

# MÈTODES ESPECTROMÈTRICS PER A L'ANÀLISI DE SUPERFÍCIES DE MATERIALS

per

*M. T. GALCERAN I E. CASASSAS*

Departament de Química Analítica.  
Universitat de Barcelona

## SUMMARY

Surface sensitive analytical methods are becoming increasingly important in the research and development of materials. Ultratrace surface analysis and the characterization of the topological and electronic structure are most important for materials research.

This article outlines the basic principles and some of the most important progress areas in the analytical chemistry of surfaces.

## INTRODUCCIÓ

Els últims anys, l'anàlisi dels materials en estat sòlid i, en particular, l'anàlisi de les superfícies d'aquests materials ha irromput com una branca nova molt important i de gran futur en la química analítica. De fet, l'establiment de la metodologia analítica capaç de resoldre problemes tecnològics difícils ha ajudat al desenvolupament d'alguns sectors de tecnologia punta i alhora aquest desenvolupament ha plantejat nous problemes analítics. S'ha produït, com a conseqüència, un cercle d'influències mútues que ha provocat un desplaçament molt ampli del camp conegut avui dia com a química analítica dels materials i de les superfícies.

Entre els problemes industrials i tecnològics que poden ésser estudiats per tècniques d'anàlisi i caracterització de sòlids hom ha de citar, entre d'altres, el comportament dels catalitzadors, el dels materials d'elevada resistència al desgast mecànic o el de pel·lícules i capes primes.

Pel que fa als catalitzadors, no cal remarcar la importància de la superfície en llur comportament ja que és ben sabut que llur acció és bàsicament

superficial. Aquests són, en general, materials heterogenis formats per un suport que reté diferents espècies químiques d'un metall disposades de manera que presenten una elevada àrea superficial. Avui dia, tècniques analítiques com l'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS), l'espectrometria de dispersió d'ions de baixa energia (ISS), l'espectrometria de masses d'ions secundaris (SIMS) o l'estudi de l'estructura fina de l'absorció estesa de raigs X (EXAFS) permeten de caracteritzar la superfície dels catalitzadors i de donar indicacions valuoses sobre la natura de les espècies presents, així com de llur abundància i distribució.<sup>1, 2, 3, 4</sup>

D'altra banda, un dels objectius de les noves tecnologies és l'obtenció de nous materials que resisteixin la corrosió i l'abrasió en condicions extremes. Aquest propòsit és aconseguit utilitzant diferents tipus d'acers i metalls sinteritzats, o bé modificant les propietats de les superfícies que han d'ésser exposades a friccions o a medis corrosius. Aquestes superfícies modificades són obtingudes per tractaments diversos de la superfície inicial, com tractaments tèrmics, de nitruració, de boruració o bé per recobriments de la superfície amb pel·lícules de 0,1 µm a 50 µm de materials resistents. Les tècniques analítiques que s'han d'emprar per a caracteritzar la composició d'aquestes pel·lícules i relacionar-la amb les propietats macroscòpiques dels materials, han de permetre una bona resolució lateral per tal de poder estudiar l'homogeneïtat de les pel·lícules així com una exploració en fondària que permeti conèixer llur distribució sobre el material. Entre les tècniques analítiques que hom utilitza en problemes d'aquest tipus, podem esmentar l'espectroscòpia d'electrons Auger (AES) amb *sputtering*, així com l'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS), l'espectrometria de masses d'ions secundaris (SIMS) i l'activació o obtenció de radiació nuclear provocada per partícules d'elevada energia (CPAA).<sup>5, 6, 7</sup>

També cal fer esment de la microelectrònica, base de les indústries relacionades amb la telecomunicació, la informàtica i l'automació, de les més potents del moment actual. Els materials que s'hi utilitzen requereixen tècniques analítiques no solament de gran poder de resolució, sinó també de límits de detecció extremadament baixos, ja que s'han d'aplicar a l'anàlisi de superfícies en el camp dels semiconductors constituïts principalment per silici i diversos elements (arsènic, antimoni, bor o fòsfor) com a dopants. Les tècniques més emprades en estudis d'aquest tipus són, a més de la microscòpia electrònica de rastreig (SEM), algunes de les indicades anteriorment com l'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS), l'espectroscòpia d'electrons Auger (AES), la fluorescència dispersiva de raigs X (WDX), l'espectrometria de masses d'ions secundaris (SIMS), l'espectroscòpia de retrodispersió segons Rutherford o bé l'espectroscòpia a l'infraroig amb transformada de Fourier (FTIR).<sup>8, 9, 10, 11, 12</sup>

En el camp dels polímers, en alguns casos (com per exemple en estudis de biocompatibilitat), les propietats superficials són més importants

que les propietats globals. Per a caracteritzar les superfícies dels polímers hom utilitza diferents tècniques com són l'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS), l'espectroscòpia de dispersió d'ions de baixa energia (ISS) i l'espectroscòpia làser Raman (LRS), així com l'espectroscòpia Mössbauer i l'espectrometria de masses d'ions secundaris (SIMS).<sup>13, 14, 15)</sup>

En aquesta introducció hom ha fet un breu resum d'alguns camps d'importància tecnològica actual en els quals la utilització de tècniques d'anàlisi de superfícies és imprescindible per al coneixement de les propietats i de possibles defectes de diversos materials. Cal tenir present que la utilització d'aquestes tècniques s'amplia de dia en dia, àdhuc en camps on el material a estudiar es troba en una forma poc adequada per a les anàlisis d'aquest tipus, com per exemple és el cas de mostres líquides, o el cas de superfícies que cal sotmetre a elevades temperatures i a les pressions també elevades d'una mescla de gasos reaccionants, condicions que en conseqüència han d'ésser tolerades pels espectrofotòmetres.

Des d'un punt de vista general, per a caracteritzar un sòlid cal obtenir una gran quantitat d'informació analítica sobre: a) la seva composició global; b) la distribució topològica d'elements, compostos i fases en el material; c) la geometria, i d) l'estructura electrònica. Ara bé, generalment no és necessari obtenir una informació completa, sinó que es requereix tan sols un tipus determinat d'informació específica que depèn del material a estudiar i de les propietats en les quals hom està interessat. De tota manera, pràcticament sempre cal conèixer la distribució dels components en la superfície del material en estudi.

El coneixement de la distribució d'elements, components i fases en la superfície d'un material requereix emprar tècniques d'elevada resolució espacial. Aquestes són basades en el mesurament dels efectes produïts en la superfície per l'acció de feixos incidents de fotons, electrons, ions o àtoms neutres. Les diferències, molt importants, de les característiques físiques d'aquestes partícules incidents i de llurs efectes (vegeu per exemple a la Taula I les diferents fondàries de penetració que es poden obtenir) fan que la resolució espacial i la informació obtingudes siguin molt variables. Aquesta és la raó principal per la qual hom ha emprat un nombre tan elevat de tècniques de característiques tan diferents per als estudis de distribució

**Taula I. Fondària de penetració d'algunes partícules.**

Partícula	Energia (eV)	Penetració (nm)
Fotó	$10^3$ (raigs X)	$10^3$
Fotó	0,5 (ir)	$10^2$
Electró	$10^3$	1
Ió	$10^3$	2
Ió	$10^7$	$10^4$

(vegeu-ne a la Taula II una relació que no és exhaustiva), nombre que permet d'aplicar a cada problema concret la tècnica que posseeixi les característiques més convenients, o bé un conjunt de tècniques complementàries.

