

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОХРОМОВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ И СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2004 Е.В. Трофимова, Э.В. Касаткин, И.И. Реформатская

Государственный научный центр Российской Федерации, Москва
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова

Поступила в редакцию 11.04.07

Исследованы сверхчистые железо, хром, а также сплавы Fe-x%Cr ($2,4 \leq x \leq 60$ масс.%) методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) на границе с воздухом. На основании полученных зависимостей коэффициентов вероятности туннельного переноса электрона с образца на иглу (α) и наклонов логарифмической зависимости $U_t/\lg(I_t) - (\beta)$ от содержания хрома в сплавах Fe-Cr подтверждены, в согласии с результатами стационарных и нестационарных коррозионно-электрохимических измерений, критические составы сплавов с содержанием хрома ~6,5; 10-13%. Наблюдается корреляция между этими критическими составами сплавов и резкими изменениями на кривых отвечающих экстремумам на гистограммах для α и β . Выявляется четкий экстремум свойств поверхности для сплава 25,2% Cr, который соответствует вхождению атома Cr в тетраэдрическую пору.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени выявлены все критические составы железохромовых сплавов – ~6,5; ~10-13; ~17 и ~27%Cr, отвечающие скачкообразным изменениям коррозионно-электрохимических характеристик, таких как коррозионная стойкость и питтингостойкость. Они объяснены вхождением атома хрома либо в каждый координационный многогранник из 15 атомов (6,236%Cr), либо в каждую элементарную ячейку – объемцентрированный куб из 9 атомов (10,425%Cr), либо в каждую квазиромбоэдрическую пору ОЦК решетки сплава из 6 атомов (15,689%Cr), или же образованием сверхструктурных соединений (~27%Cr) [1,2].

В настоящей работе предпринята попытка выявить специфические особенности строения поверхности железохромовых сплавов методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). Метод СТМ позволяет проводить измерения локальной поверхностной топографии вплоть до атомного разрешения на границах металл/вакуум, металл/воздух, металл/раствор, регистрируя конфигурацию электронного рельефа. Метод СТС позволяет изучать локальные (на отдельных ато-

мах) электрофизические свойства поверхности: вольтамперные зависимости туннельного тока (I_t) от туннельного напряжения (U_t) между иглой и поверхностью – $I_t(U_t)$ при фиксированном положении туннельного зонда над поверхностью. Данные $I_t(U_t)$, полученные методом СТС, позволяют рассчитать следующие параметры:

- значения туннельного тока обмена (I_{00}) при $U_t=0$;
- локальные значения минимальной туннельной проводимости (G_0) при $U_t=0$;
- значения вероятности туннельного переноса электрона с образца на иглу (α);
- наклоны логарифмической зависимости $U_t/\lg(I_t) - (\beta)$.

При расчете параметров I_{00} , G_0 и α учитывали, что I_{00} и G_0 – сильно зависят от величины туннельного промежутка z_0 , определяемого заданными при сканировании по поверхности значениями U_{00} и I_{00} . Вместе с тем, параметр α , так же как и отношение I_{00}/G_0 , обозначаемое коэффициентом β , от z_0 не зависят, и всецело отражают физико-химические свойства образца и электрофизическое состояние туннельного контакта. Выраженный в милливольтх коэффициент β эквивалентен по смыслу тафелевскому наклону электрохимических поляризационных кривых [3].

В режиме постоянного значения U_t можно изменять зависимости туннельного тока от расстояния z

— образец-игла при постоянных ХУ-координатах, получая спектры по расстоянию. Эти параметры характеризуют наносвойства изучаемой поверхности.

Принципы устройства туннельных микроскопов и теоретические основы СТМ подробно изложены во многих статьях, например [4-7].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На сканирующем туннельном микроскопе марки "С4-СТМ-МДТ" впервые были получены изображения электронных профилей сверхчистых железохромовых сплавов на границе с воздухом и на некоторых из этих сплавов – в растворе электролита. В данной работе результаты, полученные в растворе электролита, не приводятся и не обсуждаются. Составы сплавов приведены в таблице.

Непосредственно перед опытом образцы зачищали абразивной бумагой с различным, последовательно уменьшающимся, размером зерен абразива до появления зеркального блеска поверхности, далее полировали пастой Гойя. Затем образцы промывали водопроводной водой, высушивали фильтровальной бумагой, обезжиривали этиловым спиртом и промывали дважды дистиллированной водой.

