

На правах рукописи



Лукашенко Станислав Юрьевич

Особенности использования СЗМ-зондов в нанодиагностике

Специальность 1.3.2 «Приборы и методы экспериментальной
физики»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт – Петербург – 2024

Работа выполнена в Институте аналитического приборостроения РАН.

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник, заведующий
лаборатории Сканирующей зондовой
микроскопии и спектроскопии ИАП РАН

Голубок Александр Олегович

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, доцент
кафедры Микро- и Нанoeлектроники,
СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

Спивак Юлия Михайловна

Кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник лаборатории
Оптики поверхности ФГБУН
«Физико-технический институт имени
А.Ф.Иоффе РАН»

Дунаевский Михаил Сергеевич

Ведущая организация:

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
физический факультет

Защита диссертации состоится: «11» апреля 2025 г. на заседании диссертационного совета 24.1.029.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (ИАП РАН) по адресу: 198095, а/я 140, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 31-33, лит. А.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ИАП РАН по тому же адресу и на сайте в сети Интернет по ссылке: <https://iairas.ru/>.

Отзывы на диссертацию и автореферат направлять по адресу: 198095, а/я 140, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 31-33, лит. А.

Автореферат разослан «__» 202 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н.



А.Л. Буляница

Общая характеристика работы

Сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) являются одними из основных инструментов современной нанодиагностики материалов. Существуют различные виды СЗМ, отличающиеся природой взаимодействия твердотельного нанозонда с исследуемым образцом, среди которых основными являются: сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), сканирующий силовой микроскоп (ССМ), сканирующий оптический микроскоп ближнего поля (СОМБП), сканирующий микроскоп ионной проводимости (СМИП), который также называют сканирующий капиллярный микроскоп (СКМ). В качестве зондов в СТМ используют металлические иглы, как правило W или PtIr [1]. В ССМ наиболее часто используют зонды в виде Si балок (кантилеверов) с нанопирамидкой на свободном конце, отличающиеся покрытиями, а также формой и составом пирамидок [2]. Известны также ССМ-зонды, в конструкцию которых включена электронная схема измерения силового взаимодействия. Для их обозначения в литературе принято использовать труднопереводимый термин «self-sensing». В СОМБП применяют заостренные оптические волокна [3] или кремниевые кантилеверы с апертурой [4]. В безапертурных СОМБП используются зонды в виде острых металлических игл, с гигантским усилением электромагнитного поля в нанозазоре между зондом и образцом. В СКМ обычно используются зонды в виде стеклянных нанокапилляров [5]. Сообщается также о специальных зондах в виде Si кантилеверов с апертурой для электролита, совмещенных с микрофлюидной системой [6].

Актуальность. Основным параметром, отвечающим за качество СЗМ, является пространственное разрешение, которое определяется формой и радиусом скругления или размером апертуры зонда, причём, обычно считается, что основными факторами, ухудшающими разрешение являются внешние механические вибрации, акустические шумы и тепловые дрейфы. Актуальность данной работе исследованы «паразитные» колебания металлических игл и стеклянных нанокапилляров, которые могут возбуждаться, например, в момент резких остановок при захвате взаимодействия зонда с образцом. Такие колебания будут размывать пятно контакта в латеральной плоскости, ухудшая пространственное разрешение.

Помимо использования в СЗМ, зонды кантилеверного типа применяются в качестве механических осцилляторов в методе резонансного детектирования массы (РДМ). Чувствительность данного метода зависит от массы механического

осциллятора и добротности его колебаний, при этом масса осциллятора должна быть сравнима с массой измеряемой частицы. Например, с помощью стандартных кремниевых зондов кантилеверного типа можно определить массу частиц в диапазоне ($10^{-9} - 10^{-12}$) г [7]. Для сравнения с помощью одиночной углеродной нанотрубки возможно детектировать массу одного атома золота $\sim (10^{-22})$ г [8]. В данной работе предложены и исследованы в качестве РДМ наномеханические осцилляторы (НМО) в виде углеродных нановискеро (УНВ), выращенных на вершине W игл входящих в состав «self-sensing» ССМ-зондов. Такие РДМ перекрывают недостаточно освоенный промежуточный диапазон масс ($10^{-13} - 10^{-21}$) г, актуальный для взвешивания отдельных вирусов, бактерий, белков и ДНК. Поскольку диаметр НМО на основе УНВ (~ 100 нм) соизмерим с длиной свободного пробега молекул воздуха при атмосферном давлении, то колебания НМО осуществляются в так называемом свободномолекулярном режиме [9], когда добротность не ограничивается вязкостью воздуха. Это позволяет решить актуальную задачу сохранения добротности, а, следовательно, и чувствительности НМО в лабораторных условиях.

Другим возможным способом повышения добротности колебаний НМО является использование систем связанных осцилляторов (ССО) [10]. В данной работе такой подход использовался для решения актуальной задачи повышения чувствительности РДМ.

В настоящее время актуальной задачей является разработка методов исследования биологических объектов с высоким пространственным разрешением в нативном состоянии. Поэтому весьма перспективным для исследования клеточных мембран, бактерий, живых тканей, и т. п., является СКМ, использующий в качестве зонда стеклянный нанокапилляр [11]. Для интерпретации данных, полученных с помощью СКМ, важно иметь надежный метод определения диаметра апертуры нанокапилляра из измерения вольт-амперных характеристик, а также адекватную модель, описывающую протекание ионного тока через наноапертуру вблизи поверхности образца. В данной работе проведены исследования, направленные на решение этой задачи.

Цели работы:

1. Исследование влияния колебаний вольфрамового ССМ-зонда и стеклянного СКМ-зонда на пространственное разрешение. Сравнение результатов моделирования с экспериментом.
2. Создание наномеханического осциллятора на основе вольфрамового зонда, модифицированного углеродным нановискером (УНВ) и разработка метода

измерения массы металлических и диэлектрических наночастиц в диапазоне (10^{-14} – 10^{-17}) г, на основе совмещения СЭМ-СЗМ. Определение чувствительности метода.