#### TÈCNiques D'ANÀLISI DE SUPERFÍCIES

Les tècniques més populars per a l'anàlisi de superfícies són: l'espectroscòpia d'electrons Auger (AES), l'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS), l'espectrometria de masses d'ions secundaris (SIMS) i l'espectroscòpia de dispersió d'ions de baixa energia (ISS).

En general, totes les tècniques emprades es basen en l'estudi de les partícules emeses per la superfície com a resultat de les interaccions d'aquesta bé sigui amb un camp elèctric o magnètic, bé sigui amb feixos d'ions, d'electrons, d'àtoms neutres o de fotons. Són les partícules emeses les que, en funció de llur nombre, de llur distribució energètica o de llurs característiques, per exemple la relació massa/càrrega, donen informació sobre el material en estudi.

Per tal que aquestes interaccions no siguin pertorbades per agents externs, que la superfície a analitzar estigui exempta de molècules estranyes adsorbides i que les mesures en els analitzadors siguin significatives, totes aquestes tècniques exigeixen treballar a buits molt elevats (entre els  $10^{-5}$  torr del SIMS i els  $10^{-10}$  torr del XPS). Aquesta exigència introdueix la complicació instrumental del sistema d'alt buit que esdevé necessari, la dificultat o impossibilitat de l'anàlisi de matèria orgànica volàtil a la pressió de treball, i la possibilitat d'impurificació de la superfície pels vapors dels olis de la bomba de buit si no es compleixen estrictament les condicions de treball (en particular la durada de l'evacuació) exigides.

Els resultats de les interaccions sonda incident / mostra són molt diferents en els diversos casos. En primer lloc l'efecte produït en la superfície del material depèn de la natura d'aquesta i de la de la sonda. Així, l'anàlisi pot ésser destructiva de la mostra o no: els feixos d'ions són molt destructius, en canvi els de fotons utilitzats en XPS no produeixen pràcticament cap descomposició de la mostra. Els feixos d'electrons, al seu torn, són més destructius que els fotons, però el seu efecte és variable i molt apreciable en mostres de materials aïllants. Pel que fa a la capacitat de penetració de les sondes, aquesta depèn de la natura de les partícules incidents i de llur energia: els fotons i els ions d'energia elevada tenen una gran capacitat de penetració, els electrons la tenen petita. Aquesta característica està directament relacionada amb la capacitat de cada tècnica d'analitzar exclusivament la capa més superficial del material o bé capes de gruix relativament elevat. Si la resolució en fondària és suficient, una combinació de la tècnica amb el *sputtering* de la superfície permet d'analitzar capes paral·leles suc-

cessives. Algunes de les sondes poden carregar elèctricament la superfície del material a analitzar, cosa que cal evitar o compensar ja que dóna lloc a distorsions dels espectres com ara desplaçaments dels pics, o a moviments de les espècies en la superfície. Tots aquests efectes dificulten la interpretació de les dades de l'anàlisi.

Per tal de considerar des d'un punt de vista general les tècniques utilitzades en l'anàlisi de superfícies, hom ha cregut interessant de classificar-les i ordenar-les en funció de la natura de les sondes incidents. Així, aquestes tècniques s'agrupen en diferents blocs, segons que siguin basades en la incidència de feixos d'electrons, de feixos d'ions o d'àtoms neutres o de feixos de fotons, a part de les basades en l'acció de camps elèctrics o magnètics. A l'Annex 1 hom dóna una llista dels acrònims més utilitzats.

#### a) Tècniques que utilitzen electrons com a font d'excitació

A la figura 1 són indicades les principals tècniques que es basen en la incidència de feixos d'electrons. Aquests feixos han estat els més utilitzats tradicionalment com a sondes d'excitació ja que és relativament senzill d'obtenir-los amb energia i densitat ben controlades. Les partícules emeses

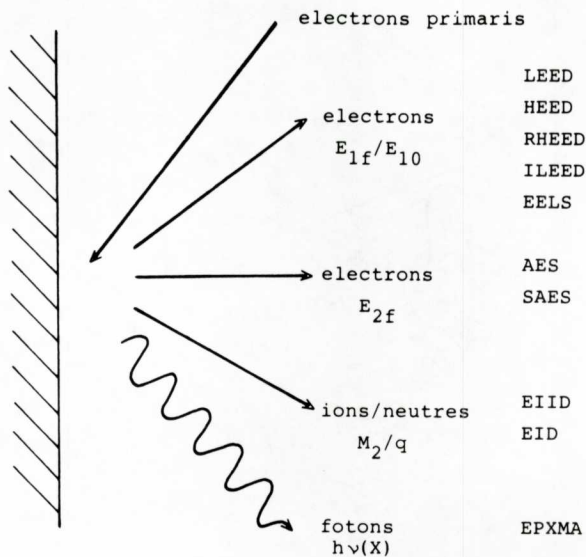


Figura 1. Tècniques que utilitzen electrons com a font d'excitació.

$E_{1f}/E_{10}$ : energia final normalitzada de l'electró primari.

$E_{2f}$ : energia final de l'electró secundari.

$M_2/q$ : nombre màssic/càrrega.

$h\nu$ : energia dels fotons emesos.

des de la superfície que hom analitza poden ésser els mateixos electrons primaris, electrons secundaris, ions o fotons. De la detecció i anàlisi d'aquestes partícules emeses es dedueix informació sobre la superfície en estudi. De totes les tècniques enumerades a la figura 1, la més popular és l'espectroscòpia d'electrons Auger (AES) i la seva versió amb escombratge o rastreig (SAES).<sup>16, 17, 18</sup>

b) *Tècniques que utilitzen ions o àtoms neutres com a font d'excitació.*

Les sondes d'ions són més difícils de controlar que les sondes d'electrons, i això explica que aquestes tècniques s'hagin desenvolupat més recentment. Els efectes produïts són, igual que en el cas anterior, l'emissió d'ions o d'àtoms neutres, la d'electrons o la de fotons. A la figura 2 hom resumeix les principals tècniques basades en la incidència de sondes d'ions

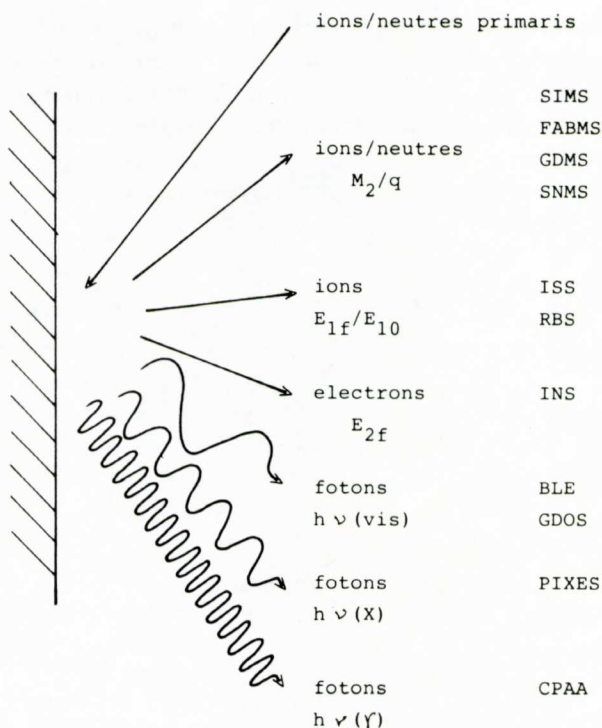


Figura 2. Tècniques que utilitzen ions o àtoms neutres com a font d'excitació.