Иглы для СТМ- и СТС- измерений готовили как из Pt-Ir-проволоки с содержанием 25% Ir, так и W-проволоки; диаметр обеих – 0,5 мм. Согласно лите-

ратурным данным, в настоящее время нет общепринятой методики изготовления игл. Поэтому в работе уделено большое внимание методике получения игл и режимам их дополнительной обработки. На основании полученных данных выбраны оптимальные режимы формирования вольфрамовых и платиноиридиевых игл. Качество острия иглы контролировали с помощью предусмотренного в приборе теста. Для идеальной иглы туннельный ток уменьшается вдвое при отводе иглы на 0,5-0,6 нм.

В качестве примера на рис.1 приводится СТС по расстоянию для Pt-25%Ir иглы на чистом хrome. Как видно, экспериментальная и расчетная кривые хорошо согласуются. Характер спада экспериментальной кривой (туннельный ток уменьшается наполовину при отводе иглы от образца на 0,5 нм) позволяет сделать вывод о достаточной остроте иглы. Рассчитанный наклон экспериментальной кривой $d \ln(I_t) / dz = 1,99 \text{ нм}^{-1}$ характеризует иглу как острую.

После подвода вручную образца на подвижной части прибора к игле на расстояние около 0,5 мм включали режим автоматического подвода образца к игле, и после появления туннельного тока начинали измерения.

Для поддержания на исследуемом образце контролируемого потенциала использовали потенциостатический ком-плекс ПИ-50-1.1, позволяющий

Таблица

Химический состав сплавов Fe-Cr*, масс.%

№ п/п	Cr	C	S	Mn
1	0,00	0,005	0,003	0,07
2	2,40	0,005	0,003	0,07
3	5,20	0,005	0,004	0,07
4	10,00	0,005	0,004	0,05
5	12,80	0,005	0,005	0,05
6	17,38	0,005	0,005	0,05
7	22,40	0,005	0,003	0,01
8	25,20	0,005	0,0045	0,02
9	26,28	0,005	0,005	0,04
10	27,75	0,005	0,003	0,04
11	40,30	0,005	0,003	0,03
12	60,00	0,005	0,002	0,03
13	100,00	0,005	0,005	0,02

*Сплавы изготовлены в ЦНИИЧЕРМЕТ им. И.П. Бардина методом выплавки в открытой индукционной печи с последующим электрошлаковым переплавом.

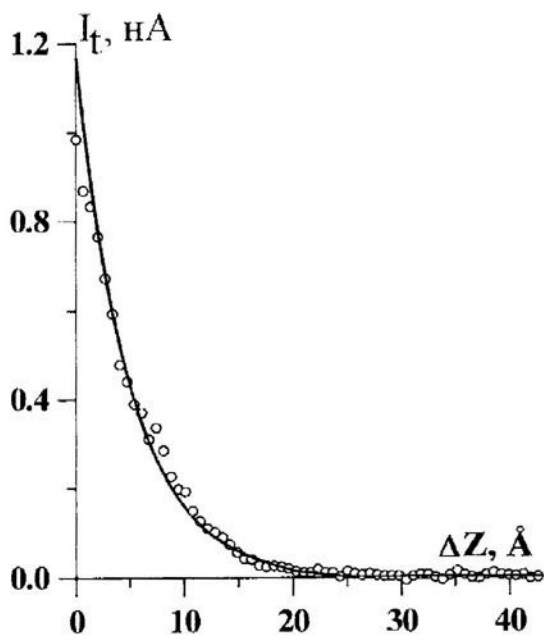


Рис.1. Спад туннельного тока при отводе иглы Pt-25%Ir от образца 100%Cr. Скорость отвода иглы – 170,4 А/с, $I_t = 1,010$ нА, $U_t = 0,563$ В. Сплошная кривая – расчетная, точечная кривая – экспериментальная.

в широких пределах варьировать программу электрохимического эксперимента и допускающий работу при дистанционном управлении персональным компьютером. Комплекс позволяет регулировать туннельное напряжение в интервале от -5 до +5 В с погрешностью до 2-3 мВ, поддерживая стабильным потенциал как образца, так и иглы; последний можно потенциостатировать либо относительно электрода сравнения, либо относительно рабочего электрода. Туннельный ток в интервале ± 10 нА задается с точностью 0,010 нА. При измерении задают режим сканирования ($I_t = \text{const}$, либо $Z = \text{Const}$), требуемую скорость развертки изображения V_{el} , число измерений в каждой точке, а также точные координаты начального угла сканируемого участка в пределах поля, допускаемого параметрами сканнера. Длительность каждого измерения зависит от скорости сканирования и размера поля и может составлять от нескольких секунд до десятков минут. Для проверки воспроизводимости результатов на каждом сплаве снимали несколько СТМ-изображений с разным увеличением, используя вариацию направления сканирования по оси X или Y.

