

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова
Химический факультет

На правах рукописи

ВАСИЛЬЕВ

Сергей Юрьевич

Туннельная микроскопия/спектроскопия
гетерогенных электродных
и электроосажденных материалов

специальность 02.00.05 — электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора химических наук

Москва

2010

Оглавление

Введение	4
Список основных обозначений	7
Глава 1. Сканирующая туннельная микроскопия. Спектроскопические подходы, реализуемые в различных конфигурациях.....	10
1.1. Истинный туннельный перенос электрона (высоковакуумная и криогенная конфигурации)	10
1.1.1. Локальные туннельные спектры	13
1.1.2. Картирование свойств поверхности	34
1.1.3. Специализированные спектроскопические подходы.....	42
1.2. Особенности туннельной спектроскопии в электрохимической <i>in situ</i> конфигурации	55
1.2.1. Вольтвысотные зависимости $I(U)$	56
1.2.2. Токвысотные зависимости $I(H)$	68
1.3. Особенности строения «туннельного» зазора при измерениях в <i>ex situ</i> конфигурации.....	70
1.4. Подходы к изучению электрических свойств материала, реализуемые в конфигурации атомно-силового микроскопа.....	77
1.4.1. Контактные методы	79
1.4.2. Бесконтактные методы	86
1.5. Сканирующая электрохимическая микроскопия.....	93
Глава 2. Разработка методических подходов.....	95
2.1. Локальные туннельные спектры в <i>ex situ</i> конфигурации	97
2.1.1. Вольтамперные зависимости	98
2.1.2. Токвысотные спектры	102
2.1.3. Вольтвысотные спектры	104
2.2. Дифференциальные туннельные спектры. Импеданс туннельного зазора.....	114
2.3. Искажение топографических данных, связанное с не идеальностью формы зонда в условиях нелокального переноса электрона	130
2.4. Анализ различных методик электрохимического травления зонда. Тест-система для оценки формы острия.....	142
2.5. Электрохимический и молекулярный дизайн модифицированных зондов.....	156
Глава 3. Гетерогенные оксидные электродные материалы	164
3.1. Керамические материалы на основе SnO_2	165
3.1.1. Методические особенности проведения электрохимических измерений.....	168

3.1.2. Электрохимическое поведение оловосодержащих частиц в расплаве	172
3.1.3. Электрохимическое поведение меди	184
3.1.4. Электрохимическое поведение керамики $\text{SnO}_2 + 1.5 \text{ мас. \% CuO} + 1.5 \text{ мас. \% Sb}_2\text{O}_3$	187
3.1.5. Особенности деградации керамики в ходе длительной анодной поляризации	191
3.1.6. Формулировка гипотезы о причинах деградации керамики	200
3.1.7. Изменение объемной проводимости керамики после анодной поляризации	201
3.1.8. Туннельно-спектроскопическое исследование локальной проводимости	208
3.1.9. Роль меди в процессах деградации керамического анода	218
3.1.10. Влияние природы допантов на локальную проводимость керамики	220
3.1.11. Электрохимическое и деградационное поведение керамики $\text{SnO}_2 + 1.5\% \text{ MnO}_2 + 1.5\% \text{ Sb}_2\text{O}_3$	226
3.1.12. Заключение	230
3.2. Микроструктура тонких пленок на основе допированного SnO_2	231
3.2.1. Электрохимическое поведение тонких пленок в водных растворах	232
3.2.2. Электрохимическое поведение тонких пленок при интеркаляции/деинтеркаляции лития	234
3.2.3. Микроструктура тонких пленок	236
3.2.4. Строение тонких пленок	241
Глава 4. Дисперсные материалы на основе наноразмерных частиц	243
4.1. Электроосажденные материалы на основе платины и палладия	245
4.1.1. Имобилизованные коллоидные частицы платины	246
4.1.2. Электролитические осадки палладия	254
4.1.3. Темплатное осаждение платины в поры мембраны из оксида алюминия	262
4.1.4. Электроосаждение палладия в присутствии водорастворимых полимеров	268
4.1.5. Электроосаждение платины в присутствии модификатора	281
4.1.6. Метод СТМ в исследовании дисперсных электроосажденных материалов	290
4.2. Индивидуальные электроосажденные кластеры металлов	291
4.2.1. Электроосаждение кластеров серебра	292
4.2.2. Электроосаждение кластеров платины	298
Глава 5. Органические и неорганические перезаряжаемые материалы	303
5.1. Электроосажденные проводящие полимеры	303
5.1.1. Поли-о-метоксианилин	303
5.1.2. Производные полипиррола	310
5.1.3. Композиционный материал Pd/полианилин	320
5.2. Электрохромные материалы на основе оксида вольфрама	328
5.3. Композиционные материалы на основе протонных проводников	342
5.4. Метод СТМ в исследовании гетерогенных материалов	351
Заключение	352
Выводы	355
Литература	357

Введение

Метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), изобретенный Биннигом и Рорером в 80-х годах прошлого столетия [1–4], прочно вошел в обиход современных научных лабораторий, на рынке появились десятки моделей серийно выпускаемых микроскопов. В то же время, подавляющее большинство исследователей использует данный метод лишь для получения топографической информации на микро- и нано-уровне не задумываясь, как правило, о природе процессов, которые приводят к появлению перепадов высот (контрастов) на топографических изображениях. В ряде случаев такой подход приводит к неправильной интерпретации наблюдаемых изображений. Лишь ограниченный круг исследователей, как правило, физиков, которые профессионально занимаются изучением процессов туннельного переноса электрона и электронного строения вещества, использует возможности метода СТМ для получения информации сверх топографической. Во многом такая ситуация закономерна, так как при проведении СТМ исследований в большинстве конфигураций, за исключением высоковакуумной или криогенной, не удастся реализовать непосредственно туннельный перенос электрона, не осложненный параллельным переносом по другим механизмам. Во всех других конфигурациях анализ туннельно-спектроскопической информации в рамках строгих подходов становится невозможным. С другой стороны, очень внимательного анализа требуют именно отклонения в поведении туннельного зазора от предсказаний моделей, составляющих основу метода. Это относится как к спектрам, так и к получаемой топографической информации. При наличии в зазоре той или иной среды ток между зондом и образцом зависит от расстояния между ними (как и истинно туннельный). Однако эта зависимость, как правило, гораздо менее резкая, что приводит к снижению локальности переноса и ухудшению общего контраста изображения. С другой стороны, если условия переноса электрона в различных точках поверхности значительно отличаются, возможно появление ложного топографического контраста на гладких поверхностях.

В настоящей работе предпринята попытка показать, что использование туннельно-спектроскопических подходов позволяет значительно расширить информативность метода СТМ при комнатной температуре и произвольном составе туннельного зазора, а в некоторых случаях получить уникальную информацию о локальных свойствах гетерогенного материала. Подчеркнем, что особенностью *ex situ* конфигурации туннельного микроскопа (при проведении измерений на воздухе) является существование на по-

верхности образца тонкой пленки конденсированной влаги, которая одновременно контактирует и с зондом микроскопа. В этих условиях ток через зазор отвечает, по сути, электрохимическим процессам, а измерительная конфигурация представляет собой тонкопленочную двухэлектродную электрохимическую ячейку, работающую в гальваностатическом режиме. Поэтому анализ поведения «туннельного» зазора в этих условиях необходимо проводить с привлечением количественных представлений об электрохимических системах и процессах.

Большинство электродных материалов, используемых в электрохимических исследованиях и технологиях, представляют собой сложные гетерогенные объекты с малыми характеристическими размерами фрагментов. Поэтому при анализе их электрохимического поведения необходимо хорошо представлять себе распределение фаз в электродном материале и их локальные свойства. Для гетерогенных материалов топографическое исследование, как правило, не позволяет однозначно идентифицировать различные компоненты материала. В то же время, туннельно-спектроскопические подходы в некоторых случаях могут оказаться уникальными для характеристики свойств материала с локальностью не хуже десятков-сотен нанометров.

Настоящая работа посвящена обоснованию высокоинформативных версий метода СТМ для разносторонней характеристики электродных материалов различной природы. Центральным аспектом работы является адаптация метода туннельной спектроскопии для исчерпывающего анализа локальных свойств материала и последующей интерпретации особенностей их электрохимического поведения, в том числе коррозии (деградации) при функционировании в электрохимических системах. В главе 1 рассматриваются основные спектроскопические подходы, реализуемые в конфигурации СТМ. Они были разработаны, в основном, для не осложненного туннельного переноса электрона в зазоре. Обсуждаются также значительно более широко распространенные методики локального исследования свойств материалов в конфигурации атомно-силового микроскопа. В связи с применением этих методик для материалов электрохимических систем большое внимание уделено особенностям строения «туннельного» зазора в *ex situ* конфигурации. В следующей главе 2 рассматриваются исследования, проведенные с целью разработки методических подходов к спектроскопической характеристике свойств материала в конфигурации *ex situ* СТМ микроскопа, а также для корректного анализа топографической информации, получаемой в условиях нелокального переноса электрона. Также в этой главе рассматриваются и электрохимические методы создания модифицированных туннельно-микроскопических зондов с особыми свойствами. В главе 3 представлены результаты исследования гетерогенных оксидных материалов, имеющих

практическое значение, для которых именно использование разработанных автором подходов к локальному картированию свойств материала позволило не только объяснить особенности их деградиационного поведения при анодной поляризации, но и осуществить направленное изменение свойств электродного материала с целью повышения его коррозионной устойчивости. В той же главе представлены результаты исследований близкой по составу системы с иным характерным размером неоднородности, для которых анализ туннельно-спектроскопических откликов также внес существенный вклад в понимание их структуры и свойств. В главе 4 рассмотрены результаты исследования свойств наноструктурированных электроосажденных металлических материалов. Для них наиболее сильно проявляются искажения топографической информации, связанные с низкой локальностью переноса электрона в *ex situ* условиях. И, наконец, в главе 5 представлены результаты исследования свойств перезаряжаемых материалов различных типов (электроосажденных электропроводящих полимеров, неорганических электрохромных материалов и протонных проводников), для которых спектроскопические режимы также позволяют получить дополнительную информацию о структуре и свойствах материала.

Список основных обозначений

$A = \frac{4\pi e m_i k^2}{h^3}$ — постоянная Ричардсона

d — толщина барьера

$d_{\text{exp}}, d_{\text{real}}$ — «кажущийся» и «реальный» диаметры наночастицы на поверхности

E_F — энергия уровня Ферми

$E_m = \frac{U}{d} = \frac{U}{H}$ — напряженность электрического поля

$E_{\text{tip}}, E_{\text{sample}}$ — электродные потенциалы зонда и образца

e — заряд электрона

F — число Фарадея

F_E — электростатическая сила в зазоре

f_s, f_i — функции распределения Ферми для образца и зонда

G — туннельная проводимость

$G_0 = 2e^2/h$ — фундаментальная дискретность проводимости

H — расстояние между электродами, эффективное расстояние туннелирования

H_0 — среднее расстояние между зондом и образцом

H_1 — амплитуда колебаний зонда

H_b — «базовое» значение расстояния зонд/образец (отвечающее I_b и U_b)

$h, \hbar = h/2\pi$ — постоянная Планка

$h_{\text{exp}}, h_{\text{real}}$ — «кажущаяся» и «реальная» высота наночастицы на поверхности

I — ток, туннельный ток

I_b — «базовое» значение туннельного тока (заданное в настройках петли обратной связи микроскопа)

I_D — ток перезарядки емкости туннельного зазора

k — постоянная Больцмана

L_{eff} — эффективный диаметр электронного пучка

m — масса электрона

m_i — эффективная масса электрона в полупроводнике

n_0 — количество избыточных электронов на частице в зазоре

n_i, p_i — концентрация носителей (электронов и дырок, соответственно) в полупроводнике

N_D — число носителей заряда в полупроводнике

q — заряд носителя тока
 Q_0 — избыточный дробный заряд на частице в зазоре
 R — электрическое сопротивление (туннельного зазора и т.п.)
 r — радиус кривизны острия зонда
 r_{eff} — «эффективный» радиус кривизны острия зонда
 C — электрическая емкость (туннельного зазора и т.д.)
 S_H, S_O, S_{Cu} — удельные (истинные) поверхности платиновых металлов, определенные по адсорбции водорода, кислорода и адатомов меди, соответственно
 T — абсолютная температура
 U, U_0, U_{tun} — разность потенциалов между электродами, туннельное напряжение
 U_b — «базовое» значение туннельного напряжения (заданное в настройках петли обратной связи микроскопа)
 U_D — поверхностный потенциал полупроводника
 U_{D0} — поверхностный потенциал полупроводника при нулевом напряжении
 U_{mod} — среднеквадратичная амплитуда переменного сигнала, используемого для модуляции туннельного напряжения
 U_{sp} — падение напряжения в объеме материала за счет сопротивления растекания
 U_{surf} — разность поверхностных (контактных) потенциалов образца и зонда
 W — толщина обедненного (запирающего) слоя
 W_0 — толщина обедненного (запирающего) слоя при нулевом напряжении
 W_I — собственная характеристическая полуширина пика
 ξ и γ — модельные параметры, определяющие зависимость эффективного потенциала в точке, отвечающей положению молекулы, от перенапряжения и туннельного напряжения, соответственно ($0 \leq \xi \leq 1$ и $0 \leq \gamma \leq 1$)
 ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума
 ϵ_s, ϵ_i — статические диэлектрические проницаемости полупроводника и диэлектрика
 ϕ — эффективная высота туннельного барьера
 ϕ_b — высота барьера Шоттки при нулевом напряжении
 $\Delta\phi_1, \Delta\phi_2$ — контактные разности потенциалов для соответствующих пар металлов
 $\kappa = 1 / \hbar \cdot \sqrt{2m\phi}$ — коэффициент затухания туннельного тока с расстоянием
 κ — трансмиссионный коэффициент
 λ — энергия реорганизации растворителя (среды)
 μ_e, μ_h — подвижности электронов и дырок, соответственно
 ν — частота

$\eta = E_{sample} - E^0$ — перенапряжение

η_d — фактор идеальности туннельного диода

π — число π

ρ_t, ρ_s — плотности электронных состояний зонда и образца

ϕ_t, ϕ_s — работа выхода электрона для зонда и образца

$\omega = 2\pi\nu$ — циклическая частота колебаний

ω_n — характеристическая частота ядерных колебаний

Глава 1. Сканирующая туннельная микроскопия. Спектроскопические подходы, реализуемые в различных конфигурациях

1.1. Истинный туннельный перенос электрона (высоковакуумная и криогенная конфигурации)

В основе метода «классической» сканирующей туннельной микроскопии лежит процесс туннельного переноса электрона через узкий потенциальный барьер, формирующийся при сближении в вакууме заостренного зонда туннельного микроскопа и поверхности образца. В этих условиях, туннельный ток убывает с расстоянием экспоненциально (изменение на несколько ангстрем приводит к снижению тока на порядок) [3]. Поэтому, даже в случае несовершенства зонда, большая часть тока переносится через единственный концевой атом (рис. 1), а в некоторых случаях, через единичную характеристическую орбиталь данного атома. Высокая локальность взаимодействия (считается, что диаметр электронного пучка не превышает нескольких ангстрем) и обеспечивает возможность достижения атомарного и субатомарного разрешения в методе СТМ.

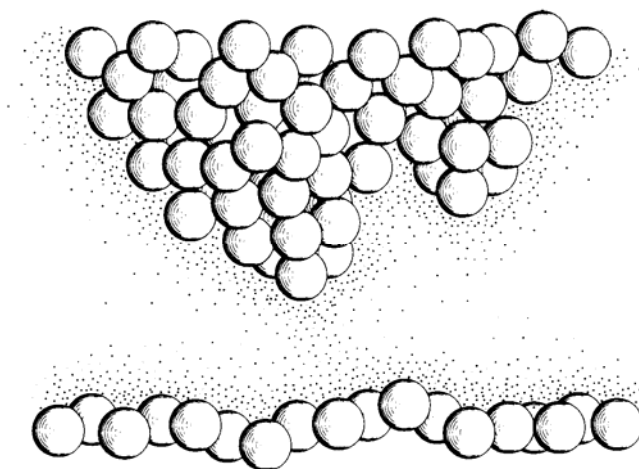


Рис. 1. Основные принципы СТМ [4].

На момент создания метода теоретическое описание процесса туннельного переноса в такой конфигурации, конечно, отсутствовало. Поэтому, при создании туннельного микроскопа Бинниг и Рорер базировались на соотношениях, полученных для туннельного переноса в гетероструктурах металл/изолятор (оксид)/металл (MIM) [3, 4]. При малых напряжениях ($eU \ll \phi$) туннельный ток между двумя металлическими электродами, разделенными непроводящим слоем, при невысоких температурах (когда можно пренебречь термоэмиссией электронов) описывается соотношением [5]:

$$I = \frac{e^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\sqrt{2m\phi}}{2\pi^2 H} \cdot U \cdot \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m\phi}}{\hbar} H\right), \quad (1)$$

где H — эффективное расстояние туннелирования, ϕ — эффективная высота прямоугольного барьера, U — напряжение между электродами, m и e — масса и заряд электрона. В реальных системах, конечно, туннельный ток не может быть описан столь простой зависимостью, в том числе потому, что реальный барьер не всегда является прямоугольным, и при анализе необходимо учитывать плотность электронных состояний электродов. Однако в большинстве реальных систем туннельному переносу отвечает именно экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния между электродами.

Взрывной интерес к новому методу и появление большого объема экспериментальных данных, полученных с атомным разрешением [6], стимулировал и активное развитие теоретических описаний процесса переноса электрона в зазоре, а также работы по моделированию топографических контрастов [7–10]. Уже в пионерских работах [11–13] было показано, что визуализируемый «топографический» контраст при атомарном разрешении отвечает профилю локальной плотности состояний (Local Density of States, LDOS) вблизи уровня Ферми. При этом некоторые адсорбированные на поверхности атомы могут выглядеть на СТМ-изображениях не как «выпуклости», а, наоборот, как «провалы», что определяется их электронным строением [13–16]. В зависимости от направления туннелирования (полярности зазора), могут быть картированы либо ближайшие к уровню Ферми заполненные уровни LDOS, либо вакантные. Поэтому, например, для монокристаллов Si(111), GaAs(110) «топографические» изображения атомарной структуры, зарегистрированные при положительном и отрицательном туннельных напряжениях, различаются [17–21]. Во многих случаях, косвенную информацию об электронном строении материала получают, анализируя различия между атомарными контрастами, полученными при различных туннельных напряжениях, без проведения спектроскопических измерений [22–25].

Важным аспектом как топографических, так и спектроскопических измерений в конфигурации туннельного микроскопа является латеральное разрешение L_{eff} , которое может быть определено как эффективная площадь поверхности образца, на которую туннелируют электроны с зонда (эффективный диаметр пучка электронов) [26]. В первом приближении (для прямоугольного барьера) [9,26]:

$$L_{eff} \simeq \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{H+r}{\kappa}}, \quad (2)$$

где r — радиус кривизны зонда, $\kappa = 1/\hbar \cdot \sqrt{2m\phi}$ — коэффициент затухания туннельного тока с расстоянием. Для типичных значений H (4–10 Å), ϕ (4,8 эВ), r (5 Å), латеральное разрешение составляет 5–7 Å. Учет реальной трехмерной структуры зазора приводит к незначительному изменению расчетных величин L_{eff} и к появлению слабовыраженного минимума при расстояниях зонд-образец около 5 Å. Предсказываемая зависимость эффективного разрешения от расстояния между зондом и образцом согласуется с экспериментальными результатами [27]. При обсуждении топографических СТМ-изображений, важным параметром, характеризующим разрешение, является минимальный размер объекта на поверхности, который может быть обнаружен этим методом. Минимальный период (a_m) синусоидальной волнистой поверхности с амплитудой c_s , который может быть диагностирован в конфигурации СТМ, может быть оценен [3, 28] как

$$a_m = L_{eff} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\ln A}} \approx \pi \sqrt{\frac{2}{\ln A}} \cdot \frac{\sqrt{r+H}}{\phi^{1/4}}, \quad (3)$$

где $A = c_s / c_d$, c_d — минимальный перепад высот, однозначно измеряемый конкретным прибором (характеризует стабильность туннельного зазора). Определяющее влияние на разрешение оказывают радиус кривизны зонда, величина туннельного зазора и высота туннельного барьера. Снижение высоты эффективного туннельного барьера, имеющее место при измерениях *ex situ* (на воздухе), должно, согласно (3) приводить к ухудшению разрешения. И действительно, лишь для очень ограниченного набора материалов удастся реализовать атомное разрешение в *ex situ* конфигурации. Аппаратные возможности (стабильность зазора) оказывает лишь незначительное влияние. Уравнение (3) справедливо для случая, когда электронная структура зонда может быть описана в рамках модели «желе» (радиус более 10 Å). Дополнительное увеличение разрешения может быть достигнуто при туннельном переносе с участием индивидуальной орбитали (например, при адсорбции на кончике зонда индивидуальной молекулы [29]). Как будет показано ниже, в таких случаях иногда удается достигнуть субатомарного разрешения (менее 1 Å) и картировать структуру орбиталей атомов образца [30].

По-видимому, не имеет смысла подробно останавливаться на разнообразных направлениях исследований с использованием метода СТМ в целом, так как объем этого материала огромен. То же касается и многочисленных методических подходов и проблем. Ниже основное внимание будет уделено методам и подходам, позволяющим получить дополнительную (не топографическую) информацию об исследуемом материале или свойствах туннельного зазора.

В конфигурации классического туннельного микроскопа ток (I), текущий через зазор, определяется двумя варьируемыми параметрами: расстоянием (H) и напряжением (U) между зондом и образцом. Таким образом, фиксируя одну из переменных и варьируя другую, можно получить, три типа туннельных спектров: вольтамперные зависимости $I(U)$, токвысотные зависимости $I(H)$ и вольтвысотные зависимости $H(U)$, каждый из которых дает ту или иную информацию о свойствах материала и туннельного зазора. По признаку локальности туннельно-спектроскопические методики можно разделить на две большие группы: методы локальной спектроскопии, предполагающие измерения в отдельных точках поверхности, и методы картирования спектроскопических откликов вдоль поверхности образца. Ко второй группе плотно примыкает небольшая группа методик, в которых именно спектроскопический отклик, а не туннельный ток, определяет работу петли обратной связи, и, следовательно, положение зонда.

1.1.1. Локальные туннельные спектры

Нужно отметить, что целью исследований Биннига и Рорера, приведших, в конце концов, к созданию метода сканирующей туннельной микроскопии, являлся поиск метода локального спектроскопического исследования материалов с высокой локальностью [3]. Именно поэтому в работах основоположников метода сформулировано большинство «идеологических» подходов к локальной спектроскопической характеристике материалов, применяемых до сих пор. Вероятность туннельного переноса определяется электронной структурой ансамбля атомов и молекул на поверхности зонда и образца (плотностью электронных состояний), причем наибольший вклад в эту величину вносят электронные уровни, расположенные вблизи уровня Ферми. В результате, изменения в электронной структуре приводят к характеристическим изменениям зависимостей туннельного тока, например, от напряжения или расстояния [4]. И именно поэтому метод локальной туннельной спектроскопии чувствителен к изменению локальной электронной структуры, а, следовательно, и к изменению химической природы материала.

Как уже было сказано, можно выделить три основных типа туннельных спектров: вольтамперные зависимости $I(U)$, токвысотные зависимости $I(H)$ и вольтвысотные зависимости $H(U)$. Остановимся на каждом из этих трех типах спектров подробнее.

1.1.1.1. Вольтамперные зависимости $I(U)$

Данный тип туннельных спектров является наиболее распространенным и поддерживается практически всеми коммерческими вариантами СТМ-устройств.

В простейшем случае, в рамках модели [5], применимой для описания процессов туннелирования в симметричной гетероструктуре металл/изолятор/металл для случая

прямоугольного потенциального барьера, туннельный ток при не слишком высоких напряжениях ($eU < \phi$) может быть записан в виде:

$$I(U) = \frac{e}{2\pi^2 \hbar H^2} \left\{ \left(\phi - \frac{eU}{2} \right) \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m}}{\hbar} \left(\phi - \frac{eU}{2} \right)^{1/2} H \right] - \left(\phi + \frac{eU}{2} \right) \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m}}{\hbar} \left(\phi + \frac{eU}{2} \right)^{1/2} H \right] \right\}. \quad (4)$$

Два слагаемых в уравнении (4) определяют количество электронов, туннелирующих в прямом и обратном направлениях. При низких напряжениях ($eU \ll \phi$) уравнение (4) сводится к (1), предсказывая омическую (линейную) зависимость тока от напряжения. При очень высоких напряжениях ($eU \gg \phi$) уровень Ферми одного из электродов опускается ниже дна зоны проводимости второго, и ток фактически обусловлен автоэмиссией электронов:

$$I(U) = \frac{2.2e^3 E_m^2}{8\pi^2 \hbar \phi} \exp \left(-\frac{8\sqrt{2m}}{2.96\hbar e F} \phi^{3/2} \right), \quad (5)$$

где $E_m = U/H$ — напряженность поля в зазоре. Практически идентичное уравнение было получено в модели Фоулера-Нордхейма для случая автоэмиссии в макроскопических системах [31].

Модель [5] используется для количественного анализа экспериментальных вольт-амперных характеристик в очень редких случаях [32], так как обычно особый интерес для исследователей представляет именно электронная структура объекта исследования, которая в [5] непосредственно не учитывается. Как правило, получаемые данные анализируются в терминах локальной плотности электронных состояний образца (LDOS) в рамках подхода, разработанного в [9, 11] на основе теории возмущений. С учетом возможности туннелирования электронов в обоих направлениях общий ток, текущий через зазор, может быть записан в рамках этой модели как

$$I(U) = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} [f_t(E_\mu) - f_s(E_\nu + eU)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (6)$$

где f_s и f_t — функции распределения Ферми для образца и зонда, соответственно (описывают заполнение электронных уровней при данной температуре), $M_{\mu\nu}$ — квантово-механический туннельный матричный элемент для переноса электрона между состояниями зонда ψ_μ и образца ψ_ν , E_μ и E_ν — энергия состояний ψ_μ и ψ_ν , соответственно, $\delta(E_\mu - E_\nu)$ — функция Дирака. Суммирование выполняется по всем невозмущенным

состояниям зонда и образца. Если спектр состояний электродов непрерывен, суммирование может быть заменено интегрированием:

$$I(U) = \frac{4\pi e}{\hbar} \int \rho_t(E) \rho_s(E + eU) [f_t(E) - f_s(E + eU)] |M_{\mu\nu}|^2 dE, \quad (7)$$

где ρ_t и ρ_s — плотности электронных состояний зонда и образца, соответственно. Из уравнения (7) очевидна связь между током в зазоре и плотностью состояний для образца и зонда. Матричный элемент $M_{\mu\nu}$ может быть описан [33]:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int dS (\psi_\mu^* \Delta \psi_\nu - \psi_\nu \Delta \psi_\mu^*), \quad (8)$$

где интегрирование выполняется по всему пространству внутри туннельного барьера. В [34–36] было получено аналогичное выражение для тока в форме

$$I(U) \propto \int_0^{eU} \rho_s(E) \rho_t(E - eU) T(E, U) dE, \quad (9)$$

где $T(E, U) = e^{-2\kappa H}$ — трансмиссионный коэффициент процесса переноса электрона между образцом и зондом, 2κ — коэффициент затухания. $\kappa = \sqrt{2m\phi / \hbar^2 + k_E^2}$, $\phi = (\varphi_t + \varphi_s) / 2 - E + eU / 2$ — эффективная высота барьера между зондом и образцом, φ_t и φ_s — работы выхода электрона материалов зонда и образца соответственно, k_E — параллельный волновой вектор для состояния с энергией E . Отметим сразу, что состояния с ненулевым k_E характеризуются меньшими значениями коэффициента затухания, поэтому туннельный ток обеспечивается, в первую очередь, состояниями, для которых $k_E \approx 0$. Как правило, плотность электронных состояний зонда можно считать постоянной. Тогда, для туннельной проводимости из (9) может быть получено следующее выражение:

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho_s(eU) \rho_t(0) T(eU, U) + \int_0^{eU} \rho_s(E) \rho_t(E - eU) \frac{dT(E, U)}{dU} dE. \quad (10)$$

Трансмиссионный коэффициент $T(E, U)$ сильно зависит как от расстояния зонд/образец, так и от туннельного напряжения. Эта зависимость в значительной степени маскирует изменения вольтамперных спектров $I(U)$ и туннельной проводимости dI/dU , связанные с изменением в структуре плотности электронных состояний. Таким образом, встает вопрос о том, как из экспериментальных данных извлечь информацию о LDOS образца $\rho_s(E)$. В [19, 36] было предложено использовать нормированную проводимость $dI/dU/(I/U)$, выражение для которой может быть записано следующим образом:

$$\frac{dI/dU}{I/U} = \frac{d \ln I}{d \ln U} \propto \frac{\rho_s(eU)\rho_t(0) + \int_0^{eU} \frac{\rho_s(E)\rho_t(E-eU)}{eT(eU,U)} \cdot \frac{dT(E,U)}{dU} dE}{\frac{1}{eU} \int_0^{eU} \rho_s(E)\rho_t(E-eU) \cdot \frac{T(E,U)}{T(eU,U)} dE}. \quad (11)$$

Так как в выражении (11) трансмиссионный коэффициент находится и в числителе, и в знаменателе, то зависимость нормированной проводимости от условий измерения должна быть выражена значительно слабее, чем для тока или проводимости. Выражение (11) может быть переписано в сокращенной форме:

$$\frac{dI/dU}{I/U} = \frac{\rho_s(eU)\rho_t(0) + A(U)}{B(U)} \quad (12)$$

где $A(U)$ и $B(U)$ — некоторые величины слабо зависящие от U . Величина $dI/dU/(I/U)$ равна 1 при $U=0$, когда заведомо применимо уравнение (1). Точность оценки профиля LDOS при положительном напряжении на образце значительно выше. В этом случае ($U>0$) $T(E,U) \leq T(eU,U)$, и максимум $T(E,U)$ наблюдается при $E=eU$, поэтому $\rho_s(eU)\rho_t(0)$, $A(U)$, $B(U)$ близки по порядку величины, и зависимость $dI/dU/(I/U)$ является нормированной «мерой» LDOS с медленно изменяющимся фоновым вкладом. Если потенциал образца отрицателен ($U<0$), то $T(E,U) \geq T(eU,U)$, и максимум $T(E,U)$ наблюдается при $E=0$, поэтому величины $A(U)$ и $B(U)$ близки, но значительно превышают $\rho_s(eU)\rho_t(0)$. Таким образом, вклад LDOS в зависимость $dI/dU/(I/U)$ снижается примерно на величину отношения $T(0,U)/T(eU,U)$, и это снижение наиболее значительно при высоких напряжениях и больших расстояниях между зондом и образцом. Все это указывает на то, что мониторинг вакантных поверхностных состояний вблизи уровня Ферми с помощью метода туннельной спектроскопии может быть выполнен с большей точностью, чем для заполненных.

Экспериментальная проверка для поверхностей Si(111), Au(111) в вакууме [19, 36, 37] и теоретические расчеты [21] подтвердили слабую зависимость нормированной проводимости от расстояния зонд/образец и от напряжения на зазоре, и показали, что получаемая зависимость является удовлетворительной аппроксимацией локальной плотности поверхностных электронных состояний образца.

Сходную с (9) форму имеет и уравнение для туннельного тока, записанное для полупроводникового образца в [38, 39] в рамках подхода, позволяющего моделировать зонд с конечной кривизной острия:

$$I(U) = \frac{eA}{2\pi^2 h} \int dE [f_s(E) - f_t(E+eU)] \int d^2 k_{\parallel} T(E_{\perp}) \quad (13)$$

где $A=\pi r^2$ — площадь эффективного сечения зонда, k_{\parallel} - волновой вектор, параллельный поверхности образца, E_{\perp} — компонента энергии волнового вектора, направленная по нормали к поверхности, $T(E_{\perp})$ — трансмиссионный коэффициент. Интегрирование выполняется по всем энергиям, для которых плотности электронных состояний зонда и образца не равны нулю.

С технической точки зрения прямое дифференцирование экспериментальных зависимостей $I(U)$, как правило, не приводит к получению удовлетворительных результатов из-за высокого уровня шумов полученной дифференциальной зависимости. Поэтому обычно проводится прямое измерение величины dI/dU с использованием синхронного усилителя (lock-in amplifier) путем синусоидальной модуляции напряжения на зазоре с частотой в несколько кГц. Следует сразу оговориться, что далеко не каждый серийно выпускаемый микроскоп поддерживает такие режимы измерения. В области малых токов (отвечающих малым туннельным напряжениям) аппаратный шум канала измерения приводит к появлению на экспериментальных $dI/dU/(I/U)$ -зависимостях значительных осцилляций. Для подавления этого нежелательного эффекта в [40] было предложено использовать для нормировки величину $\sqrt{(I/U)^2 + c^2}$, где c — небольшая константа, определяющаяся уровнем шума конкретного микроскопа.

При исследовании полупроводниковых материалов необходимо принимать во внимание и возможность локального искривления энергетических зон в полупроводнике под действием поля зонда. В некоторых случаях высокая концентрация поверхностных состояний экранирует объем образца от внешнего поля, и туннельный ток определяется исключительно электронной структурой этих поверхностных состояний. Именно по этой причине при исследовании электронной структуры чистой поверхности Si(111) [36] форма вольтамперных характеристик не зависела от типа проводимости в объеме материала. Во многих других случаях [41–43] эффективность экранирования недостаточна, под действием поля происходит искривление энергетических зон в полупроводнике, и формируется барьер Шоттки. В этом случае регистрируются асимметричные «диодные» вольтамперные характеристики с более высокой проводимостью при отрицательных потенциалах образца для n -полупроводников и при положительных — для полупроводников p -типа. В этом случае величина нормированной проводимости $dI/dU/(I/U)$ не несет информации о структуре LDOS [44], а различия в типе и концентрации носителей заряда вдоль поверхности могут приводить к появлению существенного «ложного» перепада высот на топографических изображениях [45–47].

Закономерности туннелирования в этом случае в первом приближении могут быть описаны в рамках модели [48], предложенной для гетероструктуры металл/ изолятор/полупроводник (MIS):

$$I(U) = \frac{4\pi m_t e k^2}{h^3} T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_b}{kT}\right) \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m\phi}}{\hbar} H\right) \exp\left(\frac{eU}{\eta_d kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{eU}{kT}\right)\right], \quad (14)$$

где η_d — фактор идеальности туннельного диода, m_t — эффективная масса электрона в полупроводнике, ϕ_b — высота барьера Шоттки при нулевом напряжении. В общем случае параметр η_d зависит от напряжения в зазоре. При отсутствии поверхностных состояний у полупроводника можно записать [48]:

$$\eta_d = 1 + \frac{H\varepsilon_s}{W\varepsilon_i}, \quad (15)$$

где ε_s , ε_i — статические диэлектрические проницаемости полупроводника и диэлектрика, W — толщина обедненного (запирающего) слоя:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{eN_D} U_D}. \quad (16)$$

В (16) N_D — число носителей заряда в полупроводнике, U_D — поверхностный потенциал полупроводника, зависящий от общего напряжения в зазоре. Прямой количественный анализ экспериментальных вольтамперных зависимостей в рамках уравнений (14)-(16) невозможен. В [41, 42] было предложено использовать упрощенные зависимости в виде:

$$I(U) = I_s \left[\exp\left(\frac{e(U_{D0} - U_D)}{kT}\right) - 1 \right], \quad (17)$$

$$U_D = U_{D0} \left\{ \left[(c+1)^2 - \frac{U}{U_{D0}} \right]^{1/2} - c \right\}^2, \quad (18)$$

$$c = \frac{\varepsilon_s H}{W_0}, \quad (19)$$

где U_{D0} и W_0 — поверхностный потенциал полупроводника и толщина обедненной зоны при нулевом напряжении $U_{D0} = U_D(U=0)$, $W_0 = W(U=0)$. Величина W_0 в первом приближении может быть оценена по уравнению [49]:

$$W_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s kT}{e^2 N_D}}. \quad (20)$$

Варьируемыми параметрами при численной аппроксимации вольтамперных кривых являются I_s , c и U_{D0} (контролируют сдвиг, общий наклон и кривизну зависимости в полулогарифмических координатах). Единичный член в уравнениях (14) и (17) вносит существенный вклад лишь при низких напряжениях ($eU < 3kT$) и отвечает переносу электронов во встречном направлении; например для полупроводника n -типа это перенос электронов с металла на полупроводник. При наличии информации о параметрах полупроводника из величины c может быть оценено расстояние между зондом и образцом. Оценки расстояний, выполненные предложенным методом в [41] для окисленных образцов Si(111) в вакууме находятся в хорошем согласии с независимыми данными других методов [19, 50].

Существенным отличием MIS структуры от классического диода Шоттки (металл/полупроводник) является возможность (при достаточной толщине зазора) формирования в полупроводнике инвертированной области, обеспечивающей протекание существенного тока [51]. На рис. 2 представлены экспериментальные вольтамперные характеристики гетероструктуры металл/изолятор/полупроводник с различной толщиной барьерного слоя [51]. При малых толщинах изолятора (рис. 2а) наблюдается поведение, типичное для классического диода Шоттки, однако при увеличении толщины барьера в системе появляется существенный обратный ток (рис. 2в). При сопоставлении теории проводимости MIS гетероструктур с данными измерений в конфигурации туннельного микроскопа необходимо, кроме того, учитывать, что протекание туннельного тока затрудняет формирование инвертированного слоя в полупроводнике и тем самым усиливает асимметрию вольтамперных кривых [44]. Наиболее существенные различия наблюдаются при низкой скорости образования носителей в полупроводнике. Дополнительная информация о полупроводниковых свойствах материала может быть получена при сравнительном анализе вольтамперных характеристик, зарегистрированных в темноте и при облучении светом с энергией, превышающей размер запрещенной зоны полупроводника [44].

При исследовании полупроводниковых материалов, особенно с низкой концентрацией носителей, размер зоны обеднения в поверхностном слое (20) значительно возрастает: если для Si(111) он обычно не превышает 5 Å, то, например, для некоторых оксидов (ZnO, TiO₂) может составлять 15-200 Å, приводя к существенному снижению топографического разрешения и ухудшению локальности спектроскопических измерений [49]. Измеряемые туннельные спектры в этом случае, отвечают усредненным свойствам материала в объеме обедненной зоны.

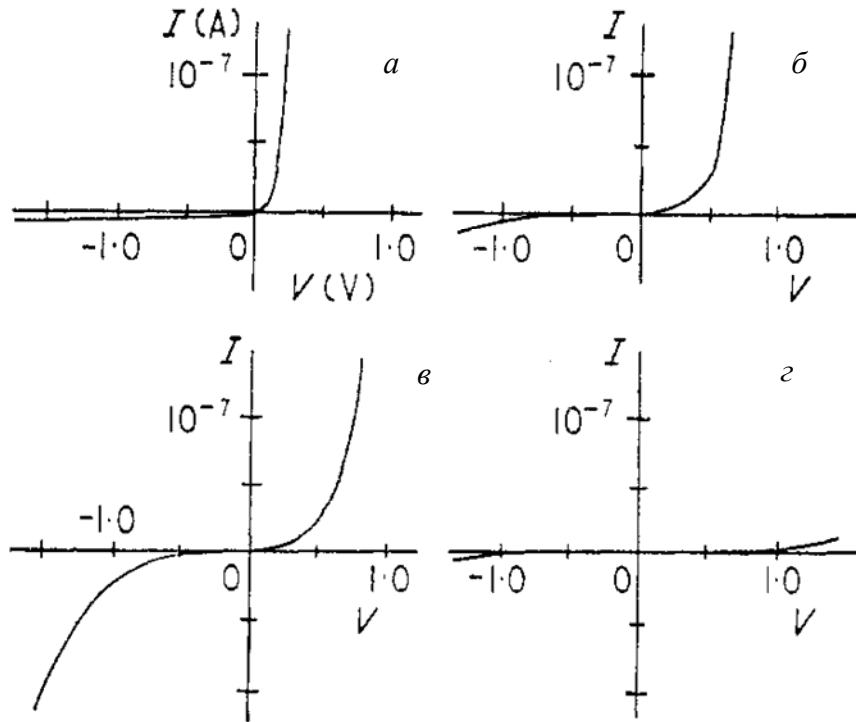


Рис. 2. Вольтамперные характеристики гетероструктуры $n\text{-Si/SiO}_2/\text{Au}$ с толщиной барьерного слоя 10 Å (а), 30 Å (б), 35 Å (в), 45 Å (г) [51]. Положительный ток отвечает прямому включению диода.

Теоретические модели туннельного переноса в конфигурации высоковакуумного СТМ предполагают, что все напряжение падает в туннельном зазоре, однако для полупроводников с низкой проводимостью это не так. Значительное падение напряжения в объеме материала вблизи области туннелирования (сопротивление растекания, spreading resistance) является одним из определяющих факторов, приводящих к «втыканию» зонда туннельного микроскопа при низких напряжениях на зазоре [52]. Величина падения напряжения в объеме полупроводника определяется концентрацией и подвижностью носителей заряда в материале. Поскольку подвижность дырок (μ_h) обычно существенно ниже, чем подвижность электронов (μ_e), при отрицательном потенциале на игле, когда в туннельном переносе электрона участвуют только дырки, сопротивление растекания в несколько раз больше, чем при положительном потенциале иглы — на фактор $b = \mu_e / \mu_h$. Для полупроводника с собственной проводимостью были получены следующие выражения, связывающие падение потенциала в объеме материала (U_{sp}) и ток:

$$E_{\text{тип}} > 0: I = \frac{2b}{b+1} e(n_i \mu_e + p_i \mu_h) U_{sp}, \quad E_{\text{тип}} < 0: I = \frac{2}{b+1} e(n_i \mu_e + p_i \mu_h) U_{sp}, \quad (21)$$

где n_i и p_i — концентрации носителей (электронов и дырок, соответственно). В случае полупроводника с примесной проводимостью выражения еще более упрощаются:

$$E_{\text{tip}} > 0: \quad p_0 \gg n_0, \quad I = be p_0 \mu_h U_{sp}, \quad p_0 \ll n_0, \quad I = en_0 \mu_e U_{sp}; \quad (22)$$

$$E_{\text{tip}} < 0: \quad p_0 \gg n_0, \quad I = ep_0 \mu_h U_{sp}, \quad p_0 \ll n_0, \quad I = \frac{1}{b} en_0 \mu_e U_{sp}. \quad (23)$$

При больших напряжениях (превышающих работу выхода для обоих электродов) ток протекает в режиме автоэмиссии электронов. В этих условиях в зазоре могут возникать резонансные явления, связанные с формированием в зазоре стоячих электронных волн [53]. Положение резонансных максимумов приближенно может быть оценено [26, 54, 55] как

$$eU_m = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{3\pi E_m}{2(m + 0.75)} \right)^{2/3}, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (24)$$

Экспериментально существование осцилляций при больших напряжениях наблюдали как на обычных и дифференциальных вольтамперных спектрах [19, 50, 56], так и на вольтвысотных спектрах [1, 50, 56] (см. ниже) в конфигурации СТМ. Положение резонансных максимумов зависит от структуры зазора и наличия в нем адсорбированных молекул, поэтому вольтамперные спектры в области автоэмиссии могут быть использованы для изучения свойств молекул (в частности, их колебательных степеней свободы) [57–60].

Наибольшее применение метод измерения туннельных вольтамперных характеристик находит в физике твердого тела как источник информации о локальном электронном строении металлов [37, 61–63], оксидов (в том числе диэлектриков) [64–68], сверхпроводников [69–73] и, конечно же, полупроводников и гетероструктур на их основе [36, 40, 74–97]. Как правило, рассмотрение экспериментальных данных проводится в рамках анализа зависимости нормированной проводимости $dI/dU/(I/U)$ от туннельного напряжения с привлечением данных квантово-химического моделирования электронной структуры материала и результатов других экспериментальных методов. Кроме того, этот вариант туннельной спектроскопии впервые позволил непосредственно визуализировать и изучить электронную структуру межзеренных границ в керамических материалах [49, 99]. Как правило, непосредственно в области межзеренной границы (область С на рис. 3) вследствие сегрегации примесей и дефектов наблюдается более высокая проводимость, чем в объеме материала. С другой стороны, возникающая по границам зерна зона обеднения (двойной барьер Шоттки) должна характеризоваться более низкой проводимостью (область В на рис. 3). Эти предположения были экспериментально проверены для Si, SrTiO₃ [49], ZnO [99]. Толщина обедненной зоны по гра-

ницам кристаллитов в поликристаллической керамике составляет от 20 до 160 Å, в зависимости от природы материала и условий приготовления образцов. Точность определения толщины этой зоны не очень высока, так как зона обеднения, индуцированная полем зонда, имеет близкие размеры; тем не менее, полученные результаты хорошо согласуются с модельными представлениями о строении керамических материалов.

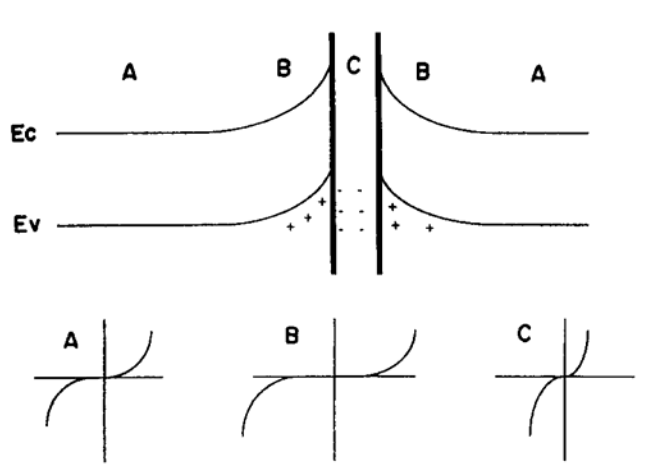


Рис. 3. Схематическое изображение строения двойного барьера Шоттки на межзеренной границе керамического материала и ожидаемая форма вольтамперных характеристик в различных областях [49].

В связи с задачами химической физики, химической и электрохимической кинетики, наиболее существенна возможность использования туннельной спектроскопии для изучения электронного строения и редокс-превращений ионов и молекул на поверхности и в конденсированных средах. Уже в ранней работе [37] было показано, что наличие на поверхности образца (или иглы) адсорбированных молекул приводит к резкому изменению формы туннельных спектров и к исчезновению вклада от металлического образца. Если при изменении туннельного напряжения, энергия уровня Ферми зонда совпадает с энергией дискретного уровня находящейся в зазоре молекулы (рис. 4а), становится возможным резонансное туннелирование (orbital mediated tunneling, ОМТ) с участием соответствующей орбитали молекулы (как правило, π -орбитали). Таким образом, открывается новый канал туннелирования и резко растет туннельная проводимость зазора [100]. На вольтамперных зависимостях при этих туннельных напряжениях наблюдается резкий рост тока, а на дифференциальных кривых — максимум (рис.4б). Рост туннельной проводимости приводит также и к закономерному увеличению перепада высот, отвечающего экспериментальной толщине монослоя адсорбата, на топографических изображениях, регистрируемых в условиях резонансного переноса электрона [101]. Первоначально явление ОМТ было обнаружено при исследовании туннельных гетероструктур металл/изолятор/адсорбат/металл [100, 102, 103], однако локальные измерения в конфигурации туннельного микроскопа оказались более инфор-

мативными [32, 104–108]. Наиболее изучены процессы такого рода для различных металл-замещенных порфиринов и фталоцианинов, полиароматических углеводородов. Следует подчеркнуть, что в ходе окислительно-восстановительных превращений на электроде в электрохимической ячейке также происходит туннельный перенос электрона с(на) те же орбитали адсорбированной молекулы, поэтому закономерной является корреляция между положением резонансных максимумов и окислительно-восстановительными потенциалами соответствующих редокс-систем в растворе [100]. Тем не менее, в связи с различием систем отсчета туннельного напряжения в конфигурации вакуумного туннельного микроскопа и потенциала в электрохимической конфигурации прямое сопоставление этих величин затруднено. В работах [100, 105] принимали, что электродный потенциал, измеренный относительно насыщенного каломельного электрода сдвинут на 4.7 В от потенциала в вакууме, при этом удалось достичь хорошего согласия данных в обеих конфигурациях и результатов квантово-химического моделирования молекул. Однако значительно больший интерес представляет изучение явлений резонансного туннелирования непосредственно в конфигурации электрохимического туннельного микроскопа (см. ниже).

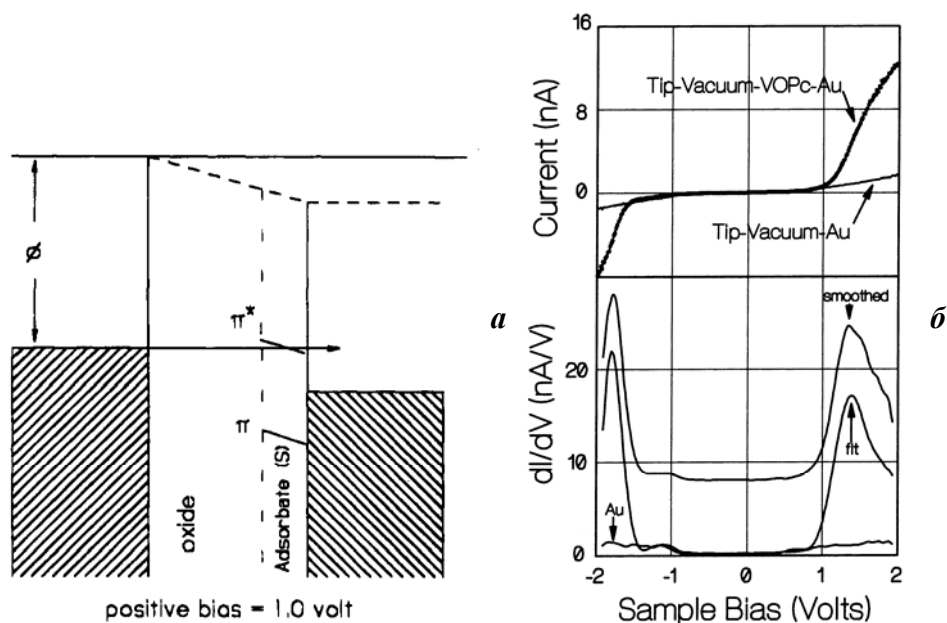


Рис. 4. Схематическое представление туннельного барьера в условиях резонансного туннелирования через молекулярную орбиталь (а) [100]. Экспериментальные вольтамперные кривые и кривые дифференциальной проводимости для монослоя ванилфталоцианина, зарегистрированные в конфигурации туннельного микроскопа (б) [101].

Попутно отметим, что молекулярные адсорбционные слои порфиринов и фталоцианинов позволяют получать топографические СТМ-изображения с субмолекулярным разрешением. На этих примерах четко прослеживается чувствительность метода туннельной микроскопии к электронному строению конкретных молекул. Так, при переходе от кобальт-замещенного фталоцианина к медь-замещенному изменяется структура

d-орбиталей центрального атома, поэтому в центре молекулы вместо выпуклости (частично заполненная d_{z^2} -орбиталь) детектируется углубление (полностью заполненная d_{z^2} -орбиталь) (рис. 5), а строение изоиндольных циклов лиганда практически не изменяется.

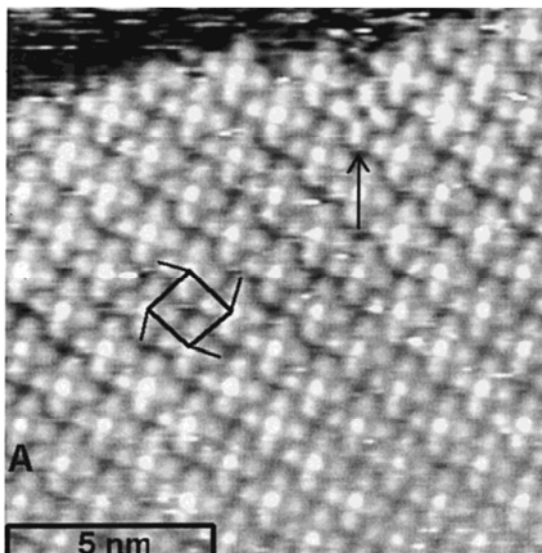


Рис. 5. СТМ-изображения адсорбционного слоя кобальт-замещенного фталоцианина с включением молекул медь-замещенного фталоцианина (показана стрелкой), полученные с субмолекулярным разрешением [101].

Очень часто туннелирование с участием дискретных уровней адсорбированной молекулы [109–116] (а иногда и атома примеси в полупроводнике [76]) приводит к появлению на вольтамперной характеристике максимумов тока (рис. 6) и областей с отрицательным дифференциальным сопротивлением (negative differential resistance, NDR). В ситуации, изображенной на рис. 4а, возникновение NDR невозможно: для появления максимума тока в системе должно быть два компонента с неравномерным распределением электронной плотности [109, 115], тогда в ходе изменения напряжения на зазоре при совпадении положения максимумов электронной плотности наблюдается резкий рост тока, который затем снижается. Как правило, в качестве компонентов с дискретной электронной плотностью выступают адсорбированная молекула и острие зонда. Возникновение неравномерного LDOS на зонде может быть вызвано адсорбцией молекул на острие [113], однако и непосредственно металлический кластер из небольшого количества атомов металла на острие высококачественного зонда также обладает дискретным спектром [109], и обеспечивает появление NDR на вольтамперных кривых. Как и в случае ОМТ, положение максимумов тока в случае NDR характеризует энергию акцепторных или донорных орбиталей молекулы и коррелируют (с точностью до эффектов среды) с характеристическими потенциалами ее редокс-превращений на электрохимической межфазной границе [110].

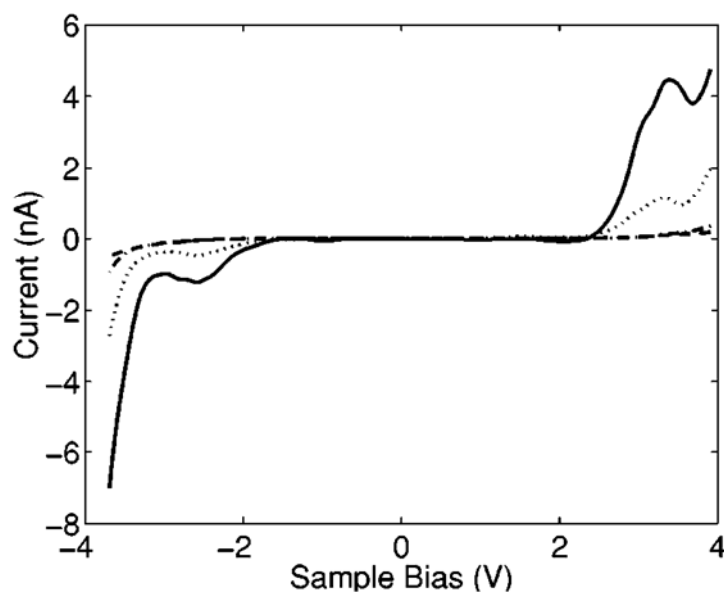


Рис. 6. Экспериментальные вольтамперные характеристики туннельного зазора, содержащего адсорбированные молекулы 4-пара-терфенилтиола, измеренные при различных расстояниях зонд-образец [109].

К направлению «молекулярной» туннельной спектроскопии непосредственно примыкает и использование вольтамперных характеристик для изучения наночастиц (в том числе и квантовых точек), закрепленных на поверхности образца. Если наночастица не имеет прямого электрического контакта с подложкой, оказывается возможным формирование двойного туннельного зазора (металл/изолятор/наночастица/изолятор/металл) (рис. 7а). Свойства зазора в первом приближении могут быть описаны эквивалентной схемой (рис. 7а), состоящей из двух резисторов (R_1 , R_2) и конденсаторов (C_1 , C_2) отражающих сопротивление и емкость каждого туннельного промежутка. В качестве изоляторов в таком двойном зазоре могут выступать как слой оксида [117–119], так и самоорганизующиеся молекулярные слои (чаще всего используются монослои, образуемые дитиолами) [120–123], причем в некоторых случаях эти слои локализуются на поверхности наночастицы, а не на поверхности подложки [124, 125]. В качестве центрального электрода могут выступать и отдельные молекулы с выраженным электронным сопряжением, такие как фуллерен [113, 126] или протеины [127]. Если туннельный зазор имеет низкую емкость ($C_1 + C_2$), и энергия его заряжения $e^2 / 2(C_1 + C_2) \gg kT$, то при малых напряжениях, вероятность туннелирования значительно снижается, и возникает кулоновская блокада (Coulomb blockade). Кроме того, в случае асимметричного строения зазора (рис. 7а, $R_2 \gg R_1$) дискретность заряда центральной наночастицы (кратного заряду электрона) приводит к ступенчатому изменению вероятности туннельного переноса; следовательно, вольтамперная характеристика зазора также оказывается ступенчатой (Coulomb staircase) с шагом $\Delta V \approx e / \max(C_1, C_2)$ [128–130] (рис. 7б).

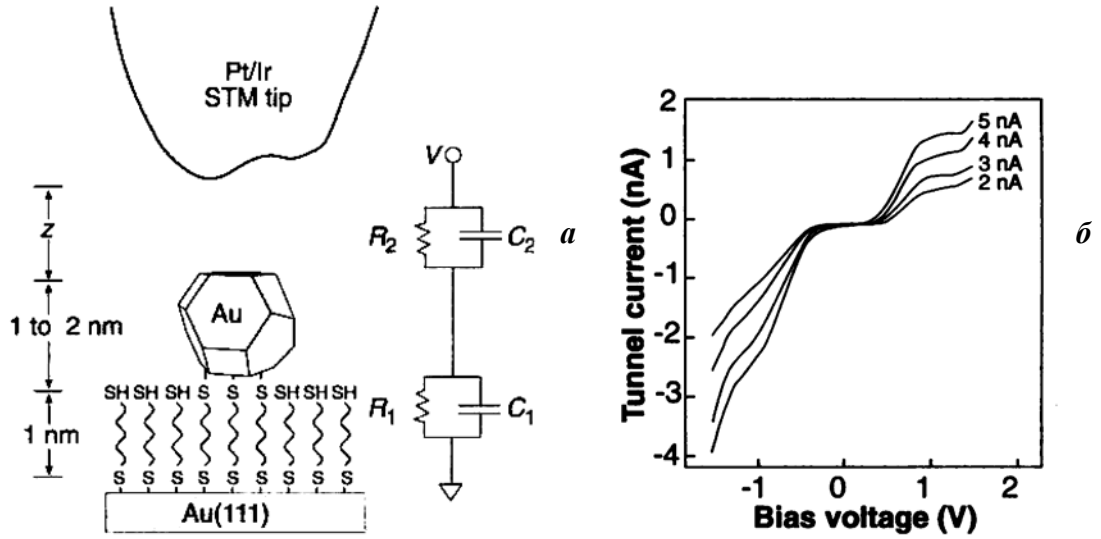


Рис. 7. Схематическое изображение наночастицы золота, закрепленной на поверхности самоорганизующегося монослоя ксиландитиола, и эквивалентная схема туннельного зазора (а) [120]. Вольтамперные характеристики, зарегистрированные над частицей золота диаметром 1.8 нм при комнатной температуре и различных сопротивлениях туннельного зазора (б) [120].

Теоретические подходы к интерпретации формы таких вольтамперных зависимостей были развиты в [129–131]. Для предельного случая $R_2 \gg R_1$ (реализующегося в конфигурации туннельного микроскопа) и $T = 0$, заряд центральной частицы и количество избыточных электронов на ней (n_0) определяется соотношением

$$\frac{-C_2 U + Q_0 - e/2}{e} \leq n_0 \leq \frac{-C_2 U + Q_0 + e/2}{e}, \quad (25)$$

где Q_0 — избыточный дробный заряд на ней $|Q_0| \leq e/2$, возникающий в случае использования в системе различных металлов, $Q_0 = (C_1 \Delta\phi_1 - C_2 \Delta\phi_2) \bmod e$, $\Delta\phi_1$, $\Delta\phi_2$ — контактная разность потенциалов для соответствующих пар металлов. Кулоновская блокада $I(U)=0$ наблюдается в интервале напряжений

$$\frac{-e/2 + n_0 e - Q_0}{C_1} \leq U \leq \frac{e/2 + n_0 e - Q_0}{C_1}. \quad (26)$$

Вне этих пределов ток определяется уравнением:

$$I(U) = \frac{1}{R_2(C_1 + C_2)} \left(-(n_0 e - Q_0) + C_1 U - \frac{e}{2} \cdot \text{sign}(U) \right). \quad (27)$$

Таким образом, разность положительного и отрицательного напряжений первой ступени на вольтамперной кривой равна e/C_2 , а их сумма $2Q_0/C_2$. Общий наклон ступенчатой зависимости равен $dI/dU = 1/R_2 \approx 1/(R_1 + R_2)$, а наклоны всех ступеней $C_1/R_2(C_1 + C_2)$. При анализе экспериментальных кривых, на которых отсутствуют выра-

женные ступени, обычно проводят асимптоты на возрастающих участках при положительном и отрицательном напряжениях: расстояние между точками их пересечения с осью абсцисс составляет $e/(C_1+C_2)$ [117]. Уменьшение отношения R_2/R_1 (уменьшение сопротивления туннельного зазора) приводит к размыванию ступеней. К размыванию на величину kT/e также приводит и рост температуры, который одновременно ужесточает требования к величинам емкостей зазоров. Именно поэтому, как правило, явление кулоновской блокады изучается при низких температурах [122, 124, 125]; тем не менее, для различных наночастиц или крупных молекул удается наблюдать его и при комнатной температуре [113, 119–121]. Типичные значения величин емкости туннельного зазора для наночастиц размером 1–3 нм, иммобилизованных на поверхности образца с помощью самоорганизующихся монослоев, составляют 0,01–0,5 аФ, что позволяет наблюдать явление кулоновской блокады при комнатной температуре (пороговое значение емкости, для которого выполняется неравенство $e^2/2C > kT$ при 300К, составляет около 3 аФ).

Туннельно-спектроскопические измерения позволяют количественно анализировать электронную структуру наночастиц полупроводниковых материалов или молекул, у которых энергетические уровни дискретны [122, 123, 126, 132]. Анализ вольтамперных кривых в условиях развития кулоновской блокады позволяет определить и величину сопротивления R_1 , и, тем самым, открывает путь к изучению закономерностей молекулярного туннелирования, определения проводимости отдельных молекул и ее зависимости от строения, длины углеводородной цепи и т.д. [120, 121, 124]. Кроме того, явление кулоновской блокады удается наблюдать и в электрохимических условиях [125, 133–136]. Таким образом, даже изучение процессов туннелирования в конфигурации вакуумного или низкотемпературного туннельного микроскопа позволяет лучше понять закономерности переноса электрона в электрохимических системах. Значительно более информативным является *in situ* сканирующей туннельной микроскопии, который будет кратко рассмотрен ниже в разделе 1.2.

1.1.1.2. Токвысотные зависимости $I(H)$

Из упомянутых выше теоретических соотношений для простейших моделей туннелирования (ур-е (1)) очевидно, что зависимость туннельного тока от расстояния между зондом и образцом в первом приближении имеет экспоненциальный характер, и ее наклон в полулогарифмических координатах определяет эффективную высоту туннельного барьера. При использовании более точных моделей туннельного переноса (9) экспоненциальный характер зависимости сохраняется. Следует подчеркнуть, что имен-

но экспоненциальная форма зависимости тока от расстояния и величина туннельного барьера более 3 эВ рассматривались как подтверждение истинно туннельного механизма переноса в первом туннельном микроскопе [4,137]. Форма токвысотной зависимости определяется строением туннельного зазора в целом, в том числе природой и строением как зонда, так и образца. Лишь в самом грубом приближении для системы металл/вакуум/металл можно принять, что высота барьера определяется исключительно работами выхода электрона из материалов зонда и образца: $\phi = (\varphi_t + \varphi_s) / 2$ [137]. При анализе экспериментальных зависимостей обычно принимают [11, 137–139]:

$$G = \frac{I}{U} \propto \exp(-1.025\sqrt{\phi H}) \text{ или } \phi = \left(\frac{1}{1.025} \frac{d \ln G}{dH} \right)^2 = \left(\frac{1}{1.025} \left(\frac{d \ln I}{dH} \right)_{U=\text{const}} \right)^2, \quad (28)$$

где G — туннельная проводимость, ϕ — эффективная высота барьера, выраженная в эВ, H — расстояние между электродами в Å. Данное выражение получено в предположении о туннелировании через прямоугольный барьер (без учета сил зеркального изображения заряда) в условиях $eU \ll \phi$, поэтому корректные измерения возможны лишь при низких значениях U , при которых сохраняется омическая зависимость тока от напряжения. Анализ, выполненный в [27, 140, 141], показал, что учет изменения формы барьера силами зеркального изображения привносит искажения второго порядка малости (для не очень малых расстояний между зондом и образцом), то есть этот эффект не должен приводить к существенному искажению экспериментально определяемой величины барьера.

В реальных системах корректное измерение ϕ сопряжено с целым рядом трудностей. Во-первых, наличие различного рода загрязнителей в туннельном зазоре (на поверхности зонда или образца) может приводить к сильному снижению экспериментально определяемой величины барьера [137, 142], не только из-за изменения условий туннельного переноса, но и вследствие механического «демпфирования» туннельного зазора [143, 144]. Аналогичное искажающее воздействие примесей (вплоть до появления кулоновской блокады в конфигурации с формально одиночным туннельным зазором) наблюдается и в случае вольтамперных зависимостей [142]. С другой стороны, при уменьшении расстояния зонд-образец происходит резкое увеличение туннельного тока, и реальное туннельное напряжение начинает уменьшаться из-за конечного выходного сопротивления электроники микроскопа. Как было показано в [138], это может приводить к кажущемуся снижению измеряемой величины барьера при малых (менее 6 Å) расстояниях. Реальные оценки высоты туннельного барьера в вакууме для металлических поверхностей, выполненные разными исследователями (см. [145, 146] и ссыл-

ки в них), составляют от десятых долей эВ до вполне ожидаемых 3-5 эВ. При корректной организации измерений работа выхода, определяемая этим методом для металлических монокристаллических образцов, линейно уменьшается с увеличением напряжения в туннельном зазоре (с наклоном около 0.2 эВ/В) и практически не зависит от туннельного тока при постоянном напряжении (от расстояния зонд/образец) [147–151]. На качественном уровне данный метод демонстрирует высокую локальность и высокую чувствительность к различиям в локальных свойствах поверхности. Например, в [145] было показано, что на реконструированной поверхности золота Au(111) эффективные работы выхода на приподнятых и углубленных участках поверхности существенно отличаются. Оценки относительного изменения работы выхода электрона при модифицировании поверхности также значительно лучше согласуются с данными независимых измерений [152].

Как уже указывалось ранее, в полупроводниковых материалах под действием электрического поля зонда происходит искривление энергетических зон, и общее напряжение перераспределяется между вакуумным зазором и объемом полупроводника. В рамках модели термоионной эмиссии для гетероструктуры металл/изолятор/полупроводник можно записать [48, 153]:

$$I(U) = \frac{4\pi m_t e k^2}{\hbar^3} T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_b}{kT}\right) \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m\phi_t}}{\hbar} H\right) \cdot \exp\left(-\frac{e(U_D(H,U)-U)}{kT}\right) \left[\exp\left(-\frac{eU}{kT}\right) - 1\right]. \quad (29)$$

Тогда

$$\frac{d \ln I}{dH} = -A\sqrt{\phi_t} - \frac{e}{kT} \frac{dU_D(H,U)}{dH}, \quad (30)$$

где $A = 4\sqrt{2m}/\hbar = 1.025$. Так как с увеличением расстояния между образцом и зондом происходит снижение поверхностного потенциала, слагаемые в (30) имеют разные знаки, что и приводит к снижению формально определяемой по уравнению (28) высоты туннельного барьера с уменьшением зазора [153]. Изучение этого явления, как правило, проводят с помощью оптической модуляции туннельного зазора, так как генерация дополнительных носителей под действием света позволяет снизить (а при достаточной интенсивности и полностью исключить) искажения энергетических зон полупроводника под действием электрического поля [154–157].

Другим направлением использования токвысотных зависимостей является создание в СТМ конфигурации точечного контакта с образцом при приближении к поверх-

ности и изучение закономерностей протекания тока в этих условиях [158]. При образовании наноконтакта происходит квантование проводимости с фундаментальной дискретностью $G_0=2e^2/h$ [159, 160], что приводит к появлению на токвысотных зависимостях выраженных ступеней (рис. 8). Анализ гистограммы распределения тока ступеней позволяет определить экспериментально как дискретность квантования, так и количество квантовых каналов проводимости в каждом случае. Аналогичный подход реализуется для изучения молекулярной проводимости (как правило, при измерениях в *in situ* конфигурации, см. ниже) в условиях, когда возможно образование ограниченного количества молекулярных контактов между зондом и образцом [161]. Также образование точечного контакта используется при изучении проводимости наноструктур и закономерностей растекания заряда (роли поверхностных состояний) в гетерогенных системах [162]. Кроме того, на периодическом образовании контакта зонд-образец основан один из методов «механического» наноструктурирования поверхности [158].

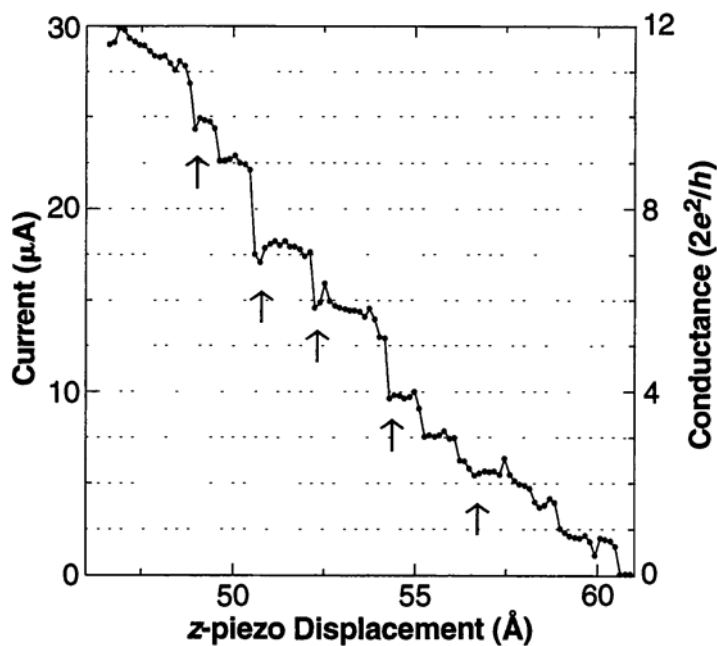


Рис. 8. Зависимость тока, текущего через золотую нанопроволоку длиной около 50 Å, и проводимости по мере ее растяжения. Пунктиром показаны фундаментальные проводимости [160].

1.1.1.3. Вольтвысотные зависимости $H(U)$

В отличие от измерений более стандартных туннельных спектров, для регистрации зависимости $H(U)$ не требуется размыкания петли обратной связи микроскопа. В связи с простотой реализации это был, возможно, первый тип туннельных спектров, полученных в конфигурации туннельного микроскопа [1], но в дальнейшем большого распространения не получил. Как правило, использование спектров такого типа носит вспомогательный характер: по ним оценивают изменение расстояния между зондом и

образцом при измерении серии спектров других типов (например, при различных напряжениях) [19, 36, 56].

Как отмечено выше, при больших напряжениях (в условиях автоэлектронной эмиссии) на $H(U)$ зависимостях могут возникать осцилляции, связанные с резонансными явлениями в зазоре (рис. 9) [19, 36, 50, 163]. Аналогичные резонансные явления могут быть выявлены с помощью вольтвысотной спектроскопии и в тонких пленках металла на полупроводниковой подложке [164]. Положение перегибов (см. уравнение (24)) и общая форма кривой могут быть использованы для расчета абсолютного расстояния между зондом и образцом, а также площади туннельного электронного пучка (путем сопоставления расчетной плотности тока в зазоре и экспериментального туннельного тока) [36, 50]. Ступени, вызванные осцилляциями туннельной проводимости, накладываются на общую линейную зависимость ($U/H=\text{const}$), соответствующую уравнению (5) [5]. Поэтому даже в отсутствие выраженных осцилляций линейная зависимость $H(U)$ при больших напряжениях позволяет оценить абсолютное расстояние между зондом и образцом [165] (рис. 10). Оценки, выполненные этим методом в [36, 50] для ширины туннельного зазора, дали близкие значения 7–8 Å (для туннельного напряжения 1 В и тока 1 нА), что хорошо согласуется с величинами, полученными независимыми методами.

Данный тип спектров, наряду с $I(H)$ может быть использован и для оценки величины эффективного барьера [3, 166, 167]. Для туннелирования через прямоугольный барьер в условиях $eU \ll \phi$ можно записать [140]:

$$I \propto U \cdot \exp\left(\frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} H\right), \quad (31)$$

$$\left(\frac{d \ln U}{dH}\right)_{I=\text{const}} = 2 \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}. \quad (32)$$

Однако в отличие от случая токвысотных зависимостей ($U=\text{const}$), учет искажения формы барьера из-за существования сил зеркального изображения предсказывает значительное занижение экспериментально определяемой этим методом высоты эффективного барьера [140], причем искажения усиливаются с ростом туннельного тока. Лишь для узкого участка с омической зависимостью туннельного тока от напряжения ($eU \ll \phi$) [141]:

$$\left(\frac{d \ln U}{dH}\right)_{I=\text{const}} \cdot \left[\left(\frac{d \ln I}{dH}\right)_{U=\text{const}}\right]^{-1} = -\frac{I/U}{dI/dU} = -1, \quad (33)$$

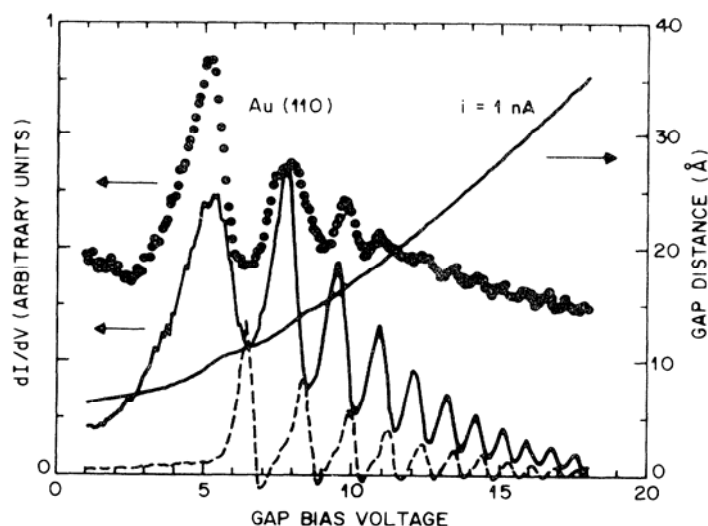


Рис. 9. Осцилляции на кривой дифференциальной проводимости (точки) и ступенчатая вольтвысотная зависимость, зарегистрированные на образце Au(110). Сплошная и пунктирные кривые — модельные зависимости проницаемости барьера, полученные с учетом (сплошная кривая) и без учета (пунктир) потенциала зеркального изображения [50].

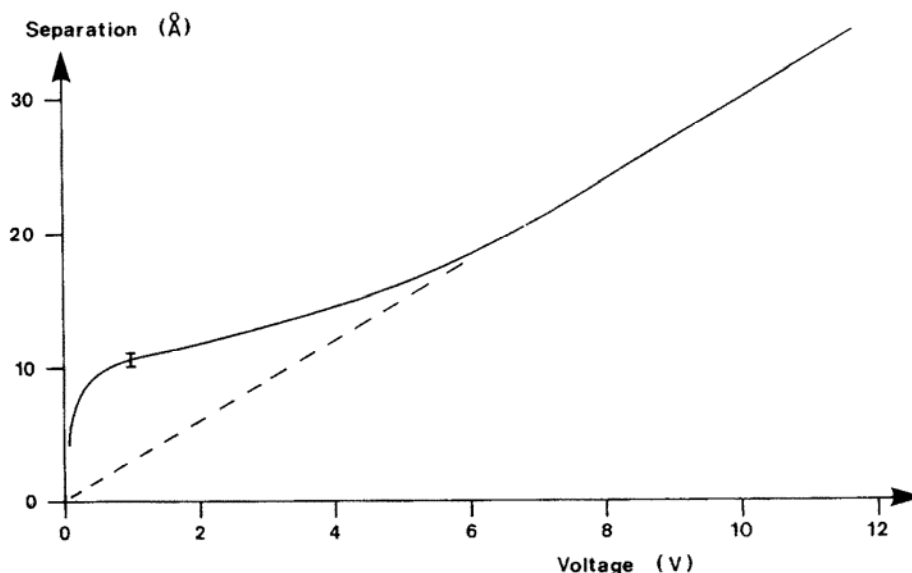


Рис. 10. Экспериментальная вольтвысотная зависимость, полученная на образце Pt(110) (туннельный ток 3.5 нА), и экстраполяция, позволяющая определить абсолютное значение расстояния между зондом и образцом [165].

и два метода определения высоты барьера должны приводить к идентичным результатам. Сравнительные оценки высоты туннельного барьера, выполненные различными методами [145], показали, что в случае вольтвысотных зависимостей действительно наблюдается существенное занижение. Анализ, проведенный в [166], показал, что увеличение перепада высот на вольтвысотных зависимостях (отвечающее снижению эффективной высоты барьера) в присутствии примесей в туннельном зазоре вызвано в первую очередь механической деформацией поверхности, а не снижением реальной высоты барьера до десятых долей эВ. В последнем случае можно было бы ожидать перехода к режиму полевой эмиссии при существенно более низких значениях туннельного напряжения, что никогда не наблюдается в эксперименте. Кривые, полученные в вакууме,

могут быть описаны в рамках модифицированной (для гиперболической формы зонда) модели [5], после введения масштабирующего множителя, учитывающего фактор деформации. В ходе этих измерений было также показано, что перепад высот на вольтвысотных зависимостях в *ex situ* конфигурации значительно выше, чем в высоковакуумной.

Представленный выше анализ выполнялся в предположении о том, что изменения, наблюдаемые при измерении спектра, связаны только со структурой туннельного барьера, а вклад LDOS постоянен. С другой стороны, если профиль LDOS не постоянен, то при изменении напряжения происходит и варьирование вероятности туннельного переноса, что при соблюдении условия $I=\text{const}$ неизбежно приводит к появлению вклада профиля плотности электронных состояний в форму вольтвысотной зависимости. Для анализа этого вклада при больших напряжениях в зазоре (с целью расширения изучаемой области энергий) в [63] было предложено использовать величину $U \cdot dH / dU$ и была подтверждена корректность этого подхода на примере Nb(110).

Протекание каких-либо физических или химических процессов в зазоре, приводящее к резкому изменению туннельной проводимости, должно сопровождаться появлением резких скачков на вольтвысотных кривых (рис. 11). Это позволяет использовать данный тип спектров как диагностический инструмент для обнаружения, например, момента пробоя тонкой оксидной пленки на поверхности образца [168].

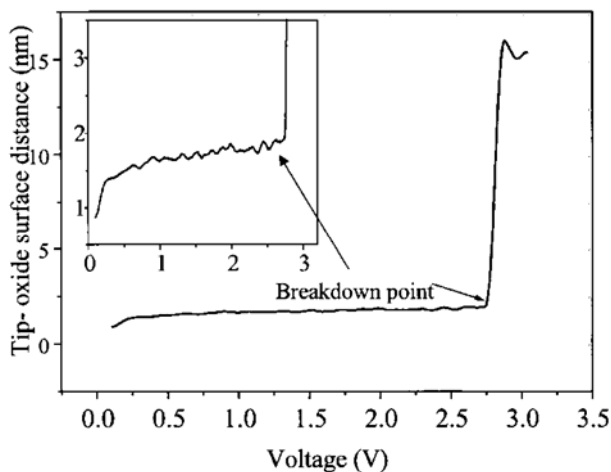


Рис. 11. Вольтвысотный спектр образца $\text{Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$. Возникновение электрического пробоя показано стрелкой [168].

1.1.1.4. Временные зависимости $I(t)$

Еще одним вариантом реализации локальной туннельной спектроскопии является изучение флуктуаций туннельного тока во времени, при нестационарных условиях туннелирования. Например, это позволяет изучать молекулярную проводимость в *in situ* конфигурации [169], в условиях проникновения молекул в область зазора и их удаления из зазора в объем раствора, или в условиях образования/разрыва молекулярных

мостиков между поверхностью образца и зонда. В конфигурации вакуумного туннельного микроскопа структура зазора, как правило, стабильна, и флуктуации тока наблюдаются в очень редких случаях [170]. Другим направлением исследований с использованием этого метода является изучение движения адсорбированных молекул на поверхности (вращение, диффузия) или их деструкции, стимулированных пропусканием туннельного тока [29, 171, 172]. Флуктуации физических свойств туннельного зазора, как правило, имеют значительно более высокие характерные частоты, чем те, которые могут быть зарегистрированы с использованием стандартной электроники туннельного микроскопа (полоса пропускания усилителя туннельного тока, как правило, редко превышает 10-25 кГц). Метод спектроскопии шума (noise spectroscopy) в конфигурации СТМ, например, был предложен на основании теоретических расчетов для мониторинга флуктуаций спина индивидуального магнитного атома в туннельном зазоре [173, 174] (характерная частота шума по оценкам [173] составляет 5 МГц).

1.1.2. Картирование свойств поверхности

Как правило, при исследовании различных материалов (особенно гетерогенных) особый интерес представляет неоднородность свойств образца вдоль поверхности. Конечно, можно пойти наиболее простым путем и проводить измерение локальных спектров в различных точках поверхности после регистрации топографического изображения. Однако такой подход не всегда достаточно информативен, а результаты при малых характерных размерах неоднородности не вполне однозначны. С одной стороны, топографическое изображение далеко не во всех случаях позволяет однозначно различить области с различными свойствами. С другой стороны, за счет дрейфа образца, участки поверхности смещаются, и точное «прицеливание» на молекулярном или атомарном уровне становится невозможным. Решение данной проблемы очевидно: тестирование локальных свойств материала должно происходить одновременно с измерением топографического изображения. Как правило, для этого в ходе измерений на туннельный зазор накладывают синусоидальную модуляцию малой амплитуды (по напряжению или по расстоянию) с частотой большей, чем быстрое действие (полоса пропускания) петли обратной связи. Ответный сигнал детектируется с помощью синхронного усилителя и представляет собой производную тока по напряжению dI/dU или по расстоянию dI/dH [3]. Анализ подобных спектроскопических карт проводят в рамках тех же модельных представлений, что и анализ обычных локальных туннельных спектров. У метода дифференциального картирования есть один существенный недостаток: получаемая спектроскопическая информация представляет собой дифференциал локальных туннельных спектров при фиксированных базовых значениях туннельного тока и напряжения. По-

следующие измерения при других базовых значениях отвечают другому расстоянию между зондом и образцом, и различия в дифференциальных картах обусловлены как топографическими изменениями, так и различиями в электронной структуре, что значительно затрудняет интерпретацию экспериментальных данных. Поэтому был предложен альтернативный подход к картированию свойств поверхности, получивший название «current imaging tunneling spectroscopy» (CITS) [175, 176]. Он предполагает независимое измерение вольтамперной зависимости в каждой точке топографического изображения, с последующим анализом любых сечений всего массива данных.

1.1.2.1. CITS картирование

Измерение вольтамперной зависимости для каждой точки поверхности в достаточно широком интервале туннельных напряжений (и токов) одновременно с регистрацией топографической информации накладывает жесткие требования на стабильность туннельного зазора в ходе измерений. Однако в случае успешной реализации CITS позволяет получать массив данных, который может анализироваться в рамках любых подходов, предложенных для описания локальных вольтамперных зависимостей. Метод исходно был предложен для изучения электронной структуры монокристалла кремния с атомарным разрешением [175, 176] (рис. 12), а затем распространен на задачи анализа электронной структуры тонких пленок [177], молекул и атомов, адсорбированных на поверхности как в условиях глубокого вакуума [178–180], так и на воздухе [181, 182].

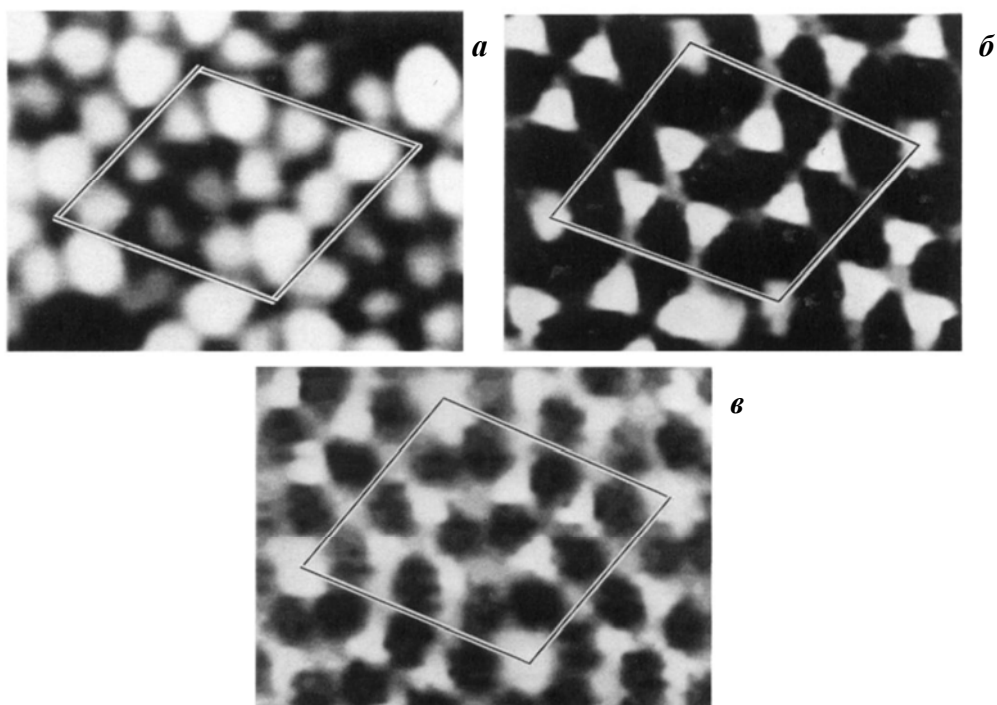


Рис. 12. CITS изображения заполненных поверхностных состояний Si(111)-(7x7). Сечения при: -0,35В (а), -0,8 В(б), -1,7В (в) [175].

Как правило, полученные экспериментальные данные сначала анализируются в форме сечений при $U=\text{const}$ (рис. 12). Выбор туннельных напряжений, отвечающих переносу с участием определенного электронного состояния, можно сделать как на основании анализа кривых нормализованной проводимости, так и с привлечением квантовохимических или независимых экспериментальных методов [175–182]. Таким образом, данный подход фактически позволяет получить двумерное изображение строения отдельных орбиталей материала (или адсорбированной молекулы) (рис. 13). Хорошим примером «химической» чувствительности туннельно-спектроскопического подхода является возможность идентификации природы адсорбированной молекулы в смешанном адсорбате, продемонстрированная на примере молекул галогенов на поверхности монокристалла кремния в [179].

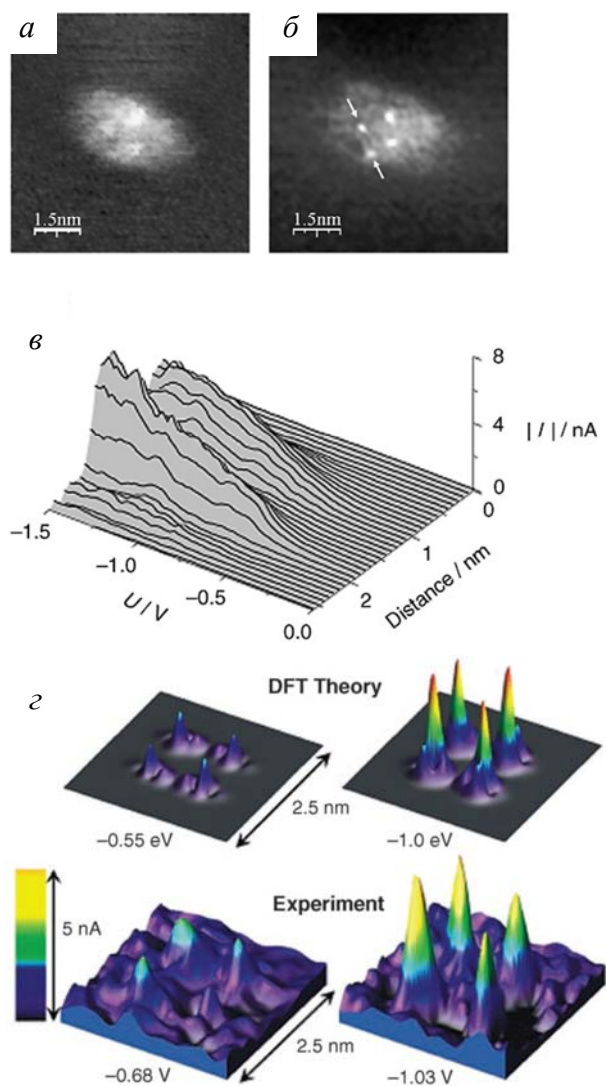


Рис. 13. Топографическое изображение (а) и CITS-сечение при -0.942 В (б) индивидуальной молекулы квадратного комплекса $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}_4]^{8+}$, адсорбированной на HOPG. (в) — набор вольтамперограмм, зарегистрированных в различных точках вдоль линии, показанной стрелками на (б). (г) — Карты электронной плотности молекулы, полученные при различных энергиях в квантово-химических расчетах и на основании CITS измерений [182].

1.1.2.2. Дифференциальное картирование dI/dU

Как уже было показано выше, величина нормализованной проводимости $(dI/dU)/(I/U)$ характеризует локальную плотность состояний исследуемого материала. Так как при измерении топографического изображения $I=\text{const}$ и $U=\text{const}$, то очевидно, что регистрируемая одновременно величина dI/dU должна характеризовать изменения в локальной электронной плотности при переходе от точки к точке [3, 35]. Так же, как «топографическое» изображение содержит, помимо истинной топографии, информацию о распределении электронной плотности вдоль поверхности (особенно в случае изображений с атомарным разрешением), так и дифференциальная карта dI/dU , как правило, содержит существенный вклад информации с топографического канала. В рамках модели [5] можно показать, что для гомогенного шероховатого материала только в условиях омической зависимости тока от напряжения при малых туннельных напряжениях ($eU \ll \phi$) (когда эффективный туннельный барьер не зависит от напряжения) и в условиях автоэмиссии ($eU > \phi$) не наблюдается существенной чувствительности спектроскопического канала к топографии и вдоль линий равного тока $dI/dU = \text{const}$. При средних значениях туннельного напряжения ($eU < \phi$), когда эффективный туннельный барьер может быть записан как $\phi = \phi_0 - eU/2$, на дифференциальной карте должен присутствовать существенный фоновый сигнал, представляющий собой инвертированное топографическое изображение [3] (рис.14). Фоновая компонента также значительно зависит от базового туннельного напряжения, что существенно затрудняет сопоставление данных, полученных в разных условиях, а амплитуда величины dI/dU снижается при снижении напряжения пропорционально $1/U$ [21]. По этим причинам обсуждаемый метод картирования используется только для исследования электронной структуры материалов, для которых неоднородностью dI/dU , связанной с топографией поверхности, можно пренебречь, либо она может быть количественно оценена. Спектральное разрешение метода по энергии быстро уменьшается с ростом температуры [183]:

$$\Delta E = \sqrt{(3.3kT)^2 + (2.5eU_{\text{mod}})^2}, \quad (34)$$

где U_{mod} — среднеквадратичная амплитуда переменного сигнала, используемого для измерения dI/dU . С учетом вышесказанного понятно почему этот метод востребован в физических, а не химических задачах. В первую очередь он используется для анализа распределения электронной плотности при низких температурах в различных квантовых объектах [183–194], в сверхпроводниках [195–197], полупроводниках [198]. Для примера на рис. 15 представлено изображение стоячих электронных волн, формирующихся в квантоворазмерном островке Ag на поверхности Ag(111) [188]. В некоторых

случаях аналогичные эффекты могут наблюдаться и на топографических изображениях [199–201], однако топографический контраст определяется интегральным вкладом всех участков LDOS от E_F (уровень Ферми образца) до E_F+eU , а величина dI/dU позволяет оценить конкретную величину LDOS для энергии E_F+eU , и это определяет большую информативность дифференциального картирования. При исследовании макроскопических полупроводниковых гетероструктур различия в проводимости различных участков поверхности, как правило, столь существенны, что топографическим фактором также можно пренебречь [46, 47]. Тем не менее, метод показал существенную чувствительность к природе индивидуальных адсорбированных атомов на поверхности (см. например, [196]) и, несомненно, может быть использован также для исследования электронной структуры индивидуальных молекул, что недавно и было продемонстрировано на примере металлофуллеренов [202].

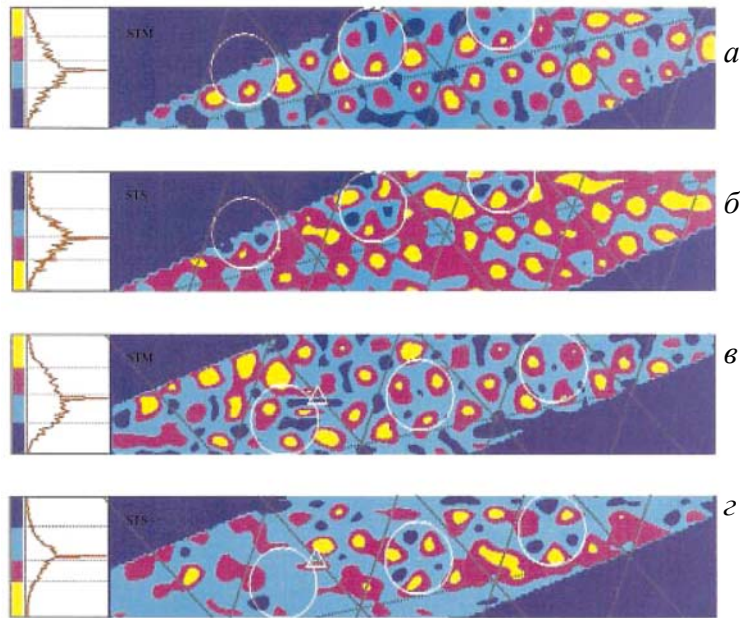


Рис. 14. Топографическое изображение (а, в) и дифференциальная карта dI/dU (б, д) полученные на образце Si(111) при базовом напряжении -0.8 (а, б) и -1.0 В (в, д). Для спектроскопических карт использована инвертированная цветовая шкала. Выделены области, в которых на дифференциальных картах доминирует вклад электронного, а не топографического фактора [3].

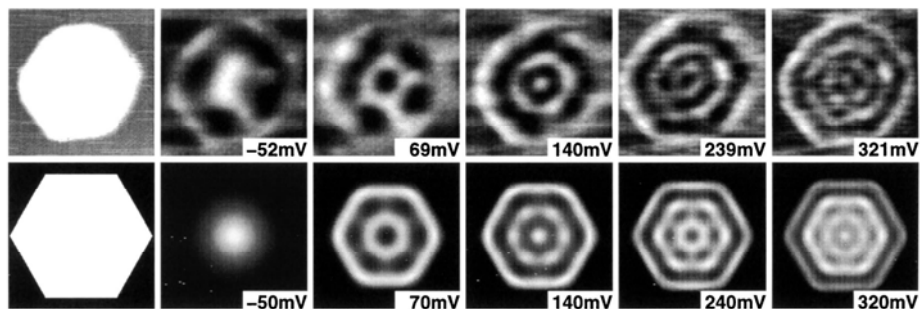


Рис. 15. Верхний ряд — топографическое изображение островка Ag на поверхности Ag(111) и серия дифференциальных карт dI/dU , зарегистрированных при различных туннельных напряжениях при 50К. Нижний ряд — результаты теоретических расчетов LDOS для электронного газа в гексагональном ящике [188].

1.1.2.3. Дифференциальное картирование dI/dH

Как и в случае дифференциальных измерений dI/dU , картирование dI/dH проводится путем высокочастотной модуляции зазора с частотой превышающей полосу пропускания петли обратной связи. На начальном этапе за этим методом закрепилось название «work function profiling», хотя на самом деле он позволяет оценивать всего лишь эффективную высоту туннельного барьера (так же как и измерение локальных токвысотных зависимостей) [3]. Высота барьера формально совпадает с работой выхода электрона только для зонда на бесконечном удалении от образца и является при этом величиной, усредненной по площади вдоль поверхности диаметром больше, чем расстояние до зонда. Локальное изменение эффективного барьера связано как с изменением локального заряда поверхности (свойство материала), так и с искажающим действием потенциала поля зеркального изображения заряда зонда. Влияние последнего мало для расстояний между зондом и образцом более 4Å [27], и он приводит лишь к снижению общего сигнала без появления локальной неоднородности. Для зависимости высоты эффективного барьера от расстояния с учетом сил зеркального изображения в [27] было получено следующее выражение:

$$\phi(H) = \phi_0 - \frac{\alpha}{H - 1.5}, \quad (35)$$

где $\alpha \approx 9.97 \text{ эВ} \cdot \text{Å}$. В то же время, этот режим чувствителен к топографическому рельефу поверхности, так как формально дифференцирование надо проводить по нормали к локальному фрагменту поверхности (в направлении потока электронов), а модуляция аппаратно выполняется по нормали к плоскости крепления образца. Из-за этого $\partial I / \partial H = (\partial I / \partial z) / \cos \theta$, где θ — угол между направлением модуляции и нормалью к поверхности, и этот эффект приводит к занижению экспериментальной величины производной [3]. Как и в случае локальных токвысотных спектров, очень часто в эксперименте наблюдаются аномально низкие величины эффективного туннельного барьера, что, как правило, связано с наличием примесей в туннельном зазоре и локальной деформацией материала. Тем не менее, в [145] было показано, что при аккуратной методической постановке эксперимента измерение локальных токвысотных спектров и метод дифференциального картирования dI/dH приводят к самосогласованным результатам.

Как и в случае dI/dU , дифференциальное картирование dI/dH нашло ограниченное применение для исследования локальных свойств (изменения локальной работы выхода электрона) металлов, полупроводников и сверхпроводников [147–151, 203–207] (см. рис. 16). В том числе было достигнуто атомарное и молекулярное разрешение [203,

208], продемонстрировано снижение работы выхода в области атомарных ступеней [150, 151]. В [148, 203, 207] был однозначно выявлен элементный контраст этого метода и возможность идентификации кристаллического и аморфного состояний образца, наличия дефектов и примесей.

С точки зрения современных представлений о процессе туннелирования электрона, величина dI/dH является мерой градиента интенсивности волновой функции, распространяющейся с образца и взаимодействующей с волновой функцией зонда [205]. В обычных условиях не удается достичь высокого разрешения (и появления существенной информации, отсутствующей на топографических изображениях) при картировании, так как амплитуда вибрации зонда очень мала (не более 1 \AA) по сравнению с общим расстоянием между электродами ($5-10 \text{ \AA}$), и соответствующая составляющая сигнала очень мала. Увеличение степени приближения зонда к поверхности позволяет с высоким разрешением зарегистрировать профиль волновой функции и даже идентифицировать «невидимые» в классическом топографическом режиме орбитали [205] (рис.17). Анализ спектральных карт такого типа должен проводиться с учетом деформации поверхности, вызванной силами притяжения и отталкивания между электродами (эти силы становятся существенными на малых расстояниях). Режим dI/dH с высокой амплитудой модуляции, по своей идеологии во многом близок к полуконтактному (тэппинг) режиму атомно-силового микроскопа, за исключением того, что разностный сигнал в данном случае не используется в работе петли обратной связи. Как будет показано ниже, использование вибрирующего зонда может в некоторых случаях обеспечить получение «топографических» изображений с субатомарным разрешением.

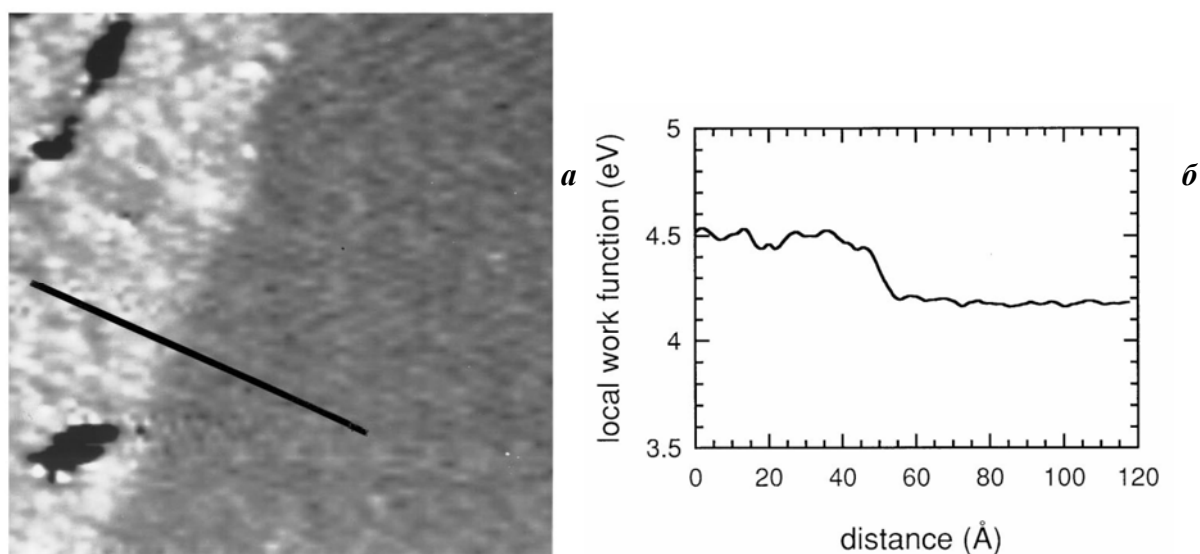


Рис. 16. Дифференциальная карта dI/dH для образца $\text{Cu}(111)$, покрытого субмонослоем золота (а), и профиль сечения вдоль линии, показанной на рисунке (б) [147].

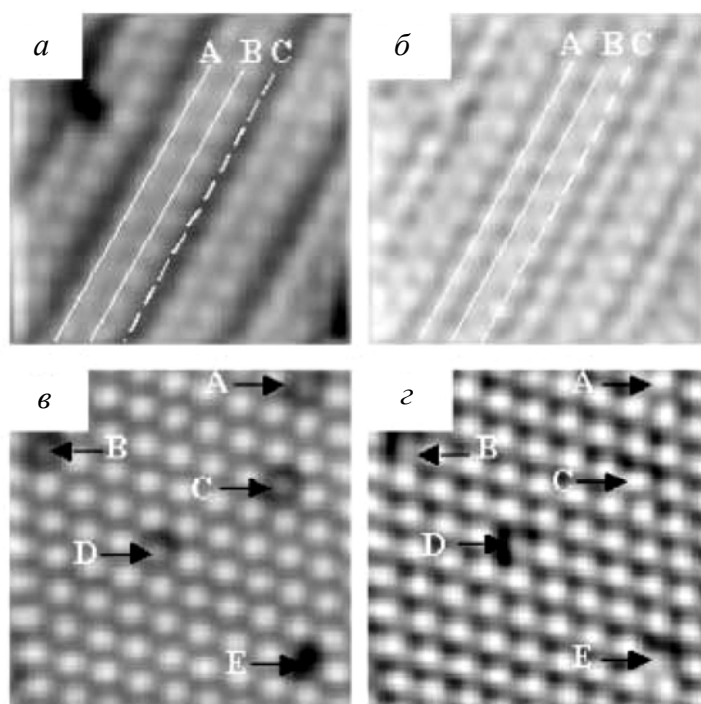


Рис.17. Топографические изображения (а, в) и дифференциальные карты dI/dH (б, г), измеренные в условиях модуляции с большой амплитудой, для образцов Ge(111)-(3x1)-Na (а, б) и Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Sn (в, г). Некоторые дефекты показаны стрелками [205].

1.1.2.4. Дифференциальное картирование dH/dU

Как и измерение локальных вольтвысотных зависимостей, этот подход не получил существенного развития. В единственной работе [209] при исследовании этим методом была использована ступенчатая (а не синусоидальная) модуляция зазора, то есть фактически анализировалась разница между двумя топографическими изображениями, измеренными одновременно при различных напряжениях. Разностный сигнал, как и в [166], анализировали в терминах различий в эффективной высоте туннельного зазора. В [209] были продемонстрированы как атомарное разрешение этого метода, так и его потенциальная информативность на меньших увеличениях (рис. 18). В разностный сигнал, помимо самого туннелирования, существенный вклад вносит геометрический фактор (как и в случае dI/dH), приводящий к увеличению перепада высот на границе зерен (при значительном отклонении нормали к сканируемой поверхности от направления модуляции). Как было ранее показано в [166], существенный вклад в форму вольтвысотных зависимостей вносит деформация поверхности под зондом, поэтому различие в контрасте для точек А и В на рис. 18 было интерпретировано авторами [209] как признак того, что визуализируемые кристаллиты имеют различную кристаллографическую ориентацию. Этот факт наглядно демонстрирует, что и обсуждаемый подход позволяет обнаруживать различия в химическом составе и локальном строении исследуемого материала.

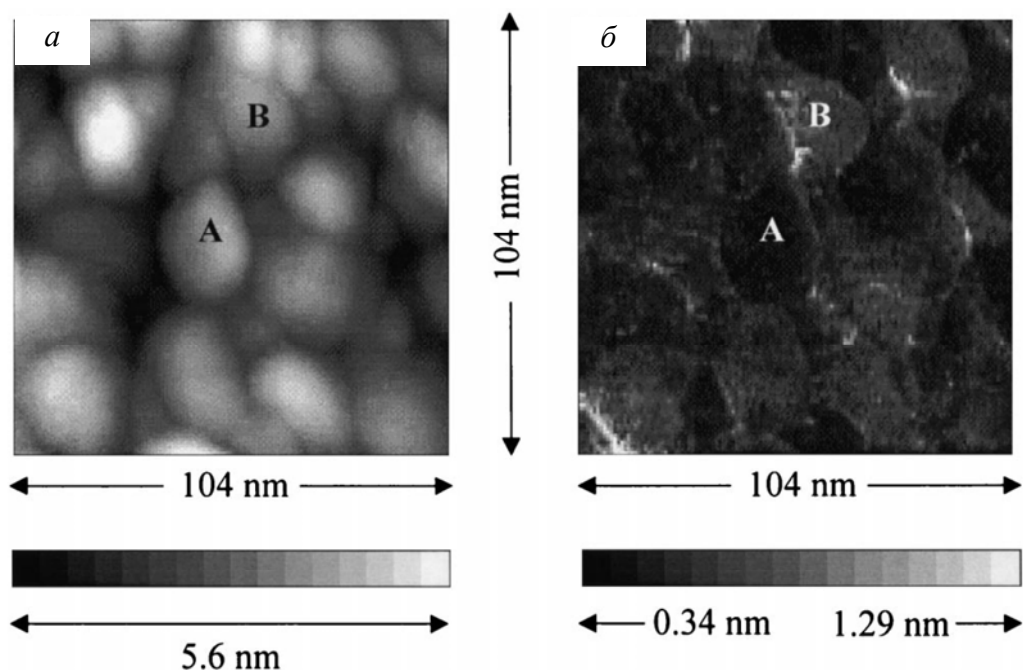


Рис. 18. Топографическое изображение (а) и карта $\Delta H/\Delta U$ (б), зарегистрированные на поликристаллическом золоте [209].

1.1.3. Специализированные спектроскопические подходы

Ниже будут рассмотрены некоторые особые туннельно-микроскопические подходы, предполагающие модуляцию туннельного зазора по высоте или напряжению и позволяющие получать дополнительную информацию о свойствах исследуемого материала. Представленное рассмотрение ограничено, по возможности, стандартной СТМ конфигурацией, а комбинированные подходы, предполагающие эмиссию или поглощение света, воздействие магнитного поля и т.д. здесь не обсуждаются.

1.1.3.1. Неупругое туннелирование (d^2I/dU^2)

В некоторых условиях при переносе электрона через туннельный зазор, в котором находятся молекулы, взаимодействие электрона с молекулой может приводить к возбуждению ее колебательных уровней. Появление новых каналов переноса электрона при напряжениях, отвечающих колебательным степеням свободы молекул ($eU = h\nu$) и приводящих к росту туннельной проводимости примерно на 1%, было открыто в 1966 году на примере гетероструктуры Al/Al₂O₃/Pb, содержащей в оксидном слое органические молекулы [210]. Наиболее четко неупругое туннелирование проявляется на зависимости d^2I/dU^2 от напряжения (рис. 19), которую, как правило, измеряют путем синусоидальной модуляции напряжения и регистрации переменной составляющей на удвоенной частоте с помощью синхронного детектора [210, 211]. Интервал напряжений, который отвечает основным колебательным степеням свободы, невелик ($1 \text{ В} = 8065 \text{ см}^{-1}$), а полуширина регистрируемых пиков (W) резко увеличивается с температурой:

$$W = \sqrt{\left(5.4 \frac{kT}{e}\right)^2 + (1.7U_{\text{mod}})^2 + W_I^2}, \quad (36)$$

где W_I — собственная характеристическая полуширина пика. Поэтому подобные измерения проводят при низких температурах [210–214]. При интерпретации спектров неупругого туннелирования надо принимать во внимание, что резонансное туннелирование через индивидуальные уровни молекулы (orbital mediated tunneling) также может давать характерные пики (и следующие за ними минимумы) на зависимости d^2I/dU^2 от напряжения [213]. В отличие от ИК- и Рамановской колебательной спектроскопии, в случае спектроскопии неупругого туннелирования (inelastic tunneling spectroscopy, IETS) жесткие правила отбора отсутствуют. Однако колебания, отвечающие модуляции дипольного момента перпендикулярно поверхности электрода, проявляются значительно сильнее, чем для ориентированных параллельно [215].

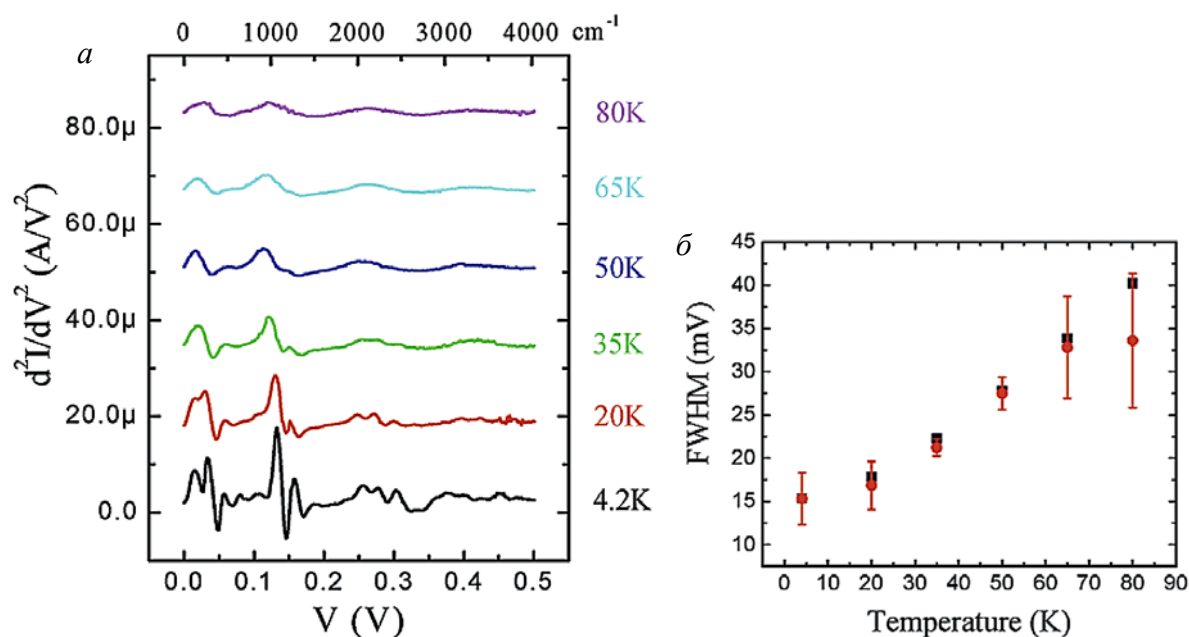


Рис. 19. Температурная зависимость формы спектров d^2I/dU^2 для самоорганизующегося монослоя октандитиола на поверхности золота (а). Теоретическая (черные точки) и экспериментальная (красные точки) зависимость полуширины пика колебаний С–С связи ($1100 \text{ cm}^{-1} = 0.137 \text{ эВ}$) от температуры (б) [214].

Предположение о том, что в конфигурации туннельного микроскопа возможно также изучение процессов неупругого туннелирования электронов, а следовательно и изучение колебательных степеней свободы индивидуальной молекулы в зазоре, было высказано основоположниками туннельной микроскопии Биннигом и Рорером [216]. Экспериментальная реализация IETS в конфигурации СТМ и дальнейшее активное развитие метода подтвердило их правоту [217–222]. Основной проблемой в технической реализации метода является необходимость обеспечения высокой чувствительности и высокой стабильности туннельного зазора. Согласно теоретическим оценкам [216], из-

менение проводимости при возникновении неупругого туннелирования не превышает 1% от общей проводимости зазора, хотя в ряде случаев наблюдаемые экспериментальные отклики оказываются в несколько раз больше. Высокая локальность и чувствительность метода была продемонстрирована на примере совместной адсорбции различных дейтерий-замещенных форм ацетилена [29, 171, 219] (рис. 20). В [172, 218] было показано, что возбуждение колебаний молекулы при неупругом туннелировании приводит к усилению ее вращения на поверхности или диффузии вдоль поверхности (electron-stimulated migration, ESM). Картирование величины d^2I/dU^2 позволяет, в частности, локализовать положение отдельных связей в молекуле (или структуру орбиталей), которые участвуют в неупругом переносе электрона [29, 220] (рис. 21), либо идентифицировать различные ориентации молекул на поверхности и различные молекулы в смешанном адсорбционном слое [219, 222]. Кроме того, этот метод используется для исследования индуцированных импульсом тока химических превращений единичных молекул [171] и при манипулировании отдельными молекулами с помощью зонда [218]. В некоторых случаях, например для O_2 на $Ag(110)$ [220], в колебательных спектрах могут наблюдаться не максимумы, а минимумы при потенциалах возбуждения колебаний молекулы. Это происходит при резонансном механизме основного туннельного переноса, так как возбуждение колебательных степеней свободы приводит к снижению резонансной проводимости туннельного зазора [223].

Таким образом, IETS придает «химическую чувствительность» методу СТМ, обеспечивая однозначную идентификацию единичных молекул.

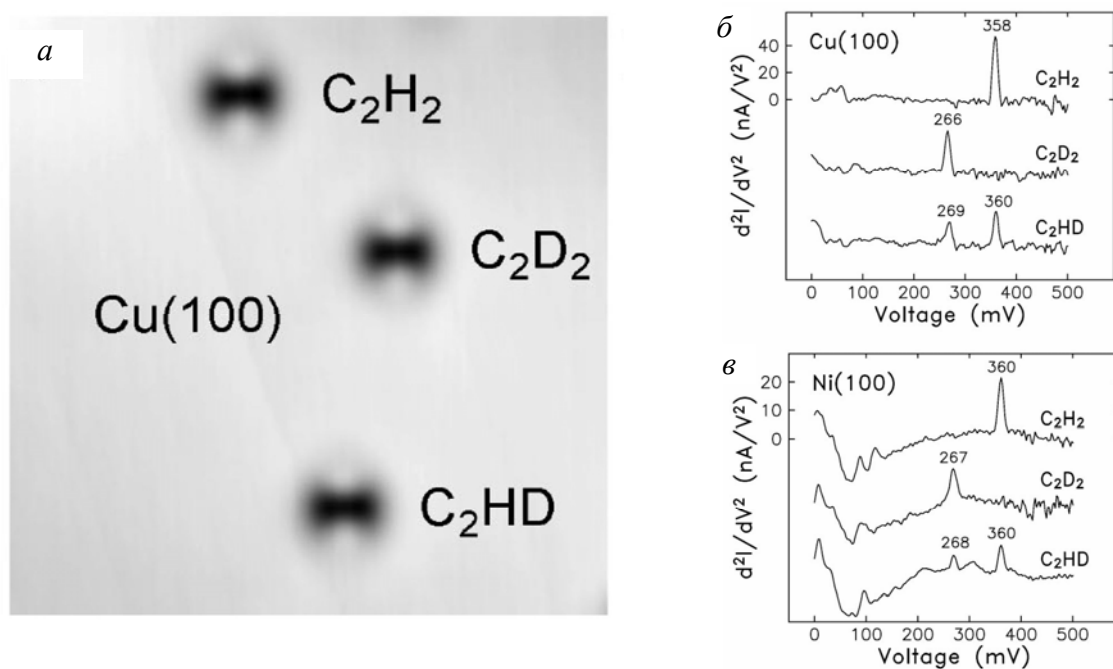


Рис. 20. СТМ-изображение молекул ацетилена на поверхности $Cu(100)$ (а) и молекулярные колебательные спектры молекул C_2H_2 , C_2HD , C_2D_2 на поверхности $Cu(100)$ (б) и $Ni(100)$ (в) после вычитания фонового сигнала [29].

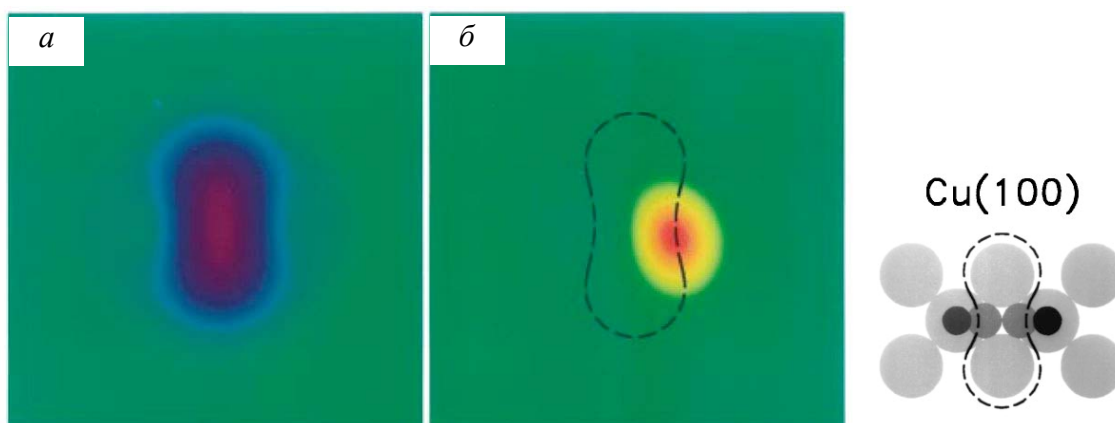


Рис. 21. Топографическое СТМ-изображение (а) и карта d^2I/dU^2 (б) зарегистрированная при 269 мВ (отвечает положению колебания С-Д) для молекулы C_2HD на поверхности $Cu(100)$. Положение максимума отвечает приблизительно середине С-Д связи молекулы. Пунктиром показан «топографический» профиль молекулы [29].

1.1.3.2. Сканирующая туннельная потенциометрия

Этот метод был впервые предложен в 1986 году [224–230], однако не получил дальнейшего развития, так как аналогичные измерения в конфигурации атомно-силового микроскопа могут быть осуществлены значительно проще. Метод предполагает наложение потенциала вдоль поверхности образца и использование зонда туннельного микроскопа для одновременной регистрации, как топографии, так и локального потенциала (рис.22). Однако разделение этих двух составляющих затруднено, так как наложение потенциала вдоль образца фактически приводит просто к изменению истинного туннельного напряжения на зазоре, а, следовательно, и к изменению туннельного тока и появлению «кажущегося» топографического контраста. В первоначальном варианте [224–227] (рис. 22) на туннельный зазор накладывали переменное напряжение большой амплитуды (до 2.5В), и в качестве разностного сигнала для работы петли обратной связи (для получения топографических изображений) использовали синфазный переменный токовый сигнал той же частоты. Локальный потенциал, навязываемый при пропускании тока вдоль образца, приводил к появлению постоянной составляющей туннельного тока, которая занулялась наложением дополнительного внешнего потенциала. Величина последнего и служила мерой поверхностного потенциала в данной точке. Модуляция с большой амплитудой напряжения туннельного зазора неизбежно приводила к значительному уровню шума, связанного с нестабильностью расстояния между зондом и образцом, однако благодаря ей положение зонда определялось исключительно туннельным напряжением и не зависело от локального потенциала. При исследовании полупроводниковых материалов асимметрия проводимости туннельного зазора приводит к появлению дополнительной постоянной составляющей тока, которую необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных

данных, получаемых этим методом [226, 227]. С целью улучшения стабильности и чувствительности измерений (до единиц мкВ) в работах [228, 229] было предложено проводить измерения в стандартном режиме при малых туннельных напряжениях (когда зависимость $I(U)$ приблизительно линейна), пренебрегая искажением топографических данных из-за различий локальных потенциалов (так как с учетом экспоненциальной зависимости $I(H)$ вклад этого эффекта невелик). Для оценки величины локального потенциала в каждой точке петля обратной связи размыкалась, и измерялся туннельный ток при нулевом туннельном напряжении. Линейная экстраполяция по двум точкам позволяет определить величину $U(I=0)$, отвечающую локальному потенциалу. В работе [230] эти подходы были объединены, при этом система обратной связи микроскопа работала в условиях отсутствия поляризации вдоль образца, а затем производилось измерение локального потенциала путем обнуления туннельного тока и наложения переменной модуляции вдоль поверхности образца с последующим синхронным детектированием. Это позволило дополнительно повысить чувствительность до долей микровольта.

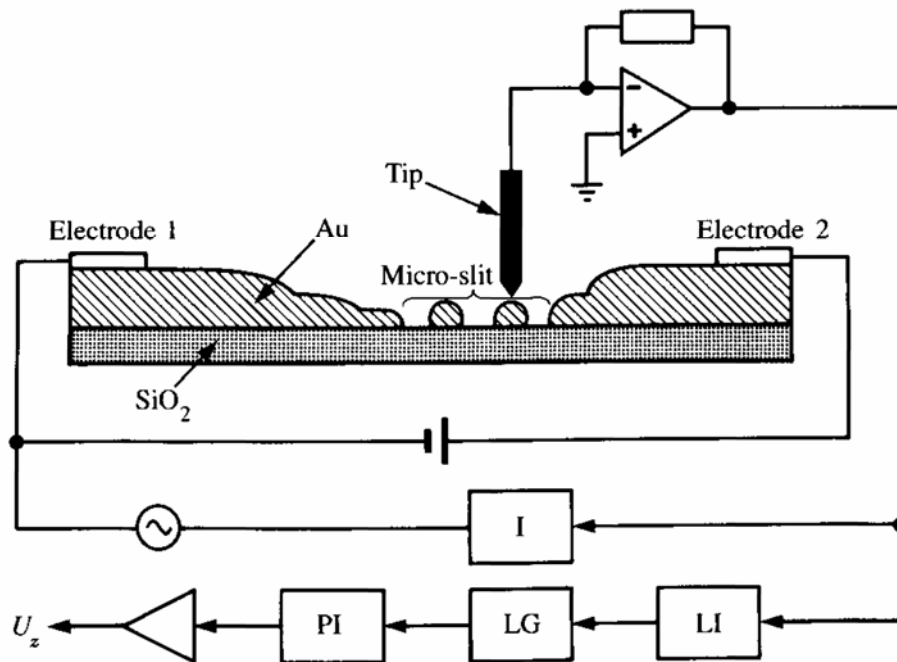


Рис. 22. Схема работы СТМ в режиме потенциометра. I — интегратор, LI, LG, PI — цепь обратной связи, включающая синхронный усилитель, логарифмический усилитель и управляющий регулятор петли обратной связи [224].

С использованием вышеописанных подходов были исследованы гетероструктуры металл/изолятор/металл [224, 225], полупроводниковые гетероструктуры [226, 227], металлические сплавы с высоким сопротивлением [228–230] (рис. 23). Метод доказал работоспособность и высокую локальность, однако, как уже отмечалось выше, дальнейшего развития он не получил.

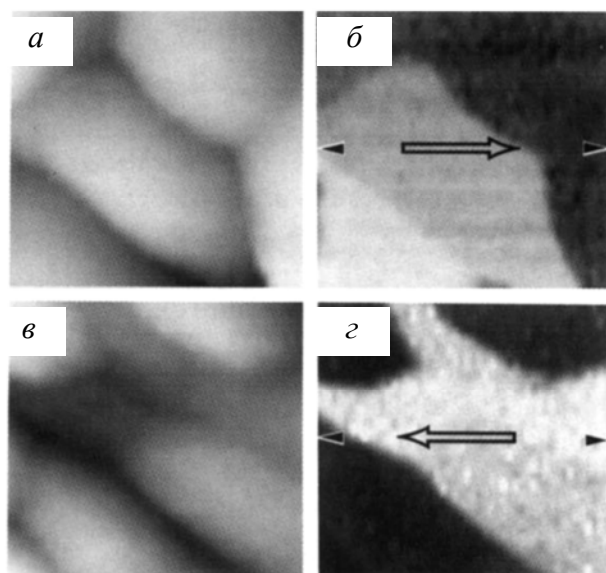


Рис. 23. Топографические (а, в) и потенциметрические (б, г) изображения поверхности пленки из сплава $\text{Au}_{60}\text{Pd}_{40}$, измеренные при наложении поля 85 (а, б) и -85 В/см (в, г) (направление поля показано стрелками). Размер кадра 24×25 нм. Перепад потенциала на потенциметрических картах составляет 450 мкВ [229].

1.1.3.3. Микроволновая сканирующая микроскопия

Существенным недостатком метода сканирующей туннельной микроскопии является возможность изучения лишь материалов с электронной проводимостью. Одним из вариантов преодоления этого ограничения, по крайней мере для тонких изолирующих пленок (до 100 нм), является высокочастотная (0.3 - 3 ГГц) модуляция туннельного зазора с использованием результирующего переменного тока в качестве разностного сигнала для петли обратной связи микроскопа [231, 232]. Высокая геометрическая емкость измерительной системы неизбежно приводит к тому, что переменная составляющая тока на частоте возбуждения практически не зависит от изменения структуры туннельного зазора. В то же время, ток в туннельном зазоре характеризуется существенной нелинейностью, причинами которой могут быть кулоновская блокада после переноса первых электронов на поверхность изолятора, неравномерность LDOS образца, присутствие полярных молекул, деформация зонда и образца в сильном электрическом поле. Это приводит к появлению в спектре тока сигналов второй, третьей и высших гармоник, интенсивность которых определяется лишь строением туннельного зазора. Путем варьирования амплитуды и частоты возбуждающего сигнала и регистрации результирующего спектра в широком интервале частот при использовании широкополосного микроскопа [233] можно разделить вклады в нелинейный отклик всех вышеперечисленных факторов и получить информацию о природе молекул, находящихся в зазоре. Как правило, для контроля положения зонда используется третья гармоника (сигнал на утроенной частоте возбуждения). Кроме того, при исследовании хорошо проводящих образцов иногда используют картирование интенсивности высших гармоник в стан-

дартном СТМ режиме постоянного туннельного тока. Аппаратно, детектирование и усиление высокочастотного сигнала осуществляется, как правило, с помощью объёмного резонатора, с которым сопрягается (либо внутрь которого устанавливается) туннельно-микроскопическая головка.

В литературе данный метод называют АС-СТМ (alternating-current scanning tunneling microscopy) [231, 233–237] или SSHM (scanning surface harmonic microscopy) [232, 238–240]. В пионерских работах [231, 232, 241] были продемонстрированы возможности метода на примере тонких пленок изоляторов: оксида алюминия, тонких полимерных пленок и жидких кристаллов; полупроводников (оксида меди, селенида вольфрама и др.). Как было показано в [231, 232] на примере золотого электрода, для металлических образцов существенной генерации высших гармоник не наблюдается. Для высокоориентированного пирографита (HOPG) зависимости туннельного тока и интенсивностей второй и третьей гармоник от расстояния до поверхности очень близки. Уже в [233, 235, 236] было продемонстрировано атомарное разрешение на HOPG, полученное этим методом (рис. 24). Метод также привлекался для подтверждения высокой проводимости молекулярных нанопроволок в составе самоорганизующихся монослоев [242].

Для полупроводников сигнал высших гармоник появляется при расстояниях между зондом и образцом в несколько сотен нанометров. Причиной этого является перестройка обедненной зоны в полупроводнике вблизи зонда в переменном поле, что неизбежно приводит к изменению емкости этой зоны ($C(V) \neq \text{const}$), и, следовательно, к появлению нелинейности и генерации высших гармоник токового сигнала [232, 238–241]. Это позволяет с помощью обсуждаемого метода получать информацию о локальном распределении носителей заряда в гетерогенном полупроводниковом материале. «Дальнодействующая» емкостная составляющая нелинейного отклика характеризуется невысокой локальностью, и, как правило, не позволяет получать СТМ-изображения с высоким разрешением. Тем не менее, в случае достаточной проводимости материала, дальнейшее приближение зонда к поверхности приводит к переходу в туннельный режим (к появлению туннельного тока) и резкому росту чувствительности метода. В таком режиме нелинейный отклик, в первую очередь, определяется нелинейностью туннельной вольтамперной характеристики [237]. Источником топографического контраста в случае тонких пленок диэлектриков на поверхности полупроводника становится, как правило, изменение емкости туннельного зазора из-за присутствия материала с иной диэлектрической проницаемостью, а источником нелинейного сигнала является полупроводниковая подложка [238].

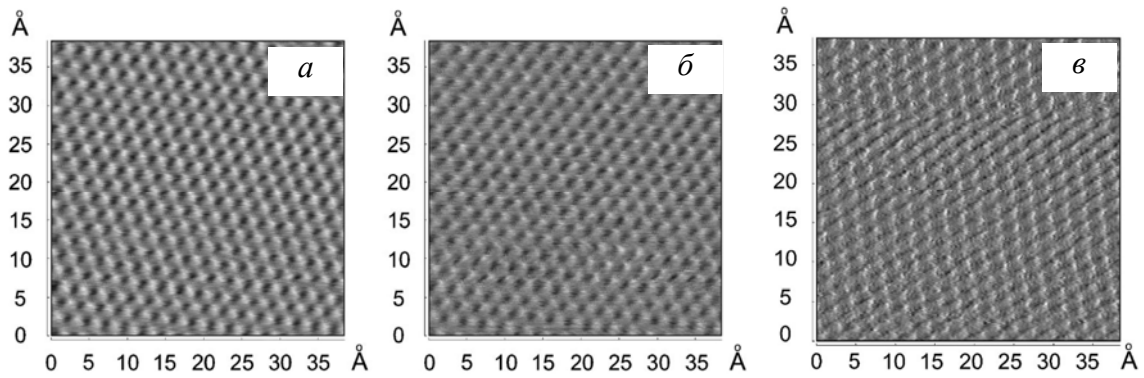


Рис. 24. Атомарная структура НОРГ зарегистрированная в стандартном режиме постоянного тока (а) и полученная одновременно карта интенсивности микроволнового излучения (б). Топографическое изображение, полученное в режиме постоянства интенсивности микроволнового сигнала (в) [236].

1.1.3.4. Емкость туннельного зазора

Синусоидальная модуляция напряжения туннельного зазора и использование синхронного усилителя позволяет оценивать не только величину локальной проводимости материала (переменная составляющая тока, имеющая нулевой сдвиг фаз), но и емкость туннельного зазора (сдвиг фаз 90°), а точнее, всей измерительной системы. При изучении зависимости емкости зазора от расстояния зонд/образец [243–247] было показано, что основную часть измеряемой емкости составляет геометрическая емкость измерительной головки микроскопа, составляющая обычно около 0,2–0,5 пФ. Согласно классической электростатике, электрическая емкость конденсатора, представляющего собой сферу радиуса r на расстоянии H от бесконечной заряженной плоскости ($H < r$) [248] равна

$$C = 2\pi\epsilon_0 r \cdot \ln\left(\frac{8r}{H}\right). \quad (37)$$

Экспериментальные данные [243–246] как для полупроводниковых материалов, так и для Au(111) свидетельствуют о нелинейном характере зависимости $C - \ln H$ (рис. 25). С уменьшением диаметра кончика зонда диапазон изменения емкости на $C - \ln H$ зависимостях сужается [245, 246]. Выраженных различий в форме этих зависимостей для образцов Si с разным типом проводимости и при различных напряжениях не обнаружено [243, 244], что свидетельствует о незначительности вклада емкости обедненного слоя, формирующегося в полупроводнике под зондом (возможно, из-за высокой плотности поверхностных состояний, экранирующих объем полупроводника от электрического поля [36]). Снижение наклона зависимости на малых расстояниях отвечает снижению эффективного радиуса зонда (r_{eff}) в связи с концентрацией электрического поля на его острие, усиливающегося по мере уменьшения расстояния зонд/образец. В

случае использования острых зондов с малым радиусом острия, на больших расстояниях в формировании емкости участвует и боковая поверхность зонда ($r_{eff} > r$), и лишь при $H < r$ происходит переход к классическому поведению, описываемому уравнением (37) [246]. В случае «тупого» зонда с большим радиусом острия, на малых расстояниях из-за усиления поля $r_{eff} < r$, и классическое поведение наблюдается на больших расстояниях. Формально из наклона зависимости $C - \ln H$ можно определить радиус кончика зонда, однако на практике этот метод неприменим, так как r_{eff} значительно меняется с расстоянием, и для корректного выбора области для аппроксимации необходимо независимо определить радиус зонда. Корректное описание всей экспериментальной кривой требует численного моделирования [246], однако, в первом приближении для конического зонда [249] можно использовать соотношение

$$C = C_0 - P_0 H \left[1 + \ln \left(\frac{D}{H} \right) \right], \quad (38)$$

где C_0 , P_0 и D — некоторые константы. Наблюдаемые экспериментальные зависимости (рис. 25) хорошо описываются данным уравнением, однако анализ величин P_0 и D , связанных с геометрическими параметрами зонда, не позволяет получить правдоподобные значения.

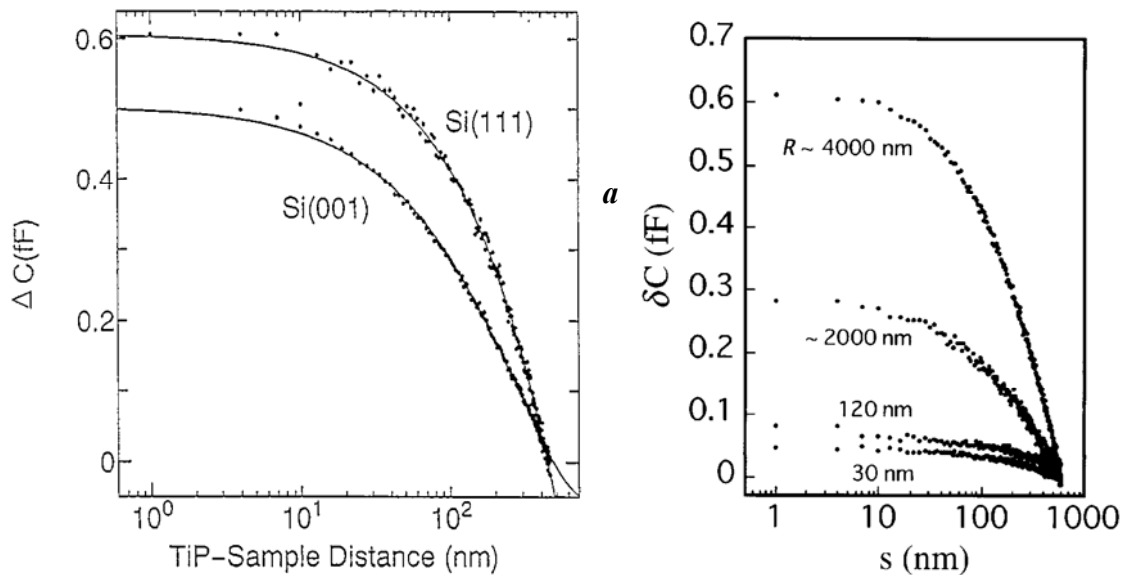


Рис. 25. Зависимость емкости туннельного зазора от расстояния, полученные для различных граней монокристалла кремния (а) [243] и на Au(111) с использованием зондов с кончиком разного диаметра (б) [246]. Сплошные линии — результат аппроксимации по уравнению (29).

Обсуждавшиеся выше результаты были получены в отсутствие протекания тока (на больших расстояниях). Косвенные оценки емкости на основании анализа вольтамперных кривых в условиях кулоновской блокады свидетельствуют о неклассическом поведении емкости (снижение емкости на малых расстояниях) [250], а ее величина не

превышает 0.01–1 аФ [120, 128], что значительно меньше величины «геометрической» емкости в этой конфигурации. Столь же низкие значения емкости были определены путем анализа импульсного отклика зазора на малых временах с использованием субпикосекундного лазера [251]. Экспериментальные оценки, полученные из анализа изменения эффективной высоты туннельного барьера при адсорбции [208], и квантово-химические расчеты [252–254] емкости для отдельных молекул также приводят к столь же низким значениям. Характер зависимости емкости от расстояния, по данным различных исследователей, колеблется от классической обратной пропорциональности до экспоненциальной зависимости. Все это слабо согласуется как с представленными выше данными, так и с результатами измерения в конфигурации сканирующего емкостного микроскопа (*scanning capacitance microscopy*, SCM) и микроскопии электростатических сил (*electrostatic force microscopy*, EFM). Некоторые исследователи [255, 256] высказывали предположение о том, что в условиях туннельного переноса электрона можно выделить, наряду с классической «геометрической» емкостью $C=dQ/dU$, также емкость (названную авторами «электрохимической»), связанную с изменением химического потенциала электрона $C=e dQ/d\mu$. На наноуровне эти два типа величин емкости могут не совпадать, и «электрохимическая» емкость, определяющая, в частности, поведение частиц в условиях кулоновской блокады, может быть значительно меньше «геометрической». Прямые измерения емкости туннельного зазора не позволили обнаружить неклассическое поведение измеряемой емкости. Так, исследования [257], выполненные в *ex situ* конфигурации для поверхности золота, покрытого слоем октандитиола, показали симбатное увеличение емкости и проводимости зазора. Лишь в [245] были обнаружены признаки снижения емкости с ростом проводимости туннельного зазора (уменьшения расстояния зонд/образец), однако этот эффект мог быть связан и с аппаратными погрешностями.

Попытки картирования изменения емкости зазора вдоль поверхности одновременно с топографическими измерениями с использованием синхронного усилителя [247] показали для металлических и углеродных материалов перепад емкости в различных точках кадра, не превышающий 60 аФ. Это согласуется с локальной топографической картиной. Теоретические оценки, выполненные в [247], показали, что при диаметре зонда 150 нм разрешение метода при картировании вдоль поверхности составляет около 50 нм. Попытки изучения данным методом гетерогенного материала (золото-полимерной композиции) были сделаны в [258]. При картировании (одновременно с топографическими измерениями) синфазной и сдвинутой на 90° переменных составляющих туннельного тока на картах наблюдалась инверсия контраста: области с более

высокой проводимостью имели меньшую локальную емкость (рис. 26). Авторы [258] отмечали, что емкостная карта характеризуется, как правило, более высоким контрастом (большим перепадом значений), чем карта локальной проводимости. Нужно отметить, что это единственная работа, в которой проведено картирование с использованием цифровой обработки сигнала (без использования внешнего синхронного детектора), с малой амплитудой переменного сигнала. В ней впервые показана информативность этого подхода для характеристики гетерогенного композиционного материала. В [258] при картировании не проводилось вычитания аппаратного сдвига фаз, возникающего в электронных схемах микроскопа (не была проведена точная калибровка), поэтому, как отмечали сами авторы, возможно частичное перераспределение интенсивности сигнала между картами. Тем не менее, такое перераспределение не может объяснить столь существенных различий в контрастности карт емкости и проводимости.

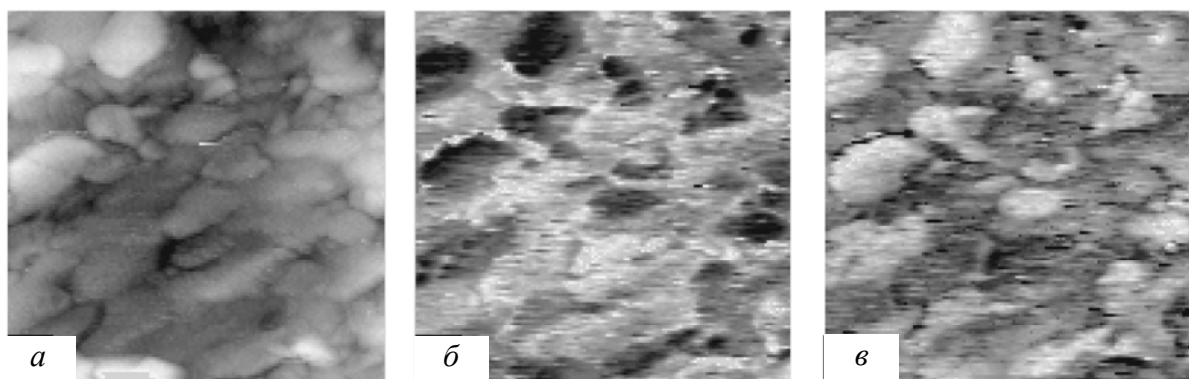


Рис. 26. Топографическое изображение (а) и карта амплитуды синфазной (б) и сдвинутой на 90° (в) составляющих туннельного тока, полученные на образце золото-полимерного композиционного материала. Размер кадра 187 нм. Амплитуда возбуждения 20 мВ [258].

1.1.3.5. Поверхностный потенциал

Метод измерения изменений поверхностного потенциала, ставший стандартным для атомно-силовой микроскопии (electrostatic force microscopy, Kelvin probe microscope) может быть реализован и в конфигурации СТМ. Нужно отметить, что СТМ конфигурация обеспечивает измерение поверхностного потенциала в условиях протекания тока, что не может быть реализовано в условиях АСМ. Очевидно, что при синусоидальных вертикальных колебаниях зонда наблюдается и синусоидальное колебание туннельного тока [259–263]. Кроме того, в системе появляется составляющая тока (такая же, как и при колебании кантеливера в конфигурации АСМ), отвечающая перезарядке емкости в туннельном зазоре. Эти две составляющие тока могут быть разделены с помощью синхронного усилителя, так как туннельный ток изменяется синфазно с колебанием зонда, а ток перезарядки — сдвинут по фазе на 90° . Ток перезарядки может быть записан как [263]

$$I_D = \omega H_1 (U_{tun} - U_{surf}) \cdot \frac{dC}{dH}, \quad (39)$$

где H_1 — амплитуда колебаний зонда, $\omega = 2\pi\nu$ — циклическая частота колебаний, U_{surf} — поверхностный потенциал. Для модели плоского конденсатора $dC/dH \propto 1/H_0^2$, а для модели сферы и плоскости ($r > H_0$) $dC/dH \approx -2\pi\epsilon\epsilon_0 r/H_0$, где H_0 — среднее расстояние между зондом и образцом [263]. Близкое выражение было получено и в [259]. Даже при нулевом внешнем напряжении между электродами из разных материалов существует поверхностная разность потенциалов, которая может быть получена из анализа зависимости I_D от туннельного напряжения. Анализ зависимости I_D от расстояния позволяет также оценить величину радиуса кончика зонда и абсолютного расстояния между электродами. В случае полупроводниковых материалов значительный вклад в емкость туннельного зазора вносит формирующаяся в приповерхностном слое область обеднения вблизи зонда (рис. 27), что позволяет, в частности, определять тип носителей заряда и их концентрацию в полупроводнике с высоким разрешением [261]. Следует отметить, что корректное определение фазовых характеристик сигнала (из-за низких резонансных частот пьезодвигателя) представляет собой достаточно серьезную проблему. В [262] был предложен алгоритм численного разделения вкладов туннельного и емкостного токов в общий измеряемый ток, и было показано хорошее согласие между экспериментальными данными и модельными оценками. В [263] был предложен более простой способ «калибровки» аппаратного сдвига фаз по максимальной интенсивности емкостного тока на большом удалении от поверхности и туннельного тока вблизи поверхности. Тем не менее, широкого распространения данный метод не получил.

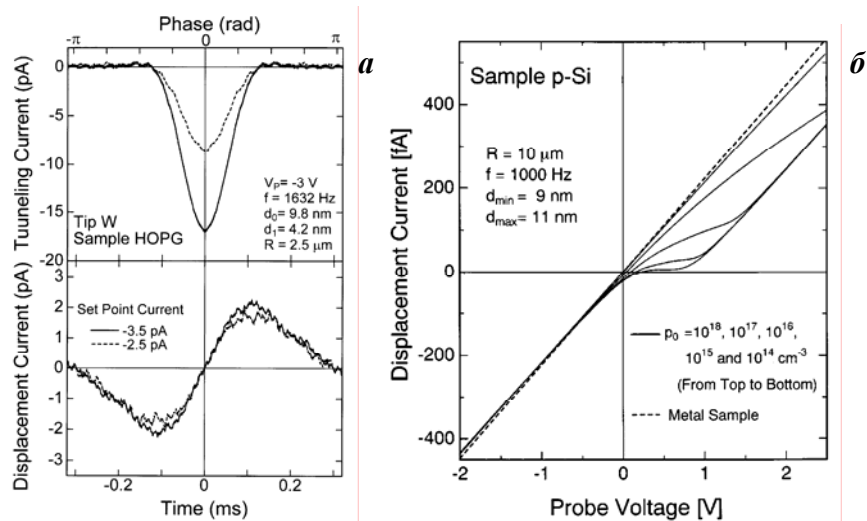


Рис. 27. Модельные зависимости туннельного тока и тока смещения I_D (а) [262]. Рассчитанные зависимости тока смещения I_D от туннельного напряжения для полупроводникового материала с различной концентрацией носителей (б) [261]. Пунктирная линия отвечает теоретической зависимости для металлического электрода. Положительный знак напряжения отвечает положительному потенциалу зонда.

1.1.3.6. Субатомарное разрешение (*tapping mode*)

В [205] было показано, что увеличение амплитуды колебания зонда при картировании величины dI/dH приводит к значительному улучшению разрешения и чувствительности метода за счет кратковременного сильного электронного перекрытия в момент наибольшего сближения электродов. Логическим продолжением работ в этом направлении стала реализация топографического метода, аналогичного, по сути, полуконтактному режиму АСМ (*tapping mode*). С целью значительного улучшения локальности в [30, 264–266] было предложено использовать вертикальные колебания зонда с амплитудой 0,5–1,0 нм и средний ток в качестве разностного сигнала для петли обратной связи. Как и в случае полуконтактного режима АСМ, основной вклад в разностный сигнал вносит ток, протекающий в момент максимального сближения, а малая продолжительность токового импульса позволяет избежать повреждения электродов. При использовании зондов, изготовленных из переходных металлов с разным электронным строением, было продемонстрировано субатомарное разрешение метода (рис. 28). Близкие результаты были получены ранее и в конфигурации атомно-силового микроскопа [267, 268]. Этим же методом может с высокой точностью картироваться кажущаяся высота туннельного барьера (локальная работа выхода) с атомарным разрешением [265].

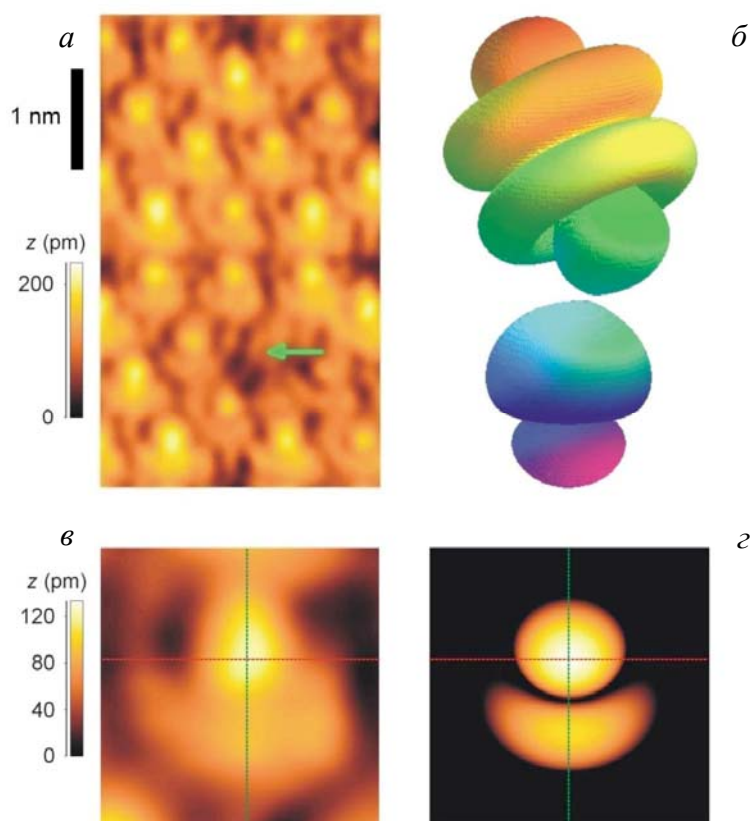


Рис. 28. СТМ изображение сверхвысокого разрешения поверхности Si(111)-(7x7), полученное в динамическом режиме с использованием зонда, изготовленного из $\text{Co}_6\text{Fe}_3\text{Sm}$ (а). Схематическое изображение орбиталей $\text{Si } sp^3$ и $\text{Sm } 4f_{z^3}$ (наклонена на угол $\sim 37^\circ$), отвечающих за протекание тока (б). Экспериментальное (в) и расчетное (г) изображения отдельного атома [30].

Нужно отметить, что близкая идеология используется также для изучения членочного переноса электрона [269], например, в условиях кулоновской блокады, когда на вольтамперных зависимостях наблюдаются области NDR [270, 271].

1.2. Особенности туннельной спектроскопии в электрохимической *in situ* конфигурации

Переход от СТМ-измерений в условиях высокого вакуума к измерениям на воздухе и в растворах был закономерен как с точки зрения упрощения и удешевления оборудования, так и с точки зрения расширения круга исследуемых объектов. Первые измерения в водных растворах были проведены в 1986 г. [272, 273], и уже тогда было продемонстрирована возможность получения атомарного разрешения на НОРГ в растворе. Метод нашел широкое применение для исследования разнообразных явлений на межфазной границе твердое тело/жидкость, таких как адсорбция, поверхностная диффузия, процессы образования новой фазы, коррозия, окислительно-восстановительные процессы отдельных молекул и др. [274–280]. Тем не менее, до сих пор востребованной в таких исследованиях является исключительно топографическая информация, тогда как спектроскопические подходы практически не применяются. О закономерностях туннельного переноса, в том числе о наличии резонансного туннелирования (ОМТ), как правило судят по зависимости контраста на СТМ-изображениях от потенциала электрода (рис. 29) [281]. Измерения туннельных спектров в растворе требуют использования специализированных быстродействующих бипотенциостатов, которые способны обеспечить необходимый профиль модулирующего напряжения с учетом значительных токов, связанных с перезаряджением поверхности [282, 283]. Необходимые для интерпретации экспериментальных спектроскопических данных физические модели, учитывающие наличие молекул воды в туннельном зазоре, существенно более сложны по сравнению с моделями туннелирования в вакууме [284–289]. И они еще более усложняются при появлении в зазоре слоя адсорбированных молекул [289–297]. Среди модельных гипотез, использующихся для описания процессов туннелирования через адсорбированную молекулу, можно выделить две большие группы: 1) одностадийное резонансное туннелирование через дискретный уровень молекулы [294, 298] и 2) двухстадийное туннелирование в ходе которого происходит полная или частичная колебательная релаксация молекулы после переноса электрона [290]. В большинстве случаев однозначный выбор между этими подходами невозможен. Как правило, в *in situ* конфигурации измеряются только локальные вольтамперные и токвысотные спектры, а более сложные спектроскопические подходы пока не нашли своего применения.

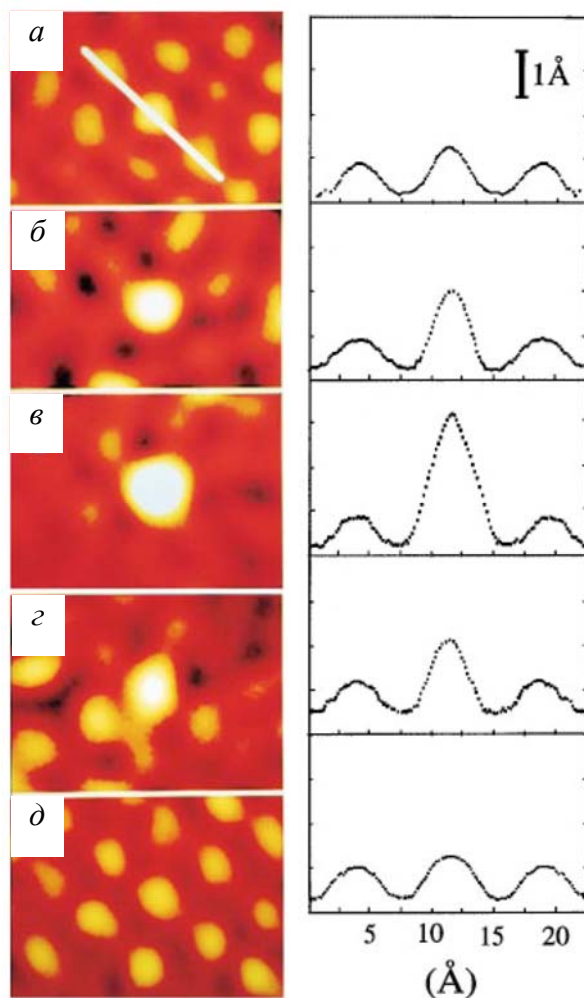


Рис. 29. *In situ* СТМ-изображения молекулы Fe-протопорфирина в адсорбционном слое молекул протопорфирина, зарегистрированные при потенциалах -0.15 (а), -0.30 (б), -0.42 (в), -0.55 (г) и -0.65 В(д) относительно насыщенного каломельного электрода сравнения и отвечающие им сечения [281].

1.2.1. Вольтвысотные зависимости $I(U)$

Переход от высоковакуумной СТМ-конфигурации к *in situ* варианту дает возможность четко контролировать потенциалы электродов и состояние их поверхности. С другой стороны, в *in situ* конфигурации туннельное напряжение уже не является независимо варьируемым параметром. Потенциал образца, потенциал зонда и туннельное напряжение однозначно связаны соотношением:

$$U_{tun} = E_{sample} - E_{tip} \quad (40)$$

При этом потенциал образца, как правило, фиксирован, так как он определяет состояние поверхности и, тем самым, строение исследуемых локальных фрагментов наноструктуры. Диапазон изменения потенциала зонда жестко ограничен протеканием на его поверхности электрохимических процессов с участием материала зонда или компонентов раствора (например, разложение воды), и, как правило, не превышает 1В [282, 283, 299]. Снижение фоновых фарадеевских токов на зонде возможно путем улучшения

качества изоляции его поверхности (уменьшения площади металлической основы, контактирующей с раствором) и путем тщательной очистки раствора от редокс-активных примесей, кислорода и т.д. Эти приемы позволяют немного расширить область потенциалов, доступную для спектроскопических исследований. Даже в отсутствие фарадеевских токов эквивалентная схема ячейки микроскопа (рис. 30) включает, помимо аппаратной емкости головки, емкость двойного слоя образца и зонда (согласно оценкам [283], для тщательно изолированного зонда с площадью рабочей поверхности $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2$, она составляет около 6 пФ). Перезарядке этих емкостей при высоких скоростях изменения потенциала могут отвечать токи, значительно превышающие туннельные. Зависимость туннельного тока от расстояния в растворах существенно более пологая, чем в высоковакуумной конфигурации (высоты эффективного туннельного барьера не превышают 1 эВ). Поэтому незначительные различия в структуре адсорбата и природе материала под зондом (приводящие к локальному изменению ϕ) могут приводить к существенному изменению расстояния зонд/образец, отвечающего в разных точках поверхности одному и тому же туннельному току. Это также существенно затрудняет корректное сопоставление локальных вольтамперных зависимостей. Следует отметить, что, как правило, коммерческие *in situ* электрохимические ячейки мало пригодны даже для стандартных топографических исследований, а тем более для туннельно-спектроскопических (малый объем раствора 100–200 мкл, невозможность измерения потенциала относительно устойчивого электрода сравнения, заведомо неполное деаэрирование раствора и т.д.). В [300] для выделения зависимости туннельного тока от потенциала на фоне емкостных и фарадеевских токов было предложено вычитать из кривых, полученных вблизи поверхности образца, кривые, зарегистрированные после отвода от поверхности на 2–5 нм. Это действительно позволяет несколько уменьшить вклад осложняющих факторов, однако, как эффективная емкость двойного слоя зонда, так и величина фарадеевских токов существенно зависят от расстояния зонд-образец [283], что существенно снижает точность поправки вычитанием. Неоднозначность обсуждаемой поправки была продемонстрирована и в [300] при анализе зависимости формы вольтамперной кривой от расстояния, на которое производится отвод зонда от поверхности. Для снижения емкостного вклада был предложен также импульсный метод измерения вольтамперных кривых по точкам: после каждого импульса потенциала (0.3 с), в течение которого измерялась одна пара значений ток/потенциал, петля обратной связи включалась на 0,3 с для стабилизации зазора [301]. Данный метод неплохо себя зарекомендовал при исследовании полупроводниковых свойств WSe_2 [301]. В некоторых случаях, в связи с невозможностью проведения спектроскопических измере-

ний в *in situ* конфигурации, исследователям приходилось, после топографических измерений, извлекать электрод из раствора, высушивать и проводить туннельно-спектроскопические измерения в *ex situ* конфигурации [302].

Все вышеперечисленное накладывает жесткие требования как на аппаратное обеспечение для туннельно-спектроскопических исследований, так и на выбор объекта. Поэтому в литературе присутствует очень ограниченный набор работ [299–313], в которых производилось измерение вольтамперных зависимостей в *in situ* условиях, и во многих случаях их интерпретация оказывалась неоднозначной.

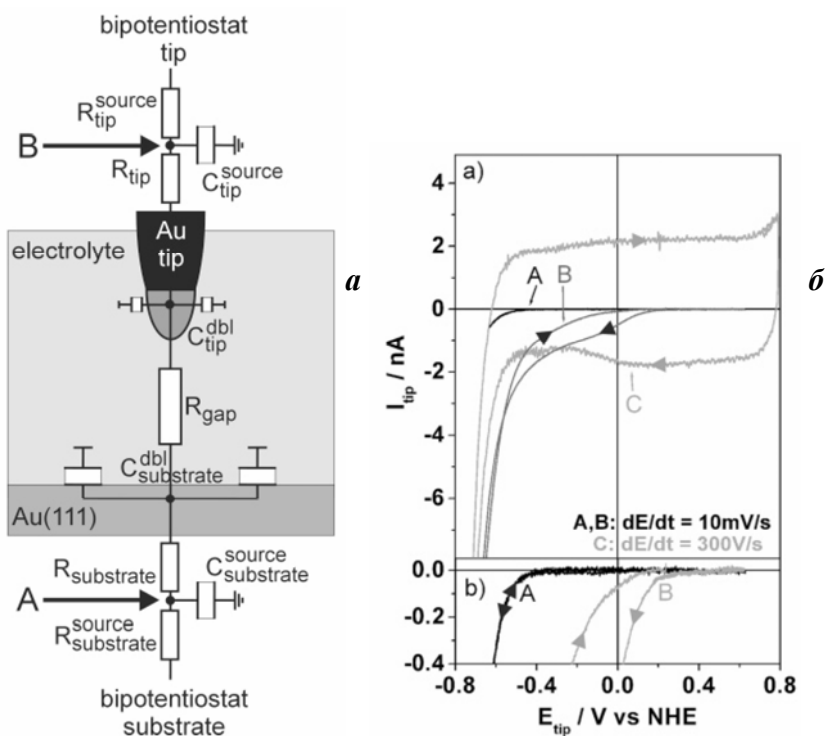


Рис. 30. Эквивалентная схема измерительной части *in situ* СТМ (а) и вольтамперограммы Au зонда (б), измеренные в отсутствие туннельного тока в тщательно очищенном от следов кислорода растворе (А и С) при различных скоростях развертки и в кислород-содержащем растворе (В) [283].

С точки зрения фундаментальных представлений о процессах переноса электрона в электрохимических системах представляет изучение в *in situ* конфигурации туннельного переноса с участием дискретных уровней молекулы, локализованной в зазоре. Теоретические подходы к описанию такого переноса были разработаны Кузнецовым и Ульstrupом [296, 314–325]. Они широко использовались для качественного объяснения зависимости проводимости туннельного зазора, содержащего адсорбированные молекулы различной природы, от потенциала [281, 297, 326–333] (или напряжения, в случае измерений в *ex situ* конфигурации, [334]). При этом далеко не во всех случаях, величины туннельной проводимости оценивались непосредственно из вольтамперных зависимостей. Так, в [281, 297, 332, 333] для этого использовался анализ зависимости топографического контраста в адсорбированном слое от потенциала (см. рис. 29). Возмож-

ность количественной интерпретации экспериментальных данных (и оценки модельных параметров) была впервые продемонстрирована в [327, 328, 330], а исчерпывающее сопоставление модельных и экспериментальных результатов было впервые выполнено на примере N-гексил-N'-(6-тиогексил)-4,4'-бипиридин бромиды, адсорбированного на золоте, в [312].

Схематическая энергетическая диаграмма туннельного зазора в *in situ* конфигурации представлена на рис. 31. Электронные уровни подложки и зонда непрерывны и положение их уровня Ферми может независимо варьироваться с помощью бипотенциостата. Туннельное напряжение определяется разностью потенциалов между этими уровнями (40). Дискретные уровни молекулы в реальной системе значительно размываются за счет взаимодействия с растворителем и подложкой. Кроме того, положение уровней флуктуирует около некоторого среднего значения за счет изменения энергии сольватации (максимальная амплитуда флуктуаций определяется энергией реорганизации растворителя λ). Вне зависимости от положения электронных уровней молекулы, в системе протекает некоторый ток, связанный с прямым туннелированием между зондом и подложкой. При изменении потенциала образца, его уровень Ферми приближается к величинам, отвечающим низшей незаполненной орбитали (LUMO) адсорбата. Когда за счет флуктуаций положения орбитали уровни выравниваются, становится возможным перенос электрона с подложки на молекулу. В дальнейшем процесс может развиваться по трем сценариям. 1) Резонансное туннелирование: дальнейший перенос электрона с молекулы на второй электрод происходит непосредственно после переноса его на молекулу [294, 297, 298, 335]. 2) В случае слабого электронного перекрытия между молекулой и электродами, может происходить полная колебательная релаксация ее состояния, и последующий перенос электрона на второй электрод происходит полностью независимо [316, 317]. Его возможность определяется взаиморасположением уровней восстановленной молекулы и зонда. Подобный «поштучный» перенос электрона сквозь молекулу (на единичную флуктуацию положения уровней молекулы переносится только один электрон) приводит к появлению лишь небольшого дополнительного тока в системе. 3) В случае сильного электронного перекрытия (высокая скорость электронного переноса), второй перенос электрона с молекулы может происходить до завершения процесса колебательной релаксации (до того момента, как энергия уже заполненной орбитали понизится ниже уровня Ферми второго электрода). В ходе обратной релаксации молекулы, уровень LUMO вновь оказывается в ситуации, когда на него может быть перенесен еще один электрон, и процесс повторяется многократно [314, 318–320]. За счет того, что на каждую первичную флуктуацию положения

орбитали происходит перенос большого количества электронов, в системе может наблюдаться существенный рост тока. Дальнейшее изменение потенциала образца будет приводить к стабилизации молекулы в восстановленном состоянии, и исчезновению дополнительного канала переноса электрона, а, следовательно, снижению тока.

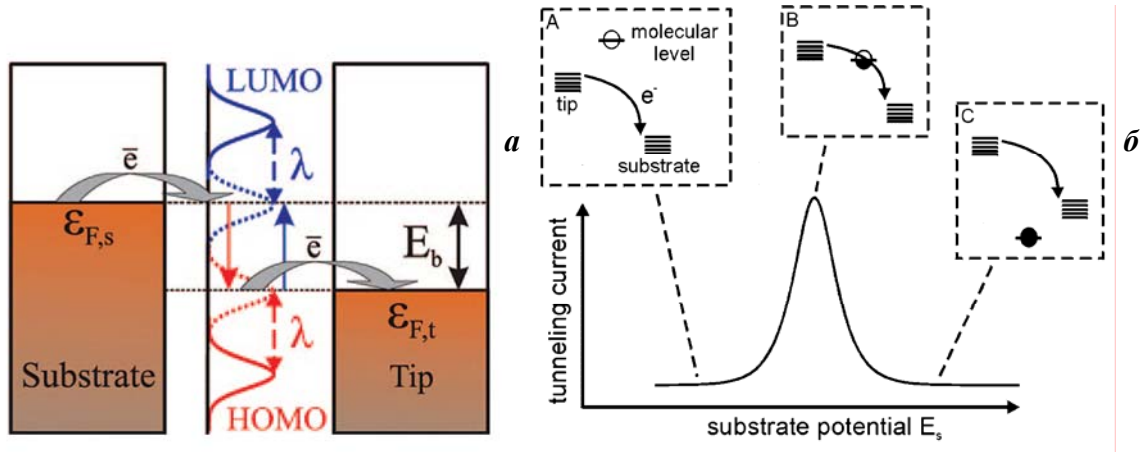


Рис. 31. Схематическое представление двухступенчатого процесса туннельного переноса с участием редокс-активной молекулы [312] (а) и схематическая зависимость туннельного тока от потенциала образца при постоянном туннельном напряжении (б) [327].

На основании модельных представлений [314, 318, 325] для двухступенчатого переноса электрона с частичной колебательной релаксацией в [312] для фиксированной геометрии зазора было записано следующее выражение для туннельного тока, текущего через молекулу:

$$I_M = e\kappa\rho(eU_{tun})\frac{\omega_n}{2\pi}\left\{\exp\left[\frac{e}{4\lambda kT}(\lambda + \xi\eta + \gamma U_{tun})^2\right] + \exp\left[\frac{e}{4\lambda kT}(\lambda + U_{tun} - \xi\eta - \gamma U_{tun})^2\right]\right\}^{-1} \quad (41)$$

где κ — трансмиссионный коэффициент, ρ — плотность электронных состояний металла вблизи уровня Ферми, ω_n — характеристическая частота ядерных колебаний, $\eta = E_{sample} - E^0$ — перенапряжение, ξ и γ — модельные параметры, определяющие зависимость эффективного потенциала в точке, отвечающей положению молекулы от перенапряжения и туннельного напряжения, соответственно ($0 \leq \xi \leq 1$ и $0 \leq \gamma \leq 1$). Для $\kappa = 1$ и типичных значений ω_n для водных растворов и ρ для Au(111), выражение (41) можно упростить:

$$I_M = 1820U_{tun}\left\{\exp\left[\frac{9.73}{\lambda}(\lambda + \xi\eta + \gamma U_{tun})^2\right] + \exp\left[\frac{9.73}{\lambda}(\lambda + U_{tun} - \xi\eta - \gamma U_{tun})^2\right]\right\}^{-1} \quad (42)$$

где $[I_M] = \text{нА}$, $[\lambda] = [U_{\text{tun}}] = [\eta] = \text{В}$. С учетом (40) в *in situ* конфигурации независимыми варьируемыми параметрами, представляющими интерес для исследователя, могут являться как туннельное напряжение U_{tun} , так и потенциал образца E_{sample} . Таким образом, для сопоставления расчетных и экспериментальных зависимостей могут быть использованы два типа вольтамперных спектров: зависимость туннельного тока от U_{tun} при $E_{\text{sample}} = \text{const}$ и зависимость тока от E_{sample} при $U_{\text{tun}} = \text{const}$. При малых перенапряжении и туннельном напряжении ($U_{\text{tun}} \ll \lambda$, $\eta \ll \lambda$), выражение (42) упрощается:

$$I_M = \frac{910U_{\text{tun}} \exp(-9.73(\lambda + U_{\text{tun}}))}{\cosh[19.4(\xi\eta + (\gamma - 0.5)U_{\text{tun}})]} = \frac{I_{\text{peak}}}{\cosh[19.4\xi(E_{\text{sample}} - E_{\text{peak}})]} \quad (43)$$

где $\cosh(x) = [\exp(x) + \exp(-x)]/2$ — гиперболический косинус. Величины

$$I_{\text{peak}} = 910U_{\text{tun}} \exp(-9.73(\lambda + U_{\text{tun}})) \quad (44)$$

$$E_{\text{peak}} = E^0 + \frac{(0.5 - \gamma)U_{\text{tun}}}{\xi} \quad (45)$$

определяют положение пика туннельной проводимости, а величина 19.4ξ — его ширину (большие значения ξ отвечают более узкому пику). Модель предсказывает (45) линейную зависимость потенциала пика проводимости от туннельного напряжения с наклоном $(0.5 - \gamma)/\xi$ и $E_{\text{peak}}(U_{\text{tun}} = 0) = E^0$. Кроме того, зависимость (44) может быть записана в форме

$$\ln(I_{\text{peak}}/U_{\text{tun}}) = (6.81 - 9.73\lambda) - 9.73U_{\text{tun}} \quad (46)$$

что позволяет определить из экспериментальных данных величину энергии реорганизации λ .

Экспериментальные данные, полученные в [312] для N-гексил-N'-(6-тиогексил)-4,4'-бипиридин бромида, адсорбированного на золоте, продемонстрировали не только качественное, но и количественное согласие с представленной моделью (рис. 32). Наклон полученной зависимости $\ln(I_{\text{peak}}/U_{\text{tun}}) - U_{\text{tun}}$ равный 11.4–12.8 неплохо согласуется с предсказанием модели (9.73). Величина E^0 , определенная из зависимости $E_{\text{peak}} - U_{\text{tun}}$, равная -0.47В близка к истинному значению (-0.46 В), определенному по электрохимическим откликам адсорбата. Форма резонансного максимума, также как и «классические» вольтамперные кривые, корректно описывается представленной моделью (рис. 33). Величина энергии реорганизации λ , определенная как из линейных зависимостей рис. 32, так и путем аппроксимации формы пика рис. 33, составила около 0.2 и 0.4 эВ, в

зависимости от направления развертки потенциала при измерении вольтамперных кривых (катодном и анодном, соответственно). Так как при различных направлениях развертки исходная форма адсорбата на поверхности электрода различна (молекула находится в окисленной или восстановленной форме), то несовпадение величин λ вполне закономерно. Значения ξ и γ , определенные из экспериментальных данных были близки к единице.

