

ریز ساختار و خواص سطح نقره کاشت شده با یون نیتروژن

آذر اخوان*

گروه فیزیک، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران

محمد کاظم سالم، امیر حسین ساری

گروه فیزیک، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۸۹/۹/۱۹

تاریخ دریافت: ۸۹/۴/۱۱

چکیده

مقدمه: کاشت یون یک روش معروف برای بهتر شدن خواص سطحی فلزات و نیمه رساناها است. در دو دهه ی قبل کاشت یون به منظور ایجاد خواص ساختاری در محدوده ی نزدیک سطح فلزات مورد استفاده قرار گرفته است.

هدف: هدف اصلی از این مقاله بررسی ساختار کریستالی، انعکاس اپتیکی، مورفولوژی سطح و خواص سختی سطح نقره بعد از کاشت یون نیتروژن بوده است.

روش بررسی: در این مقاله اثر کاشت یون نیتروژن با انرژی ۵۰ keV و دزهایی در گستره ی 10^{17} – 10^{18} ions/cm² روی زیر لایه نقره مورد بررسی قرار گرفته است. آنالیزهای XRD، AFM، ویکرز، و اسپکتروفتومتری به ترتیب جهت بررسی ریز ساختار، میزان ناصافی، سختی و تغییرات انعکاس پخشیده نمونه ها مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج: کاشت یون نیتروژن بطور مستقیم روی نقره با انرژی ۵۰ keV می تواند منجر به تشکیل فاز آزید نقره گردد. ارتباطی بین میزان تشکیل این فاز با دز کاشت یون وجود دارد.

نتیجه گیری: آنالیز XRD تشکیل فاز AgN₃ را تایید می کند. با ساختار اورتورمبیک روی سطح نقره که دارای ساختار مکعبی است شکل گرفته است. با افزایش دز یون از 1×10^{17} ions/cm² میزان ناصافی افزایش

*عهده دار مکاتبات: ایمیل: a_akhavan1@yahoo.com

می یابد. نتایج نشان می دهد با افزایش دز یون تا 1×10^{18} ions/cm² سختی افزایش می یابد. نتایج طیف نگاری نوری کاهش درصد انعکاس نمونه های کاشته شده ی نیتروژن را نشان می دهد.

واژه های کلیدی: کاشت یون، آزید نقره (AgN_3)، میزان زبری

مقدمه

کاشت یون به منظور اصلاح خواص فیزیکی طیف وسیعی از فلزات و نیمه هادیها مورد استفاده قرار گرفته است.^(۳-۱) امروزه این روش بصورت متداول برای ایجاد تغییر در ساختار لایه های سطحی فلزات بکار می رود. برای تولید یون از تخلیه الکتریکی عناصر گازی شکل مانند نیتروژن، اکسیژن، متان و ... می توان استفاده نمود. یونهای تولید شده پس از استخراج از چشمه یون تا انرژی مورد نظر توسط میادین الکترومغناطیسی شتاب می گیرند. پس از برخورد یونهای پر انرژی با سطح آنها می توانند به داخل سطح نفوذ نموده و با برهم کنشی که با اتمهای هدف انجام می دهند سر انجام در اعماق خاصی (که متناسب با انرژی یون است) بطور تصادفی توزیع شده و متوقف شوند. یکی از نتایج این برهمکنشها می تواند تشکیل فازهای بلوری جدید در زیر سطح باشد. با شکل گیری فازهای جدید کریستالی (نیتريد، کربید، اکسید و ...) بهبود خواص سطح مواد (مانند سختی، خوردگی، اصطکاک، فرسایش، سایش، مقاومت الکتریکی و ...) حاصل می گردد.^(۹-۴)

در میان فازهای جدید کریستالی، نیتريد از اهمیت ویژه ای برخوردار است و در سالهای اخیر بیشتر مورد توجه قرار گرفته، زیرا نیتريد دار کردن به روش کاشت یون مزایایی را در پی دارد که از آن جمله می توان به حضور نداشتن ناخالصی های نامطلوب، کنترل کردن ترکیب ایجاد شده و همچنین کنترل میزان ضخامت در طول فرآیند کاشت اشاره نمود. برخی از ترکیبات نیتريدی که در سالهای اخیر به روش کاشت یون به دست آمده Si_3N_4 ، GaN و AlN می باشد که در صنعت به کار برده می شوند. از دیگر ترکیبات نیتريدی که در این سالها کمتر مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته، نیتريد نقره (Ag_3N) و آزید نقره (تری نیتريد نقره یا AgN_3) است.^(۱۲-۱۰) از نیتريد نقره در مدارهای الکترونیک و کنترل حرارت و از تری نیتريد نقره در فتولیتوگرافی استفاده می شود. در این تحقیق سطح نقره با دزهای مختلف تحت بمباران یون های نیتروژن قرار گرفته و سپس نتایج حاصله از آن بررسی شده است. هدف ما از انجام این تحقیق بررسی ساختار کریستالی، انعکاس اپتیکی، مورفولوژی سطح و خواص سختی سطح نقره بعد از کاشت یون نیتروژن بوده است.

