

УДК 538.951:53.084

## РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ГИБРИДНОГО РЕЖИМА АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА В ДВУХЗОНДОВОМ МАНИПУЛЯТОРЕ

© 2023 г. А. А. Жуков\*

*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия*

*\*e-mail: azhukov@issp.ac.ru*

Поступила в редакцию 26.07.2022 г.

После доработки 20.09.2022 г.

Принята к публикации 20.09.2022 г.

Представлен обзор расширения возможностей гибридного режима работы атомно-силового микроскопа, который является основным для двухзондового манипулятора атомно-силового микроскопа. Представлены варианты улучшения работы системы обратной связи атомно-силового микроскопа, которые существенно понижают шум в режиме сканирования рельефа. Продемонстрирована возможность применения данного режима для широкого класса зондов как упругих, таких как стандартные вольфрамовые зонды и стеклянные капилляры, так и жестких, например, как сапфировые зонды с диаметром скругления в десятки микрометров. Приведены примеры использования данного режима при измерении проводимости исследуемого образца, а также измерениях силы адгезии нановискеров к кремниевой подложке. Кроме того, показано использование данного манипулятора атомно-силового микроскопа в микро- и нанофлюидике, такое как перемещение, соединение и разделение капель жидкости, а также создание капель определенного объема. Приведены примеры различных способов перемещения нановискеров по поверхности кремниевой подложки. Показана возможность манипулирования нановискером при помощи потока жидкости, формируемого зондом манипулятора атомно-силового микроскопа, т.е. без касания зондом самого нановискера.

**Ключевые слова:** сканирующая зондовая микроскопия, нановискеры, микрофлюидика.

**DOI:** 10.31857/S1028096023050187, **EDN:** KPFNGL

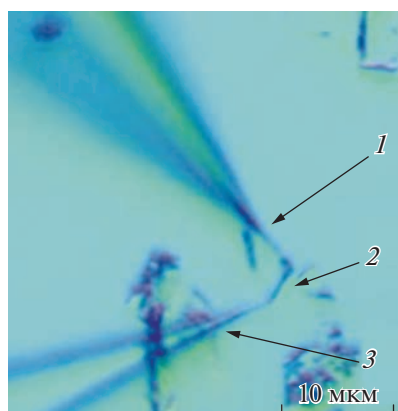
### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее внимание уделяют созданию образцов микро- и наноразмеров, таких как ван-дер-ваальсовы кристаллы, двуслойный скрученный графен и т.д., с использованием различных микро- и наноманипуляторов [1, 2]. В качестве таких инструментов используют как стандартные манипуляторы, доступные на рынке, так и однозондовые или многозондовые атомно-силовые микроскопы (АСМ) [3–5]. Преимуществом АСМ перед обычными манипуляторами является контролируемая сила воздействия на поверхность, которую регулирует система обратной связи микроскопа. Однако в большинстве АСМ данная система является оптической и достаточно громоздкой, что приводит к невозможности работы такого АСМ в сочетании с прямым оптическим микроскопом, имеющим рабочее расстояние объектива в несколько мм. Данная проблема может быть решена применением в АСМ кварцевого резонатора в качестве элемента регистрации в системе обратной связи [6, 7]. Настоящий обзор посвящен перечню улучшений и

расширению возможностей манипулятора, который представляет из себя двухзондовый АСМ с независимыми системами обратной связи. Каждый АСМ работает в так называемом гибридном режиме, совмещающем классические резонансные и контактные режимы АСМ. В настоящей работе показаны успешные применения различных вариантов зондов в микрофлюидике, манипулировании нановискерами на поверхности кремния, транспортных измерениях и так далее.

