



На правах рукописи

Лукашенко Станислав Юрьевич

Особенности использования СЗМ-зондов в нанодиагностике

Специальность 1.3.2 «Приборы и методы экспериментальной физики»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Голубок Александр Олегович

Санкт-Петербург

2024

Список сокращений

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

СТМ – сканирующая туннельная микроскопия

ССМ – сканирующая силовая микроскопия

СКМ – сканирующая капиллярная микроскопия

СОМБП – сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

КЛСМ – Конфокальный лазерный сканирующий микроскоп

ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп

ФЭП – фокусированный электронный пучок

НП – нанопипетка

МК - микрокапилляр

ВАХ – вольтамперная характеристика

ПРЗД – пьезорезонансный зондовый датчик

НМО – наномеханический осциллятор

ССО – система связанных осцилляторов

УНВ – углеродный нановискер

НВ – нановискер

РДМ – резонансный детектор массы

АЧХ – амплитудно-частотная характеристика

НС – наносфера

НЧ – наночастица

Оглавление

Введение	5
Глава 1 Зонды в различных методах сканирующей зондовой микроскопии и особенности их применения (Литературный обзор)	13
1.1. Основные типы СЗМ зондов и зондовых датчиков.....	13
1.1.1. СТМ- зонды.....	14
1.1.2. ССМ-зонды.....	17
1.1.3. «Селф-сенсинг» ССМ зонды.....	20
1.1.4. СОМБП-зонды.....	22
1.1.5. СКМ- зонды.....	26
1.2. Резонансный метод измерения массы с использованием зондов кантилеверного типа в качестве микро- и наномеханических осцилляторов.....	30
1.2.1. Детекторы массы на основе микромеханических осцилляторов.....	30
1.2.2. Детекторы массы на основе наномеханических осцилляторов	33
1.3. Методы измерения резонансных характеристик микро- и наномеханических осцилляторов.....	37
1.3.1. Оптические методы.....	37
1.3.2. Емкостной метод.....	38
1.3.3. Методы, основанные на использовании электрического и туннельного контактов.....	39
1.4. Сравнение возможностей ССМ-, СОМБП- и СКМ-зондов при визуализации нативных биологических объектов в физиологических растворах, комбинированная СКМ/ СОМБП методика.....	40
1.5. Выводы, постановка задач исследования.....	42
Глава 2 Исследование влияния собственных колебаний СЗМ-зонда на пространственное разрешение	45
2.1. Методика работы, параметры конструкции и измерение резонансных характеристик ПРЗД с W зондом.....	45
2.2. Определение «пятна контакта» ПРЗД с W зондом методом моделирования.....	48
2.3. Определение «пятна контакта» СКМ-зонда в режиме хоппинг: эксперимент и моделирование.....	56

2.4. Выводы.....	65
Глава 3. Пьезорезонансный зондовый датчик с W зондом модифицированным углеродным нановискером, как резонансный детектор массы.....	67
3.1. Экспериментальная установка для роста и диагностики углеродных нановискеров <i>in situ</i>	67
3.2. Резонансные и механические свойства наномеханического осциллятора в виде углеродных нановискеров при атмосферном давлении и в вакууме.....	71
3.3. Визуализация сложных колебаний в системе «W зонд – углеродный нановискер».....	79
3.4. Автоматизация измерения амплитудно-частотных характеристик углеродных нановискеров в СЭМ.....	90
3.5. Определение динамического диапазона и порога чувствительности резонансного детектора массы на основе углеродного нановискера. Методика закрепления тестовых наночастиц на вершине углеродного нановискера.....	98
3.6. Выводы.....	106
Глава 4: Особенности применения зондов в виде стеклянных капилляров с наноапертурой в сканирующей капиллярной микроскопии.....	107
4.1. Особенности измерения и расчёта ионного тока, протекающего через СКМ- зонд.....	109
4.2. Численное моделирование ионного тока в нанокapилляре.....	114
4.3. Пик на кривой подвода в СКМ: моделирование и эксперимент.....	123
4.4. Выводы.....	134
Заключение.....	135
Благодарности.....	136
Список литературы.....	137

Введение

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. В ССМ наиболее часто используют зонды в виде Si балок (кантилеверов) с нанопирамидкой на свободном конце, отличающиеся покрытиями, а также формой и составом пирамидок. 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 кремниевые кантилеверы с апертурой или заостренные оптические волокна. 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. Сообщается также о специальных зондах в виде Si кантилеверов с апертурой для электролита, совмещенных с микрофлюидной системой.

Актуальность. Основным параметром, отвечающим за качество СЗМ, является пространственное разрешение, которое определяется формой и радиусом скругления или размером апертуры зонда, причём, обычно считается, что основным факторами, ухудшающими разрешение являются внешние механические вибрации, акустические шумы и тепловые дрейфы. В 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. Для сравнения с помощью одиночной углеродной нанотрубки возможно детектировать массу одного атома золота $\sim (10^{-22})$ г. В данной работе предложены и исследованы в качестве РДМ наномеханические осцилляторы (НМО) в виде углеродных нановискеров (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 $\sim(50-100)$ нм соизмерим с длиной свободного пробега молекул воздуха при атмосферном давлении, то колебания НМО осуществляются в так называемом свободномолекулярном режиме [74], 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). В данной работе такой подход использовался для решения актуальной задачи повышения чувствительности РДМ на основе УНВ.

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. 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 зонда ССМ и стеклянного зонда СКМ 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 численными 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 расчета 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 разной полярности приложенного напряжения.
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 нанокапилляра, 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 связанные 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 микроскопия токов ионной проводимости. Осаждение углерода из газов-прекурсоров под действием фокусированного электронного пучка. Пьезоэлектрическое возбуждение механических колебаний. Микроманипулирование. Электрохимическое травление вольфрамовых игл. Тепловая вытяжка стеклянных нанопипеток. Вольтамперометрия и измерение зависимостей тока от расстояния в СКМ. Моделирование методом конечных элементов.

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 015, 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 наноэлектроника», 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, индексируемые в базах SCOPUS и Web of Science.

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

Глава 1. Зонды в различных методах сканирующей зондовой микроскопии и особенности их применения (Литературный обзор).

В обзоре рассматриваются основные виды и параметры зондов, зондовых датчиков и методы их создания. Обсуждаются возможности, ограничения и преимущества методов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), их разрешающая способность и основные режимы измерений.

Рассмотрены нанозонды с высоким аспектным отношением на основе микро- и нанокантилеверов, нанотрубок и одиночных нановискеров, которые используются в качестве резонансных детекторов массы (РДМ) для взвешивания наноскопических объектов: атомов, наночастиц, а также наноразмерных биообъектов. 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 сканирующего капиллярного микроскопа, природа контраста и теоретические подходы к описанию ионных токов, протекающих через наноапертуру зонда вдали и вблизи от поверхности образца.

1.1. Основные типы зондов и зондовых датчиков в СЗМ

Сканирующая зондовая микроскопия представляет собой группу методов нанодиагностики, которые позволяют получать изображения с высоким разрешением, исследуя поверхность образцов с использованием твердотельного нанозонда при их взаимном сближении до расстояния $\sim \lambda$, где λ — характерная длина затухания взаимодействия "зонд—образец". Основное преимущество метода СЗМ по сравнению с другими методами нанодиагностики заключается в возможности получения информации не только о рельефе, но и разнообразных физико-химических свойствах поверхности (магнитные, электрические, механические, адгезионные и др.). Существуют несколько основных методов

сканирующей зондовой микроскопии, каждый из которых отличается природой взаимодействия зонда с образцом. Среди этих методов можно выделить сканирующую туннельную микроскопию (СТМ), сканирующую силовую микроскопию (ССМ), сканирующую оптическую микроскопию ближнего поля (СОМБП), и сканирующую микроскопию ионной проводимости (СМИП), также известную как сканирующая капиллярная микроскопия (СКМ).

Существует также множество разновидностей СЗМ, среди которых СТМ с одновременным измерением упругих и неупругих электронных туннельных спектров, СТМ с измерением люминесценции из туннельного контакта, спин поляризованная СТМ, безапертурная СОМБП в инфракрасном и терагерцовом диапазоне, электрохимический СЗМ и т.п., обзор которых выходит за рамки данной главы.

1.1.1. СТМ-зонды и особенности их применения.

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) — один из первых методов зондовой микроскопии (1981 г.), использующий туннельный ток (туннельный эффект), возникающий при приближении металлического зонда к проводящему образцу на расстояние $\sim (0.1-0.5)$ нм. Зависимость туннельного тока от расстояния между зондом и образцом используется для управления работой следящей системы и получения изображений при сканировании. Туннельный ток чрезвычайно чувствителен к изменениям расстояния между зондом и поверхностью, что выражается экспоненциальной зависимостью $I(d) \sim e^{-kd}$, где k — константа, зависящая от работы выхода материала. Чувствительность метода СТМ позволяет получать изображения с атомарным разрешением.

В качестве зондов в СТМ обычно используют металлические иглы, изготовленные из вольфрамовых (W) проволок с помощью технологии электрохимического травления в растворе NaOH [1] или платиноиридиевых (PtIr) проволок с помощью механического разрыва или травлением в электролитах, содержащих хлорид ионы [2]. Эти материалы обеспечивают высокую стабильность туннельного тока и долговечность зондов. Важнейшим аспектом СТМ зондов

является качество заточки и радиус скругления вершины зонда, поскольку этот параметр определяет разрешающую способность метода. Радиус скругления для СТМ-зондов составляет от 1 до 20 нанометров (нм). На практике радиус в 10 нм считается хорошим компромиссом между высокой разрешающей способностью и стабильностью зонда. Угол заточки часто составляет $\sim(5-10)$ градусов, но, как и радиус скругления зонда, может варьироваться в зависимости от метода подготовки зонда и требований к исследованию.

СТМ используется преимущественно в вакууме, что минимизирует влияние внешних факторов на измерения. Стоит отметить, что чистая поверхность металла в вакууме обладает максимальной работой выхода, это приводит к максимально резкой зависимости туннельного тока от расстояния между зондом и образцом и, следовательно, к наилучшему пространственному разрешению. Принципиальные ограничения на минимальную величину измеряемого тока накладывают "дробовые" флуктуации, связанные с дискретностью заряда электрона:

$$I^2 = 2eI_{cp}\Delta f, \quad (1)$$

и "найквистовские" флуктуации:

$$I^2 = kT\Delta f/R_I, \quad (2)$$

обусловленные тепловыми шумами (e — заряд электрона, T — температура, k — постоянная Больцмана, Δf — полоса частот измеряемого тока, I_{cp} — средний ток).

Однако на практике уровень шумов в токе в основном обусловлен случайными изменениями зазора между зондом и образцом, вызванными механическими, тепловыми и акустическими шумами.

Для регистрации туннельного тока необходимо приложить разность потенциалов между проводящим образцом и зондом (Рис.1). Для измерения туннельного тока используется преобразователь «ток—напряжение» (ПТН), подключенный в цепь между зондом и образцом. Существуют два возможных способа подключения: с заземленным зондом, когда напряжение смещения подается на образец относительно заземленного зонда, или с заземленным образцом, когда напряжение смещения прикладывается к зонду относительно образца. Схема измерения малых токов с помощью ПТН кроме СТМ также используется в СКМ.

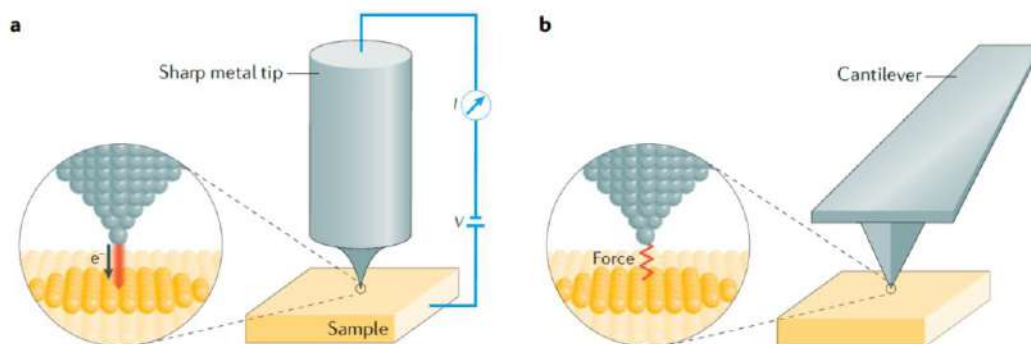


Рисунок 1. СТМ и ССМ зонды [3]. а) металлические иглы, б) кремниевые кантилеверы.

Схема ПТН, изображенная на (Рис.2), генерирует напряжение U_T , вызывающее протекание туннельного тока I_T , и выдает напряжение U , пропорциональное этому току, в электронный блок. Операционный усилитель $Y1$ служит в качестве преобразователя "ток—напряжение". Во время работы преобразователя потенциал в точке 1 поддерживается равным потенциалу в точке 2, а напряжение в точке 3 линейно связано с туннельным током в измерительной цепи следующим образом: $U_3 = R_1 I_T + U_2$. Подстроечное сопротивление R_2 используется для установки нулевого сигнала на выходе усилителя $Y1$ или для задания необходимого смещения в точке 3 относительно потенциала земли. Напряжение с выхода усилителя $Y1$ подается на вход дифференциального усилителя $Y2$. Напряжение на выходе $Y2$ определяется разностью входных напряжений $U_6 = (U_4 - U_5)$. Поскольку $U_1 = U_2 = U_T = U_5$, то $U_4 = U_3$, из этого следует, что $U_6 = (U_3 - U_T) * K_2$, где $U_3 = R_1 I_T + U_T$. Таким образом, туннельный ток можно определить по формуле $I_T = U_6 / R_1$.

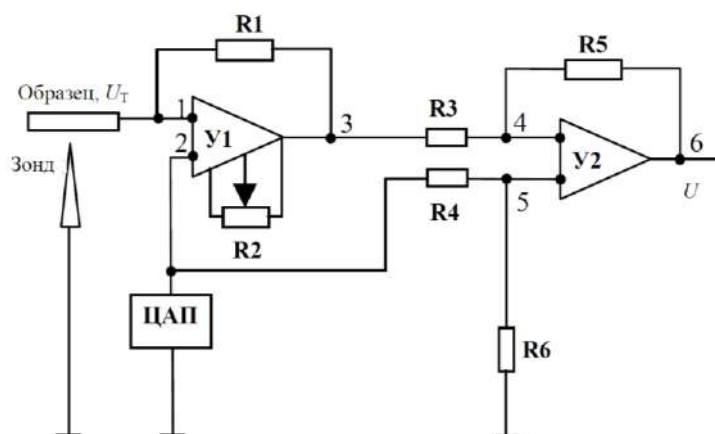


Рисунок 2. Схема ПТН.

Таким образом, измеряя выходное напряжение U_6 и зная значение R_1 , можно определить величину туннельного тока I_T , протекающего в цепи между зондом и образцом. В идеальном случае, при отсутствии туннельного тока (большой зазор между зондом и образцом), потенциал в точке 3 равен напряжению смещения на образце относительно заземленного зонда, которое задается ЦАП, управляемым компьютером. Однако в реальной ситуации в измерительной цепи могут возникать токи утечки, сопоставимые с туннельным током (10^{-10} – 10^{-11} А). Это приводит к тому, что даже в отсутствие туннельного тока потенциал в точке 3 может отличаться от заданного напряжения на величину $R_1 I'$, где I' — это токи утечки, а на выходе схемы U_2 появится напряжение, пропорциональное токам утечки. Для компенсации влияния этих токов используется подстроечное сопротивление R_2 , которое позволяет сдвигать потенциал в точке 3 так, чтобы при большом зазоре напряжение U_6 было равно нулю.

1.1.2. ССМ-зонды и особенности их применения.

ССМ основан на регистрации и измерении силового взаимодействия между зондом и поверхностью образца. Среди ССМ можно выделить атомно-силовой, магнитно-силовой и электро-силовой микроскопы, возникшие в 1986, 1987 и 1988 годах соответственно. В электро-силовой микроскопии для получения информации о свойствах поверхности используется электрическое взаимодействие между зондом и образцом. В магнитно-силовой микроскопии исследуются локальные магнитные силы между магнитным зондом и поверхностью.

На примере классического потенциала взаимодействия между двумя нейтральными атомами или молекулами можно выделить три режима работы атомно-силового микроскопа (потенциал Леннарда-Джонсона (Рис.3)):

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3),$$

где $V(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия, r — расстояние между атомами, ϵ — глубина потенциальной ямы (характеризует силу притяжения), σ — расстояние, при котором потенциальная энергия равна нулю.

1. Контактный режим:

- При $r < \sigma$ преобладают силы отталкивания, так как $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$ сильно возрастает. Это соответствует контактному режиму, когда зонд непосредственно контактирует с поверхностью.

2. Бесконтактный режим:

- В области $\sigma < r < 2\sigma$ преобладают силы притяжения, и потенциал имеет минимум. Это соответствует бесконтактному режиму, когда зонд находится на небольшом расстоянии от поверхности, притягиваясь к ней, но не касаясь её.

3. Квазиконтактный режим или полуконтактный (Tapping Mode):

- Когда зонд приближается и удаляется от поверхности на расстоянии $r \approx \sigma$, он испытывает чередование притягивающих и отталкивающих сил, что соответствует режиму квазиконтакта, где зонд периодически касается поверхности.