3. Разработка методики косвенного измерения размера наноапертуры СКМ-зонда по экспериментальным вольт-амперным характеристикам. Сравнение результатов, полученных аналитическим и численным методами, с прямыми измерениями в ПЭМ и СЭМ.
4. Разработка модели ионной проводимости СКМ-зонда и анализ механизмов, влияющих на зависимость ионного тока от расстояния до образца. Сравнение расчётных и экспериментальных кривых подвода ($I(z)$).

Для достижения поставленных целей следовало решить следующие задачи:

1. Разработать численную модель пьезорезонансного СЗМ датчика с вольфрамовым зондом и модель СКМ-зонда. Сравнить расчётные и экспериментальные данные. Провести оптимизацию геометрических параметров зондов для уменьшения пятна контакта при работе в ССМ и СКМ, соответственно.
2. Разработать экспериментальную установку для создания и диагностики механических характеристик НМО в виде УНВ, локализованного на вершине вольфрамового зонда, и манипулирования наночастицами в СЭМ. Разработать метод закрепления наночастиц на вершине УНВ. Определить динамический диапазон и порог чувствительности детектора массы на основе УНВ в вакууме и в воздушной среде с помощью пробных масс.
3. Провести моделирование РДМ на основе системы «УНВ – W игла» и сравнить результаты расчёта с экспериментальными данными.
4. Разработать методику и изготовить СКМ зонды с диаметром апертуры менее 100 нм и методику измерения ионных токов. Измерить вольт-амперные характеристики СКМ зондов и зависимости ионного тока от расстояния до образца при различных концентрациях электролита.
5. Разработать модель ионной проводимости СКМ зонда. Сравнить результаты моделирования с экспериментом.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Пространственное разрешение пьезорезонансного зондового датчика с W зондом с аспектным отношением ~ 70 ухудшается из-за колебаний вершины

зонда в плоскости образца, которые размывают пятно контакта с образцом. При уменьшении аспектного отношения до ~ 5 и увеличении угла наклона между вертикальным плечом зонда и перпендикуляром к образцу до 20° размытием пятна контакта можно пренебречь.

2. Резонансный детектор массы на основе углеродного нановискера с диаметром (80-200) нм и длиной (2-4) мкм, выращенного на вершине вольфрамового зонда перекрывает диапазон измерения масс ($10^{-14} - 10^{-17}$) г.
3. Добротность резонансного детектора массы на основе углеродного нановискера, локализованного на вершине вольфрамового зонда при колебаниях в воздушной среде не уменьшается по сравнению с добротностью в вакууме.
4. Увеличение ионного тока по сравнению с током насыщения наблюдаемое при сближении зонда в виде стеклянного капилляра с внешним диаметром апертуры ~ 200 нм с полимерным образцом, возникающее при расстоянии между ними ~ 200 нм, обусловлено отрицательным зарядом на образце, а дальнейшее уменьшение ионного тока связано с увеличением вязкости электролита и уменьшением коэффициента диффузии ионов. При соотношении концентрации электролита 1:10 внутри и снаружи нанокapилляра, соответственно, наблюдается 6-кратное увеличение тока по сравнению с током насыщения.

Научная новизна:

1. Впервые показано, что при работе пьезорезонансного «селф-сенсинг» зондового датчика в виде пьезотрубки с вольфрамовым нанозондом возникают колебания с амплитудой, превышающей радиус нанозонда, что ухудшает пространственное разрешение при работе в полуконтактном режиме СЗМ. Эти колебания могут быть минимизированы путём оптимизации геометрии зонда.
2. Впервые экспериментально продемонстрирована возможность закрепления золотых наночастиц на кончике углеродного нановискера с использованием V – образных наноловушек.
3. Впервые экспериментально обнаружено, что добротность резонансных колебаний на воздухе углеродного нановискера, выращенного на кончике вольфрамового нанозонда, не уменьшается по сравнению с добротностью резонанса в вакууме.

4. Впервые предложен и реализован резонансный детектор массы в виде углеродного нановискера, выращенного на кончике вольфрамового зонда, обеспечивающий взвешивание наночастиц в диапазоне (10^{-14} - 10^{-17}) г.
5. Впервые обнаружен пик на кривой подвода в СКМ и разработана модель, объясняющая его существование. Показано, что при соотношении 1:10 концентрации водного раствора NaCl внутри капилляра и снаружи, соответственно, наблюдается 6-кратное увеличение ионного тока по сравнению с током насыщения.

Научная и практическая значимость.

1. Предложенный подход к уменьшению области контакта в «tapping» моде улучшает пространственное разрешения СЗМ приборов, использующих пьезорезонансный датчик «W зонд – пьезотрубка».

2. РДМ на основе вольфрамового зонда, модифицированного углеродным нановискером, перекрывают недоступный ранее динамический диапазон масс (10^{-14} - 10^{-17}) г, перспективный для взвешивания вирусов, бактерий, белков и наночастиц любой природы. Одинаковая добротность данного РДМ как в вакууме, так и при атмосферных условиях, является принципиально важным результатом для биомедицинских задач.

3. Предложенный способ закрепления золотых наночастиц на поверхности углеродных нановискеров без дополнительных связующих веществ имеет практическую ценность при разработке методов манипулирования металлических НЧ, функционализации их поверхности, использовании в задачах биосенсинга и т.п.

4. Предложенная и апробированная модель расчёта ионного тока, учитывающая электроосмотический поток в наноканале и ион-ионные взаимодействия позволяет определить радиус апертуры СКМ-зонда с точностью $\sim(7-9)$ %.

5. Понимание природы появления пика на кривой подвода в СКМ важно для построения алгоритмов устойчивой работы следящей системы СКМ.

Объект и предмет исследования.

