

УДК 53.01:53.043:53.091:53.097

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ КРИВОЙ ПОДВОДА СКАНИРУЮЩЕГО МИКРОСКОПА ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

© 2023 г. С. Ю. Лукашенко^а, *, О. М. Горбенко^а, **, М. В. Жуков^а,
С. В. Пичахчи^а, И. Д. Сапожников^а, М. Л. Фельштын^а, А. О. Голубок^а, ***

^аИнститут аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург, 198095 Россия

*e-mail: stas.lukashenko@mail.ru

**e-mail: gorolga64@gmail.com

***e-mail: aogolubok@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2022 г.

После доработки 20.09.2022 г.

Принята к публикации 20.09.2022 г.

Работа сканирующего микроскопа ионной проводимости основана на предположении, что ионный ток $I(z)$, протекающий через наноапертуру зонда, выполненного в виде стеклянной нанопипетки, принимает максимальное значение $I = I_{\text{sat}}$ вдали (по сравнению с апертурой зонда) от исследуемого образца, погруженного в раствор электролита, и монотонно уменьшается при сближении зонда с поверхностью. Величину рабочего тока сканирующего микроскопа ионной проводимости обычно выбирают вблизи тока насыщения $I \sim 0.9I_{\text{sat}}$. Однако при определенных условиях монотонный характер кривой подвода $I(z)$ меняется, и при приближении нанопипетки к поверхности образца ионный ток увеличивается, проходит через максимальное значение и уменьшается при дальнейшем сближении зонда с поверхностью (“пик-эффект”). Очевидно, что “пик-эффект” может приводить к сбою в работе следящей системы сканирующего микроскопа ионной проводимости и шумам на получаемых изображениях. В работе экспериментально исследовалось появление пика на кривой подвода. Проведено сравнение экспериментальной кривой подвода с теоретическим расчетом, выполненным методом конечных элементов, зонд вблизи плоской поверхности образца рассматривали как микрофлюидную систему в виде Т-образного канала с симметрией относительно поворота вокруг оси пипетки.

Ключевые слова: сканирующая микроскопия ионной проводимости, нанопипетка, поверхностный заряд, полимеры, кривая подвода, микрофлюидная система.

DOI: 10.31857/S1028096023050102, EDN: KVJJZ

ВВЕДЕНИЕ

Пол Хансма заменил зонд в сканирующем туннельном микроскопе в виде острой металлической иглы на зонд, изготовленный из заостренного стеклянного капилляра (рис. 1), и поместил капилляр и образец в раствор электролита, оставив практически неизменной общую схему прибора и алгоритм измерений. Новый метод получил название сканирующей микроскопии ионной проводимости (СМИП) [1]. Интерес к СМИП устойчиво увеличивается с каждым годом в связи с открывающимися новыми возможностями при визуализации и изучении с высоким пространственным разрешением живых клеток [2–4], при исследовании локальных электрохимических реакций [5], проведении микро- и наноразмерной модификации поверхности [6, 7]. Для удобства измерений, как правило, СМИП сочетают с оптической микроскопией, а также применяют со-

четание СМИП с атомно-силовой микроскопией [8, 9]. При использовании СМИП образец размещают на дне чашки Петри, заполненной, как и капилляр-пипетка, раствором NaCl или KCl. Внутри пипетки и чашки Петри размещены серебряные электроды, покрытые слоем AgCl, к которым прикладывают напряжение смещения, вызывающее протекание ионного тока через апертуру пипетки. Величина ионного тока I_{DC} , протекающего через наноотверстие в капилляре, определяется выражением [10]:

$$I_{\text{DC}}(z) = \frac{I_{\text{sat}}}{1 + \frac{A}{z}}, \quad (1)$$

где I_{sat} — ток насыщения; z — расстояние до образца; A — величина, позволяющая учесть геометрию пипетки, определяемая через соотношение:

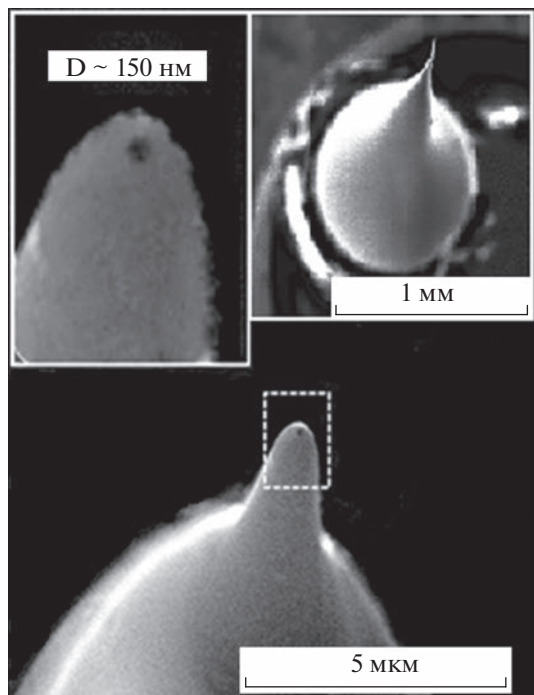


Рис. 1. РЭМ-изображения заостренной вершины стеклянной нанопипетки, полученные в режиме вторичных электронов при напряжении 15 кВ при разных увеличениях.