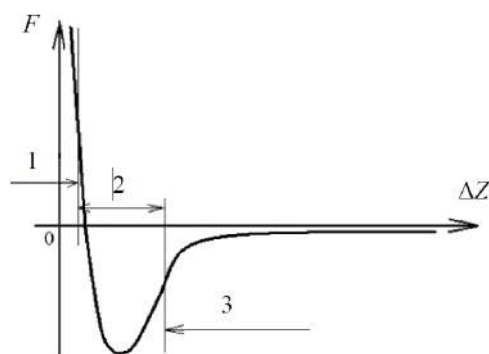


Рисунок 3. График сил притяжения и отталкивания между твердотельными зондом и образцом и режимов ССМ. 1 – контактный, 2 – полуконтактный, 3 – бесконтактный режим.

В качестве зондов в ССМ часто используются кремниевые микрокантилеверы (микробалки) с нанопирамидками на свободном конце [4]. Эти зонды изготавливаются методом микролитографии, который включает в себя процессы травления и осаждения материалов. В процессе производства используются фотолитографические технологии для формирования пирамидок на кантилеверах. Для повышения механических свойств и чувствительности зонда, нанопирамидки могут варьироваться по размерам, составу, а также могут покрываться материалами

с особыми свойствами, такими как алмазоподобный углерод (DLC), золото (Au), платина (Pt) или другие проводящие и износостойкие покрытия. Важнейшими параметрами кантилеверных зондов являются радиус закругления вершин пирамидок, размеры кантилевера, жесткость и резонансная частота. Радиус закругления пирамидок обычно составляет от 5 до 30 нм, что позволяет достичь сопоставимой разрешающей способности. Длина кантилеверов составляет обычно (100–450) мкм, ширина — (20–50) мкм, а толщина — (1–5) мкм. Жесткость кантилеверов варьируется от 0,01 до 100 Н/м в зависимости от назначения зонда. Мягкие кантилеверы (жесткость менее 1 Н/м) используются для высокочувствительных исследований, таких как измерение мягких объектов, например, биологической природы, а также межмолекулярных сил, тогда как более жесткие кантилеверы применяются для измерений в контактном режиме. Резонансные частоты кантилеверов колеблется в пределах 10 кГц до 400 кГц, что позволяет подбирать оптимальный режим работы по быстродействию и качеству визуализации для различных приложений.

Методика измерения силового взаимодействия при работе с кантилеверными ССМ-зондами традиционно заключается в использовании лазерной оптической системы с фотодетектором (Рис.4), который детектирует либо отклонение отраженного лазерного луча от поверхности кантилевера в контактной методике сканирования, либо изменение амплитуды колебаний отраженного луча от резонирующего кантилевера в полуконтактной методике сканирования в результате силового взаимодействия зонда с поверхностью образца [5]. Этот метод измерения позволяет измерять силы на уровне \sim нН и амплитуды на уровне \sim 1 нм и получать изображения с высоким разрешением в различных средах, включая воздух и жидкости. Другой оптической схемой измерения является применение интерферометрической системы с использованием оптоволоконна для измерения отклонений кантилевера, которая обеспечивает чувствительность \sim 0,1 Å [6]. Применение оптоволоконной технологии позволяет адаптировать зондовый микроскоп для работы в условиях криогенных температур и высокого вакуума [7].

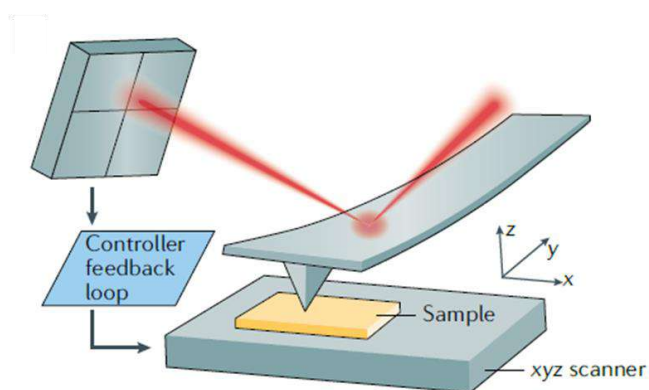


Рисунок 4. Оптическая схема измерения отклонений кремниевых зондов с использованием лазерного луча и фотодетектора [3].

1.1.3. «Селф-сенсинг» ССМ-зонды.

В некоторых случаях в конструкцию кантилеверных зондов включают электронную схему измерения силового взаимодействия, в этом случае оптическая схема измерения не требуется [8]. Такие компактные зондовые датчики принято называть труднопереводимым на русский язык словом «селф-сенсинг».

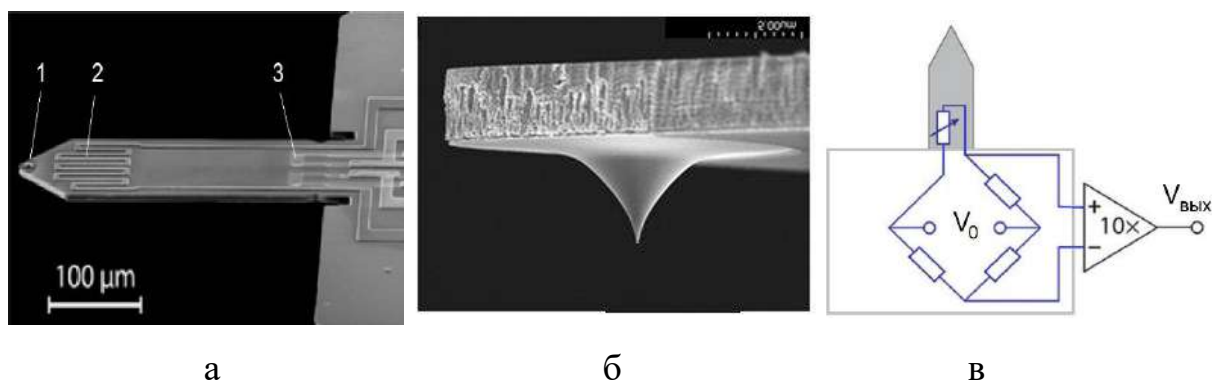


Рисунок 5. Зондовый датчик с пьезорезистивной схемой измерения. а) СЭМ изображение зондового датчика (1 – пирамидка, 2 – термический вибратор, 3 – пьезорезистивный элемент), б) СЭМ изображение вершины пирамидки, в) схема измерения сопротивления пьезорезисторов с помощью моста Уитстона [8].

В таких типах датчиков для измерения сопротивления в системе детектирования используется схема Уитстона, состоящая из четырёх резисторов, один или два из которых регистрируют прогиб кантилевера, а остальные являются пассивными элементами. Альтернативный дизайн предполагает использование одного кантилевера с четырьмя пьезорезисторами, соединёнными по схеме Уитстона

(Рис.5в) [9]. Чтобы повысить чувствительность этого дизайна, середина кантилевера, где расположены резисторы, может иметь прорезанный паз, что увеличивает механическое напряжение в материале вокруг отверстия [10]. Чувствительность и уровень шума пьезорезистивных кантилеверных датчиков могут быть улучшены за счёт оптимизации размеров интегрированных пьезорезисторов [11]. Однако минимальный обнаруживаемый сдвиг частоты для таких кантилеверов часто ограничивается шумом Джонсона на высоких частотах и $1/f$ шумом на низких частотах пьезорезисторов [12]. Стоит отметить, что из-за требований к размещению измерительной схемы на поверхности зонда такие датчики по сравнению со стандартными кантилеверами имеют большую ширину, что отражается в особенностях захвата взаимодействия при процедуре подвода к образцам на воздухе, а именно, возникновению ложного срабатывания следящей системы при отсутствии механического контакта с образцом. Такое срабатывание обусловлено газодинамическим демпфированием колебаний кантилевера в зазоре между зондом и образцом, которое может возникать на зазорах $\sim(1-5)$ мкм.

Кроме пьезорезистивных зондовых датчиков, в [13] описан датчик, в котором к кварцевому камертону прикреплён Si кантилевер (Рис.6), а в [14] - датчик в виде пьезокерамической трубки с прикреплённой к ней застроенной W проволокой.

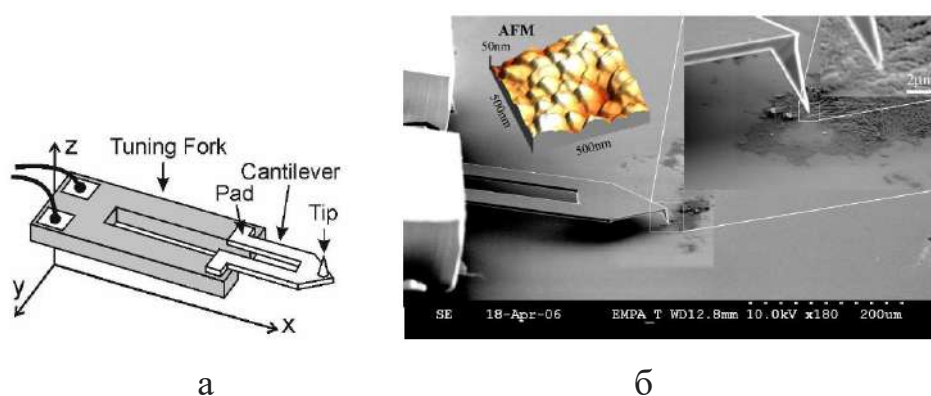


Рисунок 6. (а) Схема селф-сенсинг зондового датчика, сочетающего кремниевый кантилевер, установленный на кварцевый камертон (Аkiyama-Probe206), используемого в ССМ в полуконтактном режиме. (б) Иллюстрация работы ССМ в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Изображение, полученное с помощью зондового датчика (вставка).

Эти зонды обладают повышенной чувствительностью и стабильностью, что делает их незаменимыми в высокоточных измерениях. Кроме того, селф-сенсинг

зонды позволяют повысить функциональность нанодиагностики, например, известен способ объединения зонда СТМ и ССМ на основе пьезорезонансного датчика [14].

1.1.4. СОМБП-зонды и особенности их применения.

СОМБП позволяет получать оптические изображения с разрешением (~ 3 нм), значительно превышающим дифракционный предел. СОМБП используется преимущественно в воздухе и вакууме, но также может применяться в специальных жидких средах для биологических образцов.

Методика измерения в СОМБП заключается в регистрации оптического сигнала, который взаимодействует с поверхностью образца через ближнее поле, образуемое вблизи заостренного зонда (Рис.7). Зависимость интенсивности оптического сигнала от расстояния между зондом и образцом используется для организации работы следящей системы и получения изображений при сканировании.

Для контроля расстояния между зондом и поверхностью образца наиболее часто используется метод "shear-force" и дефлектометрический метод. В методе "shear-force" применяются зондовые датчики в виде кварцевых камертонов (tuning-fork), частота и колебаний которых регистрируется с помощью пьезоэлектрического эффекта в кристалле кварца. В данном случае зонд выполняет колебательные движения, ориентированные параллельно поверхности образца. Определение силы взаимодействия зонда с поверхностью осуществляется через измерение амплитуды и фазы колебаний кварцевого резонатора на частоте возбуждения. Схема измерения с помощью дефлектометра в СОМБП применяется для апертурных и безапертурных зондов кантилеверного типа и аналогична схеме, представленной для ССМ (Рис.4).

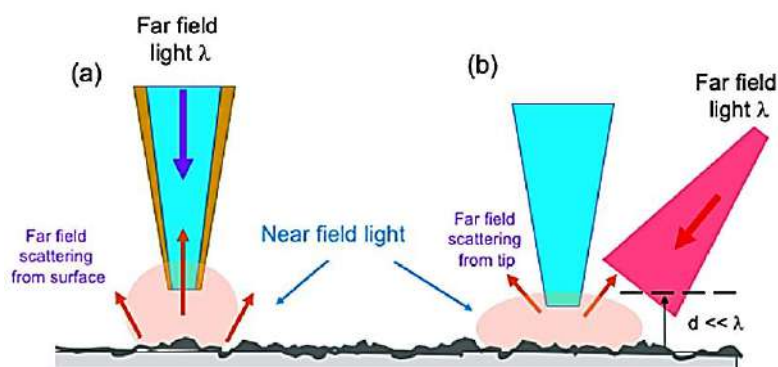


Рисунок 7. Схема принципа работы СОМБП. (а) В случае зонда с апертурой: эванесцентное поле, созданное за счет наноразмерного отверстия на вершине металлизированного зонда, рассеивается от поверхности образца. Этот рассеянный свет обнаруживается в дальней зоне. (б) В случае зонда без апертуры: свет ближнего поля, испускаемый с поверхности образца благодаря внешнему освещению, рассеивается вершиной зонда в дальнюю зону, где и детектируется. d представляет собой расстояние между зондом и поверхностью образца [15].

В СОМБП применяются два основных типа зондов: апертурные и безапертурные (Рис.7,8). В качестве апертурных зондов используются заостренные оптические волокна [15] и кремниевые кантилеверы с апертурой [16]. Оптоволоконные зонды изготавливаются методом вытягивания или химического травления оптического волокна, достигая радиуса скругления вершины зонда менее 100 нм. Кончик зонда может быть покрыт металлом, например алюминием или золотом, с целью уменьшения эффективного диаметра апертуры до 20 нм. Апертурные зонды кантилеверного типа производятся с использованием методов фотолитографии и реактивного ионного травления. Пирамидка на кончике кантилевера имеет апертуру, размеры которой обычно составляют от 50 до 200 нм [16]. В некоторых случаях апертура покрывается металлом, чтобы увеличить интенсивность ближнего поля за счёт плазмонного резонанса. Можно выделить основные режимы работы с апертурными зондами: а) освещение через зонд, б) сбор излучения через зонд, в) комбинированное освещение и сбор через зонд.

В качестве безапертурных зондов используются острые металлические иглы, которые обеспечивают гигантское усиление электромагнитного поля в нанозазоре между зондом и образцом и разрешение ~ 3 нм [17-18]. Эти зонды изготавливаются из кремния или металлов таких как золото (Au) или серебро (Ag), методом

фокусированного ионного пучка (ФИП) или электрохимического травления. Эти зонды обеспечивают создание сильного локализованного электромагнитного поля благодаря плазмонному резонансу, что позволяет существенно увеличить разрешающую способность.

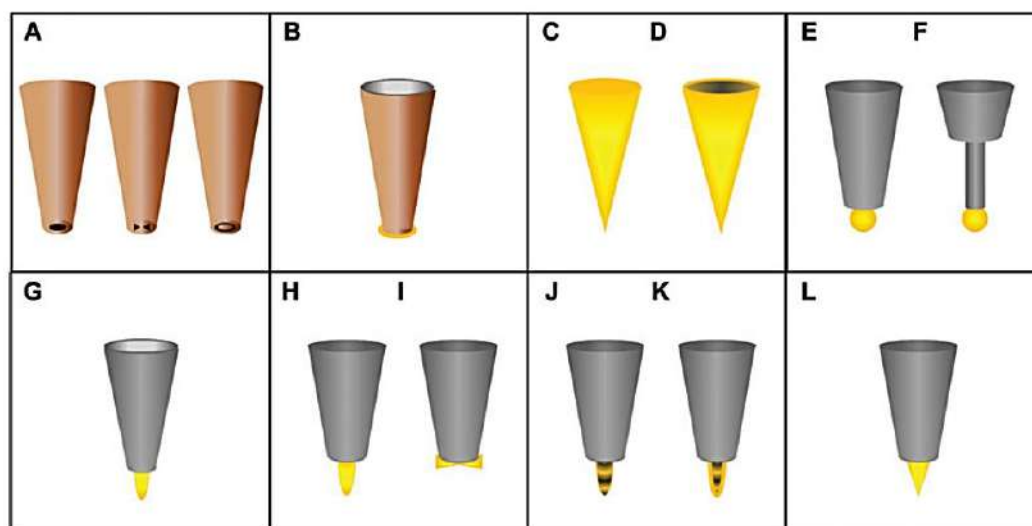


Рисунок 8. Обзор различных типов зондов для ближнепольной сканирующей оптической микроскопии (НСОМ). Зонды с апертурой: (А) металлизированные диэлектрические зонды с апертурами разных форм: круглой, "галстук-бабочка" или кольцо; (В) диэлектрический зонд с металлизацией и апертурой в виде отверстия в золотом диске. Зонды без апертуры: (С) металлический зонд; (D) диэлектрический зонд с тонким металлическим покрытием; (Е) коллоидная металлическая частица, прикрепленная к вершине зонда; (F) зонд в виде нановискера, выращенного под металлической частицей; (G) коллоидный нановискер, прикрепленный к полуму зонду за счет капиллярных сил; (H) нановискер, локализованный на вершине зонда (чаще всего на апертурных зондах); (I) антенна "галстук-бабочка", созданная на апертуре зонда с помощью фокусированного ионного пучка; (J) металлический зонд, выращенный с помощью химического осаждения из паровой фазы (ХОПФ) под действием фокусированного ионного или электронного пучка; (K) металлический зонд с покрытием; (L) металлический наноконус, изготовленный методом маскировочной литографии с индуцированным осаждением [19].

При работе в жидкой среде одной из особенно интригующих областей является использование химически модифицированных СОМБП-зондов для создания дополнительного информационного канала, а именно определения концентрации некоторых химических элементов. Идея заключается в том, чтобы химически модифицировать кончик СОМБП-зонда с помощью молекулы, которая усиливает оптический сигнал сенсора при наличии тех или иных ионов в приповерхностном

слое образца. Например, в одном из ранних примеров этого подхода использовали чувствительный к pH краситель N-флуоресцеинилакриламид, прикрепленный к вершине СОМБП-зонда, для отслеживания изменений pH в эмбрионах крыс в середине беременности. В этом случае возбуждающий свет, исходящий из СОМБП-зонда, возбуждал pH-чувствительный краситель, прикрепленный к зонду, а мониторинг изменений флуоресцентных свойств красителя позволил отслеживать локальный pH в области апертуры зонда [20].

