

УДК 541.138.2;(620.191/.193);541.183;543.4

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

А. Г. Акимов и И. Л. Розенфельд

В обзоре обсуждаются вопросы, связанные с методикой проведения оптических измерений на поверхности металлического электрода в растворе электролита. Рассмотрены методики измерения толщины окисных пленок на поверхности электрода, адсорбции на границе металл — электролит.

Приведен ряд примеров спектроскопического изучения системы металл — электролит и металл — окисел — электролит.

На основании приведенного материала показана целесообразность применения оптических методов для исследования процессов происходящих на поверхности металлического электрода в растворе.

Библиография — 72 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	612
II. Измерения толщины окисных пленок, образующихся на поверхности электрода	613
III. Эллипсометрические исследования адсорбции на границе металл — электролит	621
IV. Спектроскопические исследования поверхности раздела электрод — электролит	624

I. ВВЕДЕНИЕ

Расширение и углубление наших знаний в области изучения коррозионных процессов требуют привлечения новых методов исследования. Это же отмечалось в недавно опубликованной статье Бокриса с соавторами¹, где рассматривается необходимость применения ряда неэлектрохимических методов исследования поверхности электрода (фазового контраста, интерферометрии, эллипсометрии, Месбауэровской спектроскопии).

Действительно, ряд весьма важных коррозионных проблем, например ингибиция коррозии, пассивность, требуют рассмотрения процессов адсорбции и взаимодействия на молекулярном уровне и, следовательно, привлечения новых методов исследования поверхности электрода, поскольку традиционные электрохимические методы не обеспечивают необходимой информацией. Наибольшую ценность представляют собой методы, позволяющие проводить измерения без разрушения первоначальной электрохимической системы.

Именно этим требованиям отвечает ряд оптических методов. Оптические исследования объектов можно вести непосредственно в ячейке для коррозионных исследований. Возмущение, вносимое в электрохимическую систему световым пучком, может быть минимально, и, к тому же, критерием малости этого возмущения может служить отсутствие измеряемых фотоэффектов. Наконец, бурно развивающаяся последние два десятка лет физическая оптика обладает к настоящему времени достаточно мощным теоретическим и экспериментальным аппаратом.

В этом обзоре мы остановимся на некоторых оптических методах исследования твердого электрода в растворе электролита, опустив из рас-

смотрения оптическую микроскопию поверхности и оптические методы анализа состава раствора.

Результатом взаимодействия электромагнитной волны с веществом, в том числе и с твердым телом, является изменение амплитудно-фазовых характеристик волны. Нетрудно видеть, что это взаимодействие может быть описано (на основании закона сохранения энергии) с помощью универсального соотношения:

$$K + R + M = 1 \quad (1)$$

где K , R , M — коэффициенты поглощения, отражения и рассеяния соответственно. Таким образом, исследование изменений любого из этих коэффициентов может дать полезную информацию о свойствах изучаемого вещества *.

Так как металлы сильно поглощают свет в широком спектральном диапазоне и могут быть исследованы на пропускание (поглощение) только в случае очень тонких пленок ($\leq 100 \text{ \AA}$), ясно, что оптические методы исследования изменений поверхности электрода в результате протекания электрохимических реакций — это, в основном, методы, использующие изменения амплитудно-фазовых параметров отраженного от электрода света.

Поскольку при рассмотрении коррозионно-электрохимических вопросов нас в первую очередь интересует ряд параметров поверхности, то классифицировать оптические методы мы будем с этой точки зрения.

II. ИЗМЕРЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА

При рассмотрении вопроса об измерении толщины тонких окислов на металлической подложке сразу становится ясно, что ряд оптических методов ²⁻⁶ не подходит для подобных измерений, поскольку требует наличия частично не покрытой подложки и резкой ступеньки на месте обрыва пленки.

Известно, что на большом числе металлов (в основном так называемых «вентильных металлов») при анодном их окислении образуются пленки, дающие яркие интерференционные цвета, которые возникают из-за частичного отражения и преломления света, падающего на окисленную поверхность. При этом разность фаз лучей, приводящая к интерференции, обусловлена как разностью хода лучей, так и разностью фаз, возникающей при отражении. Изменение фазы при отражении различно для p - и s -компонент светового луча (p — луч, электрический вектор которого параллелен, s — перпендикулярен плоскости падения), за исключением нормального к поверхности падения луча. Однако это различие пренебрежимо мало для малых углов падения — $\alpha \leq 10-15^\circ$.

Наиболее простым интерференционным методом определения толщины окисных пленок на металлах может явиться сравнение цвета пленки с цветом тонкого воздушного слоя, видимого в проходящем свете. При этом толщину воздушного слоя нужно разделить на показатель преломления материала пленки.

Очень обширная и достаточно точная таблица цветов воздушных пленок была составлена Роллетом ⁷, некоторые дополнения внесены Менхом ⁸. Необходимо, однако, иметь в виду, что эта таблица составлена с рядом упрощающих допущений. Во-первых, не учитывается дисперсия показателя преломления ⁹. Во-вторых, предполагается, что скачки

* В случае зеркального отражения рассеянием можно пренебречь.

фаз на границах слоя равны или 0, или π . Но для окисных слоев на металле на одной границе фаза имеет скачок, характерный для металла, отличный как от 0, так и от π . Согласно теории, приведенной в обзоре Метфесселя¹⁰, интенсивность света, нормально отраженного от пластиинки, имеет минимумы при тех толщинах (d) и длинах (λ) волн, которые удовлетворяют соотношению:

$$d = \left(q + \frac{\pi - \delta}{2\pi} \right) \frac{\lambda}{2n} \quad (2)$$

здесь $\delta = \delta_1 - \delta_2$, где δ_1 и δ_2 — скачки фаз при отражении от передней и задней поверхностей пленки. Для окисного слоя на металле, по-видимому, $\delta_1 = \pi$, а $\delta_2 = \delta_m$. Выражение для δ_m может быть выведено из формул Френеля:

$$\operatorname{tg} \delta_m = \frac{-2n_0 k}{n^2 + k^2 + n_0^2} \quad (3)$$

k — показатель поглощения металла; n_0 — показатель преломления среды, откуда приходит луч света; n — показатель преломления пленки окисла

$$q = \frac{\varepsilon}{2\pi} \quad (4)$$

где ε — разность фаз, определяемая только различием оптической длины пути. Как показывает оценка точности этого метода, приводимая в¹⁰, ошибка в определении толщины слоя (рассчитывался слой иодистого серебра на серебре) равна ~ 200 Å в сторону больших толщин. Таким образом, метод этот, если и применим, то для сравнительно толстых пленок, дающих несколько порядков интерференции. Неприменимость этого метода для тонких пленок была показана в нашей работе¹¹ на примере анодных пленок на титане, полученных в разбавленном растворе щелочи. Кроме того, как из нашей работы, так и из некоторых других¹⁰ следует, что последовательность и тона цветов окисных пленок часто не совпадают с таблицей Роллета. Последнее, по-видимому, указывает на то, что в формировании цвета пленки может участвовать структура самой пленки.

Наиболее быстрым и точным методом, использующим явления интерференции*, является спектрофотометрическое определение длин волн минимумов отражательной способности при фиксированном угле падения света. На рис. 1, взятом из обзора Юнга¹², приведена такая кривая. Как следует из рис. 1, длина волны минимума может быть определена с высокой точностью. В работе¹³ указано, что таким образом толщина пленки и показатель преломления могут быть определены с точностью в 1% и более. Точность в определении показателя преломления (n) и, соответственно, толщины пленки, согласно¹³, связана с ошибкой изменения R — отражательной способности — формулой

$$\frac{dn}{n} = \frac{R^{1/2}}{2(1-R)} \frac{dR}{R} \quad (5)$$

Если известен n , то геометрическая толщина пленки определяется из оптической толщины, при которой имеется особая точка на кривой отражения. При этом необходимо определять порядок интерференции для

* В случае, когда поглощением света в пленке можно пренебречь.

наблюдаемых полос и учитывать дисперсию пленки. Следует указать на то, что дисперсия пленки будет существенно сказываться только в случае тонких пленок (один порядок интерференции). Абельс на примере пленки сульфида цинка¹⁴ показал, что пренебрежение дисперсией увеличивает ошибку в определении толщины пленки до 12%.

