

# Sn-Pb 焊锡合金的氧化腐蚀机理

储立新\* 吴念祖 桂琳琳 唐有祺

(北京大学物理化学研究所)

## 摘 要

本文应用 XPS, XRD 和 SIMS 等实验技术, 分别研究 Sn, Pb 金属及合金的氧化物相和表面氧化态; 合金表面富集规律; 以及合金氧化的物理化学过程。

**关键词:** XPS, Sn-Pb 合金, 氧化腐蚀

## 一、前 言

Sn-Pb 焊锡表面的氧化问题, 在印刷电路的波峰焊技术中有着实际的意义。焊锡氧化造渣, 一方面容易造成虚焊, 影响焊接质量; 另一方面渣成份携带有 90—95% 的金属<sup>[1]</sup>, 造成严重浪费。关于焊锡氧化性质的研究, 前人用热重、化学分析、X 射线衍射 (XRD)、电子衍射 (ED)、低能电子衍射 (LEED)、电子显微镜 (EM)、X 射线光电子能谱 (XPS)、紫外光电子能谱 (UPS)、俄歇电子的能谱 (AES)、电子能量损失谱 (EELS) 和二次离子质谱 (SIMS) 等, 研究了锡<sup>[2-11]</sup>、铅<sup>[2,12-22]</sup> 及其合金<sup>[1,23-31]</sup> 的氧化性质。目前虽然有不少关于锡铅及其合金的报道, 但由于样品加工制备方法多种多样, 实验条件也各不相同, 再加上各种测试方法提供信息有限, 特别是早期的表面研究工作可靠性较差, 很多问题并未完全定论。此外, 大部分机理性实验工作选择的是固态纯金属在低压纯氧中的反应, 而用各种表面技术对接近于工业条件的空气气氛, 熔融状态 Sn-Pb 合金氧化问题的研究则不多见。

本文将应用 XPS 和 XRD 等实验技术, 分别研究锡、铅及其合金的氧化物相和表面氧化态; 合金表面富集规律以及合金氧化的物理化学过程。

## 二、实 验

### 1. 主要仪器和实验条件

XPS 数据来自 VG 公司 ESCA LAB5 型电子能谱仪, 激发源为  $AlK\alpha_{1,2}$ 。XRD 数据来自 BD-74 型 X 射线衍射仪, 使用  $CuK\alpha$  辐射。物相鉴定均以 ASTM 卡片为准。

### 2. 样品制备

锡、铅纯度皆为 99.994%, 通过熔炼提纯去掉表面污物, 然后在刚玉或石英坩埚中, 采用

本文 1986 年 8 月 15 日收到, 1987 年 10 月 26 日收到修改稿。

\* 现在北京医科大学药学院物理化学教研室。

熔铸法配制合金。合金样品在 400X 金相显微镜下观察,单相区无第二相,两相区混合均匀。XPS 鉴定,样品表面只有少量碳沾污。SIMS 鉴定,样品表面只有少量 K, Na, Ca, Al 和 Cl 杂质。我们制备了新鲜 SnO 和 SnO<sub>2</sub> 作为标准氧化物,以减少其表面在空气中放置受到 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 气氛的作用,经 XRD 鉴定,体相分别为四方  $\alpha$ -SnO 和四方 SnO<sub>2</sub>。

### 三、实验结果及其分析探讨

#### 1. 金属及合金的氧化物相和表面氧化态

Sn-Pb 为低共熔型合金。Sn 和 Pb 则均是较活泼的金属,室温下就与空气中氧进行表面反应,两种金属的氧化物均有多种价态,甚至还可能有不同晶型。根据体相热力学函数,Sn 的稳定氧化产物为 SnO<sub>2</sub>, 其次是 SnO。Pb 的稳定氧化产物为 PbO, 它有四方和正交两种晶型,前者低温稳定,后者高温稳定,转变温度为 488℃。

