

# ŠTUDIJ MEHANIZMOV VEZAVE MOLEKUL BTAH IN BTAOH NA BAKER Z RENTGENSKO FOTOELEKTRONSKO SPEKTROSKOPIJO – XPS

Matjaž Finšgar, Janez Kovač, Ingrid Milošev

ZNANSTVENI ČLANEK

Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

V tem delu je predstavljena analiza površin bakra z adsorbiranimi molekulami benzotriazola (BTAH) ali 1-hidroksi-benzotriazola (BTAOH) iz 3-odstotne raztopine NaCl z metodo rentgenske fotoelektronske spektroskopije. Meritve so bile izvedene pri različnih kotih ali med ionskim jedkanjem, prav tako pa smo analizirali ozadje spektra po metodi Tougaard. Posebno pozornost smo namenili analizi rentgensko vzbujenega Augerjevega vrha Cu  $L_{3}M_{4,5}M_{4,5}$ , ki omogoča preiskovanje okolja zvrsti Cu(I). Pokazali smo, da so dušikovi atomi molekul BTAH (proste oblike ali v kompleksu) usmerjeni preko triazolne skupine proti površini bakra, medtem ko ima plast Cu-BTAOH manj urejeno strukturo. Prav tako pa je plast Cu-BTAOH mnogo tanjša kot Cu-BTAH.

**Ključne besede:** benzotriazol, baker, XPS

## Study of BTAH and BTAOH adsorption mechanism on copper using X-ray photoelectron spectroscopy – XPS

### ABSTRACT

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was employed for the investigation of adsorbed 1-hydroxy-benzotriazole (BTAOH) and benzotriazole (BTAH) on copper from 3 % NaCl aqueous solution. XPS measurements were based on analysis at different take-off angles, detailed analysis of the XPS background spectra by the Tougaard method and XPS depth profiling performed by Ar ion sputtering. Special attention was devoted to the investigation of Cu(I) environment by the aim of X-ray induced Auger Cu  $L_{3}M_{4,5}M_{4,5}$  peak. We found that the BTAH molecules (either in the Cu(I)BTA complex or uncomplexed form) are directed towards the copper surface through their triazole nitrogen atoms, whereas Cu-BTAOH layers were less ordered. Moreover, Cu-BTAOH layer formed on the copper surface is much thinner than the Cu-BTAH structure.

**Keywords:** benzotriazole, copper, XPS

## 1 UVOD

Poznanje kemijske vezave adsorbiranih organskih molekul je zelo pomembno za razumevanje delovanja korozijskih inhibitorjev. Za tovrstne preiskave je posebno primerna metoda rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS, angl. *X-ray photoelectron spectroscopy*), s katero je mogoče pridobiti informacije o kemijski vezi kovina-adsorbat.

Heterociklične organske molekule se pogosto uporabljajo kot korozijski inhibitorji za različne kovine [1]. Korozijski inhibitor je molekula, ki se adsorbira na kovinsko površino in jo zaščiti pred korozijo [2]. Benzotriazol (BTAH) je učinkovit korozijski inhibitor za baker in njegove zlitine. Poznano je, da BTAH na površini tvori polimerni kompleks Cu(I)BTA [3–6]. Po drugi strani pa prisotnost hidroksilne skupine na triazolnem dušikovem atomu

(1-hidroksi-benzotriazol, BTAOH) pomembno zmanjša inhibicijsko učinkovitost molekule BTAH v raztopini NaCl [3]. Razlog za zdaj še ni pojasnjen.

Namen tega dela je XPS-študija vezave molekul BTAH in BTAOH, ki se adsorbirajo na baker iz 3-odstotne raztopine NaCl. Nadalje, za bolj podrobno preiskavo nastalih površinskih plasti smo poleg klasične XPS-analize uporabili tudi kotno ločljivo XPS (ARXPS), XPS-profilno analizo in analizo ozadja XPS-spektrov po metodi Tougaard.

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

### 2.1 Priprava raztopin in elektrod

Vodna raztopina 3-odstotnega NaCl je bila pripravljena z raztapljanjem inhibitorjev BTAH in BTAOH do koncentracije 10 mM. Uporabljene kemikalije so bile naslednje: NaCl (čistost *pro analysis*, Carlo Erba), BTAH (p. s. kvalitete, Merck) in BTAOH (95-odstotna čistost, Acros Organics).

Vzorci bakra (bakrene elektrode) so bili izrezani iz bakrene folije debeline 2 mm (99,9-odstotna čistost, Goodfellow, Cambridge) v obliki kroga s premerom 15 mm. Pred potopitvijo vzorca v preiskovane raztopine je bila elektroda mehansko brušena in polirana. Brušenje je potekalo s SiC-papirjem različne zrnatosti v zaporedju 800, 1000, 1200, 2400 in 4000 z rotirajočo napravo proizvajalca Struers. Brušenju je sledilo poliranje na napravi Struers LaboPol-5 z 1,0- in 0,25-mikrometrsko diamantno pasto (Struers) v prisotnosti etanolnega maziva (DP-lubricant Blue, Struers) na polirni krpi MD-Nap Struers. Po poliranju so bili vzorci potopljeni v čisti etanol in čiščeni v ultrazvočni kopeli ter nato temeljito sprani z deionizirano vodo.

Izvedeni so bili trije načini priprave vzorca: vzorec bakra potopljen v čisto 3-odstotno raztopino NaCl, vzorec bakra potopljen v 3-odstotno raztopino NaCl z dodanim BTAH ali BTAOH pri koncentraciji 10 mM. V vseh treh primerih je bil volumen raztopine 200 mL. Po enourni izpostavitvi so bili vzorci sprani z deionizirano vodo, posušeni z argonom in hitro preneseni v spektrometer XPS.

### 2.2 XPS-analize

Analizo smo izvedli na spektrometeru PHI XPS-TFA, ki je nadgrajen iz modela PHI 5700. Uporabili smo standardni in monokromatski rentgenski

izvir z aluminijevo anodo vira. Energija rentgenske svetlobe Al  $K_{\alpha}$  je bila 1486,6 eV. Energija vzbujenih fotoelektronov je bila analizirana s krogelnim elektronskim analizatorjem (angl. *hemispherical electron analyzer*). Energija prehoda skozi analizator (angl. *pass energy*) je bila 29,0 eV in 58,7 eV za visoko ločljive spektre ter 187,7 eV za pregledne spektre prek širokega energijskega področja. Osnovni tlak v spektrometru je bil  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar. Analizo smo izvedli pri kotu izsevanih fotoelektronov  $\theta$  glede na površino vzorca  $5^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$ ,  $45^{\circ}$  in  $90^{\circ}$  (angl. *take-off angle*). S povečevanjem  $\theta$  se analiza globina povečuje, zato se pri globinski nehomogenih vzorcih spektri, merjeni pri različnih  $\theta$ , razlikujejo. Analizna globina pri metodi XPS je definirana kot  $3\lambda \sin \theta$ , kjer je  $\lambda$  srednja prosta pot elektronov. Po definiciji je analiza globina področje, od koder izvira 90 % signala v XPS-spektru. Pri tej študiji je bila med 1,5 nm in 5,0 nm. Analizirana površina je imela polmer 0,4 mm.