$$A \cong \frac{3 \ln \left(\frac{r_0}{r_i} \right) r_i r_0}{2L}, \quad (2)$$

где r_0 — внешний радиус у острого конца пипетки; r_i — внутренний радиус отверстия у острого конца (радиус апертуры) пипетки; L — расстояние от торца пипетки до электрода, расположенного внутри пипетки. Ток насыщения I_{sat} — это ток, который протекает через пипетку, находящуюся на большом расстоянии от образца (по сравнению с апертурой зонда), и определяется через закон Ома:

$$I_{\text{sat}} = \frac{V}{R_p}, \quad (3)$$

где V — напряжение между электродами; R_p — сопротивление пипетки.

Для сопротивления зонда получено соотношение [10, 11]:

$$R_p = \frac{1}{\pi \sigma r_i \tan \alpha}, \quad (4)$$

где σ — электропроводность электролита; α — угол при вершине пипетки.

Выражение (4) используют для определения внутреннего радиуса пипетки r_i . Следует отметить, что при малых размерах апертуры на движение ионов влияет двойной электрический слой,

образующийся, как известно, на поверхности стекла, в таком случае зависимость ионного тока от напряжения $I_{\text{sat}}(V)$ становится нелинейной [12].

Вблизи поверхности образца протекающий через наноапертуру поток ионов блокируется поверхностью образца, и ионный ток уменьшается, в отличие от сканирующего туннельного микроскопа, где туннельный ток увеличивается при приближении нанозонда к образцу. Уменьшение ионного тока при приближении нанопипетки к образцу лежит в основе визуализации его поверхностного рельефа методом СМПП.

В СМПП различают несколько режимов измерений: режим постоянного тока [13]; режим переменного тока с модуляцией напряжения или расстояния между нанопипеткой и образцом [14]; прыжковый режим или режим “швейной машинки” [15].

В режиме постоянного тока следящая система поддерживает постоянное значение ионного тока, и траектория нанопипетки в процессе механического сканирования повторяет рельеф поверхности образца. На качество СМПП-изображений в этом режиме влияют дрейф ионного тока, вызванный трансформацией поверхностного слоя AgCl на серебряных электродах или зарядкой вершины пипетки [16]. Также при больших перепадах рельефа существует опасность поломки пипетки вследствие ее залипания в углублениях на поверхности образца. Для улучшения качества СМПП-изображений используют модуляцию ионного тока либо путем изменения расстояния между поверхностью образца и торцом пипетки с помощью пьезоактуатора, либо путем модуляции напряжения смещения между электродами. Коллебания расстояния от зонда до образца уменьшают залипание нанопипетки в углублениях на поверхности образца. Частота модуляции расстояния зонд-образец ограничена резонансной частотой сканера ($f \sim 1$ кГц), что ограничивает частоту возникающего переменного тока и, как следствие, увеличивает время $\tau \sim 1/f$, необходимое для измерения его амплитуды, и время сканирования. Модуляция ионного тока через модуляцию напряжения смещения позволяет уменьшить время сканирования, поскольку частота модуляции напряжения может быть на порядок выше резонансной частоты сканера. Следует отметить, что модуляция ионного тока с помощью переменного напряжения является наиболее неинвазивным методом, поскольку может быть проведена при небольшой амплитуде переменного напряжения и нулевом постоянном напряжении, что исключает воздействие большого постоянного электрического поля на мягкие биообъекты.

При визуализации шероховатых поверхностей с развитым рельефом наиболее качественные изображения дает прыжковый режим [15]. В прыжко-

