

Współczesne metody badania składu chemicznego materiałów elektronicznych — wybrane zagadnienia

W sierpniu 1990 r. odbyła się w Wiedniu Europejska Konferencja Chemii Analitycznej EUROANALYSIS VII, organizowana przez Komitet Chemii Analitycznej Towarzystwa Chemicznego Austrii reprezentujący Europejską Federację Towarzystw Chemicznych.

Konferencja była poświęcona przede wszystkim: zastosowaniom chemii analitycznej, metodom badania składu i struktury, kontroli jakości materiałów, ocenie dokładności i precyzji metod analitycznych oraz zastosowaniom informatyki w badaniu materiałów. W ramach trzech pierwszych grup problemowych zaprezentowane zostały najnowsze osiągnięcia w zakresie analizy jakościowej i ilościowej materiałów wysokiej czystości, badania składu powierzchni, granicy faz i objętości. Omawiano zastosowanie elementów współczesnej mikroelektroniki w układach analitycznych.

Obszernie dyskutowano organizację kontroli wewnątrzlaboratoryjnej i międzylaboratoryjnej oraz otrzymywanie wzorców analitycznych.

Niniejsze opracowanie jest próbą krytycznego przeglądu i uporządkowania zagadnień związanych z badaniem składu materiałów elektronicznych. Wyboru dokonano na podstawie materiałów konferencyjnych [1], komunikatów i referatów prezentowanych podczas sympozjum oraz prac oryginalnych cytowanych przez niektórych autorów.

BADANIE SKŁADU

Terminem "badanie składu" (analiza składu) określa się stwierdzenie składu próbki analizowanej (rodzaj i ilość poszczególnych składników) często z uwzględnieniem sposobu wiązania chemicznego i struktury [2]. Badanie składu można wykonać jako analizę uśrednioną (objętościową) lub rozmieszczenia, zwaną niekiedy analizą rozkładu

Klasyczna analiza jakościowa, jako ocena w kategoriach tak - nie, obecnie bez wielkiego nakładu pracy przy zastosowaniu wzorców staje się oceną w kategoriach półilościowych. Wyniki półilościowe są to wyniki analiz, których względne odchylenie standardowe jest większe niż 0,2. W najgorszym przypadku półilościowa ocena składu objętości lub powierzchni próbki może być uporządkowana według zakresów zawartości: składniki

główne, składniki uboczne, składniki śladowe oraz poniżej granicy wykrywalności.

Niektóre prawie niedestrukcyjne metody badania składu (np. emisyjna analiza spektralna i spektrometria mas) umożliwiają uzyskanie bezpośrednio, bez wzorca, danych ilościowych dla wielu pierwiastków jednocześnie.

Ilościowe badania składu charakteryzują się na ogół względnym odchyleniem standardowym $0,01 \pm 0,1$; gdy parametr ten jest mniejszy niż $0,01$, wtedy mówi się o analizie precyzyjnej. Tak precyzyjna analiza jest możliwa prawie wyłącznie w przypadku próbki w postaci roztworu, gdyż wtedy jest spełniony warunek homogenizacji próbki. Do analiz precyzyjnych najbardziej nadają się metody kulometryczne, miareczkowe i wagowe.

Z użyciem precyzyjnych metod analizy ilościowej najczęściej oznacza się składniki główne.

W metodach pomiarowych, w których do celów analizy uśrednionej wykorzystuje się małe ilości próbek (np. mikroanaliza sondą elektronową) decydujące znaczenie dla precyzji oznaczenia ma jednorodność badanego obiektu.

W przeciwieństwie do analizy uśrednionej analiza rozmieszczenia (rozkładu) jest analizą geometrycznie zróżnicowaną, mającą sens jedynie wtedy, gdy materiał próbki jest niejednorodny. Znajduje ona wyłącznie zastosowanie do badania ciał stałych.