Описываемый прибор обладает совершенной системой обработки результатов, включающей раз-

личные методы фильтрации, Фурье-преобразования исходных данных и разнообразную графику для просмотра и фиксации получаемой информации. Дополнительно к основной программе управления СТМ-установкой и “стандартной” обработки результатов измерения, разработанной С.А. Сауниным, создан комплекс программ избирательной коррекции получаемых данных и их всесторонней математической и статистической обработки.

Полученную информацию вместе с условиями опыта и произвольными комментариями фиксировали в файле СТМ-данных, который затем анализировали и корректировали. В начале, в середине и в конце опыта регистрировали токи утечки при отведенной игле с той же скоростью и амплитудой развертки, которые затем автоматически учитывали при анализе полученных спектров, используя специально разработанные программы. При этом вычитали из получаемого спектра, отражающего сумму туннельного и “тока утечки”, токи, полученные при отведенной игле, выявляя собственно туннельный ток.

После (или во время) получения СТМ-изображения измеряли зависимость туннельного тока от изменяемого напряжения между иглой и поверхностью исследуемого материала в любом месте поверхности (туннельная спектроскопия). Такое сканирование выбранного участка проводили либо “по сетке” из различного числа мест (от 64 до 289); либо “по линии”, обеспечивая получение серии от 3 до 70 СТС-зависимостей с расстоянием между точками $\sim 0,036$ нм, либо в одной точке, получая от 1 до 50 вольтамперных кривых. Скорость развертки U_t составляла 0,134; 0,183; 0,286; 0,658; 1,974; 88,46 мВ/с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные с различным масштабом увеличения с разрешением от 3 до 0,036 нм СТМ-изображения выявили гладкую поверхность механически полированных образцов. Обнаружено, что поверхности изучаемых сплавов при грубом увеличении имеют, как правило, рельеф с перепадом высот от 50 до 300 нм, отражающий результаты полировки (Рис.2). При максимальном (атомном) разрешении регистрируется нерегулярный (порядка 0,2 – 2 нм) электронный нанорельеф, характеризующий различие электронных свойств выходящих на поверхность атомов, в том числе и адсорбированных компонентов воздушной среды (Рис.3). Регулярного расположения атомов в кристаллической решетке не обнаружено, поскольку Fe

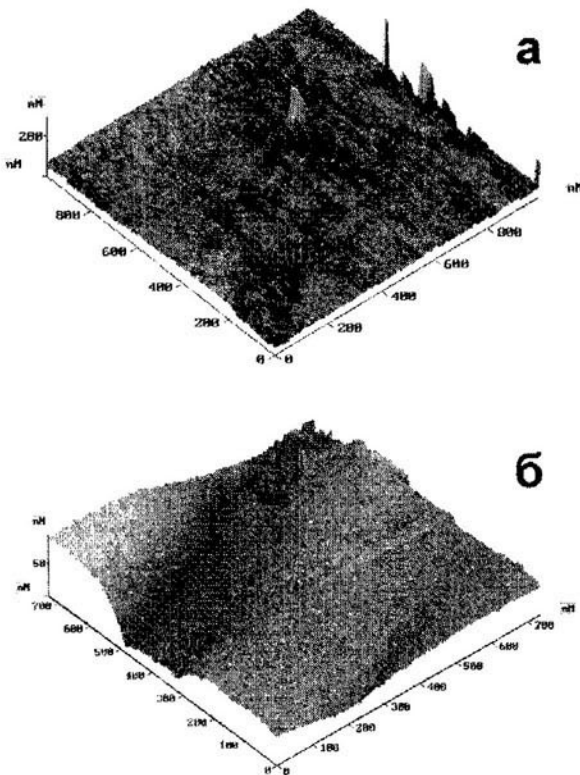


Рис.2. СТМ изображения поверхности сплавов Fe-Cr на воздухе с низким разрешением: **а** – Fe-5,7%Cr. Сканируемое поле 998,6x1000 нм², максимальный перепад высот 288,8 нм, $I_t = \text{const} = 1,010$ нА, $U_t = 0,120$ В, скорость сканирования 627 нм/с, число измерений в каждой точке – 5; направление по оси Y, шаг 7 нм, “активных мест” на поверхности 2,45%. Масштабы сканирования по осям, нм: X – 7, Y – 7, Z – 0,0124; **б** – Fe-8,65%Cr. Сканируемое поле 739x739,7 нм², максимальный перепад высот 92,5 нм, $I_t = \text{const} = 1,010$ нА, $U_t = 0,120$ В, скорость сканирования 5816,8 нм/с, число измерений в каждой точке – 5; направление по оси Y, шаг 5 нм, “активных мест” на поверхности 0,46%. Масштабы сканирования по осям, нм: X – 5,2; Y – 5,2; Z – 0,0124.

