

11;12

## Особенности туннельно-спектроскопических измерений в конфигурации воздушного сканирующего туннельного микроскопа

© С.Ю. Васильев, А.В. Денисов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 1 июля 1998 г. В окончательной редакции 26 июля 1999 г.)

Дан краткий обзор основных методических и аппаратных проблем, возникающих при измерении различных видов спектров в конфигурации сканирующего туннельного микроскопа на воздухе. Рассмотрены возможности преодоления таких проблем. Предложена методика измерения нового типа туннельных спектров (вольт-высотных УН-зависимостей), позволяющих оценивать расстояния между зондом туннельного микроскопа и исследуемым образцом. Высказаны предположения об электрохимической природе тока, протекающего в ходе СТМ измерений в конфигурации воздушного туннельного микроскопа. Приведены экспериментальные иллюстрации — различные типы туннельных спектров для металлических, оксидных, углеродных и полимерных (в том числе гетерогенных) материалов.

### Введение

За 15 лет своего существования сканирующие туннельные микроскопы (СТМ) и родственные зондовые наноскопические установки стали достаточно доступными лабораторными инструментами, применяемыми в основном для исследования топографии поверхности с высоким разрешением [1]. Значительно меньше распространены принципиально реализуемые на СТМ, но более сложные в аппаратном плане туннельно-спектроскопические методики (см., например, [2–4]). Их возможности для фундаментальных физико-химических и физических исследований поверхности используются далеко не в полной мере, что связано как с проблемами трактовки экспериментальных данных, так и с методическими трудностями получения надежных и воспроизводимых результатов.

Настоящая работа посвящена специфике аппаратурной и программной реализации нескольких видов туннельно-спектроскопических измерений, а также возможностям использования результатов таких измерений для выбора оптимальных режимов топографических исследований и контроля достоверности получаемых изображений. Упомянутые проблемы чрезвычайно существенны, например, при СТМ-исследованиях морфологии поверхностей на воздухе при комнатной температуре, в условиях образования в туннельном зазоре конденсированных пленок и/или адсорбированных монослоев (загрязнения, влага и т. д.) на твердой поверхности. Ниже для краткости мы будем называть такие слои конденсатом.

### Методические особенности измерения туннельных спектров

Туннельный спектр, однозначно характеризующий свойства каждой конкретной системы образец/зазор/зонд, представляет собой, вообще говоря, трехмерную диаграмму ток–напряжение–высота ( $I-U-H$ ). Как

правило, экспериментально реализуют два двумерных сечения таких спектров —  $I, U$  (туннельные вольт-амперные характеристики (ВАХ)) и  $I, H$  (например, туннельные ток-высотные кривые, или кривые отвода). Определение абсолютного расстояния между зондом и образцом требует привлечения специальных методов и представляет собой чрезвычайно сложную задачу. Очевидно, что равновесное положение зонда при заданных  $I$  и  $U$  определяется электронным состоянием поверхности образца и, следовательно, для различных материалов оно будет различным, к тому же положение границы образец/воздух является достаточно условным из-за сложного пространственного распределения электронной плотности. Таким образом, любые сопоставления высотных зависимостей должны проводиться с учетом относительности экспериментальных значений  $H$ .

а) В о л ь т – а м п е р н ы е х а р а к т е р и с т и к и ( $I = f(U), H = \text{const}$ ). Схема управления классического туннельного микроскопа работает в режиме поддержания постоянного тока, протекающего через туннельный зазор, путем изменения расстояния зонд/образец [4]. При измерении вольт-амперных характеристик и соответственно изменении тока электронная система микроскопа неизбежно начнет изменять  $H$ , что приведет к искажению результатов измерений. Предотвратить изменение  $H$  можно либо полностью отключив петлю отрицательной обратной связи в микроскопе, либо сильно уменьшив ее полосу пропускания и тем самым снизив скорость реакции системы на внешние воздействия. Полное отключение петли обратной связи приведет к тому, что система будет находиться в состоянии неустойчивого равновесия, при этом возможно неконтролируемое изменение высоты зонда. Дополнительную дестабилизирующую роль играют переходные процессы в электронных схемах микроскопа, происходящие в момент полного замыкания петли обратной связи.