Analiza rozkładu ma specjalne znaczenie przy badaniu problemów z zakresu inżynierii materiałowej i technologii półprzewodników. Dostarcza wiadomości o rozmieszczeniu pierwiastków na granicy ziaren, o składzie, segregacji i o zmianach zachodzących w próbce podczas jej obróbki. W praktyce badanie rozmieszczenia polega na oznaczaniu profili stężenia na powierzchni próbki (zewnętrzne warstwy atomów łącznie z warstwami adsorpcyjnymi) oraz wyznaczaniu rozmieszczenia pierwiastków w głębszych warstwach oraz objętości.

Głębsze warstwy próbki są odsłaniane dla pomiarów rozmieszczenia za pomocą rozpylania jonów, warstwowego rozpuszczania elektrochemicznego oraz trawienia chemicznego kwasami lub związkami kompleksującymi. Dalej badanie rozmieszczenia polega na niszczącej analizie nowej warstwy powierzchniowej. Dla badania rozkładu nadają się przede wszystkim mikrometody.

W tablicy zgromadzono często stosowane metody badania składu materiałów elektro- nicznych. Szczegółowe parametry tych metod nie są przedmiotem niniejszego opracowania.

W uzupełnieniu do prezentowanej tablicy należy dodać, że metody badania składu zostały uszeregowane od niedestrukcyjnych poprzez prawie niedestrukcyjne, aż do metod wymagających roztwarzania i obróbki chemicznej próbki.

Bardzo rzadko do tej pory stosowaną metodą badania składu materiałów półprzewodni- kowych jest spektroskopia Mössbauera. Trzeba zwrócić uwagę, że jeżeli zachodzi po- trzeba określenia stopnia utlenienia oznaczanego pierwiastka to jest to metoda optymalna.

Używane w tablicy określenia: spektrometria emisyjna (ES) i spektrometria mas (MS) dotyczą metod z różnorodnymi źródłami wzbudzenia próbki; odpowiednio z: iskrowym źród- łem wzbudzenia, łukiem prądu stałego i zmiennego, plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP), plazmą mikrofalową (MIP), jonizacją laserową (LAM), jarzeniowym (GD), iskrowym (SS) i plazmowym (ICP) źródłem wzbudzenia.

Wybrane metody badania składu materiałów elektronicznych¹⁾

Jakościowa analiza objętościowa (uśredniona)	Ilościowa analiza objętościowa (uśredniona)	Jakościowa i ilościowa analiza rozmieszczenia (rozkładu)
Spektrometria fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rtg (XPS)		
Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS)		
Spektrometria elektronów Augera (AES)		
Fluorescencja rtg (XRF), sonda elektronowa, $z > 10$		
Spektrometria elektronów do celów analizy chemicznej (ESCA)		Mikroskopia elektronowa skaningowa (SEM)
Spektroskopia Mössbauera		Mikroskopia elektronowa transmisyjna (TEM)
Analiza chemiczna (CA)	Analiza aktywacyjna neutronowa (NAA)	Autoradiografia
Spektrometria atomowa emisyjna (AES)		Jonografia
Spektrometria mas (MS) ciał stałych		Laserowa mikroanaliza spektralna (LMA) (analiza z zastosowaniem sondy laserowej)
Spektrometria emisyjna (ES)		
	Spektrometria atomowa absorpcyjna (AAS)	
	Elektrochemia Spektrofotometria Metody miareczkowe i wagowe	
1) Nazwy i skróty według [5].		

Wymieniona w tablicy analiza aktywacyjna jest w przypadku badania materiałów elektronicznych (np. krzemu półprzewodnikowego) analizą aktywacyjno-neutronową. Polega ona na wytworzeniu w próbce badanej izotopów promieniotwórczych (aktywacji wiązką neutronów o określonej energii) i pomiarze promieniowania jądrowego otrzymanych produktów. Do pomiaru promieniowania jądrowego zazwyczaj jest stosowana spektrometria gamma, ponieważ energia kwantów γ jest charakterystyczna dla rodzaju powstałych nuklidów, a ich intensywność jest proporcjonalna do liczby tych nuklidów.

