Metodi MS in scienza e tecnologia dei materiali

di Sergio Daolio, Cesare Pagura, Monica Fabrizio, Alexander Tolstogouzov, Marino Battagliarin, Simona Barison, Enrico Miorin e Stefania Turato

L'articolo presenta una sintesi delle applicazioni più recenti della spettrometria di massa nel campo della scienza e tecnologia dei materiali. Vengono brevemente descritte le caratteristiche delle principali tecniche in relazione ai problemi analitici distintivi dei diversi settori produttivi; si riportano cenni sulle principali innovazioni introdotte nella strumentazione nel corso dell'ultimo decennio, che ha portato ad un impiego diffuso della spettrometria nella caratterizzazione di metalli e leghe, ceramici e vetri, materie plastiche e semiconduttori.

Lo sviluppo delle tecniche spettrometriche di massa dedicate ad un numero crescente di applicazioni specifiche ci induce a iniziare questa breve rassegna con un glossario degli acronimi usati in letteratura (Tabella). La lista riportata, che non vuole certo essere esaustiva, facilita l'identificazione delle varie metodologie di massa, indicando nel contempo altre tecniche strumentali che, per le loro caratteristiche, possono essere considerate come complementari e/o alternative.

Grazie allo sviluppo tecnologico delle componenti strumentali, ed in particolare delle sorgenti ioniche [1, 2], la spettrometria di massa è ormai impiegata non solo nei laboratori di ricerca, ma anche come insieme di metodologie per il controllo della qualità delle materie prime e di processo. Essa è diventata progressivamente più competitiva con tecniche convenzionali quali Aas, Wdxrf, Trxrf, Eds ecc., anche se, generalmente, l'investimento iniziale per l'acquisto della strumentazione resta ancora un ostacolo alla sua diffusione.

In ambito industriale, la spettrometria inorganica è impiegata prevalentemente nella caratterizzazione di metalli e leghe, semiconduttori, composti chimici, materiali innovativi funzionali e strutturali per ottenere:

- la determinazione quantitativa multielementare di tracce ed ultra-tracce;
- la misura di rapporti isotopici;
- l'analisi morfologica mediante le mappature elementari bidimensionali e i profili di concentrazione in funzione della profondità.

Attualmente le sue peculiarità sono l'elevata sensibilità, la linearità del segnale per molti ordini di grandezza, la possibilità di analisi multielementare ed isotopica in un'unica sessione sia dei componenti principali sia delle tracce.

Nel campo della scienza dei materiali, le sole informazioni quali/quantitative sugli elementi o sugli ioni molecolari non sono sufficienti a correlare le proprietà chimico-fisiche del campione con le sue caratteristiche funzionali o strutturali. È necessario, infatti, definire altri parametri, quali l'identità e l'omogeneità di distribuzione delle specie in cui gli elementi compaiono, l'andamento della concentrazione dalle regioni interfasali al bulk, la presenza di droganti o impurezze. Studi di questo genere richiedono tecniche analitiche in grado non solo di identificare le specie elementari e complesse, ma che permettano approcci di indagine integrati e flessibili, e la moderna spettrometria di massa soddisfa questi requisiti.

S. Daolio, C. Pagura, M. Fabrizio, A. Tolstogouzov, M. Battagliarin, S. Barison, E. Miorin e S. Turato, Cnr - Istituto per l'Energetica e le Interfasi - Corso Stati Uniti, 4 - 35127 Padova. m.battagliarin@ieni.cnr.it