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗОНДОВ В ГИБРИДНОМ РЕЖИМЕ

Изначально гибридный режим АСМ [7] был разработан для применения со стандартными металлическими зондами, изготовленными из W или PtIr. Стандартное химическое травление позволяет добиваться радиуса скругления таких зондов 20–30 нм и жесткости зондов 30–40 Н/м, жесткость зондов из вольфрама была измерена экспериментально [7]. Следует отметить, что в используемом гибридном режиме зонд устанавливают на кварцевый резонатор под углом от 20

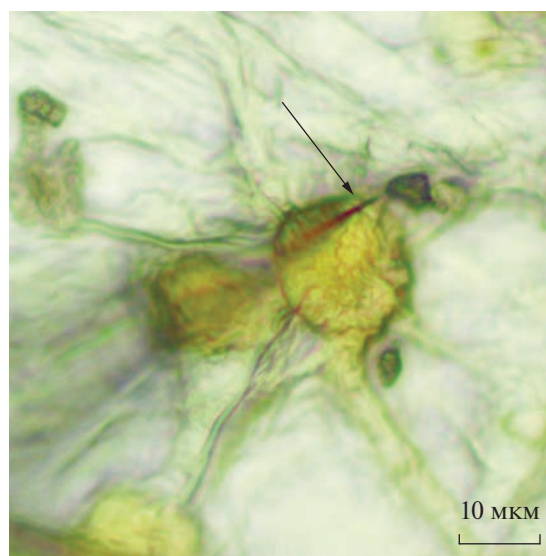


**Рис. 1.** Оптическое изображение двух зондов из вольфрама (1 и 3) и пучка InAs нановискеров между ними (2), лежащих на кремниевой подложке. Расстояние между зондами составляет 5 мкм, постоянная сила прижима зондов к поверхности поддерживается системами обратной связи АСМ.

до 30 градусов к плоскости подложки [7], и, несмотря на то, что сигналом обратной связи служит амплитуда колебаний кварцевого резонатора, само острие от поверхности не отрывается, благодаря гибкости зонда. То есть данный режим является по сути резонансным полноконтактным. Более подробно его реализация, а также особенности данного режима работы изложены в [7]. Пример позиционирования двух зондов около концов пучка нановискеров InAs для измерения его проводимости по двухконтактной схеме представлен на рис. 1, а пример помещения зонда из W на поверхности клетки лука на рис. 2. На представленных изображениях объектив оптического микроскопа расположен над головкой АСМ.

Зонды, изготовленные из проволоки PtIr, позволяют добиваться омического контакта с поверхностью и проводить транспортные измерения с применением тока до 1 мкА [7]. Для проведения измерений сил адгезии [7], а также для манипулирования нанообъектами на поверхности подложки, более удобными являются острия, изготовленные стандартным химическим травлением из вольфрамовой проволоки. Для манипулирования нановискерами следует использовать зонды с радиусом скругления острия, сравнимым или меньше радиуса перемещаемого нановискера. В противном случае при попытке перемещения нановискера происходит его вдавливание в поверхность подложки, и результатом такой операции, как правило, будет разрушение нановискера, а не его перемещение.

Такие острия, кроме того, являются достаточно удобными, в том числе, и для перемещения микрокапель жидкости. В работе [8] приведены примеры не только манипулирования микрокаплями, т.е. применение манипулятора в микро-



**Рис. 2.** Оптическое изображение зонда из вольфрама (отмечен стрелкой), острие которого лежит на поверхности клетки чешуйки лука. Постоянная сила прижима зонда к поверхности поддерживается системой обратной связи АСМ.

флюидике [9], но также показана возможность перемещения нановискеров по поверхности оксида кремния потоком жидкости. Таким образом, реализовано перемещение нанообъектов по поверхности подложки без прямого касания их острием АСМ, т.е. наиболее безопасным для объектов способом. Улучшение работы системы обратной связи АСМ за счет искусственного снижения добротности кварцевого резонатора уменьшило шум в вертикальном направлении до 10 нм [8]. Это позволило проводить перемещение нанообъектов по поверхности подложки более контролируемым образом.

Следует отдельно отметить принципиальное отличие в системе пьезодвигателей манипулятора от остальных многозондовых АСМ, как изготовленными исследовательскими группами [3, 4], так и доступными на рынке [5]. В используемом манипуляторе применено полунезависимое управление вспомогательным зондом [7]. Данное решение позволяет полностью исключить влияние ползучести (“крипа”) пьезокерамики вспомогательного зонда при перемещении более крупных вискеров, имеющих диаметр 500 нм и длину 10 мкм, между подложками в случае одновременного приращения двух зондов [7].

