

Электрохимия

УДК 544.2, 544.08

Электрохимическая концепция сканирующей туннельной микроскопии и сканирующей туннельной спектроскопии

Э. В. Касаткин, Е. Б. Небурчилова, М. Ф. Резник,
Е. В. Трофимова, Ю. М. Стрючкова

ЭДУАРД ВЛАДИМИРОВИЧ КАСАТКИН — доктор химических наук, профессор, заведующий отделом ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: электрохимия, электрокатализ, электрохимический синтез, электрохимическая сканирующая туннельная микроскопия, туннельная спектроскопия, наноструктуры, нанотехнология. E-mail elchem@cc.nifhi.ac.ru

ЕЛЕНА БОРИСОВНА НЕБУРЧИЛОВА — кандидат химических наук, до 2002 г. работала в ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»; в настоящее время руководитель отдела технической информации фирмы «Kontrakt Technology Ltd». (Лондон). Область научных интересов: электрохимия, электрокатализ, текстурированные пленки, сканирующая туннельная микроскопия, туннельная спектроскопия, наноструктуры, инновационные энергосберегающие технологии, солнечные батареи, топливные элементы, оптические печатные пленки для жидкокристаллических дисплеев. E-mail neburchilova@mail.ru

МИХАИЛ ФЕЛИКСОВИЧ РЕЗНИК — 1979—2003 гг. научный сотрудник НИФХИ им. Л.Я. Карпова, в настоящее время эксперт ГУ МО Мособлпожспас. Область научных интересов: электрохимия, электрокатализ, электрохимический синтез, адсорбция, сканирующая туннельная микроскопия, наноструктуры, нанотехнология. E-mail mreznik@yandex.ru

ЕЛЕНА ВИКТОРОВНА ТРОФИМОВА — кандидат химических наук, научный сотрудник ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: коррозия, сплавы Fe-Cr, кристаллическая структура и критические составы, методы исследования поверхности сплавов и сталей, сканирующие туннельная микроскопия и спектроскопия. E-mail trofimovaev@yandex.ru

ЮЛИЯ МИХАЙЛОВНА СТРЮЧКОВА — младший научный сотрудник ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: электрохимия, металлы, сплавы, электрохимическая сканирующая туннельная микроскопия, сканирующая туннельная спектроскопия. E-mail julms@mail.ru

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

Хорошо известно, что на гетерогенные электрохимические процессы оказывают влияние эффекты, связанные с образованием и распадом адсорбированных и хемосорбированных частиц на поверхности электродов в зоне двойного электрического слоя и прилегающих фаз толщиной от ангстрема до нескольких нанометров [1]. Поверхности наноразмерного масштаба, на которой могут формироваться такие образования, давно стали предметом исследований. Решающий прорыв в этом направлении был сделан в исследованиях Герда Биннига (Gerd Binnig) и Генриха Рорера (Heinrich Rohrer), которые, работая над проблемой локальной спектроскопии тонких оксидных слоев на металлах, решили обратиться к методу вакуумного туннелирования электронов с такой поверхно-

сти. Реализация этой идеи привела к созданию в 1982 году первого варианта сканирующего туннельного микроскопа [2, 3]. В 1986 г. за создание этого прибора Бинниг и Рорер получили Нобелевскую премию.

Первоначальный вариант сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) — измерение в вакууме — позволял освобождать исследуемую поверхность от следов загрязнений и формировать на ней, изменяя состав газовой атмосферы, адсорбционные или хемосорбционные слои, в том числе оксидные. Однако при всей привлекательности метода вакуумной СТМ его аппаратное оформление достаточно громоздко, что побудило искать другие измерительные среды. Выяснилось, что кроме вакуума во многих других средах, включая воз-

дух, воду и криогенные жидкости [3], а также растворы электролитов [4, 5], можно успешно проводить исследования поверхности СТМ-методом. Генрих Рорер был в числе авторов первых работ, в которых получено СТМ-изображение поверхности в растворе электролита [6, 7].

СТМ-исследования в водной среде и в растворах электролитов несмотря на дополнительные сложности обладают существенным преимуществом, а именно: свойства поверхности образца и острия иглы микроскопа, контактирующие с раствором электролита, можно изменять посредством электрохимических реакций. Управляя электродными потенциалами, можно достаточно просто освобождать исследуемую поверхность от мешающих адсорбционных, хемосорбционных или фазовых слоев и формировать на ней [8] или на поверхности иглы микроскопа [9] требуемое поверхностное состояние. Так появился метод электрохимической сканирующей туннельной микроскопии (ЭСТМ), который по экспериментальным возможностям управления свойствами поверхности приближается к вакуумному варианту, не требуя столь громоздкого и дорогостоящего оборудования.

Основные отличия метода ЭСТМ от СТМ – необходимость изолирования от контакта с электролитом иглы, на которой обнажен только самый кончик её острия, сопряжение с микроскопом потенциостата, регулирующего электродный потенциал образца, и наличие специальной ячейки, в которой кроме образца крепятся электроды сравнения и вспомогательный.

Более того, поскольку метод СТМ основан на непрерывном измерении туннельного тока между концевым атомом острия иглы и ближайшим атомом поверхности, а сила туннельного тока (I_t) зависит как от туннельного расстояния (Z), так и от туннельного напряжения между иглой и образцом (U_t) [10], то, управляя этими параметрами, можно получать спектральные зависимости $I_t(U_t)$ — туннельные спектры «по напряжению» или $I_t(\delta Z)$ — туннельные спектры «по расстоянию». Причем эти зависимости относятся не к усредненным результатам, а к локальным, относящимся к отдельным атомам поверхности, что дает возможность получать уникальную информацию, не достижимую иными методами. Это одно из главных преимуществ электрохимической сканирующей туннельной микроскопии.