Спектрофотометрический метод для изучения роста анодных пленок применил Эллис¹⁵ в несколько модифицированном виде. Применимость этого метода и его широкие возможности подтверждены недавней работой¹⁶, авторы которой изучали кинетику роста окисла на урановом

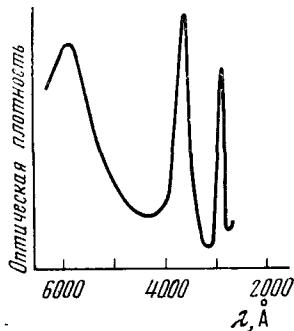


Рис. 1

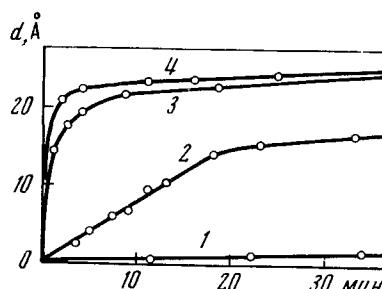


Рис. 2

Рис. 1. Спектрофотометрическая кривая, показывающая интерференционные минимумы и максимумы отражения для окисной пленки на tantalе. Пленка достаточно толста, чтобы получить несколько порядков интерференции¹²

Рис. 2. Зависимость толщины окисной пленки от времени выдержки железа в атмосфере кислорода²². Давление кислорода:
1 — $3.5 \cdot 10^{-6}$; 2 — $2.5 \cdot 10^{-5}$; 3 — $2 \cdot 10^{-4}$; 4 — 760 мм рт. ст.

электроде в щелочной среде. Достаточно строгая теория применения интерферометрических методов дана в работах Унтерботтома¹⁷ и Хевенса¹⁸. В работе¹³ дан обзор некоторых специальных интерферометрических методов, таких как поляризационная интерферометрия и многолучевая интерферометрия.

Для определения толщины окисных пленок кроме исследования отражения света, возможно измерение пропускания. В этом случае используются тонкие полупрозрачные слои металла и исследуется изменение (увеличение) пропускания такого слоя при его окислении. При этом используется свет, не поглощаемый окислом. Этот метод был развит еще Штайхайлом¹⁸, который применил его для изучения окисления алюминия. Комбинируя измерения пропускания с измерениями отражения непрозрачных металлических пленок в вакууме и на воздухе, Хаас и сотр.¹⁹⁻²¹ установили, что стабильные, естественно образующиеся на воздухе пленки на алюминии имеют толщину от 30 до 40 Å, а на поверхности титана — 35 Å.

На рис. 2 приведены данные, полученные Крюгером и Иолкеном²², изучавшим с помощью эллипсометрического метода зависимость скорости роста окисных пленок на поверхности железа от давления кислорода. Ход кривых указывает на то, что даже в высоком вакууме железо (и, по-видимому, все металлы, кроме золота) имеет на своей поверхности окисную пленку. Многочисленные исследования показывают, что очень часто именно такие тонкие окисные пленки и представляют собой основной барьер для протекания гетерогенных реакций. Пожалуй, единственный оптический метод, который позволяет измерять толщину столь

тонких окислов, не нарушая условий опыта,— это эллипсометрический метод.

Физическое явление, являющееся основой эллипсометрического метода, заключается в том, что линейно поляризованный свет, падающий на поглощающую поверхность, после отражения от этой поверхности становится эллиптически поляризованным.

Этот метод отличается от изложенных выше тем, что измеряемой величиной служит не изменение интенсивности света, а углы, разности фаз и соотношения амплитуд компонент световой волны.

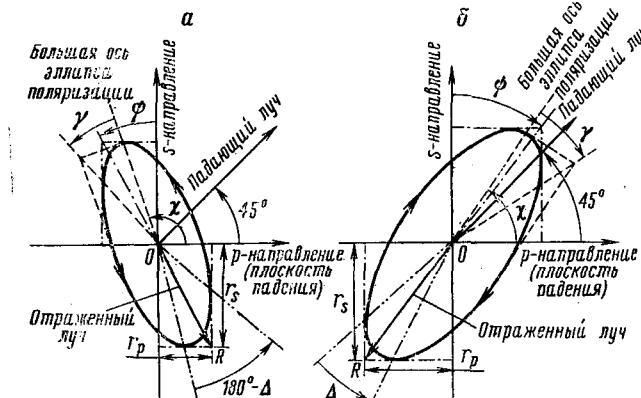


Рис. 3

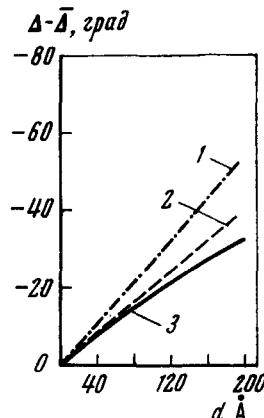


Рис. 4

Рис. 3. Графическое представление различных эллипсометрических параметров. а — отражение при угле падения, меньшем главного, б — отражение при угле падения, большем главного угла²⁹.

Рис. 4. Сравнение приближений Друде (1) и Арчера (2) с точной теоретической зависимостью (3). Данные для окиси алюминия на поверхности алюминия²⁹

Эллипсометрический метод обладает очень высокой точностью при изучении процессов роста пленок; согласно²³, точность при изменении толщины достигает 0,07 Å.

Для исследования кинетики роста окислов метод впервые использован Тронстадом²⁴, в нашей стране эллипсометрия для подобных же целей впервые применена Крыловой²⁵, измерявшей толщину пленок на разных металлах. Применительно к коррозионным системам в нашей стране эллипсометр впервые был применен Андреевой^{26, 27}.

С помощью эллипсометрического метода может быть измерен и показатель преломления окисла (n). Эти измерения просты, если пленка не поглощает свет²⁸. Если же пленка поглощает свет, то измерения n нужно проводить, погружая образец в жидкости с различными показателями преломления²⁸. В случае достаточно толстой поглощающей пленки (пленка непрозрачна) оптические константы также можно определить на одном образце.

На рис. 3 графически представлены эллипсометрические параметры, включая и основные — ϕ и Δ .

Пусть плоскость падения, перпендикулярная плоскости рисунка, образует горизонтальную ось. Свет, падающий на образец, первоначально поляризован под углом 45° к этой плоскости. Электрический вектор падающей волны $O1$, электрический вектор отраженной волны OR (рис. 3). Эта картина соответствует диэлектрическому образцу, на котором отсутствуют поверхностные пленки, и отраженный свет линейно поляризован.

ван. Отношение компонент вектора OR , соответствующих поляризации в плоскости падения (r_p) и перпендикулярных к ней (r_s), определяет тангенс эллипсометрического параметра (ψ):

$$\operatorname{tg} \psi = r_p/r_s \quad (6)$$

Однако, если на поверхности подложки есть пленка или используемая подложка изготовлена из поглощающего материала, то величина и направление векторов r_p и r_s будут изменяться со временем, и отраженный свет станет эллиптически поляризованным. Направление вращения электрического вектора показано стрелками на эллипсах, изображенных на рис. 3 (а, б). Разность фаз Δ векторов r_p и r_s и есть второй эллипсометрический параметр:

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad (7)$$

Здесь δ_p и δ_s — фазы векторов r_p и r_s соответственно. На рис. 3 обозначены также и два других эллипсометрических параметра χ и γ .

Точная теория, связывающая изменения Δ с толщиной пленки, весьма сложна; поэтому, если известны значения показателей преломления пленки и подложки, то эллипсометрические измерения толщины пленки значительно упрощаются. В этом случае можно использовать линейное приближение точных выражений, связывающих Δ и толщину пленки.

Начиная с Тронстада²⁴, довольно продолжительное время большинство исследователей использовали линейное приближение Друде, которое, в случае, когда окружающая среда имеет показатель преломления $n_2 > 1$, может быть записано:

$$\Delta - \bar{\Delta} = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \frac{\cos \theta \cdot \sin^2 \theta (n_1^2 - n_2^2)}{(\cos^2 \theta - n_2^2 \alpha)^2 + n_2^4 (\alpha')^2} \cdot [(\cos^2 \theta - n_2^2 \alpha) \cdot \\ \cdot (n_1^{-2} - \alpha) + n_2^2 (\alpha')^2] \cdot d \quad (8)$$

Здесь θ — угол падения луча, n_i — показатель преломления пленки, d — толщина пленки

$$\alpha = \frac{1 - k^2}{v^2 (1 + k^2)}, \quad \alpha' = \frac{2k}{v^2 (1 + k^2)^2} \quad (9)$$

k — показатель поглощения металла, v — показатель преломления металла, λ — длина волны падающего света.

