

*Antonella Rossi,  
Bernhard Elsener,  
Danilo Addari, Davide Atzei,  
Maura Crobu,  
Marzia Fantauzzi,  
Americo Rigoldi,  
Mariano Andrea Scorciapino  
Dipartimento di Chimica  
Inorganica ed Analitica  
Università di Cagliari  
Gabriele Navarra  
Dipartimento  
di Scienze Chimiche  
Università di Cagliari  
rossi@unica.it*

## ANALISI XPS DI STRATI SOTTILI

*L'analisi quantitativa di superficie di materiali reali mediante XPS è resa spesso difficile dal fatto che tali superfici sono costituite da strati sottili di spessore nanometrico con gradienti di concentrazione. In questo articolo vengono proposti due metodi di elaborazione dei dati spettroscopici per l'analisi quantitativa: il modello a tre strati ed il metodo della massima entropia (MEM) che si basa sulle misure XPS in risoluzione angolare (ARXPS) e alcuni esempi di loro applicazione.*

La superficie (latino *super* e *facies*) separa i materiali dall'ambiente circostante. In contrasto con la definizione geometrica, nei sistemi reali la superficie si presenta spesso come un'interfaccia costituita da strati sottilissimi con spessori dell'ordine di pochi nanometri e composizione chimica che può differire notevolmente da quella di massa del materiale. Sistemi a 'film sottili', cioè superfici strutturate in multistrati di dimensione nanometrica, possono essere create con tecniche di modifica delle superfici come SAM (self-assembled monolayers), cioè monostrati uni-direzionali auto-organizzati formati dall'aggregazione (autoassociazione) spontanea di molecole anfifiliche adsorbite su un substrato che può essere un metallo o un suo ossido [1]. I SAM hanno recentemente suscitato grande interesse nei campi della fisica, della chimica e della biologia per la loro idoneità a modulare le proprietà di bagnabilità, adesione, corrosione e lubrificazione di superfici ed interfasi. Nell'industria dei semiconduttori vengono prodotti film sempre più sottili e devono essere sottoposti al controllo di qualità che comprende la determinazione dello spessore e della composizione [2]. Tra le nanostrutture più complesse ci sono

quelle costituite dai film di ossi-idrossido che si formano sulla superficie del ferro e delle sue leghe come ad esempio, gli acciai inossidabili, per esposizione all'aria o all'acqua e quelle che si formano sulle superfici di minerali in contatto con l'ambiente.

È, dunque, la superficie la parte dei materiali che modula le loro proprietà tecnologiche in numerosi campi di applicazione dell'industria chimica, come la catalisi, i biosensori, la resistenza alla corrosione e all'usura, il rilascio di elementi tossici da minerali e la biocompatibilità di protesi e materiali polimerici utilizzati in medicina [3]. L'analisi quantitativa di questa superficie - cioè la determinazione di spessore e composizione dei singoli strati - è un'area di ricerca della chimica analitica di crescente importanza e numerose tecniche sono state sviluppate negli ultimi anni. In questo articolo verranno presentati due metodi per l'analisi quantitativa di questi film di spessore dell'ordine di qualche nanometro e la loro applicazione all'analisi di superficie XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) di sistemi reali da molti anni studiati dal gruppo di analisi di superficie, elettrochimica e corrosione dell'Università di Cagliari.

## Modelli matematici per la determinazione di spessore e composizione di film nanometrici

### Attenuazione

Il numero di fotoelettroni, generati dall'interazione dei raggi-X con gli atomi di un materiale, rilevati per eV e per unità di tempo (l'intensità del segnale XPS), provenienti da un campione in funzione della profondità  $z$  è descritto dalla relazione:

$$I = I(z)\exp(-z/\lambda\cos\theta) \quad (1)$$

dove  $I(z)$  è la porzione dell'intensità  $I$  che si origina alla profondità  $z$ ,  $\theta$  è l'angolo di emissione dei fotoelettroni, definito come l'angolo compreso tra la normale alla superficie del campione e la direzione di emissione dei medesimi, e  $\lambda$  è la distanza media che gli elettroni percorrono tra due urti successivi considerando trascurabile lo scattering elastico. L'equazione (1) si basa sull'ipotesi che l'attenuazione dei raggi X e dei fotoelettroni segua una legge di decadimento esponenziale lungo il tragitto nel materiale [4, 5].

