遷移金属酸化物におけるオージェスペクトルの化学効果と その相対感度係数に及ぼす影響*

石 黒 勝 彦** 本 間 禎 一***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 4 (1981), pp. 360~367

The Chemical Effect of Auger Spectrum in the Transition Metal Oxides and
its Influence on the Relative Sensitivity Factor

Katsuhiko Ishiguro** and Teiichi Homma***

Auger spectra were investigated for both oxide and metallic states of some transition elements in order to obtain quantitative information about the composition and structure of thin oxide films formed on metals and alloys.

The peak shape for oxides was compared systematically with that for metals, and the effect of the change in the peak shape on the relative sensitivity factor by oxidation was discussed.

The oxides investigated were prepared by thermal oxidation of pure metals, ranging from Ti to Zn of the first row in the periodic table, and their Auger spectra in LMM transition were observed in a couple of modes as differential [dN/dE] and integral [$N(E)$]. It was shown that the spectra obtained exhibited a wide variety of width in the profile and of the relative intensities of their spectra of the LMM groups which involve valence band transitions depending on the oxidation state. But for the oxide states of Cu and Zn, the width change due to broadening was negligibly small. The relative sensitivity factors, based on pure metal, decreased for the oxide peak which exhibited broadening in the differential mode while in the integral mode it tended to increase. Though the shape of the oxygen spectra showed differences in minute detail, the width of the main peak was not changed considerably except for the case of ZnO.

The possibility of estimating the variation of the composition with depth and of determining the oxide/metal interface position from the AES data has been pointed out.

(Received October 22, 1980)

I. 緒 言

オージェ電子分光法は、表面の元素分析手法として近年広く用いられるようになった。定量精度に関しては、末だ“半定量”の域を出ていない面もあるが、マイクロ分析が可能で、しかも比較的短時間で測定ができるなど優れた点が多いことから、半導体や金属材料の分野をはじめ、多くの応用例がある。

定量には通常、測定される2次電子(個数 N)のエネルギー E に対する1次微分スペクトル dN/dE の Peak to Peak 値が用いられるが、これには各測定時で $N(E)$ の形状変化がないことが前提となっている。しかし、スペクトルの相対感度は純物質を基準にしている⁽¹⁾ので、合金や化合物のように状態変化を伴う場合には、化学効果のため $N(E)$ の形状が変わり、その結果として感度も変化する可能性がある⁽²⁾。

このうち、合金に関しては変化が比較的小さく⁽³⁾、ほとんど問題とならないが、さらに精度を上げるために合金状態での元素の感度を新たに求める方法がとられている⁽⁴⁾。一方、酸化物に対する感度については報告が少なく、分析に利用し得るような系統的な調査はほとんどなされていない。そこで、我々は、酸化物の定量分析を正確に行うために、金属とその酸化物のオージェスペクトルを系統的に比較し、酸化による化学効果を調べた。そして、スペクトルの形状変化が相対感度に与える影響を実用的見地から検討した。

試料は実用合金元素として重要な遷移金属(Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)とその酸化物を使い、これらの元素の定量に用いられる LMM 系スペクトルについて、化学効果の検討を行った。

オージェスペクトルにおける化学効果は、その成因によっていくつかに分類⁽⁵⁾⁽⁶⁾されるが、ここでは dN/dE の相

** 東京大学大学院 (Graduate School, University of Tokyo, Tokyo)

*** 東京大学生産技術研究所 (Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo)

* 1979年10月日本金属学会名古屋大会に一部発表

対感度に影響すると思われるスペクトルの形状変化に注目し、いわゆるケミカルシフトについては考慮していない。

II. 実験方法

1. 試料

厚さ 0.2~1 mm の板状の市販高純度金属(99.9% 以上)を電解研磨して純金属試料とした。酸化物試料は、各金属ともに電解研磨後、純酸素中で熱酸化することによって得た。酸化条件は Table 1 に示すとおりである。これらの条件は、目的の酸化物がなるべく単相で形成するものを選んだが、多相で形成する場合には、最表面層に安定に形成する条件である。形成皮膜の厚さは 300~1000 nm と推定される。酸化物の同定は、反射型電子回折装置(RHEED)を用いて行い、目的の酸化物が形成していることを確かめた。RHEED の情報深さは 10 nm 以下と考えられ AES による情報(≤ 5 nm)とはほぼ対応するものである。

Table 1 Oxide specimens and their oxidation conditions.

