

УДК 543.42

ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

А. Г. Акимов, Л. П. Казанский

Рассмотрены техника эксперимента и физические принципы основных методов электронной спектроскопии: рентгеноэлектронной (РЭС), оже-спектроскопии (ОЭС) и ультрафиолетовой фотоэлектронной (УФЭС), и проведено сравнение их преимуществ и недостатков. Применение методов электронной спектроскопии для изучения химических реакций на поверхности металлов рассмотрено на примере исследования окисления металлов и сплавов как в парогазовой фазе, так и в водных электролитах. Кроме того, обсуждены работы по применению РЭС и ОЭС для изучения коррозионных процессов, протекающих на границе металл — электролит.

Библиография — 76 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	3
II. Физические принципы и аналитические возможности методов электронной спектроскопии	4
III. Техника эксперимента	9
IV. Окисление металлов	11
V. Электрохимические процессы и коррозия металлов	18

I. ВВЕДЕНИЕ

Химические реакции, протекающие на поверхности твердых тел, служат предметом изучения ряда самостоятельных разделов физической химии*, таких как катализ, электрохимия, коррозия металлов и др. Как правило, взаимодействие поверхности твердого тела с компонентами окружающей среды связано с химическим модифицированием самой поверхности. Исследование такого «модифицирования» методами электронной спектроскопии позволяет получить качественную и количественную информацию о природе взаимодействий на поверхности твердого тела, начиная с адсорбционного взаимодействия и кончая существенным изменением химического состава приповерхностного объема толщиной до $10^{-5} \div 10^{-4}$ см.

Комплекс методов, называемый «электронной спектроскопией», включает рентгеноэлектронную спектроскопию (РЭС)**, оже-электронную спектроскопию (ОЭС), ультрафиолетовую фотоэлектронную спектроскопию (УФЭС), спектроскопию характеристических потерь (СХП) и ряд других методов. В предлагаемом обзоре рассмотрены в основном первые три метода, поскольку именно они нашли наибольшее применение в исследованиях химического состава поверхности твердых тел. Общим для

* Методология физико-химического рассмотрения химических реакций на поверхности рассматривается в монографии: А. Адамсон, Физическая химия поверхностей, «Мир», М., 1979.

** Этот метод был назван авторами — коллективом шведских ученых, работавших под руководством К. Зигбана — ЭСХА (электронная спектроскопия для химического анализа)¹.

всех рассматриваемых методов является то, что окончательному анализу подвергается спектр электронов. Физические принципы возбуждения и получения спектра электронов излагаются в следующем разделе.

II. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

На рис. 1а,¹ показаны диаграммы электронных уровней в металле. Воздействие кванта энергии на K -оболочку приводит ее к ионизации; если энергия электрона достаточно велика, то электрон покидает металл и становится свободным. Регистрируя свободные электроны, вылетающие из металла под действием излучения, можно получить электронный

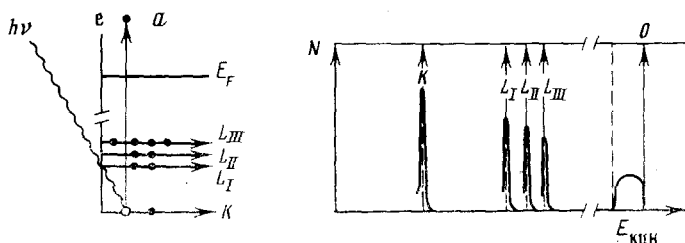


Рис. 1. Схема электронных уровней в металле с ионизацией K -уровня (а) и соответствующий электронный спектр¹ (б); E_F — уровень Ферми, e — свободный электрон, N — число фотоэлектронов, $E_{св}$ — энергия связи электронов, $E_{кин}$ — кинетическая энергия фотоэлектронов

спектр, показанный на рис. 1б. Видно, что этот электронный спектр соответствует диаграмме уровней рис. 1а. Точность измерения энергии свободного электрона определяется естественной шириной ионизируемого уровня и точностью измерения длины волны падающего излучения. Показанный на рис. 1б спектр называется также спектром фотоэлектронов и является основным предметом рассмотрения в РЭС и УФЭС в отличие от спектров оже-электронов, получаемых в ОЭС.

Механизм образования оже-электронов можно описать следующим образом. При образовании вакансии на одном из внутренних электронных уровней за счет его ионизации под действием того или иного вида излучения возможен и другой вид выхода электрона из твердого тела. Такую вакансию может заполнить электрон, находящийся на одном из внешних уровней; энергия этого перехода может выделяться в виде кванта электромагнитного излучения или передана одному из расположенных на внешних уровнях электронов, который при этом вылетает из образца. Этот процесс называется оже-эффектом, а вылетевшие электроны — оже-электронами*. Вероятность оже-процесса растет с уменьшением атомного номера элемента; в то же время выход рентгеновской флуоресценции уменьшается по мере уменьшения номера элемента. Вследствие этого с помощью анализа спектров оже-электронов становится возможным исследование поверхности твердых тел с целью обнаружения на ней легких элементов.

Итак, при воздействии ионизирующего излучения на поверхность металла можно получить как фотоэлектронные спектры, связанные с простым одноэлектронным процессом, так и оже-спектры, связанные с мно-

* Подробнее о физических принципах оже-процесса см.: Методы анализа поверхностей, под ред. А. Задорны, «Мир», М., 1979.

гоэлектронными переходами. Однако подход к анализу электронных спектров (как фотоэлектронов, так и оже-электронов) весьма близок.

Действительно, основным уравнением внешнего фотоэффекта является уравнение Эйнштейна:

$$h\nu = E_K - E_n + E_{кин}, \quad (1)$$

где $h\nu$ — энергия фотонов; E_K — энергия системы в конечном состоянии после выброса электрона с K -оболочки; E_n — общая начальная энергия атома, молекулы; $E_{кин}$ — кинетическая энергия выбитого электрона. Определяя энергию связи электрона $E_{св}^{\phi}$ как энергию, необходимую для удаления электрона с уровня K в бесконечность (где $E_{кин} = 0$), можно записать уравнение (1) в виде:

$$E_{св}^{\phi} = h\nu - E_{кин} - \phi. \quad (2)$$

Здесь $E_{св}^{\phi}$ — энергия связи электронов металлического образца, измеренная относительно уровня Ферми спектрометра, ϕ — работа выхода

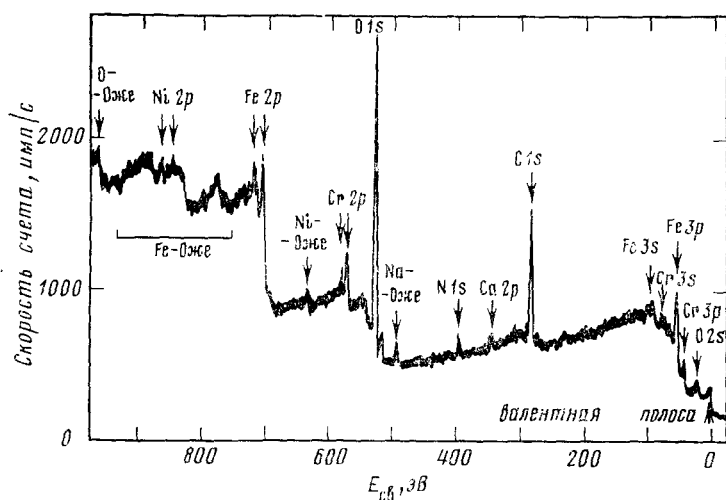


Рис. 2. Электронный спектр поверхности стали X18H10T, окисленной на воздухе, 20°C ⁴

электрона из металла спектрометра. Уравнение, связывающее кинетическую энергию оже-электронов $E'_{кин}$ с энергиями уровней рассматриваемого элемента, имеют вид ²:

$$E'_{кин} = E_K - E_L - E_L^{z+1}; \quad (3)$$

здесь $E_{K(L)}$ — энергия $K(L)$ -уровня рассматриваемого элемента, а E_L^{z+1} — энергия L -уровня элемента с порядковым номером на 1 больше, чем у элемента образца.