$E_{1f}/E_{10}$ : energia final normalitzada de l'ió primari.

$E_{2f}$ : energia final de l'ió secundari.

$M_2/q$ : nombre màssic/càrrega.

$h\nu$ : energia dels fotons emesos.

i d'àtoms neutres. D'entre elles, les més utilitzades són l'espectrometria de masses d'ions secundaris (SIMS) i l'espectroscòpia de dispersió d'ions de baixa energia (ISS),<sup>19, 20</sup> per bé que avui dia hom comença a utilitzar amb certa freqüència l'espectrometria de masses de neutres (SNMS), els quals neutres posteriorment són ionitzats mitjançant efectes diversos com són un feix d'electrons, un plasma, una descàrrega (GDMS) o bé fotons, tant en ionització en ressonància (RI) com en ionització multifotònica no ressonant (MPI).<sup>21, 22</sup>

Una de les característiques importants de les sondes d'ions és que són capaces d'arrencar ions i àtoms neutres de la superfície del material, fenomen conegut com a *sputtering* que és degut al fet que les partícules incidents tenen masses comparables a les del substrat. Aquest fet permet, d'una banda, efectuar l'anàlisi a partir de l'estudi de les partícules emeses, i, d'altra banda, fer l'anàlisi en fondària ja que, a mesura que progressa l'acció de la sonda, aquesta incideix en capes més internes del material.<sup>23</sup>

### c) *Tècniques que utilitzen fotons com a font d'excitació*

La utilització de feixos de fotons com a sondes en anàlisi de superfícies presenta dos avantatges importants: en primer lloc, aquests feixos no provoquen a les superfícies sinó distorsions mínimes, i, en segon lloc, no hi produeixen càrregues elèctriques. Ara bé, presenta l'inconvenient derivat de les dificultats d'obtenir feixos d'energia prou elevada i de secció prou petita per a assolir poders de resolució lateral notables. La introducció, aquests últims anys, del làser ha permès de disposar de tècniques que corregeixen aquests inconvenients i que poden tenir gran futur.<sup>24, 25</sup> A la figura 3 hom resumeix les tècniques que utilitzen fotons com a sonda incident. De totes elles, la més popular és l'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS), també coneguda com anàlisi química per espectroscòpia electrònica (ESCA), tècnica que dona una certa informació química sobre l'estat d'oxidació, l'estructura i l'enllaç dels elements de la superfície.<sup>16, 17, 26</sup> Recentment, la utilització de l'estructura fina de l'absorció estesa de raigs X (EXAFS) ha permès de disposar d'una altra tècnica d'anàlisi capaç de donar informació sobre l'estructura del material; la versió que utilitza el límit d'absorció proper (NEXAFS), en la qual l'estructura fina de l'espectre és mesurada prop del límit d'absorció, dona informació sobre la simetria estructural d'un element i sobre el seu estat d'oxidació.<sup>27</sup>

En el camp de l'aprofitament de l'energia radiant, s'han obert recentment noves fronteres emprant la radiació emesa pels sincrotrons construïts per a l'estudi de la física d'altres energies. La radiació sincrotònica abasta des de l'infraroig llunyà fins als raigs X. En el camp dels raigs X aquesta radiació posseeix un conjunt de característiques de gran interès com són: una

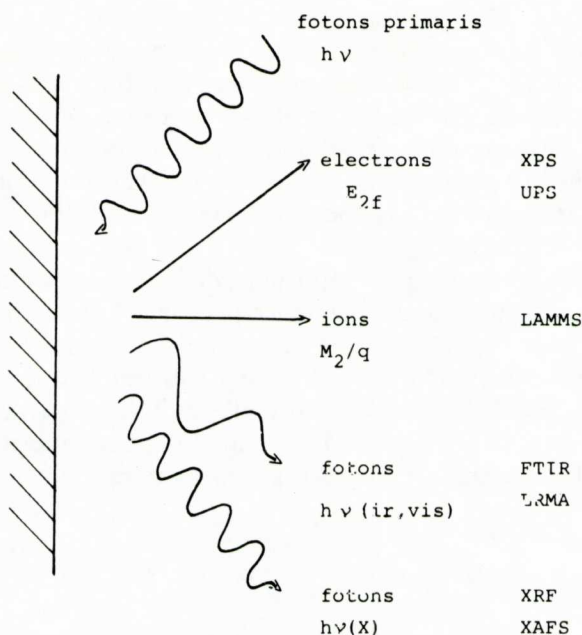


Figura 3. Tècniques que utilitzen fotons com a font d'excitació.

$E_{2f}$ : energia dels electrons emesos.

$M_2/q$ : nombre màssic/càrrega.

$h\nu$ : energia dels fotons emesos.

intensitat molt gran, polarització lineal, un espectre continu i al mateix temps una elevada colimació, conjunt que, en relació a l'anàlisi de superfícies que estem comentant, permet un augment considerable del senyal, una reducció del soroll de fons, una excitació selectiva i la possibilitat de dur a terme l'anàlisi de microtraces. Potser les tècniques més populars que utilitzen aquest tipus de radiació són la fluorescència de raigs X (SRXRF) i l'estructura fina de l'absorció estesa de raigs X (SREXAFS)<sup>27, 28, 29</sup>

#### d) Tècniques que utilitzen camps elèctrics o magnètics com a font d'excitació

Entre les tècniques que utilitzen camps elèctrics o magnètics, cal esmentar la ressonància magnètica nuclear (NRM), la ressonància paramagnètica electrònica o de *spin* electrònic (EPR), i les que provoquen l'emissió de partícules: la microscòpia electrònica de camp (FEM), la microscòpia iònica de camp (FIM) i la microscòpia d'escombratge d'efecte túnel (STM), que s'ha popularitzat molt recentment.<sup>28, 29, 30</sup>



L'anàlisi de les superfícies és duta a terme, tal com ja hem indicat, mitjançant l'estudi de les partícules secundàries emeses o de les partícules primàries resultants després de l'excitació. Així, hom pot estudiar-ne el nombre i la distribució superficial i obtenir imatges de les superfícies estudiades. També hom pot dur a terme l'anàlisi a partir de la determinació de la distribució energètica de les partícules emeses, la qual cosa és fàcil d'aconseguir en el cas dels electrons introduint-los en camps elèctrics o magnètics. La relació entre la massa i la càrrega de les partícules emeses és estudiada mitjançant espectròmetres de masses, i els raigs X són analitzats amb espectròmetres de raigs X.

A la Taula II hom dona una llista de la major part de les tècniques i indica els tipus d'analitzadors utilitzats.

#### DEMANDES TECNOLÒGIQUES I POSSIBILITATS ANALÍTQUES

L'abast actual de les tècniques analítiques utilitzades per a l'estudi dels materials depèn bàsicament de les innovacions tecnològiques instrumentals que permeten de resoldre els nous problemes plantejats. Per a comparar el potencial analític de les diferents tècniques, cal prendre en consideració una sèrie de qüestions importants, algunes d'elles quantificables mitjançant els anomenats *paràmetres de qualitat* dels procediments, qüestions com són, entre d'altres, la capacitat de fornir informació en fondària, la resolució lateral, la possibilitat de caracteritzar diferents elements presents en el material en estudi i de distingir llur estat químic, l'exactitud de les dades quantitatives, la sensibilitat, el límit de detecció o el caràcter destructiu o no destructiu de mostres.