	Oxidation treatment
TiO ₂	1020 K, 2×10^3 PaPO ₂ , 1.8 ks
VO ₂	800 K, 10 PaPO ₂ , 3.6 ks
Cr ₂ O ₃	900 K, 10^{-3} PaPO ₂ , 7.2 ks
Mn ₂ O ₄	800 K, 2×10^3 PaPO ₂ , 1.8 ks
Fe ₃ O ₄	800 K, 1×10^{-3} PaPO ₂ , 7.2 ks
α -Fe ₂ O ₃	800 K, 2×10^3 PaPO ₂ , 3.6 ks
CoO	800 K, 1 PaPO ₂ , 7.2 ks
NiO	800 K, 1 PaPO ₂ , 7.2 ks
Cu ₂ O	800 K, 10 PaPO ₂ , 7.2 ks
CuO	600 K, 2×10^3 PaPO ₂ , 10.8 ks
ZnO	800 K, 2×10^3 PaPO ₂ , 10.8 ks

2. AES 測定条件

装置は日電 ANELVA 社製 EMAS-II を用いた。これには H.P 社製 9825 A 機を使ったデーター処理機構が付設されている⁽⁷⁾。オージェスペクトルは、通常の変調微分方式による dN/dE の他に、パルスカウント法による $N(E)$ も測定した。

1 次電子ビームは、加速電圧 5 kV で試料電流は dN/dE に対して $\sim 2 \times 10^{-6}$ A, $N(E)$ に対して $\sim 8 \times 10^{-9}$ A であった。変調エネルギー 5.3 eV, 変調周波数 16.7 kHz であったが、この条件によるスペクトルの変調による歪は比較的小さい⁽⁸⁾。系の背圧は 1×10^{-7} Pa であった。試料には、測定前にアルゴンイオンエッチによるクリーニング処理を行っている。また、測定中にもガスの再吸着を防ぐために軽いイオンエッチを続けている。イオン銃は差動排気型で、加速電圧 4 kV, イオン流は $\sim 5 \times 10^{-3}$ A/m² であった。測定系内のアルゴン圧は 4×10^{-6} Pa であった。

3. データー処理

スペクトルの比較は、各金属・酸化物の三つの LMM

遷移(LM_{2.3}M_{2.3}, LM_{2.3}M_{4.5}, LM_{4.5}M_{4.5})について行った。M_{4.5} は価電子帯に属する準位なので V と略記し、以後これらを LMM, LMV, LVV のように示す。

積分スペクトル $N(E)$ は、パルスカウント法による直接測定の他に、 dN/dE を数値積分することによっても得た。これを直接測定によるものと区別するときには $N(E)^*$ と記す。 dN/dE の積分に際しては、 $N(E)^*$ のバックグラウンドが $N(E)$ のそれに最も良く一致するようにした。スペクトルの強度比を論じるときは強度として、次の 3 種類を用いた。

- (1) dN/dE の Peak to Peak 値: H
- (2) $N(E)$ の積分強度: A
- (3) dN/dE の正の極大から負の極小までのエネルギー幅を W とするとき、 W^2 と H との積: $I(=W^2 \cdot H)$

A の算出は dN/dE との対応をはかるため、 $N(E)^*$ より行い、1 つのピークの変曲点間を結ぶ直線によって囲まれる面積によって A を定義した。面積のとり方は他にも考えられるが、次のような理由により A でもスペクトル強度比を論ずるのに十分な判定材料になると考える。(a) バックグラウンドの引き方が確立していない⁽⁹⁾。(b) dN/dE の H と対応した情報量であり、決定が容易である。(c) スペクトルが Gaussian で近似され、バックグラウンドが直線の場合には、全面積強度に比例する量である。 I は dN/dE のみから決定されるが、上記(c)の場合、積分強度に比例する量となる⁽¹⁰⁾。ここでは、 W をスペクトルの幅の指標と考え、 W の変化をもって幅の変化とした。 H, A, W の関係を Fig.1 に示した。

なお、今回問題にしている形状変化は、CMA 型電子分光器(分解能 $\Delta E/E \sim 0.005$)を内蔵する実用機を用いた場合であり、高分解能機⁽¹¹⁾を用いたり、測定条件(特に加速電圧、変調電圧)を変えた場合には結果が異なることがあり得る。

Fig.1 Determination of peak width W , height H , and area A . $N(E)^*$ curve obtained by numerical integration of dN/dE curve.

