

离子探针质谱微分析 (I): 物理基础

林 卓 然

(国家地震局地质研究所)

一、引言

如果说五十年代初出现的电子探针微分析标志着固体材料成份分析技术的一个重要变革，即实现了成份的数量特征和空间特征在显微尺度上的结合，那么这种变革由于七十年代开始的离子探针的发展而推进到新的高度。

典型的离子探针仪器继承了电子探针的概念，只不过以离子束代替了电子束，以二次离子质谱计代替了X射线分析器。在这种仪器中，双等离子枪(Duoplasmatron)提供了一个能量分散小、亮度足够大的离子“点光源”，从它射出的几千至两万电子伏特能量的离子，经过一次磁场过滤和两个静电透镜的聚焦，形成一“单色”的离子束(直径大至几百微米，小至1—2微米)，用它来轰击样品。从样品溅射出的二次离子，由一吸取电极和透镜系统收集，并送入双聚焦质谱计进行质谱分析。样品上某一微区的分析是通过相应大小的一次离子束对该微区的轰击而进行的。另一方面，如利用轰击离子束在样品上扫描时提供的二次离子信息进行同步显示，即可获得某一元素(包括同位素)在这个扫描平面上的分布图象。二次离子质谱分析具有很高的信噪比，使离子探针仪器对从氢到铀的所有元素及其同位素具有灵敏度很高(ppm至ppb)的探测能力。利用离子轰击能够剥蚀样品表面原子层的效应，可以提供具有几十 \AA 分辨率的深度分析。离子探针上述特点的应用，有可能给材料科学、半导体集成电子学、表面科学、核科学、地球和空间科学、环境科学、生物学和医学中许多重要研究带来重大进展。

离子探针分析作为一种新的先进分析技

术，虽然获得了巨大的成功，但它的理论却仍处于发展阶段。在实际应用中，定量分析问题基本上仍然靠繁琐的经验方式去解决。因此，加强离子探针分析的物理基础研究是发展这门技术的重要任务。

离子轰击固体时产生的粒子溅射及二次离子发射现象，是现代物理学中关于离子与物质相互作用的一个具有实用和理论意义的研究领域。有关它的实验和理论成果极为广泛。本文只选择其中与分析方法直接有关的方面，来说明离子探针分析的物理基础。

二、离子轰击

离子对固体的轰击是产生粒子溅射及二次离子发射的原因和条件。这里不去一般描述它的物理过程及由此产生的各种现象，而是针对影响粒子溅射及二次离子发射的因素进行讨论。

一次(轰击)离子的质量(M_1)影响着它与靶体(样品)原子(质量为 M_2)碰撞时的能量转移，过大或过小的质量比(M_1/M_2)都不利于提高溅射率。

在一次离子与靶体原子相互碰撞的过程中，散射截面(包括能量和散射角的微分截面)、阻止截面(包括电子和核的)、电离截面等都是离子入射能量的函数。因此粒子和二次离子发射的产率、能量分布和角分布都直接与一次离子的入射能量有关。过低和过高的入射能量都会影响轰击效果，甚至可以使轰击的作用根本不同。例如，能量大于100 keV的离子轰击所导致的主要不是掺杂效应而是溅射。因此，离子探针分析使用的轰击能量在20 keV以下。

一次离子的入射方向，主要影响初次碰撞产生的能量较高为数较少的溅射粒子的出射角分布，而对多次碰撞产生的能量较低为数较多的溅射粒子的出射角分布，则没有影响。

一次离子束流密度对溅射过程的性质亦有影响。当束流密度小于 10^{-9} A/cm^2 ，并且离子束是在超高真空 (10^{-9} — 10^{-11} 托) 环境下工作时，溅射过程以原子单层的次序有条不紊地进行，而很少使表面原来的物理化学状况发生变化。这称为静态二次离子质谱分析 (SSIMS)。它最适于研究固体最表层的物理化学性质。在进行离子探针微分析时，束流密度高达 10^{-1} A/cm^2 ，即所谓的动态工作方式。它虽然可能破坏固体表面原来某些物理化学状况，并使溅射过程复杂化，但重要的是它能在微区面积上和较低真空 (10^{-6} — 10^{-8} 托) 环境下提供微分析和扫描成像所需的二次离子信息量。