مواد و روشها

جزئیات آزمایش

برای انجام آزمایش پنج نمونه نقره با خلوص ۹۹/۹۹٪ به ضخامت ۱ mm در اندازه های $1/5 \times 1/5$ cm² تهیه شده است. به دلیل ناصاف بودن سطح نمونه ها ابتدا آنها را با استفاده از دستگاه، به طور خودکار سمباده زده و سپس با دستگاه پولیش و با استفاده از خمیر الماس با اندازه دانه های ۱ میکرون سطحشان

صیقل داده شده است. برای رفع آلودگی ها و چربی های روی سطح نمونه ها قبل از کاشت، هر کدام از آنها به مدت ۱۰ دقیقه بوسیله استون و الکل در دستگاه آلتراسونیک (حمام فرا صوت) تمیز شده اند. بعد از تمیز کردن نمونه ها، یک نمونه به عنوان نمونه خام در نظر گرفته شد و چهار نمونه ی دیگر توسط دستگاه کاشت یون با دزهای مختلف تحت بمباران یون های نیتروژن (N_2^+ و N^+) با انرژی 50 keV و چگالی جریان $500\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ قرار گرفتند. قبل از ورود گاز نیتروژن فشار دستگاه $1/8 \times 10^{-5}\ \text{torr}$ بوده که با ورود گاز نیتروژن فشار تا $2/6 \times 10^{-5}\ \text{torr}$ افزایش یافته و همواره دما در طول فرآیند کاشت پایین تر از 100°C بود. مشخصات کامل برای هر نمونه در جدول ۱ آورده شده و لازم به ذکر است که عمل کاشت یون توسط دستگاه کاشت یون مرکز تحقیقات انرژی اتمی کرج، بخش مواد انجام گرفته است.

جدول ۱- شرایط آزمایشگاهی برای نمونه های مختلف

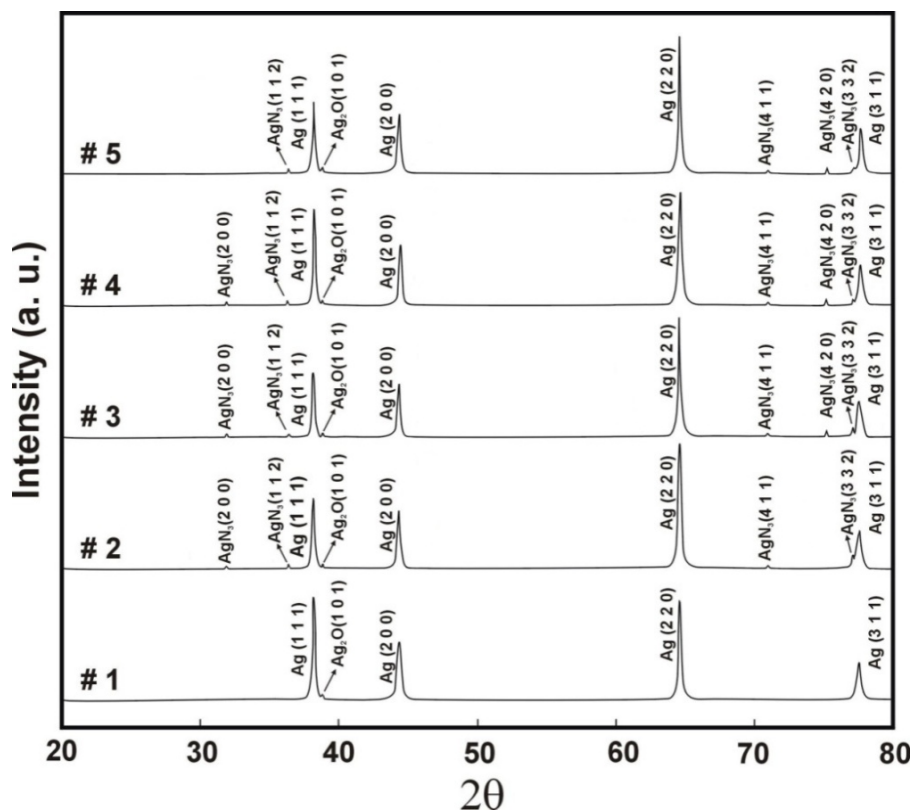
نمونه	دز (ions/cm^2)	زمان (s)
۱	-	-
۲	1×10^{17}	۳۲
۳	6×10^{17}	۱۹۲
۴	1×10^{18}	۳۲۰
۵	2×10^{18}	۶۴۰