За рубежом проведены уже сотни исследований электрохимических систем с использованием метода СТМ [11—15]. По мере развития методов СТМ и ЭСТМ разрабатываются методика измерений *in situ* [6, 7] и соответствующая аппаратура [6, 12]. Новизна и преимущества метода изучения поверхностей с помощью сканирующего туннельного микроскопа стимулировала разработку таких приборов как кустарными методами, так и коммерческими фирмами (одна из крупнейших сейчас зарубежных фирм «Veeco Instruments Inc.»).

Успешная разработка отечественного электрохимического сканирующего туннельного микроскопа была выполнена совместно НИФХИ им. Л.Я. Карпова и МДТ «Нанотехнология». В настоящее время ЗАО «НТ-МДТ»

— признанный лидер в создании сканирующей зондовой аппаратуры в России (информация об его разработках имеется в Интернете на сайте www.ntmdt.ru).

Одним из первых объектов ЭСТМ-исследований была платина: на ее монокристаллической грани можно проследить как нанорельеф поверхности, так и изучать ее наносвойства в достаточно широкой области потенциалов [16—18].

Практически значимые работы, проводимые в НИФХИ по исследованию платины методом ЭСТМ, опираются на полученные ранее фундаментальные результаты, показавшие существенно различную электрокаталитическую активность ее разных монокристаллических граней [19], а также поверхностей высокотекстурированных тонкослойных покрытий Pt и Ir на Ti (ПТТЭ и ИТТЭ, соответственно, ПТТЭ — платино-титановый текстурированный электрод, ИТТЭ — иридиево-титановый текстурированный электрод) [20, 21]. Показано [22, 23], что структурный фактор играет одну из решающих ролей в гетерогенных электрохимических реакциях — влияет на их селективность и электрокаталитическую активность.

Еще в 50-е годы прошлого столетия в работах НИФХИ было сформулировано представление о том, что состояние поверхности материалов в электрохимических системах определяется потенциалом и составом электролита, формирующих адсорбционные и хемосорбционные слои (имеющие наноразмерные толщины и, следовательно, специфическую наноструктуру), и показано, что изменение состояния поверхности оказывает влияние как на коррозионные процессы, связанные с пассивацией поверхности [24, 25], так и на процессы анодного выделения кислорода и озона, а также электросинтеза пероксидных соединений [26, 27]. Базирующиеся на этих положениях подходы были использованы для анализа состояния поверхности с привлечением разнообразных методов, включая метод меченых атомов, эллипсометрию, оже-спектроскопию и др. [28—33]. Таким образом, переход к использованию ЭСТМ, когда этот метод стал доступен, логически обоснован.

Модель электрохимического сканирующего туннельного микроскопа, на которой ведутся исследования в НИФХИ, работает без фильтрации получаемого СТМ-изображения (автоматического сглаживания)*. Поэтому нам удалось обнаружить, что СТМ-изображения, регистрируемые при измерениях на достаточно большом поле, далеко неоднородны с точки зрения туннельной активности [19]. Программа обработки результатов позволяет фиксировать относительное содержание на поверхности мест с повышенной туннельной активностью. Методическая особенность нашей работы — получение СТМ-изображений без фильтрации — привела

* Большинство зарубежных моделей и, к сожалению, серийные приборы «Solver PRO», выпускаемые в настоящее время в Зеленоградском ЗАО «НТ-МДТ», функционируют только в режиме фильтрации.

к выводу о возможности количественной регистрации туннельно-активных центров и их вероятной взаимосвязи с активными центрами гетерогенных реакций и скоростью электрохимических процессов [34, 35].

На рис. 1 приведены ЭСТМ-изображения платино-титанового текстурированного электрода — промышленного аналога Pt(111) — в 0,02 н. H₂SO₄, снятые при

потенциалах от 0,4 до 1,12 В (Ag/AgCl). На изображениях *a, в, з, д*, полученных без фильтрации, видны «выбросы» — регистрация туннельно-активных центров. При работе прибора в режиме фильтрации выбросы не регистрируются (рис. *б*). Зависимость содержания активных центров *n* от электродного потенциала (рис. *е*) показывает взаимосвязь величины *n* с началом формирования