Однако, сравнивая приближение Друде с точной теорией, можно видеть, что ошибка в определении толщины при использовании этого приближения весьма велика и она сильно растет с толщиной пленки. На рис. 4, взятом из обзора²⁹, это хорошо можно видеть, сравнивая кривые 1 и 3. Из этого же рисунка следует, что другое линейное приближение, предложенное Арчером, гораздо ближе к точной теории, чем приближение Друде. Приближение Арчера может быть записано следующим образом³⁰:

$$\Delta - \bar{\Delta} = \frac{1}{[\cos^2 \theta - \alpha + \sin^2 \theta (a^2 - a'^2)]^2 - (a')^2} \cdot \\ \cdot [720 (d/\lambda) \cdot \cos \theta \cdot \sin^2 \theta (1 - n_1^2) \cdot \{(a - 1/n_1^2) \cdot \\ \cdot [\cos^2 \theta - \alpha + \sin^2 \theta (a^2 - a'^2)] - (a')^2\}] \quad (10)$$

Здесь $\bar{\Delta}$ — разность фаз для поверхности, не покрытой пленкой; $n = n' - ik$ — комплексный показатель преломления подложки

$$\begin{aligned} a &= (n^2 - k^2)(n^2 + k^2)^2 \\ a' &= 2nk/(n^2 + k^2)^2 \end{aligned} \quad (11)$$

Если же окисная пленка поглощает свет, то использование приближенных выражений для случая непоглощающей пленки (ур. 8 и 10) приводит к серьезным ошибкам при одновременном вычислении n_1 и d . На это, в частности, указывают экспериментальные данные Черных и Яковлевой³¹.

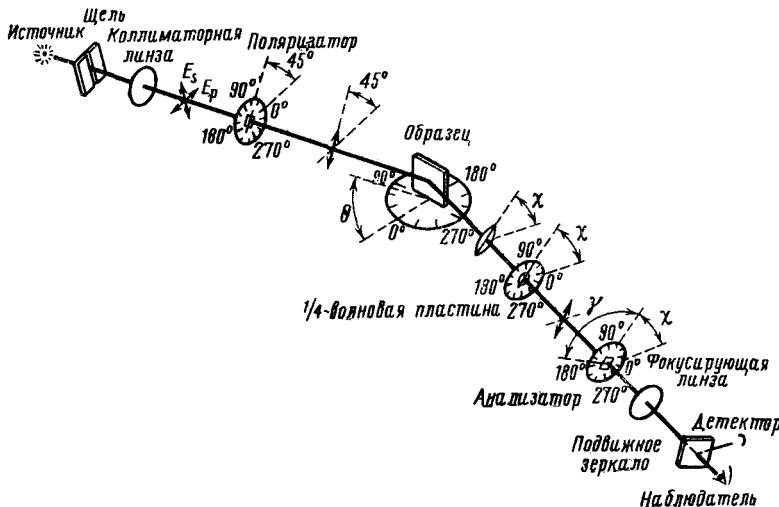


Рис. 5. Эллипсометрическая система для измерения Δ и ψ при 45° -ной ориентации поляризатора

Однако существуют, по крайней мере, два метода, позволяющие обойти эти трудности. Первое — это определить показатель преломления подложки и пленки и показатель поглощения пленки независимыми методами, а эллипсометрический метод применять только для определения толщины пленки, используя формулу (10). В этом случае, даже если пленка поглощает свет, можно получить достаточно точные величины толщины пленки³². Второй метод, примененный в работах^{31, 33} и др., не требует экспериментального определения показателей преломления и поглощения пленки и подложки, но здесь возникают сложности другого рода. Этот метод рассматривает точную теорию поляризации света при отражении и, таким образом, требуется проведение достаточно сложных расчетов*. Полученные данные позволяют построить номограммы, учитывающие изменения n_1 и k . Анализ номограмм^{31, 33} показывает, что оба эллипсометрических параметра Δ и ψ весьма существенно зависят от изменений n_1 , k , d .

Экспериментальные устройства, позволяющие определять основные эллипсометрические параметры ψ и Δ , описаны во многих оригинальных статьях и обзорах. Нужно сказать, что принципиальная схема измерений мало изменилась со времени опубликования первых работ Тронстада. Пожалуй, для любой эллипсометрической установки харак-

* Что упрощается с привлечением электронно-вычислительной техники.

терны следующие узлы: коллиматор излучения (источник, щель, коллимирующая линза), поляризатор, образец с держателем, компенсатор — четвертьволновая пластинка, анализатор, фокусирующая линза и детектор.

На рис. 5, 6 схематически представлены две возможные эллипсометрические системы²⁹. Регистрация может быть как визуальной, так и фотоэлектрической. Дополнительно в эллипсометрические системы, подобные представленным на рис. 5, 6, могут быть встроены компоненты, подобные полутеневым устройствам, повышающим точность визуальных

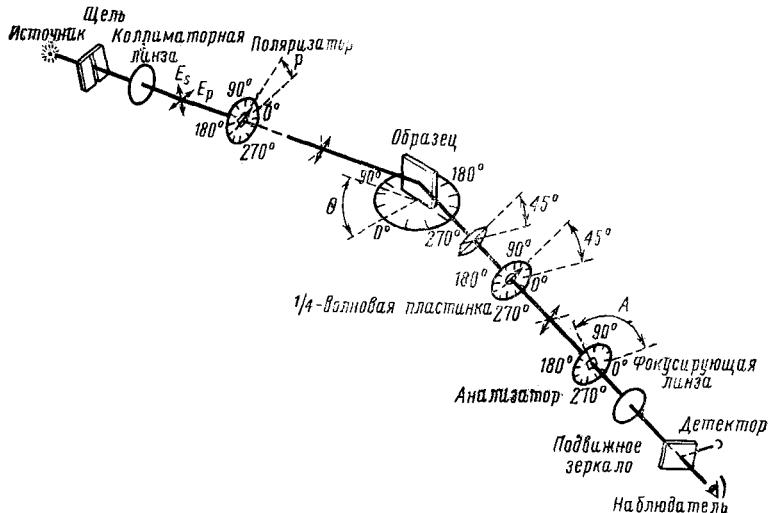


Рис. 6. Эллипсометрическая система с четвертьволновой пластинкой, ориентированной под углом 45° , для измерения Δ и ψ

отсчетов^{34, 35}, или ячейкам Фарадея, которые могут быть применены для прецизионного фотоэлектрического контроля угловых ориентаций (точность отсчета угла порядка 1 угловой секунды)³⁶. Кроме того, для увеличения точности измерений в последнее время в качестве источника света в эллипсометрах стали применять газовые лазеры³⁷, в основном, гелий-неоновые.

Сравнительно недавно в НИФХИ им. Карпова был сконструирован достаточно совершенный эллипсометр, отличительной чертой которого является то, что он создан на базе отечественного серийного гoniометра ГС-5³⁸. Специально для этого прибора были сконструированы четыре съемных узла, позволивших использовать его как эллипсометр. Регистрационная система этого прибора — фотоэлектрическая.

Не останавливаясь подробно на обширной литературе, где рассматриваются данные, полученные с помощью эллипсометрических измерений, нам хотелось привести как иллюстрации к данному обзору несколько работ по эллипсометрии тонких пленок, имеющих, на наш взгляд, прямое отношение к коррозионно-электрохимическому поведению металлов.

В работе³³ изложены экспериментальные данные, полученные Бокриком с соавторами при эллипсометрическом исследовании поверхности никеля в растворе серной кислоты. Потенциал никеля поддерживался с помощью потенциостата. Особый интерес представляла полученная зависимость толщины окисной пленки от потенциала электрода. Однако толкование результатов вызвало вполне оправданную критику³⁹. Ре-

зультаты эллипсометрических исследований роста окисла на никеле (в щелочной среде) были опубликованы в работах Черных и Яковлевой^{31, 40}. В этих работах была прослежена связь изменения структуры окислов с изменением оптических параметров, и хотя некоторые выводы этих работ дискуссионны, в целом работы^{31, 40} представляют большой интерес.

Авторы работы⁴¹ исследовали кинетику роста пассивных пленок на железе и сплавах железо — хром, железо — никель и железо — хром — никель. Окисные пленки формировались при анодной поляризации электродов в боратном буферном растворе ($\text{pH} 8,4$). Результаты, полученные в работе⁴¹, указывают на то, что зависимость изменения толщины окисла от потенциала сильнее, чем должна была бы быть при обратном логарифмическом законе. Величины оптических констант сплавов, не покрытых окислами, очень близки. Рост пленок на поверхности электродов приводит к существенным изменениям оптических констант. При одних и тех же значениях потенциала толщина пленок на электродах из железа и сплавов примерно одинаковая. Таким образом, можно предположить, что в данном случае скорость реакций на границе фаз электрод — электролит будет определяться не толщиной пленки, а электрофизическими параметрами окисной пленки.

