

## Protocol

# 电化学扫描隧道显微术： 以 Cu 在 Au(111) 表面初始阶段电沉积为例

谭卓, 李凯旋, 毛秉伟\*, 颜佳伟\*

厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005

## 摘要

电化学扫描隧道显微术能在电解质溶液中获得随电位变化的电极表面高空间分辨率的结构信息及跟踪某些反应过程, 为从高空间分辨率的角度理解界面结构和电极过程提供了一种强有力的手段。本文以电化学扫描隧道显微术研究 Cu 在 Au(111) 上电沉积初始阶段过程为例, 与读者交流电化学扫描隧道显微术实验方面的经验, 涉及实验装置、实验操作、实验步骤和注意事项等。

关键词: 扫描隧道显微术; 电化学; 铜电沉积; 欠电位沉积

## 1. 引言

扫描隧道显微术 (scanning tunneling microscopy, STM) 是一种基于量子隧道效应的研究技术, 它可以实时、原位地观察样品表面的局域结构信息, 为从高空间分辨率的角度理解界面结构和过程提供了一种强有力的手段。STM 由 IBM 公司的物理学家 G. Binnig 和 H. Rohrer 于 1981 年发明 [1]。1986 年, Sonnenfeld 等 [2] 在水中获得高定向热解石墨的原子分辨 STM 图像及在 NaCl 水溶液中获得 Au 膜的 STM 图像, 开启了 STM 在电解质溶液中进行测量, 从而用于电化学界面研究的序幕。在电化学环境中工作的 STM 被称为电化学扫描隧道显微术 (electrochemical scanning tunneling microscopy, ECSTM), 它能在电解质溶液中获得高空间分辨的电位依赖的电极表面结构信息及跟踪某些反应的过程, 目前 ECSTM 已被广泛应用于电化学多个领域的研究 [3-9]。

本文在厦门大学电化学暑期学校 ECSTM 实验的基础上, 拟以 ECSTM 跟踪 Cu 在 Au(111) 上电沉积初始阶段行为为例, 与读者交流 ECSTM 实验的经验, 涉及实验装置、实验步骤和注意事项等。实验原理部分拟简写, 重点介绍实验操作, 包括电解池清洗、工作电极处理、针尖制备和封装、

成像过程中参数调节等实验细节和注意事项, 并对 Cu 电沉积初始阶段的实验数据举例分析, 以阐释 ECSTM 的高空间分辨能力并介绍数据解析的注意事项。

## 2. 实验原理

STM 基于量子隧道效应进行工作。隧道效应是微观粒子波动性的一种表现, 即使势垒的高度比粒子的能量大, 根据量子力学原理, 粒子穿过势垒出现在势垒另一侧的几率并不为零。在这种情况下, 电子穿透两导体之间的势垒所形成的电流叫隧道电流。STM 成像过程中, 在一个金属针尖与需要研究的样品之间施加一个偏压, 当两者距离小于 1 nm 时, 则会形成可检测的隧道电流, 其表达式的简单形式如下:

$$I = I_0 \exp(-A\Phi^{1/2} S) \quad (1)$$

式中,  $I_0$  正比于偏置电压和样品表面费米能级附近的局域态密度,  $\Phi$  为有效势垒 (常以两金属的平均功函近似, 单位为 eV),  $S$  为针尖与样品之间的距离, 单位为 Å,  $A$  为标度因子 (在真空中为  $1.025(\text{eV})^{-1/2} \cdot \text{Å}^{-1}$ )。

由上式可知, 隧道电流与针尖样品间距成指数关系, 当  $\Phi$  取典型值 4 eV 时, 距离每增加 1 Å,

收稿日期: 2022-07-13; 修订日期: 2022-09-07; 录用日期: 2022-09-10; 网络出版日期: 2022-09-11

\* 通讯作者, Tel: (86-592)2168682, E-mail: jwyan@xmu.edu.cn

\* 通讯作者, Tel: (86-592)2168682, E-mail: bwmao@xmu.edu.cn

<https://doi.org/10.13208/j.electrochem.2216003>

1006-3471/© 2023 Xiamen University and Chinese Chemical Society. This is an open access article under the CC BY-NC license.