Объектами исследования являются СЗМ зонды, такие как: вольфрамовые зонды, углеродные нанозонды, стеклянные нанопипетки, Au, TiO₂ и SiO₂ наночастицы. Предметом исследования является их геометрические, механические и электрические характеристики.

Методология и методы исследования.

Сканирующая зондовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, конфокальная оптическая лазерная сканирующая микроскопия, сканирующая (капиллярная) микроскопия токов ионной проводимости. Осаждение углерода из газов-прекурсоров под действием фокусированного электронного пучка. Пьезоэлектрическое и электро-полевое возбуждение механических колебаний УНВ. Микроманипулирование. Электрохимическое травление вольфрамовых игл. Тепловая вытяжка стеклянных нанопипеток. Моделирование методом конечных объемов (Comsol Multiphysics).

Степень достоверности.

Достоверность полученных результатов обеспечена корректностью постановки задач, использованием обоснованных экспериментальных и численных методов, а также использованием современного научного оборудования и подтверждается публикациями в рецензируемых изданиях.

Апробация работы.

Работы были представлены на следующих конференциях, в том числе международных:

1. Международная конференция SPB OPEN, Академический Университет 2015, 2016, 2017, г. Санкт-Петербург
2. 18-я Международная молодежная конференция по физике и астрономии Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе 2015, г. Санкт-Петербург
3. Международная зимняя школа по физике полупроводников 2017, г. Санкт-Петербург - Зеленогорск
4. Международная конференция STRANN 2016, 2018, г. Санкт-Петербург
5. Всероссийская конференция «Применение сканирующей зондовой микроскопии в вакууме и различных средах» 2021, 2022, 2023, г. Черноголовка
6. X Всероссийский Молодежный научный форум с международным участием «Open Science 2023», ПИЯФ, г. Гатчина
7. Международная конференция "Сканирующая зондовая микроскопия для биологических систем – BIOSPM 2023», Москва
8. International Conference on Metamaterials and Nanophotonics METANANO 2019, Санкт-Петербург

9. International Conference on Fundamentals of Laser-Assisted Micro- and Nanotechnologies (FLAMN) 2021, Санкт-Петербург

10. XXVIII Международный симпозиум «Нанопфизика и нанопэлектроника», 2024 г. Нижний-Новгород.

11. Ежегодная всероссийская молодежная конференция «Методы и приборы для анализа биологических проб - АналитБиоПрибор», 2024 г., Санкт-Петербург.

Личный вклад. Все изложенные в работе результаты получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 16 статьях, индексируемых в базах SCOPUS и Web of Science.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, благодарностей, списка литературы из 115 наименований. Текст диссертации изложен на 143 страницах, содержит 94 рисунков и 5 таблиц.

Содержание работы

Во введении отмечена актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, описана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан обзор существующих методов и измерительных методик сканирующей зондовой микроскопии, применяемых в различных средах (вакууме, воздухе, жидкости). В обзоре рассматриваются основные виды и параметры зондов, зондовых датчиков и методы их создания. Обсуждаются возможности, ограничения и преимущества методов СЗМ в сравнении с другими методами визуализации микро- и нанобъектов, их разрешающая способность и основные режимы измерений.

Особое внимание уделяется способам создания нанозондов с высоким аспектным отношением на основе микро- и нанокантилеверов, нанотрубок и одиночных нановискеров, которые используются в качестве РДМ для взвешивания наноскопических объектов: (вирусов) [13], наночастиц [14], атомов [8]. Описываются способы возбуждения механического резонанса и способы измерения амплитуды колебаний наномеханических осцилляторов на основе таких наноструктур.

Отдельно сравниваются методы СЗМ, применяемые при визуализации нативных биообъектов в физиологических растворах. Обсуждаются особенности работы СКМ, принципы природы контраста и теоретические подходы к описанию ионных токов, протекающих через наноапертуру зонда вблизи и вдали от поверхности образца.

Вторая глава посвящена разработке численной модели и исследованию резонансных характеристик пьезорезонансного датчика с вольфрамовым зондом, а также определению «пятна» контакта зонда с образцом, ухудшающему пространственное разрешение, и способам минимизации этого фактора.

В первом параграфе описаны вольфрамовые иглы с радиусом скругления ~ 50 нм, которые используются в качестве зондов в туннельной и силовой сканирующей микроскопии [15], а также описана технология их создания с помощью электрохимического травления.

Во втором параграфе описана полуконтактная методика измерений в СЗМ с применением зондового пьезорезонансного датчика в виде пьезокерамической трубки с прикреплённой к ней заострённой W иглой. Отмечается влияние на работу реальных конструкций «селф-сенсинг» зондовых датчиков связанных колебаний, возникающих между зондом и вибратором.

В третьем параграфе описано моделирование электро-механической системы «пьезотрубка – W игла» (Рис.1б) и оценены размеры реального «пятна» контакта зонда с образцом. Для построения АЧХ датчика расчёт выполнялся в точке 1, для анализа пространственного разрешения датчика в точке 2.

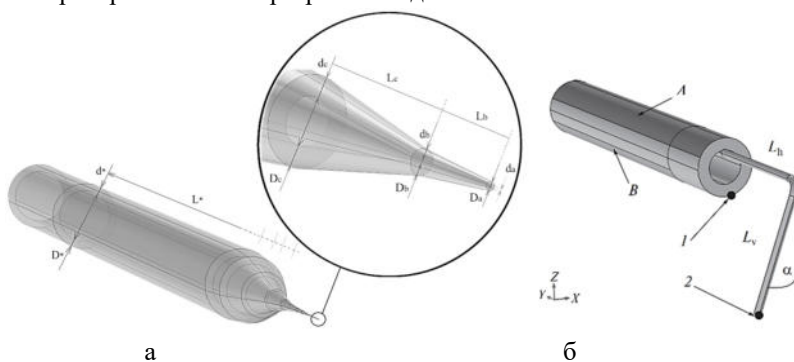


Рисунок 1. Изображение моделей зондов. а) капиллярный нанозонд, б) пьезорезонансный зондовый датчик с W иглой.