以上为体相情况,而表面相与体相不同,有一个方向面对空间,和体相比较具有特殊性,因此不能将上述结论简单地应用到表面氧化情况。下文为了分析对比,首先对纯金属进行研究。

##### (1) 纯金属 Sn

SnO<sub>2</sub> 和  $\alpha$ -SnO 的标准生成自由能差别不大,使 Sn 的氧化出现复杂情况,在不同制备条件和测试手段下,ED<sup>[3,4]</sup>, XPS<sup>[6,7]</sup>, AES<sup>[8]</sup>, UPS<sup>[9]</sup> 和 EELS<sup>[8-10]</sup> 给出氧化产物或者是 SnO<sub>2</sub>, 或者是 SnO, 当两者同时存在,有的得出 SnO<sub>2</sub> 覆盖 SnO<sup>[9]</sup>, 有的得出 SnO 覆盖 SnO<sub>2</sub><sup>[8]</sup> 等结论。

为此我们考查了各种因素对表面氧化物相和表面氧化态的影响,并进一步给出表面氧化层的深度分布。结论如下:

##### 1) 氧化温度对氧化产物的影响(表 1)

室温固体 Sn 的氧化表面原子比 O/Sn(O) 值为  $\sim 0.5$ , 明显小于 1, 而根据文献结果,在此条件下已有 SnO 和 SnO<sub>2</sub> 生成<sup>[3,4,9]</sup>, 不难看出此时有 SnO<sub>x</sub> ( $x < 1$ ) 过渡氧化层存在,使 O/Sn(O) 比值小于 1。

在熔点 (231.9℃) 以上, Sn 表面氧化先以 SnO 为主,随着温度升高, SnO<sub>2</sub> 越来越多,而 SnO 越来越少。另外由表 1 氧含量增加趋势可以看出,在体相检测技术 XRD 无法给出 SnO<sub>2</sub> 之前,早已有 SnO<sub>2</sub> 在表面层形成的趋势。

表 1 各种温度下 Sn 氧化表面的原子比及其物相

| 氧化温度<br>(℃)    | 固态氧化       | 液 态 氧 化     |             |             |                             |                             |
|----------------|------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                | $t_1 = 20$ | $t_2 = 283$ | $t_3 = 332$ | $t_4 = 355$ | $t_5 = 382$                 | $t_6 = 410$                 |
| O/Sn(O)* (XPS) | $\sim 0.5$ | 1.40        | 1.54        | 1.76        | 1.80                        | 1.95                        |
| 物相 (XRD)       | —          | SnO         | SnO         | SnO         | SnO<br>开始有 SnO <sub>2</sub> | SnO 弱<br>SnO <sub>2</sub> 强 |

\* 对于 Sn 和 Pb 而言,仪器仅能分辨出金属和金属离子,无法分辨不同氧化态的离子,Sn(O) 表示和氧结合的各种价态锡离子的总和。

## 2) 氧化时间对氧化产物的影响

Sn 的氧化产物不但和温度有关,也和氧化时间有关. 在空气气氛中,熔融状态的 Sn 随着时间的加长,一方面膜变厚,依次出现与光的干涉有关的银白、金黄、金红、灰、紫蓝,最后为白色<sup>[1]</sup>;另一方面随着氧化时间的加长,有更多  $\text{SnO}_2$  生成.

## 3) 气氛对氧化表面的影响

从能量上考虑,氧化物表面通常容易和空气中的水份相互作用,生成羟基化表面<sup>[33]</sup>,Sn 的氧化表面也不例外,在 XPS 谱图上,我们观察到和水有关的  $\text{O}1s$  峰 ( $E_B = 532.1\text{eV}$ ),在 SIMS 中给出  $\text{SnOH}^+$  峰.

## 4) 纯化合物 $\text{SnO}$ 和 $\text{SnO}_2$ 的表面(表 2)

未经研磨的  $\text{SnO}$ ,其氧的比例较高,说明  $\text{SnO}$  在空气中放置,其外表面有氧化态增高的倾向,这一点和体相热力学函数及前面纯金属氧化给出的结果一致.

