による表面組成分析の結果、Cu の蒸着前後で表面の酸素濃度に変化がないことも確認された。これらの結果から、この成長条件では、Cu 膜がホモエピタキシャル成長し、成長中酸素原子が表面偏析することが明らかとなった¹⁴⁾。

Fig. 2 は、種々の基板温度における、Cu 蒸着中の RHEED 鏡面反射強度の変化を示す。蒸着速度は、すべて 0.5 nm/min である。基板温度 520 K 以上では、鏡面

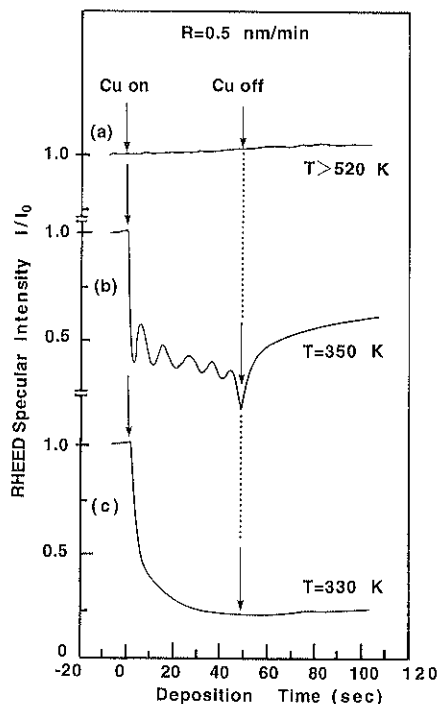


Fig. 2 Temporal evolution of the RHEED specular intensity as a function of deposition time for different substrate temperatures. $R = 0.5$ nm/min. The azimuth of incident electron was [100]. The angle of incident electron put the specular reflection near the anti-Bragg position.

反射強度は蒸着時間とともに変化せずほぼ一定で、Cu 膜がステップフロー成長することを示している (Fig. 2 (a))。基板温度が 520 K から 340 K の範囲では、鏡面反射強度は蒸着時間に対して振動し、Cu 膜が 2 次元核成長することを示す (Fig. 2 (b))。また、基板温度が 340 K 以上では、蒸着中に ($2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) 構造を示す RHEED パターンが常に観測され、酸素原子が Cu 膜の成長中に表面偏析していることが伺えた。清浄な Cu (001)- 1×1 表面の場合、同様な蒸着速度において基板温度が 420 K 以下でステップフロー成長から 2 次元核成長様式となる¹⁸⁾。この結果を本実験結果と比較した場合、ステップフロー成長から 2 次元核成長になる臨界基板温度は、酸素が基板表面に存在することにより、100 K 程度高くなっている。このことに関しては、後で詳しく議論する。基板温度が 300 K の場合、鏡面反射強度は蒸着時間とともに単調減少し、やがて一定強度に落ち着く (Fig. 2 (c))。これにともない、RHEED パターンの ($2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) 表面再配列構造に起因する分数次反射強度 ($n/4$; $n=1, 2, 3$) は、蒸着時間とともにバックグラウンドまで減少し