Здесь стоит вспомнить метод patch-clamp, который широко используется в электрофизиологических исследованиях для отслеживания изменений тока, связанных с активностью ионных каналов. В этих исследованиях используют стеклянные микропипетки с диаметром апертуры $\sim(1-5)$ мкм для формирования гигаомного контакта с биологической мембраной, что позволяет измерять малые токи, возникающие при работе ионных каналов. Эти исследования оказались крайне полезными для понимания механизмов открытия и закрытия ионных каналов, а также факторов, влияющих на эти процессы. Однако для формирования гигаомного контакта, необходимого для таких измерений, требуется значительное вмешательство в мембрану, что может повлиять на свойства канала.

Модифицированные СОМБП-зонды могут предложить альтернативный бесконтактный метод измерения ионного тока через белковые каналы. В частности, СОМБП-зонды, модифицированные индикатором кальция — «кальций-грин C_{18} », использовались для обнаружения потока Ca^{2+} через искусственные нанопоры. В этом примере модифицированный СОМБП-зонд сканировал нитроцеллюлозную мембрану с порами диаметром около 200 нм, разделяющими два резервуара, где в нижнем содержался раствор Ca^{2+} . Флуоресцентные изображения были получены с использованием модифицированного СОМБП-зонда по мере того, как ионы распространялись через мембрану. Усиление флуоресценции, связанной с «кальций-грином C_{18} », наблюдалось, когда зонд находился над порами, через которые диффундировал Ca^{2+} . Эти примеры демонстрируют химические сенсорные возможности модифицированных СОМБП-зондов [21]. В настоящее время доступны сенсоры для H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Cl^- , а также другие сенсоры [22].

1.1.5. СКМ-зонды и особенности их применения.

Стеклянные микропипетки с радиусом апертуры ~ 1 мкм являются одними из основных инструментов электрофизиологии. С их помощью проводятся внутриклеточные измерения и оплодотворение яйцеклеток [23,24], исследуются ионные каналы в клеточных мембранах [25,26]. Стеклянные пипетки с радиусом апертуры $\sim (10-50)$ нм широко используются в качестве зондов в (СКМ) [27].

СКМ особенно полезен для изучения биологических образцов и клеток, поскольку позволяет исследовать их в естественных жидких средах бесконтактно и без разрушения их структуры. В биологических приложениях интерес представляет не только получение данных о морфологии объектов и измерение локальных биотоков, но и методы точечной доставки агентов к исследуемому образцу. Это позволяет изучать его реакцию на внешние воздействия и, в результате, получать принципиально новую и более значимую информацию о процессах жизнедеятельности [28].

Работа сканирующего капиллярного микроскопа (СКМ) основана на предположении, что ионный ток $I(z)$, протекающий через наноапертуру зонда в виде стеклянной НП, имеет максимальное значение $I=I_{\text{sat}}$ вдали от исследуемого образца погруженного в раствор электролита (ток насыщения) и уменьшается при сближении зонда с поверхностью [29] (Рис.9).

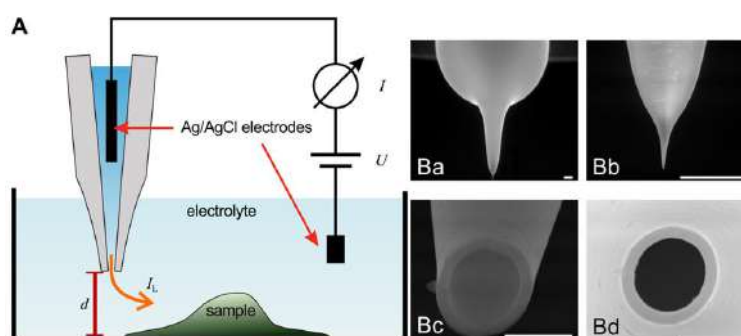


Рисунок 9. А. Измерительная схема и принцип работы СКМ, Б) стеклянные СКМ-зонды (метка – 400 нм).

На расстоянии сопоставимом с диаметром апертуры нанопипетки за счет ограничения обмена потоков ионов между бюксой и нанопипеткой повышается сопротивление раствора на участке между подложкой и торцом нанопипетки,

которое становится сопоставимым с сопротивлением раствора в зазоре между стенками на кончике нанопипетки. Следовательно, общее сопротивление системы увеличивается, в результате чего наблюдается уменьшение ионного тока, протекающего через пипетку. Такой предсказуемый отклик в виде падения ионного тока, протекающего через пипетку, используется для захвата взаимодействия с поверхностью образца. Величину рабочего тока СКМ обычно выбирают вблизи тока насыщения $I \sim 0,9I_{\text{sat}}$ (Рис. 10). Путем извлечения координаты



Рис. 10. Кривые подвод/отвод к образцу в СКМ.

позиции НП в отдельных точках при сканировании по растру на поверхности образца можно строить топографические карты (Рис.11). Разрешение метода СКМ, в первую очередь, определяется размером апертуры НП и стабильностью тока насыщения во времени.

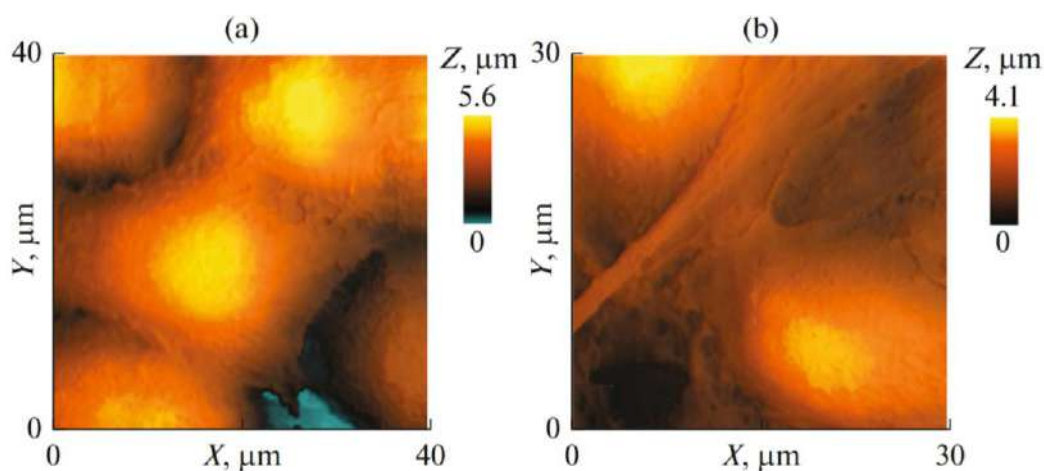


Рисунок 11. Морфология эндотелиальных клеток EA.hy926 во время сканирования методом СКМ. (а) Сканирование на мембране в двухсекционной аналитической камере с клетками, окруженными питательной средой, что позволяет проводить долгосрочные динамические наблюдения; (б) Сканирование на твердом субстрате в чашке Петри, который не позволяет проводить долгосрочные наблюдения и исследование процесса трансэндотелиальной миграции. Справа показаны цветные шкалы высоты (мкм) [62].

Однако, в некоторых случаях имеет место необычное поведение кривой подвода $I(z)$ с увеличением ионного тока при приближении нанопипетки к поверхности образца и последующим уменьшением вплоть до нуля. Однако, в литературе нет ни качественного, ни количественного описания данного эффекта.

Стеклянные нанозонды находят также применение в качестве твердотельных нанопор [30]. Ионная проводимость в нанопипетках (НП) может сильно отличаться при разных знаках приложенного напряжения (1:15), это явление в литературе обычно называют «rectification» (Рис.12), а также имеет нелинейную зависимость от толщины диффузного слоя на стенках апертуры и геометрии НП [31]. В связи с этим НП обладают высокой чувствительностью к уровню pH и концентрации электролита [32], а также дзета-потенциалу био- и наночастиц, протекающих через апертуру нанопипеток [33]. Поэтому НП активно используются в качестве разнообразных био- и хемосенсоров и датчиков [34], а также в задачах секвенирования ДНК [35].

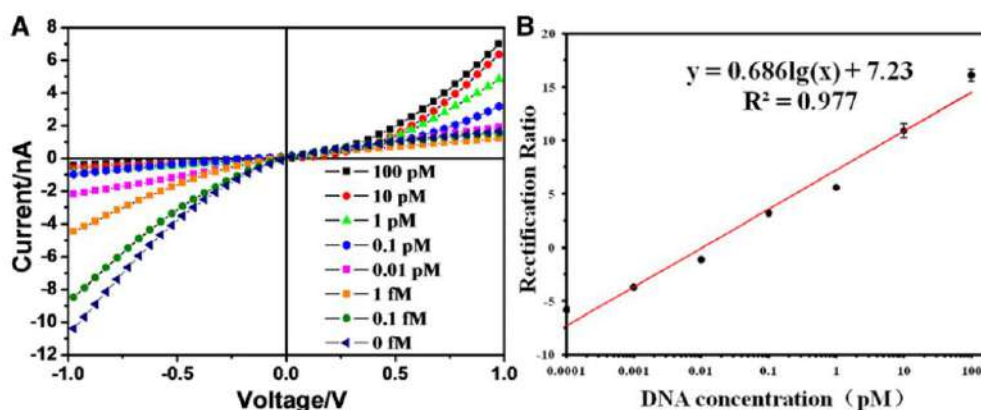


Рисунок 12. (А) ВАХ НП в водном растворе KCl (1 mM, pH = 7,4) с добавленными маркированными молекулами ДНК разной концентрации. НП были модифицированы полициклическими ароматическими углеводородами. (В) Зависимость степень ректификации тока от концентрации ДНК [79].

В общем случае, нелинейная зависимость ионного тока от напряжения связана с возникновением отрицательно заряженных оборванных связей на поверхности стеклянного наноканала при контакте с водными растворами, которые формируют двойной электрический слой (ДЭС) Гельмгольца-Штерна с ионами в электролите (Рис.13).

При этом выделяют расстояние, на котором потенциал поверхностного заряда падает в e раз, и вводят характеристическую длину Дэбая:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0RT}{2C_0F^2}}, \quad (18)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 – электрическая постоянная, C_0 – концентрация ионов определенного знака, F – постоянная Фарадея, T – температура, R – газовая постоянная.

Для электролитов с концентрациями ~ 100 мМ/л, 10мМ/л, длина Дэбая составляет ~ 1 нм и ~ 3 нм, соответственно. Однако, на практике, например, при концентрации водного раствора NaCl 154 мМ/л (физиологический раствор) наблюдаются нелинейные ВАХ для НП с диаметром апертуры ~ 80 нм. Поэтому этот критерий не является достаточным чтобы объяснить механизм этого явления.

Транспорт ионов вблизи границ твердого тела и электролита может радикально отличаться от такового в объеме из-за кулоновского взаимодействия с заряженной поверхностью и перекрытия потенциалов диффузного слоя между близко расположенных заряженных стенок интерфейса НП [31]. При этом в шейке НП возникают две характерные зоны: обеднения и обогащения концентрации ионов, в зависимости от знака приложенного напряжения.

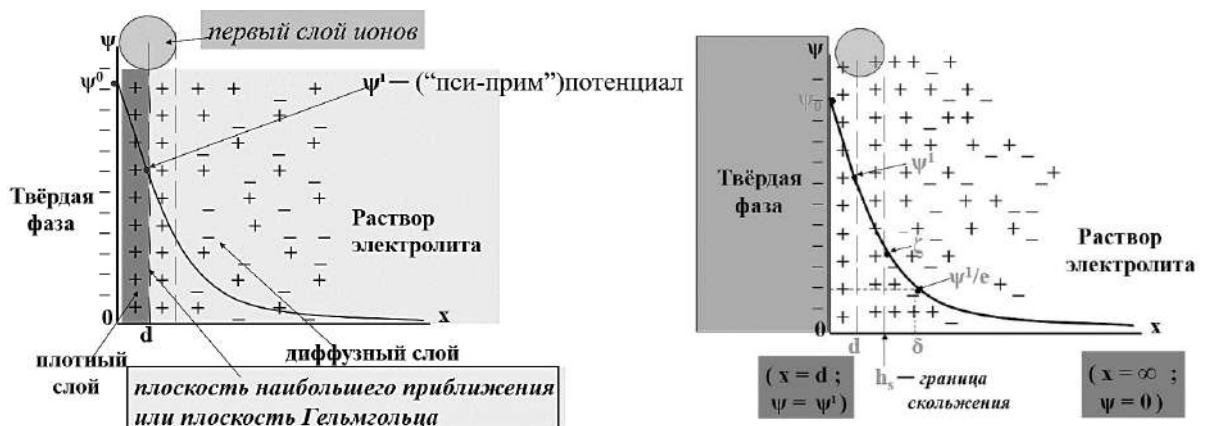


Рисунок 13. Основные параметры ДЭС по модифицированной теории Гуи.

Тем не менее, явление считается достаточно исследованным, однако при сравнении результатов моделирования с экспериментом авторы сталкиваются с большими расхождениями $\sim (50-100)$ %.

Также существуют специальные зонды, объединяющие функции кантилевера и микрофлюидной системы. Они производятся с помощью фотолитографии, микромеханической обработки и реактивного ионного травления кремния, что позволяет интегрировать микроканалы прямо в тело зонда (Рис.14) [36]. Данные зонды обеспечивают возможность совмещения метода ССМ и СМИП, что позволяет проводить сложные исследования, включая хирургические манипуляции с живыми клетками.

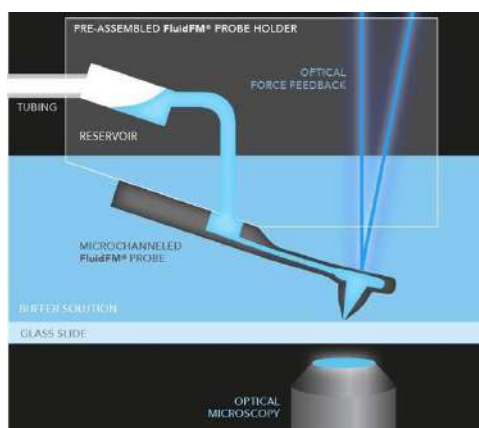


Рисунок 14. СКМ-зонд кантилеверного типа («Fluid FM», Швейцария).

1.2. Резонансный метод измерения массы с использованием зондов кантилеверного типа в качестве микро- и наномеханических осцилляторов

1.2.1. Детекторы массы на основе микромеханических осцилляторов

Резонансный метод определения массы исторически возник с практикой использования кварцевых кристаллов в качестве резонансных детекторов массы. В вакуумных установках по напылению тонких слоев различных материалов используется методика измерения массы, основанная на зависимости резонансной частоты механического осциллятора от внешнего воздействия, в частности вызванного массой покрытия. С помощью кварцевых микроосцилляторов можно измерить массы $\sim 10^{-9}$ грамм.

Прогресс в изготовлении и доступность ССМ зондов кремниевых кантилеверного типа позволил с их помощью достичь диапазона чувствительности

в измерении массы $\sim(10^{-9}-10^{-12})$ г [37,38]. Однако разрешение таких весов недостаточно для измерения, например, одиночных наночастиц, а также одиночных биологических молекул, которые находятся в диапазоне фемто-, атто- и зептограмм. Такого разрешения РДМ можно достичь путем существенного уменьшения массы механического осциллятора.

С помощью микрокантилевера массой $\sim 10^{-13}$ г была измерена масса одиночной бактерии *E-coli* [39] на уровне $\sim 10^{-13}$ г, а с помощью нанокантилевера массой $\sim 10^{-15}$ г – масса одиночного вируса *Vaccinia virus* массой 10^{-15} г [40]. В условиях сверхвысокого вакуума можно измерить массу отдельного атома золота весом $\sim 10^{-22}$ г с использованием углеродных нанотрубок с сечением 2 нм и собственной массой порядка 10^{-20} г [41]. В таблице 1 приведены данные о взвешивании микро- и нанообъектов разной природы с использованием микро- и наномеханических осцилляторов (НМО).

Таблица 1. Массы микро- и нанообъектов, определяемые с помощью различных резонансных датчиков массы (f_0 - резонансная частота пучка, M_{beam} - эффективная масса балки, Δf - сдвиг резонансной частоты, вызванный нагруженной массой).

Материал балки	Углеродная нанотрубка	Si	SiN	Si	SiC
Размеры балки, μm	$D=2$ нм $L=250$ нм	A=153 B=11 C=1	A=15 B=5 C=0.3	A=4 B=1.8 C=0.03	A=0.6 B=0.4 C=0.1
f_0 (MHz)	328,5	1	1,09	1,27	127
M_{beam} (g)	$\sim 10^{-18}$	$\sim 10^{-9}$	$\sim 10^{-13}$	$\sim 10^{-15}$	$\sim 10^{-13}$
Добротность	1000	300	50	5	400
Давление (torr)	$\sim 10^{-10}$	$\sim 10^{-6}$	воздух	воздух	1 atm.
Измеряемый объект	Атом золота	Золотая наносфера	E. Coli cell	Vaccinia virus	10^4 молекул газа 1,1-difloroethan
Δf (KHz)	~ 50	~ 10	~ 4.6	~ 60	~ 1
ΔM (g)	$\sim 10^{-22}$	$\sim 6 \times 10^{-11}$	$\sim 6.6 \times 10^{-13}$	$\sim 9.5 \times 10^{-15}$	$\sim 5 \times 10^{-18}$
Ссылка	41	38	39	40	46

Большинство исследований в области НМО, как правило, посвящено изучению колебаний нанобалок, нановискеров (НВ) или нанопластин различных размеров и форм, закрепленных на одном или на двух концах [39-47]. В качестве НМО используются углеродные нанотрубки [41], кристаллические НМО [42-47]. В работах [46,47] исследовались различные углеродсодержащие аморфные НВ.