Za umeritev energijske skale je bil uporabljen vrh C 1s adsorbiranega ogljika pri vezni energiji ( $E_v$ ) 285,0 eV. XPS-spektre smo analizirali s programsko opremo MultiPak, verzijo 8.1c. Pred analizo XPS-spektrov smo odšteli ozadje po metodi Shirleya [7], le v primeru vrha Cu 2p smo uporabili linearno metodo [8]. Natančnost vezavne energije je ocenjena na 0,2 eV. Analizirali smo vrhove Cu 2p, C 1s, O 1s, N 1s in Cl 2p ter rentgensko vzbujen Augerjev vrh  $L_{3M_{4,5}M_{4,5}}$ .

Da bi dobili informacijo o porazdelitvi elementov pod površino, smo izvedli XPS-profilno analizo, ki smo jo izvajali tako, da smo površino jedkali z ioni in pri tem snemali XPS-spektre. Jedkanje je bilo izvedeno z ionskim curkom  $Ar^+$  energije 1 keV na površini  $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ . Hitrost jedkanja je ocenjena na 1 nm/min in je bila umerjena na večplastni strukturi Ni/Cr. Med profilno analizo smo detektirali fotoelektrone pri kotu  $\theta = 45^{\circ}$ .

Z metodo XPS je možno pridobiti podatke o sestavi površine vzorca, o kemijskih vezeh na površini in globinski porazdelitvi elementov v tankih plasteh.

### 2.3 Določevanje debeline plasti inhibitorjev

Pri tej študiji smo pričakovali tvorbo zelo tankih plasti inhibitorja na bakreni površini. Debelino adsorbiranih plasti BTAH in BTAOH smo določili po metodi Tougaard. Ta metoda izhaja iz dejstva, da je ozadje spektra XPS (del področja spektra pri večjih vezavnih energijah od tistih, ki pripadajo fotoelektronskim in/ali Augerjevim vrhovom) posledica neelastičnega sipanja elektronov, ki prihajajo iz notranjosti materiala in potujejo proti površju. Z uporabo te metode [9,10] smo ocenili debeline sicer zelo tankih organskih plasti v območju 0–2 nm. Konkretno smo metodo uporabili predvsem za Augerjev vrh Cu

$L_{3L_{4,5}M_{4,5}}$  v energijskem območju med 540 eV in 910 eV vezavne energije. Uporabili smo podatek, da je srednja prosta pot elektronov (angl. *inelastic mean free path*), ki prispevajo v vrh Cu  $L_{3L_{4,5}M_{4,5}}$  pri kinetični energiji 918,4 eV in potujejo skozi organsko plast, 2,96 nm [11]. Tougaardova analiza spektrov je bila izvedena za meritve pri kotu  $\theta = 45^{\circ}$ . Pri tem smo predpostavili preprost model, da tanka organska plast prekriva bakreno podlago. S to metodo smo izračunavali in prilagajali teoretično krivuljo izmerjenemu spektru XPS tako, da smo spreminjali debelino organske plasti kot vhodni podatek, dokler ni bilo prileganje zadovoljivo.

## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

### 3.1 Kotno ločljiva spektroskopija XPS

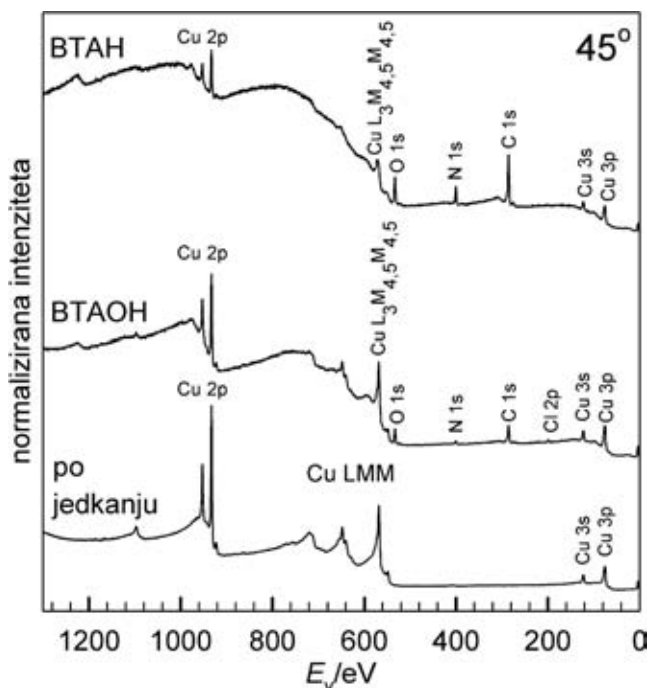
#### 3.1.1 Analiza spektrov in kemijske sestave

Meritve XPS dajo površinsko sestavo vzorcev, na katere pa se lahko adsorbirajo molekule iz atmosfere med prenosom vzorca v spektrometer, kar pomeni kontaminacijo. Na vsakem vzorcu je bila analiza izvedena pri  $\theta = (5^{\circ}, 20^{\circ}, 45^{\circ} \text{ in } 90^{\circ})$ .

Spekter, dobljen pri  $\theta = 45^{\circ}$  za vzorec, izpostavljen 1 h 3-odstotni raztopini NaCl pri koncentraciji BTAH ali BTAOH 10 mM, je prikazan na **sliki 1**. Za primerjavo je prikazan tudi spekter za čisti baker, očiščen z ionskim jedkanjem. Na spektrih so za vzorca, izpostavljena raztopinam z BTAH ali BTAOH, prikazani vrhovi elementov Cu, C, O in N. Majhen vrh za Cl 2p je opažen le v primeru BTAOH. Vrhovi C 1s in še posebej N 1s so dokaz za adsorpcijo triazolnih inhibitorjev na bakreno površino. Ta dva vrhova izgineta po jedkanju (spekter spodaj na **sliki 1**), kar kaže na popolno odstranitev triazolne plasti. Vzorec, izpostavljen raztopini BTAH, ima bolj intenzivne vrhove N 1s in C 1s kot v primeru BTAOH. Tudi druge značilnosti kažejo na razlike v površinski kemiji adsorbiranih BTAH in BTAOH. Ozadje rentgensko inducirane Augerjevega vrha Cu  $L_{3M_{4,5}M_{4,5}}$  je na energijskem področju med 570 eV in 920 eV višje za BTAH, kot je BTAOH. Zadnji dve opažanja kažeta, da je nastala plast BTAH debelejša kot pri BTAOH.

Ker smo uporabili kemikalijo BTAOH z 95-odstotno čistostjo, je bilo treba ugotoviti vpliv nečistoč. Nobenih novih vrhov ni bilo na spektrih XPS (**slika 1**) glede na spekter BTAH. Iz tega lahko sklepamo, da so intenzivni in karakteristični vrhovi N 1s in C 1s posledica adsorpcije BTAOH na bakreno površino in da se nečistoče ne adsorbirajo ter ne vplivajo na adsorpcijo BTAOH.