Fig.2 Auger spectra taken from Cr and Cr_2O_3 . $N(E)$ curve taken by a pulse count method. $N(E)^*$ curve obtained on integration of dN/dE curve.

Fig.3 Auger spectra taken from Mn and Mn_3O_4 .

Fig.4 Auger spectra taken from Fe and Fe_3O_4 . Fig.5 Auger spectra taken from Cu and Cu_2O .

III. 実験結果

1. 金属・酸化物のオージェスペクトル

Fig.2~Fig.5に得られたスペクトルのうち代表的なものを示した。全体的に $N(E)$ と $N(E)^*$ との構造上の対応はよく、変調によるスペクトルの歪は比較的小さいことがわかる。

Fig.2のCr系において、Cr:LMMピークはO: $KL_{1,2,3}$ と重なり、Cr:LMVピークもO: $KL_{2,3}L_{2,3}$ の影響を受けているので、酸化による形状変化をこれらのビ

ークについて論ずることは難しい。しかし、Cr:LVVでは顕著な形状変化が認められる。Fig.3のMn系ではスペクトルの幅がやや酸化物で広がっているようであるが、 dN/dE の強度比に大きな変化はない。Fe系(Fig.4)では、一般に知られているように、 dN/dE のLVVの強度に大きな変化が現れている。しかし、 $N(E)$ 、 $N(E)^*$ でみると、ピーク高さの比はほとんど変化していない。Cu系(Fig.5)をみると、幅、強度ともに大きな変化はみられない。このように、酸化によるスペクトルの形状変化のしかたは、金属元素の種類によって異なり、一様ではない。

Fig.6 Change in the relative intensities of each spectrum of the LMM groups. Normalized by $LM_{2,3}M_{2,3}$ (LMM) peak.

2. スペクトルの相対強度比の変化

Fig.6(a)~(h)に各金属・酸化物系におけるスペクトル強度を示した。強度としてはⅡ.で定義した H (Peak to Peak 値), $A(N(E) \cdot \text{積分強度})$, $I(=W^2 \cdot H)$ の3種類を用い, 比較を行った。金属・酸化物ともに LMM の強度を基準とし, 両者を一致させてある。LMM ピークを基準としたのは, それが価電子帯に参与する遷移を含まず, 化学効果の影響が最も小さいと考えられるからであり, 大橋ら⁽¹²⁾の方法に従っている。この仮定の妥当性については, 後にⅣ.で考察する。なお, V: LVV と Cr 系については酸素スペクトルと重複するため, 除外してある。

酸化による変化をみると, Ti 系は LMV に変化が認められるが, H と A, I とでは強度の増減が逆になっている。V 系は, A, I にはほとんど変化がないが, H_{LVV} では Ti 同様, 酸化物で強度が減少している。Mn 系は H_{LVV} 以外で, やや強度増加の傾向がみられる。Fe 系の H の変化については既に報告⁽¹²⁾があるが, 今回の結果もほぼ同様のものであった。すなわち, LMV にはほとんど変化がないが, LVV では酸化による強度の減少がみられる。また, 高次の酸化物になるほど, その減少度は大きくなる。しかし, A, I についてみると相対強度はむしろ増加している。Co 系, Ni 系も Fe 系と同様な傾向を示している。Cu 系は全体的に変化が小さいが, A, I の LVV ピークで強度の減少が認められる。Zn 系は H, I でほとんど変化が観察されないが, A では強度の増加がみられる。

1. でも述べたとおり, 金属の種類によって多様な変化をする。一般的な傾向として, 酸化により H は減少するが, A, I は逆に増加するものが多い。

3. スペクトルのエネルギー幅の変化

Fig.7 はスペクトル幅 W の酸化による変化 $\Delta W (=W_{\text{oxide}} - W_{\text{metal}})$ を整理したものである。一般に ΔW は LMM, LMV, LVV の順に大きくなり, 価電子帯の d 電子が関与するものほど大きな変化を示している。Cu, Zn は例外的で, 三スペクトルともに W の変化はほとんどない。これらの結果を Fig.6 で得た結果と対応させると, 次

Fig.7 Changes in the value of peak width, $\Delta W = W_{\text{oxide}} - W_{\text{metal}}$, between metals, W_{metal} , and their oxides, W_{oxide} .