Tabella - Glossario degli acronimi più usati in letteratura

Aas	Atomic Absorption Spectroscopy
Aes	Auger Electron Spectroscopy
Eds	Energy Dispersive (X-Ray) Spectroscopy
Edxrf	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence
Epma	Electron Probe Microanalysis
Esi	Electrospray Ionisation
Etv-Aas	Electro-thermal Vaporization Atomic Absorption Spectroscopy
Etv-Icp-Ms	Electro-thermal Vaporization Icp-Ms
Gdms	Glow Discharge Mass Spectrometry
Gd-Oes	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
Gfaas	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy
Icp-Ms	Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry
Icp-Oes	Inductively-Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
La/Icp-Ms	Laser Ablation Icp-Ms
Lims	Laser Ionisation Mass Spectrometry
Maldi	Matrix assisted Laser Desorption/Ionisation
Mip-Ms	Microwave Induced Plasma Mass Spectrometry
Rf Gdms	Radio-frequency Gdms
Sims	Secondary Ion Mass Spectrometry
Snms	Secondary Neutral Sputtered Mass Spectrometry
Ssms	Spark Source Mass Spectrometry
Tof Sims	Time of Flight Sims
Trxrf	Total Reflection X-Ray Fluorescence
Wdxrf	Wavelength Dispersive X-Ra y Fluorescence
Xps	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Dalla seconda metà degli anni Novanta si è assistito ad un rinnovato interesse per lo sviluppo di modelli che più efficacemente descrivessero la fisica dei plasmi a bassa pressione (Gd) e a pressione atmosferica (Icp). Contemporaneamente, sono stati ottenuti significativi miglioramenti nelle prestazioni grazie ai progressi compiuti nell'elettronica di rivelazione, nella tecnologia del vuoto, nella miniaturizzazione dei rivelatori, nel software di controllo e di elaborazione dati. Ciò ha comportato il raggiungimento di accuratezze e precisioni di risposta sempre più elevate e ha contribuito a contenere i costi di acquisto e manutenzione.
Sono state inoltre studiate modalità alternative di introduzione del campione, soprattutto per la Icp-Ms, che prevedono l'interfacciamento della sorgente ionica con dispositivi per la separazione elettroforetica o cromatografica quali stadi preliminari per la discriminazione della matrice liquida o gassosa.
Parte dei notevoli miglioramenti sono stati ottenuti sviluppando le potenzialità di analizzatori a costo relativamente basso quali Tof e quadrupolo, mediante l'accoppiamento a rivelatori ad alto guadagno ed alta efficienza di conteggio, oppure attraverso l'uso di celle di collisione/reazione in cui la presenza di ioni molecolari interferenti è minimizzata grazie alla reazione con gas nobili o reattivi.
Verranno di seguito riportati alcuni esempi scelti per illustrare quanto riportato e rappresentativi dello stato dell'arte della spettrometria di massa applicata alla caratterizzazione di materiali emergente dalla letteratura edita negli anni più recenti.

Analisi elementare di matrici inorganiche e sintetiche

Metalli
Tradizionalmente l'analisi di metalli e leghe ha rappresentato per la spettrometria di massa inorganica, in particolare per le tecniche applicate direttamente al solido, un primo banco di prova necessario per valutare la maturità delle varie sorgenti e delle relative architetture strumentali, e quindi la possibilità del passaggio da apparecchiature destinate alla ricerca di base a strumenti di ricerca applicata e, successivamente, di analisi di routine.
A partire dagli anni Ottanta, l'utilizzo degli spettrometri di massa come strumentazione innovativa per l'analisi elementare su metalli e leghe è stato largamente documentato, sia per le tecniche di analisi diretta (Lims, Gdms: quest'ultima è considerata dalla comunità scientifica una possibile erede della Ssms), sia per quelle che contemplano la ionizzazione del campione in soluzione (Icp-Ms, Mip-Ms).
La determinazione delle impurezze in tracce nei metalli è spesso condotta ricorrendo alla combinazione di più tecniche - ad esempio Icp-Oes, combustione, Gfaas, Trxrf ecc. - che offrono risultati accurati e precisi solo per alcuni elementi. Uno tra i vantaggi più significativi offerti dalla spettrometria di massa consiste nella capacità di coprire quasi interamente il sistema periodico, e comunque con limitazioni (effetti matrice, interferenze isobariche) minori rispetto alle tecniche spettroscopiche. Attualmente le tecniche spettrometriche più diffuse nel campo dell'analisi elementare di tracce ed ultratracce su acciai, metalli non ferrosi, metalli ad alta purezza, metalli refrattari, leghe ed ossidi metallici sono la Icp-Ms e la Gdms. La prima offre un'alta produttività - definibile come numero di campioni nell'unità di tempo - ed una flessibilità d'uso difficilmente raggiungibile con un'unica tecnica; si passa dal controllo della concentrazione degli elementi in tracce ed omogeneità nei materiali di riferimento certificati alla valutazione dell'esposizione professionale a metalli tossici nell'industria orafa [4], dalla determinazione di ultra-tracce in acqua deionizzata e prodotti chimici electronic-grade alla determinazione del Te in leghe a base Ni [5], e di Ni, Co, Cu, Th e U in zinco ad alta purezza [6].