A la Taula III hom dona una relació dels paràmetres de qualitat més importants, els valors dels quals cal conèixer per tal de poder comparar les tècniques descrites a l'apartat anterior, veure els avantatges i els inconvenients d'unes i d'altres, i concloure sobre la necessitat o possibilitat d'utilitzar-les. Alguns d'aquests paràmetres de qualitat són de gran importància analítica estricta, com ara el límit de detecció, la resolució espacial, el nombre d'elements analitzables i la destructivitat, mentre que d'altres tenen importància des del punt de vista instrumental o econòmic.

Considerant l'adequació de les diferents tècniques analítiques a totes aquestes qüestions, hom pot concloure que l'AES, la XPS, la SIMS i la ISS són les que permeten d'obtenir més informació sobre la composició de la superfície. És evident, i posteriorment ho comentarem amb més detall, que altres tècniques poden fornir informació addicional, en alguns casos imprescindible, però les quatre citades poden ésser aplicades pràcticament a tots els tipus de superfícies.

A la Taula IV hom indica alguns dels paràmetres de qualitat correspo-

**Taula II. Tècniques principals per a l'anàlisi de superfícies**

Tècnica	Font d'excitació	Espècie detectada	Analitzador
LEED	electrons 15-500 eV	electrons primaris reflectits	analitzador d'energies
THED	electrons	electrons primaris transmesos	analitzador d'energies
RHEED	electrons	electrons primaris reflectits	analitzador d'energies
EELS	electrons 1-50 eV	electrons primaris inelàstics reflectits	analitzador d'energies
TEELS	electrons 20-60 eV	electrons primaris inelàstics transmesos	analitzador d'energies
AES	electrons 100-5000 eV	electrons Auger	analitzador d'energies
SAES	electrons 3-15 keV	electrons Auger	analitzador d'energies
EIID	electrons 100 eV	ions	espectròmetre de masses
EID	electrons 100 eV	àtoms neutres	espectròmetre de masses
EPXMA	electrons	raigs X	espectròmetre de raigs X
SIMS	Ar <sup>+</sup> , O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , 1-10 keV	ions secundaris	espectròmetre de masses
FAB	àtoms, 1-10 keV	ions secundaris	espectròmetre de masses
GDMS	descàrrega de gasos	ions secundaris	espectròmetre de masses
SNMS	ions 1-10 keV o descàrrega de gasos	post ionització de neutres	espectròmetre de masses
ISS	He <sup>+</sup> , Ne <sup>+</sup> 1-5 keV	ions reflectits	analitzador d'energies
RBS	H <sup>+</sup> , He <sup>+</sup> 2-3 MeV	ions reflectits	detector de barrera de superfície
BLE	Ar <sup>+</sup> , O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , O <sup>-</sup> 1-10 KeV	fotons uv o visible	espectròmetre
GDOES	descàrrega de gasos	fotons uv o visible	espectròmetre
PIXES	H <sup>+</sup> 1-4 MeV	fotons raigs X	detector de raigs X
CPAA	H <sup>+</sup> , D <sup>+</sup> , He <sup>+</sup> ... 2-20 MeV	productes de radiació	detector de partícules
KPS	raigs X 1-10 KeV	electrons	analitzador d'energies
UPS	radiació uv 4-40 eV	electrons	analitzador d'energies
LAMMS	radiació làser Nd-YAG	ions secundaris	espectròmetre de masses (TOF)
FTIR	radiació ir	radiació primària	espectròmetre ir
LRMA	radiació visible làser	radiació Raman	espectròmetre Raman
XRF	raigs X	raigs X secundaris	analitzador de raigs X
XAFS	raigs X	raigs X primaris	analitzador de raigs X

**Taula III. Paràmetres de qualitat dels mètodes de caracterització química d'estructures en superfícies, interfícies i capes primes.**

Elements analitzables	Destructivitat
Límits de detecció	Consumptivitat
Quantificació	Temps d'anàlisi
Preparació de la mostra	Cost: - mà d'obra
Adaptabilitat a l'anàlisi de microzones	- instrumentació
Resolució espacial: - resolució lateral	- adaptabilitat a l'automatització
- resolució en fondària	

nents a aquestes quatre tècniques més populars, AES, XPS, SIMS i ISS, i també a la tècnica de retrodispersió de Rutherford (RBS), que és l'única amb la qual hom pot fer una anàlisi quantitativa directa, ja que permet de calcular amb exactitud els potencials de dispersió i, per tant, les seccions eficaces a la retrodispersió de Rutherford dels diferents elements. Cal dir que, amb totes aquestes tècniques, les determinacions quantitatives són difícils; que el calibratge dels instruments i dels procediments s'ha de fer moltes vegades amb patrons que no sempre tenen propietats idèntiques a les de les mostres problema, i que hom observa amb freqüència efectes de matriu importants. En general, la precisió dels procediments no és molt bona: les desviacions estàndard dels resultats són relativament grans, amb valors que van des dels relativament baixos del 5% per a l'AES o la XPS fins al 20-50% per a la SIMS. Cal tenir present, però, que els límits de detecció són molt baixos; sobretot amb la SIMS, molt inferiors als obtinguts amb altres tècniques d'anàlisi, la qual cosa fa minvar la importància d'una imprecisió de l'ordre esmentat

De les tècniques resumides a la taula IV, només la SIMS respon a tots els elements de la taula periòdica; les altres, en general, només són aplicables a elements de nombre atòmic superior a 3. Pel que fa a la informació química que hom obté amb les diferents tècniques, cal assenyalar que només la XPS dóna una bona informació sobre els estats d'oxidació dels elements o sobre l'estructura de les molècules orgàniques. A la taula observem que, per a obtenir bones resolucions laterals, cal utilitzar l'AES; que la XPS és l'única tècnica que dóna bona informació química; que la SIMS és la tècnica més sensible i que la RBS és la que permet l'anàlisi quantitativa directa.

Probablement, d'entre els paràmetres de qualitat indicats a la taula III, els que tenen un interès pràctic més gran per a escollir una determinada tècnica davant un problema concret són els que es refereixen a la resolució

**Taula IV. Paràmetres de Qualitat de les Tècniques més Comunes**

	AES	XPS	SIMS	ISS	RBS
Elements analitzables	$Z \geq 3$	$Z \geq 3$	$Z \geq 1$	$Z \geq 3$	$Z \geq 2$
Resolució elemental	$\Delta Z = 1$	$\Delta Z = 1$	isòtops	feble per a valors de Z grans	
Variació de la sensibilitat	10	20-30	$10^3$	10	100
Límit de detecció (%)	0,1 - 1	1	$10^4$	0,1 - 1	$10^{-2} - 10$
Anàlisi quantitativa	patrons	patrons	patrons	patrons	directa
Anàlisi quantitativa % DSR	$\pm 5\%$	$\pm 5\%$	$\pm 20\%$	$\pm 10\%$	$\pm 10\%$
Resolució lateral	0,1 $\mu\text{m}$	1 mm	1 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$	uns $\mu\text{m}$
Resolució en fondària (nm)	50 - 500	50 - 500	30 - 100	30 - 60	200 - 2000
Localització d'àtoms	no	no	no	sí	sí
Informació química	alguna	sí	alguna	no	no

espacial, tant a la resolució lateral com a la resolució en fondària, ja que els estudis topològics o de distribució espacial sovint són els més importants.<sup>31, 32</sup> Quan el problema plantejat requereix estudis de microdistribució en superfície, la tècnica que caldrà escollir serà una que tingui una gran resolució lateral; quan, en canvi, siguin els perfils de concentració en profunditat allò que interessi, la tècnica haurà de posseir una bona resolució en fondària. En algunes ocasions, cal obtenir bones resolucions tant lateralment com en fondària. A la figura 4 hom representa un diagrama de classificació de les diferents tècniques en funció de llurs resolucions espacials.