Традиционно различают два подхода к созданию микро- и наноструктур, «снизу-вверх» и «сверху-вниз». Далее ниже обсудим возможности и преимущества этих подходов для создания НМО. Независимо от материала и способа изготовления к НМО предъявляются некоторые единые требования. Для работы в режиме детектора массы заделка НМО должна обеспечивать минимальные потери. Кроме того, материал НМО должен иметь низкое внутреннее демпфирование, тем самым обеспечивая высокую добротность. Для всех целей геометрия НМО должна контролироваться с высокой точностью, так как размеры и форма НМО оказывают огромное влияние на добротность, резонансную частоту и в конечном итоге на чувствительность. Точный контроль геометрии эталонных и измерительных НМО позволяет избежать ошибки измерения. Для оптического детектирования поверхность НМО должна быть хорошо отражающей и высокого оптического качества. НМО в идеале не должны иметь начального изгиба. Начальный изгиб усложняет детектирование и делает консоли более склонными к паразитным сигналам из-за изменений температуры, показателя преломления, формы изгибных колебаний на резонансной частоте и т. д.

В основном, балки, зажатые с двух концов (Рис.15), и балки консольного типа (кантилевер) (Рис.16) изготавливаются по, так называемым, планарным или «кремниевым» технологиям.

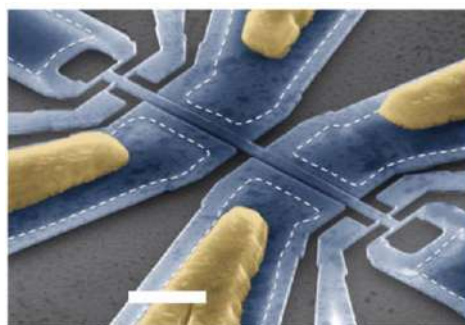


Рисунок 15. Цветное электронное изображение устройства на основе балки, зажатой с двух концов. Белая пунктирная линия показывает границы области,

которые закреплены на подложке. Желтые области обозначают Al/Si контакты затвора. Узкие участки, расположенные возле концов балки (изготовлены из пьезорезистивного материала). Масштабная метка — 2 мм [48].

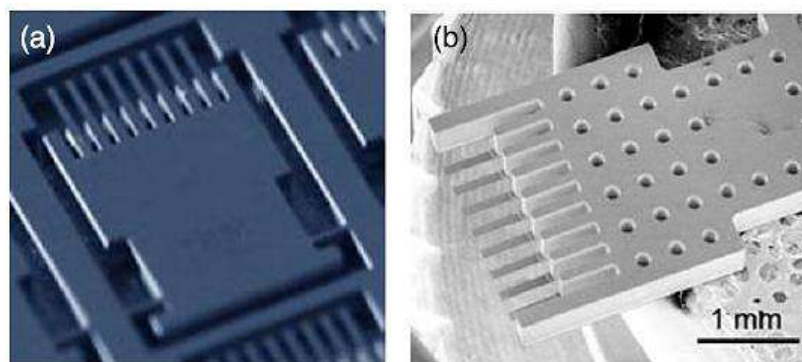


Рисунок 16. Электронные изображения двух чипов с восемью а) кремниевыми и (б) полимерными кантелеверами, с длиной 500 мкм, шириной 100 мкм и толщиной 3,5 мкм [49].

Кремний является основным материалом для изготовления консольных датчиков. Технология кремниевой микрообработки, разработанная в 1960-х годах для микроэлектронной промышленности, доказала свою надежность и эффективность. В производстве датчиков применяются кремний, оксид и нитрид кремния, стекло SU-8, топазы и полимеры, которые характеризуются высокой стабильностью со временем. Эти материалы позволяют консольным датчикам работать в широком диапазоне температур и в различных условиях окружающей среды. Типичные размеры микрокантилеверов составляют около 1 мкм по толщине и 450–950 мкм по длине. В продаже также доступны чувствительные кантилеверы с толщиной около 500 нм и длиной около 500 мкм [50,51], а также ультратонкие модели с толщиной менее 200 нм [52,53].

1.2.2. Детекторы массы на основе наномеханических осцилляторов

В качестве НМО часто используют кристаллические и аморфные нановискеры (НВ). Кристаллические НВ в основном изготавливаются с помощью химического синтеза и метода молекулярно-пучковой эпитаксии. При этом стоит отметить трудности, связанные с манипулированием одиночными НВ, изготовленными такими методами и их эксплуатацией, а также высокую стоимость производства.

С этой точки зрения, привлекательными выглядят аддитивные технологии создания НВ. Среди них можно выделить методы осаждения под фокусированным электронным пучком (ОФЭП) или электронно-лучевое химическое осаждение из паровой фазы (эХОПФ), получившим широкое распространение в связи с его относительной простотой [54-56]. Данный метод заключается в том, что в камере электронного микроскопа создается вакуум, вследствие чего из нее удаляются все летучие компоненты остаточной атмосферы. При этом на поверхностях всех элементов внутри камеры остается тонкая пленка, содержащая в себе углеводородные прекурсоры. Электронный пучок фокусируется на поверхности, покрытой исходной пленкой, в результате комплексной реакции на поверхности исходные молекулы абсорбируются в облучаемой области (Рис.17), диссоциируют на летучую компоненту, откачиваемую вакуумной системой, и нелетучую, которая и дает вклад в растущий НВ. Под действием фокусированных электронов, а именно при перемещении пятна пучка или при точечном облучении растет углеродный или металлоорганический НВ (при использовании металлоуглеводородных газов-прекурсоров, которые подаются непосредственно в вакуумную камеру и позволяют создавать разнообразные металлоуглеродные НВ).

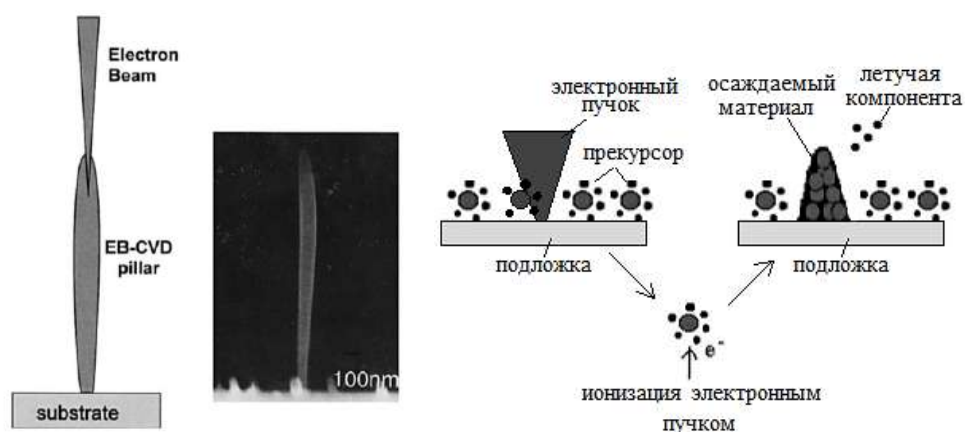


Рисунок 17. Схема вертикального формирования НВ под действием фокусированного электронного пучка [56].

Основной вклад в рост НВ дают вторичные электроны, обладающие энергией 1–50 эВ. Это связано с увеличением сечения взаимодействия низкоэнергетичных вторичных электронов и молекул материала роста. Вторичные электроны эмитируются с плоской поверхности, значительно превышающей размер исходного

электронного пучка, что и определяет латеральный размер зарождающегося НВ. По мере роста НВ в вертикальном направлении, первичные электроны пучка рассеиваются на вершине растущего НВ, рождают вторичные электроны, которые покидают НВ через его боковую поверхность. Эти вторичные электроны диссоциируют молекулы материала роста на боковой поверхности, что и определяет латеральный размер. Таким образом, латеральный размер НВ определяется диаметром выхода вторичных электронов из материала.

Другим методом выращивания НВ является конфигурация роста перпендикулярно падению электронного пучка (латеральный рост) (Рис.18) [54].

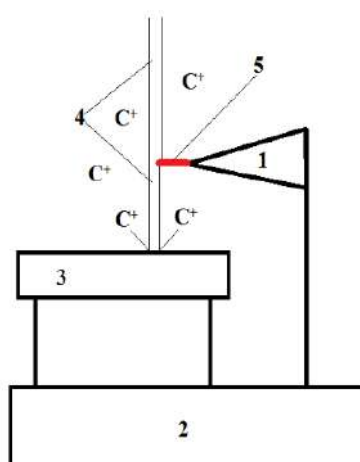


Рисунок 18. Схема роста УНВ на вершине ССМ-зонда в камере СЭМ перпендикулярно падению электронного пучка: 1 – ССМ-зонд (W игла), 2 – столик СЭМ, 3 – мишень с углеродным покрытием, 4 – пучок электронов, 5 – растущий НВ [54].

Формирование углеродной наноструктуры происходит следующим образом. В камере электронного микроскопа (6) под действием электронного пучка (4) с энергией более 10 кэВ с поверхности мишени выбиваются положительно заряженные ионы углерода (энергия электронов значительно превосходит энергию отрыва и ионизации атомов углерода). Таким образом, в пространстве около поверхности роста (1) (вершина W иглы) образуется «облако» из заряженных ионов углерода, удерживаемое полем пучка электронов. В месте экспозиции, под действием электронного пучка, формируется область отрицательного заряда, которая аккумулирует положительные ионы углерода, являясь, таким образом, центром зарождения наноструктуры. Дальнейший рост наноструктуры происходит, в первую очередь, в направлении смещения пучка. Достоинством данной методики

является возможность получения НВ с малой толщиной (до 50 нм), а также возможность осуществления контроля геометрических параметров НВ во время роста. Также известно, что при определенных условиях, может происходить рост не одномерной (в форме иглы), а двумерной (в форме пластинки) структуры. Структуры на основе двумерных НВ уже нашли применение на практике в качестве «наноскальпеля» [57]. В данной работе исследуются аморфные углеродные нановискеры (УНВ), локализованные на вершине ССМ-зонда в виде W иглы.

Существенная разница при ионно-лучевом химическом осаждении из паровой фазы (иХОПФ) заключается в том, что большая часть пучка первичных ионов задерживаются внутри НВ, увеличивая сечение рассеивания вторичных электронов, что дополнительно увеличивает размер НВ до 80 нм и образует внешнюю углеродную оболочку (Рис.19). При этом в случае эХОПФ пучок электронов проходит мимо НВ, благодаря этому с помощью эХОПФ возможно создать НВ с диаметром сечения ~ 5 нм (Рис.20).

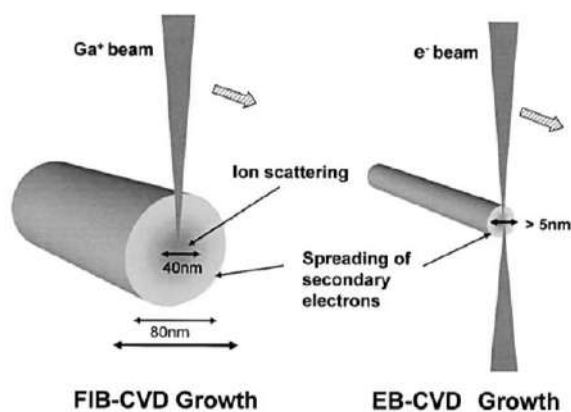


Рисунок 19. Схема, показывающая различия в боковом росте между иХОПФ и эХОПФ. Стрелки показывают направление перемещения пучка [56].

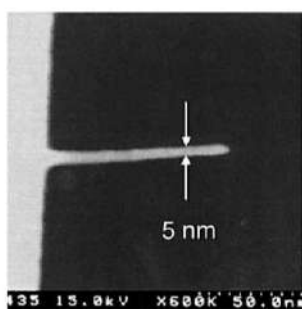


Рисунок 20. СЭМ-изображение самого маленького из изготовленных УНВ с помощью эХОПФ, используя режим латерального роста [56].

1.3. Методы измерения резонансных характеристик микро- и наномеханических осцилляторов.

1.3.1. Оптические методы.

Следует отметить, что если АЧХ кремниевого кантилевера, используемого в качестве микромеханического осциллятора легко измерить с помощью метода оптического рычага, описанного выше, то для соответствующих измерений наноразмерных осцилляторов требуются более прецизионные подходы. Так как в силу дифракционного предела сфокусировать лазерный луч на поверхность НМО с поперечными размерами ~ 100 нм и тем более точно измерить амплитуду колебаний является нетривиальной задачей.

Другой подход был предложен в работе [58], в которой описана платформа для измерения сигнала с помощью создания оптического резонатора, совмещенного с кантилевером (Рис.21), в которой приводится минимальное детектируемое отклонение в 0,35 нм.

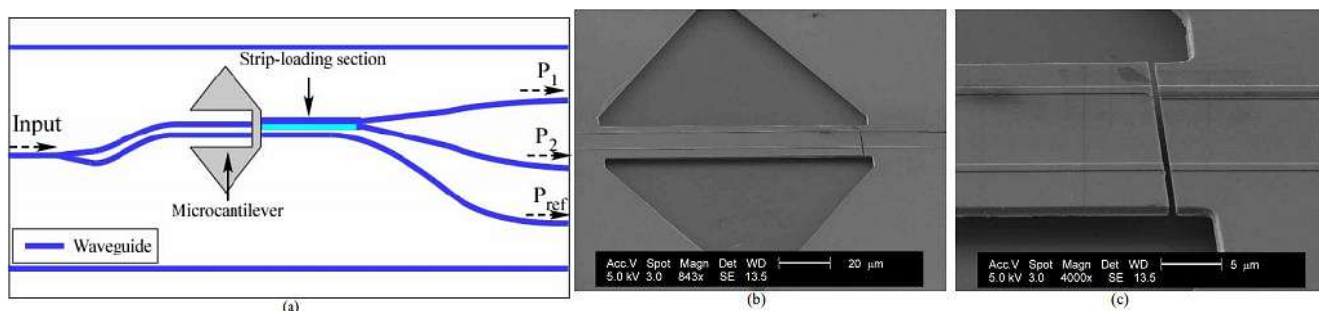


Рисунок 21. Микрокантилевер, совмещенный с оптическими волноводами. а) Схема устройства (белым показан материал кремний, серым показаны прорезы в подложке); б) электронное изображение волноводного микрокантилевера, в) приближенное изображение микрокантилевера с замкнутым мультимодовым волноводом, создающим в зазор 300 нм оптический резонатор [58].

В работе [25] для детектирования колебаний НМО в виде НВ использовался оптический резонатор в виде совмещенных концов оптоволокна (Рис.22). С помощью блока позиционирования XYZ НВ размещается в зазоре полости, в

которой с помощью лазерного пучка создаётся эванесцентная (стоячая) волна, которая в свою очередь чувствительна к колебаниям НМО.

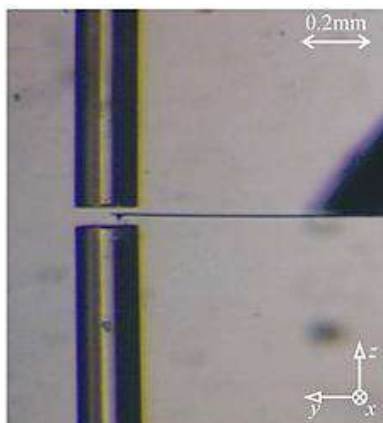


Рисунок 22. АСМ-кантилевер с НМО на кончике помещен в зазор между торцами одномодового оптоволокна [25].

1.3.2. Емкостной метод.

Система из двух электродов, разделенных диэлектриком или вакуумом, имеет электрическую емкость, которая зависит от расстояния между электродами. Если осциллятор находится рядом с параллельным ей электродом, то отклонение кантилевера вызовет изменение емкости. Такое считывание было первым введено для кантилеверов в [59] (Рис.23), который был реализован в одном слое кремния вместе с электродом, используя стандартную методику изготовления комплементарных структур типа металл-оксид-полупроводник (КМОП). В этой схеме колебания НМО возбуждаются в латеральной плоскости приложением кратковременного постоянного или переменного напряжения между драйвер-электродом и кантилевером. Тем самым показана возможность совмещения интегральной схемы для обработки сигнала и механического резонатора.

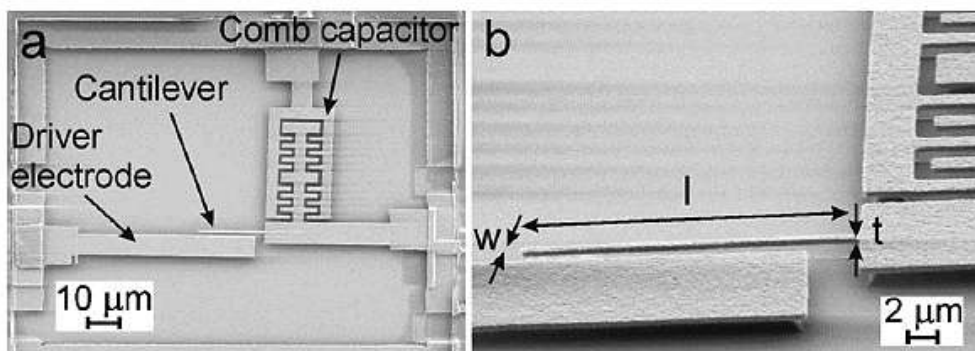


Рисунок 23. Электронные изображения поликремниевого кантелевера на КМОП-чипе. а) Вид сверху на структуру кантелевера, б) наклонный вид кантелевера с размерами 20 мкм длина, 425 нм ширина и 600 нм толщина.