Таким образом, единственным разумным методом осуществления режима  $H = \text{const}$  является сужение полосы

пропускания петли обратной связи. Максимально достижимое время отработки схемы обратной связи составляет несколько секунд. Следует учесть, что смещение зонда начинается значительно раньше, чем общее время отработки схемы и, таким образом, время нахождения системы в неравновесном состоянии должно составлять не более доли секунды. С другой стороны, при быстрых измерениях увеличивается вклад емкостной составляющей в измеряемый ток. Эта составляющая определяется как электрической емкостью системы зонд/образец, так и входной нескомпенсированной емкостью измерительной системы. Простейшая оценка для емкости 1 pF и тока 10 pA дает время зарядки эффективного конденсатора 0.1 s.

Таким образом, реальные измерения в режиме  $H = \text{const}$  возможны лишь в очень узком временном интервале, что исключает проведение точных и детальных измерений и требует внесения значительных конструктивных изменений в сам микроскоп.

С целью выполнения указанных взаимно противоречивых требований нами был использован импульсный режим измерения вольт-амперных характеристик. Назовем базовым состоянием системы ( $U_b$ ,  $I_b$ ,  $H_b$ ) состояние, в котором система находится в равновесии и для которого производятся измерения спектральных характеристик. Следует подчеркнуть, что любые сопоставления должны проводиться для одинакового базового состояния. После переключения схемы обратной связи на узкую полосу пропускания производится выдержка в течение 2–10 s для возврата системы в равновесное состояние. После этого на систему накладываются П-образные импульсы переменной высоты (рис. 1) 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 петель обратной связи. Измерение туннельного тока осуществляется в последней четверти импульса, и соответствующая пара значений рассматривается как отдельная точка на вольт-амперной 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 равновесному состоянию. Для нашей установки оптимальными оказались значения  $t_1 = 0.5\text{--}1\text{ ms}$ ,  $t_2 = 250\text{--}500\text{ ms}$ .

Сопоставление вольт-амперных характеристик, полученных в импульсном режиме и в режиме линейного изменения туннельного напряжения, доказало правомерность использования импульсного режима измерений. При этом для используемой модели туннельного микроскопа (Litscan II [5]) характерные скорости линейного изменения туннельного напряжения, исключающие дрейф петли обратной связи, составляли 20–40 V/s в диапазоне  $\Delta U_{\text{tun}} = \pm 0.5\text{ V}$  относительно базового состояния и 500–700 V/s в диапазоне  $\Delta U_{\text{tun}} = \pm 1.0\text{ V}$ . В последнем случае наблюдались существенные значительные

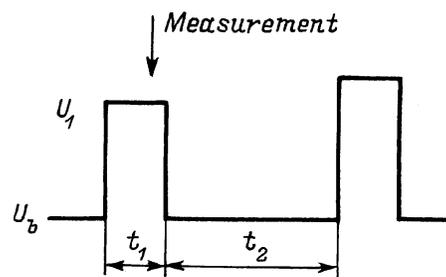
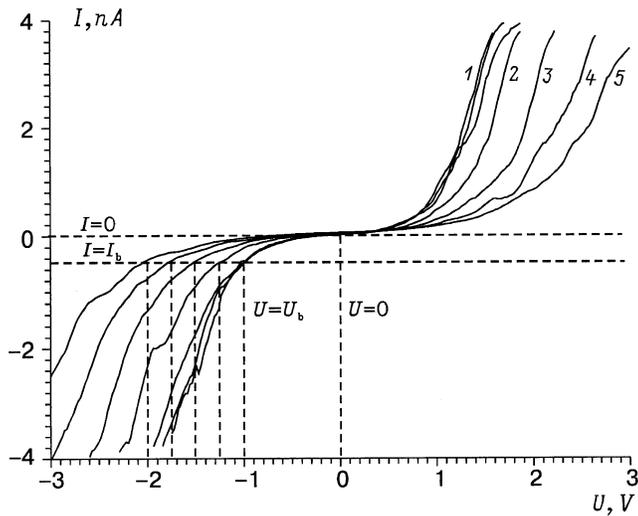


Рис. 1. Профиль изменения потенциала зонда в ходе измерения вольт-амперных характеристик.