Els estudis de microdistribució superficial, o sigui els que requereixen gran resolució lateral, tenen interès per a la caracterització de fases, inclusions i precipitats, i per a la determinació d'elements traça dissolts en diferents matrius. Per a l'estudi de les fases hom duu a terme la identificació dels components, en determina la distribució, l'homogeneïtat, la mida de les inclusions, la forma i la distància entre aquestes inclusions.

Per als estudis de microdistribució amb poders de resolució lateral de

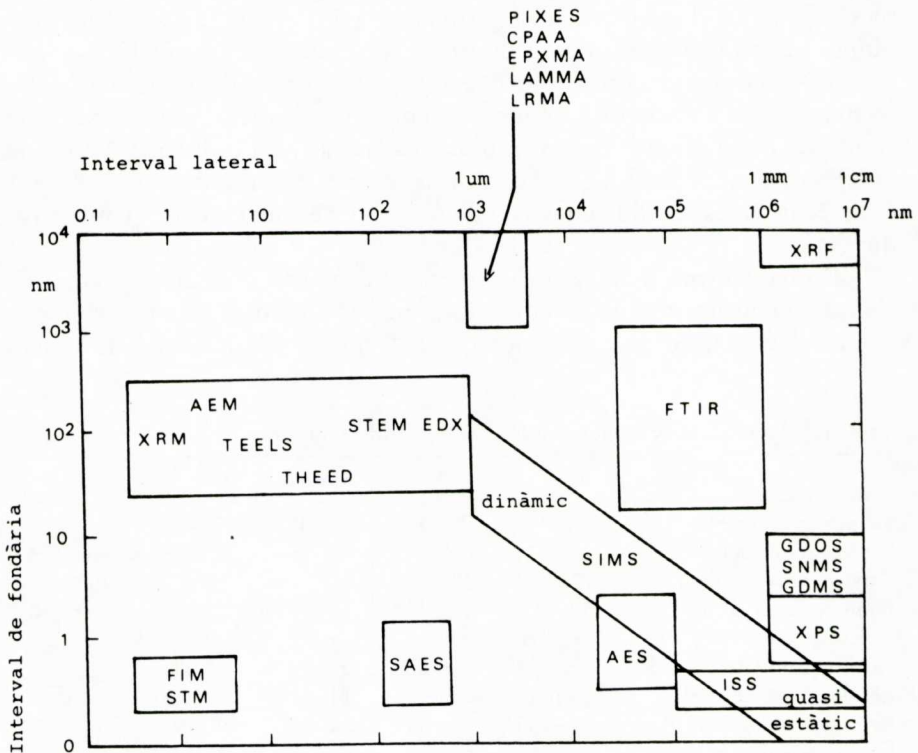


Figura 4. Informació espacial que proporcionen els diferents mètodes d'anàlisi de superfícies.

l'ordre del micròmetre, hom pot utilitzar les diverses tècniques analítiques indicades a la figura 4 (les quals posseeixen resolucions en fondària entre  $10^3$  i  $10^4$   $\mu\text{m}$ ). Si es tracta d'estudiar la microdistribució de fases o d'inclusions en un material, hom utilitza generalment la microsonda electrònica (EPXMA),<sup>33</sup> que és una tècnica de gran exactitud i precisió, que permet d'estudiar els perfils de distribució de diferents components en diferents direccions sobre la superfície d'una mostra, o que permet de dibuixar mapes de concentració si hom realitza un escombratge punt per punt de tota la zona a investigar. Ara bé, si es tracta de determinar elements traça que es troben distribuïts homogèniament en la superfície i que, per tant, no formen inclusions, cal utilitzar tècniques amb altres tipus d'excitació i de detecció, per tal d'evitar el fort soroll de fons que hom obté quan treballa amb tècniques basades en l'excitació per electrons. Hom pot obtenir les prestacions requerides mitjançant tècniques com l'espectrometria de raigs X induïts per partícules (PIXES)<sup>34</sup> o com l'anàlisi d'activació per partícules carregades d'elevada energia (CPAA). Ara bé, aquestes dues tècniques exigeixen la utilització d'acceleradors d'ions. Són, de fet, tècniques complementàries: la primera és apta per a l'anàlisi dels elements pesants, i la segona per als lleugers.

Per a la determinació quantitativa d'elements traça existeixen també tècniques que generen espectres de masses mitjançant sondes de fotons d'elevada densitat (LAMMS) o bé sondes d'ions (SIMS). Les tècniques que utilitzen sondes làser, relativament modernes, permeten d'obtenir bones resolucions laterals, per bé que presenten alguns problemes d'interferències deguts a la resolució dels espectròmetres, i donen lloc a importants efectes de les matrius. La SIMS, en la seva versió dinàmica, és una de les tècniques més emprades per a aquest tipus d'estudis, ja que reuneix diversos avantatges: dóna lloc a uns límits de detecció extremament petits i permet d'optimitzar l'espectre de masses mitjançant l'ús de diferents ions primaris ( $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ), la modificació de llurs energies i l'adaptació de les condicions de mesura de l'espectre. Els inconvenients més importants deriven de la complexitat dels espectres de masses, de la variació de les eficàcies d'ionització segons quins siguin els ions emesos, i dels efectes de matriu.

Quan interessa de fer estudis d'especiació química, hom pot utilitzar la microanàlisi per espectrometria Raman amb làser (LRMA), ja que amb aquesta tècnica són excitats els estats vibracionals, els quals es poden correlacionar amb la identitat química del compost responsable. Ara bé, cal dir que aquesta tècnica només pot ésser aplicada a l'anàlisi d'inclusions de gasos i líquids en els materials sòlids.

Si els estudis plantejats de microdistribució de fases exigeixen d'assolir valors de la resolució lateral per dessota del micròmetre, cal recórrer a les tècniques que es basen en la microscòpia electrònica (AEM) o derivades

d'aquesta, les quals permeten d'obtenir microfotografies, figures de difracció d'electrons, espectres de raigs X, o altres tipus d'imatges. Per exemple, una tècnica com la TEELS, espectroscòpia de pèrdues d'energia dels electrons transmesos, permet d'analitzar heterogeneïtats en partícules de precipitats d'uns diàmetres tan petits com 500 µm.