شیوه های متفاوتی برای بررسی ساختار، خواص و ترکیب نمونه های نقره مورد استفاده قرار گرفته است. ساختار نمونه ها قبل و بعد از کاشت با آنالیز پراش اشعه X (XRD) مشخص شده و این آنالیز توسط دستگاه STOE-XRD و با استفاده از پرتو تابشی $\text{CuK}\alpha$ و طول موج $1/54060\ \text{\AA}$ و 0.03° Step size[2 θ] انجام گرفته است. میزان ناصافی سطح نمونه ها با دستگاه Auto Probe CP Atomic Force Microscope و سختی نمونه ها توسط دستگاه Struers Duramin Vickers Hardness با ماکزیم نیروی اعمال شده $98/7\ \text{mN}$ مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته و سر انجام تغییرات انعکاس نمونه ها در محدوده ی طیفی ماوراء بنفش، مرئی و مادون قرمز بوسیله دستگاه Varian Cary – 500 Spectrophotometer اندازه گیری شده است.

نتایج و بحث

طرح پراش XRD مربوط به تمامی نمونه ها در شکل ۱ نشان داده شده است. در الگوی XRD مربوط به تمامی نمونه ها چهار پیک مشاهده می شود که دارای بیشترین شدت هستند، این پیکها در زوایای $2\theta=38/21^\circ$ ، $2\theta=44/42^\circ$ ، $2\theta=64/58^\circ$ و $2\theta=77/63^\circ$ تشکیل شده اند که با استفاده از اطلاعات کارت استاندارد شماره ۷۲۰-۸۷ می توان بیان کرد که این زوایا مربوط به نقره است و نمایانگر این هستند که دسته صفحه های (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) در پراش اشعه X شرکت کرده اند. در شکل ۱ پیکهای دیگری با شدت کمتر هم مشاهده می شود که این پیکها در زوایای $2\theta=32/03^\circ$ ، $2\theta=37/04^\circ$ ، $2\theta=71/09^\circ$ ، $2\theta=75/20^\circ$ و $2\theta=77/12^\circ$ تشکیل

شده اند که با استفاده از اطلاعات کارت استاندارد شماره ۱۳۶۸-۷۴ می توان بیان کرد که این زوایا مربوط به فاز AgN_3 است و نمایانگر این هستند که دسته صفحه های (200) ، (112) ، (411) ، (420) و (332) در پراش اشعه X شرکت کرده اند. در نمونه دوم و پنجم فاز AgN_3 به ترتیب در زوایای $2\theta=75/20^\circ$ و $2\theta=32/0.3^\circ$ تشکیل نشده است. علاوه بر پیک های تشکیل شده مربوط به نقره و تری نیتريد نقره یک پیک دیگر نیز در تمامی نمونه ها به وجود آمده که ناشی از تشکیل فاز Ag_2O است، این پیک در زاویه $2\theta=38/63^\circ$ تشکیل شده و با توجه به اطلاعات کارت استاندارد شماره ۱۱۵۵-۱۹ می توان بیان کرد که این زاویه مربوط به اکسید نقره است. تشکیل فاز اکسید نقره به دلیل آن است که نمونه ها قبل از کاشت در تماس مستقیم با هوا اکسید شده اند. نتایج نشان می دهد که نقره دارای ساختار مکعبی، تری نیتريد نقره دارای ساختار اورتورمبیک و اکسید نقره دارای ساختار هگزاگونال می باشد.