Недавно опубликованная статья Бокриса с соавторами⁴² представляет собой весьма обширное исследование, посвященное изучению механизма пассивации железа в нейтральных растворах. Исследование проведено с помощью эллипсометрии и кулонометрии. Методическая часть работы⁴² представляет особый интерес, так как авторы подробно описывают методику эллипсометрических исследований. Измеренные в⁴² показатели поглощения и преломления окислов железа находятся в удовлетворительном соответствии с данными, опубликованными в литературе. Результаты экспериментов, излагаемые в работе⁴², приводят авторов работы к выводу о том, что в области потенциалов, отрицательнее потенциала пассивации, железо покрыто пленкой гидроокиси Fe(OH)_2 . При потенциале, весьма близком к потенциальному пассивации, начинает расти окисел $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и молярное содержание этого окисла в пленке растет со сдвигом потенциала электрода в положительную сторону. Сдвиг потенциала на 0,5 в приводит к тому, что происходит полная перекристаллизация пленки в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. По мнению авторов, пассивация железа связана именно с появлением пленки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на поверхности железа. Приводится критика ряда работ, предполагающих адсорбционный механизм пассивации железа в нейтральных растворах.

Этой же проблеме — пассивности железа в нейтральных растворах посвящены две последние работы Сато с соавторами^{43, 44}. В работе⁴³ были проведены эллипсометрические исследования железа в боратном растворе. Было обнаружено, что с помощью катодного восстановления можно целиком удалить окисную пленку с поверхности электрода. В этой же статье говорится о том, что минимальная толщина поверхностного окисла на железе составляет 9 Å. Окисная пленка существует на поверхности электрода и в области активного растворения. В области потенциалов от —0,3 до +0,9 в (н. к. э.) толщина пленки растет линейно с потенциалом до толщины 50 Å. Выделение кислорода, происходящее при более высоких значениях анодного потенциала, не приводит к разрушению пленки. На основании полученных экспериментальных данных обсуждается вопрос о распределении потенциала в системе железо — окисная пленка — электролит. По мнению авторов работ^{43, 44}, в пассивной области основной скачок потенциала локализуется в окисной пленке. Окисная пленка, состоящая из Fe_3O_4 или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в работах^{43, 44}

представлена как двуслойная структура с наружным гидратированным слоем и внутренним негидратированным.

Заканчивая раздел обзора, посвященный эллипсометрическим исследованиям кинетики роста окисных пленок на металлических электродах в электролитах, и еще раз отмечая чрезвычайную важность этих исследований, нам хотелось бы сделать несколько критических замечаний, касающихся истолкования результатов эллипсометрических измерений. Так, например, авторы^{33, 42} считают возможным судить об изменении электронной проводимости окисной пленки на основании изменений измеряемого показателя поглощения. По-видимому, этот подход не совсем корректен. Действительно, легко видеть, что изменение показателя поглощения для определенной длины волны света может лишь указывать на изменение количества электронных переходов с соответствующего уровня, расположенного в запрещенной зоне окисла* и, тем самым, на изменение заполнения этого уровня. Чтобы связать изменение заполнения уровня с изменением электропроводности, нужно показать, что этот уровень, хотя бы частично, ионизован при комнатной температуре и, тем самым, может участвовать в изменении равновесной проводимости пленки окисла.

Кроме того, из самых общих соображений следует, что электрические поля, локализованные в двойном слое или пленке окисла, могут воздействовать на эллипсометрические параметры. Тем не менее, эти эффекты не учитываются в приведенных выше работах, хотя распределение потенциала во всей системе и обсуждалось в работах^{43, 44}. Однако за последние несколько лет появились работы, использующие именно влияние электрических полей на эллипсометрические параметры для исследований строения двойного слоя и адсорбции на поверхности электрода. Следующий раздел обзора посвящен именно этим работам.

III. ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ — ЭЛЕКТРОЛИТ

Первой работой, в которой были рассмотрены некоторые аспекты влияния двойного слоя на оптические свойства границы металл — электролит, применительно к эллипсометрическим измерениям, была работа Стидман⁴⁵. В этой работе была выбрана простая модель двойного слоя, параметры которого могли быть описаны в соответствии с точкой зрения Делахея⁴⁶. Автор работы⁴⁵ рассмотрел влияние строения двойного слоя на оптические константы металла как в отсутствие, так и при наличии специфической адсорбции. В работе⁴⁵ приведены данные, полученные для систем: водный раствор хлористого калия — ртуть; водный раствор фтористого натрия — ртуть. Длина волны света при эллипсометрических исследованиях 546 нм, угол падения света 70°. Заряд на поверхности металлического электрода рассчитывался из экспериментально определяемых емкости и потенциала электрода. На рис. 7, взятом из работы⁴⁵, приведены зависимости величин эллипсометрических параметров Δ и ψ от заряда электрода — q_m при различных концентрациях фтористого натрия в растворе. Из хода кривых видно, что величины Δ и ψ весьма сильно зависят от поверхностного заряда, причем эта зависимость усиливается при разбавлении раствора. Таким образом, показано, что Δ и ψ могут изменяться не только в случае роста на поверхности электрода новой

* Нужно иметь в виду, что ширина запрещенной зоны большинства окислов превышает 3 эв, тогда как энергия кванта света, испускаемого источниками света, обычно применяемыми в эллипсометрах, менее 3 эв.

фазы, но и при заряжении поверхности. Кроме того, автор указывает на то, что на зависимостях $\Delta - q_m$ и $\psi - \psi_0$ (см. рис. 7) имеется перегиб, соответствующий отсутствию заряда поверхности. Возможно, этот интересный экспериментальный факт позволит разработать новый метод определения потенциала нулевого заряда. Этот же автор⁴⁷ несколько глубже обсуждает рассмотренный выше круг вопросов: в частности, рассматривается отдельно влияние плотной и диффузной частей двойного слоя.

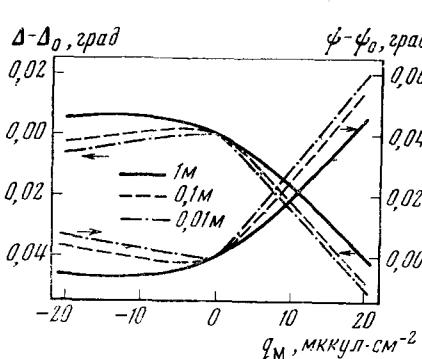


Рис. 7

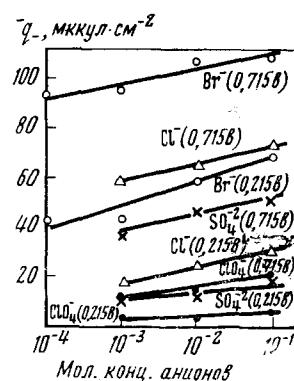


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость Δ и ψ от заряда поверхности ртути в водных растворах фтористого натрия. Δ_0 — 112, 893; 113, 125; 113, 145 и ψ_0 — 36, 821; 36, 831; 36, 832 для концентраций фтористого натрия 1; 0,1; 0,01 N соответственно⁴⁸

Рис. 8. Изотермы адсорбции анионов на золотом электроде, полученные с помощью эллипсометрических измерений⁴⁹

Проблеме влияния двойного слоя на оптические параметры границы раздела металл — электролит посвящена работа польских исследователей Минца и Хербича⁴⁸. В этой работе были проведены эллипсометрические исследования золота в 0,3 M растворе сернокислого натрия. Для увеличения чувствительности системы отражающий элемент был выполнен в виде двух плоскопараллельных золотых пластинок, между которыми свет многократно отражался. Найдена четкая корреляция между скоростью электрохимических реакций и величиной «эффективного» коэффициента отражения. Минимумы отраженного светового потока соответствуют минимальным скоростям электрохимических реакций. Таким образом, эта работа подтверждает возможность использования эллипсометрии для исследования строения двойного слоя.

Рассматриваемая задача также нашла отражение в двух публикациях Бокриса с соавторами^{49, 50}.

Работа⁴⁹ посвящена эллипсометрическому изучению адсорбции анионов на поверхности раздела фаз твердое тело — электролит. В качестве исследуемых электродов были применены электроды из серебра, золота, родия и никеля. Исследовалась адсорбция ионов: Cl^- , Br^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , OH^- . Измерительная установка представляла собой классический эллипсометр, однако регистрирующая система была дифференциальной (после поляризатора был введен фототранзистор, сигнал которого и служил сигналом сравнения, что позволило увеличить чувствительность при изменении параметра Δ до 0,002°). Потенциал электрода задавался потенциостатом и изменялся ступенчато через 100 мВ.