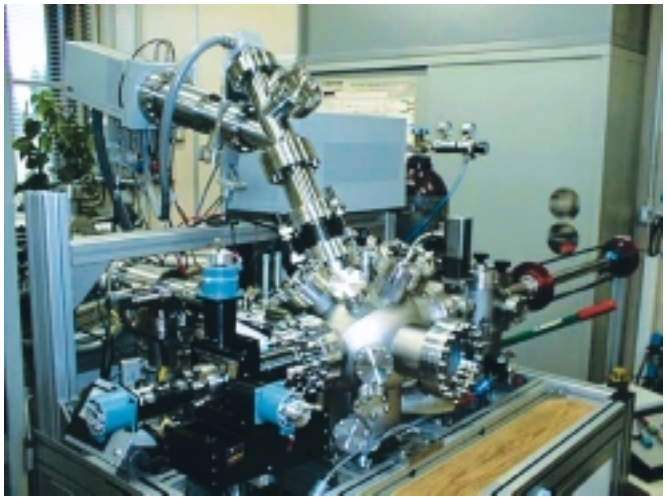

Figura 1 - Foto di uno degli spettrometri Sims con analizzatore a quadrupolo in funzione presso l'istituto Ieni

La flessibilità operativa della Icp-Ms è dovuta principalmente alla maturità raggiunta dal suo omologo ottico, Icp-Oes, da cui sono state mutuate numerose metodiche analitiche che hanno evitato onerosi studi preliminari. Si pensi ad esempio al collegamento della sorgente Icp ad apparecchiature cromatografiche, in alternativa ai dispositivi di vaporizzazione delle soluzioni oppure alla possibilità di campionamento su solido mediante ablazione laser [7]. Con quest'ultima variante, in aggiunta alla vaporizzazione diretta del materiale, si è introdotta la possibilità di migliorare la risoluzione spaziale rispetto alla Gd-Oes, e per concentrazioni inferiori a quelle rivelabili mediante Eds o Epma, tecniche ampiamente utilizzate per l'analisi dei metalli.
La Gdms applicata a materiali conduttori permette la rivelazione di tutti gli elementi del sistema periodico [1]: è evidente il vantaggio che deriva dal disporre di uno strumento che quantifica un elevato numero di elementi (da H_2 e D_2 in oro ottenuto per elettrodeposizione [8] alla caratterizzazione di combustibili nucleari e scorie da processi nucleari vetrificate), in un intervallo di concentrazione esteso su parecchi ordini di grandezza, su un solo campione e senza dissoluzione preliminare (si consideri la determinazione diretta di metalli nobili quali Pd, Pt e Rh su marmitte catalitiche [9]); tuttavia l'applicazione della Gdms all'analisi di molti materiali, e tra questi in particolare i metalli nobili (ad esempio Ag e Pd, metalli di apporto nelle leghe per brasatura in oreficeria), è condizionata dalla disponibilità di materiali standard di riferimento.
La caratterizzazione di natura più strettamente chimico-fisica si basa sempre più diffusamente sull'utilizzo della spettrometria Sims (Figura 1), nelle varianti statica e dinamica. Le problematiche affrontabili con questa tecnica spaziano dal controllo di materiali già in opera (come la distribuzione di idrogeno in cricche derivate da corrosione sotto sforzo su condotte in acciaio [10], o la composizione isotopica di O in prodotti di corrosione su acciai da centrali elettriche a combustibile fossile [11], e la stabilità termica di strati protettivi antiossidanti su