شکل ۱- طرح پراش XRD تمامی نمونه ها

با مشاهده ی پیک های مربوط به نقره و تری نیتريد نقره در تمامی نمونه ها می توان بیان کرد که مکان تمامی پیکها تقریباً ثابت بوده و این نشان دهنده ی این است که یون های نیتروژنی که در شبکه نقره کاشته شده اند، جایگزین جایگاه های اصلی شبکه کریستالی نقره نشده اند و آنها را از جایگاه اصلی خود خارج نکرده اند بلکه در فضای خالی شبکه قرار گرفته اند و وارد شدن یون های نیتروژن به شبکه کریستالی نقره باعث جدا شدن پیوند اتمهای نقره از یکدیگر شده و پیوند دادن آنها با یون های نیتروژن را امکان پذیر می سازد. طبق شبیه سازی SRIM

یون های نیتروژن با انرژی ۵۰ keV می توانند تا عمق ۴۸۷ Å داخل نقره خالص نفوذ کنند. با شروع کاشت به دلیل پایین بودن دز فاز AgN₃ با شدت کمتری تشکیل می شود اما با افزایش دز شدت این فاز نیز افزایش می یابد. با افزایش دز و بیشتر شدن آن از نمونه چهارم شکل گیری فاز AgN₃ کمتر اتفاق می افتد زیرا افزایش دز باعث افزایش نرخ کندوپاش نسبت به کاشت یون می شود در نتیجه بیشتر اتمهای نیتروژن صرف شده شدن اتمهای نقره از سطح می شوند که این حالت موجب کاهش شکل گیری فاز تری نیتريد نقره و افزایش نقص های ساختاری در شبکه می شود.

به منظور محاسبه اندازه دانه های کریستالی از فرمول شرر استفاده شده است.

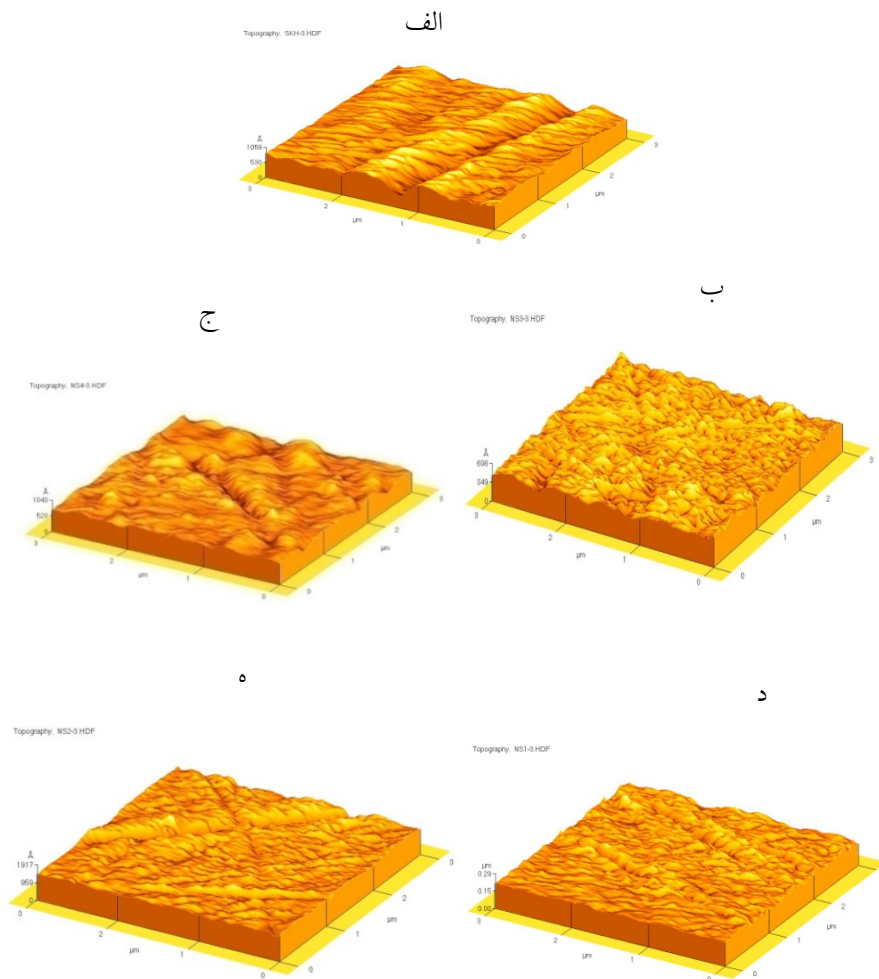
$$D = \frac{K\lambda}{\beta_0 \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه D اندازه دانه کریستالی، θ زاویه پراش، $k = 0.89$ ، $\lambda = 1/54.06 \text{ \AA}$ و β_0 پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع است (FWHM). برای تمامی نمونه های کاشت شده اندازه دانه های تری نیتريد نقره محاسبه گردیده و در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- اندازه دانه های تری نیتريد نقره