Определение $E_{св}$ позволяет производить элементный анализ образцов, поскольку каждому элементу соответствует определенный энергетический спектр электронных уровней. На рис. 2 ⁴ приведен электронный спектр, полученный при облучении поверхности сплава X18H10T, окисленного на воздухе при комнатной температуре; для получения рентгеновского излучения использована K_{α} -линия Al. Как следует из рис. 2, на электронном спектре видны линии, соответствующие фото- и оже-электронам. Рассмотрение энергетического положения линий позволяет про-

вести качественный анализ приповерхностного слоя*. Как было показано первыми работами Зигбана¹, энергетическое положение РЭ- и ОЭ-линий также зависит от степени окисления, в котором находится атом исследуемого элемента. Как правило, увеличение степени окисления увеличивает сдвиг величины энергии связи электрона ($\Delta E_{св}$) относительно $E_{св}$ в состоянии со степенью окисления ноль. Следовательно, можно судить не только об элементном составе поверхности металлов, но и о степени окисления элементов. Это может быть проиллюстрировано данными

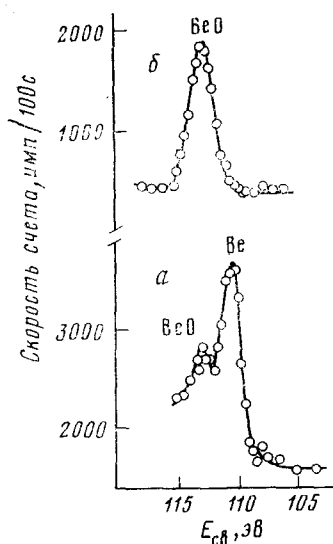


Рис. 3. Электронные спектры бериллия¹, полученного испарением в вакууме после восстановления цирконием (а) и того же образца после нагрева на воздухе (б)

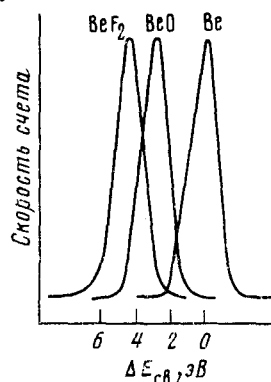


Рис. 4. Положение в электронном спектре линий металлического бериллия, окиси бериллия и фторида бериллия¹; $\Delta E_{св}$ — изменение энергии связи

рис. 3¹, на котором изображены РЭ-спектры линии Be 1 s. Бериллию, напыленному в вакууме, соответствует структура, состоящая из двух пиков (рис. 3а). Согласно теории РЭС¹⁻³, низкоэнергетический (относительно $E_{св}$) пик следует связать с металлическим бериллием, а высокоэнергетический — с окисью бериллия BeO. Видно, что РЭ-спектр окисленного при высокой температуре бериллия (рис. 3б) содержит только высокоэнергетический пик, что подтверждает правильность отнесения этого пика к бериллию в степени окисления +2.

Следует отметить, что РЭ-спектры** могут нести информацию, связанную не только с природой самого изучаемого атома, но и с его окружением. Изменение распределения заряда в валентной оболочке, происходящее при изменении валентного состояния атома, влияет и на все внутренние электроны и соответственно проявляется в электронных спектрах. Это положение можно иллюстрировать спектрами бериллия и его соединений, показанными на рис. 4¹. Видно, что при окислении величина $E_{св}$ внутреннего 1 s-электрона бериллия возрастает на 2,9 эВ. Бе-

* Вопросы, касающиеся толщины этого слоя, будут рассмотрены ниже.

** Рассматривается только информация, полученная от РЭС, поскольку учет эффектов коллективных взаимодействий весьма сложен для двухэлектронного оже-процесса.

рилий в BeF_2 несет еще более высокий положительный заряд, чем в BeO (хотя степень окисления та же $(+2)$), вследствие высокой электроотрицательности фтора, поскольку энергия связи $\text{Be } 1s$ -электронов в BeF_2 больше, чем в BeO . В общем случае химические сдвиги максимумов спектров РЭС растут при увеличении ионности связи.

В соединениях, где изучаемый элемент имеет разные степени окисления, но окружен одинаковыми атомами, величина $E_{\text{св}}$ приблизительно линейно зависит от степени окисления, это показано в ³ на примере окислов азота и хлора.

Для элементов одного периода сдвиг линии в электронном спектре линейно зависит от общего числа валентных электронов и от формальной степени окисления ^{5, 6}.

Согласно приведенным в ⁴ оценкам, вырванные из поверхности фотоэлектроны несут информацию о поверхностном слое не толще 100 Å. Более поздние работы показали, что этот слой может быть еще тоньше. Так, в работе ⁷ при исследовании золота, покрытого тонким слоем графита, показано, что при изменении энергии электронов от 1169 до 920 эВ толщина такого слоя графита, который поглощает 95% электронов, меняется от 55 до 43 Å. Подбирая величины энергии возбуждающего излучения, $E_{\text{св}}$ и угла выхода электронов между поверхностью и щелью спектрометра, можно довести толщину исследуемого слоя до ~ 10 Å³. К такой же цифре приходят авторы ⁸ на основе рассмотрения средней величины свободного пробега электрона при неупругом рассеянии в плотно упакованных твердых веществах. Согласно ², при соответствующем подборе энергий первичных электронов ОЭС может нести информацию о двух-трех монослоях вещества.

Рассмотрим возможности количественного анализа с помощью методов электронной спектроскопии. Помещенный ниже материал относится к фотоэлектронным спектрам и прежде всего к РЭС, поскольку полная, количественная теория анализа с помощью ОЭС только создается.

Приняв, что интенсивность пучка рентгеновских фотонов не претерпевает заметных изменений в приповерхностной области толщиной 100 Å, интенсивность I потока фотоэлектронов с заданной энергией можно выразить ² в виде

$$dI = F\sigma Nk \exp(-x/\lambda) dx; \quad (4)$$

здесь F — интенсивность потока рентгеновских фотонов; σ — сечение фотоионизации для данной энергии фотонов и рассматриваемого уровня атома; N — число атомов данного сорта в единице объема вещества; k — постоянная для данного спектрометра; x — расстояние, которое электрон проходит в веществе; λ — эффективная глубина выхода электронов, определяемая длиной свободного пробега электрона в веществе.

Для интенсивности потока фотоэлектронов, вышедших из массивного образца, можно записать, используя (4):

$$I = F\sigma_i N_i k \lambda_i [1 - \exp(-d/\lambda_i)], \quad (5)$$

где d — толщина слоя, через который прошли фотоэлектроны. Из формулы (5) следует, что интенсивность линейно связана с числом атомов исследуемого вещества (N_i), это и лежит в основе количественного анализа. Действительно, используя уравнение (5) для определения относительных приращений концентраций компонентов поверхности в условиях равенства λ_i компонентов, можно получить простое выражение:

$$I_A/I_B = \sigma_A N_A (\sigma_B N_B)^{-1}. \quad (6)$$

Здесь индексы А и В относятся к компонентам А и В. Величины σ практически для всех химических элементов известны благодаря ряду работ^{9, 10}; и хотя точность табулированных значений σ невелика ($\sim 10\%$), наличие известных значений σ позволяет использовать соотношение (6) и, следовательно, РЭС для количественного анализа. Не следует забывать, что уравнение (6) выведено с учетом ряда упрощенных предположений и поэтому в каждом конкретном случае следует оценить возможность его применения.

Более строгая теория фотоэлектронной эмиссии¹¹, разработанная с учетом различия вероятностей возбуждения из состояний с различной формой симметрии и разницы эффектов, связанных с рассеянием электронной волны в кристалле и на его поверхности, приводит к гораздо более сложным выражениям, чем формулы (4)—(6). Однако как показал большой практический опыт, использование уравнений (4)—(6) в большинстве случаев оправдано.

Применяя метод РЭС для количественного анализа, следует помнить, что существующая аппаратура позволяет иметь максимальную абсолютную чувствительность $\sim 10^{-10}$ г^{12, 13}. Однако относительная чувствительность метода РЭС не превышает $\sim 0,1\%$; поэтому нерационально, например, использовать РЭС при содержании компонента сплава на поверхности в количестве $< 1\%$ по отношению к основе.

Интересно провести сравнение методов РЭС, УФЭС и ОЭС. Основные преимущества метода УФЭС проявляются при изучении изменений энергетического положения электронных уровней, близких к валентной зоне. Это обусловлено сравнительно небольшим диапазоном энергий эмиттируемых электронов, что связано со сравнительно низкой энергией возбуждающих квантов света при применении в качестве источника излучения гелиевой разрядной лампы. В то же время разрешение метода УФЭС может составлять $0,05$ эВ, что более чем на порядок превосходит разрешение лучших РЭ-спектрометров. Эта особенность УФЭС позволяет исследовать такие тонкие эффекты, как изменение структуры валентной зоны при изменении концентрации одной из составляющих сплава или роль π, σ -взаимодействий при адсорбции молекул, в том числе и углеводородов¹⁴ на поверхности металлов. Подробнее о возможностях применения УФЭС для изучения поверхности изложено в обзоре¹⁵.

Из уравнения (3) следует, что измерение кинетических энергий оже-электронов атома в различных соединениях должно давать практически ту же информацию о характере химической связи, что и величины $E_{\text{св}}$. В некоторых случаях оже-спектры имеют определенное преимущество перед спектрами фотоэлектронов. В частности, глубина выхода электрона из вещества зависит от кинетической энергии электрона; поэтому, зная распределение оже-электронов, можно оценить толщину изучаемого поверхностного слоя. Величина сдвига линий оже-электронов может быть больше сдвига линий фотоэлектронов¹⁶. Кроме того, вследствие высокой эффективности выхода оже-электрона и возможности создания достаточно мощных пучков первичных возбуждающих электронов, скорость получения оже-спектров может в 10^3 раз превосходить скорость получения РЭ-спектров. Однако как показал ряд работ, воздействие пучка первичных электронов может приводить к ряду необратимых изменений поверхности. Эти эффекты связаны как с десорбцией адсорбированных молекул с поверхности под влиянием электронного пучка¹⁷, так и с поверхностной диссоциацией с последующей диффузией компонентов в объем образца¹⁸. Проведенный недавно подробный анализ «эффектов пучка»¹⁹ позволил сделать его авторам заключение о том, что ОЭС должен применяться как вспомогательный метод при количественном

изучении поверхности. При этом, естественно, ОЭС следует считать весьма эффективным средством элементного анализа поверхности.