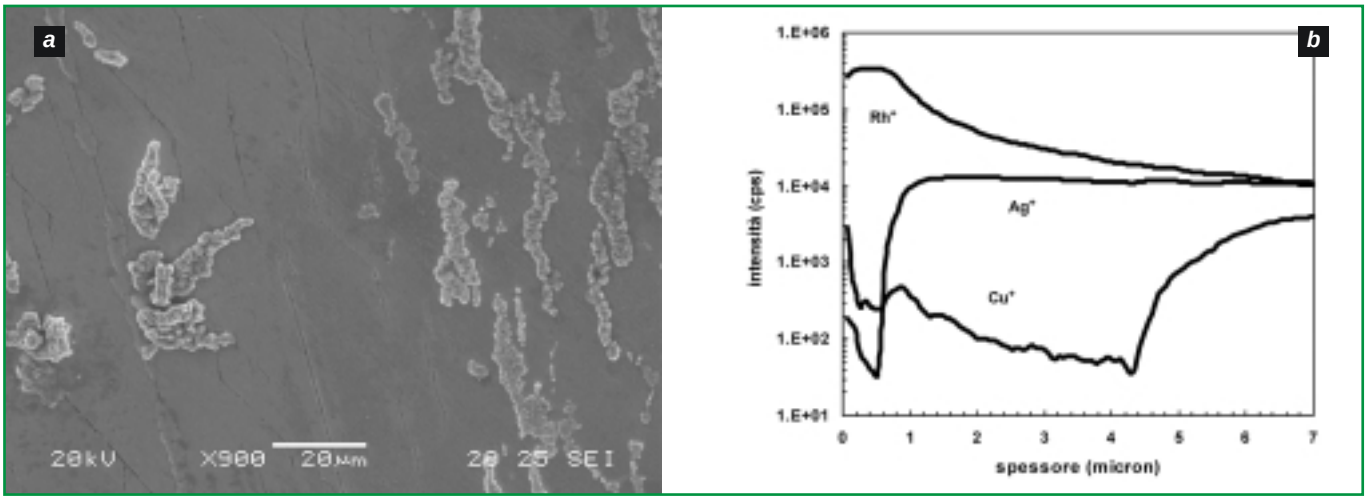

Figura 2 - a) Micrografia Sem (elettroni secondari) di una regione solforata in campione di lega Ag 925‰ argentato e rodiato per via galvanica; sono visibili microcristalli di Ag_2S cresciuti in corrispondenza di cricche del rivestimento di rodio; b) profilo di profondità Sims di ioni positivi registrato sullo stesso campione in una regione non sottoposta a tarnishing: sono distinguibili le regioni di interfaccia fra i rivestimenti Rh/Ag e Ag/lega Ag 925‰

leghe refrattarie [12]), all'indagine preliminare su materiali per applicazioni strutturali (lo studio di precipitati ed inclusioni contenenti B in recipienti a pressione per applicazioni nucleari [13], o l'effetto di droganti sui meccanismi di ossidazione superficiale di metalli refrattari [14]) e funzionali (dalle proprietà dei sistemi metallo-idrogeno, ed in particolare l'interazione gas-metallo e le potenzialità di immagazzinamento di H_2 [15], agli effetti di indurimento superficiale del Ti per impianto ionico di O, Ca o P [16] in vista di applicazioni mediche).
La tecnica Sims richiede attente calibrazioni per quantificare con accuratezza gli elementi rilevati [1]; la complessità delle interazioni ione primario-solido è notevolmente superiore ai fenomeni che si verificano nel plasma di una sorgente GD o Icp e richiede ancora un notevole impegno di ricerca per la descrizione di modelli da cui derivare curve di calibrazione svincolate dagli effetti matrice.
La risoluzione spaziale è superiore a quella ottenibile mediante Gdms o La/Icp-Ms, come pure la flessibilità nell'impostazione di parametri operativi che determinano la velocità di erosione del solido: pertanto tale tecnica costituisce uno strumento di indagine potenzialmente analogo a Xps e Aes [3]; la minore efficienza nella speciazione rispetto a queste tecniche spettroscopiche è largamente compensata dall'elevatissima sensibilità nella rivelazione di ioni elementari e molecolari. Si consideri come ulteriore esempio applicativo lo studio di catalizzatori supportati e di leghe ed ossidi per catalisi elettrochimica [17-19]: la Sims insieme ad altre tecniche di indagine su solido (quali Xps e microscopia elettronica, di norma in combinazione con la diffrazione a raggi X da polveri), ricopre un ruolo assolutamente determinante (Figura 2).