نمونه	D (۲۰۰) (Å)	D (۱۱۲) (Å)	D (۴۱۱) (Å)	D (۴۲۰) (Å)	D (۳۳۲) (Å)
۱	-	-	-	-	-
۲	۲۰۴۴/۸۰۶۷۹۸	۲۰۷۲/۵۰۴۶۹۴	۴۸۳۰/۰۴۶۷۸۱	-	۱۲۵۶/۴۶۵۹۳۹
۳	۲۰۴۴/۳۴۵۲۰۳	۲۰۷۲/۳۲۲۸۶۷	۱۶۱۰/۶۱۵۲۶۹	۱۹۸۳/۷۲۴۴۶۳	۲۵۱۱/۸۸۵۵۹۹
۴	۲۰۴۳/۹۸۷۲	۱۳۸۱/۷۰۹۵۶۸	۲۴۱۴/۸۶۹۳۷۱	۱۶۵۳/۴۳۷۵۸۱	۱۰۰۵/۱۷۲۶۰۷
۵	-	۱۳۸۱/۵۴۷۹۱۸	۲۴۱۵/۴۷۱۸۲۶	۱۹۸۴/۶۵۷۹۶۹	۱۶۷۴/۸۲۲۳۹

اندازه دانه های تری نیتريد نقره که به کمک رابطه شرر محاسبه گردید به طور میانگین بین ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ آنگستروم است. با توجه به تصاویر به دست آمده از آنالیز AFM اندازه دانه ها تقریباً بین ۱۵۰۰ تا ۵۰۰۰ آنگستروم است که این اندازه ها تا حدود زیادی با اندازه دانه های محاسبه شده با فرمول شرر مطابقت می کند. تصاویر AFM مربوط به نمونه خام و نمونه های کاشت شده در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۲ الف) مشاهده می شود سطح نمونه خام نسبتاً صاف به نظر می رسد اما با توجه به شکل های دیگر مشاهده می شود که پس از کاشت سطح نمونه ها حالت دانه دانه شده است.

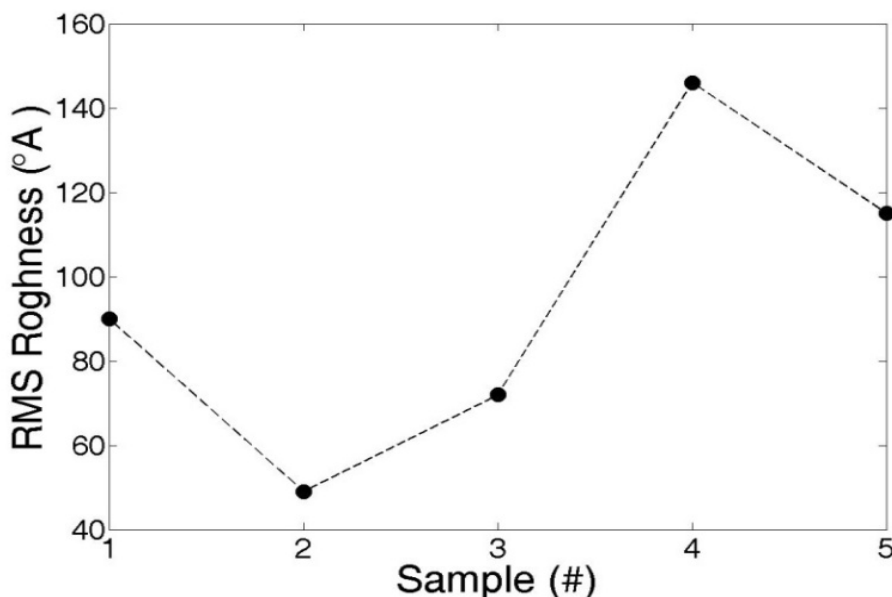


شکل ۲- تصاویر AFM الف) نمونه اول (خام)، ب) نمونه دوم (1×10^{17} ، ج) نمونه سوم (6×10^{17} ، د) نمونه چهارم (1×10^{18} ، ه) نمونه پنجم (2×10^{18}).