Такие консольные устройства имеют резонансные частоты ~ 1 МГц и чувствительности к массе ~ 1 аг/Гц (1 аг= 1 аттограмму= 10^{-18}). Кроме того, емкостное считывание требует высокой степени управления процессом изготовления, поскольку качество поверхности кантилевера и противоэлектрода становится чрезвычайно важным, так как изменения емкости настолько малы, что они легко «тонут» в паразитных емкостях в измерительной системе.

1.3.3. Методы, основанные на использовании электрического и туннельного контактов.

Одним из важнейших параметров измерительной системы является отношение сигнал-шум. Один из способов получить большое отношение сигнал-шум заключается в использовании системы с сильным нелинейным откликом. В работе [60] было выполнено измерение резонансных частот наноразмерных кантилеверов с помощью применения эффекта туннелирования электронов, а в [61] с помощью жесткого электрического контакта (по типу электрического ключа). В туннельном эксперименте балка помещается в тесной близости к противоэлектроду и затем измеряется туннельный ток между электродом и кантилевером. Организация измерения такого высокочувствительного сигнала сопряжена со сложностями в реализации зазоров $\sim(1-50)$ Å, а также измерении туннельного тока в диапазоне (нА-рА), что требует качественного усиления сигнала.

Пример устройства с жестким контактом показано на (Рис.24). В этом примере кантилевер колеблется между двух острых электродов, в резонансе амплитуда балки увеличивается, и она касается электродов. При этом между кантилевером и электродами течёт переменный ток ~ 10 нА. Большой ток в резонансе делает измерение почти цифровым, поэтому в таком случае качество усиления сигнала не так важно. Недостаток данного метода - деградация контактов из-за загрязнения.

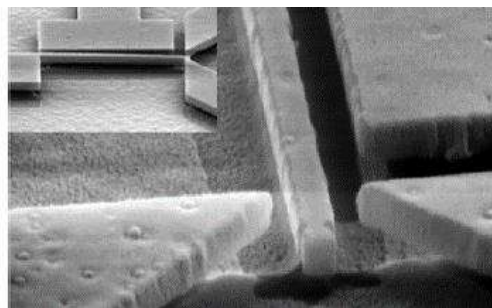


Рисунок 24. Электронное изображение нанокантелевера, спроектированного для схемы измерения вибраций с помощью метода жесткого контакта [61].

1.4. Сравнение возможностей ССМ-, СОМБП- и СКМ-зондов при визуализации нативных биологических объектов в физиологических растворах, комбинированная СКМ/ СОМБП методика

Нанодиагностика нативных биологических объектов, таких как клетки и биомолекулы в их естественной среде является важной задачей современной биологии. Такие методы СЗМ как сканирующий силовой микроскоп (ССМ, также известный как AFM), сканирующий оптический микроскоп ближнего поля (СОМБП, также известный как SNOM, SBOM или NSOM) и сканирующий капиллярный микроскоп (СКМ, также известный как СМПП или SICM) методы позволяют визуализировать рельеф, морфологию, электрические и механические свойства нативных биологических объектов в жидкой среде с разрешением $\sim(10-200)$ нм. Известен также современный метод флуоресцентной наноскопии (STED), позволяющий получить изображение живых клеток с разрешением ~ 10 нм. Ключевым недостатком данного метода по сравнению с СЗМ методами является требование к нанесению специальных красителей на поверхность клеток.

Выше было дано описание методов ССМ и СКМ с акцентом на их преимущества и ограничения при работе в физиологических растворах. На (Рис.25) приведено сравнение, демонстрирующее лучшее латеральное разрешение СКМ перед ССМ. На ССМ-изображениях наблюдаются искусственные структуры (артефакты), ССМ-изображения кажутся шире, чем СКМ-изображения (Рис.25), а также не визуализируются некоторые участки.

Кроме того, в отличие от СКМ, при работе в ССМ используется в основном полуконтактный режим сканирования, при котором существует риск срыва клеток с мест их закрепления, например при использовании мембранных подложек [62]. При измерениях в контактном режиме в ССМ или с применением shear-force методики имеется риск изменения или повреждения мягкой структуры клеток. В связи с этим измерения в ССМ и СОМБП проводятся преимущественно на фиксированных клетках.

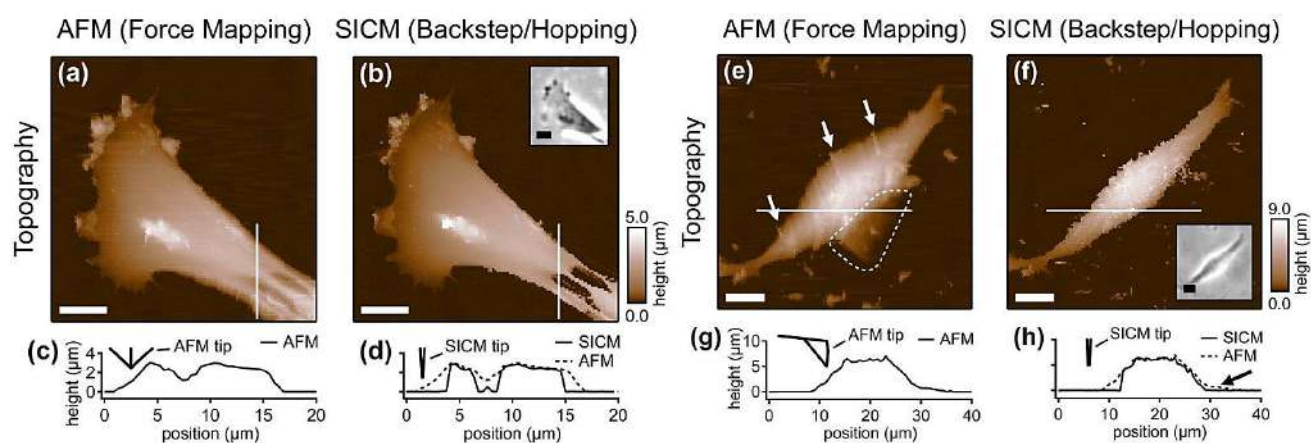


Рисунок 25. Сравнение СКМ (b,f) и ССМ (a,e). Профили вдоль линий на соответствующих сканах показаны на (d,h) и (c,g), соответственно [63].

При сканировании апертурными СОМБП-зондами кроме топографии возможно получить также информацию о поглощающих и отражающих свойствах клеток. Это преимущество позволяет получить изображение химического контраста и визуализировать особенности внутри клеток (Рис.26).

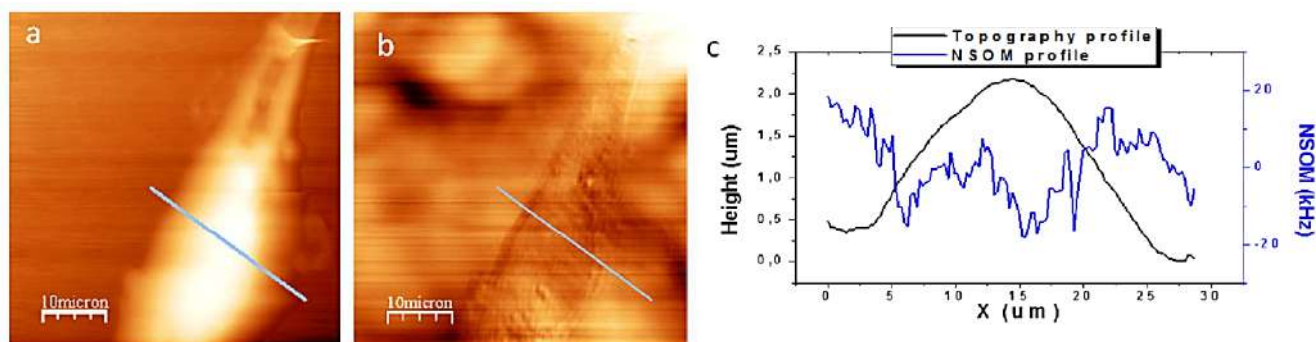


Рисунок 26. СОМБП-изображения фиксированных клеток HCV29 в жидкости. а) топография; б) оптическое изображение (режим отражения); с) профиль вдоль выбранной линии.

Перспективным выглядит вариант объединения СКМ и СОМБП, с помощью такой гибридной методики можно реализовать бесконтактную методику

сканирования, позволяющую кроме изображения рельефа клеток получить также оптические изображения с разрешением $\sim(50-100)$ нм (Рис.27). В этой методике используются гибридные СКМ-зонды, в которые заводится лазерное излучение с помощью оптоволокна, при этом внешняя поверхность СКМ-зонда покрывается алюминием (для усиления электрического поля и локализации света) [64].

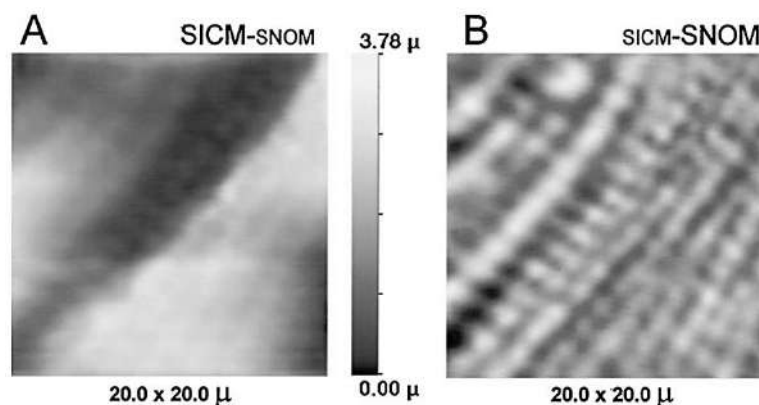


Рисунок 27. Изображения кардиомиоцита кролика, полученные с использованием гибридного микроскопа СКМ-СОМБП. а) СКМ-изображение; б) оптическое СОМБП-изображение (отражение).

В такой гибридной методике возникают трудности при выборе рабочих зазоров. Рабочее расстояние между зондом и образцом в СКМ обычно $d \sim r_a$, где в данном случае r_a – радиус апертуры НП. В СОМБП рабочее расстояние $d < r_a$. При использовании СКМ канала для контроля за расстоянием между зондом и образцом существует ограничение, связанное с шумами ионного тока, возникающими на расстояниях $\sim d < 0.4r_a$ [29]. Однако, учитывая, что СКМ канал используется только для контроля зазора, то потеря разрешающей способности в СКМ канале компенсируется визуализацией образца через СОМБП канал.

1.4. Выводы и постановка задачи исследования

1. Основным параметром, отвечающим за качество измерений с помощью СЗМ является пространственное разрешение, которое, в первом приближении, определяется формой и радиусом скругления или размером апертуры зонда. Также считается, что основными факторами, ухудшающими разрешение являются внешние механические вибрации, акустические шумы и тепловые дрейфы. Однако,

непосредственно в процессе работы СЗМ, например, в момент резких остановок при захвате взаимодействия зонда с образцом могут возбуждаться «паразитные» колебания зондов, которые могут размывать пятно контакта в латеральной плоскости, ухудшая пространственное разрешение. Кроме того, такие колебания зонда увеличивают время захвата стабильного взаимодействия зонд-образец, что в результате увеличивает общее время получения изображения. При использовании кантилеверных зондовых датчиков собственные колебания пирамидки на вершине зонда ничтожно малы. Поэтому, в большей степени, проблема возбуждения собственных вибраций относится к зондам с высоким аспектным отношением: металлическим иглам и стеклянным нанокапиллярам, которые используются при работе СТМ, ССМ, СКМ и безапертурных методах СОМБП. Задачи второй главы данной работы направлены на то, чтобы исследовать «пятно контакта» пьезорезонансного селф-сенсинг СЗМ датчика с W зондом и СКМ-зонда в виде стеклянной НП.

2. Проведенный выше литературный обзор о взвешивании микро- и нанообъектов разной природы с использованием наномеханических осцилляторов (Таблица 1) выявил, что диапазон масс (10^{-15} - 10^{-18}) г является недостаточно освоенным. В этом диапазоне масс находятся такие объекты как вирусы, белки и макромолекулы, рибосомы, фрагменты ДНК и РНК и др. Для достижения требуемой чувствительности необходимо использовать НМО с эффективной массой большей, чем у углеродных нанотрубок, но меньшей, чем у микро- и нанокантилеверов. Таким требованиям отвечают, например, нановискеры (НВ). Кроме того, при взвешивании образцов не совместимых с вакуумными условиями, например, содержащих влагу биообъектов, необходимо обеспечить достаточно высокую добротность НМО при атмосферном давлении. Известно, что добротность механического осциллятора падает на (1-2) порядка при перемещении в более вязкую среду, например, из вакуума в воздушную среду при атмосферном давлении. Однако, если размеры механического осциллятора будут соизмеримы с длиной свободного пробега λ_{air} молекул газа при атмосферном давлении $\sim(50-70)$ нм, то можно ожидать уменьшения влияния вязкости среды на добротность осциллятора. Поэтому широко используемые микро- и нанокантилеверы не

подходят для этой задачи, так как размеры их поперечного сечения превышают λ_{air} . Для повышения точности измерений также важно обеспечить условия для удобного и надежного закрепления измеряемых масс на поверхности НМО, а также определенную область закрепления. Третья глава посвящена созданию и исследованию НМО в виде углеродного нановискера (УНВ), локализованного на вершине W зонда, а также разработке РДМ на его основе.

3. Среди СЗМ методов, применяемых для исследования нативных биологических клеток можно выделить метод СКМ, так как он обеспечивает бесконтактные и неинвазивные измерения с разрешением $\sim(10-50)$ нм. Кроме того, изготовление качественных СКМ-зондов наиболее доступно по цене и трудозатратам, по сравнению с ССМ- и СОМБП-зондами, применяемыми для аналогичных задач. Однако, как было сказано выше, при сравнении результатов моделирования ионных токов в СКМ-зондах с диаметром апертуры (70-90) нм вдали от образца наблюдается большое расхождение $\sim 50\%$, а при сравнении зависимости тока от расстояния до образца $I(z)$ в случаях возникновения пика на кривой подвода наблюдается количественное и качественное рассогласование модельных и экспериментальных результатов. Четвёртая глава посвящена разработке адекватной модели для точного расчёта тока насыщения, и описания эффекта появления пика на зависимости $I(z)$, а также поиску способа косвенного определения диаметра апертуры СКМ-зонда в виде стеклянной НП.

Глава 2 Исследование влияния собственных колебаний СЗМ-зонда на пространственное разрешение

В настоящее время для детального понимания поведения электромеханических систем, в том числе таких как зондовые датчики и пьезосканеры или пьезодвижители СЗМ, широко применяется математическое моделирование с использованием метода конечных элементов. Например, в [65-67] методом конечных элементов исследовался классический кремниевый кантилевер с оптической схемой регистрации его изгиба, а в [68] оптимизировалась конструкция линейного пьезоэлектрического мотора СЗМ. В данной главе представлено исследование резонансных свойств пьезорезонансного «self-sensing» зондового датчика, предложенного в [14]. В реальных конструкциях данного типа датчиков, работающих в полуконтактном режиме, в случае применения металлических игл с высоким аспектным отношением (~ 70) в качестве зондов, вершина иглы может колебаться как перпендикулярно, так и вдоль поверхности образца, результатом чего является размывание «пятна» контакта зонда с образцом. Следует отметить, что подобное размытие является следствием конструктивных особенностей рассматриваемого датчика и не возникает при использовании стандартных Si кантилеверов, обладающими низким аспектным отношением (~ 7). В этой главе описана адекватная модель реального «self-sensing» пьезорезонансного датчика с W-иглой и исследовано влияние геометрических параметров W-иглы на резонансные характеристики и пространственное разрешение датчика.

Отдельно представлено моделирование и оценка «пятна контакта» СКМ-зонда, а также проведена оценка времени стабилизации контакта при захвате взаимодействия в режиме «хоппинг».

2.1. Методика работы, параметры конструкции и измерение резонансных характеристик ПРЗД с W зондом

Датчик представляет собой пьезокерамическую трубку длиной $l = 5\text{--}10$ мм, диаметром $d = 1.0\text{--}1.5$ мм и с толщиной стенки $h = 0.20\text{--}0.30$ мм, жестко закрепленную с одного конца (Рис.28). На внутреннюю поверхность трубки нанесен проводящий электрод. На внешнюю поверхность трубки нанесены два электрически изолированных полуцилиндрических электрода. К свободному концу трубки прикреплена вольфрамовая проволока диаметром 100 мкм (Рис.28). Свободный конец проволоки, использующийся в качестве нанозонда, заточен электрохимически, радиус закругления имеет величину $r_0 = 0.2\text{--}0.05$ мкм. В силу конструктивных особенностей вольфрамовая проволока имеет электрический контакт с внутренним электродом трубки, соединенным с заземленным корпусом прибора. Силовые измерения проводятся в полуконтактном режиме, когда зонд постукивает по поверхности, находясь как в области притяжения, так и в области отталкивания согласно схеме (Рис.3).