По сравнению с возбуждением спектра потоком электронов, которое используется в оже-спектроскопии в настоящее время, возбуждение рентгеновскими квантами характеризуется меньшими сечениями десорбции адсорбированных веществ и меньшим фоном вторичных электронов. Относительно малая собственная ширина линий фотоэлектронов, эмиттируемых с внутренних оболочек, значительно улучшает точность измерений «химических сдвигов» линий в спектре. Интерпретация спектров внутренних электронов проще, чем данных многоэлектронного оже-процесса. Увеличить чувствительность спектров фотоэлектронов, возбуждаемых рентгеновским излучением, к адсорбированным на поверхности веществам можно подбором соответствующих углов между вылетающими электронами и поверхностью образца²⁰.

В ряде случаев при исследовании адсорбции с помощью РЭС удается достичь чувствительности $\approx 0,01$ монослоя. Такая чувствительность реализована на практике при исследовании адсорбции CO , CO_2 и O_2 на платине¹³. Непосредственное сравнение чувствительности методов РЭС (ЭСХА) и ОЭС проведено в работе²¹, где в одних и тех же условиях на одних и тех же образцах получены РЭ- и оже-спектры 54 элементов (самый легкий — литий, самый тяжелый — технеций). Сопоставление чувствительности методов в²¹ проводилось по отношению сигнал/шум при наилучших условиях детектирования элемента. Результаты работы²¹ показали, что для десяти элементов — Na , Cr , Mn , Kr , Cd , Sb , Xe , W , Th — более чувствителен метод РЭС, для остальных — ОЭС.

Таким образом, для аналитических целей в настоящее время наиболее универсальным является метод РЭС. В то же время при исследовании каждого конкретного объекта следует иметь в виду достоинства и недостатки каждого из описанных методов, и, по-видимому, при изучении не исследованного ранее объекта сопоставление спектров оже- и фотоэлектронов может оказаться весьма полезным.

III. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Принципиальная схема электронного спектрометра, используемого для получения электронных спектров, которая применяется практически во всех современных моделях электронных спектрометров, объединяет все три метода: УФЭС, ОЭС и РЭС. Наличие трех источников возбуждения позволяет с максимальной эффективностью получить электронные спектры, рассматриваемые в этих методах, в то время как для детектирования электронов возможно использование единой системы.

В качестве источников возбуждающего излучения используются источники УФ- и рентгеновского излучения, электронные пушки. Для получения УФ-излучения используются главным образом трубчатые разрядные лампы, наполненные гелием при давлении ~ 1 мм рт. ст. В разряде преобладает резонансная линия с длиной волны 584 Å (21,21 эВ). Излучение коллимируется с помощью капиллярной трубки. Источниками рентгеновского излучения служат как обычные рентгеновские трубки, так и трубки с вращающимся анодом (для уменьшения локального перегрева анода). Материалом анода служат чаще алюминий и магний, — реже медь и хром. Для увеличения разрешения спектрометров применяется монохроматизация излучения.

В современных РЭ-спектрометрах существует два типа анализаторов: магнитные и электростатические. В магнитных спектрометрах фокусировка электронов осуществляется с помощью магнитного поля. В¹ опи-

сан прибор с двойной магнитной фокусировкой. Почти во всех серийных спектрометрах в настоящее время используется электростатическая фокусировка; в этом случае гораздо ниже требования к компенсации магнитного поля Земли. Развертка спектра по энергии осуществляется замедляющим электростатическим полем, приложенным, как правило, между спектрометром и источником.

В лучших современных электронных спектрометрах предусмотрены высокопроизводительные системы для создания сверхвысокого вакуума. Остаточное давление после откачки с прогревом при $\sim 200^\circ$ составляет $\sim 10^{-10}$ мм рт. ст. Максимальное давление газа (пара) в камере образца зависит от применяемого источника возбуждения, но не превышает 10^{-5} мм рт. ст.

После прохождения анализатора электроны детектируются приемником излучения. В первых спектрометрах группы Зигбана¹ для их регистрации применяли фотопластинки. В настоящее время счет электронов осуществляют с помощью пропорциональных счетчиков или электронных умножителей.

Хотя принципиальная схема электронных спектрометров не меняется, измерительная техника продолжает совершенствоваться. Так, в²² описан способ устранения мешающего фоновых сигнала, который накладывается на оже-спектры в области малых энергий электронов и сильно зависит от энергии. Способ заключается в модуляции интенсивности пучка электронов с непрерывным изменением амплитуды модуляции по мере изменения энергии электронов, что вызывает соответствующее изменение чувствительности спектрометра в зависимости от энергии. Этот метод позволил обнаружить много интенсивных близко расположенных пиков при малых энергиях электронов, т. е. в условиях, когда обычно тонкая структура теряется.

Следует отметить, что в промышленности, производящей электронные спектрометры, в самое последнее время наметилась тенденция к выпуску двух типов приборов. Первый тип — это высокоскоростные спектрометры, приспособленные для быстрого анализа нескольких образцов, загружаемых в вакуумную камеру одновременно (иногда до 20), которые могут представлять собой комбинацию двух сложных приборов. Так, фирма «Физикл Электроникс Индастриалз»^{*} выпустила прибор, представляющий собой комбинацию РЭС и сканирующего оже-спектрометра; в кассете прибора одновременно могут быть закреплены 12 образцов. Но несмотря на высокие аналитические возможности, такой прибор, предназначенный для крупносерийных измерений (необходимых, например, при производстве элементов интегральных схем) не может заменить приборы второго типа, предназначенные для научных исследований. В этих приборах (например, в электронном спектрометре ESCA-3) [2] время получения спектров для серии образцов значительно больше. Однако прибор имеет камеру предварительной обработки образца, отделенную от камеры анализатора вакуумным шлюзом. В ней может быть произведено травление металлического образца ионным пучком для получения чистой поверхности. Образец может быть нагрет (с использованием электронной пушки) до 1800°C или охлажден до температуры жидкого азота. В камере предварительной обработки может быть произведено напыление металла. Оборудование камеры дозирующими кранами позволяет производить обработку образца в заданной атмосфере. Содержание компонентов атмосферы контролируется квадрупольным

^{*} См. Hand-Book for Electron Spectroscopy, PEI, N. Y., 1978.

масс-спектрометром, датчик которого укреплен непосредственно на камере предварительной обработки. Наличие такого вспомогательного оборудования существенно расширяет возможности эксперимента.

IV. ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Окисление металлов, в особенности при температурах, близких к 300 К, приводящее к образованию очень тонких окисных пленок, является одним из наиболее «естественных» процессов, изучаемых с помощью методов электронной спектроскопии. Именно поэтому первые работы по исследованию окисных пленок на металлах, возникающих при взаимодействии кислорода с поверхностью, появились почти одновременно с появлением самого метода электронной спектроскопии¹. Краткий обзор ранних работ по исследованию окисления поверхности металлов приведен в^{3, 23}. Ниже рассмотрим основные результаты ряда работ, позволивших не только глубже понять механизм начальных стадий окисления, но и в ряде случаев обнаружить ранее неизвестные эффекты.

По-видимому, большое практическое значение железа и его сплавов явилось причиной весьма обширных исследований, проведенных в разных странах по изучению окисленных поверхностей железа (и сплавов железа) с помощью РЭС и ОЭС. В первой работе, в которой РЭС была применена для исследования окисления железа в атмосферах кислорода и паров воды²⁴, было показано, что сдвиг уровня $Fe2p_{3/2}$, наблюдаемый при окислении железа кислородом, существенно зависит от экспозиции и давления кислорода. При этом диапазон давлений кислорода составлял $10^{-2} \div 10^2$ мм рт. ст. Минимальному давлению соответствовал сдвиг энергии связи ($\Delta E_{св}$) электронов уровня $Fe2p_{3/2}$, равный 3,2 эВ, максимальному — 4,2 эВ. Данные²⁴ указывают на то, что в зависимости от давления окислителя может существенно меняться относительное содержание ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в поверхностном слое окисла.

В то же время в²⁴ было обнаружено наличие двух состояний кислорода на поверхности железа (линия $O1s$ состояла из двух пиков); относительный вклад каждого из этих состояний также зависит от давления кислорода и экспозиции. Авторы²⁴ объяснили существование дублета в структуре линии $O1s$ присутствием на поверхности двух форм кислорода — хемосорбированного состояния и формы, соответствующей кислороду в окисле железа. Последние выводы авторов²⁴ находятся в явном противоречии с данными работы²⁵, в которой с помощью ОЭС было обнаружено, что уже при заполнениях, близких к монослою, кислород образует с поверхностью связи, аналогичные связям в Fe_2O_3 , и следовательно, «хемосорбционная» компонента кислорода пренебрежимо мала.