вом режиме перед перемещением в новое положение над исследуемой поверхностью расстояние между нанопипеткой и образцом увеличивается на определенную величину за счет изменения опорного сигнала следящей системы, затем осуществляется перемещение в новое положение, после чего в следящей системе задается прежний опорный сигнал, и зонд сближается с поверхностью образца до захвата сигнала равного опорному. Этот алгоритм повторяется по всем “строкам” сканирования. Этот режим дает наиболее качественные изображения поверхностей с развитым рельефом, однако требует большего времени. Очевидно, что для улучшения пространственного разрешения СМВП следует уменьшать диаметр апертуры зонда. Однако надо учитывать, что уменьшение размера апертуры не только приводит к нелинейной зависимости $I(V)$ [16], но и влияет на форму кривой подвода $I(z)$. Например, в [17] продемонстрировано, что в слабых растворах электролитов при определенной полярности напряжения смещения при подводе нанопипетки к заряженным границам раздела сред имеет место не уменьшение, а увеличение ионного тока. Растущая ветвь на зависимости $I(z)$ достаточно подробно исследована в [18]. Следует отметить, что в работах [19, 20] продемонстрирован пик на зависимости $I(z)$. Например, в [19], где были приведены измерения зависимостей $I(V)$ при различных расстояниях от зонда до поверхности образца, такой пик присутствует в неявном виде. Этот пик можно обнаружить, если представленные в [19] данные перестроить в координатах $I(z)$, однако авторы [19] зависимость $I(z)$ в прямом виде не приводят и не обсуждают. В явном виде экстремум на кривой подвод $I(z)$ представлен в [20]. Авторы связывают его с электроосмотическим разделением потоков (движением жидкости через капилляр под действием внешнего электрического поля), однако их предположение не подтверждается расчетными данными и носит сугубо качественный характер. Это предположение опровергают авторы работы [17], в которой учтены электроосмотические потоки и показано, что их вклад в ионный ток в случае СМВП пренебрежимо мал. Таким образом, вопрос о природе экстремума на кривой подвод в настоящее время остается открытым, хотя понимание особенностей поведения зависимости $I(z)$ имеет принципиальное значение для СМВП. Действительно, попадание рабочей точки на растущую ветвь $I(z)$ приведет к возникновению положительной обратной связи в следящей системе, появлению автоколебаний и полной потере работоспособности СМВП. Настоящая работа посвящена поиску причин появления пика на зависимости $I(z)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные измерения проводили с использованием прибора для измерений методом СИПМ, сконструированного и описанного авторами [21]. Зонды-нанокапилляры изготовлены из боросиликатного стекла BF-100-69 (Shutter Instruments, США) с использованием установки PMP-107 (Micro Data Instruments, Inc., США) методом теплового плавления и разрыва исходных стеклянных заготовок с внешним и внутренним диаметрами 1.2 мм и 0.69 мм, соответственно. Угол при заостренной вершине нанокапилляра и диаметр апертуры, измеренные методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Inspect (FEI, США), составляли $\sim 2^\circ$ – 5° и ~ 150 нм соответственно. Также проводили эксперименты с нанокапиллярами, имеющими примерно такой же угол заострения, но диаметр апертуры – менее 50 нм. В этом случае диаметр апертуры вычисляли путем измерения сопротивления нанопипетки, согласно выражению (4). Образцом служил предварительно расплавленный полимерный термостойкий (этиленвинилацетат с добавками пластификатора). Образец устанавливали на дно чашки Петри, заполненной, как и стеклянная пипетка, электролитом (0.9% раствор NaCl в воде). Использовали электроды из Ag проволоки диаметром ~ 300 мкм, покрытые слоем AgCl. Электрод, размещенный в стеклянном капилляре, заземляли. К электроду, находящемуся в чашке Петри, прикладывали положительное или отрицательное напряжение смещения в диапазоне (0–0.7) В. Для снижения механических вибраций, акустических шумов, тепловых дрейфов и электромагнитных наводок использовали стол с активной виброзащитой и металлический защитный колпак.

На рис. 1 приведено типичное РЭМ-изображение вершины зонда с апертурой ~ 150 нм. При отрицательном напряжении смещения между электродом в чашке и электродом в пипетке при сближении с поверхностью ионный ток $I(z)$ изменяется стандартным образом (рис. 2а), что позволяет получить СМВП-изображение. На рис. 2б представлено СМВП-изображение поверхности образца, полученное в режиме постоянного тока при отрицательном напряжении -0.6 В между AgCl-электродом в чашке Петри и заземленным электродом в пипетке. Отметим, что при больших апертурах с сопротивлениями менее 30 МОм никаких воспроизводимых пиков на кривых подвода не было обнаружено.