Модельные расчеты показали, что для широкого спектра геометрических параметров зондового датчика амплитуда колебаний кончика зонда в плоскости XY лежит в диапазоне (40-128) нм (Рис.2а), что существенно превышает радиус скругления зонда и ухудшает пространственное разрешение. При увеличении диаметра W проволоки с 0,15 мм до 0,30 мм амплитуда колебаний вершины зонда уменьшается в 4 раза и при $Lh=2\text{мм}$, $Lv=3\text{мм}$, $\alpha=20^\circ$ достигает величины ~ 20 нм, что в два раза меньше характерной величины радиуса заострения W иглы (Рис.2б).

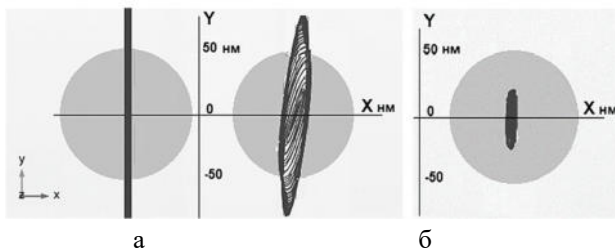


Рисунок 2. Отображения траекторий движения вершины зонда во времени в плоскости XY (серым цветом показана проекция сферы закругления острия зонда на плоскость XY). а) геометрические параметры: $D=0.15\text{мм}$, $Lh=4\text{мм}$, $Lv=3\text{мм}$, $\alpha=0^\circ$ (слева); $Lh=2\text{мм}$, $Lv=3\text{мм}$, $\alpha=20^\circ$ (справа); б) диаметр проволоки зонда $D=0.3\text{мм}$, геометрические параметры зонда: $Lh=2\text{мм}$, $Lv=3\text{мм}$, $\alpha=20^\circ$.

В четвёртом параграфе рассмотрены колебания кончика СКМ зонда. Представлены экспериментальные АЧХ нанопипетки, измеренные в воздушной и в водной среде с помощью оптического микроскопа. Из этих данных видно, что амплитуда колебаний может существенно превышать радиус апертуры НП, что ухудшает пространственное разрешение. Для устранения этого влияния требуется оптимизация технологии изготовления НП с целью минимизации длины заострённой части, или учёт в алгоритме сканирования длительности затухания амплитуды колебаний СКМ зонда, например, путем увеличения паузы между измерениями в соседних точках.

Третья глава посвящена созданию и исследованию углеродных нанозондов в виде УНВ, выращенных на кончиках W игл с радиусом закругления $r \sim (100-200)$ нм. В первом параграфе описана экспериментальная установка для роста УНВ, переноса наночастиц с подложки на УНВ и измерения механических характеристик УНВ в вакууме (Рис.3а). Также представлено поворотное устройство, используемое для диагностики геометрии УНВ в разных проекциях (спереди, сверху и сбоку) и наблюдения поляризованных и ротационных

колебаний УНВ. В диссертационной работе приводятся экспериментальные параметры роста УНВ и данные, иллюстрирующие сложные колебания УНВ в виде одиночных и каркасных конструкций на базе нескольких УНВ.

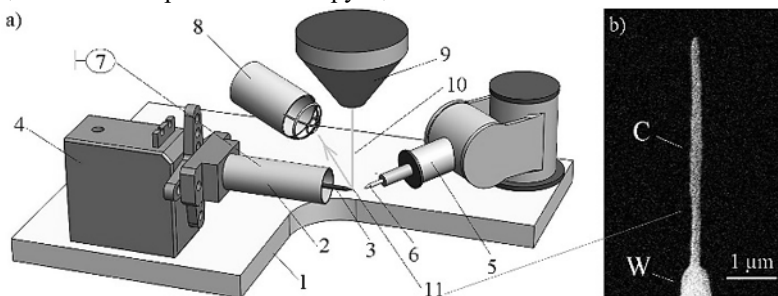


Рисунок 3. Схема экспериментальной установки для роста УНВ, переноса наночастиц с подложки на УНВ и измерения механических характеристик УНВ в вакууме. а) Экспериментальная установка: 1 - основание, расположенное на гониометре СЭМ, 2 - пьезотрубка, 3 - W зонд, 4 - поворотное устройство, 5 - микроманипулятор, 6 - W зонд, 7 - высокочастотный генератор, 8 – детектор вторичных электронов, 9 – полюсный наконечник линзы СЭМ, 10 - электронный луч СЭМ, 11 – УНВ; б) СЭМ-изображение УНВ, локализованного на кончике вольфрамовой иглы.

Во втором параграфе сравниваются резонансные свойства НМО на основе УНВ в вакууме и при атмосферном давлении (Рис.4 и Рис.5). Установлено, что добротность колебаний УНВ с диаметром ~ 100 нм и резонансной частотой ~ 5 МГц при атмосферном давлении не уменьшается по сравнению с добротностью в вакууме. В диссертационной работе обсуждаются причины данного эффекта.

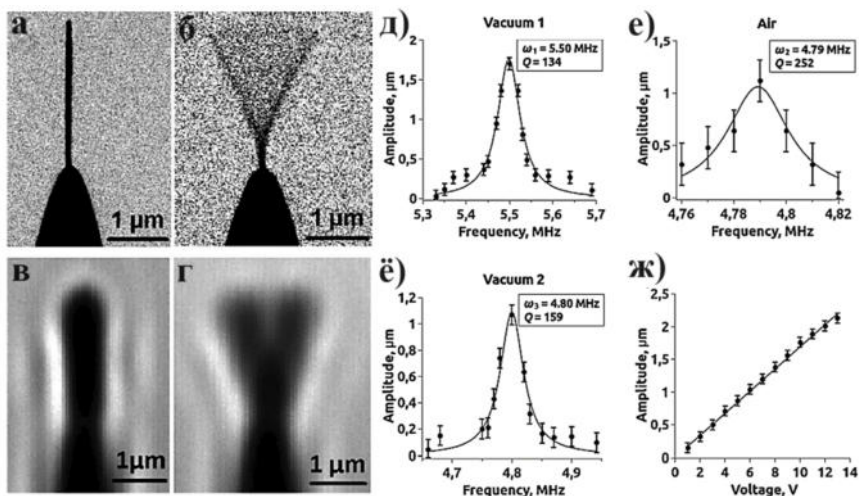


Рисунок 4. Измерение АЧХ УНВ в вакууме и на воздухе. а) СЭМ-изображения покоящегося нановискера, б) оптическое изображение УНВ; д-е) АЧХ УНВ; ж) график зависимости амплитуды колебаний УНВ на резонансной частоте от приложенного к пьезовибратору напряжения.

