

Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия в электрохимии поверхности

А.И.Данилов

Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 952–5308

Рассмотрены теоретические основы, принцип действия, конструктивные особенности и последние достижения сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии *in situ* применительно к электрохимическим исследованиям поверхности металлических электродов, процессов адсорбции и электрокристаллизации.
Библиография — 172 ссылки.

Оглавление

I. Введение	818
II. Теоретические основы сканирующей зондовой микроскопии	818
III. Устройство туннельного и атомно-силового микроскопов	821
IV. Применение сканирующей зондовой микроскопии в электрохимии	824
V. Перспективы развития сканирующей зондовой микроскопии	830

I. Введение

Сейчас уже никого не удивляют сообщения о наблюдении морфологии поверхности с атомарным разрешением, хотя сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) был изобретен Биннигом и Рорером чуть более 10 лет назад.¹ Тогда с большим трудом верилось, что наблюдение атомной структуры поверхности в вакууме или на воздухе — это реальность. Теперь электрохимии уже не удовлетворяются наблюдениями *ex situ*, а предпочитают использовать *in situ* СТМ или атомно-силовой микроскоп (АСМ) для изучения состояния поверхности электрода в процессе поляризации.

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) (в англоязычной литературе устоялся термин Scanning Probe Microscopy, обобщающий туннельную и атомно-силовую микроскопию, поскольку эти методы имеют много общего и часто используются параллельно) в настоящее время быстро развивается, появилось огромное количество публикаций по ее использованию в электрохимических экспериментах, уровень исследований значительно возрос — от демонстрации возможностей прибора ученые перешли к серьезному анализу результатов и реальному изучению поверхности электрода и механизмов процессов, протекающих на ней. Эти причины послужили стимулом для написания данного обзора. В нем принципы СЗМ и традиционные конструкции приборов будут рассмотрены очень кратко, так как в литературе уже имеется ряд прекрасных обобщающих статей и монографий

на эту тему (см.^{1–11}), а основное внимание будет уделено новейшим результатам электрохимических исследований и перспективам развития этого уникального метода.

II. Теоретические основы сканирующей зондовой микроскопии

1. Принцип действия туннельного и атомно-силового микроскопа

Известно, что существует вероятность туннелирования электрона сквозь барьер, высота которого превышает энергию электрона. Если приблизить два проводника (электроды), разделенные диэлектриком (вакуум, газ или жидкость), на достаточно малое расстояние s и создать между ними напряжение U_t , то в цепи потечет туннельный ток I_t , пропорциональный приложенному напряжению и экспоненциально зависящий от расстояния между электродами:

$$I_t = KU_t \exp(-A\sqrt{V_t}s), \quad (1)$$

где K — константа, V_t — высота потенциального барьера (для $s > 2$ нм высота барьера практически равна работе выхода электрона), $A \approx 10 \text{ нм}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1/2}$ — коэффициент пропорциональности. Это уравнение Фовлера–Нордхейма справедливо для плоских электродов и низких напряжений ($U_t \ll 1 \text{ В}$). В реальных экспериментах такие условия соблюдаются не всегда, однако экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния сохраняется (см., например,^{2,8}).

Простой расчет показывает, что для регистрации туннельного тока порядка наноампера, необходимо приблизить электрод-зонд к исследуемой поверхности на расстояние нескольких ангстрем (для металлов $V_t \approx 5 \text{ эВ}$, и при $U_t \approx 1 \text{ В}$ туннельный ток 1 нА будет наблюдаться при $s \approx 0.6 \text{ нм}$).⁷

Теоретически все довольно просто, остается решить задачу, как это сделать.

А.И.Данилов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории строения поверхностных слоев ИФХ РАН.
Телефон 955–4455.

Область научных интересов: поверхностные явления, электрокристаллизация, электронная и сканирующая зондовая микроскопия, автоматизация эксперимента.

Дата поступления 14 марта 1995 г.

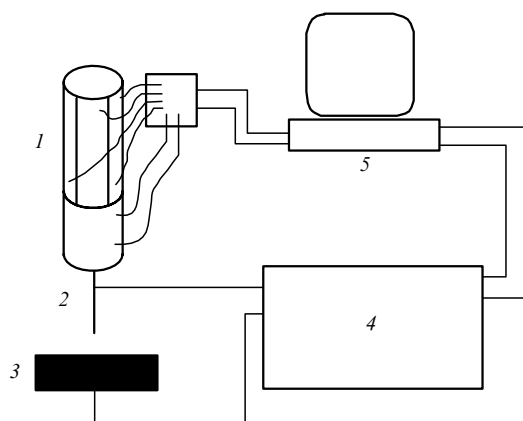


Рис. 1. Блок-схема туннельного микроскопа (здесь и далее см. пояснения в тексте)

Концепция СТМ была предложена Биннигом и Рорером в 1979 г., а в 1981 г. была зарегистрирована первая четкая зависимость туннельного тока от расстояния между образцом и острием зонда, характерная для туннелирования. Вскоре были получены топографические изображения поверхности GaIrSn₄ с моноатомными ступенями.¹

Простейший туннельный микроскоп (рис. 1) состоит из пьезоэлектрического сканера 1 (трипод или секционированная трубка, меняющие свои геометрические размеры по XYZ-направлениям при наложении электрического напряжения на соответствующую секцию) с туннельным зондом 2 (остро заточенная игла из вольфрама, платино-иридиевого сплава, углерода или др.), электронных схем 4 для поддержания напряжения и туннельного тока между исследуемым образцом 3 и зондом и компьютерной системы регистрации и управления 5.

Различные конструкции пьезосканеров позволяют перемещать острие зонда на расстояния от долей ангстрема до нескольких десятков микрон. После приближения зонда к поверхности на расстояние нескольких ангстрем (устройства подвода для выполнения этой задачи будут рассмотрены ниже) туннельный ток принимает значения порядка наноампера, и электронная схема с петлей обратной связи позволяет стабилизировать эту величину, изменяя напряжение на Z-секции пьезосканера, т.е. поднимая или опуская зонд (рис. 2, а) над поверхностью образца (напомним, что туннельный ток сильно зависит от зазора между электродами). Аналогично работает гальваностат, но там варьируется напряжение на электрохимической ячейке для поддержания постоянного тока в цепи рабочего электрода.

Подавая линейно изменяющееся во времени напряжение на X-секцию пьезосканера, можно перемещать зонд над поверхностью по прямой линии (для пьезосканеров используют керамику, размеры которой линейно зависят от приложенного напряжения). Регистрация изменяемого петлей обратной связи напряжения на Z-секции пьезотрубки дает нам рельеф поверхности по линии сканирования. Строго говоря, регистрируется не рельеф, а электронное состояние поверхности, но в большинстве случаев на однородных по составу образцах эти зависимости подобны. Таким образом, меняя напряжение на XY-секциях и измеряя перемещения зонда по вертикали, можно просканировать участок поверхности и получить его топографическое изображение. Для корректного использования таких изображений требуется тщательная калибровка пьезосканеров на объектах с известной топографией.

Если зафиксировать напряжение на Z-секции трубки и измерять туннельный ток при движении зонда над образцом,

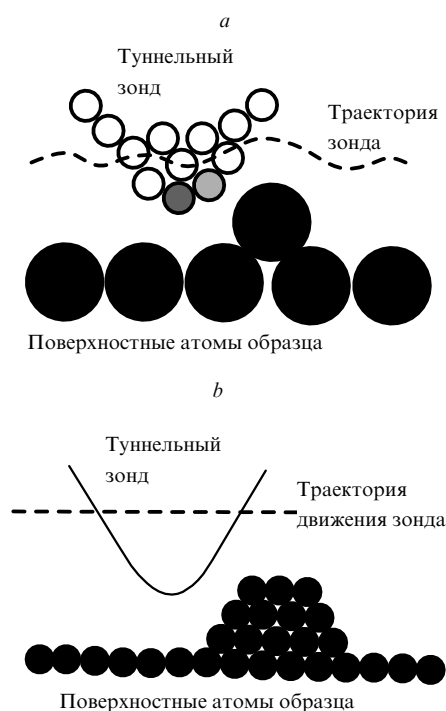


Рис. 2. Основные режимы работы СТМ.

а — поддержание постоянного туннельного тока; б — поддержание постоянной высоты зонда над образцом

можно быстрее зарегистрировать изображение поверхности (рис. 2, б), однако при этом увеличивается вероятность «втыкания», поскольку петля обратной связи в данном случае не контролирует величину тока. Такой режим удобен при изучении атомно-гладких участков образца и позволяет не только увеличить скорость сканирования, но и улучшить качество изображения за счет снижения уровня помех.

Важное значение имеет острота зонда — в идеале на его конце должен находиться один атом. Сначала исследователи тратили много времени и сил для получения очень острых игл путем электрохимического или газового травления. Однако экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния сняла многие проблемы — большинство коммерческих СТМ используют сейчас механически заточенные или просто срезанные под углом зонды, при этом какой-либо из поверхностных атомов зонда оказывается ближе других к исследуемой поверхности и играет роль острия. Конечно, лучше иметь острую травленную иглу, в противном случае при регистрации изображения шероховатой поверхности могут быть получены артефакты в результате попеременной работы нескольких участков тупой иглы, оказавшихся в разные моменты времени ближе к выступам поверхности. Например, в ситуации, схематично изображенной на рис. 2, а, «работать» будет не нижний атом зонда, а боковой, ближе расположенный к выступу.

Следующим шагом в развитии сканирующей зондовой микроскопии было создание атомно-силового микроскопа.¹² В СТМ решающее значение для получения атомарного разрешения играет экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния между электродами, а для АСМ такое же значение имеет резкая зависимость силы взаимодействия тел F от расстояния между ними R .

$$F(R) = \frac{C_1}{R^{13}} - \frac{C_2}{R^7}, \quad (2)$$

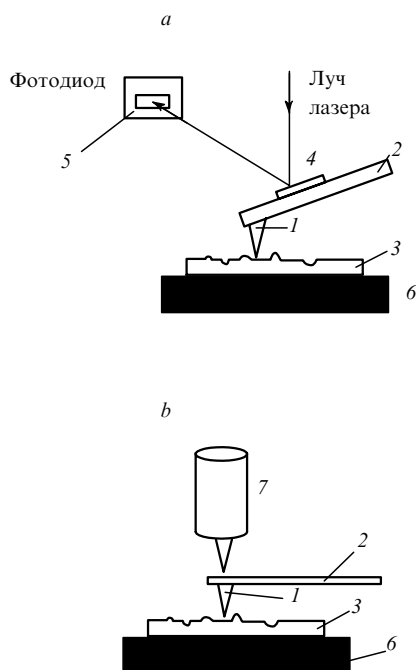


Рис. 3. Принцип действия атомно-силового микроскопа

где C_1 и C_2 — константы. Первый член в уравнении для потенциала Леннарда–Джонса описывает короткодействующие силы отталкивания между электронными облаками приведенных в контакт атомов, а второй — действующие на относительно больших расстояниях силы притяжения. Одним из тел является зонд (игла 1, закрепленная на плоской пружине 2), другим — исследуемая поверхность 3 (рис. 3).

Проблема подвода зонда на необходимое расстояние к поверхности образца и сканирование над ней, как и в туннельной микроскопии, решается с помощью пьезокерамического XYZ-транслятора 6, а вертикальные перемещения иглы регистрируются либо с помощью оптической системы (в этом случае лазерный луч отражается от зеркала 4, укрепленного на пружине 2, и попадает на фотодиод 5, рис. 3,а), либо с помощью туннельного зонда 7, смонтированного над пружиной 2 (рис. 3,б). Второй вариант требует более сложной системы управления и применяется довольно редко.

Работа АСМ возможна в двух основных режимах.

1. Бесконтактное взаимодействие — силы притяжения зонда к исследуемой поверхности больше сил отталкивания (см. уравнение (2)). С помощью еще одного пьезокристалла игле навязывают колебания с частотой ν , близкой к резонансной частоте колебаний пружины ν_r , и амплитудой около 2 нм (очевидно, расстояние R между иглой и образцом должно быть больше). В этом случае силу притяжения определяют⁸ по формуле (3)

$$\frac{dF(R)}{dR} = \frac{2k\Delta\nu}{\nu_r}, \quad (3)$$

где $\Delta\nu = \nu - \nu_r$ — изменение частоты вибрации, вызванное притяжением зонда и поверхности, k — константа упругости пружины. Величину $\Delta\nu$ определяют по изменению амплитуды вибрации в процессе сканирования иглы над поверхностью образца, а изображение формируют как зависимость силы от XY-координаты зонда на плоскости. Из-за больших амплитуд колебаний иглы необходимо поддерживать значительные расстояния между зондом и поверхностью, что снижает боковое разрешение.

2. Контактное взаимодействие — на малых расстояниях преобладают силы отталкивания. В простейшем случае зонд действует как грампластинка и ее колебания в вертикальном направлении отражают рельеф поверхности. В другом варианте этого метода игла и пружина вибрируют при частоте несколько сотен герц с амплитудой 0.5–2 нм (игла периодически находится в контакте с образцом, точные значения параметров вибрации подбираются для конкретной жесткости пружины). Уменьшение амплитуды колебаний иглы за счет взаимодействия зонда с шероховатой поверхностью пропорционально высоте ее неровностей. Во время сканирования по координатам XY образец перемещают вверх-вниз с помощью пьезотранслятора (для поддержания постоянной амплитуды колебаний) и таким образом регистрируют профиль поверхности.