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

电流将衰减约  $e^2$ ，即约为一个数量级，正是这种电流对距离的敏感变化导致 STM 具有原子级的空间分辨能力。

STM 仪器的成像模式可以分为恒电流模式和恒高度模式。在恒电流模式下，通过在扫描器上施加设定电压，使其发生形变，从而带动连接在其上的探针在 XY 方向上进行扫描。针尖和样品之间的隧道电流经前置放大器放大，与预设的隧道电流进行比较，形成差值信号。该差值信号反馈到控制扫描器 Z 方向的高压放大器，通过改变扫描器上的 Z 方向驱动电压，使扫描器在 Z 方向产生伸缩，从而调整针尖与样品之间的距离，使隧道电流跟随预设值。扫描过程中扫描器在 Z 方向上的伸缩信息被计算机记录下来，从而形成 STM 图像。在恒高度模式下，负反馈回路被切断，针尖的绝对高度恒定。当扫描器形变，带动探针在 XY 方向上扫描时，针尖与样品不同位置处的不同距离会导致隧道电流的改变，通过记录隧道电流的变化可获得表面结构相关的信息。恒高度模式适合小范围原子分辨成像，可以使用更快的扫描速度，从而避免热漂移带来的图像扭曲，但不适合大范围成像，因为在扫描中针尖高度基本不变，较大的表面起伏 (~1 nm) 可能导致针尖碰撞样品表面。作为 STM 最常用的一种工作模式，恒电流模式可用于大范围成像，观察表面起伏较大的样品，但由于受到反馈回路响应速度的限制，需采用相对较低的扫描速度。

STM 对工作环境要求宽松，不但能在真空和大气中工作，而且能在溶液中工作。对于 ECSTM，由于在电解液环境中工作，需要增加电化学控制部分，采用双恒电位仪独立地控制样品和针尖相对于参比电极的电位，电解池示意图如图 1 所示。针尖以及样品上均会发生电化学反应，从而产生法拉第电流，法拉第电流的存在将干扰对隧道电流的检测，从而影响 ECSTM 的成像，降低分辨率和重现性。因此，需要尽量减小叠加在针尖上的

电化学反应电流，使其不对隧道电流的检测造成影响。对针尖进行绝缘包封从而使尽可能小的金属尖端露出是减小电化学法拉第电流的有效方法。需要指出，提高 ECSTM 实验的成功率仍然是个挑战，样品的制备、针尖的质量及体系的干净程度对于获得可靠且高分辨图像至关重要。

### 3. ECSTM 实验相关的操作、装置及注意事项

除了 STM 仪器本身，ECSTM 测试时需要电解池、两个电位独立控制的电极（针尖和样品）、对电极和参比电极，下面将分别对这几部分进行介绍，并且将介绍实验中的注意事项。

#### 3.1. 电解池等的清洁

电化学界面极易受到杂质的污染，ECSTM 的优势在于追求高空间分辨，对电化学环境的洁净程度提出了更高的要求，因此，与电解液接触的部分都需要使用浓硫酸和超纯水进行清洁，包括 O 圈、镊子和电解池等。

用于加工 ECSTM 电解池的材料通常为聚四氟乙烯 (Teflon) 或二氟乙烯与三氟氯乙烯共聚物 (Kel-F)，两者均具有很好的化学稳定性。每次实验前，电解池、O 圈、Pt 丝对电极以及聚四氟乙烯镊子等均需清洗，常用的方法是：将它们放入装有浓硫酸的烧杯中浸泡过夜，取出后用大量超纯水冲洗，然后在加热器上加热清洗，需多次更换超纯水并加热至微沸，洗净的实验用品用超纯水浸泡备用，并且应尽快使用。

电解池装配前，电解池、O 圈、参比电极和对电极均要用高纯氮气吹干，减小由于液体流动导致电解池全面污染的可能性。应尽量缩短电解池装配所需要的时间，减小由于电极暴露在空气中可能