Oznaczenia metodą aktywacji neutronowej wykonuje się napromieniając wzorce równocześnie z próbką. Spektrometria gamma (detektory półprzewodnikowe w połączeniu z wielokanałowym analizatorem amplitudy) pozwala na niedestrukcyjne badanie próbki. Za pomocą analizy aktywacyjnej można oznaczać wszystkie pierwiastki.

Coraz częściej w jakościowej i ilościowej analizie rozkładu znajduje zastosowanie jonografia. Jest to jedna z dyfrakcyjnych metod pomiaru wykorzystująca zjawisko wstecznego rozproszenia jonów [3] (penetracja próbki na głębokość ok. 20 μm).

Autoradiografia, polegająca na uzyskiwaniu obrazu obiektu w emulsji fotograficznej (jądrowej) pod wpływem zawartych w nim substancji promieniotwórczych, jest oparta na

tych samych zasadach fizycznych co analiza aktywacyjna. Różnica polega przede wszystkim na tym, że z emulsją jądrową oddziałują głównie cząsteczki alfa i beta, a nie gamma. Metoda jest stosowana do oceny górnych położań atomów i warstwy adsorpcyjnej. Ma charakter ilościowy [4].

ZASTOSOWANIE METOD BADANIA SKŁADU

Metody analizy śladowej w przemyśle elektronicznym dotyczą materiałów półprzewodnikowych (Si, GaAs, InP itp.), substratów do otrzymywania materiałów półprzewodnikowych (metale wysokiej czystości, związki metaloorganiczne dla epitaksji), szklów i ceramiki oraz materiałów nadprzewodzących i cienkich warstw otrzymanych techniką MOCVD.

Przykłady analizy ważniejszych materiałów wysokiej czystości zostaną zaprezentowane w postaci krótkiego przeglądu wystąpień konferencyjnych.

KRZEM PÓLPRZEWODNIKOWY

Przedstawiono aktualne osiągnięcia w badaniach krzemu półprzewodnikowego metodą spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS). Za pomocą SIMS wysokiej rozdzielczości oznaczano B, P, As i Sb z granicą wykrywalności odpowiednio 1×10^{15} atom \cdot cm $^{-3}$ (dla B i P), 1×10^{14} atom \cdot cm $^{-3}$ i 4×10^{13} atom \cdot cm $^{-3}$ [6]. Uzyskano typową dla użytej metody oznaczania dokładność wyników $\pm 25\%$. Wykorzystywano sygnały Si $^{-}$, P $^{-}$, BSi $^{-}$, AsSi $^{-}$ i SbSi $^{-}$. Omówiono analizę ilościową tlenu w krzemie Czochevskiego metodami transformacji Fouriera widma w podczerwieni (FTIR) i Inert-Gas Fusion Analysis (IGFA) [7].

Hideo Saisho ze współpracownikami [1] zaprezentował badania prowadzące do uzyskania dokładnej metody oznaczania As, Ge, Sb, Fe, Cr, Cu i Ni w krzemie. Autorzy zbadali wiele sposobów przeprowadzania próbki do roztworu m.in. z użyciem mieszanin: HF-HNO $_3$, HF-HNO $_3$ -H $_2$ SO $_4$, NaOH i Na $_2$ CO $_3$. Wymienione wcześniej zanieczyszczenia śladowe oznaczano w roztworze próbki metodami AAS i ICP-AES. Porównywano efektywność oznaczania domieszek metodami AAS i ICP-MS po rozpuszczeniu krzemu w mieszaninie HF-HNO $_3$. Metoda ICP-MS okazała się wielokrotnie lepsza (uzyskano wykrywalność ppb dla próbki 1 g). Dokładność opracowanych metod wyznaczano na podstawie wyników analizy metodą NAA.

Alexeyev [1] przedstawił mikroanalizę sondą elektronową jako niedestrukcyjną, ilościową metodę oznaczania implantowanych jonów. Dla porównania autor zastosował inne metody: Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) dla As, AES dla P i SIMS dla oznaczania arsenu.