#### ПРИМЕНЕНИЕ СТЕКЛЯННЫХ КАПИЛЛЯРОВ В КАЧЕСТВЕ ЗОНДОВ МАНИПУЛЯТОРА АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

В настоящее время стеклянные капилляры диаметром на конце канала несколько мкм и менее

являются одним из видов стандартных зондов [10]. Они позволяют проводить измерения проводимости растворов [11–15], осуществлять доставку лекарств адресно, в выбранную клетку [16, 17], выполнять операции на внутриклеточном уровне [18]. Кроме бесконтактного измерения топографии, растровые микроскопы, измеряющие ионную проводимость, могут быть использованы также для измерения упругости [19], поверхностного заряда [20] и проводимости [21], т.е. величин, которые ранее измеряли локально с применением АСМ. Также следует отметить крайне перспективную и развиваемую в настоящее время технику, которая объединяет возможности двух методик, а именно, АСМ и растрового ионного микроскопа, что существенным образом облегчает получение информации о топографии исследуемого объекта без привязки к силе протекающего тока, и которая применима в растворах с предельно малой концентрацией ионов. С помощью данной техники была визуализирована разница между исходной и восстановленной мембранами [22] и визуализировано наличие процесса диффузии через единичную пору нанометрового размера [23]. Столь широкое применение капилляров поставило вопрос о возможности их применения и в манипуляторе. Жесткость капилляров диаметром на конце в 100 нм сравнима с жесткостью зондов из W, и ожидается, что работа системы обратной связи в гибридном режиме при применении таких капилляров будет достаточно устойчивой. Проблема устойчивости в работе системы обратной связи АСМ, возникающая в случае использования излишне жестких зондов, связана с тем, что наклон зависимости амплитуды колебаний от высоты положения острия оказывается настолько большим, что даже при использовании минимального коэффициента усиления интегральной компоненты в системе обратной связи АСМ и дополнительного понижения добротности кварцевого резонатора не удастся избавиться от эффекта самогенерации. В работе [24] была исследована возможность применения стеклянных капилляров с диаметром в 2 мкм с жесткостью  $k \approx 400$  Н/м.

В данной работе было показано, что система обратной связи работает достаточно устойчиво и можно проводить сканирование стандартной калибровочной решетки TGZ2 (NT-MDT). Кроме того, было продемонстрировано, что АСМ работает действительно в гибридном режиме, а вертикальный относительно плоскости сканирования изгиб капилляра можно легко увидеть в оптический микроскоп. Дополнительно было показано, что при увеличении силы, с которой капилляр прижат к поверхности образца, можно наблюдать и горизонтальный изгиб капилляра при боковом смещении головки сканирования. Очевидно, что никакого горизонтального изгиба капилляра в

случае работы АСМ в полуконтактном режиме возникнуть не может.

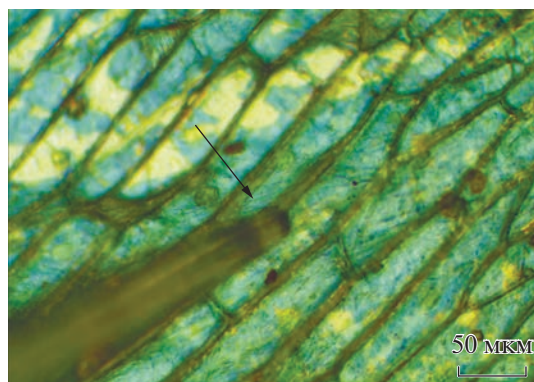
Отдельный вопрос, который был затронут в работе [24], заключался в демонстрации достаточно высокой чувствительности гибридного режима даже в случае применения капилляров с большой жесткостью. В работе удалось задетектировать момент касания поверхности капли жидкости и продемонстрировать возможность перемещения данной капли по поверхности подложки без касания капилляром поверхности самой подложки.

Кроме того, было показано, что в случае если капилляр наполнен жидкостью, то можно размещать капли на поверхности подложки дозированно, характерный объем капель можно менять от 200 фл (соответствует времени касания капилляром поверхности менее 1 с) до 400 фл (время касания капилляром поверхности – 10 с) [24]. В дальнейшем каплями можно оперировать, объединяя их и перемещая по поверхности подложки, применяя стандартные зонды, изготовленные из вольфрама [8].