Si può dimostrare che il 63% dell'intensità di un segnale fotoelettronico proviene da una profondità  $z \leq \lambda$ , l'85% da  $z \leq 2\lambda$  e il 95% da  $z \leq 3\lambda$  (Fig. 1).  $\lambda$  è un parametro che dipende dall'energia cinetica del fotoelettrone, dal materiale attraversato e dall'angolo di emissione dei fotoelettroni. Questa è la base dell'alta sensibilità della spettroscopia fotoelettronica a raggi X che è dunque proprio per questo motivo una tecnica di analisi di superficie. Se il campione è omogeneo rispetto alla profondità di campionamento, il calcolo della frazione atomica si basa sull'equazione:

$$X_A = (I_A/I_A^\infty) / (\sum I_i/I_i^\infty) \quad (2)$$

dove  $X_A$  rappresenta la composizione (in termini di frazione atomica) della specie  $A$  in un campione contenente  $N$  specie atomiche,  $I_A$  è l'intensità

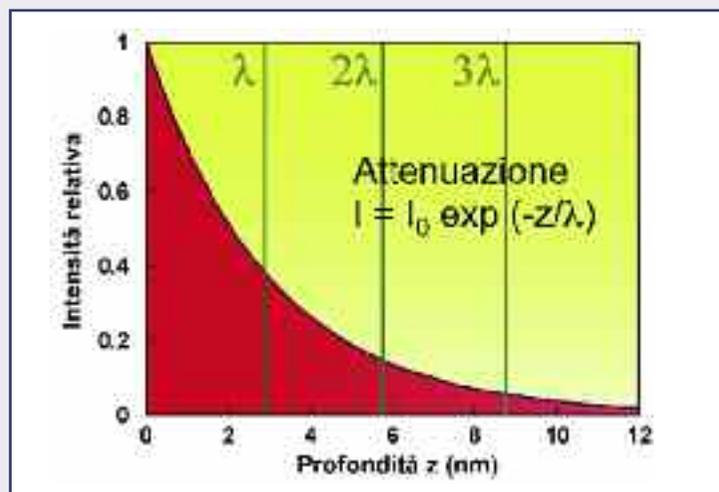


Fig. 1 - Rappresentazione grafica dell'attenuazione dei fotoelettroni generati ad una profondità  $z$  del materiale. Esempio: solamente ca. 20% dei fotoelettroni generati ad una profondità di 5 nm possono essere rilevati in superficie

fotoelettronica misurata per la specie  $A$  e  $I_A^\infty$  è l'intensità che si misurerebbe in un campione puro, costituito della sola specie  $A$ .

Se invece il materiale è costituito da molti strati sottili, ognuno dei quali ha spessore dell'ordine di qualche nanometro, i fotoelettroni rilevati provengono sia dal substrato sia dagli strati sottili e l'equazione (2) non si può più applicare perché porterebbe ad una conclusione sbagliata. Solo se si tiene conto dell'attenuazione [5] che subiscono i fotoelettroni durante il loro tragitto nel materiale prima di essere emessi, si può calcolare lo spessore e la composizione di ciascuno strato sottile presente. Tra i modelli che si possono utilizzare c'è il modello a tre strati che è stato messo a punto a Cagliari.

### Modello a tre strati

Per l'analisi quantitativa di film superficiali di spessore nanometrico è stato adottato un modello detto *modello a tre strati* [6, 7] che si basa su misure in risoluzione angolare che indicano la presenza di uno strato più esterno di contaminazione (sostanze organiche ed acqua adsorbita) di spessore  $l_c$ , uno strato intermedio, ad esempio di ossido di spessore  $t$ , ed uno strato più interno costituito dall'interfaccia film/substrato (Fig. 2). Le ipotesi di questo modello sono:

- 1) omogeneità degli strati;
- 2) assenza di gradienti di concentrazione.

In conformità a queste ipotesi, gli elettroni che si originano dal substrato sono attenuati esponenzialmente dal substrato stesso, dallo strato di ossido e dallo strato esterno di contaminazione. Le equazioni fondamentali conformi a questo modello sono state pubblicate in [7]. Il sistema di equazioni non-lineari viene posto in forma parametrica e risolto con metodi di calcolo numerico. Lo spessore dello strato di contaminazione  $l_c$ , dello strato di ossido  $t$ , le composizioni del film di ossido e del substrato vengono calcolati simultaneamente [7]. Il modello a tre strati non può dare informazioni su gradienti di concentrazione all'interno dei singoli strati, in compenso è sufficiente un'unica misura XPS per ottenere informazioni che sono spesso cruciali nella caratterizzazione dei materiali.

