

XPSによるジルカロイ自然酸化膜中におけるSnの化学状態の研究

坂本, 寛
九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

ソシアティ, スダルミント・ハリニ
九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

杉崎, 昌和
九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

土内, 義浩
原子燃料工業株式会社

<https://doi.org/10.15017/16604>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 22 (3), pp.301-307, 2000-12. 九州大学大学院総合理工学府
バージョン：
権利関係：

XPSによるジルカロイ自然酸化膜中における Snの化学状態の研究

坂本 寛*・スダルミント・ハリニ・ソシアティ**

杉崎 昌和*・土内 義浩***

(平成12年8月31日 受理)

XPS Study of Chemical State of Tin in Natural Oxide Layer Formed on Zircaloy

Kan SAKAMOTO, Sudarminto Harini SOSIATI,
Masayasu SUGISAKI and Yoshihiro TSUCHIUCHI

The depth profile of the chemical state of tin in the natural oxide layer formed on zircaloy-4 has been investigated by angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was found that the metallic tin exists in the natural oxide layer.

1. 緒 言

現在我々は軽水炉燃料被覆管材料であるジルカロイと呼ばれる Zr に Sn, Fe, Cr, Ni を添加した合金の高温高圧水による耐食性を調べるため、酸化膜中の添加元素の化学状態を光電子分光法を用いて分析している。しかし、酸化膜深さ方向の分析を行う際にイオンスパッタリング法を用いたエッチングを行うと、O が Zr に比べて約2倍スパッタリング収率が高いため選択的にスパッタリングされてしまい、金属イオンの化学状態を変化させてしまうことが懸念される。そのため、試料を酸化膜一下地界面を含む領域で傾斜切断(研磨)して、その切断面の平面領域を分析することにより酸化膜中の深さ方向の知見を得る方法を採用している。この場合、切断面に添加元素が金属状態で存在すると表面からある深さまでは必然的に自然酸化されるが、その深さが検出する電子の脱出深さよりも深ければ切断前に金属状態であっても酸化状態として観測されてしまい、切断前の化学状態を決定することができない。よって、分析目的となっている元素が表面からどの程度の深さまで自然酸化されるのかが重要になるが、これは試料表面に形成される自然酸化膜中で分析目的の元素がどの程度酸化するかを調べることにより見積もることができる。

本研究はこのような目的でジルカロイの主要添加元素である Sn に注目して、自然酸化膜中の深さ方向における酸化状態を角度分解法に基づく X 線光電子分光

法(XPS)により調べたものである。

2. 実 験

ジルカロイの測定には、Table 1 に示す Sn 濃度が 1.5wt% および 3.0wt% の箔状のジルカロイ 4 試料(約 5.0×5.0mm², 厚さ約 50μm)を用いた。今後、それぞれを 1.5wt% Sn Zry4, 3.0wt% Sn Zry4 と呼ぶ。ジルカロイには通常 1.2~1.7wt% の Sn が添加されるが、XPS 測定において精度良く定量分析を行うために Sn 添加量を約2倍にした 3.0wt% Sn Zry4 を主に用いて分析を行った。まず、試料の表面を #2000 の SiC 研磨紙による湿式研磨後、アセトンを用いた超音波洗浄を行った。次に、カーボンテープ(導電性テープ)を用いて試料ホルダーに固定し XPS 装置へ導入した。XPS 装置内の圧力は 3×10⁻¹⁰Torr 以下である。XPS による定量分析を精度良く行うために単色化した AlK α 線を X 線源(15kV, 7mA)として用いた。化学状態の深さ方向分布を求めるために、検出器に対する試料表面の法線方向の角度(検出角度) θ を試料台を回転させることにより 3.0wt% Sn Zry4 については 0°, 15°, 30°, 45°, 60°, また 1.5wt% Sn Zry4 については 0°, 30° において測定を行った。ワイドスペクトル測定はパスエネルギー 80eV, エネルギーステップ

Table 1 Chemical composition of Zircaloy-4 specimen (wt%)

	Sn	Fe	Cr	Si	N	Zr
1.5wt%SnZry4	1.51	0.30	0.13	<0.001	0.0027	bal.
3.0wt%SnZry4	3.02	0.29	0.13	0.012	0.0027	bal.

*先端エネルギー理工学専攻

**先端エネルギー理工学専攻博士課程

***原子燃料工業株式会社

プ 1.0eV で結合エネルギーが150~600eV の範囲で行い, またナロースペクトル測定はパスエネルギー40eV, エネルギーステップ 0.1eV で Sn3d_{5/2}, Zr3d, O1s, C1s スペクトルについて行った。

