

ESTUDIO DE SUPERFICIES POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Juan Dávalos*, Ramón Gancedo*, Mercedes Gracia* y José Francisco Marco*

INTRODUCCION

La espectroscopía Mössbauer está basada en el Efecto Mössbauer, que consiste en la emisión y absorción resonante de rayos gamma por núcleos atómicos sin pérdida de energía por retroceso.

El Efecto Mössbauer sólo puede observarse en sólidos, una explicación simple y clásica del fenómeno puede ser esta: cuando un átomo emisor o absorbente está firmemente anclado en el sólido, la masa que tiene que retroceder es la de todo el sólido, de modo que la energía perdida se hace nula. Realmente este fenómeno ocurre cuando bajo condiciones bastante estrictas se logra evitar la pérdida energética por excitación fonónica [1].

Aun cuando el Efecto Mössbauer ha sido observado en unas 109 transiciones nucleares de 89 isótopos pertenecientes a 45 elementos diferentes [2], a efectos prácticos, fundamentalmente limitados por la energía involucrada, abundancia isotópica, y período de semidesintegración, solamente unos pocos tienen interés práctico en lo que al estudio de superficies se refiere (^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu , ^{121}Sb , ^{125}Te). La transición de ^{57}Fe es la más indicada de todas las posibles y además al ser el hierro un elemento de transición de complicada química,

* Instituto de Química Física "Rocasolano", Serrano 119, MADRID.

muy abundante y de gran interés tecnológico, no es extraño que la inmensa mayoría de la investigación empleando esta espectroscopía se haya realizado con ^{57}Fe [3]. Por ello, de ahora en adelante todo lo que se diga tendrá que ver exclusivamente con hierro.

Un espectro Mössbauer puede dar información química y estructural contenida esencialmente en tres parámetros, conocidos como parámetros *hiperfinos*, o parámetros Mössbauer: 1 el *desplazamiento isomérico* (*Isomer shift*) que se puede relacionar con el estado de oxidación y número de coordinación del átomo Mössbauer; 2 el *desdoblamiento cuadrupolar* se relaciona con el entorno atómico, fundamentalmente, coordinación, simetría y distorsión de la misma; 3 el *campo magnético hiperfino* que puede dar cuenta de las interacciones magnéticas en el sólido. La variación de todos o alguno de los parámetros hiperfinos con variables externas tales como presión, temperatura, campos magnéticos suele dar información ciertamente relevante sobre el sólido que alberga el núcleo absorbente. Habida cuenta que cada compuesto exhibe un conjunto característico de parámetros esta técnica permite usar el procedimiento de “huella digital” para la identificación y cuantificación de compuestos férricos en una mezcla.

La espectroscopía Mössbauer tiene una serie de peculiaridades que la convierten en una poderosa herramienta en muchos campos de investigación.

Entre sus principales ventajas se pueden enumerar:

- es una técnica no destructiva.
- tiene una selectividad del 100% para el elemento en cuestión (Fe) sin interferencia alguna de otros elementos. Ello permite utilizar el Fe como sustituyente convirtiéndolo así en un elemento “sonda”.
- se pueden estudiar tanto materiales cristalinos como amorfos.
- permite hacer estudios “in situ”.

Sin embargo tiene severas limitaciones, entre las que destacan:

- sólo es aplicable a muy pocos elementos.
- sensibilidad muy escasa (alrededor del 1%).
- toma de espectros demasiado lenta.

Las medidas con esta técnica pueden hacerse en dos modalidades, transmisión (absorción) y retrodispersión (reemisión).

La radiación retrodispersada tiene dos componentes bien diferenciadas, una primera, *resonante*, consistente en radiación reemitida por relajación de un estado excitado generado como consecuencia de un proceso de absorción resonante y constituida fundamentalmente por Rayos γ , Rayos-X fluorescentes, y electrones de conversión y Auger); y una segunda, *no resonante*, debida a las interacciones fotoeléctrica y Compton de la radiación incidente con la muestra, constituida por electrones, y fotones Compton. Toda esta radiación se atenúa y/o degrada a su paso desde el interior del sólido hacia la superficie. La atenuación es función de la naturaleza de la radiación, de su energía, y profundidad y naturaleza del material atravesado. Así pues la detección de un determinado tipo de radiación y su análisis puede proporcionar información de una zona del sólido inmediata a la superficie.

Esta parte tiene por objeto hacer una revisión sobre la metodología utilizada por los espectroscopistas Mössbauer en el estudio de problemas relacionados con las superficies de sólidos.

METODOLOGIA

Cualquier técnica que se pretenda usar para el estudio de una superficie ha necesariamente de minimizar la contribución del resto del sólido.

Desde un punto de vista metodológico esto se puede conseguir con la Espectroscopía Mössbauer por dos vías de actuación:

Experimentos de transmisión en condiciones muy especiales, espectroscopía Mössbauer de Electrones de Conversión (CEMS).