и Cr относятся к 3d-металлам с близкими параметрами кристаллической решетки и весьма малым перепадом высот электронного рельефа.

Спектральные зависимости $I_t(U_t)$ для каждого сплава измеряли после снятия СТМ-изображения, получая от 700 до 7000 кривых, как указано выше.

В качестве примера на рис.4 приведены характерные кривые зависимости туннельного тока от туннельного напряжения $I_t(U_t)$ для двух сплавов, с содержанием 25,2% Cr, снятых по сетке из 100 мест (рис. 4.а), и с содержанием 27,75% Cr, снятых по

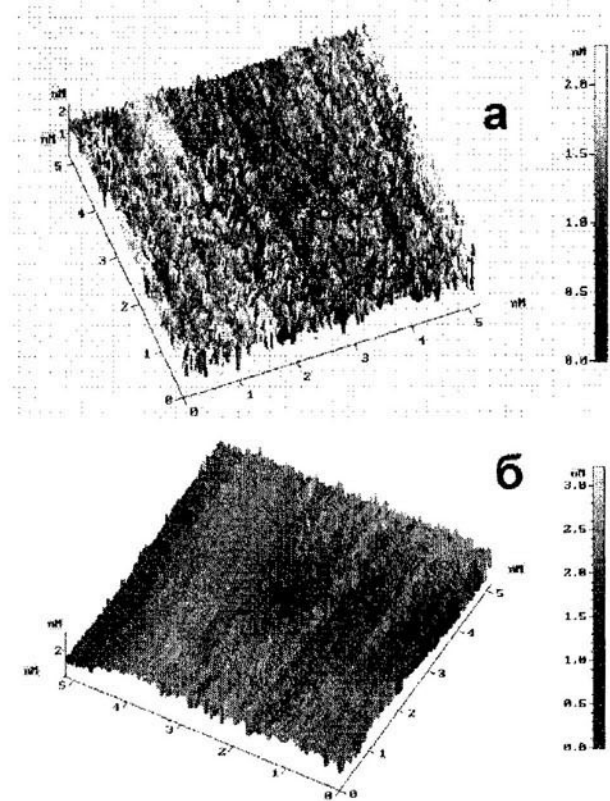


Рис.3. СТМ изображения поверхности сплавов Fe-Cr на воздухе с высоким разрешением: **а** – Fe-5,7%Cr. Сканируемое поле 5,18 x 5,21 нм², максимальный перепад высот 3,205 нм, $I_t = \text{const} = 1,010$ нА, $U_t = 0,120$ В, скорость сканирования 16,1 нм/с, число измерений в каждой точке – 5; направление по оси Y, шаг 0,0365 нм, “активных мест” на поверхности 0,005%. Масштабы сканирования по осям, нм: X – 0,0365; Y – 0,0366; Z – 0,0125; **б** – Fe-8,65%Cr. Сканируемое поле 5,25 x 5,22 нм², максимальный перепад высот 2,28 нм, $I_t = \text{const} = 1,010$ нА, $U_t = 0,120$ В, скорость сканирования 15,2 нм/с, число измерений в каждой точке – 5; направление по оси Y, шаг 0,0365 нм, “активных мест” на поверхности 0,0074%. Масштабы сканирования по осям, нм: X – 0,0369; Y – 0,0367; Z – 0,0123.

линии из 22 мест (рис.4.б). Как видно, в обоих случаях спектры отличаются по крутизне и по асимметрии наклона, что свидетельствует о местах с разной активностью на поверхности сплавов.

На основании данных зависимостей $I_t(U_t)$ для всех сплавов рассчитаны значения локальной туннельной проводимости G_0 , туннельного тока обмена I_{∞} и коэффициентов α и β , и построены гистограммы этих параметров.

Априори было не ясно, может ли сказываться на значениях всех этих параметров скорость и на-