のことがわかる。Ti~Mn については顕著な対応関係は認められないが, Fe~Zn では, ΔW の大きいものほど酸化物の H の減少が観察される。また, 酸化物における W の増加は面積の増加につながり, H は減少しても, A, I は逆に増加するものが多い。

4. 酸素スペクトルの形状

Fig.8 に種々の酸化物からの酸素スペクトルを示した。MgO は酸素の相対感度を定める場合に良く用いられている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ので参考のために示した。主ピーク $KL_{2,3}L_{2,3}$ の幅 W は ZnO を除いて 6~7 eV であった。ZnO はピークの下半分が高エネルギー側にシフトしており, W は 10 eV にもなっている。X で示した部分のふくらみは原子間オージェ遷移によるものと考えられている⁽¹⁵⁾。Cu₂O で顕著であるが CuO では切れ込みがはっきりしなくなる。このように酸素スペクトルの微細構造は酸化物によって異なるが, 主ピークの形状は ZnO を除いてほぼ一定していると考えられる。

Fig.8 Oxygen KLL spectrum for some oxides.

IV. 考 察

1. 相対感度係数に与える影響

酸化による微分スペクトルの相対感度変化を評価し, 酸化物の定量分析について検討した。通常の簡便な定量では次式を用いた相対感度係数⁽¹⁶⁾による方法が最も良く使われている。

$$C_i = (H_i/S_i) / \sum (H_j/S_j) \quad (1)$$

ここで, C_i は元素 i の原子濃度, H は dN/dE における Peak to Peak 値, S は相対感度係数である. S は純物質の同一条件下の測定により定められ, 基準とする元素の H に対する比として数値化されるのが普通である⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾.

今, 化学量論的な酸化物 M_aO_b を仮定する. H_M, H_O をそれぞれ金属, 酸素からのオーグメント強度とし, S_M, S_O をそれらの相対感度係数とすれば, この酸化物について次式が成り立つ.

$$b/a = (H_O/S_O) / (H_M/S_M) \quad (2)$$

従って, S_O がわかれば既知の酸化物の測定から, 酸化状態での相対感度係数 S_M を求めることができる. もし, 酸化による化学効果が, 相対感度に影響しないほど小さければ, 式(2)より求めた S_M と純物質より求めた S°_M とは一致するであろう. ところで, 酸素スペクトルの形状は III.4. で述べたように, ZnO 以外ではほとんど一定であった. したがって, これらの酸化物については, 原子密度が同程度であれば, S_O は一定値と考えてもよい. そこで, S_O として MgO より定められた 0.67 (Ag を基準) を用い, 各酸化物に対する S_M を算出した. Table 2 に S_M と S°_M との比較を示した. S_O および S°_M の値は日電 ANELVA 社作成のデーター表⁽¹⁴⁾より採用したが, 加速電圧, 変調電圧等の測定条件は今回の測定と同一である.

二, 三の例外はあるが, Fig.7 の W の変化に対応させると, 酸化による相対感度の変化は次のようにまとめられる.

(1) 価電子帯に関与する遷移を含むピークは, W の増加など $N(E)$ の形状変化が起こり微分強度は低下するので, S_M は S°_M よりも小さくなる.

Table 2 Comparison of values of relative sensitivity factors for metals, S°_M with those for their oxides, S_M .

	S_M or S°_M		
	LMM	LMV	LVV
Ti	0.29	0.42	0.05
TiO ₂	0.75	0.56	0.05
V	0.29	0.43	0.10
VO ₂	0.51	0.56	—
Cr	0.36	0.49	0.18
Cr ₂ O ₃	—	0.36	0.14
Mn	0.26	0.37	0.26
Mn ₂ O ₄	0.25	0.43	0.26
Fe	0.20	0.30	0.35
Fe ₃ O ₄	0.21	0.29	0.26
α -Fe ₂ O ₃	0.22	0.30	0.25
Co	0.17	0.22	0.43
CoO	0.16	0.23	0.32
Ni	0.12	0.18	0.46
NiO	0.13	0.19	0.39
Cu	0.09	0.14	0.48
Cu ₂ O	0.10	0.15	0.48
CuO	0.11	0.17	0.47
Zn	0.07	0.12	0.41
ZnO	0.11	0.17	0.64

(2) 価電子帯に関与する遷移ピークであっても, 幅の変化が小さければ, 相対感度は変化しない.