Metoda XPS omogoča, da na podlagi premika in spremembe oblike vrha razlikujemo različne tipe kemijskih vezi med atomi na površini. V primeru



**Slika 1:** XPS-spektri, izmerjeni pri  $\theta = 45^\circ$ , za bakrena vzorca, potopljena 1 h v 3-odstotno raztopino NaCl pri koncentraciji BTAH ali BTAOH 10 mM. Spekter bakra, ki je bil očiščen z ionskim jedkanjem, je prikazan spodaj za primerjavo.

bakra se za ta namen pogosto analizira vrhova  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  in  $\text{Cu } 2p_{1/2}$ . Spekter XPS za zvrsti  $\text{Cu(II)}$  (primer  $\text{CuO}$ ) kaže večkratno cepitev in razširitev obeh vrhov  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  in  $\text{Cu } 2p_{1/2}$ , prav tako pa intenzivne vrhove, imenovane »shake-up«-sateliti, pri približno 10 eV višjih  $E_v$ , kot je položaj glavnih vrhov  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  in  $\text{Cu } 2p_{1/2}$ . Teh satelitov ni na XPS-spektrih za snovi  $\text{Cu(0)}$  ali  $\text{Cu(I)}$  (na primer čisti  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  in kompleksi  $\text{Cu(I)}$ ). Značilni sateliti so povezani s paramagnetnimi zvrstmi [12,13].  $\text{Cu(II)}$  ima paramagnetno  $3d^9$ -strukturo (nezapolnjene valenčne nivoje), medtem ko ima  $\text{Cu(I)}$  polno  $3d$ -podlupino. Yin [14] navaja, da je nastanek »shake-up«-satelitov v zvrsteh  $\text{Cu(II)}$  ( $3d^9$ ) povezan s prehodom  $\text{Cu}(3d^9) \rightarrow \text{Cu}(3d^84s^1)$ . Tako analiza vrha  $\text{Cu } 2p$  omogoča razlikovanje med zvrstmi  $\text{Cu/Cu(I)}$  in  $\text{Cu(II)}$ . Po drugi strani pa je spekter  $\text{Cu } 2p$  za zvrsti  $\text{Cu(I)}$  zelo podoben spektru  $\text{Cu } 2p$  kovinskega bakra glede na  $E_v$ , širino vrhov in odsotnost satelitov. Problem razlikovanja med kovinskim bakrom in snovmi  $\text{Cu(I)}$  lahko zaobidemo tako, da analiziramo rentgensko vzbujen Augerjev vrh  $\text{Cu LMM}$  zaradi razlik relaksacijskih energij v snoveh  $\text{Cu(0)}$  in  $\text{Cu(I)}$ .

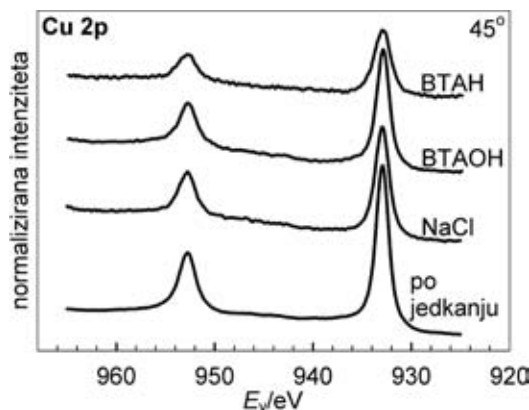
Spektre  $\text{Cu } 2p$  smo posneli na bakrenih vzorcih, ki smo jih potopili v čisto 3-odstotno raztopino NaCl ali z dodatkom koncentracije BTAH ali BTAOH 10 mM (slika 2). Za primerjavo pomeni najnižja krivulja na sliki 2 čisti baker po jedkanju z ioni  $\text{Ar}^+$ . Vse krivulje kažejo podobne oblike vrhov pri isti  $E_v$ . »Shake-up«-sateliti niso pri pričakovanih energijah 943 eV in 963

eV. Prav tako se ne opazi razširitev vrhov. Iz tega sklepamo, da se zvrsti  $\text{Cu(II)}$  na površini niso tvorile (ne  $\text{CuO}$  in ne  $\text{CuCl}_2$ ). Prav tako pa nobeden izmed inhibitorjev (adsorbiran v molekularni obliki – prost ali vezan v kompleks  $\text{Cu(I)}$ ) ne prispeva pomembnega premika vrhov  $\text{Cu } 2p$ . Znano je, da razen v primeru, ko so prisotne zelo polarne skupine, vezani ligandi na centralni atom premaknejo vrh le za nekaj desetink elektronvolta [15]. Tako je zaradi podobnosti vrhov  $\text{Cu } 2p$  razlikovanje med zvrstmi  $\text{Cu(I)}$  in čistim  $\text{Cu}$  možno le z analizo Augerjevega spektra LMM.

Najprej smo naredili analizo za bakren vzorec, potopljen v čisto 3-odstotno raztopino NaCl. Ta analiza nam je v pomoč pri površinah, na katere se inhibitor eventualno ne adsorbira (točkasta adsorpcija, angl. *patchy adsorption*). Cohen in sodelavci [16] so pokazali, da se elektrokemijsko reducirani čisti baker med prenosom vzorca v spektrometer na zraku prevleče s plastjo  $\text{Cu}_2\text{O}$  debeline 1,1 nm.

Na sliki 3 so prikazani rentgensko vzbujeni Augerjevi spektri  $\text{Cu } L_{3M_{4,5}M_{4,5}}$  po enurni izpostavitvi 3-odstotni raztopini NaCl in spiranju z deionizirano vodo. Spekter čistega bakra, ki je bil očiščen z ionskim jedkanjem, je prikazan za primerjavo. Na tem spektru so jasno vidni štiri vrhovi, označeni s številkami od 1 do 4. Vrh 2 pri  $E_v = 568,3$  eV je najbolj izrazit in značilen za čisti baker. Pozicija vrha 3 je premaknjena za 2,3 eV proti bolj pozitivnim  $E_v$  glede na vrh 2 (drugi avtorji so opazili premike za 1,6 eV [16], 2,0 eV [8], 2,1 eV [17,18] ali 2,3 eV [15]). Izrazit vrh 3 je značilen za snovi  $\text{Cu(I)}$ .

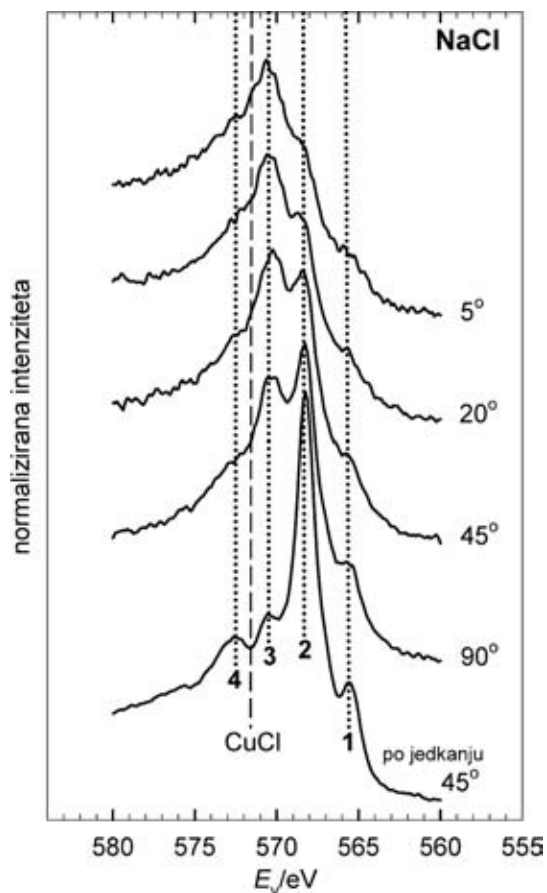
Razmerje intenzitet  $I_{\text{vrh } 2}/I_{\text{vrh } 3}$  (višina ali plosčina prilagojenih vrhov) se pogosto uporablja za oceno, ali je površina vzorca obogatena s  $\text{Cu}$  ali  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Če je to razmerje visoko, potem je  $\text{Cu}$  na površini glede na  $\text{Cu}_2\text{O}$  obogaten in nasprotno [19]. Z zmanjševanjem  $\theta$  se površinska občutljivost povečuje, kar omogoča analizo snovi, ki so na površini kovinskega vzorca. S