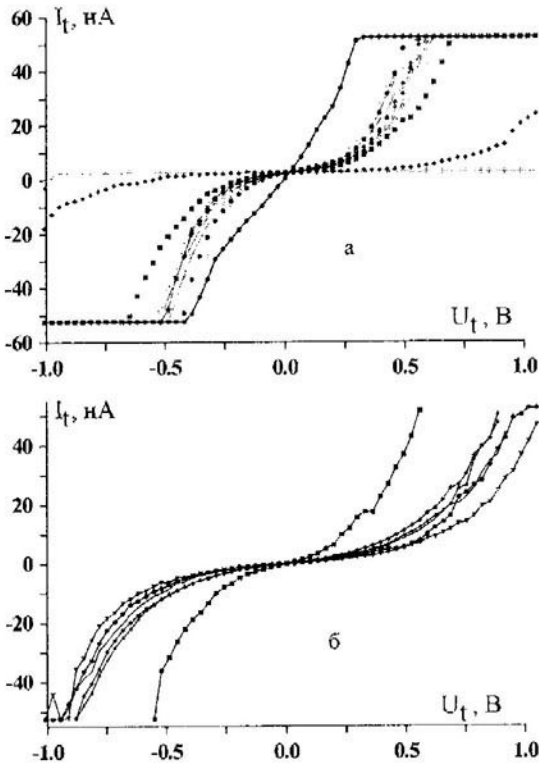


Рис.4. Типичные зависимости туннельного тока I_t от туннельного напряжения U_t для сплавов Fe – Cr на воздухе: **а** – Fe-25,2%Cr (скорость изменения туннельного напряжения 88,46 В/с, W – игла) спектры по сетке из 100 мест с шагом 5,329 нм, $I_0 = 1,010$, $U_t = 0,120$ В; реальный перепад высот 231,65 нм, **б** – Fe-27,75%Cr (скорость изменения туннельного напряжения 0,658 В/с, игла Pt-25%Ir) спектры по линии из 22 мест с шагом 0,0365 нм, $I_0 = 1,010$, $U_t = 0,120$ В; реальный перепад высот 16,67 нм.

правление развертки туннельного напряжения при получении $I_t(U_t)$ кривых, так что на всех образцах были проведены опыты с широким варьированием скорости и направления развертки U_t указанным выше. Их результаты однозначно доказали отсутствие какой-либо корреляции между получаемыми значениями и скоростью развертки. Кривые, снятые при положительном и отрицательном направлениях были практически идентичны.

Можно было предположить три варианта влияния состава поверхности изучаемых сплавов на значения параметров I_{00} , G_0 , α и β , учитывая, что эти параметры отражают свойства сплавов лишь на отдельных атомах поверхности.

В первом варианте допускали, что будет выявлено два характерных значения для параметров α и β , одно из которых отвечает – локальным свой-

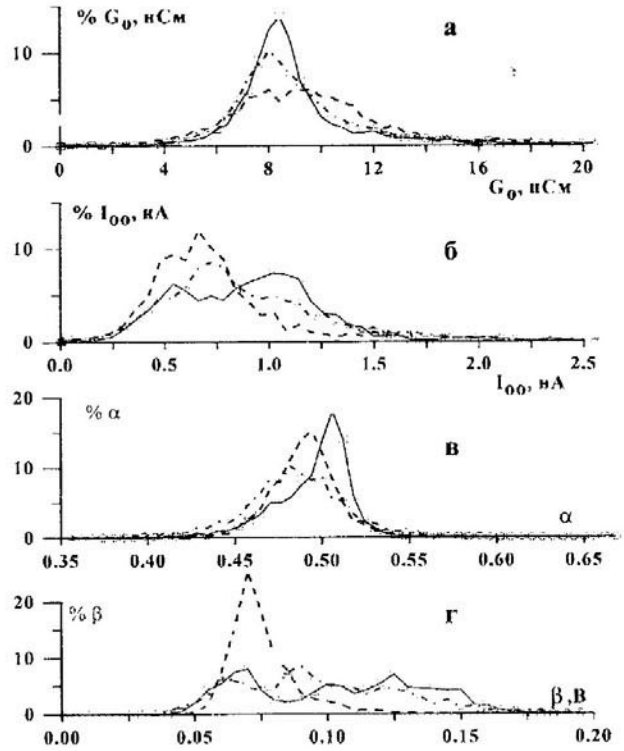


Рис.5. Распределение значений: **а** – туннельной проводимости G_0 , нСм; **б** – туннельного тока обмена I_{00} , нА; **в** – коэффициента вероятности туннельного переноса электрона с образца на иглу α ; **г** – наклонов логарифмической зависимости $U/\lg(I_t) - \beta$; Δ – Fe8,65 %Cr; \square – Fe25,2%Cr; \circ – Fe60%Cr.

ствам атома Fe, а другое – Cr, с постепенным перераспределением их амплитуд при изменении концентрации Cr в сплавах.

Во втором варианте допускалось отсутствие зависимости при измерениях на воздухе из-за не жестко контролируемого состояния поверхности, вызываемого адсорбцией компонентов атмосферы, в первую очередь кислорода и паров воды.

Наконец в третьем – предполагали выявление взаимовлияния атомов Cr и Fe в сплаве на их электронные свойства (отражающегося в значениях параметров α и β), что должно проявиться по мере увеличения концентрации хрома в сплавах. Именно этот третий вариант экспериментально обнаружен в данной работе.