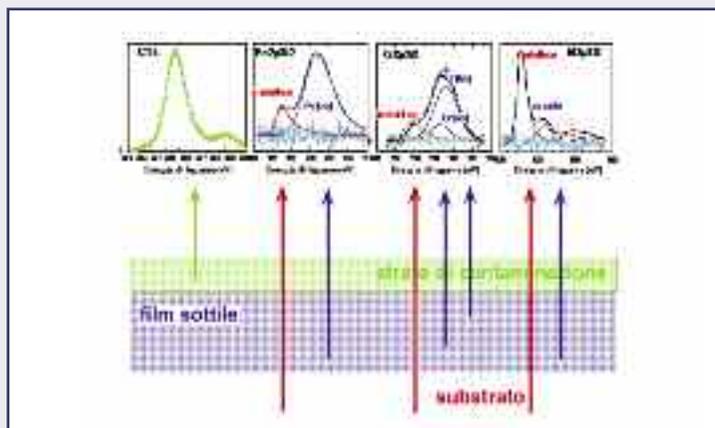


Fig. 2 - Esempio di applicazione del modello a tre strati, in un acciaio inox 18/8 Cr/Ni. Si noti che i segnali fotoelettronici sono multicomponenti e che i segnali sono stati risolti usando i parametri ottenuti su campioni di riferimento a stechiometria nota. In questo modo è possibile identificare i diversi stati chimici e distinguere così i segnali del metallo da quelli degli ossidi che sono presenti nei diversi strati (substrato, film sottile di ossido)

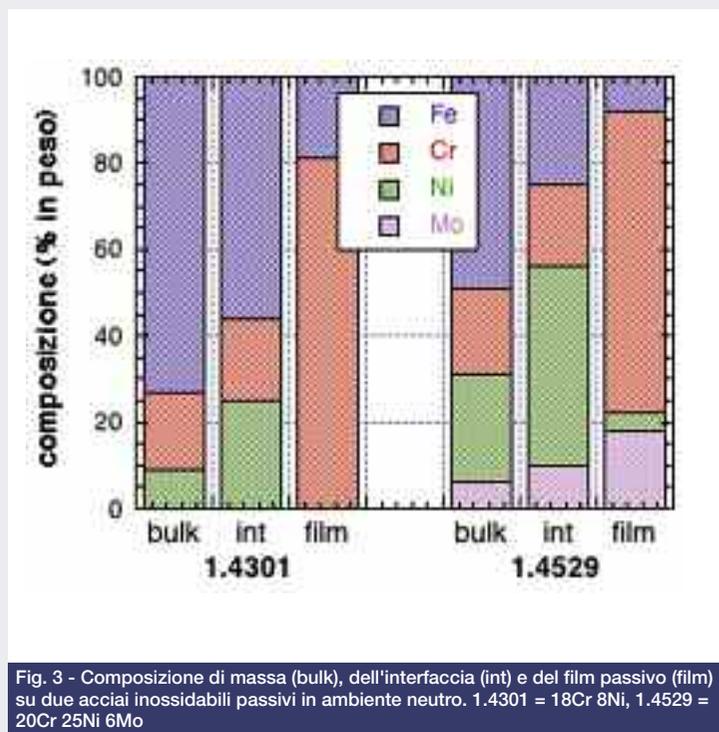


Fig. 3 - Composizione di massa (bulk), dell'interfaccia (int) e del film passivo (film) su due acciai inossidabili passivi in ambiente neutro. 1.4301 = 18Cr 8Ni, 1.4529 = 20Cr 25Ni 6Mo

#### Applicazioni del modello a tre strati a film passivi (acciai inossidabili)

Molti metalli e loro leghe (acciai inossidabili, metalli amorfi, leghe NiP) sono protetti da uno strato sottile, spesso solo pochi nanometri chiamato film passivo che li rende resistenti alla corrosione. Lo stato chimico degli elementi, la composizione del film e dell'interfaccia e l'adsorbimento di ioni cloruro e di molecole organiche (inibitori o additivi) su questi film di ossido vengono studiati con tecniche analitiche di superficie (XPS, ToF-SIMS, ATR-FTIR ecc.) [8-10]. L'analisi XPS ed i calcoli con il modello a tre strati hanno permesso di stabilire che:

- lo spessore del film passivo aumenta linearmente con il potenziale applicato [9]. È leggermente più sottile per acciai contenenti molibdeno;
- il tenore di ossidi-idrossidi di cromo nel film passivo è simile per un acciaio tradizionale come DIN 1.4301 (18Cr 8Ni) e un acciaio superaustenitico DIN 1.4529 (20Cr 25Ni 6Mo).