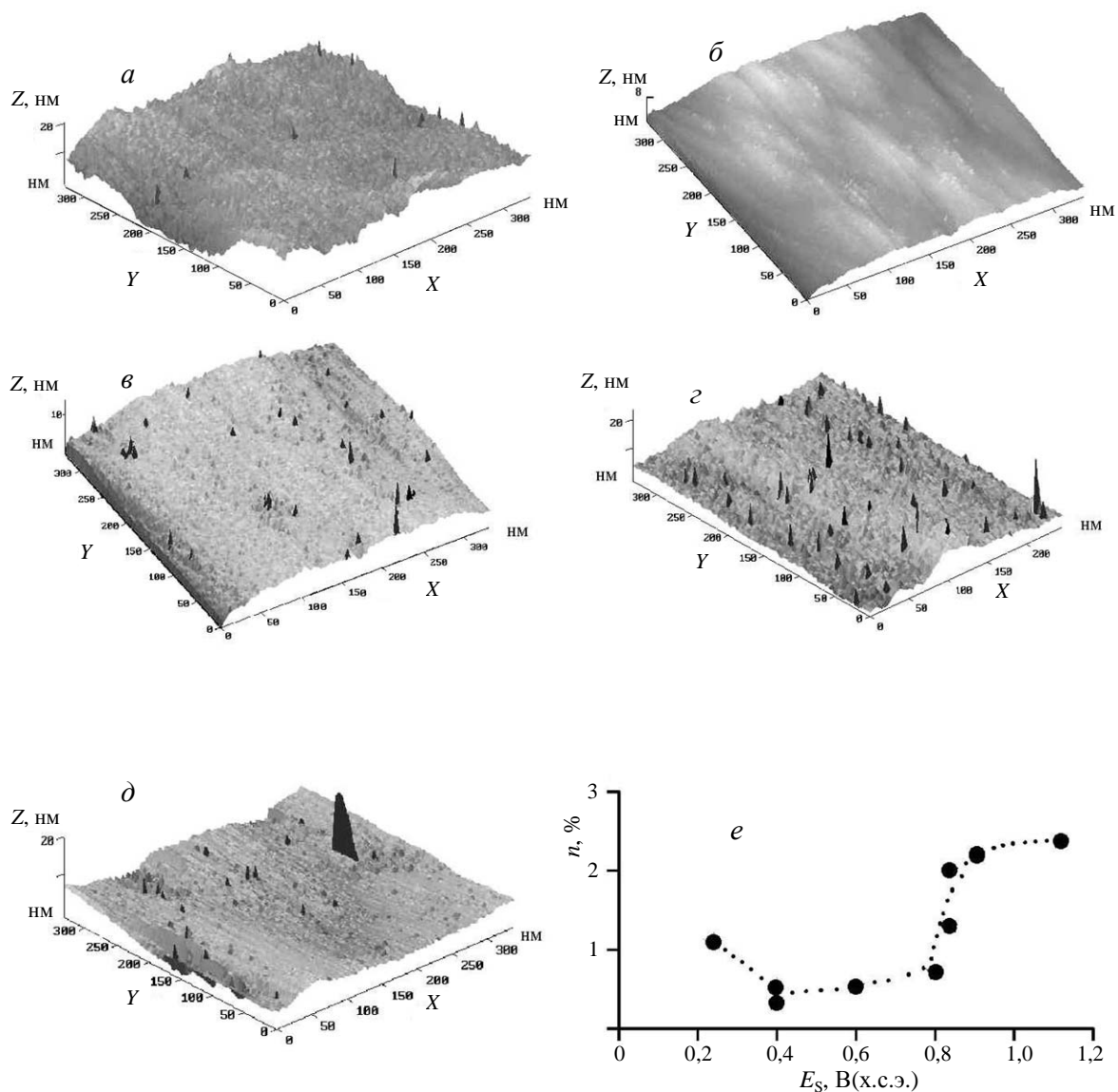


Рис. 1. Результаты исследования влияния потенциала платино-титанового текстурированного электрода на ЭСТМ-изображения его поверхности.

a, в, з, д — регистрация изображений без фильтрации; *б* — регистрация в режиме фильтрации; *е* — зависимость относительного содержания туннельно-активных центров *n* от электродного потенциала. Условия получения изображений: начальный туннельный ток $I_{t0} = 0,840$ нА, начальное туннельное напряжение $U_{t0} = 0,560$ В (Ag/AgCl), поле изображения $\sim 350 \times 350$ нм.

рис.	потенциал, В	относительное количество выбросов, %	Высота максимального выброса, нм
<i>a</i>	0,4	0,51 с высотой более (2,6—13,09) нм	18,243
<i>б</i>	0,8		8,0
<i>в</i>	0,8	0,71 с высотой более (2,4—11,1) нм	13,416
<i>з</i>	0,91	2,20 с высотой более (1,2—2,8) нм	10,14
<i>д</i>	1,12	2,37 с высотой более (2,7—12,1) нм	19,14

на поверхности электрода первого монослоя атомов кислорода при потенциале более 0,8 В (Ag/AgCl).

Что касается туннельных спектров $I_t(\delta Z)$, получаемых при равномерном с заданной скоростью отводе иглы от поверхности образца при постоянном туннельном напряжении U_t , то их трактовка не вызывает теоретических затруднений. Как следует из теории [10, 36, 37], туннельный ток снижается с увеличением туннельного промежутка по зависимости:

$$I_t = k_1 \exp(-2k_2 Z) \quad (1)$$

где k_1 — коэффициент, слабо зависящий от туннельного расстояния Z , но зависящий от плотности состояний системы игла-образец; k_2 — коэффициент, характеризующий крутизну спада туннельного тока с ростом Z . В выражение коэффициента k_2 входят константы — постоянная Планка (\hbar), масса электрона и эффективный потенциальный барьер туннелирования ϕ_{eff} . Величину ϕ_{eff} вычисляют (в эВ) по нижеуказанной формуле, в которой коэффициент 1,05 учитывает размерность (с учетом массы электрона и постоянной Планка):

$$\phi_{\text{eff}} = \frac{d \ln(I_t)}{dZ} / 1,05 \quad (2)$$

Для типичных значений работы выхода электрона в вакууме с поверхности металла $\phi_{\text{eff}} \approx 4$ эВ, при изменении ΔZ на $\sim 0,1$ нм значение тока I_t меняется на порядок. При измерениях вне вакуума и при наличии в зоне туннельного промежутка адсорбированных частиц, что имеет место при измерениях методом электронной сканирующей туннельной спектроскопии (ЭСТС), как следует из теории [38—42] и подтверждено экспериментально [10, 20], ϕ_{eff} заметно снижается, поскольку в знаменателе формулы (2) появляется член $(n+1)^2$, где n может достигать 6—7.

Сканирующая туннельная спектроскопия «по напряжению», регистрирующая спектры $I_t(U_t)$ при $Z = \text{const}$, может использоваться для нахождения потенциалов поверхностных состояний, но метод применяется редко [10, 20]. О степени влияния туннельного напряжения U_t на туннельный ток I_t существуют различные мнения. В [10, 41] отмечается, что I_t подчиняется экспоненциальной зависимости от U_t , которая при прохождении через $U_t = 0$, сохраняя форму, меняет направление. С привлечением квантовохимического подхода были предложены сходные, но не идентичные зависимости, из которых следует, что туннельный ток зависит от многих параметров в зоне туннельного контакта, но ни одна из приводимых квантовохимических формул не выражает экспоненциальную зависимость. В первой работе, рассматривающей этот вопрос, приведена выведенная в [42] следующая формула:

$$I(V) = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} [f_t(E_\mu) - f_s(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (3)$$

где f_t и f_s — функции, зависящие от уровней Ферми для иглы и образца, соответственно; индексы μ и ν относятся к игле и образцу, соответственно; слагаемое «+ eV » — смещение потенциала образца на туннельное напряжение V ; $M_{\mu\nu}$ — туннелирующий матричный элемент; δ — дельта-функции Дирака для уровней Ферми.