Гистограммы распределения G_0 , I_{00} , α и β строили по всем обработанным $I_t(U_t)$ -кривым для каждого образца из таблицы. В качестве примера на рис.5 представлены гистограммные графики для трех

разных сплавов Fe–Cr. Приводимые гистограммы ограничены 50 точками, что определяет для каждого параметра при заданной ширине выборки соответствующие мини-интервалы. Те данные, что не вошли в отведенную ширину выборки, дают пик в начале и конце всего участка выборки. Эти распределения для разных сплавов, как правило, не моноэкстремальны, – чем подробнее дифференциация гистограммы, тем большее число пиков можно выявить на рис.5. Для сплавов с содержанием хрома 60% полученные гистограммы имеют один пик (иногда просматривается плечо), а для сплавов с содержанием хрома 25,2% – большее число пиков.

Рассчитанные локальные и усредненные значения G_0 , зависящие как от поддерживаемого СТМ туннельного промежутка, так и от локальной туннельной активности поверхности, лежат в диапазоне от 5 до 15 нСм, что указывает на достаточное различие энергетических свойств исследованных поверхностей.

Для дальнейшего анализа пики распределения коэффициента α при значении менее 0,48 отнесены к группе α_1 , а лежащие вблизи 0,5 – к α_2 . Для значений β выделены характерные области β_1 – около 0,06 В, β_2 – около 0,1 В и β_3 – выше 0,12 В.

На основании значений коэффициентов $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2, \beta_3$, полученных из гистограмм, построена зависимость этих параметров от содержания хрома в сплавах Fe–Cr (рис.6.а,б). На эти же графики нанесены значения α_{max} и β_{max} , которые отвечают положению максимально высоких пиков, а также $\alpha_{средн}$ и $\beta_{средн}$, отражающие среднестатистические значения α и β . Видно немонотонное изменение максимумов, отвечающих α_1, α_2 и β_1, β_2 и β_3 с ростом содержания хрома в сплаве с железом.

Максимумы α приходятся на сплавы с содержанием хрома 10; 12,8; 25,2% (рис.6.а). Кроме того, на кривых 1,3,4 виден максимум, соответствующий сплаву Fe5,7%Cr, наиболее четко он выражен на кривой 4 ($\alpha_{средн}$ – %Cr), а на кривых 1 и 3 видна “ступенька” для сплавов с содержанием хрома от 5,7 до 8,65%.

Максимумы β соответствуют сплавам 10 и 25,2%Cr (рис.6.б). Высокое значение параметра β для 100% Cr и тенденция повышения β с ростом концентрации Cr (рис.6.б, кривые 1,3,4), очевидно, взаимосвязано с увеличением запассивированности поверхности металла при нахождении на воздухе, что способствует созданию барьера туннелирования и отражается в росте β .

Таким образом, критические концентрации

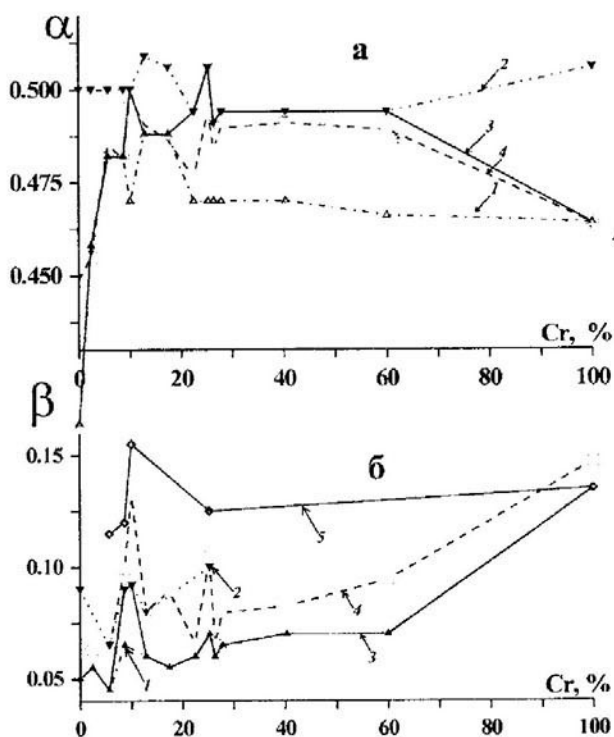


Рис.6. Зависимости параметров α и β от содержания хрома в сплавах Fe–Cr: **а** – α – %Cr: 1 – α_1 ; 2 – α_2 ; 3 – α_{max} ; 4 – $\alpha_{средн}$; **б** – β – %Cr: 1 – β_1 ; 2 – β_2 ; 3 – β_{max} ; 4 – $\beta_{средн}$; 5 – β_3 .