Ceramici e vetri
Per le tecniche spettrometriche dirette (Gdms, Sims) l'analisi di materiali elettricamente isolanti può essere condotta solo con opportuni accorgimenti preparativi o strumentali che diminuiscono però la sensibilità analitica.
Nel caso della Gdms, la ricerca strumentale è orientata verso l'impiego di sorgenti alimentate a radio-frequenza [20] che potranno ovviare alla necessità di ricorrere ad artifizi quali la miscelazione di una polvere isolante con un legante conduttore (grafite, Ag, Cu, In ecc.), o l'uso di catodi secondari per l'indagine su campioni compatti. Nel caso della Sims il caricamento elettrostatico della superficie isolante dovuto al bombardamento ionico viene evitato mediante l'applicazione di un fascio elettronico di compensazione, che introduce però un aumento del rumore di fondo nello spettro [3].
Il campionamento tramite ablazione laser nelle applicazioni Icp-Ms è una tecnica ampiamente usata su materiali ceramici, refrattari e vetri [21], quali ad esempio i multistrato elettrodici nelle celle a combustibile di tipo Sofc (Solid Oxide Fuell Cells) o ceramici sinterizzati, dato che la dissoluzione di queste matrici ceramiche è complessa - a meno di ricorrere alla digestione con microonde - ed è comunque necessario approntare accurati protocolli di preparazione ed analisi per le determinazioni quantitative da soluzione.
Come per i metalli, anche nel caso dei ceramici si possono suddividere le tecniche analitiche sulla base della natura dell'informazione richiesta, di tipo cioè chimico, composizionale e (semi)quantitativo oppure chimico-fisico, strutturale, morfologico.
La tecnica Sims è largamente utilizzata per lo studio dei ceramici, in particolare per investigare fenomeni di diffusione a bordo grano in matrici policristalline, o per studiare l'effetto di aggiunte di elementi droganti sulle proprietà elettriche del materiale. Studio e conseguente controllo di diffusione e segregazione sono fattori indispensabili per l'ingegnerizzazione, la previsione del comportamento e lo studio dei fenomeni verificatisi in opera.
Date tali premesse, è immediata l'applicazione della Sims allo studio delle proprietà delle superfici di grano, responsabili delle caratteristiche elettroniche macroscopiche in ceramiche per applicazioni elettroniche [22]; alla misura della resistenza alla corrosione di ceramici, compositi a matrice ceramica o metallica in ambienti aggressivi in funzione della segregazione e della conseguente formazione di nuove fasi [23]; alla correlazione tra effetti di diffusione e segregazione sulle proprietà meccaniche di componenti strutturali (Figura 3) sottoposti a tensioni, compressioni, alte temperature, carichi ciclici [24]; alla caratterizzazione di cementi vetro-ionomerici progrediti per ortodonzia [25].

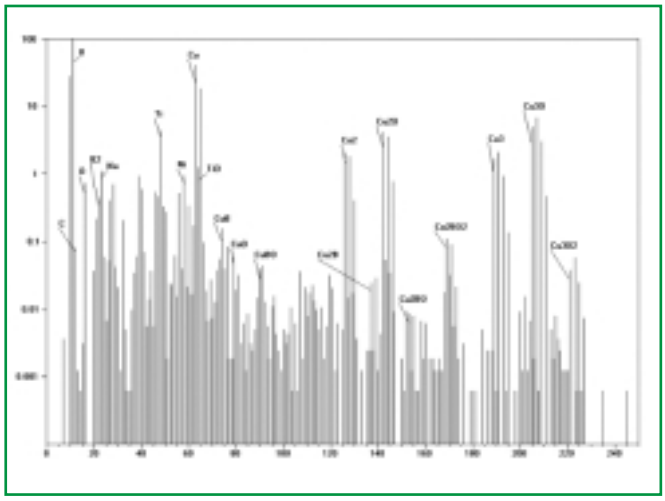

Figura 3 - Spettro di massa Sims di ioni positivi registrato nella regione interfasale del giunto TiB_2-B_4C-Ni/Cu [24]

Polimeri

Nel settore dei materiali polimerici, lo sviluppo di sorgenti ioniche a basso impatto energetico (in particolare le tecniche Maldi ed Esi), e parallelamente l'accoppiamento di analizzatori di massa a tempo di volo (Tof) a sorgenti Sims, ha aumentato l'utilizzo della spettrometria di massa nella caratterizzazione di polimeri sintetici.