Estudios por transmisión

La espectroscopía Mössbauer de transmisión ha de ser clasificada necesariamente como una técnica para el estudio de materiales en todo su volumen y no precisamente de la superficie de los mismos. No obstante, se puede obtener en la mayoría de los casos información de la superficie cuando se estudian películas muy finas, o partículas muy pequeñas [4]. En el caso del estudio de películas delgadas, éstas deben estar situadas sobre un soporte transparente a la radiación Mössbauer, tal como una lámina de grafito o una oblea de silicio. Estudiar partículas pequeñas ha sido útil en varios campos, especialmente en el de la Catálisis [4], mientras que un buen ejemplo del estudio de películas

finas ha sido el éxito alcanzado con esta metodología en la elucidación de la composición de capas pasivantes formadas sobre el hierro [5,7].

CEMS. Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy

CEMS es el acrónimo correspondiente a *Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy*. Cuando un núcleo se lleva a uno de sus estados excitados por la absorción de un fotón γ puede relajarse bien por un proceso fluorescente, radiante, mediante la reemisión de un fotón de la misma energía, o bien puede hacerlo mediante un proceso no radiante, mediante la expulsión de un electrón cortical, uno de los dos *Is* sería el candidato más probable, de modo que la energía de este estado excitado nuclear se gasta en aportar la energía de ligadura y la sobrante la toma el electrón expulsado como energía cinética. Este proceso se conoce como de *conversión interna*. Tal proceso es mucho más probable que el fluorescente para los estados excitados de átomos ligeros. La relación de ambas posibilidades se conoce como factor de conversión α . En el caso del ^{57}Fe $\alpha=0.9$, siendo por tanto la generación de electrones de conversión unas 9 veces más probable que la reemisión del fotón γ de 14.3 keV.

En la figura 1 se muestra el esquema de desexcitación del ^{57}Fe , donde se muestra que, como consecuencia de la emisión de un electrón de conversión, se genera un estado electrónico excitado, cuya desexcitación, a su vez, da lugar a una cascada de procesos radiantes y no radiantes, como rayos X y electrones Auger. Toda aquella radiación (fotones o electrones) cuya génesis proceda de la desexcitación de un estado nuclear excitado por un fotón “Mössbauer”, se las clasifica como *resonantes*, mientras que todas aquellas otras, cuya génesis se deba a procesos “normales” de interacción de fotones γ con la materia tales como fotones y electrones Compton, y fotoelectrones, se las clasifica como *no resonantes*. Así pues, el registro de cualquiera de estas radiaciones resonantes retrodispersadas por un absorbente Mössbauer en función de la velocidad de la fuente proporciona un espectro Mössbauer del absorbente.

Ahora bien, la distancia que esta radiación retrodispersada puede recorrer a través del absorbente hasta emerger a la superficie, depende de la naturaleza del absorbente y de la radiación (fotones o electrones), así como de su energía. La selección del tipo de partícula y de su energía permite, en principio, determinar la zona que contribuye a la generación del espectro registrado, esto es, hasta qué profundidad desde la superficie se está espectrografiando.

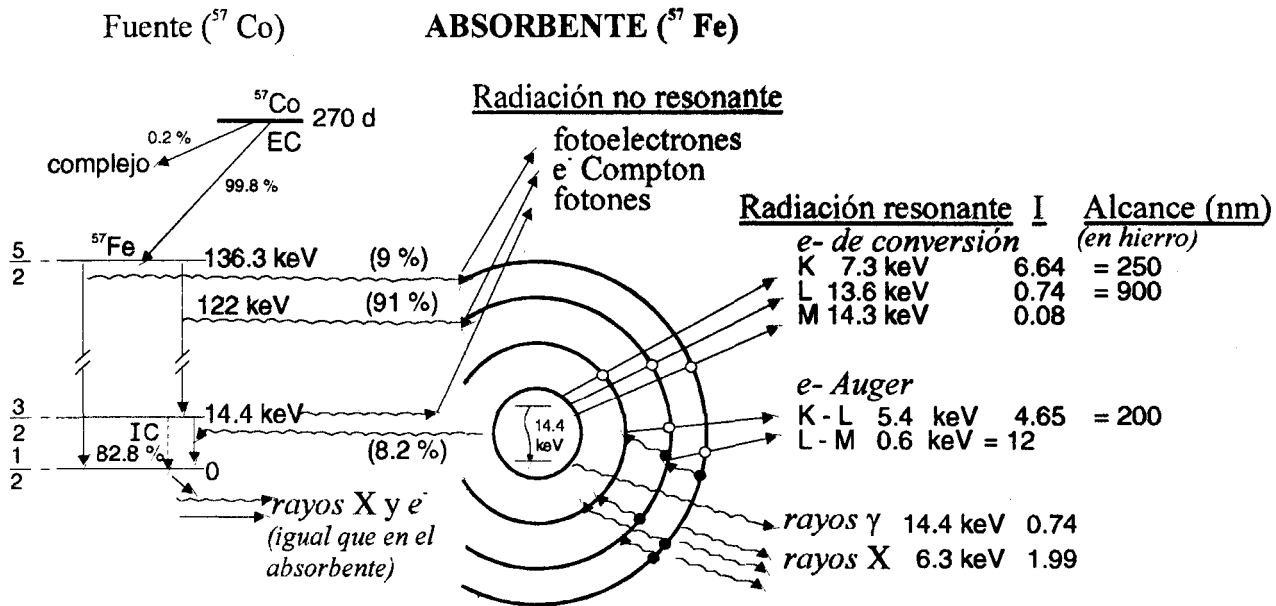


Figura 1. Esquema de desintegración del ^{57}Co (fuente) y de desexcitación del ^{57}Fe (absorbente). Las intensidades están calculadas en el supuesto de 100 núcleos de ^{57}Co desintegrados y 8,2 fotones γ de 14.4 keV absorbidos resonantemente.