Однако в случае нанопипеток с апертурой диаметром в диапазоне 15–50 нм, имеющих сопротивление 150–30 МОм, кривые подвода демонстрировали необычное поведение. При подводе зонда к поверхности образца на расстояния, соизмеримые с внешним диаметром нанопипетки (~ 150 – 200 нм), ионный ток возрастал, становясь

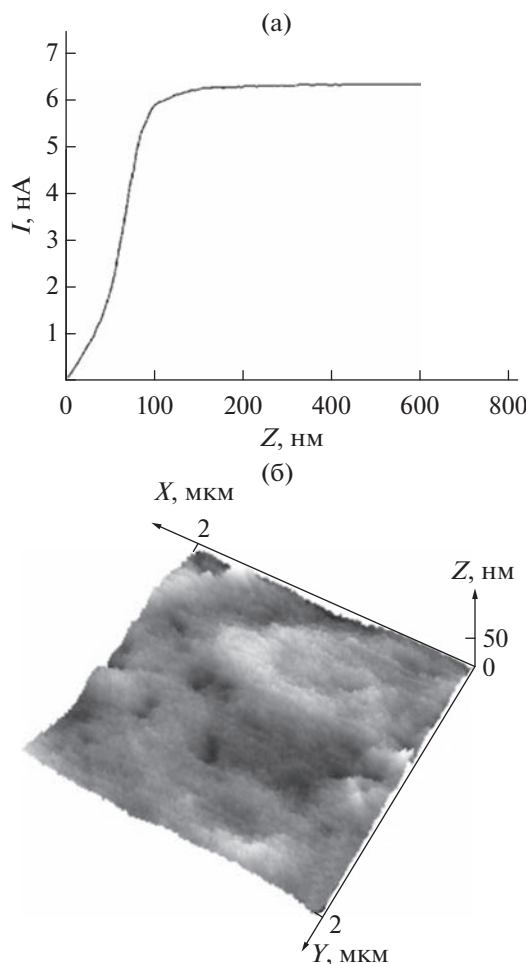


Рис. 2. Кривая подвода $I(z)$, полученная при напряжении смещения -0.6 на AgCl электроде в чашке Петри относительно заземленного электрода внутри пипетки (а) и СМИП-изображение поверхности полимера, полученное в режиме постоянного тока при напряжении смещения $V = -0.6$ В и токе $I = 5.9$ нА (б).

больше тока насыщения I_{sat} , проходил через максимум, превышающий на 10–30% ток насыщения, и затем спадал (кривая I на рис. 3). Такое поведение наблюдали примерно в 50% случаев измерения кривых подвода, выполненных в разных точках на поверхности образца. В дальнейшем будем называть такое необычное поведение ионного тока при сближении нанопипетки с поверхностью образца “пик-эффектом”. Следует отметить, что “пик-эффект” обнаружен только при положительном смещении на электроде в чашке Петри относительно заземленного электрода в пипетке. При отрицательном смещении при сближении с поверхностью ионный ток стандартным образом (рис. 2а) уменьшался вследствие перекрытия апертуры поверхностью образца, и “пик-эффект” никогда не наблюдали.

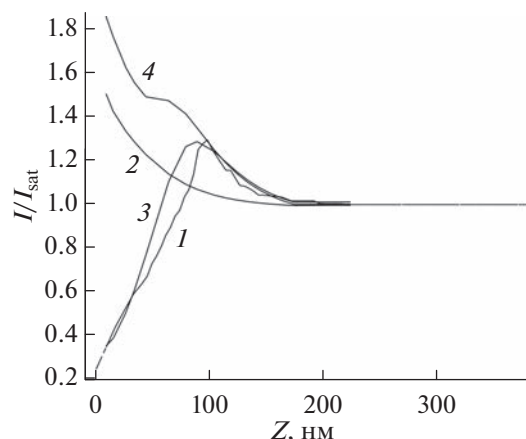


Рис. 3. Экспериментальная (1) и расчетные кривые подвода, полученные при постоянной плотности поверхностного заряда без учета нагрева электролита (2), при переменной плотности поверхностного заряда с учетом нагрева электролита (3) и без (4) для пипетки с диаметром апертуры ~ 50 нм при напряжении смещения $V = 0.5$ В на AgCl электроде в чашке Петри относительно заземленного электрода в пипетке.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Расчет ионного тока выполнен методом конечных элементов с использованием программного пакета COMSOL. В силу симметрии задачи относительно поворота вокруг оси капилляра решали двумерную осесимметричную задачу для микрофлюидной системы в виде Т-образного канала конической формы, заполненного электролитом (рис. 4). Серым цветом обозначена область, заполненная электролитом.

Расчетная модель включала в себя следующие физические модули программного пакета COMSOL: Tertiary Current Distribution, Nernst-Planck из раздела Electrochemistry, с помощью которых учтено распределение локального электростатического потенциала в модели пипетки с учетом индивидуального переноса ионов в электролите из-за диффузии и электромиграции с использованием уравнений Нернста–Планка; Heat Transfer in Fluids, предназначенный для учета нагрева, вызванного протеканием ионного тока в электролите. Модули были объединены мультифизической связкой Electrochemical Heating, позволяющей учитывать нагрев в объеме электролита, возникающий вследствие прохождения ионного тока. Граничные условия для областей, отмеченных цифрами на рис. 4, представлены в табл. 1.