Предложены формулы, например (4), где те же аргументы вошли под знак интеграла [43] ($I \equiv I_t$ и $V \equiv U_t$), а есть варианты с двойным интегралом, например формула (5) [44]:

$$I_t, U_t \equiv I(V) \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) \rho_t(E - eV) T(E, V) dE \quad (4)$$

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \iint d^3 k_s d^3 k_t |H_{st}(k_s, k_t)|^2 [f(\epsilon_t) - f(\epsilon_s)] \delta(\epsilon_t - \epsilon_s - eV) \quad (5)$$

Структура этих формул, несмотря на внешнее различие, сходна, но как подчеркнул А.М. Кузнецов [45], нет возможности привести их к простым решениям в аналитическом виде.

Очевидно, что производная dI_t/dU_t для каждого значения U_t должна давать значение туннельной проводимости (ее принято обозначать буквой G). Но обратный расчет аргументов, например туннелирующего матричного элемента или δ -функции Дирака, по экспериментальной зависимости $I_t(U_t)$ по этим формулам практически не реален. Тем более невозможно определить не искаженные влиянием поля ключевые, имеющие ясный физический смысл величины, например, туннельную проводимость G и характер ее при $U_t = 0$.

Предложен ряд формул для расчета величины G , которые, однако, не дают однозначных результатов. Так, в [10] приведена формула

$$G(U_t) = d[\ln(I_t)]/dU_t - 1/U_t,$$

из которой следует, что $I_t \sim U_t^{1/2}$. В [36] указано, что при малых смещениях U_t туннельная проводимость постоянна, т.е. $I_t \sim U_t$, а для больших смещений выражается формулой Фаулера—Норденгейма с записью величины напряжения в квадрате. Кроме того, отсутствуют формулы для расчета параметров, влияющих на I_t . Отсюда нежелание экспериментаторов использовать этот метод для определения локальных электрофизических свойств поверхностей. Тем не менее в ряде работ туннельная спектроскопия «по напряжению» применялась как сравнительный метод для качественной оценки зависимости $I_t(U_t)$ [46]. Отметим, что этот метод достаточно активно и результативно применяется в Институте химической физики РАН для измерений на вакуумном сканирующем туннельном микроскопе [9].

Сотрудникам НИФХИ удалось найти адекватное эксперименту аналитическое решение зависимости I_t от U_t и вывести экспоненциальное выражение зависимости $I_t(U_t)$, исходя из простых и ясных физико-химических представлений и известных экспериментальных результатов. Действительно, $I_t(U_t)$ -спектры, построенные в

полулогарифмических (по току) координатах*, имеют экспоненциальный характер и в подавляющем числе случаев достаточно адекватно укладываются в такие координаты.

Соответствие с экспериментом становится полным, если допустить, что сканирующая туннельная микроскопия регистрирует разность двух туннельных токов от электронов, перескакивающих на иглу (положительная составляющая туннельного тока) и с иглы на образец (отрицательная составляющая туннельного тока)** [34]. При $U_t = 0$ эти токи равны и регистрируется $I_t = 0$, хотя ток в обоих направлениях присутствует.

Таким образом, эмпирическая формула (6а), как и (6б), (см. ниже) адекватно описывающая зависимость туннельного тока от туннельного напряжения, превращается в двучлен. В формулу (6а) в качестве множителя входит туннельный ток обмена*** I_{00} , который равен значению положительной и равной ему отрицательной составляющей туннельного тока при $U_t = 0$:

$$I_t = I_{00} \{ \exp(\alpha C U_t) - \exp[-(1 - \alpha) C U_t] \} \quad (6a)$$

где α — безразмерный коэффициент; C — коэффициент, имеющий размерность V^{-1} . Коэффициент α , который может изменяться от 0 до 1, а не равняться всегда 0,5, характеризует преобладающую вероятность переноса электрона на иглу.

Возникающая при $\alpha \neq 0,5$ асимметрия анодной и катодной ветвей зависимости $I_t(U_t)$ из-за различия наклонов ее ветвей очевидно связана с неидентичностью свойств электронных облаков в зоне туннельного контакта иглы и образца, если облака и игла неидентичны по составу и потенциалу.

Производная по U_t для формулы (6а) дает значение туннельной проводимости, в том числе G_0 при $U_t = 0$:

$$G_0 = dI_t/dU_t = I_{00} [\alpha C \exp(0) - (\alpha - 1) C \exp(0)] = I_{00} C \quad (7)$$

Подставляя $C = G_0/I_{00}$ в (6а) получаем:

$$I_t = I_{00} \{ \exp(\alpha G_0/I_{00} U_t) - \exp[-(1 - \alpha) G_0/I_{00} U_t] \} \quad (6б)$$

Эмпирические формулы (6а) и (6б) практически с 95—98%-ной точностью описывают экспериментально регистрируемые зависимости $I_t(U_t)$ для различных мате-

риалов, в частности, Pd, Rh, Au, Pt(111), Pt(110), Pt(311) ПТТЭ(111), ИТТЭ(111), 12-ти вариантов сплавов Fe-Cr и др.) во всем исследованном нами интервале значений U_t вплоть до нескольких вольт, а также для ВОПГ****, в том числе при измерениях на вакуумном сканирующем туннельном микроскопе в ИХФ РАН [52], и для поверхности окисленного титана [46].