El alcance de los electrones con energías del orden de los keV's en un sólido es muy corto, por tanto, la información obtenida con los espectros Mössbauer registrados a partir de electrones ha de estar limitada a las in-mediaciones de la superficie.

Como la CEMS, después de todo, es una espectroscopía de electrones, participa de ventajas y desventajas de este tipo de técnicas. Entre las ventajas más notables se pueden enumerar las siguientes:

- los electrones pierden muy rápidamente su energía, y por tanto, los que logran salir del sólido provienen de la “zona más próxima” a la superficie.
- los electrones resultan bastante fáciles de detectar y es posible analizar su energía.
- es muy fácil detectar electrones en presencia de fotones sin la interfe-rencia de éstos.
- es posible calcular la profundidad de escape para electrones en función de su ángulo de salida y de su energía.

Por otra parte, entre los inconvenientes a considerar se pueden enumerar los siguientes:

- los electrones describen trayectorias zizagueantes a su paso por la materia.
- para su detección es obligado usar contadores sin ventana.
- electrones generados por procesos colaterales pueden enmascarar los correspondientes a la señal.

Existen varias revisiones sobre CEMS [8-13]. Una muy ilustrativa es la de Tatarchuck y Dumesic [11] en la que se presentan las bases físicas de la técnica. El propio autor de estos apuntes participa en otra, donde se insiste en los aspectos metodológicos de la misma [13].

La CEMS puede acometerse de dos modos diferentes, dando a su vez origen a dos técnicas conocidas como ICEMS y DCEMS. La I del acrónimo atiende a *integral* y la D a *depth-selective*. Como es sabido, en el primer caso se pretende detectar todos los electrones retrodispersados por el absorbente, mientras que en DCEMS se trata de detectar sólo aquellos electrones, que caen en un muy pequeño y determinado rango de energía. Es importante resaltar, que el dispositivo experimental para cada una de ambas técnicas es comple-tamente diferente.

ICEMS. Integral Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy

El detectar todos los electrones emergentes, cualquiera que sea su energía, presupone serias implicaciones:

1. Su energía cinética se sitúa en un amplio intervalo, cuyo límite más bajo se acercará virtualmente a cero, y corresponderá a los electrones que se generan "lejos" de la superficie. EL límite superior, tampoco muy bien definido, engloba por una parte electrones Auger de muy diferentes energías y electrones de conversión (casi todos de 7.3 keV) teniendo ambos grupos gran probabilidad de haber sido generados en el mismo borde de la superficie, al no haber sufrido merma energética mensurable. Por otra parte, tendremos también electrones no resonantes, generados por efecto fotoeléctrico y efecto Compton debido a la interacción de la radiación γ proveniente de la fuente (no sólo los Mössbauer de 14.4 keV sino los de 122 y 136.3 keV producidos en la desintegración del ^{57}Co). Estos electrones no resonantes deterioran la relación señal/ruido, y su formación se incrementa si el absorbente contiene átomos pesados, ya que la probabilidad de las interacciones fotoeléctrico y Compton aumentan proporcionalmente con Z y Z^5 , respectivamente.

2. El espesor de la capa analizada por ICEMS viene dado por el alcance de los electrones de conversión-K, estimado en unos 3000 Å.

3. Esta técnica permite obtener espectros de Fe a concentraciones tan bajas como 10^{14} átomos de $^{57}\text{Fe}/\text{cm}^2$ en condiciones favorables (constituyentes del absorbente de bajo Z).

Debido a la escasa energía de los electrones involucrados es imprescindible el uso de detectores sin ventana. Tres son los tipos que se vienen usando corrientemente: proporcionales [8,14], contadores de avalancha de placas paralelas (PPAC) [15,16] y multiplicadores de electrones [17,18].

Los contadores proporcionales de flujo, con ánodos de dos o tres hilos, emplean usualmente como gas de contaje mezclas de He - CH_4 , difíciles de conseguir en algunas localidades. Esta servidumbre se puede evitar empleando contadores de avalancha, que funcionan con vapor de acetona (propanona) como gas de contaje, aunque su utilización implica la determinación experimental de unas condiciones de trabajo, mucho más estrictas que las necesarias para operar los proporcionales. En los PPAC el voltaje de operación tiene que determinarse muy cuidadosamente para cada presión de acetona (40-

80 Torr). El llenado de un contador a una presión determinada y precisa no es muy simple, lo usual es llenar el detector a una presión que se mide con escasa precisión, y a continuación se fija el voltaje de operación observando los pulsos entregados por el PA en un osciloscopio. Por otra parte, con contadores proporcionales puede conseguirse alguna resolución en energía, lo que puede traducirse en alguna resolución en la profundidad de análisis [19,20]. Se han descrito contadores proporcionales, que en condiciones de operación muy estrictas, pueden funcionar hasta temperaturas tan bajas como 10 K , para ello es necesario prescindir del gas de extinción (“quencher”), es decir, funcionan con He puro [21,23]. Para trabajar a bajas temperaturas la opción más aconsejable es la de los multiplicadores de electrones (channeltrones y channelplates) [24]. Con estos detectores se puede lograr, además, una cierta discriminación en la energía de los electrones mediante la aplicación de un potencial del detector frente a la muestra [25].