二次离子发射过程包含着电离、激发、中和、结合等一系列化学电子作用。因此，一次离子的化学性质是控制二次离子发射的重要因素。例如，强负电性氧离子的轰击，会大大增加金属性正离子的发射，而强正电性铯离子的轰击，则有利于增加具有电子亲和力的元素的负离子的发射。

入射的离子除在表面上被散射外，还将渗入到固体的晶格中去，从而可能导致固体被轰击处表面的物理化学状况的改变，对二次离子质谱分析产生干扰。

离子轰击在不同条件下和不同样品上还会产生许多影响定性和定量分析的效应。例如非均匀刻蚀、表面荷电、环境沾污、溅射沾污、选择溅射、离子迁移、重新凝聚等。

三、粒子溅射

关于粒子溅射的物理机制，人们原先设想的热蒸发概念已经被原子碰撞理论所代替。

原子碰撞理论指出，当具有一定能量的一次离子射入样品后，即与其晶格原子进行一级联碰撞 (cascade collision)，产生一批反冲原子，其

中能量够大者又推动第二次级联碰撞，并产生第二批反冲原子。这种多次级联碰撞过程可相继进行下去，它们涉及的范围向一定的横度和深度扩张，直至入射离子和高能量反冲原子把自己的能量转移给周围的原子而速度减慢变成低能运动粒子为止。经过若干级联碰撞，有些入射离子或高能反冲原子，可以在它们的速度未完全减慢下来之前，获得合适的能量和角度，足以克服表面束缚力而射出。这些出射粒子的能量占总溅射能量的大部分，但其数目却只占溅射粒子总数的很小部分。包含着较大能量转移的碰撞级联本身，形成入射离子或高能反冲原子逐渐减慢的径迹。在这些径迹周围，将由多次碰撞产生大量低能反冲原子。当这些径迹连同围绕着它们的大量多次碰撞低能反冲原子达到靶体表层时，就导致大量低能粒子脱离表面而出射。这些出射粒子是溅射粒子的主体，但其能量却只占总溅射能量的小部分。对多晶或非晶质的靶体来说，可认为碰撞级联和粒子溅射是各向同性的，但过程如果在各向异性的单晶中进行，就带有方向性了。正如实验上已观察到的沟道效应和聚焦溅射那样的情况。

理论上要对普遍体系的粒子溅射产率、能量分布、角分布进行一般推导是困难的。但是人们仍然能够利用二体碰撞模式及有关理论对一些简单体系进行个别推导，以求对溅射机制中一些主要倾向作出基本估计。

Sigmund 关于溅射效应的理论^[1]给出，在忽略表面束缚力作用的条件下，从非晶或多晶靶体平坦表面射出的反冲粒子的能量和角分布表示式为

$$\frac{d^2N}{d\omega_0 dE_0} = \frac{3}{2\pi^3} \times \frac{\alpha S_n(E_p)}{C_0} \times \frac{\cos\theta_0}{E_0^2}, \quad (1)$$

其中 d^2N 是每一入射离子在倾斜角 θ_0 处 $d\omega_0$ 立体角元中，产生的能量在 E_0 至 $E_0 + dE_0$ 范围内的反冲粒子数。 α 是一个取决于被击粒子与入射粒子质量比 (M_2/M_1) 的无量纲的量。 $S_n(E_p)$ 是核阻止截面，它是一次离子能量 E_p 的函数，在一次离子入射方向垂直靶面和能量在 keV 范围内的条件下，宜用 Thomas-Fermi 弹性

散射截面来表示，而 C_0 则是与之相配合的常数，约为 1.81 \AA^2 。

显然，(1)式只有在加入表面束缚能的修正后才能用来描写粒子溅射。为此用一个平面电势垒来代表表面束缚能 B 。这样，一个反冲粒子能成为溅射粒子的条件是它的能量 $E_0 > B$ ，并且它的出射速度垂直分量必须大于 $\sqrt{\frac{2B}{M}}$ ，或者说它相对表面法线的出射角 θ_0 必须小于 $\cos^{-1} \sqrt{\frac{B}{E_0}}$ 。由此，如将 (1) 式对 $\theta_0 = 0$ 到 $\theta_0 = \cos^{-1} \sqrt{\frac{B}{E_0}}$ 范围内的所有角度积分，并将反冲粒子能量 E_0 变换成溅射能量 $E(E = E_0 - B)$ ，即可得到溅射粒子的能量分布表示式：

$$\frac{dN}{dE} = \frac{3}{2\pi^2} \times \frac{\alpha S_n(E_p)}{C_0} \times \frac{E}{(E + B)^3} \quad (E > 0). \quad (2)$$