Величины I_{00} и G_0 , входящие в формулу (6б), взаимосвязаны, и каждая из них тем больше, чем меньше туннельный промежуток Z (он зависит от заданных и стабилизируемых в ходе эксперимента начальных значений туннельного тока I_{t0} и туннельного напряжения U_{t0} , отвечающих за поддержание заданной туннельной проводимости $G_1 = I_{t0}/U_{t0}$).

Проведя значительно число СТМ-измерений с получением $I_t(U_t)$ -зависимостей для ювенильно чистой поверхности графита, мы обратили внимание на асимметрию положительной и отрицательной ветвей кривых [34], что и послужило основанием ввести в формулы (6а) и (6б) коэффициент α .

Коэффициент максимального наклона $\beta = I_{00}/G_0 = dU_t/d(\ln I_t)$ отражает туннельную активность поверхности в данном месте на ее изображении. Он эквивалентен коэффициенту b в уравнении Тафеля, характеризующему генеральную крутизну зависимости. Можно ввести в рассмотрение безразмерный коэффициент γ — отношение реальной и заданной проводимостей G_0/G_1 , характеризующее активность туннельного переноса электронов при СТМ- или ЭСТМ-измерениях.

Проведенный в НИФХИ (2002—2008 гг.) анализ с использованием формул (6) и (7) десятков тысяч локальных спектров $I_t(U_t)$, зарегистрированных для вышеуказанных поверхностей при измерениях как в воздушной среде, так и в разбавленных растворах кислот при контролируемых потенциалах образца и иглы [19—21, 23, 34, 35, 47—51], показал эффективность такого подхода для исследования наносвойств поверхностей.

Когда игла электрохимического сканирующего туннельного микроскопа находится в растворе, на ее поверхности могут протекать электрохимические процессы, зависящие от среды и потенциала иглы и регистрируемые как фарадеевский ток. Поэтому требуется тщательная изоляция иглы от среды, на что обратили внимание уже первые исследователи. Так, в работах [6, 7] исследуемые поверхности покрывали эпоксидным лаком, а в [12] — лаком для ногтей.

Иглы в СТМ- и ЭСТМ-приборах — наиболее «деликатная» и быстро изнашивающаяся деталь, их изготавливают, как правило, сами экспериментаторы. Имеется достаточно обширная информация по технике их изготовления и изоляции, что необходимо для ЭСТМ-измерений (см., например, [52]). Одним из широко используемых материалов для изготовления игл для сканирующих туннельных микроскопов является вольфрамовая проволока. Она хорошо затачивается при анод-

* Электрохимии, следуя предложенной еще в 1905 г. формуле Тафеля, обоснованной затем в работах А.Н. Фрумкина [1] и других электрохимиков, представляют электрохимические зависимости потенциала от тока именно в таких полулогарифмических координатах.

** Такая зависимость не была предсказана теоретиками. В статьях [34, 35] мы обратили их внимание на это обстоятельство, что предполагает развитие теории для преодоления ее несоответствия с экспериментом. Коэффициент (см. ниже текст) $\alpha \neq 0,5$ противоречит выводу, сделанному Маркусом, общепризнанным теоретиком этого метода, который в одной из публикаций [44] утверждал, что обе ветви I_t должны быть для поверхности графита симметричны.

*** Термин «туннельный ток обмена» I_{00} впервые введен нами и назван по аналогии с токами обмена I_0 , рассматриваемыми в теории электрохимических процессов [1].

**** Графит (ВОПГ) используется как метрологический эталон при СТМ-измерениях экспериментаторами всего мира.

ном травлении в растворах щелочей [36, 53]. Однако для многих измерений, особенно в варианте электрохимической сканирующей туннельной микроскопии, когда исследуемый образец и острие иглы находятся в растворе электролита, применение вольфрама не всегда целесообразно из-за его коррозионных свойств. Поэтому в ряде случаев в качестве материала иглы используют платину [54] или, что предпочтительнее, ее сплавы с иридием [55]. В работах, выполняющихся в НИФХИ, применяли платино-иридиевые иглы (содержание до 30% Ir), а также из сплава Pt-10%Rh.

Кратко остановимся на работах, проводимых в НИФХИ, в которых впервые были реализованы возможности ЭСТМ-метода для исследования локальных свойств поверхностей электродных материалов на уровне атомного разрешения. Работа в 1994—2004 гг. проводилась с использованием отечественного электрохимического сканирующего туннельного микроскопа типа «С4-СТМ-МДТ» с электрохимическим контролем потенциала образца и иглы с помощью потенциостатического комплекса ПИ-50-1.1.

Исследовались материалы, имеющие практическую значимость как электрокатализаторы — тонкослойные (0,5—2,0 мкм) высокотекстурированные покрытия Pt или Ir на титане [19, 21], а также на стали системы Fe-Cr [49] и хромоникелевых сталях [50, 51].

Систематические исследования зависимости туннельных токов от регулируемых СТМ-параметров показали возможность определения эффективного барьера туннелирования для любого участка поверхности путем анализа спектров туннельного тока, регистрируемых при монотонном перемещении иглы от поверхности образца [20]. Существенно, что тогда впервые была выявлена и продемонстрирована возможность использования сканирующей туннельной спектроскопии «по напряжению», в том числе и для измерений в разбавленных растворах кислот при контролируемом потенциале. Разработана методика нахождения на основе локальных спектров $I_t(U_t)$ параметров G_0 , I_{00} , α , β и γ , характеризующих не только собственную туннельную проводимость в зоне контакта иглы с исследуемой поверхностью, неосложненную наложением поля, но и не зависящую от поддерживаемого режима измерений.