В этой же работе сделана попытка связать эллипсометрический параметр Δ с поверхностным зарядом электрода. При этом авторы стреми-

лись учесть эффект электромодуляции*, следуя интерпретации Хансена и Простака⁵¹. Анализ уравнений, приведенных в⁴⁹, убедил авторов в том, что изменения Δ существенно связаны с величиной заряда на поверхности металлического электрода и весьма мало зависят от распределения заряда в приповерхностном слое металла. Авторы указывают на то, что если эффект электромодуляции не учитывается, это может привести к существенной ошибке при переходе от Δ к количеству адсорбированного вещества. Основное уравнение, которым пользовались авторы⁴⁹, выглядит так:

$$\delta\alpha = \delta\Delta_{\text{адс.}} \cdot (q -) + b\delta q_m \quad (12)$$

где $\Delta_{\text{адс.}}$ — изменение параметра Δ при адсорбции, q — количество адсорбированных анионов в единицах заряда, b — электромодуляционный коэффициент, табулированный для разных металлов в⁴⁹, q_m — заряд приповерхностного слоя металла.

На рис. 8⁴⁹ приведены изотермы адсорбции, полученные на золотом электроде с помощью описанного выше метода. Подобные изотермы были получены для электродов из серебра, никеля и родия. Возможность получения такого рода информации, естественно, указывает на чрезвычайную ценность предлагаемого метода.

Однако сами авторы указывают на то, что изотермы можно получить не во всех случаях. Так, зависимости Δ — потенциал для электродов в растворах гидроокисей оказываются аномальными. Авторы⁴⁹ объясняют это тем, что адсорбция даже монослоя OH^- -ионов может (или должна) рассматриваться как новая гидроокисная или окисная фаза.

Следует отметить и тот факт, что авторы⁴⁹, рассматривая эффекты электромодуляции, опираются на модель, описываемую теорией⁵¹. Достоверность выводов этой теории сомнительна уже в самой постановке вопроса о механизме электроотражения металлов. Кроме того, некоторые экспериментальные данные⁵² опровергают основные выводы теории⁵¹. Подробнее мы остановимся на этом вопросе в следующем разделе.

В статье⁵⁰ изложены результаты экспериментальной работы, посвященной подробному исследованию совместного влияния адсорбции и электромодуляции оптических констант на величину измеряемых эллипсометрических параметров. Хотя эта работа содержит те же недостатки, что и предыдущая, экспериментальный материал, а также выводы, сделанные авторами, весьма интересны.

В работе⁵⁰ исследовалось изменение эллипсометрического параметра Δ на золотом электроде в растворе $0,01 \text{ N NaBr}$ в $0,001 \text{ N HClO}_4$ ^{**} в зависимости от длины волны света. Монохроматизация производилась с помощью интерференционных фильтров. Потенциал изменялся от 0,11 до 0,61 в (н. в. э.). Авторы, на основании указанных выше моделей, пытались рассчитать долю обоих эффектов, электромодуляции и адсорбции, и, просуммировав обе кривые, сравнить полученную расчетную кривую с наблюдаемой. Удовлетворительное совпадение получилось в диапазоне длин волн от 4500 до 5500 Å; при больших длинах волн это совпадение не наблюдалось. В статье⁵⁰ указано, что, по-видимому, для каждого металла может существовать свое распределение обоих указанных эффектов.

Следует сказать, что к настоящему времени получен экспериментальный материал, который определенно указывает на то, что изменение порядка поверхности электрода влияет на величину основных эллипсометрических параметров.

* Изменение оптических констант металла при изменении потенциала электрода.

** Адсорбировался ион — Br^- .

рических параметров, и эллипсометрия, по-видимому, может быть использована как весьма чувствительный метод изучения процессов, приводящих к этому изменению. Однако до сих пор не существует обоснованной и ясной теории, которая позволила бы достаточно четко истолковать наблюдаемые явления. Последнее не может служить, естественно, причиной, по которой работы в данной области не могут быть оценены самым высоким образом.

IV. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ЭЛЕКТРОД — ЭЛЕКТРОЛИТ

Отсутствие спектроскопических исследований поверхности электрода в электрохимических системах до самого последнего времени, по-видимому, можно объяснить как целым рядом технических трудностей, так и тем, что настоятельная потребность в подобных исследованиях назрела лишь совсем недавно. Хотя число публикаций, где приводятся данные спектроскопических исследований электрода, невелико, можно проследить тенденцию к использованию в подобных исследованиях самых последних достижений спектроскопии: многократное отражение, модуляционные методы.

Наиболее перспективными спектроскопическими методами, в том числе и применительно к электрохимическим системам, можно считать методы, связанные с модуляцией интенсивности каким-либо внешним воздействием (например, электрическим полем). В этом случае мы получаем спектральное распределение дифференцированной по этому воздействию интенсивности отраженного от поверхности электрода света, то есть вместо зависимости $I - \lambda$, где I — интенсивность, а λ — длина волны света, получаем зависимость $dI/dv - \lambda$, здесь v — внешнее воздействие (например, поле напряжений или электрическое поле).

Легко видеть, что кривые спектрального распределения в дифференциальной форме обладают рядом преимуществ по сравнению с обычными кривыми прежде всего из-за резкого увеличения разрешения. Эта сторона вопроса применительно к полупроводникам и металлам рассмотрена в частности в обзорах^{53, 54}.

Первая работа, где наблюдались спектры отражения металлов, модулированные электрическим полем, приближенным в электролите, была работа Файнлайба⁵⁵. Файнлайбом были получены спектры электроотражения золота и серебра.

Методически измерения электроотражения не представляют принципиальных трудностей, однако измерительная установка должна обладать высокой избирательностью, так как обычно отношение сигнал/шум на входе усилителя очень невелико. Принципиальная схема измерений электроотражения и электропоглощения представлена на рис. 9.

Полихроматический свет от источника проходит монохроматор (M) и попадает на поверхность электрода, находящегося в ячейке с электролитом *. Отраженный от электрода свет попадает на приемник излучения — фотоумножитель ($\Phi. Э. У.$). Ячейка содержит кроме исследуемого электрода ($И. Э.$) вспомогательный электрод ($В. Э.$) и электрод сравнения ($Э. С.$) и подключена к потенциостату ($П$). Кроме того, через ячейку проходит синусоидальный или импульсный переменный ток от генератора ($Г$). Именно этот переменный сигнал, модулируя приповерхностное поле электрода, модулирует отраженный от поверхности свет. Таким образом на выходе фотоумножителя содержатся две составляю-

* Требования к оптическим окнам обычные для подобного рода измерений.

щих напряжения: постоянная, пропорциональная суммарному потоку, отраженному от электрода (R), и переменная — пропорциональная световому потоку, модулированному электрическим полем (ΔR). Как правило, переменная составляющая невелика — глубина модуляции обычно менее одного процента. Поэтому переменный сигнал фиксированной частоты усиливается селективным усилителем (С. У.) с большим усилением и достаточно узкой полосой усиления. После усиления сигнал синхронно детектируется (С. Д.) и записывается самописцем (П — Р). Подобная установка подробно описана в⁵⁶. Естественно, разные авторы дают не-

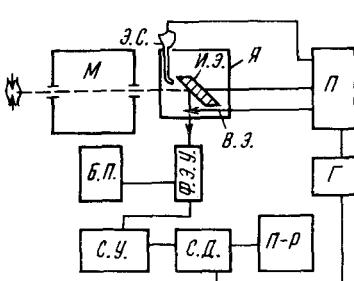


Рис. 9

Рис. 9. Схема измерения электроотражения и электропоглощения в системе электрод — электролит

Рис. 10. Изменение отражательной способности золота в 1 N HClO₄ в зависимости от электродного потенциала. Сплошная кривая — в отсутствие, пунктирная — в присутствии бензола. Данные для семи отражений⁵⁷

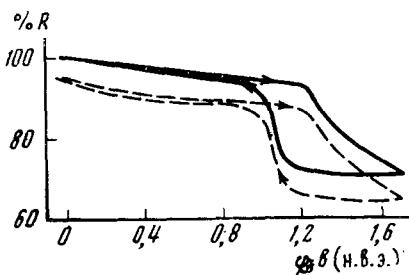


Рис. 10

сколько видоизмененные схемы эксперимента, но эти изменения не касаются перечисленных принципиально необходимых узлов.

Легко видеть, что отношение $\Delta R/R$ не зависит от спектрального распределения интенсивности источника света и спектрального распределения чувствительности фотоприемника, но зависит от изменения оптических и электрофизических (через изменение локальных электрических полей) свойств границы раздела электрод — электролит.