標準試料としての SnO₂ の粉末, SnO₂ と ZrO₂ の粉末の混合物 (粒径約 1 μm, 純度99.9%, 混合比 SnO₂ : ZrO₂ = 1 : 1) の測定では試料粉末を試料ホルダー上面の凹部に圧粉することにより固定した。SnO₂ と ZrO₂ は絶縁物であるために XPS 測定時に静電チャージによってスペクトルが大きく高エネルギー側へシフトするため, 電子中和銃を用いて静電チャージによるシフトを抑えた。また, 試料表面に存在する Zr(OH)₄ および Sn(OH)₄ の影響を調べるために, Ar⁺ スパッタリング (3kV, 1.5 μA) を行うことで試料表面の水酸化物を除去した場合についての測定を行った。ワイドスペクトル測定およびナロースペクトル測定はジルカロイ 4 試料と同じ条件で行った。

静電チャージの補正は, 試料表面に吸着している炭化水素の C1s ピーク (結合エネルギー: 285.0eV) を参照することで行った。

3. 結 果

SnO₂ の粉末についての測定では, 装置導入後に測定した Sn3d_{5/2}, O1s 光電子ピークはそれぞれ 486.7eV, 530.7eV に位置しており, O1s スペクトルには Sn(OH)₄ に起因するピークが約1.5eV 高エネルギー側に存在する。Ar⁺ スパッタリングを 1~30 分間行った後に測定を行った結果では, Sn3d_{5/2} スペクトルにはスパッタリング前とスパッタリング後に明確な差はなかった。O1s スペクトルでは Sn(OH)₄ に起因するピークの強度が減少するが, SnO₂ に起因するピークには変化がなかった。以上の結果から, Sn(OH)₄ と SnO₂ の Sn3d_{5/2} スペクトルには明確な差がないと結論した。

SnO₂ と ZrO₂ の粉末の混合物についての測定では, Ar⁺ スパッタリング前の Zr3d スペクトルには 182.1eV, 186.4eV にそれぞれ Zr3d_{5/2}, Zr3d_{3/2} に起因するピークが観測された。また, Sn3d_{5/2} スペクトルでは 486.7eV に SnO₂ もしくは Sn(OH)₄ のピークが観測された。O1s スペクトルでは 530.5eV 付近に少し幅の広いピークが観測された。これは, SnO₂ と ZrO₂ に起因する光電子ピークの結合エネルギーが異なり, また Sn(OH)₄, Zr(OH)₄ に起因する光電子ピークも存在するためである。そこで, SnO₂ の粉末についての測定結果から SnO₂ および Sn(OH)₄ に起因する光電子ピークがそれぞれ 530.7eV, 532.2eV に位置するとし, また Majumdar & Chatterjee¹⁾, Morant ら²⁾ の ZrO₂ についての測定結果から ZrO₂ および

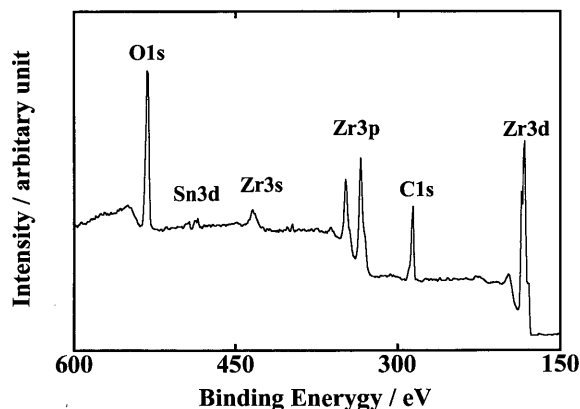


Fig. 1 Photoelectron spectrum of Zry-4 (3.0wt%Sn).

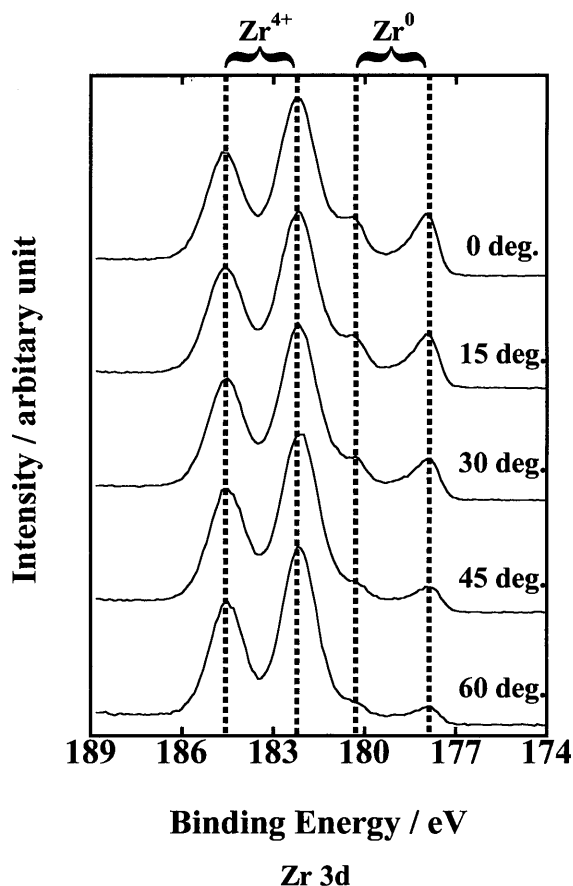


Fig. 2 Angular dependence of Zr3d spectra of Zry-4 (3.0wt%Sn).