La ragione della maggiore resistenza alla corrosione localizzata del superaustenitico è stata attribuita sulla base del modello a tre strati, non al tenore di ossidi/idrossidi di cromo presenti nel film ma al forte arricchimento di nichel all'interfaccia lega/film passivo (Fig. 3). Questo avviene anche in ambiente alcalino [11].

#### Applicazione all'interazione tra minerale e ambiente

Molta attenzione è stata rivolta dal gruppo di ricerca di Cagliari allo studio della reattività superficiale di minerali solfuri, di cui la Sardegna è ricca, e studi particolareggiati hanno riguardato solfuri contenenti arsenico, quali arsenopirite (FeAsS) ed enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) [12,

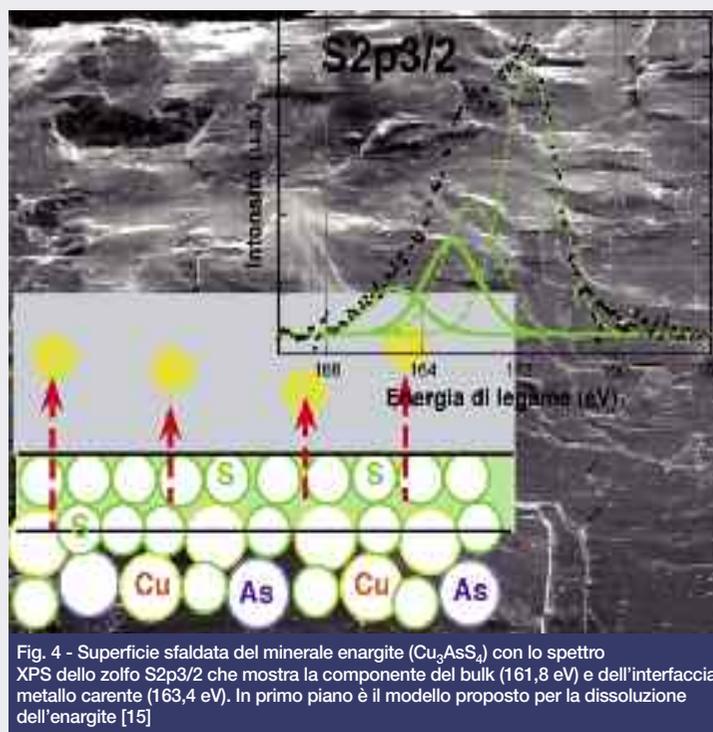


Fig. 4 - Superficie sfaldata del minerale enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) con lo spettro XPS dello zolfo S2p3/2 che mostra la componente del bulk (161,8 eV) e dell'interfaccia metallo carente (163,4 eV). In primo piano è il modello proposto per la dissoluzione dell'enargite [15]

13]. Le condizioni scelte per lo studio di questi sistemi erano dirette a simulare gli ambienti acidi di miniera (AMD: acidic mine drainage), visto il potenziale rischio ambientale derivante dal rilascio di elementi tossici quali l'arsenico, a seguito dei processi di ossidazione/dissoluzione dei minerali. Nel caso dell'enargite l'applicazione della spettroscopia XPS e del modello a tre strati su cristalli sfaldati ed esposti a soluzioni acide contenenti Fe(III) che simulavano gli AMD, ha consentito di approfondire la conoscenza del meccanismo di ossidazione di tale minerale [14,15].

Dai risultati del modello a tre strati risulta che, già a seguito della frattura, sulla superficie del campione sono presenti, oltre ad uno strato di contaminazione dello spessore di circa 1,5 nm, uno strato intermedio impoverito di rame ed arricchito di zolfo (spessore 0,2 nm) al di sotto del quale l'interfaccia con il bulk mostra composizione analoga alla stechiometria del minerale [14] (Fig. 4)

Dopo l'esposizione dei cristalli di enargite a soluzioni acide contenenti Fe(III) si osserva che lo spessore dello strato intermedio arricchito di zolfo aumenta sino al valore di 0,7 nm. Questo strato è stato identificato come uno strato fortemente metallo-carente il quale influenza il processo di dissoluzione del minerale [14].