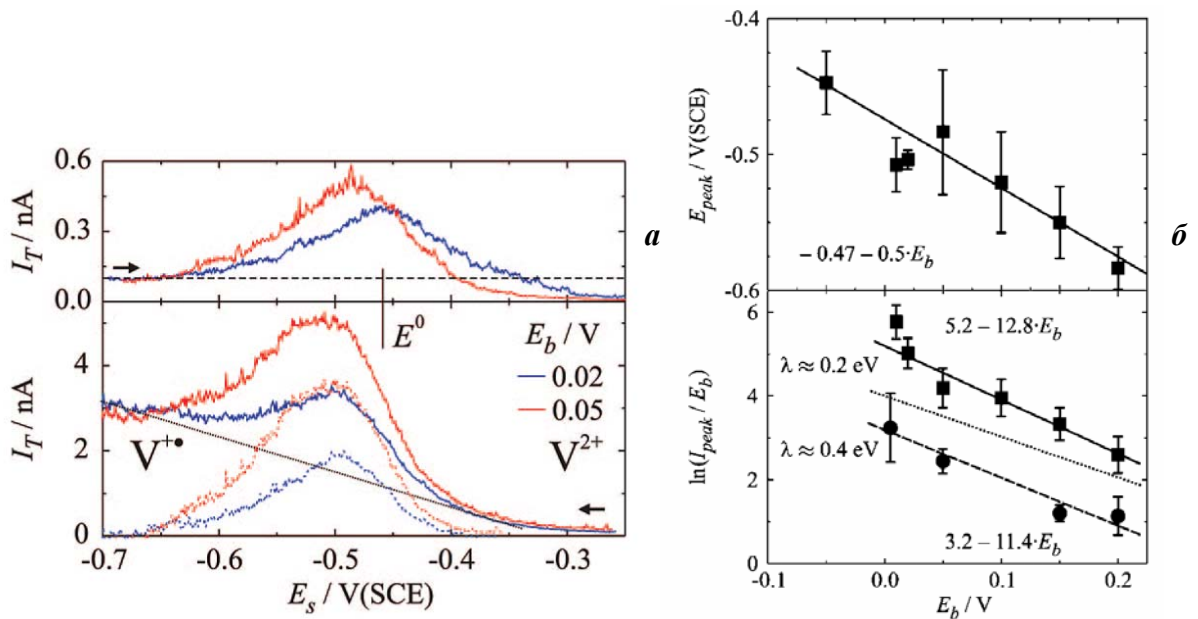


Рис. 32. Экспериментальные зависимости туннельного тока от потенциала образца ($U_{tun} = \text{const}$) измеренные при двух различных направлениях развертки потенциала (а). Пунктирные кривые получены путем вычитания фоновой составляющей туннельного тока. Зависимости положения и высоты пика тока от величины туннельного напряжения (б) [312].

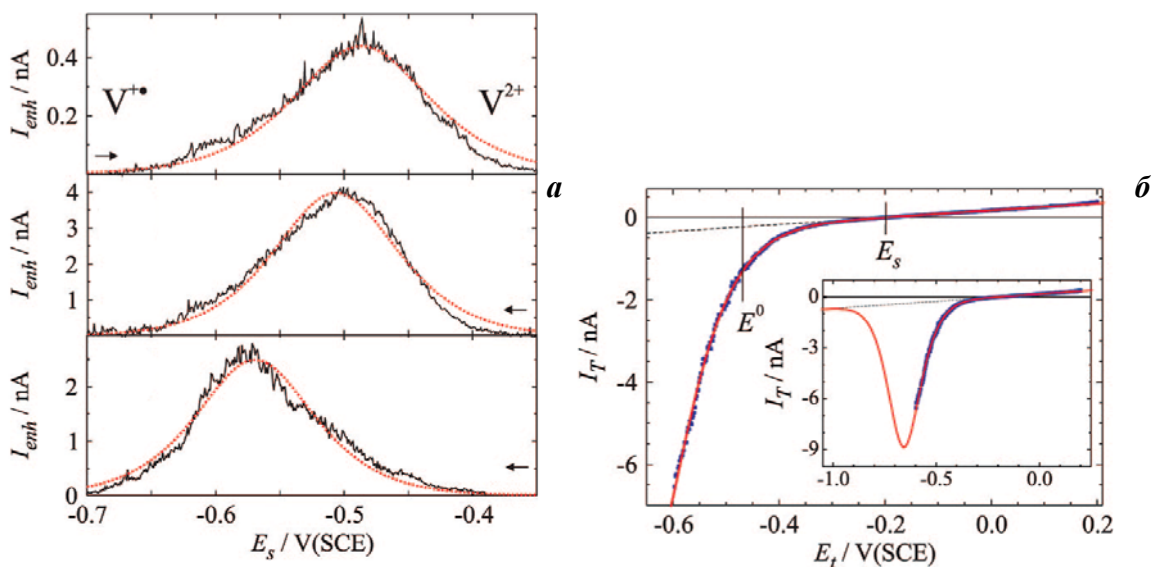


Рис. 33. Результаты численной аппроксимации резонансных пиков туннельного тока, полученных при различных условиях (а) и «классических» вольтамперных зависимостей $I_{tun}(U_{tun})$ при $E_{sample} = \text{const}$, по уравнению (42) (б) [312].

Близкие значения энергии реорганизации (0.3 эВ) и величин ξ и γ (около 1) были получены для редокс-активного комплекса осмия в [327, 330] на основании анализа формы резонансного пика тока и зависимости потенциала пика от туннельного напряжения (рис. 34). Выражение для тока, протекающего за счет туннелирования с участием молекулярных орбиталей, записывалось в [327, 330] практически идентично с (41):

$$I_M = \frac{1}{2} \exp(eU_{tun}) \frac{\omega_n}{2\pi} \exp\left(-\frac{\lambda - eU_{tun}}{4kT}\right) \left\{ \cosh\left[\frac{(0.5 - \gamma)eU_{tun} - e\xi\eta}{2kT}\right] \right\}^{-1} \quad (47)$$

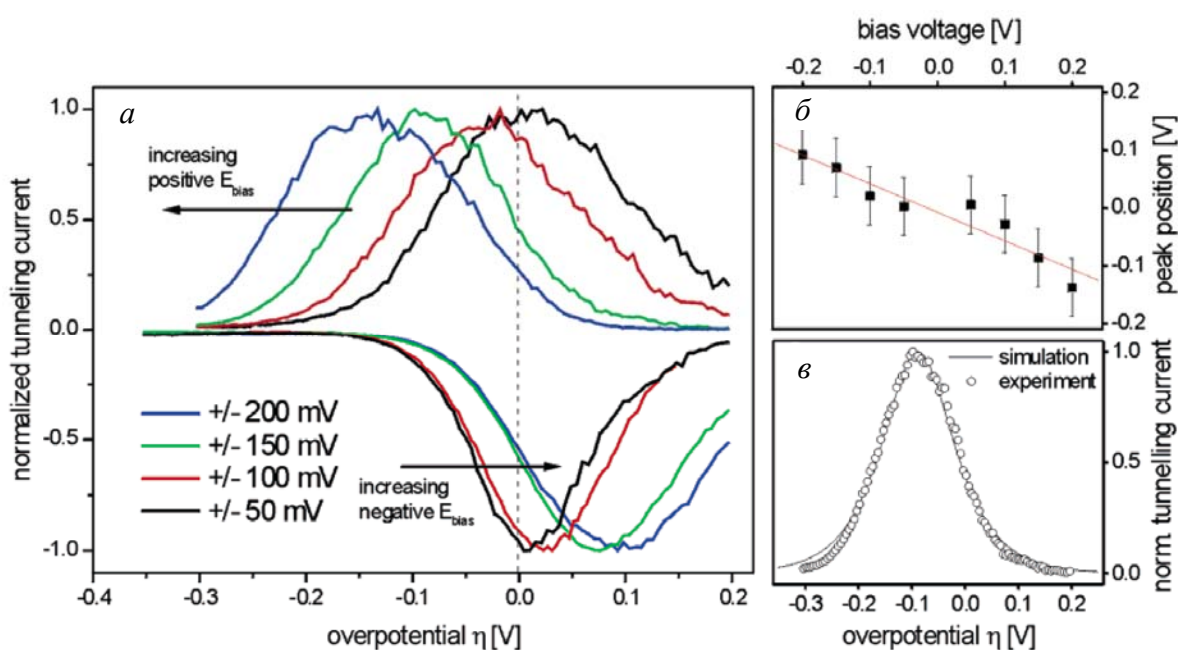


Рис. 34. Вольтамперные зависимости $I(E_{sample})$ измеренные при различных туннельных напряжениях (а). Зависимость положения пика от туннельного напряжения (б) и модельная аппроксимация формы резонансного пика по уравнению (47) (в). Параметры модели: $\lambda = 0.3$ эВ, $\xi = 0.9$, $\gamma = 1$ [327].

В случае прямого резонансного туннелирования (в отсутствие колебательной релаксации молекулы) также должен наблюдаться максимум на зависимости туннельного тока от потенциала образца [294, 297, 298, 335]. Однако, для этого механизма, положение максимума резонансного тока [335]:

$$E_{peak} = E^0 \pm \lambda - \frac{U_{tun}}{2} \quad (48)$$

Таким образом, он должен быть сдвинут относительно потенциала редокс-превращения молекулы на величину энергии реорганизации λ (рис. 35). Положение пика может служить качественным критерием, позволяющим сделать выбор между рассмотренными механизмами. Зависимость плотности состояний молекулы, участвующей в туннельном переносе, описывается в классическом приближении выражением [335]:

$$\rho(\eta) = \exp\left(-\frac{(\lambda - \eta)^2}{4\lambda kT}\right) \quad (49)$$

что позволяет оценивать энергию реорганизации среды из экспериментальных данных. Модель прямого резонансного туннелирования привлекалась, например, для анализа экспериментальных данных по зависимости топографического контраста молекул Fe-протопорфина от потенциала (рис. 36) [281, 335]. В рамках различных модельных приближений, энергия реорганизации для данной системы была оценена в диапазоне 0.1–0.2 эВ. В то же время, положение максимума проводимости (–0.42 В) существенно отличалось от предсказаний теории (–0,65 ÷ –0,73В).

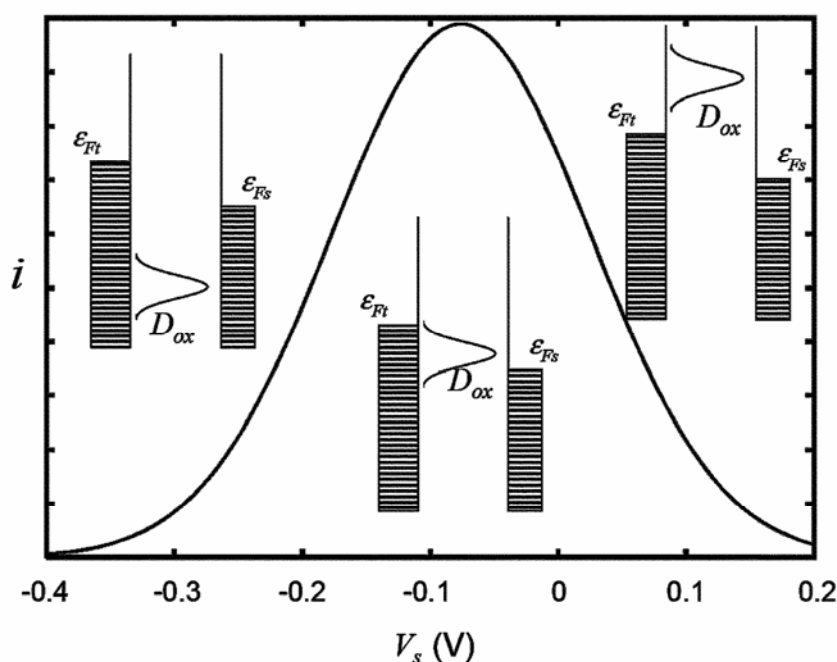


Рис. 35. Модельная зависимость туннельного тока от потенциала образца в случае резонансного туннельного переноса ($\lambda=0.2$ эВ, $U_{\text{min}}=-50$ мВ, $E^0=100$ мВ). Также показаны энергетические диаграммы зазора при различных потенциалах [297].

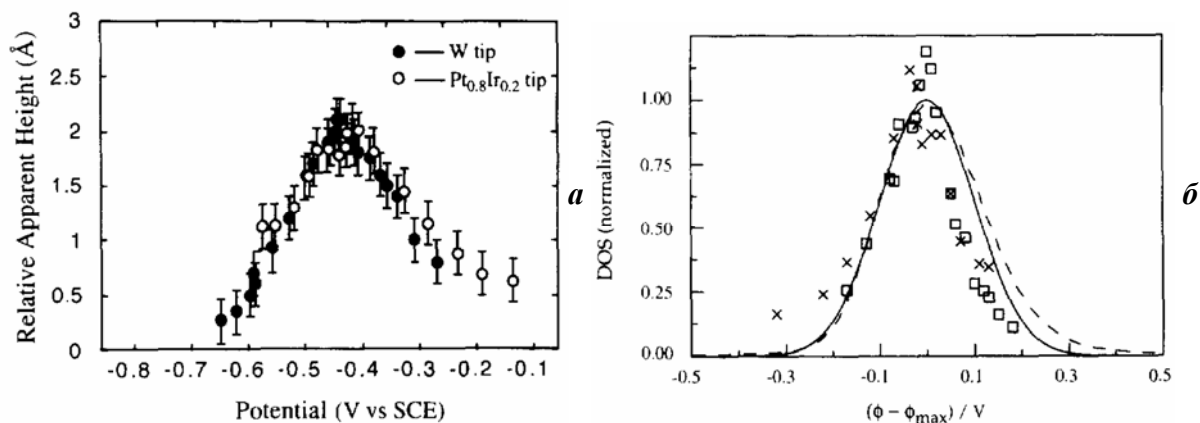


Рис. 36. Зависимость кажущейся высоты молекулы Fe-протопорфина в адсорбционном слое молекул протопорфина (см. рис. 29) (а) и эффективная плотность состояний молекулы Fe-протопорфина, рассчитанная из экспериментальных данных для разных зондов (б). Сплошная и пунктирная линия — модельные зависимости [335].

К механизму резонансного переноса достаточно близок механизм двухстадийного когерентного туннелирования, рассматриваемый в [292, 297, 324]. Для данного механизма также можно ожидать смещения положения пика тока относительно потенциала редокс-превращения молекулы на величину энергии реорганизации [297]:

$$E_{peak} = E^0 \pm \lambda \quad (50)$$

Модель [336], предусматривающая резонансный перенос через адсорбированную молекулу на фоне стохастических флуктуаций энергии системы, предсказывает положение пика тока при потенциалах близких к E^0 (так же, как и модель двухстадийного переноса с частичной релаксацией). Однако, математический аппарат, развитый в [336] не позволяет проводить сопоставления с экспериментальными результатами.

В [297] на основе анализа большого количества литературных данных было показано, что, по крайней мере, для металлопротеинов, перенос электрона по одностадийному резонансному механизму не наблюдается. Однако, в большинстве случаев, однозначный выбор между различными механизмами переноса невозможен. Еще больше ситуация усложняется в отсутствие потенциостатического контроля. Например, результаты вольтамперных измерений в мезителене (рис. 37) [303] для различных замещенных порфиринов могут быть объяснены в рамках как одно- так и двухстадийных моделей переноса электрона. Однако и в этом случае, различия в поведении электроактивных и инертных молекул в зазоре очень велики.

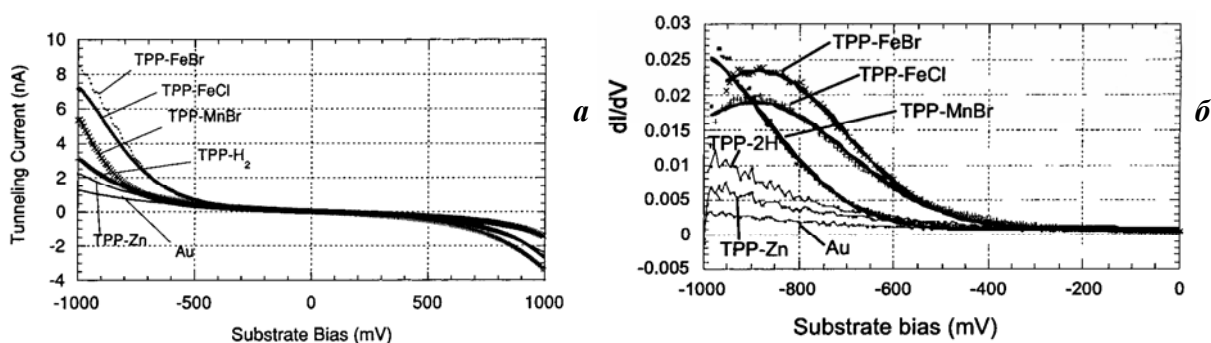


Рис. 37. Вольтамперные (а) и дифференциальные (б) зависимости, зарегистрированные для различных замещенных порфиринов на золоте в мезителене [303].

В отсутствие редокс-активных ионов в зазоре, картина туннельного переноса также значительно сложнее, по сравнению с высоковакуумной конфигурацией. Уже в ходе первых спектроскопических экспериментов (в первую очередь, вольтвысотных, см. ниже) было показано, что эффективная высота туннельного барьера в растворе значительно меньше, чем в вакууме, а расстояние между зондом и образцом, значительно выше. Теоретический анализ в [284] показал, что наличие в зазоре диэлектрической среды и точечных ионов должно, действительно, приводить к снижению эффективного

туннельного барьера, однако, это снижение не столь значительно, как наблюдаемое в эксперименте (рис. 38). Аналогичное снижение (примерно до 2 эВ) было предсказано с использованием модели [288], учитывающей дискретность распределения молекул в зазоре, и было показано, что профиль потенциальной энергии имеет минимумы в области локализации атомов водорода молекулы воды. В некотором приближении, эти минимумы могут рассматриваться как локализованные электронные состояния с уровнем энергии ниже уровня Ферми, а процесс туннелирования — как процесс переноса электрона через эти состояния. Ранее, гипотеза о преимущественной ориентации растворителя в зазоре и появлении областей с локальным положительным зарядом, приводящим к снижению туннельного барьера высказывалась и в [287]. На основании анализа экспериментальных вольтамперных и вольтвысотных зависимостей, гипотеза об эстафетном туннелировании электрона в *in situ* туннельном зазоре была также выдвинута в [286, 337]. Согласно этой модели, формирующийся вблизи поверхности зонда и образца упорядоченный слой диполей воды и ионов формирует промежуточные электронные состояния, через которые происходит эстафетный туннельный перенос. В этом случае эффективное расстояние туннелирования $H_{eff} = H / (n + 1)$, а эффективная высота туннельного барьера $\phi_{eff} = \phi_0 / (n + 1)^2$. Варьирование условий (туннельного напряжения, потенциала электродов, расстояния между ними) может приводить к изменению числа промежуточных электронных состояний, что сопровождается появлением скачков и изломов на экспериментальных зависимостях. Большое количество экспериментальных данных, полученных авторами (преимущественно на электродах из платины) (рис. 39) хорошо согласовывалось с модельной гипотезой при небольших значениях n . Подробное рассмотрение эффектов, которые могут приводить как к снижению, так и увеличению туннельного барьера в растворе по сравнению с вакуумом (с точки зрения квантово-химического моделирования процесса переноса электрона) представлено в [289].

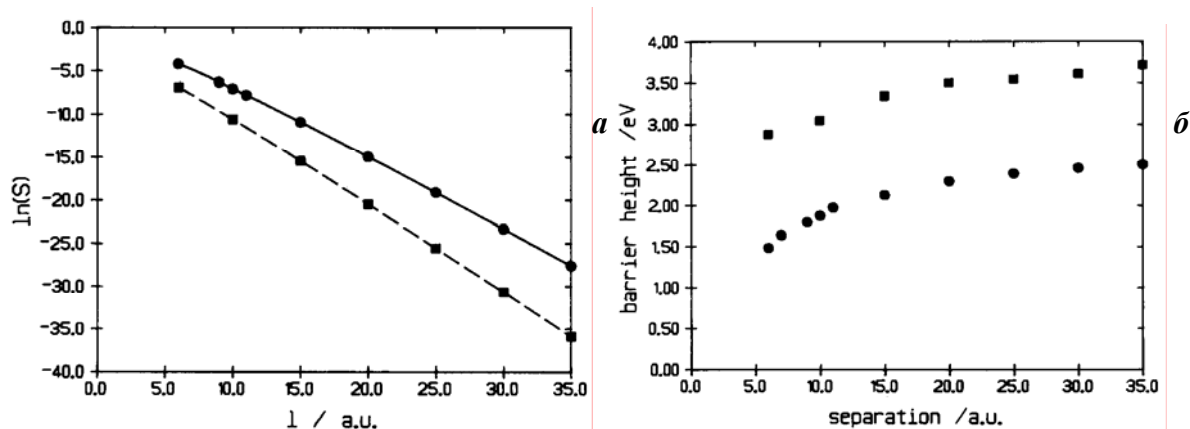


Рис. 38. Зависимость туннельной проводимости (а) и эффективной высоты туннельного барьера (б) от расстояния для туннелирования в вакууме (квадраты) и в растворе (кружки) в рамках модели [284].

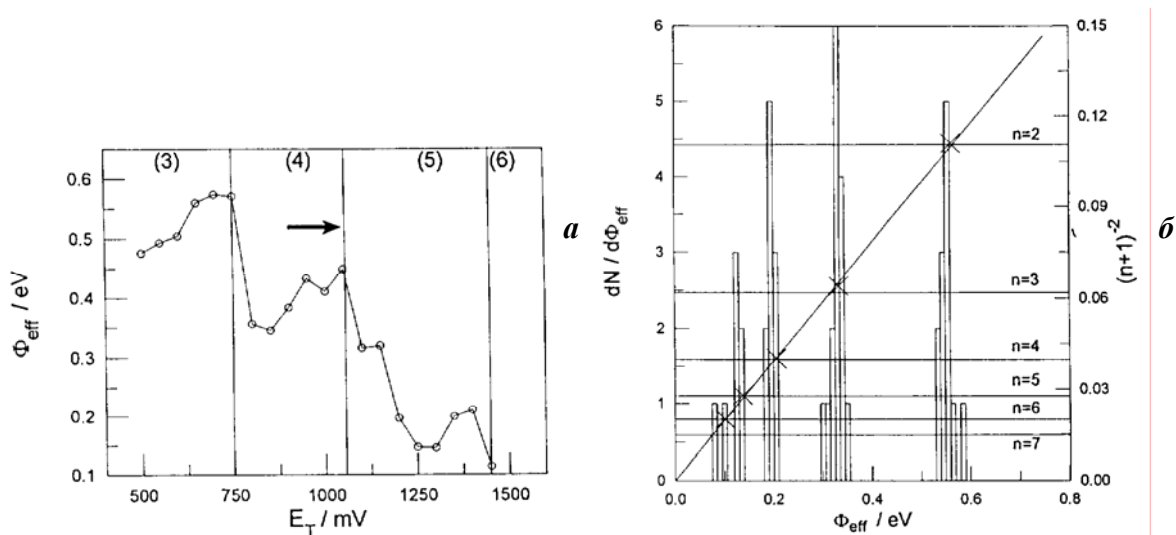


Рис. 39. Зависимость эффективной высоты туннельного барьера от потенциала образца (а) и статистика высот барьера, при которых происходит его скачкообразное изменение на $\Phi_{eff} - E_{sample}$ зависимости (б) [337].

Наиболее типичная постановка работ в области *in situ* туннельной спектроскопии посвящены проблеме молекулярной электроники (исследованиям отрицательного дифференциального сопротивления, проводимости индивидуальной молекулы [307, 308, 310, 311, 313, 327, 331, 334, 338–340]), и, как правило, также тесно связана с проблемой туннелирования с участием молекулярных орбиталей. В [304] было выявлено значительное увеличение амплитуды осцилляций тока на вольтамперограммах измеренных над электроосажденным нанокластером меди. Небольшое количество вольтамперных измерений проводилось также в ионных жидкостях [309, 329]. В том числе, в [329] были продемонстрированы эффекты резонансного туннелирования через молекулярную орбиталь для редокс-активного комплекса осмия в 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфате.

В растворе, как и в вакууме, для полупроводниковых материалов удастся наблюдать закономерности, характерные для туннелирования в MIS конфигурации [300, 301, 306]. При этом анализ зависимости формы вольтамперной зависимости от расстояния зонд/образец может в некоторых случаях позволить разделить вклад туннельного барьера и барьера, формирующегося вследствие формирования обедненной зоны в поверхностных слоях полупроводника.

Зонд туннельного микроскопа также может быть использован для создания непосредственного контакта атомарных размеров с наноструктурой, сформированной путем электроосаждения в растворе [282, 299, 305]. При этом становятся возможны измерения свойств гетероконтакта наноструктура/подложка, что и было продемонстрировано на примере гетероструктуры n-Si(111)/нанокластер Au [305]. Для нее было зафиксировано существенное снижение высоты барьера Шоттки и, следовательно, увеличение рабочей плотности тока, по сравнению найденными ранее для объемных осадков золота.

1.2.2. Токвысотные зависимости $I(H)$

Измерения токвысотных зависимостей в *in situ* конфигурации сопряжены менее серьезными методическими трудностями, чем измерения вольтамперных кривых. Поэтому на этапе становления *in situ* туннельной микроскопии этот метод активно использовался для анализа природы процессов, обеспечивающих протекание тока между зондом и образцом [286, 337, 341–349]. Оценки эффективной высоты туннельного барьера, приводившие к существенно более низким величинам, чем в высоковакуумной конфигурации, редко превышают 1 эВ (лишь в [342, 343, 345] были получены значения 1–2 эВ). Отклонения от экспоненциальной зависимости тока от расстояния, выраженная зависимость высоты барьера от потенциала стимулировали развитие модельных представлений о процессах туннелирования с участием молекул растворителя, кратко рассмотренных выше [284–287]. Снижение эффективной высоты барьера приводит к увеличению равновесного расстояния между зондом и образцом. Согласно оценкам [346], оно составляет не менее 2 нм при сопротивлении зазора 1 ГОм, а иногда непосредственного механического контакта между зондом и образцом не удается достичь даже при приближении к поверхности на 4 нм.

В дальнейшем, традиционное использование данного метода для определения эффективной высоты туннельного барьера и, тем самым, механизма туннельного переноса, не нашло в *in situ* конфигурации широкого применения. Этот метод оказался гораздо более востребован для изучения молекулярной проводимости индивидуальных молекул [340, 350–353], структуры растворителя и адсорбционных слоев на поверхности электродов [354–357], фазовых пассивирующих слоев [358].

В основе метода изучения сопротивления индивидуальных молекул лежит квантование проводимости туннельного зазора при образовании молекулярных «мостиков» между зондом и образцом [350] (рис. 40). После введения зонда в непосредственный механический контакт с подложкой и его оттягивании от поверхности, проводимость формирующегося мостика из атомов металла (нанонити) квантуется с фундаментальной дискретностью $G_0=2e^2/h$ (рис. 40а). При наличии в растворе или на поверхности молекул, способных образовывать прочные связи с материалом зонда и образца (обычно используются молекулы, содержащие тиольные группы и золотые электроды), возможно образование мостиковых связей (рис. 40в). При поочередном разрушении мостиков, по мере увеличения расстояния зонд/образец, вновь происходит дискретное изменение проводимости. Статистический анализ большого числа токвысотных кривых позволяет точно установить величину ступени, отвечающей проводимости индивидуальной молекулы. Оценки молекулярной проводимости могут быть также получены из

анализа флуктуаций тока на $I(t)$ зависимостях при фиксированном положении зонда (рис. 41) [351]. В ряде случаев этот подход обеспечивает лучшую точность, чем анализ токвысотных зависимостей. В тех случаях, когда в молекуле отсутствуют функциональные группы, обеспечивающие образование «мостиков», величина молекулярной проводимости может быть получена путем анализ изменения наклона токвысотной зависимости при переходе (по мере приближения зонда к поверхности) от режима туннелирования сквозь молекулярный слой (подложка/адсорбат/диэлектрик/зонд) к непосредственному контакту зонда с адсорбатом (подложка/адсорбат/зонд) и, в последующем, к механическому контакту с подложкой [353]. Аналогичный подход реализуется и при анализе структуры ионных адсорбатов и структуры растворителя [354–357] (основы этого подхода были заложены в [347, 348]). При анализе зависимости эффективной высоты туннельного барьера от расстояния до поверхности в [354, 355] было выявлено его осциллирующее поведение (рис. 42) с периодом, близким к размеру молекулы воды. Ранее признаки подобного осциллирующего поведения на $I(H)$ -зависимостях были обнаружены в [348]. Формирование упорядоченной структуры воды вблизи поверхности электрода было доказано методом рентгеновского рассеяния [359], а дискретное изменение проводимости в туннельном зазоре, сформированном из двух ртутных капель, было впервые обнаружено в [360]. Аналогичные подходы были использованы в [356, 357] для анализа электронной структуры двойного электрического слоя на Au(111) электроде и адсорбатов, содержащих сульфат, хлорид-ионы и ионы меди. В этих работах для извлечения информации о высоте туннельного барьера использован не анализ зависимости $d \ln I / dH$, а аппроксимацию экспериментальной кривой в предположении о туннелировании через последовательный набор туннельных барьеров, с дискретностью, равной дискретности изменения положения зонда в ходе измерений, в рамках модели [361].

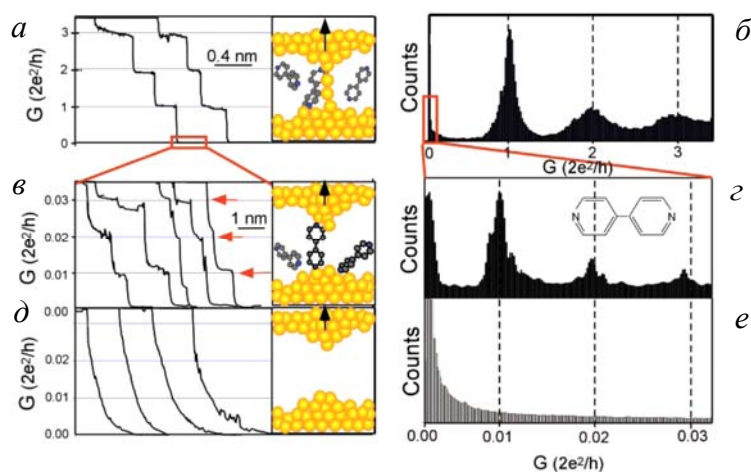


Рис. 40. Токвысотная зависимость (а) и соответствующая гистограмма проводимости (б) для проводящего мостика из атомов металла, сформированного при контакте между зондом и образцом. Токвысотные зависимости в присутствии (в) и в отсутствие (д) молекул в зазоре и отвечающие им гистограммы проводимости (г, е) [350].

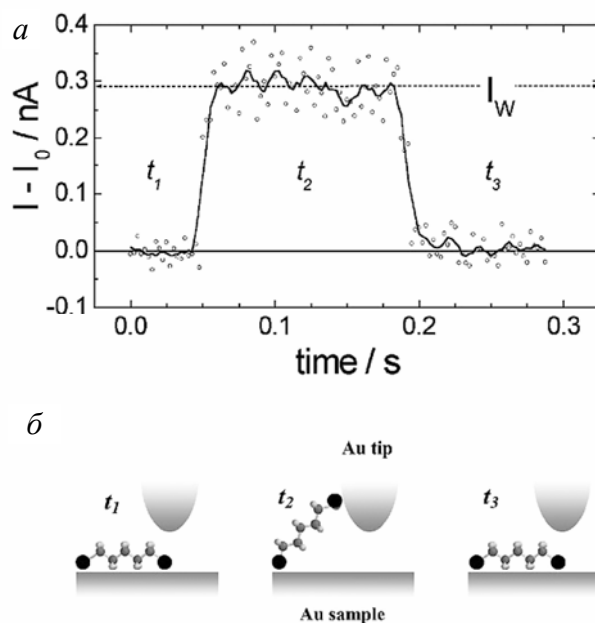


Рис. 41. Флуктуация туннельного тока (а) и схематическое изображение туннельного зазора (б) для образца Au(111), покрытого 1,8-октандитиола [351].

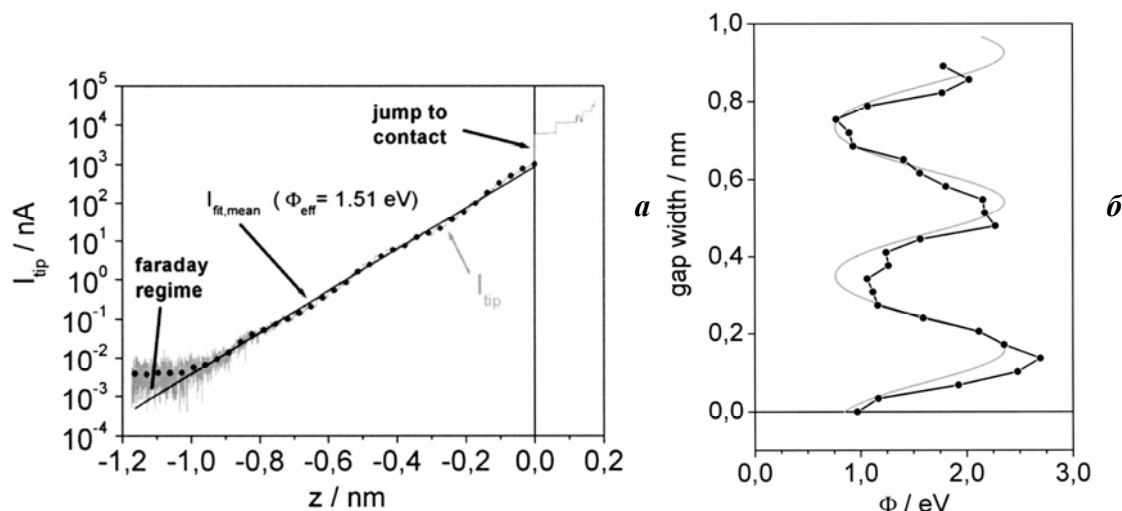


Рис. 42. *In situ* токвысотная зависимость, зарегистрированная для Au(111) в 0.02M HClO₄ (а), и зависимость высоты эффективного туннельного барьера от расстояния до поверхности (б) [355].

1.3. Особенности строения «туннельного» зазора при измерениях в *ex situ* конфигурации

Метод сканирующей туннельной микроскопии в *ex situ* конфигурации используется значительно более широко, по сравнению с *in situ* конфигурацией. Адаптация метода для измерений на воздухе позволила значительно упростить и удешевить прибор, что способствовало массовому распространению СТМ. Первое СТМ-изображение с атомарным разрешением на воздухе было получено уже в 1986 г. [362]. Тем не менее, практически сразу стало очевидно, что условия переноса электрона в этой конфигурации существенно иные, чем в вакууме, из-за присутствия в зазоре СТМ примесей

(очень низкая эффективная высота туннельного барьера, большие измеряемые «равновесные» расстояния до поверхности — десятки нанометров) [144, 341, 348, 363, 364]. В 1990-е годы уже не вызывало сомнений, что основной примесью в воздушном зазоре является тонкая пленка воды, конденсирующейся из воздуха. Таким образом, условия «туннелирования» в большей мере соответствуют жидкостной, а не вакуумной конфигурации. Уже в 1992 г. были непосредственно измерены капиллярные силы, возникающие между зондом и образцом в СТМ-конфигурации [365]. При этом также было обнаружено существование значительных сил отталкивания между зондом и образцом возникающих при протекании туннельного тока в зазоре. Подробный анализ [366] показал, что деформация поверхности, которая возникает благодаря существованию этих сил, должна приводить к снижению экспериментально определяемой высоты туннельного барьера в СТМ-конфигурации, однако это снижение недостаточно, чтобы объяснить экспериментальные значения ϕ , получаемые из туннельно-спектроскопических данных на воздухе. Остановимся поподробнее на некоторых косвенных и прямых свидетельствах, образования на поверхности образца тонкой пленки воды при СТМ измерениях на воздухе.

В 1989–1992 гг. было показано, что в *ex situ* конфигурации короткий импульс напряжения положительной полярности генерирует на поверхности НОРГ наноразмерные дефекты, отвечающие локальному удалению нескольких атомных слоев [367, 368]. Модификация поверхности наблюдалась только при анодной (положительной) поляризации образца, и эффективность такого наноструктурирования существенно зависела от влажности воздуха. В последующем аналогичный эффект был продемонстрирован на примере локального анодирования титана [369, 370] и удаления самоорганизующихся молекулярных слоев [371, 372]. При этом в [372] при относительной влажности воздуха 55% было обнаружено катодное осаждение серебра, растворяющегося с зонда, на участки поверхности образца, с которых был удален защитный тиольный слой.

Метод *ex situ* туннельной микроскопии широко используется для визуализации крупных биологических молекул (белков, ДНК) и даже вирусов [373–377]. Эти объекты являются, строго говоря, изоляторами, то есть, они должны снижать вероятность туннелирования и поэтому должны выглядеть на СТМ-изображениях как углубления на поверхности. Однако в соответствующих экспериментах они визуализируются как четкие выпуклости, причем контраст СТМ-изображения очень сильно зависит от относительной влажности воздуха. Лишь при высокой влажности удастся избежать механической деформации молекул под действием зонда, а в сухом воздухе они в некоторых случаях полностью исчезают с изображений [375] (и проявляются при увеличении влажности).

Уже в 1991 г., на основании теоретического анализа процесса менискообразования, была высказана идея об использовании тонкого слоя воды для визуализации протяженных непроводящих биологических объектов [378]. Электропроводности тонкого слоя воды на поверхности непроводящего образца (например, слюды) в некоторых случаях оказывается достаточно для стабилизации положения зонда при не слишком больших рабочих токах (обычно 0,1-5 пА) (рис. 43а) [379–382]. Это позволяет не только визуализировать в СТМ конфигурации во влажном воздухе поверхность изоляторов, но и получать изображение адсорбированных макромолекул (рис. 43). Более того, при наличии в зазоре способных восстанавливаться ионов металла (например, адсорбированных на поверхности изолятора), в *ex situ* конфигурации возможно их катодное восстановление и формирование металлических кластеров на поверхности слюды (рис. 44) [382].

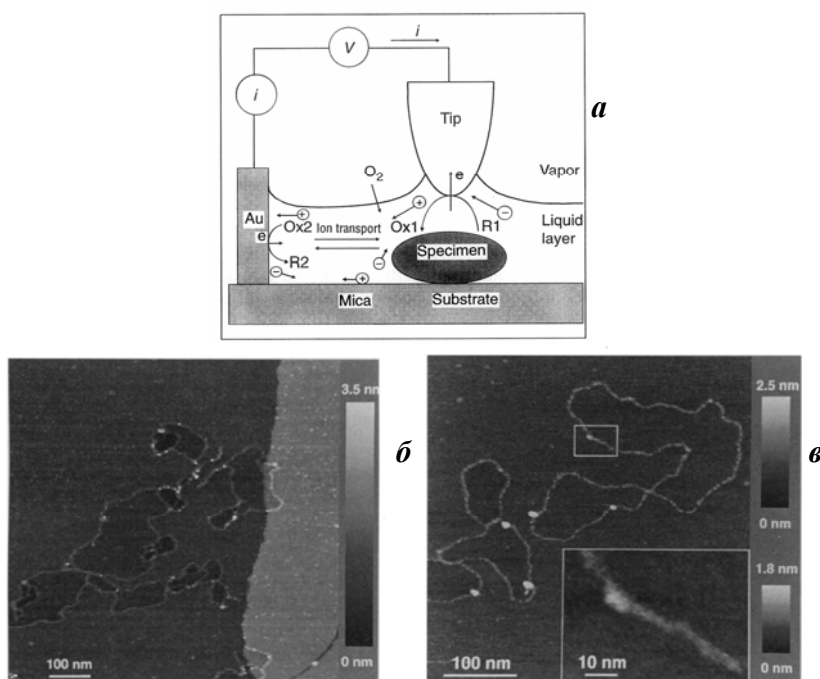


Рис. 43. Схематическое изображение СТМ-конфигурации для измерений на непроводящей подложке (а) [380]. СТМ изображения молекул ДНК на поверхности слюды, полученные во влажном воздухе. Рабочий ток 0,25 пА (б), 0,5 пА (в). Рабочее напряжение -2.5В (б), -7В (в) [379].

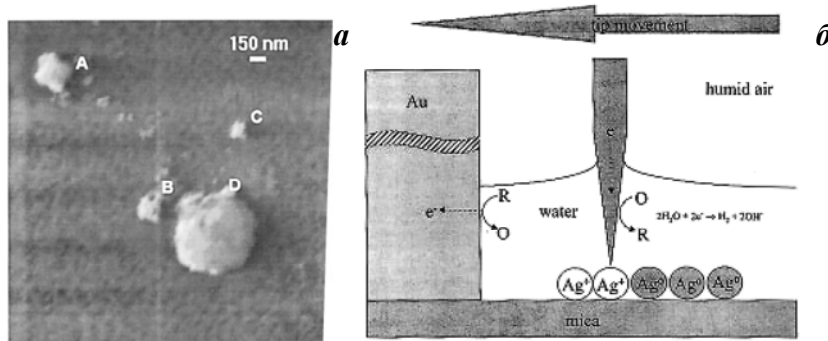


Рис. 44. Электронно-микроскопическое изображение кластеров серебра, полученных при восстановлении адсорбированных ионов серебра на поверхности слюды в ходе СТМ измерений во влажном воздухе (рабочий ток 1,4 пА, напряжение $-1,25\text{В}$) (а) и схематическое изображение структуры зазора (б) [382].

Слой воды на поверхности образца может быть непосредственно обнаружен (и дана оценка его толщины) с использованием токвысотных спектров по появлению небольшого фонового фарадеевского тока на значительных расстояниях между зондом и образцом (рис. 45а) [381, 383–387]. Ступенька тока, отвечающая появлению ионного тока, не превышает нескольких десятков пикоампер (фарадеевский ток на хорошо изолированном зонде в *in situ* конфигурации также составляет 10–50 пА) и наблюдается только при сравнительно высоких напряжениях на зазоре. При обычных измерениях (при низких напряжениях и в широком токовом диапазоне) она становится незаметной, и спектр выглядит обычным, но с очень низкой эффективной высотой барьера. Анализ таких зависимостей показал, что на большинстве материалов пленка воды присутствует даже при очень низкой влажности воздуха, а при высокой — ее толщина может достигать сотен нанометров (рис. 45) [383]. Определяемые толщины, конечно, могут быть несколько завышены из-за существования мениска, формирующего мостик между электродами. Образование мениска значительно облегчается в электрическом поле, существующем в туннельном зазоре [388]. Появление гистерезиса на спектрах связано, как правило, именно с образованием/разрушением мениска при изменении расстояния между зондом и образцом (рис. 45а). В отсутствие потенциостатического контроля измерения в тонкой пленке воды исключают корректный анализ природы электрохимических процессов в *ex situ* конфигурации. Тем не менее, анализ зависимости величины фарадеевских токов от напряжения в зазоре и природы электродов подтвердил [384–386], что основным процессом является разряд молекул воды и что с увеличением толщины пленки вклад фарадеевского тока в общий ток в зазоре значительно увеличивается. Оценки расстояния между зондом и образцом, отвечающего сопротивлению зазора 4Гом на воздухе (6 нм) и в деионизированной воде (3 нм) [387], показали, что вероятность переноса электрона в *ex situ* условиях значительно выше, чем в *in situ* конфигурации. Авторы [387] не обсуждали подробно данный результат, уделив основное внимание оптимизации условий визуализации биологических молекул. Этот эффект может быть связан как с участием в электрохимических реакциях в зазоре компонентов газовой фазы, так и с ускорением диффузионных процессов в области трехфазной границы.

С использованием метода атомно-силовой микроскопии (в полуконтактном режиме) возможна прямая визуализация тонкой пленки воды на поверхности образца (рис. 46) [388–395]. Даже при высокой относительной влажности воздуха по данным АСМ на поверхности НОРG формируется несплошная пленка воды высотой не более 5 нм. Эти данные существенно отличаются от результатов, полученных в СТМ конфигурации (рис. 45), согласно которым толщина пленки воды гораздо больше. Это еще раз

подтверждает формирование «мостика» между зондом и образцом из-за наличия более выраженного мениска в СТМ конфигурации. Это может быть обусловлено как присутствием электрического поля в зазоре, так и тем, что колебания кантеливер в полуконтактном режиме АСМ препятствуют образованию устойчивого мениска. Значительный объем косвенной информации [396–407], в первую очередь наличие значительных сил адгезии по данным спектроскопических измерений, указывает на существенную роль фактора менискообразования и при визуализации поверхности в АСМ-конфигурации. Отсутствие электрического поля и возможность непосредственного измерения капиллярных сил делает возможным количественный анализ результатов, поэтому теоретическое описание процесса менискообразования, недоступное для СТМ-конфигурации, для случая АСМ достаточно хорошо разработано.

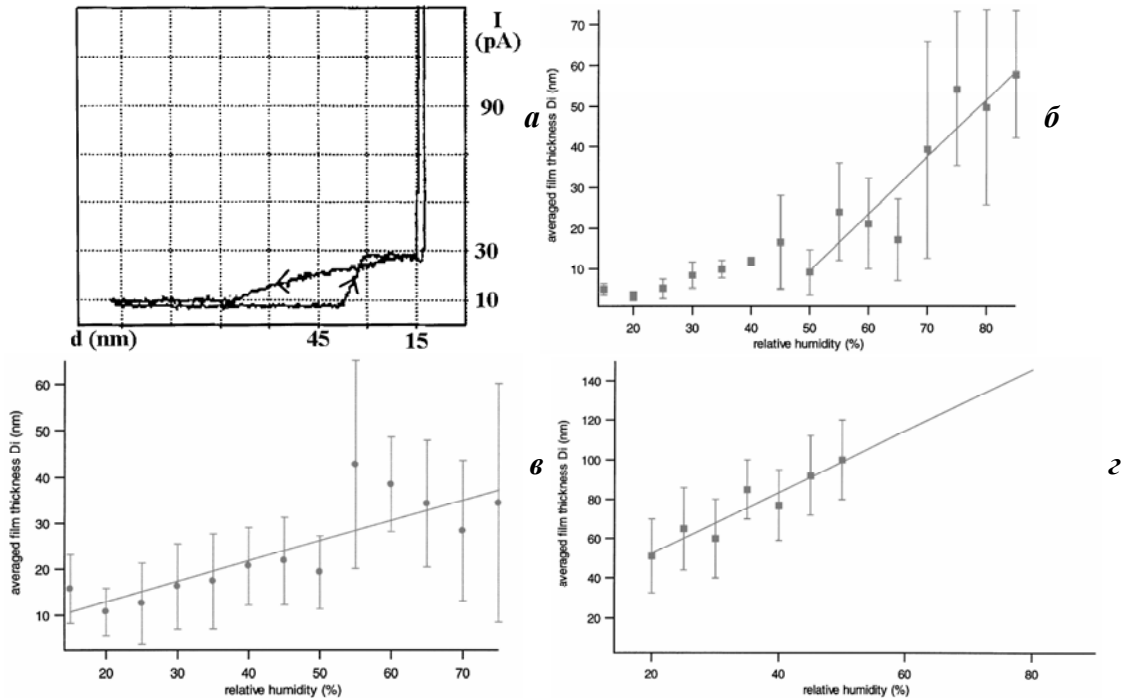


Рис. 45. Токвысотная зависимость, зарегистрированная при рабочем напряжении 7.5 В и относительной влажности 78% на поверхности электрода из золота (а). Зависимость толщины слоя воды на поверхности образца от относительной влажности воздуха для золота (б), НОРГ (в) и титана (г) [383].

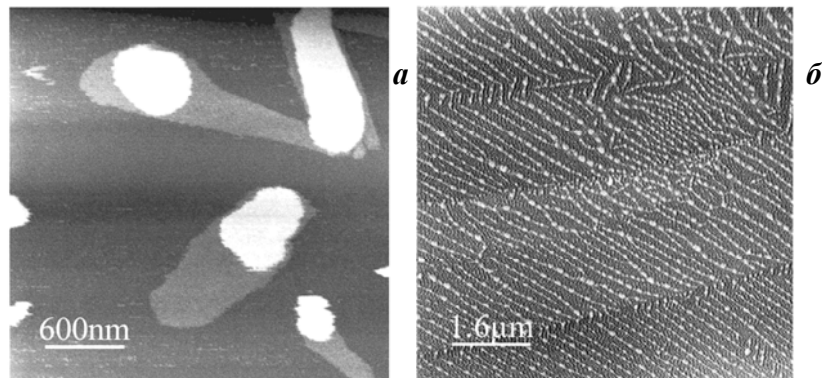


Рис. 46. АСМ-изображения островков воды высотой 2 и 5 нм на поверхности НОРГ, формирующихся при относительной влажности 90 (а) и 85% (б). Наличие преимущественной ориентации связано с эпитаксиальным характером роста слоя воды [392].

Суммируя вышесказанное, можно однозначно заключить, что ток в зазоре туннельного микроскопа в *ex situ* конфигурации определяется двумя основными составляющими: процессом туннелирования при наличии в зазоре молекул растворителя (как в *in situ* СТМ-конфигурации) и фарадеевским током различных электрохимических процессов, протекающих на границе зонда (и образца) с пленкой раствора неизвестного состава. При этом вклад фарадеевских токов в *ex situ* условиях значительно выше, чем в случае *in situ*. При исследовании электродных материалов или электрохимически осажденных фаз эта особенность СТМ измерений на воздухе должна обязательно приниматься во внимание, так как остаточная влажность образцов, наличие следов солей, адсорбированных или оклюдированных ионов, неизбежно увеличивают проводимость и реакционную способность пленки раствора на поверхности. Следовательно, растет вклад фарадеевских токов, вплоть до полной потери возможности визуализации поверхности.

Во многих случаях фарадеевский ток также достаточно быстро снижается с увеличением расстояния между зондом и образцом. Это явление лежит в основе метода сканирующей электрохимической микроскопии (SECM) [408–410]. Поэтому даже при расстояниях между электродами в десятки нанометров (при очень низкой вероятности туннелирования электрона), в *ex situ* конфигурации иногда возможна регистрация топографического профиля поверхности (правда, с заметно худшим разрешением).

Отсутствие возможности контролировать потенциал электродов в пленке раствора, ее толщину и состав привели к тому, что теория, описывающая протекание тока в таких условиях, отсутствует. Тем не менее, при оптимизации условий подготовки образцов и проведения измерений вклад фарадеевского процесса может быть существенно уменьшен, и в этих условиях в *ex situ* конфигурации возможно изучение (по крайней мере, качественное) практически всех явлений, типичных для высоковакуумного зазора СТМ. В конфигурации *ex situ* изучались явления кулоновской блокады [411–413], проводимость углеродных нанотрубок [414], полупроводниковые свойства материалов [415–420], резонансное туннелирование, асимметрия проводимости [421–425] и отрицательное дифференциальное сопротивление в присутствии редокс-активных молекул в зазоре [334, 339, 426–430]. В таких работах в большинстве случаев образцы для исследования изготавливаются «сухим» методом (вакуумное напыление, отжиг и т.д.), а измерения проводятся в токе сухого инертного газа при контролируемой влажности.

Признаки отрицательного дифференциального сопротивления при измерениях на воздухе экспериментально фиксируются несколько чаще, чем в вакууме. Для возникновения NDR, как известно, необходимо, чтобы в системе было два компонента с дис-

кретным LDOS. Как правило, предполагается, что нанокластер на кончике зонда имеет дискретный спектр, и это и обеспечивает появление NDR [334, 339]. Получение таких зондов с использованием стандартных методик проблематично. Однако дискретные уровни зонда могут быть сформированы путем адсорбции на его поверхности молекул с дискретными уровнями (как на поверхности образца). Наличие тонкой пленки воды в зазоре благоприятствует (по сравнению с высоковакуумной конфигурацией) переносу части молекул, адсорбированных на поверхности образца, на иглу, что и обеспечивает наблюдение пиков тока для большого числа систем. При интерпретации вольтамперных кривых, демонстрирующих NDR, необходимо учитывать возможную электрохимическую природу пиков тока. Изменение потенциала зонда делает возможным редокс-превращение ограниченного числа молекул, адсорбированных на поверхности вблизи зонда или растворенных в водном мениске, что приводит к росту тока в зазоре. Когда исчерпывается доступный запас молекул, ток вновь снижается и на вольтамперной характеристике наблюдается область NDR. Пики тока такого типа регистрируются во многих системах, например для предокисленной поверхности титана (рис. 47). Четкий гистерезис прямого и обратного хода кривой однозначно доказывает, что в данном случае происходит локальное модифицирование поверхности под зондом. К сожалению, в большинстве работ, в которых регистрировался эффект NDR, приводится анализ кривых с односторонней разверткой, не позволяющих сделать однозначный выбор между различными механизмами появления пика тока, а выраженная корреляция между редокс-потенциалами исследуемых молекул и положением пика NDR свойственна обоим механизмам.

Другим важным аспектом при измерении на воздухе является значительно более низкая стабильность туннельного зазора, чем в высоковакуумной конфигурации. Флуктуации проводимости зазора могут приводить к существенным искажениям локальных вольтамперных кривых. Лишь в немногих работах перед анализом и усреднением вольтамперных кривых проводится выбраковка экспериментальных данных [424, 425]. Очевидно, что кривая, полученная при корректном положении зонда, отвечающем некоторой паре значений $(U_{\text{tun}}, I_{\text{tun}})$, должна пройти через точку с этими базовыми значениями. Следовательно, кривые, измеренные на образцах различной природы при одних и тех же базовых значениях, должны пересекаться в этой точке. На рис. 48 приведен пример некорректного (рис. 48а) и корректного (рис. 48б) сопоставления вольтамперных кривых, полученных в присутствии и в отсутствие адсорбированных молекул в зазоре.

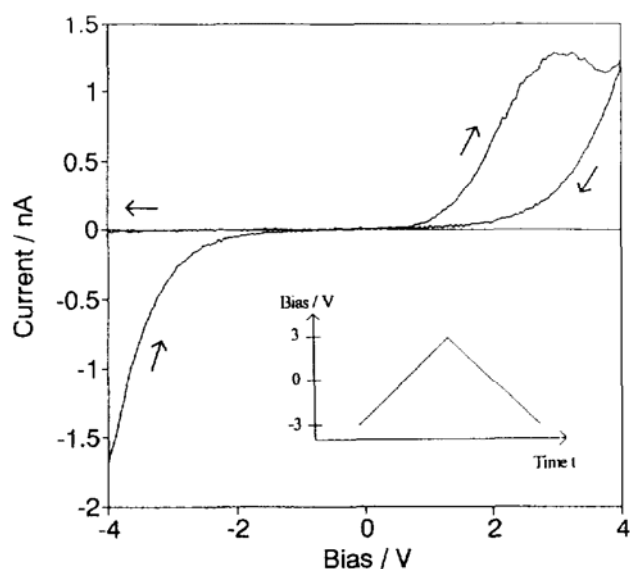


Рис. 47. Вольтамперные спектры титана, покрытого 40 нм TiO_2 , измеренные с использованием золотого зонда в атмосфере сухого N_2 [419].

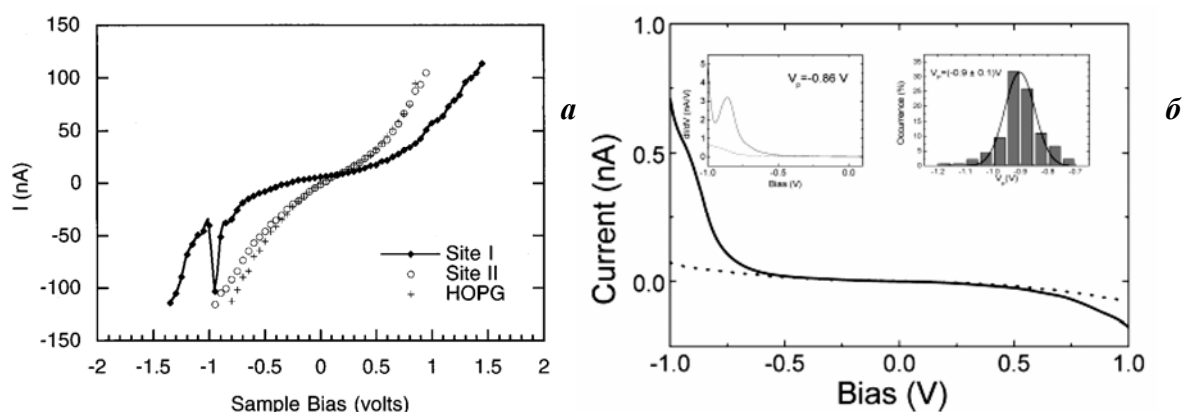


Рис. 48. Вольтамперные спектры, зарегистрированные после нанесения $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ на поверхность HOPG (а) [427]. Вольтамперные спектры, измеренные в атмосфере сухого N_2 на образце HOPG (пунктир) и после адсорбции молекул Fe-протопорфирина (сплошная линия) (б) [421].

Суммируя вышесказанное, необходимо отметить, что, несмотря на заметное число работ, в которых практикуется измерение туннельных спектров в *ex situ* конфигурации, далеко не всегда в них учитываются все проблемы, связанные с неоднозначностью строения туннельного зазора на воздухе, и далеко не всегда полученные данные могут рассматриваться как репрезентативные (и даже как корректные).

1.4. Подходы к изучению электрических свойств материала, реализуемые в конфигурации атомно-силового микроскопа

Изобретение метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) было закономерным продолжением работ в области сканирующей туннельной микроскопии. Первый подобный аппарат был также изобретен Биннигом [431], и в нем для измерения отклонения положения кантеливера использовался зонд туннельного микроскопа. Достигнутые

в этой пионерской работе технические показатели (латеральное разрешение 30 Å, вертикальное разрешение 1 Å, измеряемая сила 10^{-18} Н) находятся на уровне технических показателей многих современных серийных микроскопов. Лишь много позже был осуществлен переход к оптической регистрации изгиба кантеливера [432]. По многим показателям метод АСМ является гораздо более универсальным и более гибким, чем метод сканирующей туннельной микроскопии, в первую очередь благодаря возможности исследования непроводящих образцов. Это предопределило быстрое развитие как самого метода, так и большого набора спектроскопических режимов картирования разнообразных физических (и даже химических) свойств образца [433–438]. За это, однако, приходится расплачиваться некоторым снижением локальности (достижимого разрешения), хотя необходимо отметить, что и для метода АСМ была продемонстрирована возможность получения не только атомарного, но и субатомарного разрешения [439]. С точки зрения применения данного метода в электрохимических исследованиях, нужно отметить значительные методические проблемы при проведении любых АСМ измерений (наиболее просто реализуется контактный режим измерений) в жидкости и практически полную невозможность проведения спектроскопических измерений в условиях потенциостатического контроля, так как электрическая изоляция кантеливера практически нереализуема. Поэтому конфигурация *in situ* сканирующего туннельного микроскопа остается уникальным инструментом для исследования закономерностей переноса заряда в электрохимических условиях.

Подходы к исследованию электрических свойств материала, реализуемые в конфигурации АСМ, во многом близки к рассмотренным выше спектроскопическим СТМ-методикам. Поэтому представляется рациональным кратко остановиться на них, не затрагивая при этом всего многообразия АСМ-методик. Следует иметь в виду, что большинство описываемых ниже методик создавалось для изучения локального распределения носителей заряда в полированных полупроводниковых гетероструктурах, то есть для твердых образцов с малой шероховатостью поверхности, для которых интерпретация наблюдаемого спектроскопического контраста является однозначной. При переходе от полупроводников к сложным объектам (например, электродным материалам) возникает очевидная неоднозначность в связи с существенным влиянием топографического фактора (локального рельефа поверхности вблизи зонда) на спектроскопический отклик. Далекое не во всех случаях вклады электрического и топографического факторов могут быть корректно разделены и проанализированы.

1.4.1. Контактные методы

1.4.1.1. Локальное сопротивление

Наиболее простым и очевидным методом получения информации о локальной проводимости материала является использование проводящего кантеливера, что делает возможным в контактном режиме измерение тока, текущего через зонд в различных точках поверхности. При постоянном напряжении между зондом и образцом величина тока характеризует локальное сопротивление материала. Данный метод получил название *conducting atomic force microscopy (C-AFM)* или *current-sensing atomic force microscopy*. В зависимости от величин измеряемых токов и проводимости исследуемых материалов иногда выделяют *tunneling atomic force microscopy (TUNA)* (измеряемые токи от долей пА) и *scanning spreading resistance microscopy (SSRM)* (измеряемые токи до сотен мкА, используется для исследования полупроводниковых гетероструктур с высокой проводимостью). Разрешение метода определяется размером области непосредственного контакта электродов и может быть сокращена до величин около 20 нм. Площадь контакта, а, следовательно, и величина регистрируемого тока определяется тремя основными параметрами: радиусом кривизны кончика зонда, твердостью материала и силой, с которой кантеливер прижимается к поверхности. Для сравнительно твердых материалов (оксид алюминия, кремний) было показано, что регистрируемый ток экспоненциально возрастает на несколько порядков при увеличении силы прижима всего в 3–5 раз [440, 441]. При изучении гетерогенных материалов существенное различие твердости компонентов также может приводить к появлению существенных различий в площади контакта и «кажущегося» контраста проводимости.

Метод нашел широкое применение для анализа локальной проводимости полупроводников [440, 442, 443], диэлектрических барьеров [441] (в том числе для картирования напряжения пробоя [444]), композиционных материалов [445–447], керамик [448], проводящих полимеров [449]. Возможность измерения вольтамперных спектров (по аналогии с СТМ) позволяет использовать его для исследования проводимости наноструктур [450–452], самоорганизующихся монослоев и индивидуальных молекул [453–459].

Любопытным вариантом «электрохимического» использования метода C-AFM является использование проводящего кантеливера для исследования пористых мембран, поры которых заполнены раствором, и изучения процессов диффузии в порах (рис. 49) [460, 461]. В этом случае ток кантеливера определяется скоростью электродного процесса на нем, то есть он работает как зонд сканирующего электрохимического

микроскопа. В дальнейшем аналогичный подход был реализован при исследовании локальной ионной проводимости в нафионовых мембранах [462–464]. Он получил название electrochemical atomic force microscopy.

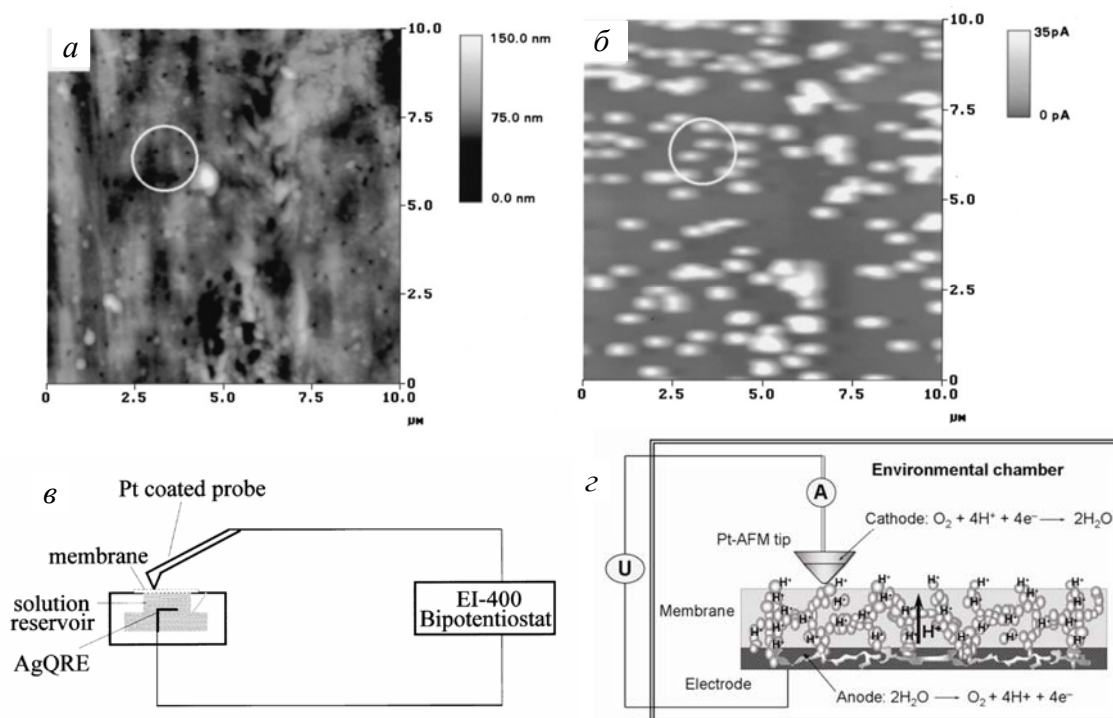


Рис. 49. Топографическое изображение трековой мембраны (а) и амперометрическая карта (б), полученные в 0.2M растворе KNO_3 , содержащем 5 mM IrCl_6^{3-} [460], и схема измерительной установки при исследовании пористых мембран (в) [460] и мембран на основе нафiona (г) [462].

1.4.1.2. Локальная емкость

Идея использовать измерения локальной емкости в контролируемом зазоре между зондом малого диаметра и полупроводниковым образцом для получения информации о материале или его топографии впервые возникла задолго до изобретения атомно-силового микроскопа [465]. Сначала для обеспечения постоянного зазора предполагалось использование частично металлизированного алмазного пера, касающегося поверхности [465]. В последствии результаты измерения емкости стали использоваться в качестве разностного сигнала петли обратной связи в конфигурации, аналогичной СТМ (сканирование в режиме постоянства емкости); метод стал бесконтактным и позволял визуализировать топографию поверхности с разрешением до 10–25 нм [248, 466, 467]. Затем оказалось, что АСМ является очень хорошей платформой для проведения подобных измерений, и развитие метода пошло по пути сопряжения емкостных высокочастотных датчиков с проводящим кантеливером атомно-силового микроскопа, работающего в контактном режиме [468–475]. Тем не менее, метод сохранил название scanning capacitance microscopy (SCM или SCaM), предложенное в [465].

В основе большинства реализаций метода лежит изменение резонансной частоты колебательного контура, включающего зазор между образцом и зондом (рис. 50), которое детектируется по изменению амплитуды высокочастотного сигнала (например, в [248, 466, 467] использовалась частота 915 МГц). Общая измеряемая емкость, как и в случае СТМ-конфигурации, содержит геометрическую емкость, значительно превышающую целевую емкость зазора и, при этом, существенно изменяющуюся при деформации кантеливера [476]. Поэтому, как правило, при сканировании поверхности регистрируется не общая величина емкости, а ее производная dC/dU , несущая информацию о полупроводниковых свойствах объекта (рис. 51), для чего напряжение на образце дополнительно модулируется с низкой частотой. В бесконтактном варианте [248, 466, 467] для мониторинга емкости зазора также использовалась низкочастотная модуляция по высоте. В различных точках поверхности могут измеряться локальные зависимости емкости или dC/dU от напряжения (рис. 52). Количественный анализ спектральных данных в большинстве случаев невозможен, так как для этого необходима информация о радиусе зонда и его расстоянии от поверхности. Теоретический анализ возможностей метода [477–481] показал, что его разрешение заметно уступает классическому АСМ и составляет около 10 нм. Уменьшение радиуса зонда, необходимое для повышения разрешения, приводит к резкому уменьшению величины измеряемой емкости зазора (до единиц аттофарад). Как и в случае СТМ, при измерениях на воздухе значительные проблемы создает прослойка воды, конденсирующаяся на поверхности образца [482].

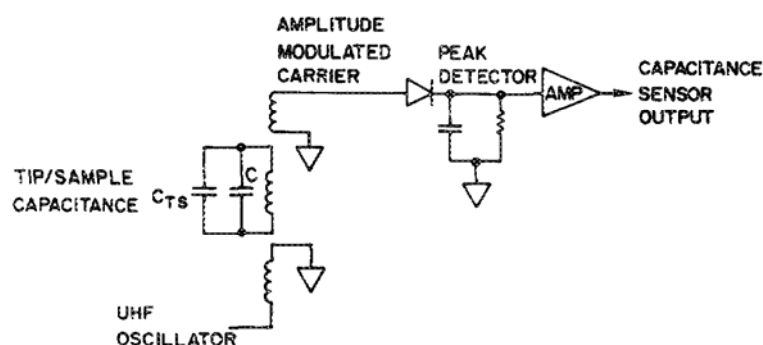


Рис. 50. Типовая схема высокочастотного измерения емкости зазора в конфигурации SCM. При изменении емкости зазора C_{TS} , происходит изменение резонансной частоты контура и изменяется амплитуда детектируемого переменного сигнала [466].

Метод широко используется для изучения распределения носителей заряда в полупроводниковых гетероструктурах, покрытых тонким слоем непроводящего оксида, который обеспечивает контролируемый зазор между зондом и полупроводником (корректное измерение емкости зоны обеднения полупроводника требует отсутствия тока в цепи) [468–475]. Для повышения чувствительности метода необходимо увеличение час-

тоты переменного сигнала в зазоре (при частоте 1.3–2.0 ГГц достигнута чувствительность 10^{-21} Ф [483]). Вместо использования резонансного сенсора для измерения емкости, как и в случае микроволновой сканирующей микроскопии, предложено использовать регистрацию высших гармоник токового сигнала, либо разностного низкочастотного сигнала, возникающего при смешении в зазоре двух высокочастотных составляющих [484,485].

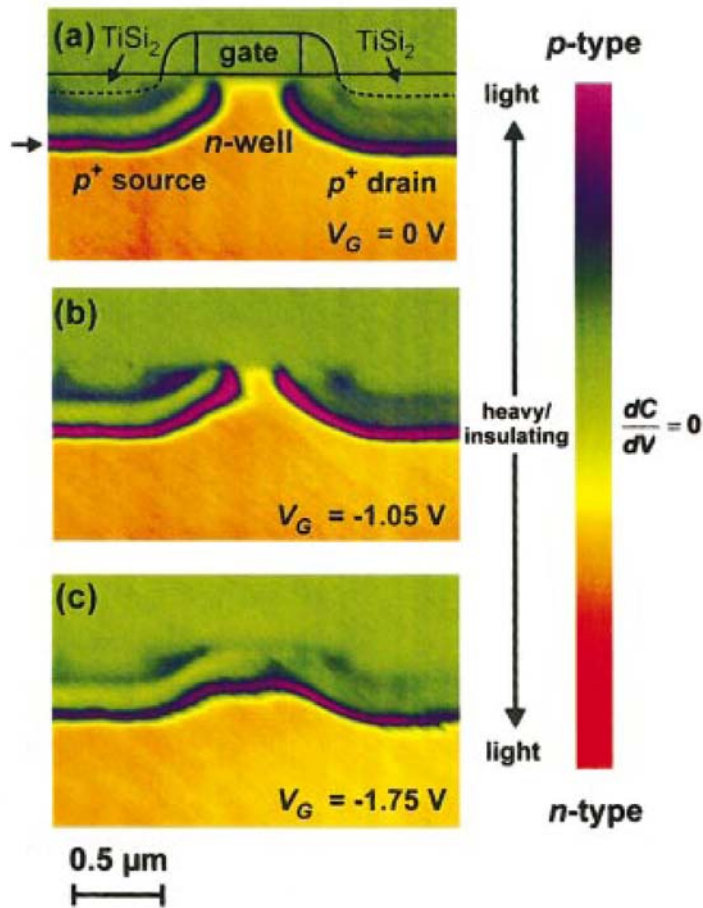


Рис. 51. SCM изображения работающего полевого транзистора с p -каналом при различных напряжениях на затворе, показывающие формирование канала проводимости [474].

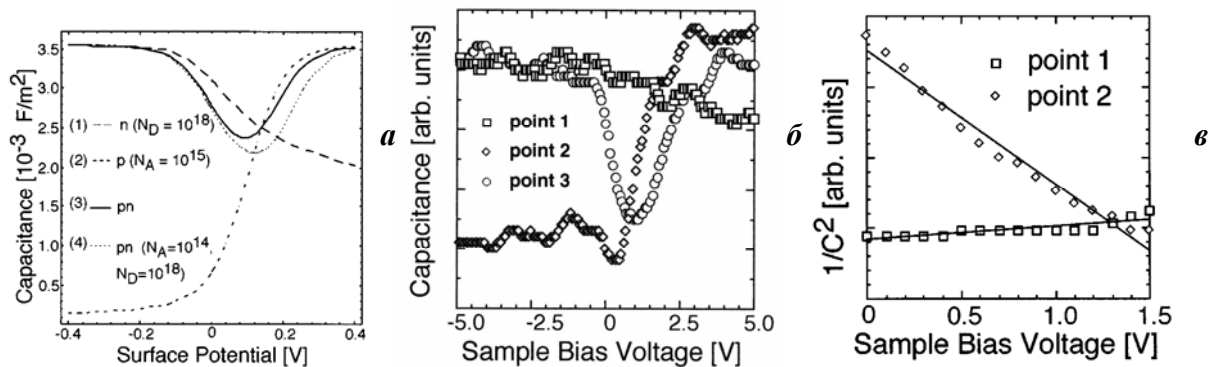


Рис. 52. Рассчитанные (а) и экспериментальные (б) $C-U$ зависимости для областей с n - и p -проводимостью и в области pn перехода полупроводниковой гетероструктуры. Экспериментальные зависимости для n - и p -полупроводника в координатах Мотт-Шоттки (в) [469].

1.4.1.3. Локальный импеданс

Основным недостатком метода SCM является возможность изучения только полупроводниковых материалов, покрытых слоем изолятора, для которых $dC/dU \neq 0$ и $I = 0$. Более универсальным является «классический» низкочастотный метод измерения. При наложении на зазор низкочастотного переменного напряжения и последующего анализа токового отклика с использованием фазочувствительного детектора (синхронного усилителя, моста переменного тока) возможно одновременное определение емкости и сопротивления зазора (то есть полного комплексного импеданса) [486–489]. Точность измерения емкости составляет доли аттофарад. Для снижения влияния геометрической емкости измерительной системы может быть использована мостовая компенсационная схема [486]. Этот активно развивающийся в последние годы метод получил название *nanoscale impedance microscopy* (NIM). Он дает возможность не только картировать свойства поверхности на фиксированной частоте, но и изучать локальную зависимость емкости и проводимости от напряжения в зазоре и частоты. Для расширения информативности картирования в [490] было предложено использовать сложный профиль возбуждающего сигнала (представляющего собой суперпозицию нескольких синусоидальных колебаний) и последующую цифровую обработку сигнала. Это позволяет измерять полный спектр импеданса в каждой точке поверхности (аналог CITS режима в СТМ-спектроскопии) без существенного снижения скорости сканирования.

Метод NIM был реализован при картировании локальной емкости полупроводниковых и диэлектрических материалов [491–493], квантовых точек [494, 495], биологических объектов [496]. Разработаны теоретические подходы, позволяющие определять из экспериментальных данных толщины и диэлектрическую проницаемость покрытий на поверхности образца [491–493, 496].

Однако значительно более ценным в этой методике является возможность измерения частотной зависимости импеданса. Упрощенно область контакта кантеливера и образца может быть представлена эквивалентной схемой, изображенной на рис. 53. Для гетерогенных керамических материалов, свойства межзеренных границ в которых значительно отличаются от свойств зерна, сопротивление растекания R_{SR} оказывается частотно зависимым [497–499]. Анализ локальных спектров и карт импеданса при различных напряжениях позволяет получить информацию о структуре и проводимости межзеренных границ (рис. 54). При использовании однотерминальной конфигурации (рис. 54б) измеряются свойства всего ансамбля границ. Для тестирования свойств индивидуальной межзеренной границы необходимо использование второго микроконтакта (двухтерминальной конфигурации, рис. 54в). Измерения спектров импеданса использо-

вались также в [500–502] для исследования локальной неоднородности ионной проводимости в полимерных твердых электролитах. Более того, данный подход был адаптирован для исследования электрической емкости вирусных частиц, адсорбированных на поверхности [503].

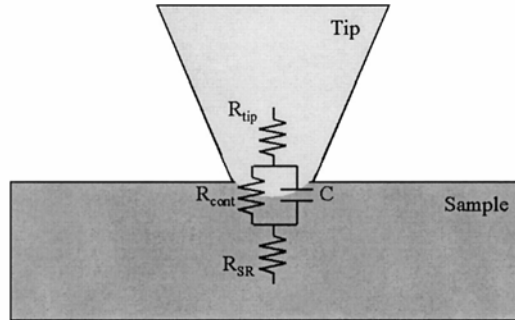


Рис. 53. Упрощенная эквивалентная схема области контакта кантеливера и образца [504].

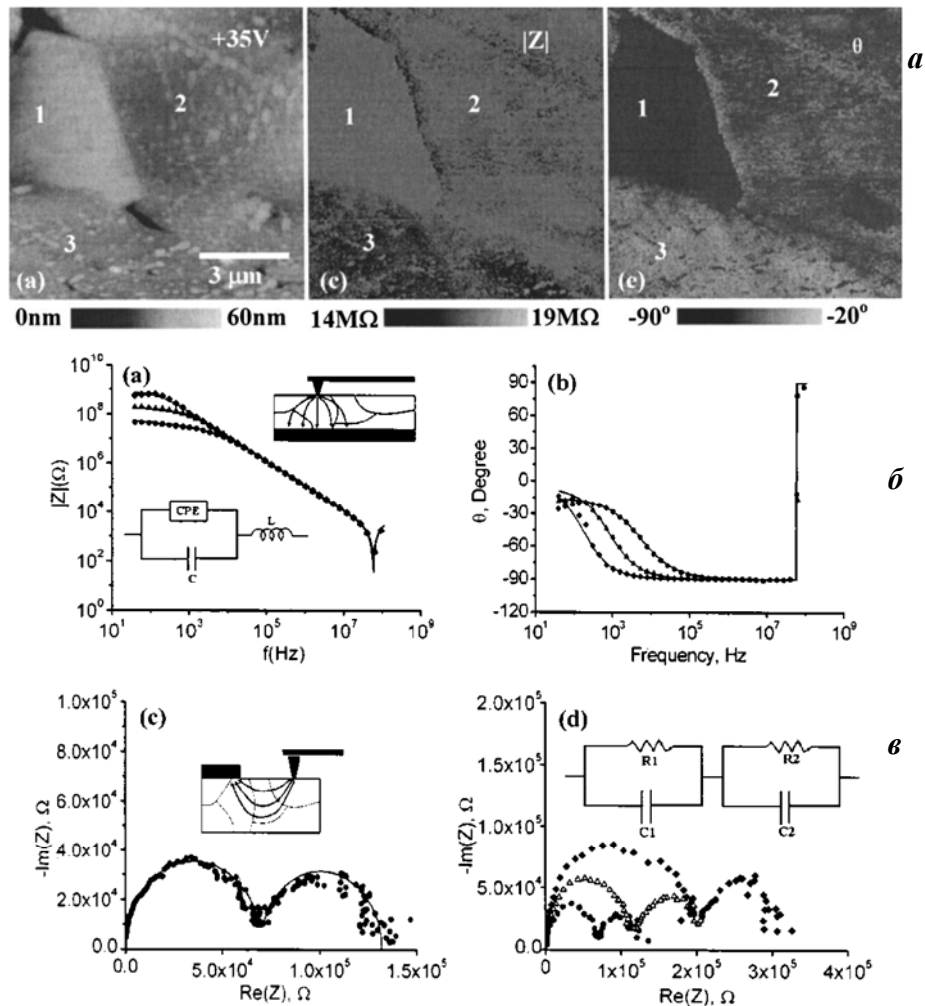


Рис. 54. Одновременно измеренное топографическое изображение и карты амплитуды и сдвига фаз комплексного импеданса трех зерен на поверхности коммерческого варистора на основе ZnO при напряжении 35В, частоте 10 кГц и амплитуде переменного сигнала 100 мВ (а). Импеданс варистора в однотерминальной (б) и двухтерминальной (в) конфигурациях, измеренный при различных напряжениях: (б) — 40, 30 и 20 В, (в) — 5, 3, 2 В. Две полуокружности (в) отвечают транспорту в области межзеренной границе и контакта зонд/образец [497].

С другой стороны, в случае, если на границе зонд/образец возможно протекание электрохимических реакций, то сопротивление контакта R_{cont} характеризует скорость электрохимического процесса, а емкость C — емкость двойного слоя на поверхности электрода (рис. 53). В этом случае микроскоп фактически работает конфигурации, близкой к SECM, и путем измерения импеданса возможно изучение кинетики электрохимической реакции в различных точках образца (и локальных транспортных свойств). Как R_{cont} , так и C пропорциональны площади контакта, поэтому количественное сопоставление результатов требует очень жесткого контроля величины силы прижима кантлевера. Данный подход был впервые протестирован на примере реакции восстановления кислорода и ионного транспорта в мембране на основе нафiona (рис. 55) [499, 504].

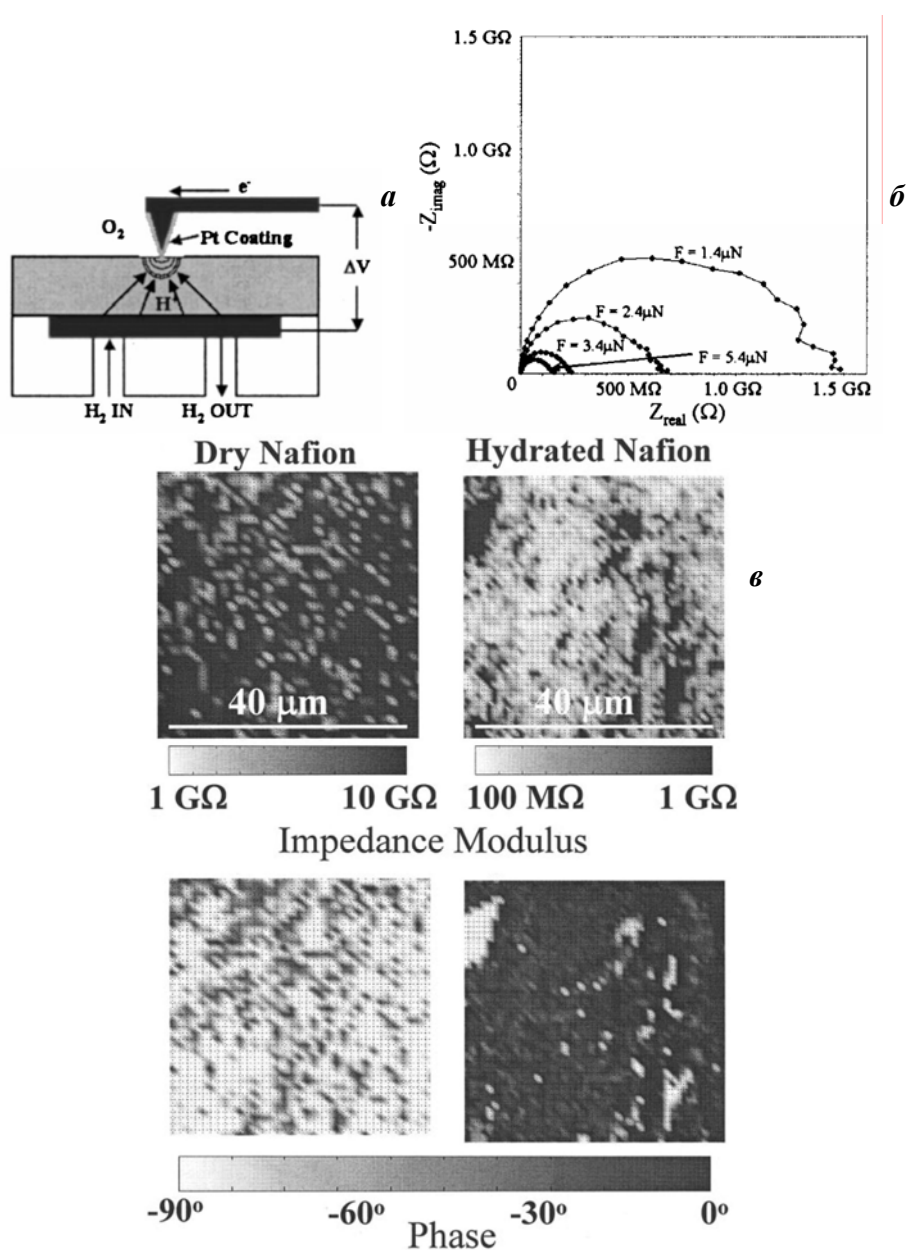


Рис. 55. Схема измерений (а) и спектры импеданса, полученные при различном прижимном усилии (б). Карты амплитуды и сдвига фаз комплексного импеданса измеренные при частоте 1 Гц на сухой и увлажненной нафионовых мембранах (в) [499, 504].

Ближих результатов можно достичь, если проводящее покрытие нанесено только на боковую поверхность кантеливера и отсутствует в зоне контакта. В этом случае переменноточковый отклик при измерениях в растворе будет определяться природой электрохимических процессов, протекающих на образце и зонде [505, 506]. Фактически данный метод является разновидностью переменноточковой сканирующей электрохимической микроскопии, реализованной на платформе АСМ.

1.4.2. Бесконтактные методы

1.4.2.1. Электростатические силы

В целом все бесконтактные методы исследования электрических свойств поверхности в АСМ-конфигурации основаны на емкостном сопряжении зонда и образца, зависящем от расстояния между электродами и приводящем к возникновению электростатической силы F_E в конденсаторе, образованном ими [438, 507]:

$$F_E = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial C}{\partial H} \cdot (U_{surf} - U_0)^2 \quad (51)$$

где U_{surf} — разность поверхностных (контактных) потенциалов образца и зонда, U_0 — внешнее поляризующее напряжение. Сила взаимодействия определяется как диэлектрическими свойствами материала (влияет на величину емкости), так и величиной его поверхностного потенциала (включая локальный электростатический заряд на поверхности диэлектриков). В простейшем случае объектом измерения является именно величина этой силы. Метод микроскопии электростатических сил (electrostatic force microscopy, EFM) возник практически сразу после изобретения АСМ [508, 509]. На первом этапе для измерения силы использовалась модуляция напряжения зонда и анализ колебаний кантеливера. В современных микроскопах используются механическое возбуждение колебаний зонда и анализ изменения частоты, амплитуды или фазы его колебаний в различных точках образца, находящегося при постоянном потенциале. Анализ сдвига фаз позволяет существенно повысить точность измерений [510, 511]. При использовании электрической, а не механической активации колебаний зонда (voltage modulated electrostatic force microscopy) значительное увеличение точности измерений может быть достигнуто при анализе колебаний кантеливера на удвоенной частоте [249, 512]. В этом случае:

$$F_E = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial C}{\partial H} \left(\Delta U^2 + \frac{U_{ac}^2}{2} \right) + \frac{\partial C}{\partial H} \cdot \Delta U \cdot U_{ac} \cos(\omega t) - \frac{\partial C}{\partial H} \frac{U_{ac}^2}{4} \cos(2\omega t), \quad (52)$$

где U_{ac} — амплитуда переменного напряжения возбуждения, $\Delta U = U_{surf} - U_0$. Величина второй гармоники не зависит от поверхностного потенциала образца и определяется исключительно величиной емкости, а, следовательно, диэлектрической проницаемостью материала в зазоре. Измерения, как правило, проводятся в двухпроходном режиме: сначала измеряется топографический профиль поверхности, затем зонд приподнимается над ней, и во время второго прохода на большей высоте, повторяющего топографический профиль, измеряется сила электростатического взаимодействия.

Модельное описание метода и подходы к расчету емкости зазора и электростатических сил хорошо разработаны [513–520]. Показано, что латеральное разрешение составляет в большинстве случаев около 100 нм (при использовании фазового детектирования может возрастать до 20 нм), и оно резко ухудшается с увеличением расстояния между электродами. Кроме того, из-за малого размера кончика зонда, в величину $\partial C / \partial H$ значительный вклад вносит кантелефер в целом, поэтому измеряемый сигнал существенно зависит от формы зонда и от локальной шероховатости поверхности (рис. 56) [511, 512, 521]. В [512] было однозначно показано, что если характерные размеры наночастиц меньше некоторого порогового значения (обычно, 200–400 нм), определяемого областью электростатического взаимодействия кантелефера и образца, то электрофизические параметры материала могут быть извлечены из экспериментальных данных только после количественного моделирования влияния топографического профиля. Для более крупных частиц влияние искажений не столь выражено.

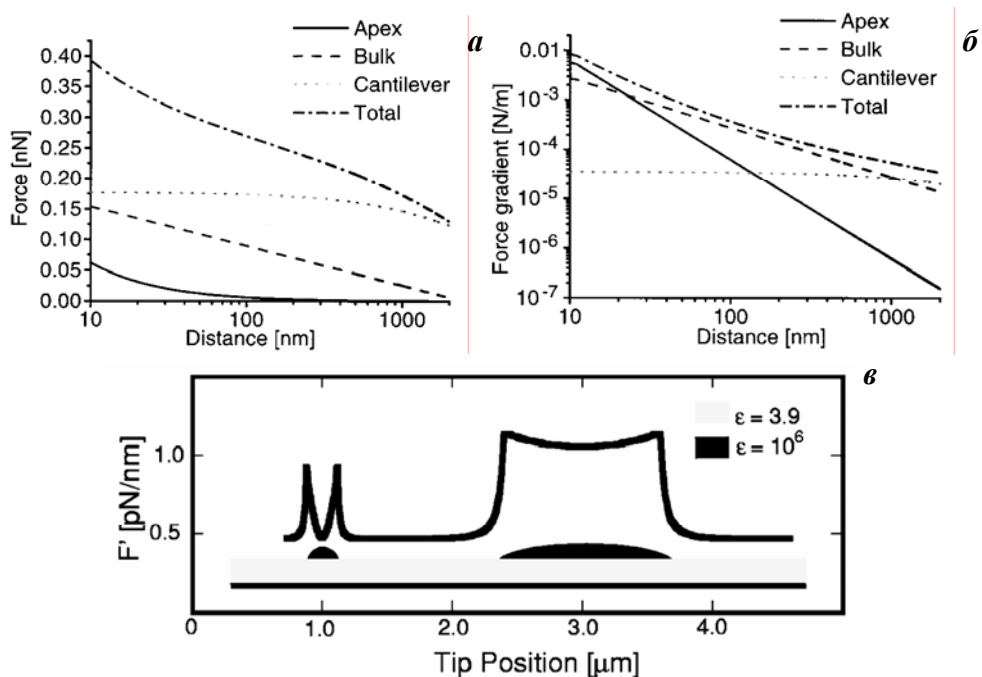


Рис. 56. Расчет вклада различных участков кантелефера в величину электростатического взаимодействия (а) и в градиент силы, определяющей EFM отклик (б) [529]. Расчетный профиль EFM для двух наноструктур высотой 20 нм и диаметром 100 и 600 нм (в) [512].

Метод EFM широко применяется для изучения полупроводников [512, 522–526], изоляторов [527, 528], сегнетоэлектриков [529, 530], наноструктур [531, 532], молекулярных адсорбатов [507, 533] и т.д.

Разновидностью EFM с фазовым детектированием является метод scanning conductance microscopy, позволяющий оценивать проводимость наночастиц в бесконтактном режиме и предложенный в 2002 г. [534–536]. В нем анализируется сдвиг фаз колебаний кантилевера над гетероструктурой полупроводник/изолятор/наночастица при постоянной разности потенциалов (рис. 57). При наличии на поверхности изолятора проводящей частицы электростатическое взаимодействие усиливается (определяется соотношением емкости двух зазоров — подложка/наночастица и наночастица/зонд), и фаза колебаний кантилевера сдвигается в сторону более отрицательных значений. В случае появления в зазоре непроводящей наночастицы наблюдается, наоборот, положительное отклонение фазы.

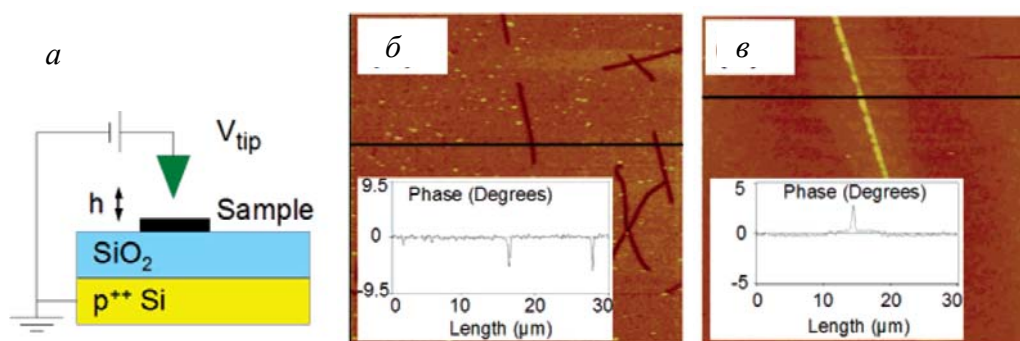


Рис. 57. Схема измерения проводимости методом scanning conductance microscopy (а). Спектроскопические карты сдвига фаз для проводящих углеродных нанотрубок (б) и непроводящего полимерного волокна (в) [536].

Электростатические силы являются значительно более дальнедействующими, чем взаимодействия, используемые для получения топографической информации в «классическом» АСМ. Это позволяет получать квазитопографическую информацию при исследовании экстремально мягких объектов, таких как тонкие пленки воды или биологические молекулы. В методе scanning polarization force microscopy (SPFM), предложенном в 1995 г. [537], электростатические силы, возникающие между электрически заряженным кантилевером и непроводящим образцом (определяющиеся поляризацией диэлектрика и его диэлектрической проницаемостью), используются в качестве опорного сигнала для петли обратной связи микроскопа. Сила взаимодействия может измеряться как в статическом режиме по изгибу кантилевера [537, 538], так и в динамическом режиме по изменению параметров его колебаний [539, 540]. Получаемые квазитопографические изображения (рис. 58) определяются как топографией поверхности и диэлектрическими свойствами материала, так и контактной разностью потенциалов.

Вклад последней может быть выделен с использованием переменной модуляции сигнала и детектирования первой и второй гармоник колебаний кантеливера (52).

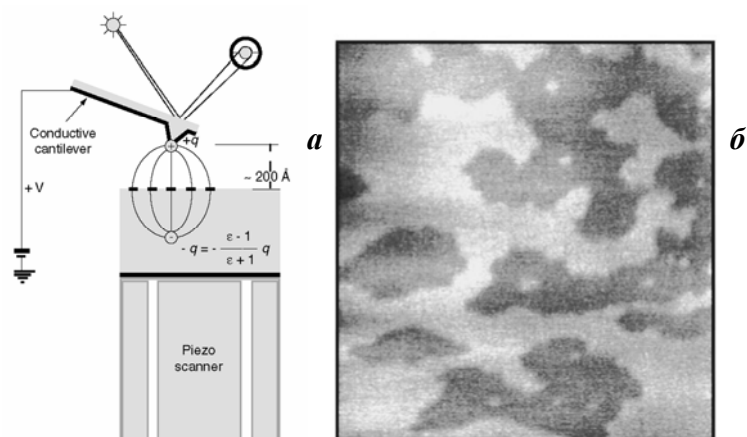


Рис. 58. Схема реализации метода SPFM (а) [538] и SPFM-изображение пленки воды на поверхности слюды при относительной влажности 40% (б) [537]. Размер кадра 10 мкм.

1.4.2.2. Поверхностный потенциал

Величина и градиент электростатических сил качественно характеризуют изменения в структуре исследуемого материала, однако не допускают прямой однозначной количественной интерпретации. Сила взаимодействия определяется, в частности, разностью контактных (поверхностных) потенциалов между зондом и образцом (для металлов она непосредственно связана с разностью работ выхода электрона). Для ее измерения используется компенсационный метод: на зазор накладывается переменное напряжение, и постоянное напряжение смещения подбирается так, чтобы нулевая и первая гармоники в уравнении (52) были равны нулю [541–543]. В этом случае напряжение смещения равно поверхностному потенциалу, и $\Delta U = 0$. Детектирование сдвига частоты колебаний кантеливера обеспечивает более высокую чувствительность и разрешение, чем достигаемое при измерении амплитуды колебаний [544]. Более сложные схемы детектирования, учитывающие рассеяние энергии при взаимодействии, позволяют существенно увеличить прецизионность метода [545]. Как правило, измерения проводятся по двухпроходной технологии. Метод получил название scanning surface potential microscopy (SSPM) или Kelvin probe force microscopy (KFM, KPFM) (назван в честь лорда Кельвина, впервые предложившего в 1898 г. для измерения контактных потенциалов метод вибрирующего конденсатора). Он был впервые адаптирован для АСМ-конфигурации в [546], хотя попытки реализации его в конфигурации, близкой к СТМ, делались и ранее [547].

Ограничения по разрешению и точности, и все основные методические проблемы метода KFM такие же, как и в случае EFM [544, 548–554], поскольку в основе обоих

методов лежит измерение электростатических сил. Большая площадь области электростатического взаимодействия кантеливера и образца приводит к тому, что даже для плоских полированных образцов (когда особенностями топографического рельефа можно пренебречь), реконструкция истинного профиля потенциала на основании «интегральных» экспериментальных данных требует математического моделирования с учетом истинной формы зонда. Ситуация значительно усложняется, если речь идет о шероховатой поверхности, когда размер исследуемых частиц на поверхности сравним с размером острия зонда (рис. 59) [552]. Изменение локальной емкости зазора за счет геометрического фактора приводит к появлению четкого контраста на картах потенциала даже для металлических образцов, для которых поверхность заведомо эквипотенциальна. Игнорирование этого явления очень часто приводит к некорректной интерпретации результатов [555, 556]. Проведение количественных измерений методом KFM возможно только в вакууме, так как в *ex situ* условиях пленка воды, формирующаяся на поверхности образца, может существенно исказить экспериментальные данные [557].

Как и метод EFM, KFM востребован для исследования широкого круга объектов: полупроводников и гетероструктур на их основе [558–565], молекулярных адсорбционных слоев [566–570], проводящих полимеров [555, 556, 571–574] и др.

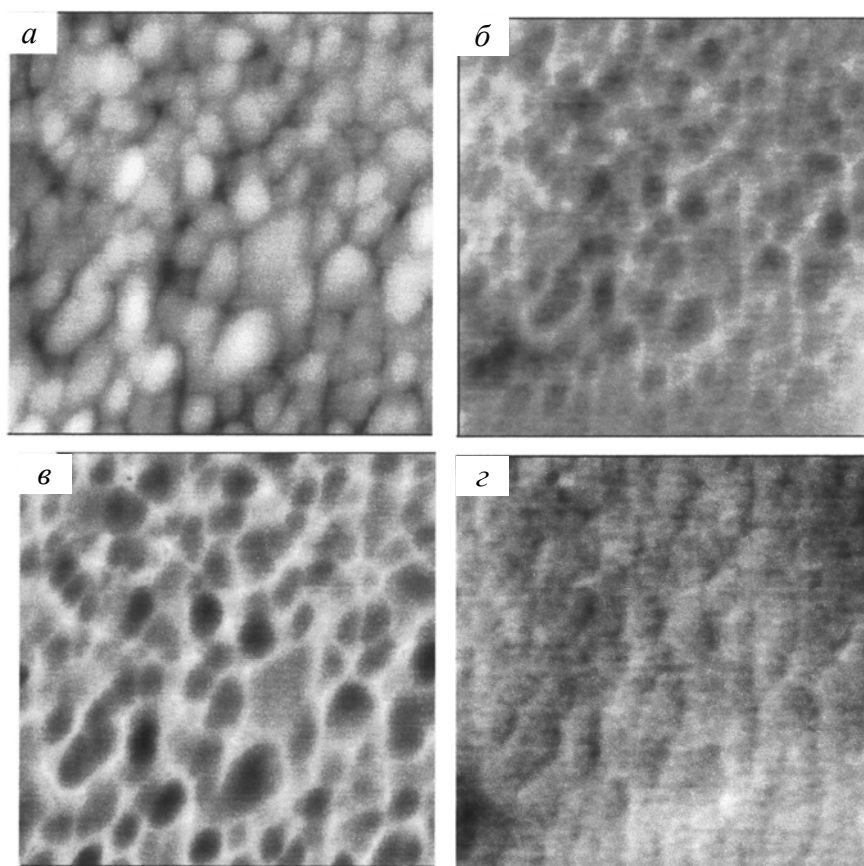


Рис. 59. Топографическое (а) и KFM (б) изображения поверхности золота, напыленного на Si (размер кадра 1 мкм). Расчетное KFM-изображение для эквипотенциальной поверхности, учитывающее геометрические искажения (в), и результат вычитания геометрических искажений из экспериментального изображения (г) [552].

1.4.2.3. Свойства межзеренных границ

Подход, аналогичный методу сканирующей туннельной потенциометрии (см. раздел 1.1.3.2), был предложен в 2001 г. для исследования свойств межзеренных границ керамических материалов [438, 575–577]. Он получил название scanning impedance microscopy (SIM). При наложении синусоидальной модуляции вдоль поверхности образца (рис. 60) на поперечной межзеренной границе происходит сдвиг фаз φ_d :

$$\operatorname{tg} \varphi_d = \frac{\omega C_d R_d^2}{(R + R_d) + R \omega^2 C_d^2 R_d^2}. \quad (53)$$

Для высоких частот ($\omega \gg 1/C_d R_d$) выражение значительно упрощается:

$$\operatorname{tg} \varphi_d = \frac{1}{\omega R C_d}, \quad (54)$$

позволяя оценивать емкость межзеренной границы. Величина сдвига фаз может быть измерена по изменению фазы колебаний кантеливера, индуцированных электростатическими силами в зазоре. При низких частотах возбуждения изменение амплитуды колебаний кантеливера определяется типовым соотношением для делителя напряжения $A_1 / A_2 = (R + R_d) / R$ (рис. 61). При наложении постоянноточковой поляризации вдоль поверхности образца и использовании метода SSPM для измерения скачка поверхностного потенциала на межзеренной границе и его зависимости от напряжения можно также оценить величину сопротивления межзеренных границ (рис. 62). Информация о нелинейных свойствах границ может быть получена как из вольтамперной зависимости скачка потенциала на границе, так и путем анализа высших гармоник колебаний в SIM-конфигурации [578].

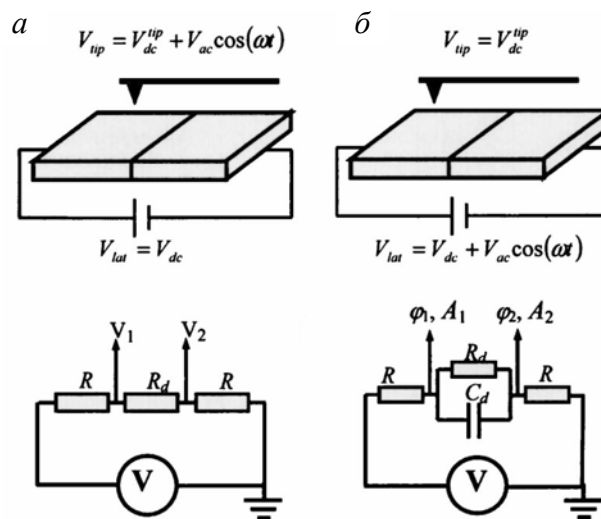


Рис. 60. Схематическое изображение измерения в конфигурации SSPM (а) и SIM(б) и соответствующие эквивалентные схемы [577].

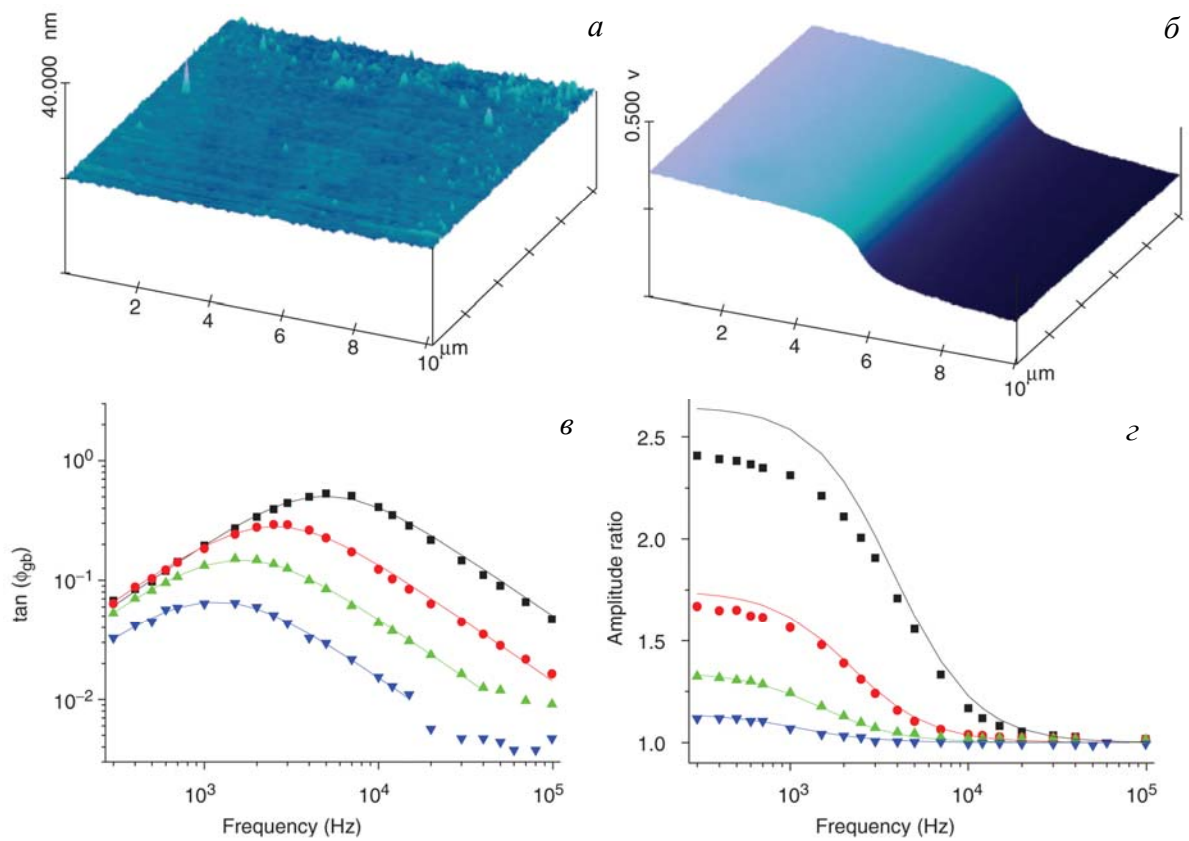


Рис. 61. Топографическое изображение (а) и фазовое SIM-изображение (б) поверхности допированного ниобием SrTiO₃. Частотная зависимость фазового скачка (в) и отношения амплитуд (г) для различных величин терминальных резисторов R : 148, 520, 1480, 4800 Ом. Сплошные линии — аппроксимация для емкости и сопротивления межзеренной границы независящих от частоты [438].

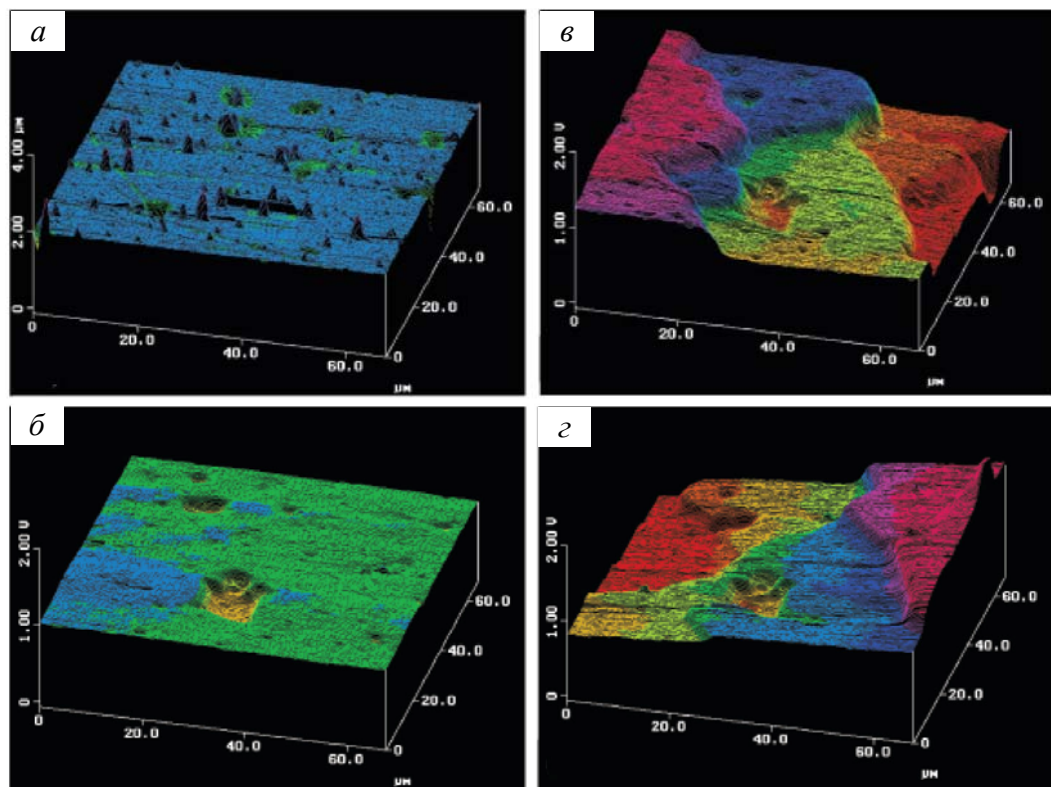


Рис. 62. Топографическое изображение образца поликристаллического ZnO (а) и SSPM изображения, полученные в «классической» конфигурации (б) и при наложении разности потенциалов различной полярности вдоль поверхности(в, г) [438].

1.5. Сканирующая электрохимическая микроскопия

Появление метода сканирующей электрохимической микроскопии (scanning electrochemical microscopy, SECM) в 1989 г. [408], было инициировано работами по электрохимическому наноструктурированию поверхности в конфигурации *in situ* СТМ [579–591]. Во многом эти методы близки, однако в SECM, в отличие от *in situ* СТМ, в качестве опорного сигнала для работы петли обратной связи используется величина тока электрохимической реакции, протекающей на поверхности ультрамикроэлектрода. В простейшем случае при наличии в растворе электроактивных частиц, претерпевающих редокс-превращения на микроэлектроде, ток определяется законами диффузионной кинетики (для дискового микроэлектрода радиуса r , $i_{\infty} = 4nFDcr$). При приближении зонда к поверхности инертного непроводящего образца или электрода, находящегося при потенциале, при котором на нем не происходят разряд или генерация электроактивных частиц, диффузия к микроэлектроду подавляется (экранируется), и ток снижается (рис. 63).

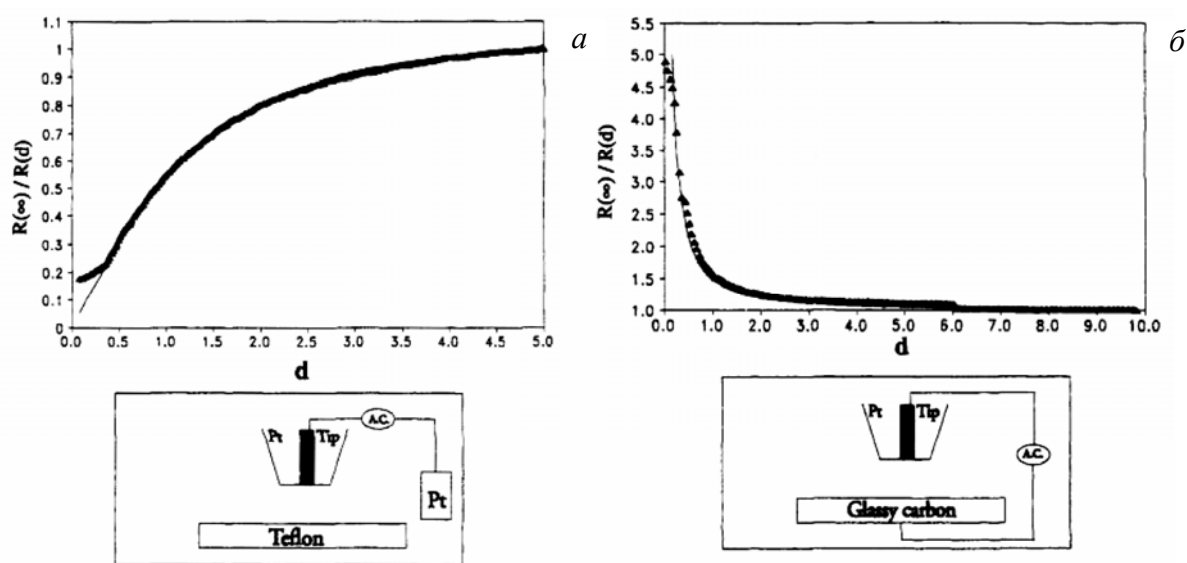


Рис. 63. Зависимости проводимость/расстояние для платинового ультрамикроэлектрода над поверхностью образца из тефлона (а) (диаметр микроэлектрода 25 мкм) и стеклоуглерода (б) (диаметр микроэлектрода 10 мкм) в 1 мМ КСl [583].

В случае, если на поверхности образца происходит генерация электроактивных частиц (либо за счет редокс-превращения медиатора, либо за счет независимой электрохимической реакции, продукт которой детектируется на микроэлектроде (generation/collection mode)), то ток при приближении зонда к поверхности увеличивается. В обоих случаях изменение тока может служить опорным сигналом для измерения топографии или локальной электрохимической активности поверхности. Рабочие расстояния между зондом и образцом в этой конфигурации существенно больше, чем в СТМ

(от ~1 нм до нескольких десятков микрон), диаметр ультрамикрорэлектрода также составляет несколько микрон, поэтому латеральное разрешение «классической» реализации этого метода существенно меньше, чем у СТМ и АСМ. Однако благодаря высокой гибкости и универсальности метод SECM находит широкое применение для исследования закономерностей протекания различных электрохимических процессов [410, 582–587], вплоть до электрохимических превращений индивидуальных молекул [588, 589]. В последние годы наблюдается активное взаимопроникновение методов SECM и СТМ/АСМ, появление комбинированных методик [460, 461, 499, 504, 506, 590, 591], позволяющих повысить разрешение и информативность исследований.

* * *

Суммируя все вышесказанное, можно однозначно заключить, что для всех разновидностей сканирующей зондовой микроскопии (хотя SECM не всегда рассматривается как ее разновидность) наблюдается много точек соприкосновения и взаимопроникновения. В том числе и в области спектроскопической характеристики свойств материала «за пределами топографии». Измерения в *ex situ* СТМ конфигурации на воздухе с точки зрения, как методических особенностей топографических измерений, так и интерпретации спектроскопических данных, представляют собой наиболее сложный случай, из-за неконтролируемого строения «туннельного» зазора и существенного вклада фарадеевских токов в тонкой пленке воды на поверхности образца. Наиболее существенных осложнений можно ожидать при исследовании электрохимически синтезированных материалов (попадание воды и солей на поверхности неизбежно происходит во время получения).

Глава 2. Разработка методических подходов

Научные и методические результаты, представленные в настоящей диссертации, получены в последние 15 лет. Этот период отвечает многоплановому развитию метода сканирующей туннельной микроскопии, как в части программного и технического усовершенствования стандартных методик, так и в плане создания новых методических подходов с более глубокой внетопографической идеологией.

Наши работы были начаты на базе оригинальных микроскопов с аналоговой петлей обратной связи «Литскан-1», «Литскан-2», изготовленных А.В.Денисовым. В последующем методики были адаптированы и расширены для серийно выпускаемой установки «Умка» (концерн «Наноиндустрия», Москва) с микропроцессорным управлением. Все эти приборы имеют одинаковые принципы построения основного измерительного узла микроскопа (головки): трубчатый сканер, вертикальное крепление образца, сканирование осуществляется зондом, подвод — образцом в режиме проскальзывания держателя образца при подаче пилообразных импульсов на пьезосканер. Краткие технические характеристики серийно выпускаемого прибора «Умка» представлены в табл. 1. Они по многим параметрам не уступают или даже превосходят возможности большинства представленных на рынке отечественных и даже импортных СТМ-устройств, предназначенных для работы в *ex situ* конфигурации. В ходе работ на оригинальных моделях «Литскан-1» и «Литскан-2», они претерпевали многократную модификацию, приводящую и к изменению технических характеристик, однако их основные параметры лишь незначительно уступают представленным в табл.1 значениям. Благодаря гибкой архитектуре и наличию быстродействующего цифрового процессора ADSP-21065 на платформе «Умка» удалось реализовать методы дифференциального картирования свойств поверхности, не прибегая к существенной модификации аппаратной части. Для обеспечения высококачественного и воспроизводимого сканирования, а также контролируемого измерения туннельных спектров для всех микроскопов было разработано оригинальное программное обеспечение (в том числе микропрограмма нижнего уровня для ADSP-контроллера), гарантирующее четкий контроль всех временных интервалов на любых этапах измерений. В дальнейшем особенности программной реализации основных алгоритмов работы микроскопа рассматриваться не будут, так как этот вопрос находится за пределами тематики данной работы.

Помимо алгоритмов туннельно-спектроскопических измерений, необходимых для получения информации о локальной неоднородности гетерогенных материалов, ниже будут рассмотрены вопросы искажений, связанных с конечным радиусом кривизны

зонда. Этот вопрос актуален, в первую очередь, при исследовании наноразмерных фрагментов электролитических осадков. Кроме того, будут затронуты вопросы электрохимического изготовления зондов и использования электрохимических методов для получения модифицированных зондов с особыми свойствами. Развитие описываемых методических подходов происходило параллельно с независимыми работами других исследователей (в ряде случаев с некоторым запаздыванием, связанным с более медленным развитием аппаратной базы). Поэтому по ходу изложения будут прослеживаться существенные параллели с литературными данными, представленными в главе 1.

Табл. 1. Технические характеристики сканирующего туннельного микроскопа «Умка»

Размер образца	8 x 8 x (0,5...4,0) мм
Поле сканирования	5 x 5 мкм
Диапазон высот	1 мкм
Шаг сканирования в плоскости образца в полном поле в режиме 1:10	0,08 нм 0.008 нм
Шаг измерения по вертикали	не хуже 0.02 нм
Уровень шумов в плоскости образца в полном поле в режиме 1:10	0,15 нм 0.02 нм
Уровень шумов по вертикали	0,04 нм
Диапазон задания/измерения туннельного напряжения	±2,5В
Дискретность задания/измерения туннельного напряжения	0.08 мВ
Диапазон измерения туннельного тока	±20 нА
Петля обратной связи	цифровая/аналоговая
Сигнальный процессор	ADSP-21065
Частота процессора	66 МГц

Все туннельно-микроскопические и спектроскопические измерения в настоящей работе (если не указано иначе) производились с использованием зондов, изготовленных из проволоки Pt-Ir (10% Ir, диаметр 0.5 мкм) методом «скусывания». Для туннельных микроскопов «Литскан-1», «Литскан-2» положительное туннельное напряжение отвечает положительному потенциалу зонда относительно образца. При переходе к комплексу «Умка» принцип определения знака туннельного напряжения был изменен на более распространенный в литературе (положительное напряжение отвечает положительному потенциалу образца относительно зонда). Здесь и далее, если не указано иное, полярность туннельного напряжения отвечает принципу определения знака, реализованного в микроскопе «Умка». Некоторые сравнительные измерения выполнялись также на зондовом микроскопе Multimode Nanoscope V (Veeco Instruments) (АСМ и СТМ конфигурация) на базе Химического факультета Варшавского университета и на СТМ-установках PicoSPM (Molecular Imaging Corp.) и Rasteroscope 3000 (DME) (с возможностью проведения измерений в *ex situ* и *in situ* конфигурациях) на базе Датского Технического университета.

Так как работа охватывает очень большой спектр разнородных объектов, то краткая информация о методических аспектах изготовления тех или иных образцов приводится в разделах глав 3–5, посвященных исследованиям этих классов материалов. В тех местах в настоящей главе, где по ходу изложения, для иллюстрации методических аспектов, привлекаются экспериментальные результаты, полученные на таких объектах, в работе дается ссылка на раздел диссертации, где они обсуждаются более подробно.

2.1. Локальные туннельные спектры в *ex situ* конфигурации

В главе 1 уже было показано, что туннельно-спектроскопические отклики в существенной мере зависят от расстояния зонд/образец, а, следовательно, от установок туннельного тока и напряжения, которые определяют функционирование петли обратной связи в момент, предшествующий ее отключению. Далее такие значения тока и напряжения, определяющие стационарное положение зонда над поверхностью, будем называть «базовыми» (I_b и U_b , соответственно). Очевидно, что как для различных материалов, так и для участков гетерогенного материала, отличающихся по своим свойствам, стационарное расстояние (H_b), определяемое при фиксированных значениях I_b и U_b , будет различаться. Поэтому любые сопоставления спектроскопических данных следует проводить с учетом неоднозначности положения зонда и «относительности» шкалы высот.

Как уже было показано в главе 1, одним из важнейших аспектов туннельно-микроскопических измерений в *ex situ* конфигурации, является формирование на поверхности образца тонкого слоя воды, конденсирующегося из воздуха. Этот слой конденсата является электролитом неопределенного состава. Зонд СТМ погружен в этот слой, и вместе с поверхностью образца образует тонкопленочную двухэлектродную электрохимическую ячейку, работающую в гальваностатических условиях. Как и в случае протекания обычных электрохимических процессов на границе электрод/раствор, приложенное туннельное напряжение можно разделить на три составляющие — скачки потенциалов на границах раздела фаз (зонд/конденсат и образец/конденсат) и омические потери в объеме слоя конденсата. При изменении напряжения между зондом и образцом на электродах начинают протекать окислительно-восстановительные процессы, обеспечивающие возникновение фарадеевского тока в системе. Стационарное расстояние между зондом и образцом определяется при этом омическим сопротивлением конденсата, природой протекающих на электродах процессов и скоростью массопереноса в пленке конденсата. С учетом существенно большего «дальнодействия» таких взаимодействий (см. рис. 45), это предположение позволяет

объяснить наблюдаемые большие стационарные расстояния между зондом и образцом в *ex situ* конфигурации.

Важной особенностью обсуждаемой двухэлектродной ячейки является значительное различие площадей двух электродов. Зонд туннельного микроскопа фактически представляет собой микроэлектрод, в то время как образец может рассматриваться как бесконечная плоскость. Поэтому при варьировании туннельного напряжения изменение скачка потенциала на границе зонд/конденсат заведомо превосходит таковое для границы образец/конденсат. Профиль скачка потенциала вдоль поверхности образца под зондом имеет, по-видимому, колоколообразную форму, причем размер зоны значимого изменения потенциала (в которой и протекают с заметной скоростью электрохимические окислительно-восстановительные процессы) определяется удельным сопротивлением слоя конденсата. По мере уменьшения сопротивления в пленке зона поверхности образца, вблизи которой протекают электрохимические процессы, резко расширяется, что приводит к потере локальности переноса электрона и снижению разрешения и общего контраста СТМ-изображения. Омическое сопротивление слоя конденсата играет регулируемую роль: его изменение при изменении высоты зонда над поверхностью влияет на скачки потенциалов на обеих границах электрод/конденсат и, тем самым, изменяет электрохимическую составляющую тока в зазоре.

По мере роста межэлектродного напряжения и изменения скачков потенциала на электродах, в некоторый момент становится возможным протекание дополнительных окислительно-восстановительных процессов, что приводит к резкому увеличению тока (снижению общего сопротивления) и резкому «отдергиванию» иглы от поверхности. Вблизи напряжения скачка возникает область неустойчивости, так как становятся возможными два равновесных положения зонда микроскопа, отвечающих одному туннельному току, но различным расстояниям зонд-образец (в отсутствие второго электрохимического процесса реализуется меньшее расстояние между электродами, при протекании второго процесса – большее расстояние).

2.1.1. Вольтамперные зависимости

При измерении вольтамперных спектров необходимо отключение петли обратной связи микроскопа, чтобы избежать изменения положения зонда. Основным отличием аналоговых систем обратной связи от цифровых является невозможность полного и четкого отключения петли. Как правило, в момент перекоммутации электроники возникают импульсные помехи, приводящие к неконтролируемому смещению пьезодвигателя. Схемы «удержания» напряжения в схеме управления также характеризуются существенным дрейфом и не позволяют стабилизировать положение зонда на длительное

время. Поэтому в аналоговых системах, как правило, при «отключении» петли обратной связи производится снижение ее быстродействия (увеличения постоянной времени интегратора), при этом время «отработки» возрастает до нескольких секунд. К такому классу устройств относились и сканирующие туннельные микроскопы «Литскан-1» и «Литскан-2». При измерении туннельных спектров существенным является не полное время отработки петли, а время, за которое происходит смещение зонда от первоначальной позиции на расстояние, отвечающее существенному изменению условий туннелирования. В результате пороговое время не превышает нескольких десятков миллисекунд и значительно снижается при увеличении диапазона варьирования напряжения (с ростом тока происходит увеличение сигнала рассогласования петли). Так, для модели микроскопа «Литскан-2» корректное измерение вольтамперных характеристик на НОРG в диапазоне $\pm 0,5\text{В}$ было возможным при скорости развертки линейного напряжения 20–40 В/с, а в диапазоне $\pm 1,0\text{В}$ — 500–700 В/с. При столь больших скоростях развертки существенным становятся токи заряжения «геометрической» емкости измерительной системы (появляется гистерезис на кривых), значительно снижается общее количество точек, которые могут быть зарегистрированы (определяется быстродействием схем аналогово-цифрового преобразования микроскопа). Для преодоления этих ограничений был предложен импульсный подход к измерению вольтамперных кривых, прообразом которого стали импульсные полярографические методики [592].

Метод основан на том, что после переключения схемы обратной связи на пониженное быстродействие производится выдержка в течение 2–10 с для возврата системы в стационарное состояние. После этого на систему накладываются П-образные импульсы переменной высоты (рис. 64) продолжительностью t_1 , с промежуточным возвратом туннельного напряжения к базовому состоянию на время t_2 . Продолжительность импульса выбирается таким образом, чтобы гарантировать отсутствие значительной емкостной составляющей туннельного тока и, в то же время, избежать начала отработки петлей обратной связи. Измерение туннельного тока осуществляется в последней четверти импульса, и соответствующая пара значений рассматривается как отдельная точка на вольтамперной зависимости для данного базового состояния. Время выдержки при базовом значении напряжения также подбирается экспериментально ($t_2 \gg t_1$), таким образом, чтобы обеспечить возврат системы к «базовому» состоянию. Для установки «Литскан-2» оптимальными оказались значения $t_1=0.5\text{–}1\text{ мс}$, $t_2=250\text{–}500\text{ мс}$. Аналогичный импульсный подход был предложен в [301] для измерения вольтамперных характеристик в *in situ* конфигурации с целью снижения вклада емкостной составляющей.

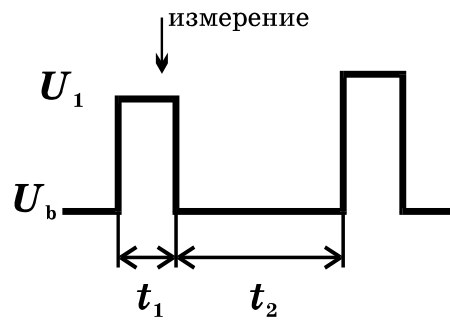


Рис. 64. Профиль изменения туннельного напряжения в ходе измерения вольтамперных характеристик импульсным методом.

Сопоставление вольтамперных характеристик, полученных в импульсном режиме и в режиме линейного изменения туннельного напряжения, доказало корректность предложенного подхода. Нужно отметить, что измерение вольтамперных спектров в широком диапазоне туннельных напряжений (более 1 В) оказалось возможным лишь в импульсном режиме. Для примера, на рис. 65 представлены вольтамперные кривые, зарегистрированные при различных базовых значениях туннельного напряжения для туннельного зазора с симметричным и диодным (полупроводниковый образец, MIS конфигурация) характером проводимости. Очевидно, что для любой системы, изучаемой при фиксированных базовых значениях I_b и U_b , результирующая вольтамперная характеристика пройдет через две особые точки. Первая отвечает нулевому току при нулевом туннельном напряжении ($U=0, I=0$), вторая отвечает базовому значению тока и потенциала ($U=U_b, I=I_b$). Для систем с симметричной проводимостью зазора в силу симметричности вольтамперной характеристики особой является также точка $U=-U_b, I=-I_b$. Данный признак в обязательном порядке должен быть использован для контроля корректности измерения туннельных спектров. Отклонение экспериментальной кривой от точки ($U=U_b, I=I_b$) однозначно указывает на смещение зонда от стационарного положения до начала или в процессе измерений, либо на протекание в зазоре электрохимических процессов. Поэтому, этот признак может рассматриваться как однозначный критерий корректности полученных туннельных вольтамперных зависимостей. Как уже указывалось в главе 1, к сожалению, в литературе достаточно часто приходится встречать туннельные спектры неудовлетворяющие этому критерию. С другой стороны путем варьирования базовых значений тока и напряжения форму и наклон вольтамперной характеристики можно изменять в очень широких пределах (рис. 65). Для большинства систем с симметричной проводимостью вольтамперные характеристики при одинаковых базовых условиях практически совпадают в пределах разброса экспериментальных точек. Поэтому использовать такие данные для диагностики состава и состояния исследуемого образца не представляется возможным. При характерных U_b порядка сотен милливольт и I_b порядка сотен пикоампер вольтамперные спектры практически не чув-

ствительны к состоянию поверхности образца, например, к возникновению конденсированного слоя загрязнений на воздухе. При сопоставлении различных полупроводниковых материалов, отличающихся типом проводимости, концентрацией носителей заряда, удельным сопротивлением, анализ вольтамперных зависимостей гораздо более информативен.

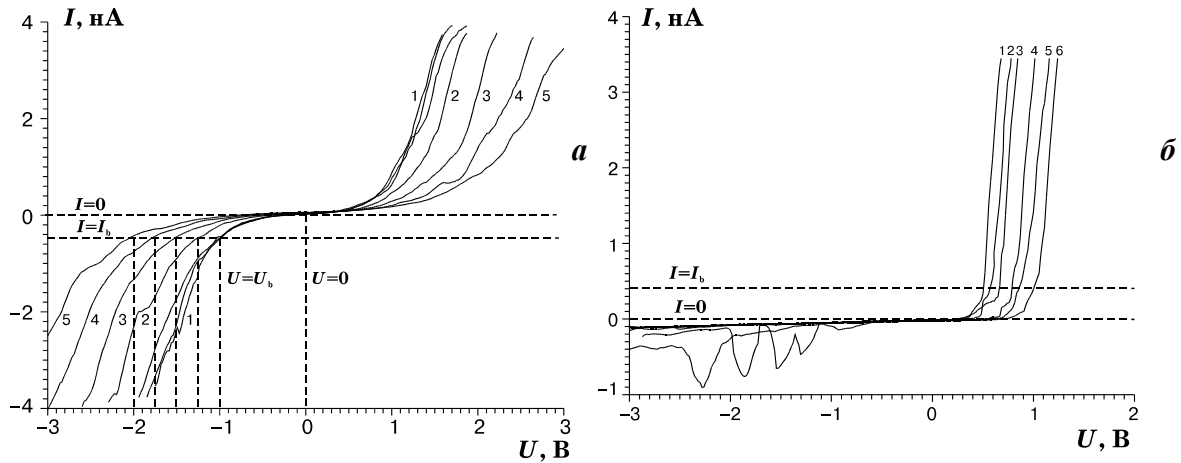


Рис. 65. Вольтамперные характеристики, измеренные в импульсном режиме на образце электросажденного полианилина (см. раздел 5.1) (а) и на полупроводниковом образце SnO_2 , полученном термогидролитическим методом (см. раздел 3.2) (б) при базовом туннельном токе 400 пА и базовых туннельных напряжениях: (а) -1 (1), -1.25 (2), -1.5 (3), -1.75 (4) и -2 (5) В, (б) 0.5 (1), 0.6 (2), 0.7 (3), 0.8 (4), 0.9 (5), 1.0 (6) В. Положительное туннельное напряжение отвечает положительному потенциалу зонда.

Получение информации об электронном строении (LDOS) образца из экспериментальных вольтамперных зависимостей требует операции численного дифференцирования, которая очень чувствительна к осцилляциям и шумам. Следует отметить, что импульсный режим сам по себе является дополнительным источником шума, однако даже при использовании линейной развертки туннельного напряжения для получения адекватной дифференциальной кривой требуется усреднение нескольких сотен экспериментальных туннельных спектров. Использование переменноточковых режимов модуляции зазора для прямого измерения величины dI/dU позволяет получить экспериментальную дифференциальную кривую со значительно меньшим уровнем осцилляций (см. раздел 2.2).

При работе на СТМ-устройствах, оснащенных цифровой петлей обратной связи, использование линейной развертки туннельного напряжения для измерения вольтамперных спектров предпочтительно. Однако в этом случае контроль корректности измерения кривой по положению особых точек становится еще более важным. При использовании аналоговой петли флуктуации положения зонда, происходящие на момент ее размыкания, сглаживаются до начала измерений, и реальное положение зонда в большинстве случаев оказывается вблизи стационарного. В случае цифровой петли, проис-

ходит ее отключение в произвольный момент времени, и с некоторой вероятностью он может совпасть с шумовой флуктуацией положения зонда, тогда его реальное положение будет существенно отличаться от стационарного. При проведении измерений на воздухе в присутствии конденсата на поверхности амплитуда осцилляций зонда существенно возрастает, поэтому, как правило, лишь 50–70% измеряемых спектров отвечают указанному выше критерию корректности.

2.1.2. Токвысотные спектры

При измерении токвысотных спектров возникают те же временные ограничения, что и при регистрации вольтамперных характеристик. В случае аналоговой петли продолжительность измерения ограничена временем отработки петли обратной связи. Для любых типов микроскопов максимальная продолжительность измерений определяется также стабильностью туннельного зазора (вероятностью механических колебаний образца относительно зонда). С другой стороны, измерения на большой скорости невозможны из-за конечной скорости срабатывания пьезодвигателя микроскопа (резонансная частота 10–100 кГц, время отработки десятки или сотни мкс). Поэтому, в случае аналогового микроскопа оптимальным, как и при измерениях вольтамперных кривых, является использование вышеописанной импульсной методики спектроскопических измерений (при условии наложения П-модуляции по высоте, а не по напряжению).

Форма токвысотных зависимостей может быть использована для характеристики состояния туннельного зазора. В случае реализации истинного туннельного переноса электрона, можно ожидать экспоненциального спада тока с расстоянием (рис. 66а) с наклоном, отвечающим эффективной высоте туннельного барьера от десятых долей эВ (для туннелирования в пленке конденсата или в присутствии загрязнений) до единиц эВ (в условиях, близких к высоковакуумным). С другой стороны, при протекании в пленке конденсата электрохимических процессов на токвысотной кривой возможно появление протяженного плато, отвечающего токам исключительно фарадеевской природы (рис. 66б). Снижение тока на больших расстояниях может отвечать разрушению мениска, образованного жидким конденсатом, между образцом и зондом. При измерениях в прямом и обратном направлениях на кривой может появляться существенный гистерезис (при приближении к поверхности мениск формируется на значительно меньших расстояниях, чем те, на которых происходит разрыв уже сформированного мениска, см., например, рис. 45). При измерениях в импульсном режиме в присутствии подвижного слоя конденсата значительной толщины, на кривых могут наблюдаться выраженные осцилляции тока, связанные с тем, что процесс разрушения мениска носит статистический характер (рис. 66в).

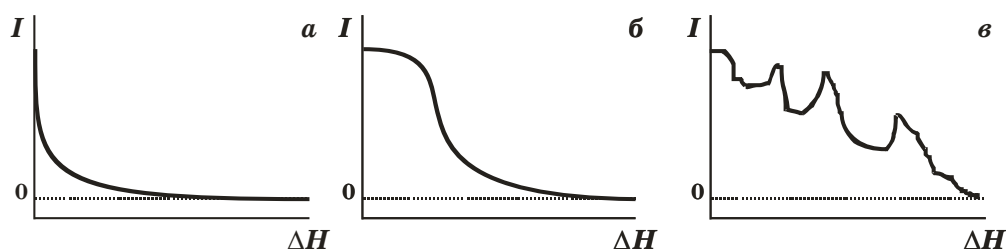


Рис. 66. Схематическое изображение токвысотных характеристик в случае практического отсутствия (а) и наличия (б, в) конденсата. Случай (в) отвечает измерениям в импульсном режиме и высокой подвижности жидкой фазы.

Экспериментальные данные, полученные в импульсном режиме на установке «Литскан-2» на образцах высокоориентированного пирографита (highly oriented pyrographite, HOPG), представлены на рис. 67. Форма большинства экспериментальных спектров, безусловно, соответствует наличию конденсата на поверхности (кривые 3, 4 рис. 67). Для тщательно подготовленной сколом¹ поверхности образца реализуется форма кривой, близкая к экспоненциальной (кривые 1 рис. 67), и только в этом случае удастся получать приемлемые топографические контрасты с атомарным разрешением. Тем не менее, даже в этом случае формальная оценка эффективной высоты туннельного барьера по уравнению (28) приводит к величинам, не превышающим 0.1 эВ. Близкие значения наблюдаются обычно в конфигурации *in situ* электрохимических СТМ, при наличии в туннельном зазоре жидкой полярной среды. В процессе выдержки на воздухе, а также при контакте с другими загрязняющими средами происходит накопление на поверхности конденсата, и протяженность плато на токвысотных характеристиках постепенно увеличивается, а качество получаемых СТМ-изображений заметно снижается. При состоянии зазора, соответствующем кривой 4 на рис. 67, топографические измерения становятся невозможными. Представленные результаты хорошо согласуются с литературными данными для аналогичных систем [383–385], опубликованными позднее.

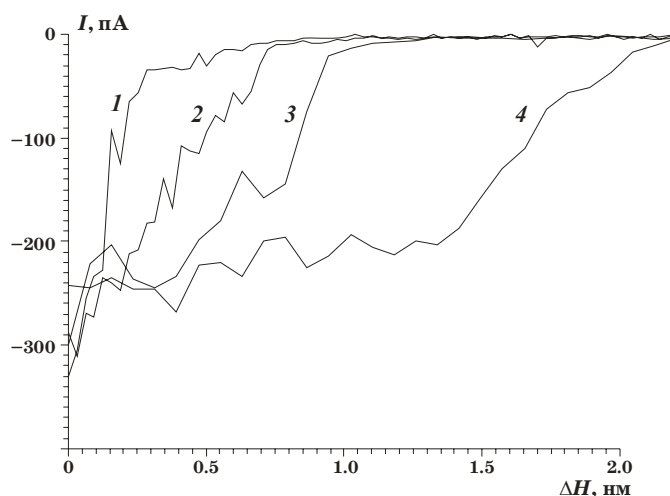


Рис. 67. Токвысотные характеристики, измеренные в импульсном режиме на высокоориентированном пирографите с различным количеством конденсата на поверхности.

¹ Скол производился с использованием липкой ленты (скотча).

Традиционные приемы, применяемые для «удаления» конденсата (прогрев образцов, продувка камеры), безусловно, не приводят к полной десорбции загрязнений. В ряде случаев они несколько уменьшают толщину слоя конденсата и изменяют его свойства, в частности, эффективную вязкость. Существенно, что наличие относительно тонких пленок конденсата, как правило, не снижает топографических возможностей *ex situ* микроскопа при не слишком высоких разрешениях. На свежесформированной поверхности высокоориентированного пирографита в течение десятков минут после скола можно получать изображения с атомарным разрешением, хотя величины ϕ при этом заведомо ниже «вакуумных» и дополнительно снижаются во времени. Качество изображений и достигаемое разрешение, однако, существенно ухудшаются по мере утолщения пленки и появления на токвысотных зависимостях протяженных площадок тока. Они также сильно зависят от состава и физико-химических свойств конденсата на поверхности образца. Для многих образцов, особенно приготовленных в растворах, интервал, на котором наблюдается плавный спад тока, составляет 2–10 нм, но и в этом случае при отсутствии начального плато на кривых удается получать качественные топографические данные со сравнительно высоким разрешением. Возможность стабилизации зонда вблизи поверхности (и получения топографических СТМ-изображений) определяется вкладом фарадеевского тока в общий ток в зазоре. При увеличении проводимости конденсата, например, при попадании в него солей с недостаточно тщательно отмытой поверхности образца, величина фарадеевского тока значительно возрастает. Поэтому для электрохимически синтезированных образцов проблема правильной пробоподготовки имеет первостепенное значение.

2.1.3. Вольтвысотные спектры

Третье сечение трехмерной зависимости $I(U, H)$ (рис. 68), как уже упоминалось в главе 1, не нашло широкого применения в туннельно-спектроскопических исследованиях. Как видно из рис. 68, вольтвысотные зависимости должны асимптотически стремиться к прямой $U=0$ и с ростом туннельного напряжения должно наблюдаться медленное увеличение величины H . Основным преимуществом этого режима измерений туннельных спектров является то, что поддержание постоянства туннельного тока путем варьирования положения зонда — это «штатный» режим работы петли обратной связи туннельного микроскопа. Соответственно, не предъявляется никаких специальных требований к аппаратурной части установки, не накладывается жестких ограничений на продолжительность соответствующих измерений и оказывается возможным их проведение практически на любом воздушном туннельном микроскопе.

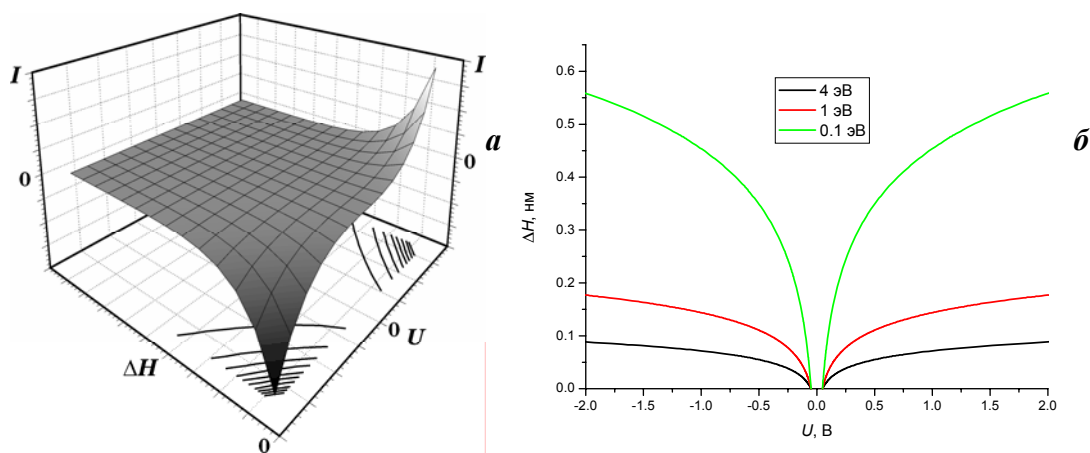


Рис. 68. Схематическое изображение трехмерной зависимости ток-напряжение-высота для двуполярного изменения туннельного тока (а). На плоскости UH изображены сечения поверхности при $I=\text{const}$. Вольтвысотные зависимости, рассчитанные по уравнению (1) и нормированные ($H=0$ при 50 мВ) для туннельного тока 1 нА и различных высот эффективного туннельного барьера (б).

С методической точки зрения, при измерениях вольтвысотных зависимостей нельзя задавать очень низких значений туннельного напряжения, так как приближение зонда к поверхности может привести к механическому контакту с поверхностью («втыканию»). Для использовавшихся измерительных систем выбранная минимальная разность потенциалов между зондом и образцом составляла 50 мВ, то есть измерения проводились для $|U| > 50 \text{ мВ}$. Измеряемые величины H являются относительными, и для сопоставления экспериментальных кривых требуется их нормировка, которую можно осуществить двумя методами. За условный ноль может быть принято положение зонда перед началом измерения (то есть H , отвечающее U_b, I_b) или минимальное значение высоты на измеренной кривой.

В условиях присутствия на поверхности образца слоя конденсата и при одновременном протекании в зазоре токов разной природы использование таких спектров для определения эффективной высоты туннельного барьера, как несколько позже было предложено в [166], невозможно. Однако на качественном уровне перепад высот на вольтвысотной зависимости может использоваться для оценки стационарного расстояния между зондом и образцом. Действительно, если при уменьшении туннельного напряжения от U_b до 50 мВ зонд туннельного микроскопа приближается к поверхности образца на расстояние ΔH , то, очевидно, что стационарное расстояние зонда до поверхности при U_b было не меньше, чем эта величина ($H_b > \Delta H$). Для туннелирования в вакууме, недооценка расстояния этим методом может быть достаточно существенной (см. рис. 10) и в значительной мере определяется минимальным значением напряжения, до которого измеряется спектр.

Форма и перепад высот на вольтвысотных зависимостях очень чувствительны к составу материала образца и методу подготовки его поверхности (рис. 69). Для свеже-сколотого высокоориентированного пирографита (рис. 69а) форма кривой согласуется с теоретическими прогнозами, а характерная высота кривой составляет около 2 нм. При выдерживании образца на воздухе (постепенном накоплении конденсата) характерная высота кривой постепенно возрастает, одновременно ухудшается и качество СТМ-изображений. Для платиновой фольги характерные высоты составляют около 10 нм (рис. 69б). Для образцов, которые состоят из химически или электрохимически активных материалов, или образцов, которые синтезировались в водной среде, характерные высоты кривых оказываются значительно больше. Так, для электроосажденной пленки полианилина на поверхности платины они составляют 30–70 нм (рис. 69в). Для полупроводниковой пленки диоксида олова характерные высоты возрастают до 100–500 нм, и при этом на кривых, как правило, наблюдаются резкие скачкообразные изменения расстояния (рис. 69г). Следует подчеркнуть, что реакционная способность образцов может определяться не только основным веществом, но и носить примесный характер. Как и в случае токвысотных спектров, форма и перепад высот на вольтвысотных кривых существенно зависят от использовавшихся методов пробоподготовки поверхности образца (очистка, сушка) (рис. 70). Значительно более простая методическая реализация и высокая наглядность вольтвысотных спектров делает их удобным инструментом для контроля качества подготовки поверхности и выбора оптимальных условий топографических измерений.

Даже без учета недооценки абсолютных величин расстояния между электродами, для большинства исследованных систем наблюдаемые экспериментальные приближенные величины не могут быть объяснены в рамках моделей, описывающих туннельный перенос электрона в различных средах (см. главу 1). Исключение составляют только НОРГ и Au, для которых перепад высот не превышает 1–3 нм, и для них нельзя исключить рассмотренного в [337] ступенчатого эстафетного туннелирования через набор промежуточных центров, в роли которых могут выступать и молекулы воды (конденсата). Вероятность ступенчатого туннелирования электрона равна произведению вероятностей переноса электрона через каждую отдельно взятую ступень. Таким образом, она резко убывает с ростом числа промежуточных центров, и не может объяснить эффекты туннелирования на десятки или сотни нанометров. В то же время, просматривается определенный параллелизм особенностей поведения систем в воздушном варианте туннельного микроскопа и в конфигурации электрохимического сканирующего микроскопа. Все это однозначно указывает на определяющую роль конденсата и электрохимиче-

ских процессов, протекающих в нем при наложении напряжения между зондом и образцом в *ex situ* конфигурации. Как уже указывалось выше, в этом случае, зазор представляет собой двухэлектродную электрохимическую ячейку, работающую в гальваностатических условиях. Именно значительный вклад фарадеевских процессов в общий ток в зазоре позволяет объяснить значительные стационарные расстояния зонд-образец, наблюдаемые в эксперименте.

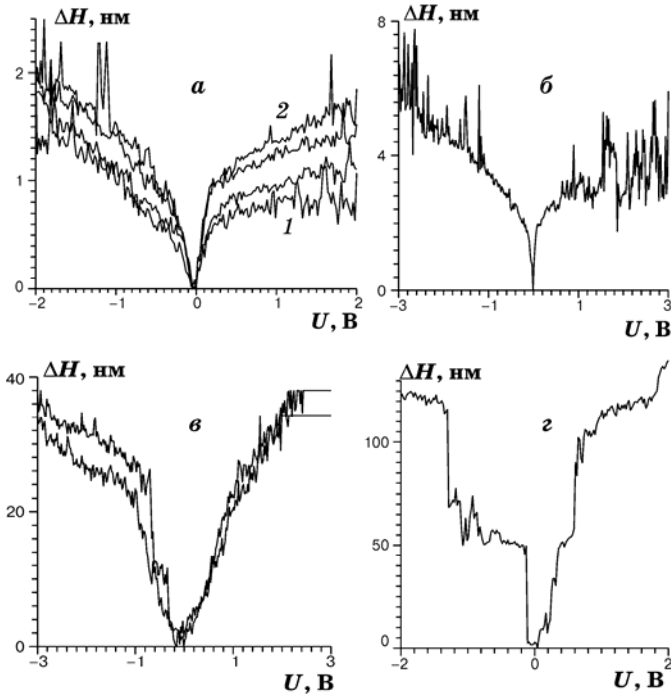


Рис. 69. Вольтвысотные зависимости, измеренные на высокоориентированном пирографите через 45 (1) и 90 мин (2) после скола (а), платиновой фольге (б), электроосажденной пленке полианилина (см. раздел 5.1) (в), на образце SnO₂, допированном титаном, и полученном термогидролитическим методом (см. раздел 3.2) (г).

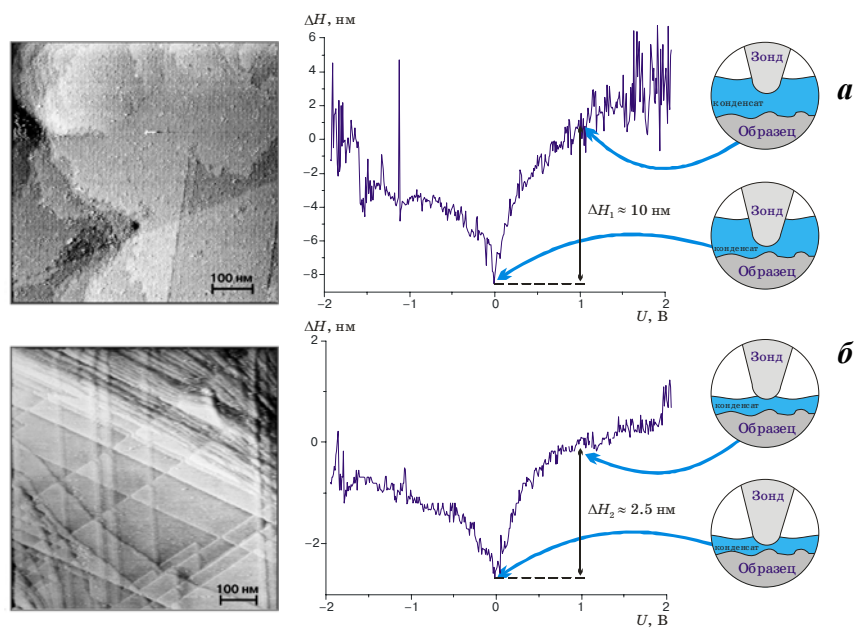


Рис. 70. СТМ-изображения и вольтвысотные спектры для пленки золота, напыленной на слюду, до (а) и после (б) очистки и отжига при 900 °С. Справа схематически показано строение туннельного зазора.

Наличие тройной границы образец/конденсат/воздух также играет важную роль в формировании спектроскопических откликов. Действительно, перепады высоты на вольтвысотных спектрах, измеренных в конфигурации *in situ* на Au(111) в ацетатном буферном растворе (рН=5.5) составляют 0.5–0.6 нм, тогда как аналогичные спектры измеренные с тем же зондом в *ex situ* условиях, имеют высоту 1.5–2.0 нм (данные получены на *in situ* микроскопе DME Rasteroscope 3000, Дания). Этот эффект, вероятно, связан с более быстрой диффузией деполяризатора (кислорода воздуха) в зону реакции в условиях наличия тонкого слоя конденсата на поверхности. Уменьшение расстояния зонд-образец (регистрируемое на вольтвысотных спектрах) в условиях *in situ* измерений является одной из причин достигаемого более высокого топографического разрешения, чем при измерениях на воздухе *ex situ*. Соответственно, *in situ* в растворе чаще удается достичь молекулярного и атомарного разрешения на многих объектах (вклад истинной туннельной составляющей в общий ток системы значительно выше, чем при работе *ex situ*).

При варьировании напряжения в зазоре, в некоторый момент может сложиться такая ситуация, что становится возможным протекание дополнительных окислительно-восстановительных процессов. Это будет приводить к резкому увеличению тока (снижению общего сопротивления) и резкому «отдергиванию» иглы от поверхности, а, как следствие, на вольтвысотных зависимостях должны появляться резкие ступеньки (рис. 69г). При исследовании полупроводниковых образцов или материалов с высоким сопротивлением их объемной проводимости может оказаться недостаточно для обеспечения протекания заданного тока при низких напряжениях. В этом случае на вольтвысотных кривых возникает ступенька, связанная с «втыканием» зонда при низких напряжениях, при которой петля обратной связи переходит в состояние насыщения («зашкал»), так как даже максимально возможное перемещение зонда не позволяет обеспечить протекания заданного тока (рис. 69д). Ступеньки аналогичной природы могут возникать и при исследовании как объемных образцов, так и тонких пленок с невысокой проводимостью на хорошо проводящих подложках (основной вклад в сопротивление растекания вносят участки образца, расположенные вблизи кончика зонда). Для мягких тонких пленок при снижении туннельного напряжения может происходить ее протыкание зондом и стабилизации зонда вблизи подложки.

В [166] было высказано предположение, что увеличение перепада высот на вольтвысотных спектрах в *ex situ* конфигурации связано, в первую очередь, с механической деформацией образца из-за наличия в зазоре твердых примесей. Данный вывод сделан на основе исследования спектров, полученных в вакууме и на воздухе для Au/Au сис-

темы. Перепады высот на спектрах, зарегистрированных в [166], составляли 7 Å на воздухе и 2 Å в вакууме ($I_b = 1$ нА, диапазон развертки туннельного напряжения 0.05–2.0 В). Вся совокупность представленных выше результатов не может быть объяснена в рамках упомянутой гипотезы. Даже если предположить, что при исследовании «мягкого» материала (полианилина, рис. 69г) его деформация под зондом может объяснить перепад высот на 30–40 нм, то дальнейшее увеличение перепада высот при переходе к гораздо более твердому материалу (диоксиду олова, рис. 69д) остается необъяснимым.

Электрохимическая природа тока в зазоре подтверждается целым рядом экспериментальных фактов. Если на поверхность зонда (Pt-Ir) нанести электрохимически активный в водной среде кластер (Cu), на вольтвысотных спектрах появляется второй участок роста тока при положительных потенциалах зонда (рис.71 кривая 1), который отсутствует на кривых, полученных с обычным зондом (рис.69в). Его можно связать с анодным растворением меди. После нескольких подобных измерений в прилегающем слое конденсата накапливаются ионы меди, и на спектрах появляется всплеск на отрицательном сегменте кривой (рис. 71 кривая 2). Он соответствует, по видимому, процессу катодного восстановления ионов меди. После перемещения на 1–2 мкм вдоль поверхности всплеск с отрицательной стороны пропадает и возникает снова только после накопления продуктов анодного растворения.

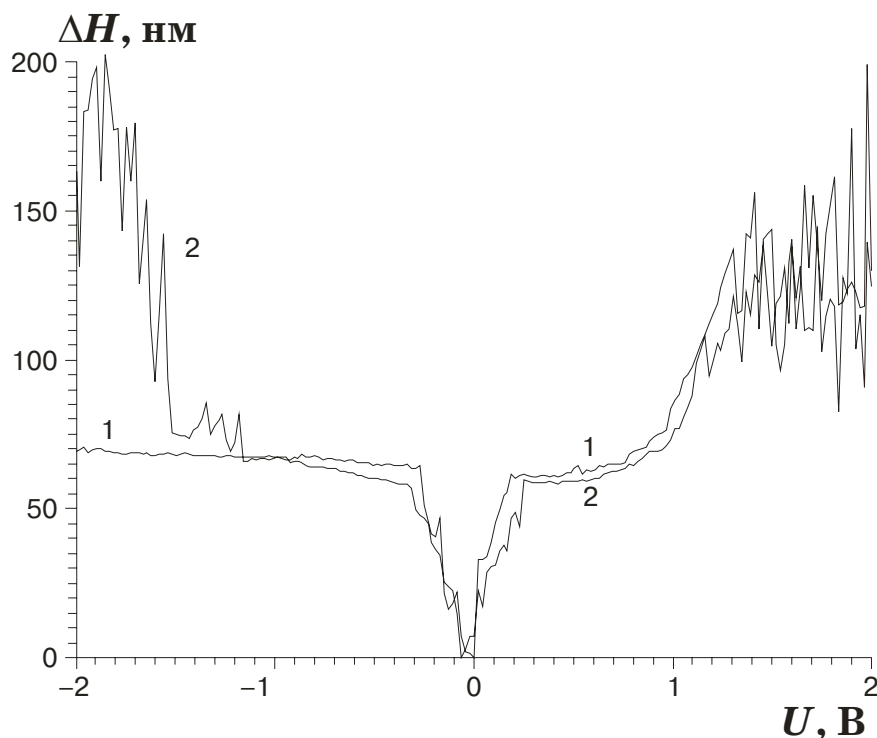


Рис. 71. Вольтвысотные зависимости, измеренные с использованием зонда с нанесенным на него медным кластером (см. раздел 2.5). Образец — пленка электроосажденного полианилина (см. раздел 5.1). 1 — кривая, измеренная в первый момент, 2 — после нескольких последовательных измерений. Положительное туннельное напряжение отвечает положительному потенциалу зонда.

Во многих случаях признаки протекания электрохимических процессов на поверхности образца вблизи зонда наблюдаются и при использовании обычных (инертных) платина-иридиевых зондов. Для примера на рис. 72 представлены вольтвысотные спектры, зарегистрированные на поверхности Ti после его механической полировки. В начальный момент времени перепад высот на спектре не превышает 10 нм, однако после нескольких последовательных измерений в одной точке он возрастает почти до 100 нм. Столь значимое увеличение высот, вероятно, связано с электрохимическим окислением титана под зондом, при этом на поверхности формируется толстый рыхлый плохопроводящий слой оксидов или гидроксидов титана, в который и погружается зонд. По мере снижения туннельного напряжения зонд все глубже и глубже проникает в оксидный слой, что и приводит к увеличению высот регистрируемых спектров по мере роста оксидной пленки. Другим фактором, который может вызывать рост высот вольтвысотных спектров, является накопление в конденсате растворимых продуктов окисления, что приводит к увеличению проводимости конденсата и, следовательно, увеличению расстояния зонд/образец при постоянном значении туннельного тока.

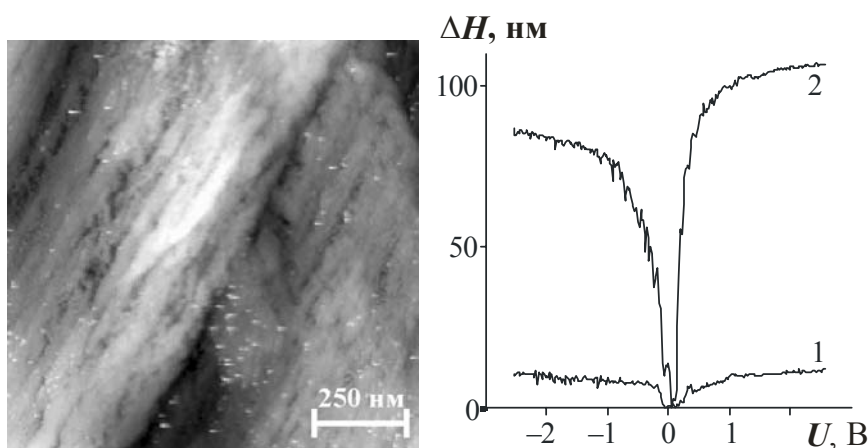


Рис. 72. СТМ-изображение и вольтвысотные спектры, измеренные на образце механически полированного титана в начальный момент времени (1) и после четырех последовательных измерений в одной точке (2).

В тех случаях, когда ток в зазоре определяется исключительно электрохимическими процессами (например, при исследовании материалов с преимущественно ионной, а не электронной проводимостью), при развертке туннельного напряжения на вольтамперных кривых возможно появление пиков (в том числе и с изменением знака тока), связанных с редокс-превращениями веществ, накопившихся в приэлектродном слое при U_b (рис. 73). Таким образом, вольтамперные зависимости приближаются к стандартным циклическим вольтамперограммам, регистрируемым в электрохимическом эксперименте, за исключением того, что в *ex situ* конфигурации невозможен контроль электродного потенциала. Эти же процессы (редокс-превращения продукта реак-

ции с последующим истощением приэлектродного слоя) приводят и к появлению максимумов на вольтвысотных зависимостях (рис. 74). Продолжительность токового импульса определяется величиной заряда, который надо пропустить для превращения всего реагента, поэтому, ширина максимума на вольтвысотных кривых закономерно зависит от скорости развертки. Аналогичный пик с гораздо меньшей амплитудой наблюдается в некоторых случаях и при исследовании редокс-активных молекул (например, протеинов), адсорбированных на инертной подложке.

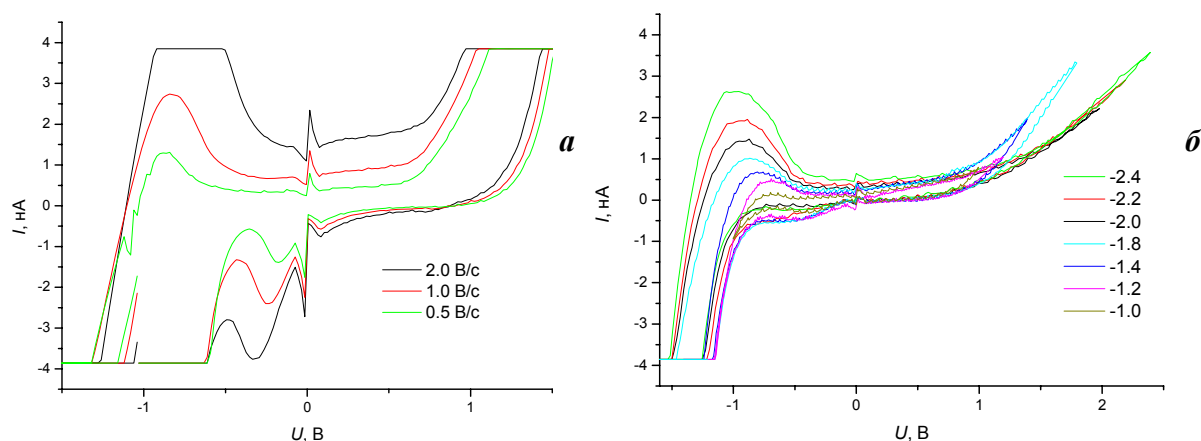


Рис. 73. Вольтамперные характеристики, зарегистрированные при контакте зонда с поверхностью образцов композиционных материалов $\text{SnO}_2/\text{CsHSO}_4$ (а) и $\text{SnO}_2/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (20% SnO_2) (б) с протонной проводимостью при различных скоростях развертки (а) и переменном отрицательном пределе циклирования (б). Положительное туннельное напряжение отвечает положительному потенциалу зонда.

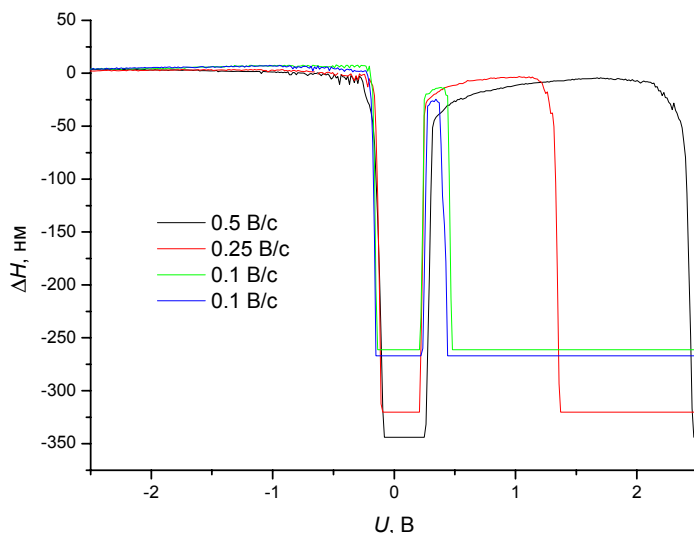


Рис. 74. Вольтвысотные зависимости, измеренные при контакте зонда с поверхностью для образца композиционного материала $\text{SnO}_2/\text{CsHSO}_4$ (см. раздел 5.3) с протонной проводимостью при различных скоростях развертки. Развертка в положительном направлении. Положительное туннельное напряжение отвечает положительному потенциалу зонда.

Представленные выше результаты наглядно демонстрируют, что для большинства реальных экспериментальных задач и исследуемых материалов существованием на поверхности образца слоя конденсата и значительным вкладом фарадеевских токов в об-

щий ток в зазоре пренебрегать нельзя. Для реальных материалов вклад электрохимических процессов в общий ток значительно выше, чем для тех модельных систем (как правило, Au(111)), для которых в литературе приводятся соответствующие оценки [383–385]. Как правило, присутствие конденсата приводит к снижению разрешения и контраста («размытию») СТМ-изображений, получение качественных изображений становится возможным только при больших рабочих токах в зазоре, однако в этих условиях возрастает вероятность локального модифицирования поверхности вблизи зонда, в том числе и вследствие протекания электрохимических процессов. С другой стороны, присутствие конденсата может позволить визуализировать микроструктуру поверхности образцов, не обладающих электронной проводимостью (см. например, рис. 75). Скорость установления «стационарного» тока в зазоре для электрохимических процессов существенно меньше, чем в случае туннельного переноса электрона, поэтому сканирование возможно только на низких скоростях. Также требуется тщательный выбор условий сканирования (ток, напряжение), чтобы обеспечить, с одной стороны, устойчивую фиксацию положения зонда на небольшом расстоянии от поверхности, а с другой стороны, избежать разрушения исследуемого материала. Так, для случая, изображенного на рис. 75, оптимальными являются отрицательные туннельные напряжения (менее -1.2 В) и невысокий ток (не более 400–500 пА).

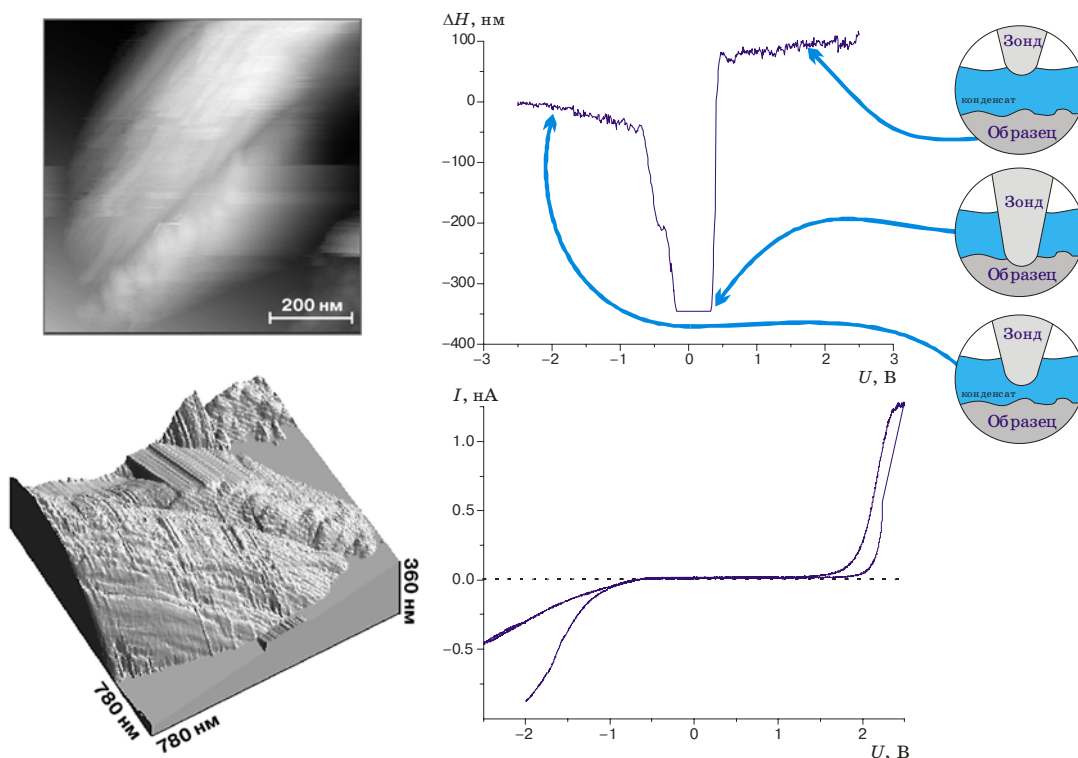


Рис. 75. СТМ-изображения, вольтвысотные и вольтамперные спектры, полученные для образца $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (частично восстановленного в парах гидразина) (см. раздел 5.3). Справа схематически показано строение туннельного зазора при различных напряжениях. Положительное туннельное напряжение отвечает положительному потенциалу зонда.

При анализе вольтвысотных кривых нужно иметь в виду, что на шероховатой поверхности (вблизи границ зерен кристаллитов и т.д.), возможно существенное увеличение перепадов высот на спектрах, связанное исключительно с геометрическим фактором (рис. 76). Аналогичные искажения проявляются и в случае токвысотных кривых (см. раздел 1.1.2.3). Для ситуации, изображенной на рис. 76, очевидно, что $AB = \Delta H_0$, тогда регистрируемый отклик $\Delta H = \Delta H_0 / \sin \theta$. Следовательно, вольтвысотные зависимости могут быть в принципе использованы для получения информации о геометрии зонда, об искажениях топографической информации, связанных с неидеальностью формы зонда и т.д. Наиболее важен учет геометрического фактора при рассмотрении двумерных спектроскопических карт dH/dU (см. ниже).

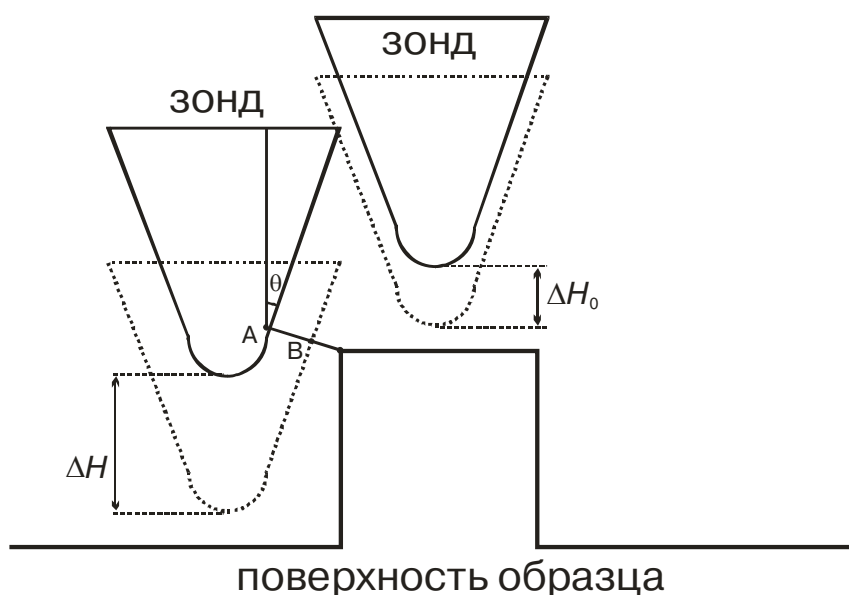


Рис. 76. Влияние геометрии поверхности и зонда на регистрируемую высоту вольтвысотной зависимости.

* * *

В заключение необходимо отметить, что туннельно-спектроскопические измерения могут быть востребованы не только для непосредственного изучения локальных свойств материала, но и для выбора оптимальных условий топографических измерений в *ex situ* конфигурации. Выше уже приводились примеры того, как вольтвысотные спектры могут быть использованы для контроля качества пробоподготовки (количества и проводимости конденсата). С помощью этих спектров могут быть идентифицированы диапазоны туннельных напряжений, в которых наблюдается «втыкание» зонда или протекают с большой скоростью электрохимические процессы. В этих условиях топографические измерения невозможны. Оптимальным является туннельное напряжение, отвечающее гладким протяженным участкам на вольтвысотных кривых с не слишком большим наклоном — при этом зонд находится на небольшом расстоянии от поверхно-

сти. Вольтамперные кривые позволяют оценить общую проводимость материала, ее асимметрию, связанную с полупроводниковыми свойствами образца. Оптимальным является измерение при тех туннельных напряжениях, когда проводимость зазора (диода Шоттки) максимальна. Однако для легкоокисляющихся на воздухе полупроводников с *p*-типом проводимости (например, халькогенидов галлия, индия) максимальная проводимость (туннелирование электронов с зонда на образец) отвечает анодной поляризации образца и скорость окисления поверхности в этих условиях максимальна. Для таких образцов приходится проводить измерения при высоких туннельных напряжениях обратного знака (в инвертированной области) и малых туннельных токах.