既然 (1) 式中已包含了反冲粒子的出射速度是各向同性的假设，故其角分布是具有余弦特征的。不难证明，通过 E_0 到 E 的变换，对 (1) 式进行能量积分所得到的溅射粒子的角度分布亦具余弦特征。

利用 (2) 式对所有溅射能量 ($0 < E < \infty$) 进行积分，即可得到粒子溅射产率表示式：

$$S = \frac{3}{4\pi} \frac{\alpha}{C_0} S_n(E_p) \frac{1}{B}. \quad (3)$$

(2) 和 (3) 式表明：在一定的轰击条件下和靶体性质 [α 和 $S_n(E_p)$] 一定时，表面束缚能 B 是决定粒子溅射产率和能量分布的主要因素。表面束缚能取决于该处的晶格电势场。一切足以改变晶格势场的局部因素都将影响从该处溅射的粒子的产率和能量分布。这些因素包括被溅射粒子本身的性质、样品成份、键的性质、晶格缺陷和表面结构，包括样品在宏观和微观尺度上的不均匀性，偏析、夹杂、多相界面以及离子轰击本身造成的表面成份和结构的变化等。可见，粒子溅射理论应用于实际时的困难在于表面束缚能的确定。

四、二次离子发射

二次离子发射是离子轰击和粒子溅射效应中一系列电子过程的结果。这些过程不仅包括非弹性碰撞所引起的电子激励或发射，还包括溅射原子或离子在离开固体表面时，与晶格势场和表面电子之间相互作用所引起的电离、中和及结合等。可见，二次离子发射是一个比粒子溅射更难于用理论描述的复杂过程。这就是离子探针定量分析的困难根本所在。

1. 电离几率 R^+

实验表明，离子轰击固体时的溅射粒子多样复杂。但就其主体来说可只考虑其中的原子、正离子、负离子及一些主要分子。一个元素的这些粒子的总和，代表了该元素存在于固体样品被溅射了的那部分体积中的数量。这样，一个元素的溅射产率 S 便可由这几种粒子的数目来表示，即

$$S = \frac{n_M}{n_{I^+}} = \frac{n_{M^0} + n_{M^+} + n_{M^-} + n_{mol} + \dots}{n_{I^+}}, \quad (4)$$

其中 n_M 表示 M 元素溅射粒子总数， n_{M^0} ， n_{M^+} ， n_{M^-} 及 n_{mol} 分别表示 M 元素溅射中性原子、正离子、负离子及主要分子的粒子数， n_{I^+} 表示一次轰击正离子数。而该元素的二次正离子（绝对）产率则可定义为

$$S^+ = \frac{n_{M^+}}{n_{I^+}}. \quad (5)$$

由 S 和 S^+ 的关系可引出另一个物理量 R^+ ：

$$R^+ = \frac{S^+}{S} = \frac{n_{M^+}}{n_{M^0} + n_{M^+} + n_{M^-} + n_{mol} + \dots}, \quad (6)$$

R^+ 被称为电离几率，它表示样品中被溅射的某元素物质粒子数 ($n_M \approx n_{M^0} + n_{M^+} + n_{M^-} + n_{mol} + \dots$) 与质谱分析可能得到的正离子信息量 (n_{M^+}) 之间的关系。因此，从定量分析的角度来说，用它来描写二次离子发射比用 S^+ 更为方便。

2. 多种理论模式

对于二次离子发射机制的数学描写，人们提出了多种不同甚至是相互矛盾的物理模式。这个现状反映了人们目前做到的只不过是从各个简化了的侧面去接近这个复杂的事物，这自然会导致某些分歧。综合这些模式，可归纳为热力学（热平衡、局部热平衡和非热平衡）模式和量子力学模式两类。至于说到分子离子的发射，则可以说仅仅是对一些实验结果作整理并提出某些设想而已。