ARSENEK GALU

Lanza i Rossi [1] podjęli próbę zbadania odchyień od składu stechiometrycznego kryształów GaAs w oparciu o bardzo dokładną, kulometryczną metodę oznaczania arsenu [8]. Podczas konwencjonalnej procedury rozpuszczania próbki z użyciem kwasów solnego i azotowego arsen utlenia się do As(V). Metoda kulometryczna polega na pomiarze ilości ładunku mierzzonego podczas redukcji arsenu za pomocą SO $_2$ w naczynku kulometrycznym w atmosferze gazu obojętnego.

Venzago ze współpracownikami zaprezentowali analizę półizolacyjnego GaAs oraz galu i arsenu spektrometrią mas ze wzbudzeniem iskrowym o częstotliwości radiowej (RF-SSMS). Autorzy zastosowali podwójnie ogniskujący spektrometr mas z detekcją na płycie z emulcją jonoczułą.

Yoshikazu Kikuta i Janett Holger [1] poruszyli bardzo ważny problem wyznaczania względnych współczynników czułości (Relative Sensitivity Factors - RSF) dla materiałów grupy III-V. RSF są niezbędnym parametrem do obliczania wyników analizy śladowej metodami spektrometrii mas.

ZWIĄZKI METALOORGANICZNE DLA EPITAKSJI

Analiza związków metaloorganicznych dla epitaksji dzieli się na dwie zasadnicze części: identyfikację i oznaczanie ilościowe zanieczyszczeń metaloorganicznych (nieporządkanych w procesie epitaksji) oraz oznaczanie zanieczyszczeń nieorganicznych. Zanieczyszczenia metaloorganiczne najczęściej są identyfikowane metodami chromatografii gazowej i spektrometrii mas [9]. Do oznaczania mikroilości zanieczyszczeń nieorganicznych są stosowane różnorodne metody instrumentalne: emisyjna analiza spektralna, spektrofotometria i fluorymetria. Analiza spektralna jest wykonywana w dwóch wariantach - ze wstępną hydrolizą badanego związku metaloorganicznego lub ekstrakcyjnym wydzieleniem zanieczyszczeń śladowych. Na przykład chemiczno-spektralna metoda analizy związków galu polega na wstępnej hydrolizie, a następnie ekstrakcji głównego składnika w postaci metalokwasu $HGaCl_4$. Pozostałą po ekstrakcji fazę wodną odparowuje się na kolektorze grafitowym i oznacza ślady metodą spektrografii emisyjnej [9].

W ramach EUROANALYSIS VII została zaprezentowana oryginalna metoda oznaczania zanieczyszczeń śladowych nieorganicznych w różnorodnych związkach metaloorganicznych używanych w epitaksji z fazy gazowej, oparta na wstępnej pirolizie substancji bezpośrednio po syntezie. Produkty pirolitycznego rozkładu są osadzone na specjalnie przygotowanym kolektorze grafitowym, który stanowi następnie elektrody w spektrometrii mas ze wzbudzeniem iskrowym [10, 11].

METALE WYSOKIEJ CZYSTOŚCI

Umówiono wybrane zagadnienia analizy aluminium metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF) [12]. Metodą XRF można oznaczać pierwiastki od liczby atomowej $z \approx 11$. Autorzy opracowania przebadali 140 próbek glinu na zawartość 19 pierwiastków śladowych. Analizy prowadzono metodą z dyspersją długości fali. Do kalibracji przyrządu zostały użyte międzynarodowe wzorce glinu.

Karandashev ze współpracownikami przedstawił aktywacyjno-neutronową analizę indu wysokiej czystości [1]. Badania wykonywano sposobem destrukcyjnym ze wstępnym oddzieleniem matrycy indowej metodą chromatografii ekstrakcyjnej.

W związku z tematyką dotyczącą metali wysokiej czystości oraz ich stopów Biuro Materiałów Odniesienia Wspólnoty Europejskiej (Griepink i inni) zaprezentowało wyniki uzyskane podczas otrzymywania wzorców cynku, jego stopów z glinem i miedzią oraz miedzi katodowej.

SZKLIWA I CERAMIKA

Przedstawiono zastosowanie metod optycznych (metodę elektronowego spinowego rezonansu i FTIR) do badania szkielek fosforowych zawierających Cu, Fe, Ru, Ti [13-15].