$\text{SnO}_2$  虽然是热力学最稳定的氧化物,但是在某些条件下表现出表面缺氧倾向,在真空加热制备样品和在测试中受 X 射线辐照时,会使白色的  $\text{SnO}_2$  表面出现类似  $\text{SnO}$  的灰色(从结合能看不是金属 Sn),这种氧化物表面缺氧现象在其他体系中也屡有报道<sup>[32]</sup>. 另外还发现商业产品  $\text{SnO}$ ,表面  $\text{O}/\text{Sn}(\text{O}) \approx 1.6$  的样品,在空气中灼烧后,仍保持稳定缺氧状态,这样不难理解  $\text{SnO}_2$  表面反而有  $\text{SnO}$  的结论<sup>[8]</sup>.

表 2 各种制样情况下  $\text{SnO}$  和  $\text{SnO}_2$  表面原子比<sup>[7]</sup>

| 样 品                            | $\text{SnO}$ |        | $\text{SnO}_2$ |      |
|--------------------------------|--------------|--------|----------------|------|
|                                | 测试前研磨        | 测试前未研磨 | 减压脱水           | 常压脱水 |
| $\text{O}/\text{Sn}(\text{O})$ | 1.12         | 1.45   | 1.61           | 1.89 |

综上所述,Sn 的表面氧化膜结构为:  $\text{Sn-SnO}_x(x < 1)\text{-SnO-SnO}_2$  (在真空加热或 X 射线辐照等条件下表面缺氧;在有水汽氛下,表面羟基化.)这一结构很类似于周期表中研究得较多的同族元素硅氧化后的情况. 从这个表面层状结构可以看出:随着金属 Sn 氧化条件的不同,各物相的相对含量会有不同程度变化,再加上各种测试技术探测深度不一样,测试过程所用的激发源(X 射线,电子束等)对表面会产生影响,因此不同作者往往给出不同氧化产物,及其不同的覆盖情况.

## (2) 纯金属 Pb

四方  $\text{PbO}$  与正交  $\text{PbO}$  晶型转变时的热焓变化仅  $\sim 57 \times 4.1840\text{J/mol}$ <sup>[33]</sup>,大量衍射实验(XRD, ED 和 LEED)<sup>[16,18]</sup>、椭圆偏振法<sup>[22]</sup>和 EELS<sup>[21]</sup>等工作证明,室温下固体 Pb 氧化反而生成高温稳定的正交  $\text{PbO}$  物相,并把此归于 Pb 金属基底特定的某些晶面的外延力作用,同时进一步给出 Pb 与  $\text{PbO}$  晶面间的取向关系,但是极少数实验也观察到固体 Pb 氧化同时有四方  $\text{PbO}$  产物<sup>[37]</sup>.

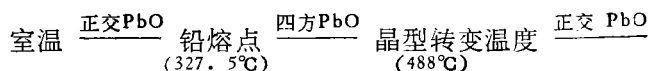
对于 XPS 测量,Pb 氧化后的  $\text{O}1s$  经常至少显示两个相距  $\sim 2\text{eV}$  的峰,对于这个现象,有的认为两个  $\text{O}1s$  峰分别代表两种晶型  $\text{PbO}$  不同的  $\text{O}^{2-}$  离子<sup>[12]</sup>,有的认为高结合能  $\text{O}1s$  是由于吸附  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  或  $\text{CO}_3^{2-}$ <sup>[15,21]</sup>,或是由于刻蚀形成活性位吸附氧所致<sup>[39]</sup>,有的作者并

用实验否定  $O1s$  双峰是由于不均匀电荷或吸附  $O_2$  及  $O_2^-$  的交换分裂<sup>[23]</sup>。

针对上述两个问题,我们做了如下实验:

### 1) 温度对氧化产物的影响

固体多晶铅氧化后,同样导致生成高温稳定物相,并且在  $PbO$  继续生成的过程中一直保持正交晶系<sup>[18]</sup>,以致于能被我们 XRD 检出。然而铅熔化后,由于无基底外延力作用,在转变温度以下和以上分别生成四方  $PbO$  和正交  $PbO$ ,其结果符合上述热力学结论,但是由于两种晶型标准生成自由能相近,高温稳定物相正交  $PbO$ ,在室温下放置仍然稳定存在。我们可以给出:



### 2) 气氛对氧化产物的影响

$Pb$  氧化后生成  $PbO$ ,此氧化物极易继续与空气中微量  $H_2O$  和  $CO_2$  相互作用,从而在高结合能处形成另一个  $O1s$  峰(图 1)及和  $CO_3^{2-}$  有关的  $Cl1s$  峰,生成物即使在真空中加热,也仅只有部分分解,XPS 的转角实验和 SIMS 的刻蚀实验表明,生成的  $OH^-$  等主要在样品表层,继续反应可不断深入体相,造成  $Pb$  的腐蚀,不论氧化层是四方  $PbO$ ,还是正交  $PbO$ ,最后产物经 XRD 鉴定,皆为  $6PbCO_3 \cdot 3Pb(OH)_2 \cdot PbO$ ,铅的这种腐蚀现象远比锡的腐蚀要严重得多。

### (3) Sn-Pb 合金

Sn-Pb 合金氧化与纯 Sn 和纯 Pb 氧化相比,氧化情况有何异同?是否可生成 Sn-Pb-O 新化合物?通过我们实验有如下结论:

#### 1) 合金中的 Sn 与 Pb 分别进行氧化

Sn-Pb 合金为置换型固溶体,虽然 Sn 和 Pb 达到原子水平混合,但是在低温和高温都未见到 Sn-Pb-O 新化合物生成。从 XPS 数据来看,将固态合金和液态熔融合金氧化数据与纯 Sn、纯 Pb 以及 Sn、Pb 机械混合物氧化数据相对照,  $Sn3d_{5/2}$  氧化峰 ( $E_B = 486.6\text{eV}$ ),  $Pb4f_{7/2}$  氧化峰 ( $E_B = 138.1\text{eV}$ ,若有水汽作用,其结合能向较高方向移动。)和  $O1s$  峰(对应于 Sn 的氧化物  $E_B = 530.6\text{eV}$ ,Pb 的氧化物  $E_B = 529.5\text{eV}$ .)都较好符合;从 XRD 数据来看,Sn-Pb 合金在  $300-500^\circ\text{C}$  时氧化产物为  $SnO$ ,  $SnO_2$  和正交  $PbO$ ,  $600^\circ\text{C}$  氧化产物甚至自动物相分离,生成  $SnO_2$  和正交  $PbO$ ,同样未见 Sn-Pb-O 新物相;从差热曲线来看,仅有对应于 Sn 氧化和 Pb 氧化放热峰。

#### 2) 合金中 Sn 和 Pb 氧化过程的相互影响

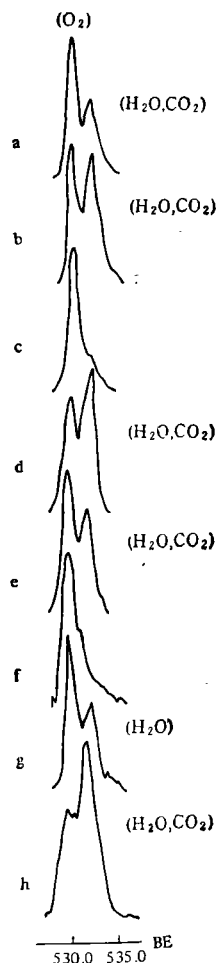


图 1 铅氧化物层的  $O1s$  峰(XPS)