В третьем параграфе представлено исследование чувствительности РДМ на основе УНВ. С помощью РДМ взвешивались пробные массы в виде сферических кварцевых, золотых НЧ и НЧ из оксида титана с диаметрами (d_{SiO_2} =350 нм), (d_{Au} =100-200 нм) и (d_{TiO_2} ~100 нм), соответственно. При давлении ~0.08 Торр манипулирование наночастицами осуществлялось с помощью микроманипулятора в камере СЭМ (FEI Inspect S50, USA) (Рис.5), а при атмосферном давлении с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ), (LSM 710, Carl Zeiss Microimaging, Germany), оборудованного лазером с длиной волны 405 нм и 63 кратным объективом с апертурой 0.75.

Наночастицы из TiO_2 и SiO_2 были закреплены на УНВ с помощью процедуры углеродного «приваривания» под действием сфокусированного пучка электронов. Параметры углеродного «приваривания»: время экспонирования ~ (1 – 2) с, площадь экспонирования ~ $50 \times 50 \text{ нм}^2$, ускоряющее напряжение 15 кЭВ, ток пучка ~100 нА. Для оценки значения прикрепленной массы использовалось линейное приближение:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{\Delta M}{2M_{eff}} \quad (1),$$

где M_{eff} – эффективная масса, ω – начальная резонансная частота, $\Delta\omega$ – сдвиг резонансной частоты, обусловленный добавленной массой. Масса SiO_2 НЧ, измеренная из соотношения объема и плотности равна $M_{\text{SiO}_2} = V\rho = 31,5 \pm 3,1$ (фг), а масса, измеренная по сдвигу резонансной частоты, составляет: $M_{\text{SiO}_2}^{\Delta\omega} = 26,7 \pm 5,9$ (фг). Видно, что полученные результаты хорошо согласуются в пределах ошибки измерения.

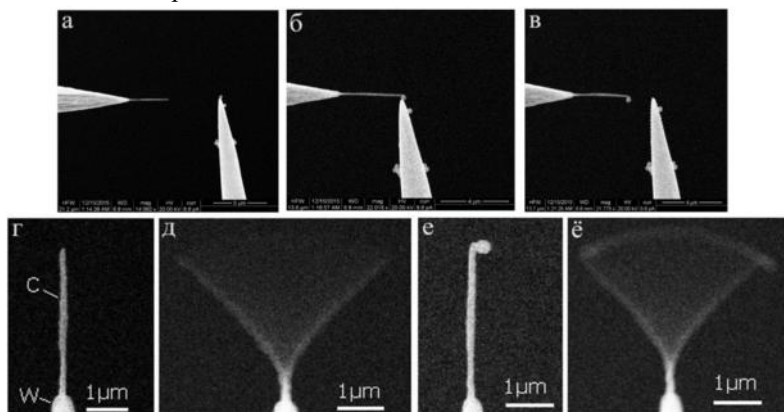


Рисунок 6. Электронные изображения процесса прикрепления SiO_2 наносфер к УНВ. а) приближение, б) прикосновение и наносварка, в) отвод острия манипулятора, г) покоящийся УНВ, д) УНВ на резонансной частоте 3,68 МГц, е) УНВ с кварцевой НЧ на кончике, ё) резонирующий УНВ с НЧ на частоте 2,58 МГц.

Известно, что для детектирования биохимических реакций с помощью золотых НЧ необходимо сохранить поверхность НЧ химически чистой [16]. Поэтому в диссертационной работе рассмотрен и описан метод закрепления золотых НЧ с помощью наноловушек, выращенных на вершине РДМ (Рис.6). На СЭМ-изображениях представлен результат захвата золотых НЧ и колебаний УНВ с одной из них. Можно видеть, что НЧ остается в ловушке во время колебаний УНВ, что демонстрирует стабильное закрепление.

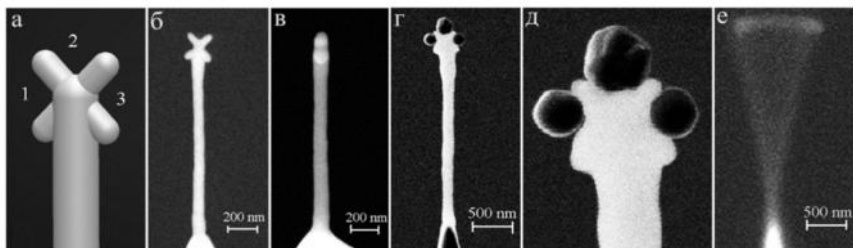


Рисунок 6. УНВ, модифицированный V-образными наноловушками. а) Модель с тремя наноловушками, б) СЭМ-изображение УНВ с ловушками, вид спереди, в) СЭМ-изображение УНВ с ловушками, вид сбоку, г,д) СЭМ-изображения УНВ с золотыми НЧ, е) резонансные колебания УНВ с НЧ.