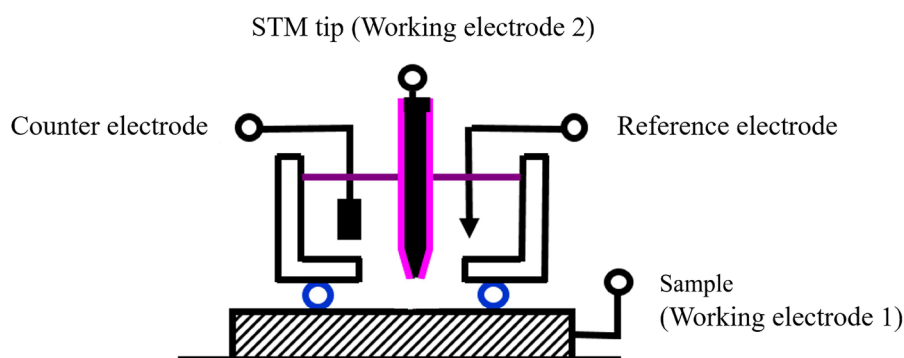


图 1 ECSTM 电解池示意图

Fig. 1 Diagram of an electrochemical cell used for ECSTM

引入的污染物。装配好的一种 ECSTM 电解池实物图见支持信息中图 1。

### 3.2. 针尖的制备

ECSTM 实验中能否获得高质量的图像与针尖的制备和绝缘包封过程密切相关。最常用的针尖材料是 PtIr 合金和 W。电化学刻蚀法适用于不同针尖材料，制备的针尖形状对称；PtIr 合金丝比 W 丝软，也可采用机械剪切的方法制备，即用锋利的剪刀在金属丝的一端剪出一个斜面，斜面的最尖端可用作针尖。

### 3.3. 针尖的包封

对针尖进行绝缘包封从而使尽可能小的金属尖端露出一是一种十分有效的减小针尖上的法拉第电流的方法，使其不对隧道电流的检测造成影响。除了减小针尖与电解液的接触面积达到减小法拉第电流的目的外，还需要对针尖的电极电位进行独立的控制，对于不同的针尖材料以及不同的电解液，应选用不同的针尖电位，使这一电位处于该材料在给定电解液中的双层充电电位区间，从而进一步减小法拉第电流的影响。对新体系进行研究前，或者需要优化包封条件时，可通过测量稳态极化曲线或循环伏安法曲线来选择合适的针尖电位范围。例如，使针尖远离基底，即离开产生隧道效应的距离范围，或者将针尖转移至其它的非 ECSTM 所用的电解池，通过测量稳态极化曲线，将针尖电位选择在残余电化学电流小于 10 pA 的电位区间。

包封材料必须是绝缘的，所含的杂质应该足够少，以免给实验体系带入污染物。包封材料应与针尖较好结合，并且能在电解液中稳定存在。常用的包封材料包括指甲油、电泳漆、Apiezon wax、热熔胶、玻璃等。指甲油和热熔胶属于日常用品，易于购买和操作，通常可以满足 ECSTM 实验的要求。两者的包封过程均比较简单，在包封过程中呈液体状，粘稠度适合，可避免损坏针尖，正常包封针尖的法拉第漏电电流约为 10 pA。

下面以热熔胶为例，介绍包封过程。包封装置如图 2 所示 [10]，该装置是将尺寸约为 1 平方厘米的铜板与电烙铁相连，由可调变压器控制加在电烙铁上的电压，通过调节电压可以改变铜板的温度。将热熔胶加在铜板上的一个槽内，改变铜板温度使热熔胶粘稠度适中，过于粘稠会导致针尖最尖端损坏，粘稠度不够会使针尖最尖端暴露面积过大。由于环境的温度对粘稠度有影响，所以电压的选择与环境温度也有一定关系。总之，选择合适的电压才能使包封材料处于合适的状态，从而得到满意的包

封效果。包封时，针尖由下向上进入融化的包封材料中，稳定一段时间，使针尖与聚甲基苯乙烯达到热平衡，再将针尖缓慢向上移动，使一定长度的针尖被包封，该长度需大于 ECSTM 实验中针尖需进入电解液的深度，然后将针尖向铜板凹槽开口方向平移取出。等包封材料凝固后，即可用于 ECSTM 实验。使用热熔胶包封后的 PtIr 针尖实物图见支持信息中图 2。

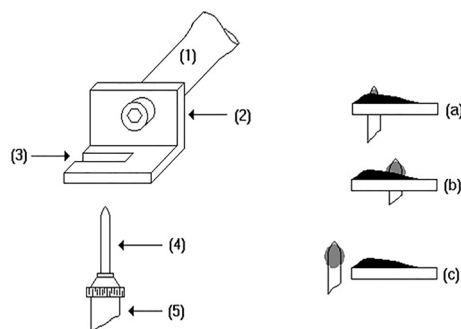


图 2 针尖包封装置和包封过程示意图 [10]

(1) 电烙铁, (2) 铜板, (3) 1 mm 宽的缝, (4) STM 针尖, (5) 操作架  
(a) 针尖推入时的状态, (b) 针尖包封时的情况, (c) 包封后的针尖

Fig. 2 Illustration of the apparatus/technique used for tip insulation (1) soldering iron, (2) copper plate, (3) 1-mm-wide slit, (4) STM tip, and (5) holder for manipulator. (a) The tip penetrates the glue along the slit, (b) the tip gets insulated, and (c) the coated tip with the extreme end to be exposed.