Выше уже было указано на то, что впервые эффект электроотражения на металлах в электролите наблюдался Файнлайбом⁵⁵, а механизм формирования электроотражения в этой системе сформулировали Хансен и Простак⁵¹. Авторы⁵¹ предположили, что оптические константы металла модулируются электрическим полем из-за модуляции поверхностной концентрации электронов (т. е. изменением уровня Ферми на поверхности металла). Однако в работе⁵² Лазоренко-Маневич и др., сравнивая собственные данные с выводами теории⁵¹, на основании сопоставления зависимостей электродной емкости и электроотражения от потенциала золотого электрода, приходят к выводу, что теория⁵¹ не может объяснить механизм электроотражения на металлах. По мнению авторов⁵², в качестве причины Э. О. на металлах может выступать не только модуляция поверхностной концентрации электронов, но и их подвижности. Впрочем, ценность работы⁵² определяется отнюдь не критикой теории⁵¹, а собственными экспериментальными результатами. В этой работе были получены зависимости электроотражения металлического электрода от потенциала. Исследованы электроды из золота, платины и серебра. Было показано, что изменение электродного потенциала может менять не только интенсивность спектра $\Delta R/R$, но и его форму. В частности, изменение формы наблюдалось при окислении золота при потен-

циале $\sim 1,5$ в. Кроме того, в работе ⁵² показано, что форма спектра электроотражения золота и серебра существенно меняется при специфической адсорбции иодид-иона из раствора. Авторы объяснили это явление появлением химических связей типа иодид-ион — металл. Величина энергии связей зависит от природы металла.

Изучению изменения отражательной способности золота при изменении электродного потенциала посвящена работа американских исследователей ⁵⁷. Основным рабочим электролитом служил раствор HClO_4 . Использовалось одно- и многократное (7-кратное) отражение. Рассматривалось влияние добавок бензола к HClO_4 на зависимость отражательной способности от потенциала. На рис. 10 приведены данные, иллюстрирующие изменения отражательной способности золотого электрода в зависимости от электродного потенциала в отсутствие и присутствии бензола. Данные работы ⁵⁷ вполне согласуются с данными работы ⁵² в том отношении, что изменение потенциала меняет не только интенсивность, но и форму спектра. Кроме того, в работе ⁵⁷ проведен весьма полезный анализ корреляции спектров одно- и многократного отражения. Связь эта может быть выражена уравнением, записанным в форме:

$$(1/R)(\partial R/\partial E)_\lambda = (1/nI_n)(\partial I_n/\partial E)_\lambda \quad (13)$$

здесь R — отражательная способность электрода, $(\partial R/\partial E)_\lambda$ — член, связанный с модуляцией R приложенным полем при постоянной длине волны света — λ , I_n — интенсивность света после n отражений. При этом подразумевается, что форма и величина кривых $(n/R)(\partial R/\partial E)_\lambda$ не зависит от числа отражений.

Следует упомянуть работу Барретта и Парсонса ⁵⁸, в которой исследовались спектры отражения платинового электрода и влияние адсорбции ионов различных веществ (O_2 , H_2 , галогены, метанол, формальдегид) на оптические константы поверхности электрода.

Более подробного рассмотрения заслуживает статья Макинтайра и Колба ⁵⁹, в которой с помощью отражательной спектроскопии исследовались тонкие поверхностные пленки, образующиеся на металлическом электроде.

В работе ⁵⁹ были измерены зависимости $\Delta R/R - \varphi$ (потенциал) и $\Delta R/R - \lambda$ для платины, золота, никеля при анодной поляризации и те же зависимости для адсорбции водорода и серебра на платине. Кроме того, на основании полученных данных были вычислены с помощью дисперсионных отношений Крамерса — Кронига зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от энергии кванта света. В ⁵⁹ $\Delta R/R$ вычислялись так:

$$\Delta R/R = [R(d) - R(0)]/R(0) = R(d)/R(0) - 1 \quad (14)$$

где $R(d)$ — отражение от трехфазной системы металл — поверхностная пленка — электролит, $R(0)$ — отражение от границы металл — электролит. Измерялись зависимости $\Delta R/R - \lambda$ при свете, поляризованном параллельно и перпендикулярно плоскости электрода. Наличие этого материала позволило подсчитать с помощью уравнений, данных в ⁶⁰, обе части диэлектрической проницаемости поверхностных фаз. В ⁵⁹ применялась экспериментальная установка, более сложная, чем применявшаяся до сих пор для аналогичных измерений, однако усложнение измерительной установки позволило измерить спектры $\Delta R/R$ вплоть до 6,5 эв с чувствительностью $\sim 10^{-5} \Delta R/R$ при постоянной времени в 1 сек.

Измерив зависимости $\Delta R/R - \varphi$ и $\Delta R/R - \lambda$ на платине в 1 M HClO_4 , авторы ⁵⁹ пришли к выводу, что окисная пленка на платине состоит из

PtO (на основании расчета показателя поглощения). Кроме того, было найдено, что зависимость коэффициента поглощения этого слоя $\alpha = 4\pi k/\lambda = 2\pi e''/n_2\lambda$ от энергии кванта имеет два максимума, энергетическое положение которых соответствует $3,4 \pm 0,1$ и $4,6$ эв. В максимумах величина $\alpha = 5 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$.

При спектроскопических исследованиях золотого электрода, подвергавшегося анодной поляризации в $1 M \text{ HClO}_4$, авторами было обнаружено, что окисел, образующийся на золоте при потенциале $1,6$ в (н. в. э.), соответствует Au_2O_3 .

В⁵⁹ приводятся данные по оптическому исследованию анодного окисления никеля в $0,1 M \text{ KOH}$. Проведены подробные спектроскопические исследования поверхностного окисла, образующегося на никелевом электроде при потенциале $\varphi = 1,4$ в (в. э.). Было обнаружено, что состав окисла соответствует NiOOH . На рис. 11 приведены кривые зависимостей действительной (e') и мнимой (e'') частей диэлектрической проницаемости пленки NiOOH от энергии кванта, рассчитанные из спектра $\Delta R/R$, полученного при значении электродного потенциала $1,5$ в (н. в. э.) в $0,1 M \text{ KOH}$. Максимумы e'' , соответствующие энергиям $3,0$ и $4,1$ эв, хорошо совпадают с данными, полученными Макклором⁶¹ и Типпинсом⁶² для поглощения Ni^{3+} -ионами в корунде. Отрицательная величина e' характерна для металлической проводимости этой окисной фазы.

Работа⁵⁹ является пограничной между работами, посвященными спектроскопическим исследованиям границы металл — электролит, и работами, в которых исследовалась система металл — окисел — электролит. Ниже мы рассмотрим работы, исследующие именно эту последнюю систему.

В 1969 г. появилась работа Холдена и Ульмана⁶³, в которой приводились данные по измерению электроотражения на окисленных тантале и ниобии. Была сделана попытка объяснить механизм формирования сигнала электроотражения интерференционным эффектом, возникающим как следствие электрострикции в пленке окисла. Однако в работе Фрова и Миглиорато⁶⁴ эта точка зрения подверглась критике и было показано, что модуляция электрическим полем интерференционных полос в видимой части спектра, наблюдаемая на окиси тантала, должна быть объяснена модуляцией показателя преломления окисла. Это заключение было сделано на основании очень хорошего совпадения расчетных и экспериментальных данных.

В нашей работе⁶⁵ показано, что природа спектров модулированного полем отраженного от поверхности окисленного титана светового потока (мы трактуем этот эффект как электропоглощение) будет истолкована лишь в случае, когда эффект электропоглощения — $\Delta I/I$ может быть связан с модуляцией электрическим полем оптических констант поверхности окисла.

Теории электропоглощения и электроотражения в системе металл — окисел — электролит в настоящее время не существует, однако для качественного рассмотрения можно, по-видимому, принять, что в целом ряде окислов, возникающих на «вентильных металлах» — Ti, Ta, Nb, Zr, W и т. д., механизм возникновения электропоглощения сводится к «аномальному» эффекту Франца — Келдыша⁶⁶.

Следует указать на две возможности применения электропоглощения в системе металл — окисел — электролит как метода исследования.