Атомно-силовая и туннельная микроскопия интенсивно развиваются; созданы комплексы, сочетающие в себе СТМ, АСМ, электронный микроскоп, установки для оптических методов исследования поверхности.^{13–17} Появились модификации АСМ, позволяющие изучать электрические и механические свойства поверхности,^{14,16} однако подробное рассмотрение всех этих методов и конструкций невозможно в рамках данного обзора.

2. Туннельная спектроскопия

Как уже упоминалось, туннельный ток пропорционален напряжению между электродами U_t и экспоненциально зависит от высоты потенциального барьера туннелирования и расстояния между зондом и исследуемой поверхностью s . Коэффициент пропорциональности K в уравнении (1) определяется главным образом локальной плотностью электронных состояний иглы $D_t(E_{F,t})$ и образца $D_s(E_{F,s})$ на уровне Ферми.⁸ В случае чистой однородной поверхности металлов эти величины независимы и использование уравнения (1) вполне оправдано. Однако при наличии на образце адсорбата или фазовых инородных образований плотность электронных состояний D_s уже нельзя считать постоянной, и туннельный ток будет зависеть от работы выхода электрона в данной точке поверхности.

При сканировании электроно-неоднородной поверхности образца (например, имеющего включения инородных атомов) в режиме постоянного туннельного тока зависимость высоты иглы над плоскостью образца уже не будет отражать топографию поверхности: над атомами с низкой работой выхода электрона будет наблюдаться холм, а над атомами с повышенной работой выхода — впадины. Таким образом, при анализе изображения возникает проблема разделения электронных и топографических эффектов.

Эта проблема может быть решена при использовании сканирующей туннельной спектроскопии (СТС), суть которой — измерение зависимости туннельного тока I_t от напряжения между электродами U_t при фиксированном положении зонда над поверхностью.^{2,6,8,18–21} В модифицированном режиме постоянной высоты зонда (когда на Z-секцию пьезосканера накладывается небольшое переменное напряжение) можно определить функцию $I_t(s)$ при постоянном U_t и неизменных XY-координатах, варьируя в некоторых пределах лишь высоту зонда над поверхностью образца. На практике обычно измеряют дифференциальный сигнал dI_t/dU_t или dI_t/ds , а затем по зависимости dI_t/dU_t от U_t (или dI_t/ds от s) определяют работу выхода электрона в данном месте поверхности. Проведя подобные измерения в различных точках, получают карту распределения включений (адсорбата, оксидов или прочих неоднородностей) по поверхности образца.

III. Устройство туннельного и атомно-силового микроскопов

Рассмотрим основные узлы туннельного и атомно-силового микроскопов. Поскольку коммерческие серийные микроскопы зарубежного производства, как правило, недоступны российским ученым из-за высокой цены и отсутствия необходимого сервиса, многие исследователи пытаются самостоятельно построить такие приборы и добиваются значительных успехов. Поэтому приведенная здесь информация может оказаться полезной для тех химиков, которые осознали необходимость использования СЗМ в своих исследованиях, но еще не накопили достаточного опыта для самостоятельного изготовления прибора. Кроме того, знание устройства прибора поможет начинающим пользователям СЗМ избежать артефактов при проведении исследований и обработке результатов.

1. Пьезосканер и туннельный зонд

Пьезосканер является сердцем туннельного и атомно-силового микроскопов. Именно это устройство позволяет подвести зонд в нужную точку над исследуемым объектом и провести необходимые измерения для получения информации о топографии или электронном состоянии поверхности.

Первоначально для этого использовали трипод (три соединенные взаимно-перпендикулярные пьезокерамические пластинки) с укрепленной на нем вольфрамовой или платиновой иглой. Меняя напряжение на соответствующих пластинках трипода, можно перемещать зонд по трем координатам и анализировать поверхность. Однако в последнее время трипод практически вышел из употребления; его место заняла пьезотрубка.²² После специальной обработки пьезокерамики (отжиг, поляризация в электрическом поле для создания определенной ориентации доменов) и секционирования, такая трубка (рис. 4) позволяет сканировать участок поверхности и обеспечивает Z-перемещения зонда в диапазоне несколько микрометров.

Трубчатый пьезосканер имеет ряд преимуществ перед триподом. Он компактнее и жестче, а значит, обладает более высокой резонансной частотой (при разработке конструкции СТМ следует стремиться к как можно более высокой резонансной частоте сканера и предельно низким резонансным частотам механической части прибора для снижения вредного воздействия вибраций и акустических помех). Кроме того, использование двух пьезокерамических трубок разного диаметра (рис. 4), позволяет расширить диапазон сканирования и значительно уменьшить влияние термического дрейфа на процесс измерения вследствие термокомпенсации по Z-координате.

Диапазон перемещений сканера определяется природой, структурой и геометрическими размерами пьезокерамики. Так, например, чем тоньше стенки трубки, тем более высокую напряженность электрического поля внутри керамики удастся реализовать и тем большие перемещения зонда на конце трубки можно обеспечить при сканировании исследуемой поверхности.

Крепление зонда к сканеру (в различных конструкциях используют винтовые, цанговые, магнитные и прочие держатели (иглы) должно обеспечивать определенную жесткость и одновременно удобство оперативной замены иглы. Кроме того, этот узел должен иметь минимально возможный вес, поскольку увеличение массы сканера приводит к снижению его резонансной частоты. Сама игла также должна быть достаточно жесткой, а следовательно, не слишком тонкой и длинной.

В последнее время наиболее популярны иглы из Pt–Rh или Pt–Ir-проволоки (содержание иридия 10–30%) диаметром 0.2–1.0 мм. В отличие от вольфрамовых игл, они почти не окисляются на воздухе при комнатных температурах,

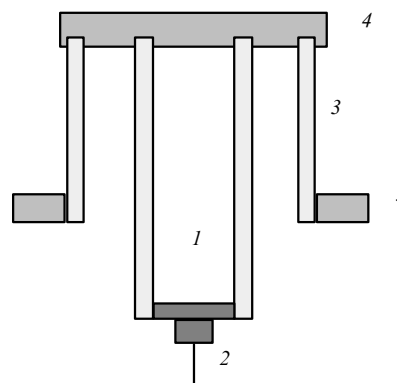


Рис. 4. Схематичное изображение пьезосканера.

1 — внутренняя пьезотрубка с XYZ-перемещениями; 2 — туннельный зонд (игла с держателем); 3 — внешняя пьезотрубка для Z-перемещений и термокомпенсации; 4, 5 — крепежные детали

стабильны в агрессивных средах (кислоты, щелочи) и не дают примесей в раствор в ходе эксперимента.

Заточку Pt–Ir-игл производят путем электрохимического травления в растворе 3 M NaCN + 1 M NaOH (см.²³) или в смеси насыщенного раствора CaCl₂, концентрированной HCl и воды, взятых в объемном соотношении 60 : 4 : 36 (см.²⁴) при постоянном или переменном напряжении $U = 10 \div 40$ В. В качестве противоэлектрода и ячейки обычно используют петельку из Pt проволоки с пленкой электролита (рис. 5, а).

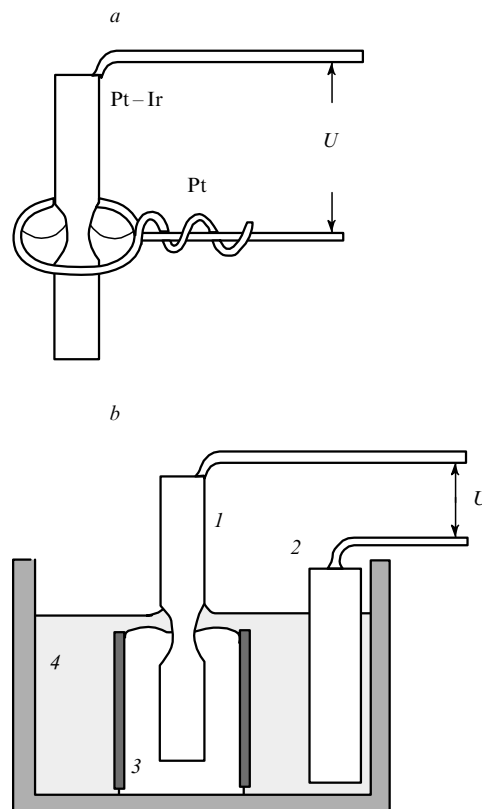


Рис. 5. Электрохимическая заточка игл.

а — травление с помощью проволочной петельки с пленкой электролита; б — травление погружением в сосуд с электролитом

Растворение Pt–Ir-сплава происходит в мениске, а часть проволоки (длина около 1 см), находящаяся ниже пленки раствора, служит грузом, вес которого обеспечивает разрыв проволоки при достаточном утончении. Аналогичным образом травят вольфрамовые иглы в растворе 2 М NaOH при постоянном или переменном напряжении 1–15 В.^{7,8}

Описанный метод не всегда удобен. При использовании толстых зондов время травления составляет несколько минут, и пленка электролита может разрушиться в результате интенсивного газовыделения. В таких случаях (рис. 5, б) проволоку (1), из которой хотят получить иглу, опускают вертикально в сосуд с травильным раствором (4) и вспомогательным электродом (2) на глубину около 1 см. Погруженную часть проволоки или изолируют для предотвращения ее растворения, или используют стеклянный капилляр (3), заполненный воздухом.²⁵ Следует отметить, что верхняя часть проволоки также будет иметь острый конец, если прервать ток сразу после отрыва нижней части.

Хорошие результаты по заточке Pt- или Pt–Ir-игл в смеси CaCl₂, воды и ацетона с последующей микрополировкой в водном растворе серной кислоты получены в работе²⁶. Авторам удалось избежать применения токсичных цианистых растворов и получить гладкие, хорошо воспроизводимые иглы с радиусом кривизны менее 10 нм.

Технологии получения острых игл посвящено довольно много исследований, обзор основных методик приведен в работе²⁷.

При работе в растворе кроме туннельного тока через иглу протекает фарадеевский ток I_F , обусловленный электрохимической реакцией на ее поверхности. При этом надежную информацию о топографии рабочего электрода можно получить лишь при условии $I_F \ll I_t$. Это достигается двумя способами: либо поддерживают потенциал зонда в области, соответствующей минимальным фарадеевским токам, либо изолируют практически всю поверхность непроводящим материалом, оставляя «работать» минимально возможный участок на самом конце иглы. В качестве изолятора используют стекло или полимеры; довольно популярен метод изоляции с помощью термопласта Arpiezon wax.³

Одна из основных проблем изоляции игл состоит в том, чтобы активная поверхность зонда не превышала 1 мкм², что соответствует $I_F < 0.1$ нА. Иногда бывает проще покрыть изолятором всю поверхность иглы, а затем «вскрыть» ее кончик с помощью термообработки, наложения мощного электрического поля, ионного травления или другим способом.

Оригинальный метод изоляции игл предложен в работе²⁸. В качестве изолирующего покрытия используют полимер, осаждаемый из раствора под действием электрического тока. Чтобы изолятор на конце иглы не был слишком толстым (в противном случае возникает проблема электрического и диффузионного экранирования участка рабочего электрода под зондом в ходе СТМ-эксперимента), электрофорез проводят на игле, конец которой погружен в каплю ртути. Иглу медленно вытягивают из капли, а в момент разрыва электрического контакта между иглой и ртутью ток осаждения покрытия автоматически выключается.

Метод получения изолированных Pt–Ir-игл, предложенный в работах^{29,30}, представляется наиболее простым и удобным. Механически или электрохимически заточенную иглу погружают в раствор полиакриловой кислоты, частично нейтрализованной основанием (Glassophor ZQ 84-3225, фирма BASF, Германия), и проводят электрофорез с платиновым катодом при напряжении 25–70 В. Разложение воды на аноде приводит к подкислению приэлектродного пространства, в результате чего полимер переходит в трудно-растворимую форму и осаждается на Pt–Ir-игле в виде пленки. Дальнейшую полимеризацию с целью упрочнения покрытия осуществляют при термообработке (~200°C в течение нескольких минут), при этом возрастает химическая

стойкость полимера, и в результате термоусадки самый кончик иглы вскрывается.

С помощью изолированных таким образом игл удалось установить структуру атомных слоев меди на золоте.³⁰ Этот факт свидетельствует о высоком качестве зонда и об отсутствии загрязнений в исследуемом растворе. Стационарные фарадеевские токи зонда в растворе 0.2 М KCl + 0.01 М K₃Fe(CN)₆ не превышают 0.2 нА, что соответствует активной поверхности иглы, равной площади круга с радиусом менее 0.1 мкм.³⁰ Раствор 0.2 М KCl + 0.01 М K₃Fe(CN)₆ часто используют для характеристики микроэлектродов с помощью циклической вольтамперометрии или стационарных методов.³¹

2. Схема поляризации

При использовании СТМ для изучения поведения электрохимических систем наибольший интерес представляют работы, в которых измерения проводились при контроле потенциала рабочего электрода. В этом случае зонд является четвертым электродом в ячейке, и его потенциал задают (измеряют) относительно рабочего электрода или электрода сравнения. Первоначально^{32–34} для поляризации рабочего электрода использовали обычный потенциостат и трехэлектродную ячейку, при этом потенциал зонда определяли исходя из туннельного напряжения между образцом и зондом

$$E_t = E_s + U_t, \quad (4)$$

где E_t и E_s — потенциалы зонда и образца соответственно.