### 3.4. 工作电极的制备和转移

为了发挥 ECSTM 原子级高空间分辨率的优点，ECSTM 的研究目前仍集中在使用单晶样品，即这些基底通常具有原子级平整的表面，因此能在实空间原子水平地关联电极几何结构与电极过程。

对一些贵金属，如 Au、Pt、Rh、Ir 等，除购买商品化的大块单晶外，也可按照 Clavilier 的方法自行制备 [11–13]。自行制备的金属不存在定向和切割造成的角度误差，从而可获得较商品化大块单晶更为理想的平整表面 [14]。

只有经过处理后，才能获得清洁的大面积原子级平整表面，常用的处理单晶电极的方法包括电化学抛光、化学抛光和退火等。电化学抛光也是 Au、Pt 等金属退火前的处理步骤，通常在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中以 5 V 的阳极电压氧化 10 秒钟，然后在 1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中浸泡 1 分钟以除去电化学抛光过程中形成的氧化层，然后用超纯水冲洗，根据单晶电极的洁净程度可重复以上过程，最后一次需要在 1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中浸泡 3 分钟以上。用大量超纯水冲洗后，再用高纯氮气吹干。

将金属电极在氢焰中退火数分钟，可以去除表面的有机污染物，并且获得较大的原子级平整表面。退火过程最重要的是温度控制，可通过金属受热后颜色或亮度来判断温度，黑暗的环境有利于亮度的判断，温度过低不能达到预期的效果，温度过高会损坏单晶。改变单晶电极进出氢焰的频率，即在氢焰下停留的时间，可有效控制电极的温度。一般来说，保持合适的温度 2 分钟以上即可达到退火的目的。退火后的单晶电极需要在惰性气体 ( $N_2$  或 Ar 气) 的保护下冷却至室温，然后迅速转移至 ECSTM 电解池中进行实验。

### 3.5. 对电极和参比电极的选择

由于受到空间的限制，ECSTM 电解池的尺寸较小，而且构造也与常规电化学电解池不同，因此，通常使用金属丝作为对电极和参比电极。Au 丝或 Pt 丝具有较好的电化学稳定性，可用作对电极，将金属丝做成绕电解池一圈的环状可增大对电极的面积并使电流分布更均匀。参比电极的选择则取决于电解液的组成，可以使用 Pt 丝或 Ag 丝作为“准参比”电极。这类参比电极的电位取决于电解液体系，通常受到多个电极过程的控制，因此使用这类电极需要进行校准。

## 4. 实验步骤

我们利用 ECSTM 研究  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$  电解液中 Cu 在 Au(111) 表面电沉积的初始阶段。Cu 电沉积分为欠电位沉积 (underpotential deposition, UPD) 和过电位沉积 (overpotential deposition, OPD) 两个阶段。UPD 是在 Nernst 电位以正在异种金属表面形成 (亚) 单层沉积金属的过程，而 OPD 是在 Nernst 电位以负发生金属沉积。在硫酸溶液中，Cu 在 Au(111) 表面欠电位沉积分三步进行：Cu 原子的随意无序吸附、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$  有序吸附 (实际为阴离子共吸附) 及形成  $(1 \times 1)$  单层。

PtIr 针尖通过剪切制备并使用热熔胶包封。参比电极和对电极分别为 Cu 丝和 Pt 丝。Au 单晶球的一个 (111) 小面用作工作电极。Au(111) 电极使用前经电化学抛光和氢焰退火，高纯氮气保护下冷却。溶液使用优级纯试剂和 Milli-Q 超纯水配制。

实验步骤如下：

- (1) 使用浓硫酸和超纯水清洁 O 圈、镊子和电解池；
- (2) 制备及包封 PtIr 探针；
- (3) 电化学抛光和氢焰退火 Au(111) 单晶电极，并在氮气流中将电极冷却至室温；