Комбинирование ОЭС с масс-спектроскопией²⁶, дифракцией медленных электронов⁷ дает весьма важную информацию о взаимодействии поверхностей монокристалла железа с кислородом и парами воды на самых начальных стадиях. Так, в²⁷ показано, что окисление граней (100), (110) приводит к увеличению параметров решетки и к изменению симметрии от кубической к гексагональной. Авторы²⁶ обнаружили, что при степенях заполнения поверхности, меньших монослоя, коэффициент прилипания близок к 0,2. Эта величина сохраняется вплоть до накопления на поверхности кислорода в количестве $\sim 1,6 \cdot 10^{15}$ см². Это количество кислорода хорошо соответствует поверхностной плотности атомов Fe на грани (110). Далее коэффициент прилипания падает до величины $< 10^{-2}$. Эти данные коррелируют с результатами работы²⁸, в которой показано, что кислород, адсорбируясь на поверхности железа (энергия связи кислород — поверхность равна 9 ккал/моль), дает поверхностную

сверхструктуру, что в свою очередь приводит к резкому уменьшению коэффициента прилипания. Эта сверхструктура при насыщении кислородом перестраивается в двумерные кристаллы FeO . Дальнейшая адсорбция кислорода приводит к образованию трехмерной пленки окисла. Столь же подробно рассматривалось окисление железа парами воды в ²⁹. Авторы цитируемых работ, определяя кинетические параметры адсорбции молекул окислителя на железе, не рассматривают кинетику роста трехмерного окисла. Такое исследование с помощью РЭС было проведено в ³⁰.

В ³⁰ исследовалось окисление поликристаллического железа в кислороде и парах воды; диапазон давлений окислителя составлял 10^{-5} — 10^{-7} мм рт. ст. Большое внимание было уделено чистоте начальной по-

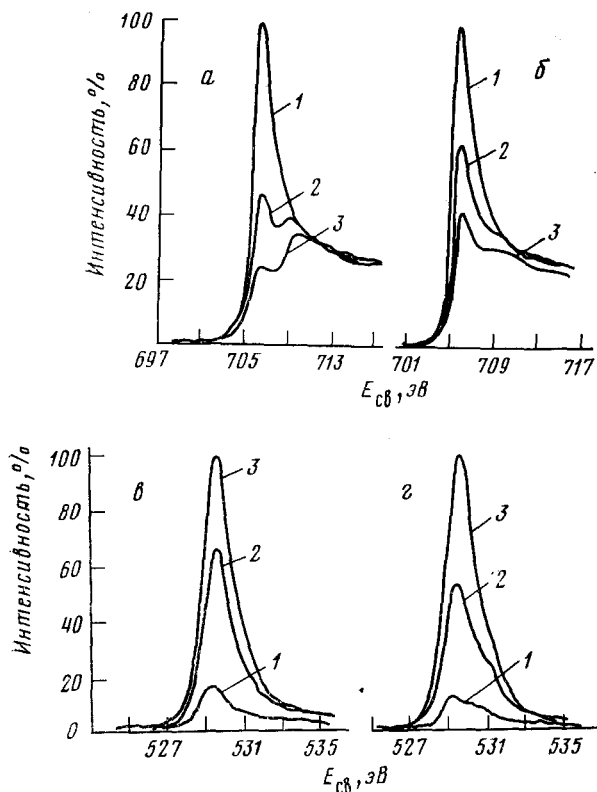


Рис. 5. Рентгеноэлектронные спектры линии $\text{Fe}2p_{3/2}$ (а, б) и $\text{O}1s$ (в, г) для систем $\text{Fe}+\text{O}_2$ (а, в) и $\text{Fe}+\text{H}_2\text{O}$ (пар) (б, г); экспозиция (в Лэнгмюрах) равна: 1а—1г—0; 2а, 2в—5; 2б— $2,4 \cdot 10^4$; 2г— $2,4 \cdot 10^3$; 3а, 3в— 10^3 ; 3б— $5 \cdot 10^4$; 3г— $5 \cdot 10^3$

верхности и окислителей *. Чистота кислорода и паров воды контролировались с помощью квадрупольного масс-спектрометра, совмещенного с камерой предварительной обработки рентгеноэлектронного спектрометра. На этой же камере была укреплена пушка для травления поверхности образца ионами Ag^+ . Поверхность образца считалась «чистой» при отношении интегральных интенсивностей сигналов железа и кислорода, равной ~ 100 . Ориентировочный расчет указывает на то, что такое отношение интенсивностей соответствует адсорбции кислорода на поверхности в количестве $\sim 0,1$ монослоя. На рис. 5а, б ³⁰ приведены РЭС-спектры линий $\text{Fe}2p_{3/2}$ для окисления кислородом и парами воды. На рис. 5в, г показаны РЭС-спектры линии $\text{O}1s$ при окислении кислородом и парами

* В ³¹ показано, что наличие загрязнений на поверхности может тормозить (сера) или существенно ускорять окисление (углерод).

воды соответственно. Анализ данных, приведенных на рис. 5, позволил сделать следующие выводы.

1. На поверхности железа после экспозиции его в кислороде (экспозиция $\geq 10 L^*$) образуется пленка окисла состава Fe_3O_4 . Этот вывод сделан на основании измерения величины $\Delta E_{св}$ линии $Fe2p_{3/2}$ при окислении, которая составила $-3,6 \pm 0,1$ эВ, и стехиометрического соотношения Fe/O , вычисленного на основании измерения интегральных интенсивностей линий $Fe2p_{3/2}$ и $O1s$. Для сравнения следует указать на то, что $\Delta E_{св}$ для Fe_2O_3 составляет 4,2 эВ, а для FeO $\Delta E_{св} \sim 1,0$ эВ. Меньшее значение $\Delta E_{св}$ для Fe_3O_4 по сравнению с Fe_2O_3 связано с наличием ионов железа со степенью окисления +2. К такому выводу пришли и авторы³².

2. Экспозиция железа в парах воды не приводит к образованию пленки трехмерного окисла на поверхности железа, на что указывают сравнительно небольшие изменения интенсивности линии $Fe2p_{3/2}$ (рис. 5б) и отсутствие появления окисной составляющей этой линии.

3. Симметрия пика $O1s$, малая его полуширина, а также величина $E_{св}$ в случае окисления железа кислородом указывают на то, что кислород, адсорбируясь на железе, сразу же образует связи, аналогичные связям $Fe-O$ в окисле. Явная несимметричность пика $O1s$ при окислении железа парами воды и результаты Фурье-разложения этого пика указывают на существование кислорода на поверхности в двух состояниях: кислород, участвующий в связи $Fe-O$ в поверхностном окисле, и кислород гидроксил-иона — высокоэнергетическая компонента дублета $O1s$.

Анализируя зависимость интенсивностей РЭ-линий элементов от экспозиции в атмосфере окислителя, авторам³⁰ удалось установить некоторые кинетические закономерности протекания начальных стадий взаимодействия железа с кислородом и парами воды. На начальной стадии окисления, когда пик РЭ-спектра линии $Fe2p_{3/2}$, соответствующий железу в окисленном состоянии, не заметен из-за того, что на него накладывается фон значительной интенсивности, вызванный рассеянием выбитых с уровня $Fe2p_{3/2}$ электронов, о росте окисной пленки можно судить по уменьшению интенсивности пика $Fe2p_{3/2}$. Интенсивность этого пика зависит от толщины поверхностной пленки, в данном случае окисла, следующим образом²:

$$I = I_0 \exp [-d/(\lambda \cos \alpha)], \quad (7)$$

где α — угол между нормалью к плоскости образца и щелью спектрометра, I — интенсивность линии $Fe2p_{3/2}$ при данной экспозиции, I_0 — интенсивность сигнала от чистой поверхности, d — толщина пленки, λ — глубина выхода электронов с данной кинетической энергией, равная 15 Å³³. Формула (7) верна при постоянстве значения λ для чистой и окисленной поверхностей металла, что может быть принято в первом приближении.

Зависимость толщины пленки окисла d от времени экспозиции в O_2 , рассчитанная в соответствии с формулой (7), представлена на рис. 6³⁰. Из данных, приведенных на рис. 6, следует, что до толщины ~ 5 Å окисная пленка растет по линейному закону; при больших толщинах выполняется логарифмический закон роста окисной пленки, формально соответствующий модели роста поверхности окисла, выдвинутой Хауффе и Ильшнером²³. Это указывает на то, что перенос заряженных частиц в поверхностном окисле начинает лимитировать рост окисла лишь по достижении толщины пленки ~ 5 Å, что соответствует двум монослоям окисла.

* Здесь L — Лэнгмюр; $1L = 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. · с.