Однако в последнее время практически все исследователи пользуются бипотенциостатом, аналогичным применяемому для поляризации дискового электрода с кольцом.³⁵ Он позволяет независимо контролировать потенциал образца и зонда относительно электрода сравнения (при этом туннельное напряжение равно разности этих потенциалов).^{36–40} Бипотенциостат отличается от обычного тем, что для получения изображения в СТМ необходимо обеспечить работу петли обратной связи, поддерживающей постоянный туннельный ток, т.е. схемы поляризации ячейки и управления Z-перемещением пьезосканера должны быть взаимно согласованы.

Существует схема с оптической развязкой, позволяющая регистрировать изображение при больших фарадеевских токах без изолирования иглы.⁴¹ Аналогичная схема использована в работе⁴² для изучения начальных стадий осаждения меди на пирографите. После каждого сканирования по X-координате иглу приподнимают, отключают петлю обратной связи и измеряют фарадеевский ток электровосстановления кислорода на зонде (в данном случае $I_F \approx 40$ нА, туннельный ток $I_t \approx 0$). Эту величину I_F вычитают из общего тока опущенной в рабочее состояние иглы, подавая соответствующее напряжение от цифроаналогового преобразователя на сумматор, и снова включают петлю обратной связи для поддержания постоянного туннельного тока $I_t \approx 4$ нА. Таким образом, после каждого сканирования происходит коррекция фарадеевского тока, что позволяет регистрировать изображение поверхности.

Для атомно-силовой микроскопии используют обычные потенциостаты-гальваностаты с трехэлектродной ячейкой.

3. Устройство подвода

Пьезосканеры обычно имеют диапазон Z-перемещений порядка 1 мкм, поэтому для поддержания постоянного туннельного тока необходимо приблизить зонд к исследуемой поверхности на расстояние $s < 1$ мкм без втыкания иглы в образец. Эта задача решается в различных конструкциях СТМ различными способами.^{3,43–48} Рассмотрим некоторые из них.

а. Механические устройства подвода

Одними из первых стали применять микровинты, традиционно используемые в оптических приборах. Дифференциальные винты в сочетании с редукторами обеспечивают достаточно малые поступательные перемещения порядка нескольких микрометров линейного перемещения на оборот винта. При этом необходимо решить проблему люфтов и стабильности положения передвигаемого пьезосканера после выхода в заданную точку. Для анализа поверхности в экспериментах с использованием СТМ подчас требуется многократное сканирование в течение длительного времени. На стабильность положения пьезосканера отрицательно влияют термодрейф и релаксация механических напряжений, возникающих в движущейся системе подвода.

Для автоматизации подвода обычно используют шаговые двигатели, управляемые компьютером — они позволяют с высокой точностью поворачивать вал винта на сотые доли оборота.

б. Пьезоэлектрические системы подвода

Диапазон изменения геометрических размеров пьезокерамики обычно не превышает нескольких микрометров, а устройство подвода должно обеспечивать перемещение сканера на доли миллиметра. Более точно выставить зазор между образцом и зондом при подготовке эксперимента вручную можно, однако при этом возрастает вероятность случайного втыкания.

Как увеличить диапазон перемещений? Представим себе движение гусеницы. Она цепляется за лист задними ножками, приподнимает передние и вытягивается. Затем фиксирует на листе передние, приподнимает задние ноги и подтягивает их вперед, сокращая свое тело.

Аналогично может работать и пьезотранслятор, нужно только найти способ фиксирования того или иного конца между стадиями расширения/сжатия.

Примером механического фиксирования может служить используемый в большинстве коммерческих СТМ пьезоэлектрический мотор «ползущий червяк» (Inchworm, Burleigh Instruments, Inc.), обеспечивающий перемещение пьезосканера на несколько миллиметров с минимальным шагом 1 нм и скоростью до $0.5 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.³). На рис. 6 приведена упрощенная схема этого мотора. В нижней части мотора находится закрепленная с помощью держателя (5) пьезоэлектрическая трубка (1) с верхним (2) и нижним (3) пьезофиксаторами, внутри которой расположен ползун (4) с пьезосканером (на схеме не показан).

В статическом состоянии фиксаторы 2 и 3 обжимают ползун с двух сторон под действием соответствующих напряжений. Чтобы переместить ползун вниз фиксатор 2 отжимают, на трубке 1 увеличивают напряжение, и она удлиняется; затем фиксатор 2 снова зажимают, а фиксатор 3 отпускают, при этом напряжение на трубке плавно уменьшают. Трубка сокращается и тянет за собой ползун с пьезосканером. Таким образом, ползун попеременно «перехватывается» фиксаторами и перемещается за один шаг на расстояние до 2 мкм. Для обеспечения стабильной работы мотора необходима очень высокая точность обработки поверхностей и подбор соответствующих материалов, не реагирующих на изменение влажности атмосферы, обладающих высокой износостойкостью и малым трением скольжения.

Мотор более простой конструкции может быть изготовлен с использованием магнитных или электромагнитных фиксаторов, однако и здесь необходимо преодолеть много трудностей для обеспечения плавных перемещений и стабильности рабочего положения.

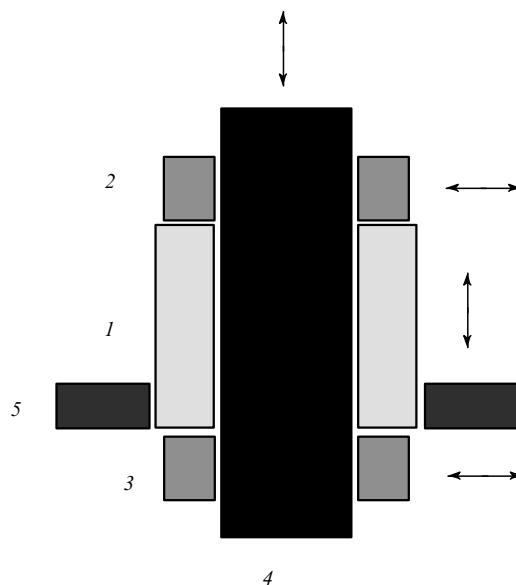


Рис. 6. Устройство пьезоэлектрического мотора Inchworm. Стрелками указаны направления возможных перемещений компонентов мотора

Несколько иной принцип реализован авторами работы⁴³. Ползун удерживается в состоянии покоя не пьезоэлектрическими фиксаторами, а плоскими пружинами, отрегулированными таким образом, чтобы медленное удлинение пьезотрубки приводило к перемещению ползуна вместе с ее свободным концом за счет силы трения, а при резком сокращении трубки происходило проскальзывание. Накладывая на пьезотрубку пилообразное напряжение, можно перемещать ползун на значительные расстояния.

В этой конструкции большое значение имеет также качество обработки и подбор материалов — авторы использовали нержавеющую сталь, покрытую карбонитридом титана для уменьшения коэффициента трения и увеличения износостойкости ползуна и плоских пружин.

4. Вибро- и звукоизоляция

Для получения качественного изображения необходимо иметь низкий уровень помех, вызванных электромагнитными, акустическими и механическими воздействиями.^{3,8} С этой целью измерительный блок СТМ монтируют на достаточно массивной виброизолированной платформе. Хорошей защитой от механических вибраций служат пружинные или резиновые подвески, витоновые кольцевые прокладки⁴⁹ или просто полуспущенная автомобильная камера. Для снижения вредного влияния акустических колебаний используют металлические или стеклянные кожухи со звукопоглощающими покрытиями. Заземленный металлический кожух одновременно экранирует измерительную систему и от электромагнитных воздействий, однако в этом случае затруднен визуальный контроль за состоянием электрохимической ячейки.

Атомно-силовой микроскоп более устойчив к низкочастотным вибрациям, чем туннельный, поскольку резонансные частоты пружин для АСМ обычно превышают 10 кГц, а типичные вибрации зданий имеют частоты порядка 20 Гц и амплитуду около 1 мкм. Так как амплитуда наведенной вибрации равна

$$A = A_0 \frac{v^2}{v_0^2}, \quad (5)$$

то такие колебания на резонансной частоте дадут наводку амплитудой всего 0.004 нм. Этот простой расчет⁸ показывает, что, в отличие от СТМ, атомно-силовой микроскоп практически не требует специальной виброзащиты для получения атомного разрешения.

5. Обработка изображения

При сканировании исследуемой поверхности туннельным зондом первичное изображение обычно формируется в виде карты распределения измеряемого параметра (туннельный ток, высота рельефа и др.) по плоскости сканирования. Современные компьютеры обеспечивают достаточно высокое разрешение и широкую цветовую гамму для наглядного представления полученной при сканировании информации. Существует множество графических программ, позволяющих редактировать изображение, рассматривать поверхность в двух- и трехмерном представлении, однако для работы с СТМ необходима специальная программа, сочетающая в себе по меньшей мере управление подводом зонда к поверхности, контроль электрохимического поведения системы, получение изображения и его первичная обработка.

Кратко остановимся на обработке изображений, обратив основное внимание на опасность получения артефактов. Основное правило для избежания подобных ошибок — постараться получить качественное изображение, не прибегая к методам его улучшения программным путем. Если приняты все меры предосторожности для снижения уровня помех, а изображение по-прежнему зашумлено, следует понять причину этих шумов. Возможно, это не наводки, а характерное свойство изучаемой системы. Так, например, присутствие в электролите галогенидов обычно сопровождается повышенным шумом изображения вследствие увеличения подвижности поверхностных атомов.^{50–52}

Цифровая фильтрация изображений во многих случаях помогает сделать изображение более контрастным (или, наоборот, сгладить его) для последующего анализа топографии поверхности, но пользоваться этим методом следует очень осторожно, так как с помощью Фурье-преобразований, например, можно увидеть периодическую структуру там, где ее никогда не было.

Существуют методы программного устранения дефектов изображения,^{5,53} связанного с дрейфом системы и непараллельностью плоскостей сканирования и образца,^{54,55} нелинейностью движения туннельного зонда при сканировании поверхности⁵⁶ и др.

IV. Применение сканирующей зондовой микроскопии в электрохимии

Сканирующая зондовая микроскопия предоставила уникальные возможности для изучения атомарной структуры электрода, позволила увидеть, что происходит на поверхности при адсорбции компонентов раствора, при изменении потенциала электрода. Исследователи получили возможность не только представить себе схему электродного процесса на основании данных кулонометрии, вольтамперометрии, оптических и структурных методов, но и «увидеть», как располагаются атомы и молекулы адсорбата, на каких активных центрах электродная реакция начинается и протекает с большей скоростью, что происходит с поверхностью при процессах адсорбции-десорбции и т.д. Пока еще СТМ не может дать ответы на вопросы, как происходит элементарный акт электродного процесса, какое влияние на реакцию оказывает сканирующий зонд, идентичны ли процессы, протекающие на контролируемой зондом поверхности и на других участках электрода. Однако нет оснований сомневаться, что в ближайшем будущем ответы на эти вопросы будут получены с помощью комплексного использования СТМ, АСМ, оптических и структурных методов.

Но уже и сейчас, на ранних стадиях развития СЗМ, получено много важных результатов, требующих всестороннего осмысления. Рассмотрим последние результаты в этой области.

1. Прямое наблюдение атомарной структуры поверхности электрода в растворах

Еще до эпохи СТМ циклическая вольтамперометрия и структурные методы позволили установить, что изменение потенциала платинового электрода приводит к реконструкции поверхностных слоев, ускоряемой процессами адсорбции-десорбции кислорода. В работах^{57–60} методом СТМ *in situ* изучен процесс реконструкции поверхности Pt(111) в серной кислоте. Установлено, что при циклировании потенциала в диапазоне 0.10–0.65 В относительно нормального водородного электрода (НВЭ) поверхность платины стабильна во времени, на ней отчетливо видны обширные террасы монокристаллической (0.23 нм) высоты, а циклическая вольтамперограмма (ЦВА) соответствует высокой степени совершенства монокристалла Pt(111) (кривая напоминает по форме бабочку, отсутствуют характерные для поликристалла четкие пики слабо- и сильносвязанного водорода, при 0.45 В наблюдается острый пик, обусловленный, по данным *in situ* СТМ, фазовым переходом порядок–беспорядок в монослое адсорбированного бисульфата со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})^\dagger$ (см.⁶⁰). Если потенциал сместить в область адсорбции и выделения кислорода, то кривая ЦВА необратимо изменится и становится похожа на кривую, характерную для поликристаллической платины,^{57–60} а на СТМ-изображении появляется «шум». Дальнейшее циклирование в диапазоне 0.05–1.5 В приводит к увеличению «шума» на изображении, хотя после пяти циклов монокристаллические ступени еще просматриваются и их пространственное расположение не меняется.⁶⁰ Авторы сделали вывод, что адсорбция-десорбция кислорода сопровождается перестройкой поверхностных слоев платины с образованием случайно ориентированных островков диаметром 3–5 нм и высотой 1–2 атома: адсорбирующийся кислород внедряется в поверхностный слой и вытесняет часть атомов платины, которые после десорбции кислорода не возвращаются на прежние места. Не удивительно, что перестроенная поверхность имеет кривую ЦВА, характерную для поликристалла.

Подробное изучение поверхности платиновых монокристаллов проведено в работе⁶¹ методами ЦВА и СТМ. Установлено, что большое влияние на степень совершенства поверхности монокристаллов оказывают предобработка платины перед электрохимическим экспериментом и адсорбция кислорода в процессе регистрации ЦВА (так, стадия охлаждения нагретой в водородном пламени платины в воде, содержащей растворенный кислород, может «испортить» поверхность).