آنالیز AFM نشان می دهد، نمونه دوم دارای ساختار سوزنی شکل و نمونه سوم، چهارم و پنجم دارای ساختار کلوخه ای شکل می باشند. ساختار سوزنی شکل نشان دهنده ی ساختاری منظم و یا به عبارتی ردیف بودن شبکه است و ساختار کلوخه ای شکل (کاستی سطح از نوع مرز دانه) که عامل ایجاد آن پخش گرمایی حاصل از دمای بالای ایجاد شده توسط پرتو یونی و برخورد بیشتر یون های نیتروژن است، نشان دهنده ی ضعیفتر شدن شبکه و یا تخریب بیشتر است.

تغییرات میزان ناصافی (RMS roughness) برای تمامی نمونه ها در شکل ۳ نشان داده شده است. نمودار نشان می دهد که در نمونه دوم ناصافی سطح در مقایسه با نمونه خام کاهش یافته است. به نظر می رسد هنگامیکه سطح نمونه توسط یون های نیتروژن بمباران می شود این یون های پر انرژی باعث هموار شدن سطح و یا به عبارتی ردیف شدن اتمهای شبکه می شوند. با افزایش دز از 1×10^{17} ions/cm² میزان ناصافی سطح هم افزایش می یابد که علت آن تشکیل بیشتر فاز AgN₃ است و بعد از آن یون های نیتروژن باعث بیشتر شدن

مراکز تخریب و بی نظمی در شبکه می شوند و همچنین تعداد بیشتری یون نیتروژن در مرز دانه ها قرار می گیرند، در نتیجه میزان تراکم یون های موجود در سطح افزایش می یابد و این امر باعث افزایش اختلاف در ارتفاع دره ها و قله ها و یا همان RMS roughness می شود. با افزایش دز و بیشتر شدن آن از نمونه چهارم میزان ناصافی افت می کند که علت آن افزایش نرخ کندوپاش نسبت به کاشت می باشد زیرا با افزایش دز، تعداد یون های برخوردی روی سطح نمونه بیشتر گردیده، در نتیجه تعداد اتمهای نقره بیشتری از نمونه کنده می شود که همین عامل منجر به کاهش ناصافی در دز بالاتر می گردد. به طور کلی نتایج بالا نتایج آنالیز XRD را تایید می کند.



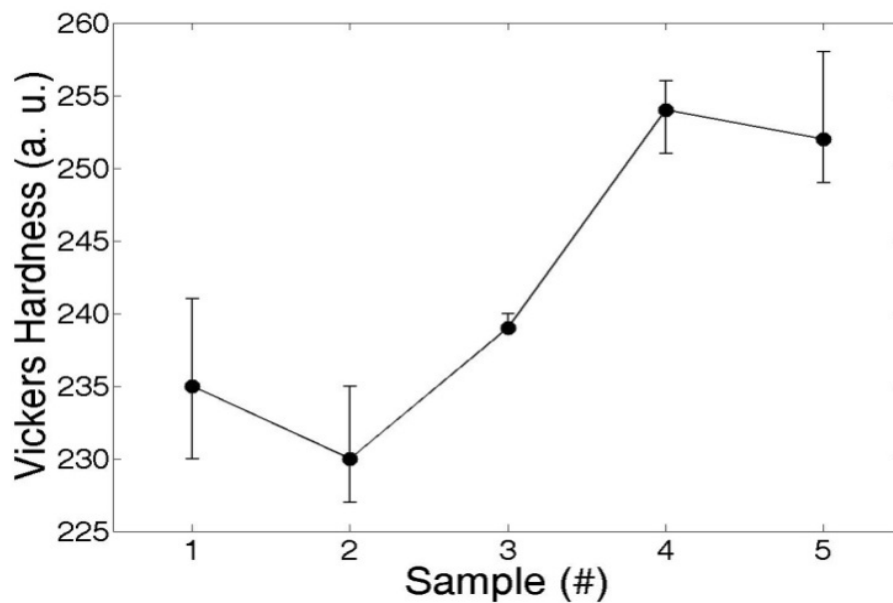
شکل ۳- تغییرات ناصافی تمامی نمونه ها

تغییرات سختی برای تمامی نمونه ها در شکل ۴ نشان داده شده است. آزمایش برای هر نمونه در سه نقطه مختلف سطح انجام گرفته است. جدول ۳ نتایج سختی سنجی برای تمامی نمونه ها در سه نقطه از سطح را نشان می دهد.