Малые изменения интенсивности пика $\text{Fe}2p_{3/2}$ при адсорбции паров H_2O на поверхности образца (рис. 5б) позволяют предположить, что в этом случае происходит лишь адсорбция продуктов взаимодействия адсорбата и адсорбента. Степень заполнения поверхности адсорбента θ можно оценить, несколько модифицировав формулу (7). Если толщина адсорбированного слоя не меняется при изменении θ , то модифицированное уравнение, связывающее интенсивность пика $\text{Fe}2p_{3/2}$ и θ , может быть записано в виде:

$$I = I_0(1 - \theta) + I_0\theta \exp(-\Delta/\lambda). \quad (8)$$

Здесь Δ — толщина адсорбированного слоя. На основании известных величин радиусов ионов O^- и OH^- , а также геометрической структуры мо-

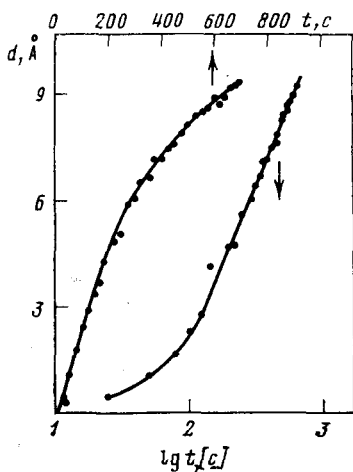


Рис. 6. Зависимость толщины пленки окисла (d) от времени экспозиции t железа в O_2

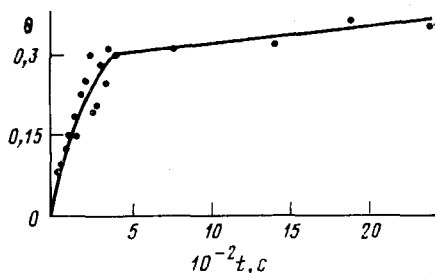


Рис. 7. Зависимость степени заполнения θ поверхности железа от времени экспозиции t в парах H_2O

лекулы H_2O , можно принять $\Delta \sim 2,5 \text{ Å}$. Приняв, как и ранее, $\lambda = 15 \text{ Å}$, получим:

$$I = I_0(1 - \theta + 0,85\theta) = I_0(1 - 0,15\theta), \quad (9)$$

откуда

$$\theta = 6,7(1 - I/I_0). \quad (10)$$

Зависимость θ от времени экспозиции образца в парах воды, рассчитанная по уравнению (10), при давлении паров H_2O , равном $10^{-8} \text{ мм рт. ст.}$ представлена на рис. 7³⁰. Оценка загрязнения поверхности атомами O, C, N, Ag после бомбардировки поверхности потоком ионов Ag^+ приводит к начальному значению заполнения поверхности $\theta_n < 0,1$. Это значение θ_n и принято за начало отсчета θ на рис. 7.

Данные, приведенные на рис. 7, свидетельствуют о том, что при адсорбции продуктов диссоциации молекул воды достаточно быстро достигается значение $\theta = 0,3$, после чего скорость заполнения поверхности существенно уменьшается. Полученные авторами³⁰ данные указывают на то, что при экспозиции железа в парах воды $> 10^4 \text{ Л}$ не наблюдается роста окисной пленки. Малые величины θ , при которых достигается существенное торможение адсорбции, свидетельствуют, на наш взгляд, о сильном взаимодействии адсорбированных на поверхности частиц.

Исследованию окисления никеля (и в особенности адсорбции кислорода и других окислителей) с помощью методов электронной спектроско-

пии также посвящено большое количество работ. В первой из них³⁴ приведены РЭ-спектры никеля до и после его обработки в кислороде и парах воды. Там же было показано, что пленка окиси на никеле представляет собой NiO. К этому же выводу приходят авторы³⁵. Работы^{36, 37} посвящены исследованию поверхности никеля с помощью РЭС при очень малых экспозициях в кислороде (экспозиция $< 2 \text{ L}$ ³⁷). При столь малых экспозициях объемная пленка окисла на поверхности не образовывалась и предметом изучения служила хемосорбция кислорода на поверхности никеля.

РЭ-спектры поверхности никеля с хемосорбированным кислородом послужили основой для квантовомеханической модели образования кластера Ni_5O , выдвинутой в³⁷. В³⁸ модель кластера NiO_6^{10-} рассчитана на

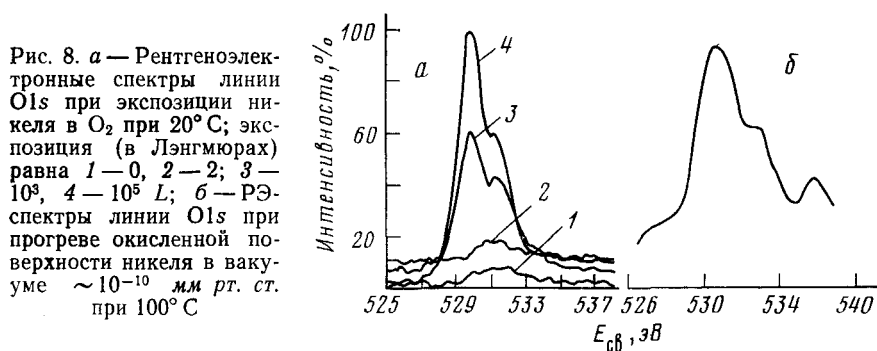


Рис. 8. а — Рентгеноэлектронные спектры линии $\text{O}1s$ при экспозиции никеля в O_2 при 20°C ; экспозиция (в Лэнгмюрах) равна 1 — 0, 2 — 2; 3 — 10^3 , 4 — 10^5 L ; б — РЭ-спектры линии $\text{O}1s$ при прогреве окисленной поверхности никеля в вакууме $\sim 10^{-10} \text{ мм рт. ст.}$ при 100°C

основании данных, полученных при изучении взаимодействия (111) грани Ni с кислородом с помощью методов ультрафиолетовой электронной спектроскопии и дифракции медленных электронов.

Результаты подробного исследования окисления монокристаллов Ni (грани (111), (110), (100)) и поликристаллического никеля в интервале $30\text{--}70^\circ\text{C}$, выполненные с помощью УФЭС и РЭС, изложены в³⁹. Обнаружено, что начальная стадия взаимодействия с кислородом для всех четырех типов поверхностей представляет собой диссоциативную хемосорбцию. При толщине покрытия $\sim 0,2$ монослоя хемосорбционная структура — это адатомы кислорода, размещенные на поверхности никелевой подложки. При увеличении степени покрытия до 0,8 монослоя атомы кислорода располагаются в узлах между поверхностными атомами никеля. При увеличении экспозиции атомы кислорода проникают в глубину образца никеля и образуют трехмерный окисел со средней толщиной $\sim 18 \text{ \AA}$. Этот слой окисла представляет собой нестехиометрическую окись никеля NiO.

Окисление никеля исследовалось и авторами настоящего обзора в работе⁴⁰. Полученные результаты вполне коррелируют с выводами³⁹ о том, что окисление никеля проходит через стадию хемосорбции. Кроме того, в⁴⁰ показано, что хемосорбированный кислород на поверхности никеля существует совместно с трехмерным окислом. На это указывают данные, приведенные на рис. 8⁴⁰. Как следует из рис. 8, РЭ-спектры линии $\text{O}1s$, соответствующие кислороду на поверхности никеля (20°C), при увеличении экспозиции существенно меняют не только интенсивность, но и форму. При этом, если после травления поверхности ионами Ag^+ на поверхности имеется соответствующий небольшому количеству кислорода пик малой интенсивности с максимумом при 531 эВ (кривая 1), то экспозиция в кислороде, равная 20 L (кривая 2), не увеличивает существенно интенсивность пика, но заметно уширяет его. Фурье-анализ такой струк-

туры дает два пика с $E_{св} = 529,5$ и 531 эВ. Увеличение экспозиции (кривые 3, 4) приводит к росту интенсивности пика $O1s$ и к изменению отношения интенсивностей обеих компонент пика. Согласно ^{35, 39}, $E_{св}$ электронов, соответствующих линии $O1s$ для NiO , равна $529,5$ эВ. В то же время, согласно ⁴¹, наличие адсорбированного кислорода увеличивает $E_{св}$ на $1,5$ эВ, что дает в нашем случае величину 531 эВ.

Таким образом, изменение структуры пика $O1s$ при взаимодействии никеля с кислородом указывает на существование только адсорбированного кислорода на поверхности никеля на начальной стадии взаимодействия и на существование кислорода в двух состояниях — адсорбированном и «окисном» * — на дальнейших стадиях окисления. Нагрев окисленного никеля в вакууме ($\sim 10^{-10}$ мм рт. ст.) до $100^\circ C$ несколько уменьшает окисную компоненту, и дублет $O1s$ разрешается лучше (рис. 8б).

Исследованию окисления алюминия с помощью ОЭС и послойного травления окисла пучком ионов Ag^+ посвящена работа ⁴², которая имеет в основном методическое значение. Значительный интерес представляет работа ⁴³, где исследована кинетика адсорбции и окисления Al , Mg , Mn и Cr , причем наиболее подробно изучены процессы окисления Al и Mg . Полученная в ⁴³ информация чрезвычайно интересна и тем, что взаимодействие металлов с кислородом и парами воды исследовалось совместно двумя методами: РЭС и методом пьезокварцевого взвешивания. Кварцевый резонатор был установлен непосредственно в камере предварительной обработки электронного спектрометра. В ⁴³ получены данные как о химическом составе поверхности окислов, так и о зависимости коэффициента прилипания молекул окислителя от экспозиции и, тем самым, от химического состава поверхности. Важным результатом работы ⁴³ следует считать то, что была экспериментально доказана прямая пропорциональность между изменением интенсивности пика линии $O1s$ и количеством адсорбированного кислорода на указанных металлах. В ⁴³ показана возможность образования на поверхности магния при взаимодействии его с парами воды как окисла MgO , так и гидроксид $Mg(OH)_2$. При этом величина $\Delta E_{св}$ для этих соединений составила по данным ⁴³ $2,5$ эВ. Более подробно окисление магния исследовано в ⁴⁴.