Малочувствительная после термообработки к присутствию кислорода в охлаждающей воде и стабильная при циклировании в водородной и двойнослойной области поверхность Pt(111) резко портится при смещении потенциала до +1.4 В (НВЭ): на ЦВА появляются пики слабо- и сильносвязанного водорода, пропадает острый пик при 0.45 В, на СТМ-изображении видно превращение атомно-гладких террас в зернистую поверхность,⁶¹ а данные дифракции медленных электронов показывают потерю дальнего порядка и значительное количество случайно распределенных поверхностных дефектов,^{62,63} что хорошо согласуется с результатами работ^{57–60}.

Поверхность монокристалла Pt(100) имеет более низкую ретикулярную плотность и более склонна к реконструк-

[†] Структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ соответствует сверхрешетке сульфата с расстояниями между узлами в $\sqrt{3}$ и $\sqrt{7}$ раз большими, чем расстояния между атомами подложки Pt(111).

циям.⁶⁴ Свежеполированная грань Pt(100) имеет большое количество дефектов, «залечить» которые можно путем отжига при температуре около 1000°C с последующим охлаждением в бескислородной атмосфере (хорошие результаты дает охлаждение в парах иода, адсорбирующегося на поверхности платины и препятствующего воздействию кислорода). По данным СТМ и вольтамперометрии поверхность Pt(100) имеет высокую степень совершенства. Адсорбция кислорода при охлаждении или при высоких анодных потенциалах в растворе приводит к возникновению большого числа линейных поверхностных дефектов в направлении плотных атомных рядов: на СТМ-изображении четко видна сетка линейных дефектов с прямоугольными ячейками, кроме того, хорошо просматриваются террасы.⁶¹

С помощью СТМ можно наблюдать и более грубые поверхности. В работах^{65–68} в качестве объекта исследования была выбрана поликристаллическая платина. После механической полировки, промывки и длительного отжига поверхность платины вполне пригодна для изучения процессов окисления, электроосаждения металлов, синтеза проводящих полимеров, изучения подвижности атомов и др., а на отдельных участках поверхности можно даже получить атомарное разрешение.

Достаточно подробно изучены монокристаллы золота.^{7, 69–82} Поверхность Au(111) после обработки в пламени и охлаждения в чистой воде представляла собой обширные атомно-гладкие террасы, разделенные монокристаллическими ступенями.⁷ Топография поверхности Au(100) характеризовалась наличием большого количества островков монокристаллической высоты. По мнению авторов работы⁶⁹, структурная перестройка более плотной гексагональной решетки (5×20), образующейся при обработке Au(100) в пламени, в менее плотную кубическую (1×1) высвобождает примерно 20% поверхностных атомов, которые и формируют эти островки по механизму поверхностной диффузии.

Влияние адсорбции анионов и кислорода на топографию Au(100) изучено в работе⁶⁹. Поверхность Au(100) стабильна в растворе 1 М H_2SO_4 при потенциале +0.4 В относительно насыщенного каломельного электрода, однако смещение потенциала в область +1.0 В приводит к исчезновению островков. Подобная картина наблюдается в растворе 50 мМ H_2SO_4 + 5 мМ HCl : островки растворяются при +0.7 В. Поляризация Au(100) при +1.25 В в растворе 50 мМ HClO_4 + 1 мМ $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ приводит к возникновению шероховатой поверхности с высотой неровностей ~1 нм в результате образования оксидов, однако после смещения потенциала в двойнослойную область поверхность сглаживается — исчезают и шероховатости, и островки монокристаллической высоты. Авторы объясняют это явление увеличением подвижности атомов золота при адсорбции анионов и десорбции кислорода.

Более интенсивное окисление Au(111) (напыленная на слюду пленка) в хлорной кислоте имеет место при циклировании потенциала электрода в диапазоне 0.7–2.0 В относительно квазиравновесного Ag/AgClO_4 -электрода.^{70, 71} При потенциалах 1.25 и 1.45 В на ЦВА наблюдаются анодные пики, отвечающие образованию оксида золота, при обратном сканировании оксид восстанавливается при 1.05 В. При анодной границе циклирования потенциала $E_a = 1.7$ В на поверхности золота возникают и быстро исчезают мелкие ямки. При $E_a = 1.7$ В ямки достигают размеров порядка 4 нм и пропадают лишь через 10 мин. При сильном окислении ($E_a = 2.0$ В) образуется много крупных ямок, граница террасы искривляется, и картина остается неизменной до введения в раствор 0.05 мМ HCl — после этого ступенька террасы выпрямляется за 15 мин.⁷⁰ Эти факты еще раз подтверждают, что достаточно высокая подвижность поверхностных атомов золота еще более возрастает в присутствии галогенидов.⁷² В отличие от золота, дефекты на поверхности платины, возникающие в результате адсорбции-десорбции кислорода

при высоких анодных потенциалах, не залечиваются в течение времени эксперимента.^{57–63}

Атомарная структура нереконструированной поверхности Au(100) наблюдалась с помощью СТМ *in situ*.^{73–74} Результаты исследований процессов перестройки поверхностей Au(111), Au(110), Au(100) и высокоиндексных граней золота с использованием СТМ и АСМ приведены в статьях^{75–82}. Сканирующая зондовая микроскопия применялась для изучения состояния поверхности серебра,^{83–87} меди,⁸⁸ стеклоуглерода,⁸⁹ высокоупорядоченного пирографита^{90, 91} и других электродных материалов, однако их подробное рассмотрение выходит за рамки настоящего обзора.

2. Изучение адатомных слоев

В последние 20 лет предметом интенсивного изучения стала адсорбция с переносом заряда, приводящая к образованию адатомных слоев при потенциалах положительнее потенциала фазового осаждения (в англоязычной литературе устоялся термин *underpotential deposition* — UPD). Тому есть несколько причин. Адатомные слои по структуре и свойствам отличаются от объемных осадков; благородные металлы, модифицированные адатомами, обладают уникальными каталитическими свойствами (повышенная активность и избирательность, высокая устойчивость к каталитическим ядам); образование адатомных слоев является первой стадией объемного осаждения металлов, формирование зародышей на них представляет фундаментальный интерес при изучении процессов нуклеации и роста зародышей.

Традиционно для изучения UPD использовали вольтамперометрию в сочетании с кулонометрией и вакуумными структурными методами. Развитие СЗМ открыло новые возможности для контроля *in situ* состояния поверхности в процессе адсорбции-десорбции адатомов.

Одним из наиболее подробно изученных является процесс осаждения меди на золоте. В работе⁹² в качестве подложки использовали напыленную на стекло пленку золота толщиной 100 нм с текстурой (111), электродом сравнения служила медная проволока, а состояние поверхности контролировали с помощью АСМ с атомарным разрешением.

Положительное потенциала адсорбции меди в сульфатном (0.1 М H_2SO_4 + 1 мМ CuSO_4) и перхлоратном (0.1 М HClO_4 + 1 мМ $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$) растворах четко наблюдается гексагональная структура подложки Au(111) с межатомными расстояниями 0.29 нм. Хотя сульфат должен сильно адсорбироваться при этих потенциалах (+0.7 В относительно медного электрода сравнения), его влияние на структуру изображения не обнаружено. Авторы объяснили этот факт тем, что игла АСМ сдвигает адсорбированные ионы сульфата при сканировании поверхности. При катодном перенапряжении 0.05–0.10 В в обоих растворах после осаждения нескольких монослоев меди наблюдается сжатый и повернутый на 30° относительно решетки золота гексагональный плотноупакованный (ГПУ) слой меди Cu(111) с межатомными расстояниями 0.26 нм (радиусы атомов Cu и Au равны 0.175 и 0.142 нм соответственно). Растворение меди происходит послойно, и при +0.7 В наблюдается подложка золота без видимых изменений структуры, что свидетельствует, по мнению авторов работы⁹², о полной обратимости процесса адсорбции-десорбции. Это утверждение представляется слишком категоричным, так как эксперименты с использованием АСМ и СТМ проводят, как правило, на наиболее гладких участках поверхности (иначе не удастся получить атомарное разрешение), а процессы реконструкции, вызванные, например, поверхностным сплавообразованием, наиболее активно протекают на дефектах (дислокациях, границах зерен и пр.).⁹³

При +0.11 В (потенциал пика десорбции на ЦВА равен +0.33 В) в перхлоратном растворе наблюдается ГПУ-монослой меди с расстояниями между атомами 0.29 нм, поверну-

тый на 30° относительно подложки, а в сернокислом растворе при $+0.1$ В — открытая структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ с межатомными расстояниями 0.49 нм. Такую же структуру с помощью *in situ* СТМ наблюдали в работах^{52,73,94,95}. Аналогичные результаты получены при анализе дифракции медленных электронов.⁹⁶ Оже-спектроскопия⁹⁷ электродов, удаленных из раствора, указывает на коадсорбцию сульфата. Адсорбция сульфата на Au(111) в растворе серной кислоты изучена методами ИК-спектроскопии и *in situ* СТМ.⁹⁸ Показано, что анион SO_4^{2-} образует сверхрешетку $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ со степенью заполнения 0.2 .

Структура адатомов меди $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ должна соответствовать степени заполнения монослоя $1/3$. В сульфатном электролите на ЦВА имеются два острых пика десорбции^{52,99} при $+0.05$ и $+0.21$ В, их площади равны соответственно 0.15 и 0.30 мКл·см⁻², а теоретическое значение заряда, необходимого для адсорбции монослоя (1×1) составляет 0.44 мКл·см⁻² (в предположении двухэлектронного переноса), т.е. по данным кулонометрии при 0.1 – 0.15 В адсорбируется $2/3$ монослоя. Из известных нам работ только в работе⁹⁵ интегрирование более анодного пика адсорбции дало степень заполнения 0.38 . Это может быть связано с недостаточно низкой скоростью сканирования потенциала, так как авторы⁹⁹ для получения равновесных значений адсорбции выдерживали электрод при нужном потенциале до 10 мин. Кроме того, для определения степени заполнения лучше использовать анодную ветвь ЦВА для элиминирования влияния диффузии из разбавленного раствора на кинетику адсорбции.

Подробный термодинамический анализ ЦВА показал,^{99,100} что максимальная коадсорбция сульфата (один ион SO_4^{2-} на два адатома Cu) происходит при степенях заполнения подложки медью $\theta = 0.25 \div 0.7$. Наблюдаемая с помощью СТМ и АСМ структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ соответствует не атомам меди, а адсорбированным ионам сульфата. К аналогичным выводам пришли авторы работы¹⁰¹, изучавшие адсорбцию меди на золоте с использованием микрогравиметрии (кварцевый микробаланс), спектроскопии EXAFS, метода GIXS (grazing incidence X-ray scattering, или более кратко «surface X-ray scattering»), позволяющего идентифицировать структуру поверхности по данным рассеяния рентгеновских лучей, и электрохимических методов. Степень переноса заряда при адсорбции меди близка к двум и слабо зависит от потенциала. Эти результаты хорошо согласуются с моделью стадийной адсорбции,^{102,103} согласно которой адатомы меди замещают ионы SO_4^{2-} на поверхности золота, расположенные так, что сера находится на адсорбционном месте для меди, а три атома кислорода связаны с тремя соседними атомами золота (рис. 7).

Следует отметить несколько интересных особенностей системы Au(111)/Cu/SO₄²⁻.

В пределах одной атомно-гладкой террасы Au(111) участки структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ разделены фазовыми границами (соседние ряды адсорбированных ионов сульфата сдвинуты на $1/2$ позиции) — ситуация аналогична образованию двойниковых кристаллов. При потенциале $+0.2$ В происходит частичная десорбция адатомов меди (наблюдаются полосы решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ шириной 5 – 10 нм и длиной несколько десятков нанометров).⁵² Граница слоя $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ зафиксирована и в работе⁹². При $+0.25$ В эта решетка пропадает полностью, однако получить атомарное разрешение поверхности Au(111) не удается вплоть до полного удаления адатомов. По-видимому, при малых заполнениях адатомы меди и ионы сульфата обладают высокой подвижностью (двумерный газ),^{52,99} и их движение препятствует получению четкого СТМ-изображения.

При наличии в электролите хлорид-ионов (они могут диффундировать через электролитический мостик при использовании каломельного или хлор-серебряного электродов сравнения) кроме структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ наблюдается

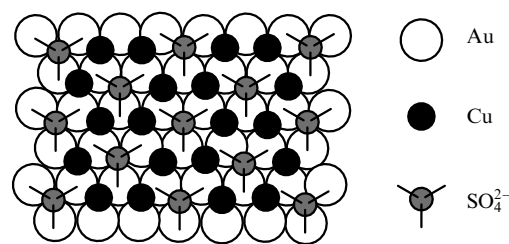


Рис. 7. Схематичное изображение структуры адсорбата на Au(111) в сернокислом растворе

решетка (5×5) с межатомными расстояниями 0.37 нм.⁷³ Сканирующий туннельный микроскоп дает изображение примерно десятка доменов $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ и (5×5) на участке поверхности (22×22) нм.⁹⁵ По данным работы¹⁰⁴, посвященной изучению коадсорбции адатомов меди и галогенидов на Au(111) и Pt(111) из растворов 50 мМ H_2SO_4 + 1 мМ CuSO_4 + 0.1 мМ КХ (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻) на золоте при потенциале 285 мВ (НВЭ) в присутствии хлорида СТМ регистрирует структуру (5×5) . В бромидном растворе межатомные расстояния увеличены на 6% (решетка (4×4) по отношению к Au(111)), а в присутствии иодида наблюдается дальнейшее увеличение параметра решетки адсорбата — наблюдается структура (3×3) (такую же структуру на Au(111) наблюдали в работе¹⁰⁵ при изучении коадсорбции иода и серебра). Кулонометрия дает степень заполнения поверхности адатомами меди (в предположении двухэлектронного переноса) равную 0.4 монослоя независимо от природы галогенида. По мнению авторов, СТМ дает изображение решеток хлора, брома и иода, адсорбированных на слое адатомов меди, поскольку увеличение расстояний между атомами коррелирует с размерами галогенидов. Высказывается предположение, что адсорбированная медь частично разряжается и стабилизируется анионами.