جدول ۳- نتایج سختی سنجی برای نمونه کاشت نشده و نمونه های کاشت شده با دزهای متفاوت

نمونه	دز (ions/cm ²)	HV ₁	HV ₂	HV ₃
۱	-	۲۴۱	۲۳۵	۲۳۰
۲	۱×۱۰ ^{۱۷}	۲۳۰	۲۲۷	۲۳۵
۳	۶×۱۰ ^{۱۷}	۲۴۰	۲۳۹	۲۴۰
۴	۱×۱۰ ^{۱۸}	۲۵۱	۲۵۷	۲۵۴
۵	۲×۱۰ ^{۱۸}	۲۵۸	۲۵۲	۲۴۸

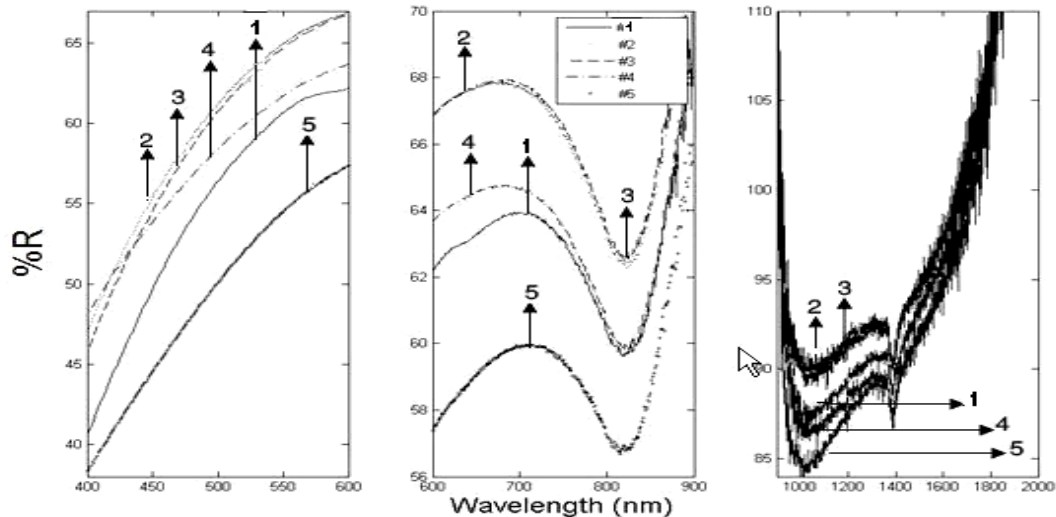
با توجه به شکل مشاهده می شود که نمونه خام سختی بالایی دارد اما هنگامیکه سطح نمونه دوم توسط یون های نیتروژن بمباران می شود در اثر تابش نیتروژن پیوندها سست شده در نتیجه کشش بین شبکه ای کاهش می یابد و همین عامل باعث کاهش سختی و نرم شدن اولیه می شود.



شکل ۴- تغییرات سختی سنجی تمامی نمونه ها

با افزایش دز از نمونه دوم میزان سختی نیز افزایش می یابد زیرا یون های نیتروژن باعث بیشتر شدن مراکز تخریب و نقص در شبکه می شوند در نتیجه سختی نیز افزایش می یابد و از طرفی تشکیل لایه تری نیتريد نقره می تواند نقشی در سخت شدن نمونه ها داشته باشد ولی با افزایش دز از 1×10^{18} ions/cm² نمونه نرمتر شده و سختی کاهش می یابد که علت آن افزایش برخورد تعداد یون های نیتروژن روی سطح و کنده شدن تعداد زیادی از اتمهای نقره می باشد (پدیده کند و پاش) در نتیجه تشکیل لایه تری نیتريد نقره کمتر اتفاق می افتد و همین امر منجر به کاهش سختی در دز بالاتر می گردد. همانطور که مشاهده می شود این نتایج با نتایج آنالیز XRD و AFM در توافق است.

شکل ۵ درصد انعکاس را برای تمامی نمونه ها نشان می دهد. با توجه به شکل ۵ مشاهده می شود که درصد انعکاس برای نمونه دوم زیاد و سپس این درصد برای نمونه سوم، چهارم و پنجم کاهش می یابد. دلیل آن را می توان این طور توضیح داد که در ابتدا به دلیل پایین بودن دز، تخریب های ناشی از یون های نیتروژن در شبکه نقره کمتر اتفاق می افتد و این عامل باعث می شود میزان ناصافی برای این نمونه کم و در نتیجه درصد انعکاس افزایش یابد، اما با افزایش دز و در پی آن افزایش دمای منتقل شده به شبکه، تخریب های سطحی و همچنین بی نظمی در شبکه بیشتر شده و همین امر باعث افزایش میزان ناصافی برای نمونه ها و کاهش درصد انعکاس برای آنها می شود. در نهایت مشاهده می شود که نتایج آنالیز اسپکتروفتومتری با نتایج آنالیزهای XRD، AFM و سختی سنجی در توافق است.