В первых же работах, рассмотревших влияние электрического поля на положение края собственного поглощения кристаллов^{67, 68} было, показано, что положение края существенно зависит от величины приложенного поля. Этот эффект вполне распространяется и на тонкие окислы,

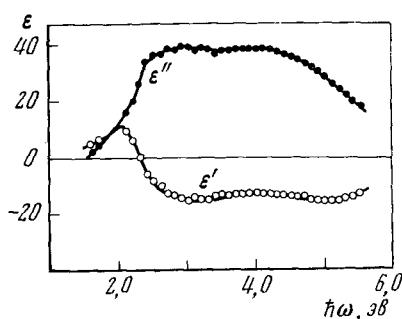


Рис. 11

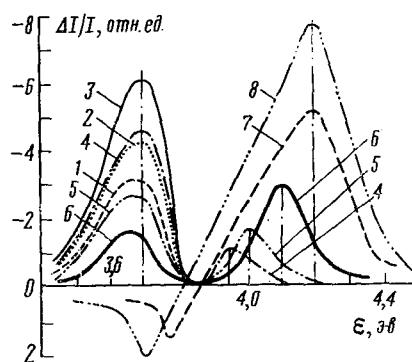


Рис. 13

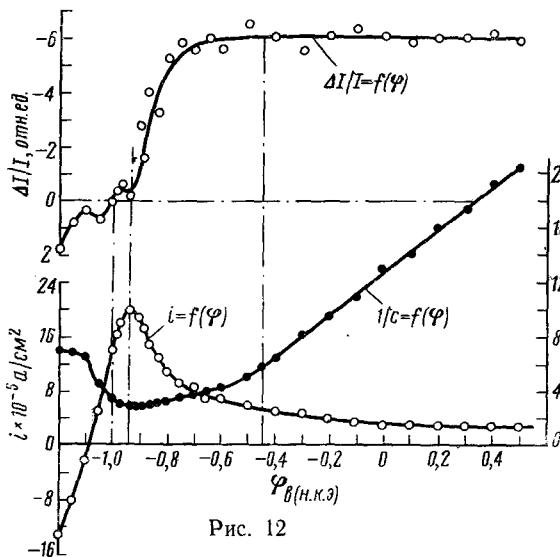


Рис. 12

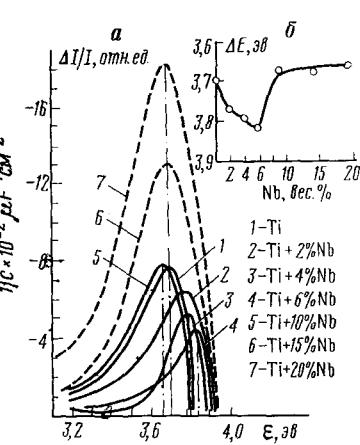


Рис. 14

Рис. 11. Спектральное распределение действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости NiOОН ; измерения проведены при потенциале никеля 1,5 в (н. в. э.)⁵⁹

Рис. 12. Зависимости плотности тока (i), величины обратной емкости (C^{-1}) и Э. П. от потенциала титанового электрода в $5 \text{ N } \text{KOH}$

Рис. 13. Спектральное распределение Э. П., полученное при анодной поляризации титана в $2 \text{ N } \text{H}_2\text{SO}_4$ при различных значениях электродного потенциала: $I = 0,45$; $2 = 0,40$; $3 = 0,35$; $4 = 0,30$; $5 = 0,25$; $6 = 0,1$; $7 = +0,2$; $8 = 0,5$ в (н. к. э.)

Рис. 14. Спектральное распределение Э. П. на электродах из титана и сплавов титан — ниобий, полученное в $5 \text{ N } \text{KOH}$ (а); зависимость энергетического положения максимумов Э. П. от содержания ниобия в сплавах (б)

образующиеся на поверхности металла, что показано нами в⁶⁵. Таким образом, естественно было попытаться определить изменение напряженности электрического поля (скачка потенциала в окисле), от электродного потенциала, измеряя изменение величины электропоглощения соответствующему максимуму кривой зависимости электропоглощение — длина волны света. Результаты подобного рода экспериментов были опубликованы в наших работах^{65, 69}. На рис. 12 приведены кривые зави-

симостей $i - \varphi$, $C^{-1} - \varphi$ и $\Delta I/I - \varphi$, полученные нами⁶⁹ на титановом электроде в 5 N KOH *. Данные, приведенные на рис. 12, указывают на то, что величина $\Delta I/I$ начинает возрастать при переходе от активного растворения к пассивации. Основной рост $\Delta I/I$ происходит в области потенциалов пассивации. Поскольку, согласно нашим же данным⁶⁵, увеличение $\Delta I/I$ связано с увеличением поля в пленке окисла, можно предположить, что именно в области потенциалов пассивации происходит перераспределение компонент суммарного скачка электродного потенциала. При этом скачок потенциала в окисной пленке растет не только за счет увеличения анодного потенциала, но и за счет перелокализации Гельмгольцева скачка потенциала, что и приводит, в конечном счете, к торможению реакции растворения металла. В пассивной области величина напряженности поля в окисле остается постоянной — величина $\Delta I/I$ не зависит от потенциала электрода. В этой же области потенциалов происходит рост поверхностного окисла (линейность зависимости $C^{-1} - \varphi$). Отсюда следует, что рост окисла полностью компенсирует приращение скачка потенциала в пленке окисла за счет сдвига потенциала в анодную сторону.

Другой возможностью применения $\Delta I/I$ в системе металл — окисел — электролит может служить его спектроскопическое приложение.

Как уже говорилось выше, кривая спектрального распределения Э. П. имеет максимум, энергетическое положение которого соответствует краю собственного поглощения — ширине запрещенной зоны (ΔE_g) кристалла. При измерении электропоглощения в системе металл — окисел — электролит энергетическое положение максимума электропоглощения на кривой Э. П. — λ соответствует величине ΔE_g окисла. Поскольку величина ΔE_g связана с основными параметрами решетки окисла, то, определив ΔE_g , часто можно идентифицировать вещество окисла. Так, максимум спектрального распределения электропоглощения анодной окисной пленки на титане^{65 **} совпал с ΔE_g монокристаллов рутила, измеренной тем же методом в работе⁶⁶.

Метод измерения спектрального распределения электропоглощения, по-видимому, особенно может быть полезен при изучении структурных превращений в поверхностных окислах. На рис. 13 приведены спектры электропоглощения, полученные нами на титановом электроде в 2 N H_2SO_4 . Как видно из рис. 13, структура спектров существенно меняется с потенциалом. Кривые 1—3 (область пассивации) вполне соответствуют структуре рутила; однако при переходе к потенциалам, более положительным, чем потенциал полной пассивации, абсолютная величина $\Delta I/I$ (кривая с максимумом, соответствующим энергии 3,7 эВ) начинает уменьшаться (кривые 4—6) и при этом возникает новый коротковолновый максимум $\Delta I/I$, величина и энергетическое положение которого зависят от потенциала электрода. Кривые 7 и 8, соответствующие потенциалам 0,2 и 0,5 в (н. к. э.), показывают, что энергетическое положение нового коротковолнового максимума стабилизируется и принимает значение 4,2 эВ. По нашему мнению, причиной наблюдаемой деформации спектров Э. П. будет то, что при более положительных потенциалах структура рутила может быть заменена структурой анатаза, т. е. при потенциалах, более положительных, чем потенциал пассивации, в пленке окисла на поверхности титана происходит фазовый переход: рутил — анатаз. В работе⁷⁰ указывается, что структура анатаза во многих случаях обнаруживает тенденцию к более легкому зародышобразованию.

* В этом электролите титан активируется, и в то же время окисел на поверхности в широком диапазоне потенциалов имеет структуру рутила.

** В нашей работе¹¹ было показано, что окисные пленки, получаемые при анодной поляризации титана в щелочи, обладают структурой рутила.

Высокую чувствительность спектров Э. П. к структурным изменениям окисла можно продемонстрировать и на следующем примере. На рис. 14 изображены спектры Э. П., полученные нами на сплавах титан — ниобий с различным содержанием ниобия. Измерения велись в 5 N KOH при потенциале 0,5 в. Из рис. 14 видно, что положение максимумов спектрального распределения Э. П. существенно зависит от концентрации ниобия в сплаве, что легко объяснить внедрением в основной окисел TiO_2 (рутил) примесных ионов Nb^{5+} . Сопоставление этих данных с фазовой диаграммой TiO_2 — Nb_2O_5 ¹¹ приводит к мысли о том, что возврат величины ΔE_g к величине, характерной для беспримесного рутила (3,7 эв), происходящий при концентрации ниобия 10%, может быть объяснен тем, что первоначально гомогенный окисел становится гетерогенным, поскольку появляется новая фаза $TiO_2 \cdot Nb_2O_5$. Именно появление этой новой фазы может способствовать выделению ниобия из рутила.