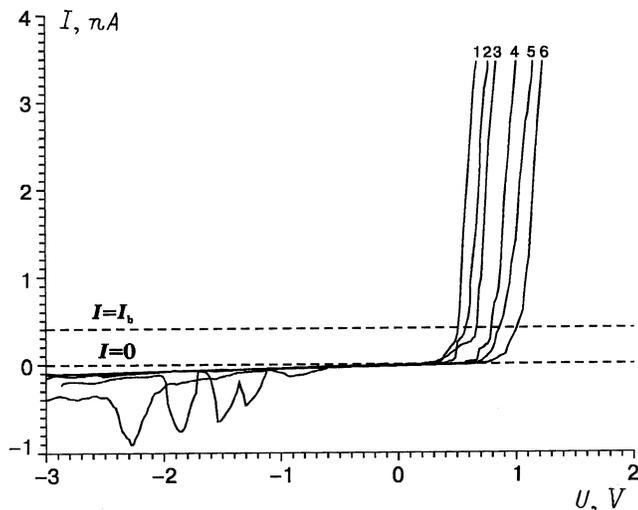
искажения измеряемых кривых, связанные с высокими емкостными токами зарядки. Точность измерения дополнительно понижалась из-за значительных времен преобразования задающей и регистрирующей систем прибора (при скорости нарастания туннельного напряжения около 500 V/s удавалось зарегистрировать не более 30–40 точек на кривой). Измерения в диапазонах  $\Delta U_{\text{tun}}$ , больших  $\pm 1.0$ , были возможны только в импульсном режиме.

При работе СТМ неизбежны шумовые явления различной природы. Шумовой разброс особенно усиливается при высоких значениях туннельного тока, поэтому получаемые данные необходимо усреднять и сглаживать, что приводит к снижению точности измерений, в частности затрудняет дифференцирование кривых, используемое обычно при обработке туннельных вольт-амперных характеристик.

Очевидно, что для любой системы, изучаемой при фиксированных базовых значениях  $U_b$  и  $I_b$ , результирующая вольт-амперная характеристика пройдет через две особые точки. Первая отвечает нулевому току при нулевом потенциале ( $U = 0$ ,  $I = 0$ ), вторая отвечает базовому значению тока и потенциала ( $U = U_b$ ,  $I = I_b$ ). Для систем с металлической проводимостью в силу симметричности вольт-амперной характеристики особой является точка  $U = -U_b$ ,  $I = -I_b$ . Таким образом, форму и наклон вольт-амперной характеристики можно изменять в очень широких пределах путем варьирования базовых значений тока и потенциала (рис. 2). Для большинства систем с металлической проводимостью вольт-амперные 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. Обнаружение различий в ходе ВАХ более вероятно при максимальном сближении особых точек кривых, т.е. при стремящихся к нулю  $U_b$  и  $I_b$ , однако это требует использования специализированной низковольтной головки (единицы pA), которая должна в то же время иметь чрезвычайно широкий динамический диапазон с верхним пределом до нескольких nA. При характерных  $U_b$  порядка сотен mV и  $I_b$  порядка сотен pA ВАХ практически не чувствительны



**Рис. 2.** Вольт-амперные характеристики (после двукратного сглаживания), измеренные в системе Pt—полианилин—воздушный зазор—Pt при базовом туннельном токе 400 pA и базовых туннельных напряжениях  $-1$  (1),  $-1.25$  (2),  $-1.5$  (3),  $-1.75$  (4) и  $-2$  (5) В. Пунктир — координаты особых точек.



**Рис. 3.** Вольт-амперные характеристики, измеренные на полупроводниковом образце ( $\text{SnO}_2$  на проводящей In—Sn оксидной подложке) при базовом туннельном токе 400 pA и базовых напряжениях 0.5 (1), 0.6 (2), 0.7 (3), 0.8 (4), 0.9 (5), 1.0 V (6).

к состоянию поверхности образца, например к возникновению конденсированного слоя загрязнений на воздухе.

Несомненно, более информативной является дифференциальная форма ВАХ. Однако значительный разброс точек на экспериментальных кривых, характерный для типичных СТМ установок, исключает точное и воспроизводимое дифференцирование.

Фактически туннельные ВАХ оказываются информативными только при сопоставлении свойств объектов с существенно различными электрофизическими свойства-

ми, например металлов и полупроводников (рис. 2, 3). Для топографических СТМ исследований последних измерения ВАХ могут быть полезны как простой метод выбора оптимальных  $U_b$  и  $I_b$ . Так, диодные свойства ряда типичных полупроводниковых подложек ( $\text{Si}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) не позволяют даже при низких  $I_b$  осуществить корректные измерения при запирающем напряжении относительно полупроводникового перехода.

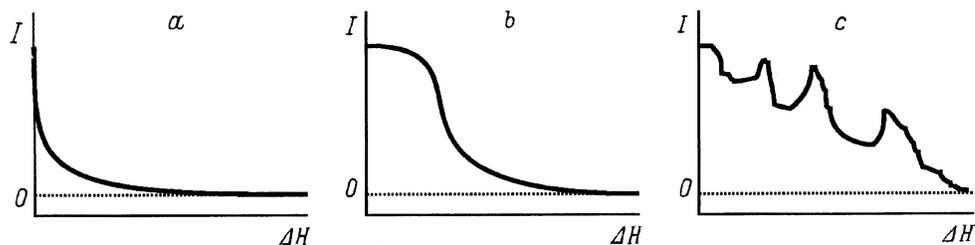
б) З а в и с и м о с т и т о к-в ы с о т а ( $I = f(H)$ ,  $U = \text{const}$ ). При регистрации ток-высотных характеристик имеют место те же временные ограничения, что и при измерении вольт-амперных характеристик.