L'importanza degli stadi di vaporizzazione e ionizzazione del campione, già sottolineata in precedenza per altre matrici, nel caso dei polimeri è ulteriormente accresciuta a causa degli effetti sui pattern di frammentazione, e quindi sulla qualità dell'informazione ottenibile.

Unitamente a queste considerazioni, l'introduzione di analizzatori di massa innovativi permette di soddisfare diverse esigenze: l'ampliamento dell'intervallo di massa rivelabile (oltre 300.000 dalton), ben oltre i limiti della spettrometria di massa inorganica convenzionale, il mantenimento di un'alta risoluzione, il contenimento dei costi della strumentazione, nonché delle dimensioni.

Anche per polimeri e copolimeri sintetici, i fenomeni superficiali e di trasporto, quali adsorbimento, diffusione e segregazione, svolgono ruoli fondamentali nel raggiungimento e nella stabilizzazione delle proprietà funzionali o strutturali: la Tof Sims si presta con notevole flessibilità alla caratterizzazione di parametri critici come ad esempio:

- la disomogeneità dei componenti principali nelle fotocellule elettrochimiche: la qualità e la durata delle prestazioni dei dispositivi sono condizionate da gradienti di concentrazione del polimero emettitore, del polimero conduttore, delle specie ioniche (metalli alcalini, specie solforate ecc.);
- la penetrazione dell'impianto di specie ioniche su substrati polimerici per migliorarne durezza, modulo elastico, resistenza ad usura o attacco chimico [26];
- la presenza di frammenti molecolari specifici, indicativi di particolari interazioni metallo-polimero, nella deposizione di film amorfi impermeabilizzanti e protettivi per acciai;
- la composizione alle interfacce come criterio di valutazione dell'adesione di resine su substrati ceramici;
- le cinetiche di degradazione per idrolisi di polimeri biodegradabili [27];
- il rilascio di contaminanti da contenitori per il trasporto di wafer in Si;
- gli effetti di segregazioni interfasali sulle proprietà meccaniche di copolimeri [28];
- il peso molecolare di elastomeri [29].

La rivelazione di macromolecole assume notevole interesse anche in campo ambientale: ancora una volta la spettrometria di massa di ioni secondari consente lo svolgimento di indagini mirate, che comportano la valutazione di aspetti chimico-fisici critici, o richiedono un approccio non distruttivo per la caratterizzazione del campione, talvolta disponibile in quantità molto limitate.

Come esempi rappresentativi delle potenzialità raggiunte recentemente si considerino:

- la rivelazione di tracce di insetticidi [30] o di agenti ad uso bellico su campioni di terreno;
- la caratterizzazione di idrocarburi policiclici aromatici adsorbiti su particolato atmosferico ultrafine (PM2,5) [31].

In questo settore le tecniche Gdms e Icp-Ms presentano una rigidità intrinseca, che deriva dalle energie mediamente più elevate necessarie per l'analisi e dalla risoluzione spaziale sensibilmente inferiore a quella offerta dalla Sims.

Questo può spiegare perché queste tecniche siano utilizzate come tecniche accessorie, ad integrazione del panorama informativo sui materiali in esame e quindi essenzialmente per la quantificazione elementare - casi rappresentativi sono dati dal controllo dei livelli di contaminanti in imballaggi per alimenti o per materiali da destinare all'industria dei semiconduttori.

Nondimeno, l'utilizzo di sorgenti a radio-frequenza in Gdms ha portato recentemente a promettenti risultati sia per la quantificazione elementare sia per la rivelazione di frammenti molecolari [32].

Semiconduttori, film sottili e precursori

Analogamente a quanto riportato per la caratterizzazione di materiali ceramici e vetri, va sottolineato il ruolo strategico che la spettrometria di massa - prevalentemente la Sims - riveste nell'indagine chimica e micro/nano-morfologica di materiali funzionali innovativi, quali semiconduttori, film sottili e precursori.