Связь между распределением локального электростатического потенциала и концентрацией ионов учитывали с помощью уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{F}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i z_i c_i, \quad (5)$$

где F – постоянная Фарадея; ε – диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – электрическая постоянная; z_i – заряд иона определенного знака, c_i – концентрация ионов определенного знака.

Ионный транспорт учтен с помощью уравнения Нернста–Планка:

$$J_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \varphi, \quad (6)$$

где J_i – ионный поток; D_i – коэффициент диффузии; c_i – концентрация ионов определенного знака; φ – локальный электрический потенциал; $u_{m,i}$ – подвижность ионов определенного знака, массоперенос в системе в силу его малости не учитывали.

Ионный ток рассчитан как интеграл по площади S :

$$I = -F \int_S (J(\text{Na}^+) - J(\text{Cl}^-)) n dS, \quad (7)$$

где $J(\text{Na}^+)$ – ионный поток ионов натрия; $J(\text{Cl}^-)$ – ионный поток ионов хлора.

Отметим, что в [16, 17] решена подобная задача с учетом отрицательного поверхностного заряда на пипетке, но без учета его зависимости от концентрации ионов и разогрева электролита током, протекающим в наноканале. Авторы этих работ показали, что наличие постоянного поверхностного заряда приводит к росту ионного тока при приближении нанопипетки к поверхности образца (кривая 2 на рис. 3). Однако такая модель не объясняет “пик-эффект”. Построенная в настоящей работе модель позволяет получить пик на рассчитанной кривой подвода $I(z)$ (кривая 3 на рис. 3), если учесть два факта: увеличение плотности отрицательного поверхностного заряда при увеличении концентрации ионов в наноканале [22] и нагрев электролита ионным током, протекаю-

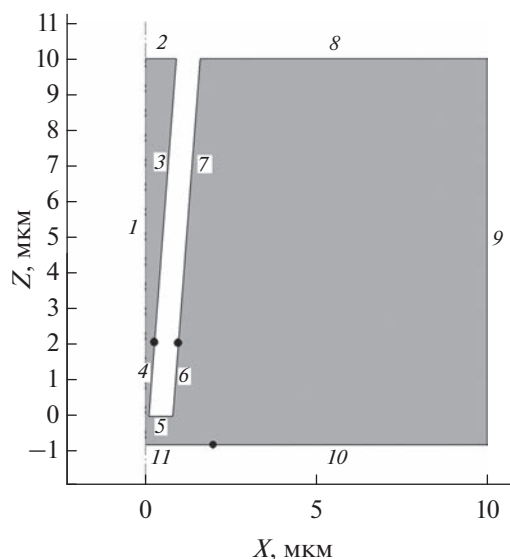


Рис. 4. Двумерная модель для расчета ионного тока, протекающего по осесимметричному коническому каналу через наноапертуру вблизи плоской поверхности. Серым цветом обозначен раствор электролита. Точками разделены области с разными граничными условиями.

щим в наноканале. На рис. 5 видно, что концентрация как ионов хлора, так и ионов натрия по мере сближения пипетки с образцом увеличивается как на оси симметрии, так и около внутренней стенки пипетки. Следует отметить, что концентрация ионов натрия около стенки пипетки существенно выше, чем в объеме канала. Это вызвано отрицательным поверхностным зарядом на стенке стеклянного капилляра в водных растворах, которое было заложено в расчет. Как ска-

Таблица 1. Граничные условия, использованные в расчете ионного тока

Номер границы	Функции (программные модули Comsol)	
	Electrochemistry, Tertiary Current Distribution, Nernst-Plank	Heat Transfer in Fluids
2	$C(\text{Na}) = C_0$, $C(\text{Cl}) = C_0$, $V = V_0$	Граница с внешней средой, $T = T_0$
3	Электроизоляция	Термоизоляция
4	Учет отрицательного поверхностного заряда на пипетке	Термоизоляция
5	Учет отрицательного поверхностного заряда на пипетке	Термоизоляция
6	Учет отрицательного поверхностного заряда на пипетке	Термоизоляция
7	Электроизоляция	Термоизоляция
8	$C(\text{Na}) = C_0$, $C(\text{Cl}) = C_0$, $V = 0$	Граница с внешней средой, $T = T_0$
9	Электроизоляция	Граница с внешней средой, $T = T_0$
10	Электроизоляция	Граница образца, термоизоляция
11	Учет поверхностного заряда на образце	Граница образца, термоизоляция

Примечание: $C_0 = 100$ ммоль – начальная концентрация ионов, $C(\text{Na})$, $C(\text{Cl})$ – концентрация ионов Na^+ и Cl^- , соответственно, $V_0 = -1$ В – напряжение смещения, $T_0 = 293.15$ К – температура внешней среды. В расчеты заложен отрицательный заряд на поверхности пипетки, который, как известно, возникает на поверхности стеклянных капилляров в водных растворах.