En nombroses ocasions, però, allò que cal fer són estudis de la distribució en fondària. Això ocorre, per exemple, en els estudis de la distribució dels elements en capes primes i en interfícies com són les usuals en microelectrònica, en els estudis sobre la deposició de dopants en semiconductors, en els estudis de reaccions en superfície, i en altres. Existeixen diferents procediments per a obtenir els perfils en fondària. D'una banda, hom disposa de mètodes no destructius que es basen en la determinació de la pèrdua d'energia dels ions incidents, en la penetració en el material (per exemple, el corriment de la banda en RBS indica la fondària a la qual es troba l'element corresponent), o bé en l'atenuació del senyal electrònic en AES i XPS. D'altra banda, els procediments destructius parteixen d'un enfocament completament diferent, que consisteix a analitzar d'una manera contínua les superfícies noves formades per l'eliminació successiva de la capa més externa. Els mètodes per a aconseguir aquesta eliminació poden ésser mecànics, químics i de *sputtering*. En general, són preferibles els mètodes que fan l'eliminació *in situ*, ja que així hom evita els problemes de pèrdues i d'impurificacions. El mètode més emprat és l'anomenat de *sputter etching* en el qual la mostra és bombardejada per ions d'elevada energia, de l'ordre dels keV, els quals arrenquen la capa d'àtoms o molècules més externa. Hom fa l'anàlisi pròpiament dita sobre el material romanent, o bé detectant i mesurant les partícules eliminades. Les tècniques més utilitzades són l'AES, la XPS i la SIMS; hom pot fer servir també altres tècniques, com la RBS, la ISS, la NAA i la PIXES, i algunes de més modernes com la SNMS, la GDOES i la GDMS. La informació estructural és obtinguda amb tècniques com la LEED i la RHEED.

Entre totes aquestes tècniques, destaca la XPS, que té un avantatge sobre la resta, resultant de la seva capacitat de caracterització química. Per exemple, hom pot obtenir informació sobre la distribució en fondària d'un mateix element en diferents estats d'oxidació. En contrapartida, cal dir que la seva resolució lateral és relativament baixa. L'espectroscòpia Auger (AES), per exemple, posseeix una resolució lateral millor i és per això que és utilitzada per a determinar traces, i la SIMS posseeix una sensibilitat millor, per la qual cosa és avui dia una de les tècniques més importants i útils per a l'estudi de materials. Així, la versió quasi-estàtica de la SIMS és emprada per al seguiment de reaccions en les superfícies i l'estudi de la impurificació d'aquestes, mentre que en la seva versió dinàmica, aquesta tècnica és útil per a la determinació dels elements traça en els diferents perfils de fondària.

Per als estudis de microdistribució en superfície, que exigeixen una gran resolució lateral i un mínim efecte de fondària, la tècnica més important avui dia és l'espectroscòpia d'electrons Auger d'escombratge o rastreig (SAES), que, tot mantenint efectes de fondària pràcticament iguals als de l'AES clàssica, permet de baixar a resolucions laterals de l'ordre dels 100  $\mu\text{m}$ . Per als estudis d'aquest tipus també és possible de recórrer a la SIMS quan la concentració de les traces no és suficientment alta per a ésser determinada per SAES; ara bé, la seva resolució lateral és inferior, i per a augmentar-la cal augmentar també l'efecte de fondària. Hom aconsegueix una resolució lateral de l'ordre dels 50 nm utilitzant sondes de gal·li.

Per a avançar en la línia dels estudis de microdistribució en superfície cal utilitzar tècniques que permetin l'especiació química. En aquest sentit, hom treballa per aconseguir augmentar la resolució lateral de la XPS mitjançant diferents artificis que permetin d'enfocar la sonda de raigs X sobre una àrea més reduïda (SAXPS), o bé utilitzant un cristall monocromador com a tècnica de microenfocament (SSXPS); fins ara hom ha aconseguit d'obtenir resolucions dels 100 a 200  $\mu\text{m}$ , molt més bones que la de la XPS clàssica però encara força allunyades de les que assoleix la SAES. Tota manera, cal dir que existeix una versió amb escombratge (SESCA) que només pot ésser aplicada a capes primes i que permet d'arribar a obtenir resolucions laterals de 20  $\mu\text{m}$ .<sup>26</sup>

Dues tècniques, la microscòpia iònica de camp (FIM) i la microscòpia d'escombratge d'efecte túnel (STM), permeten d'obtenir bones resolucions laterals, d'un ordre anàleg a les dimensions atòmiques. Les dues tècniques permeten d'obtenir imatges dels àtoms de la superfície; ara bé, mentre que la FIM requereix que la mostra es dipositi a l'extrem d'una punta de wolframi, la STM permet d'obtenir imatges de la superfície amb resolucions laterals de l'ordre dels 200 als 500 pm i una resolució en fondària de 50 pm, sense cap preparació especial de la mostra.<sup>27</sup>

#### COMBINACIÓ DE TÈCNiques

Els comentaris fets fins ara posen clarament de manifest que no existeix cap tècnica capaç de resoldre ella sola tots o la major part dels problemes que es presenten en l'anàlisi de superfícies. Així, doncs, hi ha ocasions en què cal utilitzar tècniques diverses per a aconseguir una solució completa del problema a resoldre. En la major part dels casos, avui dia, hom treballa acoblant a un mateix espectròmetre dues o més tècniques que són escollides de manera que permetin d'obtenir la informació més adequada per a resoldre un problema concret, o bé merament per simplicitat instrumental. Així, es troben al mercat instruments que agrupen tècniques diferents que utilitzen el mateix analitzador, encara que les sondes d'excitació siguin

diferents, per exemple XPS/LEED/UPS. També existeixen instruments mixtos en els quals es troben acoblades tècniques amb diferents sondes i diferents analitzadors, com per exemple XPS/AES/SIMS, que requereixen sondes d'electrons, d'ions i de fotons (raigs X), respectivament, i un analitzador d'electrons i un espectròmetre de masses.

L'acoblament de tècniques està evolucionant avui dia per tal de fer possible de dur a terme l'anàlisi tant de la superfície com de la massa global de la mostra, i de permetre d'efectuar tractaments de la mostra, com ara tractaments amb gasos, tractaments corrosius o tractaments tèrmics dins la mateixa cambra evacuada que conté la mostra en el seu portamostres, per tal d'evitar els canvis de composició i la impurificació.

En general, l'acoblament de tècniques s'enfoca des de dos punts de vista. El primer consisteix a aprofitar una sonda incident donada per a produir la màxima diversitat possible de partícules secundàries, sobretot si aquestes forneixen informació complementària, i a acoblar tots els analitzadors necessaris. Així, per exemple, els microscopis electrònics de rastreig (SEM) poden dur incorporats analitzadors per a l'anàlisi dels electrons de baixa energia difractats (LEED), dels electrons trasmesos inelàsticament (TEELS) o dels electrons Auger (AES), així com també un espectròmetre de raigs X (EPXMA).

El segon enfocament consisteix, simplement, en l'acoblament de diferents tècniques a la mateixa cambra evacuada que conté la mostra. En aquests casos, hem de tenir present que a vegades cal optimitzar les condicions per a cada tècnica, sobretot pel que fa al buit al qual s'ha de treballar. Per exemple, existeixen sistemes que combinen l'AES i la LEED amb la RBS i la NAA. A la figura 5 hom dona un esquema d'un possible acoblament d'aquest tipus.

Cada dia apareixen a la literatura nous exemples de combinacions similars, i també les cases comercials forneixen cada vegada més instrumental acoblat d'aquest tipus, que permet de resoldre els problemes més complexos.

#### PERSPECTIVES DE FUTUR

En general, sembla que s'obren àmplies perspectives de futur en tots els camps de l'anàlisi de superfícies, que sorgeixen de les necessitats tecnològiques de les diferents indústries. Hom comenta breument a continuació algunes de les línies en les quals és probable que es desenvolupin en un futur pròxim aquestes tècniques.