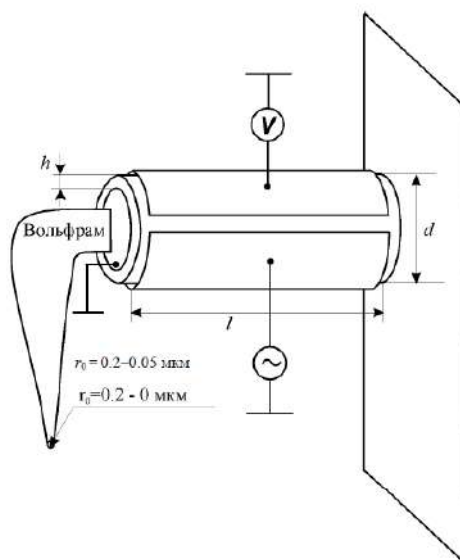


Рисунок 28. Схема ПРЗД с W зондом.

При измерении силового взаимодействия в полуконтактной моде одна половина пьезотрубки используется как пьезовибратор. Для этого к одному из внешних электродов прикладывается напряжение от генератора напряжения, приводящее к изгибу трубочки и, следовательно, к периодическим изменениям зазора между зондом и образцом. При больших зазорах между зондом и образцом, зонд осциллирует с амплитудой A (Рис.29а), имеющей максимальную величину на резонансной частоте. Амплитуда колебаний определяется величиной

раскачивающего напряжения генератора и добротностью колебательной системы. Изменения амплитуды колебаний детектируются путем измерения напряжения, возникающего вследствие изгиба пьезотрубки (прямой пьезоэффект) между вторым внешним электродом и заземленным внутренним электродом.

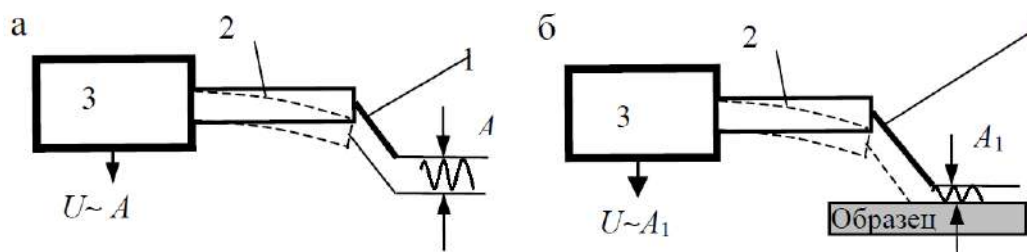


Рисунок 29. Принцип регистрации силового взаимодействия: а — вдали от поверхности амплитуда A колебаний зонда имеет максимальную величину, что приводит к максимальному напряжению U на датчике; б — при постукивании зонда по поверхности образца амплитуда колебаний уменьшается (A_1), что приводит к уменьшению напряжения U на датчике

Оценить величину резонансной частоты колебаний пьезотрубки можно на основе выражения для частоты основной гармоники поперечных колебаний трубчатой балки в горизонтальной плоскости, жестко закрепленной относительно поперечных и угловых колебаний с одного конца и другим свободным концом [67]:

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \frac{(1.875)^2}{l^2} \sqrt{\frac{EI^2}{m}}, \quad (4),$$

где $I(R)$ — погонный момент инерции балки относительно поперечной оси (R — радиус трубочки), l — ее длина, m — эффективная масса, E — модуль Юнга. При $l \gg h$ момент инерции $I^2 \approx 2R^2(2R - h)^2$ (h — толщина стенки) [69]. Подставляя $E = c^2\rho$, где c — скорость звука в пьезокерамическом материале балки, ρ — плотность, $m = \pi\rho(2R - h)h$, получим:

$$\omega \approx 0.045 \frac{cd}{l^2} \sqrt{\frac{d-h}{h}}, \quad (5),$$

где d — диаметр трубочки. При $c = 3.3 \cdot 10^3$ м/с, $d = 1.2$ мм и $h = 0.25$ мм получим из формулы (5) зависимость $\omega(l)$. На (Рис.30а) представлены теоретическая и экспериментальная зависимости резонансной частоты датчика от длины пьезотрубки. На (Рис.30б) — типичная экспериментальная резонансная кривая

датчика с пьезотрубкой длиной 6.5 мм. Добротность, измеренная для 20 датчиков, лежала в диапазоне 15–20, а резонансная частота — в диапазоне (8–10) кГц, что согласуется с расчетными данными.

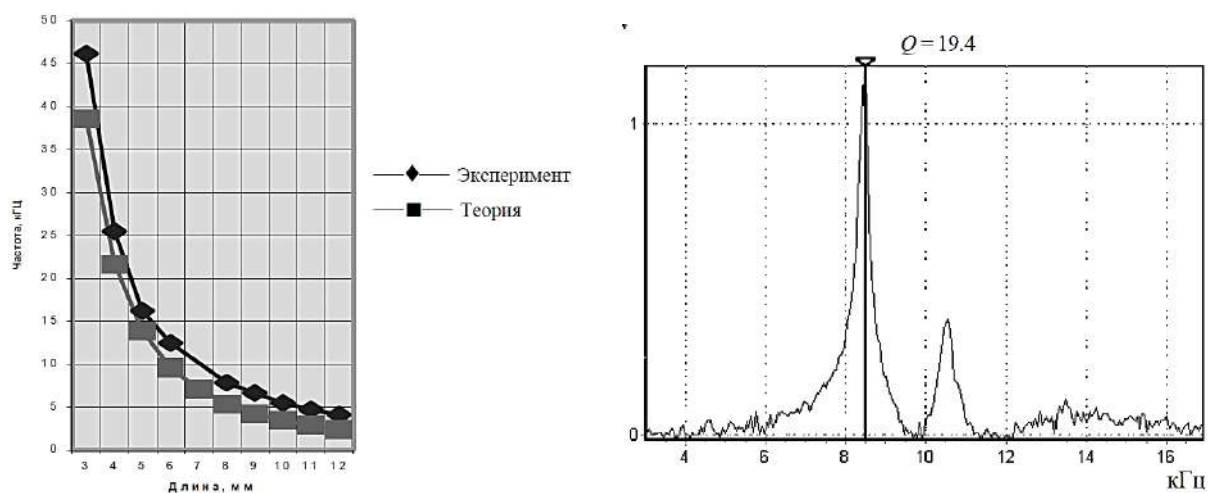


Рисунок 30. Зависимость механической резонансной частоты датчика от длины пьезотрубки и АЧХ датчика.

При приближении к поверхности образца зонд начинает взаимодействовать с образцом в процессе колебаний (Рис.29б), что приводит к изменению резонансной частоты и фазовому сдвигу в колебательной системе. Поскольку частота напряжения, подаваемого на вибратор, остается прежней, это приводит к уменьшению амплитуды колебаний и, следовательно, к уменьшению сигнала, снимаемого с датчика. Таким образом, амплитуда, частота и фаза колебаний зонда в полуконтактной моде несут информацию о взаимодействии с поверхностью.

2.2. Определение «пятна контакта» ПРЗД с W зондом методом моделирования.

Было проведено моделирование датчика с реальными размерами и материалами. Напомним, что пьезоэлемент датчика представляет собой трубку из пьезокерамического материала ЦТС 19, длиной 8 мм с внешним диаметром 1,2 мм и толщиной стенки 0,25 мм, в которой закреплен зонд из согнутой под углом 90° вольфрамовой проволоки с диаметром $D=0,15$ мм и 0,3 мм.

Данные параметры были заложены в расчетную модель, при этом считалось, что трубка жестко закреплена у заднего торца, а W зонд жестко закреплён на

внутренней поверхности у переднего торца трубки (Рис.31). В качестве параметров для керамики ЦТС-19 были взяты имеющиеся в библиотеке COMSOL параметры керамики PZT-5, как наиболее близкой по свойствам [69]. Датчик имеет два электрода, расположенные на внешней поверхности трубки и подсоединенные к электрической цепи. Внутренняя поверхность трубки заземлена. К верхнему электроду (А на Рис.31) подключен генератор синусоидального напряжения в диапазоне частот (5-15) кГц. Амплитуда напряжения генератора соответствует реальному эксперименту и составляет 20 мВ. Напряжение, возникающее вследствие прямого пьезоэффекта в процессе колебаний трубки с зондом, измеряется на нижнем электроде (В на Рис.31).

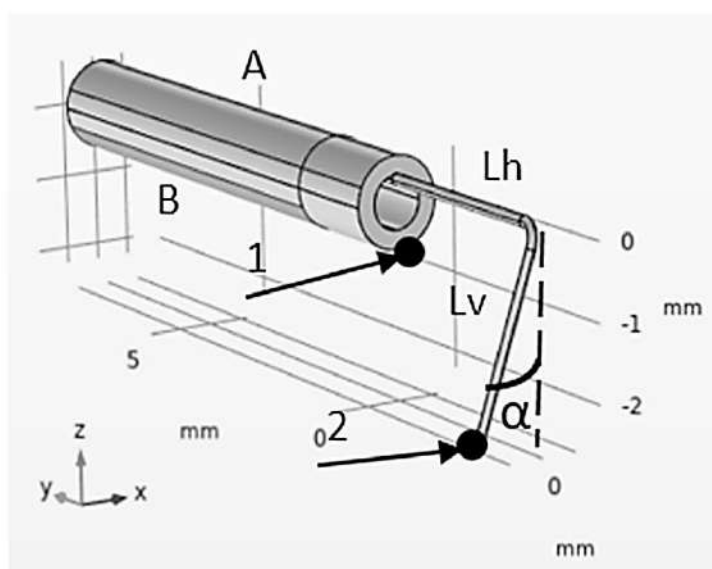


Рисунок 31. Модель пьезорезонансного зондового датчика.

Решалась мультифизическая задача с использованием следующих модулей COMSOL: Механика твердого тела (Solid Mechanics), Электростатика (Electrostatics), Электрическая цепь (Electrical Circuit), объединенных при помощи связки Пьезоэффект (Piezoelectric Effect) [70].

Варьировались следующие параметры модели:

1. расстояние Lh , на которое зонд выдвинут из трубки (Рис. 1),
2. длина зонда по вертикали Lv (Рис. 1),
3. угол поворота зонда α (Рис. 1),
4. диаметр проволоки D

В модели рассматриваются вынужденные колебания, взаимодействие с поверхностью и форма вершины иглы не учитываются. Механические потери в модели заданы в форме Рэлеевского демпфирования [71] с коэффициентами, определенными на основании экспериментальных данных (добротность резонансного пика (Q -фактор) на частоте $f_0=9000$ Гц равна 50). Сравнение расчетных амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) с экспериментальной резонансной кривой (Рис.32а) показало, что потери в модели заданы адекватно экспериментальным данным, так как расчетная резонансная частота близка к измеренной экспериментально.

Кроме того, адекватность построенной модели подтверждается характером экспериментальной кривой подвода (Рис.32б). Из графика зависимости амплитуды колебаний датчика от расстояния до поверхности образца, измеренной в процессе проведения эксперимента с реальным датчиком видно, что падение величины амплитуды от максимального значения при вынужденных колебаниях (принятого за единицу) до минимального значения происходит на расстоянии приблизительно 15 нм. Эта величина находится в пределах диапазона рассчитанных амплитуд колебаний датчика.

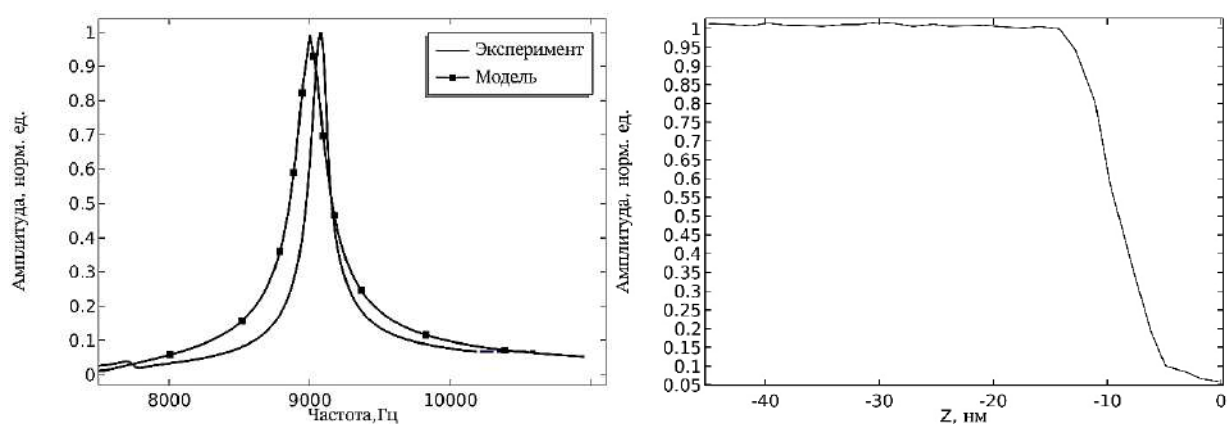


Рисунок 32. Сравнение экспериментальной и расчетной резонансных кривых пьезодатчика(а) и экспериментальная кривая подвода (б).

Решение мультифизической задачи при помощи пакета COMSOL позволяет построить АЧХ датчика для различных точек модели. Для расчета резонансных характеристик и анализа пространственного разрешения датчика проведены вычисления в точках 1 и 2 (Рис. 31), соответственно.

Были рассчитаны АЧХ датчиков в точке 1 (Рис.33а) с различными длинами горизонтального (Lh) (Рис.33) и вертикального (Lv) (Рис.33б) плеч зонда. Для сравнения рассчитаны и приведены графики АЧХ трубки датчика без зонда (пунктирная линия). Сравнивая полученные кривые, можно заключить, что зонд влияет как на форму АЧХ датчика, так и на амплитуду его колебаний. При некоторых размерах зонда на АЧХ в заданном диапазоне частот появляются дополнительные резонансные пики.

Для того, чтобы оценить влияние параметров зонда на размер пятна контакта с образцом, были рассчитаны АЧХ в точке 2 (вершина зонда). В качестве меры оценки влияния колебаний на пространственное разрешение зонда принята величина радиуса сферы закругления зонда, $R_{Tip} \sim 50$ нм. Модельные расчеты показали, что в рабочем режиме (на резонансной частоте всей конструкции) вершины зондов (точка 2 на Рис.31) с любыми параметрами имеют наибольшую амплитуду колебаний, направленных вдоль оси трубки датчика (ось Y). Это продемонстрировано на (Рис.33в) на примере семейства модельных зондов с различным размером горизонтальной части $Lh = \{0.5, 1, 2, 3, 4, 5\}$ мм, при $Lv = 3$ мм, $\alpha = 0^\circ$. При отсутствии поворота зонда колебаний в направлении оси X нет, однако амплитуда колебаний вершины зонда вдоль оси трубки датчика (ось Y) на основной резонансной частоте датчика меняется в пределах (90-128) нм, что существенно превышает величину $R_{Tip} \sim 50$ нм.

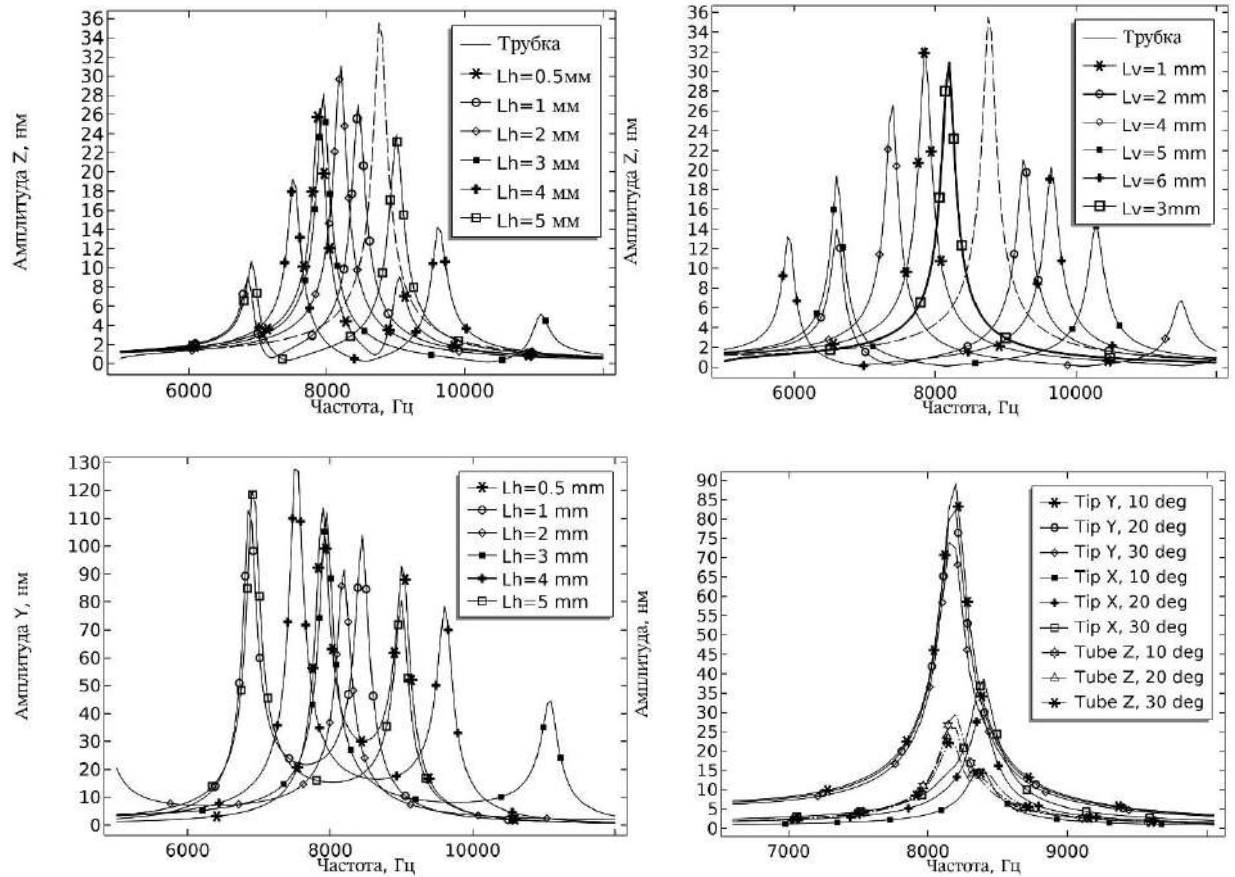


Рисунок 33. Зависимость АЧХ датчика от его геометрических параметров. а) АЧХ датчика в точке 1, ось Z , при различных Lh ($Lv=3\text{ мм}$, $\alpha=0^\circ$); б) АЧХ датчика в точке 1, ось Z , при различных Lv ($Lh=2\text{ мм}$, $\alpha=0^\circ$); в) АЧХ датчика в точке 2, ось Y , при различных Lh ($Lv=3\text{ мм}$, $\alpha=0^\circ$); г) АЧХ датчика в точке 1, ось Z (в легенде Tube Z) и АЧХ датчика в точке 2, оси X , Y (в легенде Tip X, Tip Y) при различных углах наклона зонда α ($Lh=2\text{ мм}$, $Lv=3\text{ мм}$).