L'associazione delle informazioni ottenute dalla spettroscopia XPS con le analisi della soluzione, per valutare il rilascio di rame e arsenico, e con misure elettrochimiche ha reso possibile la proposta di un modello per la dissoluzione dell'enargite che prevede in primo luogo il passaggio in soluzione di rame e arsenico con formazione di uno strato metallo-carente e di interfaccia leggermente impoverita di rame e arricchita di zolfo; una volta formata questa interfaccia la dissoluzione procede stechiometricamente [15].

## Metodo della massima entropia (MEM)

Il modello a tre strati calcola, a partire dall'area sottesa al segnale fotoelettronico, lo spessore e la composizione media di un sistema con

tre strati distinti, ma non permette di rilevare eventuali gradienti di concentrazione all'interno dei singoli strati. Gli spettri XPS raccolti in risoluzione angolare (ARXPS) permettono invece - in linea di principio - di

rilevare gradienti di concentrazione. Per eseguire le misure in ARXPS il campione viene ruotato in modo da variare l'angolo di emissione  $\theta$ : al variare di  $\theta$  la profondità di campionamento cambia.

La ricostruzione del profilo di concentrazione in funzione della profondità a partire dalle aree dei segnali XPS richiede il calcolo dell'antitrasformata di Laplace. In generale, però non esiste un metodo diretto per l'inversione della trasformata di Laplace ed è per questo che dal punto di vista matematico si tratta di un "problema mal posto" [16]. Dal punto di vista analitico, la ricostruzione dei profili di composizione da dati XPS potrebbe essere condotta a partire da profili modello che vengono modificati iterativamente fino a minimizzare la somma dei quadrati delle differenze tra le intensità calcolate e quelle sperimentali. Questa procedura può portare a profili sbagliati perché i dati reali contengono rumore, e possono esistere un gran numero di strutture che soddisfanno i dati sperimentali entro la precisione delle misure, ma che possono essere significativamente diverse l'una dall'altra. Il metodo della massima entropia (MEM) ricerca la ricostruzione coerente con i dati sperimentali ma che contenga la minima quantità di ordine strutturale necessario a fare ciò, dal momento che si vuole evitare di elaborare i dettagli del rumore. La soluzione ricercata è perciò quella che, coerente con i dati sperimentali, ha il minimo contenuto di informazioni, o massima entropia [17]. Negli Schemi 1 e 2 è riportata la trattazione matematica. Un algoritmo MEM [18] è stato creato ed applicato dapprima a dati ARXPS simulati: le ricostruzioni dei profili di composizione sono in ottimo accordo con i profili di composizione originali fino ad un livello di rumore gaussiano aggiunto ai dati del 5%. Lo stesso algoritmo MEM è stato applicato ad una serie di superfici con nanostrati.

**La soluzione del problema (MEM)**

L'algoritmo deve trovare un profilo che soddisfi i dati sperimentali ma che al tempo stesso contenga la minima quantità di informazioni strutturali per farlo.

ENTROPIA\*

$$S = - \sum_{j=1}^N \sum_{k=0}^K \left[ n_{jk} - n_{jk} \log \left( \frac{n_{jk}}{m_{jk}} \right) \right]$$

CHI-QUADRO

$$C = \chi^2 = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^{m(k)} \frac{(X_{jk}^{calc} - X_{jk}^{obs})^2}{\sigma_{jk}^2}$$

$$Q = \alpha S - \frac{C}{2}$$

\* - J. S. Hwang, A. T. Gull, JETP Proc. 111(Pt. 7), 646 (1984)

Schema 1

**La teoria del metodo (MEM)**

Contributo all'intensità di un segnale XPS generato ad una profondità  $z$ :  $I = I(z) \exp(-z/\lambda \cos \theta)$   $0^\circ < \theta < 90^\circ$

S-intensità  
electron  
layer 0  
layer 1  
layer p  
somme di tutti gli contributi per ottenere l'intensità totale

intensità totale del segnale XPS della specie chimica A

$$I_A(\theta) = I_A \sum_{j=0}^p n_{Aj} T_{Aj}(\theta)$$

Layer Transmission Function

$$T_{Aj}(\theta) = \exp(-j/\lambda_A \cos \theta)$$

Intensità del segnale di A da un campione di A puro:  $I_A^0 = I_A \sum_{j=0}^p T_{Aj}(\theta)$