D'una banda, el coneixement de l'estat químic concret en què es troba el material continuarà presentant un considerable interès i, per tant, la demanda de la utilització de la XPS augmentarà continuament. Ara, per tal



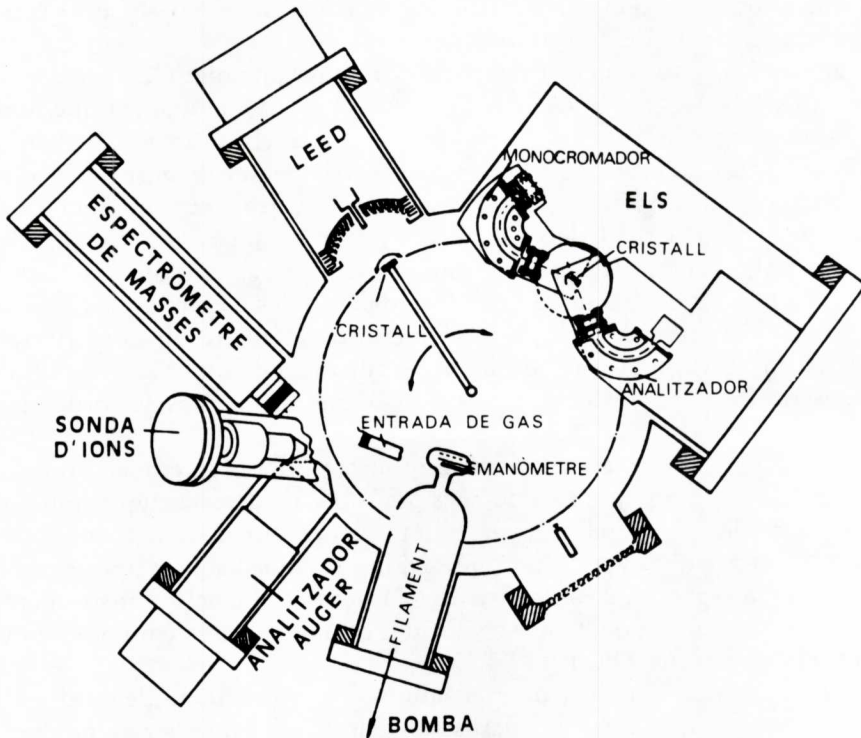


Figura 5. Disseny d'un aparell que conté diverses tècniques.

d'assolir una utilitat màxima d'aquesta tècnica, caldrà que hom hagi aconseguit resolucions laterals millors. Així mateix, per a la detecció i determinació de grups funcionals en superfícies i en capes primes de polímers i d'altres materials orgànics, s'està incrementant la utilització de tècniques com la FTIR, la LRMA i la HREELS. En nombroses ocasions però, cal identificar totalment la molècula orgànica, i no és suficient l'anàlisi funcional. Per a aquests tipus d'anàlisis cal utilitzar tècniques basades en l'espectrometria de masses, com per exemple la SIMS. Si hom utilitza fonts d'impulsos i, com a detectors, espectròmetres de masses de temps de vol (TOF), pot detectar masses de fins a 9.000 uam que corresponen a ions moleculars; fet que permet la identificació del compost.

Els últims anys han estat introduïdes tècniques que utilitzen làsers, tant per a l'obtenció d'ions o d'àtoms neutres a partir de les superfícies (LAMMS) com per a la ionització posterior d'aquests àtoms neutres i llur detecció per espectrometria de masses. Totes aquestes tècniques, així com la SIMS convencional, poden evolucionar per a permetre l'anàlisi molecular directa, àdhuc amb possibilitats d'escombratge i amb resolucions espacials elevades.

Una altra línia d'evolució dels mètodes d'anàlisi de superfícies és la recerca de tècniques de gran resolució lateral. Així, tal com ja hem indicat, la microscòpia electrònica de rastreig es combina amb mètodes d'anàlisi de raigs X (EDX i WDXS) o d'electrons Auger (AES) de manera que hom pot obtenir més informació que no pas l'estrictament topogràfica. A més, la major part dels fabricants d'instruments treballen per aconseguir d'augmentar la resolució lateral de la XPS, i hom ha arribat ja, com hem dit, a una resolució de l'ordre dels 100 als 200  $\mu\text{m}$ , molt superior a la de la XPS tradicional, i cal esperar que aviat hom arribarà a valors d'uns 3 a 10  $\mu\text{m}$ . En AES hom està esperant la introducció de sondes d'emissió de camp de feixos d'electrons coherents, que permetin d'obtenir resolucions laterals dels 10 nm. En aquesta mateixa línia, la utilització de sondes de metalls líquids (LMIS) en la SIMS ha permès ja d'obtenir resolucions de l'ordre dels 10  $\mu\text{m}$ .

La utilització de la radiació sincrotònica podrà permetre en un futur pròxim disposar d'una sonda de pocs  $\mu\text{m}$  capaç de detectar  $\mu\text{g/g}$  amb una elevada resolució lateral tant si s'empra fluorescència com absorció de raigs X. Encara que avui dia el nombre d'instruments d'aquest tipus és molt limitat és d'esperar que la construcció i comercialització d'instruments compactes permetrà que aquestes tècniques puguin ésser emprades en el futur en aplicacions industrials.

La informació microestructural, amb resolucions laterals de l'ordre d'1 nm, es complementa en els microscopis electrònics de rastreig moderns amb tècniques com les EDX, TEELS i THEED, que donen informació química. Ara bé, els resultats depenen del gruix de la mostra, i així, per a instruments de 100 keV, les mostres han d'ésser d'un gruix només d'unes poques dotzenes de nanòmetres; dins aquests límits, hom obté aleshores resolucions de l'ordre dels 5 nm. És evident que cal avançar en aquesta línia per tal d'aconseguir analitzar superfícies amb una gran resolució lateral i un mínim tractament de la mostra. Caldria disposar de tècniques que permetessin resolucions laterals de l'ordre dels nanòmetres i intervals de fondària menors d'1 nm; alhora, convindria que aquestes tècniques permetessin la caracterització química dels materials.

Cal indicar, d'altra banda, que la problemàtica plantejada actualment a l'anàlisi de superfícies és molt àmplia. Per exemple, a mesura que avança la tecnologia, esdevé cada cop més crítica la necessitat de mesurar impureses orgàniques en matrius també orgàniques, i un dels problemes més importants que caldria resoldre seria el d'obtenir mapes de la distribució topològica de les impureses orgàniques. En aquesta línia, una de les fites més importants és el desenvolupament d'una sonda per a material orgànic que produeixi la mínima destrucció possible de la mostra. Per a aconseguir aquesta finalitat, sembla en principi que hom podrà partir de diferents tècniques, però avui dia encara no ha estat trobada l'adequada.

Un altre camp de gran interès i no resolt encara, és l'anàlisi de les interfícies sòlid-sòlid. Aquest camp cobreix temes tan importants com les interfícies polímers-metalls. Caldrà trobar tècniques que permetin d'obtenir informació d'aquesta interfície sense destruir cap dels dos constituents de la mostra i evitant les interferències del polímer o del metall.

Finalment, cal dir que és necessari avançar molt per a fer possible l'estudi de mostres compostes amb moltes interfícies i de moltes formes i mides diferents. És aquest un camp de gran interès per als químics analítics, ja que cal mesurar els materials sense destruir-los i distingir entre la informació que prové del cos global del material i la que prové de les interfícies o de les impureses. Obtenir informació exacta sobre la distribució de diferents regions, interfícies i impureses en un sòlid, és una fita important no aconseguida encara i que obligarà a imaginar i a desenvolupar nous mètodes.