2.2. Дифференциальные туннельные спектры. Импеданс туннельного зазора

Выше уже упоминалось, что анализ спектров дифференциальной проводимости позволяет получить значительно больше информации об исследуемой системе, чем обычные вольтамперные кривые. Прямое дифференцирование экспериментальных вольтамперных зависимостей сопряжено со значительным усилением осцилляций и шумов в спектре. Поэтому оптимальным является путь непосредственного измерения дифференциальных величин в эксперименте путем переменноточковой модуляции туннельного зазора. Возможность реализации этих методик без привлечения дополнительного дорогостоящего оборудования появилась при переходе к СТМ-контроллеру, работающему под управлением цифрового сигнального процессора (комплекс «Умка»). Архитектура процессора ADSP-21065 (предназначенного для обработки стерео-звука) обеспечивает синхронный опрос двух каналов аналогово-цифрового преобразования (используется двухканальный последовательный порт с общими управляющими сигналами). В реализованном алгоритме спектроскопических измерений генерация синусоидального переменного сигнала выполняется под управлением контроллера прямого доступа к памяти без загрузки процессорного ядра, а для определения величины амплитуды и сдвига фаз результирующего сигнала используется быстрое преобразование Фурье (БПФ) (рис. 77). Экспериментальное сопоставление методик БПФ и цифрового синхронного детектирования показало, что на массиве данных фиксированного объема (128, 256 или 512 точек) прецизионность и уровень шума различных алгоритмов обработки сигнала приблизительно одинаковы. Время измерения спектроскопического отклика, как правило, жестко ограничено стабильностью петли обратной связи микроскопа, поэтому длительный набор сигнала невозможен. Выбор в пользу алгоритма БПФ был сделан из-за простоты его реализации в среде программирования ADSP-контроллера. Реализованные алгоритмы позволяют определять амплитуду и сдвиг фаз

(или амплитуду синфазной и сдвинутой на 90° составляющей) величины dX/dY (где X , Y — произвольные измерительные каналы микроскопа) как отношение комплексных параметров сигнала, определенных методом БПФ на частоте генерации. Комбинируя различные каналы, можно измерить дифференциальные спектры всех типов:

- 1) dI/dU — генерация — U ; измерение — I , U ; отключение петли обратной связи;
- 2) dI/dH — генерация — H ; измерение — I , H ; отключение петли обратной связи;
- 3) dH/dU — генерация — U ; измерение — H , U ; работающая петля обратной связи.

В условиях высоко-асимметричного отклика туннельного зазора на Фурье-спектрах появляются четкие сигналы высших гармоник (рис. 78), которые могут быть использованы, в частности, для измерения величин d^2X/dY^2 . Для большинства изучаемых систем амплитуда сигналов высших гармоник не велика, и точность измерения соответствующих величин с использованием штатных систем микроскопа мала. В данный момент ведется разработка спектроскопического модуля для микроскопа, который должен значительно повысить точность дифференциальных измерений, однако эти работы пока не завершены. Поэтому, в дальнейшем, будут рассматриваться только результаты, полученные при анализе величин dX/dY .

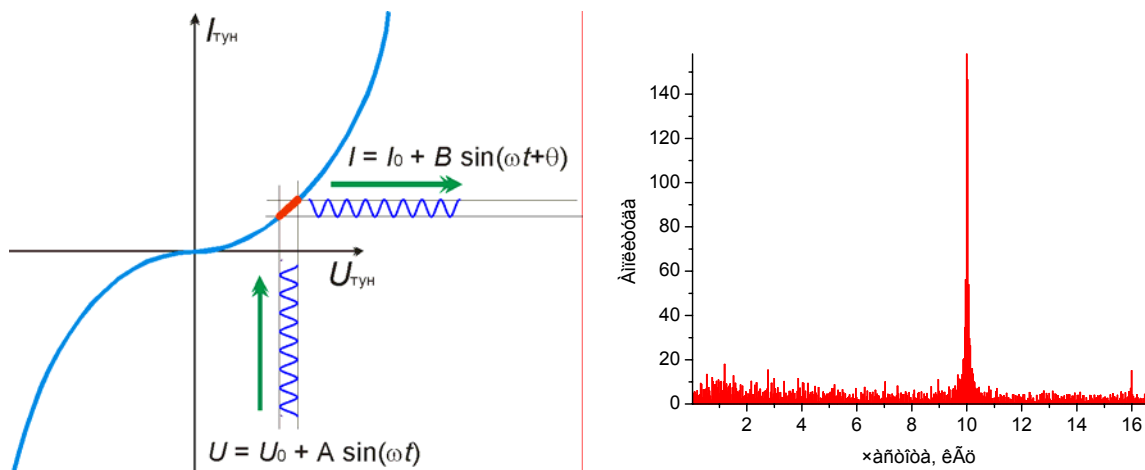


Рис. 77. Схематическое изображение принципа дифференциальных измерений в зазоре и Фурье-спектр токового отклика при модуляции по напряжению и частоте генерации 10 кГц.

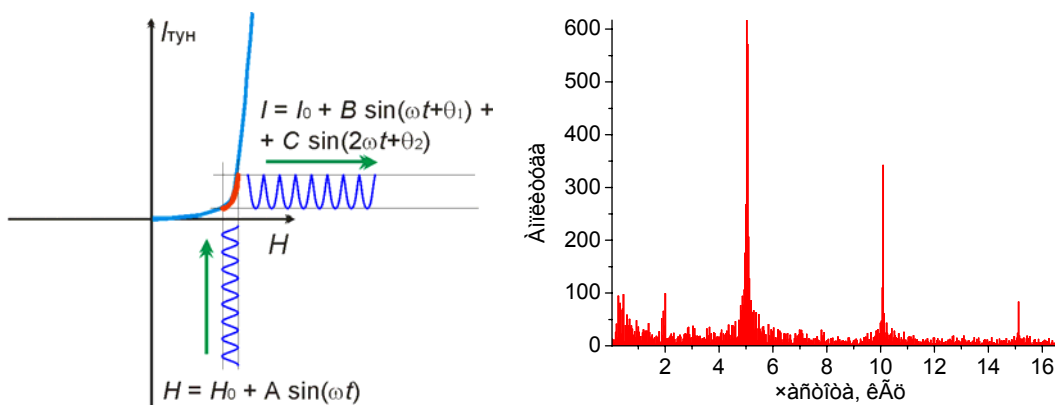


Рис. 78. Схематическое изображение формирования высших гармоник в токовом отклике туннельного зазора и Фурье-спектр отклика при модуляции высоты и частоте генерации 5 кГц.

При анализе экспериментальных дифференциальных спектров необходимо учитывать, что даже при сравнительно широкой полосе пропускания туннельно-микроскопической головки (50–100 кГц) существенные сдвиги фаз в канале измерения тока появляются при значительно меньших частотах. Наиболее существенно это сказывается на результатах измерения величин dI/dU , представляющих наибольший интерес. Поэтому необходима тщательная калибровка частотной характеристики микроскопа. Для этого может использоваться прецизионный калибровочный высокоомный резистор, включаемый между зондом и образцом, который обычно используется и для калибровки токоизмерительного аналогово-цифрового преобразователя. Эквивалентная схема в этом случае состоит из включенных параллельно резистора известного номинала и конденсатора, представляющего собой «геометрическую» емкость головки и резистора (рис. 79). Величина емкости может быть определена по низкочастотному фрагменту импедансного спектра. Затем могут быть рассчитаны параметры полиномов, компенсирующих искажения амплитуды и сдвига фаз измеряемого сигнала. На рис. 79 представлен спектр импеданса, измеренный после выполнения калибровки на резисторе. «Паразитная» емкость туннельно-микроскопической головки в этом случае составила около 0.2 пФ. Часть этой емкости связана с геометрией резистора и его расположением относительно токонесущих частей головки. Тем не менее, непосредственная емкость системы образец/зонд/головка составляет около 0.1 пФ, причем эта величина существенно возрастает при приближении зонда к образцу (рис. 80). Согласно литературным данным [243–247], геометрическая емкость в конфигурации высоковакуумного СТМ обычно составляет 0.4–0.5 пФ, а в *ex situ* конфигурации — около 0,1–0.2 пФ. Прямое сопоставление этих величин невозможно, так как емкость в значительной мере определяется дизайном и технологическим исполнением измерительного узла микроскопа в целом. Емкость зазора, определяемая в условиях протекания туннельного тока, тоже, как правило, составляет около 0.1 пФ (рис. 81). При измерениях на реальных объектах уровень шума на годографах импеданса несколько выше, особенно на низких частотах, что связано с нестабильностью зазора. Из рис. 79б хорошо видно, что уже на частотах около 1 кГц измеряемое «общее» сопротивление значительно искажается из-за появления емкостной составляющей. Согласно рис. 80, при этих частотах «емкостное» сопротивление зазора приближается к 1 ГОм и становится сопоставимо с туннельным сопротивлением зазора при котором обычно производятся топографические измерения (50–1000 МОм). Это еще раз подтверждает сделанное выше утверждение о том, что максимальная скорость развертки напряжения при измерениях линейных вольтамперных спектров существенно ограничивается геометрической емкостью.

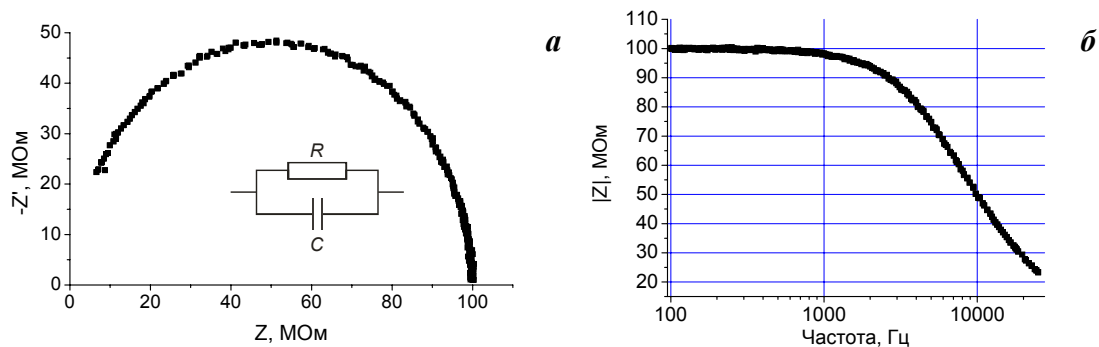


Рис. 79. Спектр импеданса (а), зарегистрированный в диапазоне частот 100–25000 Гц при включении прецизионного резистора 100МОм в разрыв цепи между зондом и образцом, и зависимость измеряемого в этих условиях сопротивления зазора от частоты (б).

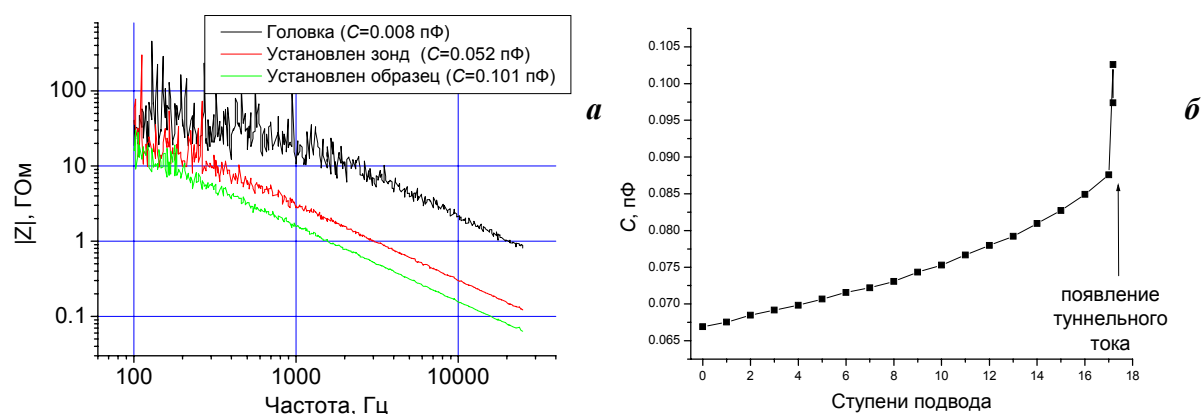


Рис. 80. Зависимость «геометрической» емкости головки туннельного микроскопа от геометрии зазора и ее изменение по мере приближения зонда к поверхности образца.

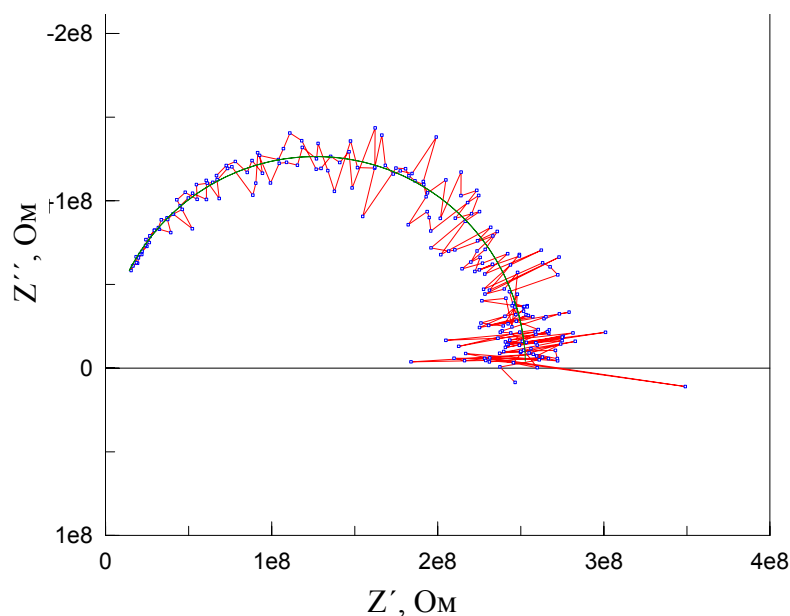


Рис. 81. Годограф импеданса туннельного зазора, измеренный на образце высокоориентированного пирографита в диапазоне частот 100 Гц –25 кГц, и модельный годограф импеданса, рассчитанный для сопротивления зазора 252 МОм и емкости 0.1 пФ.

После выполнения калибровки достигается возможность независимого определения вкладов сопротивления туннельного зазора и емкости в величину dI/dU . Тем самым с использованием предложенной методики возможно прецизионное измерение диффе-

рещиальных локальных спектров (рис. 82), не требующее процедуры численного дифференцирования вольтамперных зависимостей. Ранее в главе 1 уже было показано, что как вольтамперные зависимости, так и кривые дифференциальной проводимости существенно зависят от условий измерения спектра (расстояния между образцом и зондом, строения зазора) (рис. 83а). В то же время, величина нормированной проводимости $dI/dU/(I/U)$ должна лишь в незначительной мере зависеть от условий измерения спектра и определяется электронной структурой исследуемого материала [36]. Действительно, кривые нормированной проводимости, полученные в режиме постоянной высоты (петля обратной связи отключена) и постоянного тока (петля обратной связи включена, строение зазора изменяется при изменении напряжения), совпадают с высокой степенью точности (рис. 83б). При низких напряжениях при измерениях в режиме постоянной высоты наблюдаются существенные осцилляции на кривой, что связано с низкой точностью измерения в области малых токов. Как и было предложено в [40], для подавления осцилляций в этих условиях при расчете нормированной проводимости в дальнейшем использовалась величина $\sqrt{(I/U)^2 + c^2}$, где c — небольшая константа, определяемая уровнем шума конкретного микроскопа. В большинстве случаев измерение нормализованной проводимости в режиме постоянства тока является оптимальным, так как в этом случае значительно расширяется диапазон напряжений, в котором возможно получение корректных данных. В случае измерений в режиме постоянства высоты при больших напряжениях резко возрастает ток в зазоре, и происходит зашкаливание токоизмерительного канала. С другой стороны, при изучении материалов с низкой проводимостью может сложиться ситуация, когда при низких напряжениях протекание заданного туннельного тока невозможно, и в режиме постоянного тока происходит втыкание зонда (рис. 84). Поэтому, выбор тех или иных режимов измерения должен во всех случаях выполняться с учетом специфики исследуемого материала.

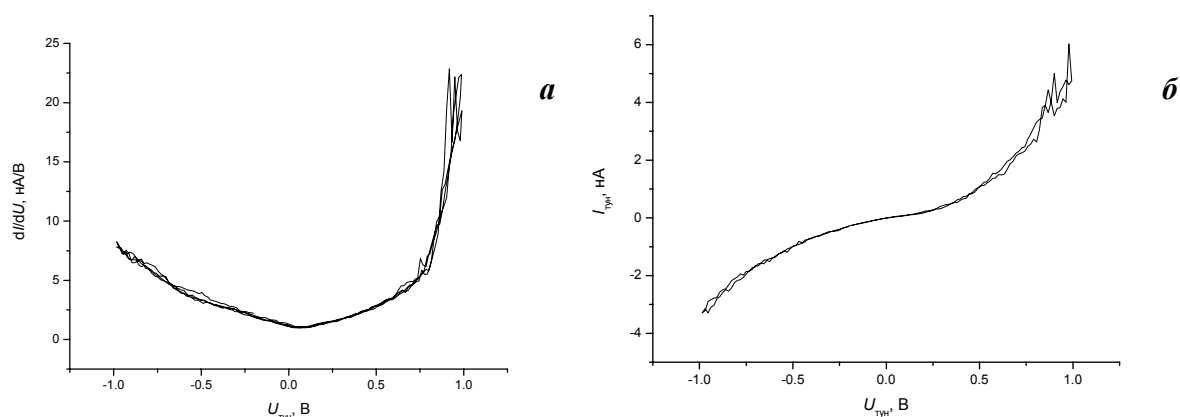


Рис. 82. Зависимости dI/dU (а) и I (б) от туннельного напряжения для образца высокоориентированного пирографита, обладающего незначительной асимметрией проводимости.

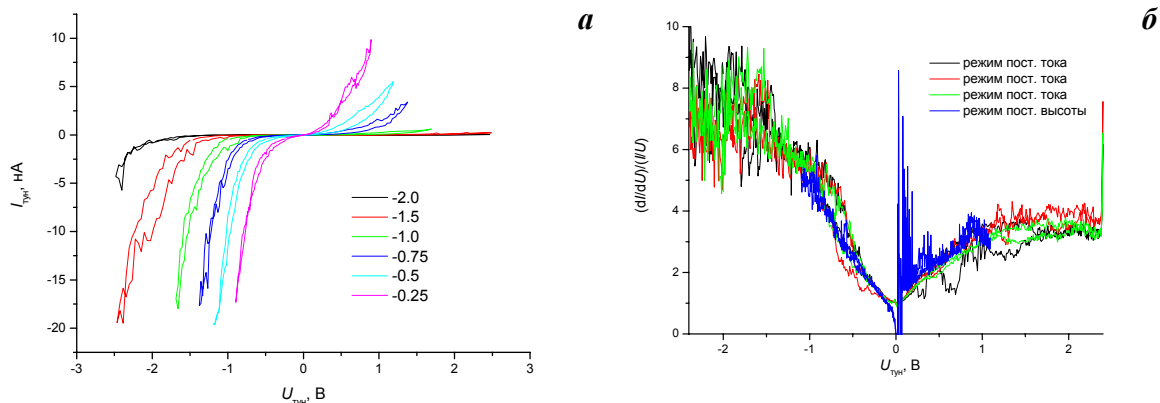


Рис. 83. Вольтамперные зависимости, зарегистрированные при разных базовых напряжениях, для образца керамики $\text{SnO}_2+1.5\%\text{ZnO}+1.5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ (см. раздел 3.1) ($I_b=500$ пА) (а). Кривые нормированной проводимости $dI/dU/(I/U)$, измеренные в режиме постоянной высоты и постоянного тока (б).

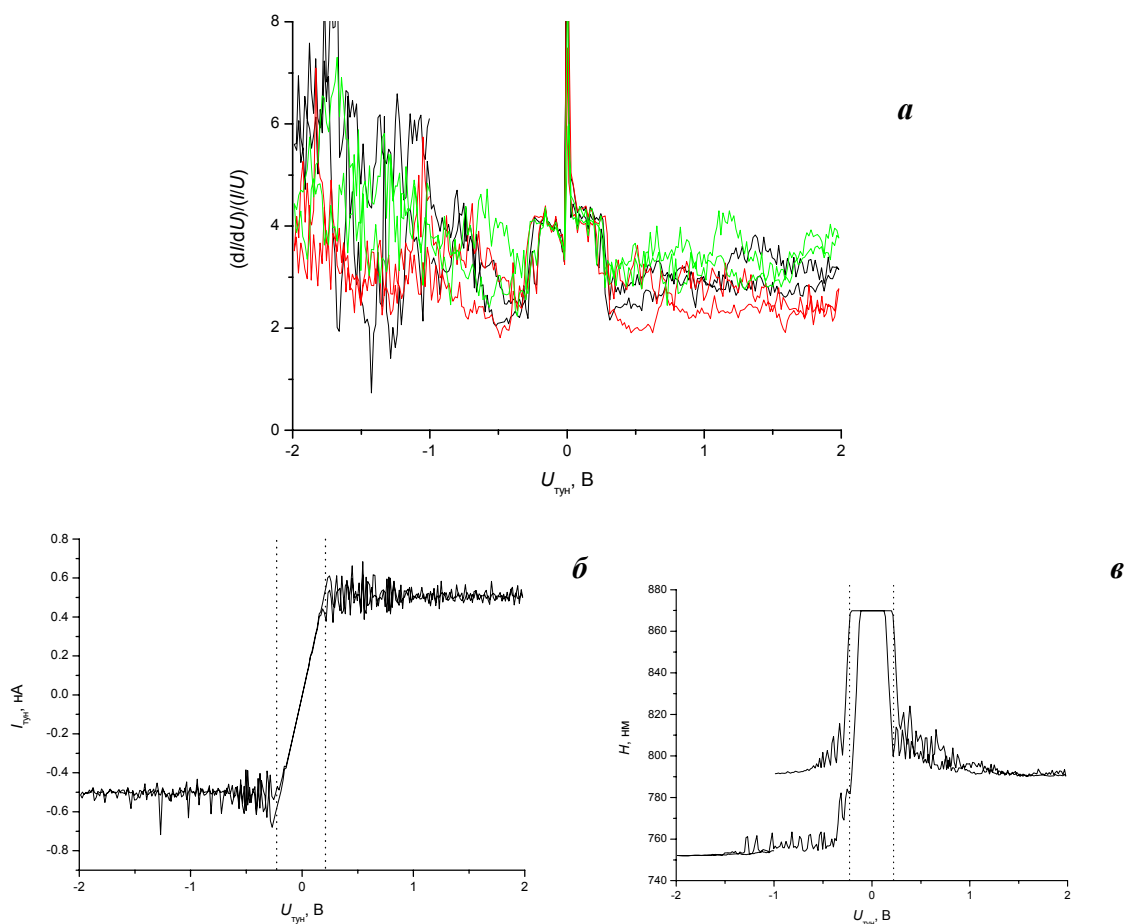


Рис. 84 Зависимости нормированной проводимости, измеренные в режиме постоянства тока (а), и одновременно зарегистрированные ток в зазоре (б) и положение зонда (в) для образца керамики на основе SnO_2 с высоким сопротивлением (см. раздел 3.1). Вертикальными линиями показана область «втыкания».

Как уже упоминалось в главе 1, в приповерхностном слое полупроводникового материала вблизи зонда под воздействием электрического поля формируется зона обеднения (снижается концентрация носителей), а в переменном электрическом поле в общей емкости зазора появляется составляющая, связанная с перестройкой этой зоны.

Аналогичные процессы наблюдаются и в области *np*-перехода у классических диодов, или в зоне контакта металл/полупроводник для диодов Шоттки. На рис. 85 представлена зависимость емкости цепи, состоящей из коммерческого диода 1N4001 и резистора сопротивлением 1.8МОм (для снижения величины тока, протекающего в открытом состоянии), от напряжения. Скачок емкости связан с перестройкой обедненной зоны в области *np*-перехода (при снижении концентрации носителей заряда емкость снижается). Можно ожидать, что в СТМ-конфигурации для полупроводниковых образцов могут быть получены аналогичные результаты. Для получения корректных данных измерения должны проводиться в отсутствие протекания тока, поэтому перед измерением дифференциального спектра необходимо увеличить расстояние между зондом и образцом на 10–50 нм, так, чтобы туннельный ток не появлялся во всем диапазоне напряжений. При использовании штатной конфигурации микроскопа достигнутая точность измерения емкости составляет 0.2–1.0 фФ. С учетом того, что типичные величины емкости различных квантовых структур составляют единицы и доли аттофарад, для проведения прецизионных измерений требуется разработка специального спектроскопического модуля. Изменение емкости MIS зазора пропорционально площади обедненной зоны на поверхности и концентрации носителей заряда в полупроводнике, поэтому надежная регистрация таких зависимостей возможна на данный момент только для полупроводников с высокой концентрацией носителей и с использованием зондов с большим радиусом кривизны острия («тупых») (рис. 86). При подобных измерениях необходимо учитывать, что емкость входного усилителя головки микроскопа также зависит от напряжения в зазоре (рис. 87), поэтому соответствующие «фоновые» зависимости должны вычитаться из экспериментальных кривых, получаемых в присутствии полупроводникового образца. Для «идеального» диода Шоттки емкость единицы площади контакта металл/полупроводник в «запертом» состоянии может быть представлена следующим соотношением [593]:

$$C(U) = \sqrt{\frac{e\epsilon_s N_D}{2(\Delta\phi - U)}}, \quad (55)$$

где контактная разность потенциалов $\Delta\phi = \varphi_M - \varphi_S$ равна разности работ выхода электрона из металла и полупроводника. Наибольший интерес в этом выражении представляет, конечно, концентрация носителей заряда N_D . Однако количественное определение этой величины в СТМ-конфигурации невозможно (как и в случае scanning capacitance microscopy), так как неизвестны профиль острия зонда и геометрия формирующейся на поверхности обедненной зоны. Тем не менее, сопоставление свойств различных участ-

ков гетерогенного материала на качественном уровне во многих случаях также является достаточно информативным. Положение ступеньки на $C-U$ зависимостях может быть использовано для приближенного определения величины $\Delta\phi$, например, путем нелинейной аппроксимации участка кривой, отвечающего запертому состоянию, по уравнению

$$C = \frac{K}{\sqrt{\Delta\phi - U}} + C_s \quad (56)$$

с тремя варьируемыми параметрами: $\Delta\phi$, K и C_s (нескомпенсированная паразитная емкость головки микроскопа) (рис. 88). Нужно, однако, отдавать себе отчет в том, что в реальности зазор туннельного микроскопа представляет собой структуру металл/изолятор/полупроводник, для которой емкость обедненного слоя описывается существенно более сложными уравнениями [593].

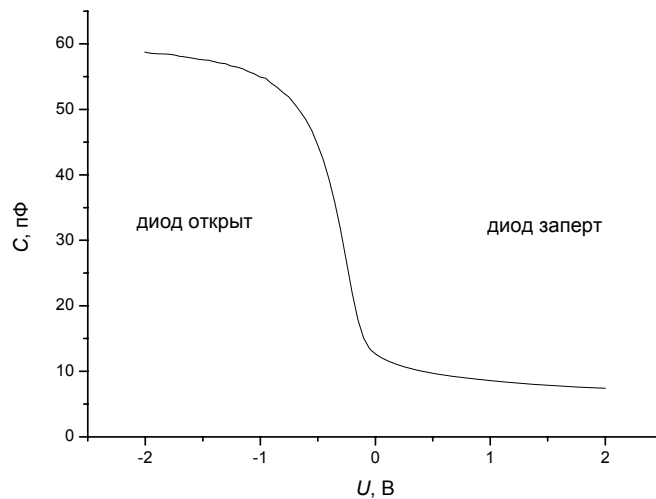


Рис. 85. Зависимость емкости цепи, включающей np -переход коммерческого диода 1N4001, от напряжения.

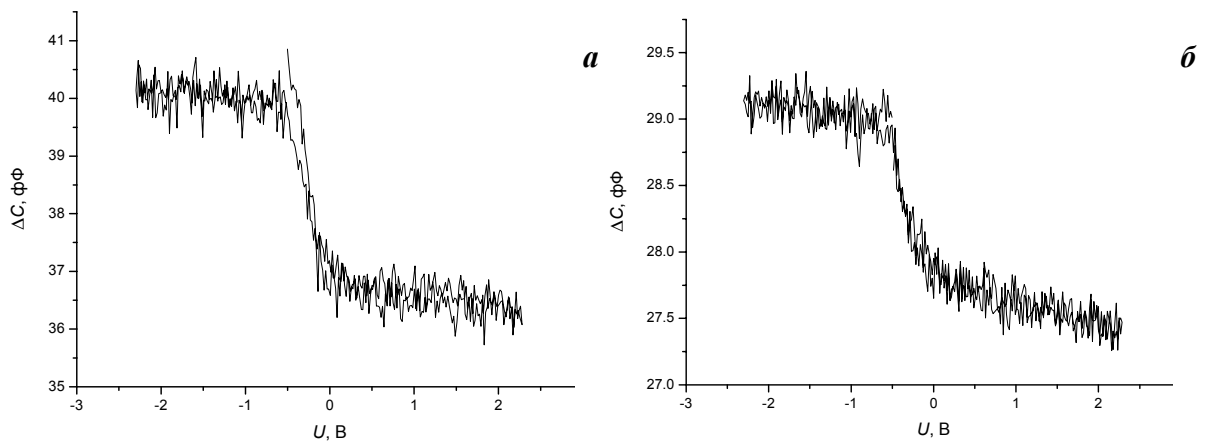


Рис. 86. Зависимости изменения емкости туннельного зазора от напряжения для образца кремния (а) и керамики SnO_2 (см. раздел 3.1) (б) с n -типом проводимости, зарегистрированные в конфигурации *ex situ*.

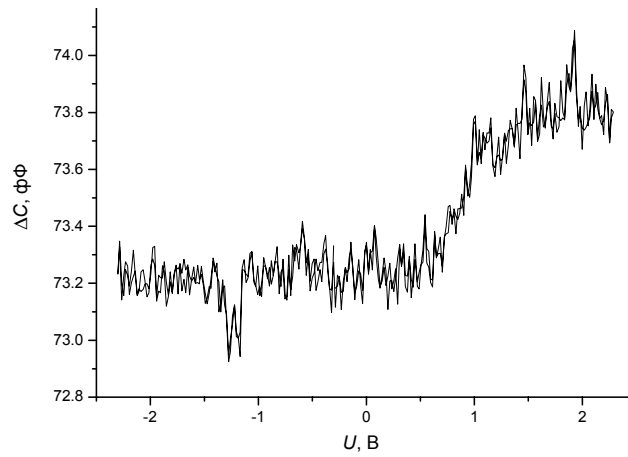


Рис. 87. Емкость при различных напряжениях головки туннельного микроскопа, измеренная в условиях отвода зонда.

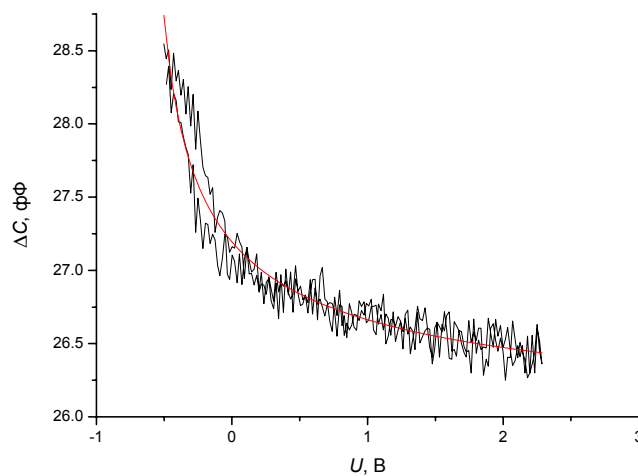


Рис. 88. Результат нелинейной аппроксимации $C-U$ зависимости, полученной на керамическом образце SnO_2 (см. раздел 3.1) с n -типом проводимости, по уравнению (56) ($K = 1.2 \text{ фФ}$, $\Delta\phi = 0.65 \text{ В}$, $C_s = 25.8 \text{ фФ}$).

Значительное изменение общей емкости при изменении взаиморасположения зонда и образца делает невозможным однозначную компенсацию «геометрической» составляющей и выделение вклада емкости непосредственно туннельного зазора. Тем не менее, при измерениях в различных точках поверхности одного и того же образца с использованием одного и того же зонда вклад геометрической емкости может считаться постоянным, и изменения в суммарной измеряемой емкости (как и изменения дифференциального сопротивления) должны отражать изменение в структуре туннельного зазора и свойствах материала вблизи зонда. Таким образом, предложенная методика может быть в первую очередь востребована при картировании свойств гетерогенных материалов на наноуровне. Ранее аналогичный подход (также с использованием средств цифровой обработки сигнала) был предложен в [258]. Высокая локальность дифференциального картирования подтверждается возможностью получения атомарного разрешения на НОРГ при измерении как по каналу dI/dU , так и dI/dH (рис. 89). Продолжительность измерения кадра при дифференциальном картировании несколько

больше, чем при измерении в обычном топографическом режиме, так как в каждой точке кадра необходимо провести накопление большого массива данных для БПФ. Поэтому атомарные изображения существенно искажены за счет механического дрейфа образца. Тем не менее, атомарная структура четко прослеживается на всех изображениях. Удивительным является тот факт, что атомарный контраст на канале сдвига фаз величины dI/dU значительно выше, чем на канале амплитуды dI/dU , а также по сравнению с обычным топографическим каналом (рис. 90). Ранее в [258] на основании небольшого количества изображений с значительно худшим разрешением были сделаны аналогичные выводы. Величина сдвига фаз характеризует отношение вкладов дифференциального сопротивления и емкости туннельного зазора в общий ток. При снижении вероятности туннелирования (в области «провала» между «атомами») наклон вольтамперной кривой также снижается и, следовательно, синфазная величина dI/dU уменьшается. Это должно приводить к увеличению вклада емкостной составляющей тока, и, соответственно, сдвига фаз dI/dU . Таким образом, карта сдвига фаз должна иметь обратный контраст, по сравнению с амплитудной дифференциальной картой и топографическим изображением. Внимательный анализ рис. 90 подтверждает эти предположения.

Как было показано в главе 1, величина нормированной проводимости $dI/dU/(I/U)$ характеризует локальное электронное строение исследуемого материала (профиль LDOS). При квазитопографическом картировании величины dI/dU одновременно с измерением топографического изображения для всех точек поверхности $U=\text{const}$ и $I=\text{const}$. Поэтому регистрируемые изменения синфазной составляющей величины dI/dU непосредственно характеризуют различия величины $dI/dU/(I/U)$, то есть определяются природой материала под зондом (его электронным строением). При регистрации амплитуды и сдвига фаз величины dI/dU соответствующие изменения должны проявляться на обоих квазитопографических изображениях. Поверхность HOPG характеризуется «гигантской складчатостью LDOS» на атомарном уровне, снижающейся при увеличении туннельного напряжения [34, 594]. Эти особенности высокоориентированного пирографита и обеспечивают простоту получения на нем атомарного топографического разрешения даже в *ex situ* условиях. Они же, вероятно, лежат в основе появления атомарного контраста на дифференциальных картах. Однако столь яркий контраст также на канале сдвига фаз вряд ли может быть объяснен небольшим изменением дифференциального сопротивления туннельного зазора. Этот вопрос требует дальнейших исследований, как и резкий скачок измеряемой емкости зазора при появлении туннельного тока (рис. 80).

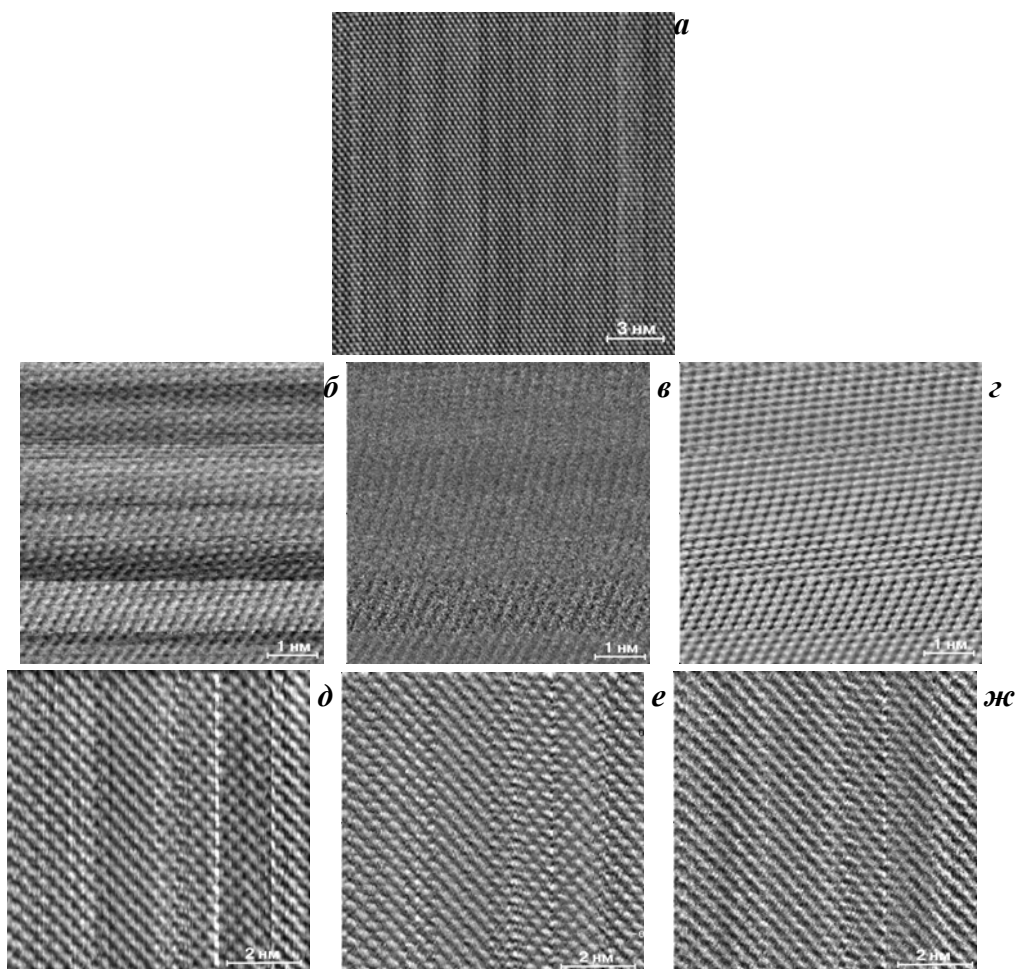


Рис. 89. Изображения поверхности базисной грани высокоориентированного пирографита, полученные в обычных топографических измерениях (а); зарегистрированные одновременно обычное изображение (б, д), изображение по амплитуде (в, е) и по фазовому сдвигу (г, ж); канал dI/dU (18 кГц, амплитуда 25 мВ) (в, г) и канал dI/dH (18 кГц, амплитуда 0.1 нм) (е, ж).

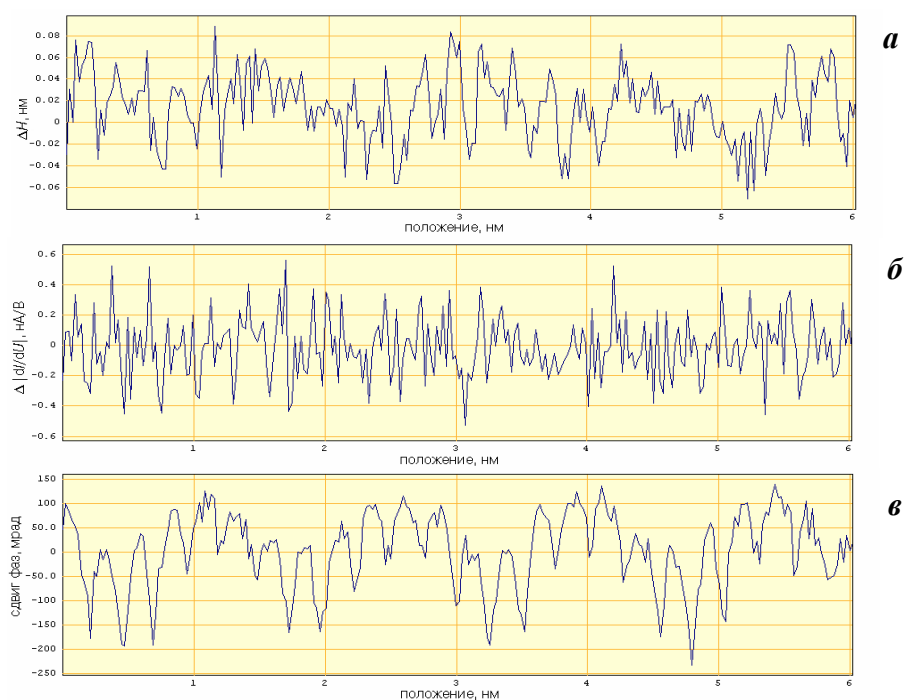


Рис. 90. Профиль вдоль линии сканирования для каналов рельефа (а), амплитуды дифференциального сигнала dI/dU (б) и сдвига фаз (в) для одновременно зарегистрированных изображений с атомарным разрешением на НОРГ (см. рис. 89бвг).

Чувствительность дифференциального сигнала к локальной электронной структуре образца (а, следовательно, к его локальному фазовому и химическому составу) открывает возможности использования этого метода для детектирования локальных фрагментов поверхности, отличающихся по своему составу или свойствам. На рис. 91 показаны топографическое изображение атомарных ступеней монокристалла SnSe и регистрируемый сдвиг фаз величины dI/dU . Отсутствие изменения фазового сдвига при изменении положения зонда по высоте подтверждает сформулированную выше гипотезу о том, что емкость измерительной головки не изменяется в ходе измерения единичного кадра. В случае гетерогенного образца (для примера на рис. 92 показаны результаты визуализации кластеров меди, электроосажденных на высокоориентированный пиррографит) изменение сдвига фаз dI/dU отражает изменение природы вещества под зондом. Более сложный случай показан на рис. 93. На первый взгляд, наблюдаемая наноструктура представляет собой протяженный двумерный кластер на поверхности пиррографита, а на поверхности кластера располагаются продукты вторичной нуклеации и роста какой-то иной фазы. Однако квазитопографические переменноточковые измерения (рис. 93б) позволяют заключить, что в действительности визуализирована чешуйка пиррографита (отсутствие фазовых сдвигов), на поверхности которой происходит осаждение посторонней фазы.

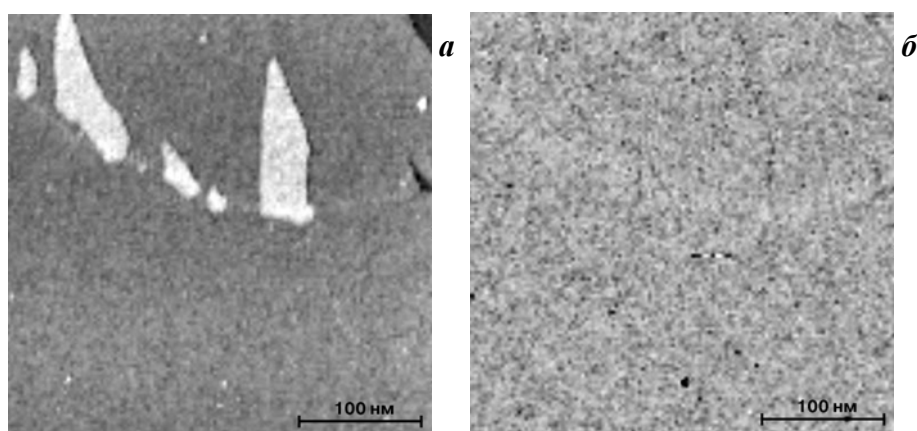


Рис. 91. СТМ изображение (а) и квазитопографическое изображение сдвига фаз dI/dU (б) для монокристалла SnSe.

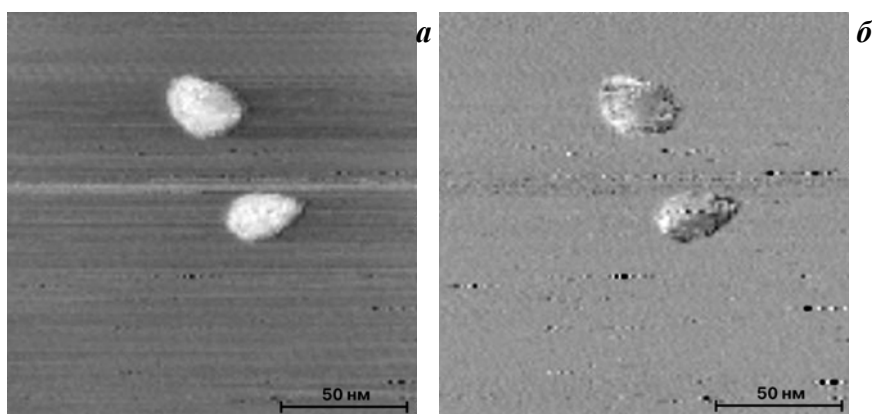


Рис. 92. СТМ изображение (а) и квазитопографическое изображение сдвига фаз dI/dU (б) для кластеров меди, электроосажденных на высокоориентированный пиррографит.

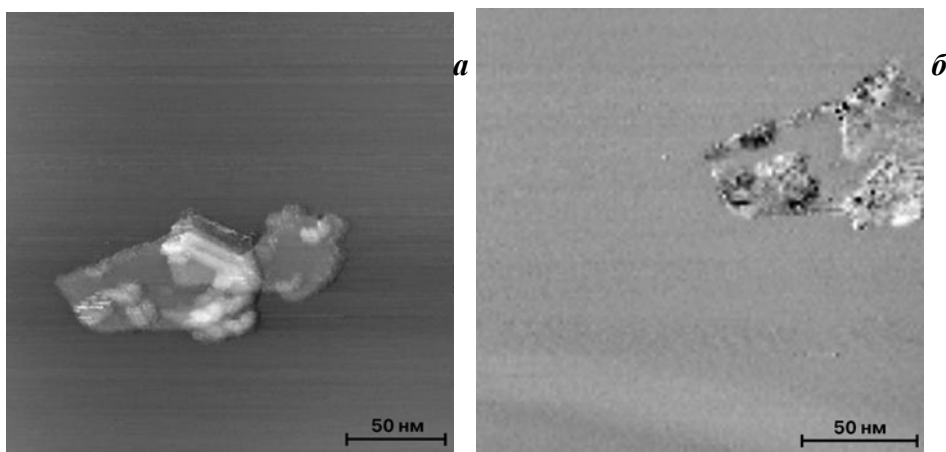


Рис. 93. СТМ изображение (а) и квазитопографическое изображение сдвига фаз dI/dU (б) для объекта, обнаруженного на поверхности высокоориентированного пирографита после неудачных попыток электроосаждения кластеров меди.

Основным источником информации о микроструктуре для материалов, представленных выше, все равно остается топографическое изображение. Измерение дифференциальных спектроскопических карт лишь в незначительной мере дополняет и расширяет представления об их строении. Однако в целом ряде случаев топографическое изображение не несет (и не может нести) никакой существенной информации об исследуемом образце. Эта ситуация реализуется, например, при изучении шлифов керамических гетерогенных материалов (подробно эти материалы будут обсуждаться в главе 3) (рис. 94). Топографическое изображение для таких материалов характеризует, как правило, лишь качество полировки поверхности. В некоторых случаях удается визуализировать глубокие поры, что, однако, проще сделать с использованием метода сканирующей электронной микроскопии. Лишь при картировании в дифференциальном режиме удастся однозначно установить существенное различие свойств материала (его проводимости) в различных точках поверхности (рис. 94). Измерения локальных вольт-амперных кривых на участках поверхности с различным дифференциальным контрастом (рис. 95) подтверждают, что темные области на рис 94в (светлые — на рис. 94б) отвечают полупроводниковому материалу с существенно более высокой проводимостью n -типа. Взаимное расположение областей позволяет заключить, что керамика состоит из крупных зерен, имеющих высокую проводимость, разделенных межзеренными прослойками толщиной в несколько сот нанометров, характеризующимися существенно более низкой проводимостью. При этом проводимость в межзеренных областях имеет более симметричный характер. Специального исследования для определения локальности дифференциального картирования не проводилось. Тем не менее, на кадрах, измеренных с большим увеличением (рис. 96) хорошо видно, что фронт изменения фазы при переходе от участка керамики с более высокой проводимостью к менее проводящему материалу очень резкий. Таким образом, для данного материала, локальность

метода дифференциального картирования не хуже 4–10 нм, что существенно превышает локальность, достижимую в таких методах, как conducting probe AFM, electrostatic force microscopy, Kelvin probe force microscopy, которые, как правило, используются для исследования локальной неоднородности и локальной проводимости подобных материалов.

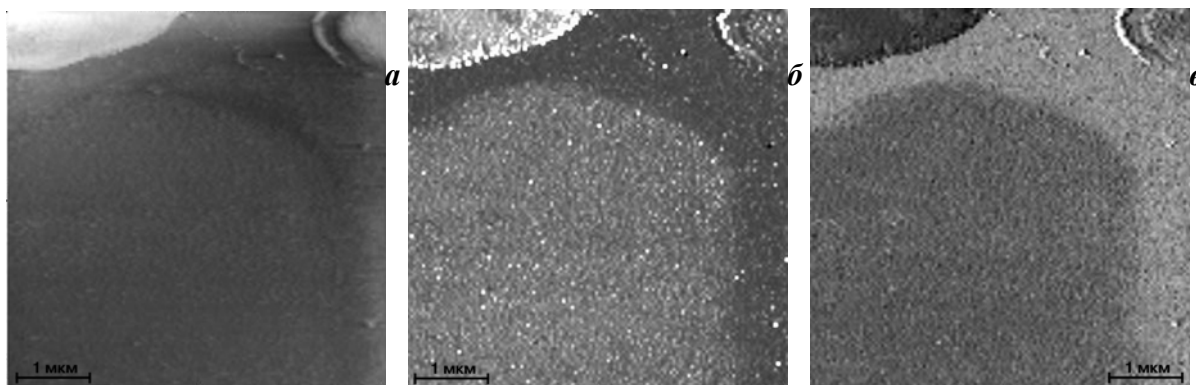


Рис. 94. Результаты сканирования в дифференциальном режиме поверхности шлифа керамики $\text{SnO}_2+1.5\%\text{CuO}+1.5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ (см. раздел 3.1). а — топография поверхности, б — величина $|dI/dU|$, в — сдвиг фаз между током и напряжением.

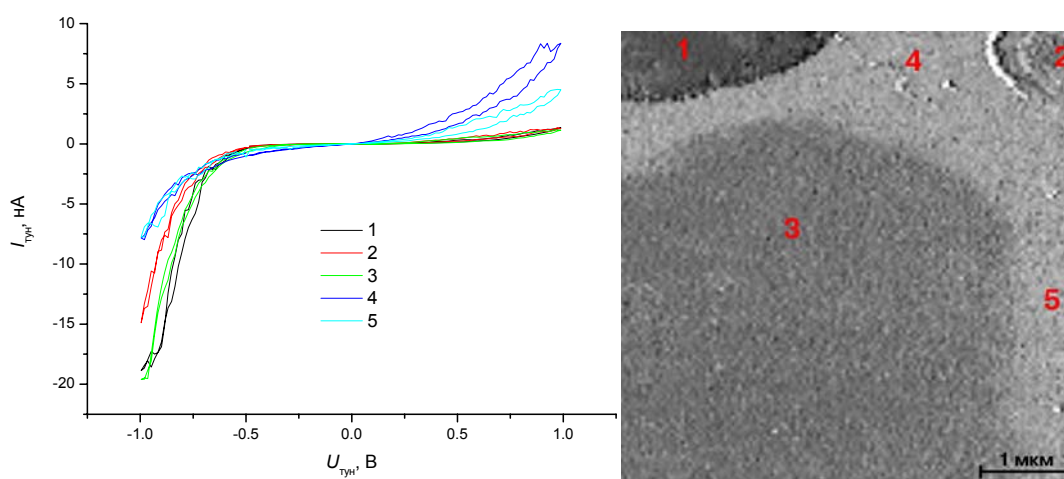


Рис. 95. Локальные туннельные вольтамперные зависимости, измеренные в различных точках, отвечающих зернам и межзерненным областям на поверхности образца керамики (рис. 94).

Выше основное внимание было уделено дифференциальным спектрам dI/dU , так как они, формально, должны позволять получить информацию об электронной структуре и свойствах исследуемого материала. Токвысотные и вольтвысотные спектры в большинстве случаев характеризуют структуру туннельного зазора в целом, наличие в нем примесей или конденсированной жидкой фазы. Однако, как показывают измерения локальных спектров (см. предыдущий раздел), форма и наклон вольтвысотной зависимости также в существенной мере зависит от свойств материала образца (его деформируемости, проводимости). Действительно, при исследовании гетерогенного композиционного материала Pd/полиэтиленгликоль (рис. 97) наблюдается существенный контраст

на дифференциальных картах. Полиэтиленгликоль представляет собой «мягкую» плохопроводящую фазу, которая должна характеризоваться большим перепадом высот на вольтвысотных зависимостях, и, следовательно, высоким значением dH/dU . Для металлических частиц в составе композиции, наоборот, величина dH/dU должна быть невелика. Действительно, на амплитудной карте (рис. 97б) наблюдаются четкие темные участки, отвечающие металлическим частицам. Следует подчеркнуть, что, как и в случае dI/dU , лучший контраст наблюдается на дифференциальной карте сдвига фаз (инвертированный контраст), а не на амплитудной карте. Для данного материала информация, получаемая в режиме дифференциального картирования, также является очень существенной, так как топографическое изображение не позволяет однозначно различить фрагменты, состоящие из различных фаз. Возможности использования разностного картирования величины $\Delta H / \Delta U$ для выделения областей, имеющих различную деформируемость (на примере кристаллических и аморфных частиц), были ранее продемонстрированы в [209].

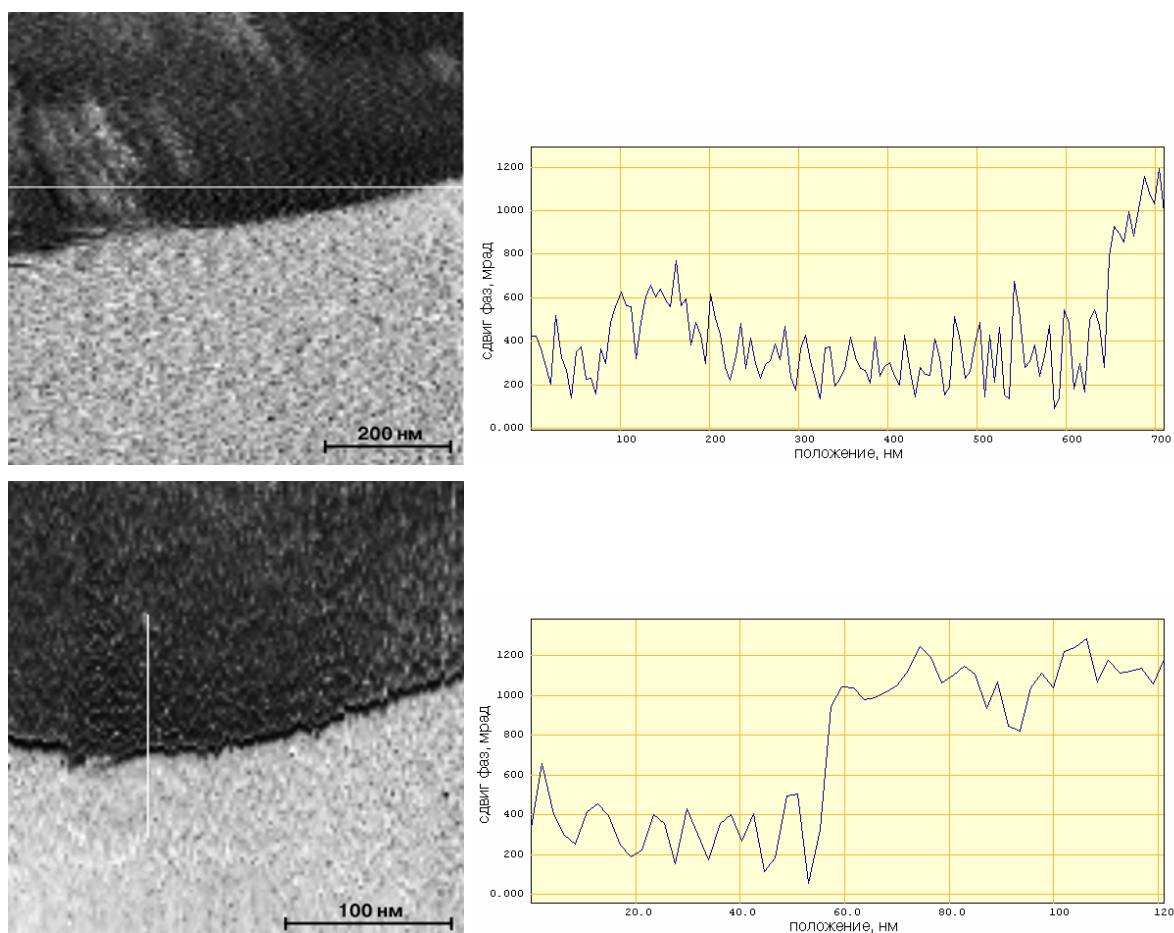


Рис. 96. Дифференциальные карты сдвига фаз между током и напряжением, измеренные на образце керамики (рис. 94) с большим увеличением и сечения вдоль направления сканирования.

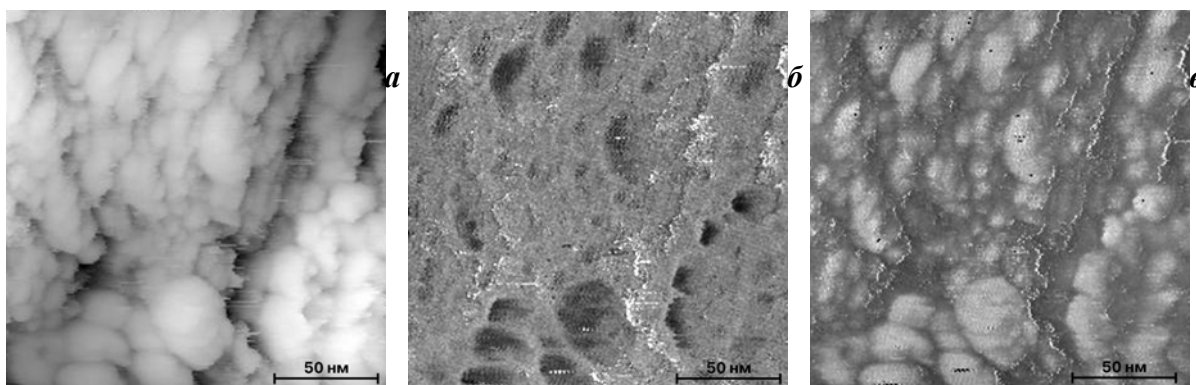


Рис. 97. Топографическое изображение (а) и дифференциальные карты амплитуды (б) и сдвига фаз (в) величины dH/dU , зарегистрированные для образца композиционного материала Pd/полиэтиленгликоль (см. раздел 4.1).

Чувствительность величины dI/dH к параметрам материала не слишком велика, что хорошо видно на изображениях, полученных для композиционного материала Pd/полиэтиленгликоль с небольшим содержанием полимера (рис. 98). На дифференциальных картах преобладает контраст, связанный с топографическим рельефом. Лишь в правом нижнем углу наблюдается несколько областей, характеризующихся меньшей величиной наклона dI/dH (рис. 98б), и, следовательно, более высоким содержанием полиэтиленгликоля. Появление контраста, связанного с геометрическим рельефом, наиболее четко прослеживается при дифференциальном картировании величины dH/dU (рис. 99), что является закономерным (см. рис.76). Это свойство дифференциальных спектров может быть использовано для идентификации областей топографических изображений, структура которых существенно искажена неидеальностью формы острия зонда, и в перспективе, возможно, найдет применение для оценки геометрии зонда и коррекции получаемых топографических СТМ-изображений.

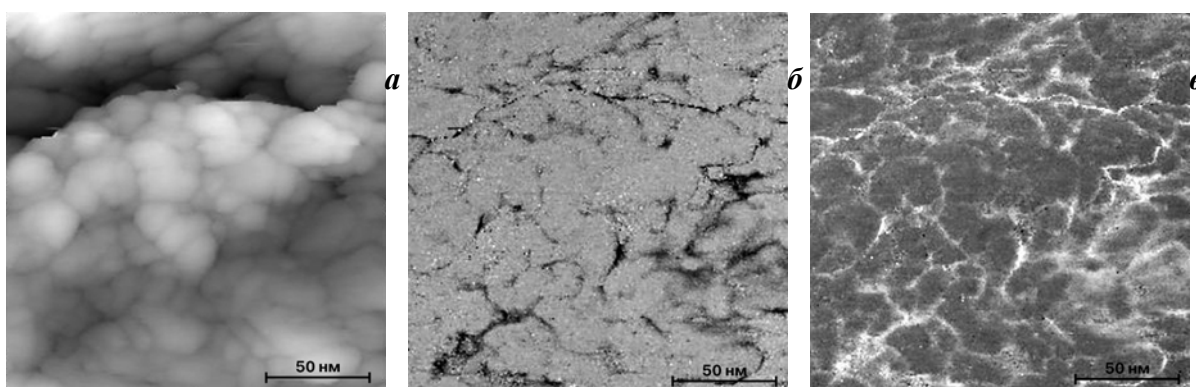


Рис. 98. Топографическое изображение (а) и дифференциальные карты амплитуды (б) и сдвига фаз (в) величины dI/dH , зарегистрированные для образца композиционного материала Pd/полиэтиленгликоль (см. раздел 4.1).

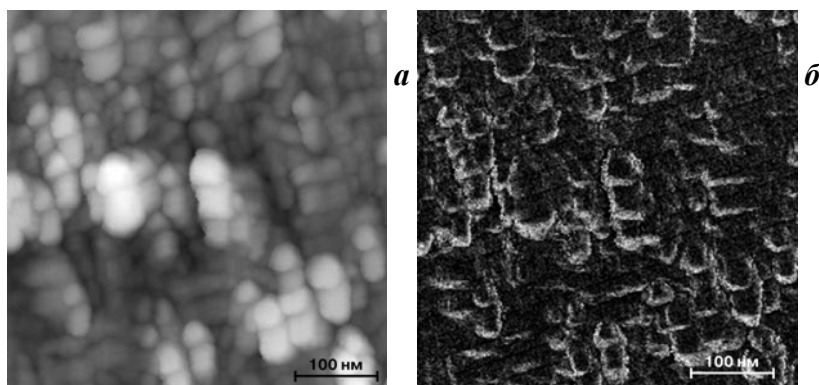


Рис. 99. Топографическое изображение (а) и дифференциальная карта амплитуды (б) величины dH/dU , зарегистрированные для образца коммерческого ИТО.

2.3. Искажение топографических данных, связанное с не идеальностью формы зонда в условиях нелокального переноса электрона

С самого момента изобретения метода сканирующей туннельной микроскопии (а затем и атомно-силовой микроскопии) стало очевидно, что геометрическая форма зонда существенно влияет на вид получаемых топографических изображений и на достигаемое в эксперименте разрешение [595]. Поэтому разработки подходов и математических методов для оценки формы зонда и коррекции изображений были начаты более 20 лет назад. Нужно сразу подчеркнуть, что большинство подобных работ ориентированы на атомно-силовую микроскопию, как в связи с ее большей распространенностью, так и в связи с тем, что АСМ-кантилеверы имеют, как правило, существенно большие радиусы кривизны, чем более острые СТМ-зонды, поэтому для них эта проблема особенно актуальна. Наиболее очевидным решением этой проблемы является использование тестовых образцов с известной геометрией, в качестве которых могут использоваться калибровочные структуры, получаемые травлением кремния [596, 597] или «выращиваемые» под воздействием импульса напряжения в туннельном зазоре [598]. Широкое распространение получило использование для определения формы острия зонда иммобилизованных коллоидных частиц (или сферических частиц большего диаметра) [599–604]. В отличие от наноструктур с характерными размерами в сотни или тысячи нанометров, получаемых травлением, коллоидные частицы позволяют осуществлять «калибровку» непосредственно геометрии острия и оценивать искажения, наблюдаемые при исследовании объектов сопоставимых размеров (десятки нанометров). Для многих систем загрязнение, износ, деформация острия зонда в процессе подвода и сканирования делает невозможным использование отдельных калибровочных образцов для предварительного определения его профиля. Поэтому для решения этой задачи действующим стандартом стал метод «слепой» реконструкции (blind reconstruction) профиля

острия зонда и истинной топографии поверхности, подробно описанный в [605] и основанный на математическом аппарате, развитом в [606–610]. Он не требует исходно наличия точной информации о геометрии поверхности. На данный момент этот метод реализован в большинстве коммерческих программ обработки СТМ- и АСМ-изображений и, в том числе, применяется при определении профиля зонда с использованием калибровочных образцов. Несмотря на то, что корректность этого подхода многократно проверялась [611, 612], было показано, что при уменьшении размера частиц на топографических изображениях он становится все менее точным [613], в том числе и из-за высокой чувствительности к шумовым выбросам на изображениях. Для улучшения точности оценки искажающего влияния формы зонда при визуализации объектов с малыми размерами были предложены методы многократного сканирования с изменением угла наклона образца [614], статистического анализа кривизны поверхности [615].

Все рассмотренные выше подходы и модели базируются на следующем приближении: взаимодействие между зондом и образцом носит точечный характер (происходит только по кратчайшему расстоянию), а топографическое изображение представляет собой композицию реального профиля поверхности и зонда. Данное приближение хорошо работает во всех случаях, если профиль поверхности (размер характерных элементов) составляет сотни нанометров и более. В высоковакуумной СТМ-конфигурации оно выполняется для объектов любых размеров (превышающих квантовые), так как из-за резкого уменьшения туннельного тока с расстоянием перенос электрона действительно происходит фактически по кратчайшему расстоянию между электродами. В *ex situ* конфигурации, в условиях формирования слоя конденсата на поверхности, зависимость тока в зазоре от расстояния становится значительно менее резкой. Кроме того, появляется существенная «фарадеевская» составляющая тока. В этих условиях уже нельзя пренебрегать делокализацией взаимодействия между электродами, по крайней мере, при малых характерных размерах исследуемых объектов (единицы и десятки нанометров). В этот диапазон размеров попадают характерные размеры структурных фрагментов для многих электроосажденных материалов. Корректный количественный анализ размеров частиц (и размерных распределений) для таких материалов является актуальной задачей. Для оценки возможных искажений размеров частиц, определяемых из топографических изображений, полученных в *ex situ* СТМ-конфигурации при делокализованном переносе электрона с зонда, были выполнены расчеты в рамках приближенной двумерной модели.

При расчетах зонд туннельного микроскопа представляли полуокружностью радиуса r с последующим расширением в форме равносоставленной трапеции высотой

$l = 150$ нм и углом расхождения $\alpha = 15^\circ$ (рис. 100а). Предварительные расчеты показали, что вклад трапецидальной части зонда в модельные туннельно-микроскопические отклики при сравнимых радиусах кривизны модельной поверхности и зонда крайне незначителен, поэтому для сокращения времени расчета в большинстве численных экспериментов интегрирование проводили только вдоль полуокружности.

Модельный туннельно-микроскопический отклик (зависимость H координаты зонда от его положения) определяли из уравнения:

$$I(x, H) - I_b = 0. \quad (57)$$

Базовый туннельный ток петли обратной связи туннельного микроскопа (I_b) выбирался в диапазоне 100–500 пА. Величину туннельного тока в зависимости от положения зонда рассчитывали по уравнению:

$$I(x, H) = r \cdot \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\left(\frac{\pi}{2} + \theta\right)}^{i(d(x, H, \theta, \varphi), U_b)} d\varphi d\theta, \quad (58)$$

где $d(x, H, \theta, \varphi)$ — расстояние между фиксированными точками зонда и поверхности, $i(d, U_b)$ — локальное значение туннельного тока, протекающего между фиксированными точками зонда и поверхности. Первое интегрирование проводили по всем точкам полуокружности зонда, второе интегрирование — по всем точкам поверхности, «видимым» из данной точки зонда. В расчетах использовалась экспоненциальная зависимость локального тока от расстояния и напряжения, характерная для туннельного переноса электрона:

$$i(d, U_b) = b_1 \cdot |U_b| \cdot \exp(a_1 \cdot |U_b|) \cdot \exp(-a_2 d), \quad (59)$$

а в некоторых случаях также омическая зависимость, являющаяся предельным случаем, реализующимся при протекании фарадеевских токов в пленке конденсированной влаги на поверхности образца в условиях *ex situ* СТМ:

$$i(d, U_b) = \frac{U_b}{a_3 d + b_3}. \quad (60)$$

В общем случае при протекании фарадеевских процессов возможны и другие виды зависимости, а при высокой проводимости конденсированного слоя — также и отсутствие зависимости $i(d, U_b)$ от H . Величины параметров a_1, a_2, a_3, b_1, b_3 оценивали из экспериментальных вольтамперных и вольтвысотных зависимостей для исследуемых образцов (Pt-Ir зонд и образец из поликристаллической платины), отвечающих трех-

мерной конфигурации. При этом величины параметров корректировали таким образом, чтобы в двумерной конфигурации расстояния зонд-образец соответствовали оцениваемым из экспериментальных вольтвысотных зависимостей для материалов из платины. Анализ искажений, представленный ниже, выполнялся с использованием следующих модельных параметров: $a_1 = 1.27$, $a_2 = 4$, $b_1 = 300$, $a_3 = 33$, $b_3 = 10^{-6}$.

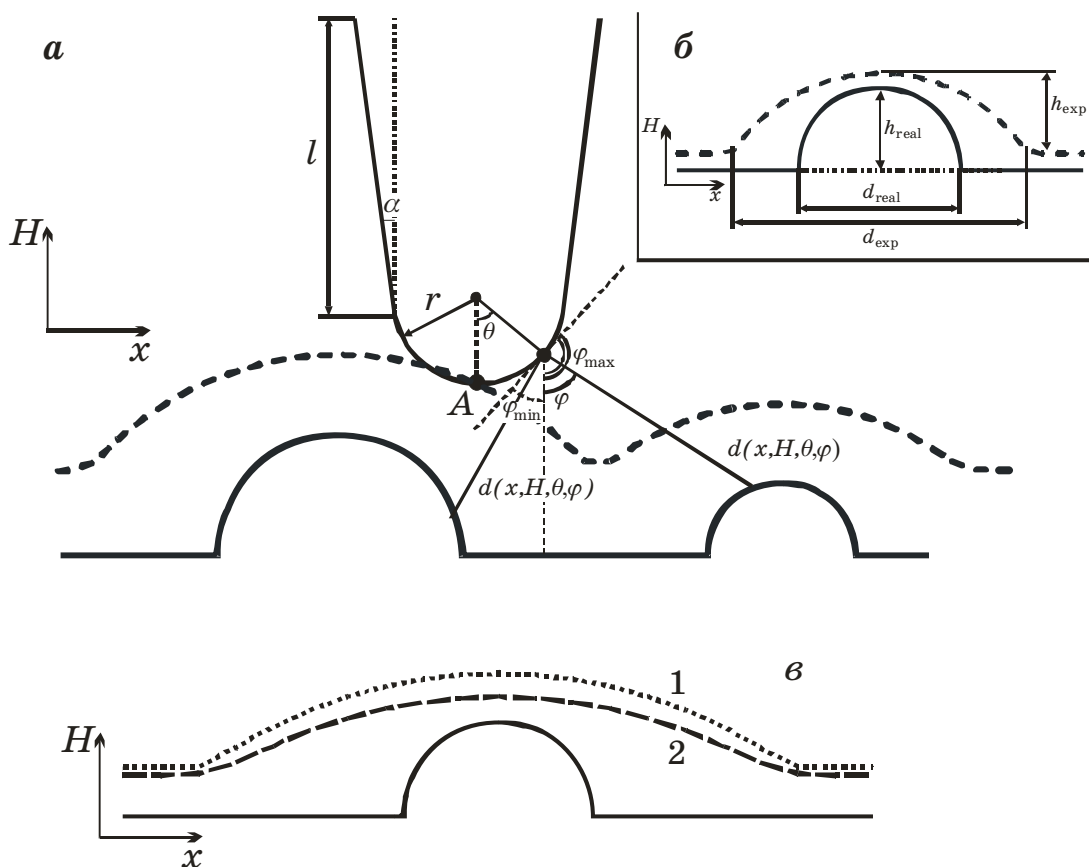


Рис. 100. (а) Схематическое изображение конфигурации, в которой проводились расчеты туннельно-микроскопических откликов в рамках двумерной модели (пунктир — траектория точки А («вершины» зонда) — искомый отклик). (б) Определение «кажущихся» размеров частицы из модельных кривых. (в) Сопоставление модельных кривых для взаимодействия по кратчайшему расстоянию (1) и в предположении об интегральном характере туннельного тока (2) слабо зависящего от расстояния (радиус зонда — 20 нм, радиус частицы — 5 нм, $a_1 = 1,27$, $a_2 = 2$, $b_1 = 3$).

Основными характеристиками, анализируемыми в данной модели, являются «кажущийся» диаметр частицы (d_{exp}) и «кажущаяся» высота частицы (h_{exp}) — именно эти характеристики определяются из эксперимента по двумерным изображениям и поперечным сечениям СТМ-кадров соответственно. Первоочередной задачей моделирования было установление их соотношения с реальными размерами частицы (d_{real} и h_{real}) (см. рис. 100б). Из геометрических соображений очевидно, что для отдельно расположенной частицы на плоскости будет наблюдаться завышение кажущегося диаметра ($d_{\text{exp}} > d_{\text{real}}$), а кажущаяся высота частицы будет близка к реальной ($h_{\text{exp}} \approx h_{\text{real}}$). Значительные отличия в рассчитываемых СТМ-откликах в предположении взаимодействия

лишь по кратчайшему расстоянию зонд — образец и предложенной выше моделью наблюдаются при слабой зависимости локального туннельного тока от расстояния ($a_2 = 2$ или зависимость (60)) и не слишком малых радиусах кривизны зонда. Как видно из рис. 100в, сильнее всего искажению подвергаются величины h_{exp} . Как уже отмечалось ранее, слабая зависимость туннельного тока от расстояния наблюдается преимущественно для оксидных материалов, электроактивных полимеров и т.п., и значительно менее характерна для металлов. Тем не менее, пренебрегать возможными искажениями нельзя и для металлических наноразмерных систем.

Поскольку в случае многослойных осадков все частицы находятся в непосредственном контакте друг с другом, для адекватного моделирования искажений рассматривали ансамбли из трех соседних частиц. Изображение такого ансамбля моделировалось путем расчета траектории зонда при сканировании набора из трех полусфер, центры которых располагались на одной прямой (одномерный аналог гладкой поверхности носителя). При этом можно выделить два крайних случая — малая частица между двумя большими (далее — «углубленная» частица, $d_{\text{exp}} < d_{\text{real}}$, $h_{\text{exp}} < h_{\text{real}}$, рис 101а) и большая частица между двумя малыми (далее — «выпуклая» частица, $d_{\text{exp}} > d_{\text{real}}$, $h_{\text{exp}} < h_{\text{real}}$, рис 101б). В случае частиц одинакового размера возможно корректное определение d_{real} по 2D-изображениям ($d_{\text{exp}} = d_{\text{real}}$, $h_{\text{exp}} < h_{\text{real}}$). Следует отметить, что при этом рассчитанные профили «крайних» частиц заведомо искажались иначе, чем в эксперименте, поскольку не учитывалось наличие других частиц с одной из сторон. Поэтому из расчета определяли только параметры для центральной частицы в группе. На экспериментальных СТМ-изображениях, как правило, наиболее четко видны «выпуклые» частицы, и именно их геометрические параметры в основном используются при определении экспериментального распределения частиц по размерам. Поэтому при сопоставлении экспериментальных и модельных результатов в первую очередь ориентировались именно на выпуклые частицы.

В качестве объектов, на примере которых проводилась проверка развитых модельных подходов, выступали образцы платинового коллоида, иммобилизованного на поверхности золотого электрода (рис. 102). Для уменьшения степени искажений (улучшения качества зонда) все СТМ изображения осадков коллоида выполнялись с использованием зондов, изготовленных электрохимическим травлением Pt/Ir в растворе 1 М NaOH + 3 М NaCN переменным током [616]. Подробно дисперсные материалы из платины будут рассмотрены в главе 4. В отличие от СТМ-изображений платинированной платины, состоящей из близко расположенных частично сросшихся наноразмерных кристаллов, для которой фрагменты поверхности визуализируются как сплюснутые

эллипсоиды ($d_{\text{exp}} \gg h_{\text{exp}}$, рис. 96в), для иммобилизованных коллоидных частиц (рис. 96б) характерные высоты частиц h_{exp} составляют 2–3 нм, таким образом, частицы выглядят в первом приближении как полусферы. По-видимому, частицы на поверхности могут находиться на некотором расстоянии друг от друга (а не упакованы плотно), что согласуется и с результатами электрохимических исследований.

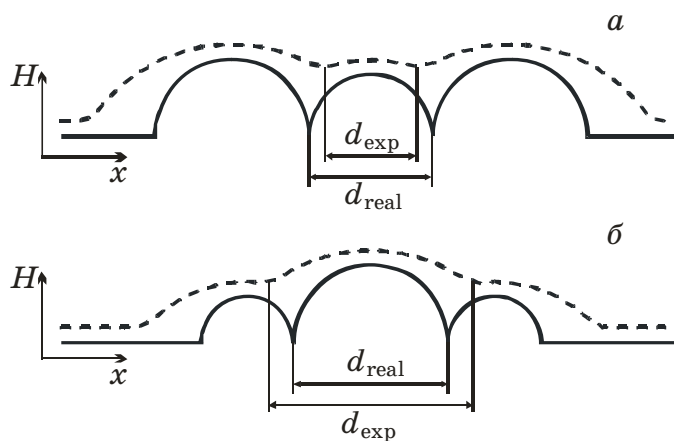


Рис. 101. Типичные модельные профили, получаемые для случая «углубленной» (а) и «выпуклой» (б) частиц.

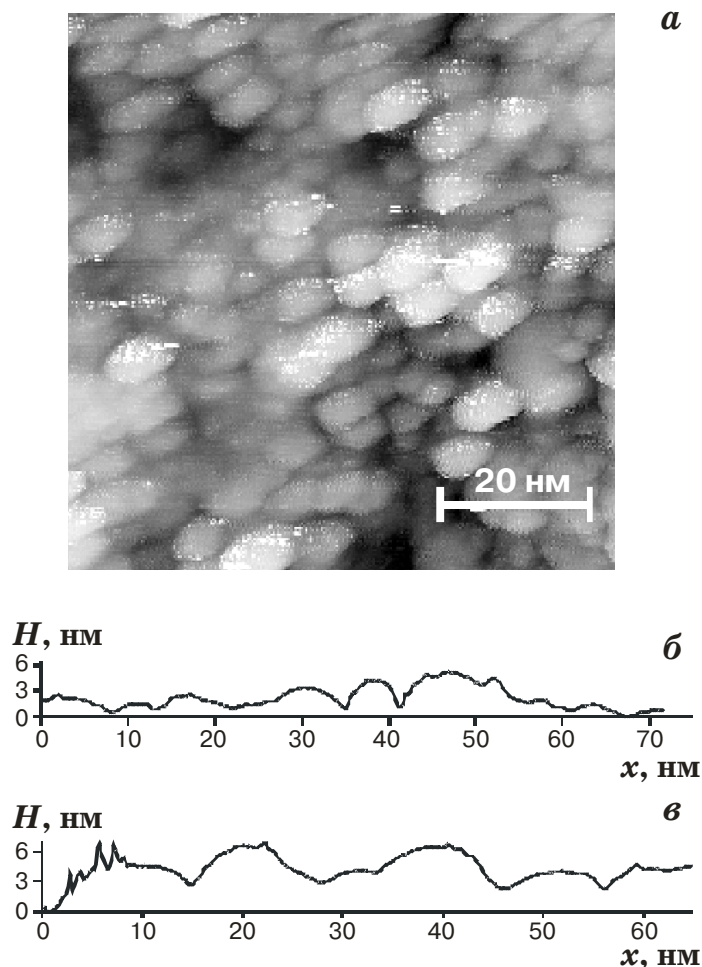


Рис. 102. СТМ-изображение частиц коллоидной платины, иммобилизованных на золотой подложке (высота профиля — 12 нм) (а) и вертикальное сечение для СТМ-изображения (б). Для сопоставления — сечение СТМ-изображения свежесаживаемой Pt/Pt (потенциал осаждения 0.25 В) (в).

На рис. 103а представлены модельные зависимости наблюдаемого диаметра частицы (d_{exp}) от реального размера частицы для различных значений радиуса кривизны зонда, пунктиром изображена зависимость, ожидаемая при отсутствии искажений. Для «углубленных» частиц (рис. 103а, светлые точки в области $d_{\text{real}} < 20$ нм) модель предсказывает занижение измеряемого размера по сравнению с реальным, а в случае «выпуклой» частицы, напротив, его завышение. В случае равенства размеров всех трех частиц, вне зависимости от радиуса кривизны зонда, искажения отсутствуют. Для частицы, расположенной между частицами малого диаметра (темные точки), максимальные искажения наблюдаются в области сопоставимых размеров центральной и крайних частиц. Если центральная частица значительно больше, то ее кажущийся размер отличается от реального на постоянную величину, то есть относительная погрешность определения размера при дальнейшем увеличении d_{real} ослабевает. Поскольку в большинстве случаев наибольший интерес представляют материалы с малым размером частиц, для которых искажения максимальны (например, для исследуемых материалов из дисперсной Pt все визуализированные частицы соответствуют $d_{\text{exp}} < 20$ нм), в дальнейшем обсуждается именно этот интервал размеров.

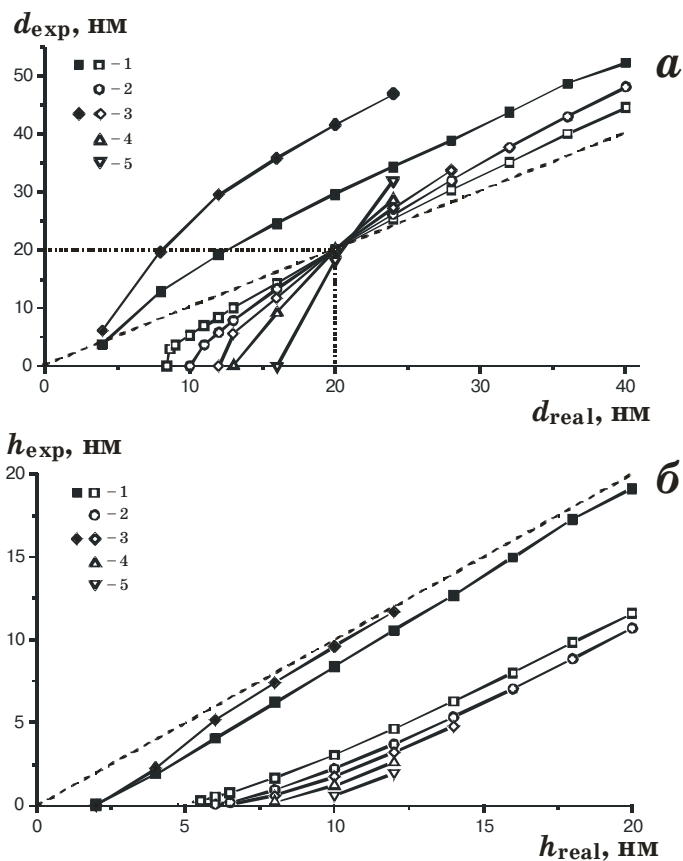


Рис. 103. Модельные зависимости наблюдаемого размера частицы (d_{exp}) (а) и высоты частицы (h_{exp}) (б) от реального размера (d_{real}) и реальной высоты (h_{real}), соответственно, для различных значений радиуса кривизны зонда r , нм: 5 (1), 10 (2), 15 (3), 25 (4), 50 (5). Диаметр боковых частиц: темные точки — 4 нм, светлые точки — 20 нм. Пунктиром показана зависимость при отсутствии искажений.

Количественной информацией, которая может быть получена из топографических СТМ-изображений для таких систем, является распределение частиц по размерам. Для «углубленных» частиц (светлые точки в области $d_{\text{real}} < 20$ нм рис. 103а) наблюдаемые малые размеры занижены, то есть коррекция левой части размерных распределений должна приводить к смещению ее в сторону больших размеров. Напротив, наблюдаемые большие размеры завышены, и правую часть распределения при коррекции нужно смещать в сторону меньших размеров. В результате при коррекции произойдет сужение распределения. С учетом того, что вклад «выпуклых» частиц в размерные распределения больше, чем «углубленных» (как было упомянуто ранее, «выпуклые» частицы визуализируются на СТМ-изображениях наиболее четко), следует ожидать смещения размерного распределения вдоль оси размеров в сторону меньших размеров.

В связи с вышеизложенным наибольший интерес представляет случай «выпуклых» частиц (темные точки, рис. 103а), для которых коррекция должна приводить к смещению обеих ветвей распределения в сторону меньших размеров. При этом, как видно из рис. 103а, это смещение будет одинаковым для всех размеров частиц только в той области достаточно больших размеров, в которой идеальная (пунктир) и рассчитанная зависимости параллельны. Для реальных систем и радиусов кривизны зонда не менее нескольких нанометров эта ситуация вряд ли осуществима. Поэтому для большинства исследованных систем должно наблюдаться сужение размерного распределения и его смещение в сторону меньших размеров.

Величина искажений растет с увеличением различия размеров центральной и соседних частиц, следовательно, наибольшие искажения распределения ожидаются на его краях, где высока вероятность контакта частиц с существенно различающимися размерами. В то же время, в области максимума распределения, для которой наиболее вероятен контакт частиц, близких по размеру, искажения минимальны.

В трехмерной конфигурации искажения могут приводить к кажущейся несферичности частиц в СТМ-изображениях. Действительно, если размеры соседних с исследуемой частиц в разных сечениях по нормали к поверхности отличаются (и/или отличаются соответствующие зазоры между частицами), мы можем наблюдать сферическую частицу в трехмерном ансамбле как эллипсоид из-за различий d_{exp} в разных сечениях.

Занижение измеряемой высоты частицы h_{exp} по сравнению с h_{real} с ростом размера частицы ослабевает. В случае «выпуклых» частиц (темные точки на рис. 103б), дающих основной вклад в экспериментальные размерные распределения, такое искажение оказывается существенно меньше, чем в случае «углубленных», и не слишком сильно за-

висит от размера острия зонда. В случае «углубленных» частиц искажения могут значительно превышать 50%. Именно эти искажения являются причиной наблюдаемой в эксперименте для электролитических осадков Pt «сплюсненности» частиц на СТМ-изображениях (рис 102в).

На рис. 104 сопоставлены искажения измеряемых размеров частиц при касании и при наличии между ними малого зазора (1 нм). Как видно из рисунка, дополнительное возрастание кажущихся размеров не велико по сравнению с рассмотренными выше искажениями. Очевидно, что если в системе имеются значительные интервалы между частицами, то определяемые по СТМ-изображениям d_{exp} отвечают не реальным размерам частиц, а лишь среднему расстоянию между соседними частицами.

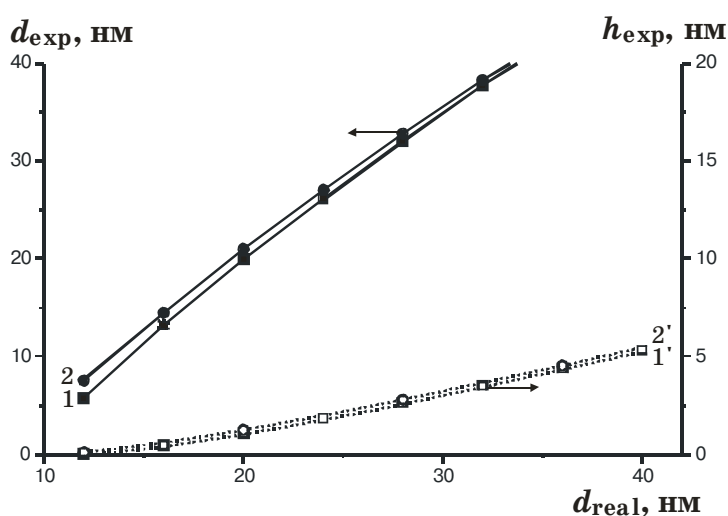


Рис. 104. Зависимость наблюдаемого диаметра частицы (d_{exp}) (1, 2) и наблюдаемой высоты частицы (h_{exp}) (1', 2') от реального размера (d_{real}) для частиц в непосредственном контакте (1, 1') и для частиц, разделенных зазором 1 нм (2, 2').

Из всего вышесказанного, с точки зрения количественной обработки СТМ-изображений, наиболее важными выводами являются следующие.

1. Никакие искажения не могут привести к наблюдению ложного максимума распределения.
2. Размеры частиц, расположенных между частицами того же размера, измеряются по 2D-изображениям (d_{exp}) с высокой точностью.
3. При анализе СТМ-изображений близко расположенных частиц значительно более надежной характеристикой размера является d_{exp} . Величины h_{exp} всегда занижены по сравнению с d_{real} .

Модельные расчеты, выполненные в рамках конфигурации полусферических частиц на плоскости, нельзя использовать для количественной коррекции размерных распределений, поскольку расположение частиц на самом деле менее упорядочено. Можно, однако, утверждать, что необходимые поправки не слишком велики. Так, согласно

[617], для кристаллитов в глобулярных осадках Pt на стеклоуглероде диаметры частиц, определенные по данным ПЭМ, оказывались меньше, чем d_{exp} , не более чем на 1 нм. Систематическое превышение d_{exp} над величинами, определяемыми методом ПЭМ, подтверждает справедливость модели «выпуклых» частиц для фрагментов, наиболее четко визуализированных на СТМ-изображениях, а близость двух обсуждаемых величин свидетельствует о достаточно малых радиусах кривизны зондов.

Иммобилизованный коллоид представляет собой очень удобную систему для сопоставления представленной выше модели с экспериментом, так как для него отклонения от монодисперсности невелики. Как следует из вышеизложенного, по мере уменьшения поверхностной концентрации коллоида (увеличения расстояния между частицами) различия между d_{real} и d_{exp} возрастают, а $h_{\text{exp}} \rightarrow h_{\text{real}}$. Так как для изолированной частицы из модели следует, что $h_{\text{real}} \approx h_{\text{exp}}$, именно этот параметр должен использоваться для оценки размеров частиц при исследовании коллоидных частиц, иммобилизованных с низкими заполнениями. Однако иммобилизация платинового коллоида выполнялась на поликристаллические подложки со значительной шероховатостью, поэтому большинство экспериментов проводили для образцов с высокими заполнениями поверхности. Зависимости d_{exp} от d_{real} и h_{exp} от h_{real} не могут быть использованы для оценки искажений из экспериментальных данных, так как реальные размеры отдельных частиц неизвестны. Определенная информация о степени искажений может быть извлечена из сравнительного анализа экспериментальных величин d_{exp} и h_{exp} , если из независимых данных известна форма частиц. На рис. 105а приведены примеры рассчитанных зависимостей h_{exp} от d_{exp} , пунктирная линия соответствует отсутствию искажений. Все рассчитанные точки лежат ниже «идеальной» прямой, что соответствует отмечавшемуся выше более выраженному занижению высоты, причем конфигурации с равными размерами соседних частиц не являются исключением. Чем ближе расположены экспериментальные точки к прямой, отвечающей случаю отсутствия искажений, тем меньше радиус кривизны зонда и тем выше его качество. Предсказываемая моделью чувствительность наклона h_{exp} , d_{exp} -зависимости к величине r достаточно велика.

Для сопоставления модельных расчетов с экспериментом были обработаны сечения СТМ-изображений для коллоидной платины, иммобилизованной на золотой подложке (Pt_{col}/Au) с высокими степенями заполнения поверхности (рис. 102б). Все полученные экспериментальные точки (рис. 105б) лежат достаточно близко к прямой, отвечающей идеальной зависимости. При сопоставлении с расчетными зависимостями, необходимо иметь в виду, что в отличие от моделировавшейся конфигурации «полусфера на плоскости» ($h_{\text{real}} = 0.5d_{\text{real}}$), при иммобилизации коллоида реализуется конфигурация

«сфера на плоскости» ($h_{\text{real}} = d_{\text{real}}$). Близость экспериментальных точек к «идеальной» прямой указывает на небольшой вклад искажений (высокое качество зонда). Тем не менее нельзя забывать, что иммобилизация может сопровождаться образованием небольших агрегатов (например, пирамид из нескольких коллоидных частиц), приводя к завышению экспериментальных величин h_{exp} . Кроме того, к аналогичному результату может приводить и шероховатость подложки, на которую проводится иммобилизация. На значительный вклад искажений указывает тот факт, что размер коллоидных частиц, определяемый в СТМ-экспериментах (4-8 нм), заметно превышает размер, приближенно оцененный из спектров поглощения (2 нм). Высокие значения h_{exp} , тем не менее, свидетельствуют о наличии заметных интервалов между частицами.

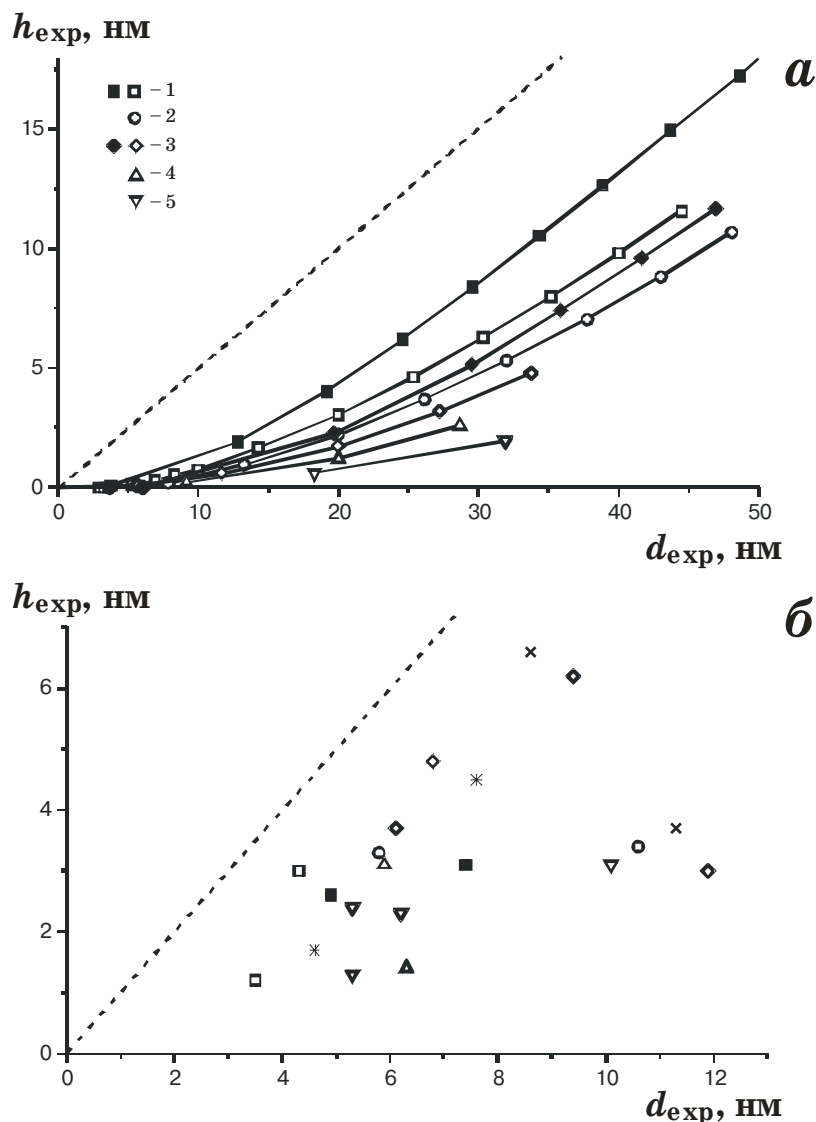


Рис. 105. (а) Зависимости наблюдаемой высоты частицы (h_{exp}) от наблюдаемого диаметра (d_{exp}) для различных значений радиуса кривизны зонда r , нм: 5 (1), 10 (2), 15 (3), 25 (4), 50 (5). Диаметр боковых частиц: темные точки — 4 нм, светлые точки — 20 нм; пунктиром показана зависимость при отсутствии искажений. (б) Экспериментальные зависимости наблюдаемой высоты частицы (h_{exp}) от наблюдаемого диаметра (d_{exp}) для частиц платинового коллоида (прямая — отсутствие искажений для модели полусферических частиц).

В рамках упрощенного рассмотрения, аналогичного [605] (перенос электрона только по кратчайшему расстоянию зонд — образец), СТМ-отклик от сферической частицы на плоскости представляет собой часть окружности радиуса $0.5d_{\text{real}} + r + r'$. В общем случае:

$$0.5d_{\text{real}} + r + r' = \frac{h_{\text{exp}}^2 + 0.25d_{\text{exp}}^2}{2h_{\text{exp}}}, \quad (61)$$

где r' — расстояние зонд/образец. Как указывалось выше, величину r' можно оценить из высоты вольтвысотных зависимостей. Однако в общем случае разделить величины d_{real} и r невозможно. Независимая оценка радиуса кривизны зонда возможна для частных случаев, когда из экспериментальных данных известен точный размер частицы. В частности, для плотной упаковки сферических частиц ($d_{\text{exp}} = d_{\text{real}}$):

$$r + r' = \frac{(h_{\text{exp}} - 0.5d_{\text{exp}})^2}{2h_{\text{exp}}}, \quad (62)$$

для отдельной сферической частицы на плоскости ($h_{\text{exp}} = d_{\text{exp}}$):

$$r + r' = \frac{d_{\text{exp}}^2}{8h_{\text{exp}}}, \quad (63)$$

Анализ сечений СТМ-изображений для иммобилизованного коллоида по уравнению (61) дает интервал расстояний ($0.5d_{\text{real}} + r + r'$) 2,5–4,5 нм. Учитывая, что r' для образцов платины и золота, согласно вольтвысотным зависимостям, составляет около 1–2 нм, радиусы иммобилизованных частиц коллоида и зонда не могут превышать 1–3 нм. Эта оценка, разумеется, является достаточно грубой, тем не менее, величина радиуса кончика значительно меньше величин, типичных для зондов, полученных электрохимическим травлением (10–50 нм). Столь малый радиус может объясняться попаданием на кончик зонда одиночной коллоидной частицы (или конгломерата частиц) с поверхности образца при подводе или сканировании. В этом случае рабочий радиус кривизны определяется формой коллоидной частицы и действительно может составлять 1–2 нм.

Представленный выше анализ однозначно показывает, что любые количественные оценки параметров нанодисперсного материала требуют очень большой аккуратности, особенно при проведении измерений в *ex situ* условиях. К сожалению, лишь в редких случаях экспериментаторы уделяют внимание этому обстоятельству. С другой стороны, очевидно, что иммобилизованные на поверхности коллоидные частицы с узким размерным распределением представляют собой хорошую тест-систему, пригод-

ную для оценки формы острия зонда (и методов подготовки острий). Наилучшие результаты могут быть получены при иммобилизации частиц на атомарно гладких поверхностях. Один из примеров такой тест системы будет представлен в следующем разделе.

2.4. Анализ различных методик электрохимического травления зонда.

Тест-система для оценки формы острия.

Подготовка высококачественных зондов для туннельной микроскопии до сих пор является искусством [618], и работы в этом направлении не прекращаются. В этом небольшом сегменте работы была сделана попытка проанализировать возможность замены дорогостоящих платино-иридиевых зондов более дешевыми вольфрамовыми, проанализировать различные методы подготовки острий с использованием тест-системы на основе коллоидных частиц, иммобилизованных на атомарно гладкой поверхности.

Проблема подготовки заостренных электродов с малым радиусом кривизны острия возникла задолго до изобретения сканирующей туннельной микроскопии в связи с измерениями в конфигурации полевого ионного и эмиссионного микроскопа [619–621]. Однако интерес к этой проблеме существенно возрос на волне широкого распространения СТМ и АСМ. Все существующие техники заточки создавались для получения зондов, эксплуатирующихся в высоковакуумной конфигурации, когда имеется возможность дополнительной очистки поверхности острия различными методами. При работе в *ex situ* конфигурации такая возможность отсутствует, и фактор загрязнения острия при травлении может стать определяющим при выборе методики травления. К сожалению, подробный анализ и сопоставление преимуществ и недостатков различных методик подготовки зондов (в первую очередь, как раз для *ex situ* конфигурации) в литературе отсутствует. Поэтому перед рассмотрением экспериментальных результатов по сопоставлению различных методик, будет рациональным посвятить несколько страниц обзору доступной литературы, посвященной описаниям различных электрохимических методов подготовки зондов.

В литературе представлено огромное количество методов заточки зондов [618], многие из которых включают ионную бомбардировку или окислительную термообработку в высоком вакууме [622–629], что позволяет получать острия с радиусами кривизны 2–5 нм. Сверхострые зонды могут быть получены путем выращивания или закрепления на кончике острия наноструктуры [630]. К сожалению, такого типа подходы с трудом переносятся на рутинные исследования, и основным методом подготовки зондов остается их электрохимическое травление. В случае вольфрама травление выполня-

ется, как правило, в 1–3М растворе щелочи (гидроксида натрия или калия). Можно выделить два кардинально отличающихся режима травления вольфрама: травление на постоянном и переменном токе.

Заточка на постоянном токе основана на процессе анодной электрополировки (медленного растворения) вольфрама в щелочном растворе при наложении небольшого напряжения (обычно 2–10 В) (рис. 106) [631–643]. Травление, фактически протекает в области «предельного тока», поэтому качество зондов не слишком чувствительно к напряжению. Гладкая боковая поверхность зонда (качественная электрополировка) достигается при напряжениях более 4 В. Процесс растворения протекает с несколько большей скоростью вблизи мениска, и на проволоке возникает утоньшение, которое на определенном этапе разрывается, формируя (формально) два острия. Контакт раствора с проволокой в момент отрыва не прерывается, поэтому дальнейшее пропускание тока приводит к растворению острия (росту радиуса кривизны). Для достижения лучшего качества рабочего острия предлагалось использовать падающий на дно фрагмент проволоки [631], или пружину, механически выдергивающую зонд из раствора в момент отрыва [634]. Однако в большинстве случаев применяются электронные схемы, прерывающие поляризацию в момент отрыва [632, 635, 638–641]. В основу большинства схемотехнических решений положен подход, предложенный в [635] (с использованием электронного компаратора). Исследования [635, 638] показали, что быстрдействие системы отсечки существенно влияет на качество получаемых зондов. Наилучшее качество (радиус кривизны около 10 нм) достигается при задержке не более 50 нс. Попутно отметим, что базовое схемотехническое решение [635, 638] не учитывает электрохимической специфики протекающих процессов: в момент отрыва оба электрода подключаются к одному полюсу источника питания. С точки зрения электротехники это отвечает отсутствию тока в цепи. Однако в электрохимической системе, состоящей из электродов разной природы (в качестве второго электрода, как правило, используется графит, никель или нержавеющая сталь), подобное включение приводит к возникновению в цепи тока разряда соответствующего гальванического элемента. Величина этого тока мала, однако даже она может приводить к подтравливанию зонда, если он не будет немедленно извлечен из раствора. В большинстве случаев достигаемый этим методом радиус острия зонда составляет 20–50 нм, выход высококачественных зондов не превышает 50%. Наименьший радиус (5 нм) был достигнут при использовании отрывающейся части проволоки [603]. Получающееся острие достаточно короткое, с малым углом расхождения (рис. 106в), что обеспечивает высококачественную визуализацию рельефа с большими глубокими впадинами.

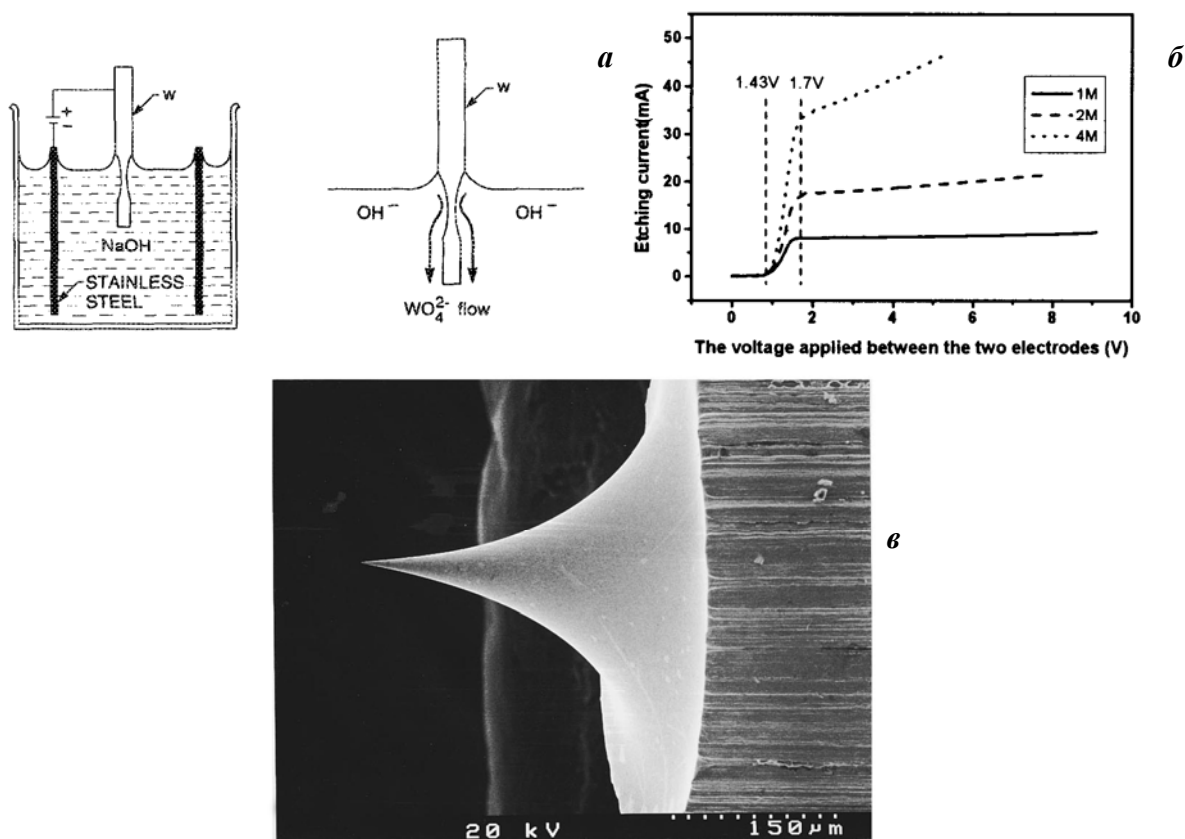


Рис. 106. Схематическое изображение принципа постоянного тока травления вольфрамовой проволоки (а) [635], зависимость тока растворения от межэлектродного напряжения для растворов KOH различной концентрации (б) [642] и типичная форма острия после травления (в) [637].

При травлении в переменноточковом режиме [644–647] форма кончика определяется динамикой пузырьков газа (водорода и кислорода), выделяющихся на поверхности электрода при приложении переменного напряжения 15–40 В (рис. 107). Поэтому угол расхождения кончика существенно больше, а процесс травления очень чувствителен к величине напряжения и условиям проведения электролиза (при низких напряжениях получают зонды с тупым округлым острием, при высоком — с очень длинным и непрочным острием). Прекращение травления обеспечивается отрывом мениска раствора от поверхности острия, поэтому не требуются специальные электронные системы отключения поляризации. Достижимые радиусы кривизны составляют также 20–50 нм. Инверсия геометрии травления, согласно [647], позволяет получать ультраострые зонды с радиусом 1–3 нм. Более гладкий конусообразный профиль боковой поверхности зонда (по сравнению с получаемым на постоянном токе) значительно облегчает нанесение изоляционных материалов на поверхность зонда для его последующего использования в *in situ* конфигурации. Поэтому зонды для *in situ* микроскопии обычно изготавливают именно переменноточковым травлением. Для благородных металлов (платина-иридия, золота, серебра) переменноточковое травление является единственным доступным методом получения высококачественных зондов [616, 648, 649].

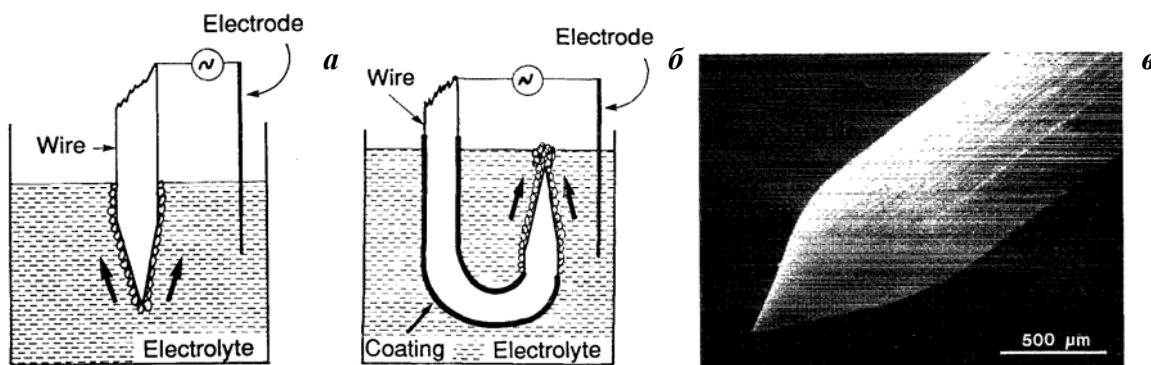


Рис. 107. Схематическое изображение принципа переменноточкового травления вольфрамовой проволоки в нормальной (а) и инвертированной (б) конфигурациях. Типичная форма зонда после травления (в) [647].

Для увеличения локальности травления (в обоих режимах) часто рекомендуется проводить процесс в тонкой пленке раствора, удерживаемой на круглом противоэлектроде [650–653], либо в тонком слое раствора на поверхности инертного органического растворителя [654, 655] (рис. 108). Использование этих подходов не позволяет существенно снизить радиус кривизны зонда, однако увеличивает выход высококачественных зондов с необходимыми размерами. Для улучшения качества зондов также рекомендовано использовать отожженную в вакууме вольфрамовую проволоку (монокристаллическую), обеспечивающую лучшее качество острия, чем поликристаллическая [656].

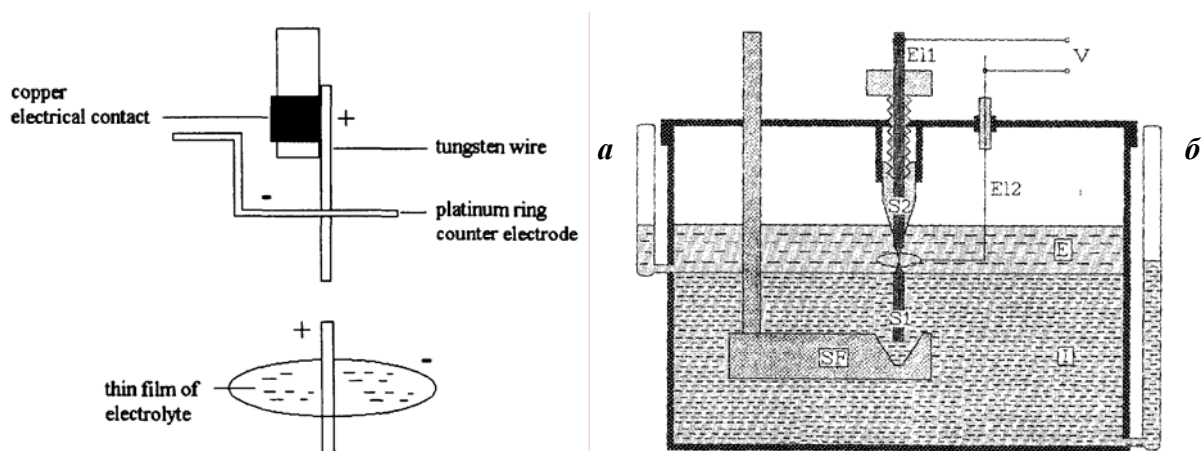


Рис. 108. Схема травления зондов в тонкой пленке раствора (а) [651] и с использованием двух несмешивающихся жидкостей (б) [654]. Е — электролит, I — непроводящая жидкость (например, CCl_4), S1 — часть проволоки, используемая в качестве зонда.

Основным недостатком вольфрама является его высокая химическая активность, которая значительно ограничивает диапазон потенциалов в *in situ* конфигурации, при которых не происходит окисления кончика зонда. В *ex situ* условиях, при формировании на поверхности образца тонкой пленки воды действуют аналогичные ограничения. Кроме того, в ходе электрохимического травления на поверхности острия формируется слой нерастворимых оксидов вольфрама (преимущественно W(VI)) толщиной 3–10 нм [623, 636, 657, 658] (рис. 109), толщина которого возрастает при хранении зонда на воз-

духе [652]. Информация о строении острия вольфрамового зонда после травления достаточно отрывочна (он может быть визуализирован только с использованием просвечивающей электронной микроскопии). Оксидный слой наблюдается как при использовании постоянноточковых, так и переменноточковых режимов травления, и его толщина очень чувствительна к условиям электролиза. В случае постоянноточковых режимов, как правило, толщина оксидного слоя составляет около 10 нм [636], переменноточковых — несколько меньше (около 5 нм) [623]. Согласно [655], при частотах переменного напряжения менее 500 Гц возможно получение зондов без оксидного слоя. При травлении в тонкой пленке раствора толщина этого слоя также не велика (менее 5 нм) [652]. Во всех случаях, протяженность оксидного слоя значительно превышает толщину типичного туннельного зазора. Механический контакт зонда с поверхностью (ток протекает по всей площади соприкосновения оксидного слоя с поверхностью) приводит к существенному размыванию топографических изображений, дестабилизации петли обратной связи (периодическим втыканиям и осцилляциям), необратимому искажению любых туннельно-спектроскопических измерений [636, 659]. При проведении измерений в вакууме всегда используются различные методы очистки (ионными пучками, термообработкой, электрическим разрядом), поэтому эта проблема не столь актуальна. При измерениях на воздухе надежные методы очистки поверхности острия отсутствуют. Предложен метод химической обработки в концентрированной плавиковой кислоте (25–47%), позволяющий в большинстве случаев существенно снизить толщину оксидного слоя [658–661], однако полностью он не удаляется, а травление одновременно приводит к увеличению радиуса кривизны острия [660]. Механическая отмычка с использованием ультразвука очень часто приводит к деформации (сгибанию) острия [660]. Предложен также электрохимический метод краткосрочной полировки в растворе сульфата калия и гидрохинона, приводящий к существенному снижению толщины оксидов на поверхности [657, 662]. Выбор такого раствора был сделан исключительно эмпирически (проявитель для фотоматериалов) [662].

При визуализации «грубого» рельефа поверхности с размерами характерных областей, значимо превышающими радиус кривизны зонда (более 100 нм), искажения, вносимые формой острия, нелокальностью переноса электрона в *ex situ* конфигурации, наличием оксида на поверхности не столь существенны и могут быть корректно оценены в рамках существующих моделей [605]. При визуализации с молекулярным или атомарным разрешением также не требуется малый радиус кривизны острия, так как при этом, фактически, туннельный ток протекает исключительно через вершечный атом острия, и «переключения» проводимости на соседние атомы при сканировании не про-

исходит. В то же время, появление на поверхности острия даже очень тонкого оксидного слоя делает невозможным получение высококачественных изображений такого масштаба, поэтому чистота острия является в этом случае ключевым параметром. Наиболее проблемным является интервал размеров 1–100 нм, когда размеры визуализируемых частиц сравнимы с размером острия. Именно в этот интервал, как правило, представляющий наибольший интерес, попадает большинство электрокаталитических материалов и электролитических осадков

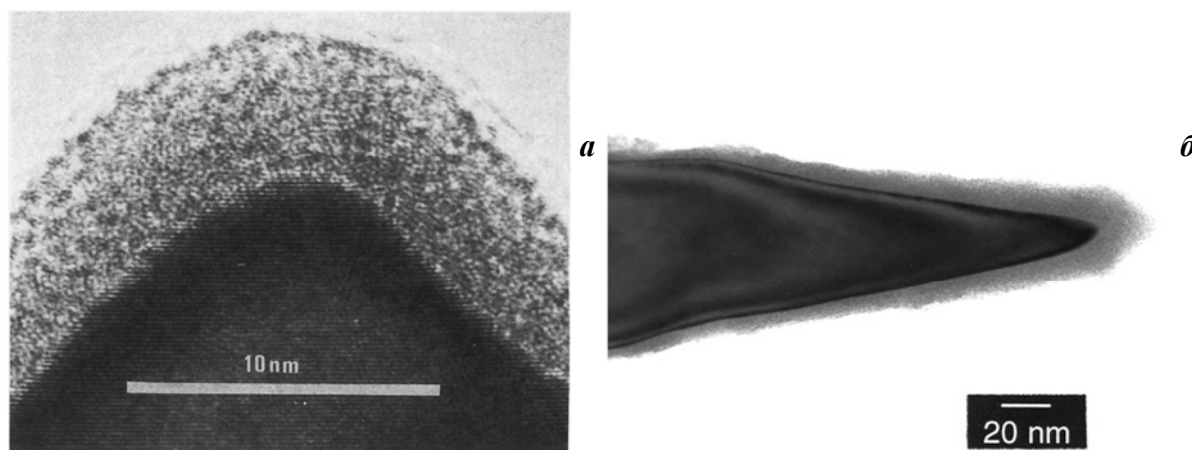


Рис. 109. Результаты просвечивающей электронной микроскопии вольфрамовых зондов, полученных электрохимическим травлением в различных режимах. (а) — переменноточковое травление с малой амплитудой [657], (б) — постоянноточковое травление [658].

С учетом всего вышесказанного, постановка экспериментальных работ была ориентирована именно на наиболее проблемный интервал размеров. Реальная форма острия зонда всегда значительно сложнее, чем идеализированная модель полусферы. Поэтому, при обсуждении радиуса кривизны острия можно говорить лишь об эффективных значениях, описывающих искажения, возникающие при визуализации объектов определенного размера. Фактически, (в первом приближении) это отвечает анализу радиуса поперечного сечения зонда на удалении от его острия на определенное фиксированное расстояние. Ниже все зонды, полученные различными методами, будут сопоставляться на основе анализа искажений наблюдаемых при визуализации тест-системы, представляющей собой сферические частицы определенного диаметра, иммобилизованные на атомарно гладкой поверхности. Как было показано в предыдущем разделе, без учета делокализации переноса электрона в *ex situ* условиях, для такой конфигурации визуализируемая высота частиц характеризует их реальный размер, а увеличение их латерального размера — параметры зонда. Для «полусферического» приближения формы острия, его эффективный радиус может быть оценен с использованием уравнения (63). Однако, так как уже для небольших использовавшихся размеров частиц, ана-

лиз поперечного сечения СТМ-изображений свидетельствует о существенном отклонении острия от сферичности, в качестве параметра описывающего наблюдаемые искажения ниже будет рассматриваться величина уширения СТМ-откликов на изображениях ($d_{\text{зонд}} = d_{\text{exp}} - h_{\text{exp}}$). В первом приближении, эта величина характеризует диаметр зонда на расстоянии $0,5h_{\text{exp}}$ от его острия.

Для сравнительной оценки различных методов травления вольфрамовых зондов была выбрана тест-система, представляющая собой коллоидные частицы золота с размерами около 15–20 нм (рис. 110), иммобилизованные на поверхности атомарно гладкой поверхности Au(111) (напыленная на слюду тонкая пленка золота с последующим отжигом). Иммобилизация производилась путем нанесения на поверхность золота 25 мкл коллоидного раствора и подкисления его 25 мкл 0.5M H₂SO₄. После выдержки в течение 3–5 мин. раствор смывали дистиллированной водой и образец высушивали. В процессе иммобилизации на поверхности местами формируются большие скопления частиц, однако основная часть поверхности заполнена отдельно расположенными частицами. При нанесении коллоида на поверхность HOPG формируется аналогичная структура, однако энергия взаимодействия наночастиц с поверхностью графита не велика, поэтому при сканировании происходит смещение частиц и удаление их за пределы кадра. Аналогичная ситуация реализуется и при изучении электроосажденных наночастиц на поверхности HOPG и будет подробно рассмотрена в главе 4. При использовании золотой подложки признаков «сбивания» частиц при сканировании зафиксировано не было.

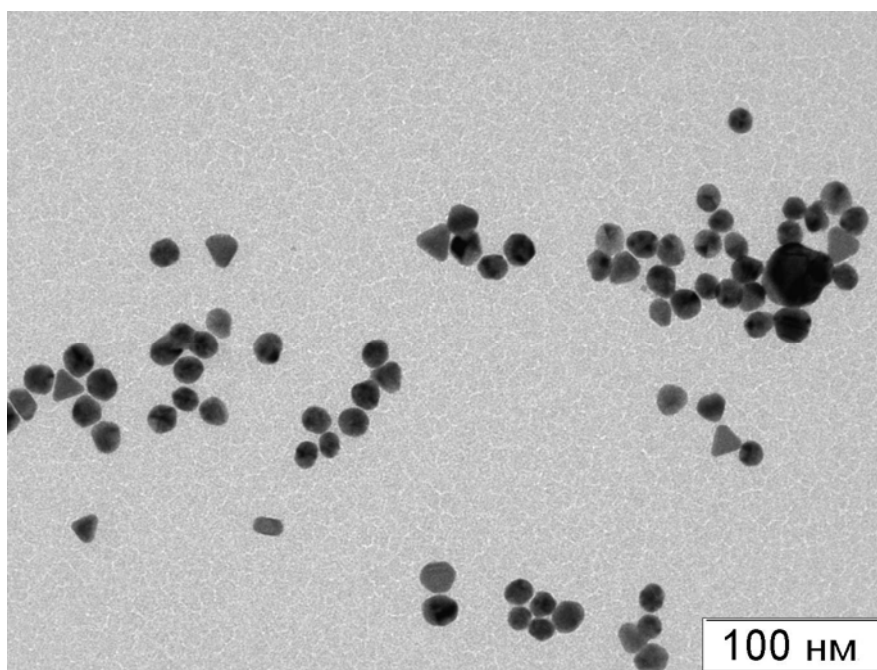


Рис. 110. Изображение частиц цитратного коллоида Au, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии.

При изготовлении зондов методом скусывания проволоки ножницами формируется кончик неправильной формы, с большим количеством выступов (рис. 111), однако в СТМ конфигурации при визуализации гладких поверхностей перенос электрона осуществляется через какое-нибудь одно из сформированных острий, и достигается высокое качество изображений. При исследовании поверхностей с существенными перепадами высот становится возможным «переключение» между разными остриями и появляются существенные искажения. Например, для ситуации изображенной на рис. 111 (предполагая, что образец горизонтален), можно ожидать «переключения» уже при перепадах высот около 13 нм. Примеры таких искаженных изображений представлены на рис. 112. При скусывании формируется асимметричный «плоский» кончик с достаточно низким радиусом кривизны наиболее выступающей части (при высоте визуализируемой частицы 16–20 нм ее диаметр составляет около 40 нм, следовательно, радиус острия зонда — около 10 нм). Тем не менее, уже при перепадах высот 15–20 нм наблюдаются существенные искажения — топографическое изображение состоит из повторяющихся асимметричных образований. Интересная картина искажений наблюдается при налипании на поверхность зонда коллоидных частиц, появившихся при кратковременном контакте острия с поверхностью при подводе (либо во время сканирования) (рис. 113). Свидетельством искажений является идентичность всех визуализируемых объектов.

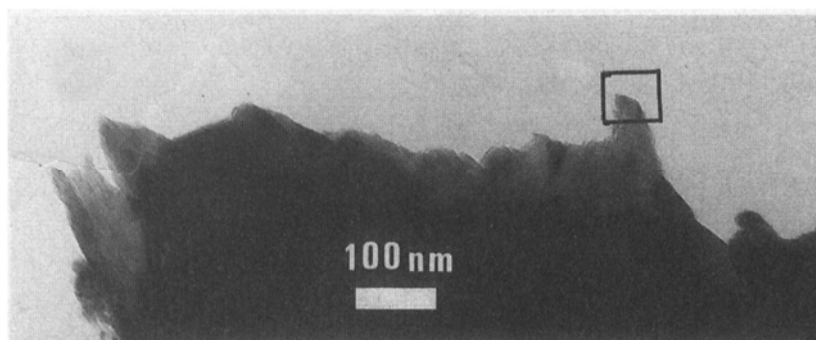


Рис. 111. Острие платино-иридиевого зонда, изготовленное методом скусывания (просвечивающая электронная микроскопия) [657].

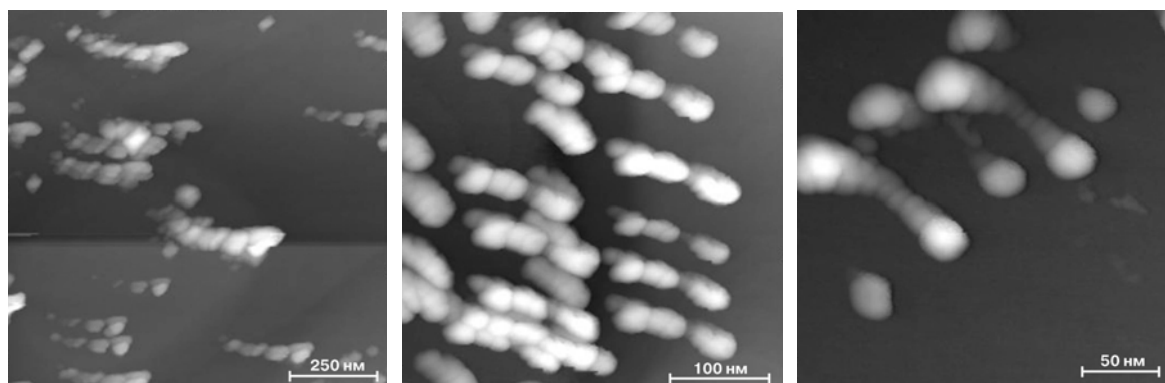


Рис. 112. СТМ изображения золотого коллоида на поверхности Au(111) полученные с использованием «скусанных» зондов.

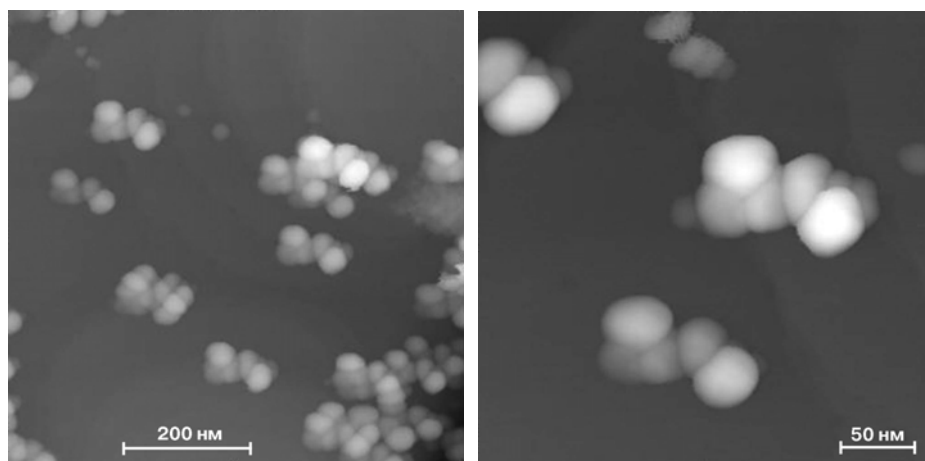


Рис. 113. СТМ изображения золотого коллоида на поверхности Au(111) полученные с использованием зонда, на поверхность которого налипли частички коллоида.

Для травления вольфрамовых зондов была изготовлена специальная электронная схема, работающая совместно с платой ЦАП/АЦП Lcard L-780, позволяющая осуществлять регистрацию среднего и мгновенного тока в цепи в ходе процесса. Для отключения поляризации при отрыве кончика при постоянноточковом травлении использовалась модифицированная схема [635] на базе компаратора, однако совмещенный электронный ключ (управляемый компаратором) и реле (управляемое с компьютера) позволяли осуществлять полное размыкание цепи. Переменноточковое травление выполнялось на частоте питающей сети (50 Гц). В качестве противозлектрода во всех экспериментах использовался графитовый стержень. Объем раствора составлял около 50 мл, вольфрамовая проволока погружалась в него на глубину 1–2 мм.

Продолжительность травления вольфрамовой проволоки диаметром 0.5 мм в 1М КОН в переменноточковом режиме обычно составляет 1–2 мин. Типичный профиль тока в ходе травления представлен на рис. 114. При высоких напряжениях очень часто на заключительных этапах травления в области мениска происходит появление электрических разрядов (желтого свечения), при этом ток в цепи увеличивается. Существенного ухудшения качества зондов, получаемых при возникновении разрядов, не зафиксировано. Мгновенный ток в цепи ассиметричен, катодный процесс выделения водорода, судя по всему, протекает в условиях предельного тока. Как хорошо видно по характеру искажений при визуализации сферических частиц (рис. 115), при использовании для изготовления зондов технического поликристаллического вольфрама (допированного редкоземельными элементами) формируются острия с плоским кончиком, вероятно из-за откалывания материала по межзеренным границам. Профиль поперечного сечения кончика при этом также имеет сложную форму, далекую от округлой. Высококачественные зонды удается получить только из высокочистого вольфрама (в работе использовалась проволока фирмы Alfa-Aesar, с чистотой 99.95%). На рис. 116 представлены

СТМ-изображения тест-системы на основе коллоидных частиц и поверхности НОРГ, полученные с использованием зонда, заостренного переменноточковым методом при напряжении 32 В. Радиус кривизны полученного острия составляет примерно 35–40 нм (высота частицы 15 нм, ширина частицы 88 нм). При этом с высокой четкостью визуализируются как атомарные ступени золота (рис. 116б), так и ступеньки на поверхности НОРГ (рис. 116в). Перепад высот на вольтвысотной зависимости также не превышает 2 нм (рис. 116г) (примерно столько же, сколько удается получить с использованием платино-иридиевых зондов). Все это указывает на отсутствие в зазоре посторонних веществ. Таким образом, на поверхность острия, получаемого переменноточковым травлением в этих условиях, практически отсутствует слой оксидов. Специальный статистический анализ выхода высококачественных зондов при травлении не проводился. При травлении в оптимальных условиях (напряжение около 32 В) практически все зонды имеют радиус кривизны острия менее 100 нм. Тем не менее, при использовании поликристаллической вольфрамовой проволоки профиль кончика (его округлость, симметричность) значительно изменяются от зонда к зонду.

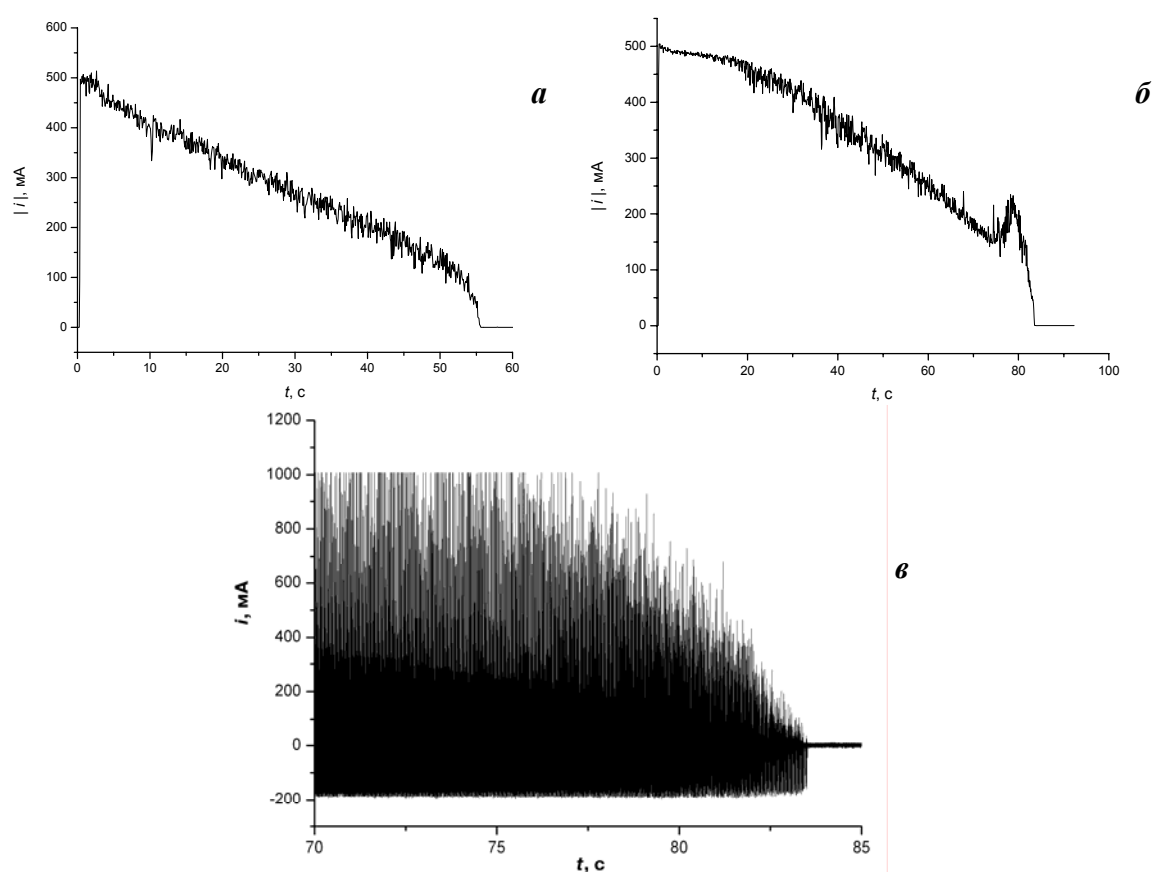


Рис. 114. Зависимость среднего тока от времени в ходе травления зондов при наложении переменного напряжения 30 В (а) и 32 В (б) в 1М КОН. Максимум на кривой отвечает появлению электрических разрядов между кончиком зонда и раствором на заключительных этапах травления. Зависимость мгновенного тока от времени на заключительных этапах травления (в) (анодному току отвечает положительная полярность).

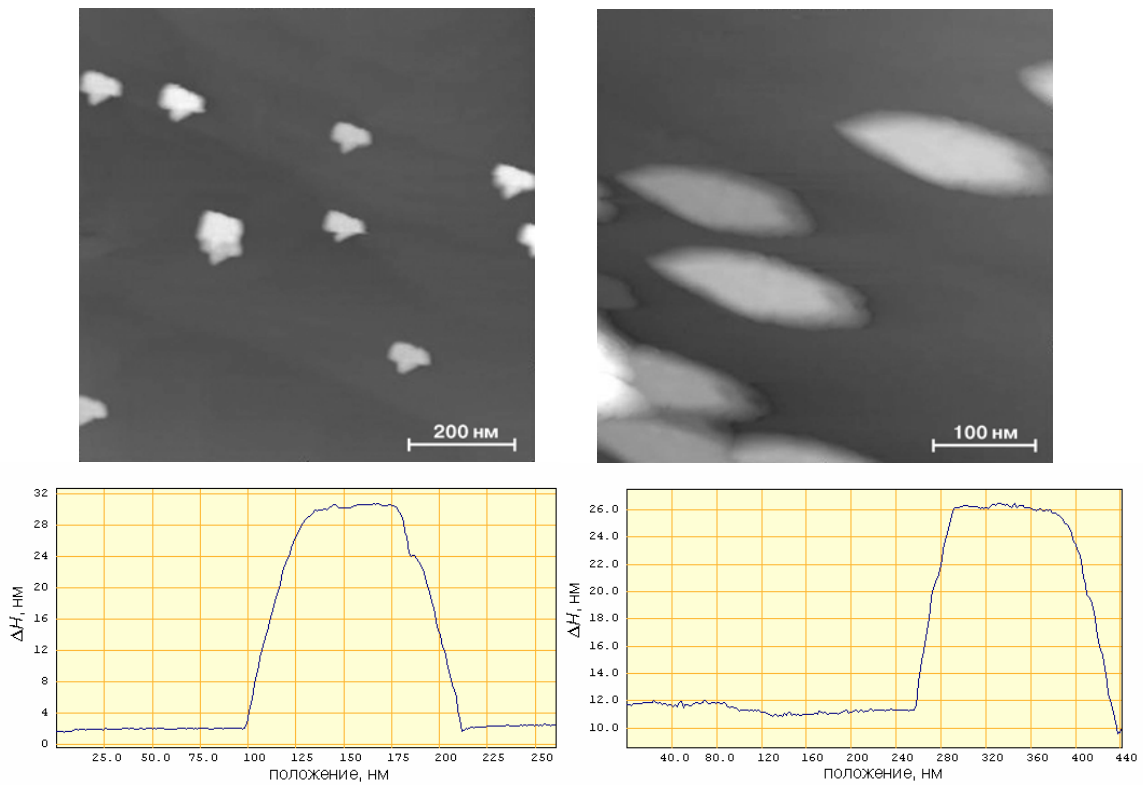


Рис. 115. СТМ-изображения коллоидных частиц, полученные с использованием зондов, изготовленных из технического поликристаллического вольфрама путем переменнотокowego травления в 1 М КОН при 18 (а) и 18.5 В (б).

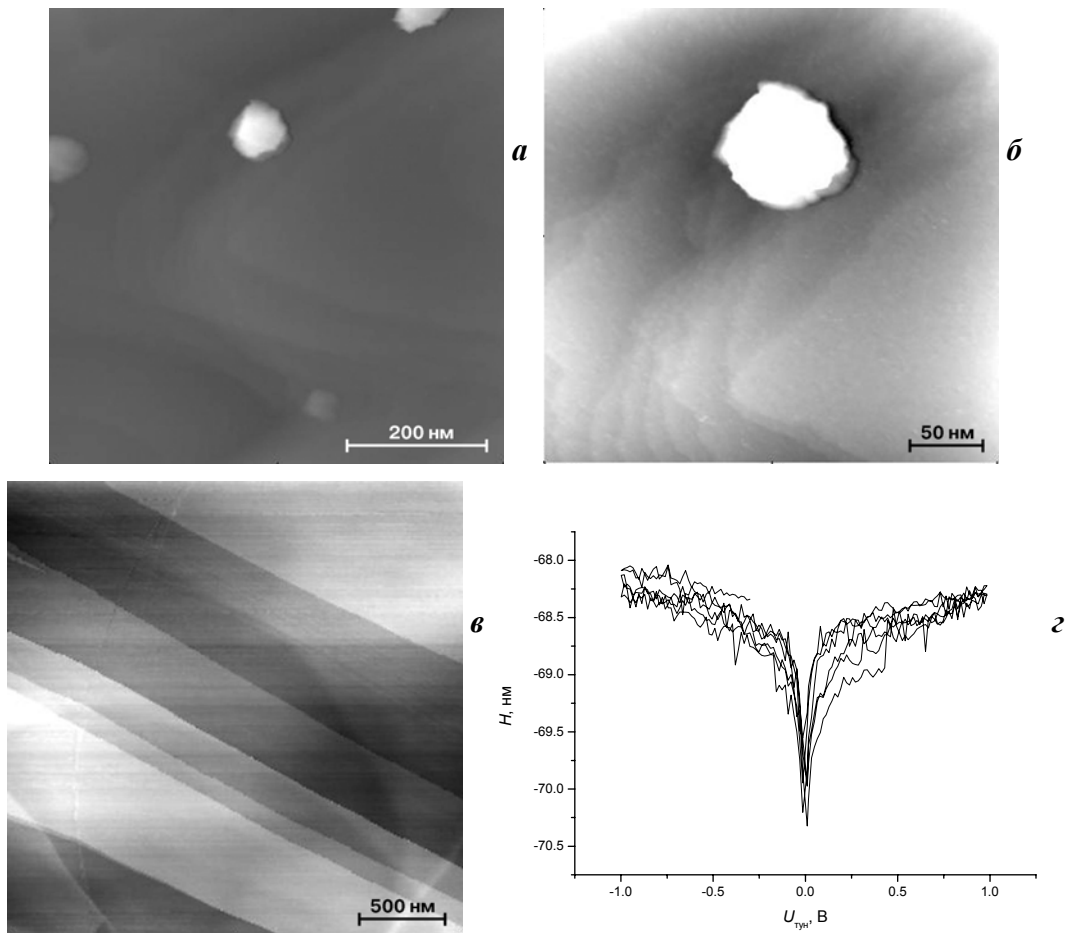


Рис. 116. СТМ-изображения коллоидных частиц золота на поверхности Au(111) (а, б), поверхности НОРГ (в) и вольтвысотные зависимости (г) на Au(111), зарегистрированные с использованием зондов, полученных переменнотокowym травлением при 32 В.

При переходе к постоянноточковому режиму (рис. 117), продолжительность травления в 3М КОН возрастает до 10–20 мин. и достигает одного часа в 1М КОН. В этом режиме удастся получать зонды с радиусом кривизны острия менее 30 нм (см., например, рис. 118б). Однако из рис. 118 хорошо видно, что качество получаемых СТМ-изображений тест-системы значительно уступает тому, который удастся достигнуть при использовании переменноточкового режима травления. Изображения сильно размыты, наблюдаются скачки и осцилляции, особенно вблизи коллоидных частиц. Атомарные ступени золота практически не видны, надежно подвести без втыкания такой зонд к поверхности НОРГ не удастся. Перепад высот на регистрируемых на золоте вольтвысотных зависимостях составляет около 10 нм (что неплохо согласуется с литературными данными). Все это однозначно указывает на присутствие на поверхности зонда оксидного слоя, толщина которого близка к 10 нм. Таким образом, несмотря на высокую остроту, использовать такие зонды для прецизионных измерений не представляется возможным. С учетом того, что при переменноточковом травлении, образования толстого слоя оксида не наблюдается, была предпринята попытка очистки поверхности таких зондов путем кратковременной катодной поляризации в расплаве после окончания процесса электрополировки. Было показано, что лишь в небольшом количестве случаев (примерно 20%) наблюдается незначительное улучшение качества изображения, а перепад высот на вольтвысотных зависимостях уменьшается до 5–7 нм (рис. 119). Обработка в конц. HF в течение нескольких минут приводит к существенному снижению перепада высот на вольтвысотных зависимостях до 2–3 нм (рис. 120), что отвечает удалению большей части оксидного слоя. Тем не менее, лишь в небольшом количестве случаев удастся получить СТМ-изображения, сравнимые по качеству с зарегистрированными с использованием зондов, полученных переменноточковым травлением (рис. 120б). Все это указывает на то, что удаление оксидного слоя происходит не полностью.

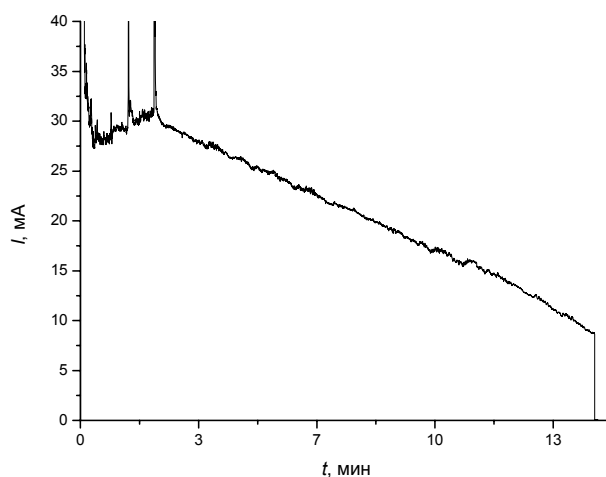


Рис. 117. Зависимость тока от времени в ходе травления зонда при наложении постоянного напряжения 6 В в 3М КОН.

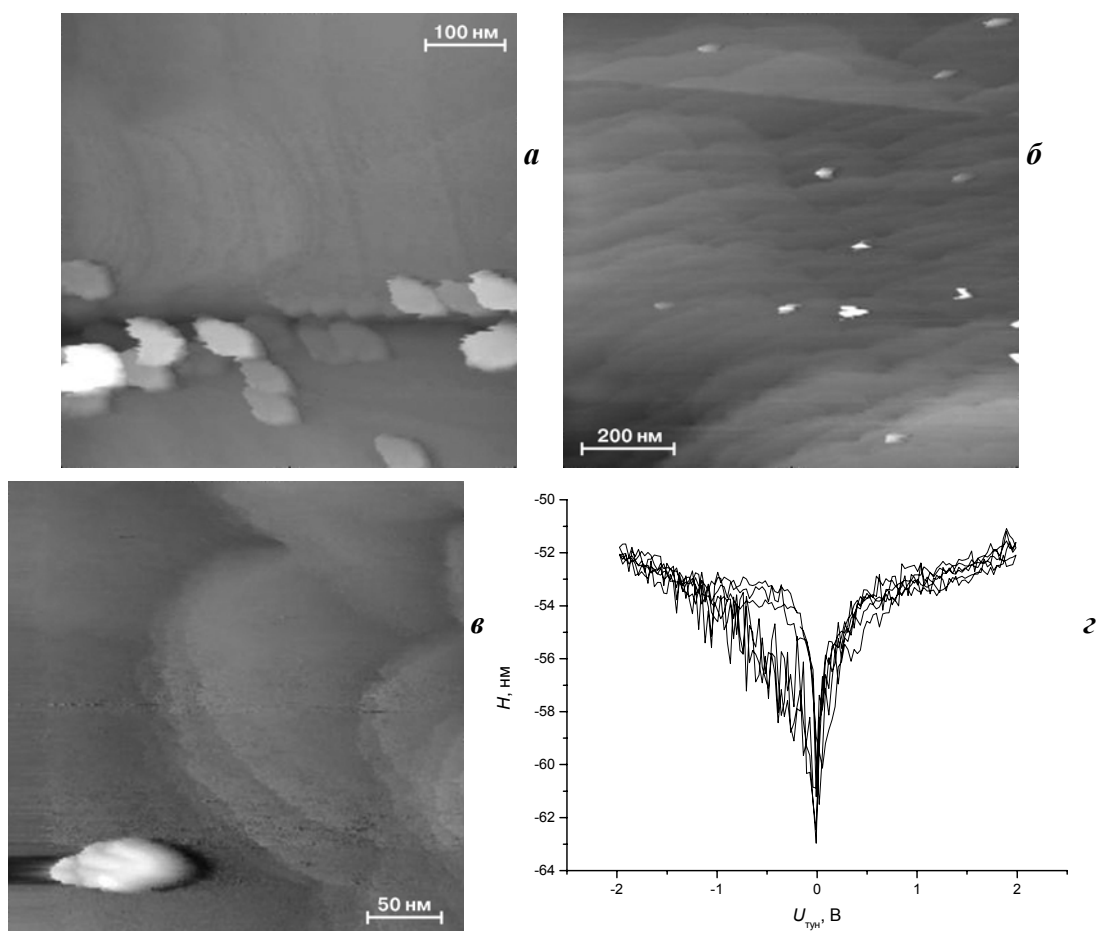


Рис. 118. СТМ-изображения коллоидных частиц золота на поверхности Au(111) (а, б, в) и вольтвысотные зависимости на Au(111) (г), зарегистрированные с использованием зондов, полученных постоянноточковым травлением.

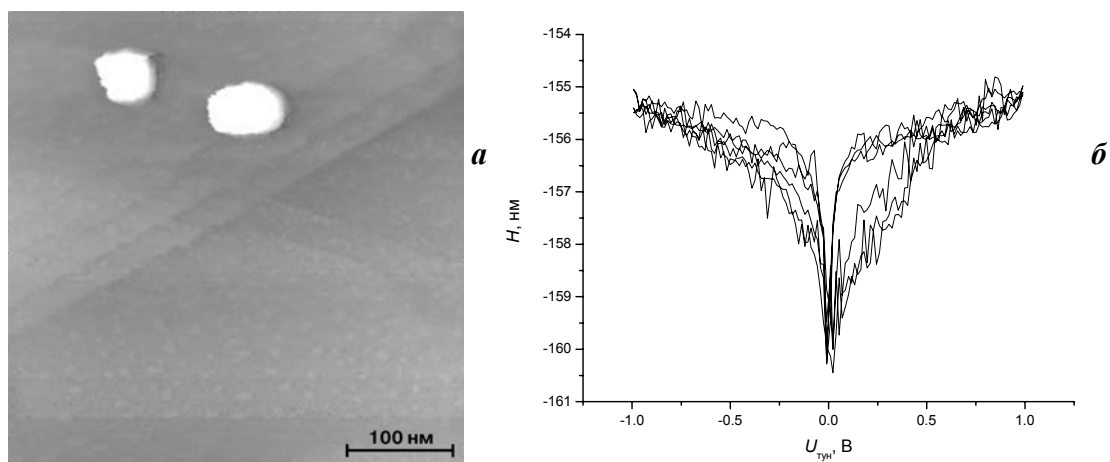


Рис. 119. СТМ-изображения коллоидных частиц золота на поверхности Au(111) (а) и вольтвысотные зависимости на Au(111) (б), зарегистрированные с использованием зондов, полученных постоянноточковым травлением с последующей краткосрочной катодной поляризацией.

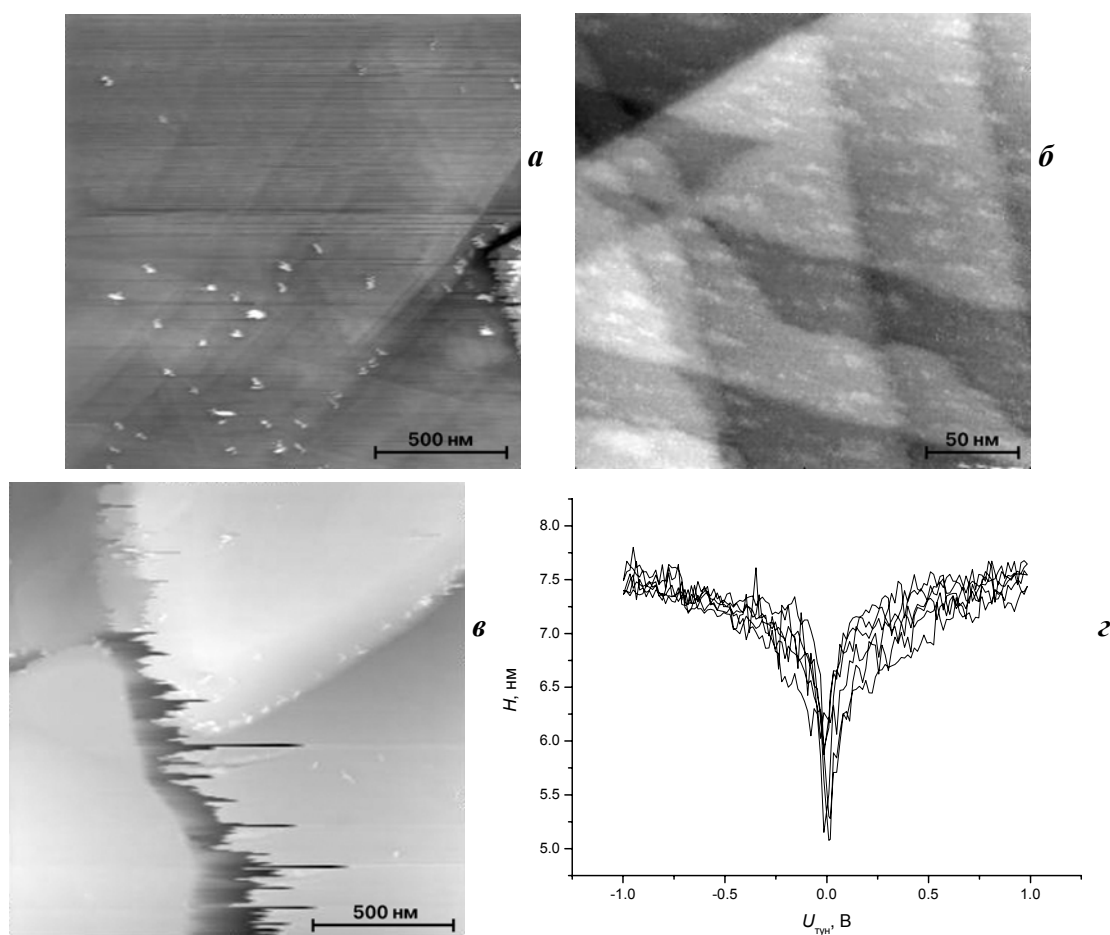


Рис. 120. СТМ-изображения коллоидных частиц золота на поверхности Au(111) (а, б, в) и вольтвысотные зависимости на Au(111) (г), зарегистрированные с использованием зондов, полученных постоянноточковым травлением с последующей выдержкой в конц. HF в течение 3-6 мин.

Таким образом, для проведения рутинных научно-исследовательских работ в *ex situ* конфигурации можно использовать только зонды, полученные переменноточковым травлением вольфрамовой проволоки. Несмотря на лучшую достижимую остроту, зонды, полученные в постоянноточковом режиме, неприменимы, так как формирующийся оксидный слой с поверхности зонда не удастся надежно удалить при последующей химической или электрохимической обработке. Тем не менее, даже полученные в переменноточковом режиме вольфрамовые зонды значительно уступают платиновым по своей стабильности: при увеличении напряжения в зазоре до ~ 1 В (при анодной поляризации зонда) начинается его электрохимическое окисление, необратимая деградация острия (как правило, сопровождающаяся «втыканием» в поверхность), и получение качественных изображений становится невозможно. Диапазон рабочих напряжений, в которых может быть использован вольфрамовый зонд, не превышает 0.5 В.

2.5. Электрохимический и молекулярный дизайн модифицированных зондов

С использованием электрохимических подходов возможно не только изготовление высококачественных зондов для туннельной микроскопии, но и гибкое управляемое модифицирование поверхности острия. На этапе становления метода СТМ особое внимание уделялось, в частности, изучению процесса туннелирования в целом (особенно в не высоковакуумных конфигурациях). Как уже упоминалось в главе 1, одним из интересных объектов с этой точки зрения является двойной туннельный зазор образец/изолятор/наночастица или молекула/изолятор/зонд, в котором возможна реализация эффектов кулоновской блокады и резонансного туннелирования. В большинстве случаев указанная конфигурация конструируется путем иммобилизации наночастиц (молекул) на поверхности образца (рис. 7). Электрохимическое осаждение позволяет формировать ее путем последовательного осаждения нанометровых фрагментов разных фаз на поверхности зонда (рис. 121). Ожидалось, что в условиях резонансного туннелирования такой зонд не только может быть использован для изучения процесса туннельного переноса электрона, но и позволит обеспечить повышенную контрастность и качество рутинных топографических изображений.

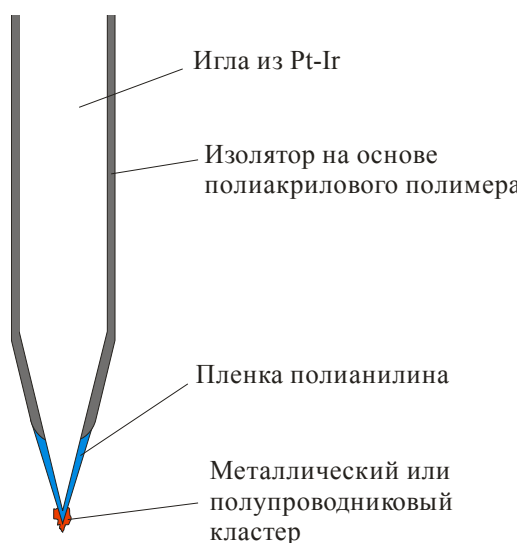


Рис. 121. Схематическое изображение зонда с двойным туннелированием.

При электросинтезе наноструктуры в качестве изолятора («второго зазора») выступала пленка проводящего полимера — полианилина (является изолятором в восстановленном состоянии). В качестве материала металлического кластера была выбрана медь. Зонд изготавливался из проволоки Pt-Ir (10%Ir, диаметр 0.5 мм) путем электрохимического переменноточкового травления в растворе 3 М KCN + 1 М KOH по методике [616, 663]. Затем на его поверхность электрофоретически наносился изолирующий защитный слой акрилового полимера [664]. Проведение электрохимических измерений

на ультрамикрoэлектрoде, каковым и является изолированный зонд СТМ, требует использования нанопотенциостата, позволяющего измерять токи в доли наноампера. В этом качестве был использован самодельный бипотенциостат, который планировалось также использовать для СТМ исследований в *in situ* конфигурации. Некоторые технические характеристики этого бипотенциостата представлены в табл. 2. Для проведения потенциостатических и потенциодинамических измерений было разработано специализированное программное обеспечение. Все измерения проводились на воздухе (без деаэрирования раствора). Все потенциалы в данном разделе приведены в шкале нас.к.э.

Табл. 2. Технические характеристики бипотенциостата

Диапазоны регулирования/измерения потенциала	$\pm 10, \pm 5, \pm 2, \pm 1$ В
Дискретность измерения/регулирования потенциала	5, 2.5, 1, 0.5 мВ
Диапазоны регулирования/измерения тока образца	10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2, 0.1, 0.01 мА
Минимальная дискретность измерения тока образца	5 нА
Диапазоны регулирования/измерения тока зонда	1000, 100, 10 нА
Минимальная дискретность измерения тока зонда	5 пА
Развертка потенциала	квазилинейная (ступенчатая)

Измерения на ультрамикрoэлектрoде в сернокислом растворе (рис. 122) выявили протекание анодного процесса при потенциалах адсорбции кислорода, приводящего к появлению катодных пиков в водородной области. Аналогичные процессы наблюдались и на обычном платино-иридиевом электрoде с полиакриловым покрытием. Поэтому они могут быть отнесены к редокс-превращениям органических веществ, входящих в состав изоляционного покрытия [664]. Грубая оценка рабочей площади электрoда, выполненная по заряду адсорбции/десорбции водорода, приводит к величинам 10^{-5} – 10^{-4} см².

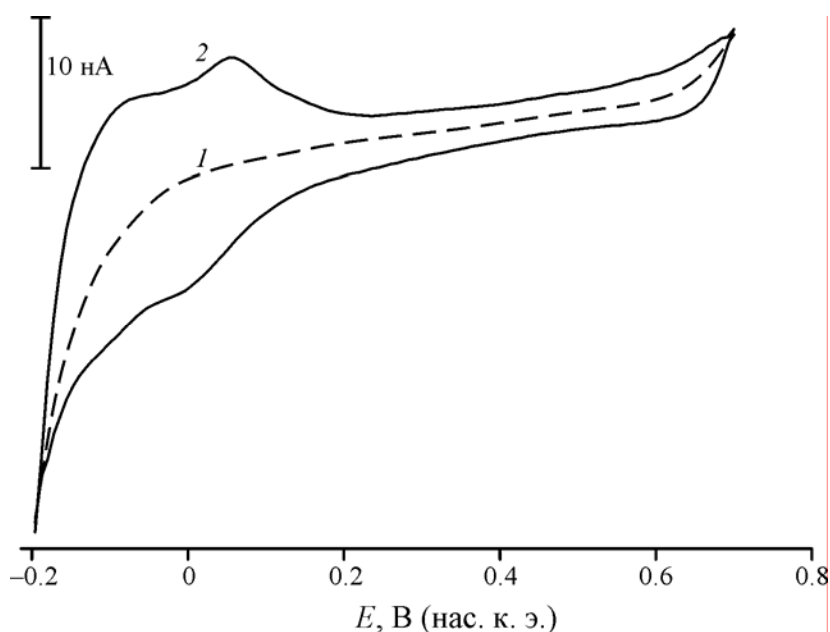


Рис. 122. Стационарная поляризационная зависимость (1) и циклическая вольтамперограмма (2) измеренные на Pt-Ir ультрамикрoэлектрoде в 0.5 М Н₂SO₄. Скорость развертки потенциала 16 мВ/с.

Осаждение полианилинового покрытия (рис. 123а) выполнялось в потенциодинамическом режиме (инициирование при 0.75–0.80 В, последующее циклирование в интервале потенциалов $-0,2 \div (0,6 \text{ или } 0,7)$ В) в растворе 2М H_2SO_4 + 1М $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. За исключением незначительных искажений, связанных с редокс-превращениями компонентов полиакрилового изолятора, форма регистрируемых вольтамперограмм типична для осаждения полианилина в таких условиях [665]. Циклические вольтамперограммы в фоновом растворе также типичны (рис. 123б). Низкие величины тока при катодных потенциалах и форму плато (нет увеличения тока при переходе к более отрицательным потенциалам, сравн. рис. 122) можно считать доказательством сплошности покрытия. Следует также отметить высокую стабильность покрытия в ходе циклирования и некоторое увеличение уровня шума на кривых при положительных потенциалах. Однозначная оценка толщины полимерной пленки на поверхности зонда невозможна из-за неравномерности осаждения вдоль поверхности. При наблюдении в оптический микроскоп хорошо видно, что осаждение преимущественно происходит на боковой поверхности зонда, а на его острие толщина полимерной пленки невелика. Согласно кулонометрическим оценкам, за время одного цикла происходит осаждение 2–10 монослоев полианилина.

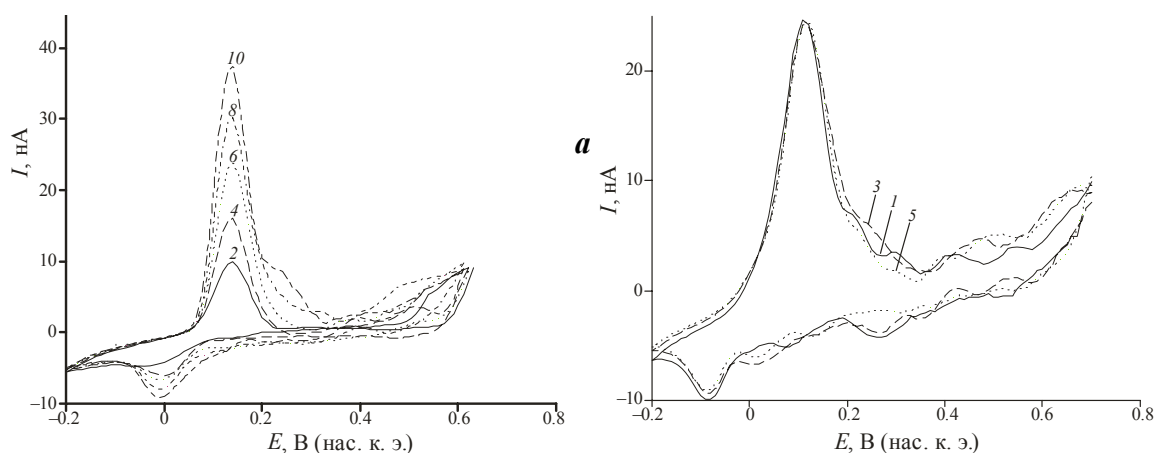


Рис. 123. Циклические вольтамперограммы, измеренные на Pt-Ir ультрамикрорелектроде в ходе осаждения полианилина в растворе 2М H_2SO_4 + 1М $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (а) и в фоновом растворе 0.5 М H_2SO_4 после осаждения (б). Цифрами показаны номера циклов. Скорость развертки потенциала 16 мВ/с.

При использовании зондов с толстым полимерным покрытием (20–100 циклов осаждения) в конфигурации СТМ добиться появления туннельного тока не удастся (механическая деформация пленки полимера препятствует приближению зонда к поверхности на необходимое расстояние). Этот факт также указывает на то, что при высыхании пленки полимера на воздухе она самопроизвольно переходит в непроводящее состояние, поэтому специальные меры по электрохимическому дедопированию покрытия не требуются. При достаточно тонком покрытии (не более 5–10 циклов осаждения,

в зависимости от качества изоляции кончика зонда) при подводе наблюдается появление туннельного тока и стабилизация петли обратной связи, однако при попытках сканирования происходит разрушение покрытия и втыкание зонда. Это указывает на сопоставимость толщин полимерной пленки и туннельного зазора в *ex situ* конфигурации, однако при подводе все-таки происходит механический контакт зонда с поверхностью, и при латеральном перемещении зонда пленка на острие разрушается.

Потенциал начала осаждения меди из раствора $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ M CuSO}_4$ практически совпадает с потенциалом перехода полианилина в непроводящее состояние. Поэтому для управляемого осаждения была выбрана двухимпульсная методика: нуклеация частиц меди при высоком перенапряжении (отвечает области непроводимости пленки полимера) и последующее доращивание покрытия при более положительных потенциалах (в области проводимости полианилина). Зарождение медных частиц в момент первичного импульса возможно благодаря тому, что переход полианилина в непроводящее состояние происходит не мгновенно и протекающего заряда достаточно для появления на внешней поверхности зародышей меди.

При проведении осаждения на ультрамикрорезисторе без полианилинового покрытия (рис. 124а,б) наблюдается резкий рост тока в ходе начального импульса и медленный рост в ходе второй ступени, отвечающий разрастанию покрытия. Такая форма транзientа тока типична для процессов осаждения металлов. При осаждении на модифицированный электрод (рис. 124в), даже при значительно больших перенапряжениях во время первого импульса, ток ничтожен, а при переходе к менее отрицательным потенциалам, наоборот, наблюдается быстрый рост тока, связанный с переходом полимера в проводящее состояние. Практически полное отсутствие тока на начальных этапах осаждения еще раз подтверждает выводы о сплошности получаемого полимерного покрытия.

В большинстве экспериментов кристаллы меди на поверхности острия доращивались до микронных размеров, с тем, чтобы иметь возможность непосредственного микроскопического контроля осаждения (с использованием оптического микроскопа). Затем, основная часть осадка растворялась в том же растворе анодно с кулонометрическим контролем (рис. 125). С учетом точности определения заряда в отсутствие деаэрирования можно утверждать, что размер остаточных кристаллитов меди не превышает 100 нм. Было показано, что даже при длительном выдерживании при анодных потенциалах не происходит полного удаления меди с поверхности полимера (кинетика нуклеации в ходе вторых осаждений меди существенно отличается от кинетики, наблюдаемой на исходной поверхности полимера). Возможно, на поверхности существуют небольшие участки, стабилизирующие кластеры меди и подавляющие процесс ее растворения.

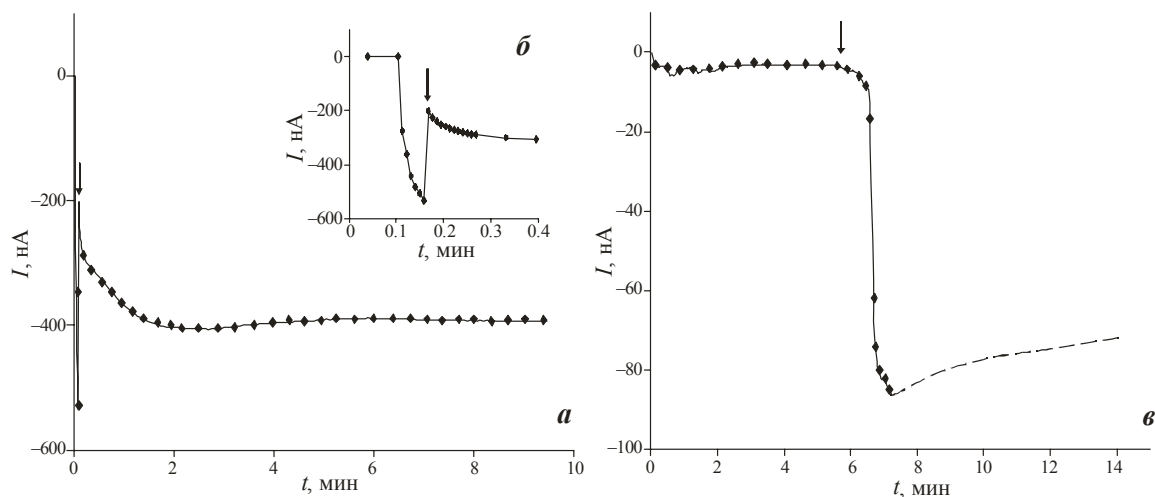


Рис. 124. Хронопотенциограммы двухступенчатого осаждения меди из раствора $0.5M H_2SO_4 + 2 M CuSO_4$ на Pt-Ir ультрамикрoэлектрод без покрытия (а, б) и со слоем полианилина (в). Катодное перенапряжение при зарождении: $0,1 В$ (а,б) и $0,3В$ (в) и при доращивании: $0,01В$ (а,б) и $0,03В$ (в). Стрелкой показан момент перехода к второй ступени.

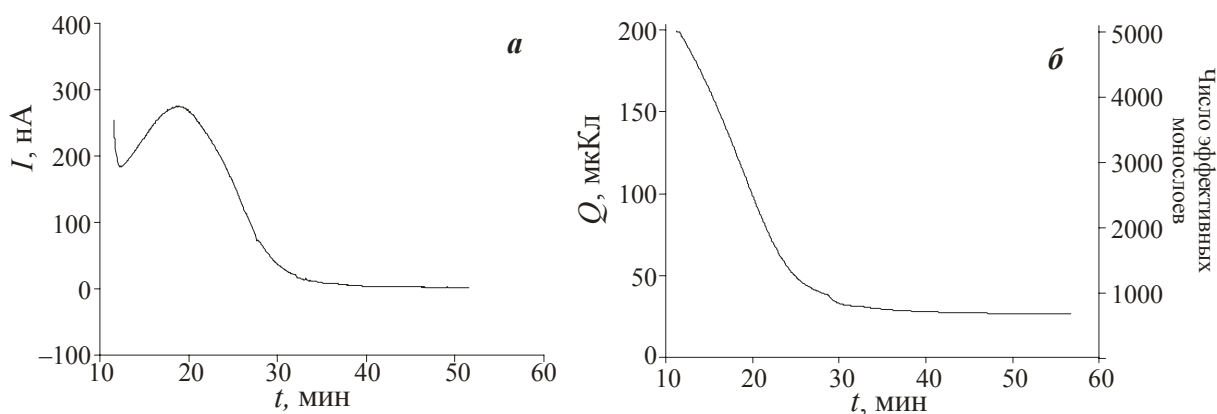


Рис. 125. Хроноамперограмма растворения меди, осажденной на острие зонда с покрытием из полианилина (а) и кулонометрический баланс процессов осаждения / растворения (б). Избыточный заряд связан с процессами восстановления кислорода воздуха.

Аналогичные гетероструктуры с полупроводниковым кластером на острие были получены путем анодного электроосаждения оксида таллия Tl_2O_3 из растворов солей одновалентного таллия). Этот процесс протекает при потенциалах, при которых полимер находится в проводящем состоянии, поэтому, в отличие от случая катодного осаждения меди, существенных отличий между осаждением на чистую металлическую поверхность и осаждением на слой полианилина обнаружено не было.

В отличие от острий только с полианилиновым покрытием, зонды $Cu/полианилин/Pt-Ir$ и $Tl_2O_3/полианилин/Pt-Ir$ демонстрируют устойчивое туннелирование в конфигурации *ex situ* СТМ и позволяют получать корректные СТМ изображения. Можно отметить лишь небольшое увеличение уровня шума на изображениях. Кроме того, было зафиксировано значимое увеличение наклонов вольтамперных зависимостей, по сравнению с обычными для немодифицированных платина-иридиевых зондов (для регистрации вольтамперных зависимостей в этих опытах использовалась

модуляция зазора с частотой 200 Гц и амплитудой до 1 В, с регистрацией отклика зазора на обычном аналоговом осциллографе). Все это однозначно указывает на реализацию в изготовленной наноструктуре двойного (резонансного) туннелирования. Таким образом, предложенные электрохимические подходы действительно позволяют получать зонды с особыми свойствами, которые могут быть востребованы в различных физических исследованиях. С другой стороны, эта методика не лишена и некоторых недостатков. В частности, невозможен однозначный контроль толщины слоя изолятора и размера кластера, методически крайне сложно получить кластеры диаметром менее 10 нм, а формирование дискретной электронной структуры можно ожидать лишь у кластера значительно меньших размеров.