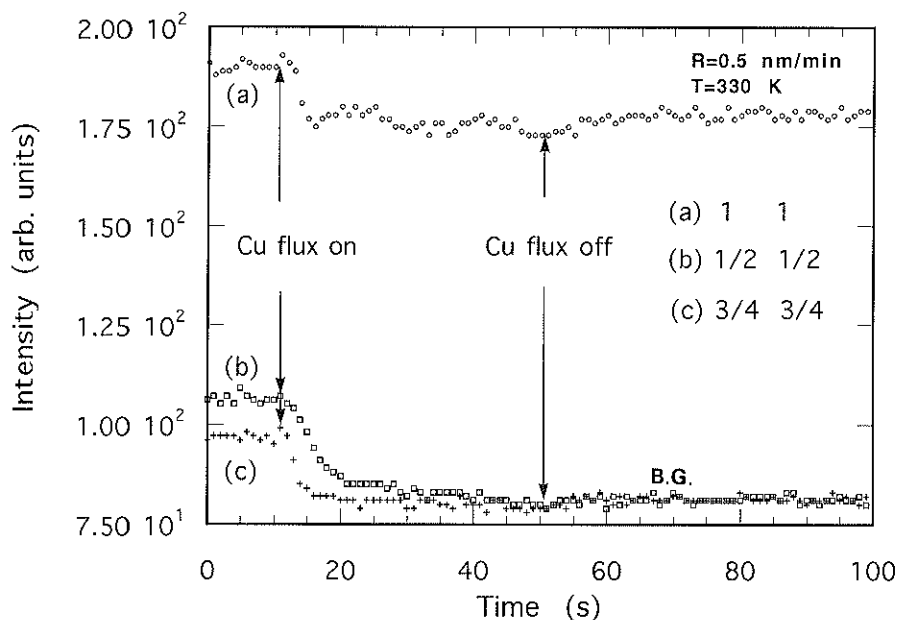


Fig. 3 Change of the RHEED intensities during Cu deposition on Cu(001)-(2√2×√2)-O; (a) 1 1 reflection, (b) 1/2 1/2 reflection, and (c) 3/4 3/4 reflection. Incident electron energy was 20 keV, the azimuth was [100], and the incident angle was 2.2°. The Cu deposition was started from 10 s. $R=0.5$ nm/min. $T=330$ K.

(Fig. 3), 結果として (1×1) パターンになる。その後は, Cu の蒸着を停止しても鏡面反射強度および (1×1) パターンに変化はない (Fig. 2 (c) および Fig. 3)。AES による表面組成分析の結果, RHEED パターンが (2√2×√2) から (1×1) に変化する際, 酸素原子が, 成長膜の表面に偏析できず最表面の Cu 層の下に埋もれてしまうことがわかった。成膜中に埋もれた酸素原子は, その後 770 K で数時間アニールすることにより再び表面に偏析して (2√2×√2) 表面再配列構造をとるようになる。つまり, 一旦酸素サーファクタントが Cu 膜中に埋もれると膜の成長中に表面偏析できなくなる。このことから, 本系における表面変性エピタキシーの成長過程は, Cu 吸着原子と酸素サーファクタントとの位置交換が律速段階であるといえる。

基板温度を固定したとき, 酸素サーファクタントが成膜中に表面偏析できるための蒸着速度に上限 (臨界蒸着速度: R_c) があることを見いだした。ある特定の基板温度に対し, 蒸着中 RHEED パターンが (2√2×√2) から (1×1) に遷移する最小蒸着速度を R_c とし, R_c の基板温度依存性を調べた結果を Fig. 4 に示す。 R_c にはアレニウスの関係が成り立ち, これより, 活性化エネルギーの値が 0.66 eV と見積られた。以下に, この活性化エネルギーの物理的意味について検討する。

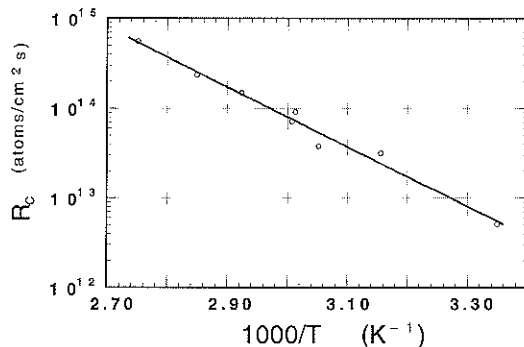


Fig. 4 Critical Cu deposition rate for the segregation of O to the growing Cu surface, R_c , vs. the substrate temperature, T .

まず, Cu 原子と酸素サーファクタントとの位置交換に関して, 表面で酸素サーファクタントの取り得る 2 種類の状態: “surface state” および “sub-surface state” を仮定する²¹⁾。Cu(001) 表面上において, (2√2×√2) 表面再配列構造を形成する際に酸素原子のとり状態を “surface state” とみなし, 一方, この上に Cu 原子が飛来し吸着した直後の酸素原子の置かれた状態を “sub-surface state” とする。ここで, “sub-surface state” は, “surface state” よりもエネルギー的に ΔE だけ高い状態にあ