La parte sensible de los channelplates puede fabricarse de dimensiones mucho mayores que la de los channeltrones, ventaja que puede verse contrarrestada por un nivel de ruido mayor, “ruidosos”.

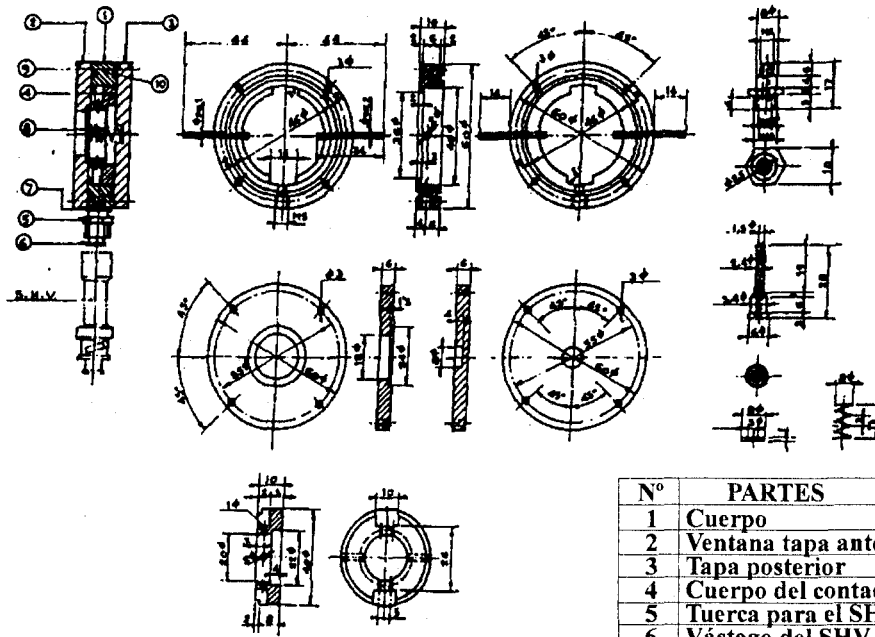
En las figuras 2 y 3 se incluyen croquis para la construcción de un contador proporcional de flujo y un PPAC, respectivamente.

La técnica ICEMS ha sido usada con notable éxito en varios campos de investigación tales como, películas finas [26], films Langmuir-Blodgett [27-29], electroquímica [30-31], corrosión [7,32], adhesión [33], implantación iónica [12], y modificación superficial [34].

En las figuras 4 y 5 se muestran ejemplos en los que se puede ver claramente las diferencias entre la superficie y el interior de distintas muestras [35].

DCEMS. Depth-selective Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy

El acrónimo DCEMS responde a *Depth-selective Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy*. Esta técnica se basa, como ya se apuntó antes, en registrar el espectro utilizando sólo para ello los electrones que emergen del sólido con una energía dada [9-11]. Esta técnica permite en cierto grado obtener información tomográfica si se seleccionan con buena resolución (1-3%) energética los electrones. La resolución tomográfica se puede estimar teóricamente relacionándola con las funciones de peso, $T_E \theta_{(x)}$, que corresponden a la probabilidad de que un electron generado a la profundidad x, alcance



N°	PARTES	MATERIAL
1	Cuerpo	Al
2	Ventana tapa anterior	Al
3	Tapa posterior	Al
4	Cuerpo del contador	P.T.F.
5	Tuerca para el SHV .tor	Al
6	Vástago del SHV shaft	P.T.F.
7	Arandela	P.T.F.
8	Resorte	
9	Tornillo's	
10	Junta tórica	VITOM

Figura 2. Croquis para la construcción de un detector proporcional de flujo.

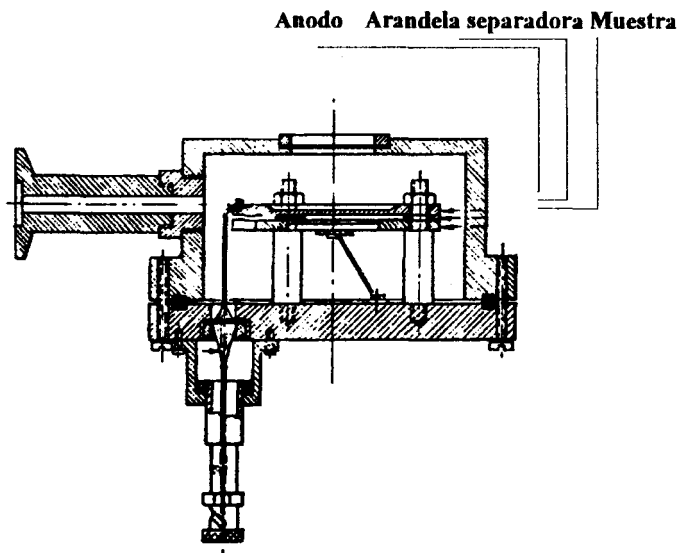
y abandone la superficie con una energía E y con un ángulo de salida θ . Se han publicado algunos métodos de cálculo [11, 36-40] que permiten una buena estimación de la profundidad a la que electrones generados con una determinada energía emergen a la superficie con otra también determinada.