Concentrazione apparente della specie A in funzione dell'angolo di fotoemissione

$$X_A = \frac{I_A/I_A^0}{\sum_{j=1}^p I_j/I_j^0} \longrightarrow X_A(\theta) = \frac{\sum_{j=0}^p n_{Aj} T_{Aj}(\theta) / \sum_{j=0}^p T_{Aj}(\theta)}{\sum_{j=1}^p \left[ \sum_{k=0}^p n_{kj} T_{kj}(\theta) / \sum_{k=0}^p T_{kj}(\theta) \right]}$$

Oita M., Navarro G., Eleuteri S., Rossi A., Surface and Interface Analysis 38, 964 (2006), 964

Schema 2

**Applicazione al SAM**

L'algoritmo MEM [18] è stato infine applicato a dati ARXPS raccolti su un monostrato auto-organizzato (SAM) di dodecantiolo su oro. Dallo spessore della parte organica è stato calcolato l'angolo di inclinazione del dodecantiolo in ottimo accordo con il valore di bibliografia (30°). Su sistemi di polimero ad innesto (*graft polymer*) PLL-g-PEG adsorbito su Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lo spessore totale determinato applicando il MEM in è risultato in ottimo accordo con misure ellissometriche [dati non pubblicati].

**Applicazione alla superficie ossidata del ferro [18]**

Il profilo di composizione dello strato di ossido di ferro, formatosi dopo pulitura meccanica ed esposizione all'aria su ferro puro, è stato determinato con il MEM a partire dai dati ARXPS. Il profilo (Fig. 5) mostra due strati di ossido ben distinti: uno strato interno di Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, contenente ioni Fe(II) e Fe(III), e uno strato esterno Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con solo ioni Fe(III). Si noti anche la congruenza del profilo dell'ossigeno associato agli ossidi, O(ox).

**Applicazione alle leghe nanocristalline di NiP**

Le leghe Ni-P (nichel-fosforo) possiedono eccellenti proprietà funzionali: buona resistenza alla corrosione, elevata durezza e resistenza all'usura, come pure ottime proprietà elettriche, magnetiche e catalitiche.

Le leghe Ni-P possono essere prodotte sia con tecniche di deposizione galvanica senza corrente sia mediante tecniche di elettrodeposizione. La microstruttura di queste leghe dipende dal tenore di fosforo: le leghe con tenore di P>18% sono nanocristalline (amorfa alla diffrazione di raggi X); esse sono caratterizzate da ottima resistenza alla corrosione.

Le leghe con basso tenore di fosforo sono cristalline e si corrodono in modo attivo in ambienti acidi e neutri.

L'analisi XPS [19] ha identificato tre stati chimici di fosforo (Fig. 6): fosforo del bulk (129,6 eV), fosforo come fosfato (133,4 eV) e la

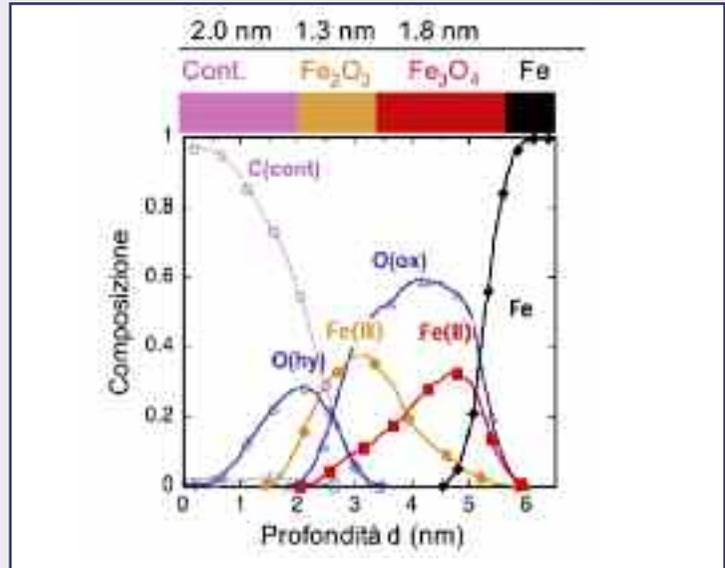


Fig. 5 - Profilo di composizione ottenuto applicando il MEM ai dati ARXPS. Sistema: ferro meccanicamente pulito e ossidato all'aria [18]. Si notano bene i due strati di ossido: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esterno e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interno. O (ox) sta per ossigeno dell'ossido di ferro; O(hy) sta per ossigeno dell'ossi-idrossido di ferro; C (cont) sta per strato di contaminazione