сплавов проявляются при содержании хрома в сплаве 5,7; 10-12,8; 25,2%, то есть наблюдается корреляция между критическими составами сплавов, с содержанием хрома ~6,5; 10-13%, полученными разными электрохимическими методами (стационарными методами, методом скачка потенциала) и резкими изменениями на кривых отвечающих экстремумам на рис.6.а и 6.б, обнаруженными в данной работе.

Для выяснения взаимосвязи параметров G_0, α и β с нанорельефом поверхности построены рассчитанные значения G_0, α и β , полученные при измерении спектров $I_t(U_t)$ “по линии” и “по сетке” в зависимости от номера точки. В качестве примера для опытов, отображенных на рис.4, такие графики приведены на рис.7. Кривые 1,3 соответствуют выборке “по линии” из 22 точек с шагом атомного разрешения, а кривые 2,4 – “по сетке” из 100 точек на большой поверхности. Значения G_0, α и β сопоставлены с зарегистрированной высотой места в каждой точке, где проводили измерение (рис.7.в, кривые 3,4). В целом из рис.7 видно, что наблюдается разброс значений G_0, α и β . Однако, экстремальные

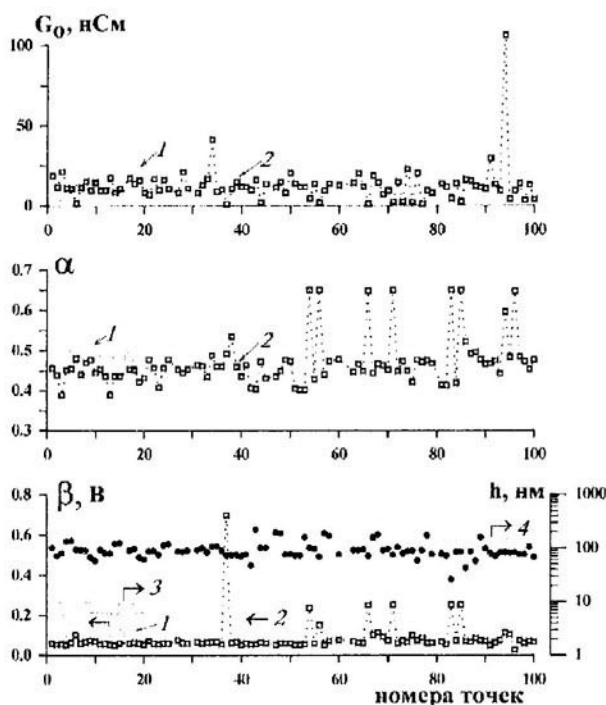


Рис.7. Зависимости значений G_0 , α и β от номера точек сканирования спектров $I(U)/I(1)$ для сплавов Fe-Cr: 1,3 – Fe27,75%Cr; 2,4 – Fe25,2%Cr. а – туннельной проводимости G_0 ; б – коэффициента вероятности туннельного переноса электрона с образца на иглу α ; в – наклонов логарифмической зависимости $I(U)/I(1) - \beta$, а также высоты мест (h , нм), где проводили измерения $I(U)$. 1,3 – спектральные характеристики выборки “по линии” из 22 мест с шагом 0,0365 нм от точки, с которой начато измерение спектров; 2,4 – спектральные характеристики выборки “по сетке” из 100 мест с шагом 5,329 нм от точки, с которой начато измерение спектров.

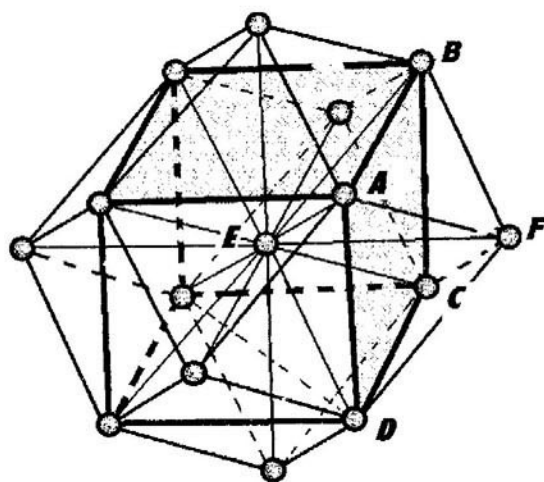


Рис.8. Координационный многогранник ОЦК решетки твердых растворов сплавов Fe-Cr: EABCFD – квазиромбоэдрическая пора; ACDE – тетраэдрическая пора.