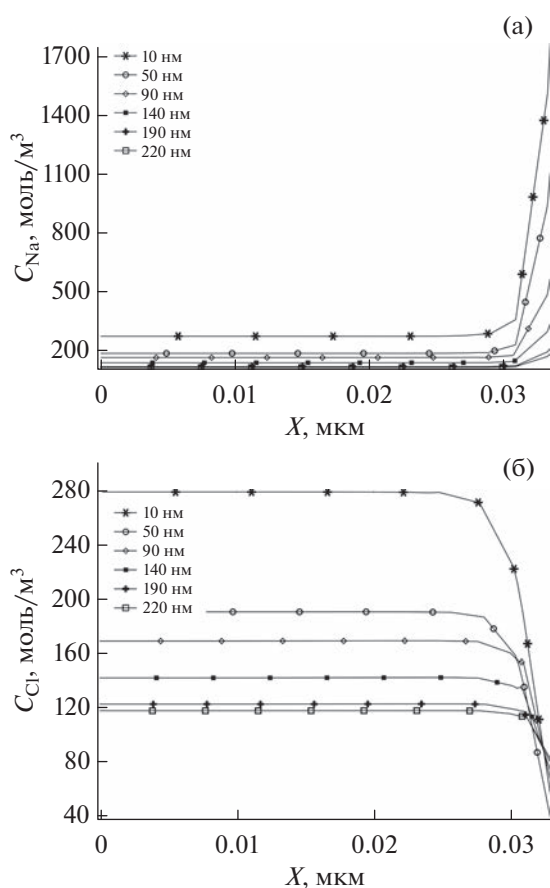


Рис. 5. Изменение концентрации ионов Na^+ (а) и Cl^- (б) по мере сближения пипетки и образца от 190 до 10 нм ($X = 0$ соответствует оси симметрии пипетки).

зано выше, мы учли повышение плотности поверхностного заряда при увеличении концентрации ионов, введя эмпирическую регулируемую функцию зависимости поверхностной плотности ионов на конце нанопипетки от расстояния до образца таким образом, чтобы модельная кривая подвода качественно соответствовала экспериментальным кривым, демонстрирующим “пик-эффект”. На рис. 6 представлена заложенная в расчет зависимость плотности поверхностного заряда ρ от расстояния между пипеткой и образцом Z , позволяющая учесть рост заряда на поверхности пипетки через рост концентрации ионов при сближении пипетки с поверхностью образца. Решение для модели ионного тока с учетом увеличения поверхностного заряда на пипетке и на образце при сближении (но без учета нагрева электролита) имеет перегиб на растущей ветви (кривая 4 на рис. 3).

Известно, что при повышении температуры проводимость электролитов сначала растет, а начиная с определенной температуры, испытывает падение [23]. С учетом связи между проводимостью электролита и коэффициентом диффузии

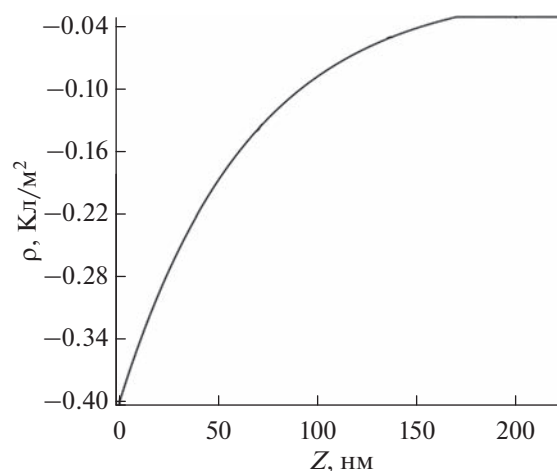


Рис. 6. Зависимость плотности поверхностного заряда ρ от расстояния между пипеткой и образцом Z .

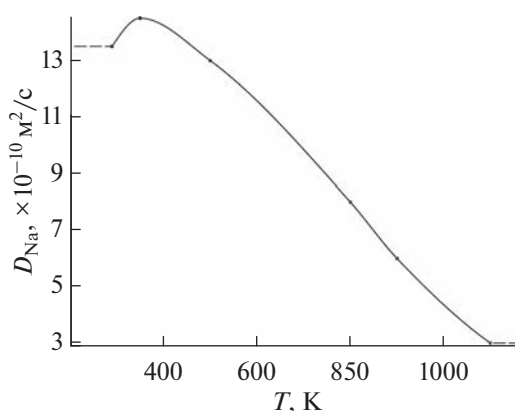


Рис. 7. Зависимость коэффициента диффузии ионов Na^+ от температуры.