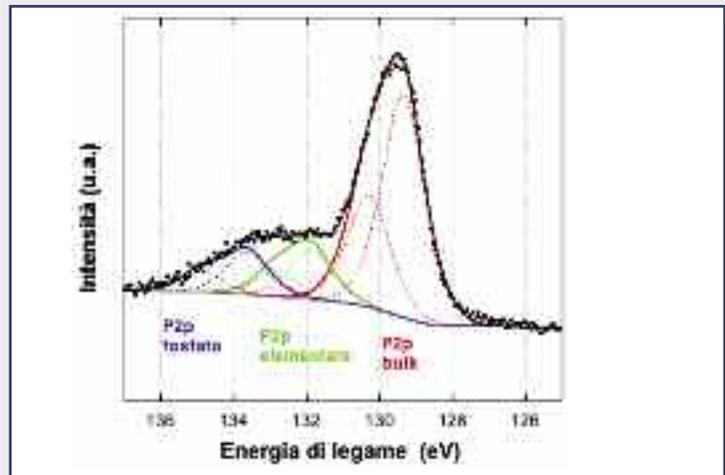


Fig. 6 - Spettro XPS ad alta risoluzione che mostra tre stati chimici del fosforo: P2p bulk (129,4 eV), P2p fosfato (133,4 eV), P2p elementare (132,2 eV)

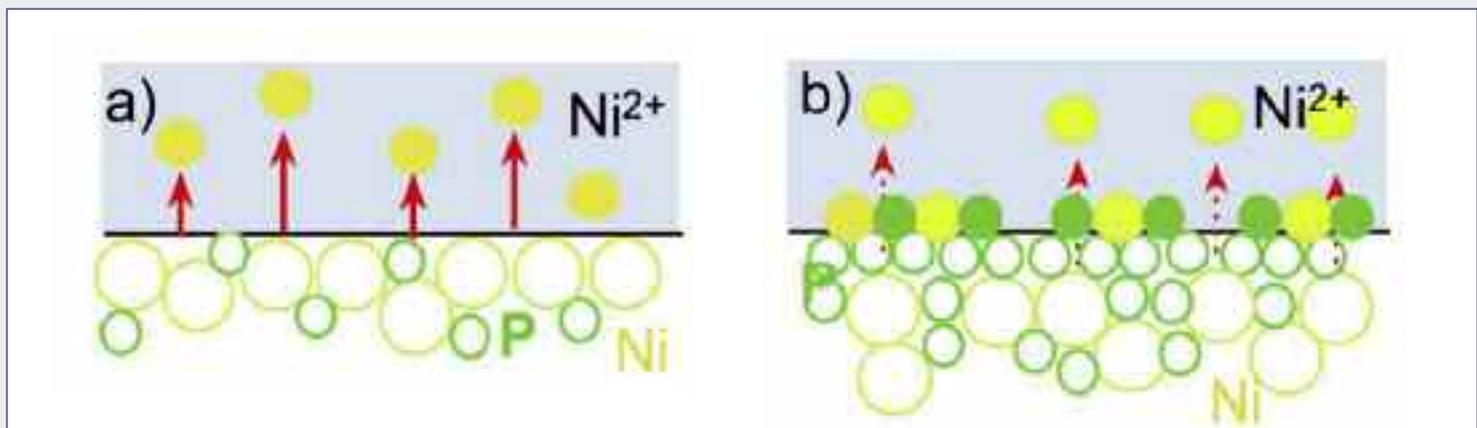


Fig. 7 - Modello che spiega l'elevata resistenza alla corrosione delle leghe Ni-19P. a) dissoluzione preferenziale del nichel, b) arricchimento del fosforo all'interfaccia che limita un'ulteriore dissoluzione del nichel

componente intermedia (132,2 eV) assegnata con il diagramma di stato chimico di Wagner ("Wagner chemical state plot") ad uno stato chimico simile a quello del fosforo elementare [19]. Uno studio di elettrochimica associato all'analisi di superficie XPS [19] ha messo in evidenza che l'elevata resistenza alla corrosione è dovuta alla dissoluzione preferenziale degli atomi di nichel della lega, che porta all'arricchimento di fosforo all'interfaccia.

La composizione e lo spessore dei singoli strati di fosfato di nichel, fosforo elementare e fosforo della lega sono stati determinati applicando un algoritmo di MEM ai dati di ARXPS [20].