3. Langmuir-Saha 方程（热平衡模式）^[2]

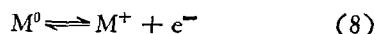
这个方程描写一个处于温度 T 的金属表面与从它蒸发出的原子、离子和电子之间的热平衡关系。如果 I 表示离子的电离能， Φ 表示电子功函数， k 为玻耳兹曼常数，则

$$R^+ \propto \exp \left[-\frac{(I - \Phi)}{kT} \right]. \quad (7)$$

实验表明，这个方程作为对热发射离子的描写是可行的，但不适用于溅射的情况。

4. Andersen-Hinshorne 局部热平衡(LTE) 模式^[3]

这个模式是假设溅射表面存在一层等离子体，其中的原子、离子和电子处于局部热平衡状态。用化学平衡式表示，即



其平衡常数 K 可用 Saha-Eggert 方程描写：

$$K = \frac{(n_{M^+})(n_e^-)}{(n_M^0)} = (2\pi m_e k T)^{\frac{1}{2}} \frac{2B^+(T)}{B^0(T)} \cdot \exp \left[-\frac{I - \Delta E(n_e^-, T)}{kT} \right], \quad (9)$$

其中 n_e^- 和 m_e 分别表示电子的浓度和质量， T 为等离子体温度， $B(T)$ 等为有关粒子的配分函数， $\Delta E(n_e^-, T)$ 为由等离子体环境电荷造成的电离能量下降。许多实验结果使 Andersen 进一步认为 (9) 式中的 n_e^- 不一定仅仅来自电离的原子，而可能来自与局部等离子体相关连的被轰击固体表面的热电子发射。根据物理

Richardson 的理论，

$$n_e^- = 4.03 \times 10^{13} \cdot T^{-\frac{1}{2}} \cdot A_R T^2 \exp \left[-\frac{\Phi_0}{kT} \right], \quad (10)$$

其中 A_R 为 Richardson 常数， Φ_0 为绝对零度时的电子功函数。把(9)与(10)式合并起来，而且由于实际上 $n_{M^+} \ll n_{M^0}$ ，可得

$$R^+ \sim \frac{(n_{M^+})}{(n_{M^0})} = \frac{(2\pi m_e k)^{\frac{1}{2}}}{4.03 \times 10^{13}} \cdot \frac{2B^+(T)}{B^0(T)} A_R \cdot \exp \left[\frac{\Phi_0}{kT} - \frac{I - \Delta E(n_e^-, T)}{kT} \right]. \quad (11)$$

(11)式的前提是把本模式所假设的热力学平衡条件与固体表面的性质连系起来，反映了固体表面电子功函数对正离子发射的影响。LTE 模式虽然在理论上存在着若干有争论的问题，但不可否认它获得较广泛样品的定量分析实例的支持。

5. Jurela 非热力学平衡模式^[4]

Jurela 运用 Dobretsov 关于非热力学平衡表面电离的方程，推导出

$$R^+ = \frac{B^+(T)}{B^0(T)} \exp \left[-\frac{I_c - \Phi}{kT} \right], \quad (12)$$

其中 T 为局部表面温度， $I_c = I - \Delta I$ ， ΔI 被假设为离表面一个约等于晶格常数一半的临界距离处的镜象电势。这个模式曾用 8—40 keV 铂离子轰击多种纯元素的实验结果加以检验，推算出的表面温度在 2000—5000 K 之间，Jurela 认为这个温度范围比 LTE 模式所推算出的温度范围较为合理。

无论是 LTE 模式或是 Jurela 的模式，都存在着造成这样高的热力学温度的物理机制问题，对这个问题 Andersen 和 Jurela 都认为有可能用“热钉理论”^[5] 加以解释。

6. 量子力学模式

Schroer^[6] 在纯金属和无表面氧化层的最简单情况下，假设被溅射的金属原子以非激发的中性状态离开表面。随即通过量子力学跃迁产生两种可能的过程：一是其价电子跃回金属固体中的导带顶端造成原子离化；另一是其价电

子留在原子中而处于相当导带顶端能级的激发态。通过绝热近似，对这种量子力学跃迁几率进行计算，得出

$$R^+ = \left[\frac{B}{I - \Phi} \right]^2 \left[\frac{\hbar v}{a(I - \Phi)} \right]^n, \quad (13)$$