(4) 将 PtIr 探针插入探针孔，吹干及装配电解池；

(5) 利用光学显微镜，手动调节探针逼近 Au(111) 表面；

(6) 将电解液从参比电极处注入电解池；

(7) 探针自动逼近 Au(111) 表面，直至检测到预设的隧道电流值，例如  $50 \text{ pA}$ ；

(8) 通过电位阶跃的方式将 Au(111) 电极的电位逐步负移，观察 Cu 的欠电位和过电位沉积过程。在每个电位下需要调节反馈和隧道电流等参数以改善 ECSTM 图像的质量，观察 Au(111) 电极表面的变化，并记录 ECSTM 图像；

(9) 分析获得的 ECSTM 图像。

实验中一些参数控制和调节的注意事项如下：

#### a. 工作电位的控制

通常，首先需要根据循环伏安实验确定工作电极处于不发生电化学反应的电位区间，如 Cu UPD 以正的电位区间。然后选取一定的电势间隔，逐步地调节施加到样品上的电位，从而来研究电极界面结构随电位变化，本实验中是电位逐步负移观察 Cu 电沉积的过程。

#### b. 针尖电位及偏压的控制

对于选定材料的针尖，其电位应控制在该针尖材料在所用电解液中的双层电位区间，以在绝缘封装的基础上进一步减小法拉第电流的影响。而施加的偏压为针尖电位与对样品施加的电位的差值。偏压数值的正负与所用仪器的定义相关。本实验中我们保持偏压恒定为  $50 \text{ mV}$ ，即针尖电位比样品电位正  $50 \text{ mV}$ ，并且针尖电位随样品电位变化而变化。

#### c. 隧道电流设置

ECSTM 工作于恒电流模式时，隧道电流设置是重要参数之一。隧道电流大小决定了针尖 - 样品的间距，电流越大，针尖 - 样品间距越小。对于导电性较差的样品，需采用减小电流、同时增大偏压的策略，获得高质量图像。

#### d. 成像范围选择

ECSTM 成像应遵循从大扫描范围到小扫描范围逐步过渡进行的原则。以能观察到电极表面的特征结构为标准，如大范围可设置在几百纳米，观察单晶表面的平整性以及单原子台阶。逐步减小至数十到数纳米的小扫描范围，观察电极表面高分辨的 ECSTM 图像，如 Au(111) 表面的 Au 原子图像。

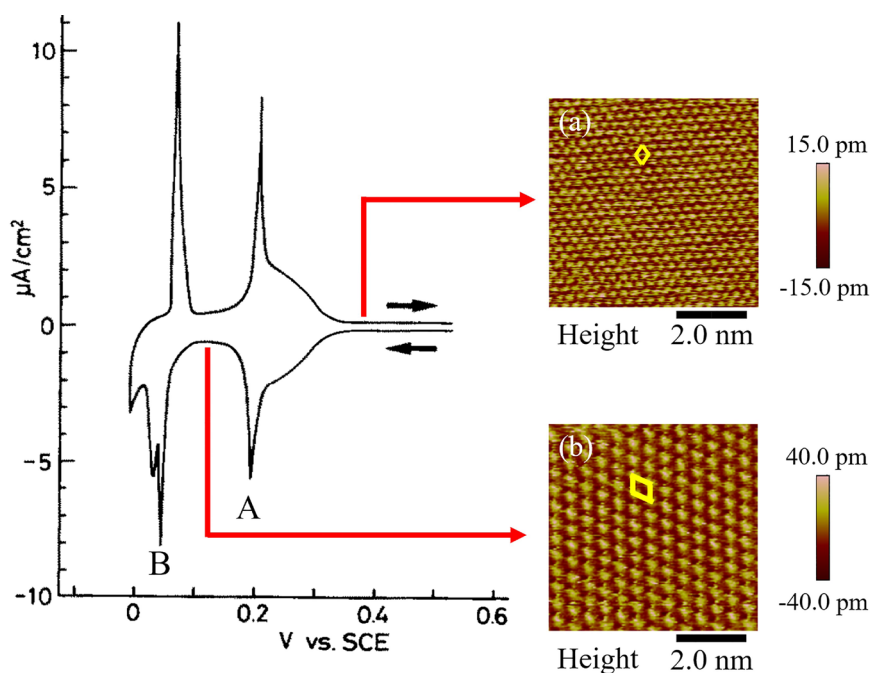
## 5. 典型数据讨论

如图 3 所示，Cu 在 Au(111) 电极上 UPD 的循环伏安图主要呈现出峰 A 和 B[15]。当电位正于峰 A 时，ECSTM 观察到的结构见图 3a，呈现六边形排列。我们通过测量 11 个原子之间的距离取