(a. 熔融铅室温凝固的表面, b. 光电子出射角从  $90^\circ$  降至  $60^\circ$ , c. 样品 a 经  $Ar^+$  刻蚀, d. 样品 a 在保干器中放一周, e. 样品 d 真空加热至  $275^\circ\text{C}$  30min; f.  $Ar^+$  刻蚀后清洁 Pb 表面与经  $CaCl_2$  干燥的纯氧作用, g. 样品 f 通入微量水汽, h. 手术刀刮出新鲜铅表面与空气作用 5min;

(图中括号标明形成  $O1s$  的气氛因素)

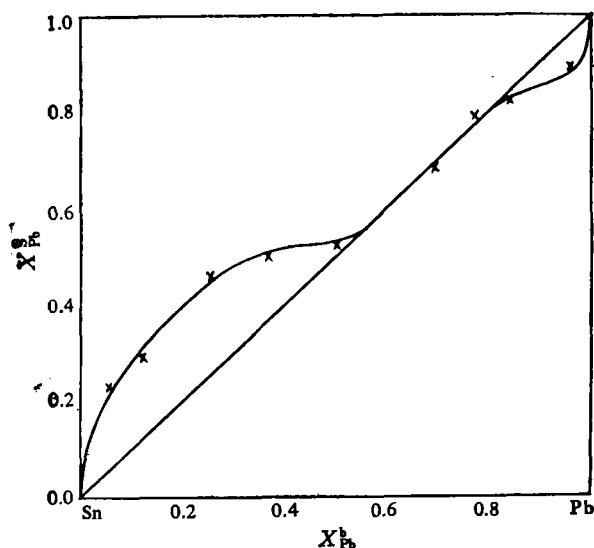


图2 固态 Sn-Pb 合金真空自由表面 ( $\text{Ar}^+$  刻蚀除氧后, 再经 40h 以上扩散平衡), XPS 测定表面浓度 ( $X_{\text{Pb}}^s$ ) 与体相组成 ( $X_{\text{Pb}}^b$ ) 的关系曲线

在合金的氧化中, 虽然没有 Sn-Pb-O 新化合物生成, 但是 Sn 和 Pb 的氧化之间有量和质的影响。高温熔化条件下, 即使合金中 Sn 含量很少, 表面也是以 Sn 为主, 合金中 Sn 的氧化产物与纯 Sn 一致; 另外当纯 Pb 中仅仅加入 3% Sn, 熔点至晶型转变温度区间的氧化产物便改为正交  $\text{PbO}$ , 这可能由于微量 Sn 元素做为杂质, 稳定了正交  $\text{PbO}$  [21]。

## 2. Sn-Pb 合金表面的富集规律 [1, 23-29]

在不同气氛、温度和合金浓度等条件下, 合金表面平衡后的组成一般不同于体相, 形成表面偏析现象。在无气氛影响时, 对于置换型 BA (A 为溶质) 二元合金, Seah 归纳如下公式 [31]:

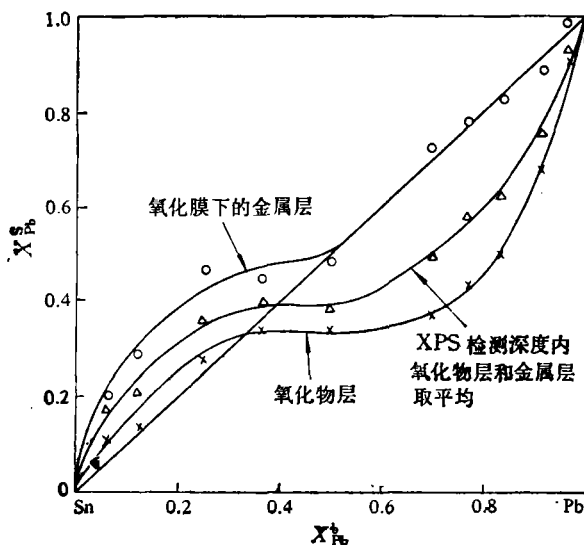


图3 固态 Sn-Pb 合金氧化后 (室温及纯氧暴露量  $0.5 \times 433.322 \text{ Pa} \times 6 \text{ min}$ ), XPS 测定表面相浓度与体相组成的关系曲线 (忽略膜厚校正)

$$\ln \beta'_A = \frac{24(T_B'' - T_A'') + 1.86Q + 4.64 \times 10^7 M a_B (a_A - a_B)^2}{RT}$$