Значительно меньше работ посвящено изучению UPD меди на платине.^{104,106,107} По-видимому, это связано с экспериментальными трудностями получения монокристаллов Pt с высокой степенью совершенства и четких изображений поверхности с атомарным разрешением.

Первая публикация по исследованию UPD меди на платине с помощью *in situ* СТМ появилась только в 1991 г.¹⁰⁶ Подложкой служил обработанный в пламени горелки монокристалл Pt(111); использовали раствор 0.05 М H_2SO_4 + 5 мМ CuSO_4 и водородный электрод сравнения для предотвращения попадания следов хлорида в электролит.

При циклировании потенциала электрода в диапазоне 0.5 – 0.8 В (НВЭ) со скоростью 1 мВ·с⁻¹ регистрируется ЦВА с двумя острыми пиками десорбции при потенциалах 0.67 и 0.69 В и полушириной около 5 мВ. Общий заряд десорбции адатомов меди равен 460 мКл·см⁻² (это вдвое больше, чем для адатомов водорода в серной кислоте); интегрирование более анодного пика дает 270 мКл·см⁻², что соответствует $\sim 60\%$ заполнения поверхности платины адсорбированной медью. При потенциале 0.68 В получено четкое изображение гексагональной структуры адсорбата $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ с расстояниями между выступами около 0.5 нм. Авторы работы¹⁰⁶ считают, что это решетка адатомов меди, а несовпадение данных кулонометрии и СТМ (напомним, что сверхрешетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ должна соответствовать степень заполнения монослоя $1/3$, т.е. 160 мКл·см⁻², а не 270 мКл·см⁻², как определено экспериментально) объясняют эффектами заряжения двойного электрического слоя при десорбции анионов сульфата и бисульфата. Однако столь большая разница в зарядах

(110 мКл·см⁻²) вряд ли может быть обусловлена нефарадеевским процессом. По-видимому, как и в случае UPD меди на Au(111),^{52, 73, 92, 95, 100–103} СТМ дает изображение структуры адсорбированного сульфата.

При потенциале 0.8 В СТМ с атомным разрешением дает изображение неперриодической структуры с высотой выступов 0.04–0.06 нм и средним расстоянием между ними 0.5–0.6 нм. Получить изображение гексагональной решетки Pt(111) не удалось. При последовательной регистрации нескольких изображений одного и того же участка поверхности найдено, что расположение выступов и впадин изменяется во времени; это, вероятно, связано с подвижностью адсорбированных ионов сульфата и бисульфата.¹⁰⁶ Влияние органических добавок на UPD меди на платине с помощью *in situ* СТМ изучено также в работе¹⁰⁷, однако зарегистрировать структуру адсорбата с латеральным (боковым) атомарным разрешением авторам не удалось.

В работе¹⁰⁴ изучена адсорбция меди на платине в присутствии галогенидов из растворов 50 мМ H₂SO₄ + 1 мМ CuSO₄ + 0.1 мМ KX, где X = Br⁻, I⁻. Сначала в растворе серной кислоты при 380 мВ (НВЭ) получили изображение платины с атомным разрешением и определили межатомные расстояния и ориентацию подложки, а затем в растворе с добавкой KI при том же потенциале в течение нескольких часов наблюдали структуру ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. Эта сверхрешетка не обнаружена при *ex situ* исследованиях после извлечения электрода из ячейки; по-видимому, она существует только в растворе. Такая же структура наблюдается в растворе с добавкой KBr при потенциале 400 мВ. В обоих случаях по данным кулонометрии на поверхности платины осаждается монослой меди (1 × 1). Авторы считают, что регистрируемая структура ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° соответствует второму слою сверхрешетки, состоящему из ионов иода или брома, адсорбированных на монослой меди (решетку иода ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° на Pt(111) в растворе хлорной кислоты с добавками иода наблюдали в работе¹⁰⁸).

Процесс адсорбции адатомов свинца на монокристаллах серебра может служить примером еще одной системы, детально изученной с применением электрохимических и структурных методов, а также *in situ* СТМ.

В системе Ag(*hkl*)/Pb²⁺ на ЦВА наблюдается несколько пиков адсорбции-десорбции в UPD-области, что говорит о ступенчатом образовании двумерных монослоев с различными сверхрешеточными структурами в зависимости от кристаллографической ориентации подложки и потенциала электрода.¹⁰⁹ *In situ* СТМ с латеральным атомарным разрешением показала образование на Ag(111) сжатого и повернутого на 4.5° относительно решетки подложки адсорбированного ГПУ-монослоя Pb с расстояниями между ближайшими соседями 0.34 нм в области потенциалов на 0–100 мВ положительнее равновесного.¹¹⁰

Совсем другая картина наблюдается на Ag(100) в той же области потенциалов. При 50 мВ *in situ* СТМ показывает квадратную сверхрешетку свинца с относительно низкой ретикулярной плотностью. Симметрия сверхструктуры и расстояния между первыми (0.40 нм) и вторыми (0.59 нм) ближайшими соседями хорошо соответствуют двухслойной сверхрешетке «верхний слой Ag(100)–c(2 × 2)–c(2 × 2)Pb» (рис. 8), как и предполагалось ранее.¹¹¹ Однако измерения степени покрытия, математическое моделирование по методу Монте-Карло и данные туннельной микроскопии свидетельствуют о том, что адсорбированные атомы свинца образуют упорядоченные домены, разделенные границами (эффект шахматной доски).¹⁰⁹

При относительно высоких анодных потенциалах (120–200 мВ положительнее равновесного) структуру первого Ag(100)–c(2 × 2)Pb адслоя не удается наблюдать с помощью СТМ. Это можно объяснить высокой подвижностью адатомов свинца при низких и средних заполнениях поверхности (ток обмена адатомов свинца при низких и

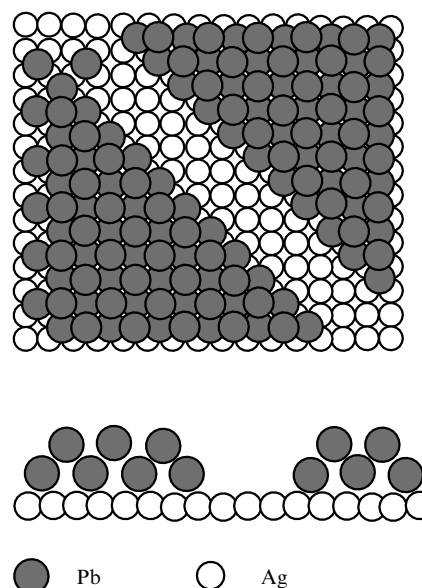


Рис. 8. Схема двухслойной адсорбционной решетки c(2 × 2)Pb–c(2 × 2)Pb с двойниковой границей между доменами

средних заполнениях поверхности резко увеличивается¹¹²). Структура Ag(100)–c(2 × 2)Pb соответствует $\theta = 0.5$ (каждый адатом занимает два адсорбционных места в квадратной решетке), что хорошо согласуется с результатами математического моделирования при энергии взаимодействия между ближайшими соседями $2.5 \cdot 10^{-21}$ Дж·атом⁻¹ (см.¹¹³).

Структурное превращение квадратного бислоя Ag(100)–c(2 × 2)–c(2 × 2)Pb в сжатый ГПУ-монослой наблюдалось с помощью *in situ* СТМ при изменении потенциала от 50 мВ до нуля. Предполагается, что этот процесс начинается на границах упорядоченных доменов бислоя, относительное сжатие адсорбционного слоя хорошо согласуется с данными СТМ и рентгеновского рассеяния для гексагонального плотноупакованного слоя адатомов свинца на Ag(111).¹⁰⁹

Таким образом, независимо от кристаллографической ориентации серебряной подложки адатомы свинца образуют ГПУ-монослой Pb(111). Этот неожиданный результат еще раз подчеркивает уникальные возможности *in situ* СТМ для изучения электродных процессов.

В системе Au(*hkl*)/Ag⁺ имеется сильное взаимодействие адсорбат–подложка, а параметры решеток отличаются незначительно (0.2884 нм для золота и 0.2890 нм для серебра), что позволяет ожидать реализации механизма Франка–Ван-дер-Мерве, т.е. образования двумерных зародышей и последующего послойного роста осадка. Процесс адсорбции-десорбции серебра на золоте сильно зависит от кристаллографической ориентации подложки. В работе¹⁰⁹ степень заполнения поверхности адатомами определяли по кривым анодной десорбции после кратковременной (не более 2 мин) поляризации электрода в разбавленных (10^{-5} – 10^{-3} М) растворах AgClO₄ при равновесном потенциале осаждения серебра. С помощью сканирующего туннельного микроскопа обнаружено образование несжатых монослоев серебра с ориентацией, эпитаксиальной подложке.^{109, 114–119} В экспериментах с длительной (порядка 40 мин) выдержкой электрода при потенциалах, близких к равновесному (0–15 мВ), получены доказательства сплавовообразования Au–Ag, начинающегося на поверхностных дефектах и границах ступеней.¹¹⁹

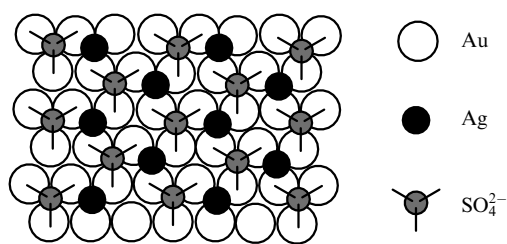


Рис. 9. Схема адсорбционной решетки Ag(√3 × √3)R30° на Au(111)

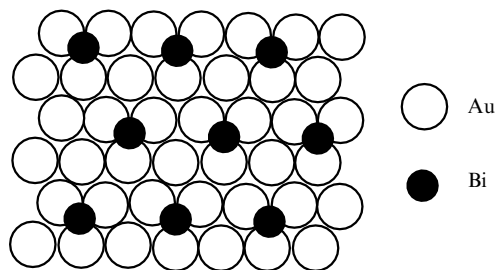


Рис. 10. Схема адсорбционной решетки Bi(2 × 2) на Au(111)

В работе¹²⁰ изучали UPD серебра на Au(111) в сульфатном растворе. Впервые с помощью СТМ для этой системы обнаружили структуру (√3 × √3)R30°, причем по данным кулонометрии этой решетке соответствует 1/3 монослоя серебра. Авторы связывают СТМ-изображение со сверхрешеткой серебра, однако в данном случае микроскоп может регистрировать как адатомы серебра, так и анионы сульфата (схема вероятной структуры адсорбата приведена на рис. 9). Результаты подробного исследования этой системы с использованием *in situ* и *ex situ* методов приведены в работе¹²¹.

В работах^{117, 122, 123} с помощью атомно-силовой микроскопии изучено влияние природы аниона на UPD серебра и ртути на Au(111). Показано, что монослои ртути имеют гексагональную структуру с межатомным расстоянием 0.58 нм (параметр кристаллической решетки твердой ртути при низких температурах составляет 0.31 нм) в сульфатном, нитратном и перхлоратном электролитах. Адаомные слои серебра весьма чувствительны к размеру аниона: плотность упаковки адсорбата возрастает в ряду сульфат (44%) < нитрат (56%) < перхлорат (64%) < ацетат (100%, ГПУ).

В работах^{124–126} изучена структура модифицированной адатомами поверхности золота и ее влияние на каталитические свойства золота. Структура монослоя висмута на Au(111) зависит от прикладываемого потенциала: при потенциалах 10–190 мВ (положительнее потенциала объемного осаждения) образуется сжатая по одной из осей прямоугольная решетка (p × √3) с межатомным расстоянием 0.34 нм и степенью заполнения около 60%. При потенциалах 200–280 мВ стабильна фаза (2 × 2) с углом θ = 0.25 и параметром решетки 0.57 нм. Каталитическая активность структуры (2 × 2) в процессе окисления пероксида водорода выше, так как в этом случае для молекул H₂O₂ доступны атомы золота и висмута (рис. 10), при более плотном монослое — только атомы висмута, при нулевом заполнении — только атомы золота. Максимальная активность наблюдается при совместном действии атомов Au и Bi.^{124, 125} В случае модификации Au(111) адатомами свинца наибольшей каталитической активности соответствует потенциал, при котором поверхность покрыта островками ГПУ-фазы Pb(1 × 1).^{126, 127} Чистая поверхность золота и полный монослой свинца на Au(111) каталитически неактивны. По-видимому, повышенная активность гетерометаллических центров связана с пространственными эффектами и различной адсорбционной способностью адатомов и поверхностных атомов подложки по отношению к атомам кислорода и водорода.

Рассмотренные здесь примеры исследований структуры адатомных слоев убедительно показывают, что туннельная и атомно-силовая микроскопия являются мощными инструментами для изучения адсорбционных процессов. Однако СЗМ не может пока обойтись без использования традиционных электрохимических методов (циклическая вольтамперометрия, кулонометрия и др.) с соблюдением необходимых требований по чистоте эксперимента и подготовке объектов исследования, и только всесторонние комплексные исследо-

вания позволяют с высокой степенью достоверности делать выводы о механизме процесса адсорбции и влиянии на него различных факторов.