Zr(OH)₄ に起因する光電子ピークはそれぞれ 530.1eV, 532.6eV に位置すると仮定し, 波形分解を行ったところ測定結果を良く再現した。Ar⁺ スパッタリング後は Sn3d_{5/2} スペクトルには変化がないが, O1s スペクトルでは Zr(OH)₄, Sn(OH)₄ に起因するピークが減少し, Zr3d スペクトルではピーク位置は変わらないが低エネルギー側に幅広くなった。これは, Zr と O の Ar⁺ に対するスパッタリング収率が O の方が約 2 倍程度大きいために酸素が選択的にスパッタ

リングされることにより、低価数の Zr が生成するために起こるものである。しかしながら、Ar⁺ スパッタリング前後において ZrO₂ に起因するピークには顕著な差が見られないため、Zr3d スペクトルも Sn3d スペクトルと同様に ZrO₂ と Zr(OH)₄ では明確な差がないと結論した。

Fig. 1 には 3.0wt% Sn Zry4 について150~600eV のエネルギー範囲で行ったワイドスペクトル測定の結果を示している。O1s, Sn3d, Zr3s, Zr3p, Zr3d の他に表面に吸着している炭素に起因する C1s 光電子ピークが観測される。1.5wt% Sn Zry4 についても Sn3d ピークの強度以外は同様であった。

Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 には 3.0wt% Sn Zry4 について Zr3d, Sn3d_{5/2}, O1s スペクトルを検出角度 0, 15, 30, 45, 60° で測定した結果をそれぞれ示している。また、**Fig. 5** に1.5wt% Sn Zry4 および3.0wt% Sn Zry4 について検出角度 0° において測定した Zr3d および Sn3d_{5/2} スペクトルを示している。

Zr3d スペクトルで182.3eV および184.7eV に位置するピークはそれぞれ ZrO₂ の Zr3d_{5/2}, Zr3d_{3/2} に起因するものであり、また178.0eV, 180.4eV にはそれぞれ金属状態の Zr の Zr3d_{5/2}, Zr3d_{3/2} に起因する

ピークが観測されている³⁾。検出角度が増大するにしたがって金属状態の Zr に起因するピークの強度は減少している。

Sn3d_{5/2} スペクトルでは 486.3eV および483.8eV に位置する2つのピークが観測されている。**Fig. 6** に示す Sn-O 系の相図⁴⁾から、室温においては金属 Sn, SnO, SnO₂ の三種類が存在することがわかる。SnO₂, SnO, 金属 Sn の結合エネルギーの報告値⁵⁾⁻¹¹⁾は、SnO₂ については486.3~486.7eV, SnO については485.5~486.6eV, 金属状態の Sn については483.8~484.9eV である。また、Potts ら¹⁰⁾, Themlin ら¹¹⁾は SnO₂, SnO, 金属状態の Sn を同時に測定し、SnO₂ と SnO では約0.8eV, SnO₂ と金属状態の Sn で約2.5eV のエネルギー差があると報告している。本実験で測定した Sn3d_{5/2} スペクトルでは 486.3eV および 483.8eV に位置する2つのピークが観測されており、それらのエネルギー差は約2.5eV であることから、486.3eV に位置するピークは SnO₂ もしくは Sn(OH)₄ に、483.8eV に位置するピークは金属状態の Sn に対応するものと判断されるが、486.3eV に位置するピークは SnO₂ のみであるとすると半値幅が大きく、これは SnO₂ よりも約0.8eV 低い位置に SnO のピーク

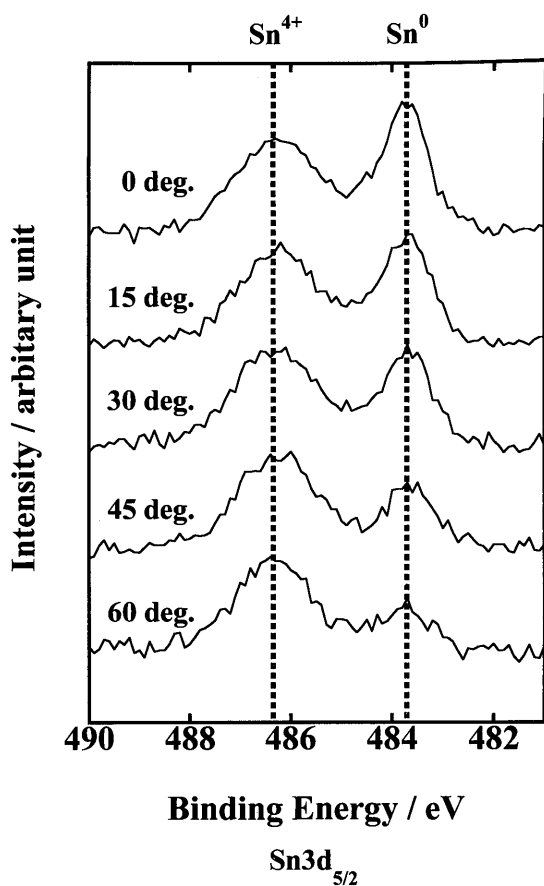


Fig. 3 Angular dependence of Sn3d_{5/2} spectra of Zry-4 (3.0wt%Sn).