Josepovits, Reti i Perczel prezentowali badania struktur typu "sandwich": szkło (Ta)Ni, szkło (Ni)Ta, szkło (Ta)Cu z użyciem metod AES i SIMS.

Lebrusent [1] przedstawił kompletny sposób wykonania analizy bardzo czystego azotku boru (używanego jako materiał ogniotrwały w atmosferze redukującej). Autor zaproponował sposób przeprowadzania próbek do roztworu i algorytm postępowania przy wyborze linii analitycznych, korekcji tła oraz kalibracji dla oznaczania 18 pierwiastków metodą ICP-AES.

Reeve [1] przeprowadził bilans masowy dla analizy ceramiki ogniotrwałej. Zastosował metodę kulometryczną do oznaczania węgla i węgla krzemu, AAS - do oznaczania całkowitej krzemionki, glinu, wapnia i magnezu. Żelazo i tytan oznaczał z użyciem spektrofotometrii UV, bor - alkaometrycznie po stopieniu próbki. Do rozpuszczania próbek ceramiki Reeve zastosował komorę mikrofalową zamiast aparatu ciśnieniowego.

MATERIAŁY NADPRZEWODZĄCE

Yudelevich i współpracownicy [1] przedstawili wiele metod oznaczania składników głównych w $YBa_2Cu_3O_x$, Bi-Ca-Cu-Sr-O i Ca-Cu-Pb-Sr-Tl-O z użyciem ICP-AES, spektrometrii atomowej absorpcyjnej oraz spektrofotometrii. Omówili oznaczanie tlenu w materiałach na bazie ceramiki Y, Bi i Pb.

Engstom, Ivanov i Lodding [1] zastosowali spektrometrię mas jonów wtórnych do badania tlenkowych warstw nadprzewodzących Bi-Sr-Ca-Cu. Granica wykrywalności sub-ppm oraz morfologiczna rozdzielczość ok. 0,1 μm umożliwiły badania stechiometrii materiałów tlenkowych i rozkładu zanieczyszczeń. Stechiometrię nadprzewodnika $YBa_2Cu_3O_x$ badali również Lanza i Rossi. Wyznaczali oni zawartość tlenu w materiale na podstawie stosunku zawartości miedzi na różnych stopniach utlenienia. Do oznaczania stężenia miedzi na różnych stopniach utlenienia została zastosowana powszechnie znana metoda miareczkowania jodometrycznego (z potencjometryczną detekcją punktu końcowego miareczkowania).

W ramach sesji poświęconej analizie lokalnej i powierzchniowej przedstawiono badania materiałów tlenkowych: Y_2O_3 , CuO i BaO [16, 17].

ANALIZA CIENKICH WARSTW

Prezentowane w ramach EUROANALYSIS VII prace z zakresu analizy cienkich warstw i powierzchni granicy faz dotyczyły w mniejszym stopniu omawiania nowych metod, a w większym stopniu porównania metod. Wszystkie wystąpienia koncentrowały się na badaniu parametrów mających bezpośredni wpływ na właściwości warstw: składu chemicznego powierzchni i granicy faz, mikrostruktury i rozkładu defektów, domieszek i zanieczyszczeń. Należy zwrócić szczególną uwagę na pracę Wernera i Torrisiego [18], w której zostały podane główne cechy charakterystyczne, zalety i wady powszechnie stosowanych w świecie

metod analizy cienkich warstw. W opracowaniu tym ilustrowano typowymi przykładami metody: ESCA, AES, SIMS, RBS, SEM, TEM. Omówiono również stosunkowo nowe metody analityczne np. Scanning Acoustic Microscopy (SCAM). Autorzy szczególnie dużo miejsca poświęcili zastosowaniu metody ESCA w technologii przemysłu półprzewodnikowego.

Cerezo i współpracownicy zaprezentowali mikroanalizę pozwalającą na określenie rodzaju atomu lub jonu na powierzchni, jak też miejsca, w którym znajduje się wykryta cząstka. Mikroanaliza nosi nazwę Position Sensitive Atom Probe (PoSAP). Wynik analizy tą metodą jest uzyskiwany w postaci barwnej mapy powierzchni próbki [19-21].