Для прецизионного изменения расстояния между зондом и образцом (характерные расстояния для воздушных микроскопов 1–10 nm) используется отдельный пьезокерамический движитель, сопряженный с основным движителем, отвечающим за равновесие системы (характерные расстояния 500–1000 nm), либо отдельный канал задания потенциала пьезокерамики. Соответственно при изменении тока, текущего через систему, петля отрицательной обратной связи будет вызывать обратное смещение основного (топографического) движителя, что вызовет искажение получаемых кривых. Выходом из этой ситуации является, как и в предыдущем случае, увеличение времени реакции системы обратной связи, что в свою очередь накладывает ограничение на общее время нахождения системы в неравновесном состоянии (см. выше).

С другой стороны, механическая система сканирующей головки имеет свое характерное время отработки заданного положения — десятки или сотни  $\mu\text{s}$  (резонансная частота 10–100 kHz).

Для корректного измерения ток-высотных характеристик нами разработана импульсная методика измерений, аналогичная использовавшейся для измерения вольт-амперных характеристик. Ниже рассмотрены измерения кривых отвода (изменение расстояния в сторону увеличения). Характерные расстояния между зондом и образцом в случае неосложненного туннелирования составляют доли nm, поэтому смещение зонда в сторону образца может привести к возникновению механического контакта и деформации острия зонда.

Типичная зависимость ток-высота в случае отсутствия конденсата представляет собой резкий экспоненциальный спад тока (рис. 4, a), характерные расстояния резкого спада составляют сотые доли nm. Такую же форму будет иметь кривая и при наличии незначительного количества конденсата, но ее наклон окажется меньше. В присутствии подвижного конденсата при увеличении расстояния конденсат будет увлекаться соприкасающейся с ним иглой и отрываться от нее на значительно больших расстояниях. Этому случаю соответствует кривая с начальным плато и последующим резким спадом (рис. 4, b). При измерении в импульсном режиме в связи со случайным характером отрыва конденсата от иглы могут наблюдаться негладкие кривые с высоким уровнем шума и спорадическими экстремумами (рис. 4, c).



**Рис. 4.** Схема ток-высотных характеристик в случае практического отсутствия конденсата (*a*) и наличия конденсата (*b, c*). Случай (*c*) отвечает измерениям в импульсном режиме и высокой подвижности конденсата.

Экспериментальные данные, полученные на различных образцах высокоориентированного пирографита, представлены на рис. 5. Как видно, форма большинства экспериментальных кривых безусловно соответствует наличию конденсата на поверхности (кривые 3, 4). Для тщательно подготовленной сколом поверхности образца реализуется форма кривой, близкая к экспоненциальной (кривые 1, 2). Следует отметить, что только в этом случае (при ток-высотной кривой, близкой к экспоненциальной) удастся получать приемлемые топографические результаты с атомным разрешением. В процессе выдержки на воздухе, а также при контакте с другими загрязняющими средами происходит накопление на поверхности конденсата и длина плато на ток-высотных характеристиках постепенно увеличивается (кривые 3, 4 на рис. 5), а качество получаемых СТМ изображений заметно снижается. В состоянии, соответствующем кривой 4 на рис. 5, топографические измерения становятся невозможными.

Оценки высот эффективных туннельных барьеров по наклону начального участка  $I, H$ -кривых проводят обычно по уравнению [6]

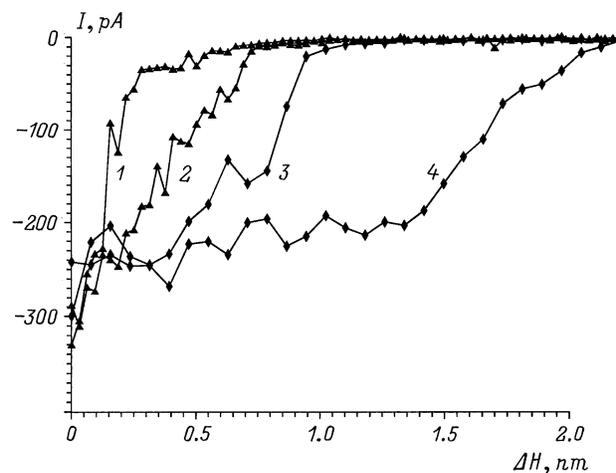
$$V_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2}{8m_e} \left( \frac{d \ln I}{dH} \right)^2, \quad (1)$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $m_e$  — масса электрона.