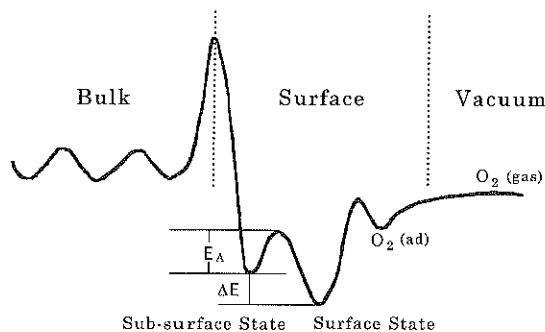


Fig. 5 Potential energy diagram for site-exchange processes between surface state and sub-surface state. The "sub-surface state" is energetically above the "surface state" by the amount ΔE . E_A : the activation barrier for the transition from the "sub-surface state" to the "surface state".

るとする (Fig. 5 参照)。この ΔE が、酸素サーファクタントの位置交換の駆動力となる。さらに、"surface state" と "sub-surface state" 間には、エネルギー障壁 (E_A) が存在するとする。Cu の吸着により "sub-surface state" に置かれた酸素原子が、エネルギー障壁 E_A を乗り越えて、再び "surface state" に移り、 $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ 再配列構造を形成すれば、酸素原子が表面偏析したことになる。一方、この過程において Cu 吸着原子は、酸素原子の表面偏析とは逆に、バルク内部に取り込まれたことになる。ここで、時刻 t において、表面状態にある酸素原子濃度を n_{sf} (atoms/cm²)、準表面状態にある酸素原子濃度を n_{sb} (atoms/cm²) とすると、それぞれ、Cu の蒸着中の時間変化は、

$$dn_{sb}/dt = R - S_{sb,s} n_{sb} + S_{s, sb} n_{sf} \quad (1)$$

となる。ここで、 R は Cu の蒸着速度、 $S_{sb,s}$ は "sub-surface state" から "surface state" への遷移確率、 $S_{s, sb}$ は "surface state" から "sub-surface state" への遷移確率を示す。また、 $S_{sb,s}$ および $S_{s, sb}$ は、これら遷移過程が熱活性により起きると過程すれば、

$$S_{sb,s} = v_{sb,s} \exp(-E_A/kT) \quad (2)$$

$$S_{s, sb} = v_{s, sb} \exp[-(E_A + \Delta E)/kT] \quad (3)$$

と書ける。 $v_{sb,s}$ および $v_{s, sb}$ は、それぞれの遷移における頻度因子、 k はボルツマン定数である。実験的には、 $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ 表面の吸着酸素濃度は熱的に安定で 720 K まで昇温しても、変化しないことが AES の結果確認された。したがって、"surface state" にある酸素が熱的過程で "sub-surface state" に遷移する確率、並びに、表面から脱離する確率は非常に小さく、よって (1) 式の右辺第 3 項は無視できる。さらに、"sub-surface state" にある酸素が熱的過程でバルク内部に拡散する確率も小さいとする

と、 n_{sf} と n_{sb} の和は常に一定で、蒸着前の表面酸素濃度 n_0 に等しくなる。初期条件として、 $n_{sb}(t=0)=0$ 、および、Cu 蒸着速度が、時間的に一定、すなわち、 $dR(t)/dt=0$ を用いて (1) 式を解くと、

$$n_{sb}(t) = (R/S_{sb,s}) \{1 - \exp(-S_{sb,s}t)\} \quad (4)$$

となる。 n_{sb} は、時間とともに単調増加し $R/S_{sb,s}$ ($=n_{sb, \max}$) に漸近する。したがって R が増加すれば $n_{sb, \max}$ も増加する。 $n_{sb, \max}=n_0$ となる R の値を R_c とすると、 $R \geq R_c$ で $n_{sf}=0$ 、つまり酸素原子が Cu 層の下に埋もれたことになる。このことはすなわち、

$$n_{sb, \max} = R_c/S_{sb,s} = n_0 \quad (5)$$

と表現できる。ここで、 R_c を臨界蒸着速度とよぶ。 R_c 以上の蒸着速度では、酸素原子は成膜表面に偏析できない。(5) 式は、また、酸素の表面偏析速度の最大値が臨界蒸着速度に等しいことを示している。(5) 式に (2) 式を代入して、