3. Сканирующая микроскопия начальных стадий электроосаждения металлов

Сканирующая зондовая микроскопия оказалась весьма полезной для *in situ* изучения начальных стадий электрокристаллизации и коррозии металлов, поскольку размер зародышей новой фазы не превышает, как правило, нескольких десятков атомов.^{128, 129} Имеются многочисленные публикации, посвященные использованию СЗМ для наблюдения за процессами фазового осаждения металлов из модельных и промышленных электролитов в потенциостатических, гальваностатических и импульсных режимах электролиза.^{2, 3, 5, 7, 11, 32–34, 42, 73, 91, 109, 130–155} В ряде работ исследовано влияние органических добавок на механизм электрокристаллизации.^{152–155} Появляется все больше публикаций по использованию СЗМ для изучения структуры и механизма образования пассивных пленок при анодировании, а также начальных стадий коррозионных процессов.^{156–166}

Несмотря на многообразие изученных систем и характерные особенности каждой из них, можно сделать следующие общие выводы: 1) зародышеобразование всегда начинается на активных центрах подложки, каковыми являются ступени на границах террас и дефекты кристаллической решетки (как правило, дислокации); 2) зародыши новой фазы на плоских малодефектных террасах образуются позже, чем на дефектах; 3) в подавляющем большинстве работ констатируется, что высота зародышей в несколько раз меньше их поперечного размера, это свидетельствует о большой энергии взаимодействия атомов осаждаемого металла с атомами подложки.

Рассмотрим некоторые примеры изучения начальных стадий электрокристаллизации методом *in situ* СТМ.

В работе¹⁰⁹ приведены обобщенные результаты исследования перехода «адсорбционный слой – фаза» на поверхности золота в растворах 10^{–5} М AgClO₄. В этих условиях процессы образования монослоя адатомов и трехмерной фазы серебра контролируются диффузией и протекают медленно. Для осаждения нужного количества монослоев серебра на золоте использовалась специальная поляризационная процедура с выдерживанием электрода при определенных потенциалах. Контроль количества монослоев производили кулонометрически путем последующего стравливания осадка. Образование трехмерных кристаллов серебра не наблюдалось микроскопически вплоть до осаждения 40 монослоев. В пользу механизма послойного осаждения серебра свидетельствовал факт образования UPD свинца на таком осадке серебра. Циклическая вольтамперометрия в растворе, содержащем свинец, дает типичные для систем Ag(hkl)/Pb²⁺ адсорбционно-десорбционные кривые, характерные для осаждения двух или более монослоев серебра на Au(hkl).

Сканирующая туннельная микроскопия также свидетельствует о послойном эпитаксиальном росте осадка серебра на $\text{Au}(hkl)$. Равномерное распределение осадка на поверхности подложки подтверждается и данными сканирующей Оже-спектроскопии.^{114–116}

При осаждении менее двух монослоев серебра наблюдается медленное сплавообразование между атомами золота поверхностного слоя и атомами серебра осадка. В этом случае ЦВА в растворе с добавками свинца дает кривую с характерными особенностями двух систем $\text{Ag}(hkl)/\text{Pb}^{2+}$ и $\text{Au}(hkl)/\text{Pb}^{2+}$.

Наблюдаемый послойный рост осадка серебра на золоте может реализовываться различными путями в зависимости от степени совершенства подложки и перенапряжения.

1. Монослойный рост одного зародыша на свободной от винтовых дислокаций поверхности при относительно низких перенапряжениях (после распространения слоя серебра по всей поверхности начинается рост нового двумерного зародыша).

2. Образование нескольких зародышей на свободной от винтовых дислокаций поверхности при относительно высоких перенапряжениях и последующий рост пакета слоев (полиядерный многослойный рост).

3. Многослойный спиральный рост на винтовых дислокациях поверхности при низких перенапряжениях.

При исследовании перехода «адсорбционный слой – фаза» в более концентрированных растворах (10^{-1} М AgClO_4) наблюдаются зависимости тока от времени (транзиенты тока) с двумя характерными участками. Спадающая часть транзиента при малых временах соответствует образованию нескольких монослоев осадка. Дальнейшее увеличение тока связано с изменением характера осаждения и образованием трехмерных многослойных пакетов роста. Зависимость стационарного тока от перенапряжения свидетельствует в пользу многослойного роста на винтовых дислокациях слоев серебра, унаследованных от подложки золота.¹⁰⁹

Изучение фазового осаждения свинца на монокристаллах серебра при потенциалах отрицательнее равновесного показали, что независимо от кристаллографической ориентации подложки пленки и трехмерные кристаллиты Pb имеют (111)-текстуру.^{110, 111, 130–133} Это означает, что сжатый двумерный ГПУ-слой адатомов свинца является основой для последующего эпитаксиального трехмерного образования и роста объемной фазы свинца. Влияние этого подслоя на процесс нуклеации и кинетику роста анализировалось на основе атомистической теории нуклеации.¹³⁴

С помощью *in situ* СТМ наблюдались¹³⁵ и параллельные моноатомные ступени при трехмерном росте пленки свинца, генерируемые, по мнению авторов, винтовой дислокацией (на изображении участка поверхности размером 80×80 нм четко видны пять ступеней роста). Исходя из среднего расстояния между ступенями и используемого перенапряжения была оценена¹³⁵ удельная граничная энергия моноатомной ступени, которая оказалась равной $3 \cdot 10^{-14}$ Дж·см⁻¹.

Измерения туннельного тока в режиме постоянной высоты зонда над поверхностью электрода показали, что эффективные высоты барьера туннелирования для чистых подложек $\text{Ag}(100)$ и $\text{Ag}(111)$ отличаются, а при наличии на них ГПУ-монослоя адатомов свинца — совпадают и практически равны высоте барьера объемной фазы $\text{Pb}(111)$. Для бислойной сверхрешетки $\text{Ag}(100) - c(2 \times 2) - c(2 \times 2)\text{Pb}$, существующей при потенциалах 40–100 мВ (положительнее равновесного значения), высота барьера туннелирования значительно ниже.¹⁰⁹

Эти результаты однозначно доказывают, что в системе $\text{Ag}(hkl)/\text{Pb}^{2+}$ реализуется механизм Странского–Крастана: трехмерная фаза свинца образуется на модифицированной двумерным слоем адатомов подложке серебра.^{110, 130, 131}

В большинстве технологических процессов используются электролиты с органическими добавками для обеспечения необходимых декоративных, защитных и физико-химических свойств гальванических покрытий. Механизм действия добавок всегда интересовал специалистов, а появление СЗМ позволило получить новую уникальную информацию по этой проблеме.

В работе¹⁵² изучали влияние бензотриазола (БТА) на нуклеацию и рост кристаллов меди на платине в сернокислом и перхлоратном электролитах в потенциостатических и гальваностатических условиях. Плотность зародышей определяли с помощью Фурье-преобразования профиля поверхности осадка, предполагая, что характерная частота неровностей профиля обратно пропорциональна средней ширине зародыша. Показано, что в присутствии БТА подавляется фасетирование осадка (кристаллиты имеют форму, близкую к полусферической) и значительно увеличивается перенапряжение осаждения, при этом число зародышей почти не меняется.

В работах^{153–155} в качестве добавок к сернокислому и перхлоратному электролитам меднения были выбраны кристаллический фиолетовый (КФ) и производные бензотриазола. Подложкой служила пленка золота, напыленная на стекло и отожженная в пламени горелки для получения текстуры (111). Установлено, что в растворах без добавок при перенапряжениях 200–400 мВ реализуется мгновенная нуклеация и трехмерный рост кристаллитов высотой 1–10 нм. Введение $10 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ КФ в раствор 0.1 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ мМ}$ CuSO_4 приводит к подавлению тангенциального роста кристаллов — их высота не превышает 1 нм. Однако в растворе с 0.1 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ мМ}$ CuSO_4 эта добавка практически не оказывает влияния на морфологию кристаллов меди.

Независимо от наличия добавок в растворе, зарождение кристаллов меди происходит на дефектах; на плоских бездефектных террасах зародыши не образуются. Авторы объясняют этот факт большим размером органических молекул, которые не могут плотно заблокировать ступени и дефекты подложки, оставляя доступ адатомам и ионам меди к местам зарождения и роста.

Влияние органических добавок проявляется на более поздних стадиях. В чистом растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ кристаллиты меди имеют плоские верхние грани и ступенчатые края. В присутствии производного бензотриазола ВТ-А при 50 мкМ CuSO_4 в электролите реализуется квазидвумерный рост осадка, а при 1 мМ CuSO_4 образуются как плоские, так и трехмерные кристаллы меди.

Добавка другого производного бензотриазола ВТ-В в количестве $10 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ оказывает более сильное ингибирующее действие. Независимо от концентрации сульфата меди тангенциальный рост кристаллов подавляется, а их высота не превышает 1.5 нм.

Для наблюдения более толстых осадков использовали АСМ с широкопольным (8×8 мкм) пьезосканером. При осаждении меди из раствора $120 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{CuSO}_4 + 0.5 \text{ М}$ H_2SO_4 при -74 мВ образуется грубый осадок с высотой неровностей ~ 500 нм. В присутствии КФ высота кристаллитов достигает 10 нм (толщина моноатомного слоя меди(111) равна 0.209 нм), а в присутствии $10 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ВТ-В происходит латеральный рост слоев толщиной до 1.5 нм (4–7 монослоев), которые затем срываются, а места срастания становятся активными центрами для зарождения нового верхнего монослоя меди. Этот эффект резкого уменьшения толщины растущего слоя авторы связывают с влиянием подложки. Напомним, что межатомные расстояния в решетках $\text{Cu}(111)$ и $\text{Au}(111)$ равны 0.256 и 0.289 нм соответственно, а слой UPD имеет параметр решетки, характерный для подложки. Кроме того, энергия взаимодействия $\text{Cu} - \text{Au}$ больше, чем $\text{Cu} - \text{Cu}$ — об этом свидетельствует наличие UPD и сплавообразования. По-видимому, монослойный рост меди на растянутом UPD-

слое энергетически невыгоден, а распространение пакета слоев сопровождается релаксацией напряжений.

Плоские органические молекулы добавок, по-видимому, сильнее адсорбируются на вершине растущего слоя, чем на ступенях роста в силу стерических факторов. В этом случае торможение вертикального роста должно проявиться в большей степени, чем латерального. Активными центрами зарождения нового слоя могут служить дефекты, возникающие при срастании нижних слоев. Еще один фактор, способствующий латеральному росту в присутствии добавок — общее торможение процесса (разряд ионов и встраивание в решетку), приводящее к формированию менее дефектных слоев, а следовательно, и к уменьшению количества активных центров для вторичной нуклеации. Основным вывод, сделанный авторами работы¹⁵⁴, сводится к тому, что форма кристаллитов при электроосаждении определяется соотношением скоростей вторичного зарождения и латерального роста, а поверхностно-активные добавки могут изменить это соотношение.

Примером использования СЗМ для контроля за технологическим процессом меднения печатных плат может служить работа¹⁵⁵. Атомно-силовой микроскоп применяли на стадиях подготовки поверхности перед химическим меднением и создания адгезионного слоя, а СТМ — для изучения начальных стадий электрокристаллизации меди из промышленных электролитов с органическими добавками. Таким образом, СЗМ уже сейчас перестает быть инструментом только ученых-исследователей, а все более часто применяется в качестве элемента технологического контроля.

V. Перспективы развития сканирующей зондовой микроскопии

Рассмотренные в предыдущих разделах примеры использования СЗМ, конечно, не исчерпывают все возможности этого метода применительно к электрохимии. В обзоре не нашли отражения исследования с применением туннельной и атомно-силовой микроскопии в биологии и биоэлектрохимии,⁵ органической электрохимии, электрохимии полупроводников и проводящих полимеров, лишь обозначены некоторые работы по коррозии металлов и сплавов — это требует специального рассмотрения, поскольку количество публикаций по этим проблемам растет с каждым годом и проанализировать их в рамках одной статьи просто невозможно.

Закрывая обзор последних достижений СЗМ в области электрохимии поверхности и электрокристаллизации металлов, хотелось бы остановиться на проблемах и перспективах развития этого метода.

Основной проблемой *in situ* СТМ, по-видимому, можно считать несоответствие усредненных по всей поверхности электрода электрохимических параметров (зависимости ток – потенциал – время) и локальной визуальной информации о структуре небольшого участка электрода и происходящих на нем процессов (нет уверенности, что процессы под зондом и вдали от него протекают с такой же скоростью). Размеры туннельного зонда так велики по сравнению с расстоянием между ним и исследуемой поверхностью, что неизбежно возникают эффекты диффузионного и электрического экранирования⁹³ или стимулирования¹⁴⁵ (наблюдаемого при изучении осаждения меди на Cu(110) с помощью АСМ). Исследователи в каждом конкретном случае пытаются учесть это влияние, выбирают такие условия эксперимента, которые позволили бы пренебречь ими, однако не всегда удается обеспечить однозначную трактовку результатов. Появление в последние годы широкополосных пьезосканеров, способных регистрировать изображение поверхности размером в десятки и даже сотни микрометров, позволяет сканировать почти всю поверхность микроэлектрода за исключением краев (в этом случае работающая

петля обратной связи воткнет зонд в диэлектрик), однако на больших участках получить хорошее разрешение практически пока не удается.

Для атомно-силовой микроскопии электрическая проводимость объекта принципиального значения не имеет, поэтому использование АСМ для анализа всей поверхности микроэлектрода могло бы снять вопрос о корреляции электрохимических данных и топографии (при этом необходимо учитывать возможную активацию поверхности зондом¹⁴⁵). Публикации такого рода автору неизвестны, однако логика развития событий позволяет ожидать их в ближайшее время.