В ⁴⁴ получены спектры электронов линии $O1s$, подтверждающие выводы ⁴³ об образовании на поверхности магния при взаимодействии с парами воды смешанного окисла, состоящего из окиси и гидроксид магния (рис. 9). На это указывают как величины $E_{св}$, соответствующие дублету $O1s$, так и $\Delta E_{св}$ этих пиков. С увеличением экспозиции поверхности магния в парах воды происходит увеличение относительного количества $Mg(OH)_2$. Отношение количества гидроксид к количеству окисла магния стабилизируется при экспозиции $20-30$ Л и составляет $0,45$; при этом стабилизируется и суммарная толщина окисной пленки.

Окисление титана изучено методом РЭС в работах ⁴⁵⁻⁴⁸. В ⁴⁵ при исследовании электронов линии $Ti2p_{3/2}$ для окисленной поверхности титана и окислов титана обнаружено, что $\Delta E_{св}$ электронов $Ti2p_{3/2}$ в TiO и TiO_2 составляют $1,9$ и $5,4$ эВ соответственно (относительно той же линии для титана в степени окисления нуль). Эти данные отличаются от ранее опубликованных в ⁴⁶ величин $\Delta E_{св}$ для TiO и TiO_2 ($1,0$ и $4,9$ эВ). Однако результаты ⁴⁷ и дополнительные данные ⁴⁸, опубликованные также авторами работы ⁴⁵, свидетельствуют о правильности значений, полученных в ⁴⁵. Ценность работы ⁴⁸ еще и в том, что в этом исследовании был выяснен состав поверхности при окислении титана в зависимости от температуры при давлении кислорода $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. Кроме того, в ⁴⁸ приведе-

* Т. е. состояние, аналогичное кислороду в окисле никеля NiO .

ны данные о $\Delta E_{\text{св}}$ для таких соединений титана, как карбид, нитрид и гидрид, которые соответственно равны: $1,8 \pm 0,2$; $2,2 \pm 0,2$; $0,6 \pm 0,2$ эВ.

При исследовании окисления сплавов показано, что некоторые эффекты могут быть обнаружены лишь с помощью методов электронной спектроскопии. Так, в работе⁴⁹ при исследовании состава поверхности сплавов Au—Ni показано, что при адсорбции кислорода концентрация золота на поверхности увеличивалась в 100 раз по сравнению с объемной, и, наоборот, адсорбция водорода вызывала обогащение поверхности никелем. Обогащение поверхности индием на сплавах Au—In с помощью ОЭС наблюдалось в⁵⁰.

В⁵¹ с помощью РЭС обнаружено обогащение поверхности оловом при окислении сплава Ag—Sn, которое увеличивалось при прогреве сплава. При исследовании окисления сплавов Ni—Al⁵² с содержанием никеля от 10 до 30% на воздухе в интервале 20—450°C показано, что алюми-

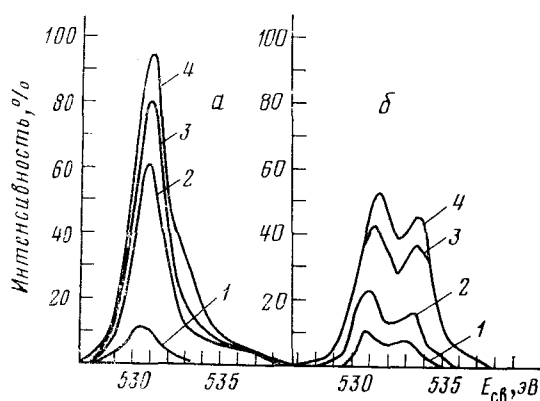


Рис. 9

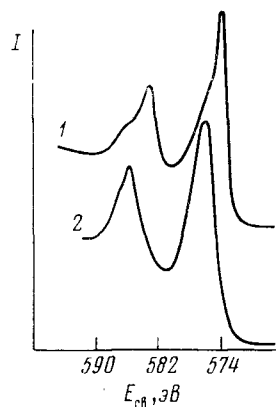


Рис. 10

Рис. 9. Рентгеноэлектронные спектры линии O1s при экспозиции магния в O₂ (а) и в парах H₂O (б). Экспозиция (в Лэнгмюрах) равна а: 1—0,75; 2—8; 3—25; 4—3100; б: 1—5; 2—10; 3—25; 4—10⁴

Рис. 10. Рентгеноэлектронные спектры линии Cr2p, полученные при окислении массивного хрома (1) и сплава 86% Fe+14% Cr (2)

ний преобладает на поверхности и определяет поведение сплава при окислении, даже после обработки в щелочи, приводящей к удалению алюминия с поверхности. Существенное изменение состава поверхности сплава обнаружено и в работе⁵³, где исследовалось окисление сплавов платина—родий на воздухе при температурах до 1000°C с помощью РЭС и масс-спектропии вторичных ионов. Авторы⁵³ нашли существенное обогащение поверхности родием при температурах окисления сплава, близких к 1000°C.

Зависимость поверхностной концентрации хрома в монокристалле Fe_{0,84}Cr_{0,16} от давления кислорода исследовано в⁵⁴. Авторы пришли к выводу, что изменение отношения концентраций хрома и железа на поверхности связано с различием в свободной поверхностной энергии и сродстве к кислороду хрома и железа. Окисление сплавов Fe—Cr в кислороде и парах воды исследовано и в⁵⁵ при ~300 К и давлении кислорода и паров воды 10⁻⁷—10⁻⁵ мм рт. ст. Исследовали кинетику окисления этих сплавов и определили состав окисных пленок, образующихся на их поверхностях. Оказалось, что окисные пленки состоят из смеси Fe₃O₄ и Cr₂O₃. Из сравнения РЭ-спектров (рис. 10) линии Cr2p для окисленной

поверхности хрома (кривая 1) и окисленной поверхности сплава 86% железа + 14% хрома (кривая 2) следует, что хром в массивном состоянии и в сплаве окисляется неодинаково. Действительно, хром в массивном состоянии при низких давлениях кислорода окисляется до стабильной окисной пленки толщиной в 2—3 монослоя⁴⁰, что проявляется в незначительном «наплыве» на пике $\text{Cr}2p_{3/2}$ со стороны более высоких энергий. Хром в сплаве с железом при тех же экспозициях в кислороде целиком окисляется до Cr_2O_3 , что следует из сдвига $E_{\text{св}}$ пика $\text{Cr}2p_{3/2}$ (кривая 2). Это различие в окислении хрома в сплаве и массивном состоянии можно объяснить отсутствием кинетического контроля при окислении хрома в сплаве, что в свою очередь указывает на отсутствие в окисной пленке агрегатов атомов хрома, т. е. окисная пленка представляет собой твердый раствор Cr_2O_3 в Fe_2O_3 .

У. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Электрохимические реакции, протекающие на границе металл — электролит, могут приводить к существенному изменению химического состава поверхности металлического электрода. Весьма часто эти изменения локализованы в тонком поверхностном слое толщиной ~ 100 Å. В этом случае для количественного анализа изменений химического состава поверхности электрода могут быть использованы только методы электронной спектроскопии. При этом следует помнить, что подобный анализ не может быть проведен *in situ*, и, следовательно, в каждом конкретном случае необходимо оценить возможность неконтролируемых изменений химического состава поверхности, связанных с изъятием электрода из электрохимической ячейки.

Одной из первых работ по применению РЭС для исследования изменений химического состава металла в результате протекания химических и электрохимических реакций в системе металл — электролит, явилась работа⁵⁶, в которой был определен состав поверхности платинового электрода (в таблице указан в процентах по массе) при обработке его в кон-

Поверхностное соединение	HNO_3	Потенциал в 1,0 N HClO_4		
		0,7, В	1,2, В	2,2, В
Pt	41	56	39	34
PtO (адс.)	39	39	37	24
PtO	14	5	24	22
PtO ₂	6	0	0	20

центрированной азотной кислоте и электрохимическом окислении в 1 N HClO_4 .

Приведенные в таблице данные не могли быть получены никаким другим методом, и хотя абсолютные цифры работы⁵⁶ могут вызывать сомнения⁵⁷, ценность работы заключается прежде всего в том, что были показаны возможности РЭС при изучении границы металл — электролит.

В⁵⁷ с помощью РЭС исследовалось электрохимическое окисление платины и золота в серной кислоте. Показано, что окисные слои на платине начинают образовываться при потенциалах 0,6—0,7 В* (в том же

* Здесь и далее потенциал указан относительно нормального водородного электрода.

растворе); при потенциалах 1,2—1,3 В появляется PtO_2 . Окисная пленка на золоте представляет собой Au_2O_3 . В ⁵⁷ оценена толщина окисных слоев и истинная поверхность электродов. Важным результатом является обнаруженное в ⁵⁷ восстановление окислов платины и золота под действием рентгеновского излучения; именно этот факт, не учитываемый в ⁵⁶, может существенно сказаться на результатах РЭ-исследований.

В ⁵⁸ с помощью РЭС исследованы модификации поверхности электрода из окиси олова при адсорбции на этой поверхности аминопропилтриоксисилана $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$. Показано, что его адсорбция приводит к образованию ковалентных связей —Sn—O—Si— на поверхности электрода. Данные анализа РЭ-спектров хорошо согласуются с полученными при измерении импеданса в системе электрод — электролит.