В качестве примера приведем результаты обработки локальных спектров $I_t(U_t)$, полученных в 2006 г. для поверхности нержавеющей стали X18H10T в серии опытов при потенциале 0,934 В (н.в.э.) на новом электрохимическом сканирующем туннельном микроскопе «Solver_EC». Значения α , β и γ , рассчитанные из 1198-ми $I_t(U_t)$ -спектров, оказались не идентичными, что говорит о дисперсии электронных свойств атомов на поверхности нержавеющей стали в пассивированном состоянии. На рис. 2 приведены гистограммы этих параметров при $E_s = +0,934$ В (н.в.э.).

На полигонах гистограмм отсутствуют три максимума, которые можно было бы отождествить с преимущественным вкладом в параметры α , β и γ для трех сортов атомов Fe, Cr и Ni (или их поверхностных окси-

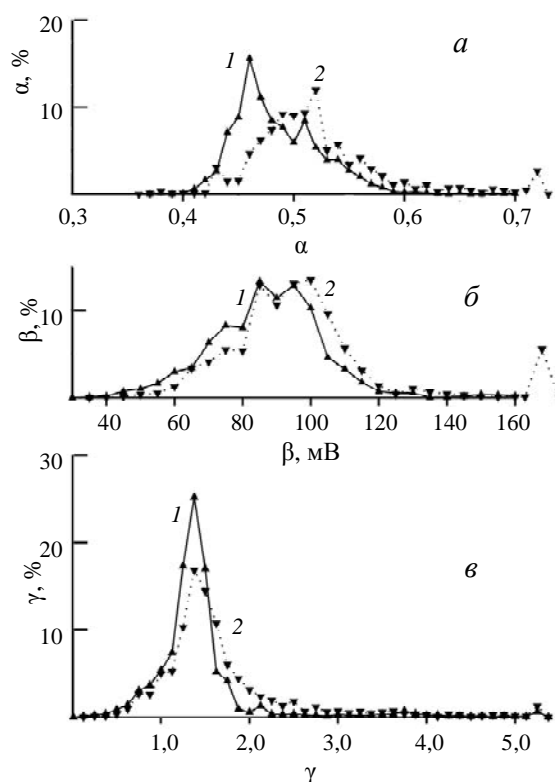


Рис. 2. Полигоны гистограмм параметров α , β и γ , рассчитанные по зависимостям $I_t(U_t)$ для образца нержавеющей стали X18H10T в 0,1 н. H_2SO_4 .

1 — измерения при развертке туннельного напряжения (а, б) в положительном направлении ($dU_t/dt=1$ В/с); 2 — то же в обратном направлении ($dU_t/dt=-1$ В/с)

дов). Это доказывает, что регистрируемые на атомном уровне энергетические свойства поверхности стали X18H10T, как и сплавов Fe-Cr определяются взаимным влиянием компонентов, наличием матричного эффекта [49—51].

На рис. 3. приведена зависимость от потенциала параметров α и β , соответствующих максимумам на полигонах гистограмм, для образца нержавеющей стали X18H10T и фрагменты поляризационной кривой. Видно, что значения параметров α и β , полученные при $dU_t/dt = 1$ В/с и $dU_t/dt = -1$ В/с (прямой и обратный ход кривых) не совпадают. Это связано с большей окисленностью поверхности иглы при обратном ходе, что отражается на вероятности туннелирования электронов на иглу. Зависимость параметров α и β от потенциала коррелируется с электрохимической активностью данного сплава, что видно из поляризационных кривых: чем выше tafelов наклон поляризационных кривых, тем больше значение β при соответствующем потенциале.

В настоящее время ЭСТМ-метод для исследований *in situ* находит все большее применение за рубежом. В работе [56] этим методом исследована нержавеющая сталь 304L (18—20% Cr, 8—12% Ni, $\leq 0,03\%$ C) в условиях свободной коррозии в хлоридных средах.

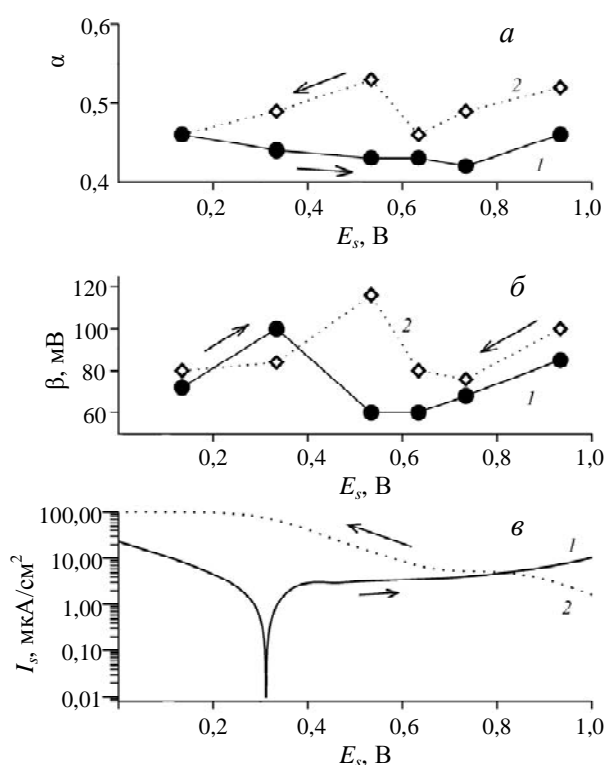


Рис. 3. Влияние потенциала стали X18N10T на максимальные значения параметров α (а) и β (б) на их гистограммах (см. рис. 2) и поляризационная кривая (в).

1 – измерения при развертке туннельного напряжения (а, б) или электродного потенциала образца в положительном направлении ($dU/dt = 1$ В/с); 2 — то же в обратном направлении ($dU/dt = -1$ В/с).

Влияние окислительных и восстановительных процессов на поверхность поликристаллического железа в боратном буферном растворе изучали также *in situ*, используя электрохимический сканирующий туннельный микроскоп [57]. Авторы предположили, что зарождение оксидного слоя на поверхности железа начинается с образования пятен и кластеров, которые затем сливаются, формируя гладкий слой на поверхности металла. При более положительных потенциалах образуются более толстые пленки, толщина которых со временем уменьшается.