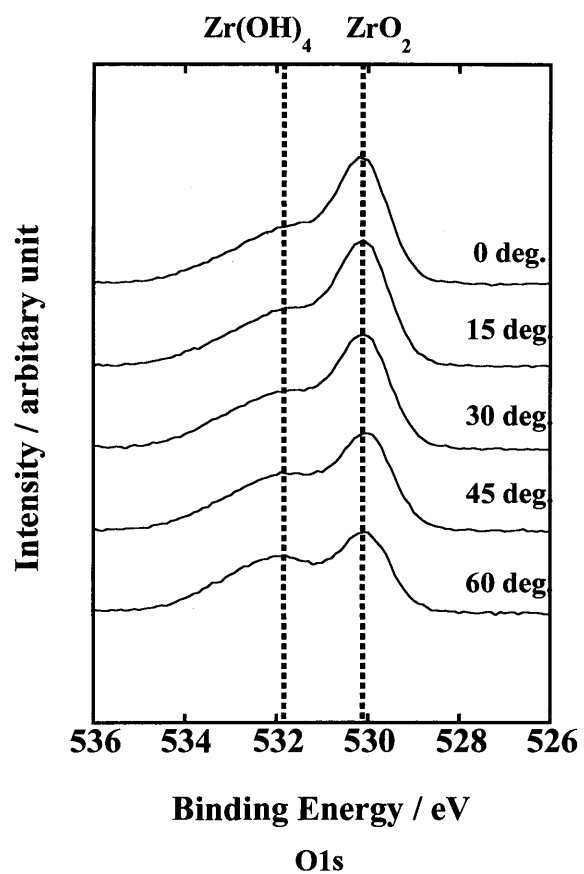


Fig. 4 Angular dependence of O1s spectra of Zry-4 (3.0wt%Sn).

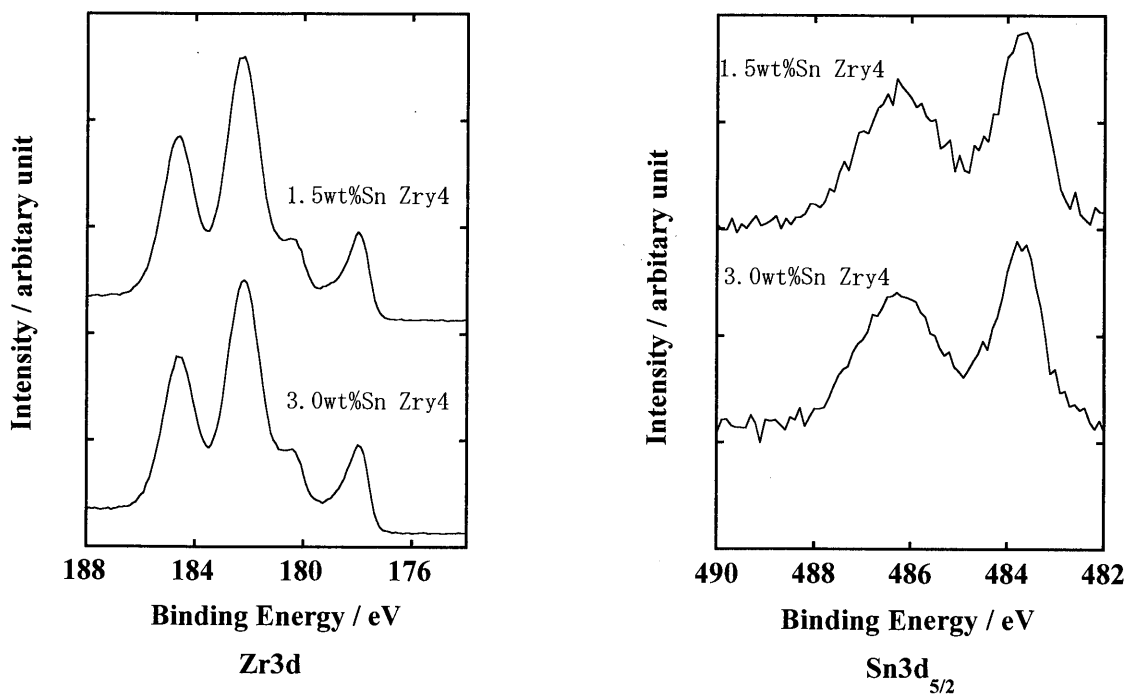


Fig. 5 Zr3d and Sn3d_{5/2} spectra of Zry-4 which contains 1.5 and 3.0wt%Sn.