其中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h 为普朗克常数, v 是溅射原子脱离表面的速度, n 是一个合适的指数(约 2.5), a 约等于表面层的半厚度(1.5 Å)。这个模式经过用 12 keV Ar⁺ 轰击纯金属的实验检查基本获得成功，但在合金样品上便出现其局限性。

Sroubek^[7] 在 Schroer 的处理方法基础上加入分子轨道计算，以修正量子力学跃迁的几率。由不同的数学近似导出的两个结果如下：

$$R^+ \approx \left[\frac{B}{I - \Phi} \right]^2 \left[\frac{\hbar v}{a(I - \Phi)} \right]^2, \quad (14)$$

或

$$R^+ \sim \frac{3}{2\pi} \left[\frac{\hbar v}{a(I - \Phi)} \right]^3. \quad (15)$$

另外，当他考虑了固体中电子能级与被溅射原子的电子能级的交叉作用可能性时，又导出

$$R^+ \sim \left[\frac{\hbar v}{a(I - \Phi)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (16)$$

但对他的结果的实验验证还很有限。

Van der Weg 和 Bierman^[8], Benninghoven 等人^[9] 假设溅射粒子以离子状态离开固体表面，随即被来自固体的隧道效应电子和俄歇电子所中和。他们的计算结果是

$$R^+ \sim \exp \left[-\frac{ca}{v} \right], \quad (17)$$

其中 $a \approx 2 \text{ \AA}$, $c \approx 4 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ 。这个结果曾以 80 keV Ar 离子轰击 Cu 的实验进行验证。

Joyes 等人^[10] 认为原子以中性状态被溅射，但是其中有一个内层电子被激励到外层电子轨道。当这个电子弛豫时，其能量转移给一个价电子，使它脱离原子而造成本身的电离，称为自电离。这个模式的数学处理很复杂，其结果的实验验证目前也只局限在用 Ar 离子轰击一些过渡元素的实例上。

Mac Donald^[11] 通过分别测量作为溅射原子

出射速度 v 的函数的 $S^+(v)$ 和 $S(v)$ ，推导出 $R^+(v)$ 的经验公式：

$$R^+(v) = \frac{S^+(v)}{S(v)}. \quad (18)$$

他觉察到溅射原子从激发态的返回中获得自电离的假设与实验结果很符合，至少对 10 keV Ar 轰击 Cu 时是如此。

7. 粒子溅射理论与量子电离模式相结合

Rüdenauer 等人^[12] 把 Sigmund 的溅射理论与 Schroer 的电离模式结合起来，应用于合金系统的二次离子发射。他们从(2)和(3)式出发，加入了基质原子与杂质原子之间的能量转移因子及基质原子对杂质原子的表面束缚力的修正，推导出二元合金中杂质原子溅射率为

$$S_i = 0.168 c_{is} \alpha S_n(E_p) \frac{M_i M_m}{(M_i + M_m)^2} \frac{1}{B_i}, \quad (19)$$

其中 $\alpha, S_n(E_p)$ 的意义见(2)式， c_{is} 为杂质原子浓度， B_i 为基质对杂质原子的束缚能， M_i 和 M_m 分别为杂质和基质原子的质量。与 S_i 相应的能量分布为

$$\frac{dN_i}{dE} = 0.336 c_{is} \alpha S_n(E_p) \frac{M_i M_m}{(M_i + M_m)^2} \times \frac{E}{(E + B_i)^2}, \quad (20)$$

其中 dN_i 表示具有能量在 E 与 $E + dE$ 之间的杂质溅射原子数。在(20)式基础上加入了 Schroer 电离方程所规定的 R^+ ，并作了溅射离子的角和能量分布的修正，得到杂质溅射二次离子的能量分布为

$$\begin{aligned} \frac{dN_i^+}{dE} &= R^+ \frac{dN_i}{dE} \\ &= 3.07 \times 10^2 c_{is} \frac{\alpha S_n(E_p) B_i^2}{a(I_i - \Phi)} \\ &\quad \times \frac{M_m M_i^{\frac{1}{2}}}{(M_m + M_i)^2} \cdot \frac{E(E + B_i/2)^{\frac{1}{2}}}{(E + B_i)^3}, \end{aligned} \quad (21)$$