**Slika 2:** Spekter  $\text{Cu } 2p$  pri  $\theta = 45^\circ$  za baker, potopljen 1 h v 3-odstotno raztopino NaCl v odsotnosti in pri koncentraciji BTAH ali BTAOH 10 mM. Najnižja krivulja pomeni baker, očiščen z ionskim jedkanjem.

spreminjanjem kota  $\theta$  od  $90^\circ$  proti  $5^\circ$  se intenziteta vrha 3 glede na vrh 2 povečuje (slika 3). Iz tega lahko sklepamo, da je površina vzorca obogatena s  $\text{Cu}_2\text{O}$ . V primeru, da bi bil  $\text{CuCl}$  na površini, pričakujemo nov vrh na področju  $E_v$  571,3–571,7 eV (med vrhovoma 3 in 4) [8,18], vendar pa na tem področju ne opazimo nobenega nastanka ali povečanja vrha s spreminjanjem kota  $\theta$ . Iz tega lahko sklenemo, da se kloridi s spiranjem z deionizirano vodo odstranijo s površine. Tako tudi ne pričakujemo, da bi bakrovi kloridi ostali na površini v primeru izpostavitve vzorca raztopinam BTAH ali BTAOH na mestih, ki eventualno niso pokrita z inhibitorjem (točkasta adsorpcija). V primeru, da signal za klorid vendarle opazimo (npr. vrh Cl 2p), lahko sklepamo, da je vključen v kompleksne strukture površinske plasti [20] ali pa se je ujel v organsko plast pri procesu njene tvorbe [20–22].

Slika 4 prikazuje rentgensko vzbujene Augerjeve spektre  $\text{Cu L}_{3,4,5}\text{M}_{4,5}$ , izmerjene na bakrenih vzorcih, ki so bili potopljeni v 3-odstotno raztopino NaCl pri koncentraciji BTAH ali BTAOH 10 mM. Najnižja krivulja je spekter čistega Cu, in oznake vrhov so enake kot na sliki 3. V primeru izpostavitve vzorca raztopini z BTAH (slika 4a) se z zmanjševanjem  $\theta$  (s povečevanjem površinske občutljivosti) izrazito pove-



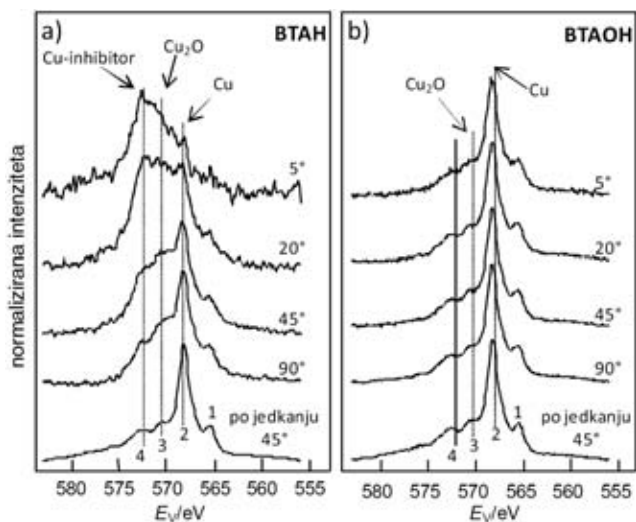
Slika 3: Rentgensko vzbujeni Augerjevi spektri  $\text{Cu L}_{3,4,5}\text{M}_{4,5}$ , izmerjeni pri različnih  $\theta$  za baker, potopljen 1 h v 3-odstotno raztopino NaCl

čuje vrh 3 in še posebej vrh 4 glede na vrh 2. Energija vrha 4 je za 4,3 eV bolj pozitivna v primerjavi z vrhom 2 (razlika 3,8 eV so opazili Tommesani in sodelavci [17]). Pomembne spremembe vrha 1 s spreminjanjem  $\theta$  ne opazimo. Zgoraj smo pokazali, da v vseh primerih na površini vzorcev ni zvrsti  $\text{Cu(II)}$  (slika 2), prav tako pa na mestih, kjer se inhibitor eventualno ne adsorbira, tudi ne ostane  $\text{CuCl}$  (slika 3). Ker snovi  $\text{Cu(II)}$  in  $\text{CuCl}$  na površini ni, tudi ne vplivajo na obliko Augerjevega spektra, izmerjenega na vzorcu iz raztopine, ki vsebuje BTAH.

Nadalje, signal za Cl je na preglednem spektru BTAH zelo šibek ali pa ga sploh ni (slika 1). Čeprav je tvorba halogenskih mostovnih ligandov v kompleksih  $\text{Cu(I)}$  mogoča [23], kar sta Hashemi in Hoghart [20] tudi predlagala za tvorbo kompleksov  $\text{Cu-Cl-Cu-BTAH}$ , je nastanek teh struktur v našem primeru manj verjeten, saj razmerje atomskih koncentracij  $\text{Cl} : \text{Cu} : \text{N}$  ne ustreza razmerju 1 : 2 : 3 [20]. Povišanje vrha 3 z zmanjševanjem  $\theta$  lahko razložimo z nastankom  $\text{Cu}_2\text{O}$  pod plastjo inhibitorja ali z oksidacijo kovine na nepokritih mestih (v primeru točkaste adsorpcije). Ker smo vse druge možnosti izključili, lahko sklenemo, da je povečevanje vrha 4 z zmanjševanjem  $\theta$  povezano z nastankom  $\text{Cu(I)}$ , vezanim na BTAH. Ta struktura nastane v prvi fazi korozije bakra, kjer pride do tvorbe ionov  $\text{Cu(I)}$  [24], ki zelo hitro reagirajo z molekulami BTAH s cepljenjem vezi N–H do nastanka kompleksa  $\text{Cu(I)BTA}$  [20,25–27]. Vendar še vedno ni znano, kako se ta kompleks poveže z bakreno površino in jo zaščiti.

V primeru BTAOH (slika 4b) primerjava spektrov, izmerjenih pri  $\theta$  od  $5^\circ$  proti  $90^\circ$ , s spektrom čistega bakra, ki je bil očiščen z ionskim jedkanjem, pokaže, da ni pomembnih razlik. Sprememba se ne opazi niti za vrh 3 niti za vrh 4. Iz tega izhaja, da okolje  $\text{Cu(I)}$  v primeru dodatka BTAOH ostane nespremenjeno, najverjetneje zato, ker na površini sploh ni ionov  $\text{Cu(I)}$  [28–30]. Baker ni termodinamsko stabilen v atmosferskih razmerah in zato ne pričakujemo, da bi vzorec po brušenju, poliranju in spiranju oksidiral pred izpostavitvijo 3-odstotni raztopini NaCl pri koncentraciji BTAOH 10 mM. Ker se intenziteta vrha 3 v tej raztopini ne poveča glede na čisti baker, sklepamo, da inhibitor BTAOH reducira nastale okside na površini. Nadalje, kot v primeru izpostavitve čisti raztopini NaCl (slika 3) in pri dodatku BTAH (slika 4a) se  $\text{CuCl}$  ni tvoril, saj nastanka vrha na področju  $E_v$  571,3–571,7 eV ne opazimo (med vrhovoma 3 in 4) [8,18], čeprav je signal za klor opazen na preglednem spektru (slika 1). Predvidevamo, da je klorid ujet v plast BTAOH na način, da ne spremeni valenčnega stanja bakra (tudi brez halogenskih mostov) [20,23].