Si el cómputo se restringe a aquellos electrones que alcanzan la superficie sin ninguna pérdida de energía emergiendo normales a ésta su origen se estima entre 50-100 Å, mientras que si se consideran los mas rasantes su origen se puede estimar en unos 25 Å.

Otros autores [41,42] han descrito que puede conseguirse un aumento de sensibilidad considerable si se detectan electrones resonantes, ya de muy baja energía, (≤ 15 Ev), o bien los Auger LLM del Fe (570 Ev), ambos con una profundidad de escape semejante. Este modo de operación da origen a otras dos técnicas conocidas como LEEMS (Low Energy Electron Mössbauer Spectroscopy) [41,42] y AEMS (Auger Electron Mössbauer Spectroscopy). Un serio inconveniente de ambas técnicas se debe a que la señal está enmascarada por electrones originados a mayor profundidad y cuya energía se ha degradado casi completamente en su camino hacia la superficie, aunque a favor del AEMS se puede argumentar que la probabilidad de sucesos Auger LLM es como dos veces más alta que la de electrones de conversion K.

La resolución energética necesaria para trabajar con DCEMS es del 2-3%, que no se puede lograr ni con detectores proporcionales, ni polarizando los multiplicadores de electrones frente a la muestra. Para lograrla es necesario utilizar analizadores basados en la deflexión magnética, o electrostática, de las trayectorias de los electrones. Esto acarrea serias dificultades experimentales y económicas. Entre las primeras se pueden enumerar, los problemas relacionados con la luminosidad derivados de la necesidad de actuar sobre las trayectorias de los electrones, trabajar en alto vacío y ultra alto vacío, altos voltajes, dificultades de aislamiento y formación de arcos, etc.,. Entre las económicas, se pueden señalar: la falta de analizadores comerciales para este rango de energías, muy bajas para los analizadores β y muy alta para los analizadores usados en XPS; la necesidad de utilizar fuentes de excitación muy activas (≈ 100 mCi) y por tanto caras (10000-20000\$ USA) y engorrosas de manejar, debido a la escasa luminosidad inherente a los analizadores empleados.

Los primeros espectrómetros DCEMS solían estar dotados de analizadores cilíndricos [43], que pese a su excelente resolución ($\approx 1\%$) se dejaron de construir



1 cm

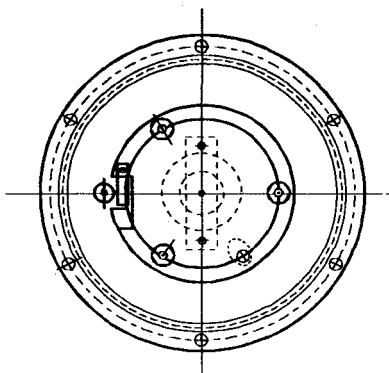


Figura 3. Croquis para la construcción de un contador de avalancha de placas paralelas

por su escasa luminosidad y mala disposición geométrica para muestra-fuente. Los analizadores esféricos presentan la ventaja de una relativa simplicidad de diseño mecánico, resolución adecuada (2-3 %) y bastante buena luminosidad (13-15%), por todo ello varios grupos [44-47] optaron por su construcción.