W analizie cienkich warstw substancji stałych oraz powierzchni ciał stałych duże znaczenie ma spektroskopia w podczerwieni. Warstwy epitaksjalne związków III-V - tak jak i cienkie warstwy metaliczne (Ag) i tlenkowe (tlenki bizmutu) - można badać na podstawie ich widm w podczerwieni [22]. Interpretacja widm IR pozwala także na badanie epitaksjalnych warstw krzemu [23, 24]. Trebbia i Ugarte przedstawili zastosowanie mikroskopii elektronowej m.in. do badania kontaktów z tlenku krzemu [1].

Omawiano zastosowanie spektrofotometrii fotoelektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) do badania cienkich warstw $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [25] oraz zastosowanie skaningowego mikroskopu tunelowego do badania powierzchni metali i półprzewodników.

TECHNOLOGIA PÓŁPRZEWODNIKÓW A UKŁADY ANALITYCZNE

Potencjometryczne, chemiczne czujniki pomiarowe opracowywane na bazie elementów półprzewodnikowych stają się obecnie uniwersalnym narzędziem chemii analitycznej w ochronie środowiska, monitoringu procesów technologicznych (analizie procesowej), chemii klinicznej i fizjologii. Historia stałokrystalicznych chemicznych czujników pomiarowych MOSFET rozpoczyna się od eksperymentów Bergvelda w 1970 roku. Pungor i Vlasov [1] dzielą te przyrządy pomiarowe w zależności od wykrywanej substancji na: elektrody jonoselektywne wykorzystujące efekty tranzystorowe - ISFET, przyrządy czułe na substancje gazowe - GASFET oraz czujniki pomiarowe biologiczne - BIOFET. Jonoczułe membrany można uzyskać w różnorodny sposób (np. metodą implantacji jonów), lecz niezależnie od sposobu otrzymania membrany CHEMFET generacja potencjału odbywa się na granicy faz dielektryk - elektrolit.

Zaprezentowano liczne zastosowania czujników: czujnik na kadm z materiałem ceramicznym z cienką warstwą Si_3N_4 (Jegle i współprac. [1]), amperometryczny czujnik glukozy (Palmisano i inni [1]), fosforymetryczny czujnik do oznaczania glinu [26, 27], optyczny-fotometryczny czujnik do oznaczania metali w wodzie [28, 29].

Oprócz wspomnianych wyżej czujników w czasie trwania konferencji były omawiane również mierniki elektrochemiczne [30] oraz szeroko stosowane w chromatografii gazowej detektory piezoelektryczne (Krawczyński vel Krawczyk, Trojanowicz [1]). Zwrócono również uwagę na badania materiałów do wytwarzania czujników półprzewodnikowych. Metodę EPR wykorzystano do badania paramagnetycznych defektów w tlenkach półprzewodnikowych używanych do produkcji czujników chemicznych (Morazzoni i współpracownicy [1]).

PODSUMOWANIE

Badanie składu materiałów, jeszcze do niedawna uprawiane wyłącznie jako chemia analityczna i w znacznym stopniu utożsamiane z postępowaniem charakterystycznym dla pracy chemika, rozwinęło się szybko dzięki nowym elektronicznym technikom pomiarowym. Do wzrostu znaczenia badań analitycznych przyczynił się rozwój przemysłu półprzewodnikowego oraz nowoczesna inżynieria materiałowa.

Rozległość materiału prezentowanego w ramach EUROANALYSIS VII z jednej strony, a ograniczona objętość niniejszego opracowania z drugiej, spowodowała konieczność wprowadzenia skrótów przy przedstawianiu poszczególnych zagadnień analitycznych. Zamierzeniem autora było tylko systematyczne uporządkowanie dyskusji dotyczącej charakterystyki materiałów półprzewodnikowych. Została podjęta próba wprowadzenia polskiego nazewnictwa metod analitycznych (na podstawie zaleceń redakcji czasopisma "Chemia Analityczna"). Znajdujące się w tekście odsyłacze do szczegółowych i obszerniejszych opracowań będą pomocą łączącą niniejszy przegląd z odpowiednimi monografiami.