Формирование подобной рис. 121 наноструктуры возможно также при адсорбции на поверхности острия молекулярных кластеров, включающих локализованные окислительно-восстановительные центры. В качестве таких кластеров могут быть использованы гетерополисоединения, имеющие редокс-активный центральный атом. Для проверки возможности формирования гетероструктуры с двойным туннелированием при молекулярной адсорбции были использованы гетерополисоединения (ГПС) $M_4[PtMo_6O_{24}]$ ($M = K$ или Na) со структурой Андерсона [666]. Нанесение кластеров осуществлялось путем выдержки острия платино-иридиевого зонда (заточенного методом скусывания) в насыщенных водных растворах ГПС на воздухе при разомкнутой цепи в течение 10–12 ч. Туннельные спектры регистрировались (в импульсном режиме) после подвода к поверхности поликристаллической платиновой фольги на установке «Литскан-2». В некоторых экспериментах по аналогичной методике модифицировали поверхность платиновой фольги, и спектры измерялись с использованием обычных не модифицированных зондов.

Ранее в работах [427–430] было показано, что гетерополисоединения со структурой Кеггина формируют при адсорбции на поверхности НОРГ упорядоченные монослои, на которых удается наблюдать эффект NDR (рис. 48). Положение пиков на вольт-амперных кривых коррелирует с величинами характерных потенциалов электрохимических превращений соответствующих ГПС (восстанавливаемых, в отличие от большинства ГПС со структурой Андерсона, только по оксометаллатным лигандам). Это подтверждает, что в данной системе может реализоваться резонансный перенос электрона на определенную орбиталь молекулярного кластера.

Благодаря октаэдрической конфигурации центрального иона в структуре Андерсона (рис. 126а) могут быть стабилизированы многие гетероатомы в высоких степенях окисления, восстанавливающиеся при более положительных потенциалах, чем оксомо-

таллатные лиганды. При одно- и двухэлектронном восстановлении может иметь место туннельный резонанс с энергетическими уровнями гетероатома или смешанных молекулярных орбиталей, находящихся в ближней окрестности геометрического центра аниона ГПС, а оксомолибдатное окружение может играть роль изолятора («второго зазора»).

Модифицирование зондов СТМ кластерами $M_4[PtMo_6O_{24}]$ приводит к возникновению участков отрицательного дифференциального сопротивления при туннельных напряжениях около 1 В (рис.126б). Форма этих участков зависит от базовых величин туннельного тока и напряжения, то есть от ширины туннельного барьера: увеличение напряжения (оно больше для кривой 2 на рис. 126б) приводит к исчезновению эффекта. В некоторых случаях удается наблюдать на одной ветви спектра два участка отрицательного дифференциального сопротивления.

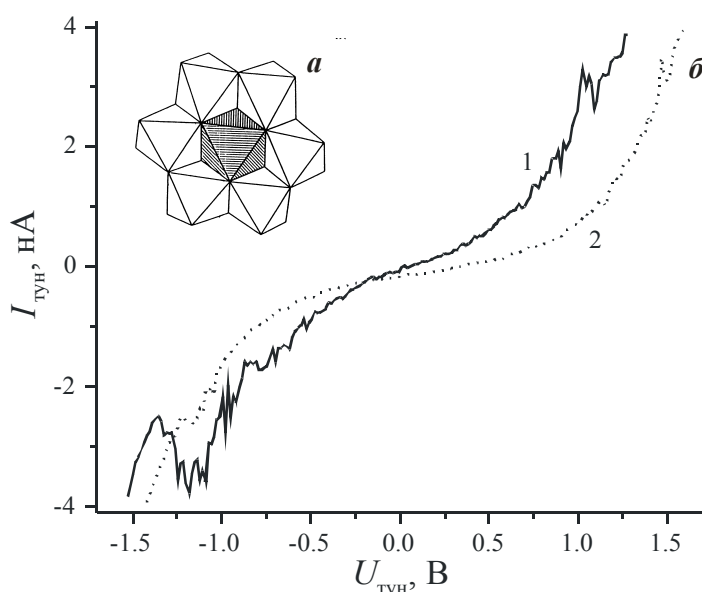


Рис 126. Полиэдрическое изображение ГПС со структурой Андерсона: темный октаэдр — окружение гетероатома, светлые — оксомолибдатные октаэдры (а). Экспериментальные туннельные вольтамперные характеристики при базовом токе 200 пА и базовых напряжениях 100 (1) и 600 (2) мВ (б). Положительное туннельное напряжение отвечает положительному потенциалу зонда.

В сравнительных экспериментах с ГПС, адсорбированными на поверхности платиновой подложки (а не на зонде), эффект отрицательного дифференциального сопротивления воспроизводится не во всех случаях, что связано, вероятно, с недостаточной степенью локальности измерений тока. При локализации ГПС на зонде его участие в процессе переноса гарантируется вне зависимости от состояния поверхности образца и латерального положения зонда. Модифицированный зонд обеспечивает преимущественное туннелирование электрона через молекулярный кластер, локализованный на оси острия, поскольку характерные расстояния между соседними анионами ГПС в адсорбционном слое (1,0–1,5 нм) сопоставимы с типичными радиусами кривизны острия (около 10 нм), и для смещенных относительно оси острия кластеров туннельные зазоры

всегда окажется значительно большими, чем для кластера, расположенного точно по оси туннелирования.

Прямой расчет вольтамперных кривых для случая многоатомных молекул, локализованных в зазоре, является весьма трудоемкой задачей. Поэтому для качественного сопоставления теоретических представлений с экспериментальными данными была предложена одномерная модель, схематически представленная на рис. 127а, в которой роль промежуточных уровней молекулярного кластера играют виртуальные уровни эффективной квантовой ямы. Рассчитанные вольтамперные характеристики (рис. 127б) качественно воспроизводят экспериментальные тенденции (наличие областей отрицательного дифференциального сопротивления на обеих ветвях туннельных спектров, размывание резонансов при отодвигании зонда от поверхности путем увеличения базового напряжения). Характерная для диодов однонаправленная проводимость (асимметрия расчетной вольтамперной характеристики) обусловлена асимметрией модельного потенциала при разных знаках приложенного напряжения, что дает разную работу выхода с разных сторон туннельного зазора.

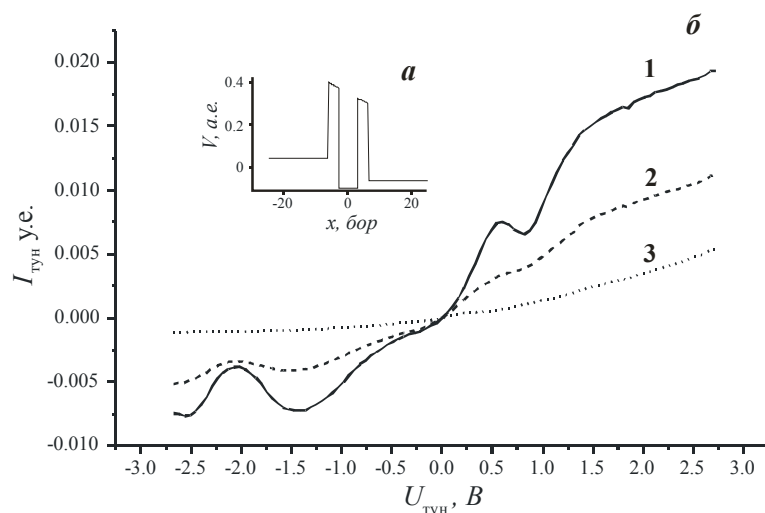


Рис 127. Схематическое изображение потенциальных ям металла и квантовой ямы, отвечающей молекулярному кластеру на поверхности зонда СТМ (а). Ширина зазора -12.56 Бор, ширина ямы -6.28 Бор, потенциал ямы ниже дна валентной зоны на -2.35 эВ. Работа выхода и энергия Ферми E_F около 4 эВ, условные запрещенные зоны в спектре — около 0.5 эВ. Рассчитанные вольтамперные характеристики туннельного перехода для смещенных положений (в борах) ямы относительно центра зазора (б): 1 — (0), 2 — (1), 3 — (2).

Представленные выше результаты наглядно демонстрируют огромный потенциал электрохимических методов по конструированию гетерогенных наноструктур, востребованных не только в разнообразных физических исследованиях, но и в нанoeлектронике. Тем не менее, в последующих главах объектами микроскопического исследования будут являться особенности морфологии и локальных свойств различных электродных материалов. Поэтому, все представленные ниже результаты были получены с использованием обычных (немодифицированных) зондов.

Глава 3. Гетерогенные оксидные электродные материалы

При исследовании электрохимического поведения сложных оксидных материалов во многих случаях удается обнаружить косвенные признаки их гетерогенности, то есть зафиксировать, что свойства различных участков электрода значительно отличаются по своему электрохимическому поведению или деградационной устойчивости. Как правило, работа с тем или иным электродным материалом подразумевает не только его исследование, но и направленное улучшение тех или иных его потребительских свойств. Конечно, такая задача может решаться и эмпирически, путем простого варьирования состава или условий получения материалов, однако во многих случаях такой подход неэффективен, а для некоторых систем оптимизация свойств таким методом оказывается практически невозможной. Направленный поиск оптимальных электродных композиций требует четкого понимания строения гетерогенного материала, взаиморасположения, особенностей состава и свойств каждой из составляющих его фаз, особенностей их электрохимического поведения. Такая информация не может быть получена с использованием исключительно электрохимических методов исследования и требует привлечения различных материаловедческих подходов. Сканирующая туннельная микроскопия является, по-своему, уникальным методом, так как сочетает высокую локальность исследования с возможностью зондирования с высоким разрешением свойств материала с использованием туннельно-спектроскопических подходов. Наиболее очевидным преимуществом СТМ, с точки зрения исследования материалов электрохимических систем, является возможность тестирования локальной проводимости и особенностей локального электронного строения электрода, что позволяет лучше понять как строения материала, так и особенности его электрохимического поведения. Следующая наиболее важная ступень исследования — направленное модифицирование функциональных свойств электродного материала — конечно, требует наибольших усилий и не всегда может быть сделана за сравнительно короткое время.

Ниже будут представлены результаты исследования двух различных гетерогенных материалов на основе диоксида олова, востребованных в различных областях электрохимической технологии и различающихся, как методом получения, так и степенью дисперсности образующих их фаз. Их объединяет то, что для всех этих систем первоначальные электрохимические данные послужили толчком, стимулировавшим туннельно-спектроскопические исследования гетерогенной структуры материала, и только благодаря этим исследованиям стали понятны те или иные особенности в электрохими-

ческом поведении материала. По крайней мере, в одном случае, благодаря таким исследованиям удалось сделать и следующий шаг — неэмпирическим путем значительно улучшить функциональные свойства электродного материала — его деградационную устойчивость.

3.1. Керамические материалы на основе SnO_2

Исследование электрохимического поведения и закономерностей деградации керамики на основе диоксида олова проводились в криолит-глиноземных расплавах в рамках работ по поиску материала инертных анодов для электролитического получения алюминия.

Существующая технология получения алюминия (электролиз глинозема, растворенного в алюмофторидном расплаве, с использованием углеродных анодов) была предложена П.Эру и Ч.Холлом в конце XIX века и с тех пор не претерпела существенных изменений. При электролизе расплава на аноде происходит выделение, наряду с диоксидом углерода, монооксида углерода, фторорганических соединений, а при подготовке анодов, также полиароматических углеводородов. Все эти выбросы представляют существенную экологическую опасность. Кроме того, углеродный анод неизбежно расходуется в ходе электролиза (теоретический расход 550 кг углерода на 1 т алюминия, срок службы предварительно обожженного анода около 25 дней) что приводит к существенным накладным расходам по изготовлению, замене и утилизации отработанных анодов. Эти проблемы инициировали в середине прошлого века активные поиски альтернативного «инертного» анодного материала, на котором могло бы происходить выделение кислорода. Основными классами материалов, исследовавшимися с этой точки зрения, являются: керамические материалы, металлические сплавы, композитные металлокерамические материалы (керметы) [667–669]. Металлические сплавы наиболее технологичны, но в условиях анодной поляризации они термодинамически неустойчивы, и их длительная эксплуатация возможна только при формировании на поверхности защитного слоя продуктов окисления, препятствующего дальнейшему разрушению сплава. Керамические материалы, как правило, термодинамически устойчивы при анодной поляризации и демонстрируют существенно более низкие скорости растворения в расплаве. Тем не менее, среди всех исследованных классов материалов на данный момент не удалось обнаружить ни одного, пригодного для промышленного внедрения.

Диоксид олова характеризуется крайне низкой растворимостью в криолит-глиноземном расплаве [667], и поэтому электроды на его основе широко исследовались в качестве потенциальных материалов инертного анода [667–675]. Однако, фактор рас-

творимости не является определяющим с учетом ограничений на допустимый уровень загрязнения алюминия. Для примесей олова, очень мало растворимого в алюминии, это ограничение очень жесткое [667]: уже при концентрации около 260 ppm (при 640 °С) в области межзеренных границ формируется фаза, богатая оловом, что приводит к снижению механической прочности металла. Достигнутые в ходе всех предшествующих исследований линейные скорости растворения керамического анода не превышают 20–40 мм/год [671–673], что удовлетворяет требованиям к инертным анодам с точки зрения срока службы. Однако достигаемый даже при столь малой скорости деградации уровень загрязнения алюминия существенно превышает допустимые величины (200 ppm). Нужно отметить, что, несмотря на достаточно большое количество публикаций, посвященных тестированию керамических материалов на основе диоксида олова в криолит-глиноземных расплавах, природа деградационных процессов и даже электрохимические превращения оловосодержащих частиц в расплаве практически не изучались. Поэтому в настоящей работе особое внимание было уделено не столько тестированию тех или иных материалов, сколько тщательному анализу природы процессов протекающих при электролизе.

Получение массивных керамических образцов из диоксида олова требует введения в материал допирующих компонентов, призванных обеспечить высокую скорость спекания (плотность керамики) и проводимость материала. Введение в состав керамики пентавалентных катионов (Sb, Nb, Ta, донорные примеси), образующих твердый раствор замещения с диоксидом олова, приводит к увеличению концентрации носителей заряда (электронов, *n*-тип проводимости) в материале, и тем самым, к росту электропроводности керамики. Уже небольших добавок сурьмы (0,05–0,2 ат.%) достаточно чтобы существенно повысить проводимость материала. Дальнейшее увеличение содержания сурьмы, как правило, не приводит к пропорциональному увеличению проводимости, в некоторых случаях она даже снижается. Это связано с тем, что при высокой концентрации сурьмы, в кристаллической решетке сосуществуют Sb(V) и Sb(III), взаимно компенсирующие влияние друг друга [676, 677].

Введение в состав материала двух- и трехвалентных катионов (Cu, Zn, Co, Fe, Mn, акцепторные примеси) приводит к образованию кислородных вакансий, высокая концентрация и подвижность которых на поверхности зерен приводит к вязкому течению границ и быстрому спеканию керамики. Поэтому оксиды этих элементов выступают в роли спекающих добавок, обеспечивающих получение высокоплотной керамики [678]. В случае оксида меди, при высоких температурах (более 1092 °С) образуется жидкая эвтектика CuO/Cu₂O, делающая возможным жидкофазное спекание [679].

Введение акцепторных примесей снижает концентрацию свободных электронов в материале и, следовательно, проводимость керамики. Кроме того, многие катионы сегрегируют на межзеренных границах в ходе спекания, приводя к формированию двойного барьера Шоттки на границах и появлению нелинейного электрического сопротивления материала (варисторное поведение). В качестве материалов для варисторов наиболее активно изучаются керамики допированные кобальтом [680–682].

С точки зрения перспектив использования керамики на основе диоксида олова в качестве «инертного» анода для получения алюминия, было показано, что по признакам высокой плотности (низкой пористости) и электропроводности оптимальными добавками являются оксиды меди и сурьмы, вводимые в количестве 1-2 мас.% [667, 683]. Поэтому практически все исследования электрохимического поведения и коррозионной стойкости керамики на основе диоксида олова в криолит-глиноземных расплавах проводились с использованием материалов, допированных медью и сурьмой [667]. Исследования, результаты которых представлены ниже, также начинались на образцах керамики $\text{SnO}_2 + 1.5 \text{ мас.}\% \text{ CuO} + 1.5 \text{ мас.}\% \text{ Sb}_2\text{O}_3$. Однако внимательное изучение природы деградационных процессов, происходящих в ходе анодной поляризации, показало, что оптимизация эксплуатационных свойств анода возможна только путем направленного варьирования локальной микроструктуры и локальной проводимости материала в более широких пределах, чем это позволяет сделать элементный состав Sn-Sb-Cu.

Образцы керамических материалов на основе диоксида олова различного состава изготавливались методом твердофазного керамического синтеза, включающего совместный помол компонентов в планетарной мельнице, прессование с использованием временной технологической связки (поливинилацетат) и спекание при 1280-1300°C в течение 10 часов. Сырьем служили реактивы квалификации не ниже «ч». Так как параметры порошка диоксида олова: размер и форма кристаллов, спекаемость, значительно различаются для разных партий одного и того же материала, то конкретные технологические параметры изготовления керамики необходимого качества специально оптимизировались для каждой партии порошка. Для проведения электрохимических деградационных тестов керамика изготавливалась в виде брусков 15x15x100 мм. Образцы с варьируемым составом для туннельно-микроскопических исследований изготавливались в форме таблеток диаметром 10–40 мм и толщиной 5–15 мм. Кажущаяся плотность материала определялась методом гидростатического взвешивания. Электрохимические измерения в трехэлектродной конфигурации проводились на фрагментах керамики прямоугольного сечения (около 4x4 мм), отрезанных от массивных керамических брусков (или таблеток) и закрепленных на медном токоподводе. Для проведения СТМ-

измерений от образцов керамики (до или после испытаний) на алмазном круге отрезали небольшой фрагмент и полировали на абразивных материалах с постепенно уменьшающимся размером частиц (до 0.05 мкм). Непосредственно перед проведением измерений поверхность шлифа промывали спиртом и высушивали при температуре 50–70 °С.

3.1.1. Методические особенности проведения электрохимических измерений

Для характеристики состава криолит-глиноземного расплава обычно используют величину криолитового отношения (КО): мольное отношение количества фторида натрия и фторида алюминия [684]. Величина КО 3.0 отвечает чистому криолиту (Na_3AlF_6), и большинство представленных в литературе электрохимических результатов получены именно в таком расплаве. Растворимость глинозема в нем при температуре ликвидуса (1013 °С) составляет около 12 мас %. По мере уменьшения КО в расплаве снижается концентрация фторид-ионов, растворимость глинозема и температура плавления. Эвтектическому составу с температурой плавления 698 °С отвечает КО 1.16. В современных промышленных электролизерах используются расплавы с КО 2.2–2.5 (рабочая температура около 950°С), и большинство описанных в литературе лабораторных деградационных тестов для керамических анодов выполнено в расплавах с таким или более высоким криолитовым отношением. Снижение температуры расплава должно приводить не только к снижению энергопотребления в ходе электролиза, но и к снижению скорости деградации материалов анода, что было однозначно продемонстрировано как для металлических сплавов [667], так и для керамических анодов [671]. Поэтому в последние годы особое внимание уделяется средне- и низкотемпературным расплавам (с рабочими температурами менее 950 и 800 °С, соответственно). Большинство представленных ниже данных электрохимических исследований было получено в расплавах с КО 1.8 и 1.3 (рабочая температура 920 и 750°С).

Проведение электрохимических измерений в криолит-глиноземных расплавах сопряжено со значительными методическими трудностями [667, 685]. Кратко перечислим только некоторые из них.

1) Отсутствие сертифицированных реактивов достаточной чистоты. Основными компонентами для приготовления расплава являются криолит (Na_3AlF_6), фторид алюминия (AlF_3) и глинозем (Al_2O_3). Фактическое криолитовое отношение коммерческого криолита квалификации «ч» обычно составляет от 2.5 до 3.0, а содержание основного вещества гарантируется на уровне 98%. Для ресурсных испытаний, требующих значительных объемов расплава, как правило, используется технический криолит (КО может составлять от 1.3 до 2.0). Наряду с проблемой значительного содержания электроак-

тивных примесей (в первую очередь, кремния), возникает, таким образом, еще и проблема приготовления расплава известного состава. Для ее решения требуется количественный анализ каждой партии закупаемых реактивов. В настоящей работе для сертификации реактивов использовался метод количественного рентгенофазового анализа. Доступный фторид алюминия (квалификации «ч»), как правило, значительно гидратирован (иногда потери массы при прокаливании достигают 10 и более процентов), а его дегидратация приводит к частичному пирогидролиту с образованием оксида алюминия. В результате становится невозможным проведение экспериментов в расплавах с низким содержанием глинозема, а реальное содержание оксида алюминия в расплаве также может существенно превышать планируемое.

2) Высокая летучесть и химическая активность фторидного расплава. Исследуемый фторидный расплав при рабочих температурах легко растворяет корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), являющийся одним из наиболее инертных химических веществ. В состав большинства огнеупорных материалов входят алюмосиликаты, которые также очень быстро растворяются в расплаве. Поэтому в качестве материала контейнеров для расплава может рассматриваться графит (и другие углеродные материалы), тигли из нитрида бора и благородных металлов. Платина и золото обладают достаточной стойкостью к воздействию расплава в отсутствие пропускания тока, однако быстро и необратимо разрушаются в присутствии металлического алюминия, образующегося при электролизе. Графит (как и нитрид бора) быстро окисляется на воздухе при рабочих температурах. Все представленные ниже измерения проводились в тиглях, изготовленных из высокоплотного графита. Пары расплава быстро разрушают керамические и металлические материалы (теплоизоляцию печи, токоподводы и др.). Попадание паров в область расположения нагревателей приводит к быстрому необратимому их разрушению. Наиболее существенной проблемой является невозможность изоляции поверхности исследуемого электрода с тем, чтобы ограничить площадь контакта с расплавом и жестко зафиксировать рабочую площадь поверхности. В результате проведение измерений возможно только на полупогруженных электродах, а точная глубина погружения электрода может быть определена (причем с не очень высокой точностью) только после извлечения его из расплава. Все представленные ниже результаты получены на таких полупогруженных электродах. Токоподвод, как правило, защищался от воздействия паров расплава корундовым чехлом, а область его крепления к электроду дополнительно защищалась высокоглиноземистым бетоном «Алкорит», обеспечивающим также механическую прочность конструкции.

3) Отсутствие стабильного электрода сравнения. Как правило, электрохимические измерения в трехэлектродной конфигурации, представленные в литературе, проводились с использованием алюминиевого электрода сравнения. Для его изготовления используется чехол из нитрида бора (в насыщенных по глинозему расплавах возможно использование корунда), в который помещают расплавленный алюминий и вольфрамовый токоподвод. Для обеспечения жидкостного контакта с основной массой расплава в чехле проделывается одно или несколько небольших отверстий. Потенциал такого электрода достаточно стабилен, однако при длительной работе на воздухе и особенно в присутствии примесей его потенциал может смещаться на 100–250 мВ в сторону более положительных значений. При проведении измерений, представленных ниже, использовался либо алюминиевый электрод сравнения, либо квази-обратимый электрод сравнения (платиновая проволока, погруженная в расплав). Потенциал электрода сравнения постоянно контролировали в ходе измерения и калибровали либо по потенциалу начала выделения кислорода, либо по потенциалу восстановления/окисления алюминия.

4) Значительные омические искажения измеряемого/задаваемого потенциала. Удельное сопротивление расплавленного криолита ($KO=3.0$) составляет 1.9 Ом•см и существенно увеличивается при уменьшении KO и увеличении содержания глинозема [684]. С учетом достаточно большой рабочей площади электродов ток, протекающий в ячейке, может достигать нескольких ампер, поэтому вклад омической составляющей в измеряемый потенциал может достигать нескольких вольт. Существенный вклад в эти искажения может вносить также сопротивление электрода, так как проводимость керамики тоже не очень высока. Для высокоплотной керамики на основе диоксида олова при температурах 750–920°C она обычно составляет 0.05–0.002 Ом•см или даже более, в зависимости от состава материала. Высокие рабочие токи не позволяют использовать для измерения и компенсации омических искажений штатные технологии, реализованные в современных потенциостатах, такие как «current interrupt». Времена релаксации потенциала в системе значительно меньше быстродействия измерительной системы потенциостата. Точность метода спектроскопии импеданса для оценки сопротивления расплава также не высока из-за искажений, связанных с индуктивностью в системе и конечным выходным сопротивлением силовой части прибора. Кроме того, при циклировании потенциала сопротивление в системе может существенно изменяться как из-за изменяющегося газонаполнения в приэлектродном слое (так называемое пузырьковое сопротивление), так и вследствие изменения состояния поверхности (или объема) электрода. Некоторые из обсуждаемых ниже измерений проводились в режиме частичной компенсации омических искажений, также предпринимались меры по минимизации

рабочей площади электрода. В случае керамических материалов минимально достижимая рабочая площадь составляла около 1 см^2 .

Все вышеперечисленные проблемы существенно снижают прецизионность и информативность электрохимических измерений по сравнению с обычными для экспериментов в водных растворах. Этот факт необходимо всегда принимать во внимание при обсуждении результатов электрохимических измерений в криолит-глиноземных расплавах.

Все электрохимические измерения проводились с использованием потенциостата Autolab PGSTAT30, оснащенного усилителем мощности Autolab Booster 20A (максимальный рабочий ток 20A). Общая масса расплава во всех экспериментах составляла 400 г. В качестве вспомогательного электрода в электрохимических измерениях использовался графитовый стержень. Во всех случаях перед началом запланированных экспериментов в расплаве проводилось измерение циклических вольтамперограмм графитового (или платинового) электрода, с целью контроля чистоты расплава и калибровки электрода сравнения.

Ресурсные испытания керамики проводились с использованием импульсного источника тока Кулон-9 (максимальный рабочий ток 250 А) в двухэлектродной конфигурации. В качестве катодов использовались бруски $15 \times 15 \times 100$ мм композитного материала на основе диборида титана, либо углеродные бруски с покрытием из диборида титана. Керамический анод закреплялся на медной шпильке, выполняющей роль токоподвода, и эта область изолировалась от воздействия паров расплава корундовым цементом. Глубина погружения электродов в расплав, как правило, составляла 60–70 мм (рабочая площадь анода — около 40 см^2). При проведении 10-, 12- и 64- часовых испытаний использовался один керамический анод и один катод (рабочий ток 20 А при плотности тока 0.5 А/см^2). Электролиз проводили в графитовом тигле, содержащем 2.1 кг расплава, насыщенного по глинозему. 100- и 24-часовые испытания проводили с использованием сборки (5 анодов, 4 катода и 2 анода, 2 катода, соответственно) в графитовом тигле, содержащем 13.5 кг расплава (рабочий ток 100 и 40 А при плотности анодного тока 0.5 А/см^2). В ходе электролиза проводили периодическое досыпание в расплав глинозема с интервалом 5–30 мин в расчете на 75 или 100% выход по току (реальный выход по току составлял 40–60%). В ходе испытаний регистрировали зависимость напряжения на ячейке от времени, кроме того, периодически, ток электролиза снижали примерно до 25% от номинала, и по снижению напряжения на ячейке оценивали общее омическое сопротивление в системе.

3.1.2. Электрохимическое поведение оловосодержащих частиц в расплаве

В открытой литературе содержится лишь фрагментарная информация о поведении оловосодержащих соединений в криолитных расплавах [686–688]. Низкая растворимость в расплаве характерна лишь для соединений Sn(IV). В восстановительных условиях (в присутствии растворенного металлического алюминия, монооксида углерода или углерода) концентрация оловосодержащих частиц может быть значительно выше благодаря образованию двухвалентного олова [686, 687], образующего устойчивые комплексные соединения с компонентами расплава. Соединения Sn(II) с кислородом и фтором демонстрируют также высокую летучесть [686, 687], что существенно осложняет проведение электрохимических экспериментов. Поляризационные кривые для золотого, платинового и стеклоуглеродного квазиинертных электродов в Sn(II)-содержащем расплаве с КО=3.0 [688] свидетельствуют о протекании двух редокс-процессов: восстановления Sn(II) с образованием металлического олова и окисления Sn(II) сопровождающегося осаждением твердого диоксида олова на аноде. Формальные потенциалы процесса восстановления Sn(II), определенные по данным циклической вольтамперометрии на электродах из разных материалов (Au, Pt), значительно различаются. Этот факт может свидетельствовать о выраженном сплавообразовании с материалом электрода, приводящем к дополнительной стабилизации восстановленного состояния олова. Необходимо отметить, что формальные потенциалы второго редокс-процесса (при более положительных потенциалах) также плохо согласуются между собой для различных электродов. Возможно, наблюдаемый окислительный процесс имеет различную природу на электродах из различных материалов.

Все представленные ниже эксперименты проводили в расплавах с КО 1.8 и 1.3, содержащих 2 мас.% глинозема, при температурах 920 и 750 °С соответственно. Соединения олова вводили в расплав в виде оксида SnO. Для оценки убыли концентрации олова в расплаве (из-за высокой летучести его соединений), реальное содержание олова определяли с использованием рентгено-флуоресцентного анализа (спектрометр ARL-9900XP, измерения проводил к.х.н. А.Г.Борзенко).

Замеры концентрации соединений олова в расплаве в ходе его выдержки без электрохимической поляризации показывают (рис. 128), что осуществить длительные измерения в расплаве с высоким содержанием олова практически невозможно. В присутствии металлического алюминия контактирующего с расплавом и графитовым тиглем, существенных изменений в закономерностях спада концентрации олова не обнаруживается (в частности, нет ожидаемого ускорения снижения концентрации в расплаве за счет его восстановления алюминием). Квазистационарная концентрация олова в рас-

сплаве с КО 1.8 составляет 50–60 ppm, с КО 1.3 — не превышает 10 ppm. Сложный характер зависимости содержания олова в электролите от времени (особенно в средне-температурном расплаве) может указывать на существование нескольких параллельных процессов, приводящих к удалению соединений олова из расплава. Одним из таких процессов (наряду с летучестью) может быть химическое окисление олова до четырехвалентного состояния, с последующей седиментацией менее растворимого твердого SnO_2 . Действительно, в расплаве с КО 1.3 наблюдалось образование на дне рыхлого белесого осадка, а при анализе состава расплава после перемешивания определяемая концентрация олова значительно возрастала. Согласно [686], растворимость SnO_2 в насыщенном по глиноземе расплаве с КО 1.8 при 1000 °С не превышает 70 ppm, в КО 1.3 — 30 ppm, и значительно снижается при уменьшении температуры. Таким образом, остаточные квазистационарные концентрации олова в расплаве, вполне вероятно, отвечают именно растворимости соединений четырехвалентного олова. При проведении испытаний в отсутствие доступа кислорода (в графитовом тигле, закрытом графитовой крышкой) существенного снижения концентрации олова в расплаве не наблюдается.

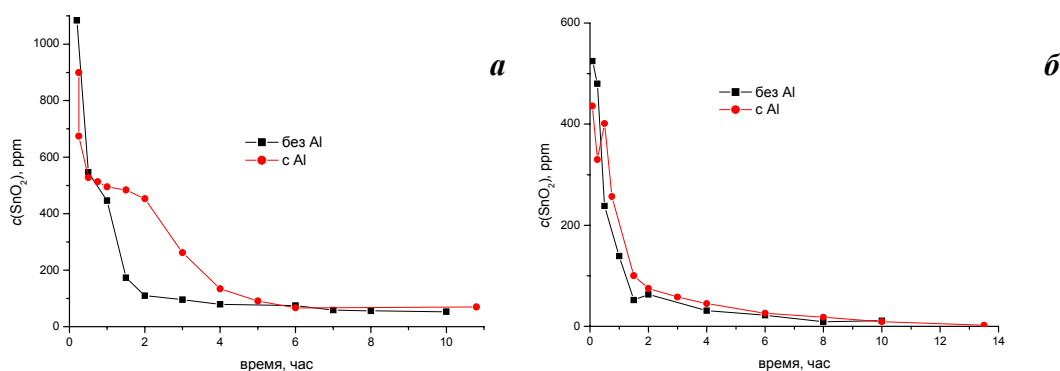


Рис. 128. Изменение концентрации олова в ходе выдержки расплава с КО=1.8 (а) и КО=1.3(б) и содержащего 0.1% SnO в графитовом тигле на воздухе.

В табл. 3 представлены термодинамические оценки равновесных потенциалов для различных реакций (в шкале алюминиевого электрода сравнения), выполненные с использованием термодинамической базы данных HSC Chemistry 5.11 Database. Оценки выполнялись без учета величин активности как оловосодержащих, так и кислород- и фторсодержащих компонентов расплава. Эти результаты показывают, что при 920 °С оксид олова должен восстанавливаться углеродом с образованием металлического олова, однако экспериментально не удается зафиксировать протекания этого процесса. С учетом термодинамических данных можно ожидать протекания при потенциале ~1.4 В четырехэлектронного редокс-процесса $\text{Sn}(0)/\text{Sn}(\text{IV})$ для оловосодержащих частиц в расплаве. Потенциал редокс-процесса $\text{Sn}(0)/\text{Sn}(\text{II})$ находится, согласно термодинамическим оценкам при более положительном потенциале, чем переход $\text{Sn}(\text{II})/\text{Sn}(\text{IV})$, делая

невозможным наблюдение двух этих независимых стадий (при температуре электролиза, должно протекать диспропорционирование SnO с образованием металлического олова и SnO₂). Однако, согласно литературным данным [688] в криолит-глиноземном расплаве на различных электродах наблюдаются последовательные двухэлектронные процессы, Sn(0)/Sn(II) и Sn(II)/Sn(IV) (при потенциалах ~0.8 и ~1.8 В для электрода из стеклоуглерода). Смещение потенциала первого процесса в отрицательную сторону и одновременное смещение потенциала процесса Sn(II)/Sn(IV) к более положительным значениям потенциала свидетельствуют о значительной величине энергии сольватации (комплексобразования), не учитывавшейся при оценке равновесных потенциалов и приводящей к значительной стабилизации двухвалентной формы олова в расплаве. При переходе к низкотемпературному расплаву, согласно термодинамическим оценкам, не должно происходить существенного сдвига потенциалов редокс-процессов с участием соединений олова.

Табл. 3. Термодинамические оценки потенциалов (шкала алюминиевого электрода сравнения) для возможных реакций с участием соединений олова при различных температурах

Реакция	Редокс-процесс	КО=1.8 (920°C)		КО=1.3 (750°C)	
		ΔG_{1193} , кДж/моль	E , В	ΔG_{1023} , кДж/моль	E , В
$2Al_2O_3 = 4Al + 3O_2(r)$	Al ₂ O ₃ /O ₂	2594	2.240	2707	2.338
$Al_2O_3 + 3C = 2Al + 3CO(r)$	C/CO	645	1.114	746	1.288
$2Al_2O_3 + 3C = 4Al + 3CO_2(r)$	C/CO ₂	1406	1.214	1519	1.312
$2Al_2O_3 + 3Sn = 4Al + 3SnO_2$	Sn/SnO ₂	1612	1.392	1619	1.398
$Al_2O_3 + 3Sn = 2Al + 3SnO$	Sn/SnO	816	1.408	820	1.416
$Al_2O_3 + 3SnO = 2Al + 3SnO_2$	SnO/SnO ₂	797	1.377	800	1.382
$2AlF_3 + 3Sn = 2Al + 3SnF_2$	Sn/SnF ₂	859	1.484	890	1.537
$2AlF_3 + 3Sn = 2Al + 3SnF_2(r)$	Sn/SnF ₂ (r)	815	1.408	905	1.563
$4AlF_3 + 3Sn = 4Al + 3SnF_4$	Sn/SnF ₄	2257	1.949	2320	2.003
$3SnO_2 + 4AlF_3 = 3SnF_4 + 3O_2(r) + 4Al$	SnO ₂ /O ₂	3239	2.797	3408	2,940
$2AlF_3 + 3SnF_2 = 2Al + 3SnF_4$	SnF ₂ /SnF ₄	1398	2.414	1430	2.469

Остановимся сначала несколько подробнее на анализе редокс-процессов, происходящих в среднетемпературном расплаве (КО 1.8, 920°C). Стационарный потенциал металлического оловянного электрода¹ в расплаве при разомкнутой цепи составляет 1.38 В, что хорошо согласуется с термодинамическими оценками для равновесия Sn/SnO₂. Вольтамперометрические измерения с таким электродом (рис. 129) осложнены значительными омическими искажениями (рабочая поверхность расплавленного олова составляет 4.5 см²). Смещение потенциала в сторону более положительных значений сопровождается появлением значительного анодного тока. На последующем (об-

¹ Для проведения измерений был использован жидкий оловянный электрод, размещенный в контейнере из корунда с графитовым токоподводом, изолированным корундовой трубкой.

ратном) катодном ходе кривой наблюдается выраженный пик восстановления SnO_2 (правая кривая на рис. 129). В экспериментах с первоначальной катодной разверткой потенциала (начиная от стационарного потенциала) катодный процесс регистрируется при потенциалах менее 0.5 В. Продукт, образующийся в ходе процесса, накапливается в объеме оловянного электрода или на его поверхности и претерпевает окисление на последующем анодном ходе кривой. Несмотря на то, что выраженный анодный пик на кривой отсутствует, фоновый ток становится положительным и достигает значительных величин (левая кривая на рис. 129). Для чистого криолит-глиноземного расплава катодным процессом может быть только образование металлического алюминия. Протекание процесса восстановления алюминия при $E > 0$ свидетельствует о растворении алюминия в металлическом олове со значительной энергией сплавообразования. Поведение, типичное для идеально-поляризуемого электрода, наблюдается лишь в очень узкой области потенциалов (сплошная кривая в центральной части рис. 129).

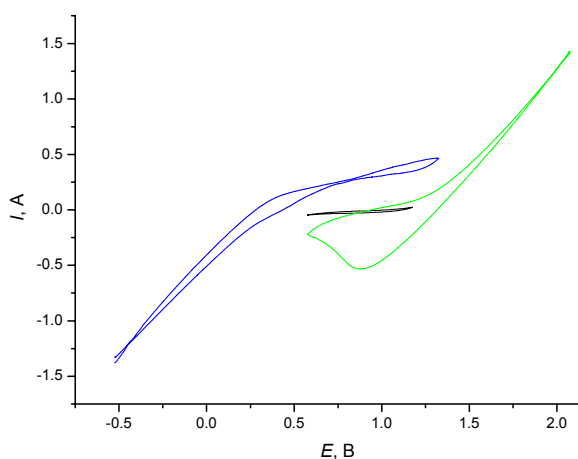


Рис. 129. Циклические вольтамперограммы с различными катодными и анодными пределами, зарегистрированные для оловянного электрода в криолит-глиноземном расплаве с КО 1.8. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с. Площадь электрода 4.5 см². Частичная IR-компенсация 0.2 Ом.

На платиновом электроде в олово-содержащем расплаве наблюдаются два хорошо выраженных квазиобратимых редокс-процесса. Формальные потенциалы этих процессов (обозначенных А/А' и В/В' на рис. 130) составляют 1.66 и 1.75 В соответственно. Процесс С регистрируется также и в фоновом расплаве и отвечает окислению примесей. В первый момент после введения SnO в фоновый расплав токи пиков А/А' и В/В' сравнимы, однако через 15–30 минут вид вольтамперограммы претерпевает значительные изменения: пики А и В' быстро уменьшаются, тогда как пики А' и В увеличиваются. Наблюдаемая форма вольтамперограмм находится в хорошем соответствии с данными [688] полученными в расплаве с низкой концентрацией оловосодержащих частиц. Формальный потенциал наблюдаемых редокс-процессов значительно смещен в сторону более положительных значений по сравнению с ожидаемым на основании термодина-

мических оценок. Таким образом, металлическое состояние олова стабилизируется благодаря сплавообразованию, либо образованию интерметаллидов. Это делает возможным химическое восстановление оловосодержащих частиц в расплаве углеродом или оксидом углерода в присутствии платины. Поэтому наиболее естественная интерпретация изменения формы вольтамперограмм — медленное накопление олова в объеме электрода. Оценка ожидаемой величины тока пика по уравнение Рэндлса-Шевчика в предположении о том, что коэффициент диффузии оловосодержащих частиц в расплаве равен $1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}^1$, приводит к величинам, не превышающим 0.1 мА, то есть, по крайней мере, на два порядка меньшим, чем экспериментально наблюдаемые значения. Увеличение концентрации олова в расплаве не приводит к пропорциональному увеличению токов редокс-процессов. Все эти факты подтверждают гипотезу о накоплении олова в объеме платинового электрода. Как и в [688], при высоких концентрациях олова в расплаве при меньших потенциалах появляется дополнительный редокс-процесс D (формальный потенциал 1.51 В). Этот пик более выражен на начальном этапе в ходе стабилизации вольтамперограммы (рис. 131). Продолжительное циклирование платинового электрода в расплаве приводит к полному исчезновению анодного пика D, тогда как катодный отклик D' продолжает наблюдаться. Одновременно появляется значительный дисбаланс площадей пиков: общий заряд на катодном ходе (пики A', B', и D') значительно больше чем на анодном.

Циклические вольтамперограммы с переменным анодным пределом (рис. 132) демонстрируют поведение, типичное для процессов нуклеации твердой проводящей фазы на поверхности электрода (наиболее вероятно — фазы диоксида олова). Существенными особенностями являются нуклеационная задержка и нуклеационная петля при потенциалах, отвечающих редокс-процессу В. Потенциостатические транзиенты (рис. 133) также имеют форму, типичную для процессов анодной электрокристаллизации. Эти наблюдения подтверждают выводы [688] об образовании слоя диоксида олова на платине при положительных потенциалах. Обработка транзиентов тока в безразмерных координатах в рамках упрощенных моделей нуклеации в условиях диффузионных ограничений [689] (рис. 133) свидетельствует о мгновенном характере нуклеации SnO₂, однако спад тока после максимума транзиента указывает на более быстрое обеднение реакционного слоя по олову, чем предсказывают модели. Этот факт также согласуется с гипотезой о том, что олово, растворенное в платине, является основным реагентом, участвующим в анодном процессе.

¹ Типичные значения эффективных коэффициентов диффузии алюминий-содержащих частиц в высокотемпературных криолит-глиноземных расплавах при 1000 °С равны $0.5\text{--}11 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [684].

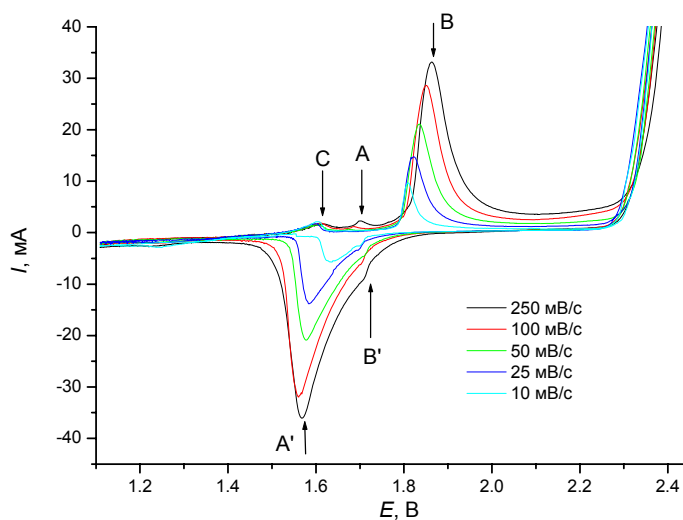


Рис 130. Стабилизированные циклические вольтамперограммы платинового электрода в криолит-глиноземном расплаве с КО 1.8, содержащем 0.01 мас.% SnO, зарегистрированные при различных скоростях развертки. Площадь электрода 0.14 см².

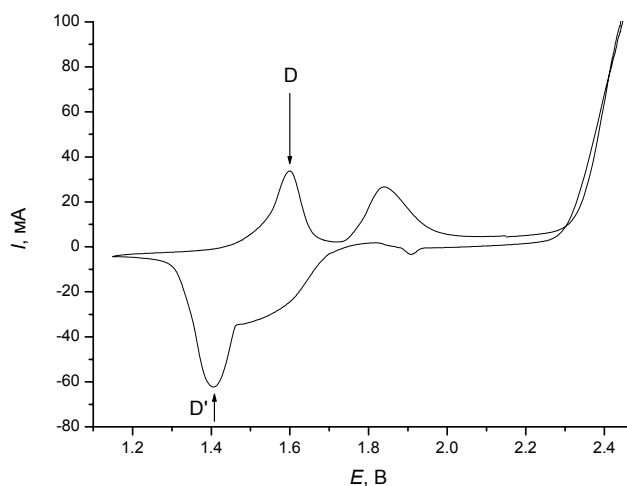


Рис. 131. Циклическая вольтамперограмма платинового электрода в криолит-глиноземном расплаве с КО 1.8, содержащем 0.05 мас.% SnO. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с. Площадь электрода 0.14 см².

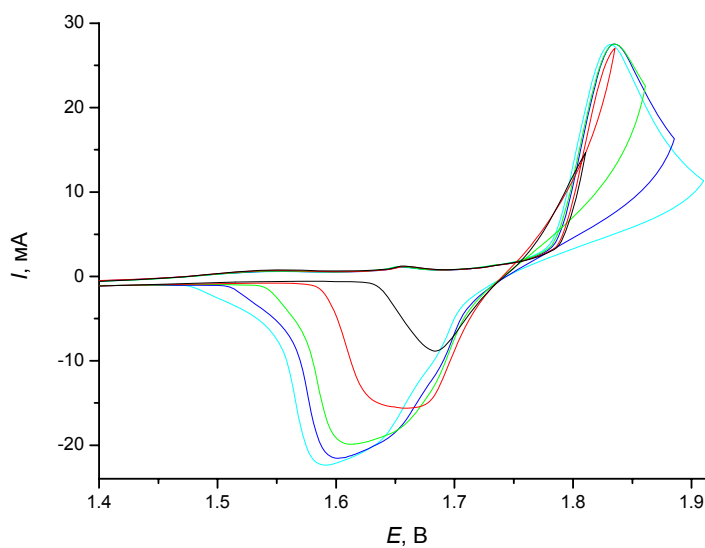


Рис. 132. Стабилизированные вольтамперограммы с переменным анодным пределом потенциала платинового электрода в криолит-глиноземном расплаве с КО 1.8, содержащем 0.01 мас.% SnO. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с. Площадь электрода 0.14 см².

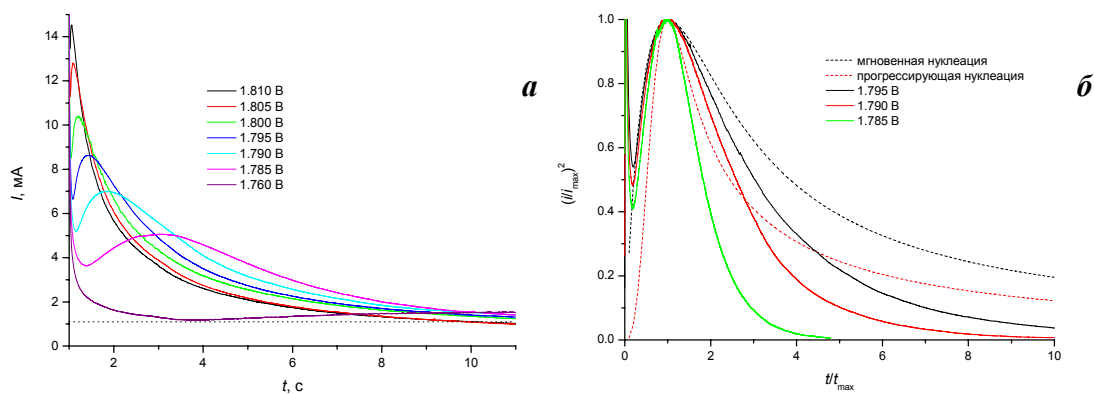


Рис. 133. Потенциостатические транзисты осаждения диоксида олова на платиновом электроде в криолит-глиноземном расплаве, содержащем 0.01 мас.% SnO при различных потенциалах (а) и их сопоставление с модельными зависимостями для мгновенной и прогрессирующей нуклеации в безразмерных координатах (б) [689]. Площадь электрода 0.14 см².

Перераспределение заряда между откликами редокс-процессов А' и В позволяет отнести обе редокс-пары (А/А' и В/В') к образованию и восстановлению диоксида олова. Пики В/В' можно отнести к процессу Sn(Pt)/SnO₂, в то время как пики А/А' — к редокс-превращениям растворенных оловосодержащих частиц Sn(II)/SnO₂. Восстановление SnO₂ непосредственно с образованием сплава Sn(Pt) должно характеризоваться очень медленной кинетикой (электродная реакция с твердыми реагентом и продуктом). В этой ситуации в ходе вольтамперометрических экспериментов SnO₂ не успевает полностью восстановиться непосредственно с образованием сплава и поэтому начинает восстанавливаться при более отрицательных потенциалах с образованием растворимых соединений Sn(II). Эти растворенные частицы, образующиеся в приэлектродном слое, легко восстанавливаются далее до металлического олова с образованием сплава с платиной. При описанной последовательности процессов должен соблюдаться кулонометрический баланс для катодного и анодного направления развертки. Предложенная гипотеза позволяет объяснить изменение формы пиков во времени, так как пик А связывается с вкладом растворенных оловосодержащих частиц. Она подтверждается также, в частности, тем фактом, что длительная выдержка при потенциале положительнее формального потенциала пары А/А' приводит к полному растворению SnO₂ с поверхности электрода, и пика А' при последующей развертке в отрицательную сторону не наблюдается. К сожалению, однозначная интерпретация природы процесса D/D' на основании этих данных невозможна и требует проведения дополнительных экспериментов. Можно, в частности, предположить существование менее прочной ионной формы Sn(II) в расплаве, образующейся при высоких концентрациях и окисляющейся при более отрицательных значениях потенциала. С другой стороны, увеличение концентрации олова в расплаве тоже является фактором, способным сместить формальный потенциал в

сторону менее положительных значений, однако согласно уравнению Нернста это смещение должно быть около 80 мВ во всем концентрационном интервале (0.01–0.05% SnO в расплаве), то есть, значительно меньше, чем наблюдается в эксперименте.

Для обнаружения в эксперименте редокс-процессов, отвечающих окислению/восстановлению растворенных в расплаве оловосодержащих частиц, необходимо использование электродов, не образующих сплавов с оловом. Среди доступных металлов лишь молибден и вольфрам удовлетворяют этому требованию, однако рабочее окно потенциалов для них в расплаве очень узкое. Их окисление начинается при потенциалах меньших, чем потенциал начала катодного восстановления частиц двухвалентного олова. Единственной альтернативой металлам являются углеродные (графитовые) электроды, так как он не взаимодействует с оловом при этих температурах. К сожалению, анодное окисление углерода может препятствовать экспериментальному наблюдению анодного процесса (образования диоксида олова).

При изучении электрохимического поведения оловосодержащих частиц в разбавленных расплавах необходимо регистрировать очень низкие токи, что накладывает жесткие ограничения на содержание примесей в расплаве. Фоновые кривые графитового электрода выявили присутствие двух редокс-процессов, связанных с примесями, при 1.05 и 1.5 В. Вторая волна наблюдалась также и на платиновом электроде (процесс С, рис. 130). Процесс при 1.05 В может быть отнесен к редокс-превращениям одной из форм воды, растворенной в расплаве (превращениям водородсодержащих соединений) [690]. Интенсивность этих пиков изменяется в ходе эксперимента из-за летучести примесей и их химического взаимодействия с графитом или атмосферным кислородом. Как правило, расплав выдерживался в графитовом тигле в течение 2–3 часов перед измерениями, чтобы снизить концентрацию примесей в нем.

Благодаря большому перенапряжению процесса окисления графита, при сравнительно высоких концентрациях соединений олова в расплаве на вольтамперограммах можно наблюдать процесс их окисления и образования SnO₂ (рис. 134), хотя он и маскируется редокс-превращениями графита. На последующем катодном ходе развертки наблюдается выраженный пик E' отвечающий восстановлению SnO₂. Формальный потенциал этого процесса составляет 1.62 В, что близко к потенциалам процессов A/A' и D/D' на платиновом электроде. Высокая летучесть соединений олова приводит к быстрому снижению его истинной концентрации в расплаве, и пик E' постепенно исчезает (конечная концентрация олова в расплаве по данным рентгенофлуоресцентного анализа составила 270 ppm). Одновременно наблюдается снижение токов пика F и плато F'. Формальный потенциал этой редокс-пары составляет около 1.14 В, что близко к потен-

циалу примесного процесса G (1.05 В). Раздвоение экспериментального пика (рис. 134) и постепенное исчезновение пика F, сопровождающееся смещением потенциала начала плато F' в сторону более отрицательных потенциалов, подтверждает допущение о существовании двух редокс-процессов с близкими формальными потенциалами. Таким образом, если процесс E может быть отнесен к редокс-переходу Sn(II)/SnO₂, то процесс F может отвечать процессу Sn/Sn(II). Среднее значение для формальных потенциалов этих двух процессов (1.38 В) хорошо совпадает с величиной потенциала редокс-процесса Sn/SnO₂, полученного из экспериментов с металлическим оловянным электродом, а так же с термодинамическими оценками, что подтверждает правильность предложенной интерпретации. Наблюдаемая картина качественно хорошо согласуется с результатами [688] полученными на стеклоуглеродном электроде в формально безглиноземном расплаве с КО 3.0 при температуре 1020 °С. С учетом значительных различий в условиях проведения измерений прямое количественное сопоставление результатов с [688] невозможно. Можно отметить лишь, что в [688] процесс Sn/Sn(II) регистрировался при существенно более отрицательных значениях потенциала (около 0.8 В), свидетельствуя о лучшей термодинамической стабилизации формы двухвалентного олова в безглиноземном расплаве с высоким КО.

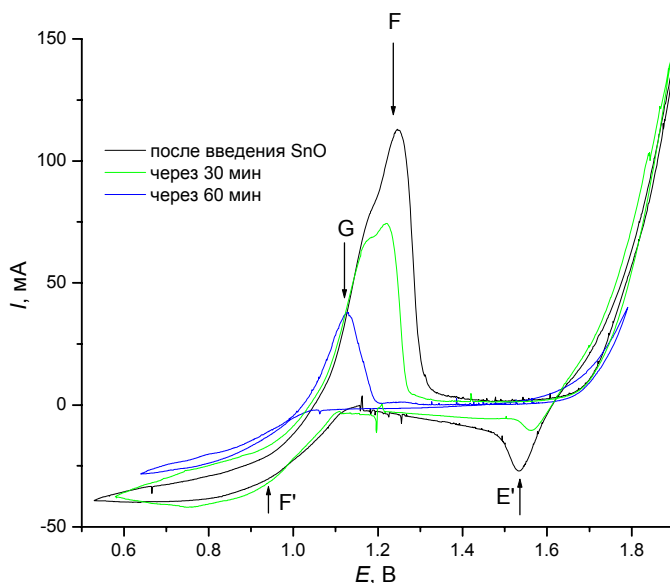


Рис. 134. Стабилизированные циклические вольтамперограммы графитового электрода в криолит-глиноземном расплаве КО 1.8, содержащем 0.1 мас.% SnO, зарегистрированные на одном и том же электроде через различные промежутки времени. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с. Площадь электрода 1.1 см².

На рис. 135 представлена серия вольтамперограмм, зарегистрированных в расплавах с различной концентрацией оловосодержащих частиц. Для процесса F' при увеличении концентрации олова наблюдается смещение потенциала в сторону более положительных значений. Из уравнения Нернста можно ожидать смещения формального

потенциала на 0.118 В при увеличении концентрации реагента на порядок. Очень грубые оценки из полученных экспериментальных данных (рис. 135б) приводят к величинам около 0.1 В, в хорошем соответствии с этими ожиданиями. Необходимо отметить, что так как летучесть оловосодержащих частиц в концентрированных расплавах выше, это должно приводить к неизбежному занижению экспериментальной величины наклона зависимости потенциала от концентрации. Потенциал восстановления Sn(II) в расплаве очень близок к потенциалу образования монооксида углерода. Поэтому для расплавов с высокой концентрацией Sn(II) быстрое снижение его концентрации может все-таки объясняться и химическим взаимодействием с углеродом. Грубые оценки для величины энергии сольватации на основании полученных экспериментальных значений потенциалов приводят к значению 55.5 кДж/моль. Существенной особенностью редокс-пары F/F' является отсутствие выраженного пика для катодного процесса F', что свидетельствует о его высокой необратимости и кинетическом контроле. В этих условиях переход олова из расплава в алюминий оказывается значительно более медленным, чем можно было бы ожидать для диффузионно-контролируемого процесса. К сожалению, количественный анализ кинетических закономерностей для этого процесса на основе полученных данных невозможен из-за столь же замедленного примесного процесса G.

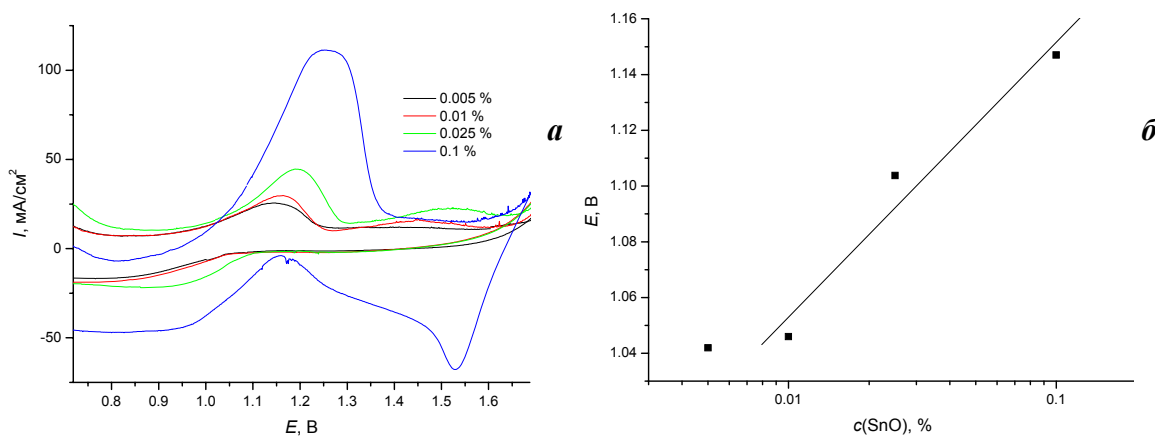


Рис. 135. Стабилизированные вольтамперограммы графитового электрода, зарегистрированные в криолит-глиноземном расплаве с КО 1.8 с различной концентрацией оловосодержащих частиц (а) и концентрационная зависимость потенциала начала редокс-процесса F' (б). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Независимая информация о потенциале восстановления диоксида олова может быть получена при исследовании керамических электродов. К сожалению, в литературе отсутствует детальная информация по этому вопросу, так как большинство исследователей основное внимание уделяли лишь процессам анодного выделения кислорода на таких материалах. На рис. 136 представлены циклические вольтамперограммы керамического электрода из диоксида олова (допированного оксидами меди и сурьмы). Восстановление керамики (процесс Н') характеризуется увеличением катодного тока с по-

тенциалом и начинается при потенциале около 1.68 В, что находится в хорошем согласии с вышеприведенными результатами. На анодной ветви вольтамперограммы наблюдается небольшой перегиб (I) при потенциале около 1.5 В, что может свидетельствовать о существовании второго редокс-процесса при этих потенциалах. Величина потенциала этого процесса близка к потенциалу процесса D/D', наблюдавшегося на платиновом электроде в концентрированных расплавах. Как уже было сказано ранее, наиболее вероятным объяснением этого процесса является редокс-превращение другой, менее устойчивой, комплексной формы двухвалентного олова (доминирующей в концентрированных расплавах).

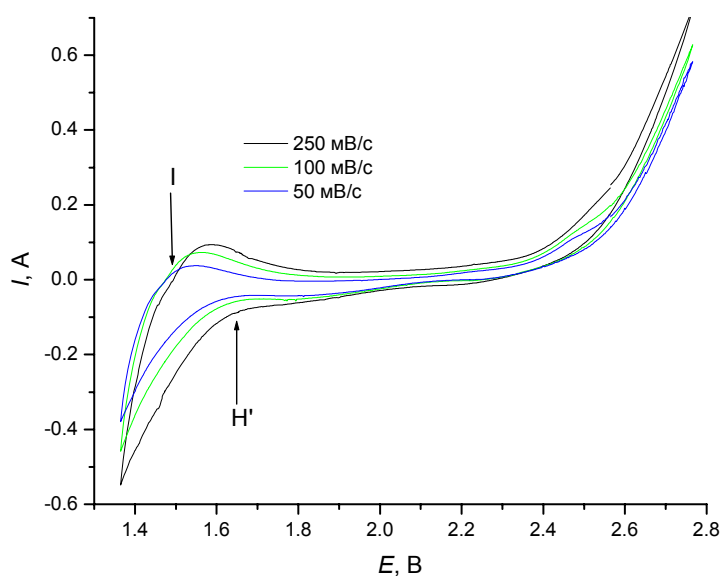


Рис. 136. Стабилизированные циклические вольтамперограммы керамического электрода из диоксида олова в криолит-глиноземном расплаве, зарегистрированные при различных скоростях развертки потенциала. Площадь электрода 2 см². Частичная IR-компенсация 0.2 Ом.

Полученные экспериментальные результаты по электрохимическому поведению оловосодержащих частиц в криолит-глиноземном расплаве на электродах различной природы находятся в хорошем согласии между собой и коррелируют с термодинамическими оценками. Шкала потенциалов для различных процессов, построенная на основании экспериментальных результатов и термодинамических расчетов, схематически представлена на рис. 137.

Аналогичный анализ электрохимического поведения оловосодержащих частиц в низкотемпературном расплаве (КО 1.3, 750°С) не выявил существенных отличий от изложенных выше закономерностей. Для примера на рис. 138 и 139 представлены циклические вольтамперограммы графитового и платинового электродов в расплаве, содержащем оксид олова. Характер смещения потенциалов для идентичных процессов при переходе к более низкотемпературному расплаву (рис. 140) свидетельствует об увели-

чении устойчивости двухвалентной формы олова. Наибольший сдвиг наблюдается для однозначно не идентифицированного процесса D, который становится гораздо более выраженным в низкотемпературном расплаве. Кроме того, в низкотемпературных расплавах с высоким содержанием SnO на платине проявляются дополнительные редокс-процессы при 2.1 В (слабовыраженная волна на анодном ходе вольтамперограммы) и 1,83 В (раздвоение пика окисления с образованием SnO₂). К сожалению, в настоящий момент экспериментальных данных недостаточно для однозначной интерпретации природы этих процессов.

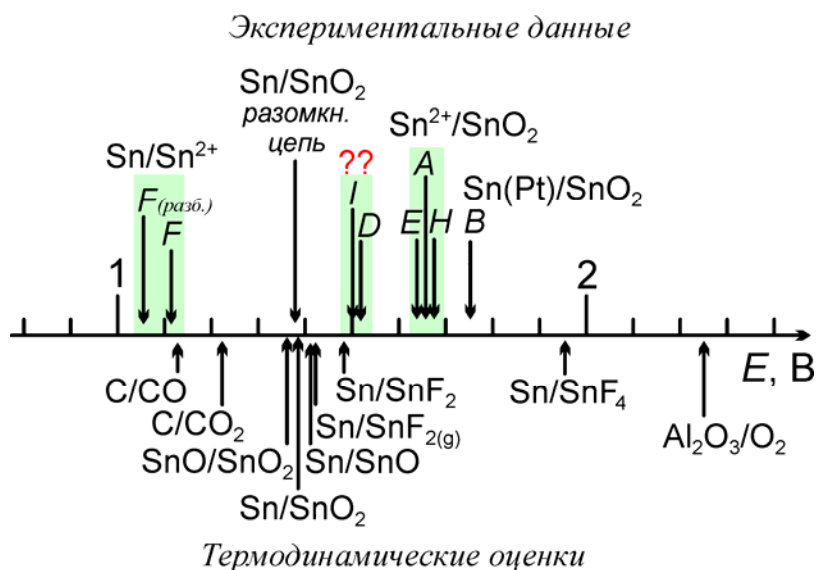


Рис. 137. Схематическое представление экспериментальных формальных потенциалов для различных редокс-процессов с участием оловосодержащих частиц и сопоставление их с термодинамическими оценками.

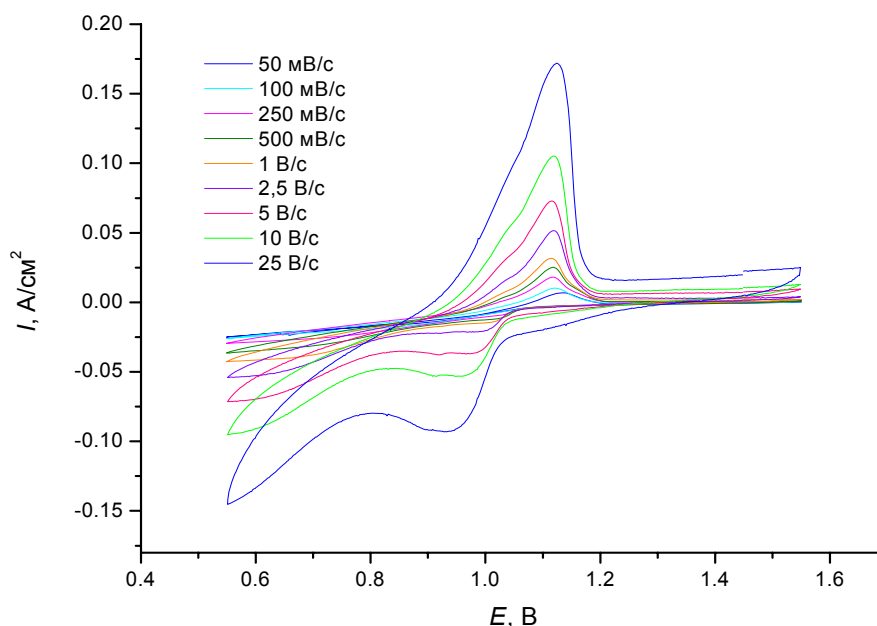


Рис. 138. Циклические вольтамперограммы графитового электрода в расплаве с КО 1.3 с добавкой 0.05 мас.% SnO, зарегистрированные при различных скоростях развертки потенциала. Площадь электрода 1.0 см².

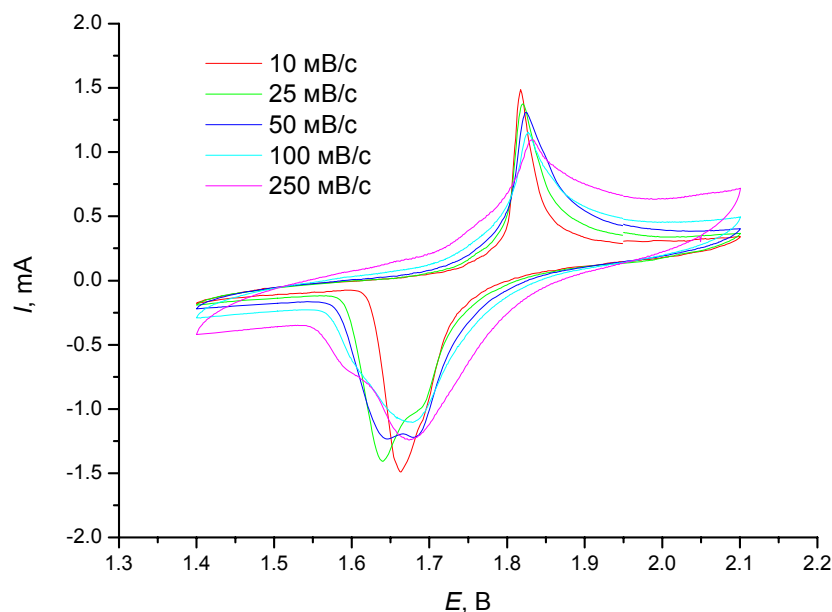


Рис. 139. Циклические вольтамперограммы платинового электрода, зарегистрированные в расплаве с КО 1.3 с добавкой 0.01 мас.% SnO при различной скорости развертки потенциала. Площадь электрода 0.3 см².

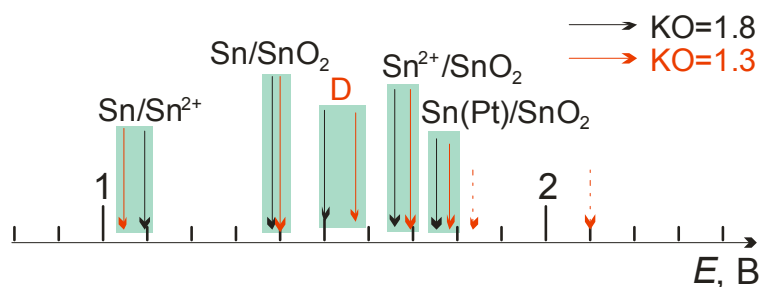


Рис. 140. Сопоставление экспериментальных значений формальных потенциалов для редокс-превращений оловосодержащих частиц на различных электродах для криолит-глиноземных расплавов с КО 1.8 и 1.3.

3.1.3. Электрохимическое поведение меди

В состав исследуемой керамики входит значительное количество оксидов меди и сурьмы, и эти компоненты также могут претерпевать электрохимические превращения в расплаве. К сожалению, информация о редокс-превращениях сурьмы в расплаве отсутствует, так как высокая летучесть ее соединений значительно затрудняет проведение подобных электрохимических исследований. Информация об окислительно-восстановительных превращениях меди также очень ограничена [691, 692] и получена в высокотемпературных расплавах. В [691] методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала был зарегистрирован редокс-процесс при потенциале 2.0–2.1 В, отнесенный авторами к превращению $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$. В [691] также был обнаружен слабый пик при потенциале 1,77 В (интерпретированный как редокс-процесс $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$), однако эта область потенциалов подробно не изучалась. В [692] для формального потенциала начала окисления меди (и стационарного потенциала при разомкнутой цепи для предокисленной поверхности анода) было получено значение 1.67 В. Представленное ниже

экспериментальное тестирование электрохимического поведения меди выполнялось с использованием платинового квазиобратимого электрода сравнения в широком диапазоне КО и температур. В экспериментах использовалась проволока диаметром 2 мм, изготовленная из технической меди. Ниже имеет смысл остановиться только на результатах, полученных в средне- и низкотемпературных расплавах. Анодная поляризация меди в расплаве приводит к формированию на ее поверхности толстого пассивирующего оксидного слоя, состоящего, по данным рентгенофазового анализа, преимущественно из Cu_2O . Нестационарная блокировка поверхности в ходе роста пленки приводит к осцилляциям тока и низкой воспроизводимости вольтамперограмм. Тем не менее, вольтамперометрические данные (рис. 141, 142) позволяют однозначно идентифицировать два редокс-процесса при потенциалах около 1,7 и 2.05 В, которые, с учетом термодинамических оценок (табл. 4), могут быть отнесены к последовательному окислению $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ соответственно. Нужно отметить, что лишь незначительная часть образующегося Cu_2O претерпевает дальнейшее окисление при анодной поляризации, что хорошо видно из соотношения площадей соответствующих пиков. Термодинамические оценки (табл. 4) предсказывают, что образование алюмината меди CuAl_2O_4 должно происходить при существенно меньших потенциалах, чем редокс-потенциал $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$. Тем не менее, при проведении измерений на воздухе обнаружить данный процесс не удастся. Дополнительный редокс-процесс при потенциале около 1.3 В удастся наблюдать при проведении измерений в условиях пониженной концентрации кислорода над расплавом (продувка камеры печи аргоном) и при глубоком восстановлении поверхности электрода в ходе циклирования (рис. 143). Наклон концентрационной зависимости формального потенциала этого процесса от концентрации глинозема составляет 61 мВ, что неплохо согласуется с рассчитанным значением 70 мВ для редокс-процесса $\text{Cu}/\text{CuAl}_2\text{O}_4$.

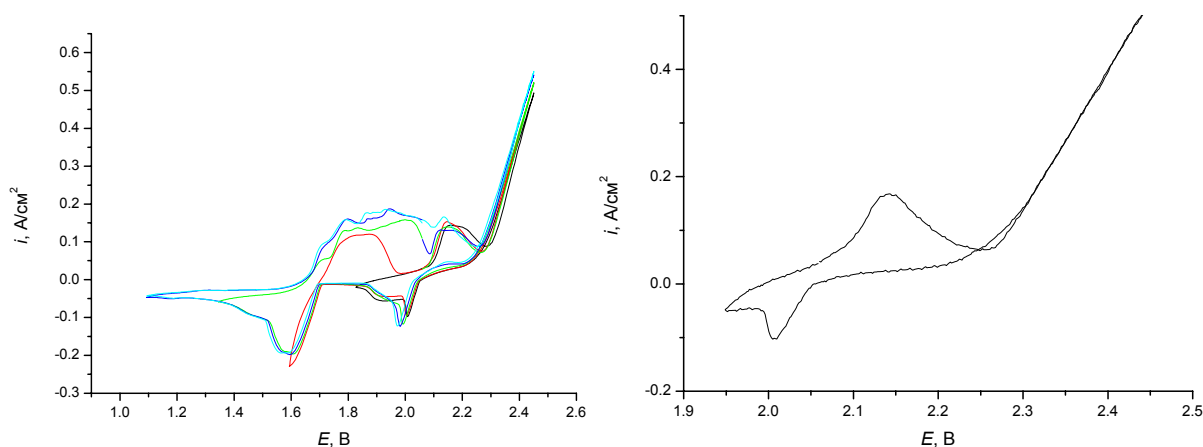


Рис. 141. Циклические вольтамперограммы медного электрода в расплаве с КО 1.8. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

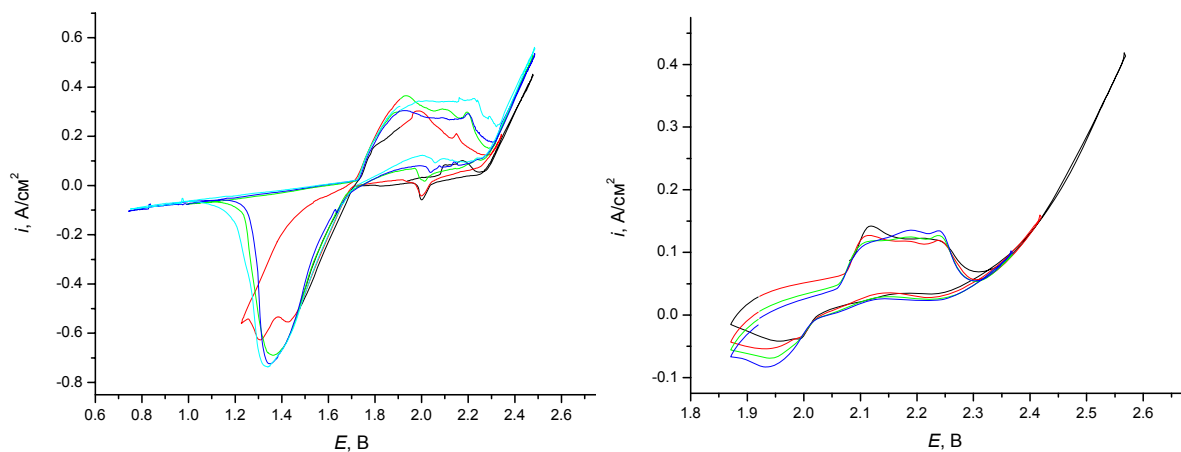


Рис. 142. Циклические вольтамперограммы медного электрода в расплаве с КО 1.3. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

Табл. 4. Термодинамические оценки потенциалов (шкала алюминиевого электрода сравнения) для возможных реакций с участием соединений олова при различных температурах

Реакция	Редокс-процесс	КО=1.8 (920°C)		КО=1.3 (750°C)	
		ΔG_{1193} , кДж/моль	E , В	ΔG_{1023} , кДж/моль	E , В
$2Al_2O_3 = 4Al + 3O_{2(g)}$	Al_2O_3/O_2	2594	2.240	2707	2.338
$Al_2O_3 + 6Cu = 3Cu_2O + 2Al$	Cu/Cu_2O	1052	1.817	1072	1.851
$Al_2O_3 + 3Cu = 3CuO + 2Al$	Cu/CuO	1146	1.979	1160	2.003
$Al_2O_3 + 3Cu_2O = 6CuO + 2Al$	Cu_2O/CuO	1241	2.143	1249	2.157
$2Al_2O_3 + 1.5Cu = 1.5CuAl_2O_4 + Al$	$Cu/CuAl_2O_4$	384	1.326	394	1.361
$2Al_2O_3 + 3Cu = 3CuAlO_2 + Al$	$Cu/CuAlO_2$	506	1.747	514	1.775
$AlF_3 + 3Cu = Al + 3CuF$	Cu/CuF	636	2.197	655	2.262
$AlF_3 + 1.5Cu = Al + 1.5CuF_2$	Cu/CuF_2	687	2.373	664	2.293

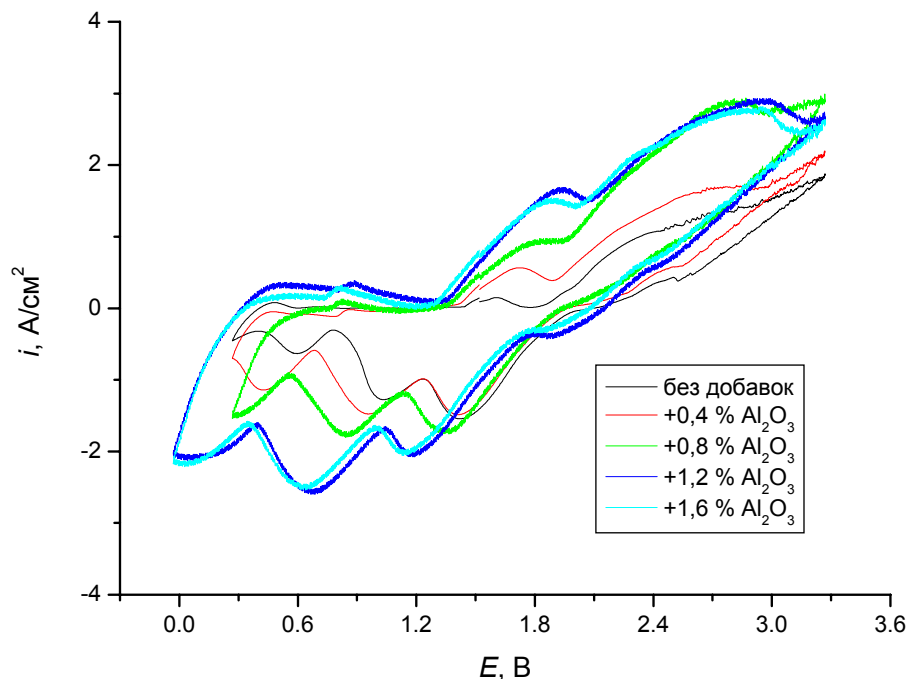


Рис. 143. Циклические вольтамперограммы медного электрода, зарегистрированные в низкоглиноземном расплаве с КО 1.8 после введения в расплав различных концентраций глинозема. Площадь электрода 0.9 см^2 . Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

3.1.4. Электрохимическое поведение керамики $\text{SnO}_2+1.5 \text{ мас.}\% \text{ CuO}+1.5 \text{ мас.}\% \text{ Sb}_2\text{O}_3$

Электрохимическое поведение керамик на основе диоксида олова изучалось преимущественно в высокотемпературных расплавах ($\text{KO}=2.5\text{--}3.0$) [669, 673, 693, 694]. Информация о средне- и низкотемпературных расплавах крайне отрывочна [670]. Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с литературными данными. Стационарный потенциал керамических электродов при разомкнутой цепи в расплавах разного состава отличается незначительно и составляет 1.6–1.7 В, в хорошем соответствии с данными [669, 693]. С учетом сводных данных рис. 140 можно заключить, что компромиссный потенциал навязывается процессом восстановления диоксида олова с образованием растворимых оловосодержащих частиц $\text{SnO}_2/\text{Sn(II)}$.

Типичные вольтамперограммы керамических электродов в расплавах с KO 1.8 (920°C), 2.0 (950°C) и 2.3 (980°C) представлены на рис. 144. Сопоставление кривых показывает, что по мере снижения температуры расплава происходит выраженное увеличение перенапряжения процесса выделения кислорода. Ранее аналогичная тенденция отмечалась в [670]. Представленные на рис. 144б вольтамперограммы, скомпенсированные на величину омического скачка, показывают, что наблюдаемый эффект не связан с ростом омического сопротивления в системе. В области выделения кислорода, как и в большинстве опубликованных ранее работ [669, 673, 693], регистрируемая вольтамперограмма представляет собой прямую линию, что указывает на определяющий вклад омических искажений. Грубые оценки, выполненные методом импедансной спектроскопии, показали, что омическое сопротивление в этой области потенциалов возрастает при увеличении анодной плотности тока, что может быть связано как с изменяющимся газонаполнением в приэлектродном слое, так и с какими-либо изменениями в самой керамике. Как уже указывалось ранее, имеющееся оборудование не позволяет осуществлять динамическую компенсацию омического скачка в ходе измерений вольтамперных кривых, поэтому прецизионный анализ кинетики выделения кислорода невозможен. Приближенные оценки, выполненные по уравнению Тафеля с учетом омической составляющей, подтверждают, что при переходе от KO 2.3 к 1.8 происходит увеличение тафелевского наклона поляризационной зависимости от ~ 0.1 до ~ 0.2 В. Токи обмена для анодной реакции во всех исследованных расплавах не превышают $10\text{--}20 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Для высокотемпературного расплава с KO 2.7 (1000°C) ранее были получены величины тафелевского наклона $0,065\text{--}0,086$ В [669, 694] причем точность определения этих величин также была невелика. Токи обмена по данным разных авторов не превышают $20\text{--}30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ [669, 693]. Лишь в работе [694] были получены токи обмена около $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$, что, вероятно, связано с небольшими сдвигами потенциала электрода сравнения.

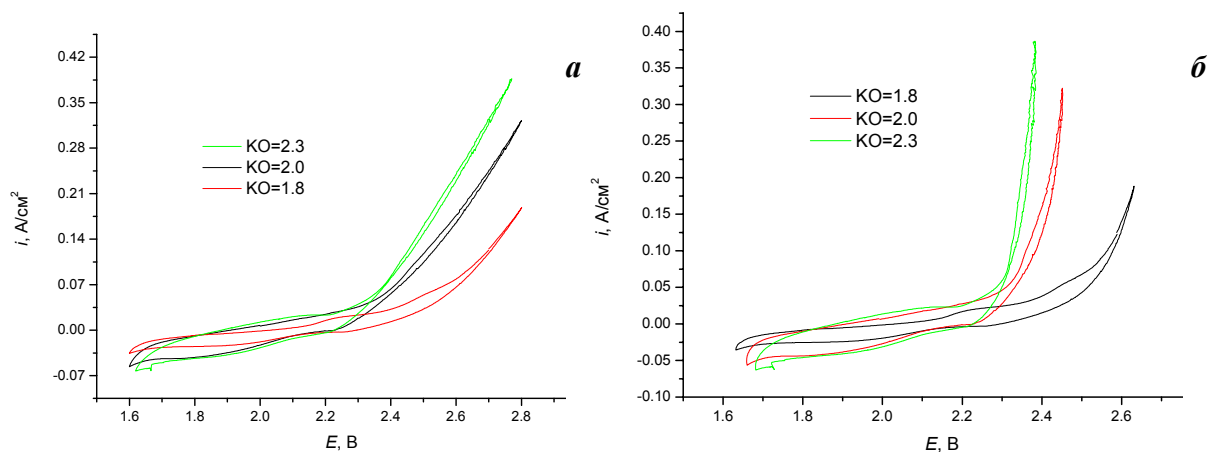


Рис. 144. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на керамическом электроде $\text{SnO}_2 + 1.5\% \text{CuO} + 1.5\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ в расплавах с различным КО, содержащим 2% глинозема до (а) и после (б) IR компенсации. Скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

Как уже указывалось ранее, при смещении потенциала в сторону отрицательных значений примерно при 1.6 В на кривых (рис. 136) возникает катодный ток, отвечающий процессу восстановления диоксида олова с образованием растворимого оловосодержащего продукта. Кроме того, на всех кривых можно выделить четкий окислительно-восстановительный процесс, которому отвечает формальный потенциал около 2.1 В. Наиболее четко отклик этого процесса проявляется в расплаве с низким КО (рис. 145). Он может быть отнесен к окислительно-восстановительным превращениям меди Cu(I)/Cu(II) в составе керамики (ср. рис. 141). Таким образом, спекающая добавка оксида меди активно участвует в электрохимических реакциях на поверхности керамического анода. Нужно отметить, что согласно данным электронной микроскопии основная часть спекающей добавки Cu_2O локализуется в керамике в виде включений, состоящих из оксидов меди и $\text{Cu}_4\text{SbO}_{4.5}$ (идентифицирован методом рентгенофазового анализа) (рис. 146). Кроме того, оксид меди присутствует на поверхности пор в керамике. Обнаружить значимые количества меди непосредственно в объеме кристаллов SnO_2 не удастся. Поэтому можно предположить, что наблюдаемые электрохимические отклики связаны, в первую очередь, с окислительно-восстановительными превращениями меди, содержащейся во включениях. Однако с учетом того факта, что включения должны неизбежно быстро растворяться в расплаве при циклировании, а наблюдаемые отклики остаются стабильными в ходе длительных измерений, нельзя исключить и участия в редокс-процессе незначительных количеств меди, входящей в состав основной фазы керамики. Согласно [695], в системе Sn-Sb-Cu-O возможно образование твердого раствора $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_{x/3}\text{Sb}_{2x/3}\text{O}_2$ ($x \leq 0.25$). Твердый раствор со степенью замещения $x=0.25$ устойчив при температуре ниже 1200°C , однако температурная устойчивость этого соединения значительно возрастает при снижении степени замещения. Поэтому, несмот-

ря на то, что твердофазное спекание керамики проводилось при высоких температурах (обычно 1280°C), образованием фазы твердого раствора с малой степенью замещения не может быть однозначно исключено.

В расплаве с $KO=1.8$ при потенциалах около 2.4 В наблюдается еще один редокс-процесс (рис. 145), который, возможно, связан с окислительно-восстановительными реакциями с участием сурьмы, либо с участием каких-либо частиц в керамике или расплаве. В более высокотемпературных расплавах данный процесс практически незаметен на фоне основной кислородной реакции.

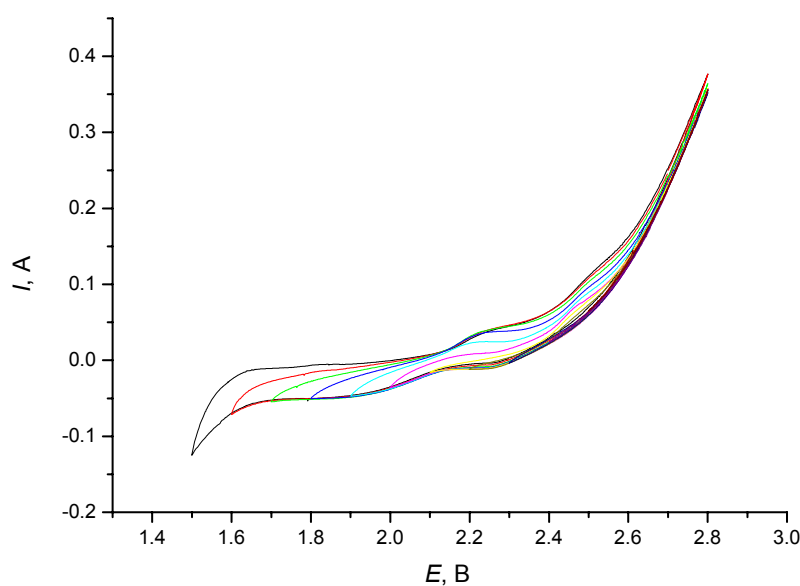


Рис. 145. Циклические вольтамперограммы с переменным катодным пределом, зарегистрированные на керамическом электроде $SnO_2 + 1.5\% CuO + 1.5\% Sb_2O_3$ в расплаве с KO 1.8 (2% Al_2O_3). Скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Площадь электрода 2 см^2 .

Характерной особенностью анодного хода поляризационных кривых для олово-содержащей керамики является наличие фоновых токов, предшествующих началу выделения кислорода (предволны). Согласно [669, 693] они не превышают $20\text{--}30\text{ мА/см}^2$ и исчезают на обратном ходе развертки. Авторы объясняли наличие этих токов процессами окисления небольших количеств двухвалентного олова, образующегося при восстановлении керамики растворенным алюминием или СО. На вольтамперограммах (рис. 144) в высокотемпературных расплавах также присутствует данная предволна (фоновые токи 25 мА/см^2). Однако снижение температуры расплава до $920\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к практически полному ее исчезновению. Поскольку в данных экспериментах присутствие в расплаве значительных количеств растворенного алюминия практически исключено, наличие предволны может быть связано в первую очередь именно с наличием в расплаве растворенного монооксида углерода.

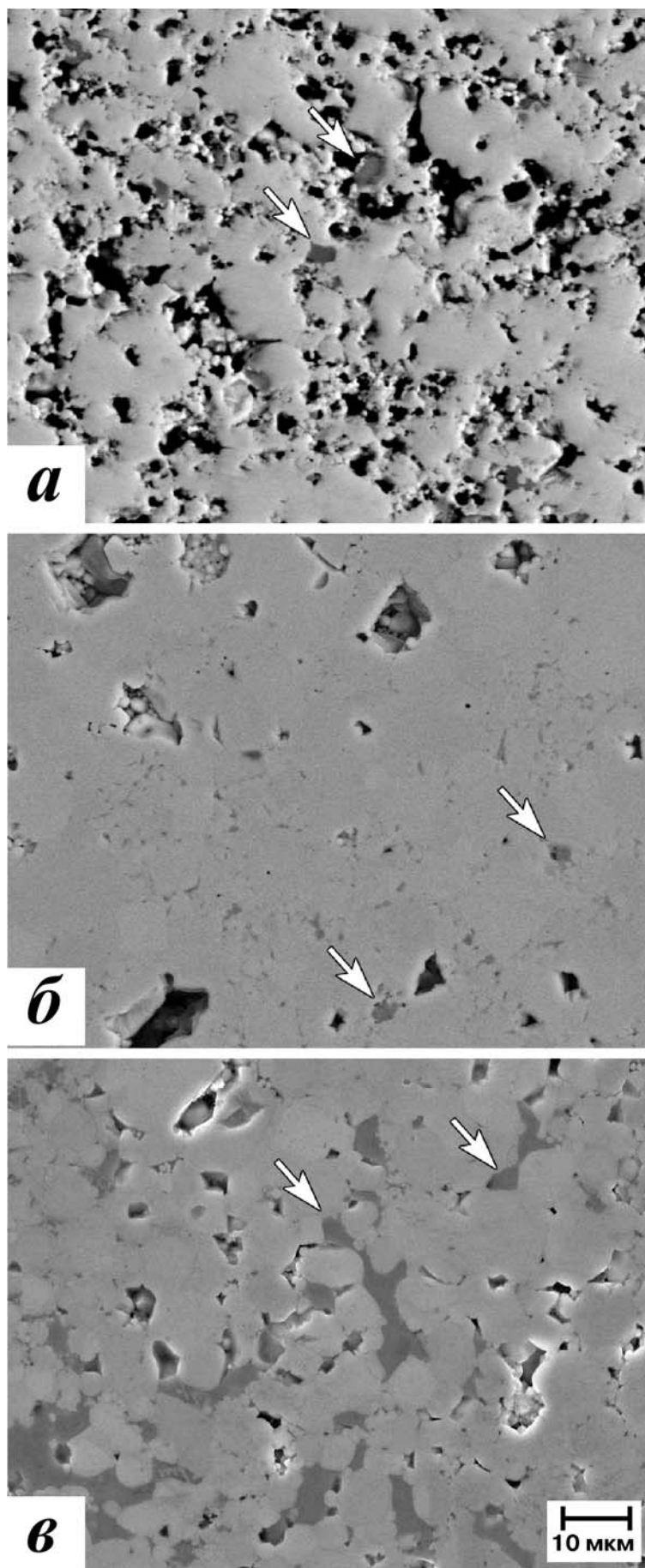


Рис. 146. Микроструктура исходного керамического материала состава 97 мас.% SnO_2 + 1.5 мас.% CuO + 1.5 мас.% Sb_2O_3 с плотностью 6.4 (а) и 6.8 (б) г/см^3 и 90 мас.% SnO_2 + 5 мас.% CuO + 5 мас.% Sb_2O_3 (в). Стрелками показаны включения медьсодержащей фазы.

3.1.5. Особенности деградации керамики в ходе длительной анодной поляризации

Большинство деградационных испытаний керамических материалов проводили в расплаве с КО 1.8 (920–935°C), насыщенном по глинозему (табл. 5). Оценки интегральной скорости коррозии, приведенные в таблице, выполнены на основании аналитических данных о содержании олова в расплаве и полученном алюминии. С учетом высокой летучести соединений олова, имеющей место, в том числе, и при анодной поляризации керамических анодов [687], эти величины следует рассматривать лишь как приближенную оценку снизу. На это, в частности, указывает и различие в величинах скорости износа, оцененных по данным аналитического определения Sn и по изменению геометрических размеров анода в ходе долговременных экспериментов (образцы 4, 6 в табл. 5). Тем не менее, в условиях постоянства геометрии измерительной ячейки и постоянства условий газообмена оценка по аналитическим данным может служить сравнительной характеристикой скорости деградации материала в разных расплавах и при различных условиях электролиза. В табл. 5 представлены также толщины поверхностных слоев керамики, претерпевших те или иные деградационные изменения, установленные по результатам электронно-микроскопического исследования. Подробно эти величины обсуждаются ниже.

Варьирование условий ресурсных испытаний в широких пределах не приводит к существенному изменению уровня загрязнения алюминия и скорости деградации керамики. Как в ходе 10–12 часовых испытаний (при массе расплава 2.1 кг), так и в ходе 100-часовых испытаний (при массе расплава 13–14 кг), концентрация олова в расплаве достигает стационарного значения в течение первых 1–2 часов и затем остается приблизительно постоянной (рис. 147). Следует отметить, что определяемые величины концентраций олова в расплаве очень малы, и точность их определений невелика. Колебания в стационарных значениях 30–60 ppm между экспериментами, проводимыми с большим интервалом по времени, могут объясняться изменением настроек рентгенофлуоресцентного анализатора. Наблюдаемая стационарная концентрация хорошо согласуется с остаточной, найденной в ходе химических тестов на летучесть в таком же расплаве (рис. 128). С учетом замедленности стадии восстановления оловосодержащих частиц в расплаве (см. выше) можно предположить, что скорость поступления олова в расплав превышает скорость связывания его из расплава в металлический алюминий. В этих условиях концентрация олова в расплаве определяется его максимальной растворимостью и поэтому практически не изменяется при варьировании таких условий электролиза, как качество керамики, плотность тока и т.д. По этим же самым причинам и количество олова в алюминии изменяется не очень значительно.

Табл. 5. Условия и результаты ресурсных испытаний деградационной устойчивости материалов на основе диоксида олова.

Образец	Плотность, г/см ³ , открытая пористость, %	КО, температура, °С	Время, ч	Плотность тока, А/см ² , выход по току, %	Sn в Al, мас. %	Sn в расплаве, ppm	Толщина слоя вымывания меди, мкм	Толщина слоя внутренней деградации, мкм	Скорость коррозии, мм/год
1	6,1 13%	1.8 920°C	12	0,53 65%	0,26	61	550	230	8,8
2	6,29 7%	1.8 920°C	24	0,52 48%	0,07	31	1250	200	4,7
3	6,1 13%	1.8 920°C	64	0,42 45%	1,6 ¹	—	1750	450-750	—
4	6,1 9%	1.8 920°C	100	0,50 54%	0,19	60	500-2200	500-1000 60-200 ⁵	4 (15 ²)
5	6,8 0,2%	1.8 920°C	10	0,53 44%	0,055	37	60	60	1,7
6	6,7 1%	1.8 920°C	100	0,5 55%	0,34	60	500-1000	500-1000 до 150 ⁵	6 (17 ²)
7 ³	6,5 0,5%	1.8 920°C	12	0,53 49%	0,035	39	70	70	1,6
8	6,4 9%	1,3 750°C	12	0,53 60%	0,70	32	полное разрушение материала		16,1
9	6,8 0,2%	1,3 750°C	10	0,43 51%	0,14	106	—	600 ³	9,6
10	6,4 9%	2,3 970°C	12	0,48 53%	0,33	25	50	менее 20	6,57
11	6,3 7,3%	1,8 (10% KF) 860°C	12	0,53 51%	0,10	39	1500	310	4,35
12	6,26 2%	1,8 920°C	12	0,67 68%	0,17	29	450	70	8,4
13	6,4 9%	1,8 920°C	12	0,25 43%	0,15	33	330	70	4,0
14	6,4 9%	1,8 920°C	12	0,97 40%	0,15	25	470	420	4,9
15	6,4 9%	1,8 920°C	7,5	1,48 34%	0,7	67	960	830	28,1
16	6,4 9%	1,8 920°C	12	0,45 44%	0,42	82	550	120	9,5
17 ⁴	5,8 17,4%	1,8 920°C	12	0,49 63%	0,25	22	900	320	5,6

¹ Величина значительно завышена, так как в ходе электролиза произошло касание анода металлическим алюминием

² Скорость коррозии оценена на основании уменьшения геометрических размеров анода в ходе испытаний.

³ Керамика 90 мас. % SnO₂ + 5 мас. % CuO + 5 мас. % Sb₂O₃

⁴ Шамотированный образец керамики.

⁵ Область ярко выраженной коррозии

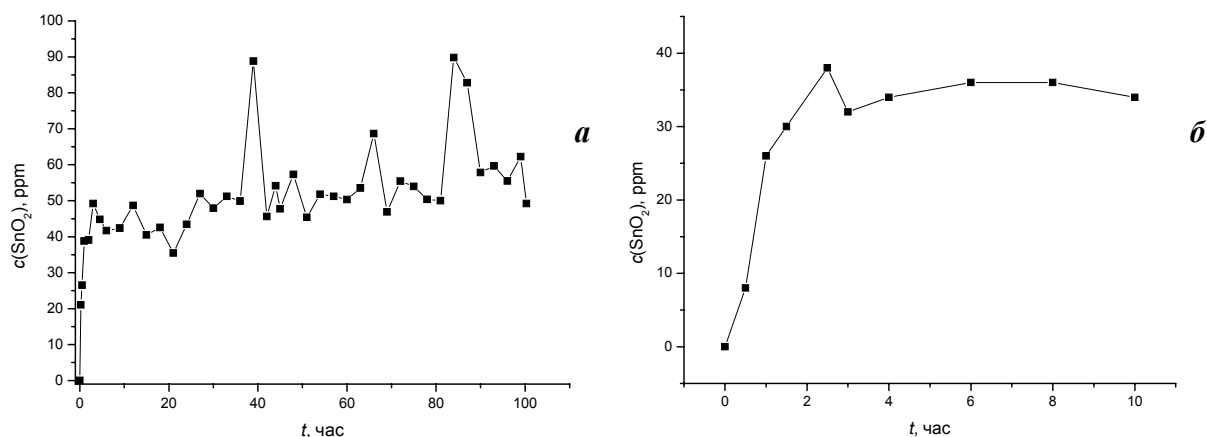


Рис. 147. Изменение концентрации олова в расплаве, в ходе 100-часовых ресурсных испытаний (а) (обр. 4) и 10-часовых испытаний высокоплотной керамики (б) (обр. 5).

Было проведено большое число экспериментов по варьированию геометрической конфигурации измерительной ячейки (с введением различных видов полупроницаемых мембран и т.п.), с целью затруднить конвекционный и диффузионный транспорт олово-содержащих частиц от анода к катоду и, тем самым, снизить уровень загрязнения алюминия по олову. Однако, снижения уровня загрязнения алюминия оловом во всех этих экспериментах зафиксировано не было, что еще раз подтвердило корректность сделанных ранее выводов о замедленности электрохимической стадии перехода олова из расплава в алюминий. Избыток соединений олова, попадающий в расплав, удаляется из системы благодаря высокой летучести его соединений. Наличие соединений олова в составе налета, образующегося при конденсации из газовой фазы над уровнем расплава на элементах электролизера, было подтверждено рентгенографически.

Анализ микроструктуры керамики после испытаний позволил выявить, помимо очевидного процесса растворения керамики в расплаве, три основных деградационных процесса:

- 1) пропитывание керамики расплавом;
- 2) вымывание спекающей добавки CuO , сопровождающееся изменением цвета материала в сторону осветления;
- 3) межзеренную коррозию керамики, приводящую к росту пористости в приповерхностных слоях и ухудшению механических свойств материала.

Керамика с высокой открытой пористостью ($\rho < 6.5 \text{ г/см}^3$) за время краткосрочных ресурсных испытаний пропитывается расплавом на глубину в несколько миллиметров. В ходе 100-часовых испытаний расплав проникает на всю глубину керамического бруска сечением $15 \times 15 \text{ мм}$. Одновременно в ходе электролиза происходит удаление меди из поверхностных слоев керамики (вымывание медьсодержащих включений) на глубину до 2.5 мм (рис. 148). Фронт вымывания меди имеет четкий ступенчатый характер. В поверхностных слоях керамики медь отсутствует в пределах чувствительности метода локального микроанализа. Нужно отметить, что если бы удаление медьсодержащих фаз происходило исключительно вследствие химического растворения (контролируемого скоростью диффузии медьсодержащих компонентов в расплаве, заполняющем поры), то фронт вымывания был бы более плавным, и его положение коррелировало бы с глубиной пропитывания керамики расплавом. Однако для большинства испытанных материалов глубина пропитывания расплавом значительно превышает толщину слоя обеднения по меди, исключение составляют высокоплотные образцы 5 и 7 табл. 5, испытывавшиеся 10–12 часов. Для них незначительная открытая пористость

сделала невозможным быстрое пропитывание керамики расплавом и тем самым значительно снизила и скорость остальных деградационных процессов.

Анализ панорамных электронно-микроскопических изображений (рис. 149) свидетельствует о существенном изменении микроструктуры керамики, увеличении количества и объема пор. Тонкий поверхностный слой толщиной 50–200 мкм подвергается наиболее существенной деградации (рис. 150). В этом слое наблюдаются однозначные признаки разрушения межзеренных контактов (межзеренная деградация), фиксируется четкая огранка кристаллитов диоксида олова, а так же есть признаки выкрашивания при полировке. Кроме того, в поверхностном слое отмечен существенный рост размеров зерен диоксида олова (следствие рекристаллизации): рентгенодифрактометрическое исследование поверхностных слоев анода позволило установить существенное уменьшение полуширин пиков SnO_2 (рис. 151). По данным рентгенофазового анализа, в порах керамики, после ресурсных испытаний в расплаве с КО 1.8 содержится значительное количество криолита и оксида алюминия, тогда как хиолит $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, который является основным компонентом застывшего расплава, отсутствует. В то же время при анодной поляризации неизбежно локальное уменьшение КО расплава в приэлектродном слое, вследствие которого доля хиолита должна была бы, напротив, оказаться значительной. Неожиданной является также кристаллизация в порах анода глинозема, поскольку этот компонент быстро расходуется в процессе электролиза. Нужно отметить, что небольшие количества глинозема удается обнаружить различными методами на поверхности керамических образцов после их продолжительной экспозиции в парах криолит-глиноземного расплава. Эти факты можно объяснить лишь химическим обменным взаимодействием между фторидом алюминия (и алюмофторидными комплексами) и диоксидом олова, с образованием оксида алюминия и газообразного или растворенного в расплаве фторида олова (SnF_4).

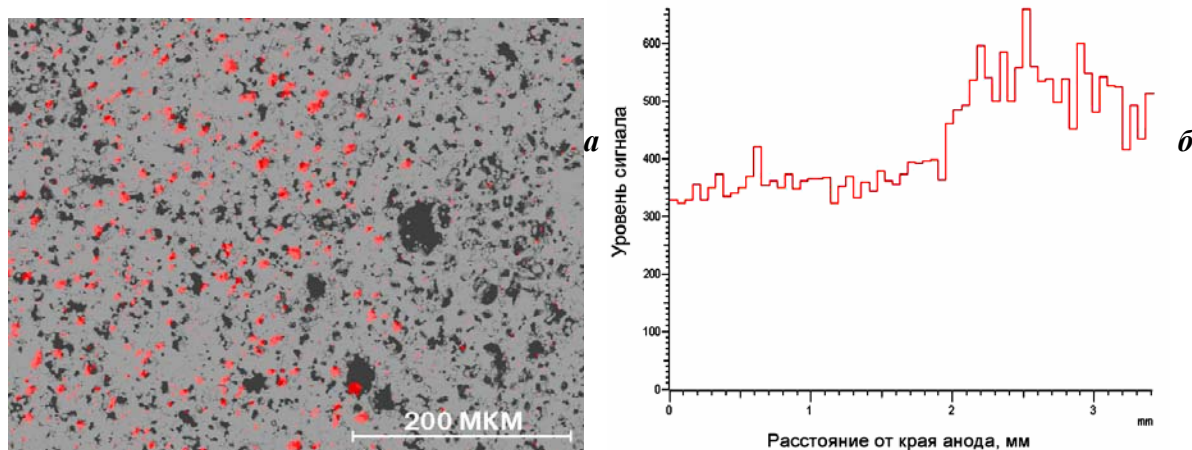


Рис. 148. Электронно-микроскопическое изображение анода в области фронта вымывания меди (обр. 4) после 100-часовых ресурсных испытаний и карта распределения меди (красный цвет) (а). Профиль содержания меди по глубине (б).

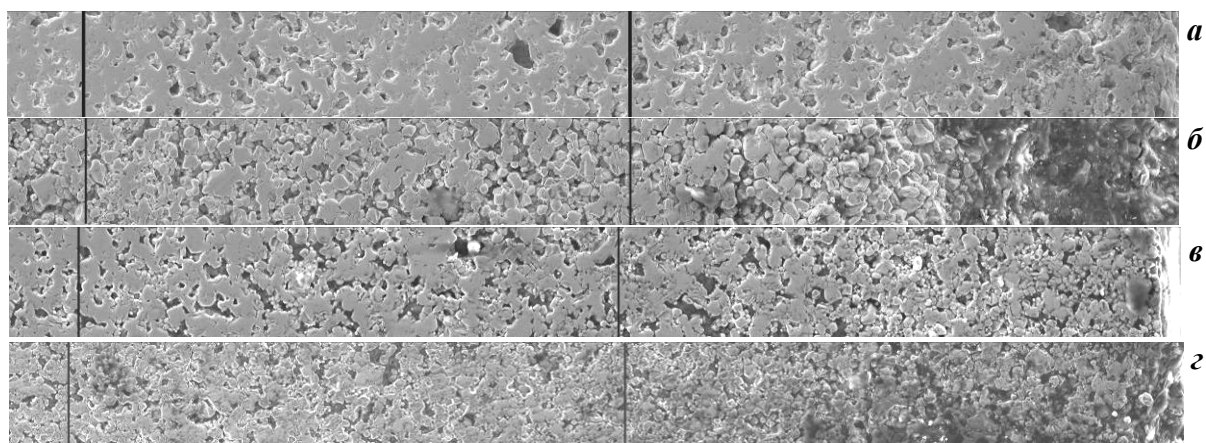


Рис. 149. Панорамные изображения микроструктуры исходной керамики (а) и нескольких керамических анодов (б–в) после 100-часовых ресурсных испытаний (обр. 4). Край образца справа. Черные вертикальные линии отвечают расстояниям от края 0.5 и 1 мм.

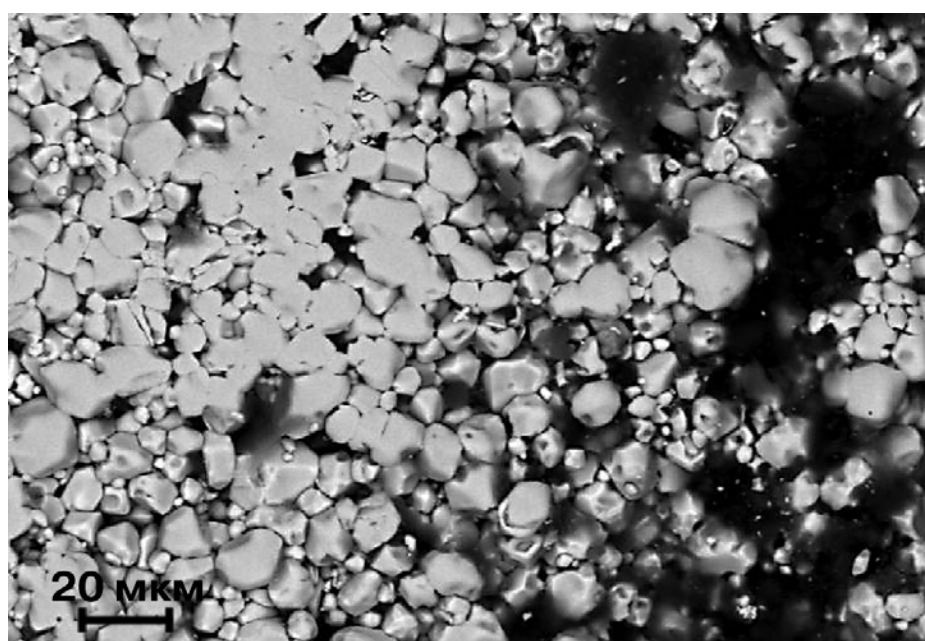


Рис. 150. Электронно-микроскопическое изображение края анода (обр. 4) после 100-часовых ресурсных испытаний в области выраженной деградации.

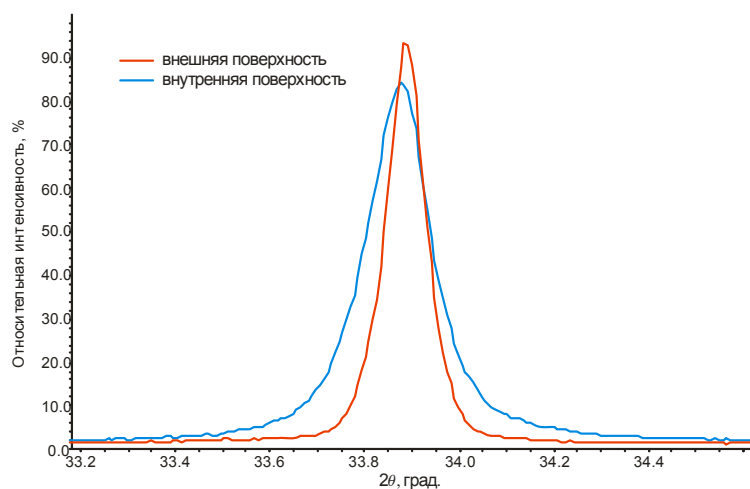


Рис. 151. Пик (101) фазы SnO_2 на рентгенограмме пробы, отобранной с внешней поверхности керамики после ресурсных испытаний (обр. 4) (красная кривая) и на глубине 8–10 мм от поверхности (черная кривая).

Количественный анализ площади пор (обр. 4) позволяет выделить в протекшем слое три области (рис. 152). Область выраженной коррозии толщиной до 200 мкм характеризуется очень высокой пористостью (до 40%) и практически полным разрушением межзеренных областей. В более протяженной области незначительной коррозии наблюдается частичное разрушение межзеренных контактов, небольшое увеличение размера пор (пористость возрастает до ~10%). Процесс вымывания медьсодержащих включения также приводит к незначительному (на 1–3%) увеличению измеряемой пористости, и область обеднения по меди без существенного изменения пористости формирует третью зону. Аналогичные области могут быть идентифицированы и для анодов после краткосрочных испытаний, однако в этом случае их протяженность невелика и точное определение границ между зонами затруднено.

Отсутствие открытой пористости для высокоплотной керамики (обр. 5, 7) препятствует проникновению расплава в объем анода и снижает скорость вымывания медьсодержащих включений. Фактически в исследованном интервале времен глубина проникновения расплава (и вымывания меди) определяется размером области внутренней деградации (увеличенной пористости) керамики, которая в этих экспериментах не превышала 60 мкм (рис. 153). В ходе краткосрочных испытаний высокая плотность исходной керамики обеспечила существенное снижение скорости деградации материала (и уровня загрязнения алюминия оловом). Тем не менее, более продолжительные испытания (обр. 6), проведенные на высокоплотной керамике, не позволили получить обнадеживающих результатов как по уровню загрязнения алюминия оловом, так и с точки зрения деградационного разрушения материала. Толщины деградационных слоев, полученные из анализа электронно-микроскопических данных, были сопоставимы с величинами, обнаруженными для менее плотной керамики (обр. 4).

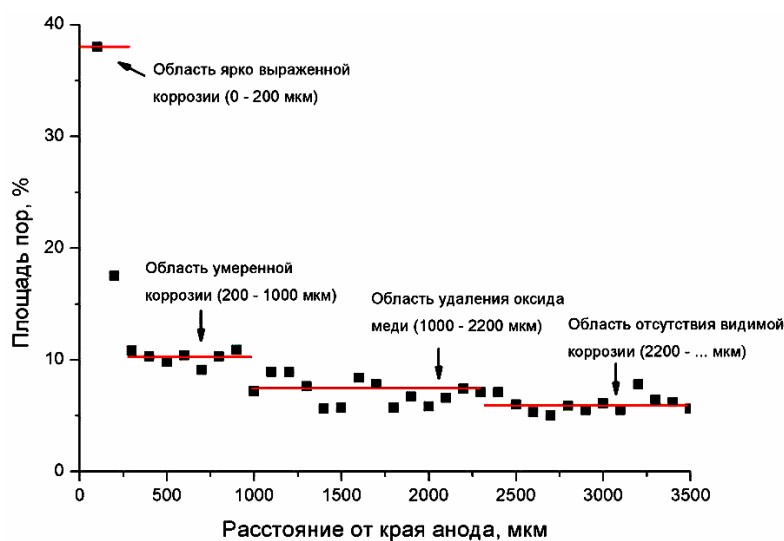


Рис. 152. Зависимость пористости керамики в поверхностных слоях анода после ресурсных 100-часовых испытаний (обр. 4) от расстояния от края.

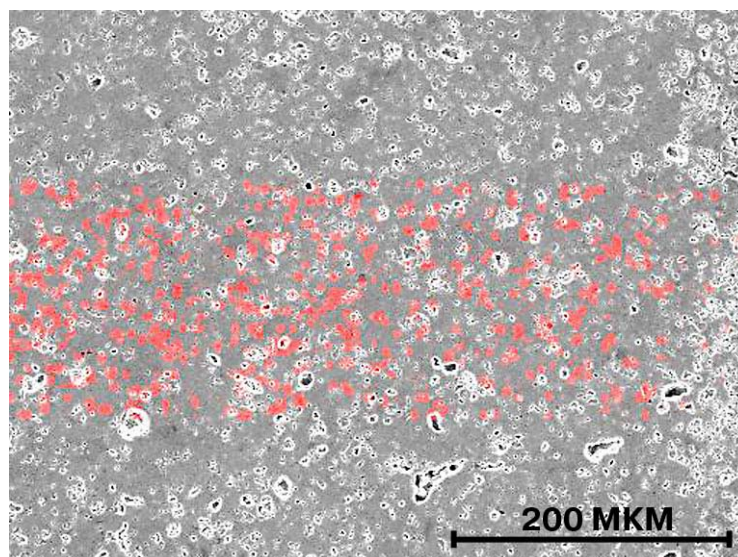


Рис. 153. Электронно-микроскопическое изображение края анода из высокоплотной керамики (обр. 5) после 10-часовых ресурсных испытаний и карта распределения меди (красный цвет).

Остановимся подробнее на том как варьирование различных параметров электролиза влияет на скорость деградационных процессов в материале анода.

При **увеличении продолжительности электролиза** (обр. 1–4), происходит закономерное увеличение глубины деградации (рис. 154). Уменьшение линейных размеров анодов в ходе 100-часовых испытаний отвечает линейной скорости коррозии 15–17 мм/год, что хорошо согласуется с результатами, представленными в [670] (20 мм/год). Толщина области вымывания меди и зона умеренной коррозии растет значительно быстрее (со скоростью ~130 и ~76 мм/год, соответственно). Движение фронта ярко выраженной коррозии вглубь материала происходит значительно медленнее (~26 мм/год) и толщина этой области возрастает лишь незначительно (~10 мм/год). Значительная линейная скорость разрушения керамики, в условиях незначительного роста толщины зоны выраженной деградации объясняется, вероятно, полным выкрашиванием и осыпанием кристаллитов олова с поверхности анода по мере разрушения межзеренных контактов в ходе деградации. С этим, вероятно, связана и выраженная шероховатость («бархатистость») поверхности керамики после длительных испытаний в расплаве. Во всех проведенных длительных экспериментах не удалось обнаружить признаков снижения скорости внутренней деградации керамических анодов. Несмотря на то, что в ходе проведенных испытаний в расплаве с КО 1.8 выраженных признаков механического разрушения обнаружено не было, существенный риск такого разрушения по мере развития деградационных процессов в ходе длительной эксплуатации анода сохраняется. Также очевидно, что процесс селективного растворения межзеренных границ приводит к существенному увеличению скорости износа анода и уровня загрязнения получаемого алюминия оловом.

С учетом резкого снижения растворимости диоксида олова в расплаве при уменьшении КО [671], можно было бы ожидать, что **снижение температуры и КО** должно приводить к значительному снижению скорости деградации материала. Однако переход к низкотемпературному расплаву (обр. 8, 9) приводит к катастрофическому разрушению керамики. Она претерпевает полное механическое разрушение, наблюдается растрескивание и отслаивание поверхностных слоев анода (рис. 155). На поверхности анода формируется желто-оранжевый слой пересажженного диоксида олова, имеющий дендритную структуру (рис. 156). Электронно-микроскопическое исследование показывает, что межзеренные области полностью разрушены на очень большую глубину. Для высокоплотной керамики толщина зоны катастрофической деградации после 10-часового электролиза составляет около 6 мм (рис. 157), а для керамики с высокой открытой пористостью разрушение происходит на всю глубину анода, что делает невозможным даже изготовление шлифа для электронной микроскопии.

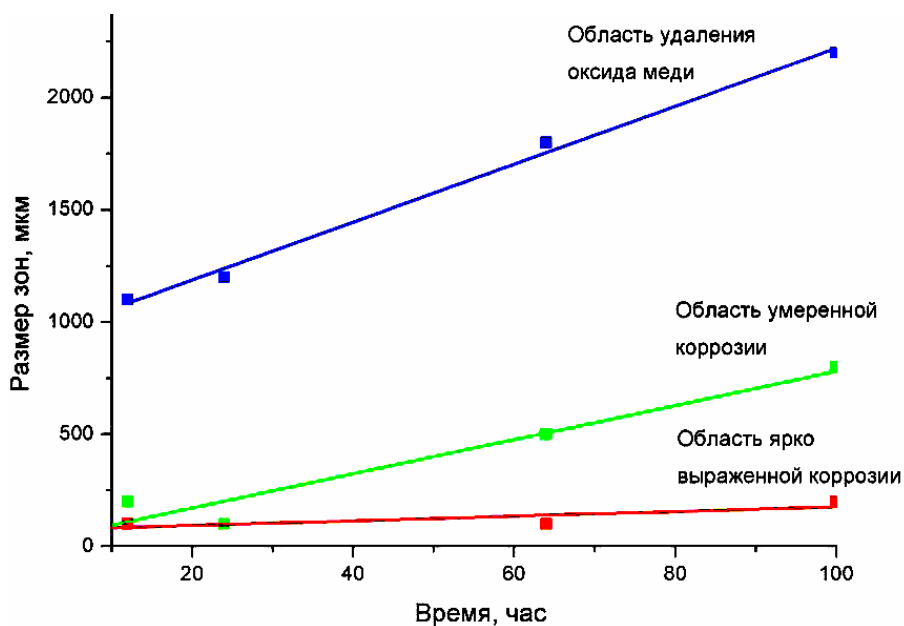


Рис. 154. Зависимость размеров деградационных зон от времени электролиза (обр. 1–4)

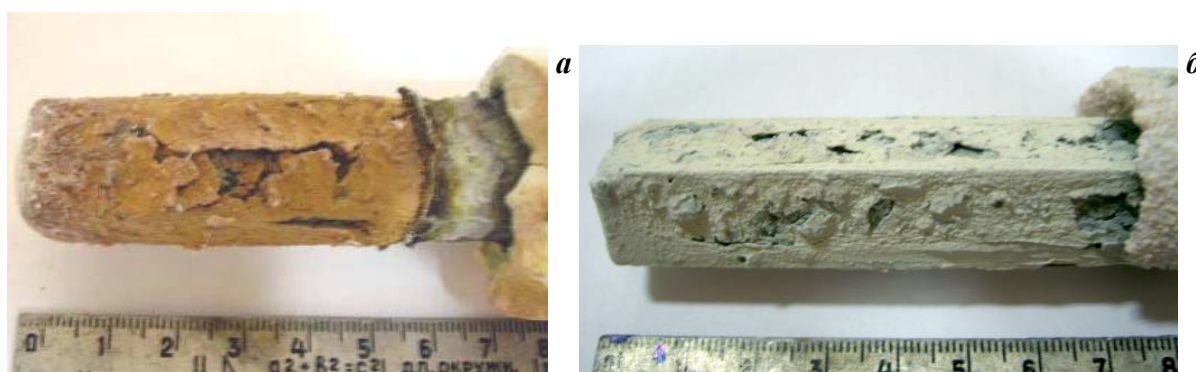


Рис. 155. Внешний вид анодов из керамики с высокой (обр. 8) (а) и низкой (обр. 9) (б) пористостью после ресурсных испытаний в расплаве с КО 1.3.

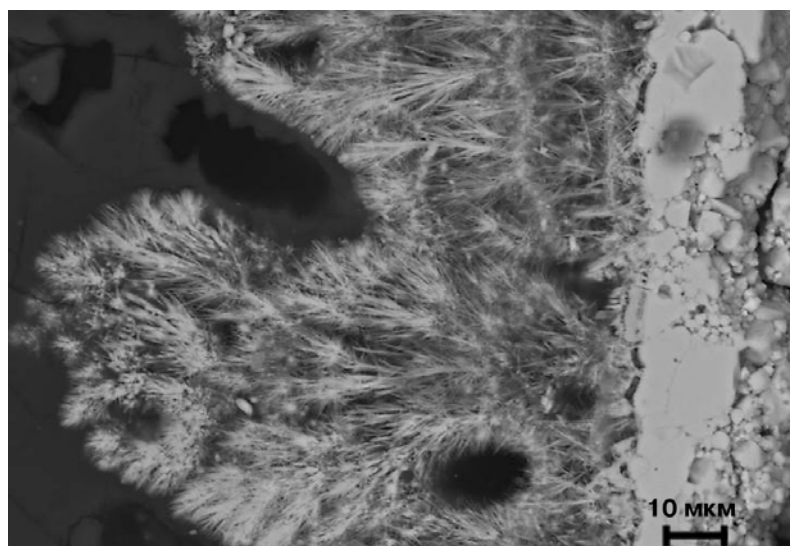


Рис. 156. Электронно-микроскопическое изображение слоя пересаженого диоксида олова на поверхности анода (обр. 9) после ресурсных испытаний в расплаве с КО 1.3.

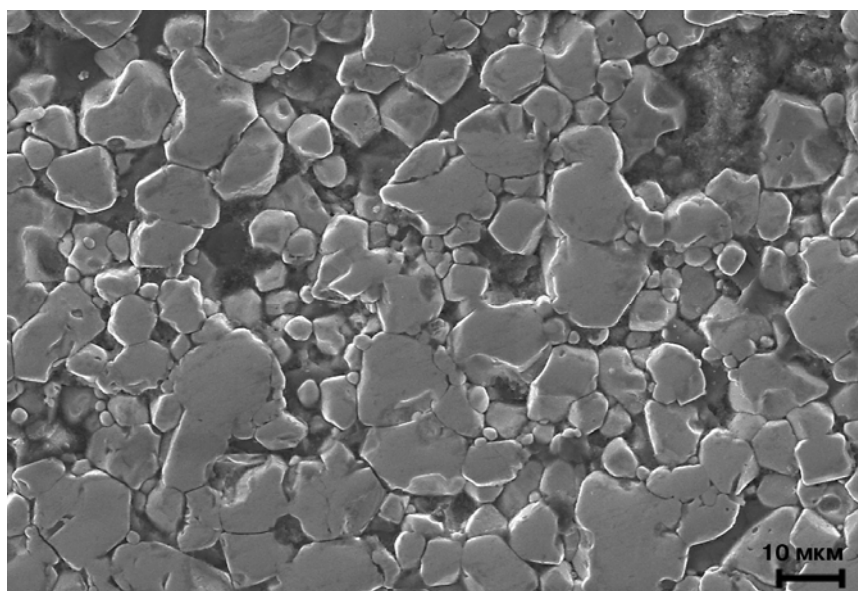


Рис. 157. Микроструктура керамики после 6 ч испытаний в низкотемпературном расплаве с КО 1.3 на глубине около 5 мм.

В то же время, переход к более высокотемпературному расплаву (обр. 10) приводит к практически полному исчезновению эффекта внутренней деградации (рис. 158), хотя общий уровень загрязнения расплава и алюминия неизбежно увеличивается из-за увеличения общей растворимости соединений олова в расплаве. Использование низкотемпературного калий-содержащего расплава (обр. 11) позволило со всей определенностью показать, что наблюдаемые изменения в деградационном поведении в первую очередь связаны с **изменением температуры расплава, а не его ионного состава**. Ионный состав расплава в ходе этого испытания формально отвечал КО 1.8¹, однако температура расплава была снижена до 850 °С благодаря добавкам фторида калия, в результате скорость межзеренной деградации керамики значительно возросла.

¹ При расчете КО учитывалось суммарное количество калия и натрия, присутствующих в расплаве.

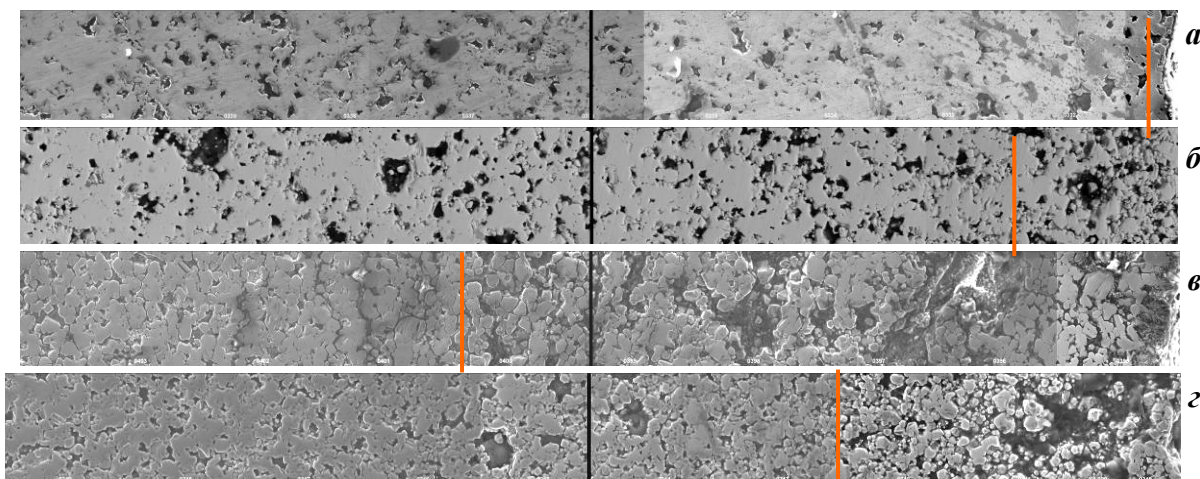


Рис. 158. Панорамные изображения микроструктуры керамического электрода после ресурсных испытаний в расплавах с КО 2.3 (а), 1.8 (б), 1.3 (в), а также в калийсодержащем расплаве с КО 1.8 (10%KF, 850°C) (г) в течение 12 (а, б, г) и 6 (в) ч. Край образца справа. Черная вертикальная линия отвечает расстоянию от края 0.5 мм. Красная линия отвечает приблизительно положению видимого фронта деградации материала.

Увеличение плотности тока (обр. 12–15) приводит к закономерному увеличению скорости внутренней деградации. Наиболее существенная деградация (почти 1 мм) наблюдается для образца, испытывавшегося при плотности тока 1.5 A/cm^2 .

Варьирование однородности (качества спекания) керамики (обр. 1, 5, 12, 16, 17) показало, что по мере уменьшения открытой пористости материала наблюдается закономерное снижение глубины внутренней деградации. Такое снижение вряд ли можно объяснить уменьшением проницаемости керамического материала для расплава: даже для керамики с открытой пористостью 2% глубина проникновения расплава составляет не менее 1.5 мм. Как уже указывалось выше, исключением является только высокоплотный образец 5 с открытой пористостью 0.2%, для которого в ходе краткосрочного электролиза деградация определялась исключительно глубиной проникновения расплава. Отсутствие прямой корреляции между глубиной пропитывания керамики расплавом и деградационными процессами в ней позволяет заключить, что определяющую роль в данном случае играет не пористость, а однородность керамического материала (его состава и свойств).

3.1.6. Формулировка гипотезы о причинах деградации керамики

Наличие межзеренной коррозии однозначно указывает на неоднородность керамического материала на микроуровне: свойства межзеренных границ и зерен диоксида олова значительно отличаются, что может приводить как просто к различной химической устойчивости этих зон к растворению в расплаве, так и к неравномерному распределению плотности тока, связанного с различной проводимостью, либо с различным перенапряжением кислородной реакции. Резкое увеличение скорости деградации анода при переходе к низкотемпературным расплавам указывает на определяющую роль в

деградационных процессах фактора электронного строения и проводимости. Как известно, исследованная керамика (как и большинство материалов на основе диоксида олова), представляет собой полупроводник n-типа. С ростом температуры количество носителей заряда в полупроводнике увеличивается, происходит его вырождение. Напротив, снижение температуры расплава приводит к усилению полупроводниковых свойств керамики, что, согласно полученным результатам, сопровождается резким увеличением скорости межзеренной коррозии. Значительный рост тафелевского наклона кислородной реакции и перенапряжения процесса на аноде также могут быть связаны с резким изменением числа носителей заряда в материале при снижении температуры. Снижение скоростей процессов внутренней деградации и вымывания меди с увеличением однородности керамики указывает на то, что перераспределение допирующих компонентов (катионов меди и сурьмы) происходящее на этапе спекания заготовки также оказывает значительное влияние на коррозию материала.

Таким образом, полученные электрохимические результаты однозначно свидетельствуют, что определяющую роль в деградации керамики на основе диоксида олова, допированного оксидами меди и сурьмы, играет микроструктура материала, его полупроводниковые свойства и особенности локальной проводимости межзеренных границ. Поэтому следующей ступенью к пониманию природы деградационных процессов в материале стало исследование особенностей объемной проводимости керамики и ее изменения при деградации.

3.1.7. Изменение объемной проводимости керамики после анодной поляризации

Керамику на основе диоксида олова, допированную различными элементами, в первую очередь кобальтом, рассматривают как потенциальный материал для изготовления варисторов, то есть элементов с нелинейным сопротивлением, зависящим от приложенного напряжения (см., например, [680–682]). Возникновение нелинейного сопротивления связано с формированием на границе зерен керамики двойного барьера Шоттки при сегрегации допирующих компонентов. В результате если приложенное к межзеренной границе напряжение больше высоты барьера, сквозь него начинает протекать ток, и происходит резкое снижение сопротивления материала. Как правило, для получения материалов с такими свойствами в состав керамики вводят: спекающую добавку, преимущественно сегрегирующуюся на межзеренных границах (обычно CoO); добавку, обеспечивающую высокую проводимость зерен диоксида олова (обычно Nb₂O₅, Ta₂O₅); в некоторых случаях — также небольшие добавки дополнительных компонентов, таких как Cr₂O₃, усиливающих нелинейный характер сопротивления при сегрегации [680–682]. Замена ниобия и тантала на сурьму, особенно при ее большом со-

держании в материале, приводит к ослаблению нелинейности сопротивления [676, 696], тем не менее, высота барьера Шоттки остается значительной и составляет обычно 0.25–0.35 эВ. Допирование диоксида олова оксидом меди вместо оксида кобальта в некоторых случаях приводит даже к усилению нелинейности сопротивления керамики [697, 698]. Существенные барьеры Шоттки на межзеренных границах наблюдаются и для керамики, допированной медью и сурьмой, при содержании последней менее 0.25 ат.% [675]. При высоком содержании сурьмы наблюдается хорошая проводимость материала без признаков нелинейности. Однако в условиях электролиза протекают процессы селективного вымывания компонентов, и строение межзеренных границ может существенно изменяться. В случае появления в области межзеренных контактов барьеров Шоттки и дополнительных скачков потенциала можно ожидать существенного увеличения локальной неоднородности распределения плотности тока в области границ между зернами, что может являться причиной развития внутренней деградации керамики при ее анодной поляризации.

Измерения вольтамперных характеристик керамики в поверхностном слое при комнатной температуре производилось на фрагментах анода толщиной 1–3 мм и размером около 15x15 мм в двухэлектродной конфигурации с параллельными медными прижимными контактами большой площади. Регистрация кривых выполнялась на Autolab PGSTAT30 в режиме линейной развертки напряжения со скоростью 1–50 В/с. Для улучшения электрического контакта на образец с обеих сторон наносился тонкий слой серебряного токопроводящего клея. Сравнительные измерения в присутствии и в отсутствие серебряного клея показали, что строение области контакта с токоподводами не вносит существенных изменений в нелинейный характер регистрируемых зависимостей.

Высокотемпературные измерения производились на аналогичных образцах керамики в кварцевой ячейке с платиновыми прижимными контактами площадью 0.2 см². В этом случае ток измерялся с помощью прецизионного резистора и цифрового мультиметра Keithly 199, а напряжение — с помощью цифрового мультиметра HP3478A. Ток в цепи задавался с помощью источника питания HP3610A. Оба способа регистрации ВАХ дают сходные результаты в случае измерений при комнатной температуре. При высоких температурах не исключено искажение экспериментальных кривых вследствие нестабильности контактов. Однако качественное согласие формы регистрируемых зависимостей при комнатной и повышенных температурах указывает на то, что вклад этого эффекта несущественен.

Измерения удельной электропроводности материала проводили на образцах керамики размером 20x15x1–3 мм по четырехэлектродной схеме. Использовалась само-

дельная установка с кварцевой ячейкой и платиновыми прижимными контактами. Расчет удельной проводимости материала выполнялся согласно [699].

Измерения проводимости при комнатной температуре для образцов керамики после ресурсных испытаний показали, что в результате электролиза происходит существенное уменьшение удельного сопротивления материала (как правило, на 2–3 порядка). Этот эффект наиболее выражен для поверхностных слоев анода (до 0,001–0,07 Ом/м)¹. В глубине керамического анода изменение проводимости несколько меньше (до 0,05–0,20 Ом/м). Найдено также значительное снижение энергии активации проводимости до 0,035–0,084 эВ — по сравнению с 0,53–1,18 эВ для исходного материала. Испытания в бестоковом режиме показали, что даже простой экспозиции фрагмента керамики в расплаве в течение 30 минут достаточно, чтобы произошло существенное снижение ее удельного сопротивления. Это явление позволяет объяснить плавное снижение напряжения на ячейке на начальном этапе ресурсных испытаний, которое наблюдалось в большинстве экспериментов (рис. 159). С другой стороны, само снижение сопротивления вряд ли можно объяснить изменением степени допирования диоксида олова при взаимодействии с расплавом (например, дополнительным допированием фтором), так как за столь короткое время расплав не успевает проникнуть на всю глубину анода.

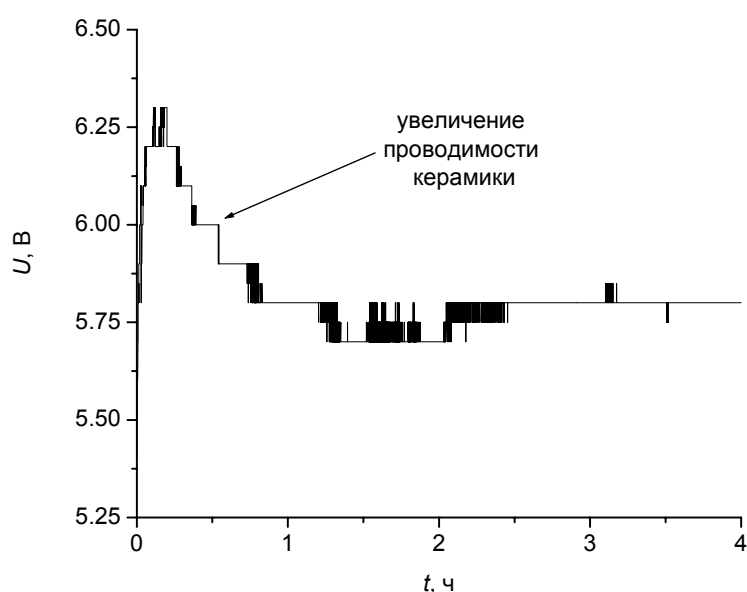


Рис. 159. Типичная зависимость напряжения на ячейке в ходе ресурсных испытаний керамического анода 97 мас.% SnO₂ + 1.5 мас.% CuO + 1.5 мас.% Sb₂O₃ (6.1 г/см³) в расплаве с KO 1.8, насыщенном по глинозему.

Исходная керамика 97 мас.% SnO₂ + 1.5 мас.% CuO + 1.5 мас.% Sb₂O₃, как и следовало ожидать [675], характеризуется при комнатной температуре линейной (омической) вольтамперной характеристикой (ВАХ) (рис. 160). В то же время, на ВАХ образ-

¹ Удельное сопротивление исходного материала при комнатной температуре составляет 3–17 Ом/м.

цов керамики, включающих продеградировавший слой, наблюдается не только ярко выраженная нелинейность, но и существенная асимметрия кривых (рис. 160). Для различных образцов степень асимметрии и нелинейности может изменяться в достаточно широких пределах, однако, обе особенности наблюдаются практически всегда. Удаление (сошлифовывание) слоя толщиной около 100 мкм с поверхности, контактировавшей с расплавом, толщиной приводит к полному исчезновению асимметрии на кривых, а признаки нелинейности ВАХ сохраняются. Слабовыраженные признаки нелинейности проводимости сохраняются и для центральной части анодов. Таким образом, изменения в строении материала, приводящие к появлению асимметрии ВАХ, затрагивают именно тонкий поверхностный продеградировавший слой.

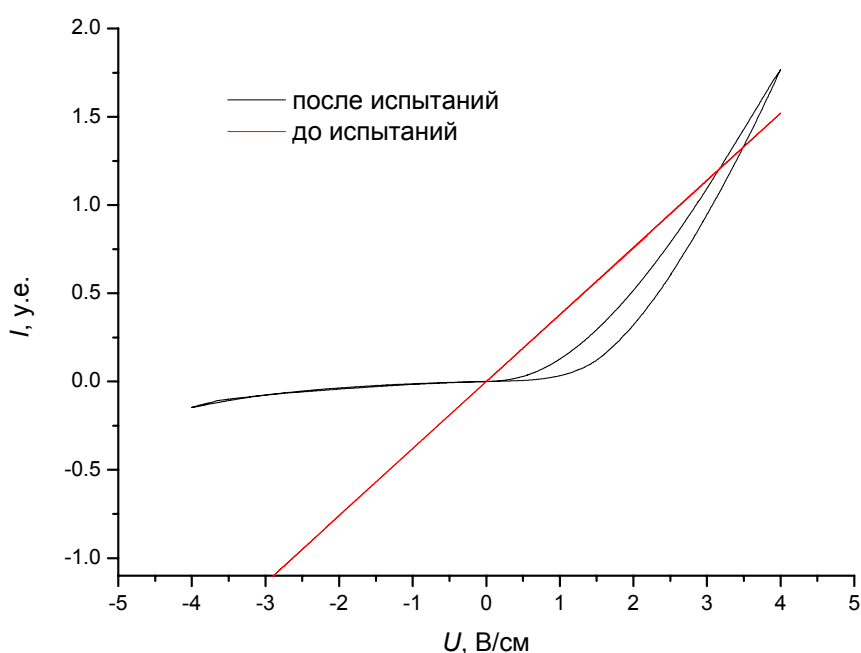


Рис. 160. Вольтамперная характеристика исходной керамики (6.1 г/см^3) и керамики после 6-часового электролиза в расплаве. Измерения в режиме циклирования напряжения

С учетом полупроводникового характера проводимости керамики, появление асимметрии на ВАХ эквивалентно формированию в продеградировавшем слое выпрямляющего гетероперехода (например, *np*-перехода). Полярность этого перехода такова, что при работе керамики в качестве анода формирующийся диод находится в запертом состоянии (отрицательные напряжения на рис. 160). В результате в поверхностном слое формируется дополнительный скачок потенциала, отвечающего напряжению пробоя этого гетероперехода. Оксид меди является полупроводником *p*-типа, однако трудно предположить, что для керамики, допированной 1.5 мас.% Cu_2O между зернами диоксида олова будет формироваться прослойка из фазы оксида меди. Тем не менее, предположения о том, что в результате сегрегации допанта на межзеренных границах может

происходить возникновение в этой области *np*-перехода, делались ранее на основании изучения сенсорных свойств материалов на основе SnO₂, допированных медью [700, 701]. Материалы на основе диоксида олова также, как правило, представляют собой полупроводники *n*-типа. Получение материалов на основе SnO₂ с *p*-типом проводимости представляет существенные трудности, хотя такие примеры известны [702–704]. Поэтому наиболее реалистичным является предположение, что в ходе электролиза в поверхностном слое анода формируется изотипный гетеропереход, образованный двумя полупроводниками *n*-типа со значительно различающимися концентрациями носителей заряда [705]. На это указывает и форма вольтамперной зависимости: с ростом обратного напряжения наблюдается плавный рост тока, менее быстрый, чем в случае поляризации в прямом направлении.

Измерения, выполненные при различных температурах (рис. 161), показали, что с ростом температуры диодность вольтамперной характеристики сначала значительно усиливается (до 400 °С), а затем снижается. Тем не менее, нелинейность ВАХ сохраняется даже при 700 °С. Отметим, что в использовавшейся симметричной измерительной схеме неомические контакты в области токоподводов могут в принципе приводить к некоторой нелинейности ВАХ, однако они не могут приводить к появлению асимметрии на кривых. На температурной зависимости электропроводности для свежеприготовленного образца наблюдается минимум при температурах около 400 °С, который может быть связан с изменением состава образца или его поверхности (окислительно-восстановительные превращения). Этот эффект в первом цикле вряд ли следует обсуждать в связи с формированием барьерного слоя при электролизе в расплаве, поскольку парциальное давление кислорода при измерениях значительно меньше. При дальнейшем термоциклировании температурная зависимость проводимости существенно не изменяется.

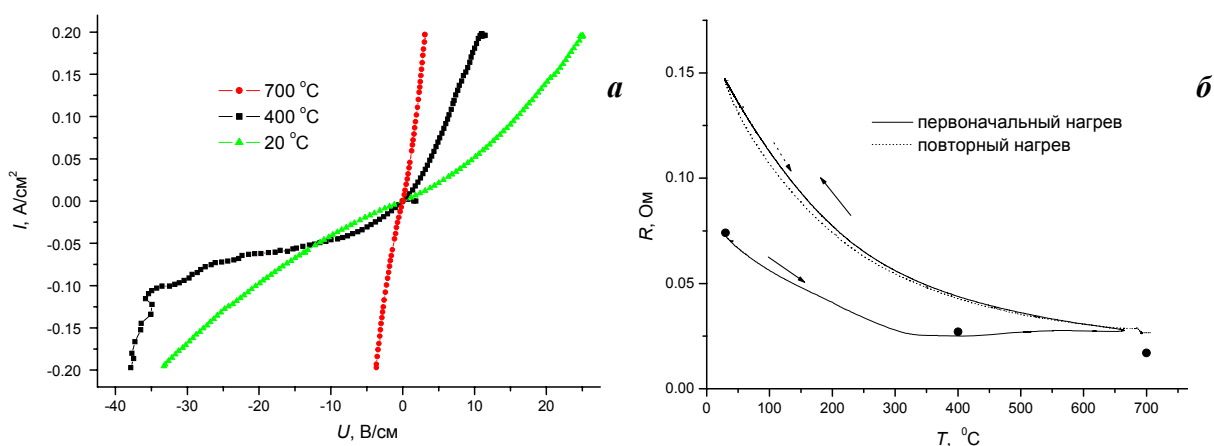


Рис. 161. Вольтамперные характеристики (измеренные в режиме фиксированного тока) внешнего слоя керамики (6.1 г/см³) после 100 часовых ресурсных испытаний при разных температурах (а) и температурная зависимость сопротивления керамики после испытаний (б). Точками указаны сопротивления, рассчитанные из ВАХ.

Выраженная нелинейность вольтамперных характеристик керамики, наблюдающаяся даже в отсутствии выраженной асимметрии, свидетельствует о формировании на межзеренных границах барьеров Шоттки. Транспорт заряда в этих условиях определяется [593], как правило, либо надбарьерной термоэмиссией электронов (механизм Шоттки), либо термическим возбуждением электрона проводимости с примесного уровня, под действием электрического поля (механизм Френкеля-Пула). Для механизма Шоттки ток в системе определяется выражением:

$$I = AT^2 \exp\left(\frac{-q\phi_b}{kT}\right) \exp(\beta\sqrt{E_m}) \quad (64)$$

где $A = \frac{4\pi em_i k^2}{h^3}$ — постоянная Ричардсона, q — заряд носителя тока, ϕ_b — высота потенциального барьера при нулевом напряжении, $\beta = \frac{e}{kT} \cdot \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0}}$, $E_m = \frac{U}{d}$ — напряженность электрического поля, d — толщина барьера. То есть в этом случае $I \sim \exp(E_m^{1/2})$. Нужно отметить, что в случае большей концентрации носителей в полупроводнике, когда не происходит полного обеднения в области барьера, выражение для E_m записывается значительно сложнее и в этих условиях $I \sim \exp(E_m^{1/4})$.

Для механизма Френкеля-Пула ток в системе определяется выражением:

$$I = \sigma_0 E_m \exp\left(\frac{-E_t}{kT}\right) \exp(2\beta\sqrt{E_m}) \quad (65)$$

где E_t — энергия примесного уровня, σ_0 — проводимость материала при нулевом поле. Таким образом, в этом случае зависимость тока в полупроводнике от приложенного электрического поля: $I/E_m \sim \exp(E_m^{1/2})$.

Кроме того, для неоднородных полупроводниковых систем, к которым относится и исследуемая керамика, распределение примесей в материале носит статистический характер, что приводит к значительным флуктуациям потенциала. В этом случае, независимо от способа преодоления барьера, становится применима перколяционная модель Шкловского [706], для которой зависимость тока в полупроводнике от приложенного электрического поля:

$$I = \sigma_0 E_m \exp\left(\frac{\beta_s \sqrt{E_m}}{kT}\right) \quad (66)$$

где $\beta_s = \sqrt{0.25eaV_0}$, V_0 — амплитуда случайных колебаний потенциального рельефа, a — характерный масштаб (период) колебаний, который для керамических материалов

может быть соотнесен с размером зерна керамики. Величина характерного масштаба может быть оценена из диапазона омичности ВАХ (из напряженности поля, при которой появляются отклонения от линейной зависимости, E_R): $a = \frac{kT}{eE_R}$. Очевидно, что в эксперименте в случае реализации данной модели, зависимость тока $I/E_m \sim \exp(E_m^{1/2})$ идентична полученной в модели Френкеля-Пула. Различия между этими моделями заключаются в физическом смысле коэффициентов, входящих в полное уравнение для тока.

Анализ вольтамперных характеристик (как при наличии выраженной асимметрии, так и при ее отсутствии), показал, что экспериментальные зависимости и при комнатной и при повышенной температурах могут быть описаны моделями Френкеля-Пула или Шкловского (рис. 162, 163). Следует отметить, что именно моделью Френкеля-Пула описывается поведение большинства варисторных керамик на основе диоксида олова [680–682]. Однозначный выбор между моделями Шкловского и Френкеля-Пула невозможен, так как обе они приводят к корректным и самосогласованным величинам параметров.

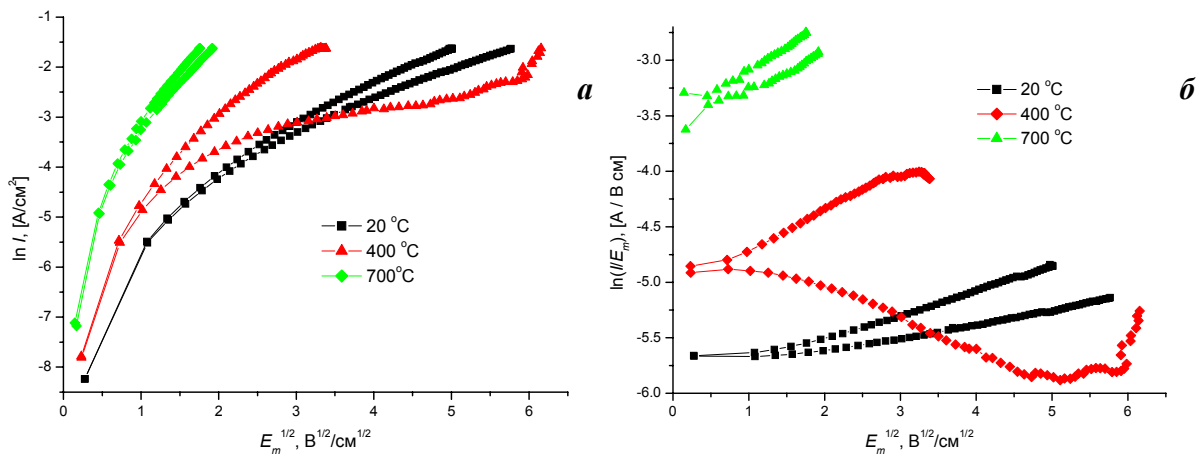


Рис. 162. Вольтамперные характеристики внешнего слоя керамики (6.1 г/см³) после 100 часовых ресурсных испытаний в координатах уравнения Шоттки (а) и Френкеля-Пула или Шкловского (б).

Таким образом, анализ объемной проводимости материала анодов подтвердил, что при деградации керамики 97 мас.% SnO₂ + 1.5 мас.% CuO + 1.5 мас.% Sb₂O₃ при электролизе в криолит-глиноземном расплаве в области межзеренных границ происходит формирование барьеров, препятствующих протеканию электрического тока. Конечно, при высоких температурах падение напряжения на них невелико, однако даже незначительный перепад потенциала в несколько десятков милливольт может приводить к существенному изменению скорости электрохимического процесса. С ростом температуры можно предположить размывание барьеров на межзеренных границах из-

за увеличения фактора kT и роста числа носителей заряда в материале, что и приводит к столь существенному различию в скоростях деградации керамики при различных температурах.

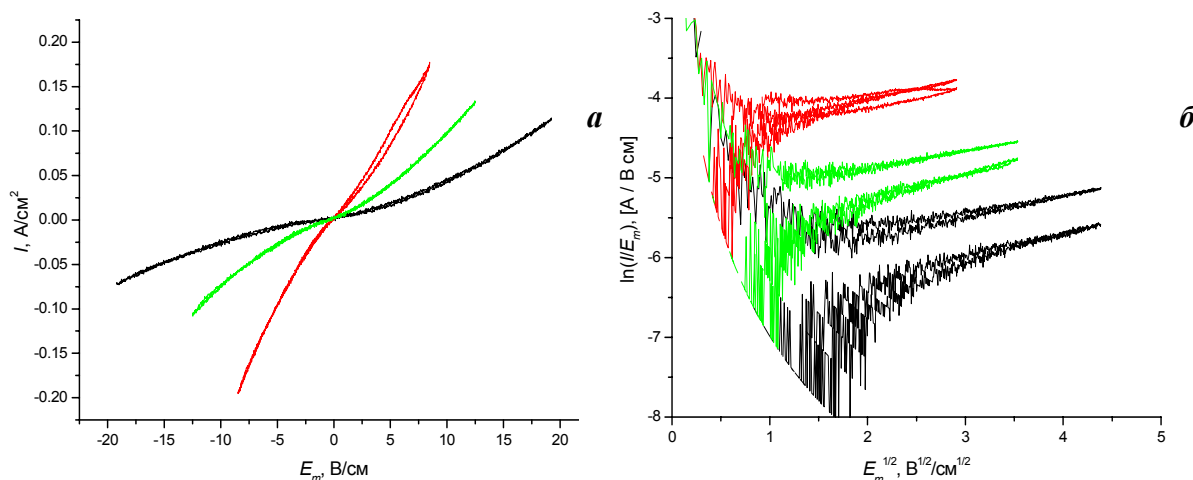


Рис. 163. Вольтамперные характеристики образцов керамики (6.1 г/см^3) после 100 часовых ресурсных испытаний в стандартных координатах (а) и в координатах уравнения Френкеля-Пула или Шкловского (б). Измерение ВАХ — в режиме циклирования.

3.1.8. Туннельно-спектроскопическое исследование локальной проводимости

Метод сканирующей электронной микроскопии и локального микроанализа не позволил обнаружить какую-либо неоднородность материала на микроуровне, которая могла бы являться причиной столь неоднородной деградации керамики. Однако разработанная нами методика квазитопографического туннельно-спектроскопического картирования локальной проводимости позволила однозначно визуализировать области с различными свойствами в объеме керамики. На рис. 164 представлены полученные одновременно: топографическое изображение поверхности, карты величины $|dI/dU|$ и сдвига фаз между током и напряжением. Топографическое изображение не может дать какой-либо информации о состоянии рабочей поверхности анода, так как образец перед измерениями был отполирован. Наблюдаемый незначительный перепад высот на изображении не отвечает реальному топографическому рельефу, а связан с различием в локальной проводимости материала, что подтверждается результатами квазитопографического картирования. Из рис. 164б хорошо видно, что на поверхности присутствуют замкнутые области с высокой проводимостью (dI/dU велика, светлые области на рис. 164б), разделенные прослойкой из значительно менее проводящего материала (темные области). Толщина переходных областей составляет 200–500 нм. Более контрастная фазовая карта (рис. 164в) является инвертированным отображением карты $|dI/dU|$ (увеличение dI/dU отвечает уменьшению вклада емкостной составляющей импеданса и, следовательно, уменьшению сдвига фаз между током и напряжением). Классические локальные вольтамперные спектры, измеренные в точках поверхности, отве-

чающих зернам и межзеренным областям (рис. 165), подтверждают сделанные выводы. В темных (рис 164в) хорошо проводящих областях регистрируются асимметричные спектры, демонстрирующие высокую проводимость при отрицательных туннельных напряжениях и очень низкую проводимость при положительных. Такое поведение типично для полупроводников *n*-типа (туннельный зазор представляет собой MIS диод, возможно только туннелирование электронов с образца на иглу). В области межзеренных границ регистрируются спектры, свидетельствующие о значительно более низкой проводимости при отрицательных туннельных напряжениях и практически симметричные (кривые 4 и 5 на рис. 165). Измерения вблизи поверхности образца (в области вымывания спекающей добавки) (рис. 166) показывают, что в области пор (белые участки на фазовой карте) различия в проводимости различных участков шлифа еще более усиливаются (рис. 167). В некоторых точках регистрируются ВАХ *p*-типа, то есть проводимость на этих участках выше при положительных туннельных напряжениях. К появлению локальной проводимости *p*-типа приводит также и окислительный отжиг шлифа керамики на воздухе при 700 °С (рис. 168).

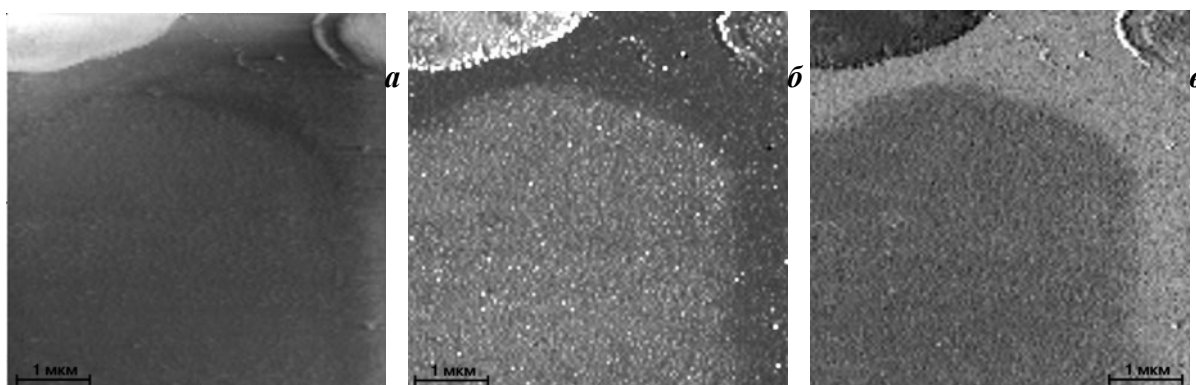


Рис. 164. Результаты сканирования в дифференциальном режиме центральной части образца керамики (6.1 г/см^3) после 100-часовых ресурсных испытаний. а — топография поверхности, б — величина $|dI/dU|$, в — сдвиг фаз между током и напряжением.

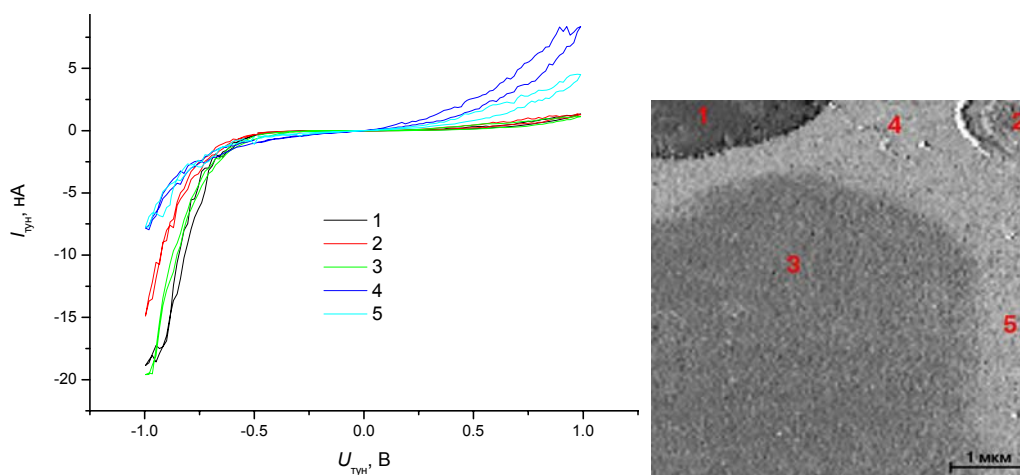


Рис. 165. Локальные туннельные вольтамперные зависимости, измеренные в различных точках, отвечающих зернам и межзеренным областям на поверхности образца керамики (рис. 164).

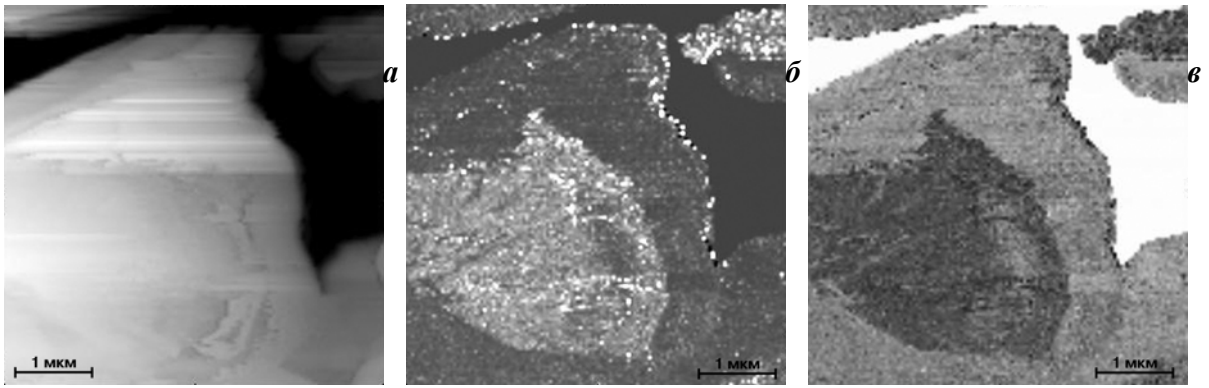


Рис. 166. Результаты сканирования в дифференциальном режиме продеградировавшего участка керамики (6.1 г/см^3) после 100-часовых ресурсных испытаний. а — топография поверхности, б — величина $|dI/dU|$, в — сдвиг фаз между током и напряжением.

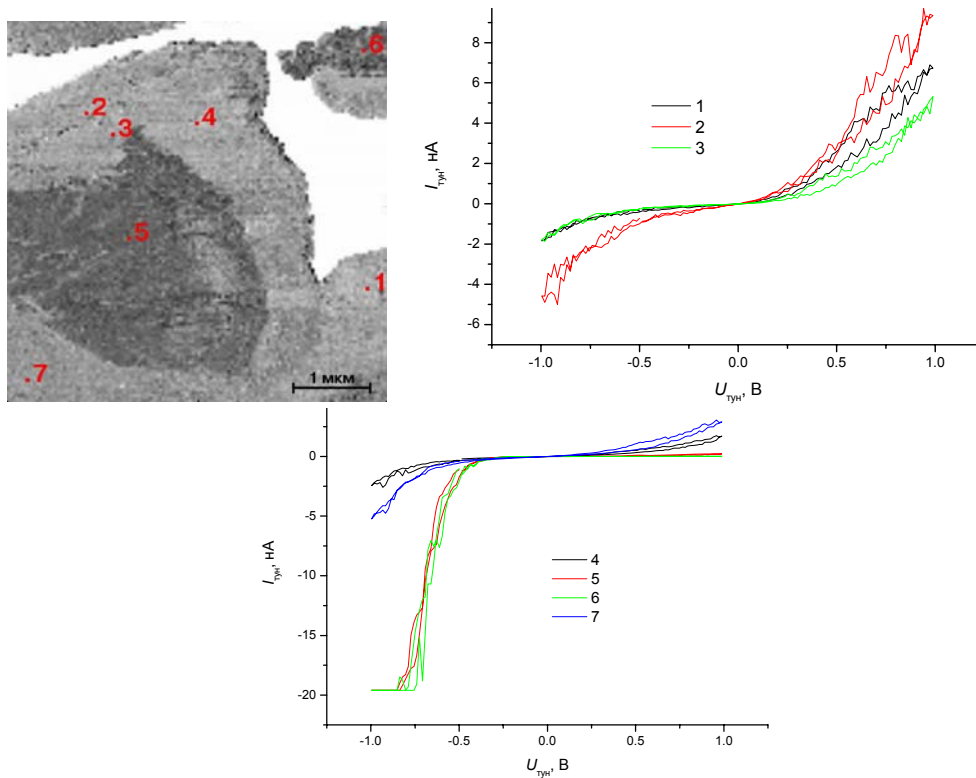


Рис. 167. Локальные туннельные вольт-амперные зависимости, измеренные в различных точках, отвечающих зернам и межзерненным границам в области умеренной деградации образца керамики (6.1 г/см^3) после 100-часовых ресурсных испытаний.

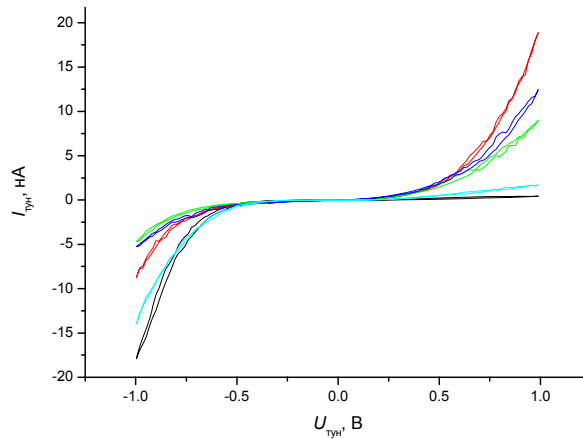


Рис. 168. Локальные туннельные вольт-амперные зависимости, измеренные в различных точках, отвечающих зернам и межзерненным границам на поверхности образца исходной керамики (6.1 г/см^3) после термообработки при $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

К сожалению, использовавшееся туннельно-микроскопическое оборудование обеспечивает сканирование поля размером не более 5.3x5.3 мкм, что существенно меньше размера зерен исследовавшейся керамики. Это не позволяет визуализировать на одном кадре несколько прилегающих друг к другу зерен с высокой проводимостью. Тем не менее, взаимное расположение хорошо- и плохопроводящих областей на рис. 164 и 166 не оставляет сомнения в том, что области с *n*-типом проводимости представляют собой зерна диоксида олова. Неожиданным является большая толщина переходных плохопроводящих областей, разделяющих зерна, поэтому эти области не могут быть отнесены к межзеренным границам. Их толщина обычно значительно меньше. Исследование керамики с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (А.М.Абакумов, университет Антверпена, Бельгия) показало, что толщина межзеренных границ для данного материала не превышает 6–10 нм и в этой области наблюдается выраженная сегрегация меди (рис. 169)

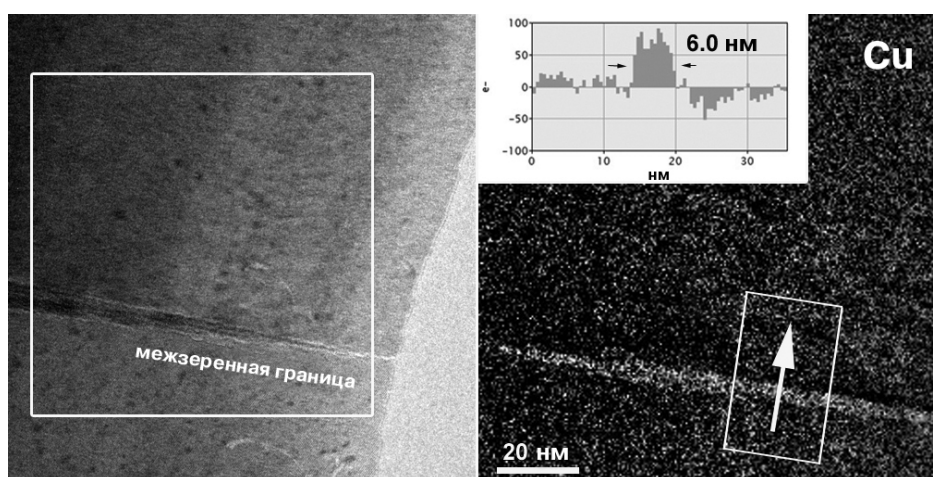


Рис. 169. ТЕМ изображение межзеренной границы керамики и карта распределения меди вдоль поверхности. Профиль интенсивности (на врезке) позволяет оценить толщину межзеренной границы около 6 нм.

Допирование диоксида олова оксидом меди делает возможным жидкофазное спекание [679], при этом в присутствии оксидов сурьмы можно ожидать образования твердого раствора $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_{x/3}\text{Sb}_{2x/3}\text{O}_2$ (устойчив до ~ 1200 °С при $x=0.25$) [695]. Несмотря на то, что спекание образцов керамики производилось при 1280-1300 °С, нельзя исключить, что при контакте жидкой фазы с зернами диоксида олова происходит их частичное допирование медью на значительную глубину, в результате чего между зернами образуется фаза близкая по составу к твердому раствору $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_{x/3}\text{Sb}_{2x/3}\text{O}_2$ с очень низким значением x . Очевидно, что проводимость такой фазы должна быть значительно ниже, чем проводимость рутила SnO_2 , допированного сурьмой. Действительно, согласно [707] удельное сопротивление при комнатной температуре фазы $\text{Sn}_{0.5}\text{Cu}_{0.167}\text{Sb}_{0.333}\text{O}_2$ составляет около 2000 Ом/м (и ~ 0.7 Ом/м при 850 °С). Для диоксида олова, допирован-

ного 0.004-0.4 мас.% Sb эта величина составляет 0.01-0.0001 Ом/м при 900 °С и слабо меняется с температурой [677]. При комнатной температуре удельное сопротивление SnO₂ допированного 0.4 мас. % Sb₂O₃ составляет всего 0,03 Ом/м [708].

По данным рентгенофазового анализа в керамике обнаруживается только фаза диоксида олова, что, однако, не исключает возможности незначительного ее допирования, не приводящего к существенному изменению параметра элементарной ячейки. Таким образом, различия в проводимости зерен и межзеренных участков в керамике определяется в первую очередь локальным различием в степени допирования диоксида олова медью, а стабилизация последней в решетке обеспечивается присутствием избытка сурьмы. На рис. 170 представлено схематическое изображение структуры керамики, отвечающее высказанной выше гипотезе.

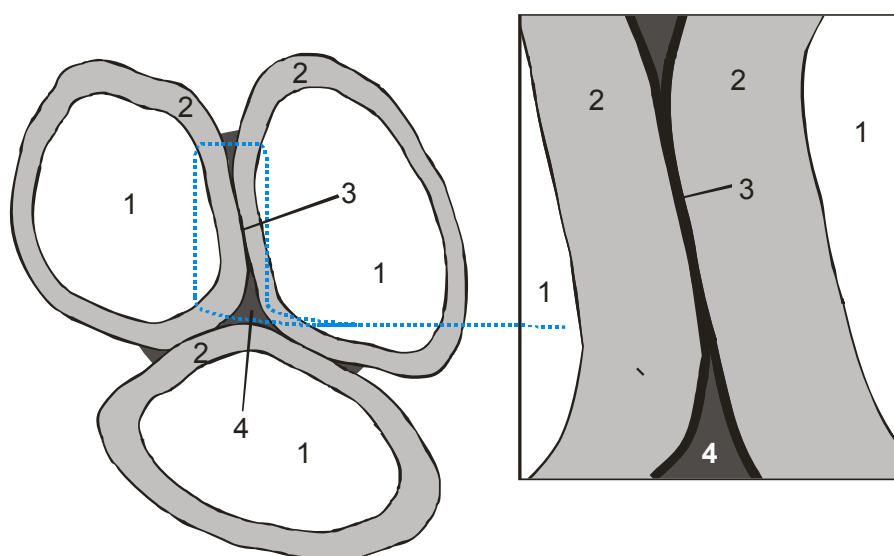


Рис. 170. Схематическое представление строения исследуемой керамики: 1 — зерна с *n*-типом проводимости, диоксида олова, допированный сурьмой; 2- слой с низкой проводимостью диоксида олова допированного как сурьмой, так и медью; 3 — межзеренная граница; 4 — тройной контакт, включения Cu₄SbO_{4,5} и CuO.

На основании данных электронной микроскопии ранее был сделан вывод о том, что вводимая добавка оксида меди формирует при спекании исключительно включения в форме оксидов и Cu₄SbO_{4,5}. Представленная выше гипотеза строения керамики подразумевает, что, по крайней мере, небольшая часть меди встраивается в решетку диоксида олова. Для проверки этой гипотезы фрагмент керамического анода был подвергнут длительному кипячению в разбавленной азотной кислоте для удаления включений соединений меди в приповерхностном слое. Окрашивание раствора и изменения цвета керамики на бледно-серый подтвердило удаление включений на глубину в 1–2 мм. Тем не менее, результаты локального микроанализа подтвердили наличие в этом слое очень небольшого количества меди (не более 5% от ее первоначального количества). Если в

объеме фронта вымывания меди, который формируется в ходе анодной поляризации керамики в расплаве, присутствие меди в пределах чувствительности этого метода не обнаруживается, после удаления меди кипячением в азотной кислоте она идентифицируется однозначно (на спектре присутствует четкий пик меди). После проведения электрохимических испытаний такой керамики в тонком приповерхностном слое было обнаружено более полное вымывание меди (ее присутствие не идентифицировалось использованным методом), а на поперечном срезе керамики просматривалось два четких фронта вымывания (более протяженный, сформировавшийся после обработки в кислоте, и узкий, — после электролиза) (рис. 171). Эти факты не противоречат предположению о том, что некоторое количество меди находится в керамическом материале в прочносвязанном состоянии, а не в форме включений.