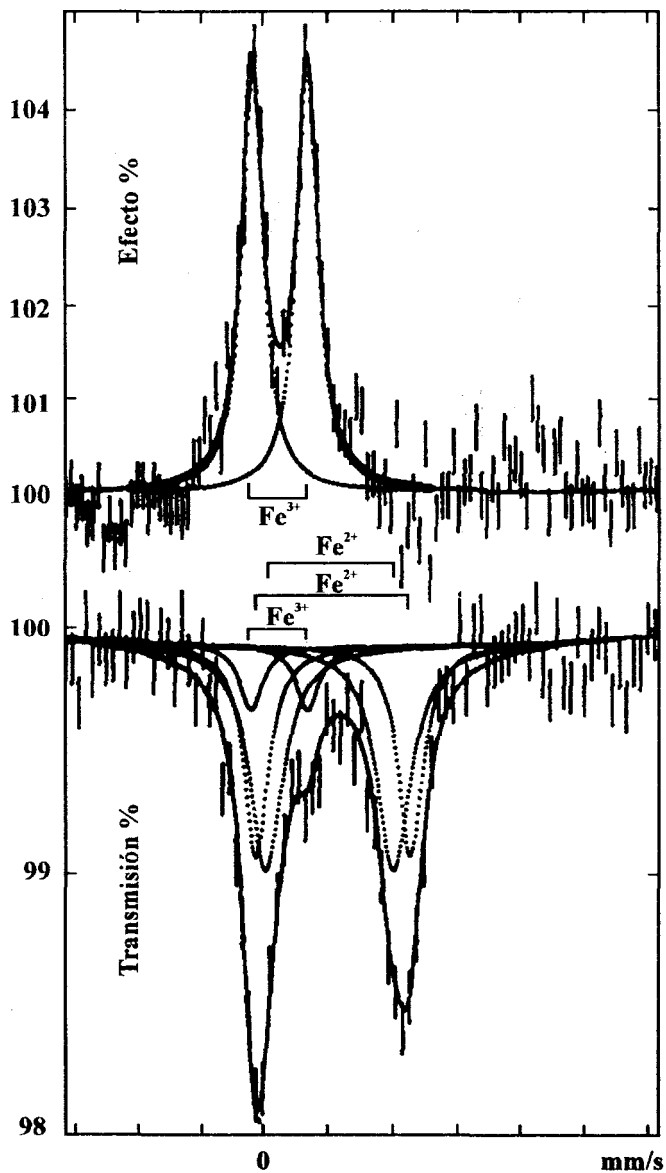


Figura 4. Espectros Mössbauer de un vitrocerámico. Arriba hecho po ICEMS. Abajo hecho por transmisión (1,5 mg de Fe/ cm²)

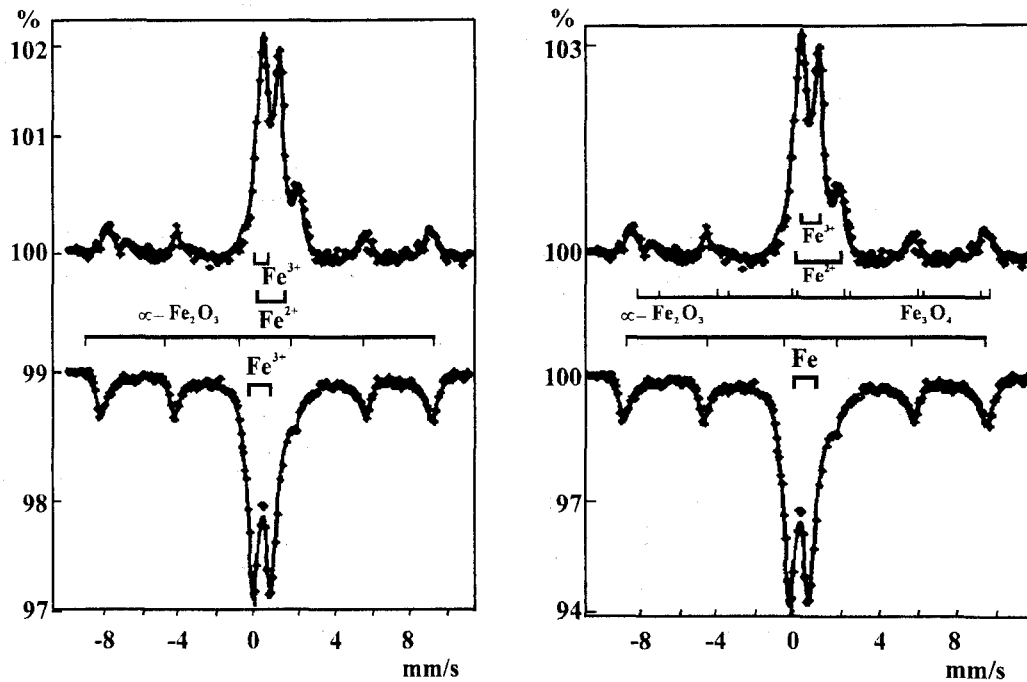


Figura 5. Espectros Mössbauer de dos tipos diferentes de cerámica "Campaniense" (Dcha. Ullastres e Izda. Rosas). Los espectros de arriba son ICEMS y los de abajo de transmisión.