La Sims è una tecnica fondamentale nel controllo dell'impianto ionico in semiconduttori e nello studio degli effetti sulle proprietà elettriche, nel profilaggio su materiali per l'optoelettronica - sia per valutare la diffusione di droganti e/o impurezze, sia per determinare lo spessore delle varie fasi in strutture multistrato -, nel controllo di qualità dei materiali per l'imballaggio (si consideri il confezionamento di wafer per crescite epitassiali).

Il ricorso a tecniche di indagine non distruttive che permettano l'osservazione *in situ* di fenomeni quali il self-assembling, l'adsorbimento selettivo, la decomposizione catalitica si è rivelata di fondamentale importanza per la comprensione dei meccanismi di crescita di film e per lo sviluppo di procedure di deposizione più affidabili, specialmente nel caso di materiali multistrato.

La Sims in condizioni statiche dà informazioni sul chimismo della superficie limitando nel frattempo il carattere intrinsecamente distruttivo dell'indagine spettrometrica; recenti applicazioni hanno riguardato i meccanismi di conducibilità superficiale in film sottili di diamante, lo studio dell'efficienza del Ta depositato in film sottili - con metodi diversi - quale barriera alla diffusione tra Cu e SiO_2 [33], la caratterizzazione di diodi Pt-Si ad effetto Schottky ottenuti mediante Cvd (Chemical Va-

por Deposition) selettiva [34], la caratterizzazione di nanoparticelle di Si incluse in film sottili di Al_2O_3 [35], lo studio di film sottili TiAlN-MoS_2 con proprietà lubrificanti [36].
Infine, nell'analisi dei precursori la spettrometria di massa si è rivelata un'ottima tecnica, non solo per l'analisi dei pattern di frammentazione di precursori organometallici e quindi della loro struttura e della purezza, ma anche per la caratterizzazione *in situ* dei prodotti di reazione, come nel caso della sintesi di film via Cvd.
Tra le recenti applicazioni ricordiamo:

- lo studio mediante spettrometria di massa a trappola ionica di miscele gassose di metilgermanio con allumina o fosfine, utilizzate per la sintesi via Cvd di materiali per applicazioni fotovoltaiche [37];
- l'uso della tecnica Rempi-Tof-Ms (Resonance Enhanced Multiphoton Ionisation Tof-Ms) per la caratterizzazione di organometallici utilizzati per la sintesi via Cvd di film di GaN,
- lo studio, tramite analisi spettrometrica di massa *in situ*, del processo di frammentazione del pentametilpentadienil-disilano come nuovo precursore per la sintesi di film sottili di silicio mediante Cvd [38];
- l'utilizzo della spettrometria di massa a laser per l'analisi del processo di decomposizione di alcuni alluminosilossani quali precursori in Mocvd (Metal-Organic Cvd) per la sintesi di film di alluminosilicati [39];
- la verifica funzionale di alcuni precursori alchilici di Se e S per la crescita pirolitica a basse temperature via Movpe (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy) di film di ZnSe, ZnS e ZnSSe ed altre molteplici applicazioni in particolare nel campo della sintesi via Cvd;
- il controllo della crescita di film sottili di Cu(In,Ga)Se_2 da precursori In-Ga-Se per celle solari ad alta efficienza [40];
- lo studio dei meccanismi di Cvd di film sottili in (Ba,Sr)TiO_3 da precursori metallo-organici.

La specificità, l'accuratezza, la sensibilità e la velocità di analisi sono i punti di forza di una tecnica analitica: la spettrometria di massa inorganica offre nel suo complesso una vantaggiosa combinazione di questi fattori, così da risultare competitiva nel panorama delle tecniche strumentali disponibili.
Le innovazioni che hanno caratterizzato l'ultimo decennio permettono oggi di impiegare con maggiore flessibilità le varie tecniche spettrometriche anche in campi finora non convenzionali, ad esempio nell'indagine ambientale; riteniamo opportuno concludere sottolineando il peso crescente che la spettrometria di massa sta assumendo nelle caratterizzazioni legate al controllo di qualità su scala industriale, non soltanto sul prodotto finito ma anche nelle fasi intermedie del processo, e nello studio di proprietà chimico-fisiche e di aspetti morfologici e strutturali di materiali.