Cr₂O₃ については, (1) の他に酸素ピークの重畳が影響していると考えられる. Mn 系は幅の変化が比較的大きいのに, 相対感度が減少しておらず, LMM ではむしろ増加しているので例外的である. Ti, V 系は価電子帯に関与しない LMM で $S_M > S^{\circ}_M$ となっており, Zn 系も全体的に $S_M > S^{\circ}_M$ となっていて明らかに (1), (2) に反している. しかし, S°_M と式(2)より求めた S_M との比較が意味を持つためには, MgO, M_aO_b , 金属 M の原子密度が同程度でなければならない. MgO の原子密度 n (個/nm³) は 110 で TiO₂, VO₂ に対する値 98, 110 とほぼ一致している. ところが, Ti, V の n は 57, 71 となり, この分だけ S_M は大きく算出されてしまう. Zn, ZnO の n はそれぞれ 66, 70 であり, MgO の 110 よりも小さい. したがって, MgO から求めた S_O を式(2)に用いると, 全体的に ZnO に対する感度は大きめに算出される. ZnO についてはその他に酸素ピークの形状が他の酸化物と異なることも影響していると考えられる. 他の系では, 酸化物の n が 94~114, 金属に対して, 83~91 とほぼ比較の条件を満たしている. このように, 原子密度を考慮した補正を行えば, Ti, V, Zn 系も例外ではなく, (1), (2) の一般則に従っていることがわかる.

実際の定量にあたっては, 要求される精度に従って, 感度の補正や化学効果の少ないピークを用いるなどの工夫⁽¹⁷⁾が必要である. Ti, V, Fe 系のように LMM 系ピーク強度比が大きく変化するものは, 酸化物/金属界面の位置を決めるなどの状態判定に利用できる. 価電子帯の関与しない LMM ピークに対しては, 酸化による感度の変化がほとんどないと考えられるので, Fig.6 において, LMM ピークを基準としたことは妥当であったと考える.

2. スペクトルの形状変化

オーグメントスペクトルの酸化による変化として, ピークの幅広がりなどの形状変化が観察された. Fig.7 でピーク幅の変化 ΔW が LVV, LMV で大きく, LMM ではほとんど無視しうる程度であることから, 価電子帯での状態密度の変化がその原因として考えられる. 結晶場理論によれば, 金属が酸化されると d 軌道の縮退がとけ, 軌道分裂が起こす. Fig.9 に酸化物における遷移金属イオンの軌道分裂幅 ($10 D_q$) を Dowden ら⁽¹⁸⁾ の計算値で示した. 分裂幅の大きいものに対しては, オーグメントスペクトルにも変化が予想されるが, Fig.7 と比較すると LVV ピークに関して ΔW と $10 D_q$ が良く対応している. Fisher⁽¹⁹⁾ は, Ti, V, Cr とその酸化物からの X線発輝スペクトルの構造をこのような分子軌道モデルによって説明している. また, Solomon と Baun⁽²⁰⁾ は Ti 酸化物のオーグメントスペクトルについて, Fisher の結果と対応させながら, 同モデルによる解釈を行った. 今回の測定で観察された Cr : LVV における形状

Fig.9 Values of $10Dq$ for transition metal oxides⁽¹⁸⁾.

変化は Ti 同様の効果によるものと考えられる。Fe, Co, Ni とその酸化物の X 線スペクトルは, Bonnelle⁽²¹⁾ の測定例があるが, 酸化による構造変化は, Ti, V, Cr ほど顕著ではない。ところが, $4W$, $10Dq$ はこれらの元素で比較的大きな値となっている。Cu⁺, Zn²⁺ の $10Dq$ は 0 であり, $4W$ が小さいことと良く対応している。しかし, Cu²⁺ の $10Dq$ が比較的大きな値であるのに対して, CuO では W の変化がほとんど観察されず, $4W$ と $10Dq$ との対応は必ずしも十分なものではない。今回の測定で観察された W の変化には, 価電子帯の関与が予想されるが, スペクトルの分解能が低いこと, オージェ遷移の過程が複雑なことから状態密度との対応には問題があり, 詳しいことはわからなかった。