BIBLIOGRAFIA

1. Rizzi A., Sontag G.: Book of Abstracts, European Conference on Analytical Chemistry EUROANALYSIS VII, 26-31.08.1990, vol. 1-2, Vienna, Austria
2. Danzer K., Than E., Molch D.: Analytik, Systematischer Überblick, Akademische Verlagsgesellschaft Geest, Leipzig 1976
3. Krivan V.: Z. Anal. Chem., 1972, 262, 1
4. Fischer H.A., Werner G.: Autoradiographie, Berlin 1971
5. Komunikaty redakcji Chem. Anal., 1989, 34, 159
6. Stingeder G., Piplits K., Gara S., Grasserbauer M., Budil M., Potzl H.: Anal.Chem., 1989, 61, 412
7. Stingeder G., Gara S., Pahlke S., Schwenk H., Guerrero E., Grasserbauer M.: Z. Anal. Chem., 1989, 333, 576
8. Kuramoto K., Sato T., Ishida K.: J. Electrochem. Soc., 1987, 134, 1286
9. Efremov A.A., Fedorov V.A., Grinberg E.E.: Vys. Vesth, 1988, 3, 5
10. Kalinowski K.: Book of Abstracts, European Conference on Analytical Chemistry EUROANALYSIS VII, vol. 1, Abstr. No. B2, P-Mo-68, 26-31.08. 1990, Vienna, Austria
11. Kalinowski K., Starowieyski K., Chwojnowski A.: Analusis (publikacja w przygotowaniu)
12. Foret F.R., Sokolowski J.: Spectrosc. Int., 1990, 2, 34
13. Pizzini S., Narducci D., Daverio D., Mari C.M., Morazzoni F., Gervasini A.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1987, I, 83, 705
14. Narducci D., Mari C.M., Pizzini S., Morazzoni F.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1987, I, 83, 3587
15. Narducci D., Lucca M., Morazzoni F., Scotti R.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1989, I, 85, 4099

16. Venkatesan T.: Appl. Phys. Lett., 1988, 53, 1431
17. Giardini A.: Int. J. Mass. Spectrom., Ion Processes, 1990, 9, 319
18. Werner H. W., Torrissi A.: Fresenius' J. Anal. Chem., 1990, 337, 594
19. Smith G.D.W., Cerezo A.: Int. Patent Appl., PCT/GB86/00437
20. Cerezo A., Godfrey T.J., Smith G.D.W.: Rev. Sci. Instrum., 1988, 59, 862
21. Cerezo A., Godfrey T.J., Hetherington M.G., Hoyle R.M., Liddle J.A., Smith G.W.D., Worrall G.M.: J. Microscopy, 1989, 154, 215
22. Grosse P., Harbecke B., Heinz B., Jantz W., Maier M.: Appl. Phys. A, 1990, 50, 7
23. Grosse P.: Trends in Analytical Chemistry, 1989, 8, 222
24. Erley W., Sander D.: J. Vac. Sci. Technol., A, 1989, 7, 2238
25. Nefedov V.I., Sokolov A.N., Tyzykhov M.A., Oleinikov N.N., Yeremina Ye.A., Kolotyrykina M.A.: J. Electron Spectrosc. Relet. Phenom., 1989, 49, 47
26. Seitz W.R.: CRC Critical Reviews in Anal. Chem., 1988, 19, 135
27. Fernandez R., Diaz M.E., Sanz Madel A.: Anal. Chim. Acta, 1988, 212, 235
28. Trutneva L.M., Shvoeva O.P., Savvin S.B.: Zh. Anal. Khim., 1989, 44, 1804
29. Shvoeva O.P., Trutneva L.M., Savvin S.B.: Zh. Anal. Khim., 1989, 44, 2084
30. Mari C.M., Behgi M., Pizzini S., Faltmier J.: Sensors and Actuators, B, 1990, 2, 51