#### ПРИМЕНЕНИЕ ЖЕСТКИХ САПФИРОВЫХ ЗОНДОВ В КАЧЕСТВЕ ОСТРИЯ В ГИБРИДНОМ РЕЖИМЕ МАНИПУЛЯТОРА АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

В предыдущих частях настоящего обзора успешная работа АСМ-манипулятора в гибридном режиме базирована на возможности изогнуть кончик зонда. Оказалось, что даже зонд с жесткостью  $k = 400$  Н/м можно успешно использовать в данном режиме. В этом разделе будет продемонстрировано, что в некоторых случаях есть возможность использования зондов практически с произвольно большим коэффициентом жесткости. Однако в этом случае для устойчивой работы системы обратной связи сама исследуемая поверхность должна быть упругой. Было экспериментально проверено, что поверхность растительной клетки, например, чешуйка лука, обладает подходящими механическими свойствами. На рис. 3 представлено изображение жесткого сапфирового стержня с радиусом скругления 20 мкм, прижатого к поверхности чешуйки лука. Силу нажатия контролировали системой обратной связи АСМ. Результат сканирования рельефа поверхности данным зондом представлен на рис. 4.

Таким образом, можно констатировать, что используемый в манипуляторе гибридный режим АСМ может быть успешно применен для получения изображения рельефа биологических объектов в случае использования зондов любой жесткости. Это особенно важно, поскольку поверхностная мембрана растительных клеток достаточно твердая и проникнуть внутрь нее с целью проведения



**Рис. 3.** Оптическое изображение грубого сапфирового зонда с диаметром скругления на конце 20 мкм (отмечен стрелкой), острие лежит на поверхности клетки чешуйки лука. Постоянная сила прижима зонда к поверхности поддерживается системой обратной связи АСМ.



**Рис. 4.** Результат сканирования рельефа поверхности клетки чешуйки лука грубым сапфировым острием.

внутриклеточных манипуляций стандартной иглой из вольфрама часто не представляется возможным. То есть работа по проникновению внутрь растительной клетки должна быть выполнена с использованием специального инструмента, изготовленного, например, из сапфира. Как было отмечено выше, коэффициент жесткости изготовленного инструмента при использовании гибридного режима в данном случае значения не имеет.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре представлены последние достижения в области расширения возможностей двухзондового АСМ-манипулятора. Показано, как успешное применение данного манипулятора при измерении сил адгезии и жесткости зондов из W, так и в области нано- и микрофлюидики. Продемонстрирована возможность успешного применения зондов различной жесткости, в том числе стеклянных капилляров диаметром порядка 1 мкм и зондов, изготовленных из сапфира.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа была выполнена в рамках Государственного задания ИФТТ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamahata C. et al. // J. Microelectromech. Syst. 2008. V. 17. P. 623.
2. Flohr K. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2011. V. 82. P. 113705.
3. Tsunemi E., Kobayashi K., Matsushige K., Yamada H. // Rev. Sci. Instrum. 2011. V. 82. P. 033708. <https://www.doi.org/10.1063/1.3534830>
4. Cherepanov V., Zubkov E., Junker H., Korte S., Blab M., Coenen P., Voigtl B. // Rev. Sci. Instrum. 2012. V. 83. P. 033707. <https://www.doi.org/10.1063/1.3694990>
5. Unisoku USM-1400-4P SNOM-SPM system (Unisoku), QuadraProbe (RHK Technology), LT NANOPROBE (Scienta Omicron).
6. Giessibl F.J. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 3956. <https://doi.org/10.1063/1.122948>
7. Zhukov A.A., Stolyarov V.S., Kononenko O.V. // Rev. Sci. Instrum. 2017. V. 88. P. 063701. <https://www.doi.org/10.1063/1.4985006>
8. Fang A., Dujardin E., Ondarçuhu Th. // Nano Lett. 2006. V. 6. P. 2368.
9. Zhukov A.A. // Instrum. Experimental Tech. 2019. V. 62. P. 416. <https://www.doi.org/10.1134/S0020441219030278>
10. O'Connell C.D., Higgins M.J., Marusic D., Moulton S.E., Wallace G.G. // Langmuir. 2014. V. 30. P. 2712. <https://www.doi.org/10.1021/la402936z>
11. Hansma P.K., Drake B., Marti O., Gould S.A., Prater C.B. // Science. 1989. V. 243. P. 641. <https://www.doi.org/10.1126/science.2464851>
12. Zhou L., Gong Y., Hou J., Baker L.A. // Anal. Chem. 2017. V. 89. P. 13603. <https://www.doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04139>
13. Rheinlaender J., Geisse N.A., Proksch R., Schäffer T.E. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 697. <https://www.doi.org/10.1021/la103275y>
14. Gesper A., Hagemann Ph., Happel P. // Nanoscale. 2019. V. 9. P. 14172. <https://www.doi.org/10.1039/C7NR04306F>
15. Page A., Kang M., Armitstead A., Perry D., Unwin P.R. // Anal. Chem. 2017. V. 89. P. 3021. <https://www.doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04629>
16. Waghule T., Singhvi G., Dubey S.K., Pandey M.M., Gupta G., Singh M., Dua K. // Biomed. Pharmacotherapy. 2019. V. 109. P. 1249. <https://www.doi.org/10.1016/j.biopha.2018.10.078>
17. Hore M.J.A., Ye X., Ford J., Gao Y., Fei J., Wu Q., Rowan S.J., Composto R.J., Murray Ch.B., Hammouda B. // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 1374. <https://www.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03088>
18. De Kretzer D., Dennis P., Hudson B., Leeton J., Lopata A., Outch K., Talbot J., Wood C. // Lancet. 1973. V. 302. P. 728. [https://www.doi.org/10.1016/S0140-6736\(73\)92553-1](https://www.doi.org/10.1016/S0140-6736(73)92553-1)
19. Sanchez D., Johnson N., Li Ch., Novak P., Rheinlaender J., Zhang Y., Anand U., Anand P., Gorelik J., Frolenkov G.I., Benham Ch., Lab M., Ostanin V.P., Schäffer T.E., Klennerman D., Korchev Y.E. // Biophys. J. 2008. V. 95. P. 3017. <https://www.doi.org/10.1529/biophysj.108.129551>