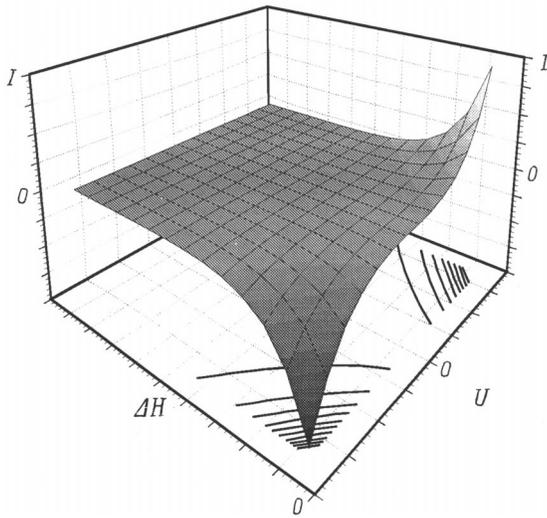
Даже для свежесформированной поверхности пирографита при использовании максимальных зарегистрированных величин  $\frac{d \ln I}{dH}$  не удастся получить величины  $V_{\text{eff}}$  выше нескольких десятых eV, а в большинстве опытов фиксируются  $V_{\text{eff}}$  менее 0.1 eV. Все эти величины заведомо ниже, чем известные из вакуумных и/или низкотемпературных СТМ экспериментов для тех же материалов подложек и игл [7], и близки к  $V_{\text{eff}}$ , получаемым обычно в конфигурации *in situ* электрохимических СТМ, когда в туннельном зазоре находится жидкая полярная среда [8]. Именно аналогом такой среды и является, по-видимому, конденсат в воздушном *ex situ* СТМ, поскольку на основании литературных данных можно предположить, что снижение туннельного барьера при этом достигается в результате эстафетного туннелирования [9]. С нашей точки зрения, возможна и другая причина, которая будет обсуждаться в следующем разделе.

Традиционные приемы, применяемые для ”удаления” конденсата (прогрев образцов, продувка камеры),

безусловно, не приводят к полной десорбции загрязнений, но, возможно, 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 СТМ при не слишком высоких разрешениях. На свежесформированной поверхности графита в течение 15–20 min после скола можно получать изображения даже с атомным разрешением, хотя величины  $V_{\text{eff}}$  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  $H, I$ -кривых протяженных площадок тока. Следует отметить, что качество СТМ изображений сильно зависит от состава и физико-химических свойств конденсата на поверхности образца. Для многих образцов, особенно приготовленных в растворах, отрезок, на котором наблюдается плавный спад тока, составляет 2–10 nm, однако при отсутствии начального плато и на таких образцах удастся получить качественные топографические данные со сравнительно высоким разрешением [5]. Ухудшение качества СТМ изображений коррелирует с ростом длины начального плато на  $H, I$ -кривых и в эти случаях. Подобная корреляция вполне объяснима в рамках сделанного



**Рис. 5.** Ток-высотные характеристики, измеренные на высокоориентированном пирографите с различным количеством конденсата на поверхности.



**Рис. 6.** Схема трехмерной зависимости ток–напряжение–высота для двуполярного изменения туннельного тока. На плоскости  $UH$  показаны сечения поверхности при  $I = \text{const}$ .

выше предположения о непосредственном контакте иглы с конденсатором и оттягивания мениска.

в) Зависимости напряжения–высота ( $H = f(U)$ ,  $I = \text{const}$ ). Третье сечение трехмерного туннельного спектра до сих пор, насколько нам известно, не обсуждалось в литературе, более того, его прямая регистрация не была реализована. На рис. 6 схематически представлена трехмерная зависимость туннельного тока от напряжения на зонде и расстояния до образца. Как видно,  $H$ ,  $U$ -зависимости должны асимптотически стремиться к прямой  $U = 0$  и плавно возрастать с ростом  $U$ . Серьезная физическая интерпретация  $H$ ,  $U$ -зависимостей на основе фундаментальных теоретических описаний является делом будущего. Отсутствие в литературе данных по такого типа измерениям объясняется, вероятно, тем, что при работе в высоком вакууме, в котором проводятся обычно спектроскопические измерения, реализуются условия полного отсутствия конденсата на поверхности образца и характерные расстояния между зондом и образцом составляют десятые доли нм, а соответствующие перепады высот на  $H$ ,  $U$ -зависимостях — не более чем сотые доли нм. Такие изменения расстояний трудно обнаружить на неспециализированных топографических системах. В то же время, как показали наши эксперименты, перепады высот на  $H$ ,  $U$ -зависимостях при работе в воздушной среде составляют 2–100 нм, а такие расстояния можно легко зарегистрировать с помощью стандартного канала измерения рельефа туннельного микроскопа.