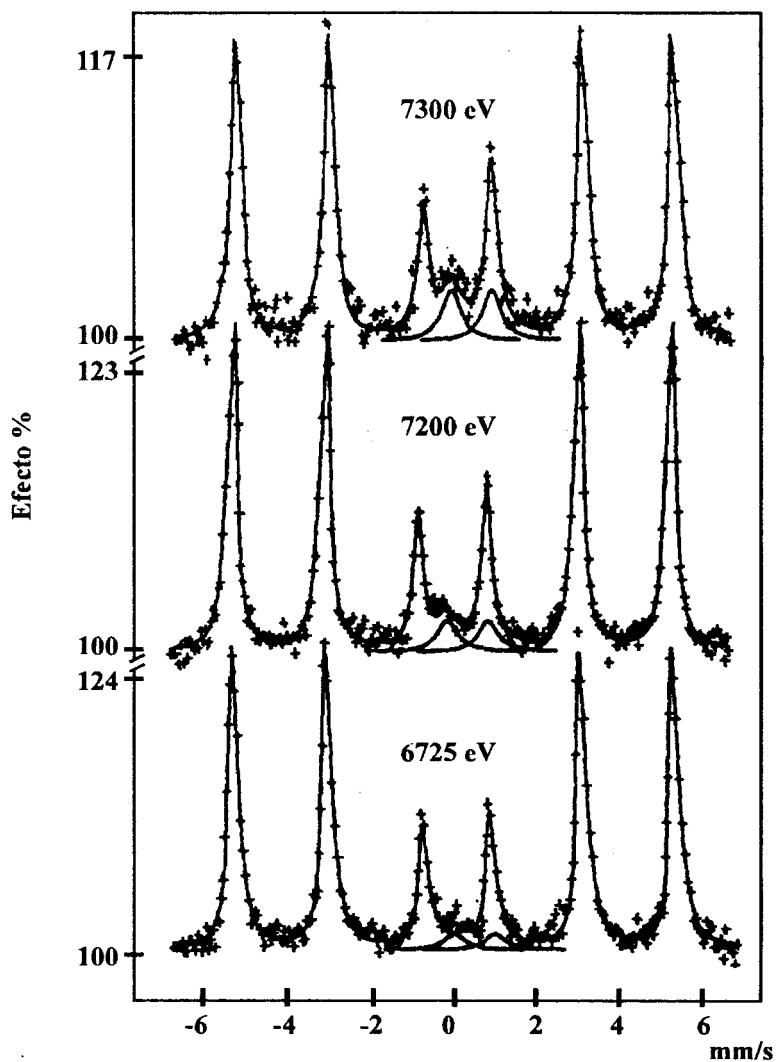


Figura 6. Espectros DCMS tomados a tres energías correspondientes a una película de ^{57}Fe evaporada sobre acero y expuesta varios meses a la atmósfera del laboratorio.

Los tres muestran una contribución mayoritaria de $\alpha\text{-Fe}$ mientras que el doblete central de Fe^{3+} aumenta con la energía cinética de los e^- analizados, lo que demuestra que el Fe^{3+} se sitúa en la parte más externa de la película.

El interés de mejorar la luminosidad manteniendo la necesaria resolución ha venido siendo la razón responsable de diseños cada vez más complicados [48-50].

Sin embargo, la falta de equipos comerciales no es la más importante de las razones para explicar la escasa difusión de esta técnica, debido a la poca luminosidad de los analizadores y la gran contribución del fondo, amén del empleo de fuentes muy activas, es casi obligado trabajar con muestras isotópicamente enriquecidas (del 2% natural hasta alrededor del 95% en ^{57}Fe), lo que es caro (10-20 \$ USA/mg) y además de tedioso, a menudo poco realista.

Por otra parte ha de tenerse en cuenta que las muestras, han de ser muy uniformes, de otro modo, pueden obtenerse resultados poco fiables, por ello nunca está de más, o más bien es obligado, comprobar su uniformidad mediante un estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM) o de fuerza atómica (AFM), para evitar probables errores de interpretación.

Pero con todos los inconvenientes mencionados, no hay otra técnica capaz de facilitar una información tan detallada de la superficie como ésta, ya que información de valencia, entorno e interacciones magnéticas para el Fe en una superficie no se puede obtener por otro procedimiento.

BIBLIOGRAFIA

1. Goldanskii, V.I., and Makarov, E.F. (1968) in *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Eds. V.I. Goldanskii and R.H. Herber, Academic Press New York-London, p. 1.
2. Stevens, J.G.; Bowen, L.H., and Whatley, K.M. (1986) *Anal. Chem.* **58**, 250R.
3. Stevens, J.G., and Stevens, V.E. (1983) *Mössbauer Effect Ref. Data J.* **6**, 51.
4. Topsoe, H.; Dumesic, J.A., and Morup, S. (1976) in *Applications of Mössbauer Spectroscopy*. Vol. 2. Ed. R.L. Cohen, Academic Press. New York-San Francisco-London, p. 55.
5. O'Grady W.E., J. (1980) *Electrochem. Soc.* **127**, 555.
6. Eldridge, J., and Hoffmann R.W., J. (1989) *Electrochem. Soc.* **136**, 955.
7. Marco, J.F.; Dávalos, J.; Gracia, M., and Gancedo, J.R. (1994) *Hyp. Int.* **83**.
8. Tricker, M.J. (1981) in *Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Applications, Advances in Chemistry Series, 194*. Eds. J.G. Stevens and