Hall と Morabito⁽²²⁾ は Ni/NiO 系の測定で, 全オージェ電流を $I (= W^2 \cdot H)$ より求め, 酸化物でそれが 2.8 倍にもなることを指摘している。今回の測定でも, 多くの系で A , I の増加が認められ, 酸化によるオージェ電流の増加が予想される。しかし, スペクトルの形状変化の微分に対する影響が大きいため H における相対強度は減少する傾向を示している。

V. 結 言

遷移金属・酸化物系のオージェ電子スペクトルにおける化学効果を系統的に調べることににより, スペクトルの形状変化が相対感度に与える影響について検討した。その結果, 以下のような知見が得られた。

(1) 一般的な傾向として, 価電子帯に属する電子が関与するピークは, 酸化によって幅広がりなどの形状変化を起こす。

(2) 形状変化の大きいものは, 微分モードでの相対強度が減少し, 感度は下がる。しかし, 積分スペクトルでは逆に強度が増加する傾向がある。

(3) 例外として, Cu, Zn は価電子帯の関与するスペクトルでも, 大きな形状変化はなく, 従って感度も変化しない。また, Mn は形状変化はあるが, 感度の変化は小さい。

(4) 酸素のオージェピークは, 各酸化物間で微細構造の変化は認められるが, 主ピーク ($KL_{2,3}L_{2,3}$) の形状はほぼ一定している。例外として, ZnO においてはピークの幅広がり観察された。

文 献

- (1) C.C.Chang : Surface Sci., **48**(1975), 9.
- (2) J.T.Grant, T.W.Haas and J.E.Houston : Phys. Letters, **45A**(1973), 309.
- (3) A.Joshi, L.E.Davis and P.W.Palmberg : *Methods of Surface Analysis*, Ed. by A.W.Czanderna, Elsevier Scientific Publishing Comp., Amsterdam, (1975), p.185.
- (4) 小俣裕保, 小川洋之 : 日本金属学会誌, **42**(1978), 1200.
- (5) P.W.Palmberg, G.K.Bohn and J.C.Tracy : Appl. Phys. Letters, **15**(1969), 254.
- (6) 二瓶好正 : 電子分光, 日本化学会編, 東京大学出版会, (1977), 217.
- (7) 松永正久 : 生産研究, **30**(1979), 651.
- (8) 田中章博, 本間慎一 : 生産研究, **32**(1980), 476.
- (9) 小野雅敏 : 表面分析の定量化, 金属学会セミナー, 日本金属学会, (1978), 27.
- (10) P.M.Hall and J.M.Morabito : Surface Sci., **62**(1977), 1.
- (11) G.C.Allen, P.M.Tucker and R.K.Wild : Surface, Sci., **68**(1977), 469.
- (12) 大橋善治, 角山浩三 : 川崎製鉄技報, **8**(1976), 174.
- (13) L.E.Davis et al. : *Handbook of Electron Spectroscopy*, 2nd ed., Physical Electronics Industries, Inc. Eden Prairie, Minnesota, (1976).
- (14) *Auger Electron Spectra Catalogue*, 日電 ANE-LVA 株式会社, (1979).
- (15) M.Salmeron, A.M.Baró and J.M.Rojo : Phys. Rev B, **13**(1976), 4348.
- (16) P.W.Palmberg : Anal. Chem., **45**(1973), 549 A.
- (17) 小俣裕保 : 私信.
- (18) 清山哲郎 : 金属酸化物とその触媒作用, 講談社, (1978), p.78.
- (19) D.W.Fisher : J. Appl. Physics, **40**(1969), 4151; D.W.Fisher and W.L.Baun : J. Phys. Chem. Solids, **32**(1971b), 2455 ; J. Appl. Physics, **39**(1968), 4757; Phys. Rev., **B5**(1972), 4219.
- (20) J.S.Solomon and W.L.Baun : Surface Sci., **51**(1975), 228.
- (21) M.C.Bonnelle : Ann. Phys., t.1(1966), 439.
- (22) P.M.Hall and J.M.Morabito : Surface Sci., **67**(1977), 373.