Основным преимуществом нового режима измерений туннельных спектров является то, что поддержание постоянства туннельного тока путем варьирования положения зонда является «штатным» режимом для туннельного микроскопа. Соответственно, не предъявляется никаких специальных требований к аппаратурной части установки, не накладывается жестких ограничений

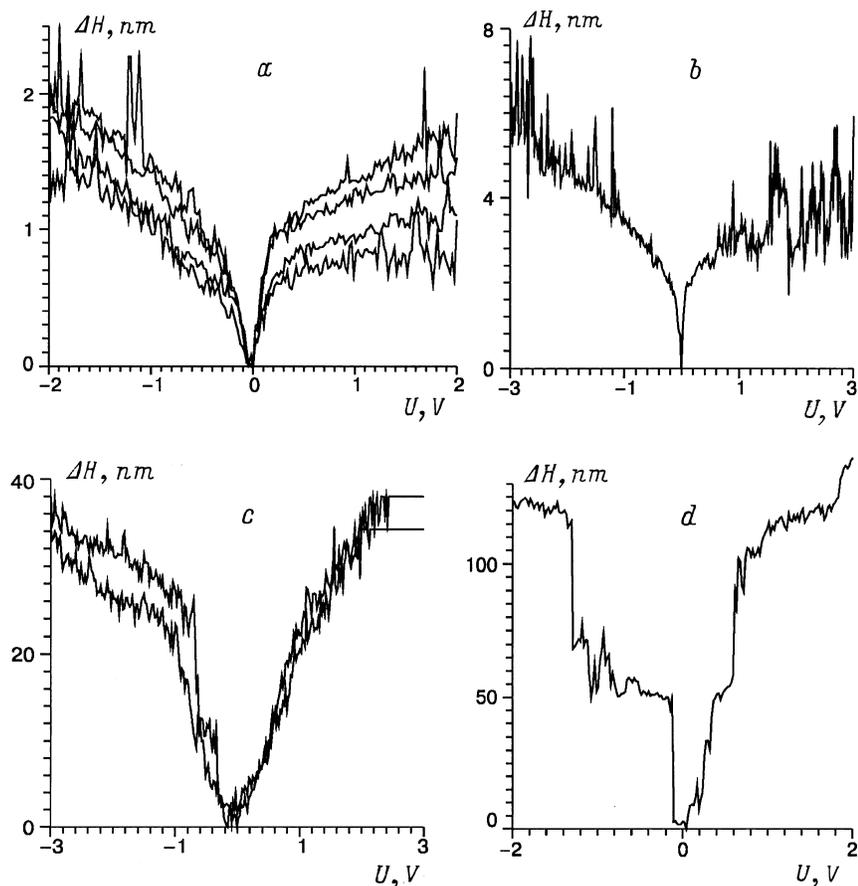
на продолжительность соответствующих измерений и оказывается возможным их проведение практически на любом воздушном туннельном микроскопе. Вместе с тем несомненна сложность физической интерпретации измеряемых кривых.

Нужно отметить, что даже при измерении в двуполярном режиме нельзя задавать очень низкие значения разности потенциалов между зондом и образцом, так как это может привести к закорачиванию зонда с поверхностью. В наших экспериментах минимальная разность потенциалов между зондом и образцом составляла 50 мВ, т.е. измерения проводились при  $|U| > 50 \text{ мВ}$ . Измеряемые величины  $\Delta H$  являются относительными, для сопоставления измеряемых кривых требуется их нормировка, которую можно осуществить двумя методами. В принципе наиболее оправданным является принятие за условный нуль положения иглы перед началом измерения, т.е. для  $U = U_b$ ,  $I = I_b$ . Нами был выбран упрощенный путь — нормировка на минимальное значение высоты на измеренной кривой.