Bibliografia

[1] F. Adams *et al.* (Eds.), Inorganic Mass Spectrometry, J. Wiley & Sons, 1988.
[2] R.K. Marcus (Ed.), Glow Discharge Spectroscopies, Plenum Press, 1993.
[3] D. Briggs, M.P. Seah (Eds.), Practical Surface Analysis, Vol. 2, J. Wiley & Sons, 1992.
[4] S. D'Ilio *et al., Microchem. J.,* 2000, **67**(1-3), 343.
[5] Y.L. Chen, S.J. Jiang, *J. Anal. At. Spectrom.,* 2000, **15**(12), 1578.
[6] M. Fukuda *et al., Anal. Sci.,* 1995, **11**(1), 13.
[7] E.R. Denoyer *et al., Anal. Chem.,* 1991, **63,** 445A.
[8] A. Efimov *et al., Electrochem. Sol. St. Lett.,* 2000, **3**(10), 477.
[9] D.M. Wayne, *J. Anal. At. Spectrom.,* 1997, **12**(10), 1195.
[10] L.J. Qiao *et al., Corros.,* 1998, **54**(2), 115.
[11] D.R. Cole *et al., Corros. Sci.,* 1997, **39**(12), 2215.
[12] M. Gritsch *et al., Mikrochim. Acta,* 2000, **133**(1-4), 89.
[13] C. Younes *et al., Metal. Mat. Trans. A Phys. Metal. Mat. Sci.,* 2000, **31**(3), 615.
[14] M. Gritsch *et al., Surf. Sci.,* 2000, **454**, 284.
[15] H. Zuchner *et al., J. Al. Comp.,* 1999, **295**, 202.
[16] M. Ikeyama *et al., Surf. Coat. Tech.,* 2000, **128**, 400.
[17] D. Barreca *et al., Langmuir,* 1999, **15**(13), 4537.
[18] S. Daolio *et al., J. Mater. Chem*., 1996, **6**(4), 567.
[19] E. Angelini *et al., Rapid Commun. Mass Spectrom*., 2000, **14**(9), 800.
[20] D.C. Duckworth *et al., Anal. Chem*., 1993, **65**, 2478.
[21] A. Rocholl *et al., Geostand. News. J. Geostand. Geoanal.,* 2000, **24**(2), 261.
[22] N. Wilcox *et al., Sol. St. Phys.,* 1995, **75**, 127.
[23] K.L. Gavrilov *et al., Acta Mater.,* 1999, **47**(15-16), 4031.
[24] S. Daolio *et al., Rapid Comm. Mass Spectrom.,* 2001, **15**(1), 1.
[25] D.C. Smith, *Biomater.,* 1998, **19**(6), 467.
[26] Y. Lee *et al., J. Adhes. Sci. Tech.,* 2001, **15**(9), 1079.
[27] J.X. Chen *et al., Macromol.,* 2000, **33**(13), 4726.
[28] X. Van den Eynde *et al., Macromol.,* 2000, **33**(15), 5624.
[29] A.A. Galuska, *Surf. Inter. Anal.,* 1997, **25**(10), 790.
[30] J.C. Ingram *et al., Environ. Sci. Tech.,* 1997, **31**(2), 402.
[31] Y.J. Zhu *et al., Environ. Sci. Tech.,* 2001, **35**(15), 3113.
[32] T.E. Gibeau, R.K. Marcus, *J. Appl. Pol. Sci.,* 2000, **76**(6), 954.
[33] Y.K. Lee *et al., Mater. Sci. Eng. B,* 1999, **68**(2), 99.
[34] M.K. Erhardt, R.G. Nuzzo, *Langmuir,* 1999, **15**(6), 2188.
[35] Y. Zhu, P.P. Ong, *Surf. Rev. Lett.,* 2001, **8**(5), 559.
[36] C. Heinisch *et al., Appl. Surf. Sci.,* 2001, **179**(1-4), 269.
[37] P. Antoniotti *et al., Int. J. Mass Spectrom.,* 1999, **182**(3), 63.
[38] A. Klipp *et al., Chem. Vap. Depos.,* 2000, **6**(2), 63.
[39] S.M. Zemskova *et al., J. Phys. IV (Proc.),* 2000, **10**(2), 35.
[40] S. Nishiwaki *et al., J. Mat. Res.,* 1999, **14**(12), 4514.