Korozijski eksperimenti kažejo, da je inhibitor BTAH mnogo bolj učinkovit kot BTAOH v 3-odstotni raztopini NaCl [3]. Predvidevamo, da je razlog v



**Slika 4:** Rentgensko vzbujeni Augerjevi spektri Cu  $L_{3M_{4,5}M_{4,5}}$ , izmerjeni pri različnih  $\theta$  za baker, potopljen 1 h v 3-odstotno raztopino NaCl pri koncentraciji 10 mM a) BTAH ali b) BTAOH

ojačitvi bakrovih oksidov pod plastjo kompleksa Cu(I)BTA, ker tega efekta za inhibitor BTAOH ne opazimo.

### 3.1.2 Vrednotenje intenzitet vrhov v spektrih XPS

V literaturi je zelo malo podatkov o kotno ločljivi XPS-analizi na obdelanih vzorcih BTAH (angl. *angle resolved XPS*, okrajšava ARXPS) s spreminjanjem kota  $\theta$  od majhnih do velikih vrednosti (še posebej to velja za obdelavo BTAOH). Za boljši vpogled v strukturo površinske plasti na baker, ki nastane v raztopinah z BTAH ali BTAOH, smo izmerili intenzitete izbranih vrhov (Cu 2p, C 1s, O 1s, N 1s). Ozadje vrhov smo odšteli po metodi Shirleya [7], razen za vrh Cu 2p, kjer se uporabi linearno odštetje [8]. Izračunana razmerja intenzitet vrhov  $I_{C\ 1s}/I_{N\ 1s}$ ,  $I_{O\ 1s}/I_{N\ 1s}$ ,  $I_{C\ 1s}/I_{Cu\ 2p}$ ,  $I_{O\ 1s}/I_{Cu\ 2p}$  in  $I_{O\ 1s}/I_{C\ 1s}$  so podana na **sliki 5**.

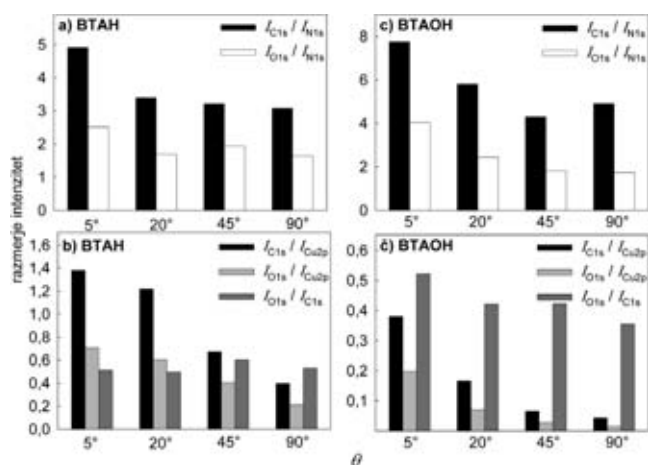
V primeru BTAH se razmerja intenzitet  $I_{C\ 1s}/I_{N\ 1s}$ ,  $I_{C\ 1s}/I_{Cu\ 2p}$  in  $I_{O\ 1s}/I_{Cu\ 2p}$  zmanjšujejo, medtem ko se razmerja intenzitet  $I_{O\ 1s}/I_{N\ 1s}$  in  $I_{O\ 1s}/I_{C\ 1s}$  ne spremenijo pomembno z večanjem  $\theta$  (**slika 5a** in **b**). Intenzivno zmanjšanje  $I_{C\ 1s}/I_{N\ 1s}$  se opazi od  $5^\circ$  do  $20^\circ$ . Predvidevamo, da so se v procesu prenosa vzorca iz raztopine do spektrometra adsorbirale organske snovi iz zraka (kontaminacija, ki se ji pri tem eksperimentalnem delu ne moremo izogniti), kar posledično vodi do povečanja signala C 1s glede na N 1s in je to razmerje pri  $\theta = 5^\circ$  najvišje. Pri spremembi  $\theta$  od  $20^\circ$  proti  $90^\circ$  se  $I_{C\ 1s}/I_{N\ 1s}$  le malo zmanjšuje, vendar konstantno.

Iz tega sklepamo, da so atomi ogljika v molekuli BTAH (bodisi v kompleksu Cu(I)BTA ali kot adsorbirane molekule) bližje površju vzorca in da so atomi dušika usmerjeni bolj proti notranjosti (proti podlagi). To ne pomeni, da je orientacija molekul BTAH pravo-

kotna na površino, temveč nekoliko nagnjena (zavzema položaj med ležečo in pravokotno orientacijo). Če bi molekule BTAH ležale na površini, se razmerje  $I_{C\ 1s}/I_{N\ 1s}$  s spremembo  $\theta$  ne bi spremenilo, česar pa ne opazimo v našem primeru. Pri ležečem načinu se pričakuje pomemben vpliv  $\pi$ -d-interakcij med kovino in inhibitorjem ( $\pi$ -elektroni inhibitorja in d-orbitale bakra). Tako ta način interakcije pri vezavi molekul BTAH na bakreno podlago nima pomembnega vpliva. Kot pričakovano, razmerja intenzitet  $I_{C\ 1s}/I_{Cu\ 2p}$  in  $I_{O\ 1s}/I_{Cu\ 2p}$  padajo s povečevanjem  $\theta$  zaradi povečevanja analize globine, ki je sorazmerna z  $3\lambda \times \sin \theta$  in se signal iz bakrene podlage veča.

Signal za O 1s je konstanten skozi vso površinsko plast: razmerja intenzitet  $I_{O\ 1s}/I_{N\ 1s}$  in  $I_{O\ 1s}/I_{C\ 1s}$  glede na  $\theta$  so konstantna ali se pomembno ne spreminjajo. Le razmerje  $I_{O\ 1s}/I_{N\ 1s}$  pri  $\theta = 5^\circ$  je malo višje kot razmerja pri drugih kotih (od  $20^\circ$  do  $90^\circ$ ). Predvidevamo, da je prišlo do oksidacije adsorbiranih organskih snovi iz zraka, zaradi česar signal za O 1s glede na N 1s pri kotu  $5^\circ$  naraste. To dokažemo s prileganjem vrhov visoko ločljivemu spektru C 1s, ki je izmerjen pri kotu  $5^\circ$ . Prilegajo se trije vrhovi (**slika 6**); alifatski ogljik (-C-C- ali -C-H pri 285,0 eV), ogljik, vezan na kisik (-C-O- pri 286,7 eV; bodisi eter ali hidroksil), in karboksilni ogljik (-COO<sup>-</sup> pri 288,8 eV) [12]. Iz tega sklepamo, da so adsorbirane organske molekule iz zraka na površini oksidirale ali pa je že na začetku prišlo do adsorpcije oksidiranih organskih snovi na površino vzorca med prenosom vzorca v instrument XPS.