мы ввели в расчеты зависимость коэффициента диффузии от температуры, представленную на рис. 7. На рис. 8 приведены расчетные данные распределения температуры в зазоре между торцом пипетки и образцом, полученные в результате учета разогрева электролита. Завышенное значение температуры мы связываем с тем, что в упрощенной модели не учтен теплоотвод через стенки пипетки. Как следует из данных, представленных на рис. 3, учет указанных выше обстоятельств, приводит к качественному соответствию между экспериментальными данными (кривая 1 на рис. 3) и результатами расчета (кривая 3). Таким образом, учет увеличения поверхностного заряда на зонде и на образце при приближении нанопипетки к поверхности образца и учет разогрева электролита дают пик на кривой подвода (кривая 3 на рис. 3), причем пик возникает только при отрицательном заряде на поверхности образца.

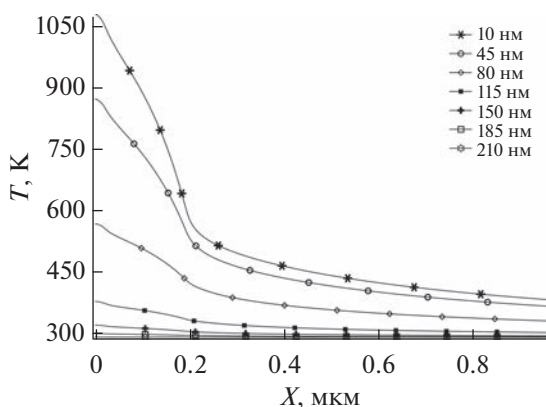


Рис. 8. Распределение температуры в зазоре между торцом пипетки и образцом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В работе дано объяснение необычного поведения ионного тока, протекающего через нанопипетку при ее сближении с плоской поверхностью образца во время измерений методом СМПП. Экспериментально продемонстрирован “пик-эффект”, заключающийся в возникновении экстремума на кривой подвода $I(z)$ на поверхности полимера в растворе NaCl (0.9%) с использованием зондов-нанокапилляров с диаметром апертуры менее 50 нм (сопротивлением более 30 МОм). Значение ионного тока в пике может на 30% превышать ток насыщения, протекающий через наноапертуру вдали от поверхности образца. “Пик-эффект” имеет место только при положительном знаке электрического потенциала на AgCl электроде, погруженном в бюксы с образцом, относительно электрода, размещенного в капилляре. При отрицательном потенциале зависимость $I(z)$ имеет стандартный монотонный вид, соответствующий экранированию наноапертуры поверхностью образца при их сближении. Для объяснения “пик-эффекта” построена модель микрофлюидной системы “конический наноканал — плоскость”, в которой учтена зависимость поверхностного заряда от концентрации ионов в наноканале и разогрев электролита ионным током. Результаты расчета зависимости $I(z)$ при моделировании методом конечных элементов качественно согласуются с экспериментальными данными. Это позволяет предположить, что физические механизмы, на которых построена модель, действительно, являются причиной возникновения “пик-эффекта”. Существование “пик-эффекта” необходимо принимать во внимание при выборе рабочей точки на зависимости $I(z)$ при исследовании полимеров методом СМПП.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FFZM-2022-0008 (тема № 22 542,089).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hansma P.K., Drake B., Marti O., Gould S.A., Prater S.B. // Science 1989. V. 243. P. 641. <https://www.doi.org/10.1126/science.2464851>
2. Shevchuk A.I., Frolenkov G.I., Sanchez D., James P.S., Freedman N., Lab M.J., Jones R., Klenerman D., Korchev Y.E. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 2212. <https://www.doi.org/10.1002/anie.200503915>
3. Макарова Е.С., Яминский И.В. // Медицина и высокие технологии 2016. Т. 1. С. 39.
4. Яминский И.В., Ахметова А.И., Советников Т.О., Тихомирова М.А., Янг Ш. // Наноиндустрия 2022. Т. 15. № 3. С. 168. <https://www.doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.3-4.168.173>
5. Comstock D.J., Elam J.W., Pellin M.J., Hersam M.C. // Anal. Chem. 2010. V. 82. P. 1270. <https://www.doi.org/10.1021/ac902224q>
6. Rodolfa K.T., Bruckbauer A., Zhou D., Korchev Y.E., Klenerman D. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. T. 44. P. 6854. <https://www.doi.org/10.1002/anie.200502338>
7. Momotenko D., Page A., Adobes-Vidal M., Unwin P.R. // ACS Nano V. 10. P. 8871. <https://www.doi.org/10.1021/acsnano.6b04761>
8. Shevchuk A.I., Hobson P., Lab M.J., Klenerman D., Krauzewicz N., Korchev Y.E. // Pflugers Arch. Eur. J. Physiol. 2008. V. 456. P. 227. <https://www.doi.org/10.1007/s00424-007-0410-4>
9. Dorwling-Carter L., Aramesh M., Han H., Zambelli T., Momotenko D. // Anal. Chem. 2018. V. 90. P. 19.
10. Thatenhorst D., Rheinlaender J., Schaffer T.E., Dietzel I.D., Happel P. // Anal. Chem. 2014. V. 86. P. 9838.
11. Rheinlaender J., Schäffer T.E. // Anal. Chem. 2017. V. 89. P. 11875. <https://www.doi.org/10.1021/acs.analchem.7b03871>
12. Wei C., Bard A.J., Feldberg S.W. // Anal. Chem. 1997. V. 69. P. 4627. <https://www.doi.org/10.1021/ac970551g>
13. Chen C.-C., Zhou Y., Baker L.A. // Annu. Rev. Anal. Chem. 2012. V. 5. P. 207. <https://www.doi.org/10.1146/annurev-anchem-062011-143203>
14. Chen C.-C., Baker L.A. // Analyst 2011. V. 136. P. 90. <https://www.doi.org/10.1039/C0An00604A>
15. Novak P. et al. // Nat. Methods 2009. V. 6. P. 279. <https://www.doi.org/10.1038/nmeth.1306>