Форма  $H$ ,  $U$ -зависимостей и их протяженность сильно зависят от природы образца и метода подготовки поверхности (рис. 7). Так, для свежесколотого пирографита (рис. 7, а) форма кривой согласуется с теоретическими предположениями, а характерная высота кривой составляет около 2 нм. В ходе выдерживания 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. 7, б). Для химических активных образцов 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. 7, в). Для химически активных на воздухе образцов характерные высоты возрастают до 100–500 нм, при этом на кривых, как правило, наблюдаются резкие скачкообразные изменения расстояния (рис. 7, д). Следует подчеркнуть, не только основным веществом образца, но и носить примесный характер.

Как отмечалось выше, все измеряемые высоты имеют относительный характер, однако полученные кривые позволяют утверждать, что расстояние от зонда до поверхности в штатном режиме туннельного микроскопа не меньше перепада высот на  $H$ ,  $U$ -зависимости. Таким образом, даже для высокоориентированного пирографита наблюдаются расстояния между иглой и образцом, при которых маловероятно прямое туннелирование электрона с иглы на образец, но вполне реальны какие-либо эстафетные механизмы. Для вакуумных микроскопов, в которых наблюдается прямое туннелирование электрона, соответствующие расстояния оказываются на порядок меньше [4,7].

В обсуждаемой системе в принципе нельзя исключить рассмотренного в [9] ступенчатого туннелирования через



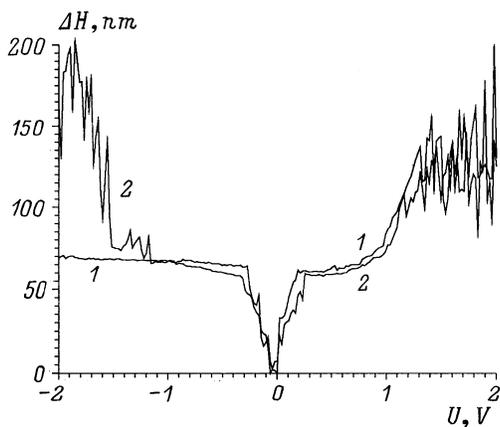
**Рис. 7.**  $H, U$ -зависимости, измеренные на высокоориентированном пирографите (*a*), платиновой фольге (*b*), пленке проводящего полимера (полианилина) на платине (*c*),  $\text{SnO}_2$  на проводящей In-Sn оксидной подложке (*d*).

набор промежуточных центров, в роли которых могут выступать и молекулы конденсата. Вероятность ступенчатого туннелирования электрона равна произведению вероятностей туннелирования 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, требующего наличия сотен промежуточных центров туннелирования. Нам кажется, что просматривается определенный параллелизм особенностей поведения систем в воздушном варианте туннельного микроскопа и в так называемых электрохимических сканирующих микроскопах [10], действие которых основано на поддержании определенного фарадеевского тока на зондовых ультрамикроразэлектродах.

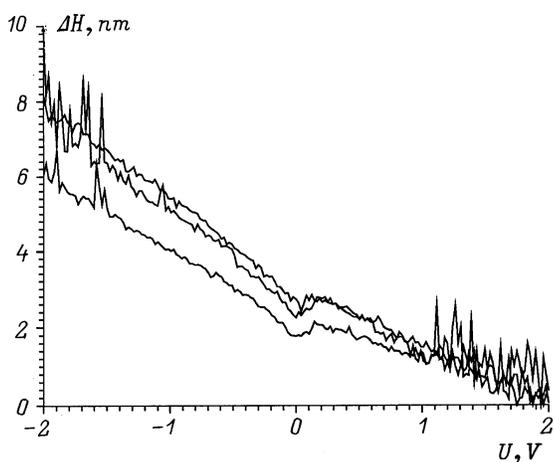
Слой конденсата на поверхности образца является электролитом неопределенного состава. Зонд СТМ погружен в слой конденсата и вместе с поверхностью образца образует двухэлектродную электрохимическую ячейку. При изменении разности потенциалов между зондом и образцом на электродах начинают протекать окислительно-восстановительные процессы, обеспечивающие возникновение фарадеевского тока в системе. Равновесное расстояние между зондом и образцом определяется при этом омическим сопротивлением конденса-

та и природой протекающих на электродах процессов. Такой подход позволяет объяснить наблюдаемые в эксперименте резкие скачки высоты на  $H, U$ -зависимостях (рис. 7, *d*). С ростом межэлектродного напряжения изменяются и потенциалы электродов, поэтому 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.