平均值, 获得该结构原子间距为  $0.29 \pm 0.01$  nm, 因此图中观察到的结构应该为表面 Au 原子。当电位负移至 0.12 V, 位于 UPD 电流峰 A 以后, ECSTM 观察的结构发生转变, 如图 3b 所示, 亮点间距增大为  $0.50 \pm 0.01$  nm, 方向也发生变化, 呈现为  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30° 有序结构。以上表明, ECSTM 可以原位跟踪电极表面及吸附结构随电极电位的变化, 是在原子级分辨水平研究电化学界面结构和过程的强有力工具。

需要指出, 对  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30° 结构的认识有一个过程。虽然人们注意到了利用循环伏安曲线计算出的 Cu 覆盖度与将 STM 数据指认为 Cu 亚单层算出的覆盖度之间存在着偏差, 即基于  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$

R30° 结构算出的覆盖度为 1/3, 而根据循环伏安法获得的电量对应的覆盖度约为 2/3, 但该结构仍然曾被指认为 Cu 亚单层, 而电量的不符合被归因于阴离子吸脱附导致的充电电流的影响。最终, X-射线反射光谱证实 UPD 电流峰 A 以负的 Cu 原子按蜂窝状结构排列 [16], 在蜂窝的空穴处吸附的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的结构为  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30°, 即 ECSTM 图像中观察到的亮点实际上是  $\text{SO}_4^{2-}$  离子。本文不讨论关于  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{HSO}_4^-$  离子的问题。对该体系的认知过程表明, 由于 STM 通常并不具备化学识别能力, 表面吸附分子的成像机制较为复杂, 因此对 STM 图像的解析需要谨慎, 结合电化学和其它实验技术或理论计算对于正确解析 STM 图像十分重要。



**图 3** Cu 在 Au(111) 电极上 UPD 的循环伏安图 [15]。(a) 电位正于电流峰 A 时, ECSTM 观察到 Au(111) 表面 Au 原子图像; 隧穿电流: 1 nA; 偏压: 50 mV; 扫描范围:  $5 \times 5$  nm; (b) 电位移至电流峰 A 以负, ECSTM 观察到的  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30° 结构; 隧穿电流: 2 nA; 偏压: 50 mV; 扫描范围:  $5 \times 5$  nm。

**Fig. 3** Cyclic voltammogram of Cu UPD on Au(111) electrode[15]. (a) When the potential is more positive than that of peak A, Au atoms of the Au(111) surface were observed by ECSTM; Tunneling current: 1 nA; Bias voltage: 50 mV; Scan size:  $5 \times 5$  nm, (b) When the potential is more negative than that of peak A, a  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30° structure was observed by ECSTM; Tunneling current: 2 nA; Bias voltage: 50 mV; Scan size:  $5 \times 5$  nm.

## 6. 结论

本文以电化学扫描隧道显微术跟踪 Cu 在 Au(111) 上电沉积初始阶段过程为例, 介绍了 ECSTM 实验经验, 包括实验操作、实验装置、实验步骤和注意事项等。重点介绍了实验操作, 包括电解池清洗、工作电极处理、针尖制备和包封、成

像过程中参数调节等实验细节和注意事项, 并对 Cu 电沉积初始阶段的实验数据举例分析, 阐释了 ECSTM 的高空间分辨能力及数据解析的注意事项。

## 参考文献 (References):

- [1] Binnig G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E. Tunneling through a controllable vacuum gap[J]. Appl. Phys. Lett., 1982, 40(2): 178-180.