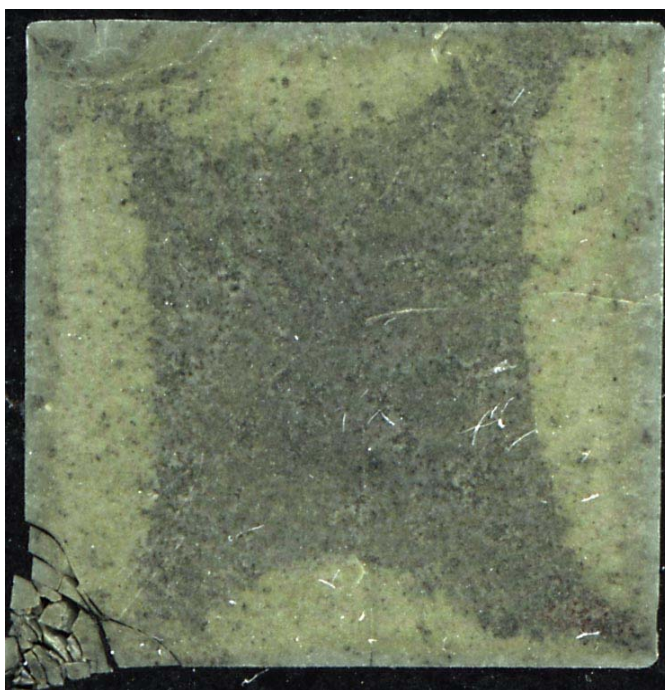


Рис. 171. Внешний вид шлифа керамики после обработки кислотой и последующих ресурсных электрохимических испытаний.

Высокоплотная керамика (6.8 г/см^3), демонстрирующая меньшую скорость внутренней деградации в ходе кратковременных деградационных тестов, является не только менее пористой, но и значительно более однородной (рис. 172, 173). В данном материале отсутствуют участки с сильно отличающейся проводимостью. В составе материала не удастся обнаружить участков с высокой проводимостью n -типа. Именно поэтому для него не удастся наблюдать выраженной асимметрии ВАХ (формирования гетероперехода). Тем не менее, нелинейный характер ВАХ и незначительные различия в проводимости на разных участках материала при положительных туннельных напряжениях сохраняются. И поэтому скорость межзеренной деградации для этого материала лишь

незначительно снижается. Сравнение ВАХ, полученных для средне- и высокоплотной керамики (рис. 165 и 173) показывает, что проводимость однородной керамики занимает промежуточное положение между проводимостью зерна и плохопроводящего межзеренного слоя для пористого материала. Таким образом, можно заключить, что на этапе спекания высокоплотной керамики происходит более равномерное распределение меди в зерне SnO_2 , а ее общее содержание в нем, вероятно, несколько меньше, по сравнению с составом плохопроводящей фазы обычной керамики.

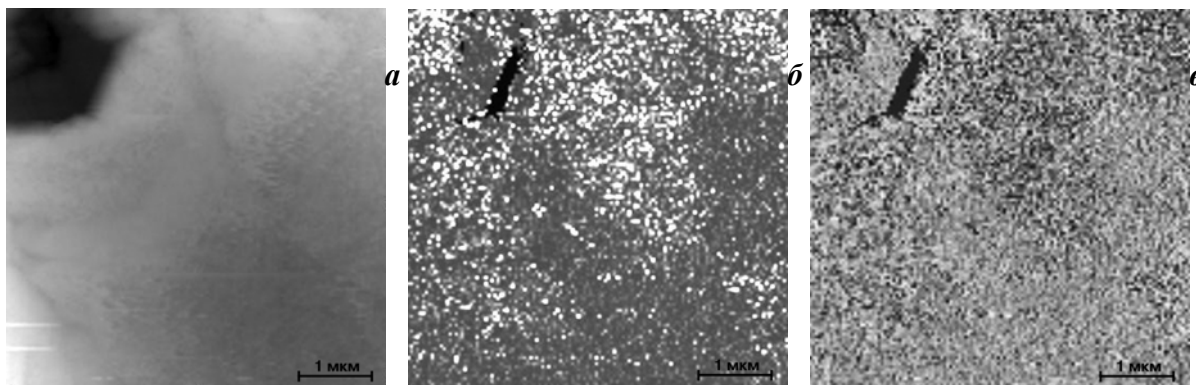


Рис. 172. Результаты сканирования в дифференциальном режиме высокоплотной керамики (6.8 г/см^3). а — топография поверхности, б — величина $|dI/dU|$, в — сдвиг фаз между током и напряжением.

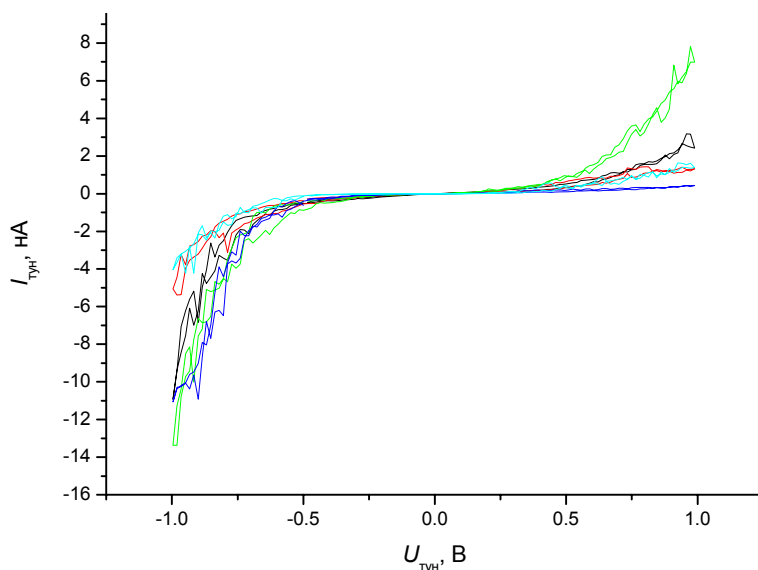


Рис. 173. Локальные туннельные вольтамперные зависимости, измеренные в различных точках на поверхности образца высокоплотной керамики.

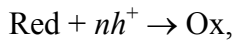
Различия в концентрации и типе носителей заряда должны неизбежно привести к формированию на границе между хорошо и плохо проводящими фазами барьера Шоттки, препятствующего протеканию электрического тока. Это подтверждается и результатами анализа нелинейного характера проводимости керамики, представленными выше. Для исходной керамики перенос тока в этом случае возможен только через связную сетку плохо проводящей фазы, находящейся между зернами (свойства этой фазы при-

близительно одинаковы в различных точках — барьеры Шоттки в ней отсутствуют). Поэтому для исходной керамики наблюдается омическая зависимость тока от напряжения. Это указывает, в частности, на то, что на межзеренных границах (область 3 рис. 170) существенных барьеров не формируется. После экспозиции в расплаве, на границе между областями 1 и 2 на рис. 170 происходит снижение высоты барьера Шоттки между зернами SnO_2 и плохо проводящей фазой (например, за счет незначительного изменения кислородной стехиометрии, окисления или восстановления допантов и т.п.), что делает возможным перенос заряда сквозь хорошо проводящие зерна и приводит к появлению нелинейности на вольтамперных кривых на фоне снижения общего удельного сопротивления керамики. Действительно, как уже упоминалось выше, при экспозиции в расплаве среднеплотной керамики, происходит снижение ее удельного сопротивления (при комнатной температуре) от ~ 20 Ом/м до ~ 0.01 Ом/м. Последнее значение типично для керамик, допированных только оксидом сурьмы ($0,03$ Ом/м для $\text{SnO}_2 + 0.4$ мас. % Sb_2O_3) [708]. В то же время, первое значение гораздо ближе к проводимости твердого раствора $\text{Sn}_{0.5}\text{Cu}_{0.167}\text{Sb}_{0.333}\text{O}_2$ (2000 Ом/м) [707]. Наблюдаемая лучшая проводимость исходной керамики однозначно связана с меньшей степенью замещения для фазы твердого раствора, находящегося между зернами. Одним из вероятных механизмов этого процесса являются редокс-превращения с участием сурьмы. Выше уже упоминалось, что при допировании SnO_2 сурьмой, в решетке рутила одновременно сосуществуют Sb(III) и Sb(V) [675–677]. Частичное восстановление сурьмы в решетке будет неизбежно приводить к снижению концентрации донорной и увеличению концентрации акцепторной примеси, а, следовательно, к уменьшению концентрации электронов в полупроводнике. В этом случае полупроводниковые свойства областей 1 и 2 на рис. 170 будут сближаться, и высота барьера между ними будет уменьшаться.

С другой стороны, в приповерхностных слоях керамики в окислительных условиях (выделение кислорода при анодной поляризации) происходит усиление различий между фазами (например, за счет окисления сурьмы и увеличения концентрации электронов в зоне 1 рис 170), а межзеренные области приобретают близкий к *p*-тип проводимости, что приводит к появлению асимметрии на вольтамперных кривых (формируется гетеропереход). Высокая чувствительность сопротивления материалов на основе диоксида олова к изменению атмосферы с восстановительной на окислительную и наоборот общеизвестна и лежит в основе сенсорных применений таких керамик (см., например, [709]).

Общеизвестно, что при протекании анодного электрохимического процесса на полупроводниковом электроде с *n*-типом проводимости (и катодного процесса на элект-

тродне с p -типом проводимости), как правило, наблюдается предельный ток, связанный с тем, что скорость процесса ограничивается концентрацией неосновных носителей заряда (дырок для полупроводника n -типа) [710]. Для полупроводника n -типа в ходе катодного процесса происходит перенос электрона находящегося в зоне проводимости полупроводника на редокс-центр (молекулу) находящийся в растворе и в этом процессе принимают участие основные носители заряда (электроны), поэтому, как правило, в этой области потенциалов регистрируется экспоненциальный рост тока. С другой стороны, при протекании анодного процесса перенос электрона с редокс-центра в растворе происходит с участием валентной зоны полупроводника и становится возможным только при наличии на ней вакантных мест (дырок) (рис. 174). То есть в этом случае, редокс-реакция может быть записана в форме [711]



где h^+ символизирует дырку (вакантное состояние в валентной зоне). В связи с тем, что для полупроводников n -типа концентрация неосновных носителей заряда ничтожна, на вольтамперограмме в этой области потенциалов наблюдается предельный ток, связанный с низкой концентрацией дырок. С ростом анодного потенциала, толщина потенциального барьера, препятствующего переносу электрона на вакантные состояния зоны проводимости уменьшается, и при высоких потенциалах становится возможен туннельный перенос в зону проводимости и наблюдается резкий рост анодного тока [710, 712].

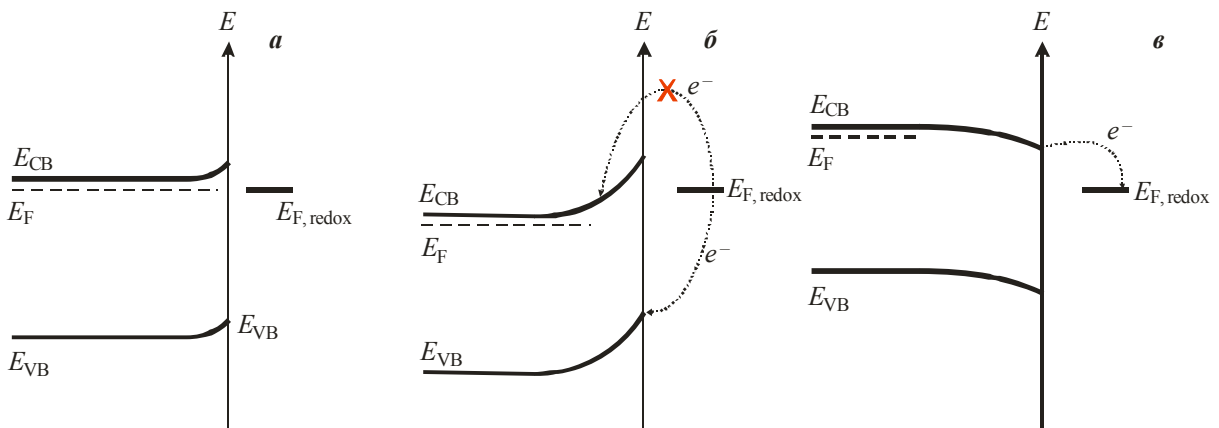


Рис. 174. Зонная структура полупроводника n -типа при контакте с раствором в равновесии (а), в условиях протекания анодной (б) и катодной (в) реакции [710]. E_{CB} , E_{VB} — зона проводимости и валентная зона полупроводника, соответственно. E_F — уровень Ферми полупроводника, $E_{F,redox}$ — эффективный уровень Ферми редокс-частицы в растворе.

Для неоднородного полупроводникового материала (рис. 170) скорость электродного процесса на поверхности зерен керамики с n -проводимостью мала (низкая концентрация вторичных носителей заряда: дырок), и значительно выше перенапряжение. Следовательно, в области выхода на поверхность плохо проводящей фазы истинная

плотность тока значительно выше, что и является причиной ее ускоренной деградации (проявляется межзеренная коррозия). Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать однозначный вывод о том, что деградационное поведение керамики на основе диоксида олова в ходе анодной поляризации в криолит-глиноземном расплаве определяется полупроводниковыми свойствами материала и неоднородностью проводимости на микроуровне.

Как уже неоднократно подчеркивалось ранее, прямое сопоставление вольтамперных зависимостей, полученных на различных материалах, должно производиться с большой осторожностью. Значительно более информативно сопоставление кривых нормированной дифференциальной проводимости $(dI/dU)/(I/U)$, так как эта величина в меньшей степени зависит от особенностей строения туннельного зазора и отражает преимущественно электронное строение и особенности проводимости исследуемого материала. Конечно в случае полупроводниковой керамики, данная величина не может анализироваться в терминах локальной плотности электронных состояний материала (DOS). В первую очередь, она характеризует особенности проводимости керамики, определяющей туннельный перенос в MIS структуре. На рис. 175а представлены зависимости нормированной проводимости от туннельного напряжения для различных образцов керамики $\text{SnO}_2+1.5\%\text{CuO}+1.5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$. Хорошо видно, что наибольшие различия наблюдаются при отрицательных туннельных напряжениях (туннелирование с образца на зонд). Из анализа кривых нормированной дифференциальной проводимости значительно более четко (по сравнению с классическими ВАХ) видно, что свойства высокоплотной керамики занимают промежуточное положение между свойствами хорошо и плохо проводящих участков для менее однородного материала. Этот факт подтверждает более равномерное распределение допантов в случае высокоплотного материала. Функционированию керамики в роли анода отвечает положительное туннельное напряжение в использовавшейся конфигурации измерения туннельных спектров (туннелирование с зонда микроскопа на образец). В этой интервале напряжений существенных различий между кривыми для различных материалов не наблюдается, в том числе и при варьировании количества сурьмы в керамике (рис. 175б). Можно отметить лишь незначительное увеличение области с низкой проводимостью при малых отрицательных напряжениях, предшествующей резкому росту сигнала, при увеличении концентрации сурьмы. Вероятно, эта задержка отвечает существованию небольшой запрещенной зоны между уровнем Ферми и валентной зоной в полупроводнике. Увеличение содержания донорной примеси приводит к смещению уровня Ферми к зоне проводимости и тем самым к росту ширины этой запрещенной зоны.

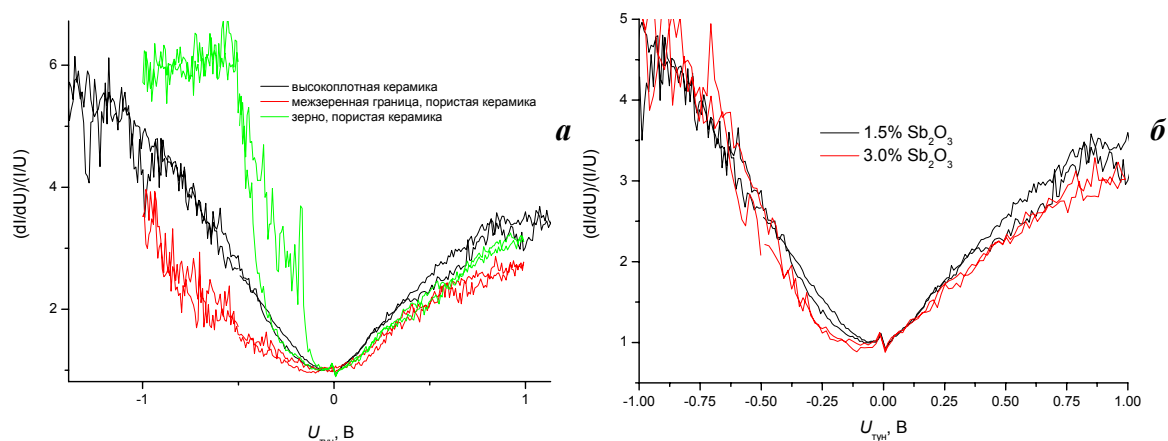


Рис. 175. Зависимости нормированной проводимости от напряжения в туннельном зазоре, полученные на однородной и неоднородной керамики $\text{SnO}_2+1.5\%\text{CuO}+1.5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ (а) и на керамике с различным содержанием оксида сурьмы (б).

3.1.9. Роль меди в процессах деградации керамического анода

Как уже упоминалось ранее, в ходе ресурсных испытаний оловосодержащей керамики в низкотемпературном расплаве ($\text{KO}=1.3$, 750°C) наблюдается катастрофическая деградация. В то же время, на начальном этапе электролиза анод демонстрирует высокую стабильность (рис. 176а) и очень низкую концентрацию олова в расплаве (не более 10 ppm). Однако через некоторое время (2–3 часа для обычной и 6–8 часов для высокоплотной однородной керамики) происходит резкий рост напряжения на ячейке, сопровождающийся началом быстрого разрушения керамики, и концентрация олова в расплаве увеличивается до 100–500 ppm. На поляризационных кривых (рис. 177а) измеренных в двухэлектродной конфигурации в ходе ресурсных испытаний после начала катастрофической коррозии наблюдается четкий перегиб, отвечающий появлению предельного тока ($0.2\text{--}0.3\text{A}/\text{cm}^2$).

Были проведены лабораторные испытания фрагмента керамики, в ходе которых проводилась кратковременная гальваностатическая поляризация электрода ($0.45\text{ A}/\text{cm}^2$), и затем измерялась серия циклических вольтамперограмм. Форма суммарной по всем этапам зависимости напряжения на ячейке от времени (рис. 176б) близка к кривой, полученной в ходе ресурсных испытаний (рис. 176а). Переход к катастрофической коррозии наблюдается, однако, при меньших временах, вероятно из-за небольшого размера электрода. На циклических вольтамперограммах (рис. 177б) хорошо видно, что в ходе деградации наблюдается постепенное уменьшение наклона анодной ветви кривой (отвечающей процессу выделения кислорода). Это явление может быть связано как с изменением кинетики процесса выделения кислорода (увеличение перенапряжения), так и с изменением омического скачка потенциалов. После 3 часов поляризации на кривых появляется четкий предельный ток, составляющий, как и в ходе ресурсных испытаний,

0.2–0.3 A/cm². Следует отметить, что при циклировании электрода с заходом в область катодных токов происходит обратное изменение свойств материала анода, и предельный ток исчезает. Однако при последующей анодной гальваностатической поляризации высокое напряжение на электроде снова быстро устанавливается.

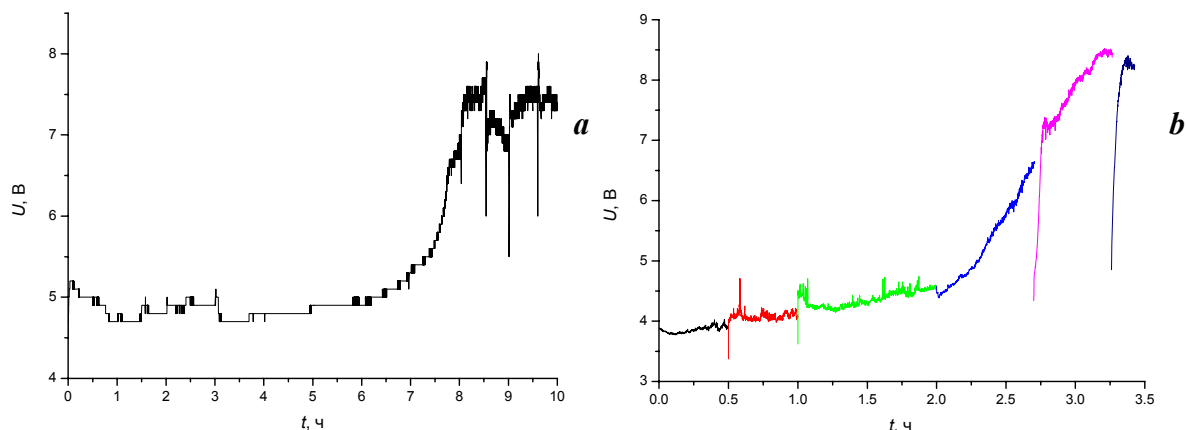


Рис. 176. Зависимость напряжения на ячейке от времени в ходе ресурсных (а) и лабораторных (б) испытаний высокоплотной керамики SnO₂+1.5%CuO+1.5%Sb₂O₃ (6.8 г/см³) в расплаве с КО=1.3. Плотность тока 0.45 А/см². Последовательные ступени поляризации показаны разным цветом.

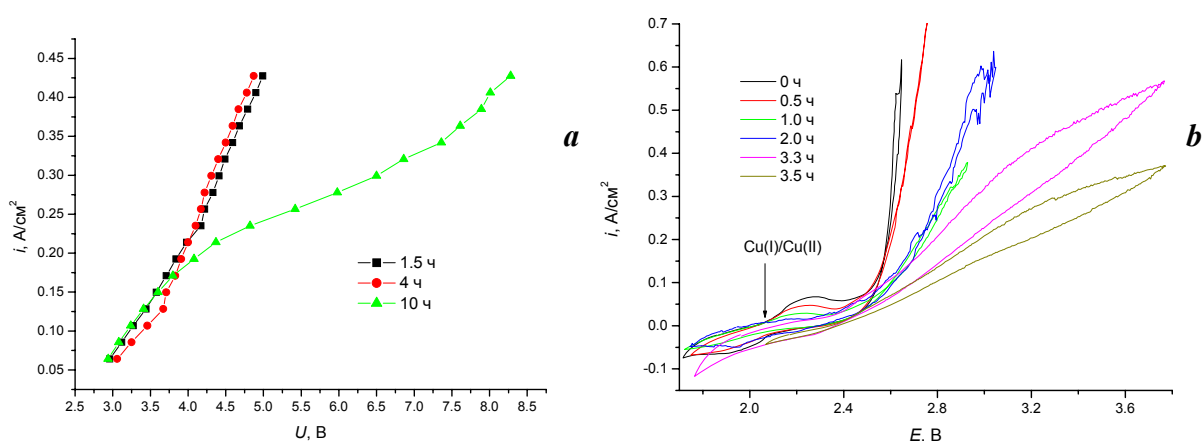


Рис. 177. Поляризационные кривые (а), зарегистрированные в двухэлектродной конфигурации в ходе ресурсных испытаний (рис. 176а), и циклические вольтамперограммы (б), зарегистрированные в ходе лабораторных испытаний (рис. 176б). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Частичная IR компенсация 1 Ом.

Как и в среднетемпературном расплаве, на циклических вольтамперограммах свежепогруженного электрода (рис. 177б, черная кривая) при потенциале около 2.1 В наблюдается четкий окислительно-восстановительный процесс, отвечающий редокс-превращениям меди Cu(I)/Cu(II) в составе керамики. По мере увеличения продолжительности анодной поляризации происходит постепенное уменьшение пиков, отвечающих данному редокс-процессу (вследствие вымывание меди). Полное исчезновение анодного пика Cu(I)/Cu(II) наблюдается после 2 часов гальваностатической поляризации (рис. 177б, синяя кривая), и именно по прошествии двух часов начинается рост напряжения на ячейке, свидетельствующий о начале катастрофической коррозии.

Ресурсные испытания проводятся в условиях насыщения расплава по глинозему, поэтому появление предельного тока нельзя связать с обеднением приэлектродного слоя по реагенту. В ходе лабораторных испытаний изменение концентрации глинозема в расплаве также маловероятно. Следовательно, к появлению предельного тока приводят изменения в составе и свойствах самого керамического электрода. Как было указано ранее, для полупроводников *n*-типа скорость анодной электрохимической реакции в большинстве случаев лимитируется концентрацией неосновных носителей заряда (дырок). Поэтому появление предельного тока в ходе электролиза может быть связано со снижением их концентрации в поверхностных слоях электрода. Четкая взаимосвязь появления предельного тока и окончания процесса вымывания меди указывает на то, что допантом, обеспечивающим наличие дырок, является медь. Дополнительным фактором, снижающим число носителей заряда, участвующих в электрохимическом процессе, является переосаждение диоксида олова с низкой степенью допирования на поверхности электрода, которое начинается после начала катастрофического разрушения керамики. Таким образом, медь является не просто «инертной» спекающей добавкой на этапе изготовления керамики. Она, по сути, и обеспечивает относительно устойчивую работу анода, по крайней мере в низко- и средне-температурных расплавах. Соответственно, процессы вымывания соединений меди из состава керамики делают невозможным долговременное функционирование данного материала при анодной поляризации.

3.1.10. Влияние природы допантов на локальную проводимость керамики

Полученные результаты свидетельствуют, что природа вводимых в керамику допантов играет определяющую роль в формировании полупроводниковых свойств материала и, в конце концов, определяет его деградиационную стойкость в расплаве. Оптимальный допирующий компонент должен встраиваться в кристаллическую решетку SnO_2 и обеспечивать высокую концентрацию дырок в полупроводнике (высокую проводимость при положительных туннельных напряжениях). На основании анализа литературных данных был определен круг элементов (табл. 6), способных образовывать твердые растворы со SnO_2 и не склонных к сегрегации на межзеренных границах. Из исследованных допантов лишь немногие оксиды (такие как ZnO , Co_3O_4 , MnO_2 , Fe_2O_3) могут выступать как спекающие добавки, обеспечивая получение керамики с удовлетворительной плотностью. Все прочие допанты исследовались в качестве легирующих компонентов, в присутствии спекающей добавки оксида марганца. В отличие от рассматривавшихся ранее керамик, условия спекания для данных образцов не оптимизировались и они существенно различаются по плотности, пористости и микроструктуре. Это делает невозможным какое-либо прямое сопоставление макроскопических свойств

материалов (например, электропроводности). Тем не менее, сопоставление туннельных спектров (рис. 178) показывает, что при достигнутой локальности таких измерений структура межзеренных границ не оказывает существенного влияния на форму кривых. Таким образом, туннельные вольтамперные зависимости удовлетворительно характеризуют локальную проводимость индивидуального зерна керамики, вне зависимости от пористости и качества спекания образцов. Поэтому в данном случае сопоставление туннельно-спектроскопических кривых для образцов разного качества является корректным.

Табл. 6. Состав и свойства керамических образцов, изготовленных для оценки влияния природы допанта на локальную проводимость.

Допирующие компоненты (вес. %)	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %
0.5% MnO ₂ + 1.5% Sb ₂ O ₃	4,29	38,5
1.0% MnO ₂ + 1.5% Sb ₂ O ₃	6,76	0,4
1,5% MnO ₂ + 1,5% Sb ₂ O ₃	6,80	0,8
1,5% ZnO + 1,5% Sb ₂ O ₃	6,38	3,3
1,0% Co ₃ O ₄ + 1,5% Sb ₂ O ₃	6,15	7,6
1,0% NiO + 0,25% Co ₃ O ₄ + 1,5% Sb ₂ O ₃	5,00	28,5
1,0% CaO + 1,5% Sb ₂ O ₃	4,25	36,7
1,0% Al ₂ O ₃ + 1,5% Sb ₂ O ₃	4,26	38,2
1,0% Fe ₂ O ₃ + 1,5% Sb ₂ O ₃	6,75	0,8
0,25% Fe ₂ O ₃ + 1,5% Sb ₂ O ₃	4,09	41,1
1,0% MnO ₂ + 0,25% V ₂ O ₅ + 1,5% Sb ₂ O ₃	6,77	1,6
1,0% MnO ₂ + 0,25% Al ₂ O ₃ + 1,5% Sb ₂ O ₃	6,36	3,8
1,0% MnO ₂ + 0,25% CeO ₂ + 1,5% Sb ₂ O ₃	6,78	0,7
1,0% MnO ₂ + 0,25% GeO ₂ + 1,5% Sb ₂ O ₃	6,85	0,7
1,0% MnO ₂ + 0,25% In ₂ O ₃ + 1,5% Sb ₂ O ₃	6,51	1,0
1,0% MnO ₂ + 0,25% MoO ₃ + 1,5% Sb ₂ O ₃	5,40	22,2
1,0% MnO ₂ + 0,25% WO ₃ + 1,5% Sb ₂ O ₃	6,45	5,8
1,0% MnO ₂ + 0,25% TiO ₂ + 1,5% Sb ₂ O ₃	6,72	0,5

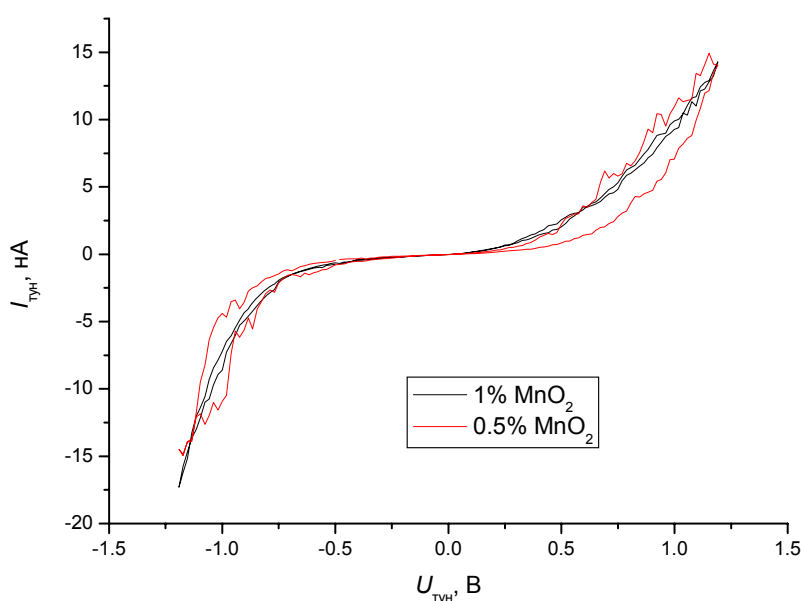


Рис. 178. Туннельные вольтамперные характеристики, измеренные на образцах керамики, допированной марганцем, существенно отличающихся качеством спекания.

По результатам СТМ-исследований образцы, допированные индивидуальными оксидами, с учетом формы туннельных вольтамперных кривых можно разделить на две большие группы (рис. 179). При допировании элементами, встраивающимися в решетку SnO_2 в форме двухвалентных катионов¹, керамика характеризуется практически идентичными асимметричными вольтамперными зависимостями — такими же, как и медьсодержащая керамика (рис. 179а). При допировании трехвалентными катионами регистрируются значительно более симметричные вольтамперные зависимости (рис. 179б). Однозначная информация о том, в какой форме находится марганец в решетке SnO_2 , отсутствует. Ряд исследователей на основании термической стабильности оксидов марганца и данных оптических методов предполагали, что марганец находится в двухвалентном состоянии [678, 713]. Позднее, с помощью спектроскопии EXAFS было показано, что средняя степень окисления марганца в нанокристаллической допированной пленке оксида олова составляет 2.3–2.6, при этом марганец, находящийся на поверхности кристаллитов является двухвалентным, а в кристаллической решетке рутила — трехвалентным [714]. Близость формы туннельных вольтамперных зависимостей марганецсодержащей керамики и аналогичных кривых, регистрируемых, например, на керамике, допированной Al(III) , подтверждает правильность выводов [714].

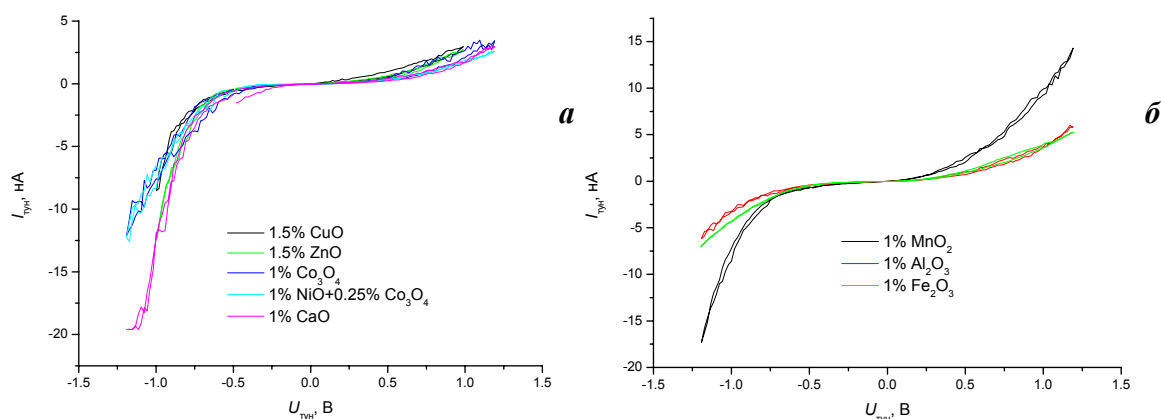


Рис. 179. Туннельные вольтамперные характеристики, измеренные на образцах керамики, допированной двух-(а) и трехвалентными (б) катионами.

Заметное различие наклона вольтамперных зависимостей, регистрируемых для керамик с различными допантами, связано с существенным отличием в проводимости зерна SnO_2 . Наиболее существенный рост сопротивления зафиксирован именно в случае Fe(III) и Al(III) . Керамика, допированная марганцем, занимает особое положение,

¹ Отметим, что, несмотря на то, что для допирования кобальтом керамики в настоящей работе использовался Co_3O_4 , последний разлагается при температурах значительно меньших температуры спекания образца с образованием CoO [678]. Аналогичное термическое разложение претерпевает также и MnO_2 [678].

так как для нее не обнаружено существенных изменений в проводимости (рис. 180). Сопоставление вольтамперных кривых для медь- и марганецсодержащей керамики наглядно демонстрирует значительно более высокую проводимость последней при положительных туннельных напряжениях. Зависимость нормированной проводимости от туннельного напряжения (рис. 181) показывает, что, в отличие от медьсодержащей керамики (рис. 175), уже при небольших положительных напряжениях происходит резкий рост проводимости зазора. Выход величины нормированной проводимости на предел при больших напряжениях, вероятно, свидетельствует о том, что число примесных центров в решетке SnO_2 ограничено и уже при малых напряжениях они все вовлекаются в перенос заряда.

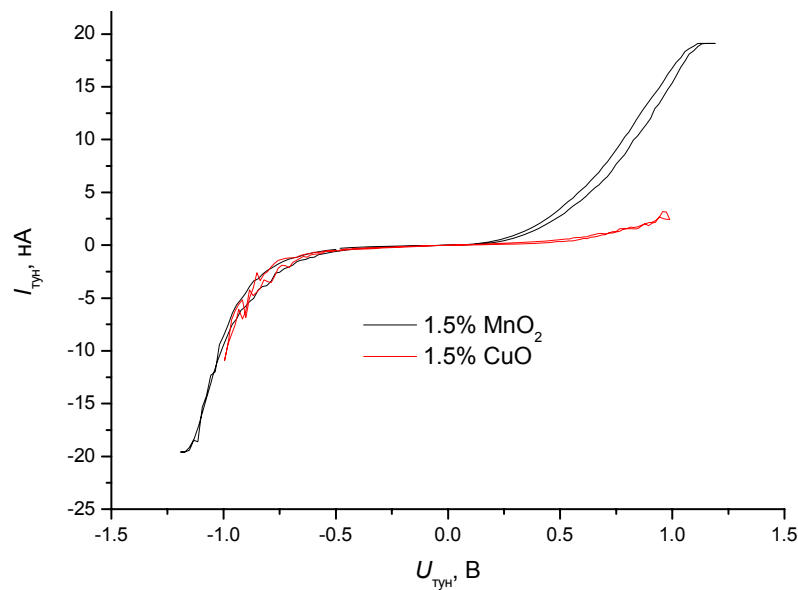


Рис. 180. Локальные туннельные вольтамперные зависимости, измеренные на образцах керамики $\text{SnO}_2 + 1,5\% \text{MnO}_2 + 1,5\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ и $\text{SnO}_2 + 1,5\% \text{CuO} + 1,5\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ при одинаковых базовых параметрах туннельного зазора.

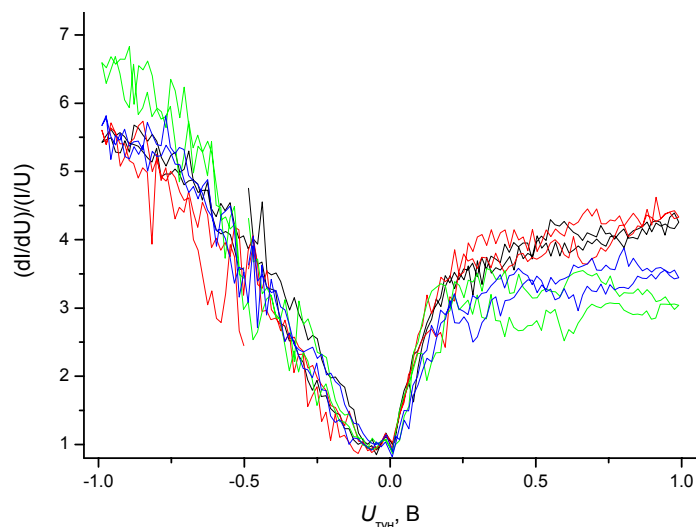


Рис. 181. Зависимости нормированной проводимости от напряжения в туннельном зазоре, полученные на керамике $\text{SnO}_2 + 1,5\% \text{MnO}_2 + 1,5\% \text{Sb}_2\text{O}_3$.

Представленный выше анализ показывает, что керамика, допированная марганцем, потенциально представляет наибольший интерес с точки зрения повышения устойчивости анода в расплаве при анодной поляризации. Дальнейшее улучшение свойств материала возможно путем дополнительного легирования. СТМ-исследования легированных трех-, пяти- и шестивалентными¹ катионами материалов показали существенное снижение общего сопротивления зерна керамики (рис. 182). Существенно меньшее снижение обнаружено для четырехвалентного титана (рис. 183). Для керамик, легированных германием и церием, не обнаружено выраженных различий в проводимости, по сравнению с обычной, допированной марганцем керамикой (рис. 183). Однако при этом, как показал анализ температурной зависимости проводимости керамики, сопротивление поверхностных слоев церийсодержащего образца существенно выше, чем глубоких слоев керамики (образцы ведут себя практически как изоляторы). Вполне вероятно, что это связано с частичным восстановлением церия в поверхностных слоях керамики до Ce(III). Легирование германием не приводит к улучшению свойств материала по результатам туннельно-микроскопического исследования, а химические свойства этого элемента не позволяют ожидать какого-либо существенного выигрыша в электрохимическом и деградационном поведении такой керамики в расплаве.

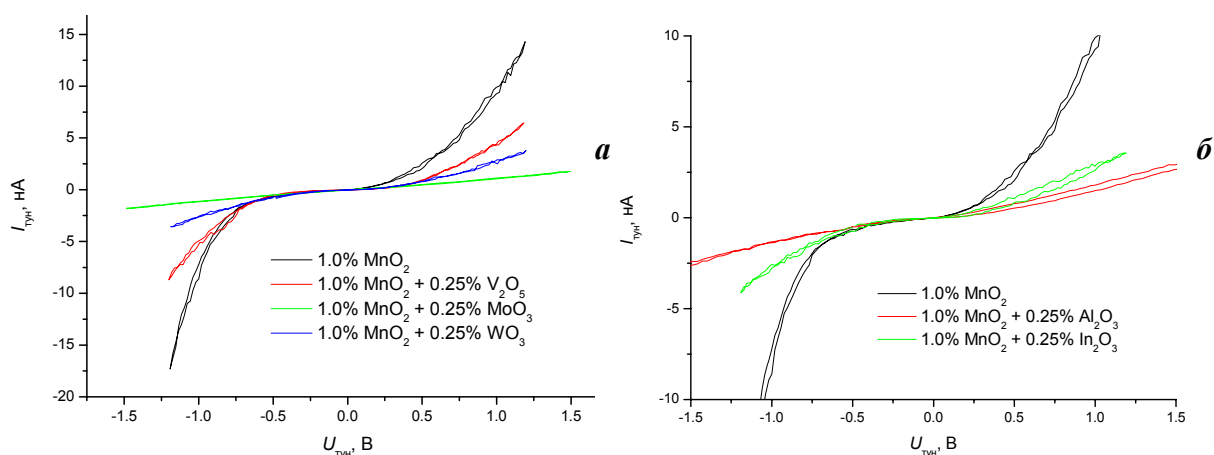


Рис. 182. Туннельные вольтамперные характеристики, измеренные на образцах допированной марганцем керамики, легированной пяти-, шести-(а) и трехвалентными (б) катионами.

Туннельно-микроскопические результаты позволяют ожидать наибольшей деградационной устойчивости в низкотемпературных расплавах для керамики, допированной марганцем. Поэтому были изготовлены массивные образцы такой керамики состава $\text{SnO}_2 + 1.5\% \text{MnO}_2 + 1.5\% \text{Sb}_2\text{O}_3$. Данный материал характеризуется высокой однородностью

¹ Реальные степени окисления ванадия, молибдена и вольфрама в решетке SnO_2 однозначно неизвестны и не изучались в рамках настоящей работы, в связи с явным негативным влиянием этих добавок на проводимость керамики.

локальной проводимости при отрицательных туннельных напряжениях (рис. 184). При положительных напряжениях в некоторых случаях удается обнаружить небольшие включения с низкой проводимостью (рис. 185), представляющие собой, вероятно, включения оксидов марганца или каких-либо других фаз в системе Mn-Sb-O. Так как, в отличие от медьсодержащей керамики, в данном случае небольшие зерна плохо проводящей фазы окружены связной структурой из хорошо проводящего материала, наличие включений не должно оказывать существенного влияния на деградационное поведение анода.

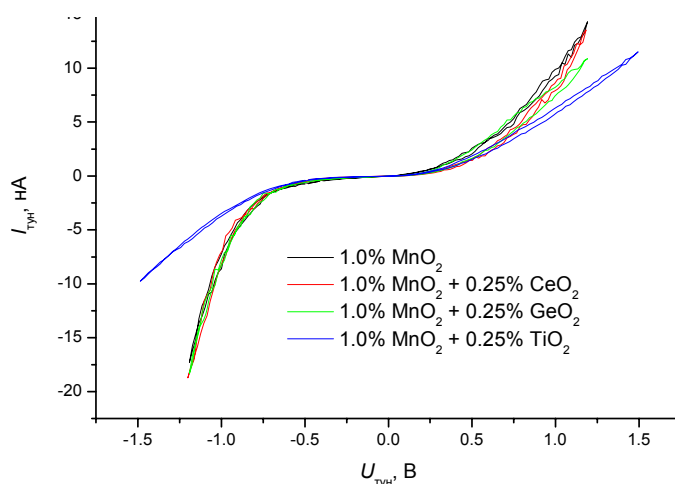


Рис. 183. Туннельные вольтамперные характеристики, измеренные на образцах допированной марганцем керамики, легированной четырехвалентными катионами.

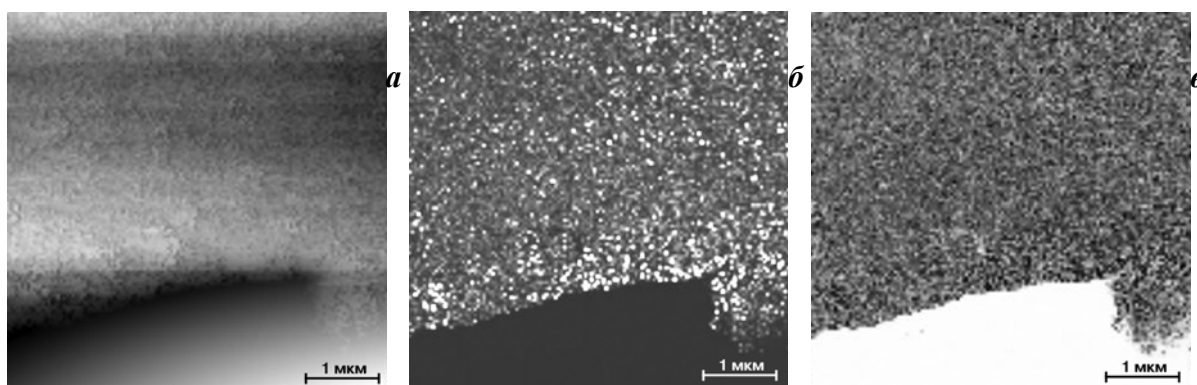


Рис. 184. Результаты сканирования в дифференциальном режиме образца керамики $\text{SnO}_2 + 1.5\% \text{MnO}_2 + 1.5\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ при отрицательном базовом туннельном напряжении. а — топография поверхности, б — величина $|dI/dU|$, в — сдвиг фаз между током и напряжением.

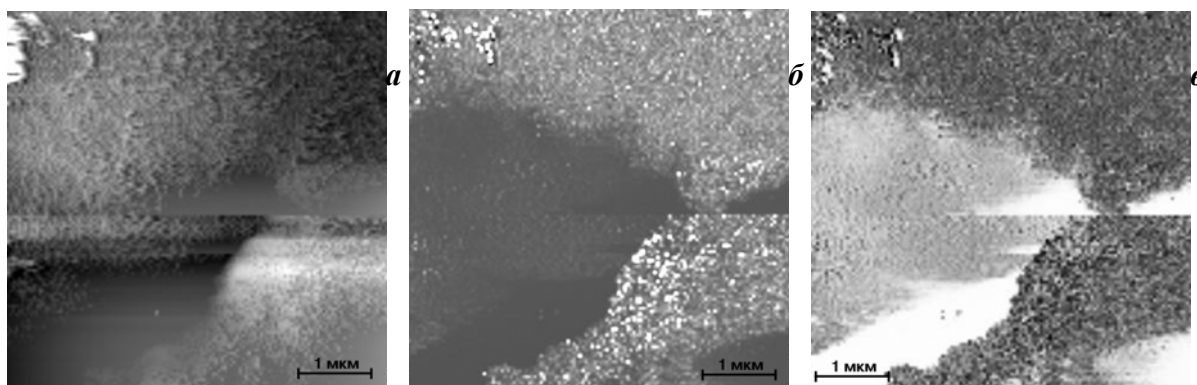


Рис. 185. Результаты сканирования в дифференциальном режиме образца керамики $\text{SnO}_2 + 1.5\% \text{MnO}_2 + 1.5\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ при положительном базовом туннельном напряжении. а — топография поверхности, б — величина $|dI/dU|$, в — сдвиг фаз между током и напряжением.

3.1.11. Электрохимическое и деградационное поведение керамики



Электрохимическое поведение марганецсодержащего материала в расплаве практически не отличается от поведения медьсодержащей керамики (рис. 186, 187). При потенциалах около 2 В, как в средне-, так и в низкотемпературных расплавах проявляется слабовыраженная катодная волна, связанная, вероятно, с редокс-превращениями марганца в объеме керамики. Данная волна четко проявляется только при заходе в ходе циклирования в область потенциалов выделения кислорода (рис. 188). Это свидетельствует о том, что окисление марганца в объеме керамики происходит только на фоне выделения кислорода. Однозначная идентификация природы данного процесса требует проведения дополнительных исследований электрохимического поведения марганца в расплаве. Существенных отличий в величинах перенапряжения выделения кислорода (после компенсации омических искажений) для марганец- и медьсодержащих керамик не было обнаружено (рис. 189).

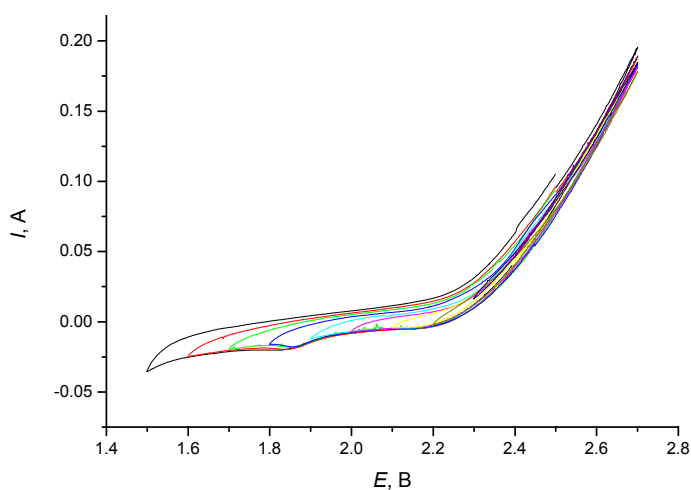


Рис. 186. Циклические вольтамперограммы с переменным катодным пределом потенциала, зарегистрированные на керамическом электроде $\text{SnO}_2 + 1.5\% \text{MnO}_2 + 1.5\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ в расплаве с $\text{KO}=1.8$. Скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Площадь электрода 1.65 см^2 .

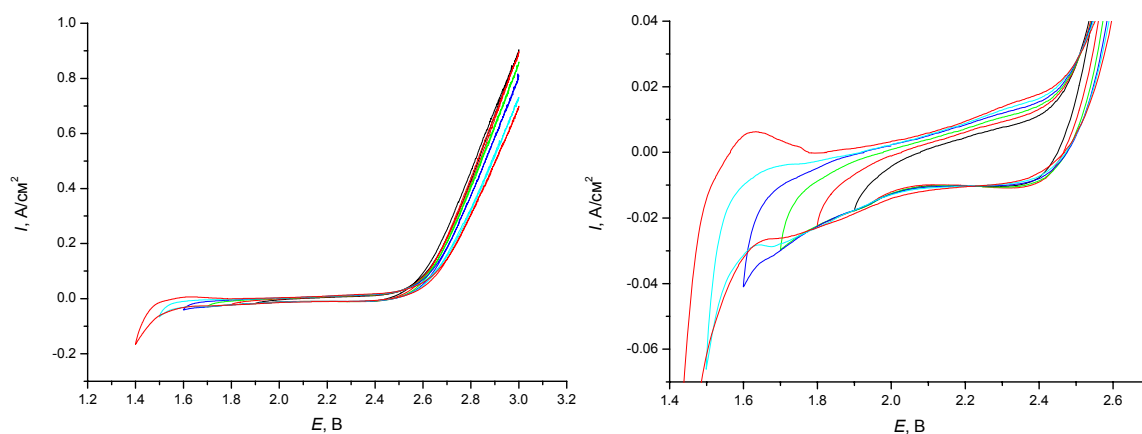


Рис. 187. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на электроде из керамики $\text{SnO}_2 + 1.5\% \text{MnO}_2 + 1.5\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ в расплаве с $\text{KO}=1.3$. Скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Частичная IR компенсация 1 Ом.

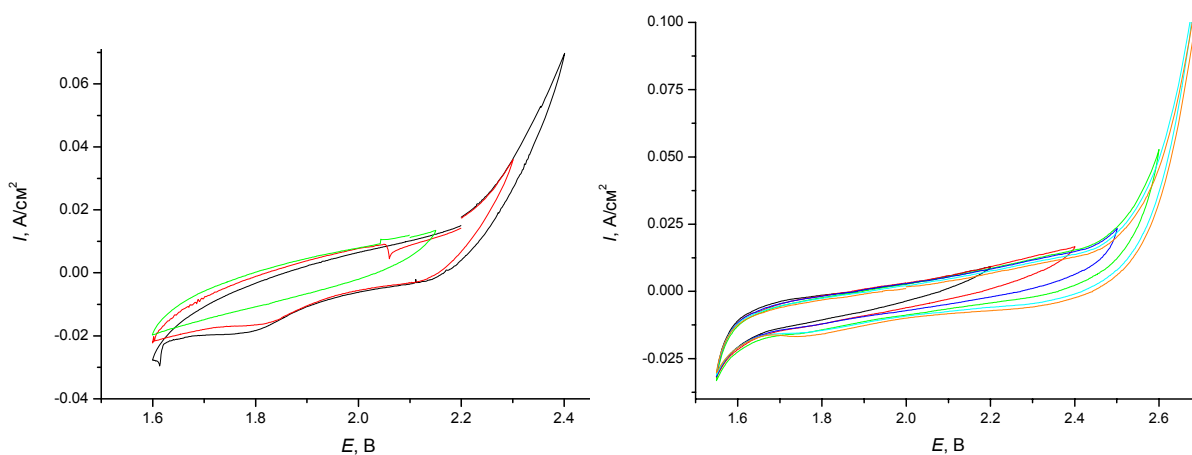


Рис. 188. Циклические вольтамперограммы с переменным анодным пределом, зарегистрированные на электроде из керамики $\text{SnO}_2+1.5\%\text{MnO}_2+1.5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ в расплаве с $\text{KO}=1.8$ (а) и 1.3 (б). Скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Частичная IR компенсация 1 Ом.

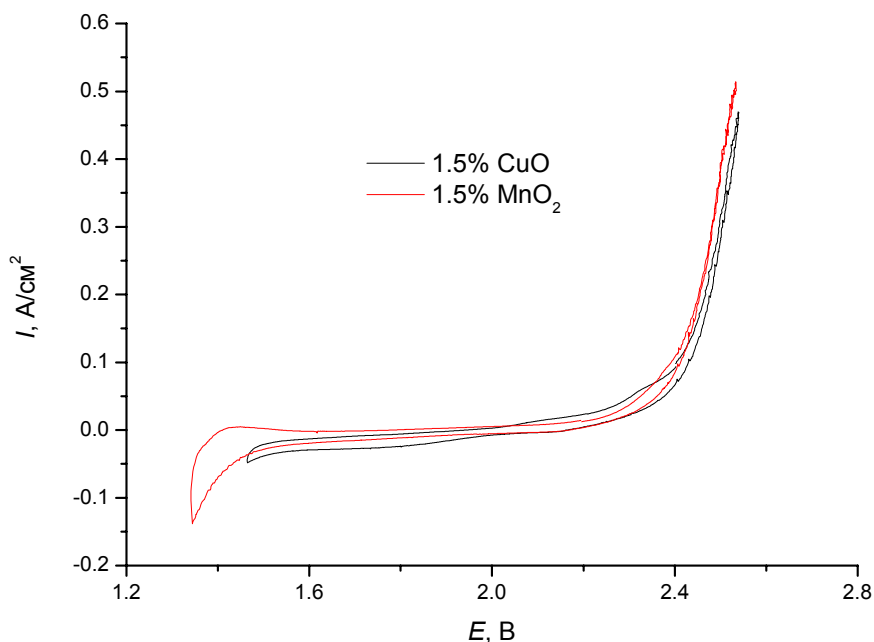


Рис. 189. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на керамических медь- и марганецсодержащих электродах в расплаве с $\text{KO}=1.8$ после компенсации омической составляющей. Скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

Ресурсные испытания марганецсодержащей керамики в криолит-глиноземном расплаве (табл. 7) подтвердили правильность выводов, сделанных на основании туннельно-микроскопических исследований. Данный материал продемонстрировал высокую устойчивость как в средне-, так и в низко-температурном расплаве. Уровень загрязнения алюминия и расплава оловом в случае среднетемпературного расплава практически не отличается от того, который наблюдался в случае медьсодержащей керамики (определяется медленной стадией восстановления олова и предельной растворимостью диоксида олова в расплаве). Однако при электролизе с марганецсодержащими анодами не наблюдается процессов внутренней деградации, либо они протекают со значительно более низкой скоростью (рис. 153 и 190). В качестве признаков медленно-

го разрушения межзеренных границ может рассматриваться лишь появление незначительных выколов, образовавшихся в приповерхностном слое керамики при ее полировке (рис. 190в). Как и в случае медьсодержащей керамики, в ходе ресурсных испытаний происходит пропитывание анода расплавом и растворение марганецсодержащих включений (рис. 191). Однако в ходе деградации в приповерхностных слоях анода не происходит полного вымывания марганца. Согласно результатам локального микроанализа, содержание марганца в керамике после растворения марганецсодержащих включений составляет около 0.5–0.6 мас.% (в исходной керамике 1.3–1.4 мас.%). Этот факт позволяет предположить, что именно такое количество марганца встраивается в решетку SnO₂ на этапе спекания керамики и именно благодаря такому уровню допирования и обеспечивается высокая деградационная устойчивость этого материала.

При проведении ресурсных испытаний в низкотемпературном расплаве в течение 10 часов были достигнуты рекордные показатели по уровню загрязнения как алюминия (130 ppm), так и расплава (3 ppm). Проводимость керамического анода при переходе от медь- к марганецсодержащей керамике снижается при рабочих температурах электролиза примерно втрое. Это приводит к росту неравномерности токораспределения вдоль анода и селективному разрушению керамики вблизи токоподвода. К сожалению, более длительные испытания такой керамики в низкотемпературном расплаве оказались неудачными именно из-за разрушения материала анода в этой области (рис. 192). Однако даже в этом случае признаков выраженной внутренней деградации в объеме керамики обнаружено не было (рис. 193), как и признаков вымывания марганца.

Табл. 7. Результаты ресурсных испытаний анодов из керамики SnO₂ + 1.5% MnO₂ + 1.5% Sb₂O₃

№	Расплав	Открытая пористость, плотность	Площадь поверхности, плотность тока, продолжительность	Количество Al, выход по току	Концентрация примесей в алюминии	Концентрация Sn в расплаве, ppm	Оценка скорости коррозии, мм/год
1	КО =1.8 920°C	0.3% 6.75 г/см ³	38.9 см ² 0.51 А/см ² 5 ч	15.1 г 45%	0.049 %Sn 280 ppm Mn	52	10.0
2	КО =1.8 920°C	0.2% 6.77 г/см ³	37.3 см ² 0.54 А/см ² 10 ч	26.76 г 40%	0.089 %Sn 350 ppm Mn	50	5.7
3	КО =1.3 750°C	0.2% 6.76 г/см ³	37.8 см ² 0.53 А/см ² 10 ч	42.59 г 63.4%	0.013 % Sn 260 ppm Mn	3	0.5
4	КО =1.3 750°C	0.2% 6.77 г/см ³	40.8 см ² 0.37 А/см ² 17 ч	39,35 г 46%	0.093 %Sn 0.02% Mn	85	5.1
5	КО =1.3 750°C	0.12% 6.82 г/см ³	44.37 см ² 0.42 А/см ² 24 ч	108.1 г 74.5%	0.011 %Sn 370 ppm Mn	8	0.4

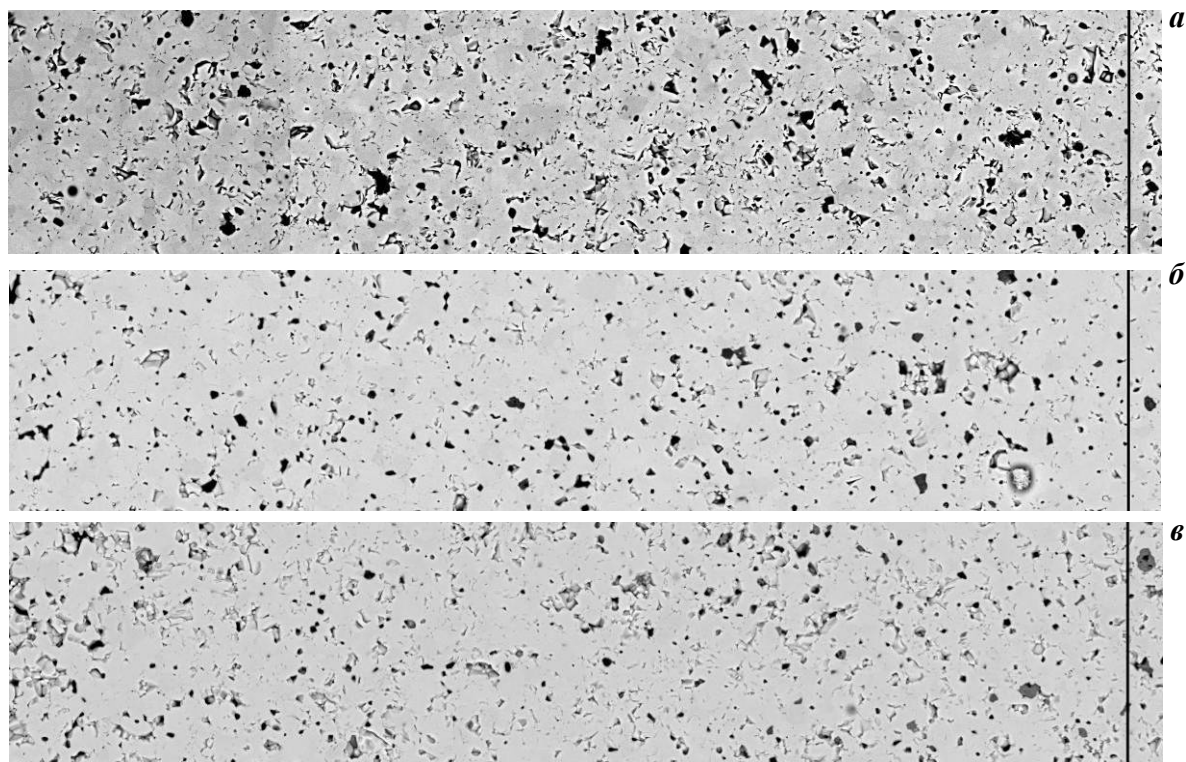


Рис. 190. Микроструктура приповерхностных слоев керамики $\text{SnO}_2+1.5\%\text{MnO}_2+1.5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ до (а) и после (б, в) ресурсных испытаний в течение 5 (б) и 10 ч (в) в расплаве с $\text{KO}=1.8$. Край образца слева. Вертикальная линия отвечает расстоянию от края 0.5 мм.

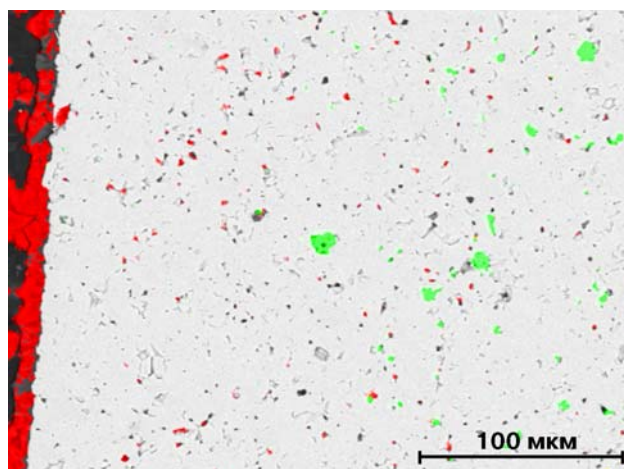


Рис. 191. Электронно-микроскопическое изображение и карта распределения фтора (красный цвет) и марганца (зеленый цвет) в приповерхностных областях керамики $\text{SnO}_2+1.5\%\text{MnO}_2+1.5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ после 5-часовых ресурсных испытаний в расплаве с $\text{KO}=1.8$.



Рис. 192. Внешний вид продольного спила в районе трехфазной границы анода $\text{SnO}_2+1.5\%\text{MnO}_2+1.5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ после ресурсных испытаний в течение 17 ч.

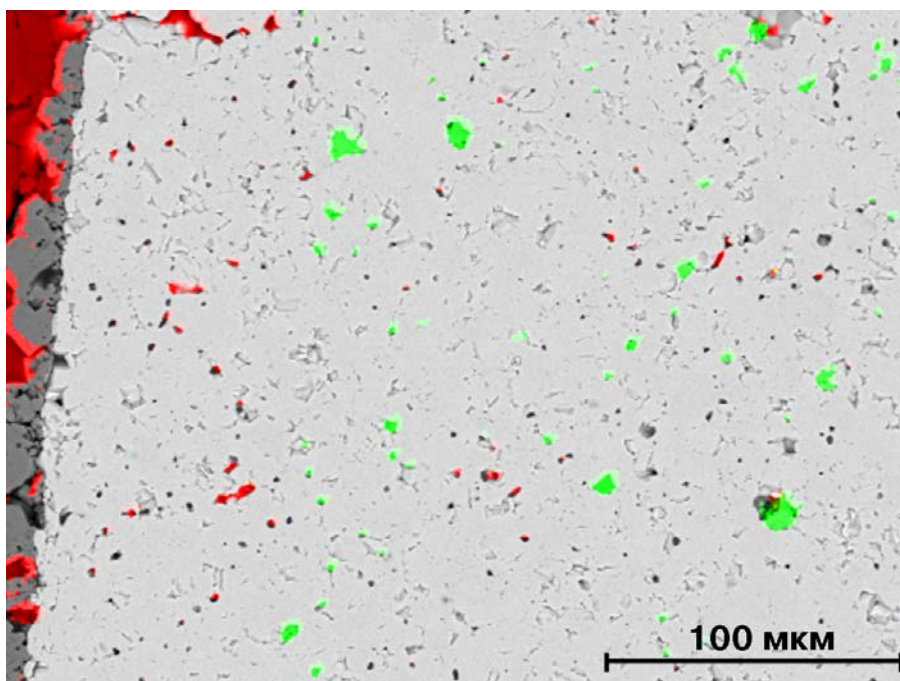


Рис. 193. Электронно-микроскопическое изображение и карта распределения фтора (красный цвет) и марганца (зеленый цвет) в приповерхностных областях керамики $\text{SnO}_2+1.5\%\text{MnO}_2+1.5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ после 10-часовых ресурсных испытаний в расплаве с $\text{KO}=1.3$.

3.1.12. Заключение

Представленные в этом разделе экспериментальные результаты демонстрируют, что возможности методов сканирующей туннельной микроскопии и туннельной спектроскопии шире, чем «констатирующего» инструмента, позволяющего получить информацию о микроструктуре того или иного объекта. Возможность анализа электронного строения, проводимости материала позволяет не только характеризовать тот или иной объект, но и проводить направленную оптимизацию, выделять материалы с наилучшими свойствами. На примере керамических анодных материалов для электролиза алюминия продемонстрировано как разработанные туннельно-спектроскопические методики не только дополняют интерпретацию особенностей деградиационного поведения керамики, но и создают основу для разработки материала, демонстрирующего рекордные показатели по стабильности и уровню загрязнения получаемого алюминия. Нужно отметить, что для предложенной керамики впервые в ходе продолжительного электролиза (24 часа) были получены концентрации олова в алюминии (110 ppm), не превышающие предельно допустимого содержания (200 ppm).

Безусловно, закономерным развитием туннельно-спектроскопического подхода для характеристики локальных полупроводниковых свойств керамических материалов мог бы стать переход от качественного сопоставления спектроскопических откликов к извлечению количественных параметров, описывающих электронное строение и проводимость материала. К сожалению, ток в зазоре СТМ определяется, наряду с прочими

факторами, таким практически не контролируемым параметром, как форма острия зонда. От этого параметра зависят площадь контакта между электродами в АСМ-конфигурации или радиус электронного пучка при туннелировании в СТМ-конфигурации. Нужно отметить, что корректное извлечение количественных параметров, описывающих проводимость материала, на данный момент не реализовано даже для атомно-силовой микроскопии, несмотря на существенно более простую конфигурацию зазора. Разработанные методики измерения дифференциальных зависимостей могут значительно облегчить переход от качественного сопоставления к количественному анализу свойств материала, так как такие зависимости в значительно меньшей степени зависят от параметров зазора как такового. Поэтому работы в данном направлении будут, несомненно, продолжены.

3.2. Микроструктура тонких пленок на основе допированного SnO₂

Близкими аналогами рассмотренных выше керамическим материалов являются наногетерогенные тонкие пленки на основе SnO₂ (потенциальные зарядаккумулирующие материалы для эксплуатации как в водных растворах электролитов, так и в качестве электродных материалов для литиевых аккумуляторов). Данные материалы были получены сотрудниками ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова Ю.Е.Рогинской и Г.Г.Постоваловой, совместно с которыми и выполнялись представленные в этом разделе исследования.

Тонкие пленки допированного диоксида олова синтезировались методом термогидролитического разложения растворов солей при их послойном нанесении на подложку с последующим отжигом. Подробное описание методики получения пленок представлено в [715–718]. В качестве допантов выступали титан, цирконий, сурьма в концентрациях до 30 мол.%. Заключительный отжиг готового образца выполнялся, как правило, при 450°C. В качестве подложек использовались пластины кварца, стеклоуглерода и титана. Структурные исследования [716] таких материалов показали, что в этих условиях в составе пленки формируется твердого раствора замещения в структуре рутила, с кристаллами размером 10–15 нм. Кроме того, в пленках присутствует заметное количество аморфного диоксида олова (до 10–30%, в зависимости от типа допирования и условий термообработки). Полная кристаллизация материала может быть достигнута лишь при температурах 550–600°C. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, пленки в поверхностных слоях значительно гидратированы и содержат большое количество Sn(II).

3.2.1. Электрохимическое поведение тонких пленок в водных растворах

Измерения в водных растворах производилось с использованием толстых (более 10 слоев, масса пленки до 1 мг/см²) пленок допированного SnO₂ на стеклоуглеродных подложках. Измерения проводились в 0.5M H₂SO₄ и в фосфатных и ацетатных буферных растворах с рН 3.56, 6.86, 9.18. В настоящем разделе потенциал приводится относительно насыщенного каломельного электрода сравнения. Во всех электрохимических экспериментах измерения проводились в области потенциалов термодинамической устойчивости массивных оксида и гидроксида Sn(IV). Потенциал катодной границы циклирования никогда не снижался ниже 0 В в 0.5M H₂SO₄ (смещения равновесий SnO₂/Sn²⁺ и Sn(OH)₄/Sn²⁺ в сторону образования восстановленной формы можно ожидать при потенциалах не выше –0.32 и –0.12 В, соответственно [719]). Стационарный потенциал в 0.5 М H₂SO₄ для всех исследованных материалов составляет около 0.3 В, то есть заведомо положительнее потенциала системы SnO₂/Sn²⁺ даже при низких концентрациях ионов Sn²⁺ в растворе.

Для всех исследованных пленок в интервале потенциалов 0–1 В наблюдалось обратимое перезаряжение. При длительном циклировании в серной кислоте образцов, допированных титаном, не наблюдается значимого снижения полного заряда. Таким образом, в ходе измерений не происходит растворения оксидной пленки в растворе. Пленки, допированные сурьмой и цирконием, демонстрируют рост обратимо перезаряжаемой емкости в ходе циклирования (рис. 194а). Аналогичная активация пленок, допированных титаном, достигается после кратковременной выдержки при потенциале 2.0 В с последующим циклированием (рис. 194б). Полный заряд в ходе циклирования удается увеличить в 5–10 раз. Активация наиболее выражена для материалов, подвергнутых более длительному отжигу (с меньшим содержанием аморфного диоксида олова и более крупными размерами кристаллов твердого раствора). Образцы, допированные цирконием, демонстрируют примерно на порядок меньшую емкость, чем остальные исследовавшиеся пленки. Возможно, это связано с протеканием процессов перезаряжения в условиях омических ограничений, определяемых очень низкой проводимостью цирконий-содержащего материала.

Существенной особенностью всех регистрируемых вольтамперограмм является наличие четкой пары пиков (формальный потенциал 0.2–0.3 В) при потенциалах значительно (на 0.3–0.4 В) положительнее характерных значений, отвечающих редокс-превращениям в оксидно-гидроксидных пленках на металлическом олове [720, 721]. После электрохимической активации разность потенциалов катодного и анодного пиков (ΔE) для пленок, допированных сурьмой и цирконием, составляет 0.05–0.12 В (при

скорости развертки потенциала 50 мВ/с). Для образцов, допированных титаном, эта величина достигает 0.2 В. При увеличении рН раствора происходит размывание редокс-пиков и увеличение ΔE . Как правило, в нейтральном и слабощелочном растворах не удается зафиксировать четких катодных пиков. Для материала, допированного титаном, потенциал анодного пика не зависит от рН, тогда как в случае сурьмы он снижается с ростом рН (наклон около 0.05 В/рН). Общая поляризационная емкость для SnO_2 , допированного сурьмой, несколько снижается с ростом рН (рис. 195, кривая 2). В то же время для титан-содержащего материала наблюдается сначала плавный рост емкости, а затем резкий спад при переходе к щелочному раствору (рис. 195, кривая 3). Наблюдаемое снижение емкости обратимо; после переноса электрода в 0.5 М H_2SO_4 исходная емкость быстро восстанавливается. Для материала, допированного титаном, в ходе длительного циклирования в растворах с различными рН происходит дополнительная активация электрода, и стабилизированное значение емкости в 0.5 М H_2SO_4 достигает 40 Ф/г.

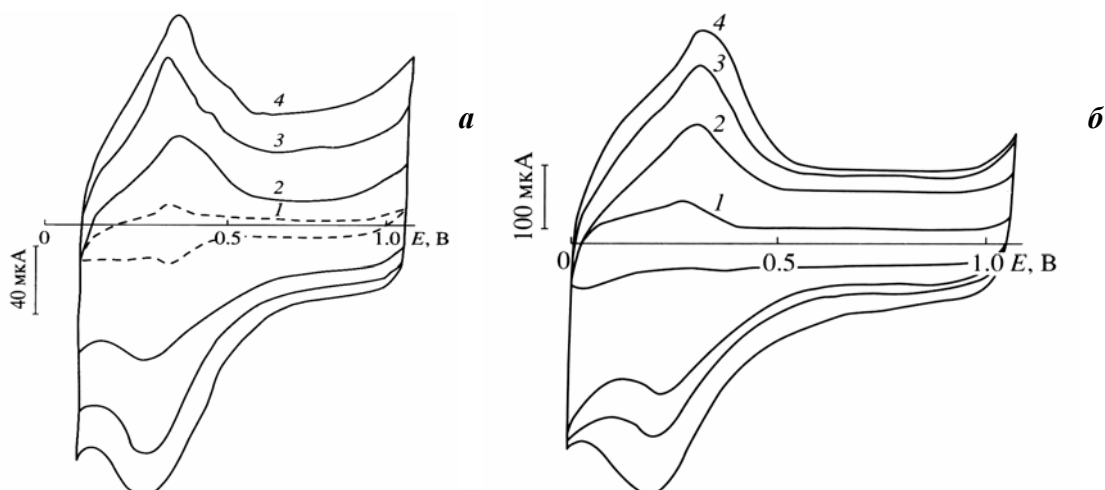


Рис. 194. Циклические вольтамперограммы образцов SnO_2 , допированных 5% Sb_2O_3 (а) и 10% TiO_2 (б), полученные в растворе 0.5 М H_2SO_4 . Образец, допированный титаном (б), циклировался после кратковременной выдержки при потенциале 2.0 В. Скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Номера циклов 1 — 1, 2 — 100, 3 — 300, 4 — 500.

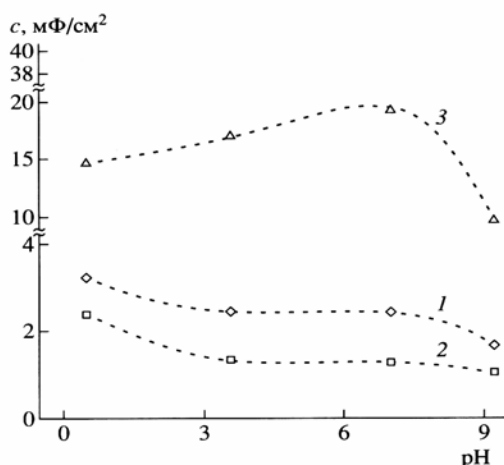


Рис. 195. Зависимость общей поляризационной емкости от рН для образцов, содержащих 5% Sb_2O_3 (1, 2) подвергнутых длительному (1) и быстрому (2) отжигу и 10% TiO_2 (3).

3.2.2. Электрохимическое поведение тонких пленок при интеркаляции/деинтеркаляции лития

Диоксид олова является также перспективным электродным материалом для использования в литиевых аккумуляторах. Согласно современным представлениям [722, 723], при литировании материалов на основе SnO_2 на первом этапе происходит необратимое восстановление олова до металла. В дальнейшем металл обратимо литируется/делитируется благодаря образованию интерметаллида $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$. Для обеспечения высоких зарядно/разрядных характеристик необходимо обеспечить высокую дисперсность образующихся металлических частиц, а одной из основных причин снижения обратимой емкости является их укрупнение. Таким образом, нанодисперсные пленки допированного SnO_2 получаемые термогидролитическим методом, можно рассматривать как перспективный материал для применения в этой области.

Предварительные исследования показали, что добиться наилучшей деградационной стабильности удастся при допировании диоксида олова титаном. В качестве подложки для приготовления электродов, на которых изучались процессы интеркаляции лития, использовались механически полированные титановые пластины. Образцы, как правило, отжигались при температуре 450°C . Электрохимические измерения проводились в 1 М $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в диоксолане (содержание воды не более 70 ppm). Использовалась трехэлектродная электрохимическая ячейка с разделенными полипропиленовой мембраной пространствами. Все потенциалы представлены в шкале литиевого электрода сравнения.

С помощью метода рентгеновской дифракции для пленок было подтверждено образование твердого раствора с кристаллической структурой рутила, параметр элементарной ячейки которого закономерно уменьшался с ростом содержания титана ($r(\text{Ti}^{4+})=0.064$ нм, $r(\text{Sn}^{4+})=0.071$ нм). Кроме того, было выявлено присутствие значительного количества аморфной составляющей. Наблюдался рост дисперсности и количества дефектов в кристаллитах при увеличении содержания титана. Лишь для не допированной пленки SnO_2 , для которой уширения рефлексов на дифрактограммах были обусловлены преимущественно дисперсностью, а не дефектностью материала, удалось получить оценки размеров кристаллитов (11 нм). Значительное увеличение доли аморфного диоксида олова с ростом содержания титана в пленках было доказано на основании анализа Месбауэровских спектров образцов.

При катодном восстановлении свежей пленки наблюдается значительная необратимая емкость (рис. 196), которая может быть отнесена в первую очередь к восстановлению SnO_2 с образованием металлического олова. Действительно, рентгенофазовый

анализ и мессбауэровские спектры пленок SnO_2 после длительного циклирования позволяют обнаружить, что лишь 10–15% олова в пленке переходит в металлическое состояние (сохранившаяся фаза SnO_2 сильно диспергирована и аморфизована). При последующем циклировании пленки демонстрируют обратимую емкость около 400 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. Допирование титаном позволяет существенно повысить деградационную стабильность пленок в ходе процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития (рис. 197). Следует отметить, что небольшое количество металлического олова, образующегося при восстановлении диоксида, не позволяет объяснить наблюдаемые высокие емкости. Нельзя исключить, что одновременно протекают процессы интеркаляции в аморфные фрагменты диоксида олова, подобные процессам в водных растворах. Однако наблюдаемые четкие пики на вольтамперограммах, с учетом данных [722, 723] о характеристических потенциалах, должны быть все таки отнесены к процессам интеркаляции лития в металлическое олово с образованием интерметаллидов.

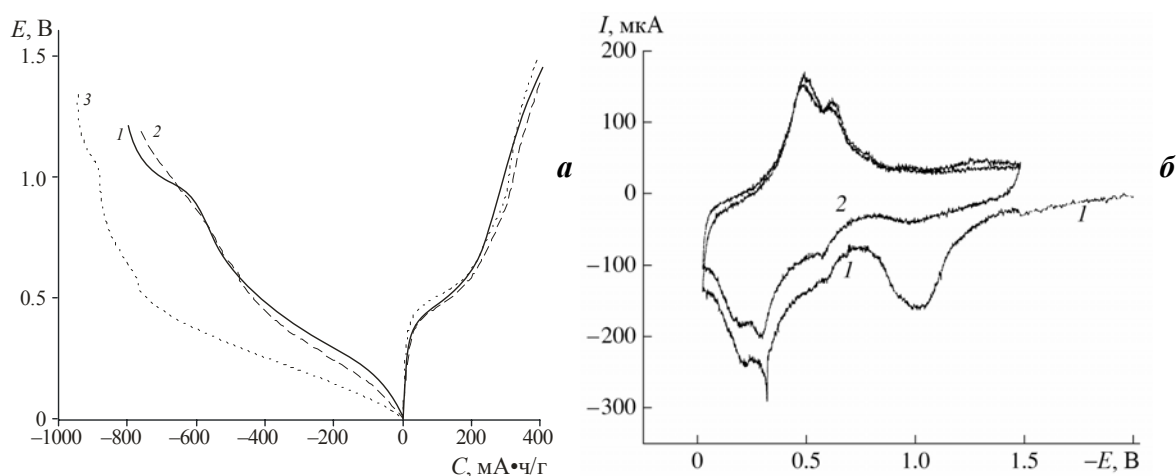


Рис. 196. Зарядно-разрядные кривые (а), полученные в растворе $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в диоксолане для пленок SnO_2 , допированных 1 — 0%, 2 — 10%, 3 — 20 мол.% TiO_2 . Плотность тока 80 $\text{mA}/\text{г}$. Циклические вольтамперограммы (б) (первый и второй цикл), полученные на образце, содержащем 10% TiO_2 . Скорость развертки потенциала 75 $\text{mV}/\text{с}$.

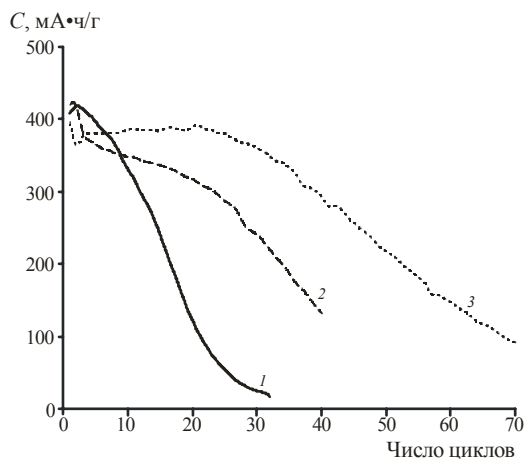


Рис. 197. Изменение обратимой емкости пленок SnO_2 , допированных 1 — 0%, 2 — 10%, 3 — 20 мол.% TiO_2 в ходе последовательного циклирования в растворе $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в диоксолане. Плотность тока 80 $\text{mA}/\text{г}$.

3.2.3. Микроструктура тонких пленок

Типичная морфология поверхности пленок на стеклоглереде по данным СТМ-исследований, полученных с использованием микроскопа Литскан-2, представлена на рис. 198. Размеры частиц в исследуемых образцах не превышают нескольких десятков нанометров, что неплохо согласуется с результатами оценок по данным рентгеновской дифракции [716]. Туннельные вольтамперные характеристики (рис. 199) свидетельствуют о полупроводниковой проводимости материала с *n*-типом носителей заряда. Наклон ВАХ хорошо согласуется с данными резистометрии таких пленок [717]: при допировании титаном, и, особенно, цирконием, происходит быстрое снижение проводимости материала. С увеличением содержания сурьмы в пленке сначала наблюдается рост, а затем снижение проводимости. Аналогичное поведение, объясняющееся сосуществованием в решетке рутила атомов сурьмы в разной степени окисления (Sb(V) и Sb(III), взаимно компенсирующих влияние друг друга), было обнаружено и для керамики на основе диоксида олова [675, 676]. Перепад высот на вольтвысотных зависимостях для образцов с высокой проводимостью характеризует для данного типа образцов степень кристалличности материала под зондом (рис. 199б). В области межзеренных границ регистрируются перепады высот, превышающие 10–15 нм (кривая 1 рис. 199б), что однозначно свидетельствует о локализации в этих областях аморфных гидратированных фрагментов. Анализ большого массива туннельных спектров показал, что уровень шумов туннельного тока и доля участков поверхности, на которых обнаруживаются большие перепады высот на вольтвысотных зависимостях, коррелируют с содержанием аморфной составляющей в образцах (наивысшее содержание — в образцах, допированных титаном).

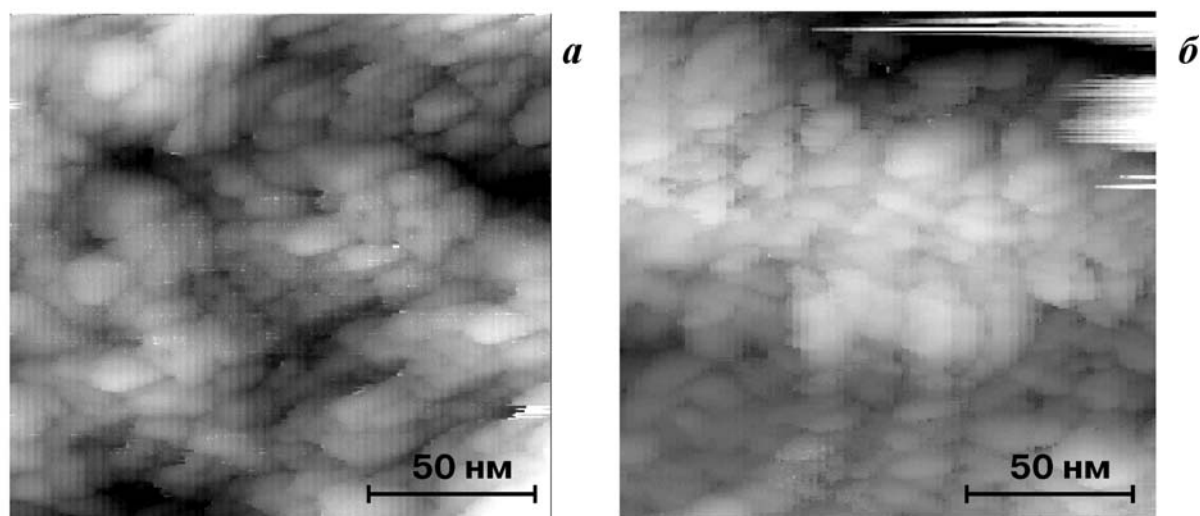


Рис. 198. Типичные СТМ-изображения наногетерогенных оксидных пленок SnO_2 на стеклоглереде, допированных 5 мол.% Sb_2O_3 (а) и 1 мол.% ZrO_2 (б).

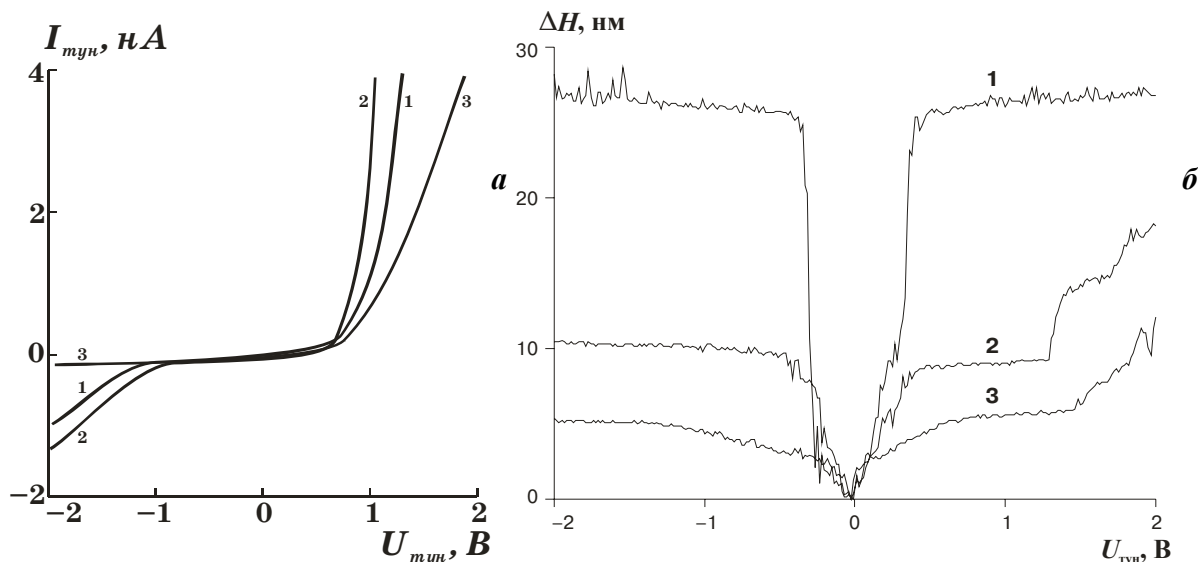


Рис.199. (а) Туннельные вольтамперные характеристики оксидных пленок SnO_2 , допированных 1 — 1%, 2 — 5%, 3 — 10 мол.% Sb_2O_3 . Положительное туннельное напряжение отвечает положительному потенциалу зонда. (б) Типичные вольтвысотные туннельные спектры, полученные для оксидных пленок SnO_2 , допированных 5 мол.% Sb_2O_3 : 1 — для областей межзеренных границ, 2,3 — для центральных участков кристаллитов.

Близкие результаты были получены и для материалов на титановых подложках, использовавшихся для изучения процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития. СТМ исследование морфологии подложки выявило присутствие на поверхности глубоких царапин (борозд), образовавшихся в ходе полировки (рис. 200). Кроме того, как уже упоминалось ранее в главе 2, поверхность титана легко претерпевает локальное окисление в туннельном зазоре (рис. 72). Морфология пленок диоксида олова значительно отличается от морфологии подложки, СТМ-изображения свидетельствуют о присутствии на поверхности крупных глобул (200–700 нм), состоящих из наноразмерных частиц (рис. 200). Размеры частиц для не допированной пленки, определенные по результатам СТМ измерений и из анализа данных РФА, неплохо согласуются. Увеличение содержания титана в пленке диоксида олова приводит к снижению характерного размера кристаллитов на СТМ-изображениях (рис. 200, 201) и резкому росту сопротивления материала (рис. 202). При введении в состав пленки 20% титана ее сопротивление снижается настолько, что не для всех участков поверхности удается стабилизировать туннельный зазор при рабочих туннельных токах 200–300 пА и напряжении 1.3 В. Локальные вольтамперные спектры указывают на полупроводниковый характер и значительную неоднородность проводимости вдоль поверхности (наклоны спектров в разных точках поверхности отличаются на несколько порядков). Такой результат может быть связан с различиями электрофизических свойств аморфных и кристаллических наноразмерных фрагментов или с локальной неравномерностью степени легирования образующегося композиционного материала.

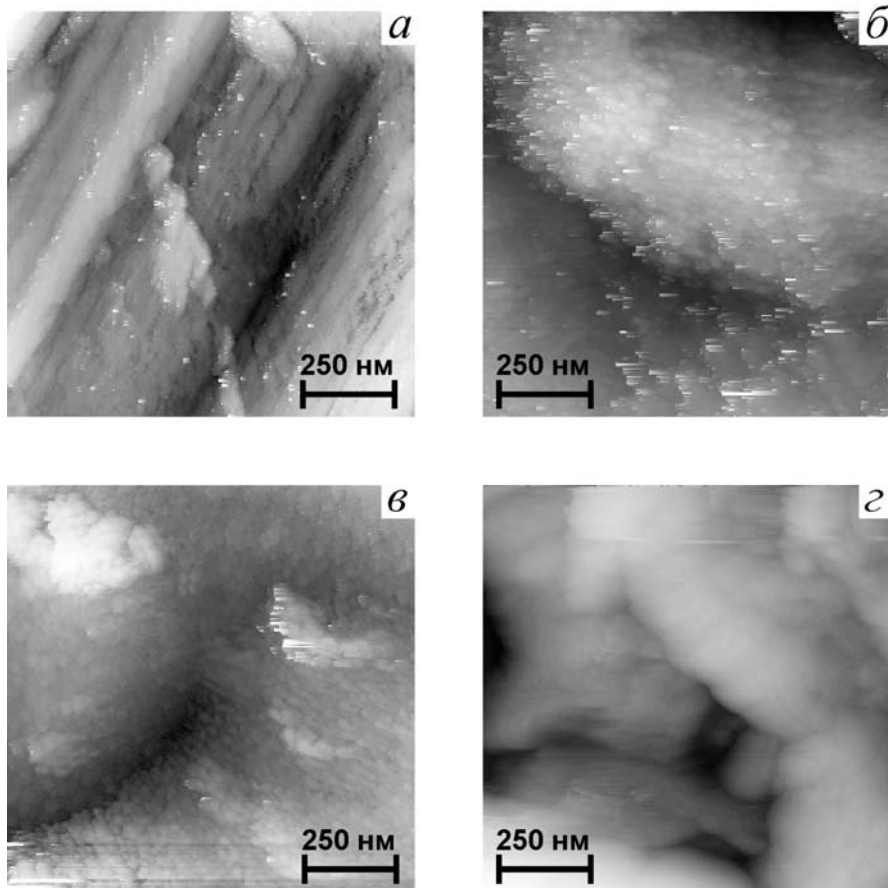


Рис. 200. Типичные СТМ-изображения титановой подложки (а) и наногетерогенных оксидных пленок SnO_2 , допированных 0% (б), 10% (в) и 20 мол.% (г) TiO_2 .

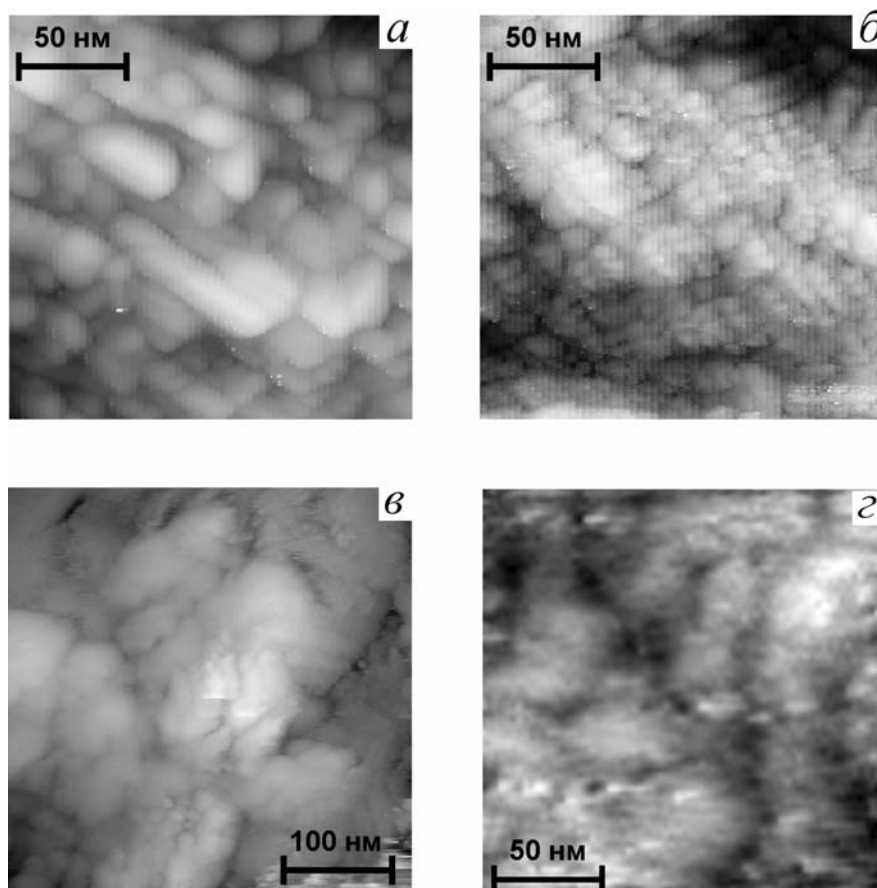


Рис. 201. Типичные СТМ-изображения наногетерогенных оксидных пленок SnO_2 , допированных 0% (а), 10% (б) и 20 мол.% (в, г) TiO_2 .

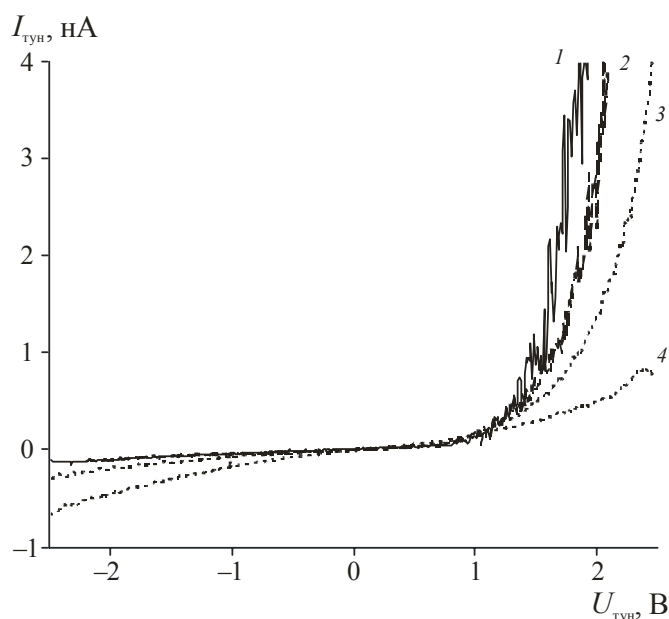


Рис. 202. Туннельные вольтамперные характеристики оксидных пленок SnO₂, допированных 1 — 0%, 2 — 10%, 3, 4 — 20 мол.% TiO₂ (в разных точках гетерогенного образца). Положительное туннельное напряжение отвечает положительному потенциалу зонда.

Существенная неравномерность локальных свойств выявляется также на вольтвысотных зависимостях, измеренных в разных точках поверхности (рис. 203б). Существенный рост перепада высот на спектрах, особенно при переходе к образцу с 20% TiO₂, связан, в первую очередь с тем, что для допированных образцов проводимость материала настолько снижается, что при низких напряжениях становится невозможным поддержание требуемого туннельного тока, и в ходе измерения вольтвысотной кривой зонд переходит в режим механического контакта с поверхностью (рис. 203). Гетерогенность материала подтверждается также результатами дифференциального картирования проводимости (рис. 204). Из-за малого размера частиц при таких измерениях не удается достичь такого же контраста на изображениях, какой был получен при исследовании керамических материалов. Тем не менее, можно сделать однозначный вывод о том, что находящиеся в межзеренных областях аморфные фрагменты обладают худшей электрической проводимостью.

СТМ-измерения на образцах, подвергнутых длительному литированию / делитированию (рис. 205), однозначно свидетельствуют об укрупнении частиц, составляющих пленку. Туннельно-спектроскопические измерения на образцах после циклирования потенциала в растворе электролита свидетельствуют о сохранении полупроводникового характера проводимости и, одновременно, о резком снижении сопротивления пленки. Это, наряду с данными рентгенофазового анализа, свидетельствует о том, что диоксид олова остается одним из компонентов пленки, а также об изменении характера его допирования (с помощью РФА в составе пленки была обнаружена фаза TiO₂).

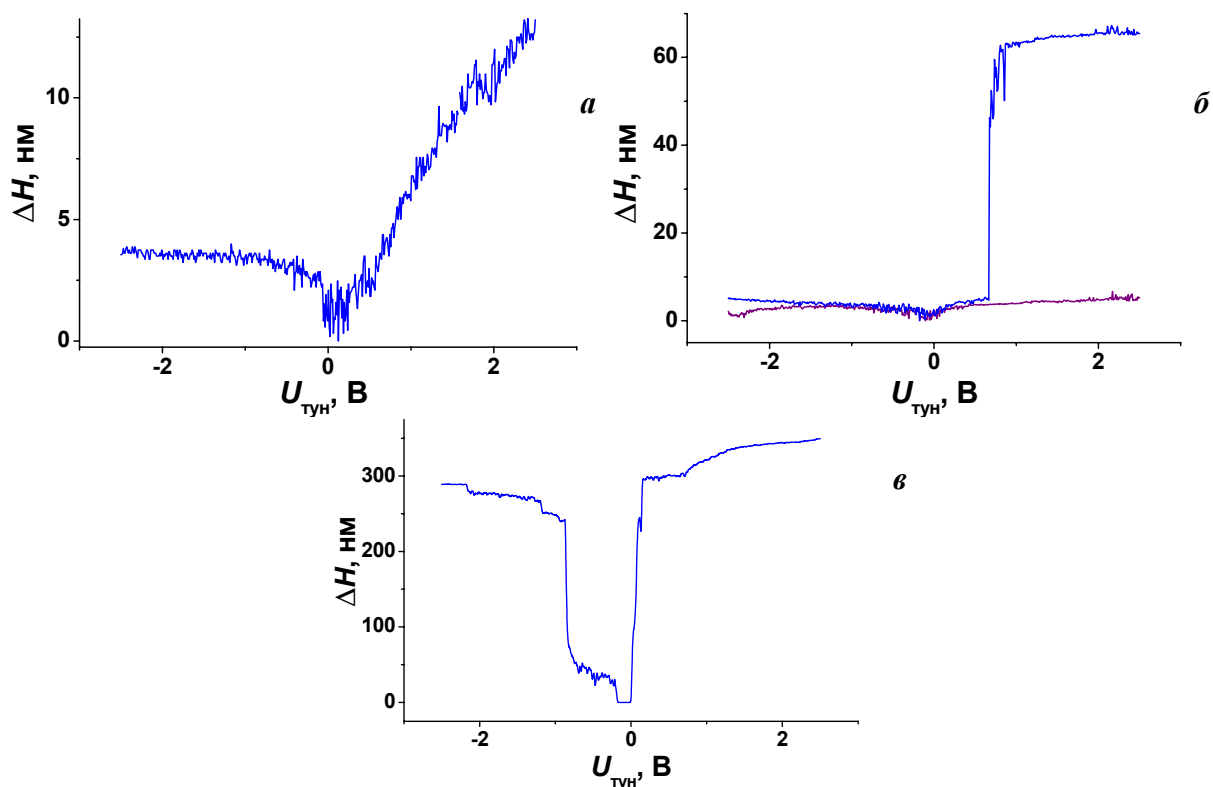


Рис. 203. Вольтвысотные спектры оксидных пленок SnO_2 , допированных 0% (а), 10% (б), 20 мол.% TiO_2 (в).

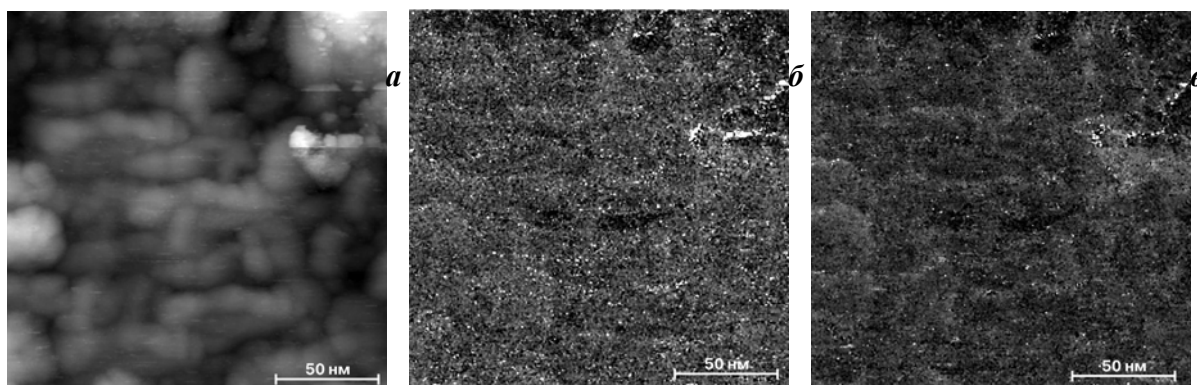


Рис. 204. Результаты сканирования в дифференциальном режиме пленки SnO_2 , допированной 10 мол.% TiO_2 . а — топография поверхности, б — величина $|dI/dU|$, в — сдвиг фаз между током и напряжением.

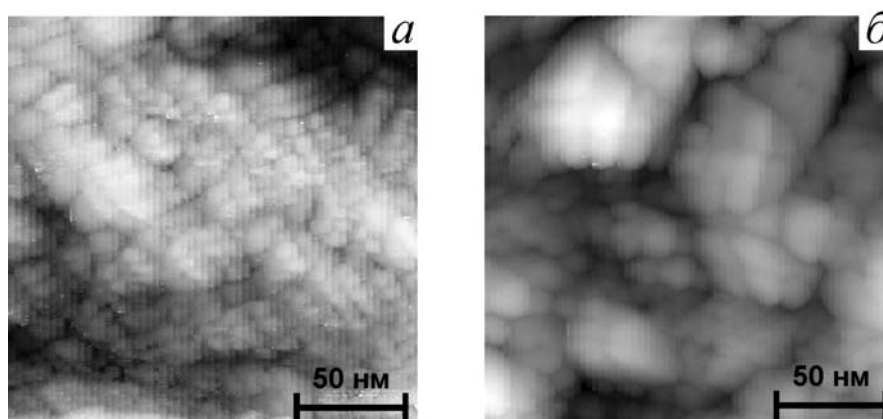


Рис. 205. Типичные СТМ-изображения наногетерогенных оксидных пленок SnO_2 , допированных 10 мол.% TiO_2 , до (а) и после (б) электрохимического литирования/делитирования в растворе $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в диоксолане (38 циклов).

3.2.4. Структура тонких пленок

Благодаря туннельно-микроскопическим и туннельно-спектроскопическим исследованиям удалось однозначно доказать сформулированные ранее на основании косвенных данных представления о строении пленок диоксида олова, получаемых термогидролизом. Данные материалы представляют собой кристаллы твердого раствора SnO_2 /допирующий компонент, диспергированные в матрице аморфизированного и гидратированного диоксида олова (рис. 206). Последний выступает в роли барьерного слоя. Он препятствует коалесценции и срастанию зерен металлического олова, образующегося в ходе литирования/делитирования, и тем самым обеспечивает относительную стабильность зарядно/разрядных характеристик материала. Увеличение концентрации допирующего компонента (титана) в составе пленок приводит к увеличению количества аморфизованных фрагментов и росту дисперсности кристаллического твердого раствора, оба этих фактора и обеспечивают существенное повышение деградационной стабильности материала. Однако происходящее одновременно снижение проводимости пленки и существенная неравномерность локальных электрофизических свойств существенно ограничивают допустимые содержания титана в составе электродного материала и толщину пленок.

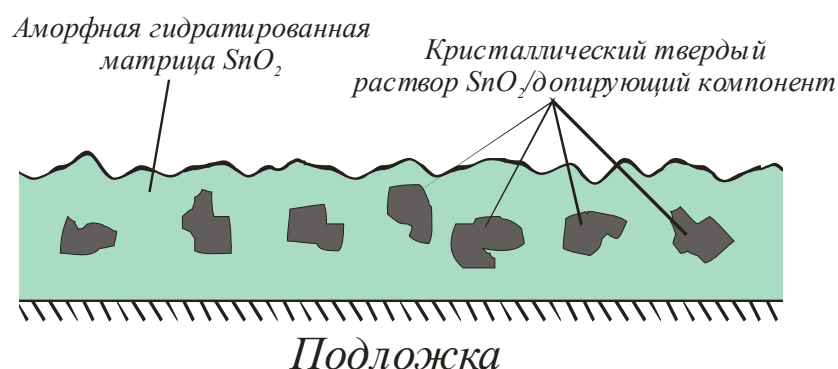
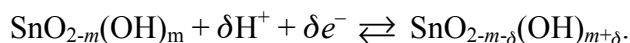


Рис. 206. Схематическое представление строения пленок допированного диоксида олова, получаемых термогидролитическим методом.

Электрохимические превращения, протекающие в пленке в водных растворах, не приводят к ее необратимому разрушению. Однако и в этом случае речь идет о реакциях, протекающих в объеме материала, а не на его поверхности. Характерные емкости превышают затраты заряда даже на четырехэлектронное восстановление монослоя на поверхности пленки более чем на порядок. В общем виде реакцию перезарядки в объеме пленки можно записать следующим образом:



Предположение о том, что перезарядке подвергается весь объем пленки, отвечает величинам δ не более 0.1–0.15. Если перезарядке подвергается исключительно

матрица, то эффективное изменение δ составит 0,4–0,6. В случае, если кроме матрицы происходит и перезарядка поверхностных слоев кристаллитов, то δ будет иметь промежуточное значение. Очевидно, что реакционная способность аморфной гидратированной матрицы заведомо больше, чем кристаллического безводного материала, составляющего объем кристаллитов. Поэтому закономерно полагать, что электрохимическим превращениям в растворе будут в первую очередь подвергаться аморфные фрагменты. Для образцов, допированных титаном, наблюдается хорошее согласие между количеством Sn(II) в пленке, определенным для свежеприготовленных образцов, и изменением заряда при увеличении потенциала (анодной поляризации). С учетом выраженной активации пленок в ходе циклирования, можно сделать вывод о том, что помимо общего количества аморфной составляющей значительное влияние на свойства пленки оказывает и степень ее гидратации. Тем не менее, прямой корреляции между количеством аморфного диоксида олова и общей перезаряжаемой емкостью не наблюдается. Например, для образца, допированного сурьмой и подвергнутого длительному отжигу, фиксируется бóльшая полная емкость, чем для такого же материала после кратковременного отжига (содержащего больше аморфных фрагментов) (рис. 195). Поэтому, даже с учетом предположения о дополнительной гидратации кристаллического диоксида олова в ходе циклирования, наиболее правдоподобным выглядит предположение о том, что в водных растворах происходит обратимое перезарядка как аморфных фрагментов, так и приповерхностных участков кристаллитов.

Глава 4. Дисперсные материалы на основе наноразмерных частиц

В этой главе рассматриваются результаты исследования систем, для которых метод сканирующей туннельной микроскопии (наряду с АСМ) предоставляет уникальную возможность получить прямую информацию о размерах индивидуальных наночастиц. Именно эта информация позволяет напрямую связать целевые электрохимические свойства электродного материала (например, электрокаталитические) и условия его получения (например, при электросаждении), старения и т.п. Наибольший интерес в этом отношении представляют дисперсные электродные материалы на основе наночастиц платиновых металлов. Методы зондовой микроскопии позволяют визуализировать микроструктуру нанодисперсного покрытия непосредственно на подложке. При этом метод является неразрушающим, то есть возможна визуализация поверхности одного и того же образца, например, до и после какой-либо электрохимической обработки или измерений. Альтернативным методом получения прямой информации о размерах наночастиц, не превышающих несколько десятков нанометров, является просвечивающая электронная микроскопия. Однако этот метод требует отделения частиц от подложки, что во многих случаях невозможно без существенного повреждения материала, а также исключает получение информации о взаимном расположении частиц.

Конечно же, в отличие от методов электронной микроскопии, метод СТМ дает искаженные изображения дисперсных материалов из-за конечного радиуса кривизны острия зонда, сопоставимого с размерами визуализируемых объектов. Именно для области малых размеров (до 100 нм) вклад искажений наиболее существенен. Однако, как было показано выше в разделе 2.3, корректный количественный анализ СТМ-изображений с учетом возможных искажений позволяет значительно снизить их влияние на форму размерного распределения.

После получения СТМ-изображения поверхности электрода следующим разумным шагом, на первый взгляд, является попытка оценить из таких изображений площадь поверхности электрода и фактор шероховатости. Однако внимательный анализ возможностей метода показывает, что такой путь в большинстве случаев неприменим к реальным высокодисперсным материалам.

Во-первых, СТМ-изображение по своей природе дискретно, оно представляет собой матрицу значений, измеренную с некоторым пространственным шагом (как правило, размер кадра составляет 128–512 точек). Поэтому на изображении могут быть идентифицированы с достаточной точностью только неровности поверхности, характерные размеры которых более чем вдвое превышают шаг сканирования, и, в то же время,

меньше размера кадра. Уменьшение размера кадра, конечно, позволяет получать все более и более точную информацию о строении поверхности, но одновременно снижает статистическую достоверность анализа из-за уменьшения общей площади анализируемой поверхности. В этом смысле метод ограниченно применим для латерально однородных материалов.

Во-вторых, как было показано в разделе 2.3, при сравнимом размере радиусов кривизны острия зонда и объектов на поверхности электрода искажения будут неизбежно приводить к занижению измеряемой из СТМ-изображений площади поверхности. При этом наиболее значительные искажения ожидаются для образцов, состоящих из плотно упакованных ансамблей наночастиц. При анализе пористых электроосажденных материалов, состоящих из большого числа слоев наночастиц, возникает также проблема репрезентативности структуры верхнего визуализируемого слоя частиц, связанная с необходимостью экстраполяции измеренной площади этого слоя на весь объем электрода.

Все эти проблемы несущественны для измерений макрошероховатости поверхности, например, для оценки качества механической полировки материала. Алгоритмы для такого анализа хорошо разработаны, стандартизованы и реализованы в большинстве программ для обработки СТМ-данных [724, 725]. Тем не менее, даже в этих случаях, результатами анализа надо пользоваться с большой осторожностью, так как они могут очень сильно зависеть от настроек конкретного микроскопа и параметров обратной связи, при том, что визуально получаемые изображения неотличимы [726, 727].

Если речь идет о дисперсных электродных материалах, задача состоит в измерении именно истинной поверхности электрода, участвующей в электрохимическом процессе, с учетом всех наноразмерных шероховатостей. В работах [728, 729] на примере модельных электродов из поликристаллической платины и платино-рутения (полированных и подвергнутых последующей обработке абразивом с дисперсностью 0,3 мкм) было показано, что фрактальная размерность СТМ-изображений равна единице (отвечает обычной евклидовой геометрии) при размерах кадра более 0,2–0,3 мкм, то есть тогда, когда визуализируются и анализируются макроскопические царапины от абразива. При дальнейшем уменьшении размера кадра происходит увеличение фрактальной размерности, то есть определяемая площадь поверхности оказывается больше. При этом авторы также отмечают закономерное увеличение разброса экспериментальных данных на кадрах малого размера при измерениях в различных точках. Несмотря на то, что авторам [728] удалось получить для модельного электрода неплохое согласие между величинами площади, определенной из СТМ-изображений и данных электрохимических

методов, очевидно, что данный подход неприменим к обычным электродам, имеющим микро- и макрошероховатость с различными характерными размерами. Очевидно, что и при использовании «фрактального» подхода крайне актуальной остается проблема искажений, связанных с неидеальностью формы зонда [730]. В то же время, качественная корреляция между определяемыми с использованием СТМ и АСМ-изображений параметрами шероховатости и истинной поверхностью (а также различными физико-химическими свойствами материала) сохраняется несмотря на все описанные выше искажения. Поэтому эти подходы достаточно часто используются при исследовании тех или иных материалов [731–734], однако при этом никогда не делается попыток оценить истинную поверхность.

С учетом всего вышесказанного понятно, что прямолинейный анализ топографической информации лишь в редких случаях может привести к удовлетворительным результатам. В то же время, комплексный анализ всего массива экспериментальных данных, включающих как электрохимические, так и материаловедческие (зондовые, рентгенодифракционный) методы, позволяет получать достаточно много новой информации. Для электроосажденных дисперсных материалов такой анализ, как правило, включает определение истинной поверхности электрохимическими методами, построение размерного распределения частиц осадка по данным СТМ, оценку гипотетической поверхности (которая была бы у осадка, если бы он состоял из изолированных частиц с установленным размерным распределением), и анализ степени срастания частиц, то есть доли поверхности, экранируемой контактами между частицами (или расположенной в непроницаемых для электролита порах). Последний параметр может быть сопоставлен с электрокаталитической активностью материала. Ниже будут рассмотрены некоторые экспериментальные результаты, полученные как для ансамблей наночастиц, так и для индивидуальных частиц на поверхности инертной подложки. В явном или неявном виде для всех этих материалов совместный анализ электрохимических и СТМ данных осуществлялся именно в такой постановке.

4.1. Электроосажденные материалы на основе платины и палладия

Платиновые металлы демонстрируют при электроосаждении очень высокую скорость вторичной нуклеации, что неизбежно приводит к получению высокодисперсных осадков. Размер частиц и степень их срастания в значительной мере определяют потребительские (в первую очередь, электрокаталитические и сорбционные) свойства таких материалов. Поэтому как для оптимизации тех или иных электродных материалов, так и для корректной интерпретации электрохимических откликов необходима точная ин-

формация о размерах частиц в осадке (о размерном распределении частиц), которая может быть получена методом СТМ. Ниже будут представлены результаты исследования осадков платины и палладия, получаемых различными методами, в том числе наноструктурированных.

4.1.1. Имобилизованные коллоидные частицы платины

Коллоидные частицы, обладающие высокой степенью монодисперсности, не только являются прекрасным модельным объектом для исследования размерных эффектов в электрокатализе, но и позволяют наглядно оценить эффективность метода СТМ в исследовании иммобилизованных частиц.

Золь платины получали по методике [735] выдерживанием при 80°C в течение 4 часов при интенсивном перемешивании раствора 1.2 мМ H_2PtCl_6 и 0.3 М лимоннокислого натрия. Основным преимуществом цитратного метода синтеза коллоидной платины является отсутствие в растворе органических стабилизаторов: в качестве стабилизатора выступает непосредственно цитрат натрия или продукты его частичного восстановления. В процессе реакции рН раствора изменялся от 5.75 до 5.35. Остаточная концентрация хлорплатината в растворе после завершения реакции не превышала 0.4 мМ (оценки были сделаны на основании измерения величин предельных диффузионных токов на ртутном капаящем электроде). Таким образом, степень превращения гексахлорплатината составляла около 65%, что несколько больше, чем в [736] при тех же условиях синтеза (50%). Размер коллоидных частиц (средний диаметр 2 нм) был независимо оценен на основании измерения спектра поглощения в видимой области (рис. 207а) на основании корреляционных зависимостей [736]. Так как для построения корреляции в [736] использовался метод просвечивающей микроскопии, то есть, коллоидные частицы могли претерпевать частичное разрушение под воздействием электронного пучка, то полученные значения размера могут рассматриваться всего лишь как приближенные оценки. Размер коллоидных частиц, полученных аналогичным методом при температуре 91°C в [737, 738] составлял около 2.8 нм по данным просвечивающей микроскопии.

Строение и электрокаталитические свойства электродов, полученных путем иммобилизации коллоидных частиц сопоставлялось с образцами электроосажденной платины, полученных по стандартной методике путем потенциостатического осаждения при потенциалах 0.25 и 0.65 В в растворе 0.01М Na_2PtCl_6 + 0.02М HCl на поверхность фольги из поликристаллического золота или платины. Все величины потенциалов в данном разделе приведены в шкале обратимого водородного электрода в 0.5М H_2SO_4 .

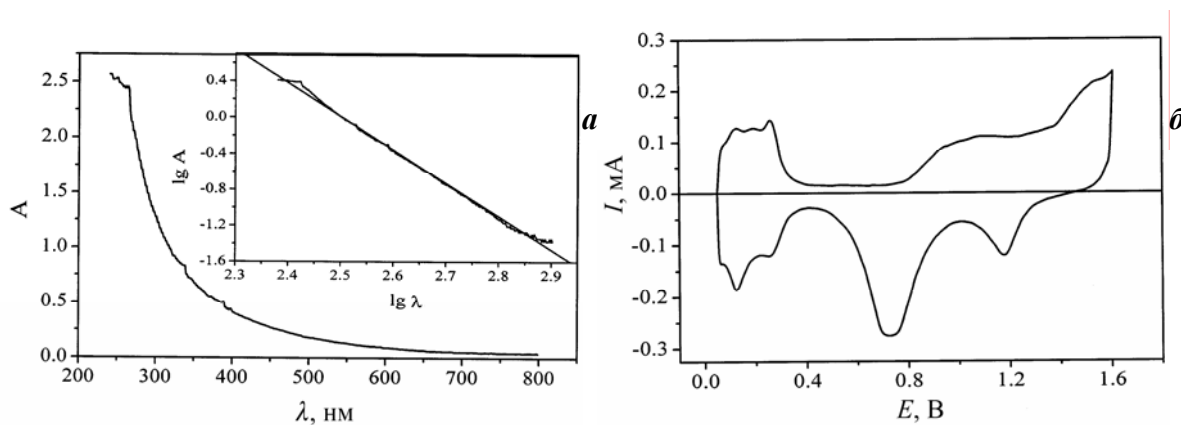


Рис. 207. Типичный спектр поглощения коллоидного раствора в нормальных и логарифмических координатах (а). Вольтамперограммы золотого электрода с нанесенными на его поверхность коллоидными частицами платины в 0.5 М H_2SO_4 ($X_{\text{Pt}}=0.9$) (б). Площадь электрода $0,6 \text{ см}^2$, скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

СТМ измерения проводились на установке Литскан-2. В связи с малыми размерами частиц платины и необходимостью минимизировать искажения топографических изображений в работе использовались платино-иридиевые зонды, затачивавшиеся электрохимически в переменноточковом режиме (20 В) в растворе 1М NaOH+3М NaCN по методике [616].

В работах [737, 738] для получения электродов, содержащих иммобилизованные коллоидные частицы, использовалась продолжительная выдержка электрода при разомкнутой цепи в коллоидном растворе. При этом варьирование степени заполнения поверхности частицами достигалось путем изменения продолжительности выдержки и концентрации золя. Однако при иммобилизации в таком режиме, удавалось достигать степени заполнения поверхности коллоидными частицами, не превышающей 0.4. Электрохимический метод иммобилизации позволяет достигать существенно большей плотности частиц.

Иммобилизация коллоидных частиц на поверхности пластины из поликристаллического золота осуществлялась в потенциодинамическом режиме (при циклировании в интервале потенциалов 0.4–2.0 В, 20 мВ/с) или в потенциостатическом режиме при потенциале 1.7 В (поляризация периодически прерывалась, и раствор перемешивался потоком аргона). В аналогичных условиях иммобилизация возможна и на поверхности платины, однако разделение по электрохимическим откликам вклада подложки и покрытия в этом случае невозможно. Наиболее вероятно, что процессы, приводящие к формированию покрытия при анодной поляризации, включают окислительное разрушение цитратной оболочки коллоидных частиц с последующим формированием прочного контакта с подложкой по механизму сплавообразования. Впервые метод анодной иммобилизации коллоидных частиц в условиях окислительного разрушения стабилизирующей оболочки был описан в [739] на примере осаждения коллоидной платины, ста-

билизированной органическим ПАВ, на поверхность НОРГ. Гипотеза о ключевой роли окисления цитратной оболочки наночастиц подтверждается тем фактом, что на поверхности стеклоглуглерода, не обладающего достаточными электрокаталитическими свойствами для окисления цитрат-иона, не наблюдается иммобилизации коллоидных частиц даже при существенно более положительных потенциалах. Вольтамперограммы, измеренные в коллоидном растворе (рис. 208), свидетельствуют о том, что окисление органической составляющей начинается при потенциале приблизительно 1.7 В, и по мере циклирования наблюдается увеличение заряда катодного пика при ~ 0.4 В, отвечающего десорбции кислорода с поверхности платины, а также уменьшение пика при ~ 1.0 В (отвечающего тому же процессу на Au). Таким образом, в процессе циклирования происходит иммобилизация коллоидных частиц, сопровождающаяся эффектами сплавообразования и частичной блокировки поверхности золота. При смещении потенциала анодной границы циклирования в сторону значений, меньших 1.7 В, признаков иммобилизации платины не наблюдается, что согласуется со сделанным выше выводом об окислительном механизме процесса. Несмотря на то, что в ходе длительного циклирования удается получать электроды с типичным для чистой платины поведением, при измерениях в фоновом растворе наблюдается быстрая деградация материала (наблюдаемая по десорбции кислорода площадь поверхности платины быстро снижается, а золота — растет). Все это может указывать на выраженное сплавообразование на этапе осаждения коллоидных частиц, связанное, в том числе, и с одновременным электрохимическим осаждением платины при катодных потенциалах из-за содержащихся в растворе остаточных количеств хлорплатината. Таким образом, потенциодинамический режим осаждения не позволяет воспроизводимо получать электроды, содержащие исключительно коллоидные частицы платины.

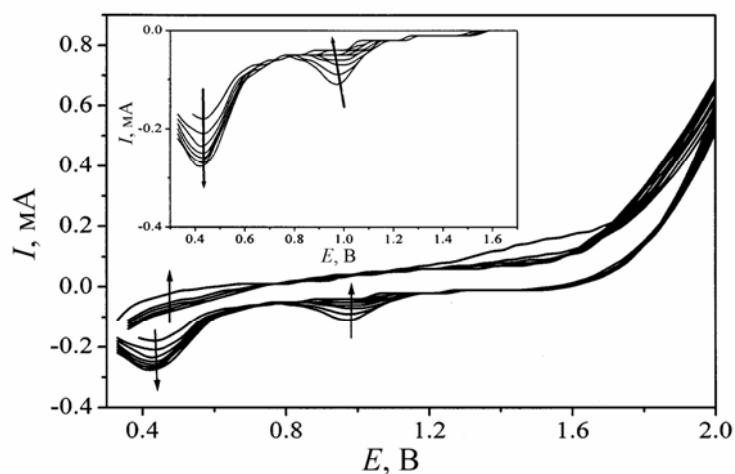


Рис. 208. Вольтамперограммы золотого электрода, измеренные в ходе иммобилизации коллоидной платины. На врезке показан катодный участок вольтамперограмм. Стрелками показана динамика изменения высоты пиков в ходе циклирования.

Электроды, полученные в ходе потенциостатического осаждения, характеризуются высокой стабильностью (снижение активной поверхности платины после циклирования в растворе серной кислоты в течение нескольких часов не превышает 20%). К тому же в потенциостатическом режиме в условиях анодной поляризации возможность параллельного соосаждения платины при восстановлении остаточных количеств хлорплатината, находящегося в растворе, можно полностью исключить. Именно поэтому в качестве объектов дальнейшего исследования были выбраны электроды, приготовленные в потенциостатических условиях. Следует отметить, что длительная выдержка золотого электрода в растворе при потенциале 1.7 В не приводит к получению материала с высоким содержанием платины. Высокие заполнения поверхности коллоидными частицами могут быть достигнуты только при периодическом прерывании поляризации и размешивании раствора током аргона. В то же время, размешивание потоком газа без прерывания поляризации не обеспечивает достижения высоких заполнений.

Наблюдаемые эффекты могут объясняться тем, что при анодной поляризации на электроде происходит параллельное выделение кислорода, присутствие которого может приводить к смене заряда коллоидных частиц на положительный, препятствующий их адсорбции на положительно заряженной поверхности электрода. Полное удаление кислорода возможно только при периодическом отключении поляризации, и лишь в этих условиях удастся достигнуть высоких заполнений. С другой стороны, цитратные золи платины характеризуются высокой степенью агрегации [736–738], при этом прочность связывания агрегатов с поверхностью электрода заведомо существенно меньше, чем связывание отдельных коллоидных частиц. В процессе перемешивания током газа агрегаты удаляются с поверхности электрода, освобождая место для последующего прочного связывания отдельных частиц.

Количество коллоидной платины, находящейся на поверхности, можно оценить на основании анализа вольтамперограмм (анодный предел циклирования 1.6В), полученных в сернокислом растворе. На вольтамперограммах (рис. 207б) наблюдаются четкие пики десорбции кислорода при потенциалах 0,7 и 1,15 В, отвечающие, согласно [740], десорбции с поверхности платины и золота, соответственно. Четкие пики в водородной области свидетельствуют об отсутствии отравления поверхности платины какими-либо органическими адсорбатами. Площадь активной поверхности платины (S_{Pt}) в настоящей работе оценивалась по заряду в области десорбции водорода, площадь поверхности золота (S_{Au}) — по заряду, затраченному на десорбцию кислорода в области потенциалов 1.0–1.4В. Доля поверхности платины на электроде ($X_{Pt} = S_{Pt}/(S_{Pt}+S_{Au})$, максимальное значение 0.93) закономерно увеличивалась с ростом продолжительности

иммобилизации (числа циклов иммобилизации). Электрохимические данные в целом свидетельствуют о формировании в потенциостатических условиях монослоя коллоидных частиц на подложке. Сопоставление оценок достигаемых факторов шероховатости для различного расположения коллоидных частиц платины на поверхности и экспериментальных величин показало, что наиболее вероятной является конфигурация плотноупакованных полусферических платиновых частиц, либо сферических частиц, лишь половина поверхности которых контактирует с раствором. В качестве характеристической величины при таком анализе может рассматриваться отношение площади поверхности платины к площади поверхности золота, заблокированной при иммобилизации: $x_{Pt} = S_{Pt}/(S_{Au}^0 - S_{Au})$. Для полусферы на плоскости площадью $2\pi r^2$, полностью блокирующей поверхность квадрата $4r^2$, ожидаемая величина x_{Pt} составляет $\pi/2$, в хорошем согласии с экспериментальным значением 1.7 ± 0.2 . Так как частицы платины исходно имеют квазисферическую форму, можно предположить, что за блокировку поверхности золота и нижней поверхности сферы отвечают остатки цитратной оболочки. Если же предположить, что в формирование электрохимических откликов вносит вклад вся поверхность платиновых частиц, то экспериментальные отклики должны отвечать формированию рыхлого слоя, в котором между частицами сохраняются значительные расстояния, а площадь блокируемой поверхности золота должна примерно в полтора раза превышать площадь проекции платиновой частицы на поверхность подложки.

Сопоставление полученных изображений для золотой подложки и электродов после иммобилизации (рис. 209) позволяет утверждать, что для данного типа материалов наночастицы на поверхности могут быть идентифицированы однозначно по топографическим СТМ-изображениям. Как уже указывалось выше, в качестве образцов сравнения использовались электроды, полученные путем электрохимического осаждения платины при потенциалах 0.25 и 0.65 В. Толщина такого покрытия по электрохимическим данным не превышала нескольких десятков нанометров. По данным СТМ (рис. 102, 209) все частицы иммобилизованной коллоидной платины визуализируются как объекты близких размеров (диаметром 4–5 нм и высотой 2–3 нм). Наблюдаемые перепады высот значительно больше, чем регистрируемые для обычной электроосажденной платины (рис. 102в), что с учетом результатов модельных оценок (см. раздел 2.3) может свидетельствовать о расположении частиц на поверхности на некотором расстоянии друг от друга (например, из-за сохранения части стабилизирующей цитратной оболочки на поверхности частиц). Это предположение также позволяет объяснить и завышение размера коллоидных частиц по сравнению с оценками, полученными из анализа спектров поглощения. При количественной обработке СТМ-изображений для образцов

иммобилизованной платины были получены значительно более узкие размерные распределения, чем для электроосажденной платины (рис. 210). Максимум размерного распределения также был значительно смещен в сторону меньших размеров. Средний размер частиц на СТМ изображениях составляет 4.5 нм для образцов иммобилизованной коллоидной платины и 7.1 и 9.4 нм для образцов платины, катодно осажденной при потенциалах 0.25 и 0.65 В, соответственно.

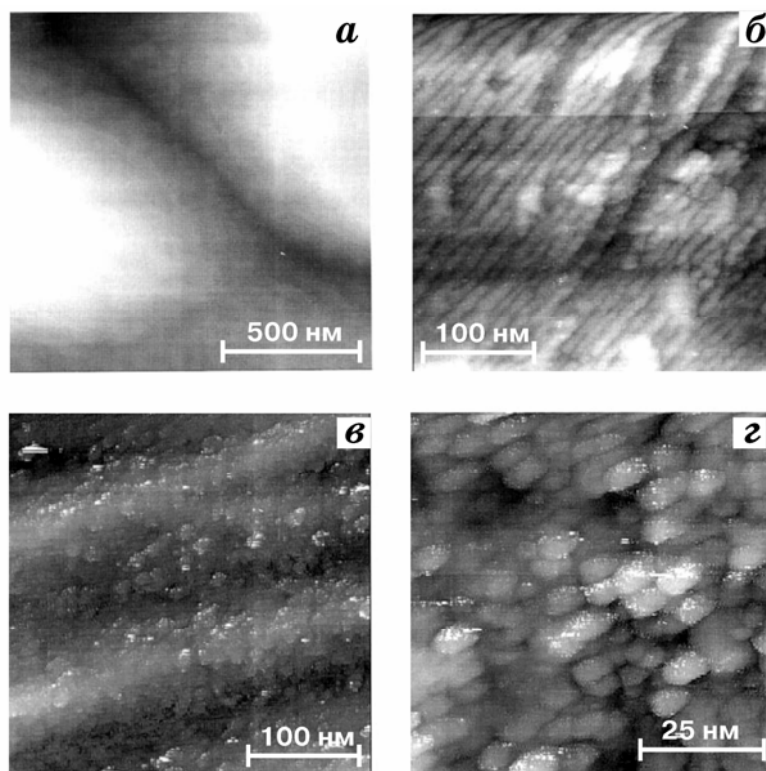


Рис. 209. СТМ-изображения золотой подложки (а, б) и иммобилизованной коллоидной платины $X_{Pt} = 0.9$ (в,г).

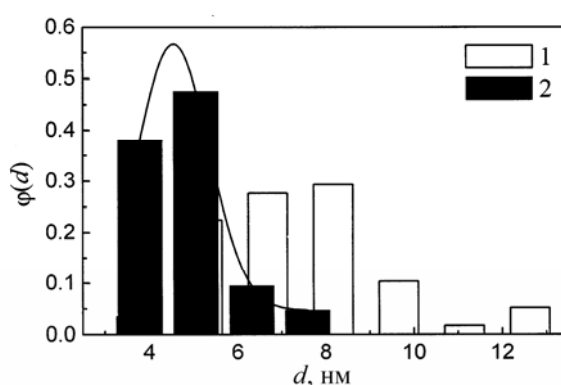


Рис. 210. Размерные распределения, полученные для электроосажденной при потенциале 0,65 В платины (1) и иммобилизованных коллоидных частиц (2).

Наблюдаемое существенное рассогласование результатов количественного определения размера частиц по данным СТМ-измерений (4.5 нм) и анализа спектров поглощения (2 нм) может быть связано как с неточностью корреляционного соотношения [736], так и с завышением размеров коллоида по данным СТМ измерений при иммоби-

лизации частиц на некотором расстоянии друг от друга. Оценки размеров частиц для образцов платины электроосажденной на золотой подложке при близких потенциалах (11–14 нм), выполненные из анализа уширения дифракционных максимумов на рентгенограммах [741, 742] демонстрируют, наоборот, некоторое занижение размеров, определяемых из СТМ-изображений. Более близкие значения (8–9 нм) приведены в работе [743]. Наблюдаемые различия, в первую очередь могут быть связаны с тем, что представленные выше размеры, полученные из анализа СТМ-изображений, отвечают среднечисленному распределению, тогда как данные рентгеновской дифракции отвечают среднемассовому распределению. Вклад в него более крупных частиц более существенен, по сравнению с среднечисленным, что и приводит к сдвигу максимума распределения в сторону больших размеров. Вторым фактором, который может приводить к наблюдаемым различиям является то, что при исследовании осадка методом СТМ визуализируется только верхний слой частиц, а область взаимодействия рентгеновского излучения с образцом существенно больше. В ходе электроосаждения, в нижних слоях осадка продолжается медленный рост кристаллитов платины, приводящий к увеличению их размеров, что и находит отражение в распределениях, определяемых рентгенодифракционным методом.

Несмотря на наблюдаемое несоответствие в размерах, предложенный метод иммобилизации позволяет получать стабильный хорошо охарактеризованный слой платиновых наночастиц с узким размерным распределением. Присутствие в осадке остатков цитратной оболочки коллоидных частиц не приводит к существенному ухудшению адсорбционных и электрокаталитических свойств материала.

На рис. 211 представлены зависимости заполнения поверхности платины адсорбированным кислородом от потенциала, полученные для электродов различных типов. Величины заполнений определялись на основании измерения заряда, затрачиваемого на десорбцию кислорода (скорректированного на вклад заряжения двойного слоя) после выдерживания электрода при определенном потенциале в течение 10 мин. Вольтамперометрические измерения производились с высокими скоростями развертки (100 мВ/с), поэтому представленные ниже значения несколько занижены. К сожалению, измерения с меньшими скоростями были мало информативны из-за низкой воспроизводимости результатов. При всех потенциалах высокодисперсные платиновые осадки характеризуются большими заполнениями, чем гладкая поликристаллическая платина. Наибольшие заполнения были обнаружены как для иммобилизованной коллоидной платины, так и для электроосажденной платины на поверхности золота, что может указывать на существенное влияние золотой подложки (например, из-за более быстрой десорбции

кислорода в области контакта Pt/Au) [741]. Адсорбция кислорода на золоте начинается при более положительных потенциалах, чем были использованы в настоящей работе, поэтому ее вкладом в этом случае можно пренебречь. Отсутствие отравляющего влияния цитратного окружения подтверждается совпадением зависимостей, полученных для электроосажденной и иммобилизованной платины.

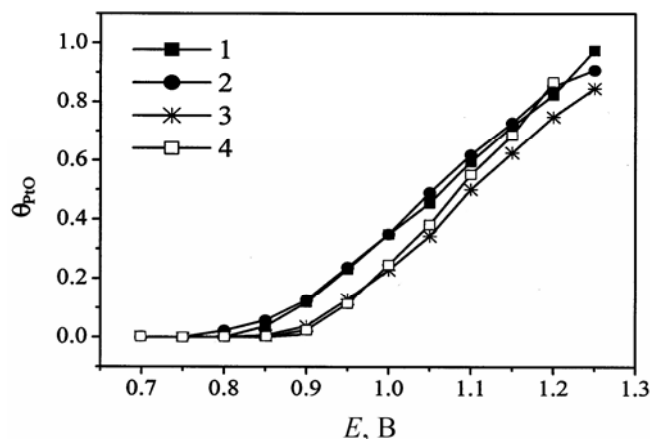


Рис. 211. Зависимость заполнения поверхности платины адсорбированным кислородом от потенциала электрода. 1 — коллоидные частицы платины, иммобилизованные на золоте, 2 — платиновый осадок на золоте (0.25 В), 3 — гладкая поликристаллическая платина, 4 — платинированная платина (0.25 В, после длительного циклирования в 0.5M H₂SO₄).

Прямой количественный анализ размерных распределений по данным СТМ-измерений и электрохимические данные (рис. 211) подтвердили отмечавшуюся ранее в литературе [744, 745] на качественном уровне тенденцию к смещению потенциала начала адсорбции кислорода для наноразмерных частиц платины в сторону более отрицательных значений. Наличие слоя адсорбированного кислорода существенно влияет на кинетику многих электрокаталитических процессов, поэтому можно было ожидать, что электрокаталитические свойства иммобилизованной коллоидной платины будут значительно отличаться от свойств образцов обычной электроосажденной платины.

Тестирование электрокаталитических свойств электрода на основе иммобилизованного платинового коллоида выполнялось на примере реакции электроокисления муравьиной кислоты. Типичные стационарные поляризационные кривые (критерий стационарности — изменение тока не более 1% в течение 20 с) для этого процесса представлены на рис. 212. Существенный гистерезис на кривых связан с необратимой адсорбцией кислорода и СО, блокирующих каталитические центры. Снижение тока на прямом и обратном ходе отвечает появлению на поверхности адсорбированного кислорода и СО, соответственно, и поэтому потенциалы снижения могут быть использованы для характеристики устойчивости осадка к образованию этих адсорбатов (меньшие значения потенциалов отвечают меньшей устойчивости). На поляризационных кривых можно выделить три характерных области потенциалов (рис. 212): область I отвечает

наличию на поверхности высоких запылений по СО, в области II сосуществуют адсорбционные слои СО и кислорода с низкими запылениями, в области III в адсорбционном слое преобладает кислород (присутствие небольших количеств СО при этом также возможно). Сопоставление электрокаталитических свойств разных типов платиновых осадков показало, что иммобилизованная коллоидная платина демонстрирует наивысшую устойчивость к блокировке СО, и следовательно, наивысшую активность в области потенциалов I и II. В то же время, как было показано, выше, высокодисперсная платина легче адсорбирует кислород, и поэтому в области III для этих материалов наблюдается быстрое снижение активности (рис. 212).

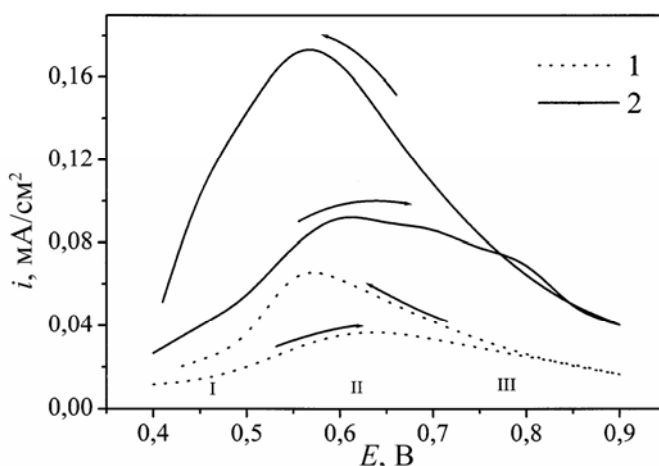


Рис. 212. Поляризационные кривые электроокисления муравьиной кислоты, измеренные в растворе 0.1M HCOOH+0.5M H₂SO₄ на электродах из поликристаллической платины (1) и иммобилизованного платинового коллоида (2).

4.1.2. Электролитические осадки палладия

Палладий является уникальным катализатором окисления и гидрирования органических соединений, причем, в отличие от катализаторов из других металлов группы платины, его активность определяется структурной спецификой не только адсорбционных, но и сорбционных свойств. На примере осадков электроосажденного палладия была изучена зависимости размеров частиц и свойств осадка от потенциала осаждения, продемонстрирована высокая степень срастания частиц.

Осаждение палладия проводили из раствора 1 мас.% PdCl₂+1M HCl на поверхность поликристаллической платины в потенциостатическом режиме (в диапазоне потенциалов от -0,05 до 0,55 В) в ячейке с неразделенными пространствами. Все значения потенциалов в настоящем разделе представлены относительно обратимого водородного электрода в 0.5M H₂SO₄. Подложку из платиновой фольги (площадью около 1 см²) подвергали предварительному травлению в кипящей царской водке. Затем подложка подвергалась попеременной анодной и катодной поляризации в растворе 0,1M H₂SO₄ (аналогичным образом очищались и осадки палладия перед проведением электрохимиче-

ских измерений). Количество осадка определяли по разности масс электрода до и после палладирования.

Истинные поверхности электродов определялись по адсорбции адатомов меди и кислорода [746, 747], в предположении о том, что на десорбцию монослоев адатомов затрачивается заряд 430 мкКл/см^2 . Измерения проводили, снимая потенциодинамические кривые в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (с добавкой 0.1 M CuSO_4 , когда это было необходимо) в интервале потенциалов $0.30\text{--}1.23 \text{ В}$ при скоростях развертки 1 и 5 мВ/с .

Адсорбционные свойства осадков в области образования α -фазы гидрида изучали, регистрируя потенциодинамические кривые в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при $1\text{--}5 \text{ мВ/с}$. При этом при не слишком низких потенциалах гидрирования в двойнослойной области достигалось полное извлечение водорода (время гидрирования в потенциостатических условиях составляло 20 мин). Расчет содержания водорода в гидриде выполняли по методике [748]. Для определения количества водорода при высокой степени гидрирования использовали метод равновесных кривых заряжения [749, 750] при плотности тока $0,1\text{--}1 \text{ мА/см}^2$ видимой поверхности. Электрод гидрировали при потенциалах $0,03\text{--}0,04 \text{ В}$ в течение 6 ч, затем ячейку продували аргоном.

На начальных участках хроноамперограмм осаждения (рис. 213а) регистрируется спад тока, при этом токи плато практически не зависят от потенциала осаждения в интервале $0,1\text{--}0,3 \text{ В}$, указывая на диффузионный контроль процесса, и существенно зависят от перенапряжения для потенциалов положительнее $0,3\text{--}0,4 \text{ В}$ (кинетический или смешанный контроль). В области потенциалов, отвечающих образованию β -фазы гидрида, значительная доля тока расходуется на разряд иона гидроксония (регистрируются существенно более высокие стационарные токи и медленный выход тока на стационарное значение). На это также указывает снижение выхода по току до 40% при этих потенциалах (рис. 213б). Снижение выхода по току в области более положительных потенциалов (медленное осаждение) объясняется протеканием на электроде параллельной реакции восстановления кислорода (осаждение проводилось без деаэрирования ячейки).

На зависимости удельной поверхности осадка (рис. 214), определенной по адсорбции адатомов меди, наблюдается плавный спад с уменьшением перенапряжения осаждения. Такая тенденция типична для осаждения металлов — при малых скоростях осаждения формируются более гладкие осадки [751]. Хотя, например, для платины в [752] при очень существенном снижении потенциала осаждения была отмечена противоположная тенденция, которую авторы объясняли одновременным химическим осаждением платины за счет диспропорционирования интермедиата (комплекса Pt(II)), накапливающегося в приэлектродном слое.

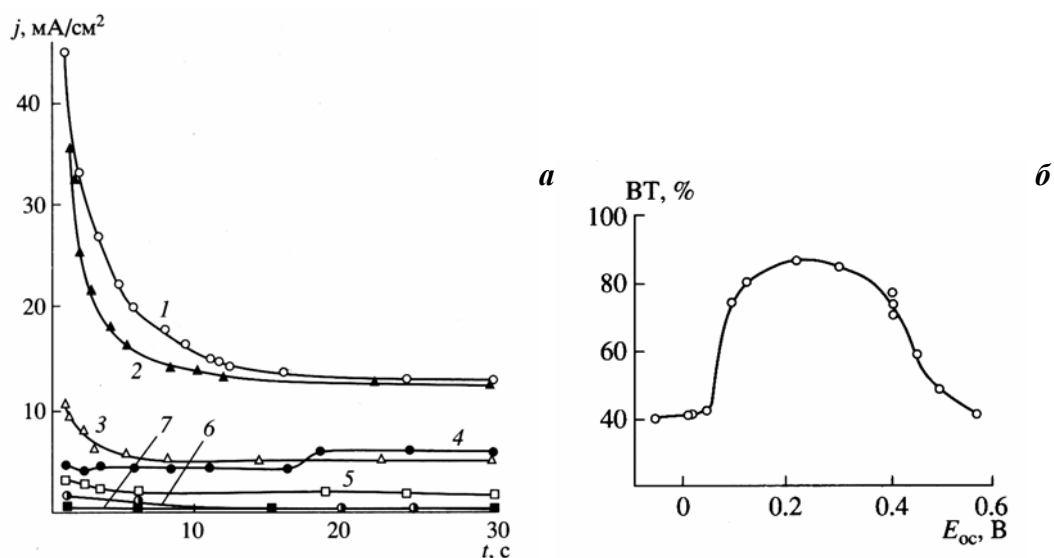


Рис. 213. Начальные участки хроноамперограмм (а), зарегистрированных в ходе потенциостатического осаждения палладия при потенциалах: 0,02 (1), 0,026 (2), 0,15 (3), 0,25 (4), 0,4(5), 0,45(6), 0,55(7) В. Зависимость выхода по току от потенциала осаждения (б).

Согласно литературным данным [746], оценка площади поверхности электроосажденного палладия по адсорбции водорода при потенциалах положительнее 0,09 В (и игнорировании гидридообразования), может приводить для некоторых осадков к существенно завышенным результатам. Поэтому наблюдаемые различия представленных на рис. 214 экспериментальных и литературных [753] данных являются закономерными. В то же время наблюдается и существенное различие определенных удельных поверхностей с приведенными в [754, 755]. Если в случае [755] (осаждение палладия на углеродную ткань) несогласие может объясняться значительными различиями в природе активных центров подложки, на которых происходит нуклеация палладия, то в случае [754] (осаждение на поликристаллическую платину) причины не столь очевидны. Нельзя исключить, что при отрицательных потенциалах, когда на электроде протекает параллельное выделение водорода, на свойства осадка существенное влияние оказывает геометрия ячейки и газонаполнение приэлектродного слоя.

Соотношение величин истинной поверхности, определяемой различными методами обнаруживает существенную зависимость от потенциала осаждения. К завышению величин S_0 определяемых из анализа потенциодинамических кривых может приводить частичное растворение палладия при анодных потенциалах [756]. Значения $S_{Cu}/S_0 > 1$ могут объясняться существованием на поверхности осадков, полученных при средних перенапряжениях, участков (например, текстурированных), селективно адсорбирующих аномальные количества меди. В пользу этого предположения свидетельствует существенное изменение соотношения высот четырех пиков десорбции меди для осадков, полученных в разных условиях, однако, подробное исследование этих обстоятельств в рамках данной работы не проводилось.

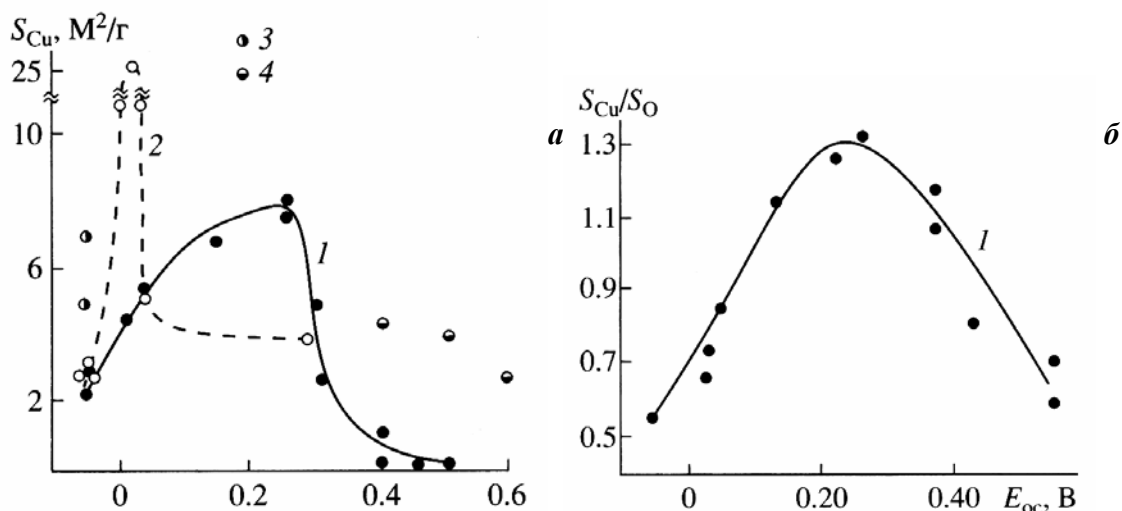


Рис. 214. Зависимости удельной поверхности палладия (а) и отношения истинных поверхностей, определенных по адсорбции адатомов меди и кислорода (б) от потенциала осаждения. 1 — экспериментальные данные. 2 — данные [753] (десорбция водорода), 3 — данные [754], 4 — данные [755].

Согласно СТМ-измерениям, осадки палладия характеризуются существенно большей неравномерностью (большим перепадом высот на изображении, высокой шероховатостью), по сравнению с осадками платины. На изображениях присутствуют частицы, значительно различающиеся по размеру (рис. 215), при этом в некоторых случаях их диаметр превышает 100 нм. Значительная шероховатость осадка должна приводить к завышению экспериментально определяемого размера частиц в осадке за счет искажений связанных с формой острия зонда (см. разд. 2.3). В отличие от осадков платины, для электроосажденного палладия визуализируются преимущественно «выпуклые» частицы. Значительный перепад высот в пределах кадра малого размера затрудняет также однозначную идентификацию частиц в сростках. Оба этих фактора приводят к уширению размерного распределения и смещения его максимума в сторону больших размеров (рис. 215). Действительно, размеры частиц в таких осадках определенные из уширения рефлексов на дифрактограммах составляют 15–25 нм [743, 757]. Анализ дифрактограмм также указывает на выраженную бимодальность размерного распределения частиц в осадках палладия, полученных при потенциалах гидридообразования. Наряду с максимумом в районе 20 нм на распределениях присутствует выраженный подъем в области малых размеров (менее 10 нм) [743, 757]. Наличие малых частиц в осадке было подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии: на участках дендритов, которые удается отделить от подложки, для осадков палладия были обнаружены частицы размером 7–10 нм [743]. Частицы малого размера, фактически не видимы на СТМ-изображениях, так как они находятся в окружении более крупных кристаллитов, и их присутствие неизбежно приводит к завышению размеров больших частиц (см. разд. 2.3).

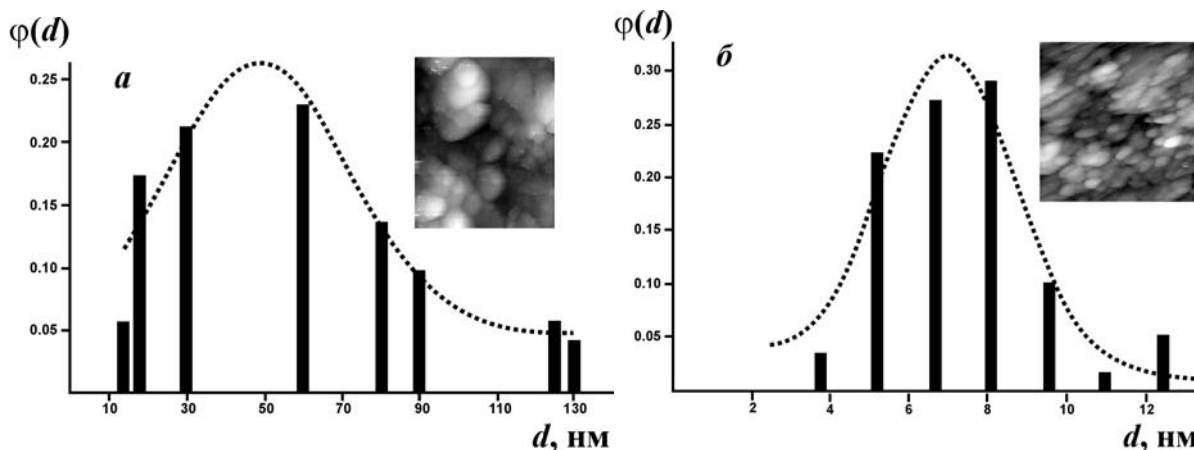


Рис. 215. Типичные размерные распределения для электроосажденного палладия (а) и платины (б). Размер СТМ-изображений $180 \times 214 \text{ nm}^2$ (а); $71 \times 71 \text{ nm}^2$ (б)

Различия между размерами частиц осадка полученными различными методами значительны (примерно в 2 раза), однако нужно отметить, что анализ дифракционных данных для относительно крупных частиц палладия также не достаточно однозначен. Аппроксимация экспериментальной рентгенограммы в рамках различных моделей, позволяющих разделить вклад размерного фактора и фактора дефектности в уширение линий, приводит к значительному разбросу размеров частиц (от 25 до 45–60 нм) [743]. Для высокодисперсных платиновых осадков, такого разброса не наблюдалось. В рамках всех использованных моделей прослеживаются одинаковые качественные тенденции, как в зависимости дисперсности, так и дефектности осадка от потенциала осаждения. С учетом этого факта, а также близости верхней границы размеров частиц, определенных из рентгенодифрактометрических данных и размеров, оцененных из СТМ данных, можно ожидать, что качественное изменение свойств осадка будет коррелировать с изменением его микроструктуры, оцениваемой методом СТМ, несмотря на очевидные искажения размерных распределений.

Средний размер частиц осадка, определенный из СТМ-изображений, значительно зависит от потенциала осаждения палладия (рис. 216). Для области α - β -перехода на зависимостях наблюдается разрыв, свидетельствующий об ином механизме осаждения палладия в области потенциалов существования β -фазы. С учетом того, что в этой области потенциалов кристаллизуется не металл, а изоструктурный гидрид палладия, наличие такого разрыва закономерно.

С учетом значительного разброса частиц в осадках по размерам, модель сфер постоянного размера, используемая для оценки размера частиц из удельной поверхности, становится для палладия неприменимой (рис. 217а). В то же время, попытка расчета удельной поверхности из экспериментальных распределений частиц по размерам в рамках как сферического, так и столбчатого приближения, также не приводит к хоро-

шему согласию с значениями S_{Cu} (рис. 217б). В области высоких перенапряжений наблюдается удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных величин, однако для осадков, полученных в условиях кинетического контроля (при низких перенапряжениях) несоответствие двух групп величин резко увеличивается. Это свидетельствует о значительном срастании частиц в ходе осаждения при низких перенапряжениях, приводящем к экранированию значительной части поверхности. Наименее выражено срастание для осадков, полученных при потенциалах существования β -фазы гидрида. Формально, совпадение величины S_{Cu} с поверхностью оцененной из СТМ-данных отвечает полному отсутствию срастания частиц. Однако с учетом систематического завышения размеров частиц на СТМ-изображениях (см. выше), можно говорить лишь о значительном снижении степени срастания при этих потенциалах. Никакой однозначной корреляции между размером частиц в осадке и его удельной поверхностью не наблюдается. Таким образом, именно эффекты срастания и экранирования в первую очередь отвечают за площадь электрохимически доступной поверхности.

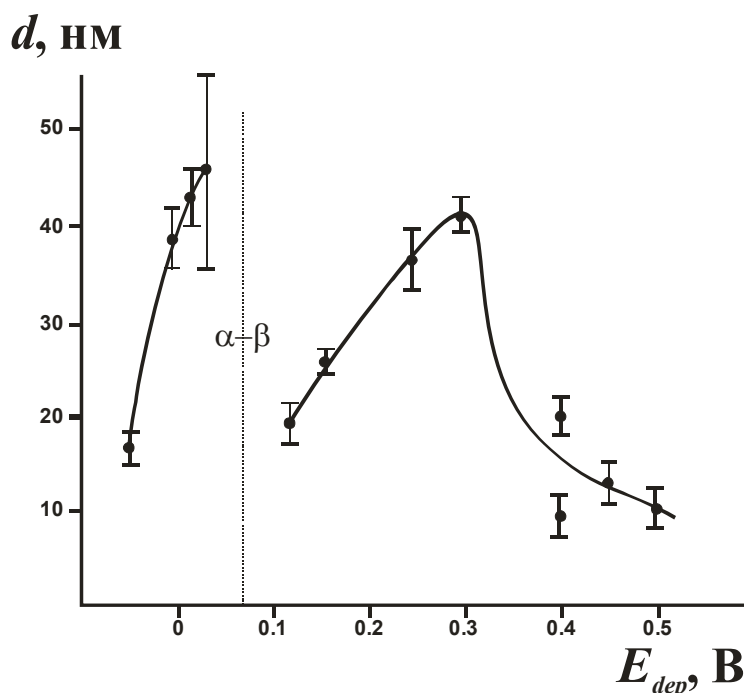


Рис. 216. Зависимость от потенциала осаждения среднего диаметра частиц для электролитических осадков палладия, полученная из анализа СТМ-изображений.

Сорбционные свойства осадков палладия изучались в области относительно высоких эффективных давлений водорода p_{H_2} ($E_r < 0.1V$). Использование компьютерной системы регистрации кривых заряжения, позволило проводить измерения с малым шагом по заряду и расширить диапазон анализируемых составов в область существования α -фазы (до плато α - β -перехода). Сопоставление результатов, полученных потенциодинамическим методом и с использованием кривых заряжения, показывает, что в потен-

циодинамическом режиме (1 мВ/с) равновесное извлечение водорода достигается лишь при потенциалах насыщения выше 0,08–0,07 В. Изотермы сорбции водорода¹ не подчиняются линейной зависимости от $\sqrt{p_{H_2}}$, и их наклон увеличивается с ростом отношения Н/Pd (рис. 218а). Экстраполяция нижних участков изотерм к $p_{H_2}=0$ для большинства образцов приводит к ненулевым значениям Н/Pd, что в рамках формального подхода [758] свидетельствует о значительной дефектности осадков. Воспроизводимость абсорбционных характеристик для электродов, полученных при одном потенциале (в отличие от воспроизводимости структурных и адсорбционных характеристик) невелика, что закономерно, так как объемная дефектность материала определяется большим набором трудно контролируемых при электроосаждении факторов [751]. Тем не менее, некоторые тенденции в зависимости сорбционных свойств от потенциала осаждения прослеживаются однозначно. Во-первых, дефектность материала резко возрастает с увеличением перенапряжения осаждения. Осадки, полученные при потенциале 0,55 В, по своим свойствам близки к массивному поликристаллическому палладию. Осадки, полученные при 0,02 и 0,026 В, характеризуются особенно высокими значениями Н/Pd, что, в частности, и объясняет значительное завышение значений удельной поверхности, определяемой по адсорбции водорода [753]. Оценка поверхности по методике [753] для этих образцов приводит к величинам 20–24 м²/г, что в 4–5 раз больше S_{Cu} .

Равновесный потенциал α - β -перехода также зависит от потенциала осаждения палладия (0,060–0,062 В для осадков, полученных в области β -фазы, 0,065–0,072 В – для остальных осадков). Осадки, полученные при потенциалах 0,02 и 0,026 В, демонстрируют также выраженные аномалии состава β -фазы. Для них отношение Н/Pd (при $E_r=0,04$ В) достигает 0,9 и 1,2 соответственно, тогда как для осадка, полученного при -0,05 В, эта величина составляет 0,4 (в хорошем согласии с [753]). Для осадков, полученных в области низких и средних перенапряжений, концентрация водорода в тех же условиях составляет 0,62–0,64.

¹ Для «идеального» металла $H/Pd = \frac{\sqrt{p}}{K_s}$, однако для дефектного палладия, при наличии участков с

другой энергией сорбции, в рамках подхода [758] изотерму записывают в форме

$$H/Pd = r_i^0 \frac{\sqrt{p}}{K + \sqrt{p}} + \frac{\sqrt{p}}{K_s}, \text{ где } K_s \text{ — константа Сиверса, } r_i^0 \text{ — концентрация дефектов, } K \text{ — константа}$$

равновесия для реакции перехода водорода в прочносвязанное состояние, нормированная на K_s .

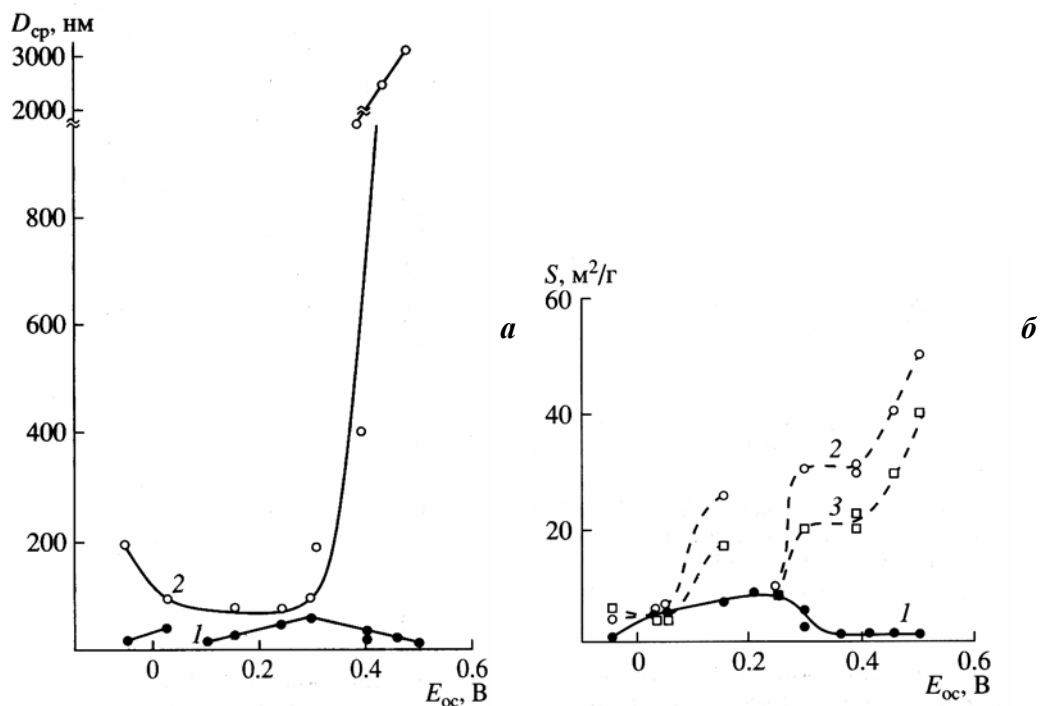


Рис. 217. Средние размеры частиц в осадках (а) и удельные поверхности (б) в зависимости от потенциала осаждения. 1 — экспериментальные данные, 2(а) — рассчитанные по модели сфер равного размера из величин истинной поверхности, 2(б) — рассчитанные из размерных распределений при допущении о сферической форме частиц, 3(б) — рассчитанные в предположении о столбчатом росте.

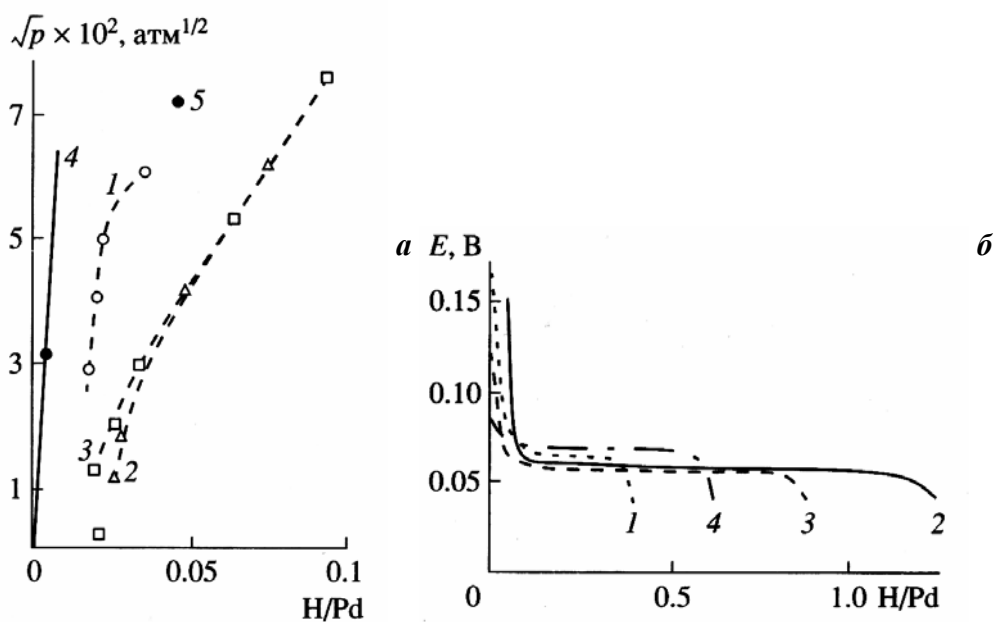


Рис. 218. Изотермы сорбции водорода в области α -фазы (а) и фазового перехода (б) полученные для компактного палладия (4а) и образцов осажденных при потенциалах 0,05 (1), 0,026 (2), 0,04 (3а), 0,02 (3б), 0,30 (4б), 0,55 (5а).

Очевидно, что аномально высокие концентрации водорода в α - и β -гидридах палладия для осадков, полученных вблизи 0.02 В, являются следствием специфического строения дефектных областей в этих материалах. Рентгено-дифракционное исследование аномальных осадков палладия, образующихся при потенциале 0.026 В, подтвердило выводы, сделанные на основании анализа электрохимических откликов [757]. Для

них обнаружено фазовое расслоение при нагревании до температуры 112–175°C, приводящее к образованию двух фаз палладия с существенно отличающимися параметрами элементарной ячейки. Одна из фаз близка к структуре осадков, образующихся при меньших перенапряжениях (при потенциале 0.12 В), тогда как другая значительно от них отличается. Наблюдаемое фазовое расслоение указывает на присутствие в материале электрода, по крайней мере, двух типов дефектов, существенно различающихся по своей природе. Значительные отличия в свойствах таких осадков были зафиксированы также методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [757].

Суммируя представленные результаты, можно говорить о существовании трех различных типов электролитических осадков палладия (табл. 8). Особое значение для каталитических применений могут иметь именно осадки с аномальными сорбционными свойствами. Наиболее важна обнаруженная в этой работе возможность генерировать на этапе осаждения в объеме палладия дефекты с высокой энергией связи водорода.

Табл. 8. Характеристики трех типов осадков палладия

Потенциал осаждения, В	Механизм нуклеации и роста	S_{Cu}/S_O	Степень срастания частиц	Свойства α -фазы	Свойства β -фазы
более 0.4-0.45	кинетический контроль	<1	Очень высокая	Близки к известным для компактных материалов	Идентичны известным для компактных материалов
от 0.06-0.10 до 0.40-0.45	диффузионный контроль	>1	Обнаружимая	Выше известных для компактных материалов	Идентичны известным для компактных материалов
менее 0,06	осаждение при одновременном гидридообразовании	<1	Очень низкая	Существенно выше известных для компактных материалов	Существенно отличаются от известных для компактных материалов

4.1.3. Темплатное осаждение платины в поры мембраны из оксида алюминия

Одним из перспективных методов наноструктурирования металлов, получаемых электрохимическим осаждением, является матричное (темплатное) осаждение, то есть осаждение материала в поры неорганической или органической матрицы, форма и размер пустот в которой определяет геометрию формирующихся фрагментов. Ниже рассматриваются результаты исследования электрокаталитических свойств платины, осажденной в поры неорганической матрицы (оксид алюминия, полученный анодным окислением алюминия). Хорошо известно, что в ходе двухступенчатого анодирования высокочистого алюминия удается получить мембраны имеющие гексагональную упорядоченную структуру цилиндрических пор [759]. Варьируя условия анодного окисления, можно получать матрицы с диаметром пор 15–200 нм и толщиной в несколько сот микрон [760–762]. Матрицы такого типа широко используются для получения наност-

руктурированных осадков металлов [763–767]. В работе [768] делалась попытка осадить в поры такой мембраны платину, однако представленные в статье вольтамперограммы демонстрируют недостаточную чистоту поверхности осадка (отравление) и низкую удельную поверхность.

Нанопористая мембрана оксида алюминия синтезировалась по стандартной двухстадийной методике [760, 761] анодным окислением фольги из высокочистого алюминия (99.999%, толщина 0.5 мм). Перед анодированием фольга отжигалась на воздухе при 500 °С, механически полировалась и промывалась ацетоном и деионизованной водой. Анодирование выполнялось в 0.3 М щавелевой кислоте (40 В, активное перемешивание, 0–5°С). Сформировавшийся на первой стадии оксид (продолжительность анодирования 48 часов) удалялся травлением в растворе, содержащем 35 мл/л H_3PO_4 и 20 г/л CrO_3 при 70 °С. После второй стадии анодирования продолжительностью 50 ч формировался оксидный слой толщиной около 100 мкм. Затем металлический алюминий удаляли травлением в 10 об.% Br_2 в метаноле при комнатной температуре и удаляли нижнюю часть пористого слоя, закрывающую просвет пор, в 5 об.% H_3PO_4 (60°С, 5 мин).

Получаемые по данной методике мембраны характеризовались упорядоченной структурой пор одинакового размера (рис. 219). Расстояние между порами составляло около 105 нм, что хорошо согласуется с данными [761]. Типичный диаметр пор для таких мембран равен 35 нм, однако процедура травления, использовавшаяся для удаления нижнего блокирующего слоя, приводит к неизбежному подтравливанию пор. Окончательный размер пор в «свободной» мембране составлял 50 нм — в верхней части и 40 нм — в нижней.

Для обеспечения надежного электрического контакта на одну сторону мембраны напылялся тонкий слой золота. Затем мембрана закреплялась на подложке из стеклоуглерода при помощи мастики Arizeon Wax W, которая также использовалась для изоляции свободной поверхности стеклоуглерода. Для обеспечения равномерного заполнения пор (удаления пузырьков воздуха) мембрана выдерживалась в растворе под пониженным давлением (30 мин., водоструйный насос, остаточное давление около 10 мм рт. ст.). Потенциостатическое осаждение платины выполнялось из раствора 0.01М Na_2PtCl_6 + 0.02М HCl в трехэлектродной ячейке при потенциале 0.3 В. Все потенциалы в настоящем разделе приведены в шкале обратимого водородного электрода. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод. Типичные заряды на осаждение составляли 1–26 Кл/см², что приблизительно отвечает длине нанопроволок 0,8–20,6 мкм (в предположении о 100% выходе по току и 100% заполнении пор, $\rho_{\text{Pt}} = 21.5 \text{ г/см}^3$).