Konstanten signal O 1s glede na C 1s ali N 1s pri  $\theta > 20^\circ$  lahko razložimo s vključitvijo vode ali kisika v plast Cu-BTAH. Že Cotton in Scholes [5] sta leta 1967 iz elementne analize sintetiziranega kompleksa predpostavila, da struktura Cu(I)BTA lahko vsebuje



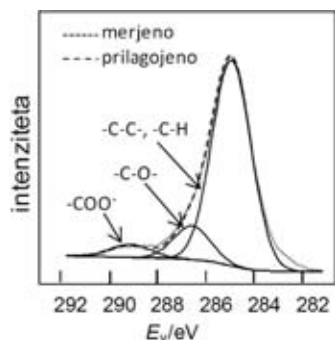
**Slika 5:** Razmerja intenzitet vrhov XPS, izmerjenih pri različnih  $\theta$ , za bakrene vzorce, potopljene v 3-odstotno raztopino NaCl pri koncentraciji BTAH 10 mM (a in b) in koncentraciji BTAOH 10 mM (c in d)

koordinirano vodo. Tommesani in sodelavci [17] so predlagali homogeno disperzirane molekule vode čez celotno plast inhibitorja. Nadalje pa tudi ne moremo izključiti delne oksidacije kompleksa Cu(I)BTA [31]. Tretji razlog za nastanek signala O 1s lahko izhaja iz točkaste adsorpcije inhibitorja in možne oksidacije nepokritih mest bakrene površine [27,32]. Chadwick in Hashemi [27,32] trdita, da je BTAH v sendvični strukturi med plastmi Cu<sub>2</sub>O. To trditev lahko za naš primer zavrzemo, saj razmerje  $I_{O\ 1s}/I_{Cu\ 2p}$  konstantno pada s  $\theta$  (slika 5b).

V primeru BTAOH opazimo drugačne lastnosti (slika 5c in č). Težnja padanja  $I_{C\ 1s}/I_{N\ 1s}$  je opažena le pri spremembi  $\theta$  od 5° do 45°, vendar spet naraste pri 90°. V nasprotju z BTAH  $I_{O\ 1s}/I_{N\ 1s}$  pada z večanjem  $\theta$ . Iz tega sklepamo, da so atomi kisika orientirani proti površini in atomi dušika proti bakreni podlagi. Ker je hidroksilna skupina del molekule BTAOH, ta funkcionalna skupina verjetno ne sodeluje pri interakcijah kovina-inhibitor. Kot je v primeru BTAH, razmerja  $I_{C\ 1s}/I_{Cu\ 2p}$  in  $I_{O\ 1s}/I_{Cu\ 2p}$  padajo z večanjem  $\theta$  (razlog je enak). Razmerje  $I_{O\ 1s}/I_{C\ 1s}$  pade od 5° do 20°, pri 20° in 45° je podobno, in ponovno pade pri 90°. To ponovno kaže na to, da so atomi kisika bližje površju in atomi ogljika bližje bakreni podlagi. Iz teh rezultatov teže sklepamo o orientaciji molekul BTAOH. Predvidevamo, da je razporeditev molekul BTAOH manj urejena od molekul BTAH. Pomemben prispevek  $\pi$ -d-interakcij, ki smo ga izključili za BTAH (razloženo zgoraj), v primeru BTAOH ne moremo izključiti.

### 3.2 Profilna XPS-analiza

Podatki, pridobljeni z metodo ARXPS (razloženo zgoraj), so v pomoč pri razlagi plastovitih struktur BTAH in BTAOH, nastalih na bakreni podlagi. Podobne podatke o globinski analizi elementov je mogoče pridobiti z ionskim jedkanjem tankih plasti in hkratno analizo XPS novonastalih plasti. Z namenom potrditve in možnostjo izboljšav razumevanja interakcij BTAH ali BTAOH z bakreno površino, smo uporabil iste

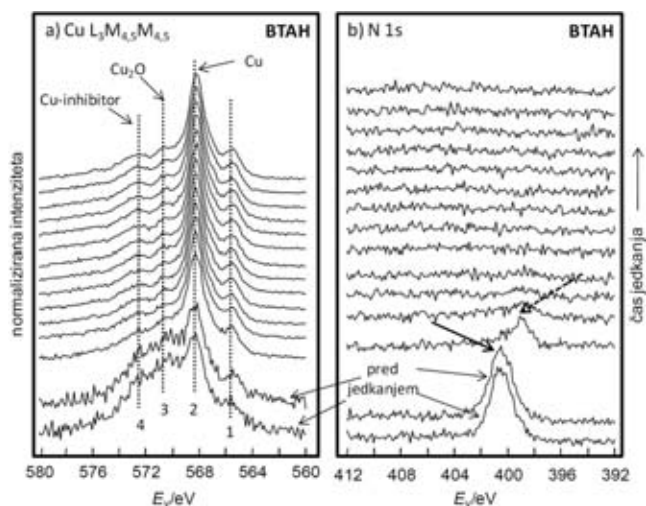


**Slika 6:** Prilaganje vrhov visoko ločljivemu spektru C 1s pri  $\theta = 5^\circ$  za bakren vzorec, potopljen 1 h v 3-odstotno raztopino NaCl pri koncentraciji BTAH 10 mM

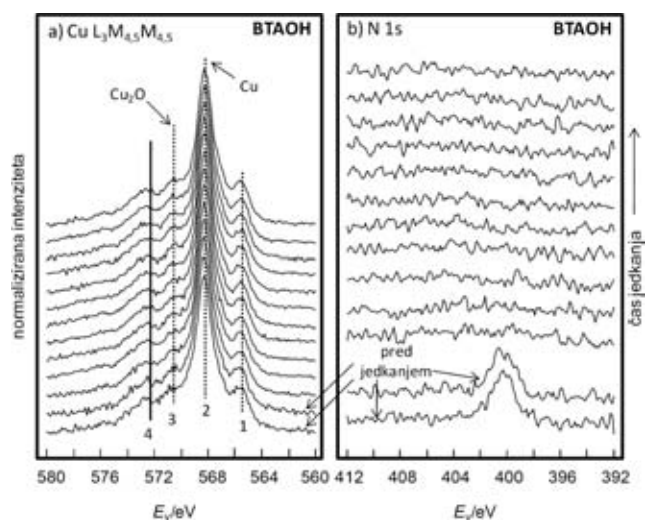
vzorke kot v primeru ARXPS (brez vmesne izpostavitve atmosferi). Treba je vedeti, da je analiza z ionskim jedkanjem destruktivna metoda, pri kateri lahko nastanejo artefakti (prednostno jedkanje določenih elementov, nastanek hrapave površine, modifikacija kemijskih vezi itd.), medtem ko je prednost te metode XPS analiza na večji globini, kot je to mogoče z metodo ARXPS. **Sliki 7 in 8** prikazujeta spektre Cu L<sub>3</sub>M<sub>4,5</sub>M<sub>4,5</sub> in N 1s med ionskim jedkanjem za bakrena vzorca, potopljena v 3-odstotno raztopino NaCl pri koncentraciji BTAH ali BTAOH 10 mM. Na obeh slikah sta prikazana prva dva spektra (najnižji krivulji), izmerjena pred ionskim jedkanjem, to je na površini, s čimer smo tudi preverili ponovljivost meritve. Vsak nadaljnji spekter prikazuje površino po jedkanju 20 s (časovni prikaz spektrov od spodaj navzgor). Hitrost jedkanja je bila izmerjena na kovinskem vzorcu Ni/Cr in je  $\approx 1$  nm/min. Ob predpostavki podobne hitrosti jedkanja se površinska plast baker-inhibitor po 20-sekundnem jedkanju odstrani za 0,3 nm.