公式中分子所含三项依次给出表面能、相互作用能、应变能与表面偏析关系,当溶质 A 熔点低,组分相互作用能数值大,原子 A 的半径大,则有利于溶质正偏析,实验中温度越高,这种偏析越明显。

当有反应气氛存在时,气氛的影响将跃居于首位,标准生成自由能越低,越易发生反应的合金组分往往在表面越富集。

不同气氛、温度和浓度条件下,偏析情况示于图 2—图 4。从中可得如下结论:

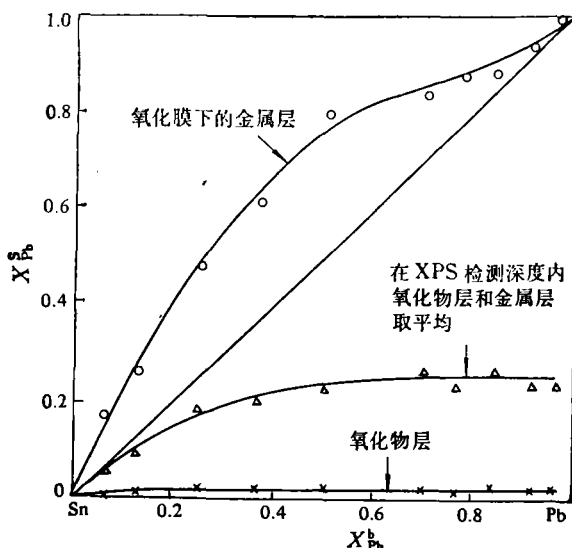


图 4 液态 Sn-Pb 合金氧化后(熔点以上 50℃ 及空气气氛),XPS 测定表面相浓度与体相组成的关系曲线(忽略膜厚校正)

### (1) Sn-Pb 合金表面的偏析规律

合金表面组成不代表体相组成。室温真空自由表面都是溶质偏析,富 Sn 相中 Pb 的偏析,是由于原子半径较大的 Pb 给出较大的应变能。富 Pb 相中 Sn 的偏析,是由于熔点较低的 Sn 给出较小的表面能。两个单相比较,富 Sn 相的偏析更突出,对于中间两相区只有一小段浓度范围,体相与表面相成份相似。当有氧气氛时,由于 Sn 的氧化物标准生成自由能较低,有更多的 Sn 以氧化物形式趋于表面,特别是液态氧化,即使 Sn 很少,但是由于扩散速度加快,氧化膜中 Sn 也占 90% 以上。当 Sn-Pb 合金中加入其它添加剂如 P, Al 和 Zn 等,添加元素也会由于同样的原因富集于表面。

在氧气氛下,由于 Sn 的扩散氧化,在氧化膜交界的金属层,以不同程度留下一个富 Pb 层。经长时间放置,并未见到扩散平衡引起富 Pb 层的消失。

### (2) Ar<sup>+</sup> 刻蚀的择优效应和扩散现象

对于 Sn-Pb-O 体系, Ar<sup>+</sup> 刻蚀首先择优氧,引起 Ar<sup>+</sup> 刻蚀的还原作用<sup>[24]</sup>,对于 Sn-Pb 体系, Ar<sup>+</sup> 刻蚀首先择优汽化热较低的 Pb<sup>[2,24,28,30]</sup>。另外对于低熔点合金,刻蚀后的自由表面有明显扩散现象<sup>[24]</sup>。在我们的实验中,长达 40 多小时方可达到平衡。因而文献给出的所有深度