16. *Sa N., Baker L.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 10398.
<https://www.doi.org/10.1021/ja203883q>
17. *McKelvey K., Kinnear S.L., Perry D., Momotenko D., Unwin P.R.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 13.
<https://www.doi.org/10.1021/la5020412>
18. *Yingfei M., Rujia L., Xiaoyue S., Dengchao W.* // Chem. Electrochem. 2021. V. 8. P. 3917.
<https://www.doi.org/10.1002/celec.202101180>
19. *Sa N., Lan W.J., Shi W., Baker L.A.* // ACS Nano 2013. V. 7. №. 11. P. 272.
<https://www.doi.org/10.1021/nn4050485>
20. *Clarke R.W., Zhukov A., Richards O., Johnson N., Ostannin V., Klenerman D.* // American Chem. Soc. 2012.
<https://www.doi.org/10.1021/ja3094586>
21. *Zhukov M.V., Lukashenko S.Yu., Sapozhnikov I.D., Felshtyn M.L., Gorbenko O.M., Golubok A.O.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2086.
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/2086/1/012074>
22. *Zhang L., Biesheuvel P.M., Ryzhkov I.I.* // Phys. Rev. Appl. 2019. V. 12. P. 014039.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevApplied.12.014039>
23. *Bannard J.E.* // J. Appl. Electrochem. 1975. V. 5. P. 43.
<https://www.doi.org/10.1007/BF00625958>

Behavior Features of the Approach Curve of a Scanning Ion-Conductance Microscope

S. Yu. Lukashenko^{1,*}, O. M. Gorbenko^{1,**}, M. V. Zhukov¹, S. V. Pichahchi¹,
I. D. Sapozhnikov¹, M. L. Felshtyn¹, A. O. Golubok^{1,***}

¹IAI RAS, Saint-Petersburg, 198095 Russia

*e-mail: stas.lukashenko@mail.ru

**e-mail: gorolga64@gmail.com

***e-mail: aogolubok@mail.ru

The operation of a scanning ion-conductance microscope is based on the assumption that the ion current $I(z)$ flowing in an electrolyte solution through the narrow aperture of a probe in the form of a glass nanopipette has a maximum saturation value away from the sample under study and decreases as the probe approaches the surface. The value of the scanning ion-conductance microscope operating current is usually chosen near the saturation current $I \sim 0.9I_{\text{sat}}$. However, in some cases there is an unusual behavior of the $I(z)$ approach curve near the surface when the ion current increases as the nanopipette approaches the sample surface. The appearance of a peak on the $I(z)$ curve as the nanopipette approaches the sample surface is what we call the “peak effect”. It is obvious that the peak effect can lead to a failure in the operation of the scanning ion-conductance microscope servo system and noise at the images getting by scanning ion-conductance microscope. In this work the appearance of a peak on the approach curve have been studied experimentally. Considering the nanopipette near the sample surface as a microfluidic system in the form of a T – shaped channel the $I(z)$ dependence using the finite element method and the COMSOL software package have been calculated.

Keywords: scanning ion conductance microscopy, nanopipette, surface charge, polymers, approach curve, microfluidic system.