Четвёртая глава посвящена особенностям применения зондов в виде стеклянных капилляров с наноапертурой, также называемых нанопипетками (НП). Обсуждаются проблемы измерения и оценки радиуса апертуры НП, а также особенности измерения и расчета ионного тока, протекающего через капиллярный нанозонд. В первом параграфе изложена технология изготовления и способы характеристики НП, а также приведена схема измерения ионных токов в СКМ (Рис.7), созданном на базе СЭМ NanoTutor (NT-Spb, Россия).

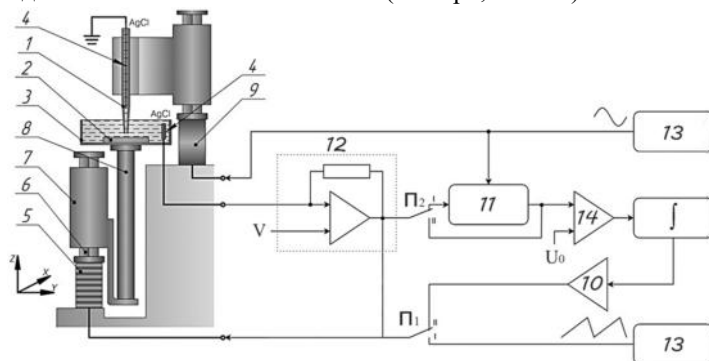


Рисунок 7. Схема измерения ионных токов в СКМ. 1 — НП с электролитом; 2 — образец; 3 — чашка Петри с электролитом; 4 — AgCl-электроды; 5 — пьезо-пакет; 6 — титановый стержень; 7 — каретка; 8 — пьезотрубка; 9 — пьезоэлемент; 10 — высоковольтный усилитель; 11 — синхродетектор; 12 — преобразователь ток-напряжение; 13 — генератор сигналов; 14 — дифференциальный усилитель; U_0 — опорное напряжение при сканировании; \int — интегратор; П1, П2 — переключатели.

Во втором параграфе рассматриваются особенности измерения и расчёта ионного тока, протекающего через зонд вдали от образца. Сравняются широко принятый аналитический и экспериментальный подход в оценке радиуса апертуры НП и обсуждаются особенности возникновения нелинейных вольт-амперных характеристик (ВАХ) [17]. В литературе демонстрируется хорошее совпадение расчетных и экспериментальных коэффициентов нелинейности для НП, однако абсолютные значения, измеренных электронных токов расходятся с их расчетными значениями на $\sim (50 - 100) \%$. Это несоответствие связано с тем, что в классической модели Нернста-Планка (2), описывающей ионный транспорт в электролитах, учитываются диффузионный, электрофоретический и конвективный (электроосмотический) ионные потоки, не учтены межоионные взаимодействия:

$$J_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \varphi + c_i u \quad (2),$$

где J_i – ионный поток, D_i – коэффициент диффузии, c_i – концентрация ионов определенного знака, z_i – заряд иона определенного знака, R – газовая постоянная, T – температура, F – постоянная Фарадея, φ – локальный электрический потенциал, $u_{m,i}$ – подвижность ионов определенного знака.

В третьем параграфе подробно описываются численная модель, в которой решается система уравнений Пуассона-Нернста-Планка-Навье-Стокса с граничными условиями для нанокапилляра, а также предлагается учитывать скорректированные значения для коэффициентов диффузии с учетом коэффициентов активности по Дэбаю-Онзагереу:

$$D_i = D_i^0 \left[1 + c_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial c_i} \right) \right] \quad (3),$$

где γ_i – коэффициент активности, D_i^0 – табличное значение коэффициента диффузии (бесконечно разбавленный раствор).

Учёт этой поправки позволяет адекватно описать диффузию в реальных (неидеальных) системах, где действуют межоионные взаимодействия и эффекты, связанные со взаимодействием ионов с ионными атмосферами (электрофоретический и релаксационный эффект). Предложенная и апробированная модель расчёта ионного тока, учитывающая электроосмотический поток в НП и межоионные взаимодействия позволяет получить корреляцию между экспериментальными и расчётными вольт-амперными характеристиками НП, а также определить радиус апертуры СКМ-зонда с точностью $\sim (7-9) \%$.

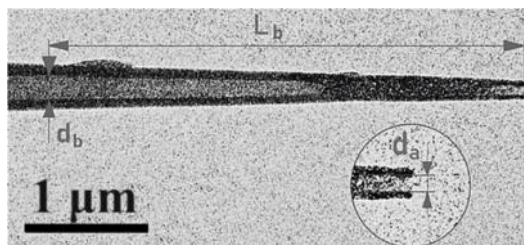


Рисунок 7. Измерение геометрии НП в ПЭМ (после измерений в СКМ).

В четвертом параграфе описывается нетривиальное поведение ионного тока вблизи поверхности образца, заключающиеся в том, что при отрицательном заряде на образце и положительном потенциале на электроде в бюксе (относительно заземленного электрода в капилляре) при приближении зонда к образцу ионный ток не убывает, а увеличивается до значения выше тока насыщения (I_{sat}) и только затем убывает. Мы называем такое неожиданное поведение кривой подвода «пик-эффектом» (Рис.8).

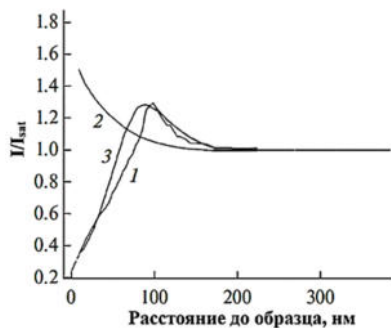


Рисунок 8. Зависимость ионного тока от расстояния до образца при уменьшении зазора между зондом и образцом.

1 – экспериментальная кривая подвода, 2 – расчётная кривая без учета вязкости в нанозоре, 3 – расчетная с учетом вязкости в нанозоре.