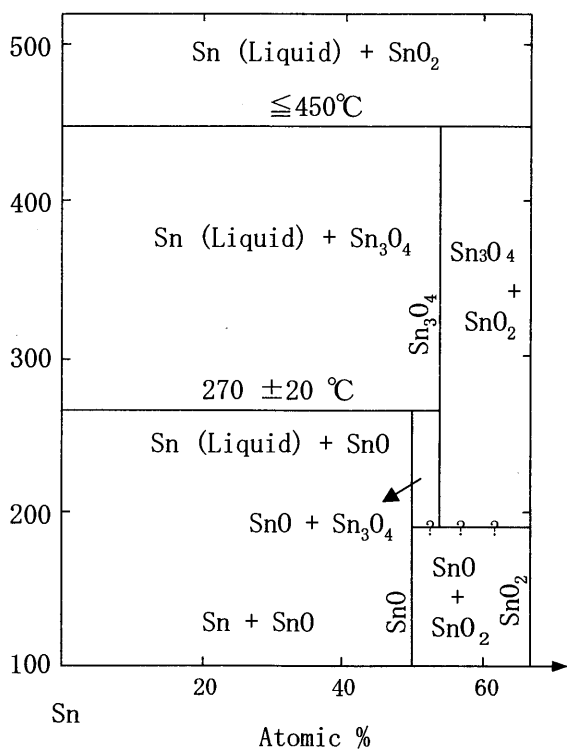


Fig. 6 Sn-O phase diagram.

クが存在しているためだと考えられる。

O1s スペクトルでは、Fig. 7 に示すように 530.1eV および 531.7eV に位置する 2 つのピークが観測されている。ジルカロイ試料に含まれる Sn 濃度はジルコニウムに比べてじゅうぶん少ないため O1s スペクトルでは ZrO₂ と Zr(OH)₄ に起因するピークが支配的

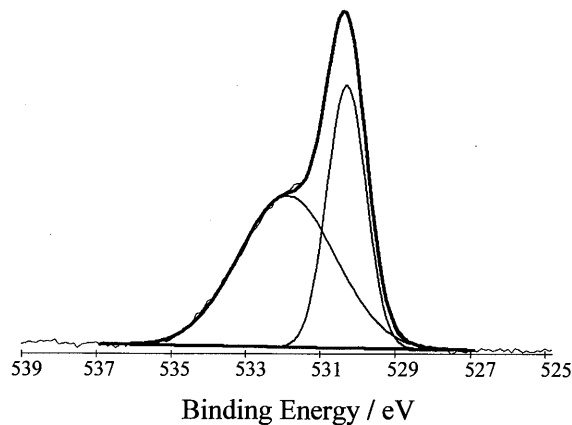


Fig. 7 Deconvolution of O1s spectrum of Zry-4 (3.0wt%Sn).

である。よって、これらのピークは前述のように、それぞれ ZrO₂ および Zr(OH)₄ に起因するものである。検出角度が増大するにしたがって ZrO₂ に起因するピークの強度が減少しており、最表面に Zr(OH)₄ が形成されていることが分かる。

Fig. 5 に示す Zr3d, Sn3d_{5/2} スペクトルに差は見られない。同様な結果は検出角度 30° における測定でも得られた。酸化膜の厚さが同程度でかつ Sn の化学状態に差がないことから、これらの Sn 添加量の範囲においては Sn 添加量によって自然酸化膜中における Sn の化学状態の深さ方向分布に差はないと結論した。

4. 解 析

ジルコニウム表面に形成される自然酸化膜には、金

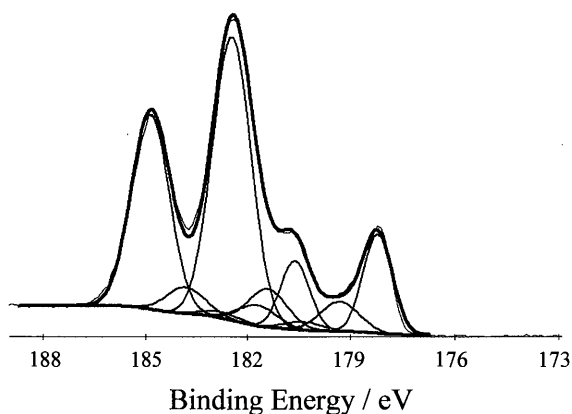


Fig. 8 Deconvolution of Zr3d spectrum of Zry-4 (3.0wt%Sn).