其中 I_i 为杂质原子的电离能量， Φ 为纯基质固体的表面功函数， a 被定义为具有能量 E 至 $E + dE$ 之间的所有溅射原子在经过表面一层厚度为 d 的区域时的平均抛射路程，在这个区域内原子的价电子仍然与表面存在着相互作用， d

的值被认为与固体晶格原子间距成比例。用(21)式对 $E=0$ 至 $E \gg B$ 范围内的能量积分，可得杂质的二次溅射正离子产率为

$$S_i^+ = 3.87 \times 10^{-2} c_{ts} \frac{\alpha S_n(E_p) B_i^{1/2}}{\bar{a}(I_i - \Phi)^3} \cdot \frac{M_m M_i^{1/2}}{(M_m M_i)^2}, \quad (22)$$

其中 \bar{a} 是 a 对所有能量的平均值。

这样，二元合金系统的杂质原子溅射和二次离子发射及它们的能量分布便从(19)—(22)式得到了基本的描写。其中，轰击离子的质量和能量、固体表面晶格的性质、电子功函数、表面束缚能、基质原子和杂质原子的性质、杂质原子的电离能量等影响定量分析的因素都得到应有的反映。因此，Rüdenauer 等人的模式在定量分析上较有实用意义。虽然模式的确实性尚待更多实验结果的验证，但它至少可以帮助人们去判断各种材料参数对二次离子发射的产率和能量分布的影响，并向人们提供对仪器和实验工作条件的更好了解。这些都是要想得到有意义的二次离子质谱定量分析所必须的。另外，它对解释二次离子质谱的某些特征也有帮助。

8. 分子离子发射模式

一些学者认为，在二次粒子溅射过程中，原子离子和分子离子直接由表面存在着的化学化合物的键链破裂而产生。Benninghoven^[9]认为，通过分解(dissociation)方式产生电离的原子和分子，而 Castaing^[10]认为通过化学作用方式。这样，二次离子质谱便与表面存在着的原子和分子粒子有关，与表面的状态例如氧化态有关。

Plog 等人^[11]的经验价态模式，在解释和估计从氧化金属表面和氧化物发射的一系列分子离子与原子离子(M^+ 、 MO^+ 、 MO_2^+ 、 \dots)的相对强度方面颇为成功。

Werner^[14]试图用指纹模式把未知表面(如 Cr 的氧化层)的二次离子质谱作为已知化学物(如 Cr_2O 、 Cr_2O_3 、 Cr_3O 、 \dots)的二次离子特征谱线的叠加来求得解释。

对离子探针质谱微分析，虽然人们已经进行了广泛的基础研究，但是从现状来看，人们在粒子溅射和二次离子发射方面所掌握的知识和理论，作为离子探针定量分析的物理基础来说仍然是很不够的。LTE 理论虽然在定量分析实验上获得了比较广泛的应用，但它作为一个物理模式来说在理论上是有不少缺陷的，因而未能得到普遍采用和接受。人们期望，随着原子碰撞理论的完善和二次离子发射机制的进一步清楚，离子探针定量分析问题也能像电子探针定量分析那样，通过 Monte Carlo 的电子计算机运算，得到更为妥善的解决。

参 考 文 献

- [1] P. Sigmund, *Rev. Roum. Phys.*, **17**(1972), 823, 969, 1079.
- [2] M. S. Dresser, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 338.
- [3] C. A. Andersen and J. R. Hinthorne, *Anal. Chem.*, **45**(1973), 1421.
- [4] Z. Jurela, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.*, **12**(1973), 33.
- [5] P. Sigmund, *Appl. Phys. Letters*, **25**(1974), 196.
- [6] J. Schroeer et al., *Surface Science*, **34**(1973), 571.
- [7] Z. Sroubek, *Surface Science*, **44**(1974), 47.
- [8] W. F. Van der Weg and D. J. Bierman, *Physica*, **44**(1969), 177, 206.
- [9] A. Benninghoven, *Z. Physik*, **220**(1969), 419.
- [10] P. Joyes, *Radiation Effects*, **19**(1973), 235.
- [11] R. J. MacDonald, *Surface Science*, **43**(1974), 653.
- [12] W. H. Gries and F. G. Rüdenauer, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **18**(1975), 111.
- [13] C. Plog et al., *Surface Science*, **67**(1977), 565.
- [14] H. W. Werner et al., *Adv. in Mass Spectrometry*, **6**(1974), 673.