Еще одна проблема — распознавание образа. Сканирующая зондовая микроскопия дает картину поверхности, но что на ней изображено, ясно далеко не всегда. Примером могут служить исследования процесса UPD меди на золоте и платине, рассмотренные выше. Как отличить адатом меди от иона сульфата? По-видимому, свое слово должна сказать туннельная спектроскопия, однако использование СТС в электрохимических системах имеет существенные особенности. Как показано в работе¹⁶⁷, изменение работы выхода электрода при переходе от одного металла к другому компенсируется соответствующим изменением гальвани-потенциала, поэтому скорость электродной реакции (а также, возможно, и скорость туннелирования электронов на зонд) не зависит от величины работы выхода, а определяется лишь электродным потенциалом. В таком случае использование СТС в растворах на металлических электродах с точки зрения современной теории элементарного акта невозможно. Однако измерения зависимости туннельного тока от высоты зонда над подложками Ag(111) и Ag(100) и расчеты эффективных барьеров туннелирования показали,¹⁰⁹ что при одинаковом потенциале +300 мВ относительно Pb^{2+}/Pb -электрода эти величины равны 0.35 ± 0.01 и 0.31 ± 0.01 эВ соответственно. При наличии монослоя свинца на поверхности монокристалла серебра высота барьера равна 0.17 ± 0.01 эВ независимо от потенциала (0–50 мВ) и кристаллографической ориентации подложки. К сожалению, в работе¹⁰⁹ не приведены значения потенциала туннельного зонда при измерении барьеров туннелирования, эта информация могла бы прояснить ситуацию. По-видимому, для разрешения данного противоречия необходимы тщательные теоретические и экспериментальные исследования в области *in situ* СТС.

Говоря о перспективах развития СЗМ, можно предположить, что должен значительно расшириться круг объектов и направлений исследований, все чаще этот метод будет применяться для решения технологических задач. В значительной степени это касается проблем нанотехнологии, начавшей бурно развиваться после изобретения СТМ. Возможность наблюдения атомарных структур породила желание модифицировать поверхность на атомном уровне.^{5,11} Исследователи научились рисовать буквы и символы линией шириной в несколько нанометров, интенсивно ведутся работы по получению наноэлементов интегральных схем, запоминающих устройств, элементов квантовой электроники и др. По-видимому, не останется в стороне и электрохимия. Уже сейчас имеются публикации по локальному (в нанометровом диапазоне) осаждению и растворению металлов, изучению электродных реакций на поверхности полупроводников¹¹ с помощью СЗМ, получению многослойных покрытий с монокристаллической толщиной слоев (сэндвичевые гетероструктуры¹⁰⁹). Развитие туннельной и атомно-силовой микроскопии привело к возникновению ряда родственных методов.^{4–6} Весьма перспективна так называемая сканирующая электрохимическая микроскопия.^{168–170} Суть метода состоит в том, что в качестве зонда используется дисковый ультрамикроэлектрод диаметром 0.1–25 мкм с изолированными боковыми поверхностями, на котором поддерживается потенциал, обеспечивающий протекание некоторой электрохимической реакции, например, окисления Cu^+ или восста-

новления Cu^{2+} при изучении процесса растворения меди на основном электроде. Зонд движется над исследуемой поверхностью, и по величине тока на нем можно судить о распределении активных центров растворения.

Использование зонда в качестве вспомогательного электрода позволяет проводить селективное осаждение, травление металлов и полупроводников в электролитах с низкой рассеивающей способностью и в полимерных пленках с ионной проводимостью, электрополимеризацию. Разрешение метода зависит от размеров зонда, расстояния между микроэлектродом и образцом, состава электролита, условий электролиза и может достигать 100 нм.¹⁷⁰ Хорошие результаты были получены при использовании в качестве зондов очень острых неизолированных игл.

Можно применять зонд в качестве электрода сравнения и контролировать распределение потенциала поверхности, например, при изучении коррозионных процессов.^{171,172} Этот метод носит название сканирующей потенциометрии и имеет более низкое разрешение.

Еще одно перспективное направление развития СЗМ — создание комбинированных приборов, сочетающих в себе туннельную, атомно-силовую микроскопию и ее разновидности с другими *in situ* методами (оптическими, акустическими, микрогравиметрией и пр.). Такие работы уже ведутся,^{13–17} и первые результаты вселяют надежду на их успешное развитие.

Свою Нобелевскую лекцию в 1986 г. изобретатели СТМ Бинниг и Рорер назвали «Сканирующая туннельная микроскопия — от рождения к юности». Похоже, что юность СТМ закончилась, сейчас это вполне серьезный и оправдавший самые смелые надежды метод. Сканирующая зондовая микроскопия вступает в пору зрелости, очень продуктивно работает в самых разных областях науки и технологии, но главные достижения еще впереди.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 93-03-4002 и 95-03-08100), Международного научного фонда и правительства России (проекты M4X000, M4X300).

Литература.

- Г.Бинниг, Г.Рорер. *Успехи физ. наук*, **154**, 261 (1988)
- Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods. (NATO ASI Series), Ser. E: Applied Sciences. V.184* (Ed. R.J.Behm, N.Garcia, H.Rohrer). Kluwer Academic Publ., Erice, Italy, 1989
- T.R.I.Cataldi, I.G.Blackham, G.A.D.Briggs, J.B.Pethica, H.A.O.Hill. *J. Electroanal. Chem.*, **290**, 1 (1990)
- Scanning Tunneling Microscopy. I. General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces. (Springer Series in Surface Sciences. V.20)*. (Ed. H.-J.Guntherodt, R.Wiesendanger). Springer-Verlag, Berlin, 1992
- Scanning Tunneling Microscopy. II. Further Applications and Related Scanning Techniques. (Springer Series in Surface Sciences. V.28)*. (Ed. R.Wiesendanger, H.-J.Guntherodt). Springer-Verlag, Berlin, 1992
- Scanning Tunneling Microscopy. III. Theory of STM and Related Scanning Probe Methods. (Springer Series in Surface Sciences. V.29)*. (Ed. R.Wiesendanger, H.-J.Guntherodt). Springer-Verlag, Berlin, 1993
- D.M.Kolb, R.J.Nichols, R.J.Behm. In *Electrified Interfaces in Physics, Chemistry and Biology*. (Ed. R.Guidelli). Kluwer Academic Publ., Netherlands, 1992. P.275
- P.A.Christensen. *Chem. Soc. Rev.*, **21**, 197 (1992)
- M.Weaver, X.Gao. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **44**, 459 (1993)
- X.Gao, M.Weaver. *Phys. Chem.*, **97**, 507 (1993)
- А.М.Дыхне, О.А.Петрий, Г.А.Цирлина. *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева)*, **38**, 24 (1994)
- G.Binnig, C.F.Quate, Ch.Gerber. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986)
- L.A.Wenzler, T.Han, R.S.Bryner, T.R.Beebe. *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 85 (1994)
- L.M.Eng, K.D.Jandt, D.Descouts. *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 390 (1994)
- A.V.Ermakov, E.L.Garfunkel. *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 2853 (1994)
- T.Goddenhenrich, S.Muller, C.Heiden. *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 2870 (1994)
- S.Fujisawa, M.Ohta, T.Konishi, Y.Sugawara, S.Morita. *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 644 (1994)
- R.M.Feenstra, J.A.Stroschio, J.Tersoff, A.P.Fein. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1192 (1987)
- R.S.Becker, J.A.Golovchenko, D.R.Hamann, B.S.Swartzentruber. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2032 (1985)
- R.J.Hamers, R.M.Tromp, J.E.Demuth. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1972 (1986)
- E.Tomita, N.Matsuda, K.Itaya. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **8**, 534 (1990)
- G.Binnig, D.P.E.Smith. *Rev. Sci. Instrum.*, **57**, 1688 (1986)
- L.A.Nagahara, T.Thundat, S.M.Lindsay. *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 3128 (1989)
- H.Liu, F.-R.Fan, C.W.Lin, A.J.Bard. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3838 (1986)
- P.J.Bryant, H.S.Kim, Y.C.Zheng, R.Yang. *Rev. Sci. Instrum.*, **58**, 1115 (1987)
- L.Libiouille, Y.Houbion, J.-M.Gilles. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 97 (1995)
- A.J.Melmed. *J. Vac. Sci. Technol. B, Microelectron. Nanometer Struct.*, **9**, 601 (1991)
- B.W.Mao, J.H.Ye, X.D.Zhuo, J.Q.Mu, Z.D.Fen, Z.W.Tian. *Ultramicroscopy*, **42–44**, 464 (1992)
- C.E.Bach, R.J.Nichols, W.Beckmann, H.Meyer, A.Schulte, J.O.Besenhard, P.D.Jannakoudakis. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1281 (1993)
- C.E.Bach, R.J.Nichols, H.Meyer, J.O.Besenhard. *Surf. Coat. Technol.*, **67**, 139 (1994)
- A.A.Gewirth, D.H.Craston, A.J.Bard. *J. Electroanal. Chem.*, **261**, 477 (1989)
- D.J.Trevor, C.E.D.Chidsey, D.N.Loiacono. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 929 (1989)
- J.Weichers, T.Twomey, D.M.Kolb, R.J.Behm. *J. Electroanal. Chem.*, **248**, 451 (1988)
- M.P.Green, K.J.Hanson, D.A.Scherson, X.Xing, M.Richter, P.N.Ross, R.Carr, I.Lindau. *J. Phys. Chem.*, **93**, 2181 (1989)
- A.J.Bard, L.Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Wiley, New York, 1980
- K.Itaya, E.Tomita. *Surf. Sci.*, **201**, L507 (1988)
- K.Uosaki, H.Kita. *J. Electroanal. Chem.*, **259**, 301 (1989)
- K.Uosaki, H.Kita. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **8**, 520 (1990)
- F.-R.Fan, A.J.Bard. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3216 (1989)
- R.Christoph. *Electrochim. Acta*, **34**, 1101 (1989)
- R.S.Robinson. *J. Microsc.*, **152**, 541 (1988)
- Z.W.Tian, X.D.Zhuo, J.Q.Mu, J.H.Ye, Z.D.Fen, B.W.Mao, C.L.Bai, C.D.Dai. *Ultramicroscopy*, **42–44**, 460 (1992)
- J.W.G.Wildoer, A.J.A.van Roy, H.van Kempen, C.J.P.M.Harmans. *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 2849 (1994)
- D.N.Davydov, R.Deltour, N.Horii, V.A.Timofeev, A.S.Grokholski. *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, 3153 (1993)
- I.B.Altfeder, A.P.Volodin. *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, 3157 (1993)
- X.Liu, S.T.Smith, D.G.Chetwynd. *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, 3161 (1993)
- A.Cricenti, R.Generosi, S.Selci. *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 80 (1994)
- J.W.G.Wildoer, A.J.A.van Roy, H.van Kempen, C.J.P.M.Harmans. *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 2849 (1994)
- M.M.Dovek, M.J.Heben, C.A.Lang, N.S.Lewis, C.F.Quate. *Rev. Sci. Instrum.*, **59**, 2333 (1988)
- J.Wiechers, T.Twomey, D.M.Kolb, R.J.Behm. *J. Electroanal. Chem.*, **248**, 451 (1988)
- J.H.White, H.D.Abruna. *J. Phys. Chem.*, **94**, 894 (1990)
- T.Hachiya, H.Honbo, K.Itaya. *J. Electroanal. Chem.*, **315**, 275 (1991)
- S.Park, C.F.Quate. *J. Appl. Phys.*, **62**, 312 (1987)
- J.E.T.Andersen, P.Moller. *Surf. Coat. Technol.*, **67**, 213 (1994)
- V.Yu.Yurov, A.N.Klimov. *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 1551 (1994)
- E.P.Stoll. *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 2864 (1994)
- S.Sugawara, K.Itaya. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 1351 (1989)