属状態の Zr と ZrO_2 および $Zr(OH)_4$ 以外にも 3 価, 2 価, 1 価に対応する酸化状態の Zr からなる層 (suboxide) が報告されている²⁾¹²⁾. ジルカロイ自然酸化膜について本実験の得られた Zr3d スペクトルを 4 価と金属の状態の Zr だけが存在するとして波形分解を行ったが, 測定結果を再現することはできなかったため, 4 価, 3 価, 2 価, 1 価, 金属の状態が存在するとして波形分解を行った. 波形分解を行う条件として, バックグラウンドの除去は Shirley 法を用い, ピークは全てガウス型, $3d_{5/2}$ と $3d_{3/2}$ のピーク強度の比は光イオン化断面積の比から 1.45 であり, $3d_{5/2}$ と $3d_{3/2}$ 光電子ピークのエネギー差は 2.4eV, またそれぞれの化学状態に対応するピークの半値幅は $3d_{5/2}$ と $3d_{3/2}$ で同じであり, 1 価～4 価の光電子ピークの半値幅は同じ値であるとした. また, それぞれの化学状態の $3d_{5/2}$ 光電子ピークのエネギーは 4 価, 3 価, 2 価, 1 価, 金属の状態で 182.3, 181.2, 180.1, 179.0, 178.0eV とした. Fig. 8 には 3.0wt%Sn Zry4 について検出角度 0° で測定した Zr3d スペクトルについて波形分解した結果を示している. 1～4 価および金属の状態に対応する光電子ピークの半値幅はそれぞれ 1.41eV, 0.87eV としたときに最も良く測定結果を再現したため, すべての Zr3d スペクトルはこれらの半値幅を用いて波形分解した.

Zr の化学状態の深さ分布は, 金属状態および 1～3 価の Zr と 4 価の Zr に起因するピーク強度の比 $I_{metal}/I_{oxide}(Zr)$, $I_{suboxide}/I_{oxide}(Zr)$ から角度分解法を用いて求めた. $I_{suboxide}$ は 3 価, 2 価, 1 価のピーク強度の合計である. 計算を単純にするために, 試料表面から厚さ d_1 [nm] と d_2 [nm] の ZrO_2 もしくは $Zr(OH)_4$ と suboxide の層が均一に形成されていると仮定した. ZrO_2 中における Zr3d 電子の非弾性平均自由行程 (Inelastic Mean Free-Path: IMFP) を λ_{Zr} とし, 深さ方向を x 方向とすると検出角度 θ にお

る $I_{metal}/I_{oxide}(Zr)$, $I_{suboxide}/I_{oxide}(Zr)$ はそれぞれ,

$$\frac{I_{metal}}{I_{oxide}}(Zr) = \frac{\int_{d_1+d_2}^{\infty} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{Zr}\cos\theta}\right) dx}{\int_0^{d_1} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{Zr}\cos\theta}\right) dx} = \frac{\exp\left(-\frac{d_2}{\lambda_{Zr}\cos\theta}\right)}{\exp\left(\frac{d_1}{\lambda_{Zr}\cos\theta}\right) - 1} \quad (1)$$

$$\frac{I_{suboxide}}{I_{oxide}}(Zr) = \frac{\int_{d_1+d_2}^{\infty} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{Zr}\cos\theta}\right) dx}{\int_0^{d_1} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{Zr}\cos\theta}\right) dx} = \frac{\exp\left(-\frac{d_2}{\lambda_{Zr}\cos\theta}\right) - 1}{1 - \exp\left(\frac{d_1}{\lambda_{Zr}\cos\theta}\right)} \quad (2)$$

となる. λ_{Zr} は Tanuma ら¹³⁾によって提案された非弾性平均自由行程の一般式 TTP-2M を用いて 2.9nm と見積った.

このようにして求めた, $I_{metal}/I_{oxide}(Zr)$, $I_{suboxide}/I_{oxide}(Zr)$ の検出角度依存性を Fig. 9 に示している. 図中には d_1 , d_2 をそれぞれ 3.0, 2.2nm, 3.2, 2.2nm および 3.4, 2.2nm として計算した結果についても示している. 検出角度が 60° で測定した場合の $I_{metal}/I_{oxide}(Zr)$ が計算によって予測される値に

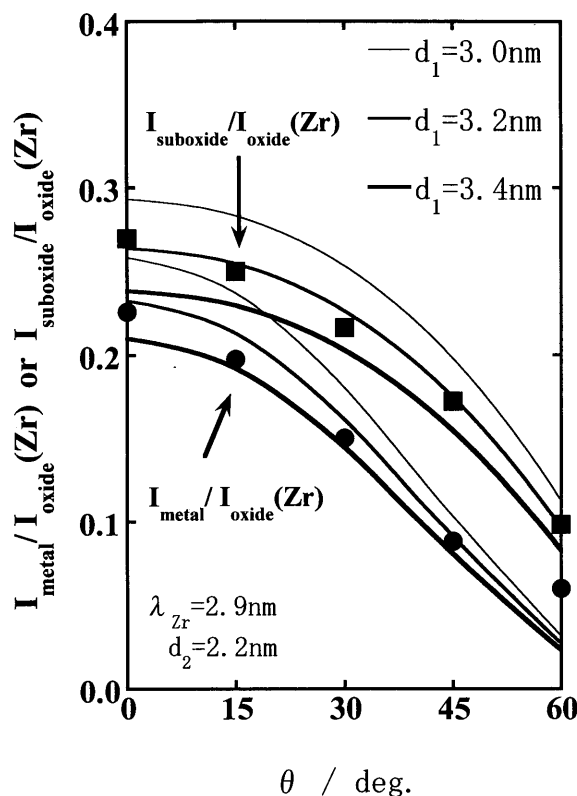


Fig. 9 Angular dependence of $I_{metal}/I_{oxide}(Zr)$ and $I_{suboxide}/I_{oxide}(Zr)$.