- G.K. Shenoy. Am. Chem. Soc., Washington, DC, p. 63.9. Liljequist, (1983) in *Scanning Electron Microscopy III*. Eds. R.M. Albrecht, I.B. Shelburne and J.D. Meakin, SEM Inc. AMF O'Hare, Chicago, p. 997.
10. Friedt, J.M., (1984) Tech. Ing. **P2 608**, 1.
 11. Tatarchuk, B.J. y Dumesic, J.A. (1984) in *Chemistry and Physics of Solid Surfaces*, Vol. 5 (Springer Ser. Chem. Phys., Vol. 35). Eds. R. Vanselow and R. Howe. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, p. 65.
 12. Sawicki, J.A. (1986) in *Industrial Applications of the Mössbauer Effect*. Eds. G.J. Long and J.G. Stevens. Plenum Press, New York-London, p. 83.
 13. Gancedo, J.R.; Gracia, M., and Marco, J.F. (1991) Hyp. Int. **66**, 83.
 14. Cook, D.C. (1986) Hyp. Int. **29**, 1463.
 15. Weyer, G. (1976) en *Mössbauer Effect Methodology*, Vol 10. Eds. I.J. Gruverman and C.W. Seidel. Plenum Press, New York p. 301.
 16. Gancedo, J.R., and Gracia, M. (1986) Hyp. Int. **29**, 1097.
 17. Sawicki, J.A., and Sawicka, B.D. (1983) Hyp. Int. **13**, 199.
 18. Amulyavichyus, A.P. and R. (1986) Yu Davidonis, Instrum. Exp. Tech. (Engl. transl.) **29**, 590.
 19. Nakagawa, H.; Ujihira, Y., and Inaba, M. (1982) Nucl. Instr. and Meth. **196**, 573.
 20. Kuprin, A.P., and Novakova, A.A. (1992) Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. **B62**, 493.
 21. Kishimoto, S.; Isozumi, Y.; Katano, R., and Takekoshi, H. (1987) Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. **A262**, 413.
 22. Fukumura, K.; Katano, R.; Kobayashi, T.; Nakanishi, A., and Isozumi, Y. (1991) Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. **A301**, 482.
 23. Fukumura, K.; Nakanishi, A., and Kobayashi, T. (1994) Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. **B86**, 387.
 24. Sawicki, J.A.; Tyliczszak, T. and Gzowski, O. (1981) Nucl. Instr. and Meth. **190**, 433.
 25. Sato, H., and Mitsubashi, M. (1990) Hyp. Int. **58**, 2535.
 26. Kajcsos, Zs.; Meisel, W.; Kuzmann, E.; Tosello, C.; Gratton, m. L.; Vértes, A.; Gütllich, P., and Nagy, D. L. (1990) Hyp. Int. **57**, 1883.
 27. Meisel, W., and Gütllich, P. (1991) Hyp. Int. **69**, 815.
 28. Meisel, W.; Tippman-Krayer, P.; Möhwald, H., and Gütllich, P.; Fresenius, J. (1991) Anal. Chem. **341**, 289.
 29. Meisel, W.; Faldum, T.; Sprenger, D., and Gütllich, P.; Fresenius, J. (1993) Anal. Chem. **346**, 110.
 30. Kordesch, M.E.; Eldridge, J.; Scherson, D., and Hoffmann R.W., J. Electroanal. (1984) Chem. **164**, 393.
 31. Meisel, W.; Stumm, U.; Thilmann, C.; Gancedo, J.R., and Gütllich, P. (1988) Hyp. Int. **41**, 669-672.

32. Kobayashi, T.; Fukumura, K.; Isozumi, Y., and Katano, R. (1990) *Hyp. Int.* **57**, 1923.
33. Eynatten, G. von ; Nothhelfer, K., and Dransfeld, K. (1991) *Hyp. Int.* **69**, 759.
34. Carbuicchio, M. Casagrande, A. and Palombarini, G. (1990) *Hyp. Int.* **57**, 1769.
35. Gancedo, J.R.; Gracia, M.; Marco, J.F., and Palacios, J.F. (1988) *Hyp. Int.* **41**, 791.
36. Proykova, A. *Nucl. Inst. and Meth.* (1979) **160**, 321.
37. Bonchev, TSV.; Minkova, A.; Kushev, G., and Grozdanov, M. (1977) *Nucl. Inst. and Meth.*, **147**, 481.
38. Liljequist, D. (1978) *Nucl. Inst. and Met.* **155**, 529.
39. Liljequist, D. (1981) *Nucl. Inst. and Met.* **179**, 617.
40. Salvat, F., and Parellada, J. (1984) *Nucl. Inst. and Met. Phys. Res.* **B1**, 70.
41. Klingelhöfer, G., and Kankeleit, E. (1990) *Hyp. Int.* **57**, 1905.
42. Klingelhöfer, G., and Meisel, W. (1990) *Hyp. Int.* **57**, 1911.
43. Parellada, J.; Polkari, M.R.; Burin, K., and Rothberg, G.M. (1981) *Nucl. Instr. and Meth.* **179**, 113.
44. Yang, T.S.; Kolk, B.; Kachnowski, T.; Trooster, J., and Benczer-Koller, N. (1982) *Nucl. Inst. and Meth.* **197**, 545.
45. Stadnik, Z.M.; Borsje, H.R.; Swolfs, A.E.M.; Leenders, W.H.A., and Fuggle, J.C. (1989) *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 708.
46. Auric, P.; Baudry, A.; Bogé, M.; Rocco, J., and Trabut, L. (1990) *Hyp. Int.* **58**, 2491.
47. Tabares, J.A.; Thesis, Ph. D. (1995) Universidad Complutense de Madrid.
48. Toriyama, T.; Asano, K.; Saneyoshi, K., and Hisatake, K. (1984) *Nucl. Inst. and Meth. Phys. Res.* **B4**, 170.
49. Van Noort, H.M.; Ferguson, F.J.; Verwer, C.J.G.; Gorkum, A.A.; Van Laarhoven, J.M.E., and Denissen, C.J.M. (1988) *Nucl. Inst. and Meth. Phys. Res.* **B34**, 391.
50. Van Noort, H.M., and Van Gorkum, A.A.; *Phys. J.* (1988) *E. Sci. Instrum.* **21**, 587.