Для иллюстрации этого предположения приведем следующий экспериментальный результат. Если на поверхность зонда (Pt-Ir) нанести электрохимический активный кластер (Cu), то на  $H, U$ -зависимостях появляется второй участок роста при положительных потенциалах зонда (рис. 8, кривая 1), который отсутствует на кривых, полученных с обычным зондом (рис. 7, *c*). Его можно связать с анодным растворением меди. После нескольких подобных измерений в прилегающем слое конденсата накапливаются ионы меди и на  $H, U$ -зависимостях появляется всплеск и на отрицательном сегменте кривой (рис. 8, кривая 2). Он соответствует, по-видимому, процессу катодного восстановления ионов меди. После перемещения на 1–2  $\mu\text{m}$  вдоль поверхности всплеск с отрицательной стороны пропадает и возникает снова



**Рис. 8.**  $H$ ,  $U$ -зависимости, измеренные с использованием зонда с нанесенным на него медным кластером. Образец — Pt + полианилин. 1 — кривая измеренная в первый момент, 2 — после нескольких последовательных измерений.



**Рис. 9.**  $H$ ,  $U$ -зависимости на высокоориентированном пиррографите искаженные термодрейфом, сразу после установки образца.

только после накопления продуктов анодного растворения.

Иногда  $H$ ,  $U$ -зависимости бывают искажены термодрейфом образца. Если опорное напряжение в ходе измерения  $H$ ,  $U$ -зависимостей изменяется во времени линейно, то измеряемые кривые характеризуют систематическим смещением в сторону приближения зонда (рис. 9). По прошествии 15–20 min, необходимых для установления теплового равновесия, эти искажения исчезают. Таким образом, измерение  $H$ ,  $U$ -зависимостей может использоваться и для обнаружения возникновения термодрейфа образца и предотвращения искажений геометрических размеров объектов, получаемых в топографических исследованиях.

Таким образом, измерения  $H$ ,  $U$ -зависимостей могут использоваться для определения оптимальных условий проведения топографических измерений и контроля состояния исследуемой поверхности. Необходимо специ-

ально отметить, что не следует проводить измерения при напряжениях на зонде, при которых наблюдается резкий рост расстояния на  $H$ ,  $U$ -зависимостях, так как при этих условиях система находится в неустойчивом равновесии. В результате топографические данные будут сильно искажены резкими выбросами по высоте. Для ряда образцов в области скачкообразных изменений расстояний могут наблюдаться два равновесных положения зонда (на вершине и у "подшвы" скачка), расстояние между которыми может составлять 300–400 nm. В этих условиях топографические измерения практически невозможны. Оптимальные параметры соответствуют гладким протяженным участкам кривых с не слишком большим наклоном.

## Заключение

При наличии на поверхности образца проводящей пленки конденсата в *ex situ* СТМ реализуется режим так называемой сканирующей электрохимической микроскопии, основанной на регистрации фарадеевских токов на ультрамикроразномерах и впервые реализованной Бардом и др. [10]. В этом режиме также обеспечивается достаточно высокое разрешение при топографических исследованиях, причем визуализируется не поверхность проводящего конденсата на границе с воздушным зазором, а твердая поверхность, покрытая пленкой. Строго говоря, это предельный случай механизма эстафетного туннелирования, отвечающий достаточно малым расстояниям между соседними центрами промежуточной локализации электрона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 96-02-17782а.

Авторы признательны А.М. Дыхне, Г.А. Цирлиной и О.А. Петрию за ценное обсуждение.

## Список литературы

- [1] Данилов А.И. // Успехи химии. 1995. Т. 64. С. 818–833.
- [2] *Scanning Tunneling Microscopy* / Ed. W.J. Guntherodt, R. Wiesendanger. Berlin: Springer Verlag, 1991.
- [3] Jansen R., Kempen H., Wolf R.M. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1996. Vol. 14. P. 1173–1178.
- [4] *Handbook of Microscopy, Methods II* / Ed. S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo. Berlin; Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1997. P. 807–825.
- [5] Tsirlina G.A., Petrii O.A., Vassiliev S.Yu. // J. Electroanal. Chem. 1996. Vol. 414. P. 41–51.
- [6] Vaught A., Jing T.W., Lindsay S.M. // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 236. P. 306–310.
- [7] Pecina O., Schmickler W., Chan K.Y., Henderson D.J. // J. Electroanal. Chem. 1995. Vol. 396. P. 303–307.
- [8] Pan J., Jing T.W., Lindsay S.M. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 4205–4208.
- [9] Halbritter J., Repphun G., Vinzelberg S. et al. // Electrochim. Acta. 1995. Vol. 40. N 10. P. 1385–1398.
- [10] Bard A.J., Cliffel D.E., Demaille C., et al. // Ann. Chim. 1997. Vol. 87. P. 15–31.