剖面工作,既不是实际的深度分布,也不是各剖面平衡浓度。

### 3. 合金表面氧化的物理化学过程

#### (1) Sn-Pb 合金氧化过程中的氧化还原反应

##### 1) Sn 对 PbO 的还原

金属 Sn 和金属 Pb 都可以发生氧化反应,但是对于业已生成的 PbO, 会不会进一步发生热力学平衡所允许的还原过程:



还有待证明。Frankenthal<sup>[30]</sup> 在低压氧的实验中 ( $1\mu\text{Pa}$ — $1\text{mPa}$ ), 发现  $40^\circ\text{C}$  时最初生成的极少量 PbO, 在  $100^\circ\text{C}$  时被还原了。

为此我们针对两个近于实际情况的厚氧化膜做了实验。对于固体样品在真空加热至  $<280^\circ\text{C}$ , 从 XPS 谱图未见任何变化; 对于液体样品在真空中加热至  $383^\circ\text{C}$ , 从熔化前后 XPS 给出 Sn, Pb 和 O 峰变化, 可以看出: 液态情况确实发生上述还原过程。因此对于反应是否发生, 即要看热力学平衡, 又要看扩散速度和反应速度影响。

##### 2) 还原性杂质的影响<sup>[1]</sup>

为了提高抗氧化能力, 可在 Sn-Pb 焊锡中加入还原性杂质, 如 P, Al 和 Zn 等, 其中磷元素对焊锡氧化速度的降低及促进致密氧化膜形成有明显实用价值, 仅含 0.04wt.% 磷的焊锡和日本焊锡对比, 前者形成光洁金属外观, XPS 的金属氧化峰比例小, 后者形成紫蓝色有龟裂的氧化膜, 金属氧化峰比例大。

#### (2) 合金组成对氧化速度的影响

##### 1) 固态氧化和较低温度液态氧化

从表 3 可以看出: 由于 Sn 的加入, 在表面形成致密锡氧化膜, 有防止进一步氧化的作用, 锡含量越大, 这种保护作用越强。

表 3 合金组成与表面氧化的 XPS 强度比数据

| 合金组成 (at.)      | 室温纯氧氧化表面                                |                                         | 熔点以上 $50^\circ$<br>(空气氧化表面)             |
|-----------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                 | $I_{\text{Sn}(\text{O})}/I_{\text{Sn}}$ | $I_{\text{Pb}(\text{O})}/I_{\text{Pb}}$ | $I_{\text{Sn}(\text{O})}/I_{\text{Sn}}$ |
| 0.03Sn—0.97Pb   | $\infty$                                | 2.62                                    | $\infty$                                |
| 0.304Sn—0.696Pb | 5.25                                    | 1.00                                    | 15.9                                    |
| 0.748Sn—0.252Pb | 2.57                                    | 0.97                                    | 4.06                                    |
| 0.875Sn—0.125Pb | 1.62                                    | 0.82                                    | 3.88                                    |
| 0.998Sn—0.002Pb | 1.16                                    | 0.12                                    | 3.80                                    |

##### 2) 高温氧化

当温度升到  $550^\circ\text{C}$  以上, 合金氧化性质与较低温度相比, 有了明显的变化。当 Pb 中仅含

3at.% Sn 时,其氧化产物便开始呈现蜂窝状,体积增大,重量增加,当合金中 Sn 含量增至 20—50at.%, 氧化速度剧增,使合金完全燃烧,600℃时产物为黄色粉末,经 XRD 鉴定,产物仅为  $\text{SnO}_2$  和正交  $\text{PbO}$ , 对于纯 Sn, 纯 Pb 和 Sn 中有少量 Pb 时,皆无此灾变性氧化(图 5)。