- [2] Sonnenfeld R, Hansma P K. Atomic-resolution microscopy in water[J]. Science, 1986, 232(4747): 211–213.
- [3] Mao B W. Scanning tunneling microscopy and its applications in electrochemistry[J]. Chem. Bull., 1991, (6), 13–20.
- [4] Wan L J. Electrochemical scanning tunneling microscopy and its application[M]. Beijing: Science Press, 2005.
- [5] Wan H L. Frontiers in physical chemistry of solid surfaces[M]. Xiamen: Xiamen University Press, 2006.
- [6] Itaya K. *In situ* scanning tunneling microscopy in electrolyte solutions[J]. Prog. Surf. Sci., 1998, 58(3): 121–247.
- [7] Kolb D M. Electrochemical surface science[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40(7): 1162–1181.
- [8] Tian Z Q. Spectroelectrochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2020.
- [9] Sun S G. Fundamentals and methodologies of electrochemical measurement[M]. Xiamen: Xiamen University Press, 2021.
- [10] Nagahara L A, Thundat T, Lindsay S M. Preparation and characterization of STM tips for electrochemical studies[J]. Rev. Sci. Instrum., 1989, 60(10): 3128–3130.
- [11] Clavilier J, Faure R, Guinet G, Durand R. Preparation of mono-crystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes[J]. J. Electroanal. Chem., 1980, 107(1): 205–209.
- [12] Clavilier J, Armand D, Sun S G, Petit M. Electrochemical adsorption behaviour of platinum stepped surfaces in sulphuric acid solutions[J]. J. Electroanal. Chem., 1986, 205(1-2): 267–277.
- [13] Rodes A, Herrero E, Feliu J M, Aldaz A. Structure sensitivity of irreversibly adsorbed tin on gold single-crystal electrodes in acid media[J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996, 92(20): 3769–3776.
- [14] Yan J W, Sun C F, Zhou X S, Tang Y A, Mao B W. A simple facet-based method for single crystal electrochemical study[J]. Electrochem. Commun., 2007, 9(11): 2716–2720.
- [15] Hachiya T, Honbo H, Itaya K. Detailed underpotential deposition of copper on gold(111) in aqueous-solutions[J]. J. Electroanal. Chem., 1991, 315(1-2): 275–291.
- [16] Toney M F, Howard J N, Richer J, Borges G L, Gordon J G, Melroy O R. Electrochemical deposition of copper on a gold electrode in sulfuric-acid-resolution of the interfacial structure[J]. Phys. Rev. Lett., 1995, 75(24): 4472–4475.

# Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy: Taking the Initial Stage of Cu Electrodeposition on Au(111) as an Example

Zhuo Tan, Kai-Xuan Li, Bing-Wei Mao\*, Jia-Wei Yan\*

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

## Abstract

Electrochemical scanning tunneling microscopy (ECSTM) plays an important role in the field of electrochemistry, which can obtain potential-dependent structural information of electrode surface with high spatial resolution and observe some reaction processes in electrolyte solutions, and provide a powerful way to understand the interfacial structure and electrode processes from the perspective of high spatial resolution. In this article, the study of electrodeposition of Cu on Au (111) by ECSTM is taken as an example to introduce the experimental methods required for ECSTM and share our experience with other electrochemical groups. Firstly, the working principle of STM is introduced so that readers can understand the imaging principle of STM. Secondly, we describe the process in detail and the points for attention during ECSTM experiments, which include the cleanings of the electrochemical cell and O-ring, the preparation and encapsulation of the ECSTM tip, the preparation and cleaning of the working electrode, and the selections of the counter electrode and reference electrode. Thirdly, the ECSTM study on the initial stage of Cu electrodeposition on Au(111) has been taken to demonstrate the experimental procedure of ECSTM, and shown its ability to obtain image with high spatial resolution. We have analyzed the two interfacial structures obtained by ECSTM at two different potential regions according to the cyclic voltammetric curve of Cu UPD on Au (111) electrode. The high-resolution atomic image obtained at a relatively positive potential is assigned to the image of Au atoms. Further, it has been demonstrated that the  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  structure can be observed after the completion of the submonolayer of Cu on Au(111) in the sulfuric acid solution. However, the  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  structure obtained between the two pairs of current peaks of cyclic voltammetric curve should be assigned to the adsorption of sulfate anions, which occupy the centers of honeycomb lattice formed by Cu adatoms. The ECSTM images demonstrate the ability of this technique to achieve high-resolution imaging in electrochemical environments. The analysis shows that caution should be taken when analyzing ECSTM images due to the lack of chemical recognition ability and that it is important to combine ECSTM with other experimental techniques or theoretical methods to analyze the obtained data.

**Key words:** Scanning Tunneling Microscopy; Electrochemistry; Copper Electrodeposition; Underpotential Deposition