На основании анализа СТМ-изображений, полученных на первой стадии роста пассивирующей пленки на железе, предложен механизм растворения оксидной пленки и формирования гидрооксидов на железной поверхности при начальных потенциалах пассивирования [58]. Пассивирование поверхности железа может быть достигнуто при начальных катодных потенциалах только при условии, что процесс окисления Fe в Fe^{2+} полностью закончен.

В работе [59] проведено *in situ* ЭСТМ-исследование поликристаллического железа (99,99%) в среде при pH = 7,5 в интервале потенциалов $-1 \div +1$ В (Ag/AgCl). Установлено, что образующиеся при анодном окисле-

нии поверхностное оксидное нанопокрывтие имеет полупроводниковую природу n-типа.

В [60] показано, что при селективном растворении фазовых составляющих стали 2205 (основные компоненты, помимо Fe, 22% Cr, 5,6% Ni) в кислом сульфатно-хлоридном растворе решающую роль играет потенциал. При этом в определенных условиях на поверхности обнаруживаются ступени субмикронного размера. Наиболее вероятной причиной такого ступенчатого растворения является кристаллографическая анизотропия процесса растворения.

Исследования коррозионно-электрохимического состояния перлитного оксида, формируемого на поверхности низколегированной марганцем (менее 1% Mn и менее 0,035% Si и P) углеродистой стали марки «1018» в боратном буферном растворе [61], привели к выводу, что механизм окисления включает формирование двух типов оксидов железа на перлите: внутренне сформированный магнетит и внешним образом сформированный магнетит, причем рост оксидов определяется начальной структурой фазы перлита.

Проводились исследования СТМ-методом в сочетании с рентгеновской электронной спектроскопией пассивированных пленок на монокристаллической грани Cr(110) [62], грани (110) монокристалла сплава Fe-22Cr [63], грани (100) сплава Fe-18Cr-13Ni после поляризации в растворах 0,5 М H_2SO_4 [64].

Метод ЭСТМ применяется и для изучения морфологии поверхностей органических молекул, адсорбированных на носителе, в частности, фуллеренов и нанотрубок и других сложных образований. Одна такая работа была представлена на прошедшем XVIII Менделеевском съезде (осень 2007 г.) [65]. Отечественных публикаций работ в этом направлении пока нет из-за отсутствия систематических ЭСТМ-исследований (за исключением проводимых НИФХИ им. Л.Я. Карпова).

В заключение отметим, что в мае 2007 г. в Дублине проходило пятое весеннее совещание Международного электрохимического общества, которое было посвящено обсуждению последних достижений в области наноструктурированных электроактивных материалов. В докладе G. Kada (США) было упомянуто об использовании для исследования топографии наноструктурированных поверхностей атомно-силовой микроскопии в сочетании со сканирующим электрохимическим микроскопом (это и не СТМ, и не ЭСТМ!), а в докладе J. Ulstrup (Дания) рассмотрены транзисторные свойства фуллерена C_{60} , изученные методом СТМ [66].