Колебания в горизонтальной плоскости влияют на пространственное разрешение изображений, получаемых при сканировании в прерывистом (полуконтактном) режиме, и приводят к уменьшению точности измерений по координате Z (высоты рельефа), причем пространственное разрешение будет ухудшаться с увеличением шероховатости поверхности образца, если характерный период шероховатости будет меньше размаха «вредных» колебаний зонда вдоль направления X или Y . Действительно, в случае гладкой поверхности «вредные» колебания вдоль направлений X или Y приведут лишь к сдвигу точки столкновения зонда с поверхностью образца относительно точки, соответствующей отсутствию таких колебаний. Однако, если на исследуемой поверхности имеется рельеф с характерным пространственным периодом, меньшим, чем амплитуда «вредных»

колебаний, то при сканировании поверхности точка столкновения зонда с поверхностью может сместиться в плоскости образца на величину, превышающую шаг сканирования. В результате возникает как бы размывание точки контакта зонда с поверхностью образца, что приводит к искажению реального рельефа на СЗМ изображении. Данное утверждение проиллюстрировано на (Рис.34).

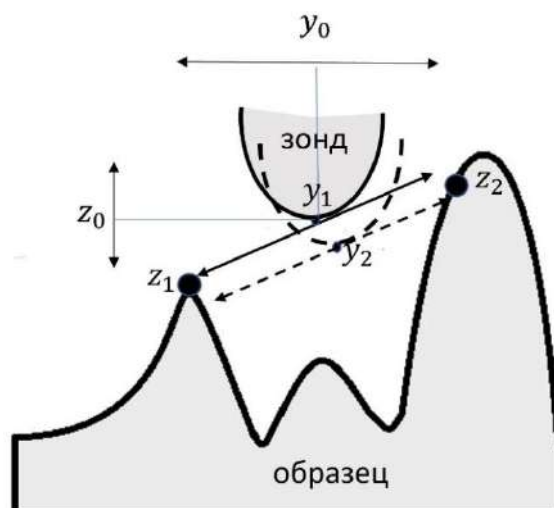


Рисунок 34. Иллюстрация ухудшения пространственного разрешения “self-sensing” пьезорезонансного зондового датчика вследствие «паразитных» колебаний вершины зонда вдоль оси Y . Здесь y_1, y_2 – равновесные положения вершины зонда в разных точках поверхности в процессе сканирования вдоль оси Y , y_0 – амплитуда «паразитных» колебаний зонда, z_0 – амплитуда колебаний зонда вдоль координаты Z в полуконтактном режиме, z_1 – точка столкновения зонда, колеблющегося около равновесного положения y_1 , с поверхностью образца, z_2 – точка столкновения зонда, колеблющегося около равновесного положения y_2 , с поверхностью образца. Наклонными стрелками показана траектория перемещения зонда в полуконтактном режиме в присутствии «паразитных» колебаний.

Исследование зависимости АЧХ датчика от угла поворота зонда α показало, что при наличии поворота зонда амплитуда его колебаний вдоль оси Y уменьшается, но появляются колебания вдоль направления X , перпендикулярного оси трубки (Рис.33г). Для того, чтобы определить положение резонансных пиков, на этом же рисунке приведены АЧХ датчиков в точке 1 (на конце пьезокерамической трубки). Видно, что резонансные частоты всего датчика и колебаний вершины зонда в точке 2 в направлении Y совпадают, а резонансные частоты колебаний в точке 2 в направлении оси X смещены. Это означает, что

колебания вершины зонда на резонансной частоте датчика в направлении Y имеют максимальную амплитуду, а вдоль оси X – уменьшенную. Для датчика с размерами плеч $Lh=2\text{мм}$, $Lv=3\text{мм}$ при повороте на 30° амплитуда колебаний вдоль оси Y уменьшилась с 92 нм до 74 нм , однако и эта величина превышает $R_{Tip}\sim 50\text{ нм}$.

Для того, чтобы проиллюстрировать пространственное разрешение датчика, выполнено исследование колебаний вершины зонда во временной области. На (Рис.35а) приведена временная диаграмма колебаний вершины зонда датчика на резонансной частоте $f_0=8200\text{ Гц}$ ($Lh=2\text{мм}$, $Lv=3\text{мм}$, $\alpha=20^\circ$). Зонд с такими характеристиками колеблется вдоль осей Y и X . Примеры изображений траекторий движения вершины зонда (точка 2) во времени в плоскости XU приведены на (Рис.35б). Слева показана траектория для зонда с величиной горизонтального плеча $Lh=4\text{мм}$, имеющего, как показано на (Рис.33в), наибольшую амплитуду колебаний вдоль оси Y , равную 128 нм . Справа – траектория для зонда с параметрами $Lh=2\text{мм}$, $Lv=3\text{мм}$, $\alpha=20^\circ$. Амплитуда колебаний последнего вдоль оси Y составляет 84 нм , а вдоль оси X ее величина 22 нм . Для оценки влияния колебаний вершины зонда на пространственное разрешение датчика, светло-серым цветом показано круглое пятно с радиусом $R_{Tip}\sim 50\text{ нм}$, равным характерному значению радиуса сферы при вершине наноиглы. Сравнивая амплитуды колебаний в точке 2 этих датчиков с величиной R_{Tip} , можно сделать вывод о том, что колебания вершины зонда вносят существенный вклад в размер пятна контакта, особенно в направлении, совпадающем с осью трубки датчика (ось Y).

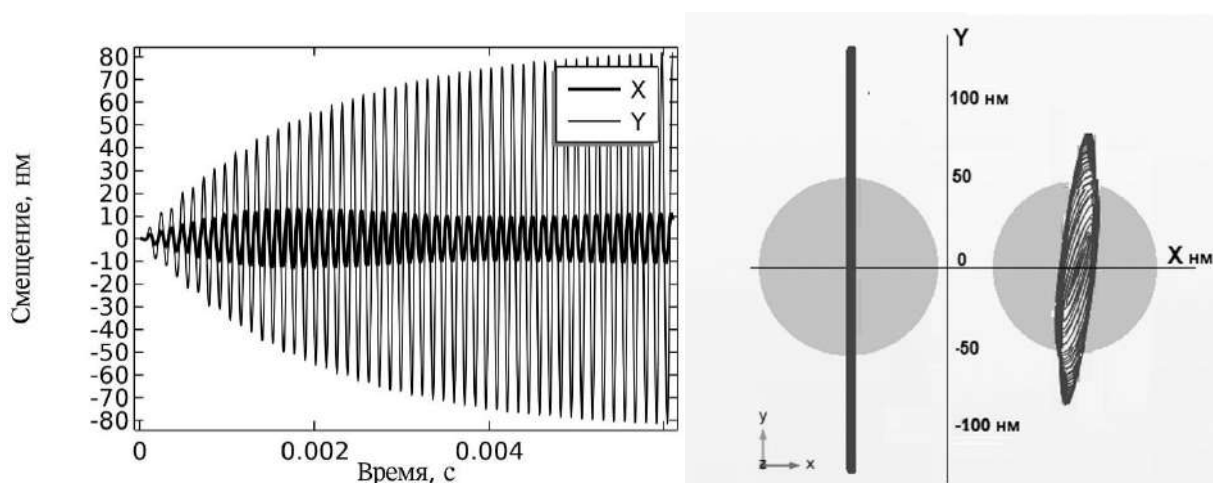


Рисунок 35. Временная диаграмма колебаний датчика в точке 2 вдоль осей X и Y (а) и отображения траекторий движения вершины зонда во времени в плоскости XU (б). а) геометрические параметры: $Lh=2\text{мм}$, $Lv=3\text{мм}$, $\alpha=20^\circ$; б) геометрические

параметры: $Lh=4\text{мм}$, $Lv=3\text{мм}$, $\alpha=0^\circ$ (слева); $Lh=2\text{мм}$, $Lv=3\text{мм}$, $\alpha=20^\circ$ (справа); светло-серым цветом показана проекция сферы закругления острия зонда на плоскость XU .

Одним из возможных способов уменьшить размер пятна контакта является использование зонда из более толстой проволоки. Для того, чтобы оценить эффект, который может дать использование зонда из более толстой проволоки, был проведен модельный эксперимент для проволоки толщиной 0.3 мм. В результате вычислений получено, что размах траектории движения вершины зонда из проволоки толщиной $D=0.3$ мм сократился приблизительно в 4 раза по сравнению с зондом из проволоки толщиной $D=0.15$ мм. На (Рис.36а) показаны АЧХ вершины зонда в направлении оси Y для зондов, изготовленных из проволоки различной толщины. Для зондов из каждого типа проволоки проведен расчет на одинаковом наборе величин $Lh = \{0.5, 1, 2, 3, 4, 5\}$ мм. Видно, что зонды из более толстой проволоки, независимо от длины горизонтального плеча (Lh), совершают колебания меньшей амплитуды, чем зонды из тонкой проволоки. На (Рис.36б) приведено изображение траектории движения вершины зонда во времени в горизонтальной плоскости (темный цвет) для зонда с параметрами $Lh=2\text{мм}$, $Lv=3\text{мм}$, $\alpha=20^\circ$. Светлым цветом показано пятно радиусом $R_{Tip} \sim 50$ нм. Размах колебаний вершины зонда в этом случае меньше, чем диаметр закругления зонда, что позволяет утверждать, что при использовании более толстой проволоки эффективный размер пятна контакта обусловлен, в основном, радиусом закругления наноиголки.

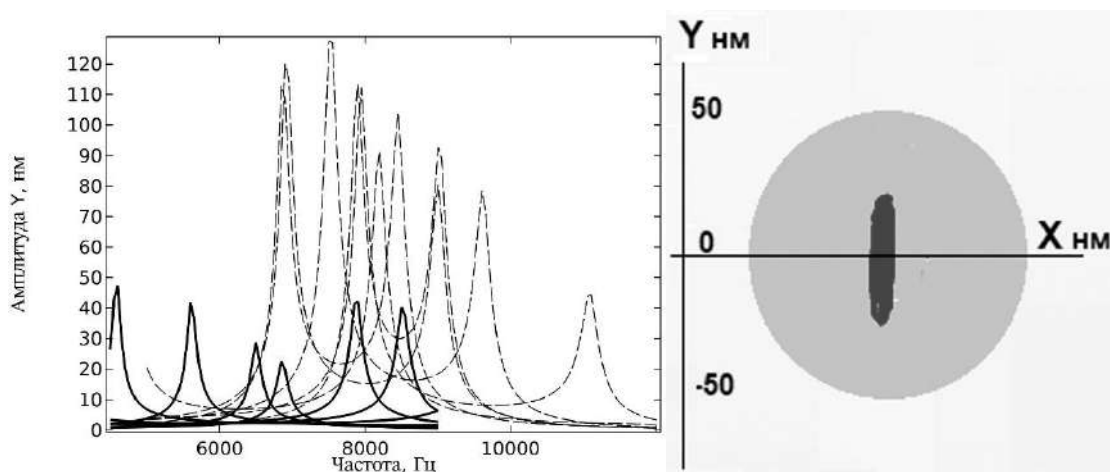


Рисунок 36. АЧХ колебаний вершины зондов (в точке 2) с различной величиной горизонтального плеча Lh (а) и изображения траекторий движения вершины зонда во времени в плоскости XY (б). а) диаметр проволоки зонда $D=0.15$ мм (пунктирная линия), $D=0.30$ мм (сплошная линия); б) диаметр проволоки зонда $D=0.3$ мм, геометрические параметры зонда: $Lh=2$ мм, $Lv=3$ мм, $\alpha=20^\circ$.

2.3. Определение «пятна контакта» СКМ-зонда в режиме хоппинг: эксперимент и моделирование

При работе СКМ основным режимом сканирования является, так называемой, режим «швейной машинки» или режим «хоппинг» (Рис.37). В этом режиме зонд осуществляет циклические измерения координаты поверхности на образце, перемещаясь от точки к точке на безопасном расстоянии, при этом в каждом цикле зонд захватывает взаимодействие, система сохраняет координату поверхности в данной точке, затем зонд отводится на безопасное расстояние и только затем перемещается в соседнюю точку, после чего цикл повторяется. Стоит отметить, что безопасное расстояние определяется шероховатостью или предполагаемым рельефом поверхности.

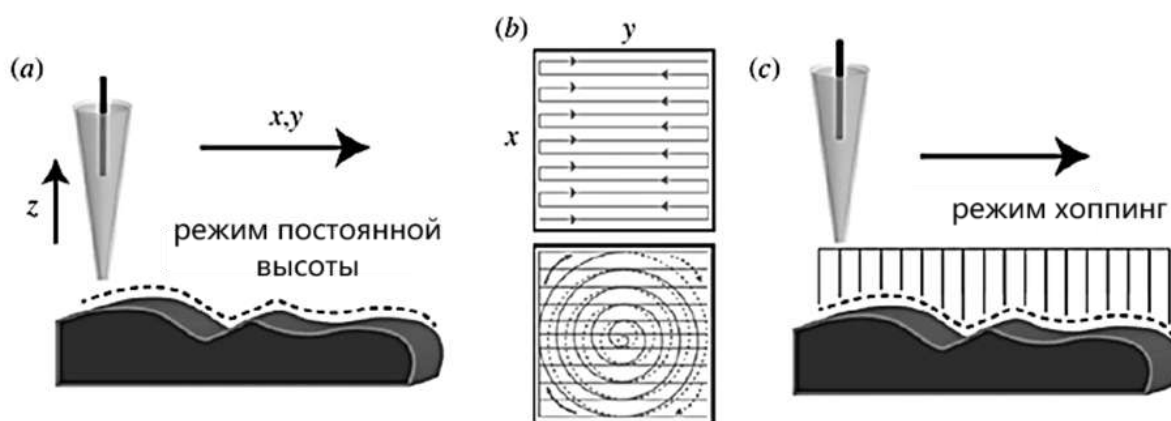


Рисунок 37. Алгоритмы перемещения зонда в СКМ. а) постоянной высоты, б) варианты траекторий сканирования, в) методика «хоппинг».

При резких перемещениях зонда (при захвате взаимодействия), очевидно, что могут возникать колебания, которые приводят к нестабильности контакта СКМ-зонда с поверхностью. Стабилизация контакта является важным аспектом для

достижения высокого разрешения в СКМ. Также при работе в режиме «хоппинг» требуется минимизация времени стабилизации контакта, поскольку от него зависит суммарное время сканирования. По сравнению с классическими алгоритмами сканирования в сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ): методом постоянной силы и методом постоянной высоты, режим «хоппинг» требует большего времени для получения изображения.

Исходя из этих аспектов, основная задача моделирования заключается в оценке размеров пятна контакта СКМ-зонда при захвате взаимодействия при сканировании в режиме «хоппинг» и оценке времени стабилизации контакта.

В моделировании решалась задача с использованием модуля механика твердого тела (Solid Mechanics) в COMSOL. В модели рассматриваются вынужденные колебания, учитывается точка закрепления НП, соответствующая реальной точке закрепления в держателе на сканере, наличие водной среды задано коэффициентом рэлеевского затухания, который был определён экспериментально при измерении АЧХ НП в водном растворе.

При создании геометрической модели НП (Рис.38) использовались измеренные значения толщины стенки вдоль всей длины НП, полученные с помощью оптического микроскопа (Рис.39). Для построения вершины НП (фрагмент кончика длиной ~ 5 мкм) использовались данные измерений в просвечивающем электронном микроскопе.