В пятом параграфе представлено исследование «пик-эффекта», возникающем на различных образцах и описан механизм его появления. Ветвь роста тока обусловлена отрицательным зарядом на образце, а дальнейшее уменьшение ионного тока связано с увеличением вязкости электролита и уменьшением коэффициента диффузии ионов (по Стоксу-Эйнштейну). Увеличение вязкости в свою очередь приводит к усилению межионных

взаимодействий и дополнительному уменьшению коэффициентов диффузии и мобильности ионов в области между торцом НП и образцом. В диссертационной работе также описаны условия работы при которых пик не наблюдается, и отмечается, что пик на кривой подвода может приводить к сбою работы следящей системы и появлению артефактов на СКМ изображениях.

В **заключении** сформулированы основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Методом моделирования показано, что при работе пьезорезонансного датчика с W иглой возникают колебания кончика зонда в плоскости образца, ухудшающие пространственное разрешение. Предложен способ уменьшения «пятна» контакта с образцом в полуконтактном режиме сканирования.
2. Разработана установка для создания, диагностики и измерения механических характеристик УНВ в вакууме с помощью СЭМ.
3. Предложен и реализован способ закрепления золотых НЧ на РДМ с помощью углеродных наноловушек.
4. Предложен и реализован РДМ на основе УНВ с динамическим диапазоном (10^{-14} – 10^{-17}) г и показано, что добротность резонансных колебаний этого РДМ в воздушной среде не уменьшается по сравнению с измерениями в вакууме.
5. Обнаружен и исследован эффект появления пика на кривой подвода в СКМ. Установлено, что «пик-эффект» образуется при сближении НП с заряженными образцами, а ветвь падения ионного тока на кривой подвода объясняется увеличением вязкости и концентрации ионов, уменьшением диэлектрической проницаемости раствора и усилением катион-анионного взаимодействия в зазоре между торцом НП и образцом, что в совокупности уменьшает коэффициент диффузии ионов и уменьшает проводимость участка электролита в нанозазоре между СКМ-зондом и образцом.

Цитируемая литература:

1. Oliva, A. I., Romero, A., Pena, J. L., Anguiano, E., Aguilar, M. Electrochemical preparation of tungsten tips for a scanning tunneling microscope // Rev. Sci. Instrum. – 1996. – V. 67. – P. 1917–1921.
2. Meyer, G., Amer, N. M. Novel optical approach to atomic force microscopy // Appl. Phys. Lett. – 1988. – V. 53. – P. 1045–1047.

3. Zenhausern, F., Martin, Y., Wickramasinghe, H. K. Scanning interferometric apertureless microscopy — optical imaging at 10 Angstrom resolution // *Science*. – 1995. – V. 269. – P. 1083–1085.
4. Kolomiytsev, A. S., Kotosonova, A. V., Il'in, O. I., Saenko, A. V., Shelaev, A. V., Baryshev, A. V. Novel technology for controlled fabrication of aperture cantilever sensors for scanning near-field optical microscopy // *Micron*. – 2024. – V. 179. – P. 103610.
5. Hansma, P. K., Drake, B., Marti, O., Gould, S. A., Prater, S. B. // *Science*. – 1989. – V. 243. – P. 641–643.
6. Meister, A., Gabi, M., Behr, P., Studer, P., Vörös, J., Niedermann, P., Bitterli, J., Polesel-Maris, J., Liley, M., Heinzelmann, H., Zambelli, T. FluidFM: Combining atomic force microscopy and nanofluidics in a universal liquid delivery system for single cell applications and beyond // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – № 6. – P. 2501–2507.
7. Ilic, B., Czaplewski, D., Craighead, H. G., Neuzil, P., Campagnolo, C. // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 77. – P. 450.
8. Jensen, K., Kim, K., Zettl, A. Atomic-resolution nanomechanical mass sensor // *Nature Nanotechnol.* – 2008. – V. 3. – P. 533–537.
9. Bhiladvala, R. B., Wang, Z. J. Effect of fluids on the Q factor and resonance frequency of oscillating micrometer and nanometer scale beams // *Phys. Rev. E*. – 2004. – V. 69. – № 3. – P. 036307.
10. Sharma, M., Sathyadharma Prasad, A., Freitag, N. H., et al. Coupled mechanical oscillator enables precise detection of nanowire flexural vibrations // *Commun. Phys.* – 2023. – V. 6. – P. 352.
11. Shevchuk, A. I., Frolenkov, G. I., Sanchez, D., James, P. S., Freedman, N., Lab, M. J., Jones, R., Klenerman, D., Korchev, Y. E. Hybrid scanning ion conductance and ion current microscopy // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 2212–2216.
12. Ma, Y., Liu, R., Shen, X., Wang, D. Quantification of asymmetric ion transport in glass nanopipettes near charged substrates // *ChemElectroChem*. – 2021. – V. 8. – P. 3917–3922.
13. Gupta, A., Akin, D., Bashir, R. Fabrication of silicon nanopore arrays using deep reactive ion etching // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84. – P. 1976.
14. Dohn, S., Sandberg, R., Svendsen, W., Boisen, A. Resonant mass sensors based on thin silicon cantilevers // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. – P. 233501.

15. Васильев, А. А., Кerpелева, С. Ю., Котов, В. В., Сапожников, И. Д., Голубок, А. О. Разработка методов контроля для наноструктурных материалов // Научное приборостроение. – 2005. – Т. 15. – № 1. – С. 62–69.
16. Yeh, Y., Gold nanoparticles: Preparation, properties, and applications in bionanotechnology // *Nanoscale*. – 2012. – V. 4. – P. 1871–1880.
17. McKelvey, K., Kinnear, S. L., Perry, D., Momotenko, D., Unwin, P. R. Surface charge mapping with a nanopipette // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 13735–13744.