В завершение выразим надежду, что электрохимическая сканирующая микроскопия, имеющая несомненные преимущества как метод исследования локальных свойств поверхностей получит развитие и в России.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 94-03-08157, № 96-03-32209а, 00-03-32203а, 04-03-32337а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 1952, 319 с.
2. Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E. Phys. Rev. Lett., 1982, v. 49, p. 57.
3. Binnig G., Rohrer H. Helv. Phys. Acta, 1982, v. 55, № 6, p. 726—735.
4. Sonnenfeld R., Hansma P.K. Science, 1986, v. 232, p. 211.
5. Liu H.-Y., Fan Fu-Ren F., Lin C.W., Bard A.J. J. Am. Chem. Soc., 1986, v. 25, p. L743.
6. Lustenberger P., Rohrer H., Christoph R., Siegenthaler H. J. Electroanal. Chem., 1988, v. 243, p. 225—235.
7. Christoph R., Siegenthaler H., Rohrer H., Wiese H. Electrochim. acta, 1989, v. 34, p. 1011—1022.
8. Xu Y., Matsuda A., Beasley M.R. Phys. Rev., 1990, v. 46, p. 492.
9. Далидчик Ф.И., Шуб Б.Р. Российские нанотехнологии, 2006, т. 1, № 1—2, с. 82—96.
10. Halbritter J., Repphun G., Vinzelberg S., Staikov G., Lorenz W.J. Electrochim. acta., 1995, v. 40, p. 1385—1394.
11. Siegenthaler H. Scanning Tunneling Microscopy. Further Applications and Related Scanning Techniques. Eds Guntherdt H.-J., Wiesendanger R. Berlin: Springer-Verlag, 1992. P. 7—50.
12. Christensen P. Chem. Soc. Rev., 1992, v. 21, p. 197—208.
13. Дыхне А.М., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Рос. хим. ж. (Ж. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1994, т. 38, с. 24.
14. Данилов А.И. Успехи химии, 1995, т. 64, с. 818.
15. Быков В.А., Лазарев М.И., Саунин С.А. Электроника: наука, технология, бизнес, 1997, т. 5, с. 7—14.
16. Funtikov A.M., Linke U., Stimming U., Vogel R. Ibid., 1995, v. 324, p. L343—L348.
17. Edens G.J., Gao X., Weaver M.J. J. Electroanal. Chem., 1994, v. 375, p. 357.
18. Kirm Y.-G., Yau S.-L., Itaya K. J. Amer. Chem. Soc., 1996, v. 118, p. 393.
19. Касаткин Э.В., Небурчилова Е.Б. Электрохимия, 1996, т. 32, № 8, с. 917—927.
20. Касаткин Э.В., Небурчилова Е.Б. Электрохимия, 1998, т. 34, № 10, с. 1154—1165.
21. Небурчилова Е.Б., Касаткин Э.В. Там же, 2000, т. 36, № 12, с. 1448—1456.
22. Седельников Н.Г., Небурчилова Е.Б., Касаткин Э.В., Фатюшин А.М. В сб. науч. тр. Института ГИНАЛМАЗЗолото. М., 1990, с. 49—65.
23. Патент РФ № 1683360, приоритет 27.03.1989, регистрация 08.06.1991.
24. Колотыркин Я.М., Княжева В.М. Ж. физ. хим., 1956, т. 30, с. 1990—2002.
25. Колотыркин Я.М., Княжева В.М. Докл. АН СССР, 1957, т. 114, с. 1265—1268.
26. Веселовский В.И., Раков А.А., Касаткин Э.В., Яковлева А.А. В сб.: Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М.: Наука, 1972, с. 132—170.
27. Rakov A.A., Kasatkin E.V. Electrochem. Acta, 1965, v. 10, p. 131—140.
28. Розенталь К.И., Веселовский В.И. Докл. АН СССР, 1956, т. 11, с. 637—640.
29. Касаткин Э.В., Розенталь К.И., Веселовский В.И. Электрохимия, 1968, т. 4, № 12, с. 1402—1408.
30. Ханова Л.А., Касаткин Э.В., Веселовский В.И. Там же, 1973, т. 9, № 4, с. 562—565.
31. Винников Ю.Я., Шепелин В.А., Веселовский В.И. Там же, 1972, т. 8, с. 1229—1235.
32. Мартикян С.О., Шепелин В.А., Касаткин Э.В. Там же, 1976, т. 12, № 9, с. 1460—1464.
33. Великодный Л.Н., Шепелин В.А., Касаткин Э.В. Там же, 1982, т. 8, № 9, с. 1275—1280.
34. Касаткин Э.В., Резник М.Ф., Небурчилова Е.Б. Там же, 2003, т. 39, № 3, с. 265—375.
35. Касаткин Э.В. Защита металлов, 2005, т. 41, № 1, с. 15—25.
36. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М: Техносфера, 2004, 144 с.
37. Simons J.G. J. Appl. Phys., 1963, v. 34, p. 1793, 2581.
38. Schmickler W., Henderson D. J. Electroanal. Chem., 1990, v. 290, p. 283—291.
39. Halbritter J. Surf. Sci., 1982, v. 122, p. 80.
40. Xu Y., Matsuda A., Beasley V.R. Phys. Rev., 1990, v. B46, p. 1492.
41. Noguera C. Springer Series of Surface Sciences, 1993, v. 29, p. 51.
42. Tersoff J., Hamann D.R. Phys. Rev., 1985, v. 31, p. 805.
43. Selloni A., Carnevali P., Chen C.D. Ibid., 1985, v. B31, p. 2602.
44. Claypool C.L., Faglioni F., Goddard W.A., Marcus P. J. Phys. Chem., 1997, v. 101, p. 5978—5995.
45. Кузнецов А.М., Ульstrup Енс. Электрохимия, 1999, т. 35, с. 510.
46. Kobusch C., Schultze J.W. Electrochim. acta, 1995, v. 40, p. 1395—1399.
47. Касаткин Э.В., Резник М.Ф., Небурчилова Е.Б., Гришин М.В. Тр. XIV симп. «Современная химическая физика — Туапсе-2002», 2002, с. 83—84.
48. Касаткин Э.В., Небурчилова Е.Б. Тез. XI симп. «Современная химическая физика — Туапсе-99», 1999, с. 64—65.
49. Трофимова Е.В., Касаткин Э.В., Реформатская И.И. Защита металлов, 2005, т. 42, № 3, с. 245—257.
50. Стрючкова Ю.М., Касаткин Э.В. Физикохимия поверхности и защита материалов, 2008, т.44, №5 с. 464—471; Защита металлов, 2008, в.44, №5, с. 430—436.
51. Стрючкова Ю.М., Касаткин Э.В. Защита металлов, 2008, т.44, № 6.
52. Wiesendger R., Güntherodt H.-J. Springer Series of Surface Sciences, 1992, v. 28, p. 1—49.
53. Wiechers J., Twomey T., Kolb D.M., Behm R.J. J. Electroanal. Chem., 1988, v. 248, p. 225—230.
54. Itaya K., Tomita T. Surf. Science, 1988, v. 221, p. L507.
55. Sonnenfeld R., Hansma P.K. Science, 1986, v. 232, p. 211.
56. Fan Fu-Ren F., Bard A.O. J. Electrochem. Soc., 1989, v. 136, № 1, p. 166.
57. Bhardwaj R.C., Gonzalez-Martin A., Bockris J. Ibid., 1991, v. 138, № 7, p. 1901—1908.
58. Diez-Perez I., Gorostiza P., Sanz F., Müller C. Ibid., 2001, v. 148, p. B307—B313.
59. Diez-Perez I., Gorostiza P., Sanz F. Ibid., 2003, v. 150, p. B348—B354.
60. Femenia M., Pan J., Leygraf C., Luukonen P. Corrosion Science, 2001, v. 43, p. 1939.
61. Cabrera-Sierra R., Batina N., Gonzalez I. J. Electrochem. Soc., 2005, v. 152, p. B534—B539.
62. Maurice V., Yang W.P., Marcus P. Ibid., 1995, v. 141, p. 3016—3027.
63. Maurice V., Yang W.P., Marcus P. Ibid., 1996, v. 143, p. 1182—1193.
64. Maurice V., Yang W.P., Marcus P. Ibid., 1998, v. 145, p. 909—921.
65. Bai C. Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 23—28 сентября 2007 г. 2007, т. 1, с. 5.
66. Плесков Ю.В. Электрохимия, 2007, т. 41, № 12, с. 11510—1512.