Спектроскопическому исследованию поверхности никеля при анодной поляризации в 0,1 N серной кислоте посвящена работа Гobreхта, Паача и Туля¹². Авторы¹² применили для этих целей метод электроотражения. В работе¹² обнаружено изменение структуры окисла в диапазоне потенциалов между первичной и вторичной пассивацией (0,8—1,3 в по н. к. э.). На основании модели, учитывающей неоднородность окисной пленки, растущей на поверхности никеля, авторы объяснили наблюдаемый сдвиг края основного поглощения пленки окиси никеля при увеличении анодного потенциала увеличением концентрации в пленке окисла ионов никеля с валентностью больше двух. Максимальная скорость образования этих ионов наблюдается при потенциале 0,97 в (н. к. э.). Таким образом, начиная со значения анодного потенциала 0,76 в (н. к. э.), наружный слой окисной пленки обогащается ионами Ni^{3+} . Это положение авторов подтверждается изучением зависимости величины электроотражения от частоты модулирующего напряжения.

Изложенный выше материал показывает, что применение различных оптических методов для изучения коррозионно-электрохимических процессов, происходящих в системе электрод — электролит, чрезвычайно перспективно и может дать весьма ценную информацию о механизме протекания этих процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. O.'M. Bockris, A. Damjanovic, W. F. O'Creedy, J. Colloid, and Interface Sci., **34**, 387 (1970).
2. К. Г. Берншт, в книге Физика тонких пленок, т. 3, «Мир», 1968, стр. 7.
3. J. Dyson, Physica, **24**, 532 (1958).
4. O. S. Heavens, Optical Properties of Thin Solid Films, Butterworths, London, 1955, стр. 106—111.
5. Л. Холленд, Нанесение тонких пленок в вакууме, Госэнергоиздат, М., 1963.
6. G. D. Scott, T. A. McLaughlin, R. S. Sennett, J. Appl. Phys., **21**, 843 (1950).
7. A. Rollet, Wiener Ber. Math., **KI**, 177 (1878).
8. G. C. Menh, Optik, **9**, 79 (1952).
9. U. R. Evans, Kolloid-Ztschr., **69**, 129 (1934).
10. С. Меттесель, Тонкие пленки, их изготовление и измерение, Госэнергоиздат, М.—Л., 1963.
11. И. Л. Розенфельд, А. Г. Акимов, Е. К. Оше, Защита металлов, **2**, 217 (1969).
12. Л. Юнг, Анодные окисные пленки, «Энергия», Л., 1967.
13. О. С. Хевенс, в книге Физика тонких пленок, т. 2, «Мир», М., 1967, стр. 136.
14. F. Abeles, Progr. Opt., **2**, 251 (1963).
15. W. P. Ellis, J. Opt. Soc. Am., **53**, 613 (1963).
16. G. Jouve, M. Ancoufifger, P. Lacombe, J. Nucl. Mater., **39**, 339 (1971).
17. A. B. Winterbottom, Trans. Faraday Soc., **42**, 487 (1946).
18. A. Steinheil, Ann. Phys., **19**, 465 (1934).
19. G. Hass, A. P. Bradford, J. Opt. Soc. Am., **47**, 125 (1957).
20. P. H. Berning, G. Hass, R. P. Madden, J. Opt. Soc. Am., **50**, 586 (1960).

21. G. Hass, *Applied Optics and Optical Engineering*, v. 3, Akad. Press, N. Y., 1965, стр. 309.
22. J. Krüger, H. T. Yolken, *Corrosion*, **20**, 29t (1964).
23. R. G. Archer, G. V. Gobeli, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 843 (1965).
24. L. Tronstad, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 502 (1933).
25. Т. Н. Крылова, Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, 1938, № 10, 89.
26. В. В. Андреева, Канд. диссерт. Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1945.
27. В. В. Андреева, Сб. Новые методы физико-химических исследований, вып. 6, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 79.
28. F. L. McCrackin, J. P. Colson, в книге *Ellipsometry in the Measurement of Surface and Thin Films*, Natr. Bur. Std. Misc., Publ. 256, U. S., Govt. Printing Office, Washington, D. C. 1964, стр. 113.
29. Х. Е. Беннет, Дж. М. Беннет, В книге Физика тонких пленок, «Мир», М., 1970, т. 4, стр. 52.
30. D. K. Budge, H. E. Bennet, *J. Opt. Soc. Am.*, **54**, 1428 (1964).
31. Ю. Н. Черных, А. А. Яковлева, Электрохимия, **7**, 533 (1971).
32. D. W. Peterson, N. M. Bashaaga, *J. Opt. Soc. Am.*, **55**, 845, (1965).
33. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, B. Rao, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1133 (1966).
34. L. Tronstad, *J. Sci. Instr.*, **11**, 144 (1954).
35. A. B. Winterbottom, Там же, **14**, 203 (1937).
36. J. M. Weingart, A. R. Jonston, *Ellipsometry in the Measurement of Surface and Thin Films*, Nat. Bur. Std. Misc. Publ. 256, U. S. Govt. Printing Office, Washington, 1964, стр. 19.
37. R. S. Sirochi, M. A. Genshaw, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 910 (1969).
38. Методы исследования коррозионно-электрохимического поведения металлов, НИФХИ им. Карпова, тип. НИИТЭХИМ, М., 1969.
39. Т. П. Хор, Труды III междунар. конгр. по коррозии металлов, «Мир», М., 1968, т. 1, 89.
40. Ю. Н. Черных, А. А. Яковлева, Электрохимия, **7**, 530 (1971).
41. K. N. Goswami, R. W. Stachle, *J. Electrochim. Acta*, **16**, 1895 (1971).
42. J. O'M. Bockris, M. A. Genshaw, V. Brusio, H. Wroblowa, *J. Electrochim. Acta*, **16**, 1859 (1971).
43. N. Sato, K. Kudo, *J. Electrochim. Acta*, **16**, 1909 (1971).
44. N. Sato, K. Kudo, Там же, **16**, 1909 (1971).
45. M. Stedman, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 457 (1968).
46. П. Делахей, Двойной слой и кинетика электродных процессов, «Мир», М., 1967.
47. M. Stedman, *Symposia of Faraday Soc.*, **4**, 64 (1970).
48. S. Minc, J. Herbich, *Roczn. chem.*, **43**, 1097 (1969).
49. Paik Woon-kie, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4266 (1970).
50. Paik Woon-Kie, J. O'M. Bockris, *J. Surface Sci.*, **27**, 191 (1971).
51. W. N. Hansen, A. Prostak, *J. Phys. Rev.*, **174**, 500 (1968).
52. Р. М. Лазоренко-Маневич, Т. Н. Стояновская, сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах Тарту, II, 1970, 222.
53. Г. С. Криничик, Усп. физ. наук, **94**, 143 (1968).
54. М. Кардона, Труды IX междунар. конф. по физике полупроводников, «Наука», Л., 1969, т. 1, 387.
55. J. Feinleib, *J. Phys. Rev. Letters*, **16**, 1200 (1966).
56. А. Г. Акимов, Канд. диссерт., Ин-т физ. химии АН СССР (1971).
57. B. D. Cahen, J. Hogkans, E. Yeager, *Symposia of the Faraday Soc.*, **4**, 36 (1970).
58. M. A. Barret, R. Parsons, Там же, **4**, 72 (1970).
59. J. D. E. McIntyre, D. M. Kolb, Там же, **4**, 99 (1970).
60. J. D. E. McIntyre, D. E. Aspnes, *J. Surface Sci.*, **24**, 417 (1971).
61. D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2757 (1962).
62. H. H. Tippins, *J. Phys. Rev.*, **B1**, 126 (1970).
63. B. J. Holden, T. G. Ullmen, *J. Electrochim. Soc.*, **116**, 280 (1969).
64. A. Frova, P. Migliorato, *J. Appl. Phys. Letters*, **15**, 406 (1969).
65. А. Г. Акимов, И. Л. Розенфельд, ДАН, **193**, 116 (1970).
66. A. Frova, B. J. Boddy, Y. S. Chen, *J. Phys. Rev.*, **157**, 700 (1967).
67. W. Franz, *Naturforsch.*, **13**, 484 (1958).
68. Л. В. Келдыш, ЖЭТФ, **7**, 778 (1958).
69. А. Г. Акимов, И. Л. Розенфельд, ДАН, **208**, 624 (1973).
70. Т. Концуми, Т. Накаяма, Труды III Междунар. конгр. по коррозии металлов, «Мир», М., 1968, т. 2, стр. 454.
71. E. M. Levin, H. F. McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists*, N. Y., L., v. I, 1959.
72. H. Gobrecht, W. Paatsch, R. Thull, *J. Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **75**, 4353 (1971).

Ин-т физической химии АН СССР, Москва