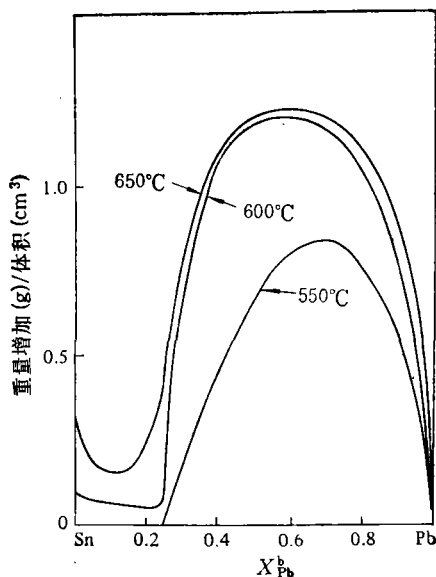


图 5

综上所述,合金中发生的氧化腐蚀与合金成份、温度、添加剂以及气氛等因素有关。

### 参 考 文 献

- [1] Stoneman, A. M. et al., *J. Metals Technol.*, 5(1978), 126; 7(1980), 226.
- [2] Peneva, S. K. et al., *J. Crystal Growth*, 53(1981), 382.
- [3] Patel, A. R. et al., *Mat. Res. Bull.*, 5(1970), 1031.
- [4] Baird, T. et al., *Surface Sci.*, 28(1971), 525.
- [5] Powell, R. A. et al., *ibid.*, 55(1976), 681.
- [6] Lin, A. W. et al., *Anal. Chem.*, 49(1977), 8: 1228.
- [7] Lau, C. L. et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, 15(1978), 2: 622.
- [8] Powell, R. A., *Appl. Surface Sci.*, 2(1979), 397.
- [9] Bevolo, A. J. et al., *Surface Sci.*, 134(1983), 449.
- [10] Stander, C. M., *Appl. Surface sci.*, 16(1983), 463.
- [11] Ansell, R. O. et al., *J. Electron Spectros. and Relat. Phenom.*, 11(1977), 301.
- [12] Kim, K. S. et al., *Anal. Chem.*, 45(1973), B: 2214.
- [13] Eldridge, J. M. et al., *Surface Sci.*, 40(1973), 512.
- [14] Evans, S. et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 71 (1975), 313.
- [15] Thomas, J. M. et al., *ibid.*, 71(1975), 329.
- [16] Light, T. B. et al., *J. Appl. Phys.*, 46(1975), 4: 1489.
- [17] Matthews, J. W. et al., *Thin Solid Films*, 47(1977), 95 and 42 (1977), 69.
- [18] Joyner, R. W., et al., *Proc. Royal Soc. Lond. A*, 358(1977), 223.
- [19] Hewitt, R. W. et al., *Anal. Chem.*, 50(1978), 9: 1286.
- [20] Hewitt, R. W. et al., *Suejuce Sci.*, 78(1978), 1.
- [21] Taylor, J. A. et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2(1984), 2: 771.
- [22] Chou, N. J. et al., *J. Electron Mater.*, 2(1973), 1:115.



- [23] Bettini, M. et al., *Surface Sci.*, 80(1979), 334.
- [24] Frankenthal, R. P. et al., *ibid.*, 104(1981), 205.
- [25] Hegde, R. I. et al., *J. Electron Spectro. and Relat. Phenom.*, 24(1981), 19.
- [26] Nelson, G. C. et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, 20(1982), 4: 939.
- [27] de Kluizenaar, E. E., *J. Vac. Sci. Technol., A*, 1(1983), 3: 1480.
- [28] Frankenthal, R. P. et al., *ibid.*, 2(1984), 2: 1089.
- [29] Idem, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17(1980), 6: 1315.
- [30] Idem, *Corrosion Sci.*, 21(1981), 7: 479.
- [31] Yasuaki, O. et al., *Appl. Spectro.*, 33(1979), 3: 287.
- [32] Somorjai, G. A., *Chemistry in Two Dimensions Surface*, Cornell Univ. Press, 1981, 153.
- [33] Sham, T. K. et al., *Chem. Phys. Lett.*, 68(1979), 2: 426.
- [34] Seah, M. P., *J. Catalysis*, 57(1979), 450.