## ANNEX 1

### *Acrònims usuals en anàlisi de superfícies*

AEAPS	: Espectroscòpia d'aparició d'electrons Auger
AES	: Espectroscòpia d'electrons Auger
BLE	: Emissió de llum induïda per bombardeig
CPAA	: Anàlisi d'activació per partícules carregades
EELS (ELS)	: Espectrometria de pèrdues d'energia dels electrons
ELEED	: Difracció elàstica d'electrons de baixa energia
EIDD	: Desorció d'ions induïda per electrons
EID	: Desorció induïda per electrons
EPXMA	: Microanàlisi per raigs X amb microsonda electrònica
EXAFS	: Estructura fina de l'absorció estesa de raigs X
FABMS	: Espectrometria de masses per bombardeig d'àtoms ràpids
FES	: Espectroscòpia d'emissió de camp
GDOES	: Espectrometria d'emissió òptica de descàrrega lluminosa
GDMS	: Espectrometria de masses de descàrrega lluminosa
HREELS	: Espectrometria d'alta resolució de pèrdues d'energia d'electrons
ILEED	: Difracció inelàstica d'electrons de baixa energia
ISS	: Espectrometria de dispersió d'ions de baixa energia
INS	: Espectroscòpia de neutralització d'ions
LAMES	: Espectrometria d'emissió làser
LAMMS	
(LAMMA)	: Espectrometria de masses làser
LEED	: Difracció d'electrons de baixa energia

LEELS	: Espectroscòpia de pèrdues d'energia d'electrons de baixa energia
LRMA	: Espectrometria Raman làser
PIXES	: Espectrometria de raigs X induïts per partícules
RBS	: Espectrometria de retrodispersió de Rutherford
REELS	: Espectrometria de pèrdues d'energia d'electrons reflectits
RHEED	: Difracció d'electrons d'alta energia reflectits
SAES	: Espectrometria de rastreig d'electrons Auger
SARISA	: Anàlisi de superfícies per ionització ressonant dels àtoms arrencats
SIMS	: Espectrometria de masses d'ions secundaris
SNMS	: Espectrometria de masses dels neutres arrencats
TEELS	
(TELS)	: Espectroscòpia de pèrdua d'energia dels electrons transmesos
THEED	: Difracció d'electrons d'elevada energia transmesos
UPS	: Espectroscòpia d'emissió de fotons raigs X

#### *Acrònims usuals en microscòpia*

AEM	: Microscòpia electrònica analítica
FEM	: Microscòpia d'electrons de camp
FIM	: Microscòpia d'ions de camp
IRM	: Microscòpia infraroja
SEM	: Microscòpia electrònica de rastreig
STEM	: Microscòpia electrònica de transmissió de rastreig
STM	: Microscòpia d'efecte túnel de rastreig
TEM	: Microscòpia electrònica de transmissió
CRM	: Microscòpia de raigs X

#### *Acrònims usuals en altres tècniques*

ASS	: Espectrometria d'absorció atòmica
EDX	: Anàlisi de raigs X dispersiva d'energies
ETAAS	: Espectrometria d'absorció atòmica electrotèrmica
FTIR	: Espectroscòpia infraroja amb transformada de Fourier
ICPOES	: Espectrometria d'absorció òptica amb plasma acoblat inductivament
NAA	: Anàlisi d'activació per neutrons
WDXS	: Espectrometria de raigs X dispersiva de longituds d'ona
XDR	: Difracció de raigs X
XRF	: Fluorescència de raigs X

## BIBLIOGRAFIA

1. D. M. HERCULES, *Trends Anal. Chem.*, **3**, 125 (1984).
2. D. M. HERCULES, *Anal. Chem.*, **58**, 1177A (1986).
3. A. BROWN i J. C. VIKERMAN, *Analyst*, **109**, 851 (1984).
4. M. J. FAY, A. PROCTOR, D. P. HOFFMANN i D. M. HERCULES, *Anal. Chem.*, **60**, 1225A (1988).
5. H. W. WERNER i R. P. H. GARTEN, *Trends Anal. Chem.*, **4**, 11 (1985).
6. R. P. H. GARTEN, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **324**, 111 (1986).
7. B. SCHIMTZ i V. LEROY, *Euroanalysis VI. Reviews in Analytical Chemistry*, E. ROTH ed., Les Éditions de Physique, Paris 1987, pp. 235.
8. M. GRASSERBAUER i F. STINGEDER, *Trends Anal. Chem.*, **3**, 133 (1984).
9. M. GRASSERBAUER, *Anal. Proceed.*, **22**, 287 (1984).
10. C. R. BRUNDLE, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **324**, 426 (1986).
11. M. GRASSERBAUER, *Euroanalysis VI. Review in Analytical Chemistry*, E. ROTH, ed., Les Éditions de Physique, Paris 1987, pp. 195.
12. P. GROSSE, *Trends Anal. Chem.*, **8**, 222 (1989).
13. F. GARBASSI i E. OCCHIELLO, *Anal. Chim. Acta*, **197**, 1 (1987).
14. J. A. GARDELLA, *Appl. Surf. Sci.*, **31**, 72 (1988).
15. D. M. HERCULES i M. HONALL, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **324**, 589 (1986).
16. N. H. TURNER, *Anal. Chem.*, **58**, 153R (1986).
17. K. W. NEBESNY, B. L. MASCHLOFF i N. R. AMSTRONG, *Anal. Chem.* **61**, 469A (1989).
18. J. C. RIVIERE, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **324**, 728 (1986).
19. A. BENNINGHOVEN, F. RÜDENAUER i H. W. WERNER, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, Wiley Interscience, Nova York 1987.
20. W. W. HARRISON, K. R. HESS, R. K. KARCUS i F. L. KING, *Anal. Chem.*, **58**, 341A (1986).
21. S. A. E. JOHANSON, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **324**, 635 (1986).
22. W. REUTER, *Trends Anal. Chem.*, **6**, 203 (1989).
23. M. MOENS, M. VAN CRAEN i F. C. ADAMS, *Anal. Chim. Acta*, **161**, 53 (1984).
24. M. KARAS i U. BAHR, *Trends Anal. Chem.*, **5**, 90 (1986).
25. K. KISS, *Problem Solving using Microbeam Analysis*, Elsevier, Amsterdam 1988.
26. H. HAUTSCHE, *Trends Anal. Chem.*, **8**, 215 (1989).
27. H. DEXPERT i P. CHEVALLIER, *Euroanalysis VI. Reviews in Analytical Chemistry*, E. ROTH ed., Les Éditions de Physique, Paris 1987, pp. 137.
28. H. SAISHO, *Trends Anal. Chem.*, **8**, 209 (1989).
29. J. GOULON, *J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol.*, **86**, 1427 (1989).
30. S. CHIANG i R. J. WILSON, *Anal. Chem.*, **59**, 1267A (1987).
31. H. HEDDERMEYER, *Trends Anal. Chem.*, **8**, 230 (1989).
32. A. HUMBERT i F. SALVAN, *Euroanalysis VI. Reviews on Analytical Chemistry*, E. ROTH ed., Les Éditions de Physique, Paris 1987, pp. 93.

33. M. GRASSERBAUER, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 322, 105 (1985).
34. M. GRASSERBAUER, *Trends Anal. Chem.*, 8, 1982 (1989).
35. K. F. J. HEINRICH, *Electron Beam X-ray Microanalysis*, Van Nostrand Reinhold, Nova York 1981.
36. S. A. E. JOHANSSON, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 324, 635 (1986).