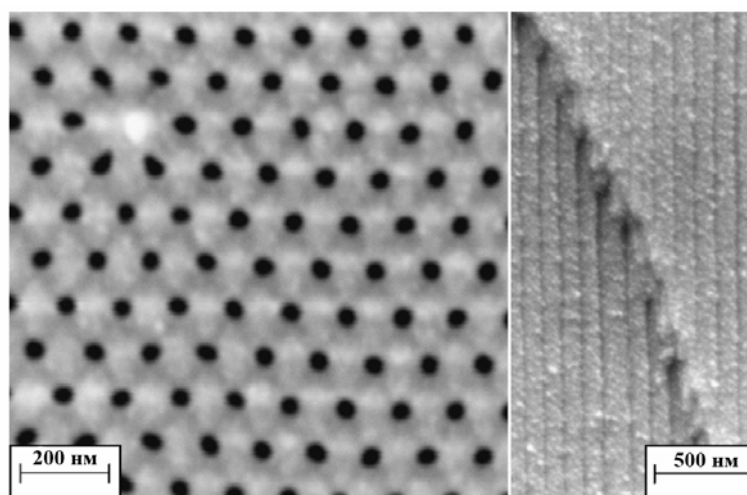


Рис. 219. Электронно-микроскопическое изображение мембраны (вид сверху и поперечный срез).

Полученные осадки тестировались в 0.5 М H_2SO_4 в потенциодинамическом режиме (10–200 мВ/с) после деаэрирования раствора. Истинная поверхность платины определялась кулонометрически по заряду, расходуемому на десорбцию водорода или СО [769]. Для определения поверхности по СО при потенциале 0.14 В в течение 45 мин через раствор продували газообразный СО, затем растворенный СО удаляли потоком аргона в течение 90 мин. Электрокаталитические свойства осадков изучались на примере реакции окисления метанола в растворе 0.5М H_2SO_4 + 0.1М CH_3OH в интервале потенциалов 0,3–0,8В путем измерения стационарных поляризационных зависимостей.

Перед проведением СТМ измерений и некоторых электронно-микроскопических исследований производилось предварительное удаление матрицы оксида алюминия в 1М NaOH или H_2SO_4 в течение 24 ч.

Потенциостатические транзисты осаждения платины в мембрану демонстрируют слабую воспроизводимость, особенно на начальном этапе. В то же время, общая форма кривых приблизительно одинакова: в ходе осаждения наблюдается медленный рост тока (снижение диффузионных ограничений в порах по мере роста осадка) с последующим резким ростом тока при выходе металла на внешнюю границу матрицы. Электронно-микроскопическое исследование (рис. 220) показывает, что в ходе осаждения заполняются практически все поры, и рост нанопроволок протекает с приблизительно одинаковой скоростью (лишь в 1–2% пор происходит существенно более быстрый рост осадка). Полученные волокна демонстрируют высокую механическую прочность и эластичность после удаления матрицы. Лишь небольшое количество волокон отламывается в ходе операций по удалению матрицы. Диаметр волокон (50–60 нм) согласуется с размерами пор матрицы, а их длина закономерно возрастает с увеличением заряда, затрачиваемого на осаждение.

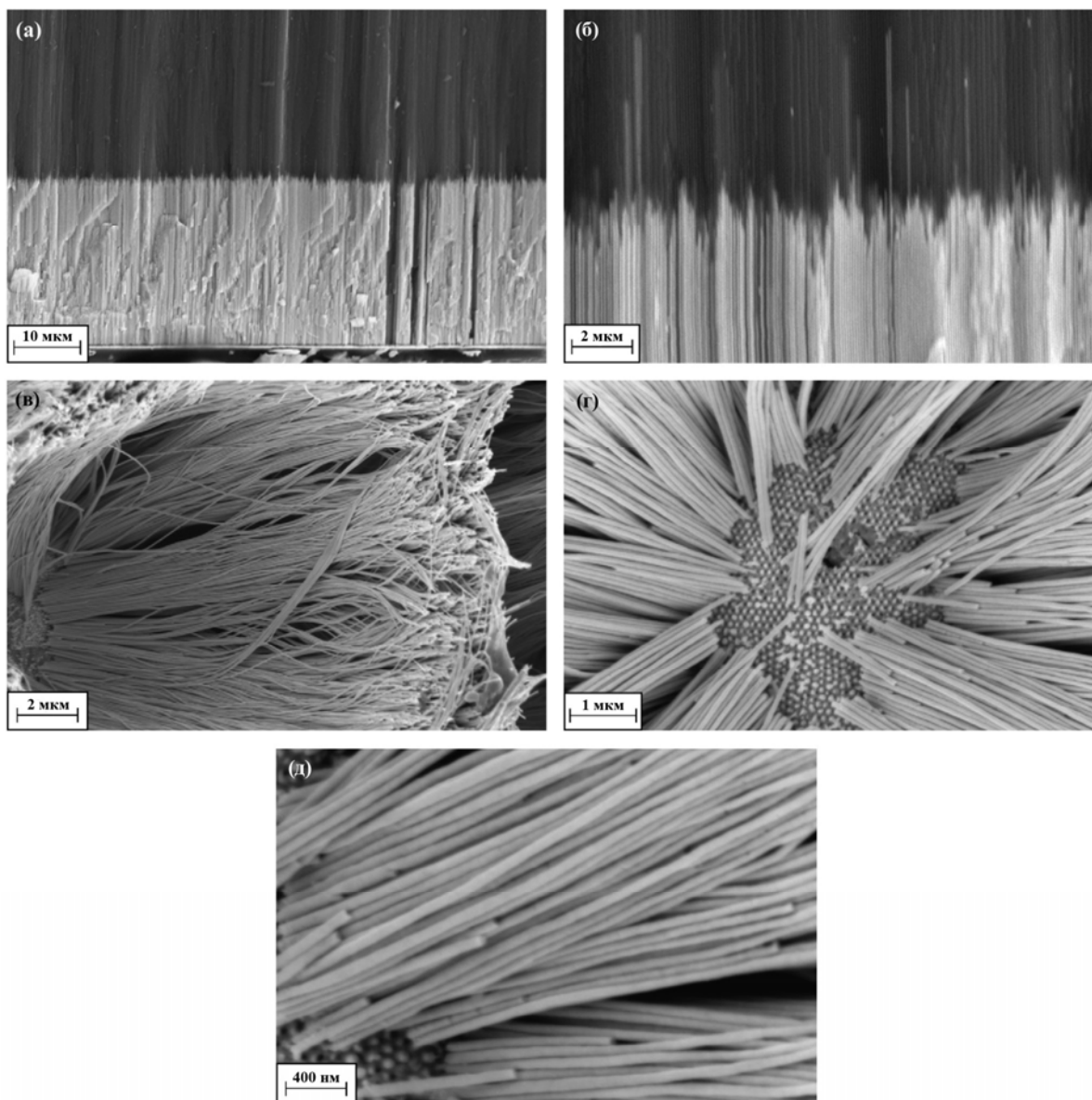


Рис. 220. Электронно-микроскопические изображения поперечного слоа мембраны после осаждения платины (26.1 Кл/см^2) (а, б) и волокон платины после растворения матрицы (в, г, д).

Вольтамперометрические измерения на электродах без удаления матрицы оксида алюминия в $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ показывают некоторое загрязнение платины (рис. 221), которое, однако, легко удаляется после сорбции/десорбции СО. Загрязнение поверхности платины, вероятно, связано с присутствием в матрице следовых количеств веществ, использовавшихся при ее синтезе. Полученные осадки с различным количеством платины демонстрируют небольшие различия в положении пика десорбции СО, в то время как кислородные и водородные области на вольтамперограммах не отличаются.

Истинная поверхность полученных осадков несколько меньше типичных значений $10\text{--}20 \text{ м}^2/\text{г}$, полученных для осадков платины на золоте [741] (рис. 222). Меньшие значения истинной поверхности и ее снижение с ростом длины нанопроволок может объясняться частичным экранированием поверхности матрицей (блокировкой проник-

новения электролита к участкам поверхности осадка). С другой стороны, с ростом длины нанопроволок может усиливаться их наноструктурная неоднородность (условия вторичной нуклеации и срастания частиц в осадке могут изменяться по мере удлинения волокна), что также может приводить к снижению истинной поверхности осадка. Тем не менее, по крайней мере для коротких нановолокон поверхность составляет 5–7 м²/г, а в предположении о формировании монолитного цилиндрического волокна при осаждении ожидаемая поверхность не превышает 3 м²/г. Следовательно, по крайней мере, в случае не слишком длинных волокон, в порах происходит осаждение дисперсного осадка. С учетом ожидаемой недооценки истинной поверхности из-за эффектов экранирования можно предположить, что все подобные осадки являются дисперсными.

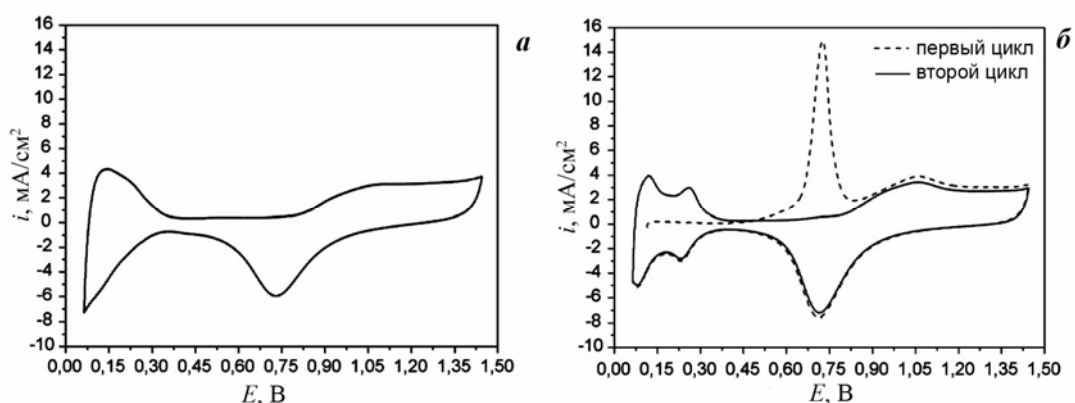


Рис. 221. Вольтамперограммы, зарегистрированные в 0.5M H₂SO₄ на электроде из платины, осажденной в мембрану (12.1 Кл/см²) до (а) и после (б) сорбции/десорбции СО. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

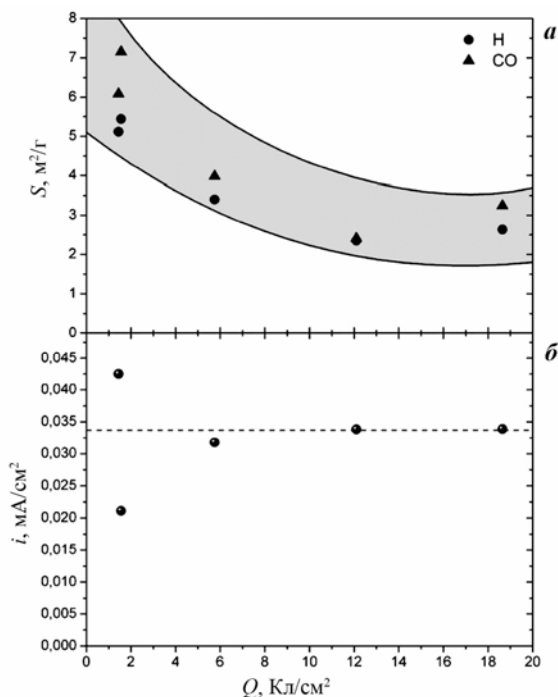


Рис. 222. Истинная поверхность платины, определенная по адсорбции/десорбции водорода и СО (а), и ток окисления метанола при 0,65 В, нормированный на истинную поверхность (б). Пунктир — типичное значение, полученное для осадка платины электроосажденной на золото при том же потенциале [770]

Действительно, эти выводы подтверждаются результатами СТМ исследований темплатированных осадков после растворения матрицы (рис. 223). В большинстве случаев нанопроволоки состоят из статистически распределенных округлых частиц диаметром около 8 нм. Однако в некоторых случаях регистрируется слоистая структура, при этом толщина слоя близка к размеру частиц. Форма полученных размерных распределений и средний размер частиц близки к наблюдаемым на обычных осадках платины с высокой истинной поверхностью [752]. Таким образом, низкие удельные поверхности, полученные при осаждении в матрицу, определяются в первую очередь сравнением кристаллитов.

Формирование слоистых структур указывает на то, что на некоторых этапах осаждения изменяется соотношение скоростей вторичной нуклеации частиц и роста первичных зародышей (возможно, из-за диффузионных ограничений в порах). К сожалению, нам не удалось однозначно локализовать положение таких участков относительно всего волокна, так как его длина значительно превышала максимальное поле сканирования микроскопа.

Достигнутые при осаждении платины в матрицу факторы шероховатости не превышают 60. Однако эта величина может быть значительно увеличена путем осаждения более длинных нанопроволок либо путем использования матриц с меньшим диаметром пор.

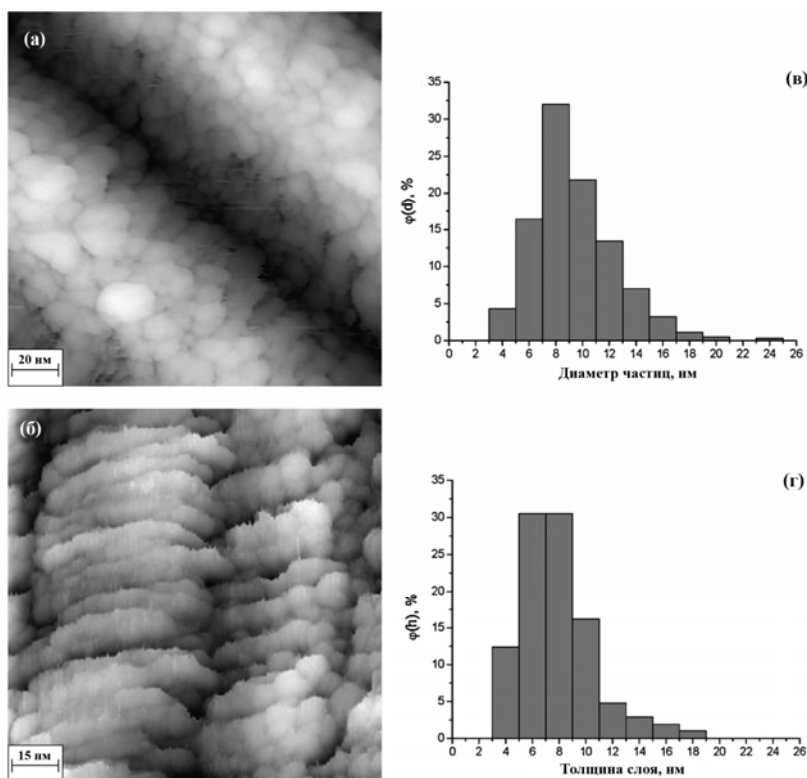


Рис. 219. СТМ изображения волокон платины и полученные распределения частиц по размерам.

Все полученные осадки демонстрируют высокую электрокаталитическую активность (рис. 224), сравнимую с активностью обычных осадков платины на золоте [770]. Удельная активность практически не зависит от общего количества платины в осадке (длины нанопроволок) (рис. 222б). Лишь для осадков с небольшим количеством платины наблюдается существенный разброс экспериментальных значений. Таким образом, процесс электроокисления протекает на всех участках волокон и удельная активность различных фрагментов осадка близки.

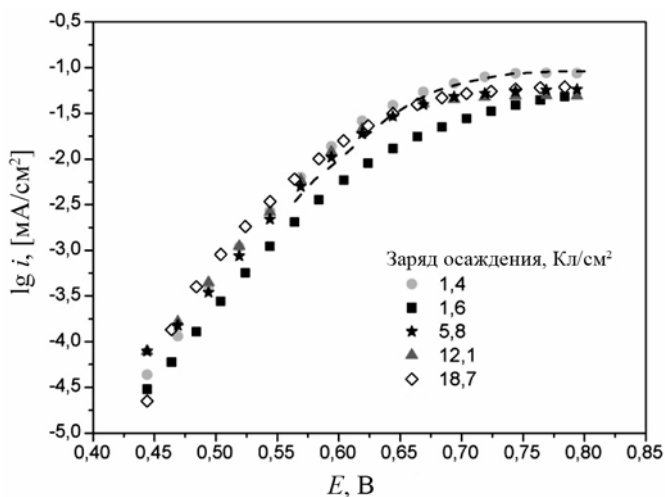


Рис. 224. Стационарные поляризационные кривые окисления метанола в $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{ M CH}_3\text{OH}$ для осадков платины в матрице из оксида алюминия (с различным количеством платины). Пунктирная кривая — литературные данные для наиболее активного осадка, полученного в [770]. Кривые нормированы на истинную поверхность.

4.1.4. Электроосаждение палладия в присутствии водорастворимых полимеров

Альтернативным методом управления структурой и дисперсностью осадка без использования жесткой «внешней» матрицы является введение в раствор осаждения компонентов, которые взаимодействуют (например, адсорбционно) с растущим осадком, и тем или иным образом модифицируют характер роста осадка, формируя «матрицу» на поверхности электрода непосредственно в ходе осаждения. Как правило, темплатирующие компоненты включаются в состав осадка. Ниже будут представлены некоторые результаты, полученные при использовании в качестве веществ, формирующих матрицу, растворимых полимеров — полиэтиленгликоля (ПЭГ) и поливинилпирролидона (ПВП). При высоких концентрациях в растворе соединения такого типа могут формировать структуры типа жидких кристаллов, близкие по свойствам к обычным твердым матрицам, используемым при осаждении. С другой стороны, с точки зрения процессов электроосаждения, наиболее перспективным является использование растворов с низким содержанием поверхностно активных добавок, так как в этом случае не наблюдается осложнений, связанных с гелеобразованием. В этом случае нельзя го-

ворить об образовании фиксированной матричной структуры [771]. Тем не менее, в работах [772, 773] было показано, что при химическом восстановлении палладия в присутствии поливинипирролидона или полиэтиленгликоля происходит формирование нанодисперсной суспензии с высокой каталитической активностью. В этом случае стабилизация частицы малого размера происходит по механизму «распознавания», то есть в тот момент, когда размер растущей металлической частицы приближается к характерному размеру молекул матрицы [774]. Вполне вероятно, что аналогичный механизм может реализовываться и в ходе процессов электроосаждения.

Осаждение палладия осуществлялось из раствора 0.1 мас. % $\text{PdCl}_2 + 1\text{M HCl}$ с различными добавками ПЭГ (молекулярная масса 1000 и 40000) и ПВП (молекулярная масса 20000 и 360000) при потенциалах 0,2 и 0,25 В на поликристаллическую платиновую подложку. Все потенциалы в настоящем разделе приведены в шкале обратимого водородного электрода в 0.5М H_2SO_4 . Характеристика свойств электроосажденного материала осуществлялась по методикам, описанным выше в разделе 4.1.2. Тестирование электрокаталитических свойств осадка осуществлялось в растворе 0.5М H_2SO_4 с добавками KNO_3 .

Измерения оптических спектров поглощения растворов осаждения с добавками полимеров показали, что наряду с полосой 470 нм, характеристичной для PdCl_4^{2-} [775], при длительной выдержке появляются слабые дополнительные полосы при ~500 нм в случае ПЭГ (интенсивность до 10% относительно полосы при 470 нм) и ~490 нм в случае ПВП (интенсивность до 20%). Это может указывать на частичное замещение хлорида в координационной сфере палладия на молекулу полимера. Химическое восстановление палладия при введении в раствор полимеров, приводящее к образованию коллоидных частиц металла, можно надежно исключить, так как на спектрах отсутствует поглощение в длинноволновой части спектра (600–800 нм).

Введение в раствор полимера не приводит к изменению формы потенциостатических транзиентов осаждения, по крайней мере при не слишком малых временах: ток в ходе осаждения остается приблизительно постоянным. Величина тока существенно возрастает при перемешивании, свидетельствуя о диффузионном контроле скорости процесса осаждения. Адгезия получающихся в присутствии полимеров осадков к подложке существенно выше, чем для обычных осадков палладия. В присутствии ПЭГ формируются матовые черные покрытия, тогда как в присутствии ПВП — блестящие серебристые осадки.

Сухая масса осадков, полученных при осаждении в присутствии ПЭГ и ПВП, составляет 0.3–0.7 и 0.4–1.1 мг/см^2 при теоретической массе в предположении о 100%-

ном выходе по току 1 мг/см^2 . Таким образом, можно исключить присутствие значительных количеств полимера в составе покрытия. Лишь в некоторых образцах, полученных в присутствии поливинилпирролидона, можно ожидать присутствия $\sim 20\%$ полимера. Действительно, на термограмме образца Pd-ПВП наблюдается выраженная потеря массы ($\sim 25\%$) при температурах 60 и $195 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 225). Первая ступень на термограмме ($\sim 5\%$) может быть отнесена к дегидратации полимера, вторая ($\sim 20\%$) — к его выгоранию (один мономер в составе полимера на 3 атома палладия). В случае образцов Pd-ПЭГ вплоть до 250°C не наблюдается существенной потери массы (не более 2-3%, один мономер в составе полимера на 20 атомов палладия), а при более высоких температурах регистрируется прирост массы, который может быть отнесен к окислению палладия с образованием PdO. Таким образом, для этих образцов присутствие полимера в осадке не превышает нескольких процентов. То, что для обычных осадков палладия и Pd-ПВП не удается обнаружить окисления при температурах до $500 \text{ }^\circ\text{C}$, а Pd-ПЭГ окисляется уже при 300°C , свидетельствует о более дефектной структуре металла получаемого в присутствии полиэтиленгликоля.

В ходе электрохимических измерений также наблюдается незначительное снижение массы осадка. Это может быть связано как с вымыванием полимера (в случае ПВП), так и частичным осыпанием частиц палладия, вызванным низкой степенью срастания частиц в осадке. Тем не менее, можно утверждать, что степень адгезии осадка достаточно высока, так как после первоначального снижения массы (не более 10%) в ходе длительных поляризационных тестов никаких дополнительных потерь металла не наблюдалось.

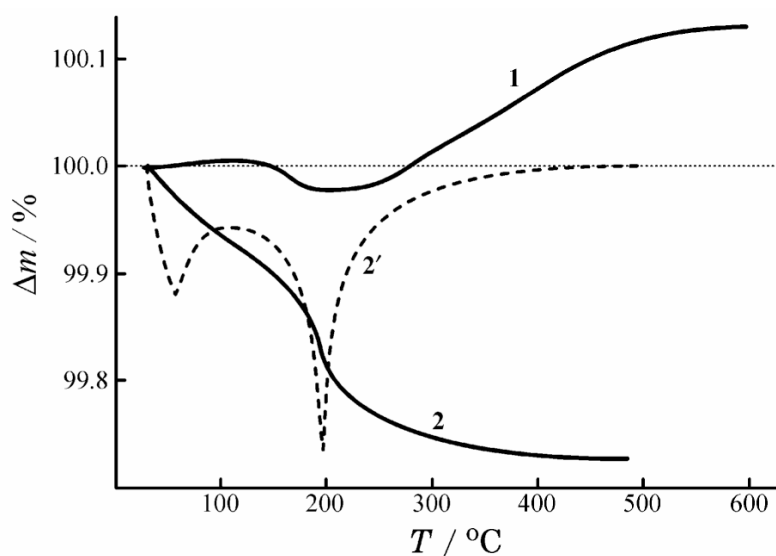


Рис. 225. Термограмма образца палладия, электросажженного в присутствии ПЭГ-40000 (4.4 г/л) (1) и ПВП-360000 (11.2 г/л) (2). Пунктиром показана дифференциальная кривая потери массы. Отношение масс подложки и осадка составляет $\sim 100:1$

При оптимизации условий осаждения (молекулярная масса полимера, состав раствора) принимались во внимание два параметра: удельная поверхность, определяемая по заряду в области адсорбции кислорода S^O , и сорбционная емкость по водороду при 0,03В, определяемая из стационарных кривых заряжения. Сопоставление свойств осадков, полученных в разных условиях (табл. 9), позволяет выделить четкую тенденцию: с увеличением молекулярной массы полимера (и его концентрации) параметры осадков существенно улучшаются. Поэтому подробно изучались лишь осадки, полученные из растворов ПЭГ-40000 (4.4 г/л) и ПВП-360000 (11.2 г/л).

Табл. 9. Характеристики осадков палладия, полученных в разных условиях

Полимер	Концентрация, г/л	Потенциал осаждения, В	S^O , м ² /г	H/Pd
ПЭГ-1000	4.4	0,2	9,5±2	0,37±0,07
ПЭГ-40000	0,88	0,25	–	0,12
	4,4	0,2	42±14	1,34±0,5
	4,4	0,25	51±2	1,02±0,1
ПВП-20000	2,24	0,25	14±2	0,76±0,08
	11,2	0,2	16±2	0,6±0,05
ПВП-360000	2,24	0,2	26±6	1,0±0,2
	11,2	0,25	34±2	0,82±0,05

Форма вольтамперограмм, регистрируемых в 0.5М H₂SO₄, для осадка Pd-ПЭГ (рис. 226а), отвечает высокодефектному палладию, который обычно образуется при осаждении при потенциалах гидридообразования [776, 777]. На это указывают положение и значительная высота пика в водородной области. Соотношение зарядов под кривой в кислородной и водородной областях близко к 2, что указывает на высокую истинную удельную поверхность осадка. Как уже отмечалось в разделе 4.1.2, обычные осадки палладия имеют удельную поверхность, не превышающую 10 м²/г. В то же время, удельная поверхность осадков, полученных в присутствии ПЭГ, определенная как по адсорбции меди, так и кислорода, составляет около 50 м²/г. Для столь высокодисперсного палладия закономерно ожидать высокой дефектности кристаллитов и высокой реакционной способности осадка, объясняющей его способность к окислению на воздухе при достаточно низкой температуре.

В случае осадков Pd-ПВП, наоборот, на вольтамперограммах (рис. 226а) наблюдаются размытые максимумы, причем затраты заряда на адсорбцию/десорбцию кислорода сильно зависят от скорости развертки потенциала. Все это указывает на существенное торможение электрохимических процессов, которое может быть связано с наличием в осадке значительных количеств полимера. Удельная поверхность таких осадков, определенная по адсорбции кислорода, составляет 34 м²/г, в то время как при определении поверхности по адсорбции меди получают значения, не превышающие 8 м²/г.

Причиной значительной недооценки поверхности по меди может быть комплексообразование ионов меди с молекулами ПВП, препятствующее ее удалению при десорбции и удерживающее ионы меди в приэлектродном слое. С другой стороны, форма регистрируемых вольтамперограмм указывает на возможность частичного окисления палладия одновременно с адсорбцией кислорода. Тогда за счет аналогичного механизма, связанного с комплексообразованием (на этот раз с участием ионов палладия), можно ожидать завышения заряда в области адсорбции/десорбции кислорода.

Потенциал α - β -перехода, регистрируемый для осадков, полученных в присутствии полимеров, также отвечает высокодефектному палладию и составляет 0,055–0,062 В (рис. 226б). Как и для обычных осадков высокодефектного палладия, наблюдается не только общая высокая сорбционная емкость (Н/Pd превышает 1 для некоторых образцов), но и значительное содержание водорода в α -фазе.

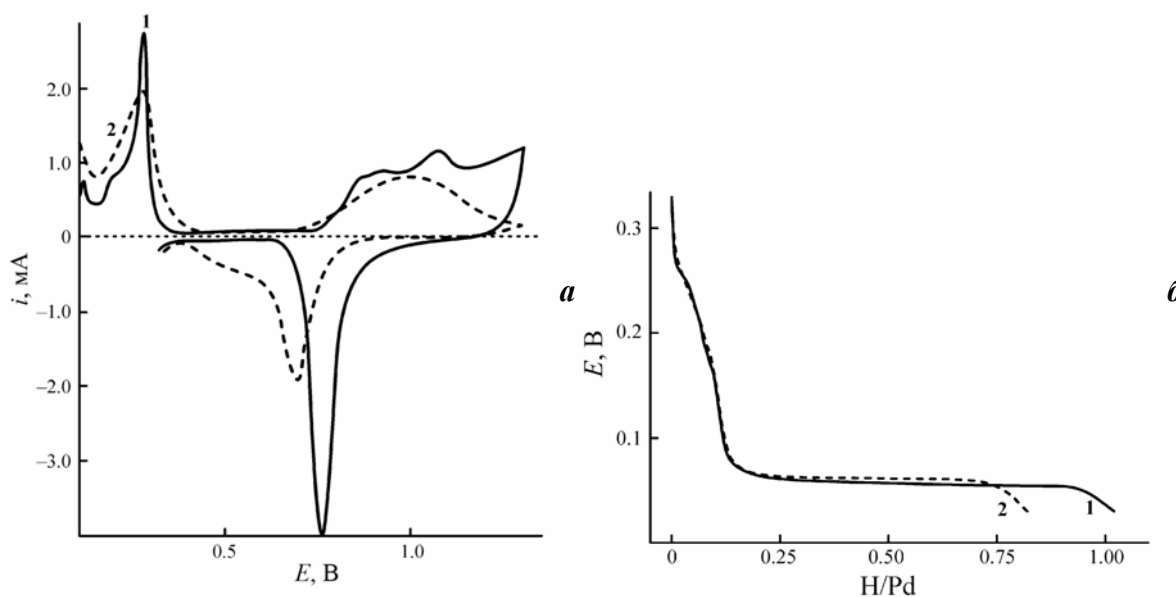


Рис. 226. Вольтамперограммы (а) и кривые заряжения (б) зарегистрированные для образцов палладия электроосажденных в присутствии ПЭГ-40000 (4.4 г/л) (1) и ПВП-360000 (11.2 г/л) (2) в 0.5M H₂SO₄.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 227), наблюдается существенное растрескивание осадков, получаемых в присутствии полимера. Для обычных осадков палладия такое растрескивание не характерно. Возможно, растрескивание связано с присутствием полимера в осадке после синтеза, высыхание которого приводит к возникновению латеральных напряжений в слое. По сравнению с обычными осадками палладия, исследуемые материалы значительно более ровные, для них не происходит образования дендритов. Морфология осадка, полученного в присутствии ПЭГ, очень близка к морфологии обычных осадков палладия, получаемых при одновременном гидридообразовании (рис. 227а и г).

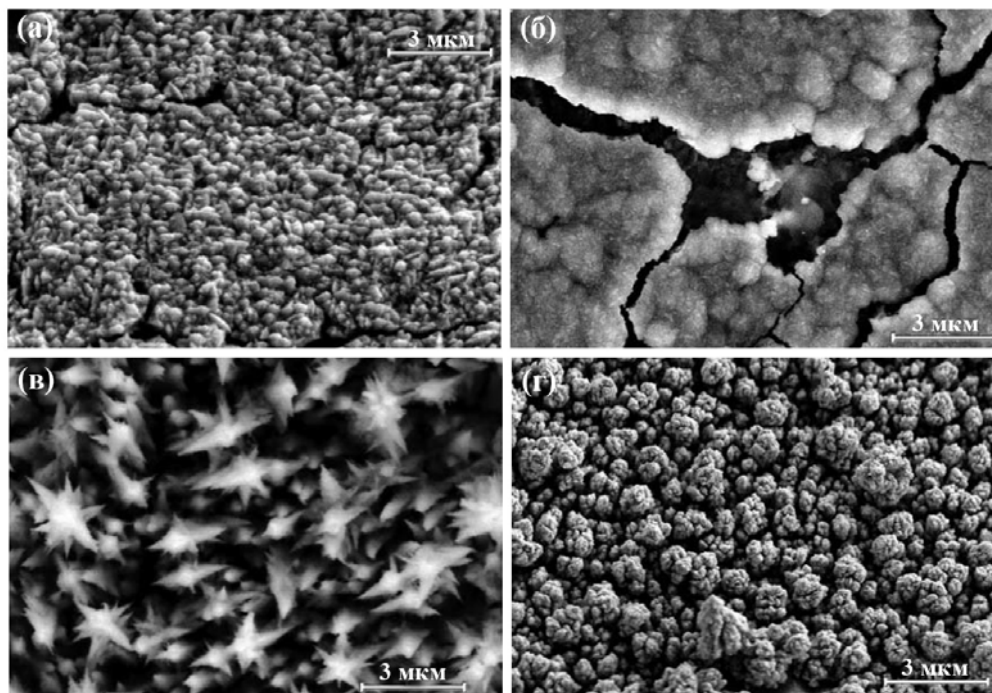


Рис. 227. Электронно-микроскопические изображения осадков палладия, полученных в присутствии ПЭГ-40000 (4.4 г/л) (а) и ПВП-360000 (11.2 г/л) (б) и в отсутствие полимера при потенциалах 0,2 (в) и 0,026 (г) В.

Если типичный размер частиц электроосажденного палладия, формируемых в электролите без полимерных добавок по данным различных методов, составляет 15–40 нм (см. разд. 4.1.2), то для образца Pd-ПЭГ, согласно СТМ-данным, размер значительного числа частиц не превышает 5–10 нм (средний диаметр частиц, оцененный из удельной поверхности для этих образцов составляет 10 нм) (рис. 228). Даже с учетом потенциального завышения размеров частиц, определяемых на основании размерных распределений, полученных из анализа СТМ-данных, можно однозначно утверждать о низкой степени срастания частиц в осадке. На СТМ-изображениях можно обнаружить также более крупные частицы, для некоторых из которых на большем увеличении удастся зафиксировать слабо выраженную межзеренную границу, то есть они состоят из нескольких отдельных частиц малого размера и визуализируются как единое целое на грубых увеличениях. При этом наблюдается также выраженное «парное» расположение частиц, формирующих длинные ряды на поверхности, что, вероятно, связано со специфическим механизмом роста кристаллитов в присутствии ПЭГ.

Для осадков Pd-ПВП не наблюдается преимущественной ориентации расположения кристаллитов в глобулах, а размер визуализируемых кристаллитов палладия составляет 15 нм и более (оценка среднего диаметра частиц из величин S_0 также дает 15 нм). Таким образом, полученные микроскопические результаты значительно лучше согласуются с оценками поверхности осадка, полученными по адсорбции/десорбции кислорода, чем по меди (оценка среднего диаметра частиц — 62 нм). Нужно отметить,

что присутствие значительных количеств полимера в осадке приводит к значительному уровню шума на СТМ-изображениях, существенно снижая точность измерения. Тем не менее, туннельно-спектроскопические измерения не позволили обнаружить на поверхности протяженных областей, существенно отличающихся по проводимости. Следовательно, в осадке отсутствуют участки с высоким локальным содержанием полимера (полимер равномерно распределен между частицами палладия). С учетом содержания ПВП в осадке (~20%) и размера частиц, определенного с помощью СТМ, на одну наночастицу палладия приходится примерно 10 макромолекул полимера. Как для ПВП, так и для ПЭГ легко посчитать, что число атомов палладия на поверхности наночастицы диаметром 15 и 5 нм близко к числу мономерных звеньев в макромолекуле соответствующего полимера. Можно предположить, что именно адсорбция полимера на поверхности растущей частицы и является регулирующим фактором, обеспечивающим высокую дисперсность осадка. При этом, присутствие на поверхности частиц палладия адсорбированных макромолекул не оказывает существенного отравляющего влияния на его электрохимические отклики, таким образом этот слой является проницаемым, по крайней мере для ионов и молекул, имеющих малые размеры. С учетом наблюдаемой потери массы осадка при циклировании в фоне и существенного растрескивания, нельзя также исключить, что большая часть полимера легко десорбируется с поверхности палладиевых частиц.

Действительно, анализ адсорбционного поведения полимеров на поверхности платины вольтамперометрическим методом показал отсутствие существенного изменения водородной области в полимер-содержащих растворах, по сравнению с фоновым (рис. 229а). Таким образом, адсорбируемость молекул ПЭГ и ПВП не велика или их адсорбция не оказывает существенного влияния на одновременную адсорбцию атомов водорода и кислорода. В растворе, содержащем ПЭГ, было обнаружено появление дополнительного пика в двойной области при потенциале 0,65В. Эта область потенциалов отвечает окислению на платине одноуглеродных частиц образующихся при деструктивной адсорбции метанола и ряда других соединений. Возможно, этот процесс связан с наличием в используемом ПЭГ небольшого количества низкомолекулярных примесей, либо с частичной деструкцией полимера на платине. Для палладирированного электрода процесс окисления этой примеси (рис. 229б) смещен в сторону более положительных потенциалов и перекрывается с кислородной областью. Тем не менее, и в случае палладия не наблюдается снижения заряда кислородной области в присутствии полимера. Таким образом, можно ожидать, что присутствие в осадке полимеров не окажет существенного влияния на электрокаталитические свойства палладия.

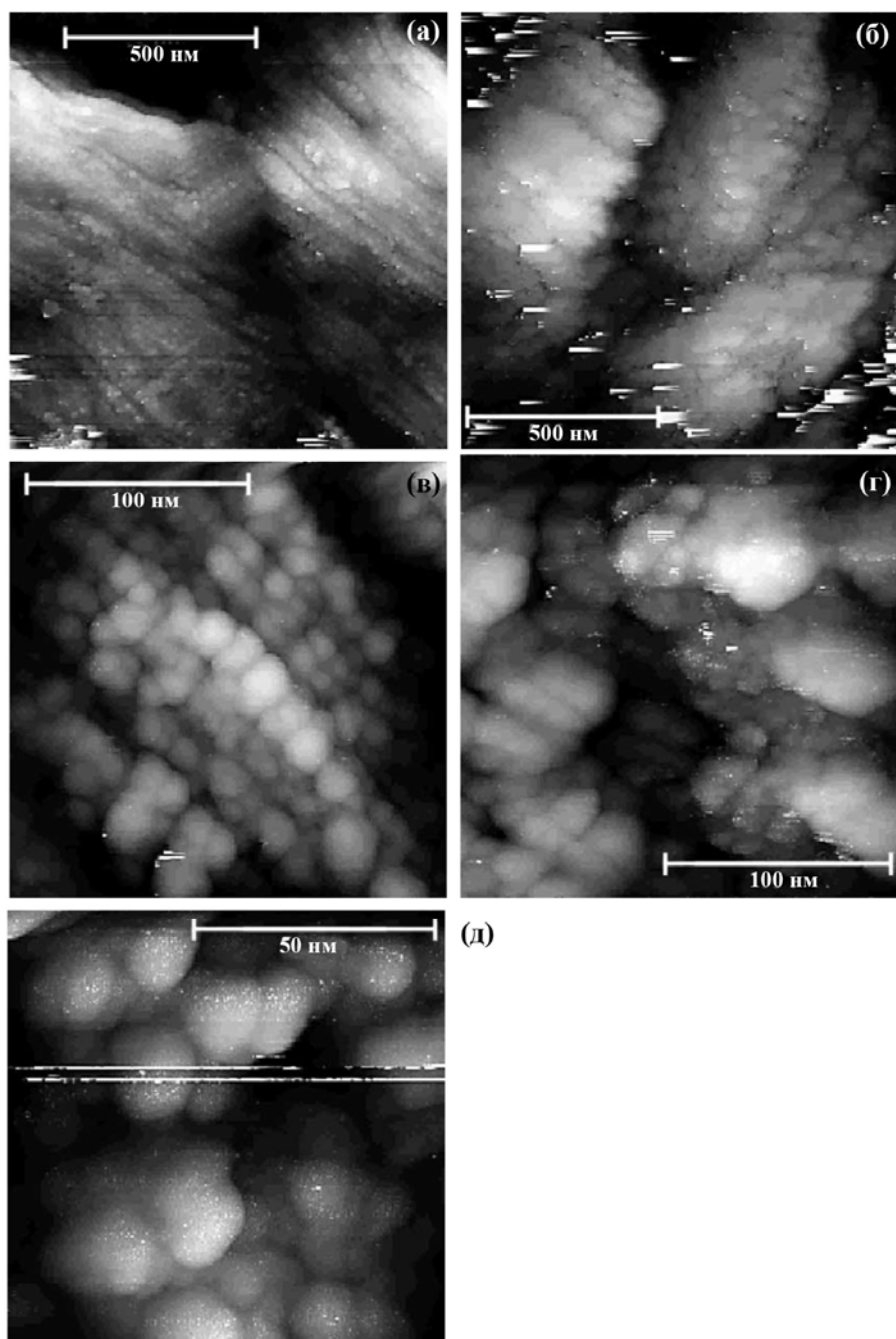


Рис. 228. СТМ изображения осадков палладия, полученных в присутствии ПЭГ-40000 (4.4 г/л) (а,в,д) и ПВП-360000 (11.2 г/л) (б,г)

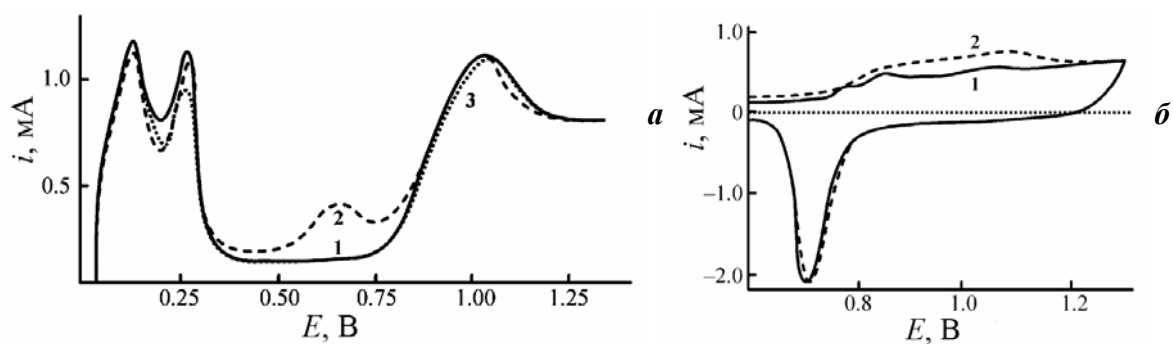


Рис. 229. Вольтамперограммы, зарегистрированные на платинированном (а) и палладированном (б) платиновом электродах в растворе 0.5M H₂SO₄ (1), в растворах с добавкой 0.44 г/л ПЭГ-40000 (2) и 1.12 г/л ПВП-360000 (3).

Тестирование электрокаталитических свойств осадков выполнялось на примере реакции электровосстановления нитрат-аниона в 0.1M KNO₃ (добавка нитрата вводилась при потенциале 0.5 В). На стационарных поляризационных кривых (рис. 230) наблюдается четкий пик тока при 0.15 В, на обратном ходе кривой токи значительно снижаются из-за отравления катализатора прочно адсорбирующимися продуктами восстановления [778]. Для образца Pd-ПЭГ плотность тока, нормированная на истинную поверхность, близка к величинам, регистрируемым для обычных палладиевых осадков [778]. Для образца Pd-ПВП, для которого величина истинной поверхности неоднозначна, нормировка на величину поверхности, определенной по кислороду, приводит к более низким значениям активности, а нормировка по поверхности, определенной по меди — к более высоким, чем для обычных осадков палладия. Нужно отметить, что при потенциалах вблизи 0 В для образца Pd-ПВП не происходит снижения тока до нуля, как это имеет место для Pd-ПЭГ, то есть этот материал характеризуется меньшей склонностью к самоотравлению.

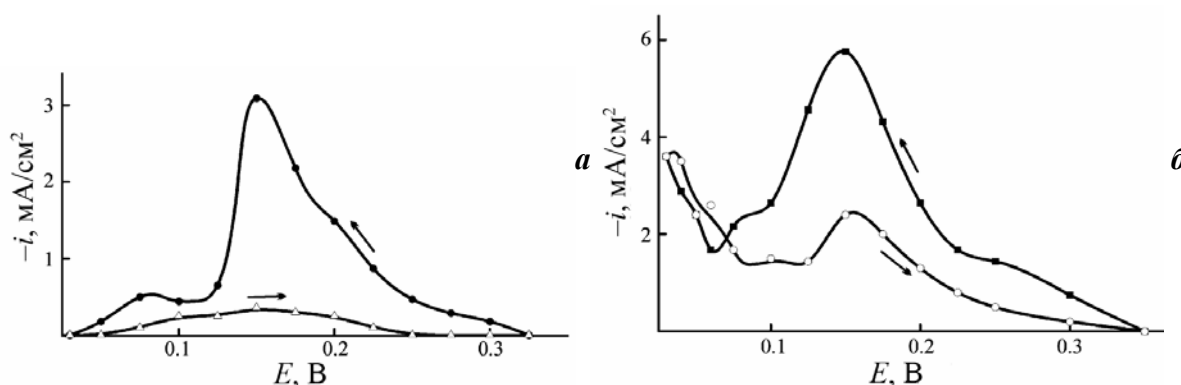


Рис. 230. Стационарные поляризационные кривые электровосстановления нитрат-аниона в растворе 0.5M H₂SO₄+0.1M KNO₃ зарегистрированные для осадков палладия полученных в присутствии ПЭГ-40000 (4.4 г/л) (а) и ПВП-360000 (11.2 г/л) (б).

Наиболее вероятным объяснением формирования осадков палладия с высокой удельной поверхностью, сорбционной и каталитической активностью является своеобразная «сольватация» растущих кристаллитов палладия полимерными молекулами. Присутствие на поверхности зерна полимерных молекул препятствует дальнейшему росту зерна и срастанию близлежащих зерен. Как было показано выше, свободные молекулы полимеров практически не хемосорбируются на палладии. Локализация молекул полимера вблизи частиц может обеспечиваться, тем не менее, участием смешанных хлоридно-полимерных комплексов (образование которых было доказано спектроскопически) в электровосстановлении палладия. Существенным также является значительный рост дефektности палладия, получаемого в присутствии полимеров, приближающий его по свойствам к материалу, осаждающемуся в условиях гидридообразования.

Существенной особенностью процесса осаждения в присутствии полимеров, неразрывно связанная с эффектом «сольватации» молекулами полимера растущих кристаллитов, является выраженная зависимость свойств осадка от молекулярной массы полимера. Этот вопрос заслуживает более подробного изложения. Подробно данный эффект изучался на примере полиэтиленгликоля (потенциостатическое осаждение при 0,2 В, подложка — поликристаллическая платина 15x10 мм) (табл. 10). В этой серии экспериментов синтезировались осадки толщиной в 3–4 раза больше, чем описанные выше. Достигнутые выходы по току типичны для процесса осаждения палладия при этих потенциалах. С учетом диффузионного контроля процесса осаждения незначительное снижение среднего тока при введении в раствор полимера может быть связано, в частности, с изменением вязкости раствора, которое для использовавшихся в работе концентраций не превышает 10–15% [779]. Для этой серии образцов не удалось воспроизвести столь же высокие удельные поверхности (возможно из-за большей толщины осадка), которые наблюдались ранее для ПЭГ-40000, однако и в данном случае рост удельной поверхности при введении ПЭГ в раствор осаждения значителен (табл. 10). Систематической зависимости удельной поверхности и сорбционной емкости осадка от молекулярной массы полимера в данной серии не обнаружено. Наиболее выраженные изменения при варьировании молекулярной массы полимера наблюдаются на кривых заряжения в области α -фазы, указывая на рост дефектности осадка с ростом длины цепи ПЭГ. С увеличением длины цепи полимера также происходит снижение количества и размеров дендритов в осадке, поверхность осадка становится более гладкой (рис. 231). По данным сканирующей туннельной микроскопии с ростом молекулярной массы полимера наблюдается увеличение дисперсности осадка (размер частиц снижается от ~15–20 нм для ПЭГ-1000 до ~5–10 нм для ПЭГ-40000) (рис. 232). Для электродов, полученных в этой серии, наблюдается существенное различие между величиной удельной поверхности, определяемой из СТМ и электрохимических данных (средний размер частиц в приближении равных сфер 25–50 нм), что свидетельствует о значительной степени срастания частиц в осадке, либо о блокировке части поверхности полимером. Квазитопографическое картирование величины dI/dH позволяет выявить четкий контраст: в области между зернами палладия туннельный ток значительно слабее зависит от расстояния зонд/образец (рис. 233). Аналогичная тенденция наблюдается и при картировании величины dH/dU (рис. 234). Конечно, появление такого типа контраста может быть приписано исключительно геометрическому фактору (см. раздел 1.1.2.3). Однако внимательный анализ изображений показывает, что несколько меньшее снижение dI/dH наблюдается также и на сравнительно протяженных областях поверхности (в уг-

лублениях покрытия): светлые участки на карте сдвига фаз (рис. 233в). Это может указывать на присутствие на этих участках «невидимой» плохопроводящей фазы (полимера), с которой контактирует зонд, что обеспечивает наблюдаемое снижение наклона токвысотной зависимости. Таким образом, можно с большой степенью определенности утверждать, что незначительные количества полимера действительно включаются в состав осадка, в хорошем согласии с данными термогравиметрии.

Табл. 10. Свойства осадков палладия, полученных из растворов с добавками ПЭГ различной молекулярной массы

Молек. масса	Концентрация		Средний ток, мА/см ²	Выход по току	Удельная поверхность, м ² /г	Потенциал α - β -перехода, В	Н/Pd	Н/Pd α -фаза
	г/л	ммоль/л						
без ПЭГ	–	–	0,79	95	0,76	0,057	0.665	0.045
600	4,4	7,3	0,78	86	10,9	0,059	0.66	0.05
1000	4,4	4,4	0,68	87	5,4 4,5	0,06 0,06	0.65 0.6	0.11 0.045
1500	4,4	2,9	0,61	89	15,7			
4000	4,4	1,1	0,62	86	14,9	0,059	0.62	0.1
4000	17,6	4,4	0,575	90	17,9	0,055	0.58	0.105
15000	4,4	0,29	0,61	79	10		0.7	
40000	4,4	0,11	0,545	82	17,5	0,061	0.8	0.14

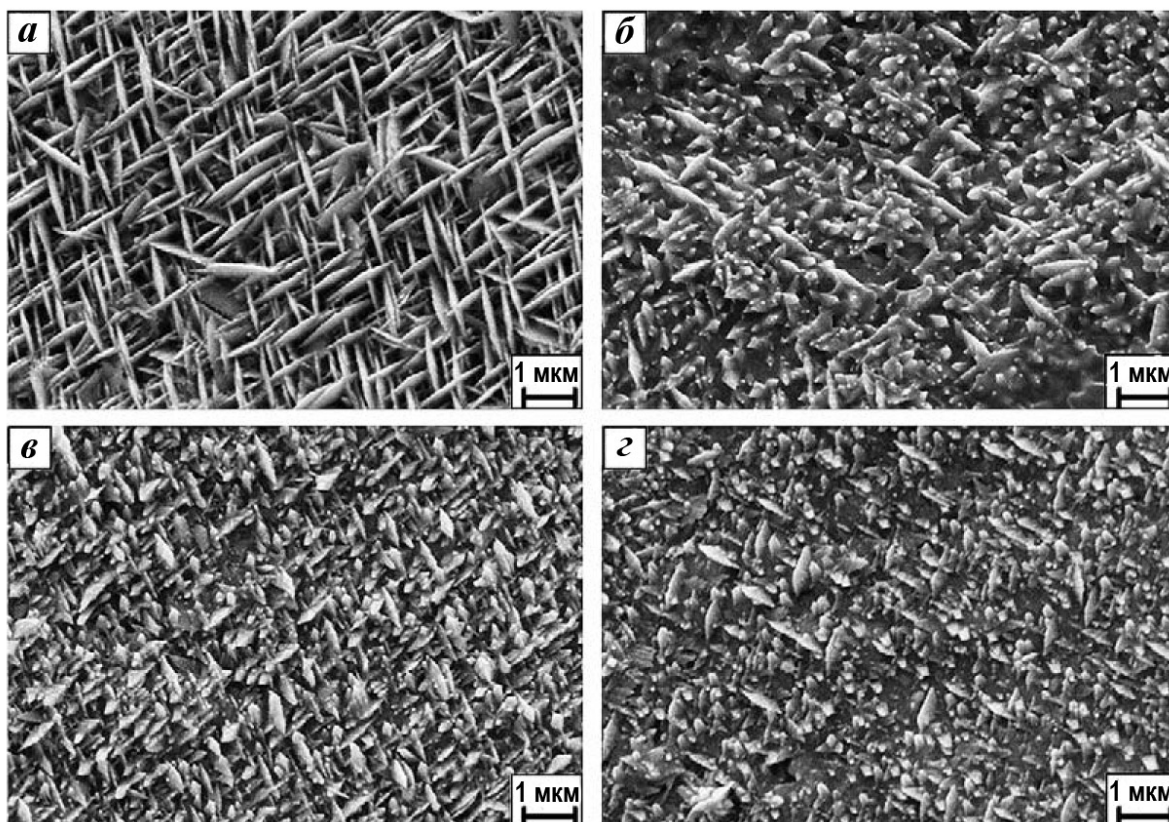


Рис. 231. Электронно-микроскопические изображения осадков палладия, полученных в присутствии ПЭГ-1000 (а), 4000 (б), 15000 (в), 40000 (г).

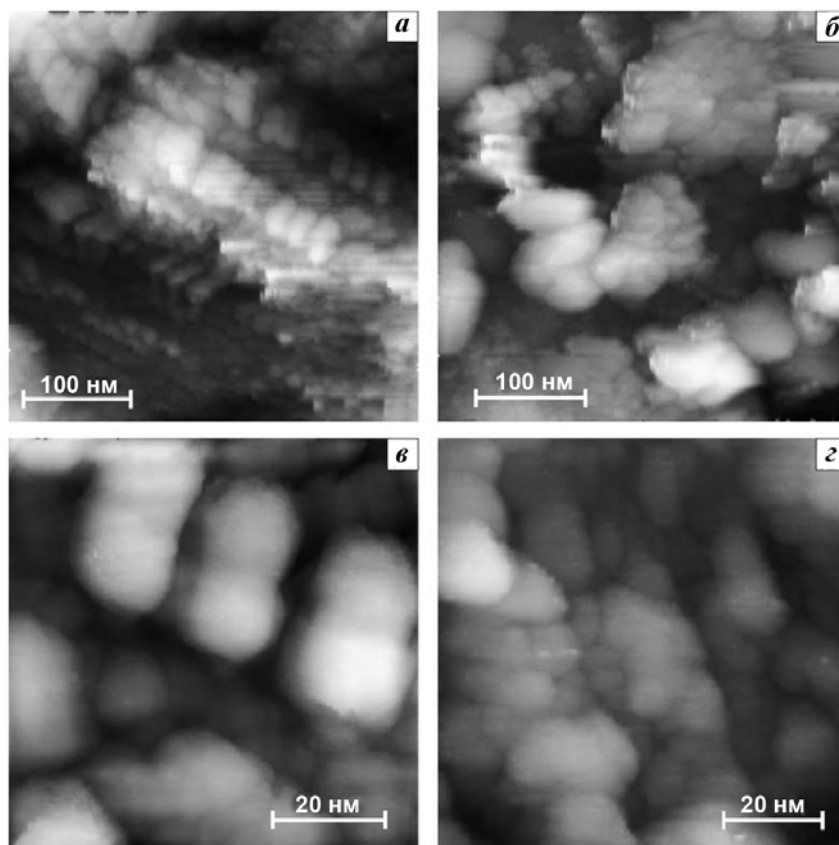


Рис. 232. СТМ-изображения осадков палладия, полученных в присутствии ПЭГ-1000 (а, в), 40000 (б, г).

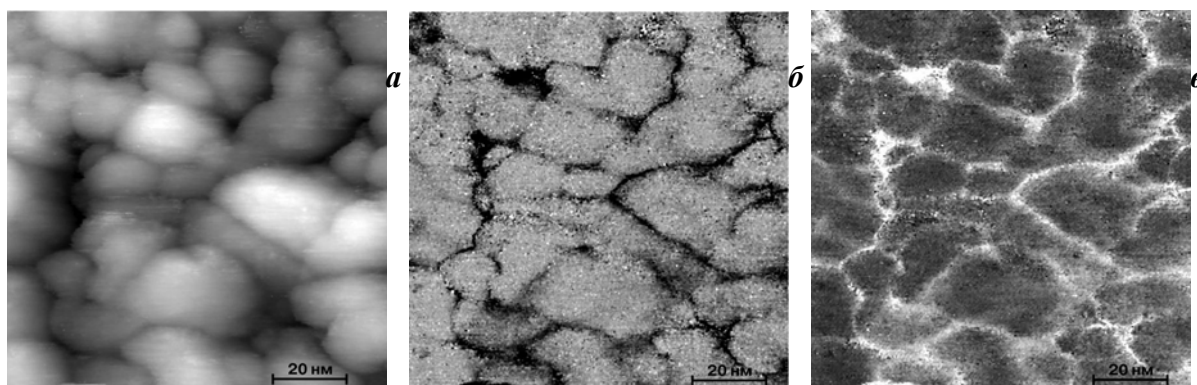


Рис. 233. СТМ-изображение (а) и дифференциальные карты величины $|dI/dH|$ (б) и сдвига фаз между током и высотой зонда для осадка палладия, полученного в присутствии ПЭГ-40000.

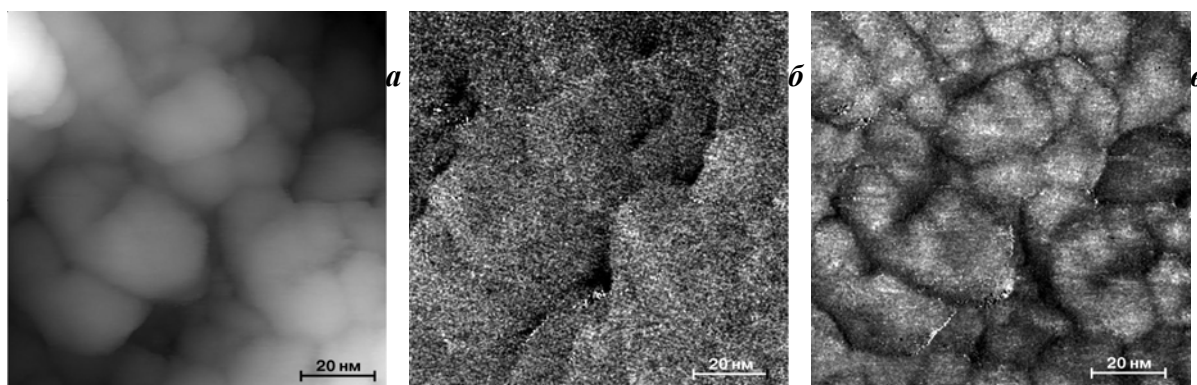


Рис. 234. СТМ-изображение (а) и дифференциальные карты величины $|dH/dU|$ (б) и сдвига фаз между напряжением и высотой зонда для осадка палладия, полученного в присутствии ПЭГ-40000.

Форма транзиентов осаждения в обсуждаемой серии (рис. 235) типична для процессов нуклеации и роста новой фазы. На большинстве транзиентов четко идентифицируется максимум тока. Его положение сдвигается в сторону больших времен и меньших токов с увеличением молекулярной массы вводимого в раствор ПЭГ. К аналогичному смещению приводит и увеличение концентрации ПЭГ (рис. 235б). Анализ транзиентов в рамках модельного подхода для мгновенной и прогрессирующей нуклеации [689] показал, что для раствора, не содержащего ПЭГ, реализуется промежуточная ситуация, которая ближе, однако, к прогрессирующей нуклеации. С увеличением молекулярной массы ПЭГ транзиенты все более и более приближаются к модельным зависимостям для прогрессирующей нуклеации. Эффективное число центров нуклеации, определяемое в рамках модели [689] из положения максимума, резко снижается с увеличением молекулярной массы ПЭГ от 600 до 1500 и в дальнейшем остается приблизительно постоянным. Оно снижается и с увеличением концентрации ПЭГ в растворе. Все это указывает на выраженные эффекты блокировки поверхности подложки адсорбированным полимером.

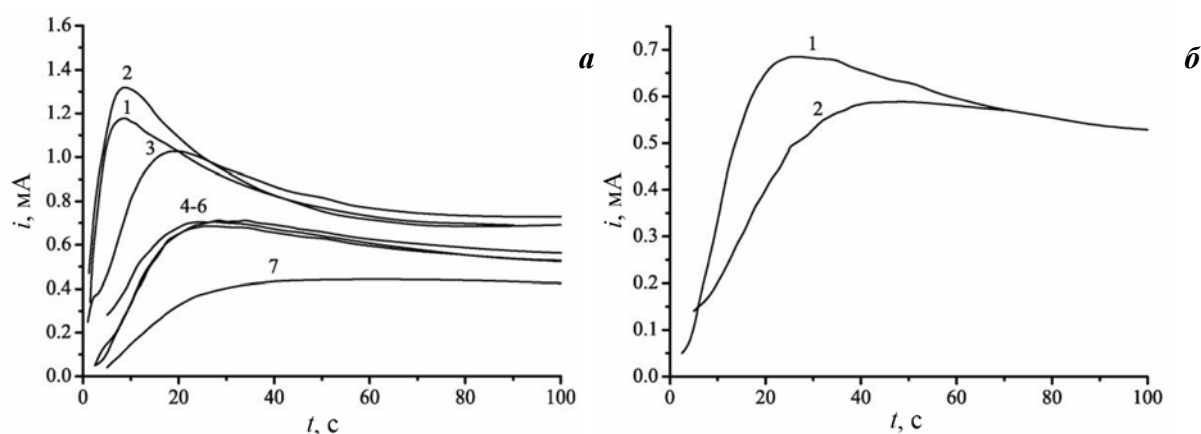


Рис. 235. (а) Начальные участки транзиентов осаждения палладия в растворе без полимера (1) и растворах, содержащем ПЭГ с молекулярной массой 600 (2), 1000 (3), 1500 (4), 4000 (5), 15000 (6), 40000 (7). (б) Сопоставление транзиентов осаждения палладия, полученных в растворе ПЭГ-4000 с концентрацией 4,4 (1) и 17,6 (2) г/л.

Выше уже было показано, что электрохимическими методами в разбавленных растворах не удается наблюдать признаков выраженной адсорбции полиэтиленгликоля на платине. Тем не менее, ряду исследователей [780, 781] удалось зафиксировать слабую неспецифическую адсорбцию ПЭГ на Pt, Cu, Au с использованием метода кварцевого микровзвешивания.

Изменение стационарного потенциала платинированного платинового электрода при разомкнутой цепи (рис. 236а) после введения в раствор полиэтиленгликоля показывает, что полимер претерпевает медленные превращения на электроде. Стационарный потенциал во всех случаях смещается к значению ~ 0.175 В. Скорость релаксации,

характеризующая кинетику процесса адсорбции, снижается с ростом длины цепи полимера. Аналогичная тенденция ранее была обнаружена для взаимодействия с платиновым электродом насыщенных спиртов с различной длиной цепи [782]. В случае спиртов в ходе релаксации потенциала происходит частичная деструкция органических молекул, и на поверхности электрода образуются низкомолекулярные органические фрагменты, пики окисления которых на вольтамперограмме регистрируются при 0.8 В. Аналогичные пики были обнаружены и при циклировании электрода непосредственно после релаксационных измерений в растворах ПЭГ (рис. 236б). Кроме того, на вольтамперограммах наблюдается частичное подавление водородной области, связанное с адсорбцией ПЭГ. Грубые оценки степени заполнения поверхности ПЭГ приводят к значениям от ~0.7 (ПЭГ-600) до ~0.5 (ПЭГ-4000, 15000, 40000), что существенно выше, чем в [780] (0.21 для ПЭГ-8000). К сожалению, выявить однозначную корреляцию между снижением заряда в водородной области и числом центров нуклеации не удалось. Оба эффекта выходят на предел с ростом длины цепи полимера, однако изменяются антибатно: число активных центров снижается, а доля свободной поверхности платины, доступная для образования адатомов водорода, растет. Таким образом, можно предположить, что эти эффекты вызваны присутствием на поверхности различных частиц, образующихся при взаимодействии ПЭГ с платиной.

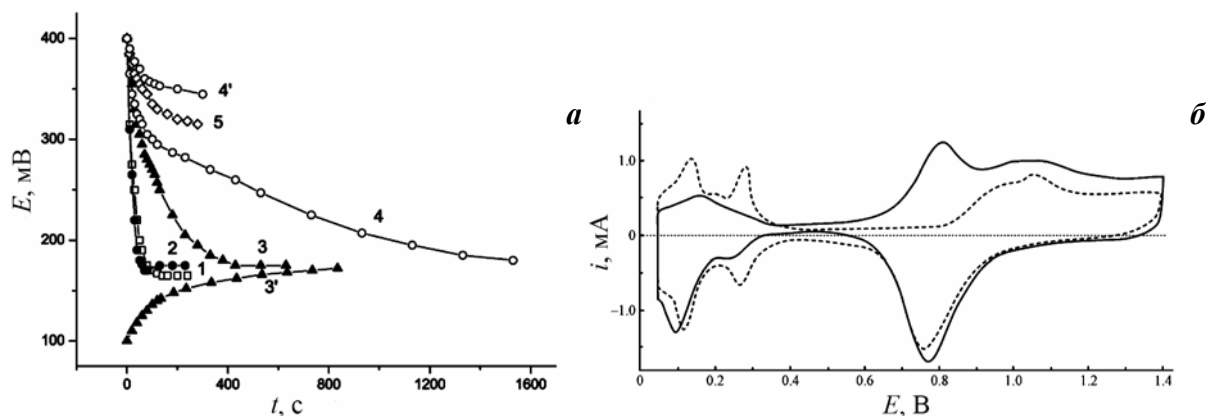


Рис. 236. (а) Релаксация стационарного потенциала при разомкнутой цепи для платинированного платинового электрода в 0.5M H₂SO₄ и 1M HCl (4') после введения в раствор ПЭГ при потенциале 0.4 и 0.1 В(3'). Молекулярная масса ПЭГ: 600 (1), 1000 (2), 4000 (3, 3'), 15000 (4, 4'), 40000 (5). (б) Вольтамперограммы платинированного платинового электрода, зарегистрированные в растворе 0.5M H₂SO₄ до (1) и после (2) введения 2.2 г/л ПЭГ-4000.

4.1.5. Электроосаждение платины в присутствии модификатора

Закономерным продолжением работ по темплатированию электролитических осадков благородных металлов с использованием внешних неорганических матриц и по «квазитемплатированию» с использованием органических полимеров стали попытки использования дисперсии неорганических слоистых соединений для управления степе-

нию срастания и дисперсностью наночастиц металла. В гальванотехнике технология осаждения неорганических порошков и их закрепления на поверхности при одновременном катодном осаждении металла широко используется для изготовления алмазного инструмента, получения специализированных антифрикционных покрытий. В случае соосаждения слоистых частиц одновременно, например, с платиной (рис. 237) можно ожидать снижения степени срастания частиц из-за снижения количества возможных контактов между кристаллитами платины. Это неизбежно должно приводить к увеличению удельной поверхности материала. Одновременно, наличие неорганических включений в осадке не должно оказывать отрицательного влияния на каталитическую активность платины.

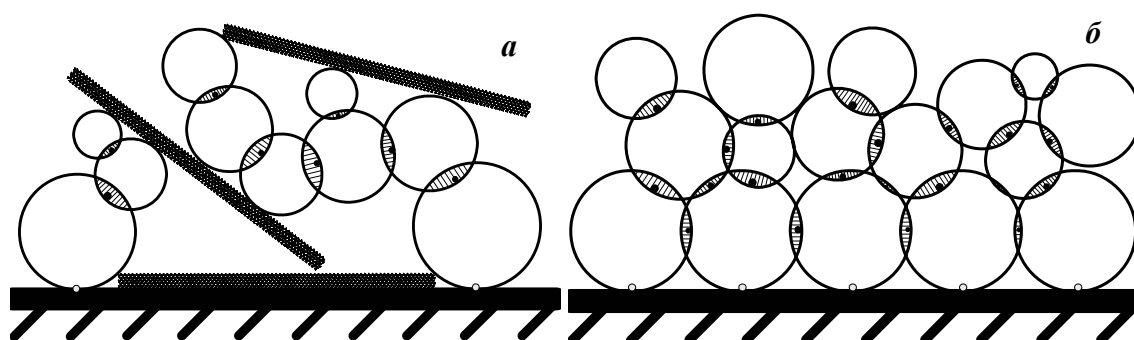


Рис. 237. Схематическое представление осадка платины, формирующегося в присутствии пластинок неорганических слоистых соединений (а), и обычного осадка платины (б).

В качестве потенциального материала, способного выступить в качестве такого модификатора, были выбраны глины (слоистые алюмосиликаты общей формулы $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_p(\text{OH})_q$), обладающие высокой инертностью, в том числе и в кислой среде. Возможность соосаждения таких глин при катодном нанесении никелевых покрытий была продемонстрирована в [783]. В настоящей работе в качестве темплатирующего агента использовался бентонит (Fluka Chemicals, кат.№11959) — доступный природный неорганический препарат, состоящий преимущественно из фазы монтморилонита ($\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Рентгенофазовый анализ состава препарата показал, что кроме монтморилонита в его состав входят в незначительном количестве опал, кварц и кальцит. Узкие рефлексы фаз кварца и кальцита свидетельствовали об их высокой кристалличности. Таким образом, в образовании темплатирующей суспензии могут принимать участие лишь монтморилонит и опал (кальцит CaCO_3 , кроме того, химически неустойчив в кислой среде).

Бентонит формирует в воде суспензию, состоящую из плоских частичек размером 30–50 нм и толщиной всего в несколько нанометров [784, 785]. Действительно, СТМ-измерения, после нанесения небольшого количества суспензии бентонита на поверхность НОРГ и высушивания, позволяют визуализировать пластинки глины на поверх-

ности подложки (рис. 238). Так как пластинки глины являются изоляторами, то их визуализация методом сканирующей туннельной микроскопии возможна исключительно благодаря наличию на поверхности слоя конденсата, обеспечивающего протекание тока в зазоре, то есть микроскоп работает в режиме, приближенном к SECM (см. раздел 1.3). На СТМ-изображениях кроме пластинок бентонита (размером 20–70 нм) можно обнаружить присутствие рыхлых бесформенных образований, а все исследованные образцы НОРГ с нанесенной суспензией, характеризуются высоким уровнем шумов. Все это указывает на наличие в зазоре каких-то посторонних веществ, вероятно органической природы. При попытке снизить количество примесей путем отмывки суспензии (последовательное центрифугирование и суспендирование в новой порции воды), было показано, что в результате такой обработки глина теряет способность образовывать устойчивую суспензию. Таким образом, в исследуемом образце бентонита содержится значительное количество органического поверхностно-активного стабилизатора. Фирма-производитель не смогла дать информацию о природе и химическом составе стабилизатора. Термогравиметрические измерения выявили потерю массы около 4.5% связанную с выгоранием органической составляющей. Наличие органических соединений в порошке бентонита было подтверждено также с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния, однако низкое содержание этого компонента не позволило однозначно идентифицировать ПАВ (однозначно было установлено наличие алифатических и ароматических групп, аминов).

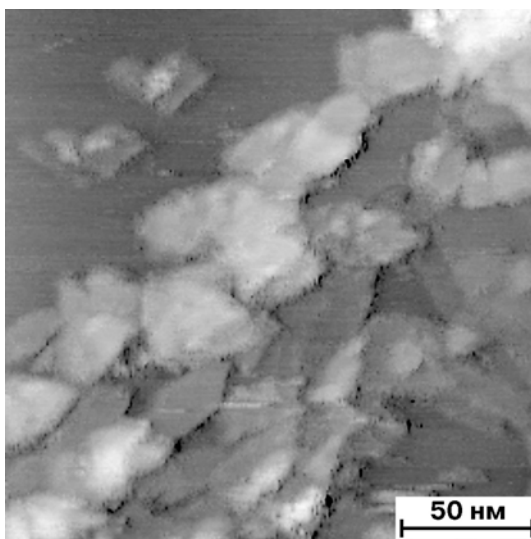


Рис. 238. СТМ изображения поверхности НОРГ после нанесения на нее суспензии бентонита в воде (0.1%).

Как показывают эксперименты с отмывкой глины, ПАВ демонстрирует выраженную склонность к переходу в раствор. Поэтому представленные ниже темплатирующие эффекты для осадков платины могут рассматриваться в первую очередь как результат модификации их структуры в присутствии органических поверхностно-активных ве-

ществ. Это тем более вероятно потому, что методами рентгенофазового анализа, электронной и туннельной микроскопии в осадках (по крайней мере, тех, что рассмотрены ниже) не удастся обнаружить существенного количества частичек глины. Как и ПЭГ, эти ПАВ не оказывают существенного влияния на электрохимические отклики платины и не снижают ее электрокаталитическую активность (наблюдается лишь незначительное искажение водородной области). Несмотря на то, что речь идет фактически о модифицировании процесса электроосаждения платины ПАВ неизвестной природы, имеет смысл ниже кратко остановиться на полученных результатах. Интерес к наноструктурированию платины в присутствии ПАВ в последние годы значительно возрос (см. например, [786]).

Потенциостатическое осаждение платины (0.1 или 0.25 В) осуществлялось на подложку из золотой фольги из раствора 0.01M $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 0.02\text{M HCl}$, содержащего 0.2–1.0 мас.% бентонита. Все потенциалы в настоящем разделе приведены относительно обратимого водородного электрода в 0.5M H_2SO_4 . Масса осадка для каждого образца не превышала 1 мг (заряд осаждения около 2 Кл), поэтому погрешность оценки реальной массы осадка взвешиванием очень высока. Для получения сравнительно точных значений, как правило, производилось усреднение по 5–6 образцам, полученным в одинаковых условиях. Определение истинной поверхности платины S_{H} осуществлялось вольтамперометрически (100 мВ/с, 0.06–1.24В) в 0.5M H_2SO_4 по заряду водородной области. Тестирование электрокаталитических свойств осадка проводилось на примере реакции электроокисления метанола в растворе 0.1M $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$.

Как и в случае ПЭГ, введение в раствор осаждения платины бентонита приводит к снижению тока (рис. 239), более выраженному при потенциале 0.25В. При этом для стандартного раствора, не содержащего добавки глины, ток потенциостатического осаждения от потенциала фактически не зависит. Это может косвенно указывать на изменение лимитирующей стадии процесса осаждения в присутствии добавки. Выход по току процесса осаждения составил 70–100%, что с учетом малой массы осадка, хорошо согласуется со значениями, полученными в [752].

Вольтамперометрические измерения для электродов, осажденных при 0,25В (рис. 240), наглядно показывают, что при введении в раствор осаждения глины происходит значительное увеличение истинной поверхности. Для образцов, полученных при 0.1В, увеличение поверхности не столь выражено (табл. 11). С увеличением концентрации бентонита (и, соответственно, ПАВ) водородная область на кривой начинает подавляться, происходит частичное отравление платины. Поэтому в дальнейшем подробно изучались только образцы, полученные при осаждении в растворе, содержащем 0.2% глины.

Табл. 11. Параметры осадков платины, полученных в стандартных условиях и в присутствии бентонита

Потенциал осаждения, В	Концентрация бентонита	Истинная поверхность, см ²	Удельная поверхность, м ² /г		Степень срастания	Средний размер частиц, нм		
			S _H	СТМ		XRD	СТМ	средне-масс.
0,25	–	84-100	11-13	20-24	0.35-0.54	12,2±0,9	11,7±0,3	13,6±0,5
0,25	0,2%	143-159	20-23	24	0.04-0.16	9,0±0,6	10,5±0,1	11,3±0,7
0,1	–	92-118	12-15	23-24	0.35-0.5	10,7±0,7	10,7±0,3	12,5±0,5
0,1	0,2%	140-174	14-17	24	0.29-0.42	9,7±0,7	10,0±0,3	13,6±0,4

Осадки, полученные в присутствии модификатора, характеризуются несколько худшей адгезией (аналогичная тенденция отмечалась и при осаждении палладия в присутствии ПЭГ или ПВП). Косвенно это может свидетельствовать о снижении степени срастания кристаллитов в осадке. Наиболее сильно растрескивание выражено для образцов полученных при 0.25 В (рис. 241). Введение в раствор осаждения бентонита приводит к получению более гладких осадков с более равномерной морфологией (рис. 242). Лишь для осадков, полученных в растворах с большим содержанием глины, удастся обнаружить на поверхности небольшое количество включений, представляющих собой сростки алюмосиликатов¹. Локальный рентгено-спектральный анализ участков поверхности, не содержащих таких включений, не показал присутствия значимого количества кремния и алюминия в осадке. Методом рентгенофазового анализа также не удалось обнаружить в осадке присутствия значимых количеств монтмориллонита.

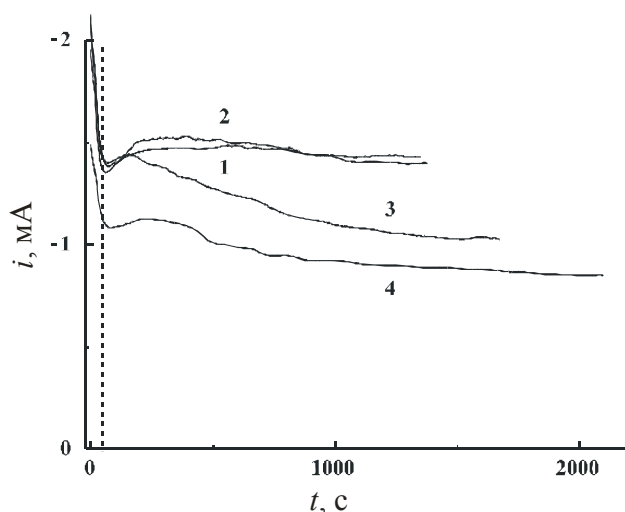


Рис. 239. Потенциостатические транзиенты осаждения платины в растворе 0.01M Na₂PtCl₆+0.02M HCl (1, 2) и в присутствии 0.2% бентонита (3,4) при потенциалах 0.1 (1, 3) и 0.25 В (2, 4).

¹ Нужно отметить, что разрешение метода сканирующей электронной микроскопии заведомо недостаточно для обнаружения в составе осадка единичных пластинок глины.

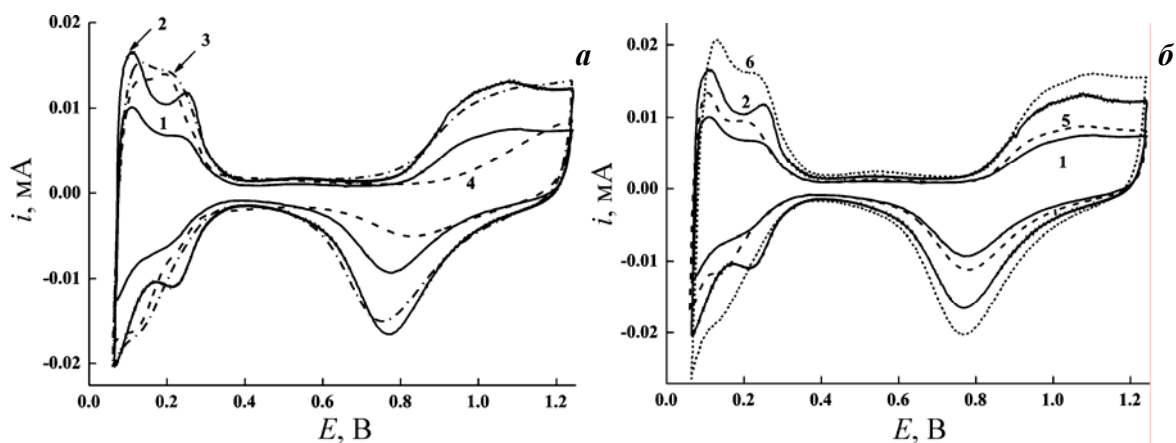


Рис. 240. Вольтамперограммы электродов, полученных при потенциалах 0,25 (1–4) и 0,1 В (5, 6), в обычном растворе осаждения (1, 5), и в растворе с добавками 0,2% (2, 6), 0,5% (3) и 1,0% (4) бентонита.

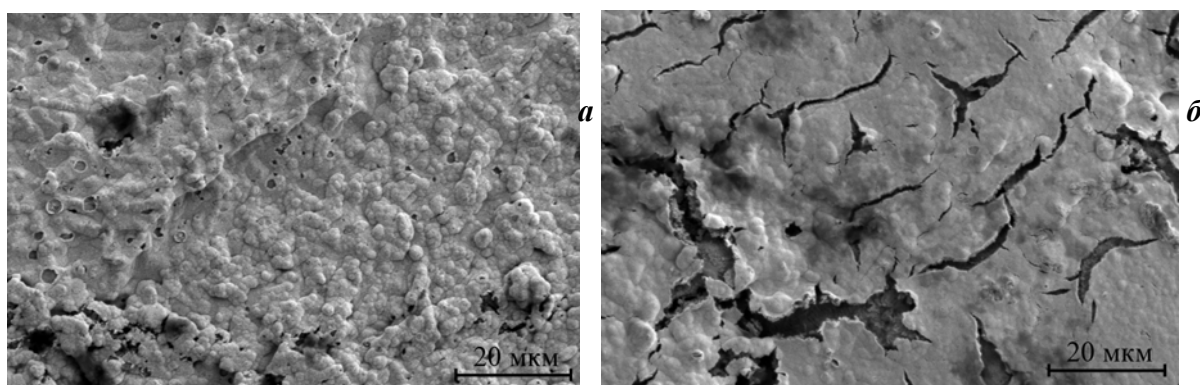


Рис. 241. Электронно-микроскопические изображения поверхности электродов, полученных при потенциалах 0,1 (а) и 0,25 В (б) в присутствии бентонита.

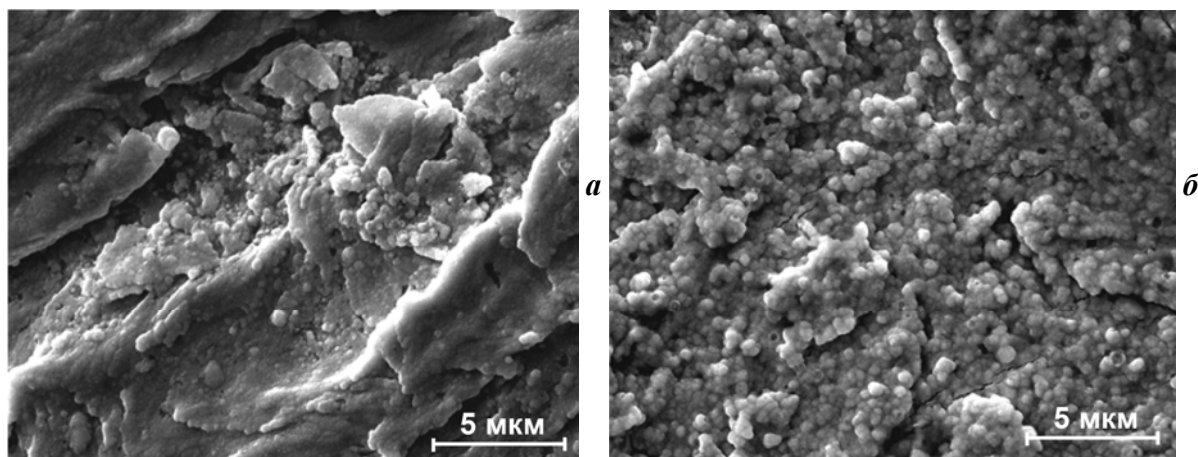


Рис. 242. Электронно-микроскопические изображения поверхности электродов, полученных при потенциале 0,1 В в обычном растворе (а) и в присутствии бентонита (б).

Существенных отличий в микроструктуре материалов, полученных в обычных условиях и в присутствии глины, с использованием метода СТМ не было обнаружено. Все образцы состоят из наноразмерных кристаллитов платины близких размеров (рис. 243). Анализ размерных распределений (рис. 244) показывает, что введение в раствор осаждения бентонита приводит к незначительному уменьшению средних размеров кристаллитов (табл. 11). Средний размер оценивался путем аппроксимации эксперимен-

тального распределения гауссовой зависимостью. Отмечено некоторое сужение распределения для образца, полученного в присутствии глины при потенциале 0.25 В.

С использованием экспериментальных распределений была рассчитана ожидаемая площадь поверхности электродов в предположении об отсутствии срастания кристаллитов S_{STM} . С учетом экспериментально определенной из электрохимических данных удельной площади S_H может быть оценена доля свободной поверхности кристаллитов S_H/S_{STM} , а также степень срастания, то есть доля поверхности, «потерянная» из-за срастания кристаллитов и не принимающая участия в электрохимическом процессе: $1 - S_H/S_{STM}$. Степень срастания обычных осадков платины составляет 0.5–0.7 [741], в то же время, для образца, полученного в присутствии глины при 0.25 В эта величина ничтожна (табл. 11). Несмотря на не очень высокую адгезию, такие образцы достаточно стабильны, поэтому полученная величина степени срастания, вероятно, несколько недооценена. Однако тенденция к снижению степени срастания при введении в раствор модификатора прослеживается однозначно (для образцов, осажденных при 0.1 В она менее выражена).

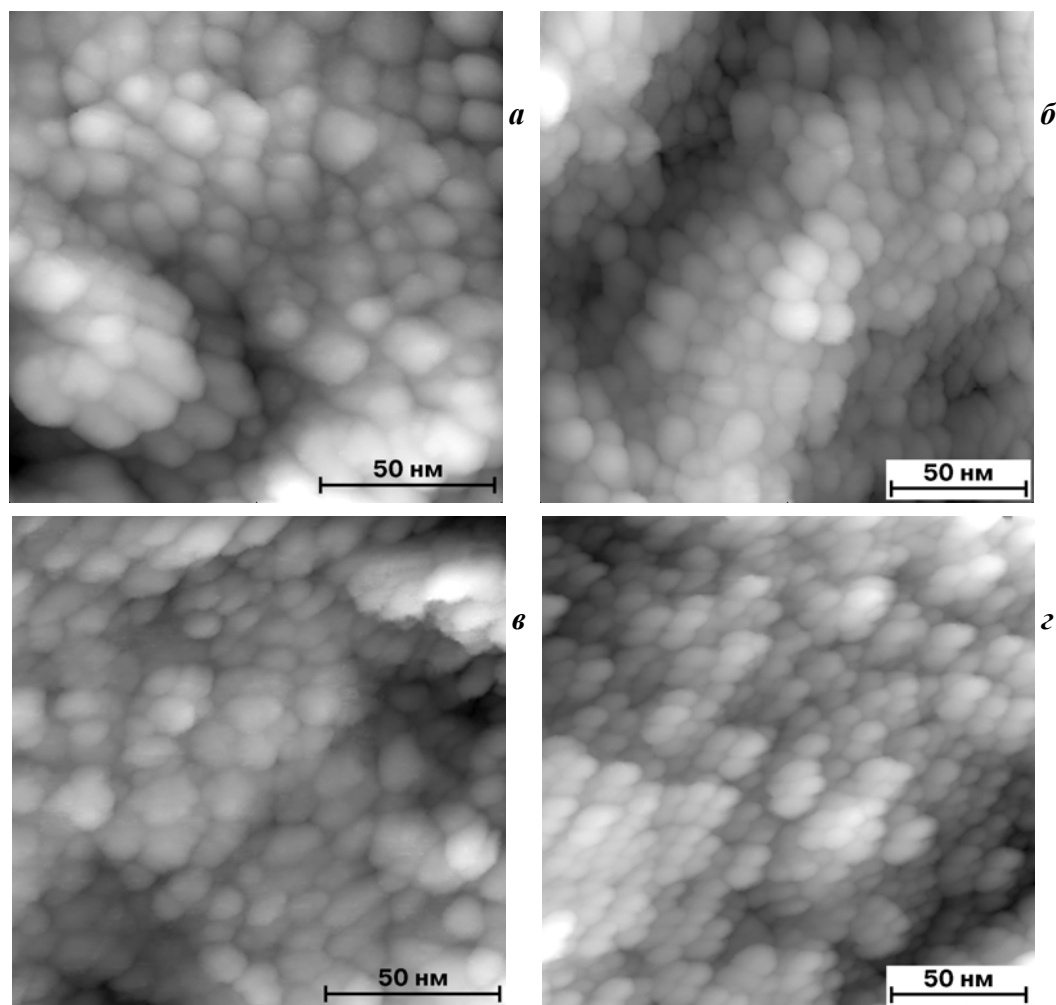


Рис. 243. Типичные СТМ изображения поверхности электродов, полученных при потенциалах 0,1 (а,в) и 0.25 В (б, г) в обычном растворе (а, б) и в присутствии 0.2% бентонита (в, г).

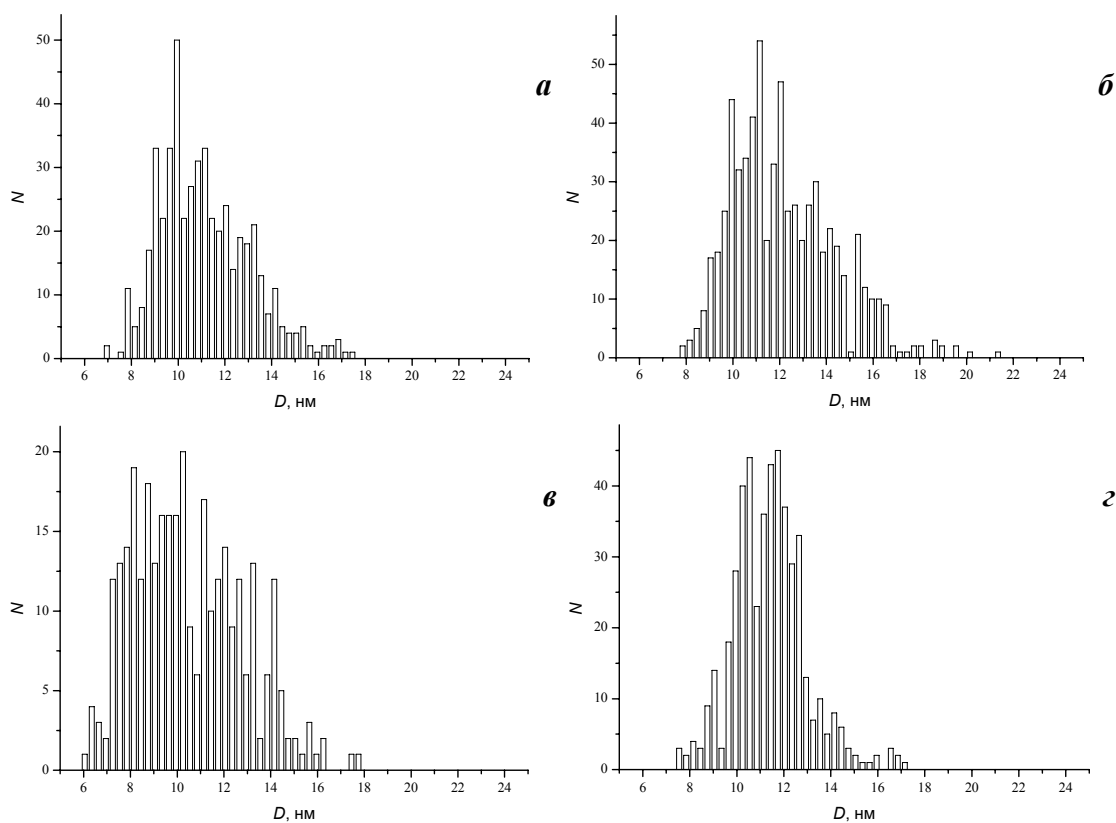


Рис. 244. Размерные распределения, рассчитанные из СТМ-изображений для электродов, полученных при потенциалах 0,1 (а,в) и 0,25 В (б, г) в обычном растворе (а, б) и в присутствии 0,2% бентонита (в, г).

В таблице 11 приведены также размеры кристаллитов, оцененные по приближенной формуле Шеррера из интегрального уширения пика (111) платины на дифрактограмме [787, 788]. Для прямого сопоставления этих результатов с данными СТМ из последних были рассчитаны среднемассовые распределения и оценен среднемассовый размер частиц (аппроксимации гауссовым и логнормальным распределениями). Из табл. 11 хорошо видно, что наблюдается систематическое завышение размеров, оцениваемых из СТМ-данных, что может быть связано с искажением размеров частиц, вызванным не идеальностью острия зонда (см. разд. 2.3). Выше уже отмечалась аналогичная тенденция для осадков и платины и палладия, не содержащих темплатирующего компонента. Также нельзя исключить и такие аппаратные эффекты, как неточность калибровки на малых размерах кадра, связанная с гистерезисом пьезокерамики сканера. Это завышение размеров должно закономерно приводить к занижению эффективной поверхности и степени срастания. Тем не менее, все отмеченные выше тенденции к увеличению дисперсности материала и снижению степени срастания кристаллитов не зависят от наличия или отсутствия таких искажений. Анализ дифрактограмм лишь подтвердил эти тенденции.

Осадки, полученные в присутствии глины, продемонстрировали более высокую удельную каталитическую активность в реакции электроокисления метанола (рис. 245),

по крайней мере, в области потенциалов 0,54–0,64 В. Кроме того, нужно отметить несколько более высокую активность материалов, синтезированных при потенциале 0.1В. Этот эффект можно связать с изменением в структуре поверхности кристаллитов платины, в первую очередь, дефектности. Выше уже было показано, что при осаждении палладия в присутствии полиэтиленгликоля или поливинилпирролидона происходит значительный рост дефектности осадка, приводящий к аномально высокой сорбционной емкости.

Осадки, полученные с использованием модификатора и без него, демонстрируют приблизительно одинаковую скорость старения при потенциодинамической обработке (см. методику такого тестирования в [789, 790]) (рис. 246). Таким образом, несмотря на предполагаемые различия в дефектности осадка, скорость реконструкции поверхности остается приблизительно одинаковой.

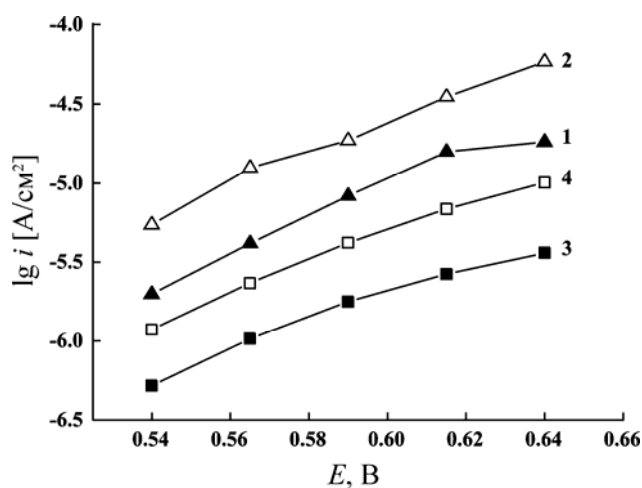


Рис. 245. Участки стационарных поляризационных зависимостей электродов, полученных при потенциалах 0,1 (1,2) и 0,25 В (3,4) в отсутствие (1,3) и в присутствии (2,4) бентонита, зарегистрированные в растворе 0.1М $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$. Величина тока нормирована на истинную поверхность.

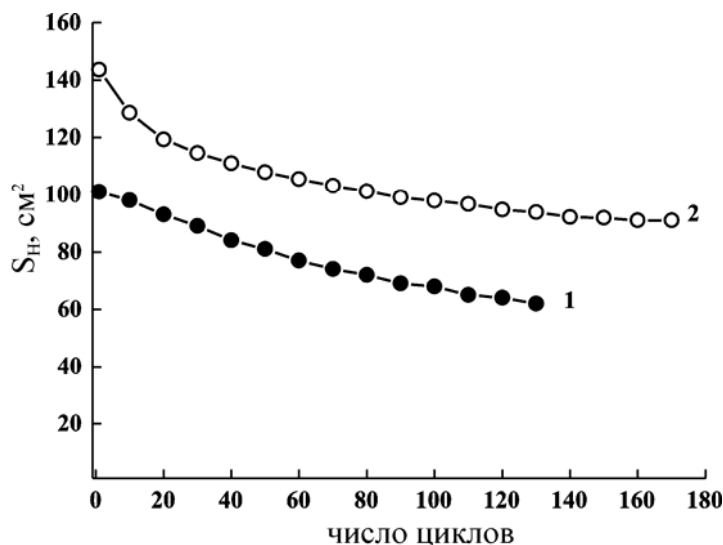


Рис. 246. Снижение истинной поверхности электродов, полученных при потенциале 0.25В в отсутствие (1) и в присутствии (2) бентонита, в ходе продолжительного циклирования (20мВ/с, 0.06–1.4 В) в растворе 0.5М H_2SO_4 .

4.1.6. Метод СТМ в исследовании дисперсных электроосажденных материалов

Представленные выше экспериментальные данные наглядно демонстрируют, что метрологические характеристики метода СТМ недостаточны для однозначного анализа размеров частиц в осадках платиновых металлов. Близость радиусов кривизны зонда и частиц в осадке приводит к некоторому завышению измеряемых размеров частиц, причем эти искажения существенно возрастают для дендритных осадков (с большими перепадами высот в пределах кадра). К сожалению, рентгено-дифракционный метод определения размеров также не является абсолютно однозначным. С этой точки зрения наиболее точную информацию о размерных распределениях частиц может дать только просвечивающая электронная микроскопия, но ее использование для анализа массивных осадков требует его диспергирования. В то же время, как метод СТМ, так и рентгено-дифракционный метод демонстрируют хорошее согласие в воспроизведении качественных тенденций изменения дисперсности материала при варьировании условий его получения. При этом метод СТМ остается наиболее доступным и оперативным методом неразрушающего контроля дисперсности осадков.

Для всех исследованных материалов прямой контроль среднего размера частиц и их размерного распределения обеспечивает мостик, связывающий электрокаталитические и электрохимические свойства осадка с условиями его получения. Информация, которая может быть получена исключительно из электрохимических откликов материала, отражает совокупное влияние, как изменения размера частиц, так и степени их срастания, дефектности осадка. Именно контроль дисперсности позволяет разделить вклады этих эффектов на электрохимические отклики, и тем самым открывает путь к прогнозированию и направленной модификации свойств материала. Одновременно, контроль размерных распределений позволяет оценить влияние тех или иных факторов на этапе осаждения на соотношение скоростей процессов вторичной нуклеации и роста кристаллитов металла, тем самым, помогая косвенно оценивать кинетику нуклеации и роста в данных системах.

Зондовой микроскопия является, фактически, единственным методом, позволяющим анализировать количество, размеры и свойства наноразмерных кластеров металла, формирующихся на начальных стадиях электроосаждения. Применение метода СТМ для анализа начальных стадий электрокристаллизации будет кратко рассмотрено в следующем разделе.

4.2. Индивидуальные электроосажденные кластеры металлов

Одним из важных аспектов поиска путей управления структурой и целевыми свойствами электролитических осадков платиновых металлов является изучение процессов электрокристаллизации и электрохимических свойств монодисперсных материалов. Один из методов изготовления электродов, состоящих из кластеров металла одинакового размера, путем иммобилизации коллоидных частиц был кратко рассмотрен в предыдущем разделе. Альтернативным методом электросинтеза таких электродов является контролируемое электроосаждение изолированных частиц металла определенного размера [791–793]. Если проводить электроосаждение в разбавленных растворах на подложку с малым числом однотипных активных центров нуклеации при больших перенапряжениях, то в начальный момент времени на поверхности формируется ограниченное число изолированных зародышей (мгновенная нуклеация), которые начинают расти синхронно. Если осаждение прервать задолго до сближения частиц, то на поверхности можно обнаружить большое количество изолированных кластеров металла с узким размерным распределением. В случае роста зародышей с диффузионным контролем, после того как диффузионные зоны вокруг кристаллитов начинают перекрываться, происходит «расщепление» — частицы начинают расти с разной скоростью, и размерное распределение начинает размываться [794, 795]. Для обеспечения трехмерного роста зародыша необходима также, чтобы энергия взаимодействия атомов осаждаемого металла с подложкой была меньше энергии взаимодействия между атомами металла, поэтому в качестве подложки в этом методе обычно используется атомарно гладкий HOPG. Возможность формирования наборов частиц одинакового размера была подтверждена экспериментально для широкого круга осаждаемых металлов [791, 796–799].

Основным методом визуализации поверхности электрода и определения размеров электроосажденных кластеров, конечно, является сканирующая зондовая микроскопия (как правило, АСМ). Использование метода СТМ для исследования таких образцов затруднено по нескольким причинам. Слабая энергия взаимодействия кластера с поверхностью подложки приводит к тому, что он становится мобильным и легко смещается вдоль поверхности или мигрирует на зонд микроскопа. Несмотря на то, что, формально, метод СТМ является бесконтактным, некоторое взаимодействие между зондом и кластером все таки происходит — из-за наличия электрического поля в зазоре, мениска конденсата, снижения расстояния между зондом и образцом над частицей при делокализации электронного переноса в слое конденсата (см. раздел 2.3) и просто из-за шумовых осцилляций петли обратной связи. Это приводит к удалению кластеров с поверх-

ности, или их смещению [800]. Как правило, удастся визуализировать либо очень крупные «тяжелые» частицы, обладающие низкой мобильностью, либо очень маленькие, высота которых существенно меньше величины среднего расстояния между зондом и образцом. Очевидно, что работа с такими объектами также предъявляет жесткие требования и к стабильности туннельного микроскопа в целом, и его петли обратной связи, в частности. Также существенным является и максимальный размер поля сканирования. При использовании для осаждения НОРГ, имеющего очень небольшое число поверхностных дефектов, выступающих в качестве центров нуклеации, среднестатистическое расстояние между осажденными частицами может составлять единицы или даже десятки микрон. В этом случае может сложиться ситуация, когда в поле сканирования прибора не попадет ни одна частица, и будет визуализирована чистая подложка.

Наибольший интерес в рамках настоящей работы, конечно, представляло изучение возможности осаждения и исследования свойств индивидуальных кластеров платины. Однако известно, что электровосстановление платины из хлоридных растворов осуществляется с кинетическим контролем из-за ингибирующего влияния хлорид-иона на восстановления Pt(II) (промежуточного продукта реакции) [801, 802]. Сложный механизм восстановления приводит к тому, что выход по току реакции восстановления платины может существенно отличаться от 100%, а для корректного анализа электрохимических откликов осадка необходима точная информация о количестве осажденного металла. Для данных объектов она может быть получена исключительно кулонометрически. При использовании углеродных материалов в качестве подложек для платины становится возможным и бестоковое осаждение [803]. Поэтому отработка методики осаждения таких кластеров производилась на примере серебра, для которого можно реализовать осаждение с диффузионным контролем, не осложненное параллельными реакциями.

4.2.1. Электроосаждение кластеров серебра

Возможность осаждения ансамблей кластеров серебра на НОРГ была впервые продемонстрирована в [796]. В этой работе осаждение производилось из раствора 1 мМ $\text{AgNO}_3 + 0.1\text{М KNO}_3$ в течение 10–50 мс при различных перенапряжениях. Были получены наночастицы серебра размером 1,5–5,0 нм и с плотностью заполнения до 10^{10} см^{-2} . Обращает на себя внимание очень большая величина числа активных центров для НОРГ, полученная в работе [796]. Другие авторы, изучавшие осаждение серебра и других металлов на углеродные материалы, обычно достигали плотности заполнения 10^6 – 10^7 см^{-2} [804]. Причина таких различий не ясна. Можно предположить, что использовавшийся в работе [796] НОРГ обладал высокой дефектностью, либо количество цен-

тров увеличивалось из-за каких-то неконтролируемых воздействий на поверхность электрода, либо, возможно, при переключении потенциала из-за дефекта электрохимического оборудования наблюдалась переполаризация (короткий импульс высокого потенциала).

Наши эксперименты проводились в прижимной тефлоновой ячейке с витоновым уплотнительным кольцом (рабочая площадь электрода 0.25 см^2 , дэаэрирование аргонном) и хлорсеребряным электродом сравнения. Все потенциалы в настоящем разделе приведены в шкале этого электрода. В качестве подложки выступал НОPG марки ZYH, который перед экспериментом скалывался с использованием липкой ленты. Раствор $1 \text{ мМ AgNO}_3 + 0.1 \text{ М KNO}_3$ (состав, использовавшийся в [796]) после приготовления незначительно мутнел, то есть происходил частичный гидролиз. На снижение реальной концентрации ионов серебра в растворе также указывало незначительное смещение потенциала редокс-процесса Ag/Ag^+ по данным циклической вольтамперометрии и снижение предельных диффузионных токов. Поэтому все эксперименты проводились в слабо подкисленном растворе $1 \text{ мМ AgNO}_3 + 0.1 \text{ М KNO}_3 + 1 \text{ мМ HNO}_3$. Анализ потенциостатических транзиентов осаждения производился в рамках модели [689] для мгновенной и прогрессирующей нуклеации с последующим диффузионным контролем роста зародышей. Согласно модели [689], форма транзиента в случае мгновенной нуклеации определяется соотношениями:

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right) \right] \right\}^2, \quad (67)$$

$$t_m = \frac{1.2564}{N\pi kD}, \quad (68)$$

$$I_m = 0.6382 zFDc(kN)^{1/2}, \quad (69)$$

$$I_m^2 t_m = 0.1629 (zFc)^2 D, \quad (70)$$

$$k = \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (71)$$

а в случае прогрессирующей нуклеации, соотношениями:

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \right] \right\}^2, \quad (72)$$

$$t_m = \left(\frac{4.6733}{AN_\infty \pi k' D} \right)^{1/2}, \quad (73)$$

$$I_m = 0.4615 zFD^{3/4} c(k'AN_\infty)^{1/4}, \quad (74)$$

$$I_m^2 t_m = 0.2598 (zFc)^2 D, \quad (75)$$

$$k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (76)$$

где t_m и I_m — время [с] и плотность тока в максимуме транзиента [А/см²], N — число активных центров поверхности, A — стационарная константа скорости нуклеации в расчете на один активный центр, N_∞ — общее число активных центров поверхности, D — коэффициент диффузии [см²/с], c — концентрация разряжающихся частиц [моль/см³], z — число переносимых электронов, F — число Фарадея [Кл/моль], M — молекулярная масса осаждающегося вещества [г/моль], ρ — плотность вещества [г/см³].

Электрохимические измерения в нейтральном растворе показали, что в ходе последовательного осаждения/растворения серебра на подложке происходит увеличение количества активных центров нуклеации: наблюдается смещение максимума на хроноамперограмме в сторону меньших времен, а также сокращение продолжительности нуклеационной задержки на вольтамперограмме. Выход по току процесса осаждения, согласно кулонометрическим оценкам, также не превышал 60–80%, а на поверхности электрода после извлечения из ячейки визуально детектировался белесый налет. Переход к подкисленному раствору позволил решить проблему осаждения на поверхности посторонних нерастворимых фаз. Выход по току при этом увеличился до 91–95%, также удалось добиться более стабильного поведения в ходе последовательного осаждения/растворения. Несмотря на это, во всех экспериментах по осаждению для последующей электрохимической характеристики поверхности использовался свежесколотый НОРГ.

Транзиенты осаждения серебра имеют типичную форму кривых с максимумом, характерную для процессов нуклеации новой фазы (рис. 247). При смещении потенциала в сторону более отрицательных значений наблюдается закономерный сдвиг положения максимума в сторону меньших времен. Токи на больших временах слабо зависят от потенциала, а спад тока хорошо согласуется с зависимостью, предсказываемой уравнением Коттрела для процесса диффузии к плоскому электроду (рис. 248а):

$$i = zFc\sqrt{\frac{D}{\pi t}}. \quad (77)$$

Анализ транзиентов в безразмерных координатах, предложенных в [689] (рис. 248б), указывает на мгновенную нуклеацию при этих потенциалах. Количество активных центров, оцененное из положения максимума по уравнениям (67)–(71) при потенциалах 0 и $-0,1$ В не превышает $6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, в хорошем согласии с результатами [804]. Такое число активных центров отвечает среднему расстоянию между частицами 4–5 мкм, что делает практически невозможным их визуализацию с использованием туннельного микроскопа с доступным полем сканирования 5.3 мкм. Дальнейшее увеличение перенапряжения осаждения, которое могло бы помочь увеличить число частиц, также невозможно, так как из рис. 247 хорошо видно, что при еще более отрицательных потенциалах на электроде начинаются дополнительные электрохимические процессы (наблюдается рост тока), что делает невозможным кулонометрический контроль процесса.

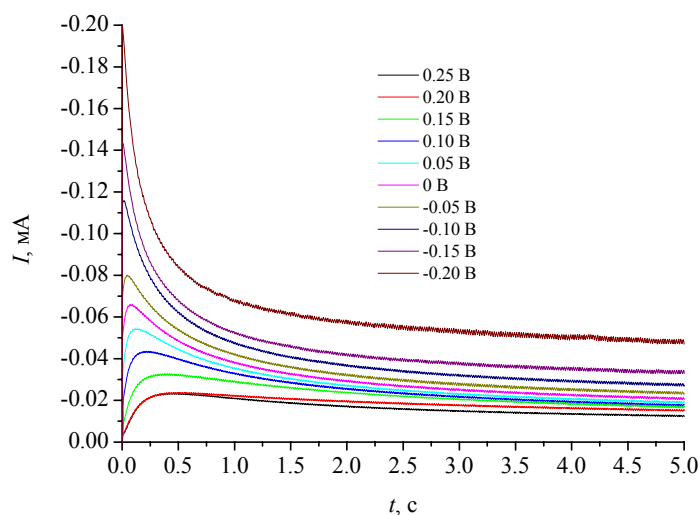


Рис. 247. Потенциостатические транзиенты осаждения серебра на НОРГ, измеренные при различных потенциалах.

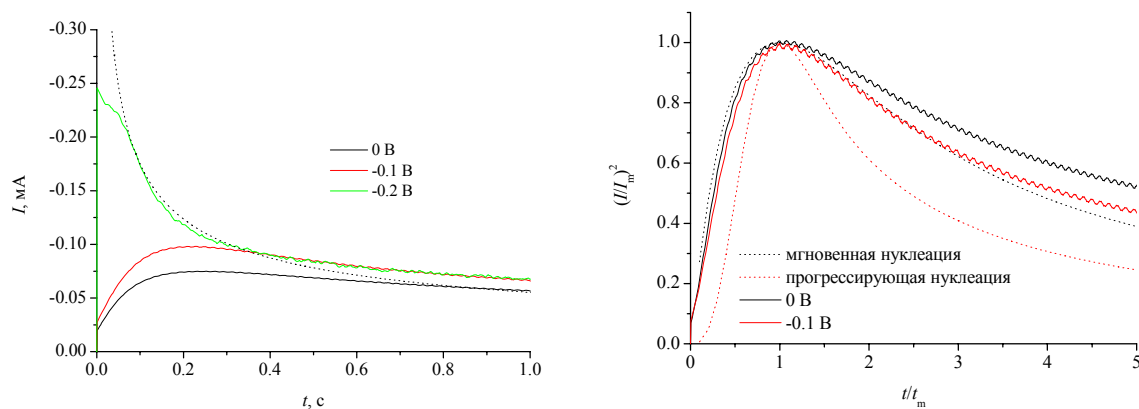


Рис. 248. Потенциостатические транзиенты осаждения серебра на свежесколотую поверхность НОРГ, измеренные при различных потенциалах, в обычных (а) и безразмерных координатах (б). Пунктиром показан спад диффузионного тока, рассчитанный по уравнению (77) (а), и модельные транзиенты для мгновенной и прогрессирующей нуклеации, рассчитанные по уравнениям (67) и (72) (б).

Наблюдаемый дополнительный ток может быть приписан процессу выделения водорода, происходящему на поверхности растущих частиц серебра. Измерения в растворе, не содержащем серебра, показали, что на поверхности НОРГ выделение водорода не наблюдается, по крайней мере, до потенциала -0.8 В. На начальных этапах осаждения, когда кластеры серебра только формируются, выделением водорода на их поверхности можно, в первом приближении, пренебречь. Действительно, снижение потенциала осаждения до -0.7 В приводит к смещению положения максимума транзientа к 2 мс, что отвечает плотности частиц около 10^9 см $^{-2}$ (среднее расстояние между частицами 300 нм). Нужно подчеркнуть, что этот потенциал соответствует перенапряжению осаждения более 1.0 В, а в работе [796] было указано, что уже при перенапряжении 0.25 – 0.5 В достигаются плотности частиц серебра на поверхности НОРГ 10^{10} см $^{-2}$. В то же время, положение максимума на хроноамперограмме (~ 30 мс, 0.8 мА/см 2), зарегистрированной при перенапряжении -0.5 В (потенциал ~ -0.15 В) в статье [796] хорошо согласуется с полученными нами данными и в рамках модели [689] отвечает плотности частиц около $6 \cdot 10^7$ см $^{-2}$. Тем не менее, на АСМ изображениях, представленных в [796], плотность частиц существенно больше. Причины такого рассогласования вряд ли могут быть однозначно установлены. Завышение числа центров нуклеации, рассчитанных в [796] из наклона начального участка транзientа в координатах $I-t^{0.5}$, по уравнению для диффузионно-контролируемого роста индивидуальных зародышей [805]

$$I(t) = zF\pi(2Dc)^{3/2} \left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/2} Nt^{1/2} \quad (78)$$

связано, несомненно, с тем фактом, что в расчет подставлялось значение, полученное для размерностей тока [мА] и времени [мс], что привело к завышению в $\sqrt{1000} \approx 31.6$ раз.

Изучение поверхности НОРГ после осаждения серебра при -0.7 В в течение 5 мс показало (рис. 249), что происходит преимущественное декорирование ступеней на поверхности НОРГ, в хорошем согласии с данными [806]. Частицы имеют близкие размеры (4 – 5 нм), которые неплохо согласуются с результатами оценки диаметра по кулонометрическим данным (12 нм). Неправильная форма частиц на изображениях связана с искажением их формы из-за несовершенства острия зонда. На это указывает сходство формы всех визуализируемых частиц. Представленные выше результаты были получены на «состаренном» НОРГ (после нескольких последовательных циклов осаждения/растворения). При использовании свежесколотого электрода количество активных центров несколько снижается (до $\sim 4 \cdot 10^8$ см $^{-2}$), а максимум транзientа смещается в сторону больших времен. Получающиеся более крупные частицы легко сбиваются зондом,

при этом на СТМ изображениях регистрируется либо резкое исчезновение частиц, либо, наоборот, протяженные объекты неправильной формы (рис. 250).

Сопоставление плотности заполнения поверхности частицами серебра по данным СТМ (среднее расстояние ~ 450 нм) и оценок, выполненных в рамках модели [689] для мгновенной нуклеации (~ 600 нм), доказало применимость данной модели для исследуемой системы. Также неплохое согласие, как было продемонстрировано выше, наблюдалось и при анализе размеров частиц, хотя, как правило, имело место некоторое систематическое занижение экспериментальных размеров по сравнению с оцененными и модели. Очевидно, что основной проблемой при осаждении на поверхность НОРГ является малое количество активных центров поверхности. Для получения частиц малого размера (~ 5 – 10 нм) необходимо проводить осаждение в течение 2–5 мс. Однако для того, чтобы иметь возможность за такое короткое время зарегистрировать максимум на транзiente, необходимо проводить осаждение при очень высоких перенапряжениях. Такое изменение условий далеко не всегда возможно из-за протекания параллельных электрохимических процессов.

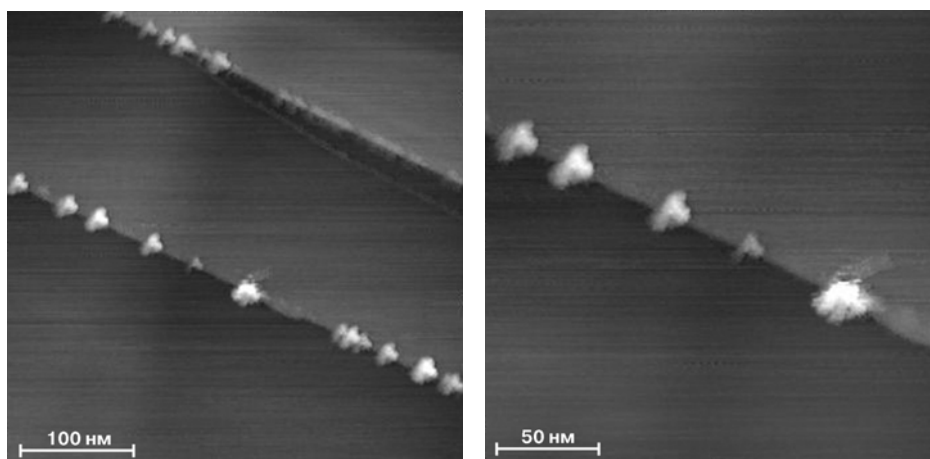


Рис. 249. СТМ-изображения поверхности НОРГ после осаждения кластеров серебра в течение 5 мс при потенциале -0.7 В.

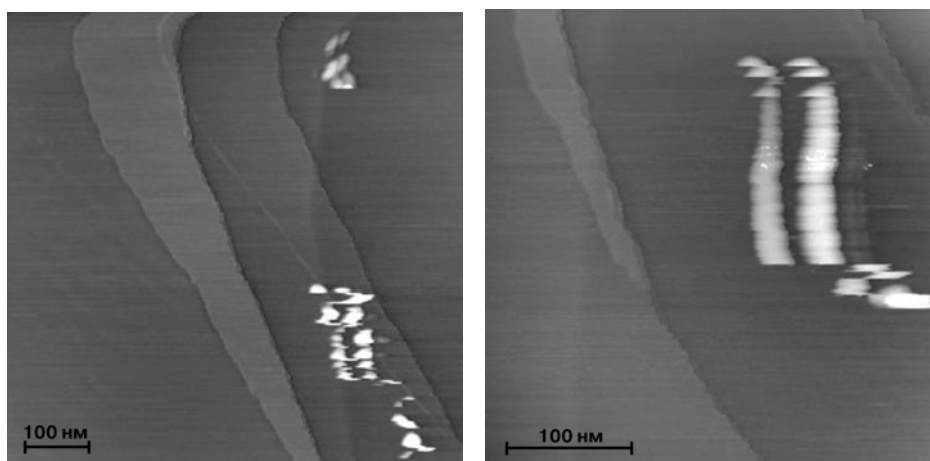


Рис. 250. СТМ-изображения поверхности электрода после осаждения кластеров серебра на свежесколотый НОРГ в течение 5 мс при потенциале -0.7 В. Наблюдается сбиивание частиц зондом микроскопа. Размер частиц: 8–9 нм.

4.2.2. Электроосаждение кластеров платины

Как уже указывалось выше, при переходе от серебра к платине ситуация значительно усложняется. В литературе представлено лишь небольшое количество статей, посвященных изучению процессов электрокристаллизации платины на НОРГ и аналогичных поверхностях. В «классическом» растворе осаждения платины, содержащем соляную кислоту, как правило, не удается наблюдать максимумы тока на хроноамперограммах [797, 802]. В [807] было показано, что увеличение концентрации соляной кислоты приводит к размытию и исчезновению нуклеационных максимумов. Многие исследователи проводили осаждение платины из растворов без добавки фонового электролита [807–809], однако это делает невозможным корректный анализ электрохимических откликов из-за высокого омического скачка в растворе и искажения формы транзитов. Оптимальным, наверное, является использование растворов с добавлением в качестве фонового электролита хлорной или серной кислот [807, 810, 811], в которых удается наблюдать максимумы на транзитах.

Значительную проблему представляет также химическое осаждение платины на НОРГ, которое протекает при разомкнутой цепи [797, 803, 808]. Поэтому в большинстве экспериментов по осаждению ячейку заполняли фоновым электролитом, включали анодную поляризацию (0.8–0.9 В) и лишь затем вводили в ячейку раствор Na_2PtCl_6 . В остальном, эксперименты по осаждению проводились так же, как было описано в разд. 4.2.1. Удельная поверхность платины определялась вольтамперометрически в 0.5 М H_2SO_4 .

Как и следовало ожидать, в растворах с высоким содержанием соляной кислоты (10 мМ Na_2PtCl_6 + 1М HCl , 1 мМ Na_2PtCl_6 + 0.1М HCl) на потенциостатических транзитах осаждения не удалось наблюдать максимума, а спад тока значительно отклонялся от зависимости, предсказываемой уравнением (77). Лишь в растворе 1 мМ Na_2PtCl_6 + 1мМ HCl удалось наблюдать максимумы тока (рис. 251). Однако, даже при потенциале –0.25В, когда на электроде началось параллельное выделение водорода, положение максимума (1.5 с) отвечало очень малому числу активных центров на поверхности электрода (порядка 10^6 см^{-2}). Также можно отметить существенный рост токов осаждения по сравнению с током в растворах, содержащих большое количество соляной кислоты, что связано со снижением ингибирующего влияния хлорид-иона.

СТМ исследование поверхности электрода после продолжительного (10 с) осаждения при –0.05 В показало, что, как и для серебра, происходит преимущественное декорирование ступенек на поверхности НОРГ (рис. 252). Однако после первичной нуклеации на поверхности растущего зародыша происходит активная вторичная нуклеация и на поверхности формируется кластер, состоящий из большого числа частиц, сформировавшихся на ступенках.

ровавшийся на месте формирования единичного зародыша. Ранее аналогичная тенденция отмечалась в [810]. Нужно отметить, что в рамках модели [689] такой кластер должен рассматриваться как единичный растущий зародыш. Изолированные кластеры платины на поверхности HOPG очень легко сбиваются зондом, приводя к появлению на СТМ-изображении значительного количества артефактов.

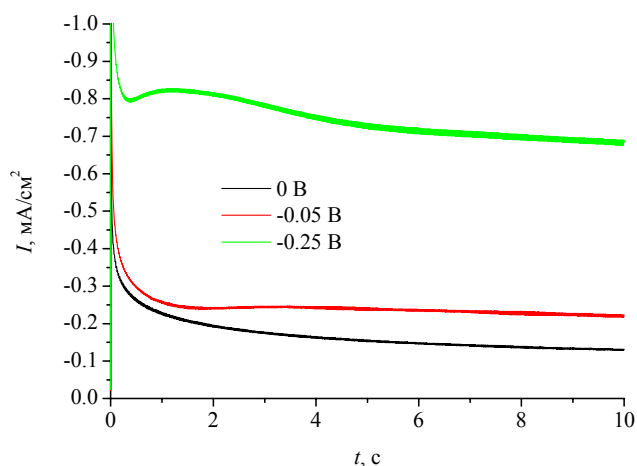


Рис. 251. Потенциостатические транзиенты, зарегистрированные в растворе 1 мМ Na_2PtCl_6 + 1 мМ HCl при различных потенциалах.

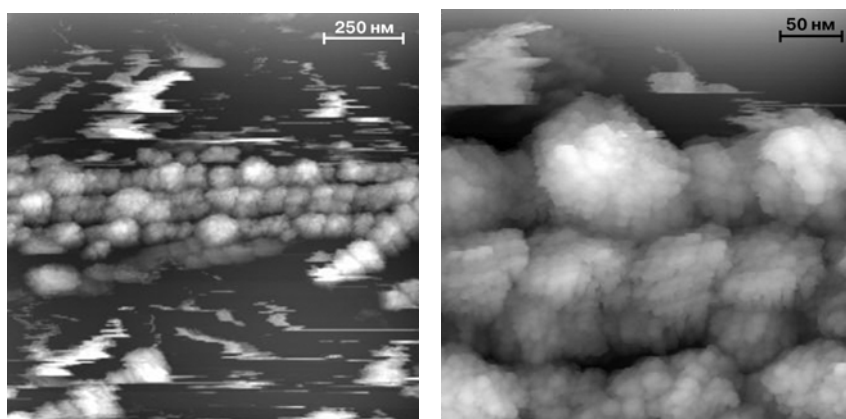


Рис. 252. СТМ-изображения поверхности HOPG после осаждения платины из раствора 1 мМ Na_2PtCl_6 + 1 мМ HCl при потенциале $-0,05$ В в течение 10 с.

Для того, чтобы обеспечить высокую концентрацию фонового электролита и, в то же время, избежать ингибирующего влияния хлорид-иона, в дальнейшей работе использовались растворы на основе 0,5М H_2SO_4 . Электрохимические измерения показали, что, действительно, при осаждении платины из раствора 1 мМ Na_2PtCl_6 + 0,5М H_2SO_4 регистрируются транзиенты с четким максимумом (рис. 253), однако его положение в существенной мере зависит не только от потенциала, но и от промежутка времени, прошедшего после введения в раствор гексахлорплатината¹. По мере старения раствора максимум сдвигается в сторону больших времен (ингибирование процесса нуклеации).

¹ Так как во всех экспериментах использовался один и тот же раствор гексахлорплатината, наблюдаемые эффекты в первую очередь могут быть приписаны изменениям, происходящим в растворе осаждения.

Можно предположить, что в растворе происходит медленное замещение части хлорид-ионов в ближней координационной сфере атома платины сульфат-ионом, в результате чего в растворе появляется незначительное количество свободных хлорид-ионов, ингибирующих процесс зарождения. Так как при электровосстановлении платины образуются свободные хлорид-ионы, в дальнейшем рост зародыша, конечно, происходит в условиях частичного ингибирования, однако отсутствие избытка хлорида в момент формирования первичного зародыша обеспечивает значительно большую скорость нуклеации. Уменьшение продолжительности старения раствора до 1–2 мин позволяет сдвинуть положение максимума на хроноамперограмме до 0.1–0.2 с, однако при этом на электроде регистрируются значительные «фоновые» токи, отвечающие протеканию какого-то побочного процесса, что делает невозможным корректный анализ транзиентов.

На больших временах ход кривой практически не зависит от потенциала осаждения (в отличие от солянокислых растворов), указывая на диффузионный контроль процесса (кривые линеаризуются в координатах $I-t^{-0.5}$). Анализ в безразмерных координатах показывает (рис. 253б), что практически при всех потенциалах наблюдается прогрессирующая нуклеация. Ранее в [807] было отмечено, что мгновенную нуклеацию платины на НОРГ удастся наблюдать лишь при потенциалах отрицательнее -0.15 В (нас.к.э), практически при потенциалах выделения водорода. Количество активных центров на поверхности невелико, не превышает 10^6-10^7 см⁻², что хорошо согласуется с данными [810]. Такое небольшое количество центров делает невозможным прямую визуализацию кристаллитов на поверхности НОРГ методом СТМ.

Удельная площадь поверхности платины, оцениваемая из анализа заряда, отвечающего адсорбции/десорбции водорода и кислорода (рис. 254), в предположении о 100%-ном выходе по току процесса электроосаждения, составляла 7–20 м²/г. Можно выделить следующую слабовыраженную тенденцию: с увеличением продолжительности старения раствора осаждения одновременно со смещением максимума на транзиенте в сторону больших времен (уменьшения количества центров нуклеации), удельная поверхность осадка медленно увеличивается, также возрастает и количество частиц платины на поверхности, оцениваемое в приближении о существовании одинаковых сферических частиц. Эта величина составляет 10^8-10^{10} см⁻², что значительно превышает количество первичных зародышей, оцениваемое из положения максимума транзиентов. Таким образом, во всех случаях наблюдается значительный вклад вторичной нуклеации, однако по мере старения раствора и появления в растворе свободных хлорид-ионов скорость вторичной нуклеации возрастает (скорость роста кристаллитов снижается), что приводит к увеличению дисперсности осадка и его удельной поверхности, уменьшению степени срастания.

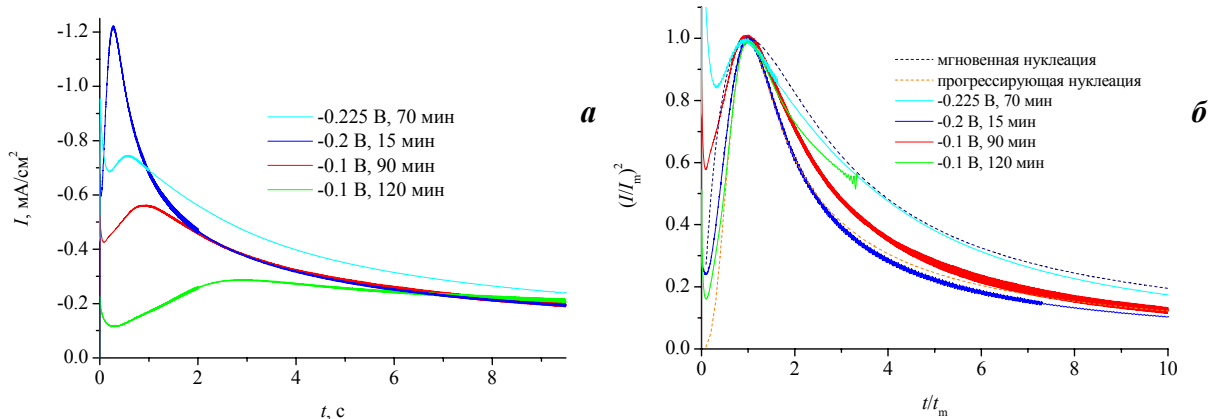


Рис. 253. Потенциостатические транзиенты осаждения в растворе 1 мМ Na₂PtCl₆ + 0,5М H₂SO₄ с различной степенью старения, измеренные при различных потенциалах. Приведены в обычных (а) и безразмерных координатах (б). Пунктиром показаны модельные транзиенты для мгновенной и прогрессирующей нуклеации, рассчитанные по уравнениям (67) и (72) (б).

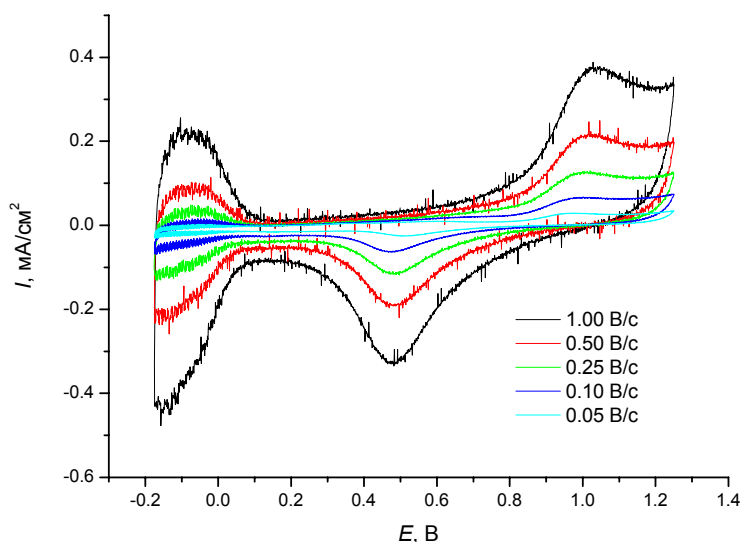


Рис. 254. Вольтамперограммы электрода после осаждения платины (красная кривая на рис. 253, полный заряд на осаждение 0,8 мКл), зарегистрированные в 0,5М H₂SO₄ при различных скоростях развертки.

Представленный анализ показывает, что в отличие от процесса электроосаждения серебра, в случае гексахлорплатината многоступенчатый механизм электровосстановления приводит к тому, что в доступном интервале потенциалов (положительнее потенциала выделения водорода на платине) наблюдается преимущественно прогрессирующая нуклеация и «работает» малое количество активных центров на поверхности НОРГ. В то же время, осаждение малых кластеров металла требует времен осаждения, не превышающих десятков миллисекунд, так как именно за такое время размер первичного зародыша не успевает превысить десяти нанометров. Данная задача, возможно, может быть решена путем изменения природы разряжающейся на электроде частицы — переходом к осаждению платины из растворов, содержащих не хлоридные комплексы Pt(II) или Pt(IV).

Предварительные СТМ исследования образцов, полученных в ходе продолжительного осаждения на поверхности НОРГ и стеклоглерода, свидетельствуют, что для обоих материалов, наблюдается значительно более высокая плотность частиц (порядка 10^8 см^{-2}), по сравнению с предсказываемой моделью [689] (порядка 10^6 см^{-2}) (рис. 255). Регистрируемая плотность частиц гораздо лучше согласуется с результатами, полученными в экспериментах по осаждению кластеров серебра при больших перенапряжениях. Существенные отклонения между количеством активных центров подложки, оцениваемой в рамках модели [689] и СТМ-данными косвенно свидетельствует о том, что, по крайней мере, на начальном этапе осаждения рост индивидуальных кластеров протекает не с диффузионным, а кинетическим или смешанным контролем. В этом случае зависимости, описывающие кинетику его роста и форму хроноамперограммы, значительно усложняются [805] и вряд ли допускают количественный анализ экспериментальных данных (особенно в условиях параллельного протекания вторичной нуклеации). Тем не менее, кинетический контроль должен неизбежно приводить к сдвигу положения максимума транзистента в сторону больших времен, что и наблюдается экспериментально.

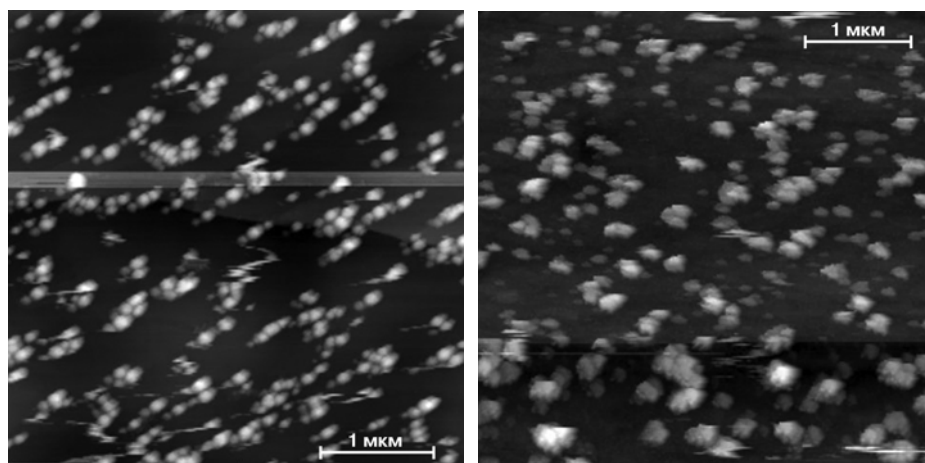


Рис. 255. СТМ-изображения поверхности НОРГ (а) и стеклоглерода (б) после осаждения платины из раствора $1 \text{ мМ Na}_2\text{PtCl}_6 + 1 \text{ мМ HCl}$ при потенциале $-0,22 \text{ В}$ в течение 50 с .

Представленные результаты, несмотря на их некоторую отрывочность, наглядно демонстрируют возможности туннельной микроскопии в приложении к анализу электрохимических процессов образования и роста новой фазы. Так же как и в случае анализа дисперсных осадков, зондовая микроскопия выступает в этом случае как визуализирующий инструмент, позволяющий независимо оценить размер частиц их количество на поверхности, микроструктуру и сопоставить эти величины с выводами, полученными из анализа электрохимических данных. При этом для таких сложных процессов, таких как электроосаждение платины, наблюдаемые разногласия между результатами анализа электрохимических и СТМ данных могут значительно изменить и общую трактовку природы процессов, протекающих на электроде.

Глава 5. Органические и неорганические перезаряжаемые материалы

В настоящем разделе кратко рассматриваются результаты, полученные в ходе исследования различных сложных электроактивных материалов. В первую очередь это проводящие полимеры на основе производных полианилина и полипиррола, получаемые путем электроосаждения из водных и неводных растворов. Также будут рассмотрены электрохромные электроосажденные покрытия на основе гидратированных оксидов вольфрама, образующиеся в кислых метастабильных растворах. Большинство таких объектов являются гетерогенными, так как в ходе синтеза на поверхности электрода формируются участки, существенно отличающиеся по своим свойствам, составу, кристалличности. Поэтому сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия в данном случае востребованы как методы параллельного исследования морфологии осадка и характеристики локальных свойств материала (проводимости, кристалличности). Совместный анализ электрохимических данных и результатов СТМ-исследования позволяет лучше понять природу процессов, протекающих в ходе электросинтеза материала, и (в перспективе) создает предпосылки к направленному улучшению его свойств и оптимизации процесса получения.

5.1. Электроосажденные проводящие полимеры

5.1.1. Поли-*о*-метоксианилин

На начальных этапах электроосаждения проводящих полимеров происходит окисление мономера и формируются продукты с не слишком большой молекулярной массой (олигомеры). Постепенно удлиняясь, полимерные молекулы оказываются все менее растворимыми и осаждаются на поверхности электрода. В результате образующиеся пленки полимеров всегда содержат существенное количество олигомеров. Введение тех или иных заместителей в молекулу реагента существенно влияет на соотношение полимерной и олигомерной составляющих в покрытии. Так, если при полимеризации анилина содержание олигомерных фрагментов в пленках минимально, то в случае *о*-метоксианилина их количество очень велико, и степень неоднородности материала резко возрастает [812]. Можно выделить несколько взаимосвязанных факторов, определяющих неоднородность электроосажденных проводящих полимеров — это прежде всего различия в химическом составе (степени полимеризации), молекулярной структуре (линейный, разветвленный полимер), степени кристалличности (аморфный/кристаллический). Интерпретация электрохимических откликов таких гетероген-

ных материалов требует наличия независимой информации о количестве тех или иных фрагментов в покрытии, их локализации.

В настоящей работе электроосаждение поли-о-метоксианилина (ПОМА) и полианилина (ПАН) осуществлялось вольтамперометрически на подложку из платины (платиновый диск или платиновая фольга) в растворах 1М HClO₄ и 0.5 М H₂SO₄ при циклировании потенциала от -0,2 или 0 В до 0.8 В (нас.к.э.) (рис. 256). Все потенциалы в настоящем разделе приведены относительно этого электрода сравнения. Концентрации мономера составляли 0.02, 0.1 и 0.2 М. Толщина пленки (30–300 нм) оценивалась вольтамперометрически в растворе фона из величины заряда, затрачиваемого на обратимое перезаряджение полимера.

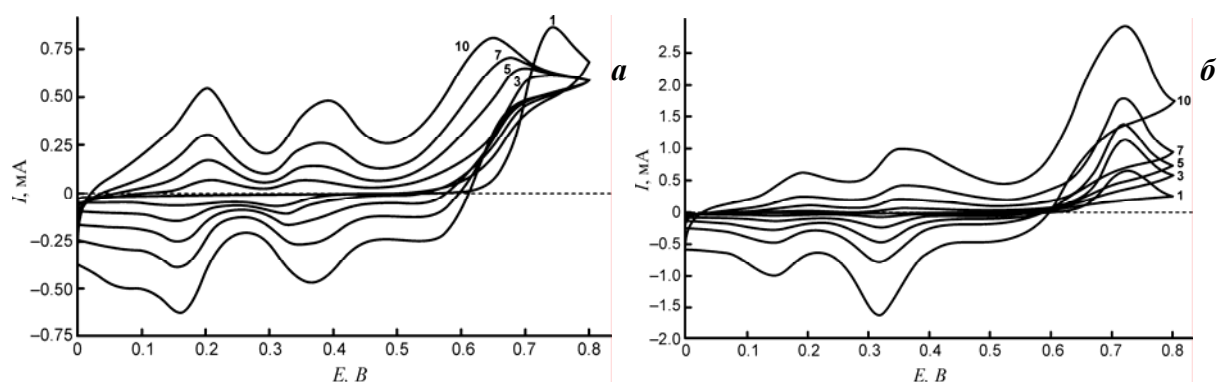


Рис. 256. Вольтамперограммы, зарегистрированные в ходе осаждения образцов поли-о-метоксианилина в растворах 0.5 М H₂SO₄ (а) и 1 М HClO₄ (б), содержащих 0.1М о-метоксианилина. Скорость развертки потенциала 40 мВ/с. Цифрами показано количество циклов осаждения.

На вольтамперограммах образцов ПОМА, полученных в растворах серной и хлорной кислот, наблюдаются три редокс-перехода, два из которых квазиобратимы (рис. 257). Соотношение высот пиков существенно зависит от природы фонового электролита (пик II более выражен для материала, полученного в хлорной кислоте). Скорость роста пленки с увеличением количества циклов осаждения составляет при концентрации мономера 0,1 М примерно 30 нм/цикл и мало зависит от природы фонового электролита. В растворах хлорной кислоты наблюдается незначительное ускорение осаждения после 7–8 циклов. В разбавленных растворах мономера (0.02М) толщина осадка после 10 циклов осаждения не превышает 30–60 нм. Уменьшение концентрации мономера при осаждении также приводит к резкому увеличению высоты пика II на вольтамперограммах, особенно в хлорной кислоте.

Для полианилина и его производных в зависимости от условий получения на вольтамперограммах обычно наблюдаются два или три пары пиков [813–815]. Первая пара пиков при ~0,15В отвечает взаимопревращениям лейкоэмеральдин/эмеральдин в объеме полимера (рис. 258). Последующее полное окисление с переходом в пернигра-

нилин происходит при 0.65–0.7 В. Дополнительный окислительно-восстановительный процесс (при ~0.42В для полианилина) обычно относят к редокс-превращениям продуктов деградации ПАН или олигомеров, содержащихся в полимерной матрице. Авторы [816] связывают данный процесс с орто-замещением анилина при полимеризации. Для о-метоксианилина такой механизм маловероятен, так как одно из орто-положений у него уже занято. Ранее в [812, 817] было высказано предположение, что при электрополимеризации о-метоксианилина происходит также образование линейного или циклического олигомера (димера), и именно его превращениям отвечает редокс-процесс II. Образующийся олигомер должен легче растворяться в органических растворителях, чем полимер, имеющий большую молекулярную массу. Действительно, после выдержки электрода при разомкнутой цепи в этаноле (рис. 259, 260), происходит существенное уменьшение заряда отвечающего редокс-превращениям олигомера, хотя заряд, отвечающий превращениям полимера, также снижается. Наиболее существенное снижение зарегистрировано для образцов, полученных в хлорной кислоте. Сравнительное исследование образцов полианилина, содержание олигомера в котором не велико (пик II на вольтамперограмме отсутствует), показало отсутствие выраженных изменений после обработки в этаноле (рис. 261).

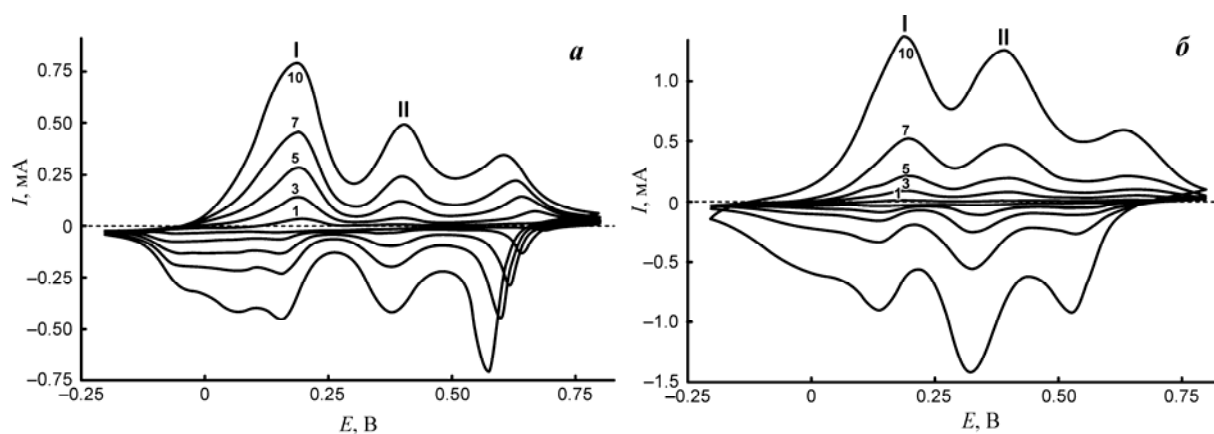


Рис. 257. Вольтамперограммы, зарегистрированные для образцов поли-о-метоксианилина различной толщины в 0.5 М H₂SO₄ (а) и 1 М HClO₄ (б). Скорость раз-вертки потенциала 40 мВ/с. Образцы были получены в растворах 0.5 М H₂SO₄ (а) и 1 М HClO₄ (б), содержащих 0,1М мономера. Цифрами показано число циклов осаждения. Средняя скорость роста толщины полимера ~30 нм/цикл.

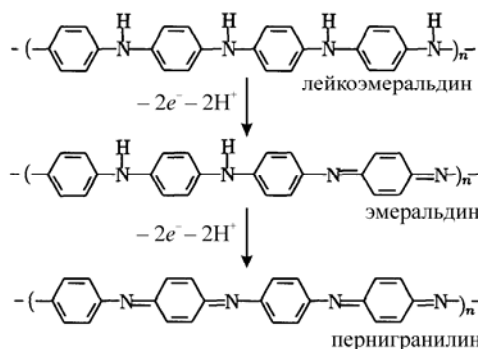


Рис. 258. Схема редокс-превращений полианилина.

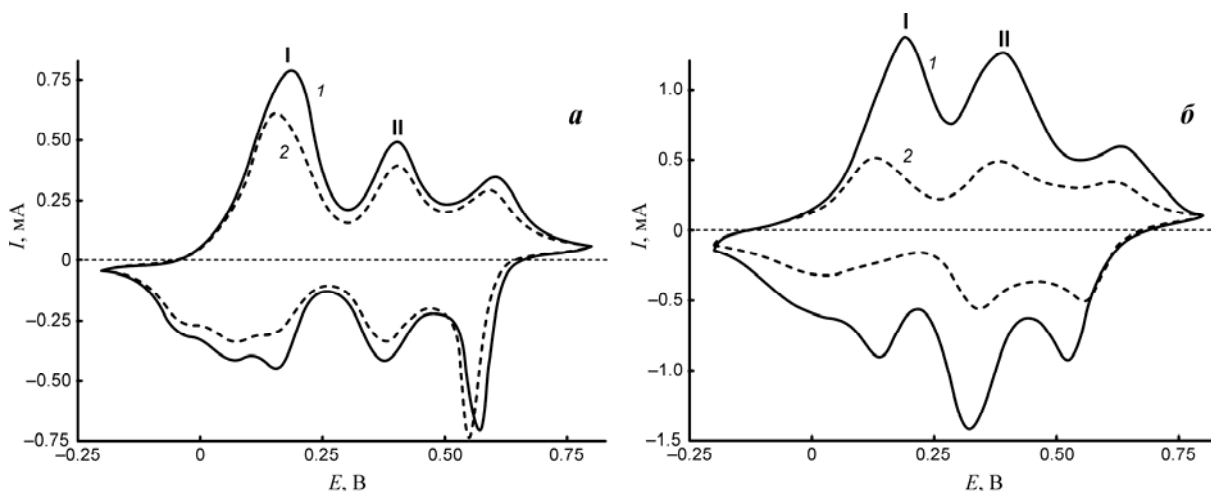


Рис. 259. Вольтамперограммы образцов ПОМА толщиной ~ 300 нм, зарегистрированные в 0.5 М H_2SO_4 (а) and 1 М HClO_4 (б) до (1) и после (2) обработки в этаноле (5 с). Образцы получены путем электрополимеризации (10 циклов) в растворах 0.5 М H_2SO_4 (а) и 1 М HClO_4 (б), содержащих 0.1 М *o*-метоксианилина. Скорость развертки потенциала 40 мВ/с.

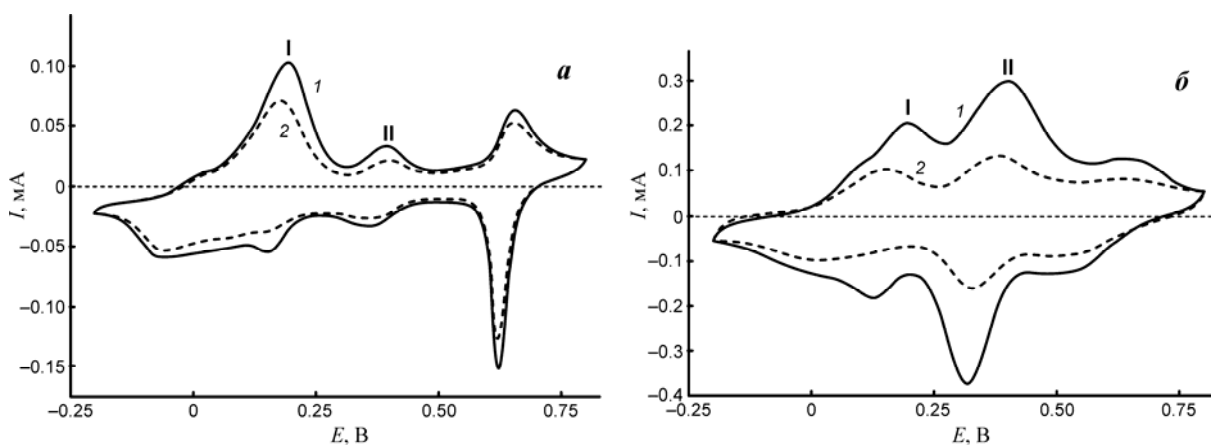


Рис. 260. Вольтамперограммы образцов ПОМА толщиной ~ 30 – 60 нм, зарегистрированные в 0.5 М H_2SO_4 (а) and 1 М HClO_4 (б) до (1) и после (2) обработки в этаноле (5 с). Образцы получены путем электрополимеризации (10 циклов) в растворах 0.5 М H_2SO_4 (а) и 1 М HClO_4 (б), содержащих 0.02 М *o*-метоксианилина. Скорость развертки потенциала 40 мВ/с.

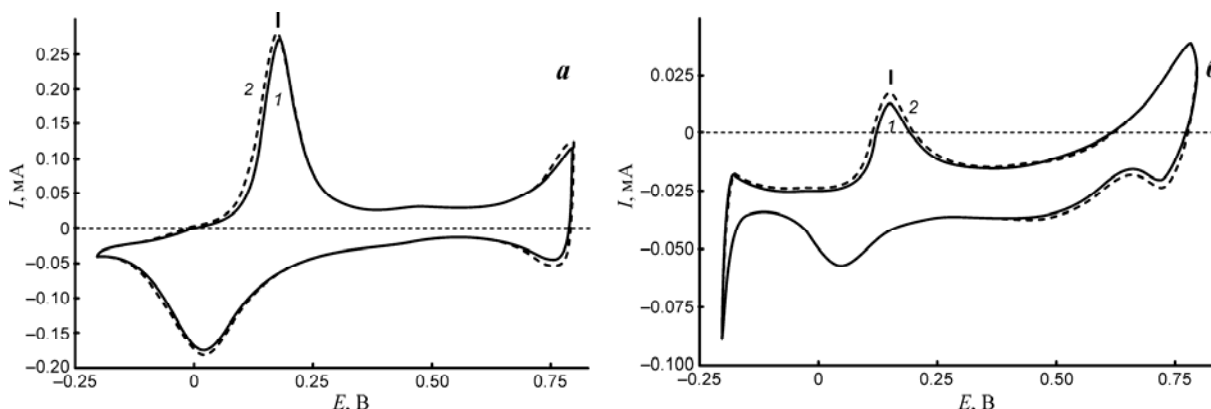


Рис. 261. Вольтамперограммы образцов полианилина толщиной ~ 80 (а) и ~ 10 нм (б), зарегистрированные в 0.5 М H_2SO_4 (а) и 1 М HClO_4 (б) до (1) и после (2) обработки в этаноле (5 с). Образцы получены путем электрополимеризации (10 циклов) в растворах 0.5 М H_2SO_4 (а) и 1 М HClO_4 (б), содержащих 0.2 (а) и 0.02 (б) М анилина. Скорость развертки потенциала 40 мВ/с.

Методом СТМ на поверхности электродов с толстыми пленками ПОМА (100–300 нм), осажденных в растворе серной кислоты, визуализируются крупные четкие квазикристаллические фрагменты хорошо проводящего полимера (рис. 262). Между ними регистрируются размытые области с высоким уровнем шума (см., например, в правой части рис. 262а), для которых не удается получить четкие топографические изображения (рис. 262г). Туннельно-спектроскопические измерения выявили наличие в этих областях плохо проводящего материала (его проводимости недостаточно для обеспечения надежной стабилизации петли обратной связи микроскопа). В результате наблюдаются постоянные осцилляции зонда между положениями, отвечающими его механическому контакту с поверхностью образца (когда ток в цепи больше заданного базового значения) и отсутствию такого контакта (когда ток существенно меньше заданного базового значения). Вещество с низкой проводимостью, как правило, локализуется в углублениях между фрагментами квазикристаллического полимера, которые могут быть визуализированы с высоким разрешением (рис. 262б, г). Они состоят из небольших частиц размером несколько десятков нанометров, формирующих более крупные глобулы.

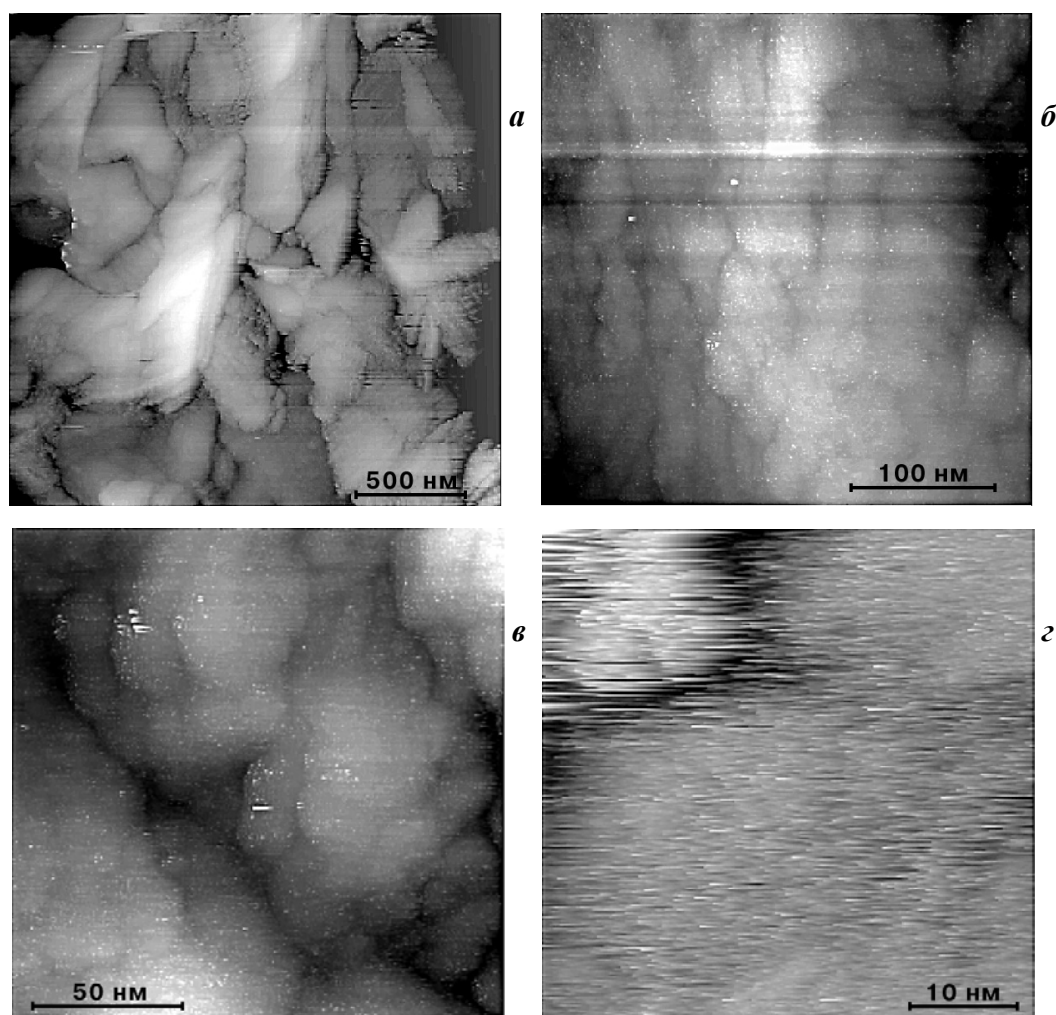


Рис. 262. СТМ-изображения поверхности образца ПОМА, полученного в растворе 0.5 М H_2SO_4 , содержащем 0.1М о-метоксианилина. Толщина полимера ~200 нм.

Перепад высот на вольтвысотных зависимостях, характеризующий стационарное расстояние между зондом и образцом, значительно отличается для различных участков поверхности. В квазикристаллических областях (рис. 263а, кривая 1) высота спектров составляет около 5 нм, что не сильно превышает высоты, наблюдаемые для металлов или НОРГ (2–3 нм) в *ex situ* конфигурации. В области локализации олигомера с низкой проводимостью перепад высот резко возрастает и, как правило, на кривых наблюдается резкий спад при низких туннельных напряжениях, отвечающий механическому контакту зонда с поверхностью (рис. 263).

С учетом свойств плохо проводящих фрагментов и их локализации, можно предположить, что они состоят из аморфного квазижидкого олигомера, образующегося в ходе электроосаждения. С учетом представленных выше электрохимических результатов можно ожидать, что доля поверхности, занятая олигомером, должна значительно увеличиваться при переходе к материалу, электроосажденному в присутствии хлорной кислоты. Туннельно-спектроскопические измерения подтвердили этот вывод (рис. 263б, в). Наибольшее количество олигомерных фрагментов было обнаружено в образцах, полученных при самой низкой концентрации мономера 0.02 М. В этом случае на поверхности не удалось обнаружить квазикристаллических участков, а перепад высот на вольтвысотных спектрах в некоторых точках превышал 100 нм.

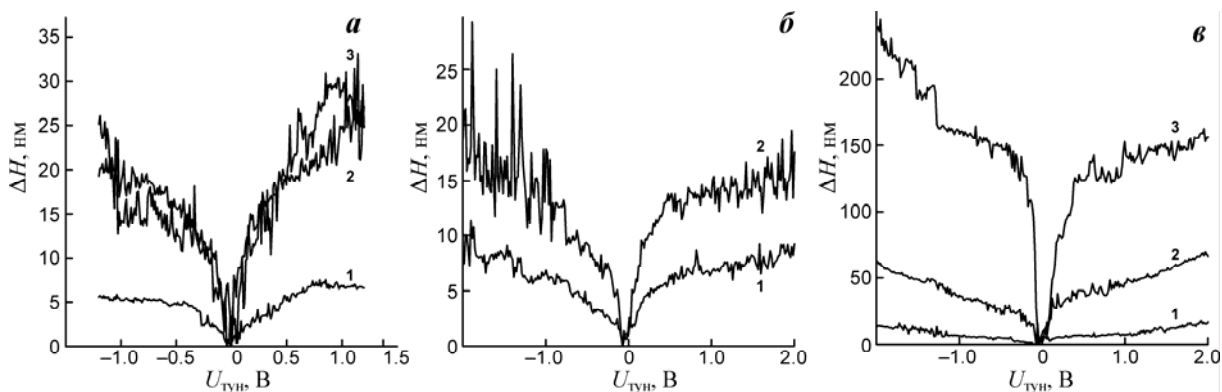


Рис. 263. Типичные вольтвысотные спектры образцов ПОМА полученных в растворе 0.5 М H_2SO_4 (а) and 1 М HClO_4 (б,в), содержащих 0,1 М (а), 0,02 М (б), 0,2 М (в) мономера. 1 — «кристаллические» области, 2,3 — «аморфные» области с высоким уровнем шумов. Толщины пленок полимеров ~200 (а), ~30 (б), ~250 нм (в).

Получение СТМ-изображений достаточно высокого качества для образцов ПОМА, синтезированного в хлорной кислоте, возможно только после удаления большей части олигомера путем длительной отмычки в спирте. Свежеполученные образцы характеризуются высоким уровнем шума (осцилляций тока) и отсутствием четкой топографической картины из-за слабой зависимости тока в зазоре от расстояния. Такое поведение обычно наблюдается в том случае, когда при сканировании зонд погружается в эластичный, плохо проводящий материал, и протекание тока в зазоре обеспечивается про-

цессами на границах с этой квазижидкой средой. Таким образом, поверхность свежеполученных образцов ПОМА покрыта сплошным слоем аморфного плохо проводящего олигомера. После обработки в спирте, в котором происходит преимущественное растворение олигомера, на поверхности электрода удается обнаружить квазикристаллические участки (рис. 264а). Для этих участков перепад высот на вольтвысотных спектрах не превышает 10 нм. Для пленки, полученной в растворе с низкой концентрацией мономера, на поверхности подложки удается обнаружить небольшие частицы округлой формы с размерами 15–20 нм (рис. 264б).

На поверхности образцов электроосажденного полианилина области с высоким уровнем шума практически отсутствуют, в хорошем согласии с электрохимическими данными (на вольтамперограммах отсутствует пик II). В случае тонкой пленки полимера (толщина менее 30 нм) на поверхности визуализируются отдельные частицы (рис. 265а). Более толстые осадки (100 нм и более) имеют глобулярную структуру, такую же, как и пленки поли-о-метоксианилина (рис. 265а). Туннельно-спектроскопические измерения выявили существенный перепад высот на вольтвысотных спектрах образцов полианилина. Это свидетельствует о выраженной гетерогенности осадка, не выявляющейся путем топографических измерений.

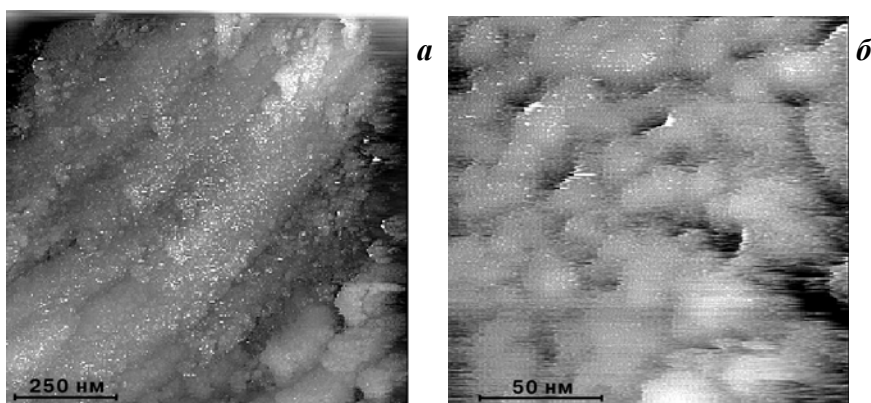


Рис. 264. СТМ-изображения поверхности образца ПОМА, полученного в растворе 1 М HClO_4 , содержащем 0.2 (а) и 0.02М(б) о-метоксианилина. Толщина пленки полимера ~300 (а), ~30 нм (б).

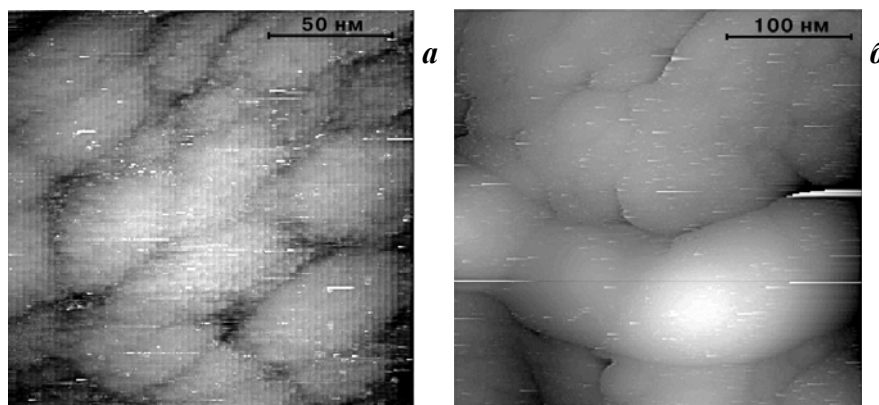


Рис. 265. СТМ-изображения поверхности образца полианилина, полученного в растворе 0.5 М H_2SO_4 , содержащем 0.2М анилина. Толщина пленки полимера ~40 (а), ~250 нм (б).

Введение электронодонорного заместителя в орто-положение бензольного кольца приводит к увеличению содержания олигомера в продуктах реакции. Метод туннельной микроскопии предоставляет уникальные возможности для исследования таких гетерогенных материалов, позволяя визуализировать различные составляющие его фрагменты. Рассмотренный выше пример анализа результатов исследования свойств и микроструктуры образцов электроосажденных полимеров, наглядно демонстрирует, что корректная интерпретация регистрируемых СТМ-изображений должна основываться на туннельно-спектроскопических измерениях.

5.1.2. Производные полипиррола

При электрополимеризации на электроде заместители, вводимые в молекулу мономера, могут влиять на протекание процесса не только из-за изменения распределения локальной электронной плотности в молекуле (например, как в случае рассмотренных выше анилина и о-метоксианилина), но и по стерическим причинам [813, 818]. В настоящем разделе будут кратко рассмотрены результаты исследования закономерностей электрополимеризации и морфологии осадка для двух замещенных пирролов: N-метилпиррола и титаноцен-пропил-пиррола (ТсЗРу) (рис. 266), существенно различающихся размерами заместителя.

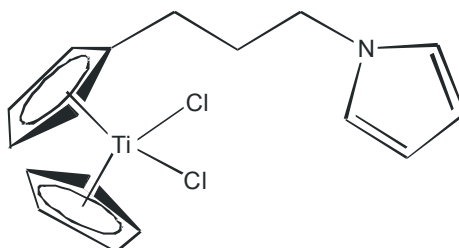


Рис. 266. Структурная формула мономера ТсЗРу.

Электрополимеризация проводилась в потенциостатических режимах в растворе, содержащем 1 мМ мономера и 0.1М ТВАРF₆ в ацетонитриле (содержание воды не более 500 ppm [819]). ТсЗРу синтезировался по методике [820], N-метилпиррол очищался перегонкой. В качестве электрода сравнения использовался Ag/(0.01М AgNO₃ + ТВАРF₆ в СН₃CN). Все потенциалы в настоящем разделе приведены относительно этого электрода сравнения. Осаждение проводили на подложки из платины, стеклоуглерода и ИТО. Толщина полимера, оцениваемая по методике [820, 821], составляла 50–150 нм.

Форма потенциостатических транзиентов осаждения (рис. 267) для обоих мономеров типична для процессов осаждения полимеров: на кривых присутствует выраженный индукционный период [822–831]. В области минимума тока на хроноамперограмме, на электроде, как правило, не удается обнаружить присутствия полимера. Рост покрытия начинается только после начала роста тока на больших временах. Предполагается, что в

ходе индукционного периода весь пропускаемый заряд расходуется на образование растворимых олигомеров. Параллельное образование олигомеров в ходе осаждения приводит, как правило, к не очень высоким выходам по току процесса электрополимеризации.

При электрополимеризации N-метилпиррола наблюдается продолжительный индукционный период с очень низким током в области минимума и с последующим резким ростом тока (рис. 267а). На кривых, как правило, регистрируется четкий «нуклеационный» максимум. СТВ-измерения (рис. 268) показали, что на электроде в этих условиях формируется сравнительно гладкая пленка полимера, состоящая из частиц, существенно различающихся по размеру (радиус 8–15 нм). С ростом потенциала осаждения пленка становится менее равномерной, на поверхности появляются крупные кластеры, состоящие из частиц полимера. Для электродов большой площади морфология покрытия существенно различается в разных точках образца. Это может указывать на неравномерность распределения потенциала или неравномерность распределения конвекционных/диффузионных потоков в растворе при осаждении. Согласно данным туннельно-спектроскопических измерений (рис. 269), на поверхности полимера присутствует достаточно толстый слой олигомера, нерастворимого в ацетонитриле, с более низкой проводимостью, чем внутренний слой полимера. Однако проводимости этого внешнего слоя достаточно для относительной стабилизации зонда микроскопа при малых рабочих токах, чему отвечает резкий рост на вольтвысотной зависимости при высоких туннельных напряжениях.

Потенциостатические транзистенты электрополимеризации ТсЗРу демонстрируют существенно более короткий индукционный период и бóльшие токи в области минимума, чем для N-метилпиррола (рис. 267б). Величины токов в области плато существенно меньше тех, что наблюдаются при полимеризации N-метилпиррола. При потенциалах менее 0.7 В осаждения полимера наблюдать не удастся.

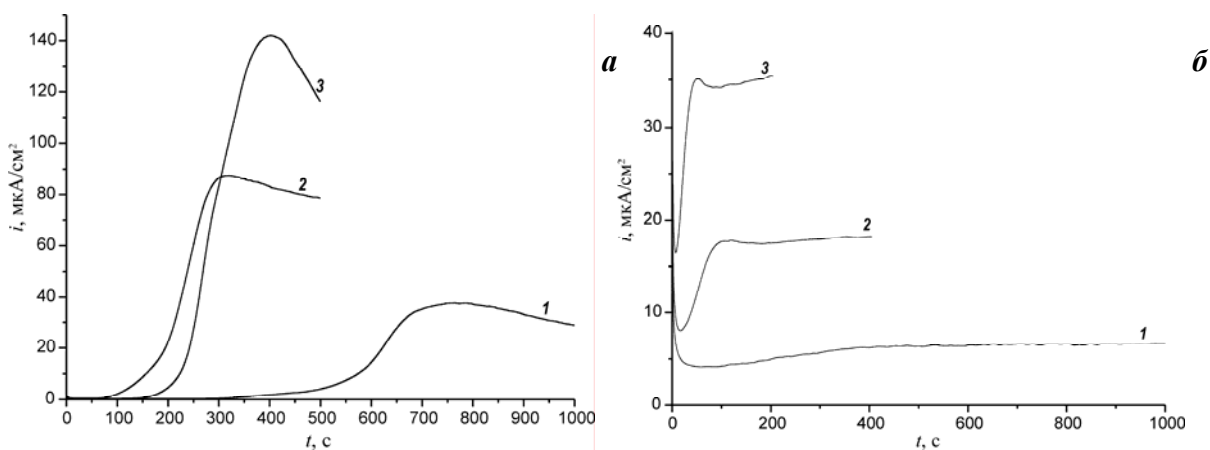


Рис. 267. Хроноамперограммы, зарегистрированные в ходе потенциостатического осаждения в растворе, содержащем N-метилпиррол (а) и ТсЗРу (б) на ИТО при потенциалах: а — 0,67 (1), 0,69(2), 0,71 В (3); б — 0,7(1), 0,75(2), 0,8 В (3).

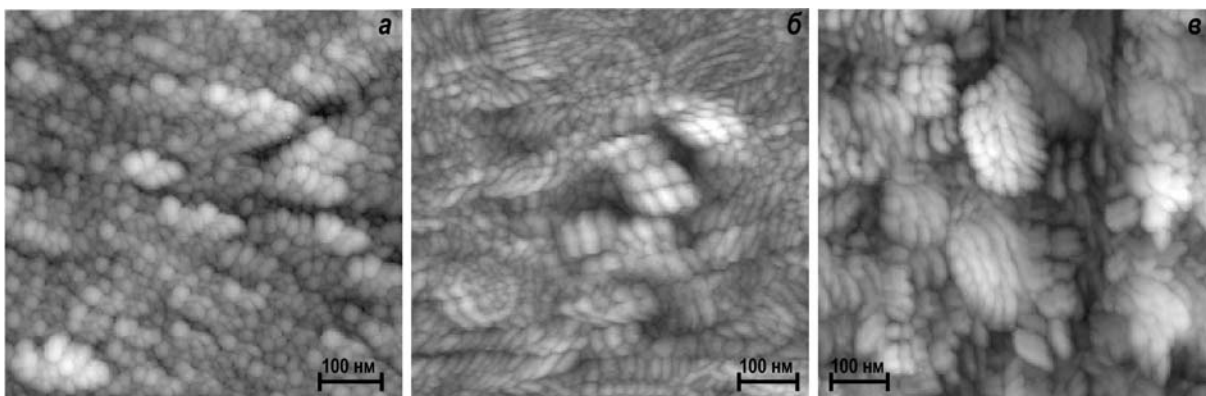


Рис. 268. СТМ-изображения пленки поли-N-метилпиррола электроосажденной на ИТО при потенциалах 0.67(а), 0.69 (б), 0.71 В (в).

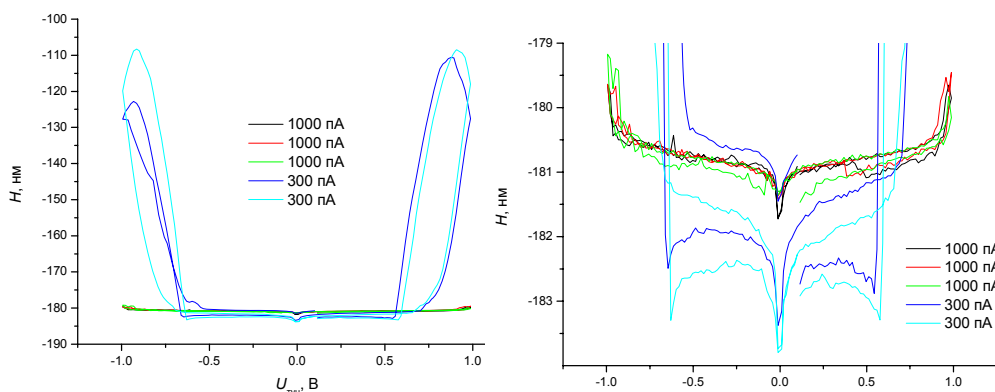


Рис. 269. Вольтвысотные спектры, зарегистрированные при различных базовых значениях туннельного тока, на образце поли-N-метилпиррола электроосажденном на ИТО при потенциале 0.67 В.