$$R_c = n_0 v_{sb,s} \exp(-E_A/kT) \quad (6)$$

の関係が得られる。

(6) 式は、Fig. 4 のアレニウス関係をよく表現できる。(6) 式を Fig. 4 の結果に対応させれば、酸素原子の表面偏析、すなわち、Cu の蒸着中に酸素原子が "sub-surface state" から "surface state" に遷移するためのエネルギー障壁 (E_A) が、0.66 eV ということになる。また、pre-exponential factor: $n_0 v_{sb,s}$ は、 7.52×10^{23} (atoms/cm²s) と見積られる。酸素が表面に飽和吸着 (被覆率 0.5) していた場合、 $n_0 = 7.56 \times 10^{14}$ (atoms/cm²) であり、よって、 $v_{sb,s} = 1 \times 10^9$ (1/s) となる。(1) 式では、"surface state" と "sub-surface state" との間の遷移過程におけるカイネティクスの次数が吸着酸素の表面濃度に関して 1 次であることを暗黙理に含んでいる。もし、この次数が 2 次だとすると、(1) 式の第 2 項および第 3 項はそれぞれ $S_{sb,s} n_{sb}^2$ および $S_{s, sb} n_{sf}^2$ となる (ただし、ここでも $S_{s, sb}$ は非常に小さいので、第 3 項は無視する。その結果、pre-exponential factor は、 $S_{sb,s} n_0^2$ となり、よって、 $v_{sb,s}$ は 1.28×10^{-6} (1/s) となるが、この値は、頻度因子としては非現実的な値である。より高次の次数については、まだ検討していないが、上述の議論より、すくなくともこのモデルにおいては、カイネティクスの次数は、2 次よりむしろ 1 次である可能性が高い。

先述のように、本系では、Cu 吸着原子と酸素サーファクタントとの位置交換が律速段階となって、成長が進行する。よって、Cu 吸着原子は、酸素サーファクタントと位置交換するまで表面を拡散する。表面拡散の平均寿命 τ は、

$$\tau = \tau_0 \exp(E_A/kT) \quad (7)$$

と表現できる。ここで、 τ_0 は吸着原子表面垂直方向の

固有振動周期であり、 E_A は位置交換の活性化エネルギーである。一方、Cu 吸着原子の表面拡散係数 D は、

$$D = D_0 \exp(-E_D/kT) \quad (8)$$

で表される。ここで、 D_0 は、頻度因子、 E_D は、表面拡散の活性化エネルギーである。これら (7) 式および (8) 式より、酸素サーファクタントが存在する表面における Cu 吸着原子の平均表面拡散距離 λ は Einstein の関係を用いて以下のように示される。

$$\begin{aligned} \lambda &= \sqrt{2D\tau} \\ &= \sqrt{2D_0\tau_0 \exp\{(E_A - E_D)/kT\}} \end{aligned} \quad (9)$$

Fig. 2 の結果を再び眺めると、基板温度が高くなるにつれて、成長様式が 2 次元核成長からステップフロー成長へと移行していることがわかる。これは、すなわち、Cu 吸着原子の表面拡散距離 λ が基板温度とともに長くなることを意味する。よって、(9) 式の $(E_A - E_D)$ 項は負でなければならない。 E_A の値は、Fig. 4 の結果より、0.66 eV と見積られている。したがって、 E_D 値は、0.66 eV 以上でなければならない。一方、清浄な Cu(001) 表面での Cu 吸着原子の表面拡散の活性化エネルギー値は、0.36~0.40 eV と報告されている^{18, 22, 23)}。よって、酸素サーファクタントにより、Cu 吸着原子の表面拡散の活性化障壁が高められ、表面拡散が抑止されると結論することができる。