58. K.Itaya, S.Sugawara, K.Sashikata, N.Furuya. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **8**, 515 (1990)
59. K.Sashikata, N.Furuya, K.Itaya, *J. Vac. Sci. Technol. B, Microelectron. Nanometer Struct.*, **9**, 457 (1991)
60. A.M.Funtikov, U.Linke, U.Stimming, R.Vogel. *Surf. Sci. Lett.*, (1995) (in the press).
61. J.M.Feliu, F.Rodes, J.M.Orts, J.Clavilier. *Pol. J. Chem.*, **68**, 1575 (1994)
62. F.T.Wagner, P.N.Ross. *Surf. Sci.*, **160**, 302 (1985)
63. D.Aberdam, R.Durand, R.Faure, F.El Omar. *Surf. Sci.*, **171**, 303 (1986)
64. I.Villegas, M.J.Weaver. *J. Electroanal. Chem.*, **373**, 245 (1994)
65. Y.-M.Wuu, F.-R.F.Fan, A.J.Bard. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 885 (1989)
66. K.Itaya, K.Higaki, S.Sugawara. *Chem. Lett.*, 421 (1988)
67. C.Alonso, R.C.Salvareza, J.M.Vara, A.J.Arvia, L.Vazquez, A.Bartolome, A.M.Baro. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2161 (1990)
68. M.Szkarczyk, J.O'M.Bockris. *Surf. Sci.*, **241**, 54 (1991)
69. R.J.Nichols, O.M.Magnussen, J.Hotlos, T.Twomey, R.J.Behm, D.M.Kolb. *J. Electroanal. Chem.*, **290**, 21 (1990)
70. D.J.Trevor, C.E.D.Chidsey, D.N.Loiacono. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 929 (1989)
71. X.P.Gao, M.J.Weaver. *J. Electroanal. Chem.*, **367**, 259 (1994)
72. X.-P.Gao, M.J.Weaver. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8544 (1992)
73. O.M.Magnussen, J.Hotlos, R.J.Nichols, D.M.Kolb, R.J.Behm. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2929 (1990)
74. N.Batina, A.S.Dakkouri, D.M.Kolb. *J. Electroanal. Chem.*, **370**, 87 (1994)
75. S.Manne, J.Massie, V.B.Elings, P.K.Hansma, A.A.Gewirth. *J. Vac. Sci. Technol. B, Microelectron. Nanometer Struct.*, **9**, 950 (1991)
76. N.J.Tao, S.M.Lindsay, *Surf. Sci.*, **274**, L546 (1992)
77. N.J.Tao, S.M.Lindsay, *J. Appl. Phys.*, **70**, 5141 (1991)
78. X.Gao, A.Hamelin, M.J.Weaver. *Phys. Rev. B*, **44**, 10983 (1991)
79. X.Gao, A.Hamelin, M.J.Weaver. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 618 (1991)
80. X.Gao, A.Hamelin, M.J.Weaver. *Phys. Rev. B*, **46**, 7096 (1992)
81. X.Gao, A.Hamelin, M.J.Weaver. *Surf. Sci.*, **274**, L588 (1992)
82. G.J.Edens, X.P.Gao, M.J.Weaver. *J. Electroanal. Chem.*, **376**, 21 (1994)
83. M.L.Foresti, A.M.Funtikov, R.Guidelli, M.Muniz-Miranda. *J. Electroanal. Chem.*, **367**, 223 (1994)
84. G.Aloisi, M.Muniz-Miranda, R.Guidelli, A.M.Funtikov, V.E.Kazarinov. *Mendeleev Commun.*, 244 (1993)
85. G.Aloisi, A.M.Funtikov, R.Guidelli. *Surf. Sci.*, **296**, 291 (1993)
86. G.Aloisi, A.M.Funtikov, T.Will. *J. Electroanal. Chem.*, **370**, 297 (1994)
87. B.Wichman, J.P.van der Eerden, H.Meekes, J.Gerritsen. *Electrochim. Acta*, **37**, 2331 (1992)
88. B.J.Cruickshank, D.D.Sneddon, A.A.Gewirth. *Surf. Sci.*, **281**, L308 (1993)
89. P.Heiduschka, A.W.Munz, W.Gopel. *Electrochim. Acta*, **39**, 2207 (1994)
90. B.Keita, L.Nadjo. *J. Electroanal. Chem.*, **354**, 295 (1993)
91. A.A.Gewirth, A.J.Bard. *J. Phys. Chem.*, **92**, 5563 (1988)
92. S.Manne, P.K.Hansma, J.Massie, V.B.Elings, A.A.Gewirth. *Science*, **251**, 183 (1991)
93. R.J.Nichols, D.M.Kolb, R.J.Behm. *J. Electroanal. Chem.*, **313**, 109 (1991)
94. O.M.Magnussen, J.Hotlos, G.Beitel, D.M.Kolb, R.J.Behm. *J. Vac. Sci. Technol. B, Microelectron. Nanometer Struct.*, **9**, 969 (1991)
95. W.Haiss, D.Lackey, J.K.Sass, H.Meier, R.J.Nichols. *Chem. Phys. Lett.*, **200**, 343 (1992)
96. Y.Nakai, M.S.Zei, D.M.Kolb, G.Lehmpfuhl. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 340 (1984)
97. M.S.Zei, G.Qiao, G.Lehmpfuhl, D.M.Kolb. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 349 (1987)
98. G.J.Edens, X.P.Gao, M.J.Weaver. *J. Electroanal. Chem.*, **375**, 357 (1994)
99. Z.Shi, J.Lipkowski. *J. Electroanal. Chem.*, **365**, 303 (1994)
100. Z.Shi, S.Wu, J.Lipkowski. *Electrochim. Acta*, **40**, 9 (1995)
101. J.G.Gordon, O.R.Melroy, M.F.Toney. *Electrochim. Acta*, **40**, 3 (1995)
102. D.A.Huckaby, L.Blum. *J. Electroanal. Chem.*, **315**, 255 (1991)
103. L.Blum, D.A.Huckaby. *J. Electroanal. Chem.*, **375**, 69 (1994)
104. H.Matsumoto, I.Oda, J.Inukai, M.Ito. *J. Electroanal. Chem.*, **356**, 275 (1993)
105. S.Sugita, T.Abe, K.Itaya. *J. Phys. Chem.*, **97**, 8780 (1993)
106. K.Sashikata, N.Furuya, K.Itaya. *J. Electroanal. Chem.*, **316**, 361 (1991)
107. M.Wunsche, R.J.Nichols, R.Schumacher, W.Beckmann, H.Meyer. *Electrochim. Acta*, **38**, 647 (1993)
108. S.-L.Yau, C.M.Vitus, B.C.Schardt. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3677 (1990)
109. G.Staikov, K.Juttner, W.J.Lorenz, E.Budevski. *Electrochim. Acta*, **39**, 1019 (1994)
110. W.Obretenov, U.Schmidt, W.J.Lorenz, G.Staikov, E.Budevski, D.Carnal, U.Muller, H.Siegenthaler, E.Schmidt, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 692 (1993)
111. W.J.Lorenz, E.Schmidt, G.Staikov, H.Bort. *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **12**, 14 (1977)
112. M.Klimmeck, K.Juttner. *Electrochim. Acta*, **27**, 83 (1982)
113. J.P.Van der Erden, G.Staikov, D.Kaschiev, W.J.Lorenz, E.Budevski, M.Hopfner, W.Obretenov, K.Juttner. *Surf. Sci.*, **82**, 364 (1979)
114. H.J.Pauling, K.Juttner. *Electrochim. Acta*, **37**, 2237 (1992)
115. K.Juttner, H.J.Pauling. *Bull. Electrochem.*, **8**, 2, 18 (1993)
116. H.J.Pauling, Ibrahim H.Omar, K.Juttner. *Metalloberflache*, **47**(2), 66 (1993)
117. C.-h.Chen, A.A.Gewirth. *Ultramicroscopy*, **42–44**, 437 (1992)
118. S.G.Corcoran, G.S.Chakarova, K.Siradzki. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1585 (1993)
119. S.G.Corcoran, G.S.Chakarova, K.Siradzki. *J. Electroanal. Chem.*, **377**, 85 (1994)
120. T.Hachiya, K.Itaya. *Ultramicroscopy*, **42–44**, 445 (1992)
121. P.Mrozek, Y.-E.Sung, M.Han, M.Gamboa-Aldeco, A.Wieckowski, C.-h.Chen, A.A.Gewirth. *Electrochim. Acta*, **40**, 17 (1995)
122. C.-h.Chen, S.M.Vesceky, A.A.Gewirth. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 451 (1992)
123. C.-h.Chen, A.A.Gewirth. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1571 (1992)
124. C.-h.Chen, K.D.Kepler, A.A.Gewirth, B.M.Ocko, J.Wang. *J. Phys. Chem.*, **97**, 7290 (1993)
125. C.-h.Chen, A.A.Gewirth. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5439 (1992)
126. C.-h.Chen, N.Washburn, A.A.Gewirth. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9754 (1993)
127. M.P.Green, K.J.Hanson, R.Carr, I.Lindau. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3493 (1990)
128. А.И.Данилов, Ю.М.Полукаров. *Успехи химии*, **56**, 1082 (1987)
129. А.И.Данилов. *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева)*, **37**, 63 (1993)
130. G.Staikov, E.Budevski, M.Hopfner, W.Obretenov, W.J.Lorenz, K.Juttner. *Surf. Sci.*, **248**, 234 (1992)
131. W.J.Lorenz, L.M.Gassa, U.Schmidt, W.Obretenov, G.Staikov, V.Bostanov, E.Budevski. *Electrochim. Acta*, **37**, 2173 (1992)
132. W.Obretenov, U.Schmidt, W.J.Lorenz, G.Staikov, E.Budevski, D.Carnal, U.Muller, H.Siegenthaler, E.Schmidt. *Faraday Discuss. R. Soc. Chem.*, **94**, 107 (1992)
133. G.Staikov, E.Budevski, W.Obretenov, W.J.Lorenz. *J. Electroanal. Chem.*, **349**, 335 (1993)
134. A.Milchev, S.Stoyanov, R.Kaishev. *Thin Solids Films*, **22**, 267 (1974)
135. G.Staikov, W.Obretenov, V.Bostanov, E.Budevski, H.Bort. *Electrochim. Acta*, **25**, 1619 (1980)
136. J.E.T.Andersen, G.Bech-Nielsen, P.Moller. *Surf. Coat. Technol.*, **67**, 151 (1994)
137. J.E.T.Andersen, G.Bech-Nielsen, P.Moller. *Surf. Coat. Technol.*, **70**, 87 (1994)
138. W.Li, J.A.Virtanen, R.M.Penner. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1181 (1992)
139. P.Herrasti, P.Ocon, R.C.Salvareza, J.M.Vara, L.Vazquez, A.J.Arvia. *Electrochim. Acta*, **37**, 2209 (1992)
140. M.E.Martins, R.C.Salvareza, A.J.Arvia. *Electrochim. Acta*, **37**, 2203 (1992)
141. W.U.Schmidt, R.C.Alkire. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L85 (1994)
142. D.R.Yaniv, L.D.McCormick. *Electroanalysis*, **3**, 103 (1991)
143. Z.F.Chen, J.Li, E.K.Wang. *J. Electroanal. Chem.*, **373**, 83 (1994)
144. R.Sonnenfeld, B.C.Schardt. *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1172 (1986)
145. J.R.LaGraff, A.A.Gewirth. *J. Phys. Chem.*, **98**, 11246 (1994)
146. M.Szkarczyk, J.O'M.Bockris. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 452 (1990)

147. K.Itaya, S.Sugawara. *Chem. Lett.*, **10**, 1927 (1987)
148. K.Itaya, S.Sugawara, Higaki. *J. Phys. Chem.*, **92**, 6714 (1988)
149. M.J.Armstrong, R.H.Muller. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 584 (1989)
150. L.Vazquez, A.Hernandez Creus, P.Carro, P.Ocon, P.Herrasti, C.Palacio, J.M.Vara, R.C.Salvarezza, A.J.Arvia. *J. Phys. Chem.*, **96**, 10454 (1992)
151. S.A.Hendrics, Y.-T.Kim, A.J.Bard. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2818 (1992)
152. M.J.Armstrong, R.H.Muller. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2303 (1991)
153. R.J.Nichols, W.Beckmann, H.Meyer, N.Batina, D.M.Kolb. *J. Electroanal. Chem.*, **330**, 381 (1992)
154. R.J.Nichols, C.E.Bach, H.Meyer. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97**, 1012 (1993)
155. R.J.Nichols, D.Schroer, H.Meyer. *Scanning*, **15**, 266 (1993)
156. R.M.Rynders, C.-H.Paik, R.Ke, R.Alkire. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1439 (1994)
157. V.Maurice, W.P.Yang, P.Marcus. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3016 (1994)
158. V.Maurice, H.Talah, P.Marcus. *Surf. Sci. Lett.*, **284**, L431 (1993)
159. V.Maurice, H.Talah, P.Marcus. *Surf. Sci.*, **304**, 98 (1994)
160. O.Lev, F.-R.Fan, A.J.Bard. *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 783 (1994)
161. F.-R.Fan, A.J.Bard. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 166 (1994)
162. R.C.Bhardwaj, A.Gonzalez-Martin, J.O'M.Bockris. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1901 (1991)
163. Y.C.Wu, H.W.Pickering, D.S.Gregory, S.Geh, T.Sakurai. *Surf. Sci.*, **246**, 468 (1991)
164. J.Y.Josefowicz, L.Xie, G.C.Farrington. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11995 (1993)
165. N.Nagashima, H.Masuda, S.Matsuoka. *JSME Int. J. I*, **35**, 442 (1992)
166. G.M.Brown, T.Thundat, D.P.Allison, R.J.Warmack. *J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films*, **10**, 3001 (1992)
167. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий. В кн. *Введение в электрохимическую кинетику*. Высшая школа, Москва, 1975. С.247
168. A.J.Bard, F.-R.F.Fan, J.Kwak, O.Lev. *Anal. Chem.*, **61**, 132 (1989)
169. A.J.Bard, F.-R.F.Fan, D.T.Pierce, P.R.Unwin, D.O.Wiff, F.Zhou. *Science*, **254**, 68 (1991)
170. A.J.Bard, G.Denuault, C.Lee, D.Mandler, D.O.Wiff. *Acc. Chem. Res.*, 1990, **23**, 357 (1990)
171. I.L.Rosenfeld, I.S.Danilov. *Corros. Sci.*, **7**, 129 (1967)
172. H.S.Isaacs, M.W.Kendig. *Corrosion*, **36**, 269 (1980)

SCANNING TUNNELLING AND ATOMIC FORCE MICROSCOPY FOR ELECTROCHEMICAL STUDY OF THE SURFACE

A.I.Danilov

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninskii Prosp., 117915 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-5308

The review deals with the theoretical basis, principles of operation, designs, and recent achievements of *in situ* scanning tunnelling and atomic force microscopy applied for electrochemical study of the metal electrodes surfaces, adsorption, and electrocrystallization.

Bibliography — 172 references.

Received 14th March 1995