Список статей, индексируемых в базах данных Scopus, WoS, РИНЦ, в которых содержатся основные результаты диссертации:

1. Lukashenko, S. Yu., Gorbenko, O. M., Zhukov, M. V., Pichakhchi, S. V., Sapozhnikov, I. D., Felshtyn, M. L., Golubok, A. O. Behavioral features of the approach curve of a scanning ion-conductance microscope // *J. Surf. Investig.: X-ray, Synchrotron*. – 2023. – V. 17. – № 3. – P. 585–591. DOI: 10.1134/S1027451023030112
2. Lukashenko, S. Y., Zhukov, M. V., Mukhin, I. S., Sapozhnikov, I. D., Golubok, A. O. Measurement of the Young's modulus of amorphous carbon nanowhisker by static and dynamic method // *AIP Conf. Proc.* – 2017. – V. 1874. – № 1. – P. 040025. DOI: 10.1063/1.4999711
3. Lukashenko, S. Yu., Lysak, V. V., Sapozhnikov, I. D., Mukhin, I. S., Golubok, A. O. Study of micro- and nanomechanical oscillators based on crystalline W and amorphous C whiskers // *AIP Conf. Proc.* – 2015. – V. 643. – № 1. – P. 012114. DOI: 10.1063/1.4932765
4. Lukashenko, S. Y., Golubok, A. O., Komissarenko, F. E., Mukhin, I. S., Sapozhnikov, I. D., Veniaminov, A. V., Lisak, V. Precise mass detector based on carbon nanooscillator // *AIP Conf. Proc.* – 2016. – V. 1748. – P. 050002. DOI: 10.1063/1.4954374
5. Zhukov, M. V., Lukashenko, S. Yu., Sapozhnikov, I. D., Golubok, A. O., Chubinskiy-Nadezhdin, V. I., Komissarenko, F. E. Scanning ion-conductance and atomic force microscope with specialized sphere-shaped nanopipettes // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2017. – V. 917. – № 4. – P. 042022. DOI: 10.1088/1742-6596/917/4/042022

6. Zhukov, M. V., Lukashenko, S. Yu., Sapozhnikov, I. D., Golubok, A. O. Creation and study of liquid nanojunction using SPM-based technology // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2020. – V. 1695. – № 1. – P. 012167. DOI: 10.1088/1742-6596/1695/1/012167
7. Lukashenko, S. Y., Golubok, A. O., Mukhin, I. S., Veniaminov, A. V., Sapozhnikov, I. D., Lysak, V. V. Q-factor study of nanomechanical system "metal tip - carbon nanowhisiker" at low and ambient pressure // *Phys. Status Solidi (A)*. – 2016. – V. 213. – № 9. – P. 2375–2379. DOI: 10.1002/pssa.201600199
8. Zhukov, M. V., Lukashenko, S. Yu., Sapozhnikov, I. D., Felshtyn, M. L., Gorbenko, O. M., Golubok, A. O. Scanning ion-conductance microscope with modulation of the sample position along the Z-coordinate and separate Z-axial and lateral (X, Y) scanning // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2021. – V. 2086. – № 1. – P. 012074. DOI: 10.1088/1742-6596/2086/1/012074
9. Lukashenko, S. Yu., Mukhin, I. S., Komissarenko, F. E., Gorbenko, O. M., Sapozhnikov, I. D., Felshtyn, M. L., Golubok, A. O. Resonant mass detector based on carbon nanowhiskers with traps for nanoobjects weighing // *Phys. Status Solidi (A)*. – 2018. – V. 215. – № 21. – P. 1800046. DOI: 10.1002/pssa.201800046
10. Lukashenko, S., Mukhin, I., Veniaminov, A., Sapozhnikov, I., Mozharov, A., Kupriyanov, D., Golubok, A. Investigation of nanomechanical oscillators based on amorphous carbon whiskers in vacuum and at ambient pressure // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2016. – V. 769. – P. 012062. DOI: 10.1088/1742-6596/769/1/012062
11. Lukashenko, S., Mukhin, I., Gorbenko, O., Larionenko, G., Sapozhnikov, I., Felshtyn, M., Golubok, A. Visualization of complex oscillations of carbon nanowhiskers in SEM // *AIP Conf. Proc.* – 2019. – V. 2064. – P. 020002. DOI: 10.1063/1.5089875
12. Lukashenko, S. Yu., Gorbenko, O. M., Sapozhnikov, I. D., Zhukov, M. V., Felshtyn, M. L., Pichakhchi, S. V., Golubok, A. O. On the spatial resolution of a piezoresonance probe sensor with a tungsten needle // *J. Surf. Investig.: X-ray, Synchrotron.* – 2023. – V. 17. – № 3. – P. 578–585. DOI: 10.1134/S1027451023030100
13. Горбенко, О. М., Фельштын, М. Л., Лукашенко, С. Ю., Голубок, А. О., Сапожников, И. Д. Измерение амплитудно-частотных характеристик наномеханических осцилляторов путем визуализации их колебаний в сканирующем электронном микроскопе // *Научное приборостроение.* – 2018. – Т. 28. – № 3. – С. 109–117.
14. Zhukov, M. V., Lukashenko, S. Yu., Sapozhnikov, I. D., Felshtyn, M. L., Gorbenko, O. M., Pichakhchi, S. V., Golubok, A. O. Multimode scanning ion-conduction

microscope with piezo-inertial moving system // Nauch. Priborostr. – 2022. – V. 32. – № 4. – P. 68–87.

15. Жуков, М. В., Горбенко, О. М., Лукашенко, С. Ю., Сапожников, И. Д., Фельштын, М. Л., Пичахчи, С. В., Голубок, А. О. Влияние поверхностного заряда на ионную проводимость электролита в наноканале // ФТТ. – 2023. – Т. 65. – № 12. – С. 2208–2211. DOI: 10.21883/ФТТ.2023.12.56535.426
16. Пичахчи, С. В., Горбенко, О. М., Лукашенко, С. Ю., Фельштын, М. Л., Сапожников, И. Д., Свайкин, И. С., Голубок, А. О. Уменьшение времени получения изображения в сканирующем микроскопе ионных токов в "hopping"-моде // Письма в ЖТФ. – 2024. – Т. 50. – № 20. – С. 48–51.