最後に、Fig. 5 のポテンシャルエネルギー図について解説する。熱平衡状態において見られる表面偏析現象は、バルク中のポテンシャルエネルギーの安定値より、表面のそれの方がより低いことに起因し、また、表面偏析の仕やすさは、バルク-表面間のポテンシャル障壁の高さに依存する。しかし、このスキームだけでは、Cu 膜の成長中における表面偏析の特異現象、すなわち、表面偏析に対する臨界蒸着速度が存在することや成長中に一旦埋もれた酸素が表面偏析しにくいこと等、は説明つかない。これらの特異現象を説明するには、Fig. 5 に示すように、表面における 2 種類の酸素吸着状態と、表面-バルク間の高いポテンシャル障壁の存在を仮定する必要がある。

4. ま と め

酸素サーファクタントを媒介した Cu(001) ホモエピタキシャル成長について、その運動学的過程を律速段階を考慮しつつ検討した。Cu 吸着原子の表面拡散は、酸素サーファクタントが表面に存在することにより抑止され、膜の成長過程は、酸素原子と Cu 吸着原子とのあいだの位置交換が律速段階となる。酸素サーファクタント

により、膜の成長様式がステップフローから 2 次元核成長に遷移する温度が高められる。成膜中に酸素サーファクタントが表面偏析するには、膜の成長速度に上限があり（臨界成長速度）、臨界成長速度以上では、酸素の表面偏析はおきず、成長表面は平坦でなくなる。

文 献

- 1) M. Copel, M.C. Reuter, E. Kaxiras and R.M. Tromp: Phys. Rev. Lett. **63**, 632 (1989).
- 2) M. Horn-von Hoegen, F.K. LeGoues, M. Copel, M.C. Reuter and R.M. Tromp: Phys. Rev. Lett. **67**, 1130 (1991).
- 3) H. Nakahara and M. Ichikawa: Surf. Sci. **298**, 440 (1993).
- 4) H. Minoda, Y. Tanishiro, N. Yamamoto and K. Yagi: Surf. Sci. **287/288**, 915 (1993).
- 5) R. M. Tromp and M. C. Reuter: Phys. Rev. Lett. **68**, 954 (1992).
- 6) K. Sakamoto, K. Miki, T. Sakamoto, H. Matsuhata and K. Kyoya: J. Cryst. Growth **127**, 392 (1993).
- 7) G. Rosenfeld, R. Servaty, C. Teichert, B. Poelsema and G. Comsa: Phys. Rev. Lett. **71**, 895 (1993).
- 8) S. Oppo, V. Fioretini and M. Scheffler: Phys. Rev. Lett. **71**, 2437 (1993).
- 9) S. Esch, M. Hohage, T. Michely and G. Comsa: Phys. Rev. Lett. **72**, 518 (1994).
- 10) T. Ide: Phys. Rev. B **51**, 5397 (1995).
- 11) B. Voigtlander and A. Zinner: Surf. Sci. **292**, L 775 (1993).
- 12) G. Meyer, B. Voigtlander and N. M. Amer: Surf. Sci. **274**, L 541 (1992).
- 13) T. Ohno: Phys. Rev. Lett. **73**, 460 (1994).
- 14) M. Yata, H. Rouch and K. Nakamura: Phys. Rev. B **56**, 10579 (1997).
- 15) H.C. Zeng, R.A. McFarlane and K.A.R. Mitchell: Surf. Sci. **208**, L 7 (1989).
- 16) M. Wuttig, R. Franchy and H. Ibach: Surf. Sci. **213**, 103 (1989).
- 17) K.W. Jacobsen and J.K. Norskov: Phys. Rev. Lett. **65**, 1788 (1990).
- 18) J.J. DeMiguel, A. Sanchez, A. Cebollada, J.M. Gallego, J. Ferron and S. Ferrer: Surf. Sci. **189/190**, 1062 (1987).
- 19) W.F. Egelhoff and I. Jacob: Phys. Rev. Lett. **62**, 921 (1989).
- 20) H. -J. Ernst, F. Fabre and J. Lapujoulade: Surf. Sci. **275**, L 682 (1992).
- 21) H. Jorke: Surf. Sci. **193**, 569 (1988).
- 22) M. Breeman and D.O. Boerma: Surf. Sci. **269/270**, 224 (1992).
- 23) H. Durr, J.F. Wendelken and J. -K. Zuo: Surf. Sci. **328**, L 527 (1995).