Najnižja dva spektra na **sliki 7** prikazujeta tipičen vrh Cu L<sub>3</sub>M<sub>4,5</sub>M<sub>4,5</sub> pri  $\theta = 45^\circ$  za kompleks Cu(I)BTA (razloženo v poglavju kotno ločljive XPS, **slika 4**). Iz podobnih oblik vrhov na obeh spektrih sklepamo, da je nastala plast stabilna pod merilnimi pogoji instrumenta XPS. Tudi prisotnost vrha N 1s dokazuje tvorbo tega kompleksa. Po prvem ciklu jedkanja (tretja krivulja od spodaj navzgor) vrh Cu L<sub>3</sub>M<sub>4,5</sub>M<sub>4,5</sub> spremeni obliko (**slika 7a**) in vrh N 1s se premakne od 400,5 eV proti 398,5 eV (označeno s prekinjeno puščico na **sliki 7b**). Sprememba oblike vrha Cu L<sub>3</sub>M<sub>4,5</sub>M<sub>4,5</sub> nakazuje spremembo okolja Cu(I), ker na površini ni zvrsti Cu(II) (**slika 2**). Ker je ta spekter podoben spektru Cu L<sub>3</sub>M<sub>4,5</sub>M<sub>4,5</sub>, izmerjenemu po koncu jedkanja, za čisti baker, se verjetno kompleks Cu(I)BTA odstrani s površine po prvih 20 s jedkanja. Hkrati pa se vrh N 1s premakne k nižjim  $E_v$ , kar kaže na to, da so na površini dušikove spojine, ki imajo drugačno okolje od dušika v kompleksu Cu(I)BTA. Podoben premik vrha N 1s sta opazila tudi Hashemi in Hogarth [20] glede na čisti BTAH in kompleks Cu(I)BTA. Iz tega sklepamo, da je lahko molekulska oblika BTAH (ni vezan v kompleks) pod oborjenim kompleksom Cu(I)BTA na površini. Ta trditev tudi potrjuje delo Fanga in sodelavcev [33], da je prva kemisorbirana plast na bakreni površini pravzaprav molekulska BTAH. Nadalje, Kester in sodelavci [34] so z metodo SERS (angl. *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) pokazali, da prva plast na bakreni površini ni polimerizirana.

Po drugi strani pa lahko ionsko obstreljevanje privede do razpada organskih zvrsti, pri čemer nastanejo nitridi. Značilna  $E_v$  vrha N 1s za nitride ali oksinitride je približno 398,5 eV [35]. Tako ni nujno, da vrh N 1s po prvem ionskem jedkanju predstavlja



**Slika 7:** Spektri XPS a) vrha Cu  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  in b) vrha N 1s, izmerjeni med ionskim jedkanjem na bakrenem vzorcu, izpostavljenem 1 h 3-odstotni raztopini NaCl pri koncentraciji BTAH 10 mM



**Slika 8:** Spektri XPS a) vrha Cu  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  in b) vrha N 1s, izmerjeni med ionskim jedkanjem na bakrenem vzorcu, izpostavljenem 1 h 3-odstotni raztopini NaCl pri koncentraciji BTAOH 10 mM

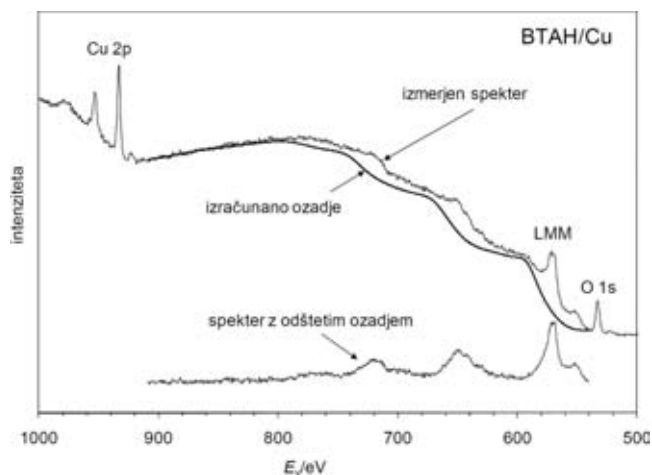
molekulo BTAH. Pravzaprav je nastanek nitridov bolj verjeten. Ker se po dveh ciklih jedkanja plast BTAH popolnoma odstrani, sklepamo, da je njena debelina okrog 0,6 nm, kar pa je manj, kot je bilo izmerjeno s Tougaardovo metodo (razloženo spodaj). Razlog je lahko v tem, da je globina analize pri  $\theta = 45^\circ$  kar velika, s tem pa se zmanjšuje površinska občutljivost in sta signala Cu  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  ter N 1s od plasti BTAH po jedkanju 40 s šibka, čeprav je ta plast še vedno na površini. Prav tako pa je referenčni vzorec za oceno hitrosti jedkanja drugačen, zaradi česar lahko tudi nastanejo razlike v hitrosti jedkanja.

Pomembnih sprememb oblike spektra Cu  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  med ionskim jedkanjem za primer BTAOH ne opazimo (**slika 8a**). Kot je že bilo prikazano na **sliki 4**, tudi pri tem načinu analize ne pride do pove-

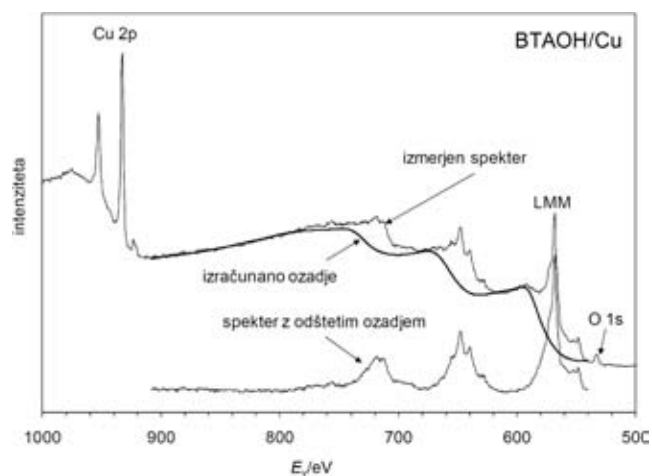
čanja vrha 3 glede na vrh 2. Iz tega sklepamo, da se  $Cu_2O$  ne tvori pod plastjo BTAOH. Prav tako ne opazimo spremembe vrha 4, ki je značilen za interakcijo BTAH s Cu (polna črta na **sliki 8a**). Vendar so molekule BTAOH na površini, ker je vrh N 1s viden pred jedkanjem (**slika 8b**). Kot omenjeno, pri BTAH sta tudi tukaj prva dva spektra (od spodaj navzgor) izmerjena pred jedkanjem. Vrh N 1s po 20 s jedkanja izgine (tretja krivulja), iz česar sklepamo, da je plast BTAOH na površini tanjša kot BTAH. To potrjujejo tudi meritve EQCM, kjer smo pokazali [3], da je sprememba mase na bakreni elektrodi po enurni izpostavitvi večja za raztopine NaCl, vsebujoče BTAH, v primerjavi z BTAOH.

### 3.3 Analiza debeline plasti po metodi Tougaard

Do sedaj še ni bila uporabljena Tougaardova metoda [9,10] za analizo debeline nastalih plasti



**Slika 9:** Analizirani spekter XPS po metodi Tougaard za bakren vzorec, izpostavljen 1 h 3-odstotni raztopini NaCl pri koncentraciji BTAH 10 mM. Ocenjena debelina površinske plasti BTAH je  $(1,5 \pm 0,3)$  nm.