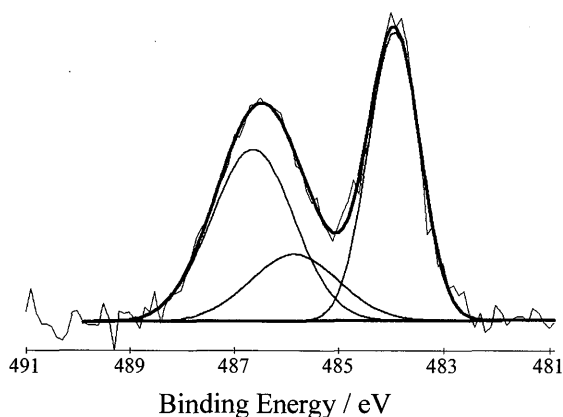


Fig. 10 Deconvolution of Sn3d_{5/2} spectrum of Zry-4 (3.0wt% Sn).

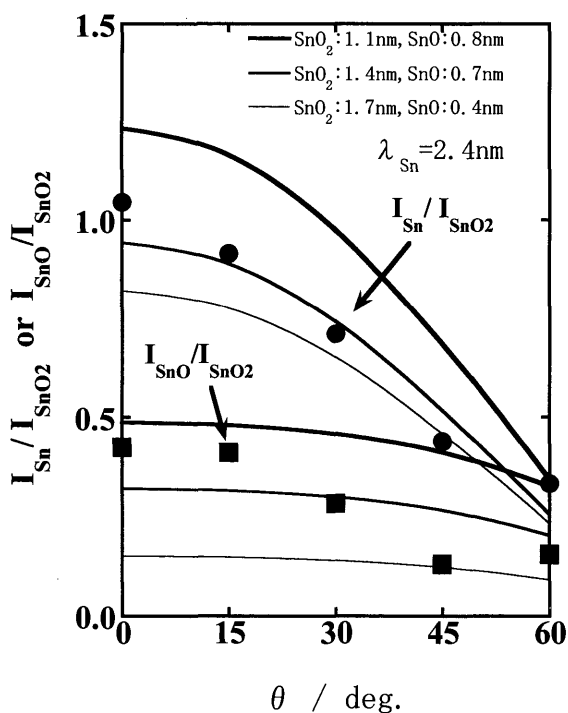


Fig. 11 Angular dependence of I_{Sn}/I_{SnO_2} and I_{SnO}/I_{SnO_2} .

くらべて若干高い理由としては、この検出角度における金属状態の Zr に起因するピークが小さいために算出したピーク強度の誤差が大きくなってしまったからだと考えられる。この結果から 4 箇の Zr が存在する膜厚は $3.2 \pm 0.2 \text{ nm}$ と見積もられ、また suboxide の膜厚についても同様にして $2.2 \pm 0.2 \text{ nm}$ と見積もられた。

Sn3d に関しては Fig. 10 に示したように Sn(OH)₄ もしくは SnO₂ に起因するピークを 486.5eV に半値幅 1.85eV のガウス型として、SnO に起因するピークを 485.7eV に半値幅 2.00eV のガウス型としてまた、金属状態の Sn に起因するピークを 483.8eV に半値幅 1.15eV のガウス型として波形分解を行った。その結

果、検出角度が増大するにしたがって SnO、金属状態に対応するピークが減少しており、これは試料表面に Sn(OH)₄ もしくは SnO₂ が存在していることを示している。それぞれの深さ方向分布を決定するために、表面から $d_3[\text{nm}]$ の深さまで Sn(OH)₄ もしくは SnO₂ が存在し、より深部に厚さ $d_4[\text{nm}]$ の SnO が存在する領域が存在し、さらに深部に金属状態の Sn が存在すると仮定して Zr と同様に角度分解法を用いた。計算にあたって、まず ZrO₂ 中における Sn3d 電子の非弾性平均自由行程 λ_{Sn} は TTP-2M を用い 2.4nm と見積もった。Zr3d スペクトルから求めたジルカロイ酸化膜厚は約 5 nm であり、 λ_{Sn} に比べてじゅうぶん厚いため、測定される Sn3d 電子はジルカロイ酸化膜中で発生し、減衰はジルカロイ酸化膜中で起こると見なした。金属状態で存在する Sn と Sn(OH)₄ もしくは SnO₂ のピークの強度比を I_{Sn}/I_{SnO_2} 、SnO と Sn(OH)₄ もしくは SnO₂ のピークの強度比を I_{SnO}/I_{SnO_2} とし、検出角度 θ における I_{Sn}/I_{SnO_2} 、 I_{SnO}/I_{SnO_2} を Zr と同様にして求めた。Fig. 11 に求めた I_{Sn}/I_{SnO_2} 、 I_{SnO}/I_{SnO_2} の検出角度依存性を示している。図中には d_3 、 d_4 をそれぞれ 1.1、0.8nm、1.4、0.7nm、1.7、0.4nm とし検出角度依存性を計算した結果も示している。測定結果はこれらの範囲でほぼ再現できるため、 $d_3 = 1.4 \pm 0.3 \text{ nm}$ 、 $d_4 = 0.7 \pm 0.3 \text{ nm}$ であると見積もった。