На поверхности свежеполученных образцов поли-ТсЗРу присутствует толстый слой плохо проводящего квазижидкого вещества, из-за чего не удается осуществить корректную визуализацию поверхности в СТМ-конфигурации. Изображения хорошего качества могут быть получены только после продолжительной отмывки образцов в ацетонитриле. Как и в случае ПОМА, отмывка помогает существенно снизить содержание плохопроводящих фрагментов, однако они сохраняются на некоторых участках поверхности. Количество таких фрагментов возрастает (или их растворимость в ацетонитриле снижается) с ростом толщины пленки. С учетом низких проводимости и кристалличности данного слоя, можно предположить, что он состоит из низкомолекулярных олигомеров (аморфный плохо закристаллизованный полимер с меньшей молекулярной массой).

Осадки, полученные при не слишком высоких потенциалах, характеризуются наличием протяженных плоских слоев (последовательный 2D рост осадка), состоящих из близких по размеру частиц (радиус около 12 нм) (рис. 270). Средний размер частиц для поли-ТсЗРу и поли-N-метилпиррола приблизительно одинаков, однако распределение частиц по размерам для последнего более широкое. Как и в случае N-метилпиррола, с ростом потенциала осаждения получают все менее равномерные покрытия. Для тон-

ких пленок (толщина до 100–150 нм) после предварительной отмывки в ацетонитриле туннельно-спектроскопические измерения не выявили присутствия на поверхности осадка существенных количеств плохопроводящего вещества. Для более толстых пленок на поверхности регистрируется присутствие таких участков (рис. 271). Общая проводимость кристаллических областей поли-ТсЗРу несколько ниже, чем для поли-N-метилпиррола.

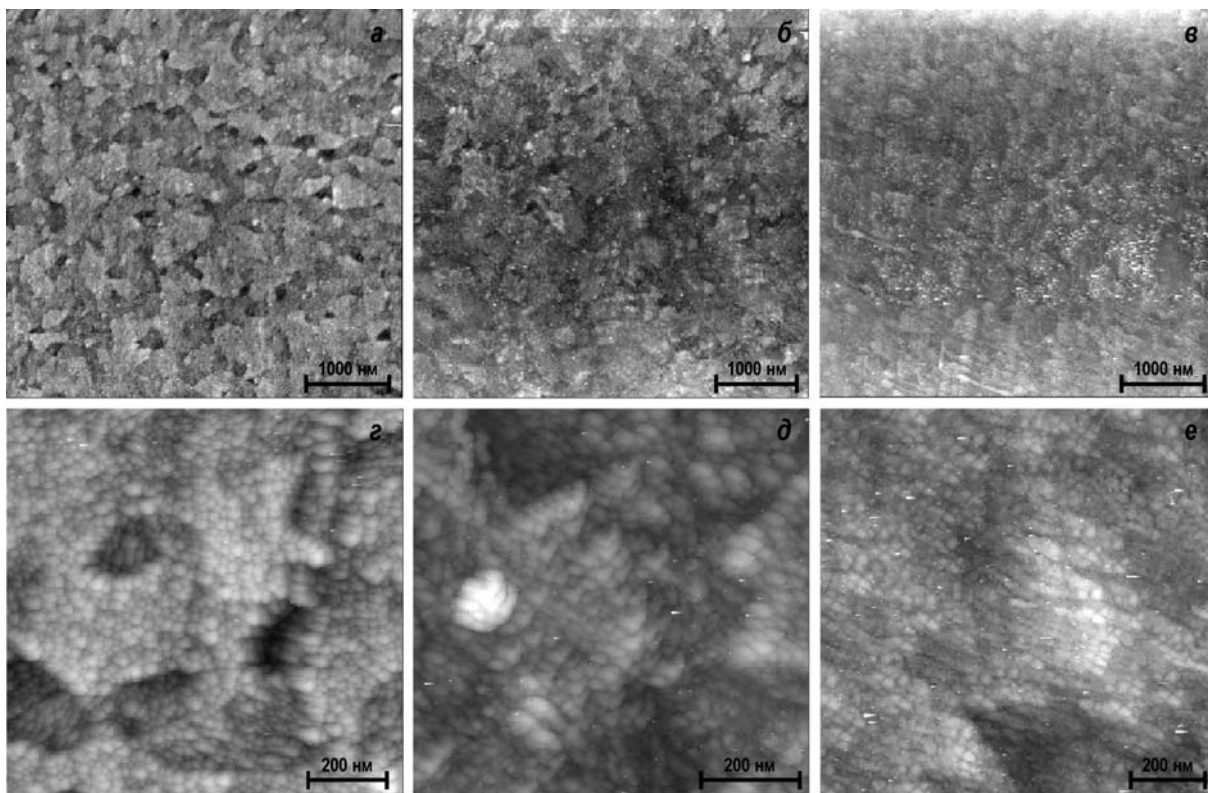


Рис. 270. СТМ-изображения пленки поли-ТсЗРу, электроосажденной на ИТО при потенциалах 0.7(а,г), 0.75 (б,д), 0.80 В (в,е).

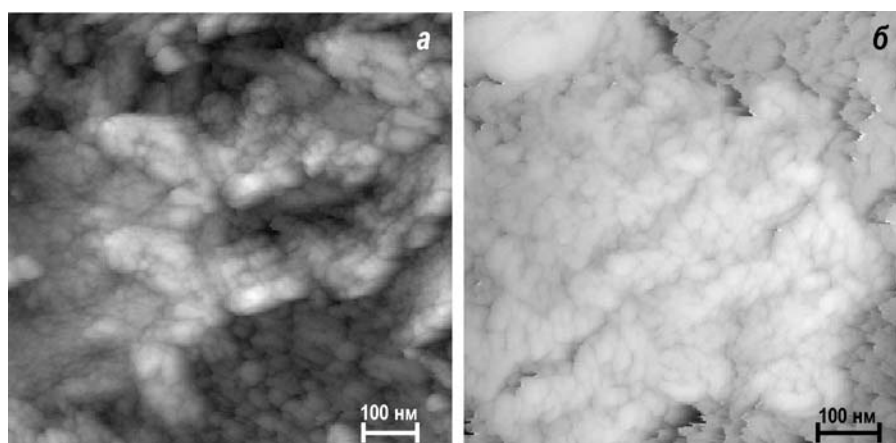


Рис. 271. СТМ-изображения толстых пленок поли-ТсЗРу, электроосажденных на ИТО при потенциале 0.78.

Выход по току процесса электрополимеризации ТсЗРу составляет 70-90% и существенно зависит от потенциала и продолжительности осаждения [832]. В результате реальная толщина пленки не может быть корректно оценена на основании заряда Q_{dep} ,

пропущенного в ходе осаждения. В то же время, заряд Q_+ и Q_- на анодном и катодном ходе вольтамперограмм, измеренных в фоновом растворе (не содержащем мономера), могут служить мерой общей толщины пленки. Этот подход основан на линейной зависимости Q_+ и Q_- от Q_{dep}^1 (рис. 272), наклон которой может быть использован для оценки эффективности осаждения [832]. Эффекты старения раствора в ходе последовательного электроосаждения нескольких образцов полимера лишь незначительно ухудшают эффективность полимеризации (сравн. две пары точек при 125 мкКл на рис. 272).

Линейность зависимости на рис. 272 позволяет оценивать эффективность осаждения из вольтамперометрических данных, нормированных на Q_{dep} . Для Тс3Ру высокая эффективность электрополимеризации наблюдается в очень узком интервале потенциалов около 0.8 В (рис. 273, 274). При более низких потенциалах эффективность снижается из-за преимущественного параллельного образования олигомеров, при более высоких — из-за начала окислительной деградации полимера [822, 823, 825]. Для N-метилпиррола, имеющего заместитель малого размера, наибольшая эффективность наблюдается при меньших потенциалах (0.65–0.7В). Это позволяет предположить, что образование растворимых олигомеров для данного реагента не характерно (рис. 274). Как и в случае поли-Тс3Ру, при потенциалах выше 0.9 В происходит резкое снижение эффективности полимеризации N-метилпиррола, связанное с окислительной деградацией полимера.

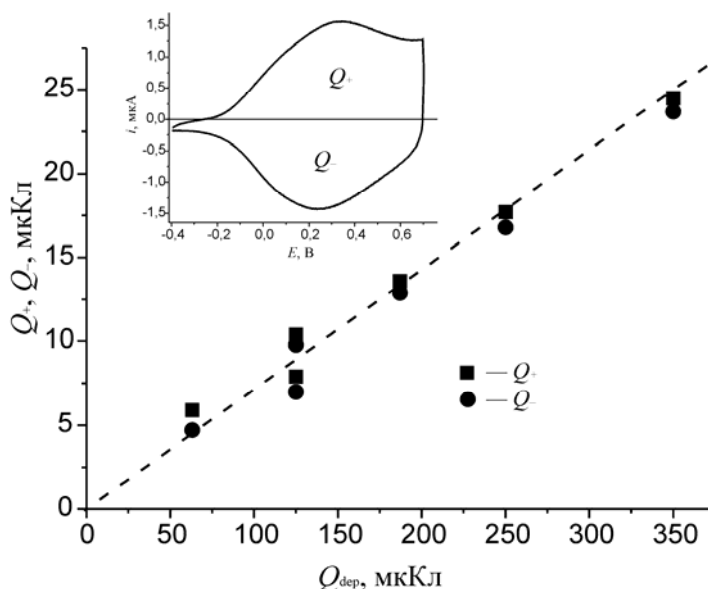


Рис. 272. Зависимость заряда, отвечающего обратимому перезаряду полимера в фоновом растворе, от заряда осаждения. Потенциал осаждения 0.8 В.

¹ Различия между величинами Q_+ и Q_- на рис. 272 связаны с тем, что при интегрировании не учитывался наклон базовой линии вольтамперограммы. Наблюдаемые различия не превышают разброса экспериментальных данных. В дальнейшем, как правило, при анализе электрохимических откликов использовалась величина Q_+ .

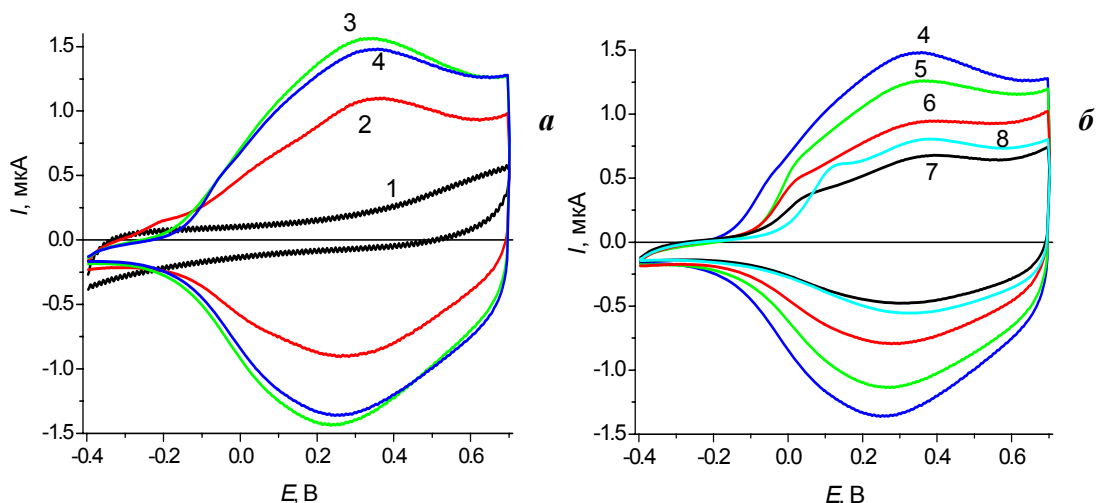


Рис. 273. Нормированные на Q_{dep} редокс-отклики осадков поли-Тс3Ру, полученных при различных потенциалах. В скобках приведены величины $Q_+/Q_{\text{dep}} * 100\%$: 1 — 0.7 В (электрополимеризация не происходит), 2 — 0,75 В (5.7%), 3 — 0.8 В (8%), 4 — 0.85 В (7.7%), 5 — 0.9 В (6.2%), 6 — 0.95 В (4.8%), 7 — 1 В, (3,4%), 8 — 1,05В (3.8%).

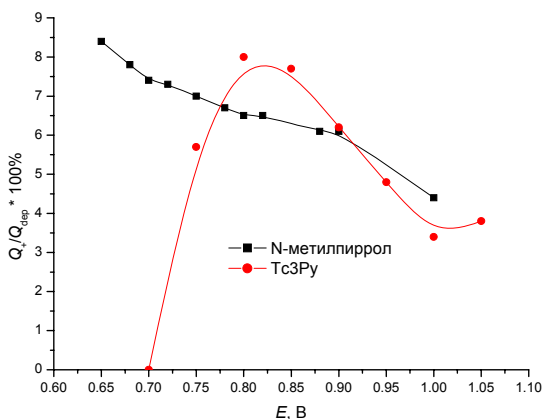


Рис. 274. Зависимость эффективности электрополимеризации $Q_+/Q_{\text{dep}} * 100\%$ от потенциала осаждения для двух мономеров.

В водных растворах электрополимеризация N-метилпиррола протекает с диффузионным контролем, а незамещенного пиррола — с кинетическим [822, 823]. Такие выводы были сделаны на основании формального анализа транзиентов в рамках нуклеационных моделей, разработанных для процессов электроосаждения металлов. С учетом протекания параллельных процессов олигомеризации этот подход ограниченно применим для Тс3Ру. Для N-метилпиррола, для которого образование значительных количеств олигомера не характерно, подобный анализ допустим. Наличие индукционного периода может быть учтено при таком анализе, если отсчитывать время от момента начала роста тока.

Морфология осадка (рис. 268, 270) свидетельствует о протекании процессов вторичной нуклеации, что типично для осаждения полимеров и связано с обрывом растущей цепи с последующим зарождением новой, формирующей другую частицу [833]. Для обеих обсуждаемых систем образование монослоя частиц на поверхности электрода происходит при временах, отвечающих возрастающему участку транзиента или выходу тока на плато.

Рассмотрим несколько более подробно закономерности формирования полимера для менее изученной системы поли-Тс3Ру. На рис. 275 представлены транзисты осаждения в обычных и биполярных координатах. На кривых можно выделить три области: спад тока на начальном этапе с последующим минимумом (индукционный период), рост тока после начала осаждения полимера и, наконец, область плато. Как уже отмечалось выше, продолжительность индукционного периода снижается с ростом потенциала осаждения, одновременно увеличивается и скорость роста тока во второй области. Изредка на хроноамперограммах удается наблюдать максимум, однако, его воспроизводимость значительно ниже, чем в случае N-метилпиррола.

Наблюдаемый спад тока окисления Тс3Ру не подчиняется закономерностям диффузионно-контролируемого процесса (рис. 275б). Пунктиром на рис. 275б показана зависимость, отвечающая электровосстановлению титаноцена в составе мономера — этот процесс характеризуется, напротив, медленной диффузией. Сопоставление хроноамперограмм, полученных в фоновом растворе и в растворе осаждения, показывает, что электроокисление мономера начинается при потенциалах на 0.2–0.3В меньших, чем те, при которых за время порядка 1000 с удается зафиксировать начало процесса электроосаждения. В этой области можно ожидать формирования на поверхности электрода лишь монослоя мономера [824], либо образования небольшого количества олигомеров на некоторых (немногих) участках поверхности с высокой активностью [833].

В области минимума хроноамперограммы на поверхности начинается нуклеация твердого продукта, приводящая к быстрому росту тока. Согласно кулонометрическим оценкам, эффективная толщина пленки, формирующейся в области минимума (рис. 276), составляет 2–5 нм и практически не зависит от потенциала осаждения. Формально это отвечает нескольким монослоям, однако часть заряда расходуется на образование растворимых продуктов, поэтому вряд ли в этих условиях можно ожидать формирования на поверхности электрода трехмерного осадка полимера. Момент стабилизации тока на транзисте отвечает толщинам 20–30 нм (эта толщина снижается с ростом потенциала). Приблизительно на этом этапе на поверхности должен формироваться монослой частиц полимера с радиусом около 13 нм, в хорошем согласии с данными сканирующей туннельной микроскопии. Достигнутая точность измерений не позволяет однозначно подтвердить или опровергнуть образование тонкого плотного слоя полимера на границе с поверхностью электрода (вклад такого слоя в общий заряд очень мал). Ранее гипотезы о присутствии такого слоя формулировались в [824, 827, 831, 834, 835] для различных типов полимеров.

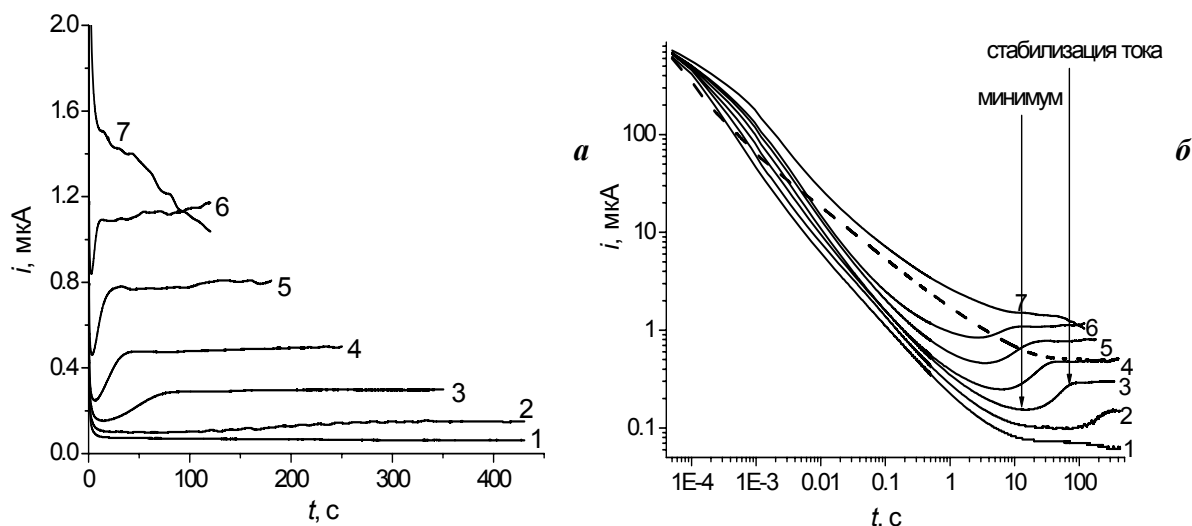


Рис. 275. Хроноамперограммы осаждения поли-Тс3Ру, зарегистрированные при потенциалах 0,6 (1), 0,75 (2), 0,8 (3), 0,85 (4), 0,9 (5), 0,95 (6) и 1,1 (7) В, в обычных (а) и билогарифмических (б) координатах. Пунктиром показан спад тока, зарегистрированный для электровосстановления мономера (диффузионный контроль).

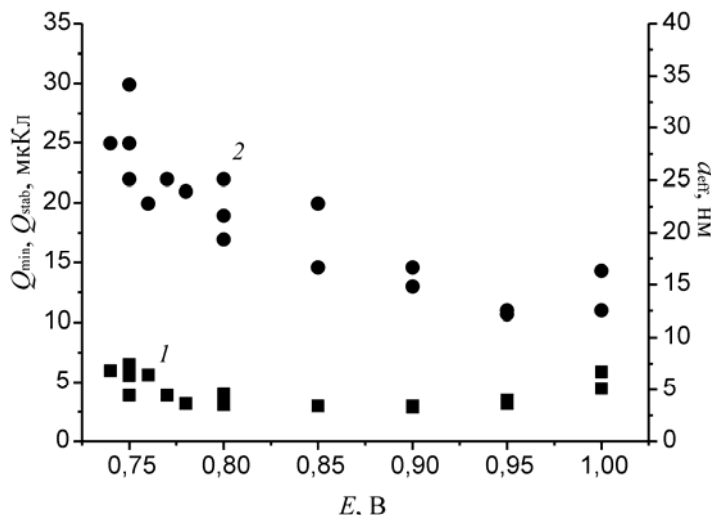


Рис. 276. Заряд и эффективная толщина слоя полимера, отвечающие минимуму (1) и стабилизации тока (2) на хроноамперограмме.

Так как начальный участок роста тока на хроноамперограмме отвечает формированию и росту первичных зародышей, его можно анализировать в рамках «геометрических» подходов, разработанных для процессов нуклеации. Ранее такой анализ был выполнен в [822, 823] для полимеризации производных пиррола в водных растворах. Было показано, что экспериментальные данные согласуются с предположениями о мгновенной нуклеации и трехмерном росте зародышей с кинетическим контролем. Из анализа начальных участков транзиентов для N-метилпиррола и Тс3Ру¹ в билогарифмических координатах следует, что показатель степени в зависимости $I \sim t^n$ близок к 2 (как и

¹ Несмотря на то, что для Тс3Ру количество электронов, расходуемых на окисление одного мономера, изменяется на разных этапах осаждения (от 1 до 2.4), анализируемая область времен для всех транзиентов отвечает одинаковому количеству электронов и чисто кинетическому контролю процесса.

для пиррола и N-метилпиррола в водных растворах [822, 823]). Полученные величины n отвечают кинетическому контролю роста зародышей (мгновенная 3D или прогрессирующая 2D нуклеация). Выбор одного из этих механизмов может быть сделан на основании анализа зависимости наклона степенной зависимости от потенциала осаждения [822, 823]. Если реализуется трехмерный рост полусферического зародыша с кинетическим контролем, то ток, отвечающий росту одного зародыша, равен [805]:

$$I(t) = \frac{2\pi V_M^2 i_0^3}{z^2 F^2} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F \eta}{RT}\right) \right\}^3 t^2, \quad (79)$$

где i_0 — ток обмена, V_M — мольный объем, z — число электронов, α — коэффициент переноса, η — перенапряжение. В случае мгновенной нуклеации общий ток в отсутствие перекрывания равен $N \cdot I(t)$, где N — число растущих зародышей. Для не слишком малых перенапряжений, когда вторым экспоненциальным членом в уравнении (79) можно пренебречь,

$$\log\left(\frac{dI(t)}{dt^2}\right) = \log\left(N \cdot \frac{2\pi V_M^2 i_0^3}{z^2 F^2}\right) + 3 \cdot \frac{\alpha z F}{2.3 RT} \cdot \eta, \quad (80)$$

то есть наклон степенной зависимости экспоненциально зависит от перенапряжения. Прямой анализ экспериментальных данных путем параболической аппроксимации, с учетом индукционного периода и фоновых токов (когда $I(t) = I_0 + k(t - t_0)^2$), приводит к значительному разбросу данных, так как визуально очень трудно выделить участок транзиента, отвечающий квадратичному росту тока. С другой стороны, если продифференцировать это выражение, то мы получим $dI(t)/dt = 2k(t - t_0)$. Таким образом, наклон степенной зависимости может быть определен методом линейной аппроксимации зависимости первой производной тока от времени, а линейный участок на кривой может быть легко выделен визуально. Действительно, подобный анализ позволил получить необходимые зависимости с небольшим разбросом точек, которые линейризуются с той или иной степенью точности в полулогарифмических координатах (рис. 277). По аналогии с выводами работ [822, 823, 829] можно заключить, что в данном случае наиболее вероятен 3D механизм нуклеации, в хорошем согласии с данными СТМ. Хорошо видно, что при переходе от водных растворов к ацетонитрильным, а также при переходе от N-метилпиррола к ТсЗРу происходит снижение абсолютных значений наклонов степенной зависимости, что может отвечать как снижению величин токов обмена i_0 в уравнении (79), так и снижению числа активных центров, на которых происходит нуклеация. Тот факт, что при переходе от платиновых электродов к ИТО наблюдается ана-

логичное снижение, позволяет предположить, что фактор числа активных центров является в данном случае определяющим. Воспроизводимость экспериментальных данных от серии к серии достаточно высока. В то же время, при осаждении в широком интервале потенциалов наблюдается отклонение зависимости $\lg\left(\frac{dI(t)}{dt^2}\right) - \eta$ от линейной. Это связано, вероятно, с ростом вклада омических потерь в растворе вблизи растущих зародышей или в объеме полимера при увеличении потенциала (и, соответственно, тока осаждения). Нельзя также исключить вклада диффузионных ограничений при высоких потенциалах. В целом можно заключить, что все изученные мономеры демонстрируют сходную кинетику электрополимеризации, и при сравнимых потенциалах наклоны зависимостей $\lg\left(\frac{dI(t)}{dt^2}\right) - \eta$ для них близки. Оценки формальной величины αz для N-метилпиррола дают около 0.7 при малых перенапряжениях (из анализа данных [822] для водных растворов была получена величина 0.68) и около 0.5 при более высоких. Для ТсЗРу αz во всем диапазоне потенциалов не превышает 0,4-0,5. Ток плато транзентов демонстрирует квази-тафельское поведение с наклоном 0.12–0.15В для N-метилпиррола (в хорошем согласии с полученными выше оценками αz) и существенно большим для ТсЗРу.

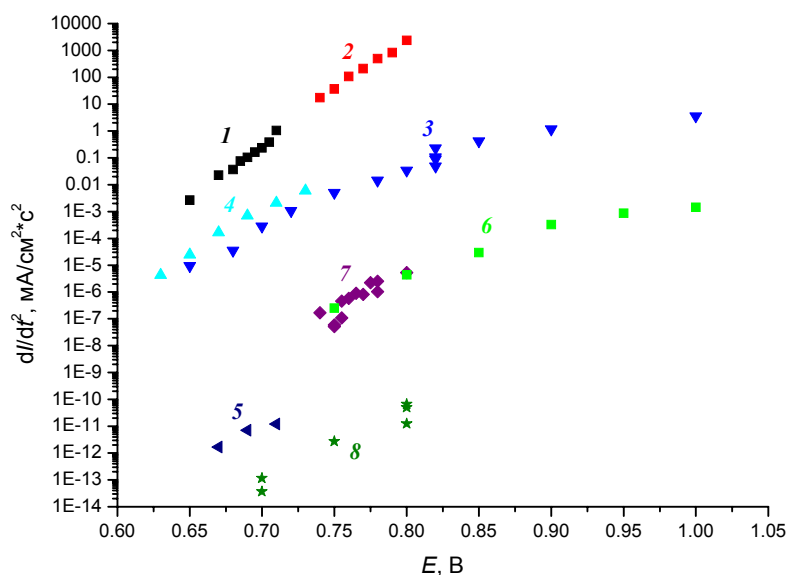


Рис. 277. Зависимость наклона $I=kt^n$ от потенциала осаждения, полученная для пиррола [822] (1) и N-метилпиррола [823] (2) в водных растворах (потенциал приведен в шкале нас.к.э.), N-метилпиррола (3, 4, 5) и ТсЗРу (6,7,8) в ацетонитриле для электродов из платины (3,4,6,7) и ИТО (5,8).

Представленные результаты однозначно свидетельствуют, что молекулярная природа и размер заместителя оказывают существенное влияние на кинетику электрополимеризации, на количество образующегося олигомера, на морфологию и свойства по-

лучающихся покрытий. Анализ электрохимических откликов в ходе осаждения, независимо подкреплённый визуализацией неоднородного осадка, методом сканирующей туннельной микроскопии, позволяет прогнозировать и оптимизировать основное функциональное свойство таких материалов — зарядно-разрядное поведение.

5.1.3. Композиционный материал Pd/полианилин

Помимо пленок проводящих полимеров на электродах, значительный интерес представляют также композиционные материалы, состоящие из наночастиц металлов в матрице из проводящего полимера. Ниже представлены некоторые результаты, полученные при исследовании композиционного материала Pd/полианилин, электроосажденного на поверхность пористого стеклоглерода (reticulated vitreous carbon, RVC). Губчатый материал подложки характеризуется высокой химической инертностью, широкой областью идеальной поляризуемости и развитой поверхностью. В то же время, пористая структура материала в значительной мере затрудняет микроскопическое исследование таких образцов. Проводящий полимер в таких композиционных материалах не только стабилизирует кластеры металла, но и является медиатором в процессах переноса заряда [836]. Методика электросинтеза композиционного покрытия существенно влияет как на локализацию и размерные распределения наночастиц металла, так и на их сорбционные и электрокаталитические свойства [837–841].

Электросинтез композиционного материала проводили в ячейке с неразделёнными пространствами. В качестве электрода сравнения использовался Ag/AgCl/0.1M KCl электрод. Все потенциалы в настоящем разделе приведены относительно этого электрода сравнения. Площадь поверхности RVC оценивали по массе образца, его плотности ($0,048 \text{ г/см}^3$) и объемной поверхности ($29.7 \text{ см}^2/\text{см}^3$), стандартизованных производителем. Как правило, площадь составляла $4\text{--}7 \text{ см}^2$. Перед измерениями RVC выдерживали в кипящей дистиллированной воде в течение 30 мин и затем электрохимически очищали и активировали в растворе 1M HClO₄ до получения воспроизводимых вольт-амперограмм (20 мВ/с, от 0 до 1 В). Полианилин осаждали в потенциодинамическом режиме (20 мВ/с, от $-0,2$ до $0,9$ В) в растворе 1M HClO₄, содержащем 0.1M мономера. Палладий осаждали потенциостатически (0.05В) из раствора 0.06M PdCl₂ в 1M HCl. Перед началом осаждения электрод выдерживали в растворе осаждения при потенциале 0.5 В в течение 60 с для полного перехода полианилина в проводящее состояние. Сорбционная активность композиционного материала оценивалась путем насыщения его водородом при потенциале образования β -фазы гидрида ($-0.23 \div -0.2$ В) в течение 100 с, с последующей медленной анодной разверткой потенциала (2 мВ/с), обеспечивающей квазиравновесную десорбцию.

Вольтамперограммы осаждения полианилина на поверхность RVC имеют типичную форму (рис. 278) [836]. Помимо редокс-процессов, отвечающих переходу лейкоэмеральдин/эмеральдин (~ 0.1 В) и эмеральдин/пернигранилин (~ 0.7 В), на кривых также наблюдается пара пиков при ~ 0.5 В, которая может быть отнесена к превращениям низкомолекулярных олигомеров, процессам деградации полимера или присутствию ортозамещенных фрагментов в полимерной матрице и поперечной сшивке молекул [817, 842, 843]. Побочные процессы такого типа часто наблюдаются при электрополимеризации замещенных анилинов (см. раздел 5.1.1). Наличие на поверхности RVC полианилина оказывает существенное влияние на процессы нуклеации и роста осадка палладия (рис. 279). В отличие от кривой на чистом RVC, в этом случае на транзиентах наблюдается четкий максимум. Даже небольших количеств полианилина оказывается достаточно для резкого увеличения скорости нуклеации. Варьирование количества полианилина в определенных пределах не оказывает существенного влияния на форму кривых, однако для более толстых осадков наблюдается торможение осаждения и сдвиг максимума на транзиенте в сторону больших времен. Ранее аналогичные тенденции отмечались в [844]. Ускорение процессов нуклеации в первую очередь может быть связано с взаимодействием концевых аминных групп полимера с ионами Pd(II) (образованием комплекса), что облегчает восстановление металла и формирование первичного зародыша [844, 845]. Нельзя исключить и бестокового восстановления палладия электровосстановленным полианилином [846], которое также может сопровождаться комплексообразованием палладия с полимером.

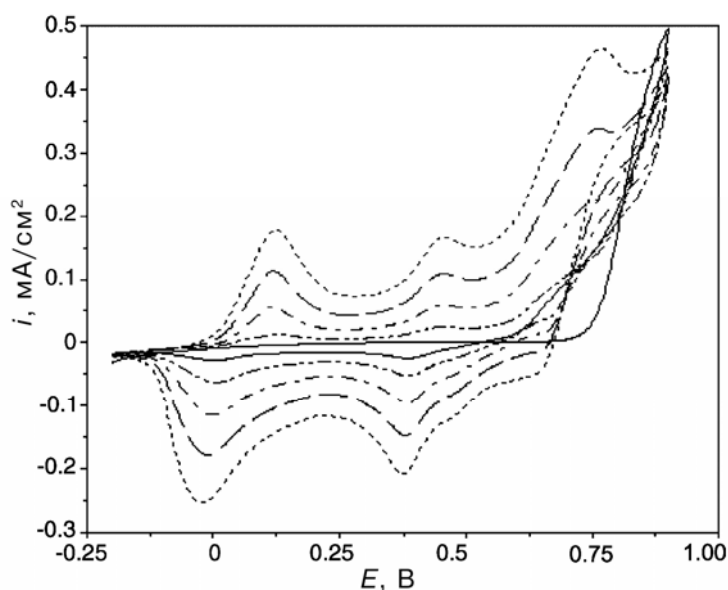


Рис. 278. Вольтамперограммы, зарегистрированные в ходе осаждения полианилина на поверхность RVC в растворе 1 М HClO₄, содержащем 0.1М анилина (последовательные циклы осаждения). Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Диапазон изменения потенциала от -0.2 В до 0.9 В.

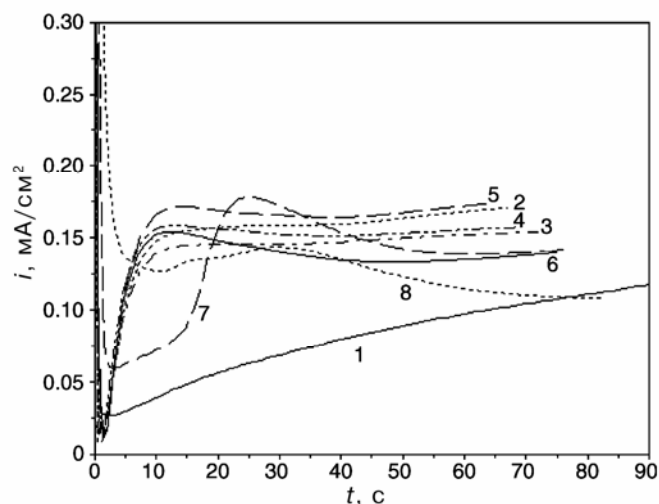


Рис. 279. Потенциостатические транзисты осаждения палладия на поверхность чистого RVC (1) и после осаждения полианилина в течение 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6), 15 (7) и 20 (8) циклов. Общее количество полианилина в осадке — 5(2), 7(3), 11 (4), 17(5), 20(6), 47(7), 86(8) нмоль/см².

Из-за выраженного взаимного влияния компонентов прямая оценка количества полимера и палладия в осадке на основании электрохимических откликов композиционного электрода невозможна. В процессе электроосаждения полианилина заряд на каждом цикле вольтамперограммы отвечает окислению мономера, приводящему к осаждению полимера на поверхности электрода, и окислению/восстановлению полимера, образовавшегося в ходе предыдущих циклов осаждения. Вклады этих двух процессов могут быть разделены путем последовательного анализа всей серии вольтамперограмм, начиная с самой первой, в рамках следующих допущений [836]: 1) при электроокислении мономера происходит перенос 2 электронов на 1 молекулу анилина; 2) один электроактивный сегмент полианилина состоит из 4 мономерных звеньев, и при его редокс-превращениях происходит перенос 4 электронов (рис. 258); 3) вклад побочных электрохимических реакций незначителен. В рамках этих предположений могут быть получены оценки количества полимера, формирующегося в каждом цикле осаждения и, затем, общего количества полимера. Такой анализ должен приводить к систематическому завышению количества полимера в осадке, так как некоторое количество электричества в любом случае расходуется на образование растворимых олигомеров, но для полианилина их количество невелико (см. раздел 5.1.1). Сопоставление оценок количеств полимера, рассчитанных по данной методике и из анализа заряда первого редокс-пика (лейкоэмеральдин/эмеральдин) в фоновом растворе показало, что отклонение не превышает 10% даже для очень тонких пленок. Более толстые пленки демонстрировали согласие в пределах нескольких процентов. Для всех образцов, использовавшихся в настоящей работе, общее количество полианилина не превышало 100 нмоль/см², т.е. заметно меньше, чем в работах [838, 839].

При потенциостатическом осаждении палладия заряд расходуется как на электровосстановление металла, так и на переход полианилина из формы эмеральдина (устойчивого при 0.5В) в лейкоэмеральдина. Зная общее количество полианилина в осадке, последнюю величину можно легко рассчитать (2 электрона на один электроактивный сегмент) и, тем самым, определить количество электричества, затраченное на электровосстановление палладия, и количество металла в осадке (в предположении о 100% выходе по току). Концентрация палладия в осадке для большинства композиционных электродов составляла около 0.5 мкмоль/см².

На рис. 280 представлены вольтамперограммы, зарегистрированные в фоновом растворе для электродов с различным содержанием полианилина. Редокс-отклики полианилина, закономерно увеличивающиеся с ростом количества полимера в осадке, перекрываются как с двойнослойной областью палладиевого электрода, так и с областью адсорбции кислорода. Тем не менее, на вольтамперограммах композиционного материала регистрируется четкий пик при 0.53 В, отвечающий восстановлению PdO. Нестационарные вольтамперные измерения свидетельствуют, что присутствие полимера не оказывает выраженного влияния на форму и высоту пиков в области потенциалов сорбции водорода палладием.

Варьирование количества палладия в осадке при близких содержаниях полианилина приводит к закономерному изменению редокс-откликов палладия, а отклики полианилина практически не изменяются (рис. 281). Таким образом, предложенная методика позволяет получать композиционные электроды с воспроизводимым состоянием поверхности, для которых два основных компонента (полимер и палладий) не оказывают существенного негативного влияния друг на друга. В отличие от работ [838, 839], выполненных в растворах серной кислоты, в нашем исследовании не наблюдалось ускоренной деградации полимера в присутствии палладия.

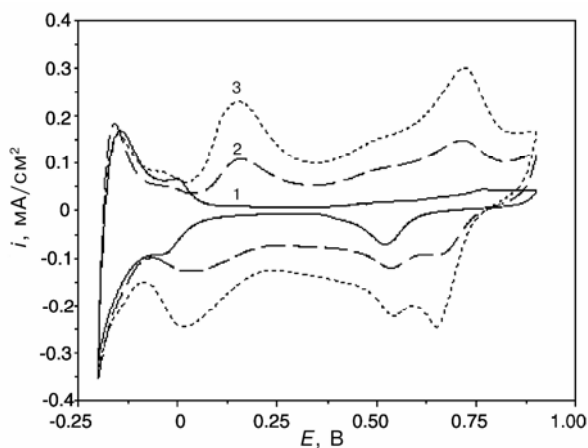


Рис. 280. Вольтамперограммы, зарегистрированные в 1М HClO₄ для композиционных электродов с содержанием полианилина 0 (1), 9.2 (2) и 29.3 нмоль/см² и одинаковым количеством палладия. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

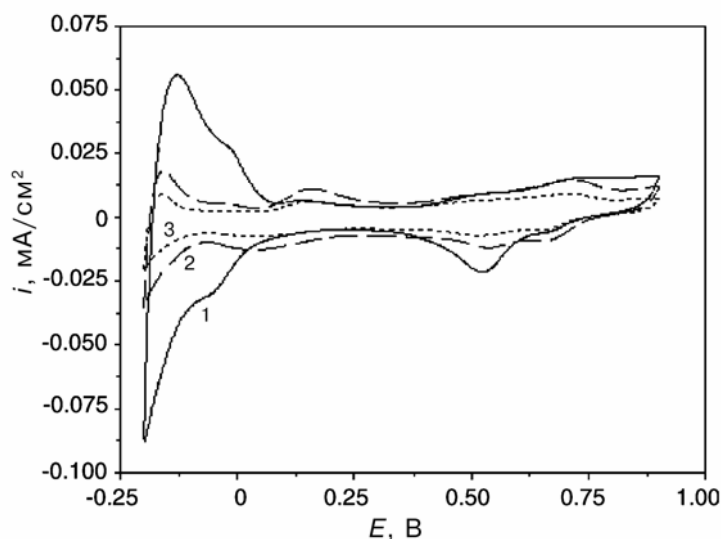


Рис. 281. Вольтамперограммы, зарегистрированные в 1М HClO₄ для композиционных электродов с содержанием полианилина ~10 нмоль/см² и палладия 2,07 (1), 0,516 (2) и 0,251 (3) мкмоль/см². Скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

Электронно-микроскопические измерения (рис. 282) позволили выявить существенную неравномерность распределения полимера и палладия в объеме пористого RVC, что исключает возможность количественного анализа микроскопических данных. Палладий в присутствии полимера формирует крупные четко очерченные квазисферические глобулы. Аналогичные более мелкие глобулы, плотно заполняющие поверхность подложки, обнаруживаются и на поверхности осадка, не содержащего полимера (рис. 282в). В присутствии полимера глобулы металла локализуются преимущественно вблизи нитей полианилина, что косвенно свидетельствует о преимущественном распределении центров первичной нуклеации палладия на концах нитевидных частиц полимера. С увеличением количества полимера в осадке наблюдается увеличение числа глобул металла и уменьшение их размера. Гипотеза о селективной нуклеации палладия на частицах полианилина качественно подтверждается изменением формы транзientа осаждения (более быстрым ростом тока) для предварительно модифицированных полианилином электродов (рис. 279).

Анализ СТМ-изображений (рис. 283) позволяет лучше понять строение изучаемой системы. На рис. 283 представлен фрагмент поверхности, включающий участок чистого RVC (внизу), участок глобулы металлического палладия, состоящей из квазисферических частиц с размерами около 5 нм (вверху), и небольшого участка полимерного волокна, состоящего из удлиненных частиц полимера с размерами 100–300 нм (в центре). Размеры кристаллитов палладия в осадках близкого состава [838, 839], оцененные в рамках модели равных сфер с учетом истинной поверхности (определенной по заряду, расходуемому на десорбцию адатомов меди), составили около 10 нм. С учетом сраста-

ния кристаллитов эти данные хорошо согласуются с результатами СТМ-визуализации микроструктуры осадков. Несмотря на существенно меньшие, чем в обычных электролитических осадках, наблюдаемые размеры частиц палладия (см. раздел 4.1.2), однозначно говорить о темплатирующем влиянии матрицы полимера преждевременно. Для целого ряда обычных осадков палладия также удавалось наблюдать (например, методом просвечивающей микроскопии) присутствие на поверхности частиц с размерами меньше, чем в объеме осадка [743].

Преимущественная нуклеация палладия на частицах полианилина неизбежно должна приводить к тому, что по крайней мере часть глобул металла имеет электрический контакт с подложкой только через слой полимера. Эти выводы хорошо согласуются с результатами работы [837], в которой также было показано, что нуклеация палладия преимущественно протекает на поверхности пленки полианилина.

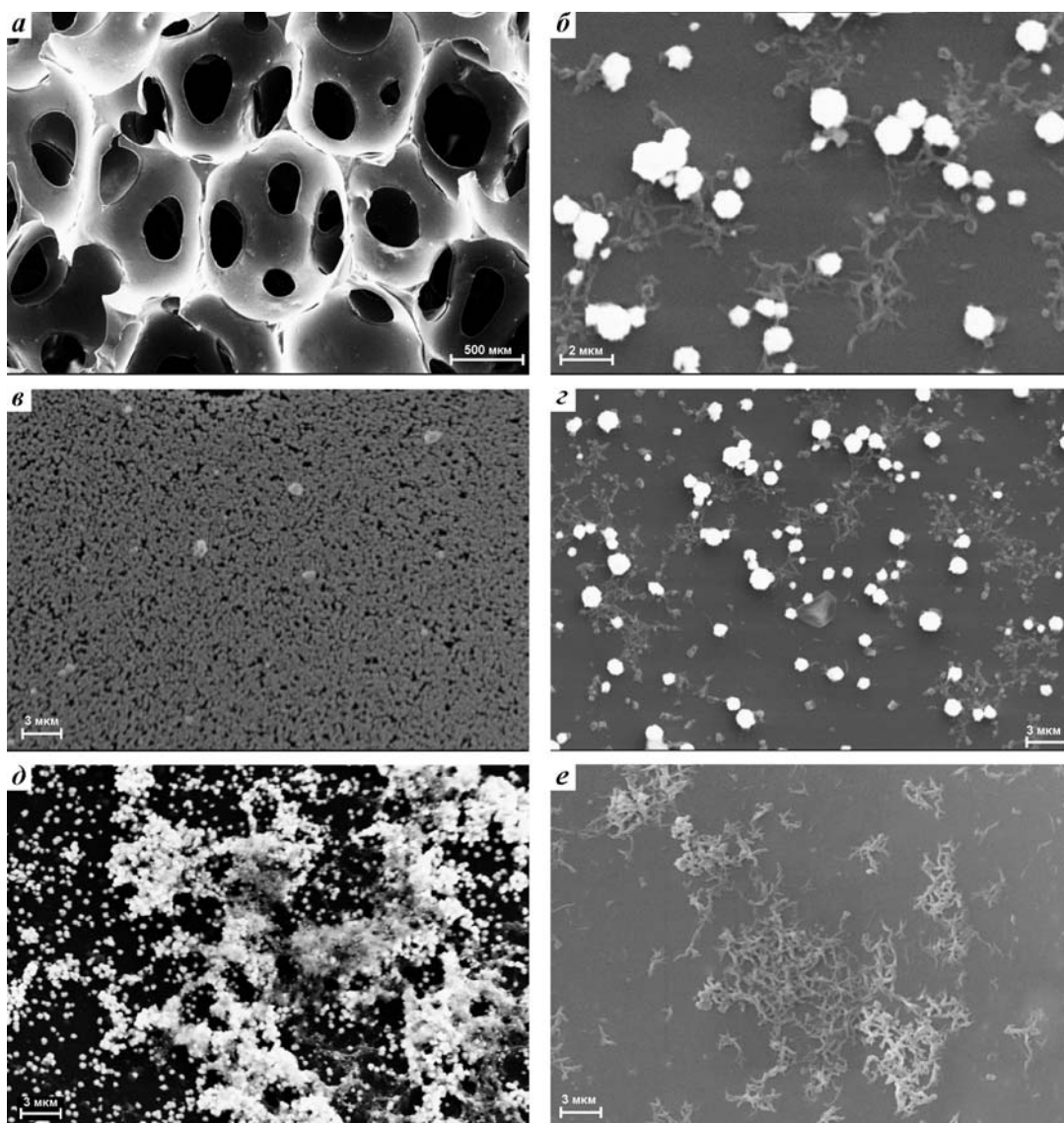


Рис. 282. Электронно-микроскопические изображения RVC (а), композиционных электродов, содержащих 8 нмоль/см² полимера и 0.2 мкмоль/см² Pd (б, г), 24 нмоль/см² полимера и 0.2 мкмоль/см² Pd (д), 0.2 мкмоль/см² Pd (в), 17 нмоль/см² полимера (е).

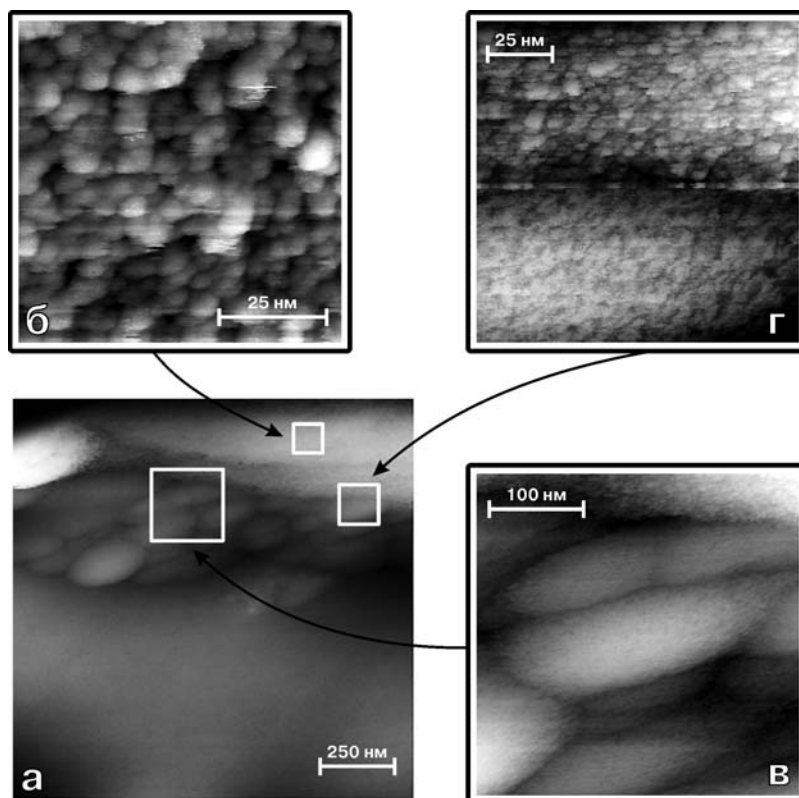


Рис. 283. СТМ-изображения композиционного электрода, содержащего 9 нмоль/см² полимера и 2,1 мкмоль/см² Pd. Общий вид (а) и увеличенный участок (г) демонстрируют область контакта между палладием (б) и полианилином (в).

На рис. 284 представлены вольтамперограммы десорбции водорода для электродов, содержащих только палладий и композицию Pd/полианилин. Очевидной является тенденция к снижению количества сорбируемого палладием в данном нестационарном режиме водорода в присутствии полимера. Путем интегрирования полученных вольтамперограмм и вычитания величин фоновых зарядов, определенных для RVC и RVC/полимерной систем в отсутствие палладия, были получены наблюдаемые изотермы сорбции водорода палладием (рис. 285). Так как величины фоновых зарядов значительно превышали величины сорбционной емкости в области α -фазы, корректное определение изотермы оказалось возможно лишь для β -фазы. Для образцов, полученных в отсутствие полимера, величины H/Pd хорошо согласуются с результатами, полученными для обычных осадков палладия средней дефектности (см. раздел 4.1.2, [776, 777]). Снижение наблюдаемых H/Pd для электродов с низким содержанием палладия может быть связано с большей погрешностью при вычитании фоновых зарядов. Однако форма изотермы даже в присутствии полианилина остается типичной для дисперсного палладия, и образование β -фазы гидроксида установлено вполне однозначно. С учетом строения композиционных электродов можно предположить, что снижение их сорбционной емкости связано с изоляцией части глобул палладия, имеющих электрический контакт с подложкой только через полимер. Эти глобулы оказываются электрически изолирован-

ными, так как при потенциалах сорбции водорода полианилин переходит в непроводящее состояние. С ростом количества электроосажденного палладия доля глобул, имеющих непосредственный контакт с подложкой, увеличивается, что приводит к росту сорбционной емкости (сравн. кривые 3 и 4 на рис 285).

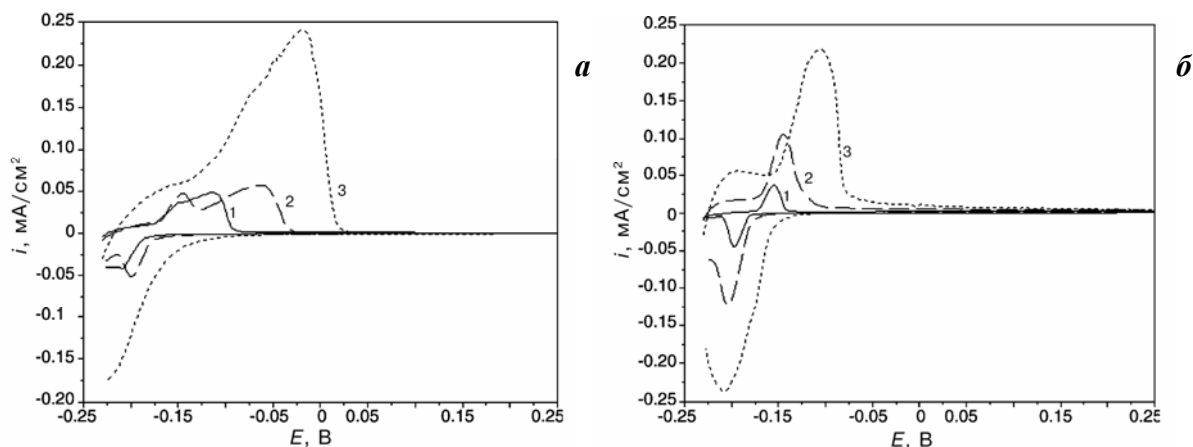


Рис. 284. Вольтамперограммы, измеренные на композиционных электродах, содержащих 0,26 (1а), 0,52 (2а), 2,06 (3а), 0,28(1б), 0,56(2б), 2,09(3б) мкмоль/см² и 0 (а) и 25-27 (б) нмоль/см² полианилина. Скорость развертки потенциала 2 мВ/с. Предварительная выдержка при потенциале -0.23В в течение 100 сек.

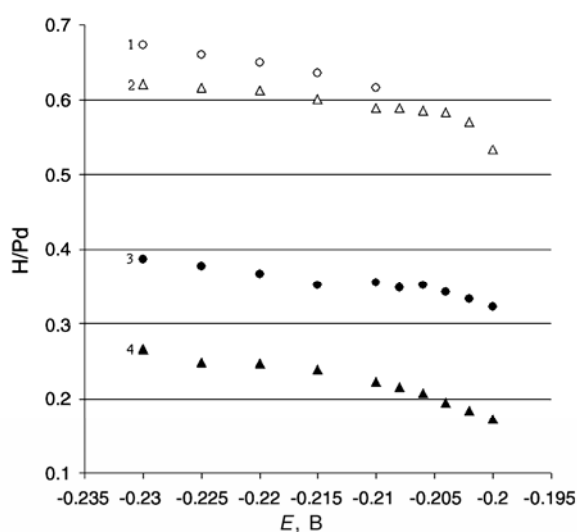


Рис. 285. Наблюдаемые изотермы сорбции водорода в области потенциалов существования β -фазы для композиционных электродов, содержащих 2.06 (1) и 0.26 (2) мкмоль/см² Pd, 27.4 нмоль/см² полимера и 2.09 мкмоль/см² Pd (3), 25.9 нмоль/см² полимера и 0.28 мкмоль/см² Pd.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что лишь совместный анализ электрохимических и микроструктурных данных позволяет корректно интерпретировать свойства сложных композиционных электродных материалов. Для композиций с характерными размерами фрагментов порядка нанометров, сканирующая туннельная микроскопия востребована как метод, позволяющий анализировать структуру электрода с нанометровым разрешением. Для полимер-содержащих композиционных электродных материалов преимуществом СТМ перед электронной микроскопией является также от-

существование разрушающего воздействия на полимер. Туннельно-микроскопические исследования подобных гетерогенных материалов значительно осложнены, с одной стороны, низкой проводимостью, по крайней мере, одного из компонентов в составе материала, а с другой стороны, высокой электроактивностью квазижидких фрагментов (возможностью протекания в зазоре различных электрохимических процессов), что делает невозможным измерения с использованием высоких туннельных напряжений. В данной ситуации применение туннельной спектроскопии востребовано и как методический инструмент, позволяющий определить оптимальные условия для получения качественных топографических изображений. Вышеназванные ограничения еще более усугубляются при переходе к неорганическим перезаряжаемым материалам, например, электрохромным покрытиям на основе гидратированного оксида вольфрама, имеющим низкую электронную проводимость в сухом состоянии.

5.2. Электрохромные материалы на основе оксида вольфрама

Электрохромные обратимо перезаряжаемые пленки на основе оксида вольфрама активно исследуются уже многие годы (см., например, [847]). Большинство методов синтеза таких покрытий позволяет получать материалы на основе дегидратированного оксида вольфрама, характеризующиеся замедленной кинетикой перезарядки. В 2003 г. был предложен новый метод получения таких пленок с высокой обратимой перезарядкостью, включающий электрохимическое осаждение гидратированного оксида вольфрама из кислых (0.5M H₂SO₄) метастабильных растворов [848, 849]. Термодинамически равновесной формой существования W(VI) при таких значениях pH является малорастворимая вольфрамовая кислота, однако образование осадка в приготовленных специальным образом растворах начинается лишь спустя несколько часов. Допирование электроосажденных пленок ванадием или молибденом (при введении в раствор осаждения ванадатов и молибдатов) позволяет не только существенно повысить электрохромную активность материала, но и сместить потенциал электрохромного перехода в сторону более положительных значений. Изучению особенностей строения и свойств таких пленок и посвящен данный раздел.

Растворы для осаждения готовились по методике [848, 849] путем быстрого прибавления концентрированной серной кислоты (финальная концентрация 0.5 M, pH ~ 0.4) к горячему раствору солей (Na₂WO₄*2H₂O, NaVO₃*2H₂O, Na₂MoO₄*2H₂O). Для осаждения использовались растворы с общей концентрацией 12 mM (отношение содержания вольфрамата и допирующего компонента 9:1). Электроосаждение осуществлялось в потенциодинамическом режиме (рис. 286) в трехэлектродной ячейке. Все по-

тенциалы в настоящем разделе приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения. В качестве подложек для осаждения выступали поликристаллическая платиновая фольга, платинированная платина и стеклоуглерод. Оптические измерения электрохромных свойств пленок выполнялись после осаждения на стекло с проводящим покрытием из допированного фтором оксида олова (FTO).

Очевидно, что высокая стабильность раствора достигается за счет образования в момент приготовления устойчивых изополивольфраматов, распад которых с образованием вольфрамовой кислоты протекает с очень низкой скоростью. Они же являются реагентами, электрохимические превращения которых и обеспечивают формирование на электроде перезаряжаемой пленки оксида вольфрама. В присутствии допирующих компонентов нельзя исключить также образования смешанных изополисоединений. Поэтому первым шагом исследования было изучение ионного состава растворов осаждения, которое выполнялось методами спектроскопии комбинационного рассеяния (оптоволоконный спектрометр RamanRXN1, лазер 532 нм, 100 мВт) и спектроскопии в УФ и видимой области (спектрофотометр Unicam SP-1800). Спектрофотометрические измерения проводились в растворах с концентрацией 1.2 мМ. При измерении КР-спектров H_2SO_4 в составе растворов была заменена на HCl , с тем чтобы избежать перекрытия интенсивной КР-линии иона SO_4^{2-} (980 см^{-1}) с линиями изополисоединений. Используемая концентрация кислоты (0.5М) значительно меньше той, при которой можно ожидать образования оксохлоридных соединений вольфрама, молибдена и ванадия [850]. С учетом возможного изменения прозрачности метастабильных растворов в ходе измерений все КР-спектры нормировались на интенсивность полосы воды при $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$.

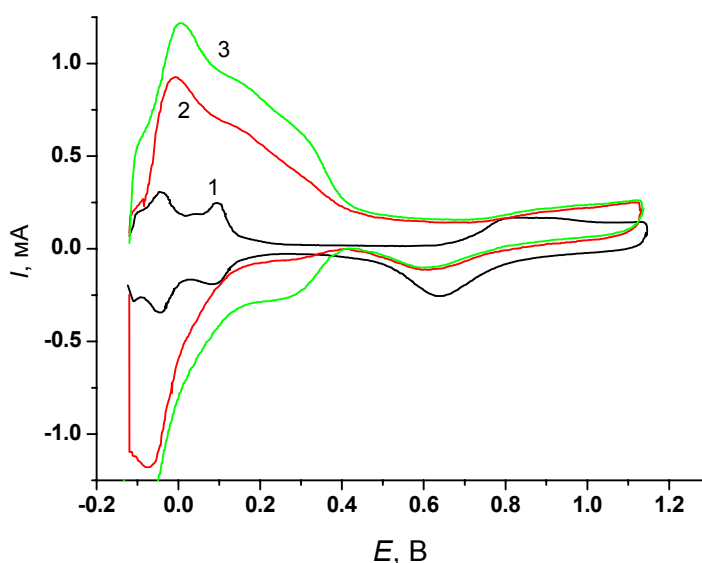


Рис. 286. Типичная кривая осаждения вольфраматной пленки на поверхность поликристаллической платины из раствора 12 мМ Na_2WO_4 в 0.5 М H_2SO_4 . Скорость развертки потенциала 50 мВ/с. 1 — фоновый раствор (0.5 М H_2SO_4), 2 — 1-ый цикл осаждения, 2 — 100-й.

Согласно спектроскопическим данным, в вольфрамат-содержащем растворе примерно 80% вольфрама находится в форме декавольфрамат-аниона $W_{10}O_{32}^{4-}$, однозначно идентифицируемого по наличию полосы 320 нм в спектрах поглощения [851]. Вторым компонентом таких растворов является метавольфрамат $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$.

При введении в раствор даже небольших количеств ванадия происходит резкое снижение содержания декавольфрамата, и в спектрах поглощения появляется дополнительная полоса при 390 нм (рис. 287). На КР-спектрах растворов также прослеживается быстрое снижение интенсивности полосы, отвечающей декавольфрамат-иону (990 см^{-1}) [852, 853], и появление новой полосы при 1003 см^{-1} (рис. 288). Свободный ванадий в форме VO_2^+ (930 см^{-1}) [854] появляется в растворе лишь при высоких концентрациях добавки. Эти результаты указывают на образование в обсуждаемых растворах прочного смешанного вольфрамат-ванадатного комплекса (или комплексов), характеризующегося высокой константой устойчивости. Высокая устойчивость смешанных вольфрамат-ванадиевых изополианионов ранее отмечалась в [855]. Полоса поглощения 390 нм и КР-полоса 1003 см^{-1} являются, таким образом, характеристичными для этого смешанного комплекса. Максимальная интенсивность последней наблюдается при мольном отношении W:V близком к 5:1, при этом содержание индивидуальных вольфраматов и ванадатов в этих растворах невелико.

Согласно литературным данным, в кислых растворах могут существовать смешанные анионы: $VW_5O_{19}^{3-}$ (устойчив при pH 1–4) [855–857], $V_3W_{10}O_{40}^{5-}$ [858] и $V_2W_{11}O_{40}^{6-}$ [859]. Нужно отметить, что присутствие в растворе Кеггин-анионов $V_xW_{13-x}O_{40}^{(8-x)-}$ достаточно маловероятно из-за их низкой скорости образования (при комнатной температуре для этого требуется несколько недель [853]). Таким образом, наиболее вероятным является образование в изучаемых растворах аниона $VW_5O_{19}^{3-}$. Действительно, согласно [856], в спектрах поглощения этого аниона присутствуют полосы при 267 и 385 нм (минимум при 333 нм), что хорошо согласуется с рис. 282. Полосы, характерные для Кеггин-анионов $V_4W_9O_{40}^{4-}$ [858], $V_5W_8O_{40}^{3-}$ [860] (350 нм) и для $H_2VW_{11}O_{40}^{7-}$ (устойчив при pH 2–4) [857] (355 и 390 нм), в экспериментальных спектрах отсутствуют. В водно-ацетонитрильных смесях¹ для аниона $W_6O_{19}^{2-}$ зарегистрирована КР-полоса 1003 см^{-1} [861], а для большинства анионов со структурой Кеггина характеристичные КР-полосы лежат в области $960\text{--}980\text{ см}^{-1}$ [851]. Таким образом, с учетом всего набора экспериментальных данных можно с уверенностью утверждать, что в смешанных вольфрамат-ванадатных растворах доминирует анион $VW_5O_{19}^{3-}$. Количественный анализ динамики полос поглощения в разбавленных растворах (1.2 мМ) показал,

¹ Этот анион нестабилен в водных растворах.

что помимо него при высоких содержаниях ванадия возможно образование изоструктурного комплекса $V_2W_4O_{19}^{4-}$.

Для вольфрамат-молибдатной системы наблюдается, на первый взгляд, аддитивное поведение спектров (рис. 287, 289), индивидуальный молибдат в форме $Mo_2O_5^{2+}$ (КР полосы $950, 933\text{ см}^{-1}$) [853] появляется в растворе практически сразу. Большинство изополивольфраматов и изополимолибдатов имеют характеристические полосы поглощения при длинах волн менее 300 нм [851, 862], что не позволяет однозначно разделить вклады различных форм. Оксокатионной форме молибдена, устойчивой в сильно-кислых растворах, отвечают полосы поглощения $220\text{--}240\text{ нм}$ [863]. Тем не менее, внимательный анализ экспериментальных спектров свидетельствует о несколько более быстром снижении концентрации $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ с увеличением доли молибдата в растворе, чем можно было бы ожидать в случае аддитивности спектров. Действительно, на спектрах растворов с постоянной концентрацией вольфрамата (рис. 290) хорошо видно, что с увеличением содержания молибдена происходит снижение концентрации $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ и незначительное увеличение интенсивности КР-полосы 977 см^{-1} , отвечающей метавольфрамату $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ [861]. Таким образом, в вольфрамат-молибдатных растворах также происходит образование смешанного изополианиона, однако его устойчивость невелика.

Согласно [864, 865] в смешанных слабокислых растворах (рН 4–7) возможно образованием анионов $Mo_xW_{7-x}O_{24}^{6-}$ и $[H_2MoW_{11}O_{42}]^{10-}$, а в более кислых (рН 2–4) устойчив только анион $[H_2MoW_{11}O_{40}]^{6-}$. Для изоструктурных паравольфрамат-анионов ($[W_7O_{24}]^{6-}$ и $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$) характеристические КР-полосы лежат в области 960 см^{-1} , в то время как для метавольфрамат-аниона $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ при $976\text{--}980\text{ см}^{-1}$ [854, 861]. Это позволяет сделать вывод об образовании в смешанных вольфрамат-молибдатных растворах небольших количеств смешанного комплекса состава $[H_2MoW_{11}O_{40}]^{6-}$, имеющего невысокую константу устойчивости и сосуществующего с индивидуальными формами вольфраматов и молибдатов в растворе.

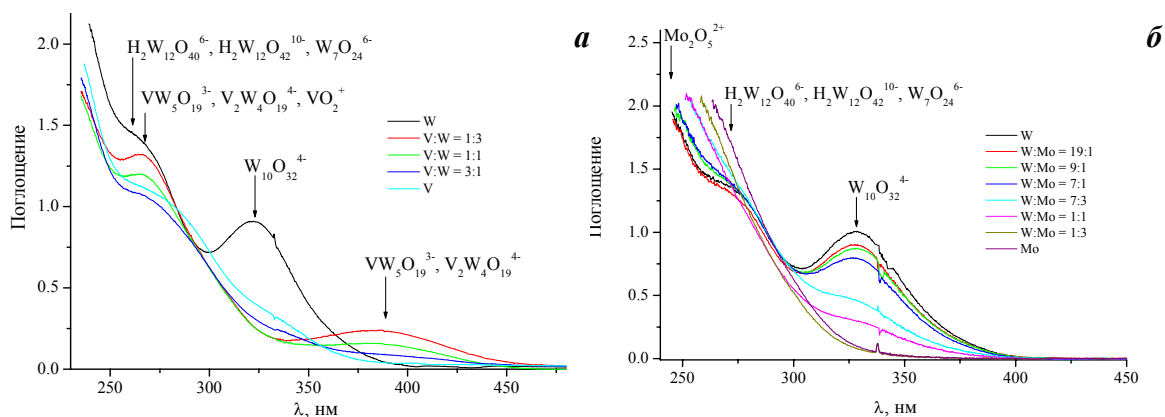


Рис. 287. Спектры поглощения, измеренные в 1.2 мМ ($Na_2WO_4 + NH_4VO_3$) (а) и ($Na_2WO_4 + Na_2MoO_4$) (б) растворах в 0.5 М H_2SO_4 .

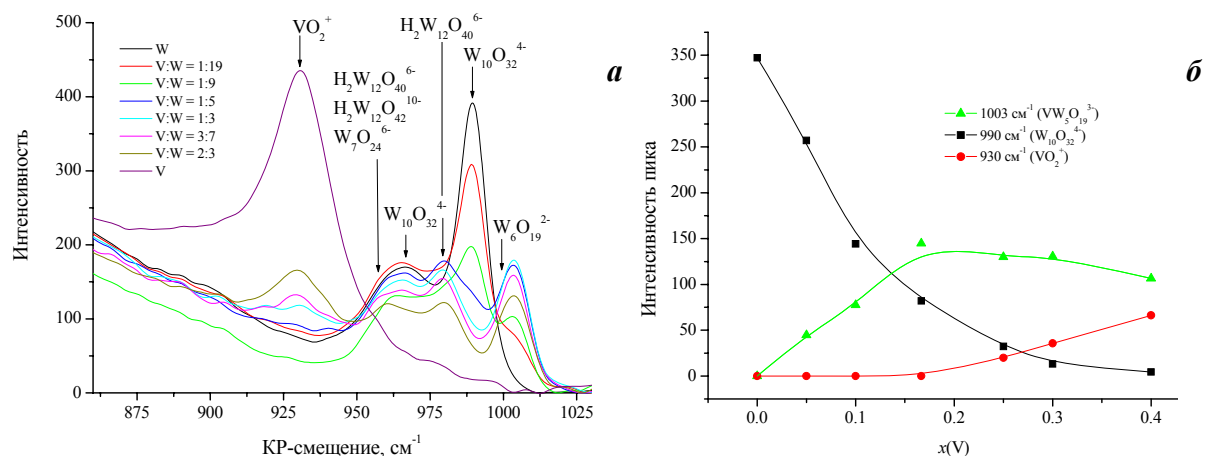


Рис. 288. КР-спектры (а) и интенсивность некоторых полос спектра (б) для 12 мМ ($Na_2WO_4 + NH_4VO_3$) раствора в 0.5M HCl.

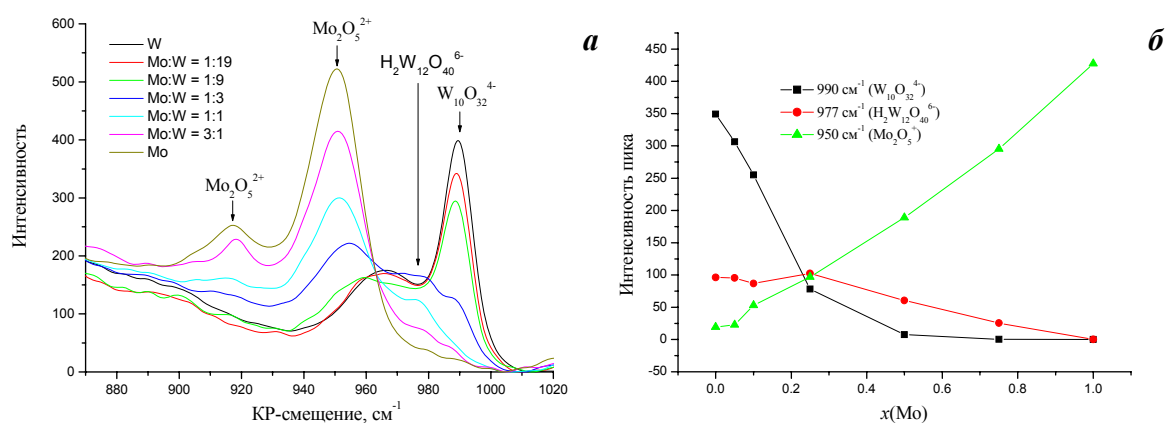


Рис. 289. КР-спектры (а) и интенсивность некоторых полос спектра (б) для 12 мМ ($Na_2WO_4 + Na_2MoO_4$) раствора в 0.5M HCl.

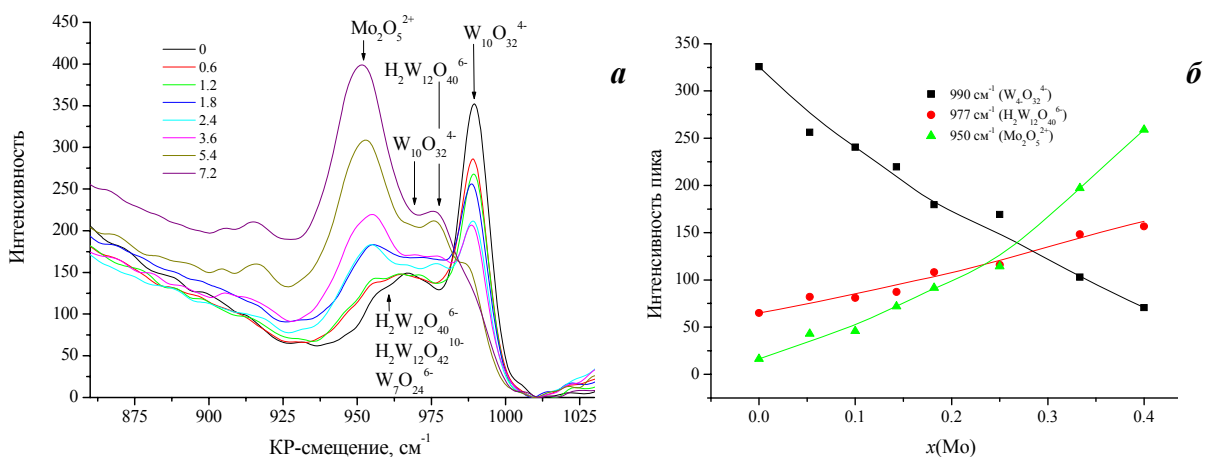


Рис. 290. КР-спектры (а) и интенсивность некоторых полос спектра (б) для 10.8 мМ $Na_2WO_4 + x$ мМ Na_2MoO_4 раствора в 0.5M HCl.

На вольтамперограммах осаждения допированных пленок (рис. 291) четко прослеживается появление дополнительных редокс-процессов при более положительных значениях потенциала, отвечающих превращениям допирующих компонентов. Введение в раствор осаждения ванадатов приводит к существенному ускорению роста пленки, в то время как присутствие молибдатов — к его замедлению. Достаточно четко дополнительные редокс-процессы прослеживаются и при циклировании полученного ма-

териала в фоновом растворе (наиболее ярко — в случае допирования молибденом, рис. 291г), доказывая тем самым, что допирующие компоненты действительно входят в состав образующейся фазы. Наличие молибдена и ванадия в пленках и их равномерное распределение вдоль поверхности было также подтверждено на качественном уровне локальным микроанализом. Как и вольфраматные материалы, полученные этим методом, допированные пленки демонстрируют более высокую обратимость и высокую скорость перезарядки по сравнению с обычными материалами на основе оксидов вольфрама [866–868].

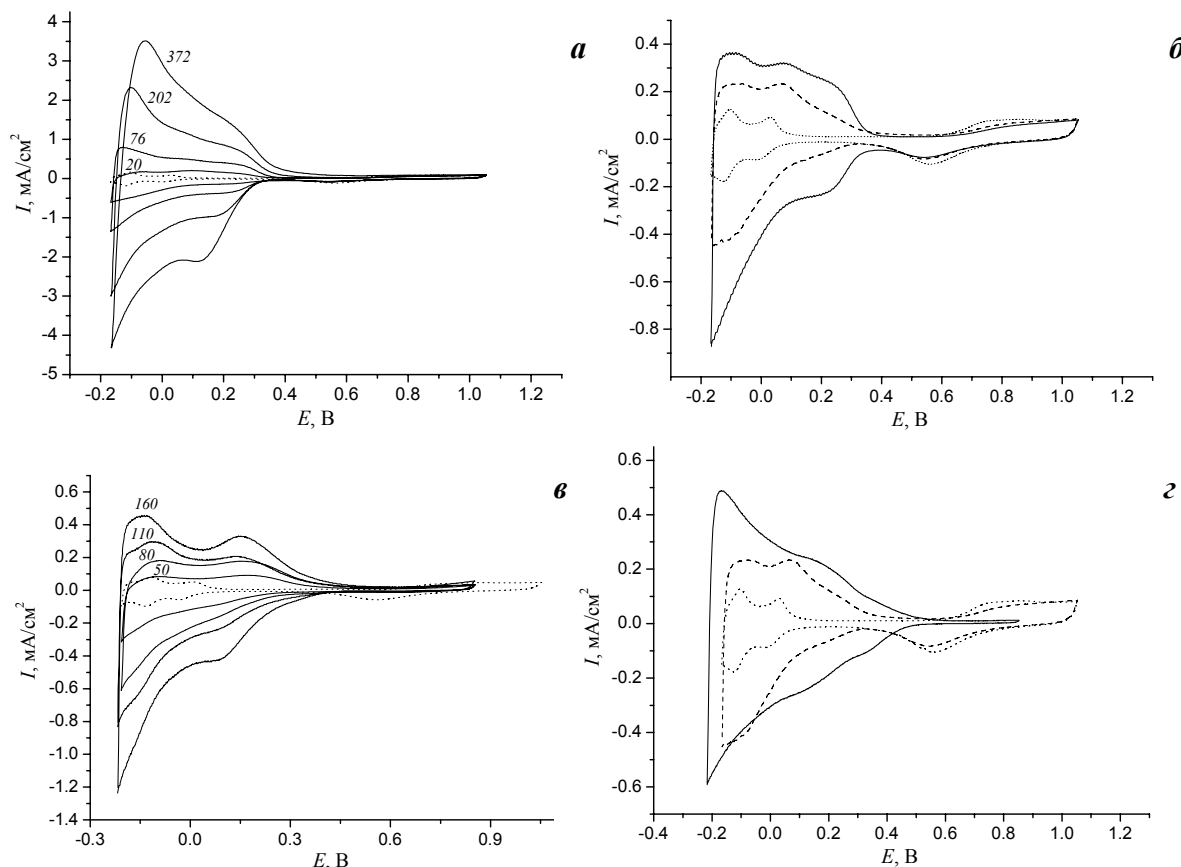


Рис. 291. Вольтамперограммы, зарегистрированные при осаждении допированных ванадием (а, б) и молибденом (в, г) оксовольфраматных пленок в растворе осаждения (а, в) и в 0.5M H₂SO₄ (б, г) после 40 (б) и 90 (г) циклов осаждения. Точки — вольтамперограмма чистой платиновой подложки в 0.5M H₂SO₄. Пунктир — вольтамперограмма недопированной оксовольфраматной пленки. Номера последовательных циклов представлены на графиках. Скорость развертки потенциала 100 (а, б, г) и 50 мВ/с (в).

Оценка вклада редокс-превращений, присутствующих в растворе реагентов на фоне перезарядки уже сформированной оксовольфраматной пленки (рис. 292) показывает, что потенциал окислительно-восстановительных превращений ванадийсодержащих комплексов (около 0.25 В) хорошо согласуется с данными [857] для различных смешанных вольфрамат-ванадатных изополианионов (VW₅O₁₉³⁻ при pH 2–4 $E \sim 0.24$ В; V₂W₄O₁₉⁴⁻ при pH 5 $E \sim -0.07$ В; H₂VW₁₁O₄₀⁷⁻ при pH 2 $E \sim 0.30$ В). В то же время, редокс-превращения свободного катиона VO₂⁺ должны, согласно [719], происхо-

диль при гораздо более положительных значениях потенциала. Это подтверждает сделанные выше выводы о преимущественном образовании прочных смешанных изополианионов в ванадат-содержащих растворах. В молибдат-содержащем растворе наблюдаемые окислительно-восстановительные реакции отвечают превращениям индивидуальных молибдатов и вольфраматов [719], указывая на отсутствие значительного количества смешанных изополианионов.

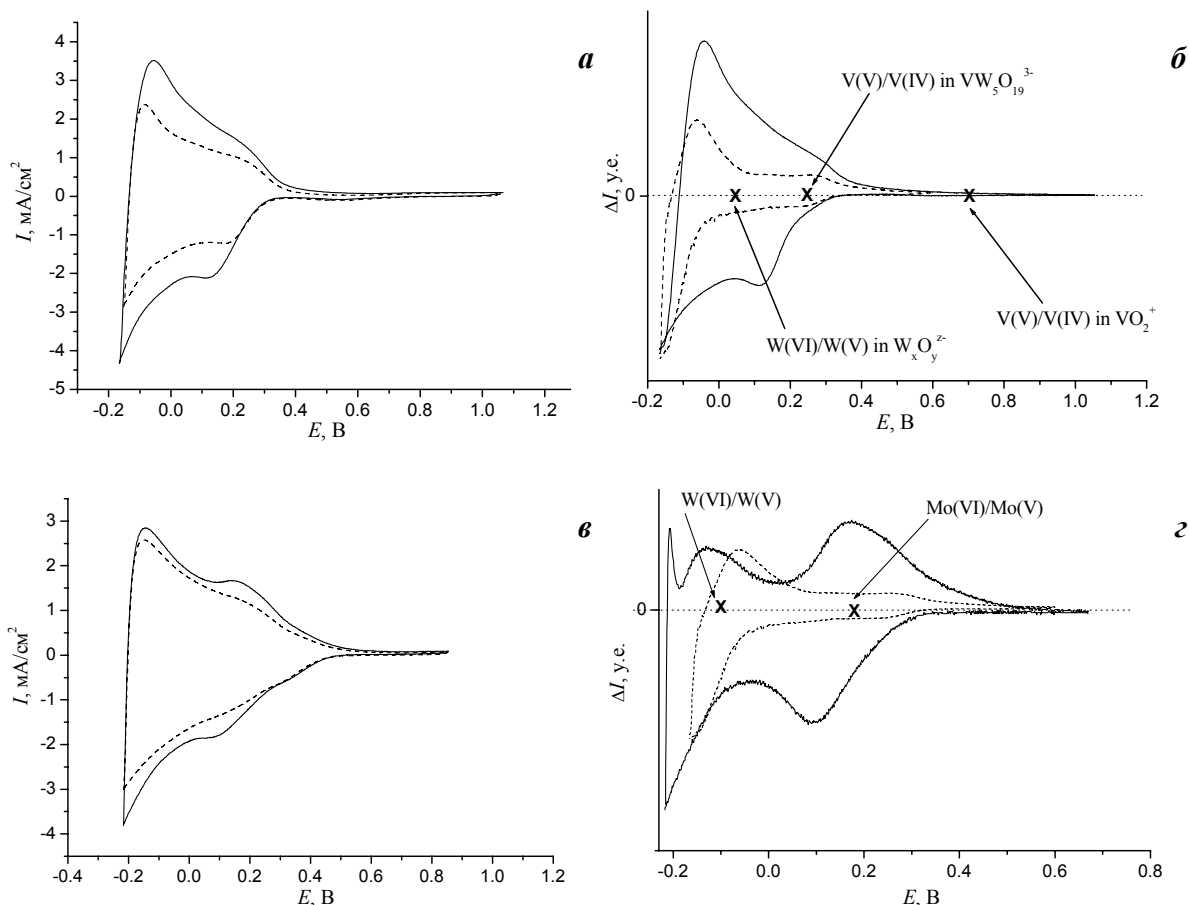


Рис. 292. Вольтамперограммы, зарегистрированные при осаждении допированных ванадием (а) и молибденом (в) оксовольфраматных пленок в растворе осаждения (сплошные линии) и в 0.5M H₂SO₄ (пунктир). Кривые, полученные при вычитании вольтамперограмм в этих растворах (б, г) для недопированной оксовольфраматной пленки (пунктир) и ванадат- (б) и молибдат- (г) содержащих растворов (сплошные линии). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 293), основным компонентом пленок является вольфрамовая кислота WO₃·2H₂O (ICDD №18-1420). При допировании молибденом в этой системе можно ожидать образования статистического твердого раствора, так как WO₃·2H₂O и MoO₃·2H₂O (ICDD №39-0363) изоструктурны. Образование таких твердых растворов доказано для целого ряда смешанных оксидов вольфрама и молибдена (например, H_{0.98}Mo_{0.69}W_{0.31}O₃, H_{0.15}Mo_{0.5}W_{0.5}O₃, H_{0.56}Mo_{0.25}W_{0.75}O₃, H_{0.80}Mo_{0.5}W_{0.5}O₃). Незначительное изменение параметров элементарной ячейки указывает на невысокое содержание молибдена в пленке, однако точные

оценки его содержания по имеющимся рентгенографическим данным невозможны из-за низкой точности определения параметров. Для пленки, допированной ванадием, можно предполагать также наличие небольших количеств второй фазы, отвечающей, вероятно, $\text{H}_{0.125}\text{V}_{0.125}\text{W}_{0.875}\text{O}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (ICDD №49-852).

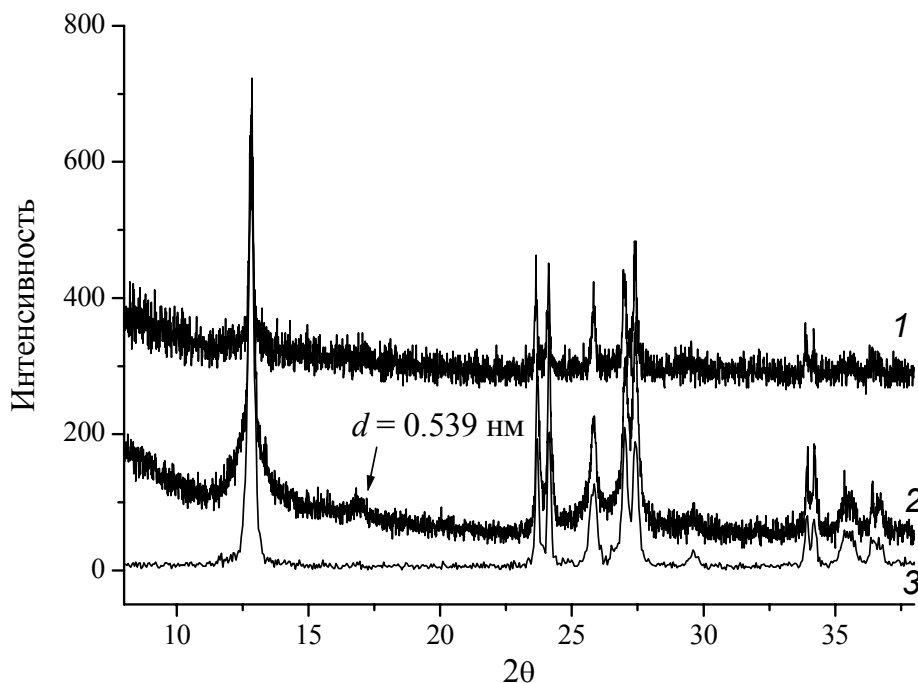


Рис. 293. Диффрактограммы, полученные для допированных молибденом (1) и ванадием (2) пленок, рассчитанная рентгенограмма фазы $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) [869, 870].

СТМ-измерения показывают, что на начальном этапе в ходе электроосаждения на поверхности образуются отдельные кристаллиты новой фазы (рис. 294), которые уже после нескольких циклов сливаются и формируют плотную пленку. В ходе длительного осаждения на электроде формируется шероховатое глобулярное покрытие с большим перепадом высот (размер глобул 200–1000 нм) (рис. 295), причем каждая глобула состоит из частиц с размерами в несколько десятков нанометров. Эти выводы подтверждаются также результатами исследования морфологии толстых пленок на малых увеличениях в режиме атомно-силового микроскопии (полуконтактный режим) (рис. 296). АСМ-исследования проводились на Химическом факультете Варшавского университета на микроскопе Multimode NanoScope V (Veeco). Лишь для допированной ванадием пленки наблюдаются морфологические особенности (на поверхности кроме мелких частиц визуализируются крупные кристаллы). Согласно результатам рентгенофазового анализа, допированные ванадием образцы двухфазны. Поэтому можно предположить, что различия в морфологии связаны со спецификой роста каждой из фаз в ходе электроосаждения. Форма крупных кристаллов на АСМ-изображениях не позволяет однозначно исключить, что наблюдаемая топография связана с искажениями, вызванными

несовершенством острия кантеливера. В этом случае наблюдаемые крупные объекты являются образом этого острия, а реальные кристаллы оксовольфраматной фазы имеют значительно меньший радиус кривизны (игольчатые кристаллы). Однако различная ориентация характерных элементов (границ, центральный выступ) у наблюдаемых объектов указывает на то, что подобные искажения маловероятны.

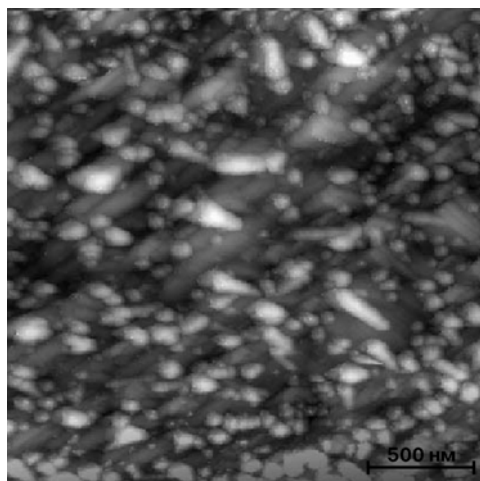


Рис. 294. STM-изображение осадка оксовольфраматных частиц, полученных на начальных стадиях осаждения пленки. Подложка — FTO.

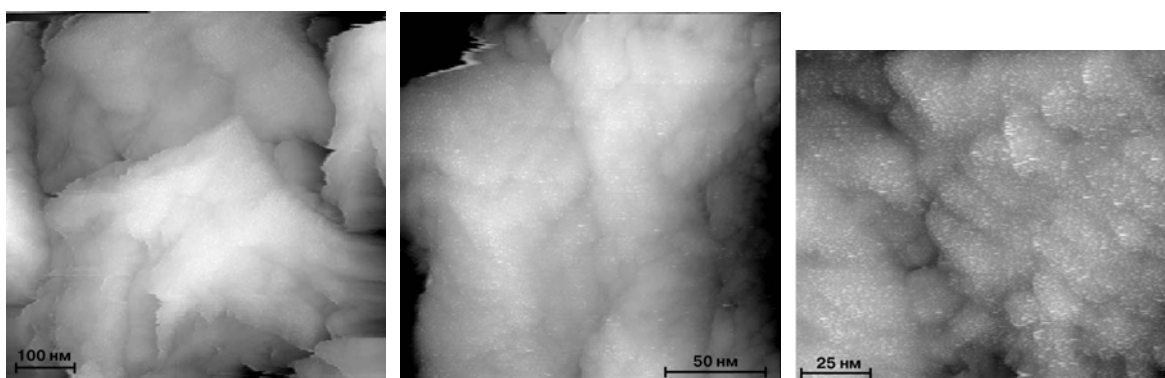


Рис. 295. STM-изображения оксовольфраматной пленки на платине (100 циклов осаждения).

Следует отметить, что в связи с высокой шероховатостью толстых пленок исследование их методами STM значительно затруднено. По данным как STM, так и АСМ исследований, морфология тонких допированных и недопированных пленок однотипна (рис. 297). Измерение туннельных спектров на образцах недопированной оксовольфраматной пленки свидетельствует о невысокой проводимости материала в сухом состоянии, а также о слабовыраженной неравномерности проводимости вдоль поверхности (рис. 298). В некоторых случаях для образцов после длительного хранения или термообработки при 400–500 °С регистрируются линейные омические вольтамперные зависимости. Дифференциальное картирование локальной проводимости (рис. 299) свидетельствует о том, что участки поверхности вблизи межзеренных границ обладают худшей проводимостью. В принципе, полученные экспериментальные результаты можно

было бы объяснить искажающим влиянием топографии на дифференциальный отклик. Однако картирование в режиме dH/dU показывает (рис. 300), что изменения в наклоне вольтвысотных зависимостей наблюдаются лишь вблизи некоторых межзеренных границ, подтверждая вывод о том, что в этих точках присутствует менее проводящая фаза (наклон dH/dU выше, белые участки на рис. 300б). Анализ вольтвысотных спектров показывает, что в большинстве случаев регистрируются кривые с перепадом не более 10 нм, однако на отдельных участках поверхности (вблизи межзеренных границ) на кривых наблюдается резкий скачок, указывающий на протекание какого-то окислительно-восстановительного процесса в пленке (рис. 298б). Как правило, такие выбросы наблюдаются при положительных туннельных напряжениях.

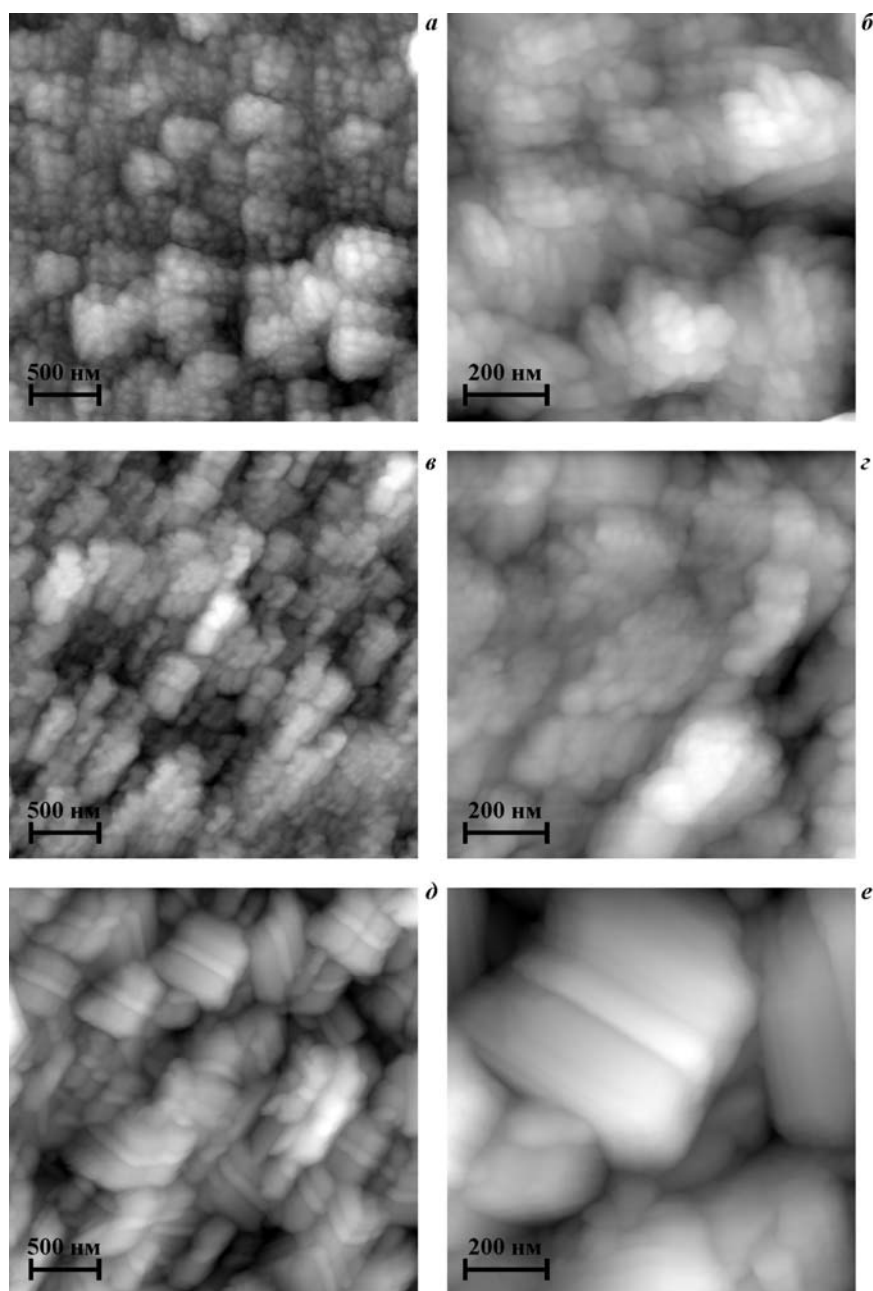


Рис. 296. АСМ-изображения недопированной оксвольфраматной пленки (а, б) и пленок, допированных молибденом (в, г) и ванадием (д, е) (толстое покрытие).

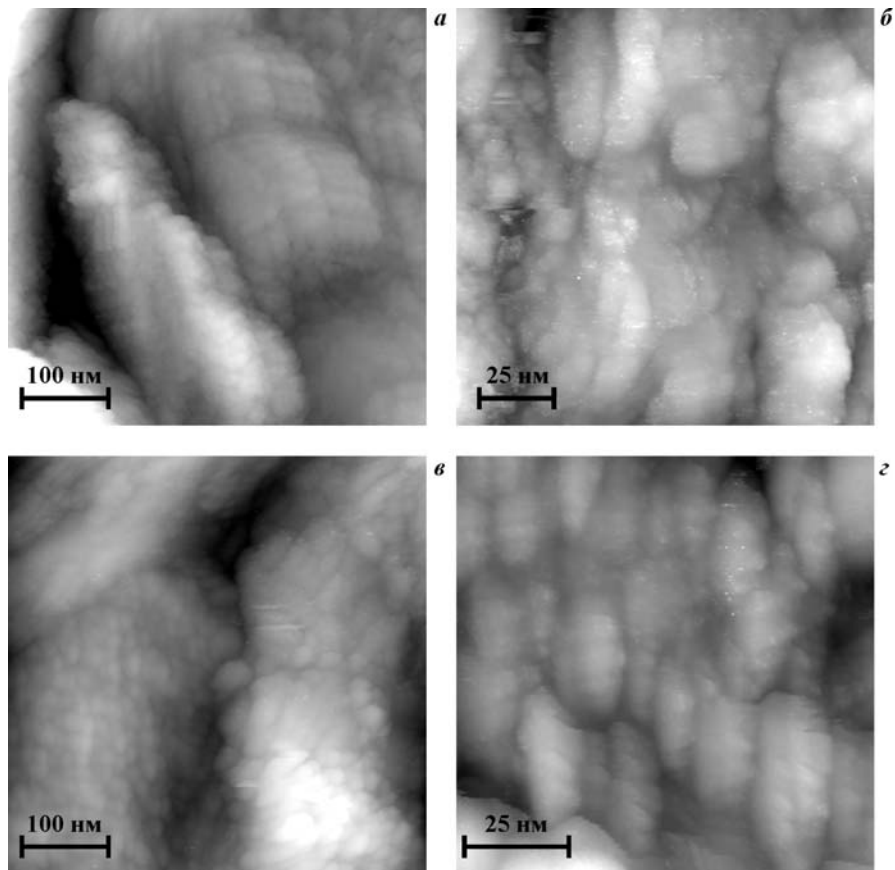


Рис. 297. СТМ изображения тонких пленок, допированных ванадием (а, б) и молибденом (в, г).

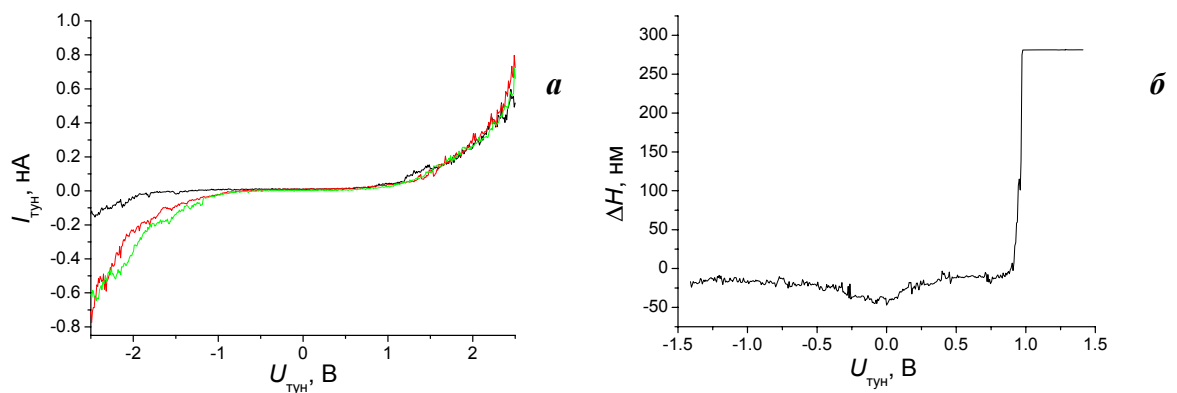


Рис. 298. Вольтамперные (а) и вольтвысотная (б) кривые, зарегистрированные на образце недопированной оксовольфраматной пленки.

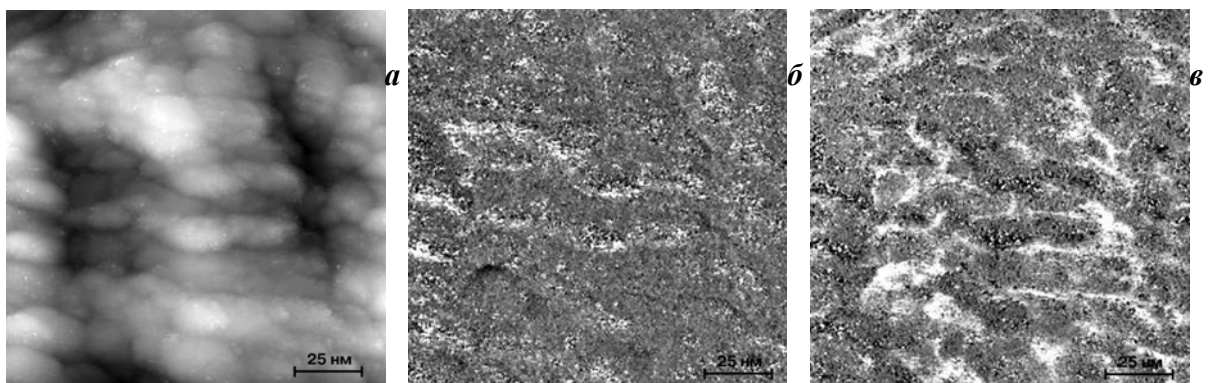


Рис. 299. Результаты сканирования в дифференциальном режиме образца допированной молибденом оксовольфраматной пленки. а — топография поверхности, б — величина $|dI/dU|$, в — сдвиг фаз между током и напряжением.

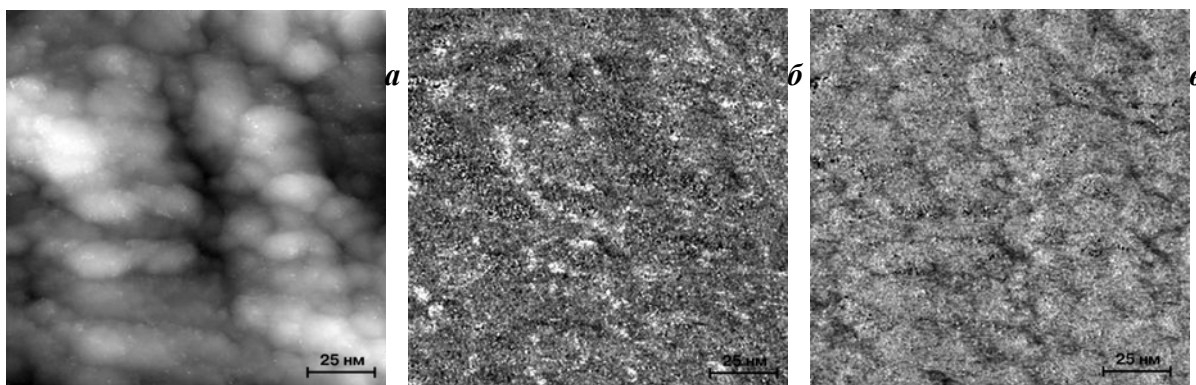


Рис. 300. Результаты сканирования в дифференциальном режиме образца допированной молибденом оксвольфраматной пленки. а — топография поверхности, б — величина $|dN/dU|$, в — сдвиг фаз между высотой и напряжением.

Вольтамперометрическое исследование пленок, осажденных на FTO, не выявило их существенных отличий от пленок на Pt. Дополнительных полос в спектрах поглощения пленок при допировании также не было обнаружено. Полученные спектры имели типичную для подобных осадков форму [871]. В ходе электровосстановления пленок происходит закономерное усиление поглощения в видимой области спектра, отвечающее за появление синей окраски покрытия, и снижение поглощения в УФ области, связанное с уменьшением содержания W(VI) (рис. 301). Все пленки демонстрируют достаточно высокие скорости окрашивания (рис. 302), типичные для материалов на основе оксида вольфрама [872]. Допирование ванадием приводит к некоторому снижению скорости электрохромного перехода, что, однако, компенсируется более высоким поглощением в окрашенном состоянии.

Одной из важных характеристик электрохромных материалов является электрохромная эффективность (coloration efficiency, CE): изменение поглощения в видимой области спектра при переходе из прозрачного (T_b) в окрашенное (T_c) состояние, нормированное на величину пропущенного заряда (Q) — $CE = (1/Q) \log(T_b/T_c)$. Допирование электроосажденных пленок приводит к увеличению электрохромной эффективности осадка примерно вдвое (рис. 303). При этом пленка, допированная молибденом, демонстрирует значительно лучшее окрашивание при инжектировании малых зарядов, что отвечает восстановлению Mo(VI) в составе осадка. В целом полученные материалы демонстрируют величины CE, близкие к тем, что представлены в литературе [872–877]. К сожалению, различия в условиях измерения CE (длина волны, потенциал восстановления) делает невозможным корректное прямое сопоставление полученных величин электрохромной эффективности.

Наряду с ростом эффективности окрашивания допирование приводит к некоторому снижению деградационной стабильности пленок (рис. 304). Этот эффект наиболее выражен для ванадий-содержащей пленки (потеря 80% эффективности в течение 200

циклов), что может быть, в частности, связано с двухфазностью этого материала. Так как одним из очевидных механизмов деградации пленок является их частичное растворение в электролите, то повышение стабильности возможно путем увеличения концентрации кислоты в растворе, в котором происходит циклирование.

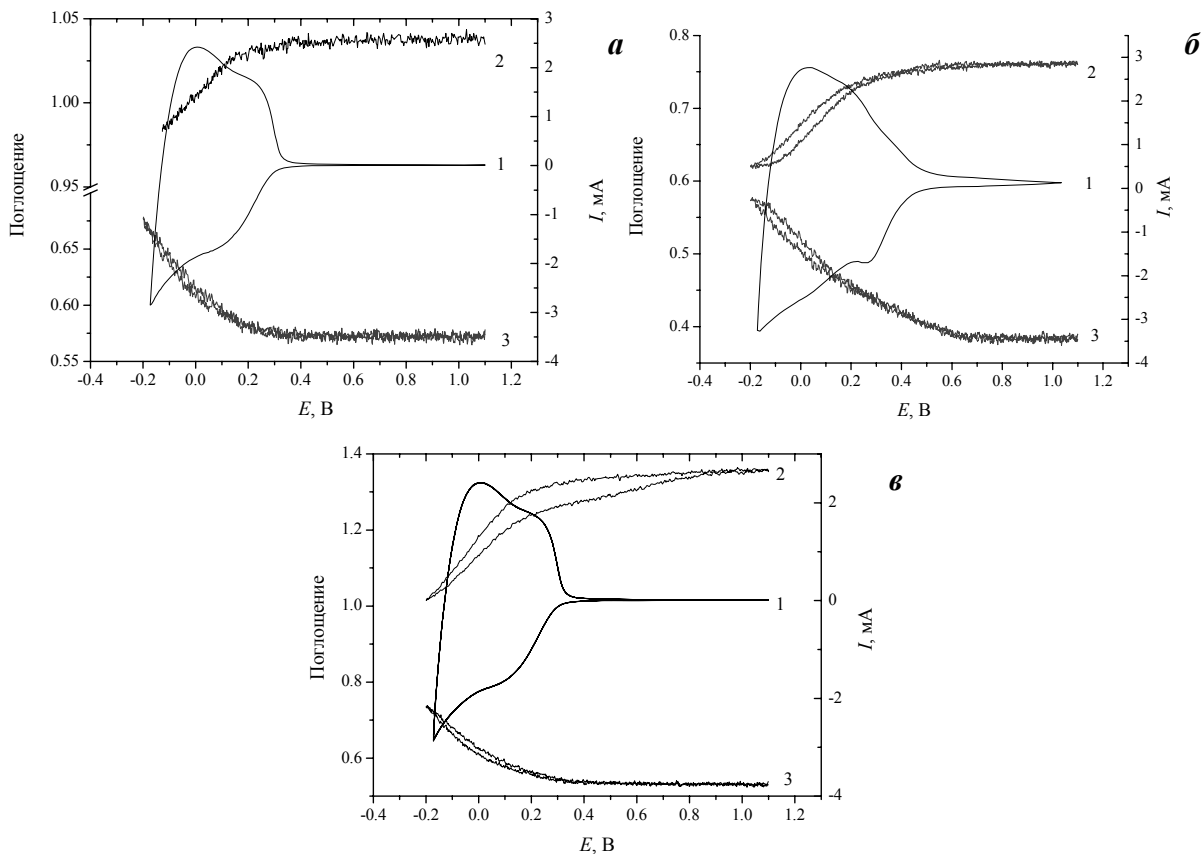


Рис. 301. Циклические вольтамперограммы (1) и спектрограммы при 355 (2) и 700 (3) нм, измеренные для обычной (а) и допированной молибденом (б) и ванадием (в) оксовольфраматных пленок. Скорость развертки потенциала 100 (1) и 10 мВ/с (2,3).

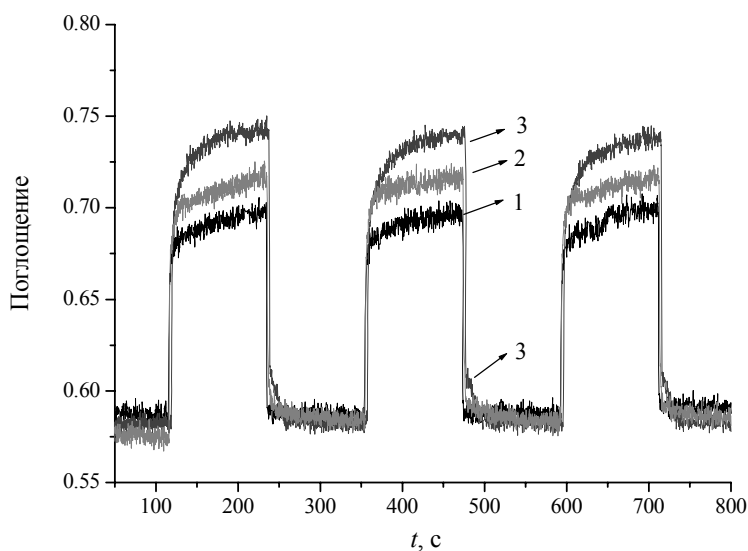


Рис. 302. Динамика изменения поглощения (700 нм) при ступенчатом изменении потенциала (1.1 \rightarrow -0.2 В) для обычной (1) и допированной молибденом (2) и ванадием (3) оксовольфраматных пленок.

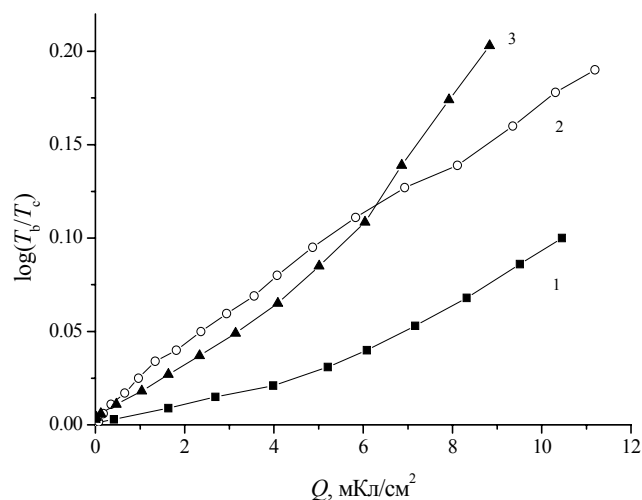


Рис. 303. Зависимость оптической плотности пленки (длина волны 700 нм) от количества электричества (электрохромная эффективность) для недопированной оксвольфраматной пленки (1) и пленок, допированных молибденом (2) и ванадием (3).

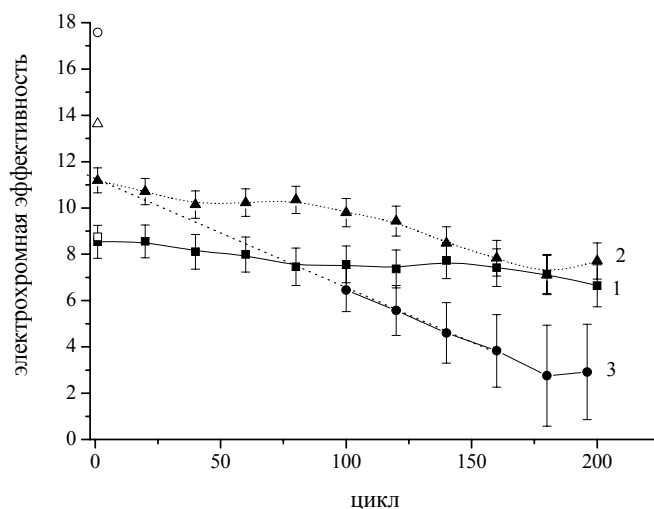


Рис. 304. Дegradационная стабильность в ходе циклирования потенциала (10 мВ/с, $-0.2 + 1.1$ В) для недопированной оксвольфраматной пленки (1) и пленок, допированных молибденом (2) и ванадием (3). Светлые точки — оценка электрохромной эффективности для свежесажденных пленок.

Выше рассматривались материалы, имеющие достаточно низкую проводимость, которая, однако, была достаточна для стабилизации петли обратной связи микроскопа в туннельном режиме. В результате лишь при достаточно высоких туннельных напряжениях для таких систем наблюдалась дестабилизация петли, связанная с протеканием электрохимических реакций в зазоре. В то же время, как уже упоминалось в главе 2, в тех случаях, когда проводимости образца недостаточно, ток электрохимической природы также может быть использован в качестве управляющего сигнала для получения топографических изображений либо информации о локальном составе и свойствах поверхности исследуемого материала. Одним из таких «предельных случаев» являются материалы с исключительно ионной проводимостью, например, протонные проводники на основании гетерополикислот или гидратированного диоксида олова.

5.3. Композиционные материалы на основе протонных проводников

Протонные проводники, как правило, выступают в роли твердых электролитов при проведении различных электрохимических процессов в твердотельных электрохимических ячейках. Для большинства протонпроводящих соединений и композиционных материалов на их основе характерно отсутствие значимой электронной составляющей проводимости, поэтому прямое использование метода сканирующей туннельной микроскопии для исследования их микроструктуры невозможно. Тем не менее, как уже указывалось в главе 2, в условиях формирования на поверхности образца тонкой пленки конденсата становится возможной стабилизация зонда микроскопа вблизи поверхности благодаря протекающим на острие электрохимическим реакциям, и удается получать топографические изображения приемлемого качества.

Одним из объектов с ионной проводимостью, изучавшихся методом СТМ, является композиционный материал на основе гидратированного диоксида олова ($\text{SnO}_2 \cdot 1.49\text{H}_2\text{O}$) и гетерополисоединений (аммонийных солей фосфорвольфрамовой кислоты $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $x=0,2,3$)¹. Измерения проводились с использованием микроскопа Литскан-2.

Гидратированный диоксид олова получали осаждением из солянокислого 2М раствора SnCl_4 2М раствором аммиака при $\text{pH}=7.0$, с последующей тщательной промывкой, центрифугированием и высушиванием. Аммониевые соли фосфорвольфрамовой кислоты получали взаимодействием $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ квалификации хч с хлоридом аммония по методике [878]. Композитные твердые электролиты для электрохимических и СТМ-исследований получали перемешиванием тщательно растертых и просеянных исходных веществ с последующим прессованием при 25 кгс/см^2 в диски диаметром 5 мм и толщиной 0.8–1 мм. Измерения проводимости композиционных материалов методом спектроскопии импеданса выполняли с использованием серебряных электродов, которые получали припрессовывая к полученным таблеткам порошок серебра. Для всех изученных композитных материалов электронная составляющая проводимости² не превышала $10^{-9} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$. Аналогичным методом изготавливались образцы индивидуальных гетерополисоединений, композиционных материалов с $\text{SnO}_2\text{-CsHSO}_4$ и др.

Методы туннельной спектроскопии востребованы в исследованиях таких материалов в первую очередь как инструмент, позволяющий быстро оценивать приемлемые

¹ Исследования указанных материалов выполнялись совместно с сотрудниками Лаборатория Ионики Твердого Тела ИПХФ РАН под руководством Ю.А.Добровольского.

² Определялась методом Хэбба-Вагнера [879].

диапазоны базовых значений туннельного тока и напряжения, при которых возможно получение топографических изображений. При этом существенную информацию можно получить не только из вольтвысотных зависимостей, но и из вольтамперных кривых, измеряемых, например, в режиме контакта между зондом и образцом. Для примера на рис. 305 представлены вольтамперные зависимости, измеренные при различных скоростях развертки напряжения на образцах из $\text{SnO}_2 \cdot 1.49\text{H}_2\text{O}$ и композита, содержащего 90% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Хорошо видно, что в обоих случаях в широком диапазоне туннельных напряжений значимая проводимость материала отсутствует. При отрицательных напряжениях в случае гидратированного диоксида олова наблюдается резкий рост тока, отвечающий какому-то окислительно-восстановительному процессу вблизи зонда. На обратном ходе кривой наблюдается четкий ответный пик обратного процесса, при этом происходит смена знака тока (при отрицательных напряжениях регистрируется положительный туннельный ток). Лишь при положительных напряжениях наблюдается сравнительно стабильная картина, однако из-за низкой проводимости образца токи в этой области напряжений невелики. Поэтому можно предположить, что устойчивая стабилизация зонда над поверхностью возможна для таких материалов лишь при высоких положительных напряжениях и низких токах.

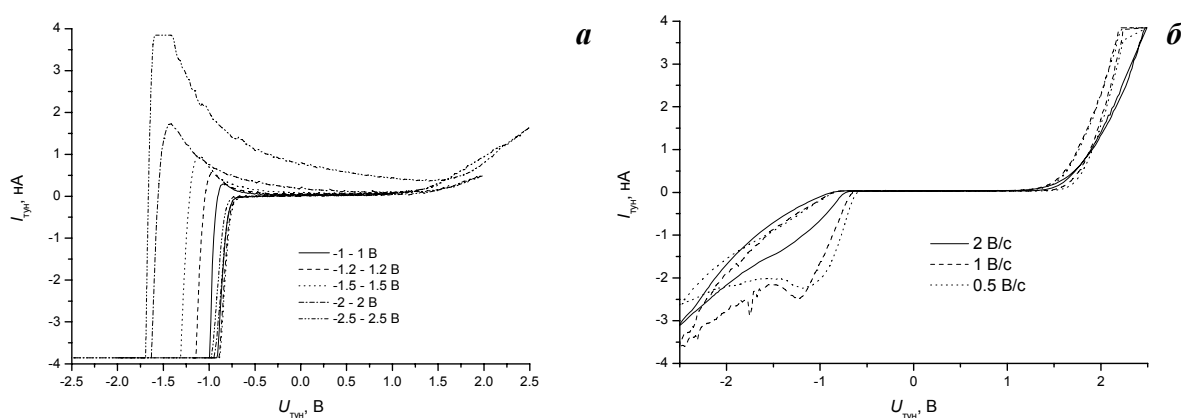


Рис. 305. Вольтамперные характеристики, измеренные в режиме полного контакта между зондом и образцом для $\text{SnO}_2 \cdot 1.49\text{H}_2\text{O}$ (а) при скорости развертки 3 В/с и переменными пределами циклирования и для композита, содержащего 90% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при различных скоростях развертки (б). Положительное туннельное напряжение отвечает положительному потенциалу зонда.

Действительно, лишь измерения при туннельном напряжении 2–2,5 В и туннельном токе 0,3–0,6 нА позволили получить СТМ-изображения приемлемого качества (рис. 306). Частицы диоксида олова имеют форму, близкую к сферической, и образуют крупные глобулы вытянутой формы. Анализ изображений позволил оценить размер частиц, построить размерное распределение (рис. 307). В достаточно грубом приближении это распределение можно аппроксимировать Гауссовой кривой, что позволяет оценить ожидаемую истинную поверхность материала в предположении об одинаковых размерных рас-

пределениях по всей глубине образца. Полученная величина удельной поверхности 38 ± 5 $\text{м}^2/\text{г}$ неплохо согласуется со значениями, определенными по низкотемпературной адсорбции азота (28 ± 2 $\text{м}^2/\text{г}$). Завышенная оценка поверхности по результатам СТМ-измерений связана с тем, что в образце при прессовании неизбежно формируются участки поверхности кристаллитов, экранированных для адсорбции газа (происходит частичное срастание частиц). В данном случае наблюдается полная аналогия с поведением электроосажденных платиновых металлов, рассматривавшихся в главе 4.

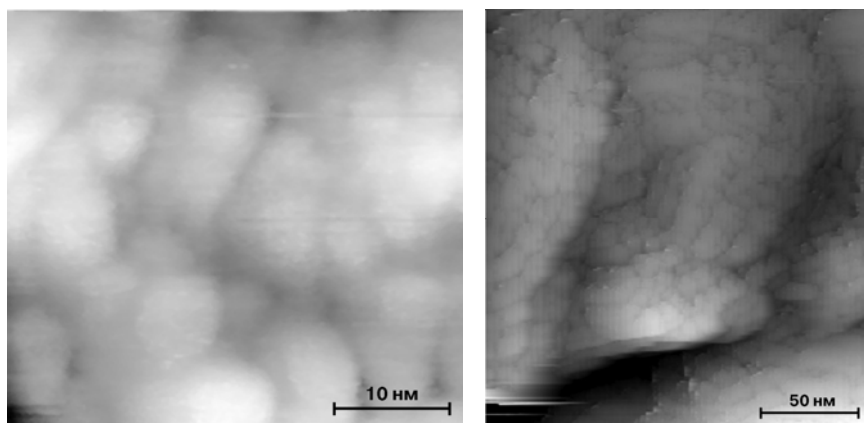


Рис. 306. СТМ-изображения образца $\text{SnO}_2 \cdot 1.49\text{H}_2\text{O}$.

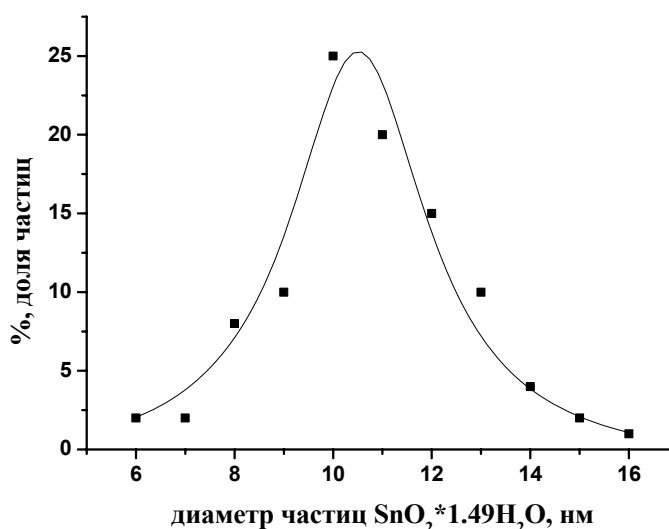


Рис. 307. Распределение частиц гидратированного диоксида олова по размерам. Точки — экспериментальные значения, полученные путем анализа данных СТМ, сплошная линия — аппроксимация уравнением Гаусса.

В случае композиционного материала с высоким содержанием гетерополисоединения электрохимические окислительно-восстановительные процессы протекают с большой скоростью как при отрицательных, так и при положительных туннельных напряжениях (рис. 305б). При снижении скорости развертки потенциала наблюдается рост тока, это свидетельствует о том, что электрохимические процессы в зазоре ускоряются при выдержке при постоянном потенциале, что делает невозможным топографические измерения в этом интервале напряжений. Действительно, при высоких содер-

жаниях гетерополисоединения в композите (выше 60 об. %) СТМ-изображения получить не удалось из-за нестабильности, вызванной электрохимическими процессами (туннельный ток практически не зависит от расстояния зонд/образец, флуктуации локального состава конденсата в зазоре приводят к резким осцилляциям положения зонда).

Резкий рост тока при положительных напряжениях в зазоре однозначно связан с редокс-превращениями фосфорвольфрамовой кислоты. На отрицательной ветви вольт-амперной кривой началу редокс-процесса отвечают приблизительно те же напряжения, что и для чистого $\text{SnO}_2 \cdot 1.49\text{H}_2\text{O}$, поэтому можно утверждать, что при этих напряжениях происходят редокс-превращения, по крайней мере, диоксида олова. Сравнительные измерения, проводившиеся на не содержащих диоксида олова образцах, изготовленных из различных гетерополисоединений, показали, что их редокс-превращения происходят, как при положительном, так и при отрицательном напряжении в зазоре. Для примера на рис. 308 представлена вольтамперная характеристика, полученная на образце кремнийвольфрамовой кислоты. Рост тока при отрицательных напряжениях начинается несколько позже, чем для диоксида олова. Поэтому первый пик на вольтамперной кривой (рис. 305б) (приблизительно при -1.2 В) может быть отнесен к редокс-превращениям только диоксида олова вблизи зонда, а последующий рост тока — к превращениям фосфорвольфрамовой кислоты. Вклад окислительно-восстановительных превращений диоксида олова значительно снижается уже при небольшой концентрации гетерополикислоты в составе композита. Этот факт, однотипность туннельных спектров на всех без исключения участках поверхности композитных материалов и существенное отличие их от спектров индивидуального гидратированного SnO_2 свидетельствуют о том, что практически вся поверхность композитов покрыта слоем гетерополикомпоненты.

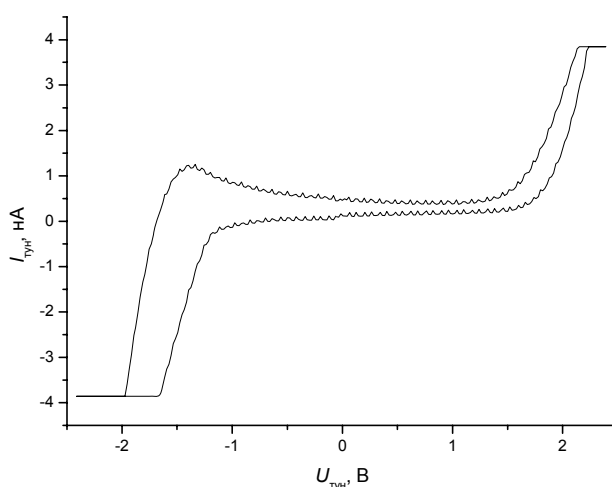


Рис. 308. Вольтамперные характеристики, измеренные на образце $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при скорости развертки 2 В/с. Положительное туннельное напряжение отвечает положительному потенциалу зонда.

Следует отметить, что для всех систем с очень низкой электронной проводимостью стационарный ток в зазоре (а, следовательно, и стационарное положение зонда) устанавливается крайне медленно. Поэтому топографические измерения для таких образцов могут проводиться лишь с очень низкой скоростью. Наиболее существенны эти ограничения для материалов с высоким содержанием гетерополиоксидов. В отличие от образцов гидратированного диоксида олова, более медленные редокс-превращения, позволяющие надежно зафиксировать положение зонда, наблюдаются для чистых гетерополиоксидов при отрицательных напряжениях в зазоре (рис. 73). Как правило, измерения становятся возможны после частичного восстановления этих соединений в парах гидразина (частичное восстановление обеспечивает удовлетворительную объемную проводимость).

Результаты спектроскопических исследований хорошо согласуются с резистометрическими данными. Годографы импеданса, полученные для композиционных материалов, имеют типичную форму (рис. 309), которая в первом приближении отвечает следующей эквивалентной схеме: последовательно соединенные объемное сопротивление образца и импеданс границы электрод/электролит шунтированы геометрической емкостью (врезка на рис. 309). Так как низкочастотная отсечка окружности соответствует объемному сопротивлению материала (она линейно зависит от толщины образца), то подробный анализ эквивалентной схемы не проводился.

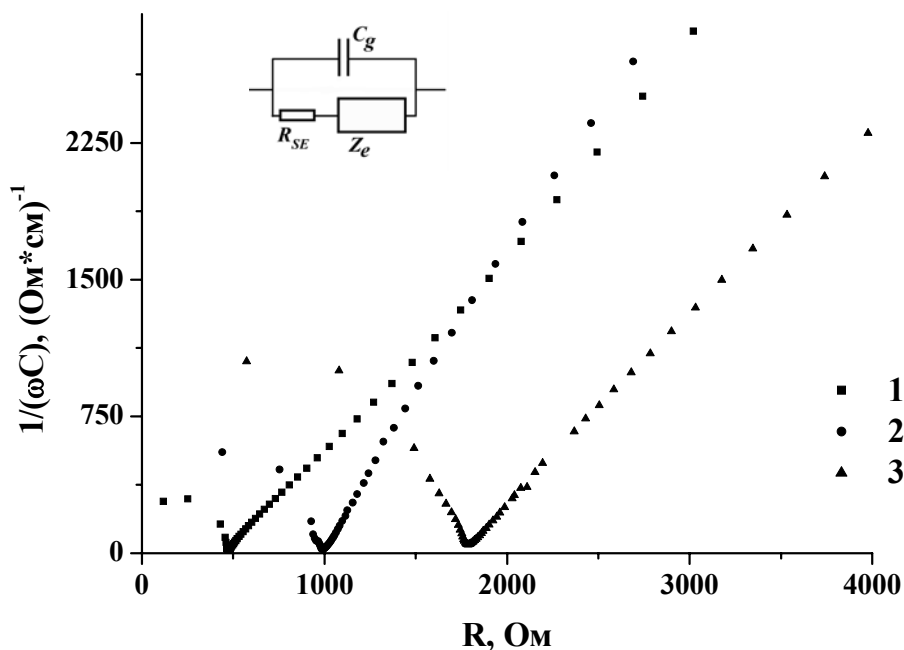


Рис. 309. Типичные годографы импеданса, измеренные при 22°C и относительной влажности воздуха 32%, для композиционных материалов $\text{SnO}_2 \cdot 1.49\text{H}_2\text{O}$ — $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, содержащих 10% (1), 20% (2) и 40% (3) $\text{SnO}_2 \cdot 1.49\text{H}_2\text{O}$. На врезке эквивалентная схема ячейки: C_g — геометрическая емкость, R_{SE} — объемное сопротивление твердого электролита, Z_e — импеданс границы электрод/электролит.

Температурная зависимость проводимости для большинства материалов близка к Аррениусовской. Кроме того, композиционные материалы, в отличие от индивидуальных компонентов, демонстрируют отсутствие существенной зависимости величины проводимости от относительной влажности (в интервале 15–75%).

При добавлении уже небольших количеств диоксида олова к $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ происходит резкое снижение проводимости материала (рис. 310), а при введении 20% $\text{SnO}_2 \cdot 1.49\text{H}_2\text{O}$ проводимость практически совпадает с проводимостью чистого диоксида олова. При близких объемных долях компонентов на зависимости проводимости от состава наблюдается слабовыраженный максимум. При использовании $(\text{NH}_4)_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ проводимость смеси монотонно убывает с ростом концентрации диоксида олова (линейно на начальном участке, отсечка около 41%) (рис. 311). Для $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при высоких содержаниях кислоты на зависимости наблюдается плато, а затем проводимость монотонно снижается (рис. 312).

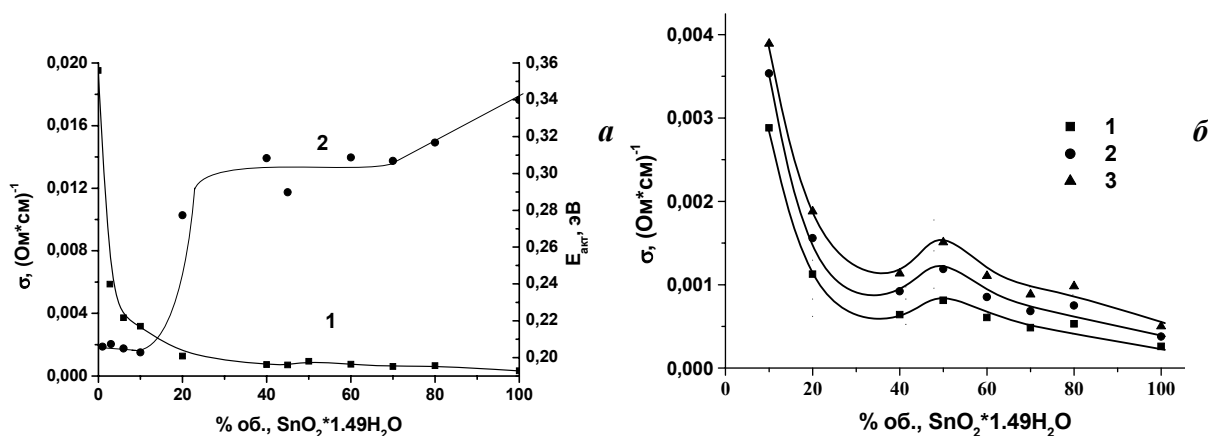


Рис. 310. Зависимость проводимости (1) и энергии активации проводимости (2) композитных материалов $\text{SnO}_2 \cdot 1.49\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ от состава при температуре 22 °С и относительной влажности воздуха 32% (а). Зависимость проводимости от состава, полученная при температурах 17 (1), 28.5 (2), 37 (3) °С (б).

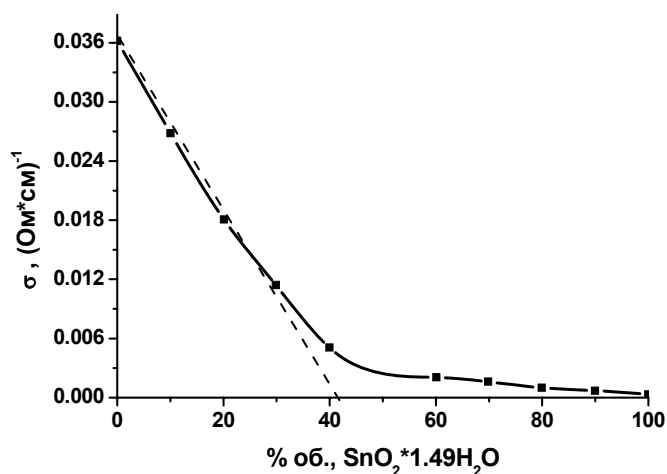


Рис. 311. Зависимость проводимости композитных материалов $\text{SnO}_2 \cdot 1.49\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ от состава при температуре 22 °С и относительной влажности воздуха 32%.

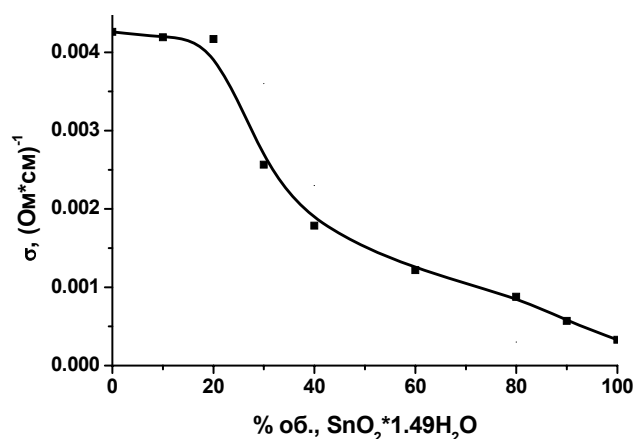


Рис. 312. Зависимость проводимости композитных материалов $\text{SnO}_2 \cdot 1.49\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ от состава при температуре 22°C и относительной влажности воздуха 32%.

Наблюдаемые тенденции можно связать с различным количеством носителей заряда (протонов) в гетерополисоединениях с различной степенью замещения. Для средней соли $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, проводимость обеспечивается в основном примесными протонами, и она не велика (гипотеза о частичной диссоциации гидратной воды была опровергнута ИК-спектроскопическими исследованиями [880, 881]). При снижении степени замещения концентрация подвижных протонов растет, однако, в гетерополиокислоте $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в протонном транспорте участвуют не все кислотные протоны, и может начать проявляться эффект снижения их подвижности (связанные протоны тормозят диффузию подвижных [882]). Гидратированный диоксид олова является амфотерным соединением, способным как генерировать, так и связывать протоны. Добавление небольших количеств диоксида к средней соли приводит к практически полному связыванию примесных протонов, что сопровождается резким снижением проводимости композита. В случае гетерополиокислоты, наоборот, связывание некоторого количества протонов диоксидом компенсируется вовлечением в транспорт заряда ранее неподвижных протонов.

Изучавшиеся композиционные материалы, также как и индивидуальные гетерополиокислоты и их соли, представляют значительный интерес с точки зрения разработки низкотемпературных водородных сенсоров. Одним из вариантов такого сенсора является электрохимическая ячейка $\text{PbO}_2 | \text{протонпроводящий твердый электролит (H}^+ \text{-SE)} | \text{Pt}$ (рис. 313). В этой цепи PbO_2 выступает в качестве электрода сравнения ($\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$). Потенциал этого электрода не зависит от присутствия газообразных водорода и кислорода, однако он зависит от природы используемого протонпроводящего материала, так как при этом изменяется активность H^+ . В отсутствие кислорода ЭДС такого сенсора (рис. 313) демонстрирует нернстовское поведение (для фосфорвольфрамовой кислоты $E = (1.545 \pm 0.002) - (0.028 \pm 0.002) \log [\text{H}_2]$). Нелинейная зависимость ЭДС

от концентрации водорода в присутствии кислорода указывает на существование нескольких потенциал-определяющих реакций (помимо ионизации водорода может протекать реакции восстановления кислорода) и на компромиссную природу устанавливающегося стационарного потенциала.

Релаксационные измерения продемонстрировали достаточно высокое быстродействие сенсора, особенно при использовании фосфорвольфрамовой кислоты (рис. 314). Присутствие кислорода в газовой фазе приводит к существенному снижению скорости релаксации потенциала (рис. 315), однако даже в этом случае в широком диапазоне концентраций 90% отклика достигается за времена менее 90 сек.

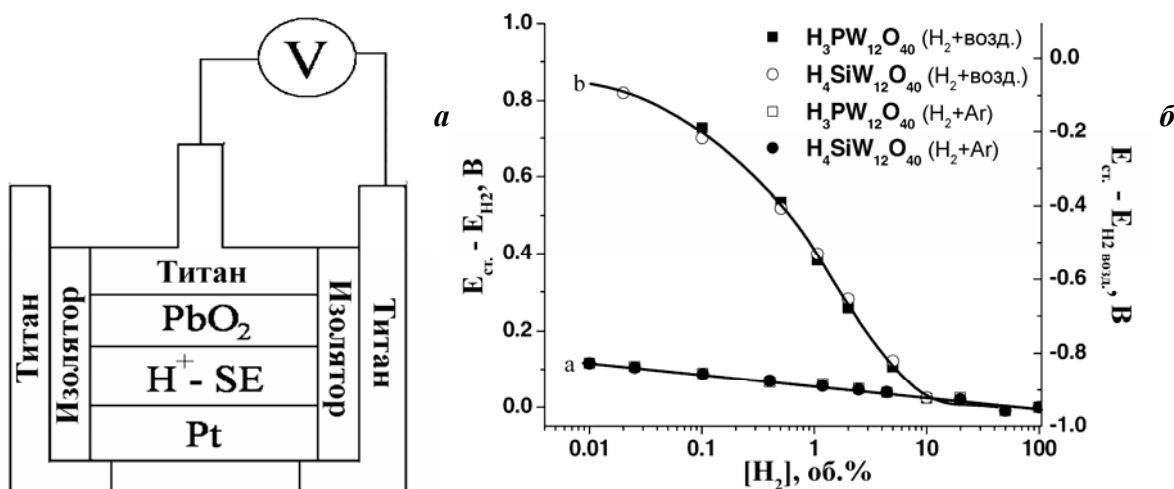


Рис. 313. Дизайн электрохимической ячейки, испытывавшейся в качестве сенсора (а), и зависимость ЭДС сенсора от концентрации водорода в инертной и кислород-содержащей атмосфере, полученная при относительной влажности 52% и температуре 25°C (б).

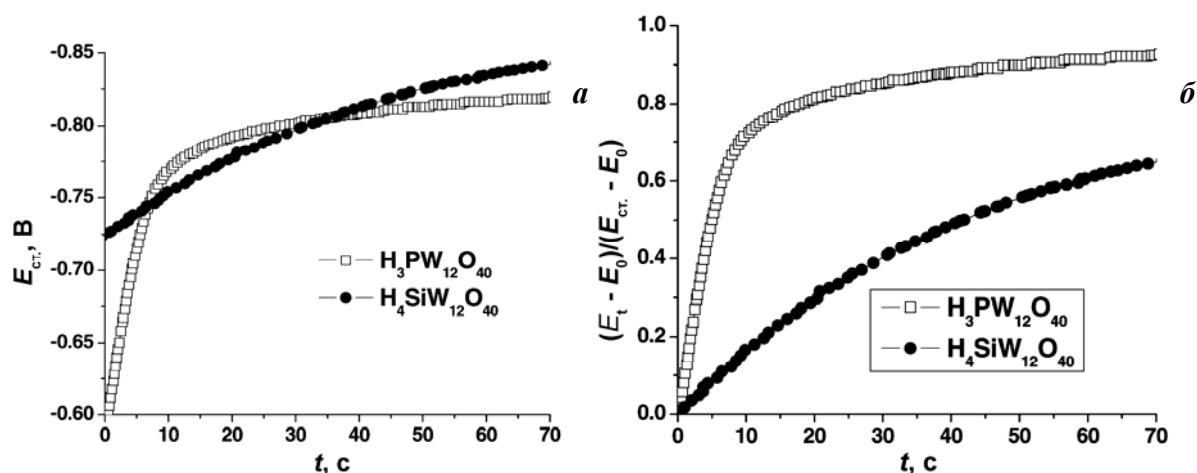


Рис. 314. Релаксация потенциала при импульсном изменении концентрации водорода от 0 до 0.1 об.% в стандартных (а) и относительных (б) координатах (25°C, относительная влажность воздуха 52%).

Транспортные свойства солей гетерополикислот значительно слабее зависят от влажности воздуха, чем аналогичные свойства кислот, что делает их перспективным материалом для использования в подобных сенсорах. Все испытывавшиеся соли (рис.

316) демонстрируют близкую зависимость ЭДС ячейки от содержания водорода, однако скорость релаксации потенциала сенсора существенно зависит от природы катиона (снижаясь при переходе от лития к цезию). Сравнительные исследования показали, что оптимальным компонентом сенсора является аммониевая соль фосфорвольфрамовой кислоты, так как, несмотря на не очень высокую скорость релаксации, она демонстрирует наилучшую стабильность при колебании температуры и влажности окружающей среды. Частичное восстановление фосфорвольфрамата, возможное при длительной экспозиции в атмосфере с высоким содержанием водорода, неизбежно приводит к появлению электронной проводимости материала, что сопровождается выходом сенсора из строя из-за закорачивания электродов. Чтобы этого избежать, оптимальным является использование двух слоев протонного проводника — слоя $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, контактирующего с платиновым электродом и обеспечивающего аналитические показатели сенсора, и слоя кремневольфрамовой кислоты (или ее соли), не восстанавливаемой водородом и тем самым препятствующей короткому замыканию между электродами.

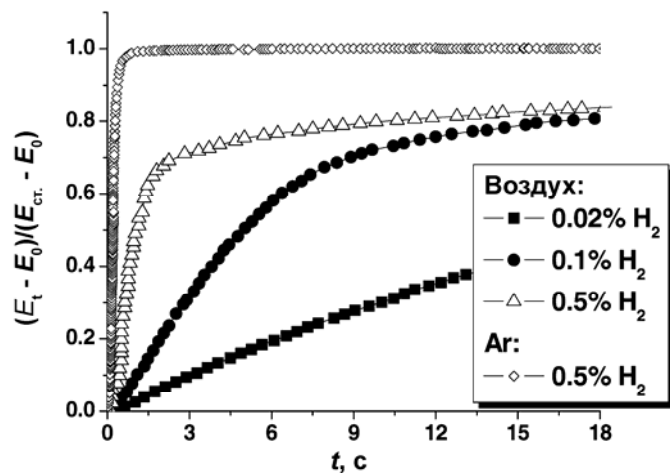


Рис. 315. Релаксация потенциала при импульсном изменении концентрации водорода для сенсора на основе $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в различной атмосфере (25°C , относительная влажность воздуха 52%).

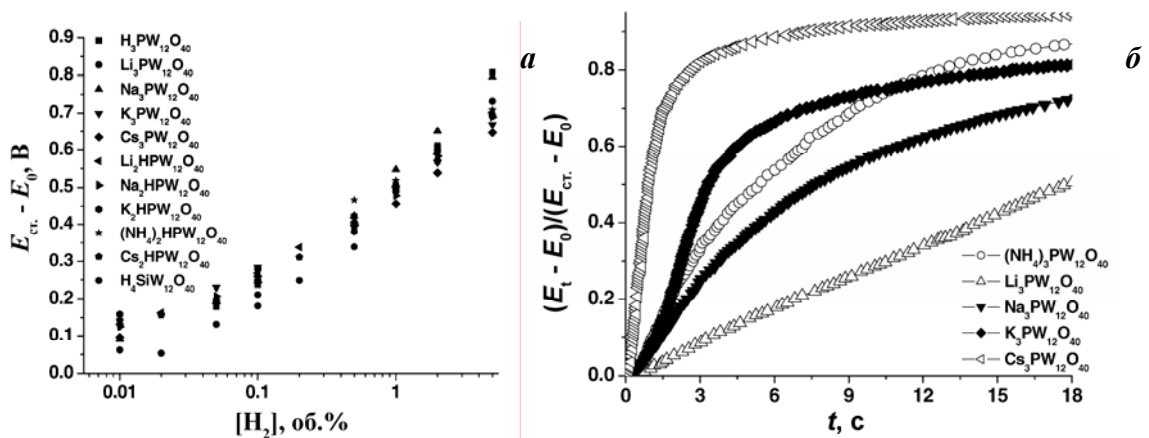


Рис. 316. Зависимость ЭДС от концентрации водорода (а) и релаксация потенциала при импульсном изменении концентрации водорода (скачок 0 – 1%) (б) для сенсоров, построенных на основе солей гетерополикислот (25°C , относительная влажность воздуха 52%).

5.4. Метод СТМ в исследовании гетерогенных материалов

В настоящей главе представлены результаты исследования материалов, кардинально отличающихся по своей природе и характеру электрохимического поведения. Их объединяет то, что все они являются гетерогенными и их свойства во многом определяются именно взаимным расположением фрагментов разной природы, то есть существенно зависят от характерных размеров и локализации тех или иных фаз в составе материала. Метод туннельной микроскопии не только позволяет визуализировать поверхность таких электродов, но и с привлечением разнообразных туннельно-спектроскопических методик идентифицировать различные фазы в составе материалы. Это позволяет во многом лучше понять и объяснить особенности электрохимического поведения материалов. В целом это подтверждает универсальность подхода, основанного на применении широкого спектра методов исследования. Сочетание электрохимических, туннельно-микроскопических и туннельно-спектроскопических методов позволяет получить самосогласованные результаты при исследовании даже сложных электродных материалов.

Заключение

Разнообразие объектов, охарактеризованных в настоящей работе, позволяет в достаточно общем виде провести анализ применимости туннельно-микроскопических и спектроскопических методик в конфигурации *ex situ* СТМ к исследованию различных электродных материалов. Керамические оксидные материалы являются примером систем с существенно неоднородной проводимостью, в которых наряду с размерами характеристических областей удастся оценить их локальную проводимость. Дисперсные материалы для электрокатализа ярко выявляют проблему искажения на СТМ-изображениях малых частиц. Перезаряжаемые полимерные пленки позволяют проиллюстрировать проблему использования СТМ для мягких и вязких материалов, в том числе неоднородных материалов с жидкими включениями. Неорганические пленки представляют пример неоднородных нанокристаллических материалов, для которых невозможно применение традиционного локального микроанализа. Наконец, материалы с протонной проводимостью, которые в общем случае не позволяют проводить СТМ исследования, удастся охарактеризовать благодаря специфике *ex situ* СТМ с влажным зазором. Значительная часть работы посвящена развитию методических аспектов спектроскопических измерений во влажном зазоре в *ex situ* конфигурации СТМ для анализа локальных свойств материала. При проведении измерений в *ex situ* конфигурации закономерности переноса электрона в зазоре значительно отличаются от зависимостей, отвечающих туннельному переносу в вакууме, из-за присутствия на поверхности тонкой пленки конденсата. Поэтому в большинстве случаев в *ex situ* условиях возможно только качественное сопоставление локальных свойств поверхности в различных точках. Но даже такой ограниченный анализ локальной неоднородности позволяет лучше понять строение гетерогенных материалов и особенности их электрохимического поведения. В работе продемонстрированы возможности комбинирования электрохимических методов и метода СТМ с рентгеновской дифракцией, спектроскопией комбинационного рассеяния, резистометрией, а также методами электронной микроскопии для детальной интерпретации электрохимических откликов как при электроосаждении, так и при функционировании различных материалов.

Широкий спектр объектов, рассматриваемый в настоящей работе, возможно, привел к избыточной краткости и некоторой отрывочности изложения, связанной в первую очередь с ограниченным объемом диссертации. Многие материалы и их классы, рассмотренные выше, конечно, требуют более подробного рассмотрения. Однако разно-сторонний анализ различных аспектов туннельно-микроскопических исследований

электродных материалов ранее не проводился, а он имеет принципиальное значение для развития дальнейших исследований в области электрохимического материаловедения. Это и определило расстановку акцентов в диссертации.

Новые подходы, развитые в настоящей работе, определили принципы разработки ключевой оригинальной методики: измерения полного комплексного импеданса воздушного зазора СТМ и реализацию на этой основе квазитопографического картирования локальных свойств поверхности (например, локальной проводимости) в *ex situ* конфигурации (глава 2). Это оказалось возможным без существенной модификации аппаратной базы туннельного микроскопа. Результативность новых методик в исследовании процессов коррозии при анодной поляризации керамических материалов в расплавах проиллюстрирована в главе 3. Благодаря спектроскопическим исследованиям в конфигурации СТМ для данного типа объектов не только удалось прояснить природу деградационных процессов (в частности, межзеренной коррозии), но и предложить новый подход к принципиальному улучшению коррозионной стойкости керамики — спрогнозировать способы направленного изменения ее полупроводниковых свойств путем изменения природы допанта. Реализованные методики измерения локальных спектров, в частности, вольтвысотных зависимостей, не нашедших до настоящего времени широкого применения в конфигурации *ex situ* СТМ, также продемонстрировали высокую информативность при изучении самых различных гетерогенных электродных материалов. Во многих случаях информация, получаемая с помощью этих методик, являлась уникальной и определяющей для корректной интерпретации особенностей строения и электрохимического поведения изучаемых объектов. Новым является также подробное рассмотрение искажений топографических данных, в условиях нелокального переноса электрона в *ex situ* конфигурации (в присутствии на поверхности образца тонкой пленки конденсированной влаги) при сравнимых радиусах кривизны фрагментов исследуемого электродного материала и острия зонда. Корректность разработанных подходов к количественному анализу топографических изображений наноразмерных материалов была подтверждена в ходе исследования электролитических осадков платины и палладия, формируемых в различных условиях (глава 4).

Все представленные методические подходы могут найти широкое **применение** при оптимизации и научном исследовании материалов электрохимических систем, имеющих разнообразное практическое значение. Спектроскопические исследования в конфигурации *ex situ* СТМ, особенно информативны в случае полупроводниковых материалов и композиций, включающих наноразмерные фрагменты с существенно различными электрофизическими свойствами. Корректность количественного анализа

туннельно-микроскопической топографической информации имеет принципиальное значение для материалов многих электрохимических систем, а также для любых наногетерогенных материалов, поскольку на воздухе и в жидкой фазе альтернативных неразрушающих методов, как правило, использовать не удастся. Практическая ценность полученных результатов подтверждается заявкой на патент Российской Федерации на разработанный керамический анодный материал для получения алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов (заявка №2009144327 от 30.11.2009).

Частные результаты, полученные при исследовании различных групп электродных материалов, также являются **новыми**.

Так, в работе впервые подробно и систематически изучена природа деградационных процессов, протекающих при анодной поляризации малорасходуемых анодов для получения алюминия на основе керамики SnO_2 , в том числе электрохимических процессов с участием Sn(II) и Sn(IV) в криолит-глиноземных расплавах. Определены величины формальных потенциалов редокс-превращений растворенных соединений олова в расплавах различного состава. В результате удалось осуществить направленное модифицирование анодного материала и существенно снизить скорость коррозии и уровень загрязнения получаемого алюминия, используя не применявшиеся ранее в коррозионных исследованиях для таких анодов принципы прогнозирования.

Для электроосажденных платины и палладия впервые экспериментально обосновано определяющее влияние срастания кристаллитов на функциональные свойства дисперсных материалов. Срастание происходит вследствие вторичной нуклеации при осаждении, поэтому соотношение скоростей вторичной нуклеации и роста кристаллитов в условиях локального обеднения раствора по реагенту непосредственно определяет микро- и наноструктуру металлов и, косвенным образом, кинетику электрокаталитических процессов на них. Разработаны новые подходы к управлению наноструктурой таких осадков, основанные на варьировании режимов осаждения, а также на использовании твердых и самоформирующихся в растворе матриц.

На примере производных анилина и пиррола в работе выявлено существенное влияние, как стерического фактора, так и электронного строения мономера на кинетику электрополимеризации, количество параллельно формирующихся низкомолекулярных продуктов, микроструктуру полимера. Впервые систематическим образом проанализированы закономерности нуклеации и роста титаноцен-замещенного полипиррола.

При исследовании перезарядки электроосажденных оксвольфраматных пленок обнаружено существенное увеличение их электрохромной эффективности при допировании ванадием и молибденом, а также установлена природа смешанных изополи-

анионов, присутствующих в растворах осаждения и равновесий с их участием. Таким образом, реализован имеющий универсальное значение подход к дизайну электроосажденных материалов сложного состава, основанный на использовании молекулярных прекурсоров.

Представленные ниже **выводы** являются одновременно **положениями, выносимыми на защиту**.

Выводы

- 1) Реализованы в *ex situ* конфигурации методики измерения локальных спектров и дифференциального картирования свойств поверхности, не требующие аппаратной модификации серийно выпускаемых СТМ-устройств, с соответствующим программным обеспечением.
- 2) На примере различных типов электродных материалов продемонстрирована высокая информативность вольтвысотных спектров и дифференциального картирования локальной проводимости в *ex situ* конфигурации СТМ для характеристики гетерогенных материалов.
- 3) Проанализированы искажения, связанные с нелокальностью переноса электрона в *ex situ* конфигурации СТМ, и сформулированы требования к проведению корректного количественного анализа размерных распределений высокодисперсных материалов.
- 4) Разработаны оригинальные подходы к электрохимическому получению на поверхности острия зонда гетероструктур, демонстрирующих спектроскопические отклики с отрицательным дифференциальным сопротивлением.
- 5) Показана возможность визуализации протонпроводящих материалов, не обладающих электронной проводимостью, в конфигурации *ex situ* СТМ при целенаправленном подборе параметров зазора с использованием спектроскопических подходов. Стабилизация петли обратной связи микроскопа достигается благодаря протеканию электрохимических процессов в тонкой пленке конденсата, формирующейся на воздухе.
- 6) Выявлена существенная неоднородность локальных электрофизических свойств керамических материалов на основе SnO_2 , получаемых методом твердофазного спекания. Установлена связь между неоднородностью локальной проводимости и деградационными процессами, протекающими при анодной поляризации материала в криолит-глиноземном расплаве. Предложены принципы оптимизации электрофизических свойств и деградационного поведения керамики на основе SnO_2 в расплаве

- на основе локальных спектроскопических данных. Благодаря применению предложенных подходов на основании сравнительного анализа эффективности большого числа спекающих и легирующих добавок разработан материал, демонстрирующий рекордную стабильность в ходе долговременных ресурсных испытаний в расплавах.
- 7) Установлена природа электрохимических процессов, протекающих в криолит-глиноземном расплаве с участием растворенных оловосодержащих частиц, а также формальные потенциалы различных редокс-систем в этой среде. Выявлена существенная замедленность процесса восстановления олова до металла, которая создает предпосылки для контроля уровня загрязнения алюминия, получаемого в ходе электролиза с использованием инертных анодов на основе SnO_2 .
 - 8) На основании данных измерений в конфигурации СТМ предложено модельное описание строения тонких пленок допированного SnO_2 , являющихся потенциальными заряд-аккумулирующими материалами.
 - 9) Показана значимая роль эффектов срастания в ходе электроосаждения частиц платиновых металлов для их электрокаталитических и сорбционных свойств. Продемонстрирован определяющий вклад процессов вторичной нуклеации и срастания в ходе электросинтеза в формировании катализаторов с определенными свойствами.
 - 10) Предложены подходы к управлению структурой осадков путем варьирования условий осаждения, использования внешних и самоформирующихся матриц. Выявлено существенное различие в кинетике нуклеации и роста индивидуальных кластеров металлов для платины, демонстрирующей высокую склонность к вторичной нуклеации, и серебра.
 - 11) Проанализированы закономерности нуклеации и роста проводящих полимеров различной природы, в том числе их зависимость от природы заместителей в молекуле мономера. Показано, что этот фактор может оказывать влияние на микроструктуру материала, кинетику электроосаждения, количество образующихся побочных продуктов, как вследствие стерических затруднений, так и вследствие изменения распределения электронной плотности в мономере при введении в него тех или иных заместителей.
 - 12) Достигнуто значительное повышение электрохромной эффективности электроосажденных оксвольфраматных пленок при допировании их ванадием и молибденом. Установлена природа смешанных изополикомплексов, образующихся в растворах осаждения и выступающих в качестве молекулярных прекурсоров электроосажденного электрохромного покрытия. Показано, что выраженная неоднородность оксвольфраматных пленок может приводить к их быстрой деградации.