**Slika 10:** Analizirani spekter XPS po metodi Tougaard za bakren vzorec, izpostavljen 1 h 3-odstotni raztopini NaCl pri koncentraciji BTAOH 10 mM. Ocenjena debelina površinske plasti BTAOH je  $(0,5 \pm 0,2)$  nm.

BTAH ali BTAOH. Takšno analizo smo izvedli na preglednih spektrih XPS za BTAH in BTAOH (**slika 1**) in je prikazana na **slikah 9** in **10**. Tougaardova krivulja ozadja se prilega izmerjenemu preglednemu spektru XPS na področju  $E_v$  med 910 eV in 540 eV. Na podlagi spremenjene krivulje ozadja se pridobi podatek o debelini plasti. Za plast BTAH ocenjujemo, da je njena debelina ( $1,5 \pm 0,3$ ) nm in za BTAOH ( $0,5 \pm 0,2$ ) nm. S tem dopolnjujemo delo Lewisa in Foga [36], ki sta debelino plasti BTAH ocenila na 1–3 nm. Prav tako pa je to nov dokaz, ki je skladen s prejšnjimi rezultati (razloženo zgoraj), da je plast BTAH po enourni izpostavitvi približno 3-krat bolj debela kot plast BTAOH.

#### 4 SKLEP

V tem delu je predstavljena analiza površine bakra z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS) na vzorcu, ki je bil potopljen 1 h v 3-odstotno raztopino NaCl ali pri koncentraciji BTAH ali BTAOH 10 mM. Na površini bakrenih vzorcev po izpostavitvi vsem trem raztopinam ni zvrsti Cu(II). Analiza rentgensko vzbujene Augerjeve strukture Cu  $L_{3,4,5}M_{4,5}$ , izmerjene pri majhnih kotih (glede na površino vzorca), pokaže povečanje značilnega vrha za kompleks Cu(I)BTA. Ta vrh se uporabi za jasno razlikovanje tega kompleksa in  $Cu_2O$ . V primeru raztopine BTAOH značilnega vrha Cu  $L_{3,4,5}M_{4,5}$  ne opazimo. Iz tega sklepamo, da se kompleksi Cu(I)-BTAOH ne tvorijo na površini. Prav tako pa na fazni meji Cu-BTAOH ni plasti  $Cu_2O$ , ki jo opazimo v primeru BTAH. Iz rezultatov kotno ločljive analize XPS lahko sklenemo, da so atomi dušika adsorbiranega BTAH (prosti BTAH ali vezan v kompleks Cu(I)BTA) usmerjeni proti bakreni površini preko triazolne skupine. Ker je signal za kisik konstanten pri vseh kotih analize, sklepamo, da sta kisik ali voda vključena v površinsko plast baker-BTAH. V nasprotju z BTAH so molekule BTAOH v površinski plasti manj urejene. Hidroksilna skupina najverjetneje ne sodeluje pri interakciji baker-inhibitor. Iz globinske analize sklepamo, da obstaja možnost kemisorbirane prve plasti molekul BTAH v prosti obliki (ne vezane v kompleks). Z Tougaardovo metodo analize debelin plasti inhibitorjev ugotavljamo, da se po enourni izpostavitvi tvori 3-krat debelejša plast BTAH ( $1,5 \pm 0,3$  nm) v primerjavi z BTAOH.

#### 5 LITERATURA

- [1] G. Schmitt, *Br. Corros. J.*, 19 (1984), 165–176
- [2] M. Finšgar, I. Milošev, *Vakuumist*, 27 (2007), 16–22
- [3] M. Finšgar, A. Lesar, A. Kokalj, I. Milošev, *Electrochim. Acta*, 53 (2008), 8287–8297
- [4] Procter and Gample, Ltd., British Patent, 652339, December 1947
- [5] J. B. Cotton, I. R. Scholes, *Brit. Corros. J.*, 2 (1967), 1–5
- [6] G. W. Poling, *Corros. Sci.*, 10 (1970), 359–370
- [7] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B*, 5 (1972), 4709
- [8] V. K. Kaushik, *Spectrochim. Acta Part B*, 44 (1989), 581–587
- [9] S. Tougaard, *Quantification of Nano-structures by Electron Spectroscopy in Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, ur. D. Briggs in J. T. Grant, *Surface Spectra*, IM Publications, str. 295–343, Manchester (2003)
- [10] S. Tougaard, *J. Vac. Sci. Technol.*, A14 (1996), 1415
- [11] C. J. Powell, A. Jablonski, *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database – version 1.1*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (2000)
- [12] P. L. Larson, *J. Electron Spectrosc.*, 4 (1974), 213–218
- [13] R. M. Souto, V. Fox, M. M. Laz, M. Perez, S. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.*, 411 (1996), 161–165
- [14] L. Yin, I. Adler, T. Tsang, Matienzo L. J., S. O. Grim, *Chem. Phys. Lett.*, 24 (1974), 81–84
- [15] N. S. McIntyre, S. Sunder, D. W. Shoesmith, F. W. Stanchell, *J. Vac. Sci. Technol.*, 18 (1981), 714–721
- [16] S. L. Cohen, V. A. Brusica, F. B. Kaufman, G. S. Frankel, S. Motakef, B. Rush, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8 (1990), 2417–2424
- [17] L. Tommesani, G. Brunoro, A. Frignani, C. Monticelli, M. D. Colle, *Corros. Sci.*, 39 (1997), 1221–1237
- [18] C. D. Wagner, *Faraday Discuss.*, 60 (1975), 291–300
- [19] I. Milošev, H.-H. Strehblow, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003), B517–B524
- [20] T. Hashemi, C. A. Hogarth, *Electrochim. Acta*, 33 (1988), 1123–1127
- [21] M. Finšgar, S. Fassbender, F. Nicolini, I. Milošev, *Corros. Sci.*, 51 (2009), 525–533
- [22] M. Finšgar, S. Fassbender, S. Hirth, I. Milošev, *Mater. Chem. Phys.*, 116 (2009), 198–206
- [23] J. R. Clifton, J. T. Yoke, *Inorg. Chem.*, 5 (1966), 1630–1632
- [24] M. Finšgar, I. Milošev, B. Pihlar, *Acta Chim. Slov.*, 54 (2007), 591–597
- [25] A. R. Siedle, R. A. Velapoldi, N. Erickson, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 15 (1979), 33–36
- [26] R. Youda, H. Nishihara, K. Aramaki, *Corros. Sci.*, 28 (1988), 87–96
- [27] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.*, 18 (1978), 39–51
- [28] W. Qafsaoui, C. Blanc, N. Pebere, A. Srhiri, G. Mankowski, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000), 959–966
- [29] W. Qafsaoui, C. Blanc, J. Roques, N. Pebere, A. Srhiri, C. Mijoule, *J. Appl. Electrochem.*, 31, (2001), 223–231
- [30] W. Qafsaoui, C. Blanc, N. Pebere, H. Takenuti, A. Srhiri, G. Mankowski, *Electrochim. Acta*, 47 (2002), 4339–4346
- [31] R. F. Roberts, *J. Electron. Spectrosc.*, 4 (1974), 273–291
- [32] D. Chadwick, T. Hashemi, *J. Electron. Spectrosc.*, 10 (1977), 79–83
- [33] B.-S. Fang, C. G. Olson, D. W. Lynch, *Surf. Sci.*, 176 (1986), 476–490
- [34] J. J. Kester, T. E. Furtak, A. J. Bevol, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982), 1716–1719
- [35] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc., Eden Prairie (1995)
- [36] G. Lewis, P. G. Fox, *Corros. Sci.*, 18 (1978), 645–650