Lo strato di fosforo elementare presente sotto un film di nichel-fosfato inibisce in modo pronunciato la ulteriore dissoluzione della lega nichel-fosforo (Fig. 7).

La struttura a strati (Fig. 7) è stata confermata dall'applicazione del metodo di Tougaard, che è un metodo basato sull'analisi del fondo associato agli spettri fotoelettronici [21], che permette di accertare la distribuzione degli elementi in un materiale.

## Conclusioni e prospettive

Lo studio XPS di superfici di materiali con composizione e spessori diversi è possibile sulla base delle aree ottenute dall'elaborazione dei segnali fotoelettronici dopo che a questi segnali sono state adattate curve modello i cui parametri siano stati ricavati da misure su composti di riferimento a stechiometria nota. L'ottimo accordo tra le intensità calcolate e quelle misurate ed i risultati ottenuti su sistemi nanostrato, come i monostrati auto-organizzati, confermano la validità e l'utilità del metodo dei principi primi. Gli esempi riportati dimostrano che l'analisi quantitativa di superficie può essere ottenuta tenendo conto, nel calcolo, dell'attenuazione dei fotoelettroni. Questi algoritmi potranno essere integrati ed applicati in futuro anche alle immagini in modo da fornire informazioni su composizione e spessore di sistemi multistrato in tre dimensioni.

**Ringraziamenti:** Si ringraziano l'Università di Cagliari, la Regione Autonoma della Sardegna ed il Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica per il finanziamento dei progetti i cui risultati sono riportati in questo articolo.

## Bibliografia

- [1] A. Ulman (Ed.), Thin films - self assembled monolayers of thioles, Academic Press, 1998.
- [2] N. Cabuil *et al.*, Process Monitoring and Surface characterization by XPS in a semiconductor fabrication line, Characterization and Metrology for Nanoelectronics, AIP Conference Proceedings 2007, **931**, 191.
- [3] E. Paparazzo, *Nature Materials*, 2003, **2**, 351.
- [4] C.S. Fadley *et al.*, *Journal of Elect. Spectr. Rel. Phen.*, 1974, **4**, 93.
- [5] C.J. Powell, A. Jablonski, *Nuclear instruments & methods in physics research. Section A, Accelerators, spectrometers, detectors and associated equipment*, 2009, **601**, 54.
- [6] K. Asami, K. Hashimoto, *Corros. Sci.*, 1984, **24**, 83.
- [7] A. Rossi, B. Elsener, *Surf. Interface Anal.*, 1992, **18**, 499.
- [8] A. Rossi, B. Elsener, *Materials Science Forum*, 1995, **185-188**, 337.
- [9] B. Elsener, A. Rossi, *Materials Science Forum*, 1995, **192-194**, 225.
- [10] A. Rossi *et al.*, *Surf. Interface Anal.*, 2000, **29**, 460.
- [11] D. Addari *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 8078.
- [12] A. Rossi *et al.*, *Surf. Interface Anal.*, 2001, **31**, 465.
- [13] M. Fantauzzi *et al.*, *Surf. Interface Anal.*, 2006, **38**, 922.
- [14] M. Fantauzzi *et al.*, *Surf. Interface Anal.*, 2007.
- [15] M. Fantauzzi *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, **393**, 1931.
- [16] G.C. Smith, A.K. Livesey, *Surf. Interface Anal.*, 1992, **19**, 175.
- [17] J. Skilling, S.F. Gull, *The Maximum Entropy Method*, IEE Proc., Part F, 1984, **131**(6), 646.
- [18] M. Olla *et al.*, *Surf. Interface Anal.*, 2006, **38**, 936.
- [19] B. Elsener *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, 2008, **38**, 1053.
- [20] M.A. Scorciapino, PhD thesis University of Cagliari, 2008.
- [21] B. Elsener *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, 2008, **38**, 1053 e bibliografia ivi citata.

# ABSTRACT

## XPS Analysis of Thin Layers

Quantitative XPS analysis of material surfaces is a challenging task because often thin multilayered structures in the nanometer range with concentration gradients are present. Two mathematical methods, the "three layer model" and MEM (maximum entropy method) based on ARXPS data, are proposed. The results obtained by application of these models to the investigation of stainless steels passivity, sulphide minerals reactivity and Ni-P alloys for explaining their outstanding corrosion and wear resistance are presented.