Исследованию поверхностных пленок, возникающих на золотом электроде при электрохимическом восстановлении иона Cr^{6+} , посвящена работа ⁵⁹, где золотой электрод был поляризован в 1 М хромовой кислоте и смеси 1 М хромовой и 0,01 М серной кислот. В ⁵⁹ с помощью РЭС исследованы зависимости химического состава поверхности от состава раствора и потенциала электрода; кроме того, на основе анализа РЭ-спектров изучено изменение толщины поверхностного слоя, который образуется на золоте при адсорбции различных комплексов, возникающих вследствие электрохимического восстановления ионов Cr^{6+} .

В ⁶⁰ методом РЭС исследовали химический состав поверхности железного электрода (железо «Армко») в нейтральном растворе с введением ряда оксоанионов, используемых в качестве ингибиторов коррозии. Исследованы следующие соли: Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 , Na_2VO_4 , NaVO_3 и Na_2CrO_4 . Концентрации солей в электролите соответствовали защитным концентрациям, найденным в результате специальных экспериментов. На основании результатов ⁶⁰, можно сделать следующие выводы.

1. Все исследованные оксоанионы прочно хемосорбируются на поверхности железа, выступая при этом в роли акцепторов, что следует из несколько увеличенных значений $E_{\text{св}}$ для $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов по сравнению с $E_{\text{св}}$ для $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов в случае Fe_2O_3 .

2. При хемосорбции все оксоанионы, за исключением хромата, не меняют степени окисления.

3. Весь хемосорбированный хромат восстанавливается, осуществляя переход от степени окисления +6 к степени окисления +3.

4. На поверхности при хемосорбции оксоанионов (исключая хромат) находится окисел Fe_2O_3 , в котором часть кислорода замещена оксоанионами.

5. По-видимому, аномально высокая защитная способность хромата по сравнению с другими оксоанионами объясняется существованием устойчивого комплекса, образование которого, вероятно, связано с восстановлением аниона CrO_4^{2-} на поверхности железа.

Большой интерес представляет исследование взаимодействия органических ингибиторов с поверхностью металлов и сплавов. В результате взаимодействия ионов металла с ингибитором образуются комплексы, которые могут иметь достаточно низкую растворимость и осаждаться на поверхности металла. Эти комплексы и могут входить в состав поверхностного защитного слоя, препятствующего окислению металла. Несмотря на некоторые трудности, в частности на необходимость вынимания образца из рабочего раствора и переноса его через атмосферу (хотя последнее можно исключить, используя предварительную камеру, наполненную азотом или другим инертным газом), с использованием РЭС недавно получены обнадеживающие данные ^{61, 62}.

Например, в ⁶¹ изучены поверхностные слои, образованные в результате взаимодействия бензотриазола с медью (бензотриазол ингибирует коррозию меди в хлоридных растворах). Показано, что защитная пленка состоит в основном из бензотриазольного комплекса одновалентной меди. Эти данные сопоставлены с результатами, полученными с помощью отражательной ИК-спектроскопии, причем авторам ⁶¹ удалось оценить толщину поверхностной пленки в зависимости от способа обработки образца.

При исследовании взаимодействия поверхности железа с органическими молекулами, содержащими аминные и нитрильные группы, показано, что в результате взаимодействия железа с аминной группой происходит значительное снижение положительного заряда на атомах железа и повышение положительного заряда на атомах азота в результате образования координационной связи $\text{Fe} \leftarrow \text{N}$.

Следует однако отметить, что работ, посвященных изучению взаимодействий поверхности металлов с ингибиторами, пока еще мало. Кроме того, по-видимому, представляют интерес и исследования взаимодействия поверхности металлов с летучими ингибиторами, при которых можно проводить опыты в камере спектрометра без контакта образца с атмосферой.

Интерес к проблеме пассивности металлов вызвал ряд работ, связанных с исследованием методами электронной спектроскопии пассивных окисных пленок на поверхности металлов, прежде всего железа и его сплавов. Исследованию пассивных пленок на железном электроде в нейтральных боратных растворах посвящены работы ^{63, 64}. В ⁶³ оже-спектры получены при послойном травлении ионами Ag^+ пассивирующей пленки на железе. Пленка образовывалась при анодном окислении железного электрода в боратном буфере (рН 8,4); толщина пленки окисла, по мнению авторов ⁶³, не превышала 50 Å. Авторы ⁶³ сделали вывод о двухслойной модели окисной пленки на поверхности железа; внутренний слой — Fe_3O_4 , наружный — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В работе ⁶⁴ с помощью ОЭС исследованы различные окисные фазы, образующиеся на железе при разных условиях окисления. Авторам ⁶⁴ удалось различить разные окисные фазы на железе: FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeOOH . Однако выводы работ ^{63, 64} вряд ли могут считаться однозначными. На это указывают кроме приведенных выше недостатков ОЭС при ее применении для количественного анализа и ⁶⁵ исследования деградации пассивирующей пленки на железе при нагреве образца в вакууме ⁶⁵. Согласно ⁶⁵, нагрев образца приводит к необратимым изменениям окисной пленки, связанным с распадом OH^- -ионов. К аналогичным результатам может приводить воздействие на окисную пленку пучка первичных электронов, применяемого для получения оже-электронов.

В работе ⁶⁶ получены и интерпретированы РЭ-спектры хромистых и хромоникелевых сталей в 1 N H_2SO_4 в широком диапазоне потенциалов. Показано, что в зависимости от потенциала электрода поверхность может обогащаться железом или хромом, т. е. подтверждена возможность селективного растворения хромистых сталей. В ⁶⁶ обнаружено, что поверхность стальных электродов, экспонированных при потенциале $-0,4$ В (потенциал, соответствующий максимальной скорости анодного растворения хрома), существенно обогащается железом; обратная картина наблюдается при выдержке электродов при $-0,15$ В. При этом значении потенциала электрода, которое соответствует максимальной скорости анодного растворения железа, поверхность обогащается хромом. Обогащения поверхности никелем не обнаружено.

В ⁶⁷ исследовано влияние кремния на электрохимическое поведение сплавов Ni—Si (концентрация кремния от 0,1 до 3,3 масс.%) в 2N H₂SO₄. Концентрация кремния на поверхности определялась с помощью РЭС. В ⁶⁷ показано, что введение кремния в сплав увеличивает токи перепассивации на два порядка. Химический анализ поверхности показал, что этот эффект связан с изменением поверхностной концентрации кремния при изменении потенциала электрода. При этом оказалось, что на поверхности имеется кремний в двух состояниях окисления (+2 и +4).

В ⁶⁸ различными методами, в том числе и с помощью РЭС, исследовали состояния поверхности никелевого электрода в активной и пассивной областях (электролитом служила 1N H₂SO₄). Полученные РЭ-спектры подтвердили, что при потенциалах положительнее 0,6 В, на поверхности никеля образуется пленка окиси никеля Ni₂O₃. Формирование этого окисла заканчивается при потенциалах ~1,0 В. При потенциалах отрицательнее 0,6 В (но соответствующих пассивной области) на поверхности никеля существует пленка NiO.

В ⁶⁹ методом РЭС изучена зависимость состава (атомного отношения магния и алюминия) поверхности алюминиевой бронзы в морской воде от величины электродного потенциала. Полученная зависимость хорошо соответствует электрохимическим представлениям о подщелачивании приэлектродного слоя в катодной области потенциалов и подкислении в анодной.

Совместное применение техники травления поверхности пучком ионов Ag⁺ и метода РЭС позволило провести послойный анализ пассивных окисных пленок, образующихся на хромистых сталях ^{70, 71}. В ⁷⁰ исследован поверхностный слой, образующийся на бинарных сплавах Fe—Cr (40 ≤ [Cr] ≤ 30 масс.%) при экспозиции образцов в очищенном от кислорода бидистиллате при 25 и 70° С. Показано, что во всех случаях концентрация хрома в поверхностном слое окисла возрастает вблизи границы окисел—среда; концентрация хрома на поверхности линейно зависит от объемной концентрации хрома, однако dc_s/dc_v возрастает с ростом температуры (c_s , c_v — поверхностная и объемная концентрации хрома в сплаве). Пассивный слой представляет собой двухслойную пленку, в которой верхний слой — гидроокись хрома Cr(OH)₃, а ближе к металлу располагается смешанный окисел Fe_{1+x}Cr_{2-x}O₄. В ⁶⁸ предложена модель взаимодействия стали с водой.

В работе ⁶³ изучено воздействие на хромоникелевую сталь (сталь 18/8) такой же среды и тех же температур, что и в ⁷⁰. Авторам ⁷¹ удалось провести более мягкое травление поверхности ионами Ag⁺ и получить большее количество точек на концентрационных профилях, что делает результаты их работы более достоверными. Толщина окисных пленок составила 15—30 Å. В состав поверхностного окисла входят Cr³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, связанные с ионами OH⁻ или O²⁻. Авторы ⁷¹ считают, что селективное окисление или растворение компонентов сталей исключено.

* * *

Приведенные выше примеры применения методов РЭС, ОЭС и УФЭС для изучения реакций взаимодействия поверхности металлов и сплавов с внешней средой показывают, что с помощью этих методов может быть получена очень ценная и подчас уникальная информация о природе химических взаимодействий, имеющих место на поверхности и в приповерхностном объеме твердых тел. Комплексное применение методов электронной спектроскопии в сочетании с масс-спектроскопическими и дифракционными методами дает полную количественную картину слож-

ных химических процессов, протекающих на поверхности металлов при взаимодействии их с различными средами, и позволяет надежно идентифицировать химические превращения уже на стадии хемосорбции, при степени заполнения поверхности значительно меньше монослоя.