20. *Wei Ch., Bard A.J., Feldberg S.W.* // *Anal. Chem.* 1997. V. 69. P. 4627.  
<https://www.doi.org/10.1021/ac970551g>
21. *Chen Ch.-Ch., Derylo M.A., Baker L.A.* // *Anal. Chem.* 2009. V. 81. P. 4742.  
<https://www.doi.org/10.1021/ac900065p>
22. *Frederix P.L.T.M., Bosshart P.D., Akiyama T., Chami M., Gullo M.R., Blackstock J.J., Dooleweerd K., de Rooij N.F., Staufer U., Engel A.* // *Nanotechnol.* 2008. V. 19. P. 384004.  
<https://www.doi.org/10.1088/0957-4484/19/38/384004>
23. *Macpherson J.V., Jones C.E., Barker A.L., Unwin P.R.* // *Anal. Chem.* 2002. V. 74. P. 1841.  
<https://www.doi.org/10.1021/ac0157472>
24. *Zhukov A.A., Romanova S.G.* // *Instrum. Experimental Tech.* 2022. V. 65. P. 514.  
<https://www.doi.org/10.1134/S002044122204008X>

## The Extension of Field of Applications of Atomic-Force Microscope Hybrid Mode of Two-Probes Nano-Manipulator

A. A. Zhukov\*

*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

*\*e-mail: azhukov@issp.ac.ru*

The review of extension of fields of applications of hybrid mode of atomic-force microscope. This mode is the main for two-probes AFM-manipulator. Various methods of upgrades of the feed back system of the AFM whose essentially improve the signal-to-noise ratio in topography mapping are presented. Additionally, successful application of wide range of probes the flexible ones such as standard W probes and glass capillaries as well as rigid probes (sapphire probes with probe tips diameters of dozens of microns) are presented as well. We show the examples of wide application of such mode in measurements of conductivity and adhesion forces of the nanowhiskers on the Si substrate. Beside this, the application of hybrid mode in micro- and nanofluidics such as formation of drops of defined volumes, replacement of drops, their division and merging are presented. The example of different techniques of manipulations are presented. The possibility of nanowhiskers replacement with liquid flow formed by AFM-probe, i.e. avoiding the direct tip-to-nanowhisker contact, are shown.

**Keywords:** scanning probe microscopy, nanowhiskers, microfluidics.