Литература

1. G.Binnig, H.Rohrer, Scanning Tunneling Microscopy, *Helv.Phys.Acta* 55(1982) 726-735
2. G.Binnig, H.Rohrer, Scanning tunneling microscopy, *Surface Science* 126 (1983) 236-244
3. G.Binnig, H.Rohrer, Scanning tunneling microscopy, *IBM J. Res. Develop.* 44 (2000) 279-293, reprinted from *IBM J. Res. Develop.* 30 (1986) No 4
4. G.Binnig, H.Rohrer, Scanning tunneling microscopy - from birth to adolescence (Nobel Prize lecture), *Reviews of Modern Physics*, 59 (1987) 615-625
5. J.G.Simmons, Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film, *J.Appl.Phys.* 34(1963) 1793-1803
6. P.K.Hansma, J.Tersoff, Scanning Tunneling Microscopy, *J.Appl.Phys.* 61(1987)R1-R23
7. D.Drakova, Theoretical modelling of scanning tunneling microscopy, scanning tunneling spectroscopy and atomic force microscopy, *Reports on Progress in Physics* 64(2001)205-290
8. W.A.Hofer, A.S.Foster, A.L.Shluger, Theory of scanning probe microscopes at the atomic scale, *Reviews of Modern Physics*, 75 (2003) 1287-1331
9. J.Tersoff, D.R.Hamann, Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope, *Phys.Rev.Lett.* 50 (1983) 1998-2001
10. R.R.Nazmutdinov, J.Zhang, T.T.Zinkicheva, I.R.Manyurov, J.Ulstrup, Adsorbtion and In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Cysteine on Au(111): Structure, Energy, and Tunneling Contrasts, *Langmuir* 22(2006)7556-7567
11. J.Tersoff, D.R.Hamann, Theory of the scanning tunneling microscope, *Phys.Rev.B* 31 (1985) 805-813
12. N.D.Lang, Vacuum Tunneling Current from an Adsorbed Atom, *Phys.Rev.Lett.* 55 (1985)230-233
13. N.D.Lang, Theory of Single-Atom Imaging in the Scanning Tunneling Microscope, *Phys.Rev.Lett.* 56(1986)1164-1167
14. P.Sautet, Atomic adsorbate identification with the STM: a theoretical approach, *Surf.Sci.* 374(1997)406-417
15. J.A.Stroschio, R.M.Feenstra, Scanning tunneling spectroscopy of oxygen adsorbates on the GaAs(110) surface, *J.Vac.Sci.Technol.B* 6(1988)1472-1478

16. P.Sautet, Images of Adsorbates with the Scanning Tunneling Microscope: Theoretical Approaches to the Contrast Mechanism, *Chem.Rev.* 97(1997)1097-1116
17. R.M.Tromp, R.J.Hamers, J.E.Demuth, Atomic and electronic contributions to Si(111)-(7x7) scanning-tunneling-microscopy images, *Phys.Rev.B* 34(1986)1388-1391
18. J.Tersoff, Anomalous Corrugation in Scanning Tunneling Microscopy: Imaging of Individual States, *Phys.Rev.Lett.* 57(1986)440-443
19. J.A.Stroschio, R.M.Feenstra, A.P.Fein, Electronic Structure of the Si(111)2x1 Surface by Scanning-Tunneling Microscopy, *Phys.Rev.Lett.* 57(1986)2579-2582
20. R.M.Feenstra, J.A.Stroschio, J.Tersoff, A.P.Fein, Atom-Selective Imaging of the GaAs(110) Surface, *Phys.Rev.Lett.* 58(1987)1192-1195
21. R.J.Hamers, Atomic-resolution surface spectroscopy with the scanning tunneling microscope, *Annu.Rev.Phys.Chem.* 40(1989)531-559
22. A.V.Zotov, D.V.Gruznev, O.A.Utas, V.G.Kotlyar, A.A.Saranin, Multi-mode growth in Cu/Si(111) system: Magic nanoclustering, layer-by-layer epitaxy and nanowire formation, *Surf.Sci.* 602(2008)391-398
23. A.V.Zotov, O.A.Utas, V.G.Kotlyar, I.A.Kuyanov, A.A.Saranin, Pb-modified In/Si(100)4x3 magic clusters: Scanning tunneling microscopy and first-principles total-energy calculations, *Phys. Rev.B.* 76(2007)115310-1-115310-5
24. A.V.Zotov, A.A.Saranin, V.G.Kotlyar, O.A.Utas, Y.L.Wang, Diverse magic nanoclustering in submonolayer Tl/Si(111) system, *Surf. Sci.* 600(2006)1936-1941.
25. P.I.Arseyev, N.S.Maslova, V.I.Panov, S.V.Savinov, C. Van Haesendonck, Bias voltage dependent shift of the atomic-scale structure of the Ge(111)-(2x1) reconstructed surface measured by low temperature scanning tunneling microscopy, *Письма в ЖЭТФ* 85(2007)334-339
26. N.Garcia, Theory of scanning tunneling microscopy and spectroscopy: Resolution, image and field states, and thin oxide layers, *IBM J.Res.Develop.* 30(1986)533-542
27. G.Binnig, N.Garcia, H.Rohrer, J.M.Soler, F.Flores, Electron-metal-surface interaction potential with vacuum tunneling: Observation of the image force, *Phys.Rev.B* 30(1984)4816-4818
28. E.Stoll, Resolution of the scanning tunnel microscope, *Surf.Sci.* 143(1984)L411-L416
29. B.C.Stipe, M.A.Rezaei, W.Ho, Localization of Inelastic Tunneling and the Determination of Atomic-Scale Structure with Chemical Specificity, *Phys.Rev.Lett.* 82(1999)1724-1727
30. M.Herz, F.J.Giessibl, J.Mannhart, Probing the shape of atoms in real space, *Phys.Rev.B* 68(2003)045301-1-045301-7

31. R.H.Fowler, L.Nordheim, Electron Emission in Intense Electric Fields, Proc.R.Soc.Lond.A 119(1928)173-181
32. K.Kitagawa, T.Morita, S.Kimura, Molecular Rectification of a Helical Peptide with a Redox Group in the Metal-Molecule-Metal Junction, J.Phys.Chem.B 109(2005)13906-13911
33. J.Bardeen, Tunnelling from a many-particle point of view, Phys.Rev.Lett. 6(1961)57-59
34. A.Selloni, P.Carnevali, E.Tosatti, C.D.Chen, Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface: Graphite, Phys.Rev.B. 31(1985)2602-2605
35. N.D.Lang, Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope, Phys.Rev.B 34(1986)5947-5950
36. R.M.Feenstra, J.A.Stroscio, A.P.Fein, Tunneling spectroscopy of the Si(111)2x1 surface, Surf.Sci. 181(1987)295-306
37. W.J.Kaiser, R.C.Jaklevic, Spectroscopy of electronic states of metals with a scanning tunneling microscope, IBM J.Res.Develop. 30 (1986)411-416
38. J.Bono, R.H.Good Jr., Theoretical discussion of the scanning tunneling microscope, Surf.Sci. 151(1985)543-552
39. J.Bono, R.H.Good Jr., Theoretical discussion of the scanning tunneling microscope applied to a semiconductor surface, Surf.Sci. 175(1986)415-420
40. M.Prietsch, A.Samsavar, R.Ludeke, Structural and electronic properties of the Bi/GaP(110) interface, Phys.Rev.B 43(1991)11850-11856
41. W.J.Kaiser, L.D.Bell, M.H.Hecht, F.J.Grunthaner, Scanning tunneling microscopy characterization of the geometric and electronic structure of hydrogen-terminated silicon surfaces, J.Vac.Sci.Technol.A 6(1988)519-523
42. L.D.Bell, W.J.Kaiser, M.H.Hecht, F.J.Grunthaner, Direct control and characterization of a Schottky barrier by scanning tunneling microscopy, Appl.Phys.Lett. 52(1988)278-280
43. K.M.Rosso, M.F.Hochella Jr., A UHV STM/STS and ab initio investigation of covellite {001} surfaces, Surf.Sci. 423(1999) 364-374
44. Ch.Sommerhalter, Th.W.Matthes, J.Boneberg, P.Leiderer, M.Ch.Lux-Steiner, Tunneling spectroscopy on semiconductors with a low surface state density, J.Vac.Sci.Technol.B 15(1997)1876-1883
45. M.L.Hildner, R.J.Phaneuf, E.D.Williams, Imaging the depletion zone in a Si lateral *pn* junction with scanning tunneling microscopy, Appl.Phys.Lett. 72(1998)3314-3316
46. J.Y.Park, E.D.Williams, R.J.Phaneuf, Direct Imaging on a biased *p-n* junction with conductance mapping, J.Appl.Phys. 91(2002)3745-3749

47. J.Y.Park, R.J.Phaneuf, Time response in tunneling to a *pn* junction, Appl.Phys.Lett. 82(2003)64-66
48. H.C.Card, E.H.Rhoderick, Studies of tunnel MOS diodes. I. Interface effects in silicon Schottky diodes, J.Phys.D:Appl.Phys. 4(1971)1589-1601
49. D.A.Bonnell, I.Solomon, G.S.Rohrer, C.Warner, Direct measurements of local properties of interfaces with scanning tunneling microscopy, Acta metall. mater. 40(1992)S161-S171
50. R.S.Becker, J.A.Golovchenko, B.S.Swartzentruber, Electron Interferometry at Crystal Surfaces, Phys.Rev.Lett. 55(1985)987-990
51. H.C.Card, E.H.Rhoderic, Studies of tunnel MOS diodes. II. Thermal equilibrium consideration, J.Phys.D: Appl.Phys. 4(1971)1602-1611
52. F.Flores, N.Garcia, Voltage drop in the experiments of scanning tunneling microscopy for Si, Phys.Rev.B 30(1984)2289-2291
53. K.H.Gundlach, Zur berechnung des tunnelstroms durch eine trapezformige potentialstufe, Solid-State Electronics 9(1966)949-957
54. A.J.Jason, Field-Induced Resonance States at a Surface, Phys.Rev. 156(1967)266-285
55. M.E.Alferieff, C.B.Duke, Field Ionization near Nonuniform Metal Surfaces, J.Chem.Phys. 46(1967)938-943
56. G.Binnig, K.H.Frank, H.Fuchs, N.Garcia, B.Reihl, H.Rohrer, F.Salvan, A.R.Williams, Tunneling Spectroscopy and Inverse Photoemission: Image and Field States, Phys.Rev.Lett. 55(1985)991-994
57. М.В.Гришин, Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко, Б.Р.Шуб, Изотопический эффект в колебательных спектрах воды, измеренных в экспериментах со сканирующим туннельным микроскопом, Письма в ЖЭТФ 66(1997)37-39
58. F.I.Dalidchik, M.V.Grishin, S.A.Kovalevskii, N.N.Kolchenko, B.R.Shub, Scanning tunneling vibrational spectroscopy, Spectroscopy letters 30(1997)1429-1440
59. M.Grishin, F.Dalidchik, S.Kovalevckii, N.Kolchenko, Adsorbate-determined field emission resonances in STM current/voltage characteristics, Ultramicroscopy 79(1999)203-207
60. E.M.Balashov, S.O.Gladkov, F.I.Dalidchik, M.A.Kozhushner, B.R.Shub, Singlet-triplet transitions of physisorbed molecule O₂ in scanning tunneling microscope, Phys.Lett.A 282(2001)47-52
61. P.Kowalczyk, High temperature STM/STS investigations of resonant image states on Au(111), Appl.Surf.Sci. 253(2007)4036-4040

62. P.Kowalczyk, W.Kozlowski, W.Olejniczak, P.K.Datta, STS investigations of temperature dependence of Au(111) surface state energy position, *Surf.Sci.* 600(2006)1604-1607
63. B.Koslowski, C.Dietrich, P.Ziemann, Studying the bulk band structure of niobium by scanning tunneling spectroscopy, *Surf.Sci.* 557 (2004)255-262
64. H.Watanabe, K.Fujita, M.Ichikawa, Observation and creation of current leakage sites in ultrathin silicon dioxide films using scanning tunneling microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 72(1998)1987-1989
65. H.Watanabe, T.Baba, M.Ichikawa, Characterization of local dielectric breakdown in ultrathin SiO₂ films using scanning tunneling microscopy and spectroscopy, *J.Appl.Phys.* 85(1999)6704-6710
66. K.Jordan, A.Cazacu, G.Manai, S.F.Ceballos, S.Murphy, I.V.Shvets, Scanning tunneling spectroscopy study of the electronic structure of Fe₃O₄ surfaces, *Phys.Rev.B* 74(2006)085416-1-085416-6
67. C.Corriol, J.Hager, R.Matzdorf, A.Arnau, Surface electronic structure of O(2x1)/Cu(110): Role of the surface state at the zone boundary Y-point in STS, *Surf.Sci.* 600(2006)4310-4314
68. Ch.Dietrich, B.Koslowski, P.Ziemann, Ultrathin epitaxial Al₂O₃ films grown on Nb(110)/sapphire(0001) investigated by tunneling spectroscopy and microscopy, *J.Appl.Phys.* 97(2005)083515-1-083515-6
69. S.A.Elrod, A.L.de Lozanne, C.F.Quate, Low-temperature vacuum tunneling microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 45(1984)1240-1242
70. A.Troyanovskiy, T.Nishizaki, E.Ekimov, STM/STS study of superconducting diamond, *Science and Technol. of Adv.Mater.* 7(2006)S27-S30
71. A.Hashimoto, N.Momono, M.Oda, M.Ido, Scanning tunneling microscopy and spectroscopy study of 4x4a electronic charge order and the inhomogeneous pairing gap in superconducting Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}, *Phys.Rev.B* 74(2006)064508-1-064508-11
72. A.Kohen, T.Cren, Y.Noat, T.Proslier, F.Giubileo, F.Bobba, A.M.Cucolo, N.Zhigadlo, S.M.Kazakov, J.Karpinski, W.Sacks, D.Roditchev, Recent progress in vortex studies by tunneling spectroscopy, *Physica C* 437-438(2006)145-148
73. A.Kohen, Th.Proslier, T.Chen, Y.Noat, W.Sacks, H.Berger, D.Roditchev, Probing the Superfluid Velocity with a Superconducting Tip: The Doppler Shift Effect, *Phys.Rev.Lett.* 97(2006)027001-1-027001-4
74. J.A.Kubby, J.J.Bolland, Scanning tunneling microscopy of semiconductor surfaces, *Surf.Sci.Rep.* 26(1996)61-204

75. E.T.Yu, Cross-Sectional Scanning Tunneling Microscopy, *Chem.Rev.* 97(1997)1017-1044
76. P.Bedrossian, D.M.Chen, K.Mortensen, J.A.Golovchenko, Demonstration of the tunnel-diode effect on an atomic scale, *Nature* 342(1989)258-260
77. In-Whan Lyo, Ph.Avouris, Negative Differential Resistance on the Atomic Scale: Implication for Atomic Scale Devices, *Science* 245(1989)1369-1371
78. Ph.Avouris, In-Whan Lyo, F.Bozso, E. Kaxiras, Adsorption of boron on Si(111): Physics, chemistry, and atomic-scale electronic devices, *J.Vac.Sci.Technol.A* 8(1990)3405-3411
79. J.Kraft, M.G.Ramsey, F.P.Netzer, Surface reconstruction of In on Si(111), *Phys.Rev.B* 55(1997)5384-5393
80. H.Hasegawa, N.Negoro, S.Kasai, Y.Ishikawa, H.Fujikuwa, Effects of gap states on scanning tunneling spectra observed on (110)- And (001)-oriented clean surfaces and ultrathin Si layer covered surfaces of GaAs prepared by molecular beam epitaxy, *J.Vac.Sci.Technol.B* 18(2000)2100-2108
81. V.A.Gasparov, M.Riehl-Chudoba, B.Schroter, W.Richter, Scanning tunneling spectroscopy on the 6H-SiC(0001)(3x3) surface, *Europhys.Lett.* 51(2000)527-533
82. M.Cannaerts, M.Nesladek, K.Haenen, L.De Schepper, L.M.Stals, C. Van Haesendonck, Influence of annealing on the electronic properties of chemical vapor deposited diamond films studied by high vacuum scanning tunneling microscopy and spectroscopy, *Diamond and Related Materials* 11(2002)212-217
83. M.Kuzmin, P.Laukkanen, R.E.Perala, M.Ahola-Tuomi, I.J.Vayrynen, Atomic geometry and electronic properties of the Ge(111)2x1-Sb surface studied by scanning tunneling microscopy/spectroscopy and core-level photoemission, *Surf.Sci.* 601(2007)837-843
84. Y.Niimi, K.Kanisawa, H.Kojima, H.Kambara, Y.Hirayama, S.Tarucha, H.Fukuyama, STM/STS Measurements of Two-Dimensional Electronic States in Magnetic Fields at Epitaxially Grown InAs(111)A Surfaces, *Journal of Physics: Conference Series* 61(2007)874-878
85. Z.Klusek, Z.Waqar, W.Kozlowski, P.Kowalczyk, E.Denisov, I.Makarenko, T.Kompaniets, A.N.Titkov, P.K.Datta, Identification of tetrahedral amorphous carbon clusters on atomic hydrogen-etched graphite surface by scanning tunneling microscopy/spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 187(2002)28-36
86. Z.Klusek, Z.Waqar, E.A.Denisov, T.N.Kompaniets, I.V.Makarenko, A.N.Titkov, A.S.Bhatti, Observations of local electron states on the edges of the circular pits on hy-

- drogen-etched graphite surface by scanning tunneling spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 161(2000)508-514
87. N.S.Maslova, S.I.Oreshkin, V.I.Panov, S.V.Savinov, A.Depuydt, C. Van Haesendonck, Scanning tunneling spectroscopy of charge effects on semiconductor surfaces and atomic clusters, *Письма в ЖЭТФ*, 67(1998)130-135
88. A.Depuydt, C.Van Haesendonck, N.S.Maslova, V.I.Panov, S.V.Savinov, P.I.Arseev, Scanning tunneling microscopy and spectroscopy at low temperatures of the (110) surface of Te-doped GaAs single crystals, *Phys.Rev.B* 60(1999)2619-2626
89. А.В.Картавых, Н.С.Маслова, В.И.Панов, В.В.Раков, С.В.Савинов, Туннельная спектроскопия атомов примесей в монокристаллической полупроводниковой матрице, *Физика и техника полупроводников*, 34(2000)394-398
90. Н.С.Маслова, В.И.Панов, С.В.Савинов, Туннельная спектроскопия локализованных состояний единичных примесных атомов на поверхности полупроводников, *Успехи Физических Наук*, 170(2000)575-578
91. N.S.Maslova, A.I.Oreshkin, S.I.Oreshkin, V.I.Panov, S.V.Savinov, A.A.Kalachev, The influence of Coulomb interaction of localized charges on low-temperature scanning tunneling spectra of surface nanodefects, *J.Phys.:Condens. Matter* 13(2001)3941-3948
92. P.I.Arseev, N.S.Maslova, V.I.Panov, S.V.Savinov, Nonequilibrium tunneling effects of interacting Hubbard-Anderson impurities, *ЖЭТФ* 121(2002)225-234
93. N.S.Maslova, V.I.Panov, K.Wu, Q.Z.Xue, T.Nagao, A.I.Oreshkin, Tunneling conductivity features of the new reconstructed phases on the GaN(0001) surface, *Письма в ЖЭТФ* 78(2003)1068-1072
94. P.I.Arseev, N.S.Maslova, V.I.Panov, S.V.Savinov, C.Van Haesendonck, Many particle interaction in tunneling spectroscopy of impurity states on the InAs(110) surface, *Письма в ЖЭТФ* 77(2003)202-207
95. P.I.Arseev, N.S.Maslova, V.I.Panov, S.V.Savinov, Many-particle interaction in the tunneling nanostructures and STM/STS measurements, *Proc. of SPIE* 5023(2003)140-142
96. P.I.Arseev, N.S.Maslova, V.I.Panov, S.V.Savinov, C. Van Haesendonck, Identifying the electronic properties of the Ge(111)-(2x1) surface by low temperature scanning tunneling microscopy, *Письма в ЖЭТФ* 82(2005)312-316
97. N.S.Maslova, A.I.Oreshkin, S.I.Oreshkin, V.I.Panov, I.V.Radchenko, S.V.Savinov, Ag-induced atomic structures on the Si(110) surface, *Письма в ЖЭТФ* 84(2006)381-384
99. G.S.Rohrer, D.A. Bonnell, Electrical Properties of Individual Zinc Oxide Grain Boundaries Determined by Spatially Resolved Tunneling Spectroscopy, *J.Am.Ceram.Soc.* 73(1990) 3026-3032

100. U.Mazur, K.W.Hipps, Resonant Tunneling Bands and Electrochemical Reduction Potential, *J.Phys.Chem.* 99(1995)6684-6688
101. D.E.Barlow, K.W.Hipps, A Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy Study of Vanadyl Phthalocyanine on Au(111): the effect of Oxygen Binding and Orbital Mediated Tunneling on the Apparent Corrugation, *J.Phys.Chem.B*, 104(2000)5993-6000
102. K.W.Hipps, U.Mazur, Unoccupied Orbital Mediated Tunneling: Resonance-like Structures in the Tunneling Spectra of Polyacenes, *J.Phys.Chem.* 98(1994)5824-5829
103. U.Mazur, K.W.Hipps, Resonant Tunneling in Metal Phthalocyanines, *J.Phys.Chem.* 98(1994)8169-8172
104. K.W.Hipps, D.E.Barlow, U.Mazur, Orbital Mediated Tunneling in Vanadyl Phthalocyanine Observed in both Tunnel Diode and STM Environments, *J.Phys.Chem.B* 104(2000)2444-2447
105. L.Scudiero, D.E.Barlow, U.Mazur, K.W.Hipps, Scanning Tunneling Microscopy, Orbital-Mediated Tunneling Spectroscopy, and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Metal (II) Tetraphenylporphyrins Deposited from Vapor, *J.Am.Chem.Soc.* 123(2001)4073-4080
106. L.Scudiero, D.E.Barlow, K.W.Hipps, Scanning Tunneling Microscopy, Orbital-Mediated Tunneling Spectroscopy, and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Ni(II) Octaethylporphyrin Deposited from Vapor, *J.Phys.Chem.B* 106(2002)996-1003
107. W.Deng, K.W.Hipps, Tip-Sample Distance Dependence in the STM-Based Orbital-Mediated Tunneling Spectrum of Nickel(II) Tetraphenylporphyrin Deposited on Au(111), *J.Phys.Chem.B* 107(2003)10736-10740
108. T.G.Gopakumar, F.Muller, M.Hietschold, Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy Studies of Planar and Nonplanar Naphthalocyanine on Graphite(0001). Part 2: Tip-Sample Distance-Dependent I-V Spectroscopy, *J.Phys.Chem.B* 110(2006)6060-6065
109. Y.Xue, S.Datta, S.Hong, R.Reifenberger, J.I.Henderson, C.P.Kubiak, Negative differential resistance in the scanning-tunneling spectroscopy of organic molecules, *Phys.Rev.B* 59(1999)R7852-R7855
110. M.Manimaran, G.L.Snider, C.S.Lent, V.Sarveswaran, M.Lieberman, Z.Li, T.P.Fehlner, Scanning tunneling microscopy and spectroscopy investigation of QCA molecules, *Ultramicroscopy* 97 (2003) 55-63
111. N.P.Guisinger, M.E.Greene, R.Basu, A.S.Baluch, M.C.Hersam, Room Temperature Negative Differential Resistance through Individual Organic Molecules on Silicon Surfaces, *Nanoletters* 4(2004)55-59

112. A.S.Hallback, B.Poelsema, H.J.W.Zandvliet, Negative differential resistance of TEMPO molecules on Si(111), *Appl.Surf.Sci.* 253(2007)4066-4071
113. C.Zeng, H.Wang, B.Wang, J.Yang, J.G.Hou, Negative differential-resistance device involving two C₆₀ molecules, *Appl.Phys.Lett.* 77(2000)3595-3597
114. N.S.Lee, H.K.Shin, Y.S.Kwon, Investigation of negative differential resistance properties of self-assembled dipiridinium using STM, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.Aspects* 290(2006)77-81
115. N.S.Lee,H.K.Shin, Y.S.Kwon, Current-voltage properties of self-assembly monolayers on Au(111) substrate using scanning tunneling microscopy, *International Journal of Nanoscience* 5(2006)907-911
116. N.D.Lang, Negative differential resistance at atomic contacts, *Phys.Rev.B* 55(1997)9364-9366
117. C.Schonenberger, H.van Houten, H.C.Donkersloot, Single-Electron Tunnelling Observed at Room Temperature by Scanning-Tunneling Microscopy, *Europhys.Lett.* 20(1992)249-254
118. H.Graf, J.Vancea, H.Hoffmann, Single-electron tunneling at room temperature in cobalt nanoparticles, *Appl.Phys.Lett.* 80(2002)1264-1266
119. C.Dietrich, B.Koslowski, F.Weigl, P.Ziemann, Preparation of arrays of metallic nanoparticles exhibiting coulomb blockade at room temperature: an approach based on the self-organization of metal-loaded diblock-copolymers, *Surf. Interface Anal.* 38(2006)1034-1038
120. R.P.Andres, T.Bein, M.Dorogi, S.Feng, J.I.Henderson, C.P.Kubiak, W.Mahoney, R.G.Osifchin, R.Reifenberger, "Coulomb Staircase" at Room Temperature in a Self-Assembled Molecular Nanostructure, *Science* 272(1996)1323-1325
121. M.Dorogi, J.Gomez, R.Osifchin, R.P.Andres, R.Reifenberger, Room-temperature Coulomb blockade from a self-assembled molecular nanostructure, *Phys.Rev.B* 52(1995)9071-9077
122. U.Banin, Y.W.Cao, D.Katz, O.Millo, Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots, *Nature* 400(1999)542-544
123. E.P.A.M.Bakkers, Z.Hens, L.P.Kouwenhoven, L.Gurevich, D.Vanmaekelbergh, A tunneling spectroscopy study on the single-particle energy levels and electron-electron interactions in CdSe quantum dots, *Nanotechnology* 13(2002)258-262
124. H.Zhang, Y.Yasutake, Y.Shichibu, T.Teranishi, Y.Majima, Tunneling resistance of double-barrier tunneling structures with an alkanethiol-protected Au nanoparticle, *Phys.Rev.B* 72(2005)205441-1-205441-7

125. R.S.Ingram, M.J.Hostetler, R.W.Murray, T.G.Schaaff, J.T.Khoury, R.L.Whetten, T.P.Bigioni, D.K.Guthrie, P.N.First, 28 kDa Alkanethiolate-Protected Au Clusters Give Analogous Solution Electrochemistry and STM Coulomb Staircases, *J.Am.Chem.Soc.* 119(1997)9279-9280
126. D.Porath, Y.Levi, M.Tarabiah, O.Millo, Tunneling spectroscopy of isolated C₆₀ molecules in the presence of charging effects, *Phys.Rev.B* 56(1997)9829-9833
127. J.Morimoto, H.Tanaka, T.Kawai, Direct measurement of electron transport features in cytochrome c via V-I characteristics of STM currents, *Surf.Sci.* 580(2005)L103-L108
128. P.J.M. van Bentum, R.T.M.Smokers, H.van Kempen, Incremental Charging of Single Small Particles, *Phys.Rev.Lett.* 60(1988)2543-2546
129. A.E.Hanna, M.Tinkham, Variation of the Coulomb staircase in a two-junction system by fractional electron charge, *Phys.Rev.B* 44(1991)5919-5922
130. M.Amman, R.Wilkins, E.Ben-Jacob, P.D.Maker, R.C.Jaklevic, Analytic solution for the current-voltage characteristic of two mesoscopic tunnel junctions coupled in series, *Phys.Rev.B.* 43(1991)1146-1149
131. L.Wang, M.E.Taylor, M.E.Welland, Charging effects observed by low-temperature scanning tunnelling microscopy of gold islands, *Surf.Sci.* 322(1995)325-336
132. B.Li, C.Zeng, J.Zhao, J.Yang, J.G.Hou, Q.Zhu, Single-electron tunneling spectroscopy of single C₆₀ in double-barrier tunnel junction, *J.Chem.Phys.* 124(2006)064709-1-064709-11
133. F.F.Fan, A.J.Bard, An Electrochemical Coulomb Staircase: Detection of Single Electron-Transfer Events at Nanometer Electrodes, *Science* 277(1997)1791-1793
134. S.Chen, R.W.Murray, Electrochemical Quantized Capacitance Charging of Surface Ensembles of Gold Nanoparticles, *J.Phys.Chem.B* 103(1999)9996-10000
135. S.Chen, R.W.Murray, S.W.Feldberg, Quantized Capacitance Charging of Monolayer-Protected Au Cluster, *J.Phys.Chem.B* 102(1998)9898-9907
136. S.Chen, R.S.Ingram, M.J.Hostetler, J.J.Pietron, R.W.Murray, T.G.Schaaff, J.T.Khoury, M.M.Alvarez, R.L.Whetten, Gold Nanoelectrodes of Varied Size: Transition to Molecular-Like Charging, *Science* 280(1998)2098-2101
137. G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, E.Weibel, Tunneling through a controllable vacuum gap, *Appl.Phys.Lett.* 40(1982)178-180
138. L.Olesen, M.Brandbyge, M.R.Sorensen, K.W.Jacobsen, E.Laegsgaard, I.Stensgaard, F.Besenbacher, Apparent barrier Height in Scanning Tunneling Microscopy Revisited, *Phys.Rev.Lett.* 76(1996)1485-1488

139. J.Frenkel, On the electrical resistance of contacts between solid conductors, *Phys.Rev.* 36(1930)1604-1618
140. M.C.Payne, J.C.Inkson, Measurement of workfunctions by tunnelling and the effect of the image potential, *Surf.Sci.* 159(1985)485-495
141. J.H.Coombs, M.E.Welland, J.B.Pethica, Experimental barrier heights and the image potential in scanning tunneling microscopy, *Surf.Sci.* 198(1988)L353-L358
142. R.Berthe, J.Halbritter, Coulomb barriers and adsorbate effects in scanning tunneling microscopy, *Phys.Rev.B* 43(1991)6880-6884
143. J.H.Coombs, J.B.Pethica, Properties of vacuum tunneling currents: Anomalous barrier heights, *IBM J.Res.Develop.* 30(1986)455-459
144. H.J.Mamin, E.Ganz, D.W.Abraham, R.E.Thomson, J.Clarke, Contamination-mediated deformation of graphite by the scanning tunneling microscope, *Phys.Rev.B* 34(1986)9015-9018
145. L.Olesen, E.Laegsgaard, I.Stensgaard, F.Besenbacher, Comparative study of methods for measuring the apparent barrier height on an atomic scale, *Appl.Phys.A* 66(1998)S157-S160
146. S.Yagy, M.Yoshitake, Distinguishing the dependence of the apparent local barrier height on measurement condition, *Surf.Interface Anal.* 36(2004)1110-1113
147. J.F.Jia, K.Inoue, Y.Hasegawa, W.S.Yang, T.Sakurai, Local work function for Cu(111)-Au surface studied by scanning tunneling microscopy, *J.Vac.Sci.Technol.B* 15(1997)1861-1864
148. Y.Hasegawa, J.F.Jia, K.Inoue, A.Sakai, T.Sakurai, Elemental contrast of local work function studied by scanning tunneling microscopy, *Surf.Sci.* 386(1997)328-334
149. J.F.Jia, Y.Hasegawa, T.Sakurai, H.Zhang, Local work function measurement on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ single crystal with STM, *Solid State Comm.* 105(1998)533-535
150. J.F.Jia, K.Inoue, Y.Hasegawa, W.S.Yang, T.Sakurai, Variation of the local work function at steps on metal surfaces studied with STM, *Phys.Rev.B* 58(1998)1193-1196
151. J.F.Jia, Y.Hasegawa, K.Inoue, W.S.Yang, T.Sakurai, Steps on the Au/Cu(111) surface studied by local work function measurement with STM, *Appl.Phys.A* 66(1998)S1125-S1128
152. R.B.Sharma, C.P.Vinod, G.U.Kulkarni, A method employing STM for the estimation of relative changes in the work function on modified metal tips, *Bull.Mater.Sci.* 25(2002)247-249
153. M.Weimer, J.Kramar, J.D.Baldeschwieler, Band bending and the apparent barrier height in scanning tunneling microscopy, *Phys.Rev.B.* 39(1989)5572-5575

154. S.Yoshida, J.Kikuchi, Y.Kanitani, O.Takeuchi, H.Oigawa, H.Shigekawa, Tip-induced band bending and its effect on local barrier height measurement studied by light-modulated scanning tunneling spectroscopy, *e-J.Surf.Sci.Nanotech.* 4(2006)192-196
155. M.McEllistrem, G.Haase, D.Chen, R.J.Hamers, Electrostatic Sample-Tip Interactions in the Scanning Tunneling Microscope, *Phys.Rev.Lett.* 70(1993)2471-2474
156. R.J.Hamers, K.Markert, Atomically Resolved Carrier Recombination at Si(111)-(7x7) Surfaces, *Phys.Rev.Lett.* 64(1990)1051-1054
157. Y.Kuk, R.S.Becker, P.J.Silverman, G.P.Kochanski, Optical Interactions in the Junction of a Scanning Tunneling Microscope, *Phys.Rev.Lett.* 65(1990)456-459
158. J.K.Gimzewski, R.Moller, Transition from the tunneling regime to point contact studied using scanning tunneling microscopy, *Phys.Rev.B.* 36(1987)1284-1287
159. J.M.Krans, J.M.van Rultenbeek, V.V.Fisun, I.K.Yanson, L. J.de Jongh, The signature of conductance quantization in metallic point contacts, *Nature*, 375(1995)767-769
160. J.I.Pascual, J.Mendez, J.Gomez-Herrero, A.M.Baro, N.Garcia, U.Landman, W.D.Luedtke, E.N.Bogachek, H.P.Cheng, Properties of Metallic Nanowires: From Conductance Quantization to Localization, *Science* 267(1995)1793-1795
161. C.Joachim, J.K.Gimzewski, R.R.Schlittler, C.Chavy, Electronic transparency of a Single C₆₀ Molecule, *Phys.Rev.Lett.* 74(1995)2102-2105
162. Y.Hasegawa, I.W.Lyo, P.Avoiris, Measurement of surface state conductance using STM point contacts, *Surf.Sci.* 357-358(1996)32-37
163. R.Garcia, J.J.Saenz, J.M.Soler, N.Garcia, Distance-voltage characteristics in scanning tunneling microscopy, *J.Phys.C:Solid State Phys.* 19(1986)L131-L134
164. W.B.Su, S.M.Lu, C.L.Jiang, H.T.Shih, C.S.Chang, T.T.Tsong, Stark shift of transmission resonance in scanning tunneling spectroscopy, *Phys.Rev.B* 74(2006)155330-1-155330-4
165. M.D.Pashley, J.B.Pethica, J.Coombs, Scanning Tunneling Microscope Studies, *Surf.Sci.* 152/153 (1985) 27-32
166. G.Seine, R.Coratger, A.Carladous, F.Ajustron, R.Pechou, J.Beauvillain, Tip-to-surface distance variations vs voltage in scanning tunneling microscopy, *Phys.Rev.B* 60(1999)11045-11050
167. R.Garcia, J.J.Saenz, N.Garcia, Conductivity and structure of thin oxide layers grown on a metal substrate: scanning-tunneling microscopy in NiO on Ni(100), *Phys.Rev.B* 33(1986)4439-4442

168. N.P.Magtoto, C.Niu, B.M.Ekstrom, S.Addepalli, J.A.Kelber, Dielectric breakdown of ultrathin aluminum oxide films induced by scanning tunneling microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 77(2000)2228-2230
169. W.Haiss, H.van Zalinge, D.Bethell, J.Ulstrup, D.J.Schiffirin, R.J.Nichols, Thermal gating of the single molecule conductance of alkanedithiols, *Faraday Discuss.* 131(2006)253-264
170. J.L.Pitters, R.A.Wolkow, Detailed Studies of Molecular Conductance Using Atomic Resolution Scanning Tunneling Microscopy, *Nanoletters* 6(2006)390-397
171. J.Gaudioso, H.J.Lee, W.Ho, Vibrational Analysis of Single Molecule Chemistry: Ethylene Dehydrogenation on Ni(110), *J.Am.Chem.Soc.* 121(1999)8479-8485
172. B.C.Stipe, M.A.Rezaei, W.Ho, Coupling of Vibrational Excitation to the Rotational Motion of a Single Adsorbed Molecule, *Phys.Rev.Lett.* 81(1998)1263-1266
173. Z.Nussinov, J.X.Zhu, A.V.Balatsky, M.F.Crommie, Y.Manassen, Single spin detection and noise spectroscopy, *Proc. of SPIE* 5472(2004)116-130
174. Z.Nussinov, M.F.Crommie, A.V.Balatsky, Noise spectroscopy of a single spin with spin-polarized STM, *Phys.Rev.B* 68(2003)085402-1085402-6
175. R.J.Hamers, R.M.Tromp, J.E.Demuth, Surface Electronic Structure of Si(111)-(7x7) Resolved in Real Space, *Phys.Rev.Lett.* 56(1986)1972-1975
176. R.J.Hamers, R.M.Tromp, J.E.Demuth, Electronic and geometric structure of Si(111)-(7x7) and Si(001) surfaces, *Surf.Sci.* 181(1987)346-355
177. Z.Klusek, W.Kozlowski, S.Datta, J.S.Burnell-Gray, Z.Waqar, I.V.Makarenko, N.R.Gall, E.V.Rutkov, A.Ya.Tontegode, A.N.Titkov, Local electronic edge states of graphene layer deposited on Ir(111) surface studied by STM/CITS, *Appl. Surf. Sci.* 252(2005)1221-1227
178. L.Scifo, M.Dubois, M.Brun, P.Rannou, S.Latil, A.Rubio, B.Grevin, Probing the Electronic Properties of Self-Organized Poly(3-dodecylthiophene) Monolayers by Two-Dimensional Scanning Tunneling Spectroscopy. Imaging at the Single Chain Scale. *NanoLett.* 6(2006)1711-1718
179. K.S.Nakayama, T.Sugano, K.Ohmori, A.W.Signor, J.H.Weaver, Chemical fingerprints at the atomic level with scanning tunneling spectroscopy, *Surf.Sci.* 600(2006)716-723
180. A.I.Oreshkin, V.N.Mantsevich, N.S.Maslova, D.A.Muzychenko, S.I.Oreshkin, V.I.Panov, S.V.Savinov, P.I.Arseev, The influence of different impurity atoms on $1/f$ tunneling current noise characteristics on InAs(110) surface, *Письма в ЖЭТФ* 85(2007)46-51

181. M.Alam, V.Dremov, P.Muller, A.V.Postnikov, S.S.Mal, F.Hussain, U.Kortz, STM/STS observation of Polyoxoanions on HOPG Surfaces: The Wheel-Shaped $[\text{Cu}_{20}\text{Cl}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$ and the Ball-Shaped $[\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_{24}\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\}_{12}(\text{A-PW}_9\text{O}_{34})_{12}]^{36-}$, *Inorg.Chem.* 45(2006)2866-2872
182. M.S.Alam, S.Stromsdorfer, V.Dremov, P.Muller, J.Kortus, M.Ruben, J.M.Lehn, Addressing the Metall Centers of $[2 \times 2]\text{Co}^{\text{II}}_4$ Grid-Type Complexes by STM/STS, *Angew.Chem.Int.Ed.* 44(2005)7896-7900
183. M.Morgenstern, Probing the local density of states of dilute electron systems in different dimensions, *Surface Review and Letters* 10(2003)933-962
184. Massimo Rontani, E.Molinari, G.Maruccio, M.Janson, A.Schramm, C.Meyer, T.Matsui, C.Heyn, W.Hansen, R.Wiesendanger, Imaging correlated wave functions of few-electron quantum dots: Theory and scanning tunneling spectroscopy experiments, *J.Appl.Phys.* 101(2007)081714-1-081714-5
185. P.Avouris, I.W.Lyo, Observation of Quantum-Size Effects at Room Temperature on Metal Surfaces With STM, *Science* 264(1994)942-945
186. J.Li, W.D.Schneider, R.Berndt, Local density of states from spectroscopic scanning-tunneling-microscope images: Ag(111), *Phys.Rev.B* 56(1997)7656-7659
187. W.Chen, V.Madhavan, T.Jamneala, M.F.Crommie, Scanning Tunneling Microscopy Observation of an Electronic Superlattice at the Surface of Clean Gold, *Phys.Rev.Lett.* 80(1998)1469-1472
188. J.Li, W.D.Schneider, R.Berndt, S.Crampin, Electron Confinement to Nanoscale Ag Islands on Ag(111): A Quantitative Study, *Phys.Rev.Lett.* 80(1998)3332-3335
189. L.Burgi, O.Jeandupeux, H.Brune, K.Kern, Probing Hot-Electron Dynamics at Surfaces with a Cold Scanning Tunneling Microscope, *Phys.Rev.Lett.* 82(1999)4516-4519
190. H.C.Manoharan, C.P.Lutz, D.M.Eigler, Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure, *Nature* 403(2000)512-515
191. L.Niebergall, G.Rodary, H.F.Ding, D.Sander, V.S.Stepanyuk, P.Bruno, J.Kischner, Electron confinement in hexagonal vacancy islands: Theory and experiment, *Phys.Rev.B* 74(2006)195436-1-195436-6
192. J.I.Pascual, A.Dick, M.Hansmann, H.P.Rust, J.Neugebauer, K.Horn, Bulk Electronic Structure of Metals Resolved with Scanning Tunneling Microscopy, *Phys.Rev.Lett.* 96(2006)046801-1-046801-4
193. M.L.Harland, L.Li, Observation of standing waves at steps on the GaN(0001) pseudomorphic (1x1) surface by scanning tunneling spectroscopy at room temperature, *Appl.Phys.Lett.* 89(2006)132104-1-132104-3

194. C.R.Ast, G.Wittich, P.Wahl, R.Vogelgesang, D.Pacile, M.C.Falub, L.Moreschini, M.Papagno, M.Grioni, K.Kern, Phys.Rev.B 75(2007)201401-1-201401-4
195. A.L.de Lozanne, S.A.Elrod, C.F.Quate, Spatial Variation in the Superconductivity of Nb₃Sn Measured by Low-Temperature Tunneling Microscopy, Phys.Rev.Lett. 54(1985)2433-2436
196. O.Fisher, M.Kugler, I.Maggio-Aprile, C.Berthod, Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors, Review of Modern Physics, 79(2007)353-419
197. A.Yazdani, B.A.Jones, C.P.Lutz, M.F.Crommie, D.M.Eigler, Probing the Local Effects of Magnetic Impurities on Superconductivity, Science 275(1997)1767-1770
198. П.И.Арсеев, Н.С.Маслова, С.И.Орешкин, В.И.Панов, С.В.Савинов, Сканирующая туннельная спектроскопия неравновесного взаимодействия примесных состояний на поверхности полупроводников, Письма в ЖЭТФ 72(2000)819-824
199. M.F.Crommie, C.P.Lutz, D.M.Eigler, Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface, Science 262(1993)218-220
200. M.F.Crommie, Observing electronic scattering in atomic-scale structures on metals, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 109(2000)1-17
201. D.Fujita, K.Amemiya, T.Yakabe, H.Nejoh, T.Sato, M.Iwatsuki, Anisotropic Standing-Wave Formation on an Au(111)-(23x $\sqrt{3}$)Reconstructed Surface, Phys.Rev.Lett. 78(1997)3904-3907
202. J.G.Hou, K.Wang, Study of single molecules and their assemblies by scanning tunneling microscopy, Pure Appl.Chem. 78(2006)905-933
203. R.Wiesendanger, L.Eng, H.R.Hidber, P.Oelhafen, L.Rosenthaler, U.Stauffer, H.J.Guntherodt, Local tunneling barrier height images obtained with the scanning tunneling microscope, Surf.Sci. 189-190(1987)24-28
204. R.Schuster, J.V.Barth, J.Wintterlin, R.J.Behm, G.Ertl, Distance dependence and corrugation in barrier-height measurements on metal surfaces, Ultramicroscopy, 42-44(1992)533-540
205. M.Yoon, H.Mai, R.F.Willis, Large modulation-amplitude, local barrier-height, scanning tunneling microscopy, Europhys.Lett. 54(2001)626-632
206. S.Kurokawa, Y.Yamashita, A.Sakai, Y.Hasegawa, Scanning Tunneling Microscopy Barrier-Height Imaging of Shockley Dislocations on a Au(111) reconstructed Surface, Jpn.J.Appl.Phys. 40(2001)4277-4280
207. R.Wiesendanger, M.Ringger, L.Rosenthaler, H.R.Hidber, P.Oelhafen, H.Rudin, H.J.Guntherodt, Application of scanning tunneling microscopy to disordered systems, Surf.Sci. 181(1987)46-54

208. R.Akiyama, T.Matsumoto, T.Kawai, Capacitance of a molecular overlayer on the silicon surface measured by scanning tunneling microscopy, *Phys.Rev.B* 62(2000)2034-2038
209. G.Seine, R.Coratger, A.Carladous, F.Ajustron, R.Pechou, J.Beauvillain, Imaging using tip-surface distance variations vs. voltage in scanning tunneling microscopy, *Surf.Sci.* 465(2000)219-226
210. R.C.Jaklevic, J.Lambe, Molecular Vibration Spectra by Electron Tunneling, *Phys.Rev.Lett.* 17(1966)1139-1140
211. C.Petit, G.Salace, Inelastic electron tunneling spectrometer to characterize metal-oxide-semiconductor devices with ultrathin oxides, *Review of Scientific Instruments*, 74(2003)4462-4467
212. K.W.Hipps, Copper(II)Phtalocyanine: Electronic and Vibrational Tunneling Spectra, *J.Phys.Chem.* 93(1989)5958-5960
213. K.W.Hipps, U.Mazur, An Experimental Study of the Line Shape of Orbital Mediated Tunneling Band Seen in Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy, *J.Phys.Chem.B* 104(2000)4707-4710
214. W.Wang, T.Lee, I.Kretzschmar, M.A.Reed, Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy of an Alkanedithiol Self-Assembled Monolayer, *Nanolett.* 4(2004)643-646
215. J.Kirtley, J.T.Hall, Theory of intensities in inelastic-electron tunneling spectroscopy orientation of adsorbed molecules, *Phys.Rev.B* 22(1980)848-856
216. G.Binnig, N.Garcia, H.Rohrer, Conductivity sensitivity of inelastic scanning tunneling microscopy, *Phys.Rev.B*, 32(1985)1336-1338
217. H.J.Lee, W.Ho, Single-Bond Formation and Characterization with a Scanning Tunneling Microscope, *Science* 286(1999)1719-1722
218. T.Komeda, Y.Kim, M.Kawai, B.N.J.Persson, H.Ueba, Lateral Hopping of Molecules Induced by Excitation of Internal Vibration Mode, *Science* 295(2002)2055-2058
219. B.C.Stipe, M.A.Rezaei, W.Ho, Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy, *Science*, 280(1998)1732-1735
220. J.R.Hahn, H.J.Lee, W.Ho, Electronic Resonance and Symmetry in Single-Molecule Inelastic Electron Tunneling, *Phys.Rev.Lett.* 85(2000)1914-1917
221. A.S.Hallback, N.Oncel, J.Huskens, H.J.W.Zandvliet, B.Poelsema, Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy on Decanethiol at Elevated Temperatures, *Nanolett.* 4(2004)2393-2395

222. Y.Sainoo, Y.Kim, T.Komeda, M.Kawai, Inelastic tunneling spectroscopy using scanning tunneling microscopy on trans-2-butene molecule: Spectroscopy and mapping of vibrational feature, *J.Chem.Phys.* 120(2004)7249-7251
223. B.N.J.Persson, A.Baratoff, Inelastic Electron Tunneling from a Metal Tip: The Contribution from Resonant Processes, *Phys.Rev.Lett.* 59(1987)339-342
224. P.Muralt, D.W.Pohl, W.Denk, Wide-range, low-operating-voltage, bimorph STM: Application as potentiometer, *IBM J.Res.Develop.* 30(1986)443-450
225. P.Muralt, D.W.Pohl, Scanning tunneling potentiometry, *Appl.Phys.Lett.* 48(1986)514-516
226. P.Muralt, GaAs *pn* junction studied by scanning tunneling potentiometry, *Appl.Phys.Lett.* 49(1986)1441-1443
227. P.Muralt, H.Meier, D.W.Pohl, H.W.M.Salemink, Scanning tunneling microscopy and potentiometry on a semiconductor heterojunction, *Appl.Phys.Lett.* 50(1987)1352-1354
228. J.R.Kirtley, S.Washburn, M.J.Brady, Scanning tunneling measurements of potential steps at grain boundaries in the presence of current flow, *IBM J.Res.Develop.* 32(1988)414-418
229. J.R.Kirtley, S.Washburn, M.J.Brady, Direct Measurement of Potential Steps at Grain Boundaries in the Presence of Current Flow, *Phys.Rev.Lett.* 60(1988)1546-1549
230. J.P.Pelz, R.H.Koch, Extremely low-noise potentiometry with a scanning tunneling microscope, *Rev.Sci.Instrum.* 60(1989)301-305
231. G.P.Kochanski, Nonlinear Alternating-Current Tunneling Microscopy, *Phys.Rev.Lett.* 62(1989)2285-2288
232. B.Michel, W.Mizutani, R.Schierle, A.Jarosch, W.Knop, H.Benedickter, W.Bachtold, H.Rohrer, Scanning surface harmonic microscopy: Scanning probe microscopy based on microwave field-induced harmonic generation, *Rev.Sci.Instrum.* 63(1992)4080-4085
233. S.J.Stranick, P.S.Weiss, Alternating Current Scanning Tunneling Microscopy and Nonlinear Spectroscopy, *J.Phys.Chem.* 98(1994)1762-1764
234. S.J.Stranick, P.S.Weiss, A versatile microwave-frequency-compatible scanning tunneling microscope, *Rev.Sci.Instrum.* 64(1993)1232-1234
235. S.J.Stranick, P.S.Weiss, A tunable microwave frequency alternating current scanning tunneling microscope, *Rev.Sci.Instrum.* 65(1994)918-921
236. J.Schmidt, D.H.Rapoport, H.J.Frohlich, Microwave-frequency alternating current scanning tunneling microscopy by difference frequency detection: Atomic resolution imaging on graphite, *Rev.Sci.Instrum.*, 70(1999)3377-3380

237. A.S.Blum, A.J.D.Schafer, T.Engel, An AC-STM Study of Mineral Sulfides and the Tip Induced Oxidation of PbS, *J.Phys.Chem.B* 106(2002)8197-8205
238. J.P.Bourgoin, M.B.Johnson, B.Michel, Scanning surface harmonic microscopy: Application to silicon and Langmuir-Blodgett films on silicon, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 5(1994)535-543
239. J.P.Bourgoin, M.B.Johnson, B.Michel, Semiconductor characterization with the scanning surface harmonic microscope, *Appl.Phys.Lett.* 65(1994)2045-2047
240. M.B.Johnson, J.P.Bourgoin, B.Michel, Doping Profiling with Scanning Surface Harmonic Microscopy, *Microelectronic Engineering* 27(1995)539-542
241. W.Seifert, E.Gerner, M.Stachel, K.Dransfeld, Scanning tunneling microscopy at microwave frequencies, *Ultramicroscopy* 42-44(1992)379-387
242. L.A.Bumm, J.J.Arnold, M.T.Cygan, T.D.Dunbar, T.P.Burgin, L.Jones II, D.L.Allara, J.M.Tour, P.S.Weiss, Are Single Molecular Wires Conducting?, *Science* 271(1996)1705-1707
243. S.Kurokawa, M.Yuasa, Y.Hasegawa, A.Sakai, Measurement of the tip-sample capacitance for Si surfaces, *Surf.Sci.* 357-358(1996)532-535
244. A.Sakai, S.Kurokawa, Y.Hasegawa, Geometrical capacitance of the tip-semiconductor junction, *J.Vac.Sci.Technol.A* 14(1996)1219-1222
245. S.Kurokawa, A.Sakai, Tip-Sample Capacitance in STM, *Sci.Rep.RITU A44*(1997)173-179
246. S.Kurokawa, A.Sakai, Gap dependence of the tip-sample capacitance, *J.Appl.Phys.* 83(1998)7416-7423
247. H.Arakawa, R.Nishitani, Spatially resolved measurements of the capacitance by scanning tunneling microscope combined with a capacitance bridge, *J.Vac.Sci.Technol.B* 19(2001)1150-1153
248. H.P.Kleinknecht, J.R.Sandercock, H.Meier, An experimental scanning capacitance microscope, *Scanning Microscopy* 2(1988)1839-1844
249. H.Yokoyama, T.Inoue, J.Itoh, Nonresonant detection of electric force gradients by dynamic force microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 65(1994)3143-3145
250. J.G.Hou, B.Wang, J.Yang, X.R.Wang, H.Q.Wang, Q.Zhu, X.Xiao, Nonclassical Behavior in the Capacitance of a Nanojunction, *Phys.Rev.Lett.* 86(2001)5321-5324
251. S.Weiss, D.Botkin, D.F.Ogletree, M.Salmeron, D.S.Chemla, The Ultrafast Response of a Scanning Tunneling Microscope, *Phys.Stat.Sol.(b)* 188(1995)343-359
252. N.Nakaoka, K.Watanabe, Density-functional calculation of self-capacitances of carbon nanostructures, *Thin Solid Films* 464-465(2004)346-349

253. J.Wang, H.Guo, J.L.Mozos, C.C.Wan, G.Taraschi, Q.Zheng, Capacitance of Atomic Junctions, *Phys.Rev.Lett.* 80(1998)4277-4280
254. P.Pomorski, L.Pastewka, C.Roland,H.Guo, J.Wang, Capacitance, induced charges, and bond states of biased carbon nanotube systems, *Phys.Rev.B* 69(2004)115418-1-115418-16
255. M.Buttiker, Capacitance, admittance, and rectification properties of small conductors, *J.Phys.: Condens.Matter* 5(1993)9361-9378
256. T.Christen, M.Buttiker, Low Frequency Admittance of a Quantum Point Contact, *Phys.Rev.Lett.* 77(1996)143-146
257. R.Nishitani, F.Begum, H.Iwasaki, Alternating Current of Scanning Tunneling Microscope for Organic Molecules Adsorbed on Metal in Terms of Equivalent Circuit of Scanning Tunneling Microscope, *Japanese Journal of Applied Physics* 45(2006)1962-1965
258. F.Muller, A.D.Muller, O.Meissner, A.Heilmann, M.Hietschold, Enhanced local surface conductivity measurements by scanning tunneling microscopy, *Rev.Sci.Instrum.* 68(1997)3104-3107
259. Y.Majima, S.I.Miyamoto, Y.Oyama, M.Iwamoto, Tunneling current and surface potential simultaneous measurement using a scanning probe, *Japanese Journal of Applied Physics* 37(1998)4557-4560
260. Y.Oyama, Y.Majima, M.Iwamoto, Analysis of scanning probe used for simultaneous measurement of tunneling current and surface potential, *J.Appl.Phys.* 86(1999)7087-7093
261. Y.Majima, Y.Oyama, M.Iwamoto, Measurement of semiconductor local carrier concentration from displacement current-voltage curves with a scanning vibrating probe, *Phys.Rev.B* 62(2000)1971-1977
262. Y.Majima, S.Uehara, T.Masuda, A.Okuda, M.Iwamoto, The waveform separation of displacement current and tunneling current using a scanning vibrating probe, *Thin Solid Films* 393(2001)204-209
263. A.D.Muller, F.Muller, M.Hietschold, Detecting work-function differences in scanning tunneling microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 74(1999)2963-2965
264. M.Herz, Dynamische Tunnel-, Kraft- und Reibungsmicroscopie mit atomarer und subatomarer Auflosung, Dissertation, Lehmanns Media, Berlin, 2004, 117 S.
265. M.Herz, C.Schiller, F.J.Giessibl, J.Mannhart, Simultaneous current-, force-, and work-function measurement with atomic resolution, *Appl.Phys.Lett.* 86(2005)153101-1-153101-3

266. L.A.Zotti, W.A.Hofer, F.J.Giessibl, Electron Scattering in scanning probe microscopy experiments, *Chem.Phys.Lett.* 420(2006)177-182
267. F.J.Giessibl, S.Hembacher, H.Bielefeldt, J.Mannhart, Subatomic Features on the Silicon (111)-(7x7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy, *Science* 289(2000)422-425
268. F.J.Giessibl, M.Herz, J.Mannhart, Friction traced to the single atom, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(2002)12006-12010
269. L.Y.Gorelic, A.Isacson, M.V.Voinova, B.Kasemo, R.I.Shekhter, M.Jonson, Shuttle Mechanism for Charge Transfer in coulomb Blockade Nanostructures, *Phys.Rev.Lett.* 80(1998)4526-4529
270. Y.Majima, K.Nagano, A.Okuda, Displacement current staircase in mechanical single-electron turnstiles, *Japanese Journal of Applied Physics*, 41(2002)5381-5385
271. Y.Majima, A.Azuma, K.Nagano, Anomalous negative differential conductance in nanomechanical double barrier tunneling structures, *Appl.Phys.Lett.* 87(2005)163110-1-163110-3
272. R.Sonnenfeld, P.K.Hansma, Atomic-Resolution Microscopy in Water, *Science* 232(1986)211-213
273. H.Y.Liu, F.R.F.Fan, C.W.Lin, A.J.Bard, Scanning Electrochemical and Tunneling Ultramicroelectrode Microscope for High-Resolution Examination of Electrode Surfaces in Solution, *J.Am.Chem.Soc.* 108(1986)3838-3839
274. N.J.Tao, C.Z.Li, H.X.He, Scanning tunneling microscopy applications in electrochemistry - beyond imaging, *J.Electroanal. Chem.* 492(2000)81-93
275. J.E.T.Andersen, J.D.Zhang, Q.Chi, A.G.Hansen, J.U.Nielsen, E.P.Friis, J.Ulstrup, A.Boisen, H.Jensenius, In situ scanning probe microscopy and new perspectives in analytical chemistry, *Trends in Analytical Chemistry*, 18(1999)665-674
276. D.M.Kolb, Structure studies of metal electrodes by in-situ scanning tunneling microscopy, *Electrochim.Acta* 45(2000)2387-2402
277. K.Itaya, In situ scanning tunneling microscopy in electrolyte solutions, *Progress in Surface Science* 58(1998)121-248
278. A.A.Gewirth, B.K.Niece, Electrochemical Applications of in Situ Scanning Probe Microscopy, *Chem.Rev.* 97(1997)1129-1162
279. O.M.Magnussen, Ordered Anion Adlayers on Metal Electrode Surfaces, *Chem.Rev.* 102(2002)679-725

280. A.J.Bard, H.D.Abruna, C.E.Chidsey, L.R.Faulkner, S.W.Feldberg, K.Itaya, M.Majda, O.Melroy, R.W.Murray, M.D.Porter, M.P.Soriaga, H.S.White, The Electrode / Electrolyte Interface - A Status Report, *J.Phys.Chem.* 97(1993)7147-7173
281. N.J.Tao, Probing Potential-Tuned Resonant Tunneling through Redox Molecules with Scanning Tunneling Microscopy, *Phys.Rev.Lett.* 76(1996)4066-4069
282. M.Hugelmann, P.Hugelmann, W.J.Lorenz, W.Schindler, Nanoelectrochemistry and nanophysics at electrochemical interfaces, *Surf.Sci.* 597(2005)156-172
283. P.Hugelmann, W.Schindler, In-situ Voltage Tunneling Spectroscopy at Electrochemical Interfaces, *J.Phys.Chem.B* 109(2005)6262-6267
284. W.Schmickler, D.Henderson, A model for the scanning tunneling microscope operating in an electrolyte solution, *J.Electroanal.Chem.* 290(1990)283-291
285. A.M.Kuznetsov, M.D.Vigdorovich, J.Ulstrup, Self-consistent environmental fluctuation effects on the electronic tunnel factor and the activation Gibbs energy in long-range electron transfer, *Chem.Phys.* 176(1993)539-554
286. G.Repphun, J.Halbritter, Tunnel channels, charge transfer, and imaging mechanisms in scanning tunneling microscopy, *J.Vac.Sci.Technol.A* 13(1995)1693-1698
287. J.K.Sass, J.K.Gimzewski, Solvent dynamical effects in scanning tunneling microscopy with a polar liquid in the gap, *J.Electroanal.Chem.* 308(1991)333-337
288. W.Schmickler, Tunneling of electrons through thin layers of water, *Surf.Sci.* 335(1995)416-421
289. A.Nitzan, Electron Transmission through Molecules and Molecular Interfaces, *Annu. Rev.Phys.Chem.* 52(2001)681-750
290. A.M.Kuznetsov, P.Sommer-Larsen, J.Ulstrup, Resonance and environmental fluctuation effects in STM currents through large adsorbed molecules, *Surf.Sci.* 275 (1992) 52-64
291. J.E.T.Andersen, A.A.Kornyshev, A.M.Kuznetsov, L.L.Madsen, P.Moller, J.Ulstrup, Electron tunneling in electrochemical processes and in situ scanning tunnel microscopy of structurally organized systems, *Electrochim. Acta* 42(1997)819-831
292. A.M.Kuznetsov, J.Ulstrup, Theory of electron transfer at electrified interfaces, *Electrochim.Acta* 45(2000)2339-2361
293. W.Schmickler, On the possibility of measuring the adsorbate density of states with a scanning tunneling microscope, *J.Electroanal.Chem.* 296(1990)283-289
294. W.Schmickler, C.Widrig, The investigation of redox reactions with a scanning tunneling microscope. Experimental and theoretical aspects, *J.Electroanal.Chem.* 336(1992)213-221

295. H.Sumi, *V-I* Characteristics of STM processes as a Probe Detecting Vibronic Interactions at a Redox State in Large Molecular Adsorbates Such as Electron-Transfer Metalloproteins, *J.Phys.Chem.B* 102(1998)1833-1844
296. J.Zhang, A.M.Kuznetsov, I.G.Medvedev, Q.Chi, T.Albrecht, P.S.Jensen, J.Ulstrup, Single-Molecule Electron Transfer in Electrochemical Environments, *Chem.Rev.* 108(2008)2737-2791
297. A.Alessandrini, S.Corni, P.Facci, Unravelling single metalloprotein electron transfer by scanning probe techniques, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 8(2006)4383-4397
298. W.Schmickler, Investigation of electrochemical electron transfer reactions with a scanning tunneling microscope: a theoretical study, *Surf.Sci.* 295(1993)43-56
299. W.Schindler, M.Huggelmann, P.Hugelmann, In situ scanning probe spectroscopy at nanoscale solid/liquid interfaces, *Electrochim.Acta* 50(2005)3077-3083
300. G.Abadal, F.Perez-Murano, N.Barniol, X.Borrise, X.Aymerich, A new method to perform in situ current voltage curves with an electrochemical scanning tunneling microscope, *Ultramicroscopy* 66(1996)133-139
301. R.Hiesgen, M.Krause, D.Meissner, STM measurement of current-potential curves at a semiconductor surface, *Electrochim.Acta* 45(2000)3213-3223
302. S.R.Snyder, H.S.White, The role of redox chemistry in scanning tunneling microscopy imaging of electroactive films, *J.Electroanal.Chem.* 394(1995)177-185
303. W.Han, E.N.Durantini, T.A.Moore, A.L.Moore, D.Gust, P.Rez, G.Leatherman, G.R.Seely, N.Tao, S.M.Lindsay, STM Contrast, Electron-Transfer Chemistry, and Conduction in Molecules, *J.Phys.Chem.B* 101(1997)10719-10725
304. G.E.Engelmann, D.M.Kolb, Tunnel spectroscopy of tip-generated copper clusters on Au(111), *Electrochim.Acta* 48(2003)2897-2901
305. M.Hugelmann, W.Schindler, Schottky diode characteristics of electrodeposited Au/n-Si(111) nanocontacts, *Appl.Phys.Lett.* 85(2004)3608-3610
306. K.Azumi, K.Araki, M.Seo, Tunneling spectroscopy of passive films on iron and titanium, *J.Electroanal.Chem.* 427(1997)15-21
307. W.Haiss, R.J.Nichols, S.J.Higgins, D.Bethell, H.Hobenreich, D.J.Schiffrin, Wiring nanoparticles with redox molecules, *Faraday Discuss.* 125(2004)179-194
308. A.Alessandrini, M.Salerno, S.Frabboni, P.Facci, Single-metalloprotein wet biotransistor, *Appl.Phys.Lett.* 86(2005)133902-1-133902-3
309. C.A.Zell, W.Freyland, In situ STM and STS study of NixAl_{1-x} alloy formation on Au(111) by electrodeposition from a molten salt electrolyte, *Chem.Phys.Lett.* 337(2001)293-298

310. F.Jackel, M.D.Watson, K.Mullen, J.P.Rabe, Tunneling through nanographene stacks, *Phys.Rev.B* 73(2006)045423-1-045423-6
311. D.I.Gittins, D.Bethell, D.J.Schiffrin, R.J.Nichols, A nanometre-scale electronic switch consisting of a metal cluster and redox-addressable groups, *Nature* 408(2000)67-69
312. I.V.Pobelov, Z.Li, T.Wandlowski, Electrolyte Gating in Redox-Active Tunneling Junctions - An Electrochemical STM Approach, *J.Am.Chem.Soc.* 130(2008)16045-16054
313. N.J.Tao, Electron transport in molecular junctions, *Nature Nanotechnology* 1(2006)173-181
314. J.Zhang, Q.Chi, A.M.Kuznetsov, A.G.Hansen, H.Wackerbarth, H.E.M.Christensen, J.E.T.Andersen, J.Ulstrup, Electronic Properties of Functional Biomolecules at Metal/Aqueous Solution Interfaces, *J.Phys.Chem.B* 106(2002)1131-1152
315. A.M.Kuznetsov, I.G.Medvedev, J.Ulstrup, Electric double layer effect on observable characteristics of the tunnel current through a bridged electrochemical contact, *J.Chem.Phys.* 127(2007)104708-1-104708-11
316. A.M.Kuznetsov, J.Ulstrup, Dissipative relaxation of a low-energy intermediate electronic state in three-level electron transfer, *Chem.Phys.* 157(1991)25-33
317. A.M.Kuznetsov, J.Ulstrup, Scanning tunneling microscopy currents through large adsorbate molecules as a molecular three-centre electronic process, *Surf. Coat.Technol.* 67(1994)193-200
318. A.M.Kuznetsov, J.Ulstrup, Mechanism of in Situ Scanning Tunneling Microscopy of Organized Redox Molecular Assemblies, *J.Phys.Chem.A* 104(2000)11531-11540
319. J.Zhang, A.M.Kuznetsov, J.Ulstrup, In situ scanning tunneling microscopy of redox molecules, Coherent electron transfer at large bias voltages, *J.Electroanal.Chem.* 541(2003)133-146
320. J.Zhang, Q.Chi, T.Albrecht, A.M.Kuznetsov, M.Grubb, A.G.Hansen, H.Wackerbarth, A.C.Welinder, J.Ulstrup, Electrochemistry and bioelectrochemistry towards the single-molecule level: Theoretical notions and systems, *Electrochim.Acta* 50(2005)3143-3159
321. A.M.Kuznetsov, Negative differential resistance and switching behavior of redox-mediated tunnel contact, *J.Chem.Phys.* 127(2007)084710-1-084710-8
322. A.M.Kuznetsov, J.Ulstrup, Mechanism of molecular electronic rectification through electronic levels with strong vibrational coupling, *J.Chem.Phys.* 116(2002)2149-2165
323. A.A.Kornyshev, A.M.Kuznetsov, J.U.Nielsen, J.Ulstrup, Overpotential-induced lability of the electronic overlap factor in long-range electrochemical electron transfer: charge and distance dependence, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 2(2000)141-144

324. E.P.Friis, Y.I.Kharkats, A.M.Kuznetsov, J.Ulstrup, In Situ Scanning Tunneling Microscopy of a Redox Molecule as a Vibrationally Coherent Electronic Three-Level Process, *J.Phys.Chem.A* 102(1998)7851-7859
325. A.M.Kuznetsov, J.Ulstrup, Single-molecule electron tunneling through multiple redox levels with environmental relaxation, *J.Electroanal.Chem.* 564(2004)209-222
326. Z.Li, B.Han, G.Meszaros, I.Pobelov, Th.Wandlowski, A.Blaszczyk, M.Mayor, Two-dimensional assembly and local redox-activity of molecular hybrid structures in an electrochemical environment, *Faraday Discuss.* 131(2006)121-143
327. T.Albrecht, A.Guckian, J.Ulstrup, J.G.Vos, Transistor-like Behavior of Transition Metal Complexes, *NanoLett.* 5(2005)1451-1455
328. T.Albrecht, A.Guckian, A.M.Kuznetsov, J.G.Vos, J.Ulstrup, Mechanism of Electrochemical Charge Transport in Individual Transition Metal Complexes, *J.Am.Chem.Soc.* 128(2006)17132-17138
329. T.Albrecht, K.Moth-Poulsen, J.B.Christensen, J.Hjelm, T.Bjrnholm, J.Ulstrup, Scanning Tunneling Spectroscopy in an Ionic Liquid, *J.Am.Chem.Soc.* 128(2006)6574-6575
330. T.Albrecht, K.Moth-Poulsen, J.B.Christensen, A.Guckian, T.Bjornholm, J.G.Vos, J.Ulstrup, In situ scanning tunneling spectroscopy of inorganic metal complexes, *Faraday Discuss.* 131(2006)265-279
331. A.Alessandrini, M.Salerno, S.Frabboni, P.Facci, Single-metalloprotein wet biotransistor, *Appl.Phys.Lett.* 86(2005)133902-1-133902-3
332. Q.Chi, O.Farver, J.Ulstrup, Long-range protein electron transfer observed at the single-molecule level: In situ mapping of redox-gated tunneling resonance, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102(2005)16203-16208
333. Q.Chi, J.Zhang, P.S.Jensen, H.E.M.Christensen, J.Ulstrup, Long-range interfacial electron transfer of metalloproteins based on molecular wiring assemblies, *Faraday Discuss.* 131(2006)181-195
334. R.A.Wassel, G.M.Credo, R.R.Fuierer, D.L.Feldheim, C.B.Gorman, Attenuating Negative Differential Resistance in an Electroactive Self-Assembled Monolayer-Based Junction, *J.Am.Chem.Soc.* 126(2004)295-300
335. W.Schmickler, N.Tao, Measuring the inverted region of an electron transfer reaction with a scanning tunneling microscope, *Electrochim.Acta* 42(1997)2809-2815
336. A.N.Kuznetsov, W.Schmickler, Mediated electron exchange between an electrode and the tip of a scanning tunneling microscope - a stochastic approach, *Chem.Phys.* 282(2002)371-377

337. J.Halbritter, G.Repphun, S.Vinzelberg, G.Staikov, W.J.Lorenz, Tunneling mechanisms in electrochemical STM - distance and voltage tunneling spectroscopy, *Electrochim.Acta* 40(1995)1385-1394
338. X.D.Cui, A.Primak, X.Zarate, J.Tomfohr, O.F.Sankey, A.L.Moore, T.A.Moore, D.Gust, G.Harris, S.M.Lindsay, Reproducible Measurement of Single-Molecule Conductivity, *Science* 294(2001)571-574
339. C.B.Gorman, R.L.Carroll, R.R.Fuierer, Negative Differential Resistance in Patterned Electroactive Self-Assembled Monolayers, *Langmuir* 17(2001)6923-6930
340. W.Haiss, T.Albrecht, H.van Zalinge, S.J.Higgins, D.Bethell, H.Hbenreich, D.J.Schiffrin, R.J.Nichols, A.M.Kuznetsov, J.Zhang, Q.Chi, J.Ulstrup, Single-Molecule Conductance of Redox Molecules in Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy, *J.Phys.Chem.B* 111(2007)6703-6712
341. S.M.Lindsay, B.Barris, Imaging deoxyribose nucleic acid molecules on a metal surface under water by scanning tunneling microscopy, *J.Vac.Sci.Technol.A* 6(1988)544-547
342. J.Wiechers, T.Twomey, D.M.Kolb, R.J.Behm, An in-situ scanning tunneling microscopy study of Au(111) with atomic scale resolution, *J.Electroanal.Chem.* 248(1988)451-460
343. R.Christoph, H.Siegenthaler, H.Rohrer, H.Wiese, In situ scanning tunneling microscopy at potential controlled Ag(100) substrates, *Electrochim.Acta* 34(1989)1011-1022
344. M.Binggeli, D.Carnal, R.Nyffenegger, H.Siegenthaler, R.Christoph, H.Rohrer, Electrolytic scanning tunneling microscopy and point contact studies at electrochemically polished Au(111) substrates with and without Pb adsorbates, *J.Vac.Sci.Technol.B* 9(1991)1985-1992
345. J.Pan, T.W.Jing, S.M.Lindsay, Tunneling Barriers in Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy, *J.Phys.Chem.* 98(1994)4205-4208
346. A.Vaught, T.W.Jing, S.M.Lindsay, Non-exponential tunneling in water near an electrode, *Chem.Phys.Lett.* 236(1995)306-310
347. G.Nagy, Structure of platinum/water interface as reflected by STM measurements, *Electrochim.Acta* 40(1995)1417-1420
348. G.Nagy, Water structure at the graphite(0001) surface by STM measurements, *J.Electroanal.Chem.* 409(1996)19-23
349. J.Ahn, M.Pyo, Comparison of STM Barrier Heights on HOPG in Air and Water, *Bull.Korean Chem.Soc.* 21(2000)644-646
350. B.Xu, N.J.Tao, Measurement of Single-Molecule Resistance by Repeated Formation of Molecular Junctions, *Science* 301(2003)1221-1223

351. W.Haiss, R.J.Nichols, H. van Zalinge, S.J.Higgins, D.Bethell, D.J.Schiffrin, Measurement of single molecule conductivity using the spontaneous formation of molecular wires, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 6(2004)4330-4337
352. E.Wierzbinski, J.Arndt, W.Hammond, K.Slowinski, In Situ Electrochemical Distance Tunneling Spectroscopy of ds-DNA Molecules, *Langmuir* 22(2006)2426-2429
353. G.J.Su, R.Aguilar-Sanchez, Z.Li, Ilya Pobelov, M.Homberger, U.Simon, T.Wandlowski, Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy Studies of 4-Methyl-4'-(n-mercaptoalkyl)biphenyls on Au(111)-(1x1), *Chem.Phys.Chem.* 8(2007)1037-1048
354. M.Hugelmann, W.Schindler, Tunnel barrier height oscillations at the solid/liquid interface, *Surf.Sci.* 541(2003)L643-L648
355. M.Hugelmann, W.Schindler, In situ Sistance Tunneling Spectroscopy at Au(111)/0.02 M HClO₄. From Faradaic Regime to Quantized Conductance Channels, *J.Electrochem.Soc.* 151(2004)E97-E101
356. G.Nagy, D.Mayer, T.Wandlowski, Distance tunneling characteristics of solid/liquid interfaces: Au(111)/Cu²⁺/H₂SO₄, *Phys.Chem.Comm.* 5(2002)112-116
357. G.Nagy, T.Wandlowski, Double Layer Properties of Au(111)/H₂SO₄(Cl)+Cu²⁺ from Distance Tunneling Spectroscopy, *Langmuir* 19(2003)10271-10280
358. A.Schreyer, L.Eng, H.Bohni, In situ scanning tunneling microscope investigation of passivation and stainless steels and iron, *J.Vac.Sci.Technol.B* 14(1996)1162-1166
359. M.F.Toney, J.N.Howard, J.Richer, G.L.Borges, J.G.Gordon, O.R.Melroy, D.G.Wiesler, D.Yee, L.B.Sorensen, Voltage-dependent ordering of water molecules at an electrode-electrolyte interface, *Nature* 368(1994)444-446
360. J.D.Porter, A.S.Zinn, Ordering of liquid water at metal surfaces in tunnel junction devices, *J.Phys.Chem.* 97(1993)1190-1203
361. Y.Ando, T.Itoh, Calculation of transmission tunneling current across arbitrary potential barriers, *J.Appl.Phys.* 61(1987)1497-1502
362. Sang-II Park, C.F.Quate, Tunneling microscopy of graphite in air, *Appl.Phys.Lett.* 48(1986)112-114
363. R.J.Colton, S.M.Baker, R.J.Driscoll, M.G.Youngquist, J.D.Baldeschieler, W.J.Kaiser, Imaging graphite in air by scanning tunneling microscopy: Role of the tip, *J.Vac.Sci.Technol.A* 6(1988)349-353
364. T.Tiedje, J.Varon, H.Deckman, J.Stokes, Tip contamination effects in ambient pressure scanning tunneling microscopy imaging of graphite, *J.Vac.Sci.Technol.A* 6(1988)372-375

365. D.A.Grigg, P.E.Russel, J.E.Griffith, Tip-sample forces in scanning probe microscopy in air and vacuum, *J.Vac.Sci.Technol.A* 10(1992)680-683
366. S.C.Meepagala, F.Real, Detailed experimental investigation of the barrier-height lowering and the tip-sample force gradient during STM operation in air, *Phys.Rev.B* 49(1994)10761-10763
367. T.R.Albrecht, M.M.Dovek, M.D.Kirk, C.A.Lang, C.F.Quate, D.P.E.Smith, Nanometer-scale hole formation on graphite using scanning tunneling microscope, *Appl.Phys.Lett.* 55(1989)1727-1730
368. R.L.McCarley, S.A.Hendricks, A.J.Bard, Controlled Nanofabrication of Highly Oriented Pyrolytic Graphite with the Scanning Tunneling Microscope, *J.Phys.Chem.* 96(1992)10089-10092
369. H.Sugimura, T.Uchida, N.Kitamura, H.Masuhara, Tip-induced anodization of titanium surfaces by scanning tunneling microscopy: A humidity effect on nanolithography, *Appl.Phys.Lett.* 63(1993)1288-1290
370. H.Sugimura, T.Uchida, N.Kitamura, H.Masuhara, Scanning Tunneling Microscope Tip-Induced Anodization for Nanofabrication of Titanium, *J.Phys.Chem.* 98(1994)4352-4357
371. J.K.Schoer, F.P.Zamborini, R.M.Crooks, Scanning Probe Litography. 3. Nanometer-Scale Electrochemical Patterning of Au and Organic Resists in the Absence of Intentionally Added Solvents or Electrolytes, *J.Phys. Chem.* 100(1996)11086-11091
372. F.P.Zamborini, R.M.Crooks, Nanometer-Scale Patterning of Metals by Electrodeposition from an STM Tip in Air, *J.Am.Chem.Soc.* 120(1998)9700-9701
373. G.J.Leggett, M.C.Davies, D.E.Jackson, C.J.Roberts, S.J.B.Tendler, P.M.Williams, Studies of Covalently Immobilized Protein Molecules by Scanning Tunneling Microscopy: The Role of Water in Image Contrast Formation, *J.Phys.Chem.* 97(1993)8852-8854
374. M.C.Parker, M.C.Davies, S.J.B.Tendler, Effect of Controlled Hydration on Scanning Tunneling Microscopy Images of Covalently Immobilized Proteins, *J.Phys.Chem.* 99(1995)16155-16161
375. N.Patel, M.C.Davies, M.Lomas, C.J.Roberts, S.J.B.Tendler, P.M.Williams, STM of Insulators with the Probe in Contact with an Aqueous Layer, *J.Phys.Chem.B* 101(1997)5138-5142
376. V.Guenebaut, M.Maaloum, M.Bonhivers, R.Wepf, K.Leonard, J.K.H.Horber, TEM moire patterns explain STM images of bacteriophage T5 tails, *Ultramicroscopy* 69(1997)129-137

377. S.Carrara, V.Erokhin, C.Nicolini, STM Image Formation of Organic Thin Films: The Role of Water Shell, *Langmuir* 16(2000)6577-6582
378. J.Y.Yuan, Z.Shao, C.Gao, Alternative Method of Imaging Surface Topologies of Non-conducting Bulk Specimens by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys.Rev.Lett.* 67(1991)863-866
379. R.Guckenberger, M.Heim, G.Cevc, H.F.Knapp, W.Wiegrabe, A.Hillebrand, Scanning Tunneling Microscopy of Insulators and Biological Specimens Based on Lateral Conductivity of Ultrathin Water Films, *Science* 266(1994)1538-1540
380. F.R.F.Fan, A.J.Bard, STM on Wet Insulators: Electrochemistry or Tunneling? *Science* 270(1995)1849-1851
381. M.Heim, R.Eschrich, A.Hillebrand, H.F.Knapp, R.Guckenberger, G.Cevc, Scanning tunneling microscopy based on the conductivity of surface adsorbed water. Charge transfer between tip and sample via electrochemistry in a water meniscus or via tunneling? *J.Vac.Sci.Technol.B* 14(1996)1498-1502
382. F.Forouzan, A.J.Bard, Evidence for Faradaic Processes in Scanning Probe Microscopy on Mica in Humid Air, *J.Phys.Chem.B* 101(1997)10876-10879
383. J.Freund, J.Halbritter, J.K.H.Horber, How Dry Are Dried Samples? Water Adsorption Measured by STM, *Microscopy Research and Technique* 44(1999)327-338
384. M.B.Song, J.M.Jang, C.W.Lee, Electron Tunneling and Electrochemical Currents through Interfacial Water Inside an STM Junction, *Bull.Korean Chem.Soc.* 23(2002)71-74
385. M.B.Song, J.M.Jang, S.E.Bae, C.W.Lee, Charge Transfer through Thin Layers of Water Investigated by STM, AFM, and QCM, *Langmuir* 18(2002)2780-2784
386. J.S.Yoon, S.E.Bae, J.H.Yoon, M.B.Song, C.W.J.Lee, Charge transfer through interfacial water inside an STM Junction, *Electrochim.Acta* 50(2005)4230-4233
387. D.Alliata, L.Andolfi, S.Cannistraro, Tip to substrate distances in STM imaging of biomolecules, *Ultramicroscopy* 101(2004)231-240
388. S.Gomez-Monivas, J.J.Saenz, M.Calleja, R.Garcia, Field-Induced Formation of Nanometer-Sized Water Bridges, *Phys.Rev.Lett.* 91(2003)056101-1-056101-4
389. R.D.Piner, C.A.Mirkin, Effect of Water on Lateral Force Microscopy in Air, *Langmuir* 13(1997)6864-6868
390. P.B.Miranda, L.Xu, Y.R.Shen, M.Salmeron, Icelike Water Monolayer Adsorbed on Mica at Room Temperature, *Phys.Rev.Lett.* 81(1998)5876-5879
391. M.Luna, J.Colchero, A.M.Baro, Study of Water Droplets and Films on Graphite by Noncontact Scanning Force Microscopy, *J.Phys.Chem.B* 103(1999)9576-9581

392. A.Gil, J.Colchero, M.Luna, J.Gomez-Herrero, A.M.Baro, Adsorption of Water on Solid Surfaces Studied by Scanning Force Microscopy, *Langmuir* 16(2000)5086-5092
393. M.Luna, J.Colchero, A.Gil, J.Gomez-Herrero, A.M.Baro, Application of non-contact scanning force microscopy to the study of water adsorption on graphite, gold and mica, *Appl.Surf.Sci.* 157(2000)393-397
394. A.Gil, J.Colchero, J.Gomez-Herrero, A.M.Baro, Macroscopic water deposits on polycrystalline gold measured by scanning force microscopy, *Ultramicroscopy* 86(2001)1-9
395. Z.Wei, C.Wang, Z.Wang, D.Liu, C.Bai, Topography investigation of water layer and self-assembled monolayer with OTS-modified AFM tips, *Surf.Interface Anal.* 32(2001)275-277
396. A.L.Weisenhorn, P.K.Hansma, T.R.Albrecht, C.F.Quate, Forces in atomic force microscopy in air and water, *Appl.Phys.Lett.* 54(1989)2651-2654
397. Y.Sugawara, M.Ohta, T.Konishi, S.Morita, M.Suzuki, Y.Enomoto, Effects of humidity and tip radius on the adhesive force measured with atomic force microscopy, *Wear* 168(1993)13-16
398. T.Thundat, X.Y.Zheng, G.Y.Chen, R.J.Warmack, Role of relative humidity in atomic force microscopy imaging, *Surf.Sci.Lett.* 294(1993)L939-L943
399. M.Binggeli, C.M.Mate, Influence of capillary condensation of water on nanotribology studied by force microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 65(1994)415-417
400. T.Thundat, R.J.Warmack, G.Y.Chen, D.P.Allison, Thermal and ambient-induced deflections of scanning force microscope cantilevers, *Appl.Phys.Lett.* 64(1994)2894-2896
401. M.Fujihira, D.Aoki, Y.Okabe, H.Takano, H.Hokari, J.Frommer, Y.Nagatani, F.Sakai, Effect of Capillary Force on Friction Force Microscopy: A Scanning Hydrophilicity Microscope, *Chem.Lett.* 1996(1996)499-500
402. T.Eastman, D.M.Zhu, Adhesion Forces between Surface-Modified AFM Tips and a Mica Surface, *Langmuir* 12(1996)2859-2862
403. M.Luna, J.Colchero, A.M.Baro, Intermittent contact scanning force microscopy: The role of the liquid neck, *Appl.Phys.Lett.* 72(1998)3461-3463
404. J.Colchero, A.Storch, M.Luna, J. Gomez Herrero, A.M.Baro, Observation of Liquid Neck Formation with Scanning Force Microscopy Techniques, *Langmuir* 14(1998)2230-2234
405. R.F.Hariadi, S.C.Langford, J.T.Dickinson, Scanning force microscope observations of particle detachment from substrates: The role of water vapor in tribological debonding, *J.Appl.Phys.* 86(1999)4885-4891

406. D.L.Sedin, K.L.Rowlen, Adhesion Forces Measured by Atomic Force Microscopy in Humid Air, *Anal.Chem.* 72(2000)2183-2189
407. N.H.Thomson, Imaging the substructure of antibodies with tapping-mode AFM in air: the importance of a water layer on mica, *Journal of Microscopy*, 217(2005)193-199
408. A.J.Bard, F.R.F.Fan, J.Kwak, O.Lev, Scanning Electrochemical Microscopy. Introduction and Principles, *Anal.Chem.* 61(1989)132-138
409. Y.Selzer, D.Mandler, Scanning Electrochemical Microscopy. Theory of the Feedback Mode for Hemispherical Ultramicroelectrodes: Steady-State and Transient Behaviour, *Anal.Chem.* 72(2000)2383-2390
410. M.V.Mirkin, B.R.Horrocks, Electroanalytical measurements using the scanning electrochemical microscope, *Analytica Chimica Acta* 406(2000)119-146
411. S.T.Yau, P.Mulvaney, W.Xu, G.M.Spinks, Nonlinear single-electron tunneling through individually coated colloid particles at room temperature, *Phys.Rev.B.* 57(1998)R15124-R15127
412. T.Ohgi, H.Y.Sheng, Z.C.Dong, H.Nejoh, D.Fujita, Charging effects in gold nanoclusters grown on alkanedithiol layers, *Appl.Phys.Lett.* 79(2001)2453-2454
413. T.Ohgi, D.Fujita, Single electron charging effects in gold nanoclusters on alkanedithiol layers with different molecular lengths, *Surf.Sci.* 532-535(2003)294-299
414. P.G.Collins, A.Zettl, H.Bando, A.Thess, R.E.Smalley, Nanotube Nanodevice, *Science* 278(1997)100-103
415. F.R.F.Fan, A.J.Bard, Scanning tunneling microscopy and tunneling spectroscopy of the titania(001) surface, *J.Phys.Chem.* 94(1990)3761-3766
416. F.R.Fan, A.J.Bard, Scanning tunneling microscopy and tunneling spectroscopy of n-type iron pyrite (n-FeS₂) single crystals, *J.Phys.Chem.* 95(1991)1969-1976
417. M.Jobin, R.Emch, F.Zenhausern, S.Steinemann, P.Descouts, Characterization of oxide film on titanium by scanning tunneling microscopy/spectroscopy: Influence of the tip composition, *J.Vac.Sci.Technol.B* 9(1991)1263-1267
418. F.R.F.Fan, A.J.Bard, Photoassisted Scanning Tunneling Microscopy and Tunneling Spectroscopy of n-Type Tungsten Diselenide (n-WSe₂) Single Crystals, *J.Phys.Chem.* 97(1993)1431-1436
419. C.Kobush, J.W.Schultze, Problems of tunneling spectroscopy at oxide covered Ti, *Electrochim.Acta* 40(1995)1395-1399
420. E.Menard, A.Marchenko, V.Podzorov, M.E.Gershenson, D.Fichou, J.A.Rogers, Nano-scale Surface Morphology and Rectifying Behaviour of a Bulk Single-Crystal Organic Semiconductor, *Adv.Mater.* 18(2006)1552-1556

421. A.R.Bizzarri, S.Cannistraro, SERS and Tunneling Spectroscopy Investigation of Iron-Protoporphyrin IX Adsorbed on a Silver Tip, *J.Phys.Chem.B* 109(2005)16571-16574
422. A.Stabel, P.Herwig, K.Mullen, J.P.Rabe, Diodelike Current-Voltage Curves for a Single Molecule - Tunneling Spectroscopy with Submolecular Resolution of an Alkylated, peri-condensed Hexabenzocoronene, *Angew.Chem.Int.Ed.Eng.* 34(1995)1609-1611
423. A.Dhirani, P.H.Lin, P.Guyot-Sionnest, R.W.Zehner, L.R.Sita, Self-assembled molecular rectifiers, *J.Chem.Phys.* 106(1997)5249-5253
424. A.I.Onipko, K.F.Berggren, Yu.O.Klymenko, L.I.Malysheva, J.J.W.M.Rosink, L.J.Geerligs, E.van der Drift, S.Radelaar, Scanning tunneling spectroscopy on π -conjugated phenil-based oligomers: A simple physical model, *Phys.Rev.B* 61(2000)11118-11124
425. J.J.W.M.Rosink, M.A.Blauw, L.J.Geerligs, E.van der Drift, S.Radelaar, Tunneling spectroscopy study and modelling of electron transport in small conjugated azomethine molecules, *Phys.Rev.B.* 62(2000)10459-10466
426. M.S.Kaba, I.K.Song, M.A.Barteau, Ordered Array Formation and Negative Differential Resistance Behaviour of Cation-Exchanged Heteropoly Acids Probed by Scanning Tunneling Microscopy, *J.Phys.Chem.* 100(1996)19577-19581
427. I.K.Song, M.S.Kaba, G.Coulston, K.Kourtakis, M.A.Barteau, Scanning Tunneling Microscopy of Ordered Arrays of Heteropolyacids Deposited on a Graphite Surface, *Chem.Mater.* 8(1996)2352-2358
428. M.S.Kaba, I.K.Song, M.A.Barteau, Investigation of framework and cation substitution in Keggin-type heteropoly acids probed by scanning tunneling microscopy and tunneling spectroscopy, *J.Vac.Sci.Technol.A* 15(1997)1299-1304
429. M.Kinne, M.A.Barteau, STM and TS investigations of silver polyoxometalate monolayers: model compounds and potential multifunctional oxidation catalysts, *Surf.Sci.* 447(2000)105-111
430. I.K.Song, M.A.Barteau, Correlation of Negative Differential Resistance (NDR) Peak Voltages of Nanostructured Heteropolyacid (HPA) Monolayers with One Electron Reduction Potentials of HPA Catalysts, *Langmuir* 20(2004)1850-1855
431. G.Binnig, C.F.Quate, Ch.Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys.Rev.Lett.* 56 (1986) 930-933
432. G.Meyer, N.M.Amer, Novel optical approach to atomic force microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 53(1988) 1045-1047
433. J.Loos, The Art of SPM: Scanning Probe Microscopy in Materials Science, *Adv.Mater.* 17(2005)1821-1833

434. H.Takano, J.R.Kenseth, S.S.Wong, J.C.O'Brien, M.D.Porter, Chemical and Biochemical Analysis Using Scanning Force Microscopy, *Chem.Rev.* 99(1999)2845-2890
435. B.Cappella, G.Dietler, Force-distance curves by atomic force microscopy, *Surf.Sci.Rep.* 34(1999)1-104
436. R.Garcia, R.Perez, Dynamic atomic force microscopy methods, *Surf.Sci.Rep.* 47(2002)197-301
437. D.A.Bonnell, R.Shao, Local behaviour of complex materials: scanning probes and nano structure, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7(2003)161-171
438. S.V.Kalinin, R.Shao, D.A.Bonnell, Local Phenomena in Oxides by Advanced Scanning Probe Microscopy, *J.Am.Ceram.Soc.* 88(2005)1077-1098
439. F.J.Giessibl, AFM's path to atomic resolution, *Materials Today* (2005)32-41
440. P.De Wolf, J.Snauwaert, L.Hellemans, T.Clarysse, W.Vandervorst, M.D'Olieslaeger, D.Quaeyhaegens, Lateral and vertical dopant profiling in semiconductors by atomic force microscopy using conducting tips, *J.Vac.Sci.Technol.A* 13(1995)1699-1704
441. K.M.Lang, D.A.Hite, R.W.Simmonds, R.McDermott, D.P.Pappas, J.M.Martinis, Conducting atomic force microscopy for nanoscale tunnel barrier characterization, *Review of Scientific Instruments*, 75(2004)2726-2731
442. P.De Wolf, T.Clarysse, W.Vandervorst, L.Hellemans, Ph.Niedermann, W.Hanni, Cross-Sectional nano-spreading resistance profiling, *J.Vac.Sci.Technol. B* 16(1998)355-361
443. P.De Wolf, M.Geva, T.Hantschel, W.Vandervorst, R.B.Bylsma, Two-dimensional carrier profiling of InP structures using scanning spreading resistance microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 73(1998)2155-2157
444. S.J.O'Shea, R.M.Atta, M.P.Murrell, M.E.Welland, Conducting atomic force microscopy study of silicon dioxide breakdown, *J.Vac.Sci.Technol.B* 13(1995)1945-1952
445. M.Gadenne, O.Schneegans, F.Houze, P.Chretien, C.Desmarest, J.Sztern, P.Gadenne, First AFM observation of thin cermet films close to the percolation threshold using a conducting tip, *Physica B* 279(2000)94-97
446. J.Planes, F.Houze, P.Chretien, O.Schneegans, Conducting probe atomic force microscopy applied to organic conducting blends, *Appl.Phys.Lett.* 79(2001)2993-2995
447. A.Alexeev, J.Loos, M.M.Koetse, Nanoscale electrical characterization of semiconducting polymer blends by conductive atomic force microscopy (C-AFM), *Ultramicroscopy* 106(2006)191-199
448. S.V.Kalinin, D.A.Bonnell, Local electronic transport at grain boundaries in Nb-doped SrTiO₃, *Phys.Rev.B* 70(2004)235304-1-235304-10

449. Г.Б.Мешков, В.Ф.Иванов, И.В.Яминский, Сканирующая резистивная микроскопия полианилина, Высокомолекулярные соединения, Серия Б, 47(2005)2060-2063.
450. T.W.Kelley, E.L.Granstrom, C.D.Friesbie, Conducting Probe Atomic Force Microscopy: A Characterization Tool for Molecular Electronics, *Adv.Mater.* 11(1999)261-264
451. H.Dai, E.W.Wong, C.M.Lieber, Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual Carbon Nanotubes, *Science*, 272(1996)523-526
452. P.J.de Pablo, C.Gomez-Navarro, J.Colchero, P.A.Serena, J.Gomez-Herrero, A.M.Baro, Nonlinear Resistance versus Length in Single-Walled Carbon Nanotubes, *Phys.Rev.Lett.* 88(2002)036804-1-036804-4
453. H.Sakaguchi, A.Hirai, F.Iwata, A.Sasaki, T.Nagamura, E.Kawata, S.Nakabayashi, Determination of performance on tunnel conduction through molecular wire using a conductive atomic force microscope, *Appl.Phys.Lett.* 79(2001)3708-3710
454. G.Leachman, E.N.Durantini, D.Gust, T.A.Moore, A.L.Moore, S.Stone, Z.Zhou, P.Rez, Y.Z.Liu, S.M.Lindsay, Carotene as a Molecular Wire: Conducting Atomic Force Microscopy, *J.Phys.Chem.B* 103(1999)4006-4010
455. X.D.Cui, X.Zarate, J.Tomfohr, O.F.Sankey, A.Primak, A.L.Moore, D.Gust, G.Harris, S.M.Lindsay, Making electrical contacts to molecular monolayers, *Nanotechnology* 13(2002)5-14
456. D.J.Wold, R.Haag, M.A.Rampi, C.D.Frisbie, Distance Dependence of Electron Tunneling through Self-Assembled Monolayers Measured by Conducting Probe Atomic Force Microscopy: Unsaturated versus Saturated Molecular Junctions, *J.Phys.Chem.B* 106(2002)2813-2816
457. D.J.Wold, C.D.Frisbie, Fabrication and Characterization of Metal-Molecule-Metal Junctions by Conducting Probe Atomic Force Microscopy, *J.Am.Chem.Soc.* 123(2001)5549-5556
458. V.B.Engelkes, J.M.Beebe, C.D.Frisbie, Length-Dependent Transport in Molecular Junctions Based on SAMs of Alkanethiols and Alkanedithiols: Effect of Metal Work Function and Applied Bias on Tunneling Efficiency and Contact Resistance, *J.Am.Chem.Soc.* 126(2004)14287-14296
459. B.S.Kim, J.M.Beebe, Y.Jun, X.Y.Zhu, C.D.Friesbie, Correlation between HOMO Alignment and Contact Resistance in Molecular Junctions: Aromatic Thiols versus Aromatic Isocyanides, *J.Am.Chem.Soc.* 128(2006)4970-4971
460. C.E.Jones, J.V.Macpherson, Z.H.Barber, R.E.Somekh, P.R.Unwin, Simultaneous topographical and amperometric imaging of surfaces in air: towards a combined scanning

- force- scanning electrochemical microscope (SF-SECM), *Electrochemistry Communications* 1(1999)55-60
461. J.V.Macpherson, C.E.Jones, A.L.Barker, P.R.Unwin, Electrochemical Imaging of Diffusion through Single Nanoscale Pores, *Anal.Chem.* 74(2002)1841-1848
462. E.Aleksandrova, R.Hiesgen, K.A.Friedrich, E.Roduner, Electrochemical atomic force microscopy study of proton conductivity in a Nafion membrane, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 9(2007)2735-2743
463. X.Xie, O.Kwon, D.M.Zhu, T.V.Nguyen, G.Lin, Local Probe and Conduction Distribution of Proton Exchange Membranes, *J.Phys.Chem.B* 111(2007)6134-6140
464. D.A.Bussian, J.R.O'Dea, H.Metiu, S.K.Buratto, Nanoscale Current Imaging of the Conducting Channels in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *NanoLett.* 7(2007)227-232
465. J.R.Matey, J.Blanc, Scanning capacitance microscopy, *J.Appl.Phys.* 57(1985)1437-1444
466. C.C.Williams, W.P.Hough, S.A.Rishton, Scanning capacitance microscopy on a 25 nm scale, *Appl.Phys.Lett.* 55(1989)203-205
467. C.C.Williams, J.Stinkman, W.P.Hough, H.K.Wickramasinghe, Lateral dopant profiling with 200 nm resolution by scanning capacitance microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 55(1989)1662-1664
468. H.Tomiye, H.Kawami, M.Izawa, M.Yoshimura, T.Yao, Scanning Capacitance Microscope/Atomic Force Microscope/Scanning Tunneling Microscope Study of Ion-Implanted Silicon Surfaces, *Jpn.J.Appl.Phys.* 34(1995)3376-3379
469. H.Tomiye, T.Yao, H.Kawami, T.Hayashi, Nanometer-scale characterization of SiO₂/Si with a scanning capacitance microscope, *Appl.Phys.Lett.* 69(1996)4050-4052
470. K.M.Mang, Y.Khang, Y.J.Park, Y.Kuk, S.M.Lee, C.C.Williams, Direct imaging of SiO₂ thickness variation on Si using modified atomic force microscope, *J.Vac.Sci.Technol.B* 14(1996)1536-1539
471. H.Tomiye, T.Yao, Investigation of Charge Trapping in a SiO₂/Si System with a Scanning Capacitance Microscope, *Jpn.J.Appl.Phys.* 37(1998)3812-3815
472. K.Goto, K.Hane, Application of a semiconductor tip to capacitance microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 73(1998)544-546
473. C.Y.Nakakura, D.L.Hetherington, M.R.Shaneyfelt, A.N.Erickson, Observation of metal-oxide-semiconductor transistor operation using scanning capacitance microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 75(1999)2319-2321

474. C.Y.Nakakura, P.Tangyunyong, D.L.Hetherington, M.R.Shaneyfelt, Method for the study of semiconductor device operation using scanning capacitance microscopy, *Rev.Sci.Instrum.* 74(2003)127-133
475. E.Bussmann, C.C.Williams, Sub-10nm lateral spatial resolution in scanning capacitance microscopy achieved with solid platinum probes, *Rev.Sci.Instrum.* 75(2004)422-425
476. D.T.Lee, J.P.Pelz, B.Brushan, Instrumentation for direct, low frequency scanning capacitance microscopy, and analysis of position dependent stray capacitance, *Rev.Sci.Instrum.* 73(2002)3525-3533
477. S.Lanyi, J.Torok, P.Rehurek, Imaging conducting surfaces and dielectric films by a scanning capacitance microscope, *J.Vac.Sci.Technol.B* 14(1996)892-896
478. K.Goto, K.Hane, Tip-Sample capacitance in capacitance microscopy of dielectric films, *J.Appl.Phys.* 84(1998)4043-4048
479. E.S.Kang, J.W.Kang, H.J.Hwang, J.H.Lee, Nondestructive one-dimensional scanning capacitance microscope dopant profile determination method and its application to three-dimensional dopant profiles, *J.Vac.Sci.Technol.A* 18(2000)1338-1344
480. S.Lanyi, Assessment of sensitivity and resolution limits of scanning capacitance microscopes, *Acta Physica Slovaca* 52(2002)55-64
481. H.E.Ruda, A.Shik, Theoretical analysis of scanning capacitance microscopy, *Phys.Rev.B* 67(2003)235309-1-235309-7
482. N.Nakagiri, T.Yamamoto, H.Sugimura, Y.Suzuki, Imaging mechanism and effects of adsorbed water in contact-type scanning capacitance microscopy, *J.Vac.Sci.Technol.B* 14(1996)887-891
483. T.Tran, D.R.Oliver, D.J.Thomson, G.E.Bridges, "Zeptofarad" (10^{-21} F) resolution capacitance sensor for scanning capacitance microscopy, *Rev.Sci.Instrum.* 72(2001)2618-2623
484. J.Schmidt, D.H.Rapoport, G.Behme, H.J.Frohlich, Microwave-mixing scanning capacitance microscopy of pn junction, *J.Appl.Phys.* 86(1999)7094-7099
485. B.J.Rodriguez, S.Jesse, V.Meunier, S.V.Kalinin, Scanning frequency mixing microscopy of high-frequency transport behavior at electroactive interfaces, *Appl.Phys.Lett.* 88(2006)143128-1-143128-3
486. L.S.C.Pingree, M.C.Hersam, Bridge-enhanced nanoscale impedance microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 87(2005)233117-1-233117-3
487. L.Fumagalli, G.Ferrari, M.Sampietro, I.Casuso, E.Martinez, J.Samitier, G.Gomila, Nanoscale capacitance imaging with attofarad resolution using ac current sensing atomic force microscopy, *Nanotechnology* 17(2006)4581-4587

488. O.Schneegans, P.Chretien, F.Houze, R.Meyer, Capacitance measurements on small parallel plate capacitors using nanoscale impedance microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 90(2007)043116-1043116-3
489. L.S.C.Pingree, E.F.Martin, K.R.Shull, M.C.Hersam, Nanoscale impedance microscopy - a characterization tool for nanoelectronic devices and circuits, *IEEE Transactions on Nanotechnology* 4(2005)255-259
490. K.Darowicki, A.Zielinski, K.J.Kurzydowski, Application of dynamic impedance spectroscopy to atomic force microscopy, *Sci.Technol.Adv.Mater.* 9(2008)045006-1-045006-5
491. A.Guadarrama-Santana, A.Garcia-Valenzuela, Determination of the dielectric constant of coatings with a capacitance probe, *Proceedings of SPIE* 6422(2007)64221N-1-64221N-9
492. L.Fumagalli, G.Ferrari, M.Sampietro, G.Gomila, Dielectric-constant measurement of thin insulating films at low frequency by nanoscale capacitance microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 91(2007)243110-1-243110-3
493. G.Gomila, J.Toset, L.Fumagalli, Nanoscale capacitance microscopy of thin dielectric films, *J.Appl.Phys.* 104(2008)024315-1-024315-8
494. H.Yamamoto, T.Takahashi, I.Kamiya, Local capacitance measurements on InAs dot-covered GaAs surfaces by scanning capacitance microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 77(2000)1994-1996
495. W.Brezna, T.Roch, G.Strasser, J.Smoliner, Quantitative scanning capacitance spectroscopy on GaAs and InAs quantum dots, *Semicond.Sci.Technol.* 20(2005)903-907
496. I.Casuso, L.Fumagalli, G.Gomila, Nondestructive thickness measurement of biological layers at the nanoscale by simultaneous topography and capacitance imaging, *Appl.Phys.Lett.* 91(2007)063111-1-063111-3
497. R.Shao, S.V.Kalinin, D.A.Bonnell, Local impedance imaging and spectroscopy of polycrystalline ZnO using contact atomic force microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 82(2003)1869-1871
498. X.D.Ding, G.Fu, X.M.Xiong, J.X.Zhang, Characterization Method of Polycrystalline Materials Using Conductive Atomic Force Microscopy, *Chin.Phys.Lett.* 25(2008)3597-3600
499. R.O'Hayre, M.Lee, F.B.Prinz, Ionic and electronic impedance imaging using atomic force microscopy, *J.Appl.Phys.* 95(2004)8382-8392
500. A.Layson, S.Gadad, D.Teeters, Resistance measurements at the nanoscale: scanning probe AC impedance spectroscopy, *Electrochim.Acta* 48(2003)2207-2213

501. A.R.Layson, D.Teeters, Polymer electrolytes confined in nanopores: using water as a means to explore the interfacial impedance at the nanoscale, *Solid State Ionics* 175(2004)773-780
502. A.J.Bhattacharyya, J.Fleig, Y.G.Guo, J.Maier, Local Conductivity Effects in Polymer Electrolytes, *Adv.Mater.* 17(2005)2630-2634
503. R.I.MacCuspie, N.Nuraje, S.Y.Lee, A.Runge, H.Matsui, Comparison of Electrical Properties of Viruses Studied by AC Capacitance Scanning Probe Microscopy, *J.Am.Chem.Soc.* 130(2008)887-891
504. R.O'Hayre, G.Feng, W.D.Nix, F.B.Prinz, Quantitative impedance measurements using atomic force microscopy, *J.Appl.Phys.* 96(2004)3540-3549
505. K.Eckhard, C.Kranz, H.Shin, B.Mizaikoff, W.Schuhmann, Frequency dependence of the electrochemical activity contrast in AC-scanning electrochemical microscopy and atomic force microscopy-AC-scanning electrochemical microscopy imaging, *Anal.Chem.* 79(2007)5435-5438
506. K.Eckhard, H.Shin, B.Mizaikov, W.Schuhmann, C.Kranz, Alternating current (AC) impedance imaging with combined atomic force scanning electrochemical microscopy (AFM-SECM) *Electrochem.Comm.* 9(2007)1311-1315
507. M.Fujihira, Kelvin probe force microscopy of molecular surfaces, *Annu.Rev.Mater.Sci.* 29(1999)353-380
508. Y.Martin, D.W.Abraham, H.K.Wickramasinghe, High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 52(1988)1103-1105
509. B.D.Terris, J.E.Stern, D.Rugar, H.J.Mamin, Contact Electrification Using Force Microscopy, *Phys.Rev.Lett.* 63(1989)2669-2672
510. C.H.Lei, A.Das, M.Elliott, J.E.Macdonald, Quantitative electrostatic force microscopy-phase measurements, *Nanotechnology* 15(2004)627-634
511. A.Gil, J.Colchero, J.Gomez-Herrero, A.M.Baro, Electrostatic force gradient signal: resolution enhancement in electrostatic force microscopy and improved Kelvin probe microscopy, *Nanotechnology* 14(2003)332-340
512. E.Tevaarwerk, D.G.Keppel, P.Rugheimer, M.G.Lagally, M.A.Eriksson, Quantitative analysis of electric force microscopy: The role of sample geometry, *Rev.Sci. Instrum.* 76(2005)053707-1-053707-5
513. S.Belaidi, P.Girard, G.Leveque, Electrostatic forces acting on the tip in atomic force microscopy: Modelization and comparison with analytic expressions, *J.Appl.Phys.* 81(1997)1023-1030

514. F.R.Zypman, S.J.Eppell, Electrostatic tip-surface interaction in scanning force microscopy: A convenient expression useful for arbitrary tip and sample geometries, *J.Vac.Sci.Technol.B* 15(1997)1853-1860
515. Z.Y.Li, B.Y.Gu, G.Z.Yang, Scanning-electrostatic-force microscopy: Self-consistent method for mesoscopic surface structures, *Phys.Rev.B.* 57(1998)9225-9233
516. S.Cunningham, I.A.Larkin, J.H.Davis, Noncontact scanning probe microscope potentiometry of surface charge patches: Origin and interpretation of time-dependent signals, *Appl.Phys.Lett.* 73(1998)123-125
517. S.Gomez-Monivas, J.J.Saenz, R.Carminati, J.J.Greffet, Theory of electrostatic probe microscopy: A simple perturbative approach, *Appl.Phys.Lett.* 76(2000)2955-2957
518. S.Gomez-Monivas, L.S.Froufe-Perez, A.J.Caamano, J.J.Saenz, Electrostatic forces between sharp tips and metallic and dielectric samples, *Appl.Phys.Lett.* 79(2001)4048-4050
519. E.Strassburg, A.Boag, Y.Rosenwanks, Reconstruction of electrostatic force microscopy images, *Rev.Sci.Instrum.* 76(2005)083705-1-083705-5
520. G.M.Sacha, A.Verdaguer, J.Martinez, J.J.Saenz, D.F.Ogletree, M.Salmeron, Effective tip radius in electrostatic force microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 86(2005)123101-1-123101-3
521. S.Gomez-Monivas, L.S.Froufe, R.Carminati, J.J.Greffet, J.J.Saenz, Tip-shape effects on electrostatic force microscopy resolution, *Nanotechnology* 12(2001)496-499
522. P.M.Bridger, Z.Z.Bandic, E.C.Piquette, T.C.McGill, Measurement of induced surface charges, contact potentials, and surface states in GaN by electric force microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 74(1999)3522-3524
523. P.Girard, P.Cadet, M.Ramonda, N.Shmidt, A.N.Usikov, W.V.Lundin, M.S.Dunaevskii, A.N.Titkov, Atomic and electrostatic force microscopy observations on gallium nitride, *Phys. Status Solidi A* 195(2003)508-515
524. A.В.Анкудинов, А.Н.Титков, R.Laiho, В.А.Козлов, Исследование распределений потенциала в прямо смещенном кремниевом диоде методом электростатической силовой микроскопии, *Физика и техника полупроводников* 36(2002)1138-1143
525. A.Ankudinov, V.Marushchak, A.Titkov, V.Evtikhiev, E.Kotelnikov, A.Egorov, H.Riechert, H.Huhtinen, R.Laiho, Fine structure of the inner electric field in semiconductor laser diodes studied by EFM, *Phys. Low-Dimens. Struct.* 3-4(2001)9-16
526. A.В.Анкудинов, Е.Ю.Котельников, А.А.Канцельсон, В.П.Евтихийев, А.Н.Титков, Микроскопия электростатических сил на сколах полупроводниковых лазерных диодов, *Физика и техника полупроводников* 35(2001)874-880

527. E.Bussmann, D.J.Kim, C.C.Williams, Single-electron tunneling to insulator surfaces measured by frequency detection electrostatic force microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 85(2004)2538-2540
528. М.С.Дунаевский, А.Н.Титков, С.Ю.Ларкин, А.Б.Спешилова, С.Е.Александров, С.Bonafos, A.Claverie, R Laiho, Нанолокальная зарядовая запись в тонких слоях SiO₂ с встроенными Si нанокристаллами под зондом атомно-силового микроскопа, *Письма ЖТФ* 33(2007)80-87
529. S.V.Kalinin, D.A.Bonnell, Local potential and polarization screening on ferroelectric surfaces, *Phys.Rev.B* 63(2001)125411-1-125411-13
530. А.В.Анкудинов, А.Н.Титков, Атомно-силовая микроскопия поляризационных доменов в сегнетоэлектрических пленках, *Физика и техника полупроводников* 47(2005)1110-1117
531. A.Bachtold, M.S.Fuhrer, S.Plyasunov, M.Forero, E.H.Anderson, A.Zettl, P.L.McEuen, Scanned Probe Microscopy of Electronic Transport in Carbon Nanotubes, *Phys.Rev.Lett.* 84(2000)6082-6085
532. S.Kalinin, D.A.Bonnell, M.Freitag, A.T.Johnson, Carbon nanotubes as a tip calibration standard for electrostatic scanning probe microscopies, *Appl.Phys.Lett.* 81(2002)754-756
533. E.Palacios-Lidon, J.Abellan, J.Colchero, C.Munuera, C.Ocal, Quantitative electrostatic force microscopy on heterogeneous nanoscale samples, *Appl.Phys.Lett.* 87(2005)154106-1-154106-3
534. M.Bockrath, N.Markovic, A.Shepard, M.Tinkham, L.Gurevich, L.P.Kouwenhoven, M.W.Wu, L.L.Sohn, Scanned Conductance Microscopy of Carbon Nanotubes and g-DNA, *Nanolett.* 2(2002)187-190
535. Y.Zhou, M.Freitag, J.Hone, C.Staii, A.T.Johnson Jr., N.J.Pinto, A.G.MacDiarmid, Fabrication and electrical characterization of polyaniline-based nanofibers with diameter below 30 nm, *Appl.Phys.Lett.* 83(2003)3800-3802
536. C.Staii, A.T.Johnson Jr., N.J.Pinto, Quantitative Analysis of Scanning Conductance Microscopy, *Nanolett.* 4(2004)859-862
537. J.Hu, X.D.Xiao, M.Salmeron, Scanning polarization force microscopy: A technique for imaging liquids and weakly adsorbed layers, *Appl.Phys.Lett.* 67(1995)476-478
538. M.Salmeron, Scanning Polarization Force Microscopy. A Technique for Studies of Wetting Phenomena at the Nanometer Scale, *Oil & Gas Science and Technology*, 56(2001)63-75

539. X.Li, J.Sun, X.Zhou, G.Li, P.He, Y.Fang, M.Li, J.Hu, Height measurement of dsDNA and antibodies adsorbed on solid substrates in air by vibrating mode scanning polarization force microscopy, *J.Vac.Sci.Technol.B* 21(2003)1070-1073
540. Y.Chen, X.Li, X.Zhou, J.Sun, W.Huang, J.Hu, Analysis of vibrating mode scanning polarization force microscope, *Rev.Sci.Instrum.* 75(2004)4721-4746
541. M.Fujihira, H.Kawate, M.Yasutake, Scanning Surface Potential Microscopy for Local Surface Analysis, *Chemistry Lett.* (1992)2223-2226
542. S.Kitamura, M.Iwatsuki, High-resolution imaging of contact potential difference with ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope, *Appl.Phys.Lett.* 72(1998)3154-3156
543. Ch.Sommerhalter, Th.W.Matthes, Th.Glatzel, A.Jager-Waldau, M.Ch.Lux-Steiner, High-sensitivity quantitative Kelvin probe microscopy by noncontact ultra-high-vacuum atomic force microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 75(1999)286-288
544. U.Zerweck, C.Loppacher, T.Otto, S.Grafstrom, L.M.Eng, Accuracy and resolution limits of Kelvin probe force microscopy, *Phys.Rev.B* 71(2005)125424-1-125424-9
545. T.Fukuma, K.Kobayashi, H.Yamada, K.Matsushige, Surface potential measurements by the dissipative force modulation method, *Rev.Sci.Instrum.* 75(2004)4589-4594
546. M.Nonnemacher, M.P.O'Boyle, H.K.Wickramasinghe, Kelvin probe force microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 58(1991)2921-2923
547. J.M.Palau, J.Bonnet, Design and performance of a Kelvin probe for the study of topographic work functions, *J.Phys.E* 21(1988)674-679
548. H.O.Jacobs, H.F.Knapp, S.Muller, A.Stemmer, Surface potential mapping: A qualitative material contrast in SPM, *Ultramicroscopy* 69(1997)39-49
549. H.O.Jacobs, P.Leuchtmann, O.J.Homan, A.Stemmer, Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy, *J.Appl.Phys.* 84(1998)1168-1173
550. H.O.Jacobs, H.F.Knapp, A.Stemmer, Practical aspects of Kelvin probe force microscopy, *Rev.Sci.Instrum.* 70(1999)1756-1760
551. O.Vatel, M.Tanimoto, Kelvin probe force microscopy for potential distribution measurement of semiconductor devices, *J.Appl.Phys.* 77(1995)2358-2362
552. A.Efimov, S.R.Cohen, Simulation and correction of geometric distortions in scanning Kelvin probe microscopy, *J.Vac.Sci.Technol.A* 18(2000)1051-1055
553. T.Takahashi, S.Ono, Tip-to-sample distance dependence of an electrostatic force in KFM measurements, *Ultramicroscopy*, 100(2004)287-292

554. Y.Wu, M.A.Shannon, ac driving amplitude dependent systematic error in scanning Kelvin probe microscope measurements: Detection and correction, *Rev.Sci.Instrum.* 77(2006)043711-1-043711-9
555. O.A.Semenikhin, L.Jiang, T.Iyoda, K.Hashimoto, A.Fujishima, Atomic Force Microscopy and Kelvin Probe Force Microscopy Evidence of Local Structural Inhomogeneity and Nonuniform Dopant Distribution in Conducting Polybithiophene, *J.Phys.Chem.* 100(1996)18603-18606
556. O.A.Semenikhin, L.Jiang, T.Iyoda, K.Hashimoto, A.Fujishima, A Kelvin probe force microscopic study of the local dopant distribution in conducting polybithiophene, *Electrochim.Acta* 42(1997)3321-3326
557. N.Nakagiri, H.Sugimura, Y.Ishida, K.Hayashi, O.Takai, Effects of an adsorbed water layer and self-assembled organosilane monolayers on scanning probe microscopy of silicon pn structures, *Surf.Sci.* 532-535(2003)999-1003
558. B.S.Simpkins, E.T.Yu, P.Waltereit, J.S.Speck, Correlated scanning Kelvin probe and conductive atomic force microscopy studies of dislocations in gallium nitride, *J.Appl.Phys.* 94(2003)1448-1453
559. H.Ishii, N.Hayashi, E.Ito, Y.Washizu, K.Sugi, Y.Kimura, M.Niwano, Y.Ouchi, K.Seki, Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces: examination of Fermi level alignment, *Phys.Stat.Sol.(a)* 201(2004)1075-1094
560. R.Bozek, K.Pakula, J.M.Baranowski, Light induced contrast in Kelvin Force Microscopy of GaN epilayers, *Phys.Stat.Sol.(c)* 1(2004)364-367
561. A.Doukkali, S.Ledain, C.Guasch, J.Bonnet, Surface potential mapping on biased pn junction with kelvin probe force microscopy: application to cross-section devices, *Appl.Surf.Sci.* 235(2004)507-512
562. К.С.Ладутенко, А.В.Анкудинов, В.П.Евтихийев, Прямое наблюдение утечек неосновных носителей заряда в действующем лазерном диоде методом сканирующей Кельвин-зонд-микроскопии, *Письма ЖТФ* 35(2009)74-80
563. A.V.Ankudinov, V.P.Evtikhiev, K.S.Ladutenko, M.G.Rastegaeva, A.N.Titkov, R.Laiho, Kelvin probe force and surface photovoltage microscopy observation of minority holes leaked from active region of working InGaAs/AlGaAs/GaAs laser diode, *J. Appl. Phys.* 101(2007)024504-1-024504-8
564. А.В.Анкудинов, В.П.Евтихийев, К.С.Ладутенко, А.Н.Титков, R.Laiho, Сканирующая кельвин-зонд-микроскопия утечки дырок из активной области работающего инжекционного полупроводникового лазерного диода, *Физика и техника полупроводников* 40(2006)1009-1016

565. A.V.Ankudinov, V.P.Evtikhiev, E.Y.Kotelnikov, A.N.Titkov, R.Laiho, Voltage distributions and nonoptical catastrophic mirror degradation in high power In-GaAs/AlGaAs/GaAs lasers studied by Kelvin probe force microscopy, *J. Appl. Phys.* 93(2003)432-437
566. M.Fujihira, H.Kawate, Scanning surface potential microscope for characterization of Langmuir-Blodgett films, *Thin Solid Films*, 242(1994)163-169
567. M.Pfeiffer, K.Leo, N.Karl, Fermi level determination in organic thin films by the Kelvin probe method, *J.Appl.Phys.* 80(1996)6880-6883
568. J.Lu, E.Delamarche, L.Eng, R.Bennewitz, E.Meyer, H.J.Guntherodt, Kelvin Probe Force Microscopy on Surfaces: Investigation of the Surface Potential of Self-Assembled Monolayers on Gold, *Langmuir*, 15(1999)8184-8188
569. K.P.Puntambekar, P.V.Pesavento, C.D.Frisbie, Surface potential profiling and contact resistance measurements on operating pentacene thin-film transistors by Kelvin probe force microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 83(2003)5539-5541
570. V.Palermo, S.Morelli, M.Palma, C.Simpson, F.Nolde, A.Herrmann, K.Mullen, P.Samori, Nanoscale Structural and Electronic Properties of Ultrathin Blends of Two Polyaromatic Molecules: A Kelvin Probe Force Microscopy Investigation, *Chem.Phys.Chem.* 7(2006)847-853
571. J.N.Barisci, R.Stella, G.M.Spinks, G.G.Wallace, Study of the surface potential and photovoltage of conducting polymers using electric force microscopy, *Synthetic Metals* 124(2001)407-414
572. J.N.Barisci, R.Stella, G.M.Spinks, G.G.Wallace, Characterization of the topography and surface potential of electrodeposited conducting polymer films using atomic force and electric force microscopies, *Electrochim.Acta* 46(2000)519-531
573. В.Ф. Иванов, О. Л. Грибкова, А. В. Ванников, Регулирование в широких пределах проводимости полианилина при межфазном допировании полианилинового слоя, *Электрохимия* 42(2006)304-309
574. V.F.Ivanov, O.L.Gribkova, S.V.Novikov, A.A.Nekrasov, A.A.Isakova, A.V.Vannikov, G.B.Meshkov, I.V.Yaminsky, Redox heterogeneity in polyaniline films: From molecular to macroscopic scale, *Synthetic Metals* 152(2005)153-156
575. S.V.Kalinin, D.A.Bonnell, Scanning impedance microscopy of electroactive interfaces, *Appl.Phys.Lett.* 78(2001)1306-1308
576. S.V.Kalinin, D.A.Bonnell, Scanning impedance microscopy of an active Schottky barrier diode, *J.Appl.Phys.* 91(2002)832-839

577. S.V.Kalinin, D.A.Bonnell, Local electronic transport at grain boundaries in Nb-doped SrTiO₃, *Phys.Rev.B* 70(2004)235304-1-235304-10
578. J.Shih, V.Meunier, A.P.Baddorf, S.V.Kalinin, Nonlinear transport imaging by scanning impedance microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 85(2004)4240-4242
579. C.W.Lin, F.R.F.Fan, A.J.Bard, High Resolution Photoelectrochemical Etching of n-GaAs with the Scanning Electrochemical and Tunneling Microscope, *J.Electrochem.Soc.* 134(1987)1038-1039
580. D.H.Craston, C.W.Lin, A.J.Bard, High Resolution Deposition of Silver in Nafion Films with the Scanning Tunneling Microscope, *J.Electrochem.Soc.* 135(1988)785-786
581. O.E.Husser, D.H.Craston, A.J.Bard, Scanning Electrochemical Microscopy, High-Resolution Deposition and Etching of Metals, *J.Electrochem.Soc.* 136(1989)3222-3229
582. S.E.Pust, W.Maier, G.Wittstock, Investigation of Localized Catalytic and Electrocatalytic Processes and Corrosion Reactions with Scanning Electrochemical Microscopy (SECM), *Z.Phys.Chem.* 222(2008)1463-1517
583. K.Eckhard, W.Schuhmann, Alternating current techniques in scanning electrochemical microscopy (AC-SECM), *Analyst* 133(2008)1486-1497
584. W.S.Roberts, D.J.Lonsdale, J.Griffiths, S.P.J.Higson, Advances in the application of scanning electrochemical microscopy to bioanalytical systems, *Biosensors and Bioelectronics* 23(2007)301-318
585. X.Lu, Q.Wang, X.Liu, Review: Recent applications of scanning electrochemical microscopy to the study of charge transfer kinetics, *Analytica Chimica Acta* 601(2007)10-25
586. A.L.Whitworth, D.Mandler, P.R.Unwin, Theory of scanning electrochemical microscopy (SECM) as a probe of surface conductivity, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 7(2005)356-365
587. G.Nagy, L.Nagy, Scanning electrochemical microscopy: a new way of making electrochemical experiments, *Fresenius J.Anal.Chem.* 366(2000)735-744
588. A.J.Bard, F.R.F.Fan, Electrochemical Detection of Single Molecules, *Acc.Chem.Res.* 29(1996)572-578
589. F.R.F.Fan, J.Kwak, A.J.Bard, Single Molecule Electrochemistry, *J.Am.Chem.Soc.* 118(1996)9669-9675
590. J.Meier, K.A.Friedrich, U.Stimming, Novel method for the investigation of single nanoparticle reactivity, *Faraday Discuss.* 121(2002)365-372
591. J.V.Macpherson, J.P.Gueneau de Mussy, J.L.Delplancke, High-Resolution Electrochemical, Electrical, and Structural Characterization, of a Dimensionally Stable Ti/TiO₂/Pt Electrode, *J.Electrochem.Soc.* 149(2002)B306-B313

592. Г.К.Будников, Н.А.Улахович, Э.П.Медянцева, Основы электроаналитической химии. Издательство Казанского университета, 1986 г., 288 с.
593. S.M.Sze, Kwok K.Ng, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, 2007, 763p
594. G.Binnig, H.Fuchs, Ch.Gerber, H.Rohrer, E.Stoll, E.Tosatti, Energy-Dependent State-Density Corrugation of a Graphite Surface as Seen by Scanning Tunneling Microscopy, Europhys.Lett. 1(1986)31-36
595. J.E.Griffith, D.A.Grigg, Dimensional metrology with scanning probe microscopes, J.Appl.Phys. 74(1993)R83-R109
596. K.F.Jarusch, T.J.Stark, P.E.Russell, Silicon structures for in situ characterization of atomic force microscope probe geometry, J.Vac.Sci.Technol.B 14(1996)3425-3430
597. H.Itoh, T.Fujimoto, S.Ichimura, Tip characterizer for atomic force microscopy, Review of Scientific Instruments, 77(2006)103704-1-103704-4
598. S.Heike, T.Hashizume, Y.Wada, In situ control and analysis of the scanning tunneling microscope tip by formation of sharp needles on the Si sample and W tip, J.Vac.Sci.Technol.B 14(1996)1522-1526
599. M.Sumetskii, A.A.Kornyshev, U.Stimming, The shape of a nanoprobe determined by imaging spherical clusters, Appl.Phys.Lett. 68(1996)2436-2438
600. A.W.Marczewski, K.Higashitani, Modeling and analysis of experimental atomic force microscope images of hard colloidal particles, Computers Chem. 21(1997)129-142
601. K.A.Ramirez-Aguilar, K.L.Rowlen, Tip Characterization from AFM Images of Nanometric Spherical Particles, Langmuir 14(1998)2562-2566
602. J.A.Derose, J.P.Revel, A comparative study of colloidal particles as imaging standards for microscopy, Journal of Microscopy, 195(1999)64-78
603. J.W.Carlson, B.J.Godfrey, S.G.Sligar, Metal Binding Colloidal Gold Particles: A Versalite Scanning Force Microscope Tip Calibrator for Fluid Imaging, Langmuir 15(1999)3086-3090
604. F.Mizuno, I.Misumi, S.Gonda, T.Kurosawa, Impacts of probe-tip tilt on scanning probe microscopy, J.Vac.Sci.Technol.B 22(2004)3394-3398
605. J.S.Villarrubia, Algorithms for Scanned Probe Microscope Image Simulation, Surface Reconstruction, and Tip Estimation, J.Res.Natl. Stand. Technol. 102(1997)425-454
606. D.J.Keller, F.S.Franke, Envelope reconstruction of probe microscopy images, Surf.Sci. 294(1993)409-419
607. J.S.Villarrubia, Morphological estimation of tip geometry for scanned probe microscopy, Surf.Sci. 321(1994)287-300

608. J.S.Villarrubia, Scanned probe microscope tip characterization without calibrated tip characterizers, *J.Vac.Sci.Technol.B* 14(1996)1518-1521
609. S.Dongmo, M.Troyon, P.Vautrot, E.Delain, N.Bonnet, Blind restoration method of scanning tunneling and atomic force microscopy images, *J.Vac.Sci.Technol.B* 14(1996)1552-1556
610. P.M.Williams, K.M.Shakesheff, M.C.Davies, D.E.Jackson, C.J.Roberts, S.J.B.Tendler, Blind reconstruction of scanning probe image data, *J.Vac.Sci.Technol.B* 14(1996)1557-1562
611. J.S.Villarrubia, A strategy for faster blind reconstruction of tip geometry for scanned probe microscopy, *Proc. SPIE* 3332(1998)10-18
612. L.S.Dongmo, J.S.Villarrubia, S.N.Jones, T.B.Renegar, M.T.Postek, J.F.Song, Experimental test of blind tip reconstruction for scanning probe microscopy, *Ultramicroscopy* 85(2000)141-153
613. B.A.Todd, S.J.Eppell, A method to improve the quantitative analysis of SFM images at the nanoscale, *Surface Science* 491(2001)473-483
614. B.D.Aumond, K.Youcef-Toumi, High precision metrology by means of a novel stereo imaging technique based on Atomic Force Microscopy, *Proc. SPIE* 4344(2001)46-57
615. P.E.Mazeran, L.Odoni, J.L.Loubet, Curvature radius analysis for scanning probe microscopy, *Surf.Sci.* 585(2005) 25-37
616. A.J.Nam, A.Teran, T.A.Lusly, A.J.Melmed, Benign making of sharp tips for STM and FIM: Pt, Ir, Au, Pd, and Rh, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 13(1995)1556-1556
617. О.В.Шерстюк, С.Н.Пронькин, А.Л.Чувилин, А.Н.Саланов, Е.Р.Савинова, Г.А.Цирлина, О.А.Петрий, Электролитические осадки платины на стеклоуглероде — закономерности формирования, морфология и адсорбционные свойства, *Электрохимия* 36(2000) 836-847
618. A.J.Melmed, The art and science and other aspects of making sharp tips, *J.Vac.Sci.Technol.B* 9(1991)601-608
619. R.Morgan, An automatic electropolishing supervisor for preparing field ion microscope specimens, *J.Sci.Instrum.* 44(1967)808-809
620. A.P.Janssen, J.P.Jones, The sharpening of field emitter tips by ion sputtering, *J.Phys.D:Appl.Phys.* 4(1971)118-124
621. A.J.Melmed, J.J.Carroll, An approach to realism in field ion microscopy via zone electropolishing, *J.Vac.Sci.Technol.A* 2(1984)1388-1389
622. H.W.Fink, Mono-atomic tips for scanning tunneling microscopy, *IBM J.Res.Develop.* 30(1986)460-465

623. D.K.Biegelsen, F.A.Ponce, J.C.Tramontana, S.M.Koch, Ion milled tips for scanning tunneling microscopy, *Appl.Phys.Lett.* 50(1987)696-698
624. D.K.Biegelsen, F.A.Ponce, J.C.Tramontana, Simple ion milling preparation of (111) tungsten tips, *Appl.Phys.Lett.* 54(1989)1223-1225
625. J.Mendez, M.Luna, A.M.Baró, Preparation of STM W tips and characterization by FEM, TEM and SEM, *Surf.Sci.* 266(1992)294-298
626. H.S.Kim, M.L.Yu, U.Stauffer, L.P.Murray, D.P.Kern, T.H.P.Chang, Oxygen processed field emission tips for microcolumn application, *J.Vac.Sci.Technol.B* 11(1993)2327-2331
627. O.Albrechtsen, H.W.M.Salemink, K.A.Morch, A.R.Tholen, Reliable tip preparation for high-resolution scanning tunneling microscopy, *J.Vac.Sci.Technol.B* 12(1994)3187-3190
628. C.Schiller, A.A.Koomans, T.L.van Rooy, C.Schonenberger, H.B.Elswijk, Decapitation of tungsten field emitter tips during sputter sharpening, *Surf.Sci.* 339(1995)L925-L930
629. P.Hoffrogge, H.Kopf, R.Reichelt, Nanostructuring of tips for scanning probe microscopy by ion sputtering: Control of the apex ratio and the tip radius, *J.Appl.Phys.* 90(2001)5322-5327
630. Y.Akama, E.Nishimura, A.Sakai, H.Murakami, New scanning tunneling microscopy tip for measuring surface topography, *J.Vac.Sci.Technol.A* 8(1990)429-433
631. P.J.Bryant, H.S.Kim, Y.C.Zheng, R.Yang, Technique for shaping scanning tunneling microscope tips, *Rev.Sci.Instrum.* 58(1987)1115
632. R.Nicolaides, Y.Liang, W.E.Packard, Z.W.Fu, H.A.Blackstead, K.K.Chin, J.D.Dow, J.K.Furdyna, W.M.Hu, R.C.Jaklevic, W.J.Kaiser, A.R.Pelton, M.V.Zeller, J.Belina Jr., Scanning tunneling microscope tip structures, *J.Vac.Sci.Technol.A* 6(1988)445-447
633. Y.Chen, W.Xu, J.Huang, A simple new technique for preparing STM tips, *J.Phys.E:Sci.Instrum.* 22(1989)455-457
634. A.Cricenti, S.Selci, R.Generosi, E.Gori, G.Chiarotti, Sharpening of tungsten tips for scanning tunneling microscope, *Solid State Commun.* 70(1989)897-898
635. J.P.Ibe, P.P.Bey, Jr., S.L.Brandow, R.A.Brizzolara, N.A.Burnham, D.P.DiLella, K.P.Lee, C.R.K.Marrian, R.J.Colton, On electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy, *J.Vac.Sci.Technol.A* 8(1990)3570-3575
636. A.Cricenti, E.Paparazzo, M.A.Scarselli, L.Moretto, S.Selci, Preparation and characterization of tungsten tips for scanning tunneling microscopy, *Rev.Sci.Instrum.* 65(1994)1558-1560

637. R.Zhang, D.G.Ivey, Preparation of sharp polycrystalline tungsten tips for scanning tunneling microscopy imaging, *J.Vac.Sci.Technol.B* 14(1996)1-10
638. Y.Nakamura, Y.Mera, K.Maeda, A reproducible method to fabricate atomically sharp tips for scanning tunneling microscopy, *Rev.Sci.Instrum.* 70(1999)3373-3376
639. L.Anwei, H.Xiaotang, L.Wenhui, J.Guijun, An improved control technique for the electrochemical fabrication of scanning tunneling microscopy microtips, *Rev.Sci.Instrum.*68(1997)3811-3813
640. Y.G.Kim, E.H.Choi, S.O.Kang, G.Cho, Computer-controlled fabrication of ultra-sharp tungsten tips, *J.Vac.Sci.Technol.B* 16(1998)2079-2081
641. D.I.Kim, H.S.Ahn, Etching voltage control technique for electrochemical fabrication of scanning probe microscope tips, *Rev.Sci.Instrum.* 73(2002)1337-1339
642. W.X.Sun, Z.X.Shen, F.C.Cheong, G.Y.Yu, K.Y.Lim, J.Y.Lin, Preparation of cantilevered W tips for atomic force microscopy and apertureless near-field scanning optical microscopy, *Rev.Sci.Instrum.* 73(2002)2942-2947
643. P.Kim, J.H.Kim, M.S.Jeong, D.K.Ko, J.Lee, S.Jeong, Efficient electrochemical etching method to fabricate sharp metallic tips for scanning probe microscopes, *Rev.Sci.Instrum.* 77(2006)103706-1-103706-5
644. H.Morikawa, K.Goto, Reproducible sharp-pointed tip preparation for field ion microscopy by controlled ac polishing, *Rev.Sci.Instrum.* 59(1988)2195-2197
645. R.Fainchtein, P.R.Zarriello, A computer-controlled technique for electrochemical STM tip fabrication, *Ultramicroscopy* 42-44(1992)1533-1537
646. M.Fotino, Nanotips by reverse electrochemical etching, *Appl.Phys.Lett.* 60(1992)2935-2937
647. M.Fotino, Tip sharpening by normal and reverse electrochemical etching, *Rev.Sci.Instrum.* 64(1993)159-167
648. I.H.Musselman, P.E.Russell, Platinum/iridium tips with controlled geometry for scanning tunneling microscopy, *J.Vac.Sci.Technol.A* 8(1990)3558-3562
649. A.A.Gorbunov, B.Wolf, J.Edelmann, The use of silver tips in scanning tunneling microscopy, *Rev.Sci.Instrum.* 64(1993)2393-2394
650. M.Klein, G.Schwitzgebel, An improved lamellae drop-off technique for sharp tip preparation in scanning tunneling microscopy, *Rev.Sci.Instrum.* 68(1997)3099-3103
651. S.Kerfriden, A.H.Nahle, S.A.Campbell, F.C.Walsh, J.R.Smith, The electrochemical etching of tungsten STM tips, *Electrochimica Acta* 43(1998)1939-1944

652. A.D.Muller, F.Muller, M.Hietschold, F.Demming, J.Jersch, K.Dickmann, Characterization of electrochemically etched tungsten tips for scanning tunneling microscopy, *Rev.Sci.Instrum.* 70(1999)3970-3972
653. M.Kulawik, M.Nowicki, G.Thielsch, L.Cramer, H.-P.Rust, H.-J.Freund, T.P.Pearl, P.S.Weiss, A double lamellae dropoff etching procedure for tungsten tips attached to tuning fork atomic force microscopy/scanning tunneling microscopy sensors, *Review of Sci.Instrum.* 74(2003)1027-1030
654. H.Lemke, T.Goddenhenrich, H.P.Bochem, U.Hartmann, C.Heiden, Improved microtips for scanning probe microscopy, *Rev.Sci.Instrum.* 61(1990)2538-2341
655. J.P.Song, N.H.Pryds, K.Glejbol, K.A.Morch, A.R.Tholen, L.N.Christensen, A development in the preparation of sharp scanning tunneling microscopy tips, *Rev.Sci.Instrum.* 64(1993)900-903
656. M.Greiner, P.Kruse, Recrystallization of tungsten wire for fabrication of sharp and stable nanoprobe and field-emitter tips, *Rev.Sci.Instrum.* 78(2007)026104-1-026104-3
657. J.Garnaes, F.Kragh, K.A.Morch, A.R.Tholen, Transmission electron microscopy of scanning tunneling tips, *J.Vac.Sci.Technol.A* 8(1990)441-444
658. I.Ekval, E.Wahlstrom, D.Claesson, H.Olin, E.Olsson, Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM, *Meas.Sci.Technol.* 10(1999)11-18
659. L.A.Hocket, S.E.Creager, A convenient method for removing surface oxides from tungsten STM tips, *Rev.Sci.Instrum.* 64(1993)263-264
660. L.Ottaviano, L.Loizzi, S.Santucci, Scanning Auger microscopy study of W tips for scanning tunneling microscopy, *Rev.Sci.Instrum.* 74(2003)3368-3378
661. E.Paparazzo, L.Moretto, S.Selci, M.Righini, I.Farne, Effects of HF attack on the surface and interface microchemistry of W tips for use in the STM microscope: a scanning Auger microscopy (SAM) study, *Vacuum* 52(1999)421-426
662. J.E.Fasth, B.Loberg, H.Norden, Preparation of contamination-free tungsten specimens for the field-ion microscope, *J.Sci.Instrum.* 44(1967)1044-1045
663. B. Zhang, E. Wang, Fabrication of STM tips with controlled geometry by electrochemical etching and ECSTM tips coated with paraffin, *Electrochim. Acta*, 39(1994)103-106
664. C.E.Bach, R.J.Nichols, W.Beckmann, H.Meyer, A.Schulte, J.O.Besenhard, P.D.Jannakoudakis, Effective Insulation of Scanning Tunneling Microscopy Tips for Electrochemical Studies Using an Electropainting Method, *J.Electrochem.Soc.* 140(1993)1281-1284
665. D.E.Stilwell, S.M.Park, *Electrochemistry of Conductive Polymers. II.Electrochemical Studies on Growth Properties of Polyaniline*, *J.Electrochem.Soc.* 135(1988)2254-2262

666. М.Поуп, Изополи- и гетерополиоксометаллаты. М., Наука, Новосибирск, 1990, С.112.
667. Inert Anodes for Aluminium Electrolysis, 1st edition, I.Galasiu, R.Galasiu, J.Thonstad, Aluminium-Verlag, Germany, 2007
668. R P. Pawlek, Inert anodes: an update, Light Metals, 2008, 1039-1045
669. Д.А.Симаков, П.В.Поляков, В.А.Блинов, Ю.Н.Попов, Инертные аноды в электролитическом производстве алюминия, Цветные металлы №12 (2001) 95
670. Y.X.Liu, J.Thonstad, Oxygen overvoltage on SnO₂-based anodes in NaF-AlF₃-Al₂O₃ melts. Electrocatalytic effects of doping agents, Electrochim. Acta 28(1983)113-116.
671. A.M.Vecchio-Sadus, D.C.Constable, R.Dorin, E.J.Frazer, I.Fernandez, G.S.Neal, S.Lathabai, M.B.Trigg, Tin dioxide-based ceramics as inert anodes for aluminium smelting: a laboratory study, Light Metals, 1996, 259-265.
672. H. Xiao. R. Hovland, S. Rolseth, J. Thonstad, Studies on the Corrosion and the Behavior of Inert Anodes in Aluminum Electrolysis, Metallur Mater Trans B, 27 (1996)185-194.
673. R.Keller, S.Rolseth, J.Thonstad, Mass transport considerations for the development of oxygen-evolving anodes in aluminum electrolysis, Electrochim. Acta 42(1997)1809-1817.
674. A.-M.Popescu, S.Michaiu, S.Zuca, Microstructure and Electrochemical Behaviour of some SnO₂-based Inert Electrodes in Aluminium Electrolysis, Z.Naturforsch. A 57(2002) 71-75.
675. I.Galasiu, D.Popescu, R.Galasiu, M.Modan, P.Stanciu, Results of 100 hours electrolysis test of inert anodes in a pilot cell, Light Metals 1997, 273-280.
676. C.Wang, J.Wang, C.Wang, H.Chen, W.Su, G.Zang, P.Qi, Nonlinear electrical characteristics of SnO₂•CuO ceramics with different donors, J.Appl.Phys. 97 (2005) 126103-1-126103-3; S.R. Dhage, V. Ravi, Influence of various donors on nonlinear I-V characteristics of tin dioxide ceramics, Appl. Phys. Lett., 83 (2003) 4539 - 4541.
677. K.Uematsu, N.Mizutani, M.Kato, Electrical properties of high purity tin dioxide doped with antimony, J.Mater.Sci. 22(1987)915-918
678. J.A.Cerri, E.R.Leite, D.Gouvea, E.Longo, J.A.Varela, Effect of Cobalt(II) oxide and Manganese (IV) oxide on Sintering of Tin (IV) Oxide, J.Am.Ceram.Soc. 79(1996)799-804
679. N. Dolet, J.-M. Heintz, M. Onillon, J.-P. Bonnet, Densification of 0.99SnO₂-0.01CuO Mixture: Evidence for Liquid Phase Sintering, J. Eur. Ceram. Soc., 9 (1992) 19 - 25.

680. M.R.Cassia-Santos, V.C.Sousa, M.M.Oliveira, F.R.Sensato, W.K.Bacelar, J.W.Gomesa, E.Longoa, E.R.Leite, J.A.Varela, Recent research developments in SnO₂-based varistors, *Materials Chemistry and Physics* 90 (2005) 1-9
681. R.Metz, J.Morel, M.Houabes, J.Pansiot, M.Hassanzadeh, High voltage characterization of tin oxide varistors, *J.Mater.Sci* 42 (2007) 10284-10287
682. P.R.Bueno, J.A.Varela, E.Longo, SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 505-529
683. S. Zuca, M. Terzi, M. Zaharescu, K. Matiasovsky, Contribution to the study of SnO₂-based ceramics. Part II. Effect of various oxide additives on the sintering capacity and electrical conductivity of SnO₂, *J. Mater. Sci.*, 26 (1991) 1673 – 1676.
684. J.Thonstad, P.Fellner, G.M.Haarberg, J.Hives, H.Kvande, A.Sterten, Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Heroult Process, 3rd edition, Aluminium-Verlag, Germany, 2001
685. Ю.Г.Михалев, В.А.Блинов, П.В.Поляков, О некоторых особенностях электрохимических поляризационных измерениях в системе жидкий металлический электрод – солевой расплав, *Расплавы*, № 4 (1991) 8–13
686. H.Xiao, J.Thonstad, S.Rolseth, The Solubility of SnO₂ in NaF-AlF₃-Al₂O₃ Melts, *Acta Chemica Scandinavica*, 49 (1995) 96-102
687. J.-H.Yang, J.Thonstad, On the behaviour of tin-containing species in cryolite-alumina melts, *J.Appl.Electrochem.* 27 (1997) 422-427
688. L.Issaeva, J,Yang, G.M.Haarberg, J.Thonstad, N.Aalberg, Electrochemical behaviour of tin species dissolved in cryolite-alumina melts, *Electrochim.Acta* 42 (1997) 1011-1018
689. B.Scharifker, G.Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochim.Acta* 28 (1983) 879-889
690. K.S.Osen, C.Rosenkilde, A.Solheim, E.Skybakmoen, The behaviour of moisture in cryolite melts, *Light Metals* 2009, 395-400
691. C.F. Windish Jr., S.C. Marschman, Electrochemical polarization studies on Cu and Cu-containing cermet anodes for the aluminium industry, *Light Metals* 1987, R.D. Zabreznik ed., *Light Metals* (1987) 351-355
692. P.G. Russell, Activity of anodic oxide films on metal and cermet anodes in cryolite-alumina melts, *J.Appl. Electrochem*, 16 (1986) 147-155
693. S.Pietrzyk, Electrochemical testing of inert anodes for aluminium electrolysis, *World of Metallurgy - ERZMETALL* 60 (2007) 255-259

694. S.Zuca, A.Popescu, N.Ene, V.Constantin, Studiul anozilor inerti pe baza de SnO₂ in topiturile criolit-alumina, Revista de Chimie 50 (1999) 42-47
695. O. Scarlat, M. Susana-Mihaiu, M. Zaharescu, Semiconducting densified SnO₂-ceramics obtained by a novel sintering technique, J. Eur. Ceram. Soc., 22 (2002) 1839-1846
696. C.Li, J.Wang, W.Su, H.Chen, W.Wang, D.Zhuang, Investigation of electrical properties of SnO₂•Co₂O₃•Sb₂O₃ varistor system, Physica B 307 (2001) 1-8
697. C.Wang, J.Wang, W.Su, Microstructural Morphology and Electrical Properties of Copper- and Niobium-Doped Tin Dioxide Polycrystalline Varistors, J. Am. Ceram. Soc., 89 (2006) 2502-2508
698. C.Wang, J.Wang, W.Su, G.Zang, P.Qi, Electrical properties of SnO₂•CuO•Ta₂O₅ varistor system, Materials Letters 59 (2005) 201-204
699. H.R.Kokabi, J.Provost, G.Desgardin, A new device for electrical resistivity measurements as a function of temperature (86-700K) under controlled atmosphere by the four-probe method, Rev.Sci.Instrum. 64 (1993) 1549-1553
700. M.Rumyantseva, M.Labeau, G.Delabouglise, L.Ryabova, I.Kutsenok, A.Gaskov, Copper and nickel doping effect on interaction of SnO₂ with H₂S, J. Mater. Chem., 7 (1997) 1785-1790
701. R.S.Niranjan, K.R.Patil, S.R.Sainkar, J.S.Mulla, High H₂S-sensitive copper-doped tin oxide thin films, Materials Chemistry and Physics 80 (2003) 250-256
702. J.Ni, X.Zhao, X.Zheng, J.Zhao, B.Liu, Electrical, structural, photoluminescence and optical properties of *p*-type conducting, antimony-doped SnO₂ thin films, Acta Materialia 57(2009)278-285
703. M.M.Bagheri-Mohagheghi, N.Shahtahmasebi, M.R.Alinejad, A.Youssefi, M.Shokooh-Saremi, Fe-doped SnO₂ transparent semi-conducting thin films deposited by spray pyrolysis technique: Thermoelectric and *p*-type conductivity properties, Solid State Science 11(2009)233-239
704. S.Ji, Z.He, Y.Song, K.Liu, Z.Ye, Fabrication and characterization of indium-doped *p*-type SnO₂ thin films, J.Cryst.Growth 259(2003)282-285
705. Милнс А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. М.: Мир, 1975. 432 с.
706. Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос, Электронные свойства сильно легированных полупроводников. М., Наука, 1979
707. S.Mihaiu, O.Scarlat, G.Aldica, M.Zaharescu, Electronic conduction of the Sn_{1-x}Cu_{x/3}Sb_{2x/3}O₂ ($x \leq 1/2$) rutile type structures, J.Optoelectr. Adv. Mater. 5(2003)913-918

708. M.K.Paria, H.S.Maiti, Electrical conductivity and defect structure of polycrystalline tin dioxide doped with antimony oxide, *J.Mater.Sci.* 17(1982)3275-3280
709. T.Sahm, A.Gurlo, N.Barsan, U.Weimar, Basics of oxygen and SnO₂ interaction; work function change and conductivity measurements, *Sensors and Actuators B* 118 (2006) 78-83
710. Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 6, Semiconductor Electrodes and Photo-electrochemistry. Editors: A.J. Bard, M. Stratmann, S. Licht, Wiley-VCH:2002
711. V.S.Bagotsky, Fundamentals of Electrochemistry, Second Edition, Wiley, 2006
712. J.C.Tranchart, L.Hollan, R.Memming, Localized Avalance Breakdown on GaAs Electrodes in Aqueous Electrolytes, *J.Electrochem.Soc.* 125 (1978) 1185-1187
713. M.S.Castro, C.M.Aldao, Characterization of SnO₂-Varistors with Different Additives, *J.Europ.Ceram.Soc.* 18(1998)2233-2239
714. A.P.Rizzato, C.V.Santilli, S.H.Pulcinelli, D.Stuerga, D.Chaumont, V.Briois, Densification of Mn-Doped Tin Oxide Films by Conventional Heating and Microwave Heating Treatment, *Physica Scripta*, 115(2005)291-293
715. Г.А. Цирлина, Ю.Е.Рогинская, Г.Г.Постовалова, Электрохимическое поведение SnO₂-TiO₂ оксидных наноструктур на стеклоуглеродных подложках, *Электрохимия* 34(1998) 569-574
716. Г.Г.Постовалова, О.В.Морозова, Б.Ш.Галямов, Е.Н.Лубнин, С.Г.Прутченко, Н.В.Козлова, Ю.Е.Рогинская, Наноструктурированные пленки на основе смешанных оксидов олова и титана, *Журнал неорганической химии*, 43(1998)36-46
717. Г.Г.Постовалова, Ю.Е.Рогинская, С.А.Завьялов, Б.Ш.Галямов, Н.Л.Климасенко, Образование областей с высокой проводимостью в наноструктурированных пленках SnO₂-AO_x (A=Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺) под воздействием УФ-облучения или H₂, *Неорганические материалы* 36(2000)452-463
718. Т.Л.Кулова, А.М.Скундин, Ю.Е.Рогинская, Ф.Х.Чибирова, Интеркаляция лития в наноструктурированные пленки на основе оксидов олова и титана, *Электрохимия*, 40 (2004) 484-492
719. M. Pourbaix, Atlas d'Equilibres Electrochimiques, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
720. M.Metikos-Hukovic, A.Resetic, V.Gvozdic, Behaviour of tin as a valve metal, *Electrochim.Acta* 40(1995)1777-1779
721. R.Diaz, S.Joiret, A.Cuesta, I.Diez-Perez, P.Allongue, C.Gutierrez, P.Gorostiza, F.Sanz, Electrochemically Grown Tin Oxide Thin Films: In Situ Characterization of Electronic Properties and Growth Mechanism, *J.Phys.Chem.B* 108(2004)8173-8181

722. I.A.Courtney, J.R.Dahn, Key Factors Controlling the Reversibility of the Reaction of Lithium with SnO₂ and Sn₂BPO₆ Glass, *J.Electrochem.Soc.* 144(1997)2943-2948
723. I.A.Courtney, J.R.Dahn, Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites, *J.Electrochem.Soc.* 144(1997)2045-2052
724. K. J. Stout, P. J. Sullivan, W. P. Dong, E. Mainsah, N. Luo, T. Mathia, H. Zahouani (1994), The development of methods for the characterization of roughness on three dimensions. Publication no. EUR 15178 EN of the Commission of the European Communities, Luxembourg,
725. G. Barbato, K. Carneiro, D. Cuppini, J. Garnaes, G. Gori, G. Hughes, C. P. Jensen, J. F. Jørgensen, O. Jusko, S. Livi, H. McQuoid, L. Nielsen, G. B. Picotto, G. Wilkening Scanning tunnelling microscopy methods for roughness and micro hardness measurements, Synthesis report for research contract with the European Union under its programme for applied metrology, European Commission Catalogue number: CD-NA-16145 EN-C, Brussels Luxenburg (1995).
726. M.Aguilar, A.I.Oliva, E.Anguiano, Imaging in scanning tunneling microscopy and its relationship with surface roughness, *Europhys.Lett.* 46(1999)442-447
727. M.Aguilar, A.I.Oliva, E.Anguiano, The importance of imaging conditions in scanning tunneling microscopy for the determination of surface texture and roughness, *Surf.Sci.* 420(1999)275-284
728. V.Lakshminarayanan, R.Srinivasan, D.Chu, S.Gilman, Area determination in fractal surfaces of Pt and Pt-Ru electrodes, *Surface Science* 392(1997)44-51
729. H.M.Saffarian, R.Srinivasan, D.Chu, S.Gilman, Area determination in fractal surfaces of Pt and Pt-Ru catalysts for methanol oxidation, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1447-1454
730. P.Klapetek, I.Ohlidal, J.Bilek, Influence of the atomic force microscope tip on the multifractal analysis of rough surfaces, *Ultramicroscopy* 102(2004)51-59
731. J.B.da Silva Jr., E.A.de Vasconcelos, B.E.C.A.dos Santos, J.A.K.Freire, V.N.Freire, G.A.Farias, E.F.da Silva Jr., Statistical analysis of topographic images of nanoporous silicon and model surfaces, *Microelectronics Journal*, 36(2005)1011-1015
732. P.Falaras, A.P.Xagas, Roughness and fractality of nanostructured TiO₂ films prepared via sol-gel technique, *J.Mater.Sci.* 37(2002)3855-3860
733. M.Khaneghie, A.Zendehnam, M.Mirzaei, Statistical characteristics of fluctuation of heights, surface roughness and fractal properties of Cu thin films, *J.Phys.:Conf.Ser.* 61(2007)529-533

734. M.C.Lafouresse, P.J.Heard, W.Schwarzacher, Surface roughness analysis of electroplated Cu, *Electrochim.Acta* 53(2007)229-232
735. A. Harriman, G. R. Millward, P. Neta, M. C. Richoux, J. M. Thomas, Interfacial electron-transfer reactions between platinum colloids and reducing radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 92(1988)1286-1290
736. D.N.Furlong, A.Launikonis, W.H.F.Sasse, J.V.Sanders, Colloidal platinum sols. Preparation, characterization and stability towards salt, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 80(1984) 571-588
737. K.A.Friedrich, F.Henglein, U.Stimming, W.Unkauf, Investigation of Pt particles on gold substrates by IR spectroscopy. Particle structure and catalytic activity, *Colloids and Surfaces A* 134(1998)193-206
738. K.A.Friedrich, F.Henglein, U.Stimming, W.Unkauf, Size dependence of the CO monolayer oxidation on nanosized Pt particles supported on gold, *Electrochim.Acta* 45(2000)3283-3293
739. Sh. K. Shaikhutdinov, F. A. Möller, G. Mestl, R. J. Behm, Electrochemical Deposition of Platinum Hydrosol on Graphite Observed by Scanning Tunneling Microscopy, *Journal of Catalysis*, 163(1996)492-495
740. E. Rach, J. Heitbaum, Electrochemically induced surface modifications of Pt-Au alloy, *Electrochimica Acta*, 32(1987)1173-1180
741. L.M. Plyasova, I.Yu. Molina, A.N. Gavrilov, S.V. Cherepanova, O.V. Cherstiouk, N.A. Rudina, E.R. Savinova, G.A. Tsirlina, Electrodeposited platinum revisited: Tuning nanostructure via the deposition potential, *Electrochimica Acta* (2006) 51, 4477-4488
742. O.V.Cherstiouk, A.N.Gavrilov, L.M.Plyasova, I.Yu.Molina, G.A.Tsirlina, E.R.Savinova, Influence of structural defects on the electrocatalytic activity of platinum, *J.Solid State Electrochem* 12(2008)497-509
743. Л.М.Плясова, И.Ю.Молина, С.В.Черепанова, Н. А. Рудина, Е.Р.Савинова, С.Н.Пронькин, Г.А Цирлина, Рентгеновская дифрактометрия и микроскопия дисперсных электролитических осадков платины и палладия субмикронных толщин на поликристаллических подложках, *Электрохимия* 38(2002)1236-1252
744. P. G. Allen, S. D. Conradson, M. S. Wilson, S. Gottesfeld, I. D. Raistrick, J. Valerio, M. Lovato, In situ structural characterization of a platinum electrocatalyst by dispersive x-ray absorption spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 39(1994)2415-2418
745. Y. Takasu, N. Ohashi, X. -G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, K. Yahikozawa, Size effects of platinum particles on the electroreduction of oxygen, *Electrochim. Acta*, 41(1996)2595-2600

746. Ю.М.Максимов, А.С.Лапа, Б.И.Подловченко, Адсорбция атомов меди на палладиевых электродах, *Электрохимия* 25(1989) 712-714
747. M.W.Breiter, Dissolution and adsorption of hydrogen at smooth Pd wires at potentials of the alpha phase in sulfuric acid solution, *J.Electroanalyt.Chem.* 81(1977)275-284
748. Е.А.Колядко, Лу Шиган, Б.И.Подловченко, Использование адатомов металлов для исследования растворения водорода в α -фазе Pd(H), *Электрохимия*, 28 (1992) 385-390
749. Г.А.Цирлина, М.Ю.Русанова, О.А.Петрий, Сравнительное изучение сорбции дейтерия и протия палладием из кислых растворов, *Электрохимия*, 29(1993)469-471
750. Г.А.Цирлина, М.Ю.Русанова-Бердоносова, В.А.Рознятовский, О.А.Петрий, Сорбция дейтерия и протия палладием в равновесных условиях из растворов смешанного изотопного состава, *Электрохимия*, 31(1995)25-29
751. Ю.Д.Гамбург, *Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов*. М.:Янус-К, 1997, 320 с.
752. О.А.Петрий, Г.А.Цирлина, С.Н.Пронькин, Ф.М.Спиридонов, М.Л.Хрущева, Платинированная платина: зависимость размера частиц и текстуры от условий приготовления, *Электрохимия* 35(1999)12-22
753. Б.И.Подловченко, Р.П.Петухова, Е.А.Колядко, А.Д.Лифшиц, Исследование электролитических осадков палладия, полученных при разных потенциалах, *Электрохимия* 12(1976)813-816
754. B.I. Podlovchenko, E.A.Kolyadko, Lu Shigan, Specific features of hydrogen sorption by palladium dispersed forms at α -phase potentials, *J. Electroanalyt.Chem.* 399(1995)21-27
755. Лу Шиган, Е.А.Колядко, Б.И.Подловченко, Получение и свойства осадков палладия на угольной ткани, *Электрохимия* 29(1993)465-468
756. D.Rand, R.Woods, A study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1 M sulphuric acid by cyclic voltammetry, *J. Electroanalyt. Chem.* 35(1972)209-218
757. Ю.Е.Рогинская, Е. Лубнин, Т.Я.Сафонова, А.Л.Чувиллин, Г.А.Цирлина, Структурные особенности аномальных электролитических осадков палладия, образующихся в условиях гидридообразования, *Электрохимия* 39(2003)253-262
758. R.V.Bucur, Effect of trapping on the solubility and diffusivity of hydrogen in palladium (α -phase), *J.Mater.Sci.* 22(1987)3402-3406
759. H.Masuda, K.Fukuda, Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina, *Science* 268 (1995) 1466-1468

760. S.Shingubara, Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates, *J.Nanoparticle Res.* 5(2003)17-30
761. O.Jessensky, F.Muller, U.Gosele, Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina, *Appl.Phys.Lett.* 72(1998)1173-1175
762. K.Nielsch, J.Choi, K.Schwirn, R.B.Wehrspohn, U.Gosele, Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10% Porosity Rule, *NanoLett.* 2(2002)677-680
763. G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, H. Graener, G. Seifert, K. Nielsch, J.Choi, P. Goring, U. Gosele, P. Miclea, R.B. Wehrspohn, Surface-enhanced Raman spectroscopy employing monodisperse nickel nanowire arrays, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 023106-1-023106-3
764. R.E. Benfield, J.C.Dore, D.Grandjean, M.Kroll, Structural studies of metallic nanowires with synchrotron radiation, *J. Alloy Compd.* 362 (2004) 48-55
765. A. Jagminas, S. Lichusina, M.Kurtinaitiene, A.Selskis, Concentration effect of the solutions for alumina template ac filling by metal arrays, *Appl. Surf. Sci.* 211 (2003) 194-202.
766. K.S. Napolskii, A.A. Eliseev, N.V. Yesin, A.V. Lukashin, Yu.D. Tretyakov, N.A. Grigorieva, S.V. Grigoriev, H. Eckerlebe, Ordered arrays of Ni magnetic nanowires: Synthesis and investigation, *Physica E* 37 (2007) 178-183.
767. H. Wang, Y. Wu, L. Zhang, X. Hu, Fabrication and magnetic properties of FePt multilayered nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 232508-1-232508-3
768. Y. Piao, H. Lim, J. Chang, W.-Y. Lee, H. Kim, Nanostructured materials prepared by use of ordered porous alumina membranes, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2997-3013
769. S. Trasatti, O.A. Petrii, Real surface area measurements in electrochemistry, *Pure Appl. Chem.* 5 (1991) 711-734
770. O. V. Cherstiouk, A. N. Gavrilov, L. M. Plyasova, I. Yu. Molina, G. A. Tsirlina, E.R.Savinova, Influence of structural defects on the electrocatalytic activity of platinum, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 497-509
771. G.S.Attard, C.G.Goltner, J.M.Corker, S.Henke, R.H.Templer, Liquid-Crystal Templates for Nanostructured Metals, *Angew. Chem. Int. Edn.* 36 (1997) 1315-1317
772. H. Hirai, N. Yakura, Y. Seta, S. Hodoshima, Characterization of palladium nanoparticles protected with polymer as hydrogenation catalyst, *React. Funct. Polym.* 37 (1998) 121-131
773. H. Hirai, N. Yakura, Protecting polymers in suspension of metal nanoparticles, *Polymers for Advanced Technologies* 12 (2001) 724-733

774. И.М.Паписов, Матричная полимеризация и другие матричные и псевдоматричные процессы как путь получения композиционных материалов, *Высокомолекулярные соединения Б*, 39(1997)562-574
775. S.T. Payne, The separation and determination of the platinum metals, *Analyst* 85 (1960) 698-714
776. O.A. Petrii, T.Y. Safonova, G.A. Tsirlina, M.Y. Rusanova, Nanoheterogeneous electrocatalysts fabricated by palladizing of platinum, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4117-4126
777. M.Y. Rusanova, M. Grden, A. Czerwinski, G.A. Tsirlina, O.A. Petrii, Isotope effects in α -PdH(D) as an instrument for diagnosing bulk defects, *J. Solid-State Electrochem.* 5 (2001) 212-220.
778. O.A. Petrii, T.Y. Safonova, Electroreduction of nitrate and nitrite anions on platinum metals: A model process for elucidating the nature of the passivation by hydrogen adsorption, *J. Electroanal. Chem.* 331 (1992) 897-912
779. G. Trejo, H. Ruiz, R. Ortega Borges, Y. Meas, Influence of polyethoxylated additives on zinc electrodeposition from acidic solutions, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 685-692
780. P.F. Bahena, Y.M. Mendez, R. Ortega, L. Salgano, G. Trejo, An EQCM study of polyethyleneglycol 8000 adsorption and its coadsorption with Cl⁻ ions on Pt in perchloric acid solutions, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 989-997
781. J.J. Kelly, A.C. West, Copper deposition in the presence of polyethylene glycol: I. Quartz crystal microbalance study, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3472-3476
782. B.I. Podlovchenko, O.A. Petrii, A.N. Frumkin, H. Lal, The behaviour of a platinized-platinum electrode in solutions of alcohols containing more than one carbon atom, aldehydes and formic acid, *J. Electroanal. Chem.* 11 (1966) 12-25
783. R. A. Horch, T. D. Golden, N. A. D'Souza, L. Riester, Electrodeposition of nickel/montmorillonite layered silicate nanocomposite thin films, *Chem. Matter.* 14 (2002) 3531-3538
784. M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Sci. Eng.* 28 (2000) 1-63
785. S. G. Starodoubtsev, E. K. Lavrentyeva, A. R. Khokhlov, G. Allegra, A. Famulari, S. V. Meille, Mechanism of smectic arrangement of montmorillonite and bentonite clay platelets incorporated in gels of poly(acrylamide) induced by the interaction with cationic surfactants, *Langmuir* 22 (2006) 369-374

786. K.-S. Choi, E.W. McFarland, G.D. Stucky, Electrochemical Properties of Thin Mesoporous Platinum Films Synthesized Utilizing Potential-Controlled Surfactant Assembly, *Adv. Mater.* 15 (2003) 2018-2021
787. R. Delhez, T. H. Keijser, J. I. Langford, D. Louer, E. J. Mittemeijer, E. J. Sonneveld, in: R.A. Young (Ed.), *The Rietveld Method*, IUCr Monograph No.5, Oxford University Press, New York, 1993, Ch. 8.
788. Th. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer, H. C. F. Rozendaal, The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures, *J. Appl. Cryst.* 16 (1983) 309-316
789. S. N. Pron'kin, O. A. Petrii, G. A. Tsirlina, D. J. Schiffrin, Size effects on the electrochemical oxidation of oxalic acid on nanocrystalline platinum, *J. Electroanal. Chem.* 480 (2000) 112-119
790. A. N. Gavrilov, A. O. Petrii, A. A. Mukovnin, N.V. Smirnova, T.V. Levchenko, G.A. Tsirlina, Pt-Ru electrodeposited on gold from chloride electrolytes, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2775-2784
791. R.M. Penner, Mesoscopic Metal Particles and Wires by Electrodeposition, *J. Phys. Chem. B* 106(2002)3339-3353
792. H. Liu, R.M. Penner, Size-Selective Electrodeposition of Mesoscale Metal Particles in the Uncoupled Limit, *J. Phys. Chem. B* 104(2000)9131-9139
793. H. Liu, F. Favier, K. Ng, M.P. Zach, R.M. Penner, Size-Selective electrodeposition of meso-scale metal particles: a general method, *Electrochim. Acta* 47(2001)671-677
794. J.L. Fransaer, R.M. Penner, Brownian Dynamics Simulation of the Growth of Metal Nanocrystal Ensembles on Electrode Surfaces from Solution. I. Instantaneous Nucleation and Diffusion-controlled Growth, *J. Phys. Chem. B* 103(1999)7643-7653
795. R.M. Penner, Brownian Dynamics Simulations of the Growth of Metal Nanocrystal Ensembles on Electrode Surfaces in Solutions: 2. The Effect of Deposition Rate on Particle Size Dispersion, *J. Phys. Chem. B* 105(2001)8672-8678
796. J.V. Zoval, R.M. Stiger, P.R. Biernacki, R.M. Penner, Electrochemical Deposition of Silver Nanocrystallinities on the Atomically Smooth Graphite Basal Plane, *J. Phys. Chem.* 100(1996)837-844
797. J.V. Zoval, J. Lee, S. Gorer, R.M. Penner, Electrochemical Preparation of Platinum Nanocrystallinities with Size Selectivity on Basal Plane Oriented Graphite Surfaces, *J. Phys. Chem. B* 102(1998)1166-1175

798. M.A.Anderson, S.Gorer, R.M.Penner, A Hybrid Electrochemical/Chemical Synthesis of Supported, Luminescent Cadmium Sulfide Nanocrystals, *J.Phys.Chem.B* 101(1997)5895-5899
799. S.Gorer, R.M.Penner, "Multipulse" Electrochemical/Chemical Synthesis of CdS/S Core/Shell Nanocrystals Exhibiting Ultranarrow Photoluminescence Emission Lines, *J.Phys.Chem.B* 103(1999)5750-5753
800. F.Atamny, A.Baiker, Platinum Particles Supported on Carbon: Potential and Limitations of Characterization by STM, *Surf.Interface Anal.* 27(1999)512-516
801. C.R.K.Rao, D.C.Trivedi, Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications, *Coord.Chem.Rev.* 249(2005)613-631
802. J.L. Zubimendi, L. Vazquez, P. Ocon, J.M. Vara, W.E. Triaca, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, Early Stages of Platinum Electrodeposition on Highly Oriented Pyrolytic Graphite: Scanning Tunneling Microscopy Imaging and Reaction Pathway, *J. Phys. Chem.* 93(1997)5095–5102
803. P.Shen, N.Chi, K.Y.Chan, D.L.Phillips, Platinum nanoparticles spontaneously formed on HOPG, *Appl.Surf.Sci.* 172(2001)159-166
804. M.Miranda-Hernandez, I.Gonzales, N.Batina, Silver Electrocrystallization onto Carbon Electrodes with Different Surface Morfology: Active Sites vs Surface Features, *J.Phys.Chem.B* 105(2001)4214-4223
805. A.Milchev, *Electrocrystallization. Fundamentals of Nucleation and Growth.* Kluwer 2002, 280 p.
806. L.Vazquez, A.Hernandez Creus, P.Carro, P.Ocon, P.Herrasti, C.Palacio, J.M.Vara, R.C.Salvarezza, A.J.Arvia, Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Electron Microscopy Observations of the Early Stage of Silver Deposition on Graphite Single Crystal Electrodes, *J.Phys.Chem.* 96(1992)10454-10460
807. G. Lu, G. Zangari, Electrodeposition of Platinum on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. Part I: Electrochemical Characterization, *J. Phys. Chem. B*, 109(2005) 7998–8007
808. G. Lu, G. Zangari, Electrodeposition of platinum nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite. Part II: Morphological characterization by atomic force microscopy, *Electrochim. Acta*, 51(2006) 2531–2538
809. I.L. Lee, K.Y. Chan, D.L. Phillips, Atomic force microscopy of platinum nanoparticles pre-pared on highly oriented pyrolytic graphite, *Ultramicroscopy*, 75(1998) 69–76
810. F. Gloaguen, J.M. Leger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel, Platinum electro-deposition on graphite: electrochemical study and STM imaging, *Electrochim. Acta*, 44(1999)1805–1816

811. D.Stoychev, A.Papoutsis, A.Kelaidopoulou, G.Kokkinidis, A.Milchev, Electrodeposition of platinum on metallic and nonmetallic substrates - selection of experimental conditions, *Mater.Chem.Phys.* 72(2001)360-365
812. J.Widera, W.Grochala, K.Jackowska, J.Bukowska, Electrooxidation of o-methoxyaniline as studied by electrochemical and SERS methods, *Synth.Metals* 89(1997)29-37
813. В.В.Малев, В.В.Кондратьев, Процессы переноса заряда в пленках проводящих полимеров, *Успехи химии*, 75(2006) 166-182
814. D.E.Stilwell, S.M.Park, Electrochemistry of Conductive Polymers. V. In situ spectroelectrochemical studies of polyaniline films, *J.Electrochem.Soc.* 136(1989)427-433; Y.B.Shim, M.S.Won, S.M.Park, Electrochemistry of conductive polymers. VIII. In situ spectroelectrochemical studies of polyaniline growth mechanisms, *J.Electrochem.Soc.* 137(1990)538-544
815. L.D.Arsov, W.Plieth, G.Kossmehl, Electrochemical and Raman spectroscopic study of polyaniline; Influence of the potential on the degradation of polyaniline, *J.Solid State Electrochem.* 2(1998)355-361; H.Yang, A.J.Bard, The application of fast scan cyclic voltammetry. Mechanistic study of the initial stage of electropolymerization of aniline in aqueous solutions, *J.Electroanal.Chem.* 339(1992)423-449;
816. E.M.Genies, M.Lapkowski, J.F.Penneau, Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak, *J.Electroanal.Chem.* 249(1988)97-107
817. J.Widera, B.Palys, J.Bukowska, K.Yackowska, Effect of anions on the electrosynthesis, electroactivity and molecular structure of poly(o-methoxyaniline), *Synth.Metals* 94(1998)265-272
818. В.В.Кондратьев, Е.Г.Толстопятова, Я.В.Трофимова, В.В.Малев, Влияние концентрации электролита и природы алкильного заместителя на электрохимическое поведение политиофеновых пленок, *Электрохимия* 39(2003)1097-1106
819. M.A.Vorotyntsev, M.Graczyk, A.Lisowska-Oleksiak, J.Goux, C.Moise, Reactions of solute species at an electrode modified with titanocene functionalized polypyrrole film: ferrocene and titanocene dichloride, *J.Solid State Electrochem.* 8(2004)818-827
820. M.A.Vorotyntsev, M.Casalta, E.Pousson, L.Roullier, G.Boni, C.Moise, Redox properties of titanocene-pyrrole derivative and its electropolymerization, *Electrochim.Acta* 46(2001)4017-4033
821. J.P.Correia, M.Graczyk, L.M.Abrantes, M.A.Vorotyntsev, Polypyrrole films functionalized with pendant titanocene dichloride complexes: Ellipsometric study of the electropolymerization process, *Electrochim.Acta* 53(2007)1195-1205

822. S. Asavapiriyant, G. K. Chandler, G. A. Gunawardena, D. Pletcher, The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions, *J.Electroanal.Chem.* 177(1984)229-244
823. S. Asavapiriyant, G. K. Chandler, G. A. Gunawardena, D. Pletcher, The electrodeposition of poly-N-methylpyrrole films from aqueous solutions, *J.Electroanal.Chem.* 177(1984)245-251
824. Y.T.Kim, R.W.Collins, K.Vedam, D.L.Allara, Real time spectroscopic ellipsometry. In situ characterization of pyrrole electropolymerization, *J.Electrochem.Soc.* 138(1991)3266-3275
825. A.J.Downard, D.Pletcher, The influence of water on the electrodeposition of polypyrrole in acetonitrile, *J.Electroanal.Chem.* 206(1986)139-145
826. A.J.Downard, D.Pletcher, A study of the conditions for the electrodeposition of polythiophen in acetonitrile, *J.Electroanal.Chem.* 206(1986)147-152
827. A.Hamnett, A.R.Hillman, Ellipsometric study of the nucleation and growth of polythiophene films, *J.Electrochem.Soc.* 135(1988)2517-2524
828. P. Soubiran, S. Aeiyaeh, P. C. Lacaze, Formation of polyparaphenylene (PPP) films by electrooxidation of biphenyl in CH_2Cl_2 : A study of the nucleation process at a platinum electrode, *J.Electroanal.Chem.* 303(1991)125-137
829. K. Bade, V. Tsakova, J. W. Schultze, Nucleation, growth and branching of polyaniline from microelectrode experiments, *Electrochim.Acta* 37(1992)2255-2261
830. R.E.Noftle, D.Pletcher, The mechanism of electrodeposition of composite polymers including polypyrrole, *J.Electroanal.Chem.* 227(1987)229-235
831. A.Hamnett, S.J.Higgins, P.R.Fisk, W.J.Albery, An ellipsometric study of polypyrrole films on platinum, *J.Electroanal.Chem.* 270(1989)479-488
832. M.A.Vorotyntsev, M.Skompska, E.Pousson, J.Goux, C.Moise, Memory effects in functionalized conducting polymer films: titanocene derivatized polypyrrole in contact with THF solutions, *J.Electroanal.Chem.* 552(2003)307-317
833. A.R.Hillman, E.F.Mallen, Nucleation and growth of polythiophene films on gold electrodes, *J.Electroanal.Chem.* 220(1987)351-367
834. V. E. Kazarinov, M. D. Levi, A. M. Skundin, M. A. Vorotyntsev, Phenomenological description of dark redox reactions at electrodes covered with conducting polymer films: Part I. Mechanism and kinetics of ferrocene oxidation at polythiophene, *J.Electroanal.Chem.* 271(1989)193-211

835. J.Rishpon, A.Redondo, C.Derouin, S.Gottesfeld, Simultaneous ellipsometric and microgravimetric measurements during the electrochemical growth of polyaniline, *J.Electroanal.Chem.* 294(1990)73-85
836. A.A.Syed, M.K.Dinesan, Review: Polyaniline - A novel polymeric material, *Talanta* 38(1991)815-837
837. H.S.Li, M.Josowicz, D.R.Baer, M.H.Engelhard, J.Janata, Preparation and Characterization of Polyaniline-Palladium Composite Films, *J.Electrochem.Soc.* 142(1995)798-805; A.Leone, W.Marino, B.R.Scharifker, Electrodeposition and electrochemical behavior of palladium particles at polyaniline and polypyrrole films, *J.Electrochem.Soc.* 139(1992)438-443
838. Ю.М.Максимов, Б.И.Подловченко, Т.Д.Гладышева, Е.А.Колядко, Структурно-сорбционные свойства систем Pt-полианилин и Pd-полианилин, полученных методом циклирования потенциала электрода, *Электрохимия* 35(1999)1388-1394
839. Ю.М.Максимов, Е.А.Колядко, А.В.Шишлова, Б.И.Подловченко, Особенности электрокаталитического поведения системы Pd-полианилин, полученной электроосаждением металла в предварительно сформированную полимерную пленку, *Электрохимия* 37(2001)907-911
840. J.Wang, K.G.Neoh, E.T.Kang, Preparation of nanosized metallic particles in polyaniline, *J.Colloid Interf. Sci.* 239(2001)78-86
841. С.Н.Елисеева, В.В.Малев, В.В.Кондратьев, Исследование электрохимических свойств композитных пленок на основе поли-3,4-этилендиокситиофена с включениями металлического палладия, *Электрохимия* 45(2009)1122-1128
842. Т.Кobayashi, Н.Yoneyama, Н.Tamura, Oxidative degradation pathway of polyaniline film electrodes, *J.Electroanal.Chem.* 177(1984)293-297
843. E.M.Genies, C.Tsintavis, Redox mechanism and electrochemical behaviour of polyaniline deposits, *J.Electroanal.Chem.* 195(1985)109-128
844. J.W.Sobczak, E.Sobczak, A.Kosinski, A.Bilinski, XANES investigations of Pd-doped polyaniline, *J.Alloy Comp.* 328(2001)132-134
845. J.E.Park, S.G.Park, A.Koukitu, O.Hatozaki, N.Oyama, Electrochemical and chemical interactions between polyaniline and palladium nanoparticles, *Synth.Metals* 141(2004)265-269
846. A.Mourato, A.S.Viana, J.P.Correia, H.Siegenthaler, L.M.Abrantes, Polyaniline films containing electrolessly precipitated palladium, *Electrochim.Acta* 49(2004)2249-2257
847. C.G.Granquist, Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 60(2000)201-262

848. Е.В. Тимофеева, Г.А. Цирлина, О.А. Петрий, Образование перезаряжаемых пленок на платине в серноокислых растворах изополивольфраматов, *Электрохимия* 39 (2003) 795-806
849. E.V. Timofeeva, M.I. Borzenko, G.A. Tsirlina, E.A. Astaf'ev, O.A. Petrii, Mutual indirect probing of platinized platinum/tungstate nanostructural features, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 778–785
850. W.P. Griffith, T.D. Wickins, Raman Studies on Species in Aqueous Solutions. Part II. Oxy-species of Metals of Groups VIA, VA, and IVA, *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 675-679
851. M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York, 1983.
852. B. Palys, M.I. Borzenko, G.A. Tsirlina, K. Jackowska, E.V. Timofeeva, O.A. Petrii, Raman spectroscopic evidence of the bronze-like recharging behavior for conducting films deposited from isopolytungstates, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1693-1702
853. K.Y. Simon NG, E. Gulari, Spectroscopic and scattering investigation of isopoly-molybdate and tungstate solutions, *Polyhedron* 3 (1984) 1001-1011
854. W.P. Griffith, P.J.B. Lesniak, Raman Studies on Species in Aqueous Solutions. Part III. Vanadates, Molybdates, Tungstates, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 1066-1071
855. I. Andersson, J.J. Hastings, O.W. Howarth, L. Pettersson, Aqueous tungstovanadate equilibria, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 2705-2711
856. C.M. Flynn Jr., M.T. Pope, Tungstovanadate Heteropoly Complexes. I. Vanadium(V) Complexes with the Constitution $M_6O_{19}^{n-}$ and $V:W \leq 1:2$, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2524-2529.
857. C.M. Flynn Jr., M.T. Pope, S. O' Donnel, Tungstovanadate Heteropoly Complexes. V. The Ion $H_2W_{11}V^VO_{40}^{7-}$ and the Oxidation and Reduction of Tungstovanadates, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 831-833.
858. C.M. Flynn Jr., M.T. Pope, Tungstovanadate Heteropoly Complexes. II. Products of Acidification of $V_2W_4O_{19}^{4-}$, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2745-2750.
859. Л.А. Глинская, Е.Н. Юрченко, Р.Ф. Клевцова, Л.В. Деркач, А.М. Риос, Т.П. Лазаренко, Структура и колебательные спектры вольфрам-ванадиевого соединения с Кеггин-анионом. Структура соли $(C_2N_2H_{10})_2[VW_{11}VO_{40}] \cdot 6H_2O$, *Журнал Структурной Химии*, 30(1989)82-87.
860. C.M. Flynn Jr., M.T. Pope, Tungstovanadate Heteropoly Complexes. III. The Ion $V_5W_8O_{40}^{7-}$, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1950-1952.
861. S. Himeno, M. Yoshihara, M. Maekawa, Formation of voltammetrically-active isopolytungstate complexes in aqueous CH_3CN media, *Inorg. Chim. Acta.* 298(2000)165-171

862. J.J.Cruywagen, J.B.B.Heyns, Equilibria and UV spectra of mono- and polynuclear molybdenum (VI) species, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2569-2572.
863. J.J.Cruywagen, J.B.B.Heyns, E.F.C.H.Rohwer, Dimeric cations of molybdenum(VI), *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40 (1978) 53-59.
864. I. Andersson, J.J. Hastings, O.W. Howarth, L. Pettersson, Aqueous Molybdotungstates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1994, 1061-1066.
865. J.J. Hastings, O.W. Howarth, ^{183}W Nuclear Magnetic Resonance of $\alpha\text{-}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{VO}_{40}]^{7-}$ and $\alpha\text{-}[\text{H}_2\text{W}_{11}\text{MoO}_{40}]^{6-}$, *Polyhedron*, 12 (1993) 847-849.
866. J. Livage, D. Ganguli, Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 68 (2001) 365-381
867. A. Rougier, A. Blyr, Electrochromic properties of vanadium tungsten oxide thin films grown by pulsed laser deposition, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1945-1950
868. P.R. Patil, P.S. Patil, Preparation of mixed oxide $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ thin films by spray pyrolysis technique and their characterisation, *Thin Solid Films* 382 (2001) 13-22
869. Y.M. Li, M. Hibino, M. Miyayania, T. Kudo, Proton conductivity of tungsten trioxide hydrates at intermediate temperature, *Solid State Ionics* 134 (2000) 271-279
870. M.L. Freedman, The Tungstic Acids, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 3834-3839
871. G.A. Tsirlina, K. Miecznikowski, P. Kulesza, M.I. Borzenko, A.N. Gavrilov, L.M. Plyasova, I.Yu. Molina, Electrochromic behavior of oxotungstates fabricated by means of cathodic electrocrystallization, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1681-1686
872. W. Cheng, E. Baudrin, B. Dunn, J.I. Zink, Synthesis and electrochromic properties of mesoporous tungsten oxide, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 92-97
873. A. Rougier, A. Blyr, J. Garcia, Q. Zhang, S.A. Impey, Electrochromic W-M-O (M=V, Nb) sol-gel thin films: a way to neutral colour, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 71 (2002) 343-357
874. A. Rougier, A. Blyr, and A. Quede, Electrochromism of Mixed Tungsten-Vanadium Oxide Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) H7-H12
875. A.Rougier, F.Portemer, A.Quede, M. El Marssi, Characterization of pulsed laser deposited WO_3 thin films for electrochromic devices, *Appl. Surf. Sci.*, 153(1999) 1-9
876. K.A.Gesheva, A.Cziraki, T.Ivanova, A.Szekeres, Crystallization of chemically vapor deposited molybdenum and mixed tungsten/molybdenum oxide films for electrochromic application, *Thin Solid Films* 515 (2007) 4609-4613

877. K.A.Gesheva, T.Ivanova, F.Hamelmann, Optical coatings of CVD-transition metal oxides as functional layers in "smart windows" and X-ray mirrors, *J. Optoelectr. Adv. Mater.* 7 (2005) 1243-1252
878. Л.С. Леонова, А.И. Коростелева, С.Е. Надхина, Электропроводность твердых гидратов вольфрамо-фосфата аммония. *Электрохимия*, 26 (1990) 1511-1513.
879. I.Riess, Review of the limitation of the Hebb-Wagner polarization method for measuring partial conductivities in mixed ionic conductors, *Solid State Ionics* 91(1996)221-232
880. A.Vakulenko, Yu.Dobrovolsky, L.Leonova, A.Karelin, A.Kolesnikova, N.Bukun, Protonic conductivity of neutral and acidic silicotungstates, *Solid State Ionics* 136-137(2000) 285-290
881. А.И.Карелин, Л.С.Леонова, А.М.Колесникова, А.М.Вакуленко, Строение проводящего протонгидратного комплекса кремневольфрамовой кислоты, *Журнал Неорг. Химии* 48(2003) 984–996
882. Т.С.Зюбина, Ю.А.Добровольский, С.Е.Надхина, Квантово–химическое моделирование взаимовлияния протонов при движении по поверхности кристалла диоксида олова, *Журнал Неорг. Химии* 44(1999) 624–629