以上の結果から、ジルカロイ表面に形成されている自然酸化膜中では Sn は酸化膜の約半分の深さまでは酸化された状態で存在するが、それよりもさらに深い領域では Zr が酸化されても Sn は金属状態で存在することが確認された。

5. 考 察

ジルカロイ表面に形成されている自然酸化膜中では、Sn は表面から 2nm 程度は酸化された状態で存在するがそれよりもさらに深い領域では金属状態で存在する。そのため、ジルカロイ酸化膜中に切断 (研磨) 以前に金属状態で存在していた Sn は切断 (研磨) 後は切断面から 2nm 程度の深さまでは酸化されるが、より深部では金属状態のまま酸化膜中に存在し、金属状態の Sn が XPS 測定により観測される。これらのことから、傾斜切断 (研磨) を用いることでジルカロイ酸化膜中における Sn の化学状態の深さ方向分布を調べることが可能であることが示された。

ジルカロイ表面の自然酸化膜において、Zr は表面から 4 箇、1~3 箇、金属の状態が存在している。同様な Zr の化学状態の深さ方向分布はジルコニウム試料について Morant ら²⁾、Wang ら¹²⁾ によって報告されている。Morant ら²⁾ は室温において 10^{-8} Torr の酸素

ガス雰囲気における酸化膜の形成について XPS を用いて詳細に調べており、ジルコニウム試料を酸素ガスに曝すとまず 1 ~ 4 価の Zr が生じ、その後 ZrO_2 の層は時間とともにその厚さを増していくが、suboxide はある一定の厚さまで成長しその後は一定の厚みのまま ZrO_2 - 下地金属 Zr 界面に存在すると報告している。ジルカロイの表面においても Zr は表面から 4 価、1 ~ 3 価、金属の状態が存在しており、ジルコニウムと同様な機構で自然酸化膜が形成されることがわかる。

Sn は 4 価、2 価、金属の 3 つの状態でジルカロイ自然酸化膜中に存在すると仮定した。これは、前述のように Fig. 6 に示した Sn-O 系の相図において室温では金属 Sn, SnO, SnO₂ のみが存在するためである。4 価、2 価、金属以外の状態で存在する Sn についての報告は Asbury & Hoflund⁷⁾, Epling ら⁸⁾ によって行われている。彼らはスズ試料表面の XPS 測定から、その価数は特定してないが 4 価でも 2 価でもない Sn の酸化状態が存在するのではないかと指摘している。しかしながら、本実験で測定した Sn3d_{5/2} スペクトルには彼らが指摘した位置に明確なピークは存在していないため、ジルカロイ酸化膜中では 4 価、2 価、金属の状態の Sn のみが存在すると判断し、その深さ方向分布を求めた。その結果、Zr と同様に Sn はより表面側により酸化された状態で存在し、表面から 4 価、2 価、金属の状態で存在していることがわかった。

6. 結 論

ジルカロイ表面に形成される自然酸化膜中の Sn の

化学状態の深さ方向分布から、傾斜切断 (研磨) を行うことでジルカロイ酸化膜中における Sn の化学状態の深さ方向分布を調べることが可能であることが示された。

謝 辞

XPS の測定には、九州大学中央分析センターの X 線光電子分光分析装置 (AXIS-165) を使用した。

参 考 文 献

- 1) D. Majumdar and D. Chatterjee, *J. Appl. Phys.*, 70 (2), 988 (1991).
- 2) C. Morant, J.M. Sanz, L. Galan, L. Soriano and F. Rueda, *Surf. Sci.*, 218, 331 (1989).
- 3) L. Kumar et al., *Appl. Surf. Sci.*, 32, 309 (1988).
- 4) G.H. Moh, *Chem. Erde*, 3, 3, 243 (1974).
- 5) J. Ashley and S.M. Merchant, *J. Appl. Phys.*, 78, 5356 (1995).
- 6) A.W.C. Lin, N.R. Armstrong and T. Kuwana, *Analytical Chem.*, 49, 1228 (1977).
- 7) D.A. Asbury and G.B. Hoflund, *J. Vac. Sci. Technol.*, A5, 1132 (1987).
- 8) W.S. Epling, C.K. Mount and G.B. Hoflund, *Appl. Surf. Sci.*, 134, 187 (1998).
- 9) M. Seruga et al., *J. Electro. Chem.*, 407, 83 (1996).
- 10) A.W. Potts et al., *Chem. Phys. Lett.*, 290, 304 (1998).
- 11) J.M. Themlin et al., *Phys. Rev. B*, 46, 4, 2460 (1992).
- 12) Y.M. Wang, Y.S. Li, P.C. Wong and K.A.R. Mitchell, *Appl. Surf. Sci.*, 72, 237 (1993).
- 13) S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, 21, 165 (1994).