شکل ۵ - درصد انعکاس تمامی نمونه ها

نتیجه گیری

در این تحقیق نقره با دزهایی در گستره ی 10^{17} - 10^{18} ions/cm² تحت بمباران یون های نیتروژن با انرژی ۵۰ keV قرار گرفت. نتایج به دست آمده از آنالیز XRD تشکیل فاز AgN₃ را تایید می کند و نشان می دهد با وارد شدن یون های نیتروژن به شبکه کریستالی و مکعبی شکل نقره لایه تری نیتريد نقره با ساختار اورتورمبیک شکل گرفته است. تصاویر به دست آمده از آنالیز AFM، تشکیل دانه ها و تغییر آنها و همچنین ساختار سوزنی در مقابل ساختار کلوخه ای شکل را برای نمونه ها نشان می دهد. کم بودن میزان ناصافی نمونه دوم نسبت به نمونه خام، حاکی از ساختاری منظم و یا به عبارتی ردیف بودن شبکه در این گونه مقادیر دزی است اما با افزایش دز و بیشتر شدن آن تخریب و بی نظمی در سطح نمونه ها افزایش یافته در نتیجه میزان ناصافی نیز بیشتر می شود. با افزایش دز از نمونه چهارم میزان ناصافی افت می کند که علت آن افزایش نرخ کندوپاش نسبت به کاشت می باشد. نتایج نشان می دهد تابش نیتروژن سبب سست شدن پیوندها شده در نتیجه کشش بین شبکه ای کاهش می یابد و همین عامل باعث کاهش سختی اولیه می شود. اما با افزایش دز به دلیل شکل گیری فاز AgN₃ و ایجاد نقایص زیاد در شبکه سختی افزایش می یابد ولی با افزایش دز از نمونه چهارم به دلیل کاهش شکل گیری فاز AgN₃ که علت آن افزایش نرخ کندوپاش نسبت به کاشت می باشد سختی شروع به کاهش می کند و در نهایت با افزایش دز و در پی آن افزایش دمای منتقل شده به شبکه، تخریب های سطحی و همچنین بی نظمی در شبکه بیشتر شده در نتیجه درصد انعکاس برای نمونه ها در محدوده امواج ماوراء بنفش، مرئی و مادون قرمز کاهش می یابد.

سپاسگذاری

در پایان از آقای دکتر مجتهد زاده، آقای مهندس یاری، آقای شکوهی، خانم میلانی و خانم فضل الهی که من را در انجام این تحقیق یاری رساندند صمیمانه تشکر و قدردانی می کنم.

References:

1. Sari, A.H., Ghoranneviss, M., Mardanian, M., Hantehzadeh, M.R., Hora, H., *AIP Conference Proceedings*, **669**, 347(2003).
2. Sanghera, H.K., Sullivan, J.L., Saied, S. O., *Appl. Surf. Sci.*, **141**, 57 (1999).
3. Shrivastava, S., Tarey, R.D., Bhatnagar, M. C., Jain, A., Cohpra, K. L., *Surface and Coatings Technology*, **50**(1), 41 (1991).
4. Anandan, C., Rajam, K.S., *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 6854 (2007).
5. Dorrnian, D., Azadfar, P., Sari, A.H., Ghorbani, S., Hojabri, A., Ghoranneviss, M., *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **42**, 2, 103 (2008).
6. Sari, A.H., Ghorbani, S., Dorrnian, D., Azadfar, P., Hojabri, A. R., Ghoranneviss, M., *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 2180 (2008).
7. Dearnaley, G., *Nucl. Instrum. Methods. B*, **80**, 358 (1990).
8. Dearnaley, G., Hartley, N. E. W., *Thin Solid Films*, **54**, 215 (1978).
9. Wan, Y. Z., Raman, S., He, F., Huang, Y., *Vacuum*, **81**, 1114 (2007).
10. Shanley, E. S., Ennis, J. L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2503 (1991).
11. Zhou, X., Li, H.D., Liu, B.X., *Nucl. Instrum. and Methods. B*, **39**, 583(1989).
12. Zhou, X., Li, H.D., Liu, B.X., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, 683 (1988).