Естественно, что аналитические возможности рассмотренных методов интересуют не только специалистов, работающих в области окисления, коррозии и электрохимии, хотя примеры применения рассмотренных методов относятся именно к этим научным направлениям. Следует отметить, что к настоящему времени опубликован ряд работ⁷²⁻⁷⁵, содержащих большой материал по применению РЭС, ОЭС и УФЭС для исследования процессов адсорбции и катализа; кроме того, для исследователей, начинающих знакомство с применением методов электронной спектроскопии весьма полезен сборник статей⁷⁶, вышедший в русском переводе в 1979 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман, Р. Нордберг, К. Хамрин, Я. Хедман, Г. Йоханссон, Т. Бергмарк, С. Карлсон, И. Линдрен, Б. Линдберг, Электронная спектроскопия, «Мир», М., 1971.
2. В. В. Немошкаленко, В. Г. Алешин, Электронная спектроскопия кристаллов, «Наукова думка», Киев, 1976.
3. В. И. Нефедов, Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии. Строение молекул и химическая связь, т. 1. Итоги науки и техники, ВИНТИ, М., 1973.
4. C. Leygraf, S. Ekelund, G. Shon, J. scan. Metallurg., 2, 313 (1973).
5. В. И. Нефедов, В. С. Урысов, М. М. Кохана, Геохимия, 1, 11 (1972).
6. D. J. Steeh, W. F. Horgan, R. G. Albridge, J. Waser, Inorg. Chem., 11, 219 (1972).
7. R. G. Steinhard, J. Hirdis, M. L. Perlman, Phys. Rev., 513, 1016 (1972).
8. W. A. Fraser, J. V. Florio, W. N. Delgass, W. D. Robertson, Rev. Sci. Instrum., 44, 10 (1973).
9. W. J. Carter, G. K. Schweitzer, T. A. Carlson, J. Electron Spectroscop., 5, 827 (1974).
10. J. H. Scofield, Lawrence Livermore Lab. Report UCRL-51326, 1973.
11. J. B. Pendry, Surf. Sci., 57, 679 (1976).
12. R. Holm, G. J. T. Fachz, Lab., 16, 112 (1972).
13. P. R. Norton, Surf. Sci., 44, 624 (1974).
14. J. E. Demuth, D. E. Eastman, Phys. Rev. Letters, 33, 1123 (1974).
15. C. R. Brundle, Silicat Ind., 40, 285 (1975).
16. R. Spohr, N. Magnusson, L. D. Werme, C. Nordlong, K. Siegban, Phys. Scripta, 2, 31 (1970).
17. G. D. Watts, A. R. Jones, B. J. Hopkins, Surf. Sci., 45, 705 (1974).
18. R. E. Kirby, D. Lichtman, Там же, 41, 447 (1974).
19. D. Brion, J. Esard, J. Microsc. Spectr. Electron., 1, 227 (1976).
20. W. A. Fraser, J. V. Florio, W. N. Delgass, W. D. Robertson, Surf. Sci., 36, 661 (1973).
21. L. J. Brillson, G. Ceasar, J. Appl. Phys., 47, 4195 (1976).
22. G. Fedak, Rev. Sci. Instrum., 44, 64 (1973).
23. А. Г. Акимов, Защита металлов, 12, 2 (1976).
24. K. Kishi, S. Ikeda, Bull. Soc. Chem. Japan, 46, 341 (1973).
25. В. И. Савченко, ДАН СССР, 205, 1145 (1973).
26. W. G. Dorfeld, J. B. Hudson, R. Zuhr, Surf. Sci., 57, 460 (1976).
27. C. Leygraf, S. Ekelund, J. Vacuum Sci. Technol., 11, 189 (1974).
28. G. V. Simmons, D. J. Dwyer, Surf. Sci., 48, 373 (1975).
29. D. J. W. Dwyer, G. W. Simmons, R. P. Wei, Там же, 64, 617 (1977).
30. А. Г. Акимов, И. Л. Розенфельд, Л. П. Казанский, Г. В. Мачавариани, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 1239.
31. U. Kazuyuki, S. Pynichi, Surf. Sci., 43, 77 (1974).
32. G. Ertl, K. Wandelt, Там же, 50, 479 (1975).
33. J. Olefiord, Corrosion. Sci., 15, 667 (1975).
34. K. Kosaku, J. Shigero, Chem. Letters, 3, 245 (1972).
35. A. Nishijima, Y. Nihei, M. Kudo, H. Kamada, Japan. J. Appl. Phys., 2, 93 (1974).
36. R. P. Messmer, C. W. Tucker, K. H. Johnson, Surf. Sci., 42, 341 (1974).
37. J. P. Batra, O. Pobaux, Там же, 49, 653 (1975).
38. H. Conrad, G. Ertel, J. Koppers, E. E. Latta, Solid State Communs, 17, 497 (1975).
39. S. Evans, J. Pielaszak, J. M. Thomas, Surf. Sci., 55, 644 (1976).
40. А. Г. Акимов, И. Л. Розенфельд, Л. П. Казанский, Г. В. Мачавариани, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 1243.
41. R. W. Joyner, M. V. Robertson, Chem. Phys. Letters, 28, 246 (1974).

42. T. Smith, Surf. Sci., 55, 601 (1976).
43. J. C. Fuggle, L. M. Watson, D. J. B. Fabian, Там же, 49, 61 (1975).
44. А. Г. Акимов, И. Л. Розенфельд, В. Г. Дагуров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 628.
45. D. Simon, C. Perrin, J. Bardolle, J. microsc. spectrosc. electron., 1, 175 (1976).
46. L. Ramquit, J. Phys. Chem. Solids, 30, 1835 (1969).
47. J. T. Grant, T. W. Haas, J. E. Houston, J. Vacuum Sci. Technol., 11, 227 (1974).
48. D. Simon, C. Perrin, J. Bardolle, Compt. rend., 283C, 299 (1975).
49. F. L. Willims, M. Boudact, J. Catalysis, 30, 438 (1973).
50. T. Simon, Appl. Phys. Letters, 24, 1 (1974).
51. R. Holm, S. Storp, J. Electron Spectrosc., 8, 459 (1976).
52. R. Holm, S. Storp, Там же, 8, 139 (1976).
53. G. Blaise, J. P. Contour, C. Leclere, J. microsc. spectrosc. electron., 1, 247 (1976).
54. C. Leygraf, G. Hultquist, S. Ekelund, J. C. Eriksson, Surf. Sci., 46, 157 (1974).
55. А. Г. Акимов, И. Л. Розенфельд, Л. П. Казанский, Г. В. Мачавариани, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 1482.
56. K. S. Kim, N. Vinograd, R. E. Davis, J. Am. Chem. Soc., 93, 6296 (1971).
57. T. Dickinson, A. F. Povey, P. M. A. Sherwood, J. Chem. Soc., Faraday Trans., I, 71, 298 (1975).
58. M. Fujihira, T. Matsue, T. Osa, Chem. Letters, 1976, 875.
59. T. Dickinson, A. F. Povey, P. M. A. Sherwood, J. Chem. Soc., Faraday Trans., I, 1976, 1482.
60. И. Л. Розенфельд, Л. П. Казанский, А. Г. Акимов, Защита металлов, 15, 349 (1979).
61. I. G. Ogle, G. W. Poling, Canad. Metallurg. Quarterly, 14, 37 (1975).
62. D. Chadwick, T. Hashemy, Abstracts of ECOS2, Cambridge, 1979, p. 26.
63. M. Seo, J. B. Lumsden, R. W. Staele, Surf. Sci., 42, 337 (1974).
64. M. Seo, J. B. Lumsden, R. W. Staele, Там же, 50, 541 (1975).
65. R. W. Revie, J. O. Bokris, T. R. G. Baker, Surf. Sci., 52, 664 (1975).
66. А. Г. Акимов, И. Л. Розенфельд, Л. П. Казанский, Г. В. Мачавариани, ДАН СССР, 230, 1363 (1976).
67. G. Blondeau, M. Froelicker, M. Froment, C. Vignaud, Compt. rend., 282C, 407 (1974).
68. А. Г. Акимов, М. Г. Астафьев, И. Л. Розенфельд, Электрохимия, 14, 1848 (1978).
69. J. E. Castle, D. E. Epler, Surf. Sci., 53, 286 (1975).
70. J. Olefjord, H. Fischmeister, Corrosion Sci., 15, 697 (1975).
71. J. E. Castle, C. R. Clayton, Там же, 17, 7 (1977).
72. М. В. Гомоюнова, Ж. техн. физики, 47, 673 (1977).
73. Х. М. Миначев, Г. В. Антошин, Е. С. Шпиро, Успехи химии, 47, 2097 (1978).
74. D. M. Hercules, Analyt. Chem., 48, 294R (1976).
75. D. M. Hercules, Там же, 50, 145R (1976).
76. Методы анализа поверхностей, ред. А. Заерна, «Мир», М., 1979.

Институт физической химии АН СССР,
Москва