значения на графиках никак не коррелируют с высотой соответствующего места на поверхности сплава, и наоборот, экстремальные отклонения высот электронных поверхностей не совпадают с выбрками на графиках G_0 , α , $\beta - \%Cr$. Это связано, вероятно, с тем, что наиболее крутые зависимости $I(U)$ не могли быть обработаны этим методом.

На рис. 8 показан координационный многогранник с основными составляющими, характерными для ОЦК решетки твердых растворов сплавов Fe-Cr, с помощью которых объяснены критические составы. При образовании кристаллической решетки 3d- и 4s-подуровни Fe и Cr перекрываются, и происходит нивелирование различий электронной структуры металлов. ОЦК решетка сплава является идеально упакованной, имеет координационное число 14 и характеризуется наличием только тетраэдрических структур. Если принять, что атомы в сплаве образуют чисто механическую смесь без признаков какого то ни было упорядочивания, то любой узел кристаллической решетки может быть занят атомом хрома с вероятностью, пропорциональной его концентрации. Таким образом, при наличии в сплаве 6,24% Cr его атом будет входить в каждый координационный многогранник ОЦК решетки с окружением из 14 атомов. При концентрации Cr 10,43% хотя бы один атом хрома будет входить уже в каждую элементарную ячейку, состоящую из 9 атомов, а при 23,65% Cr, атом хрома входит в тетраэдр из 4 атомов (Рис.8, например, АСДЕ). Колебания критического значения концентрации хрома в отмеченных выше пределах объяснили в [8] присутствием в сплавах примеси третьего элемента, которым для технических материалов является углерод, что приводит к некоторому изменению свойств сплавов. Подобное воздействие будут оказывать и такие примеси как азот, сера, кислород. Известные из литературы критические составы с содержанием 17%Cr, соответствующего структуре квазиромбоэдрической поры (рис.8 EABCFD), и 27%Cr, соответствующего сверхструктурным образованиям типа сеток Кагомэ, не проявили себя явно в СТМ- и СТС-измерениях. Возможно, это связано с проведением данных измерений на границе с воздухом, тогда как литературные данные приводятся для растворов серной кислоты и боратно-буферных сред.

Таким образом, впервые были не только получены изображения электронных профилей железо-хромовых сплавов в широком диапазоне концент-

раций хрома, но и из экспериментальных изменений рассчитаны характеризующие фундаментальные наносвойства поверхностей локальные и усредненные значения туннельной проводимости G_0 и коэффициентов α и β . На основании этих результатов подтверждены критические составы сплавов с содержанием хрома ~6,5; ~10-13%. Выявлен четкий экстремум свойств поверхности для сплава Fe-25,2%Cr, что соответствует структуре тетраэдрической поры из 4 атомов ОЦК решетки сплава.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 04-03-32337.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимова Е.В., Реформатская И.И., Подобаев А.Н. Исследование пассивации сплавов Fe-Cr методом скачка потенциала. Конденсированные среды и межфазные границы, 2003. Т.5. №2. С.129-132.
2. Трофимова Е.В., Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Сапутина Е.В. / Начальные стадии пассивации сплавов Fe-Cr в кислых сульфатных средах. // X Межрегиональная научно-техническая конференция "Проблемы химии и химической технологии". Тамбов. 2003. С.40-42.
3. Касаткин Э.В. "Использование электрохимического сканирующего туннельного микроскопа для исследования поверхностей металлов и выявления природы и количества активных центров", "Электрохимия", 2003, т.39, с. 265-275.
4. Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods.(NATO ASI SERIES), Ser.E: Applied Sciences. V.184/ Eds Behm R.J., Carcia N., Rohrer H. Erice.: Kluwer Academic Publ., 1989. P.315-334.
5. Wiesendanger R., Guntherodt H.-J. Scanning Tunneling Microscopy –II. //Springer Series in Surf. Sci., 1992. V. 28. P. 1-49.
6. Касаткин Э.В., Небурчилова Е.Б. "Сканирующая туннельная микроскопия поверхности платины при контролируемом потенциале и аппаратура для таких измерений", "Электрохимия", 1996, т.32, № 8, с. 917-927.
7. Дыхне А.М., Петрий О.А. Цирлина Г.А. Нанозлектрохимия и нанотехнология. // Рос. хим. журн. (Журнал Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 1994. Т. 38. С. 24-33.
8. Реформатская И.И. Структурная и фазовая гетерогенность сплавов на основе железа и ее роль в процессах их пассивации и локальной коррозии. Диссертация докт. хим. наук. НИФХИ им. Л.Я. Карпова. 2004. 292 С.