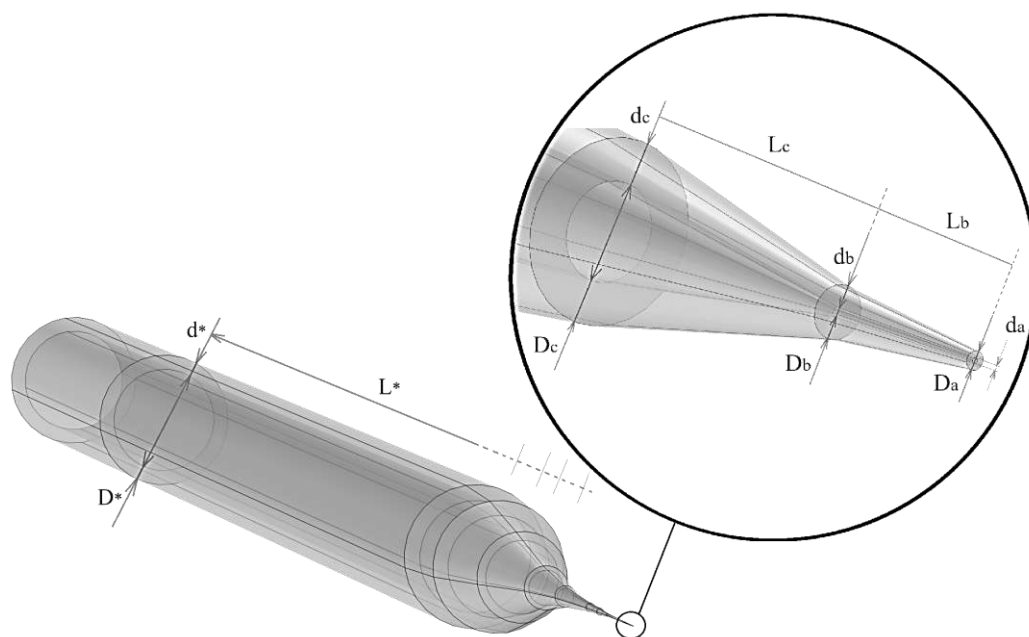
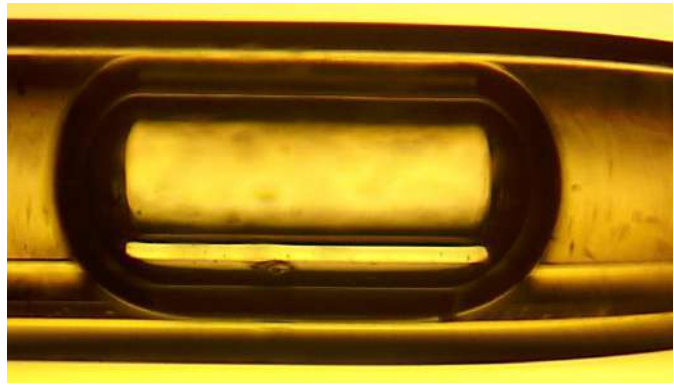


Рисунок 38. Модель СКМ-зонда.



10x



10x



10x



10x



10x



50x



50x

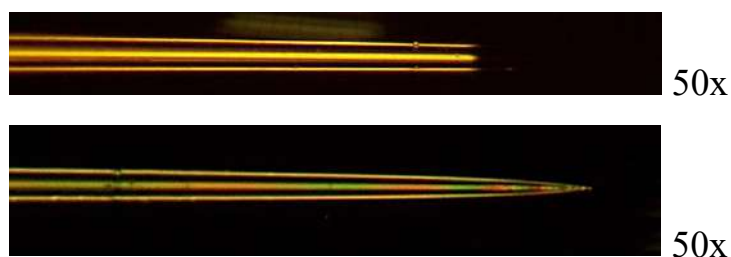


Рисунок 39. Оптические измерения геометрии НП при разном увеличении.

Таблица 2. Геометрия НП.

Координата (мм)	Толщина стенки (мкм)	Внешний диаметр (мкм)
-20	121/148	1223
0	121/148	1223
1	112/141	1119
2	76/93	767
3	34/41	367
3.8	18.4/21	177
4.8	6.79/8.15	71.35
5.2	5.76/6.5	57.46
5.5	2.67/3.02	24.08
6.2	2.05/2.19	10.81
6.47	1.3/1.3	5.61
6.496	1.03/1.03	4.65
6.507	0.76/0.76	3.61
6.514	0.55/0.55	2.38
6.519	0.285	0.7
6.521	0.088	0.25

Механические потери в модели заданы в форме рэлеевского демпфирования [71] с коэффициентами, определенными на основании экспериментальных данных. Для определения коэффициента затухания в воздушной и водной средах при атмосферном давлении была получена АЧХ НП (Рис.40) с помощью оптического микроскопа.

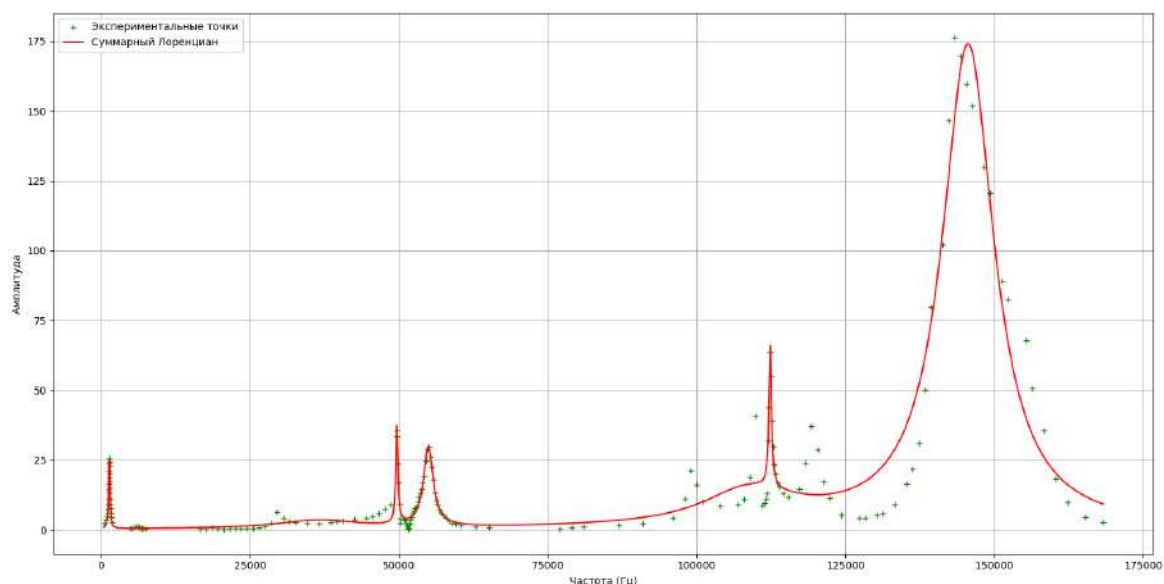
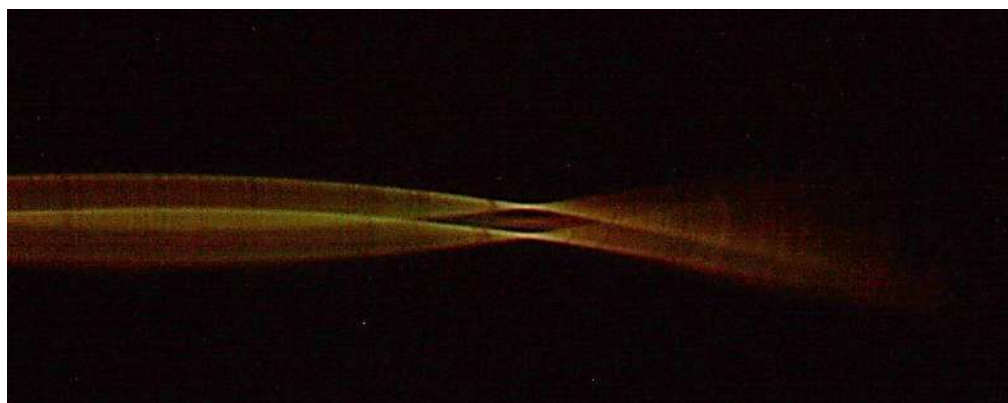
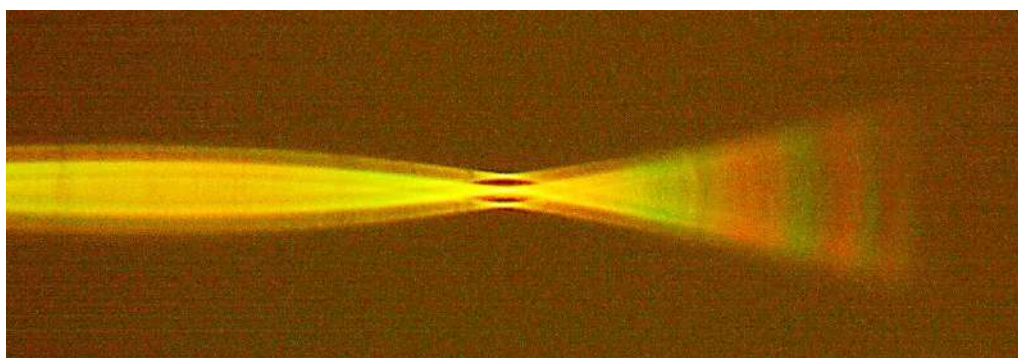


Рисунок 40. Экспериментальная АЧХ НП на воздухе. Спектр аппроксимирован функцией Лорентца. (Добротность ~ 130 , коэффициент затухания ~ 0.015)

При визуализации колебаний НП с помощью оптического микроскопа была выбрана оптическая схема, обеспечивающая наилучшие условия измерения амплитуды кончика НП. Наилучший контраст при измерениях с помощью 50х объектива был в режиме «тёмного поля» в поляризованном свете (Рис.41б).



(а)



(б)

Рисунок 41. Оптические изображения колебаний вершины НП. а) классическая оптическая схема, 50х объектив, б) режим «тёмного поля» в поляризованном свете, 50х объектив.

Измерения АЧХ НП в водном растворе проводились с помощью оптического микроскопа (Рис.42).

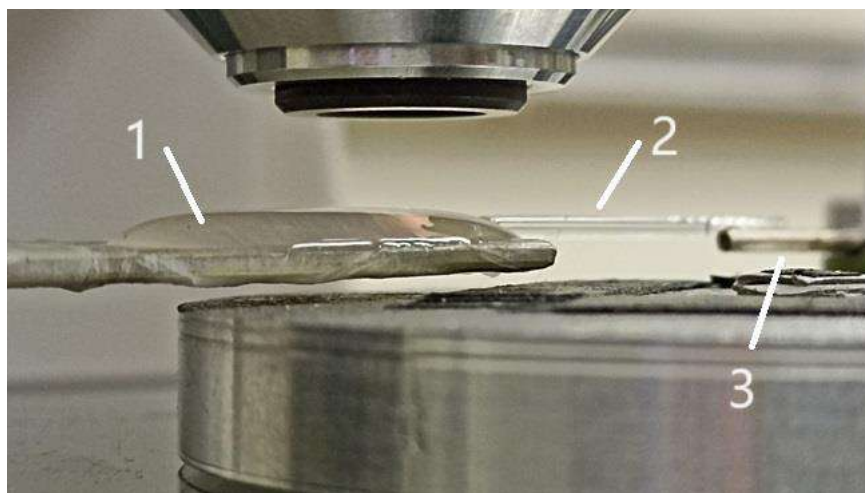


Рисунок 42. Измерение АЧХ с помощью оптического микроскопа. 1 – капля водного раствора PBS, 2 – НП, 3 – пьезотрубка.

Для определения коэффициента затухания в водной среде была экспериментально получена АЧХ НП (Рис.43) и определена добротность колебаний в водной среде, которая составила ~ 13 . Коэффициент затухания определялся по формуле $\beta = \frac{1}{2Q}$ и составил ~ 0.038 .

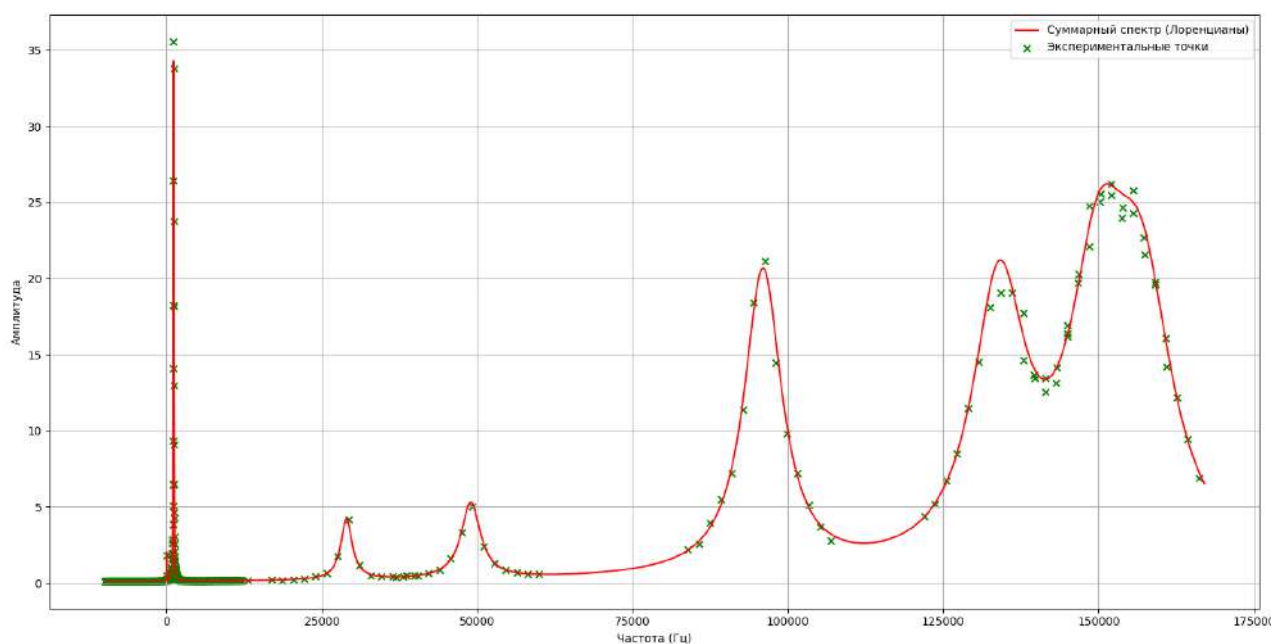


Рисунок 43. Экспериментальная АЧХ НП в водной среде. Спектр аппроксимирован функцией Лорентца.

Для определения пятна контакта СКМ-зонда в режиме сканирования «хоппинг» было проведено “time-dependent” моделирование, которое также позволяет оценить время стабилизации контакта на основе анализа амплитуд колебаний кончика СКМ-зонда во времени (Рис.44).

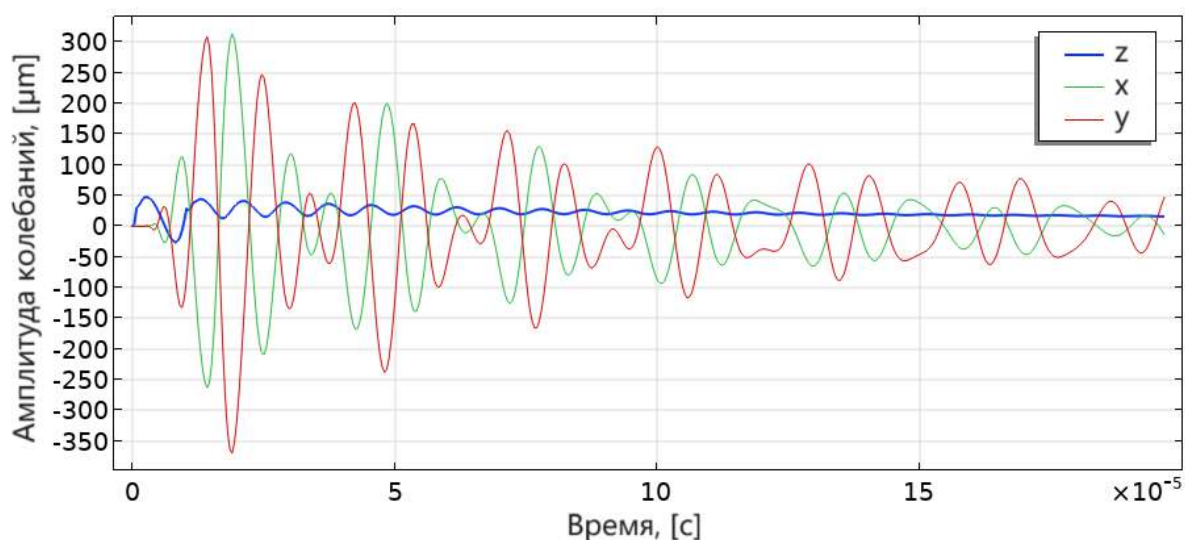


Рисунок 44. Затухание амплитуды колебаний вершины НП после перемещения НП на расстояние 10 мкм за 10 мкс при коэффициенте затухания 0.015 (на воздухе).

Для моделирования сближения и остановки СКМ-зонда с образцом, задавалась сила, прикладываемая к точке, соответствующей месту крепления НП в держателе на пьезопакете (на расстоянии ~ 3 мм от вершины НП). Ускорение НП определялось с помощью второй производной для функции Step (Рис.45), с помощью которой задавалось перемещение НП: 10 μm (максимальный диапазон перемещения пьезопакета) и 500 нм (рабочий режим), также задавалась характерная длительность импульса – 10 μs .

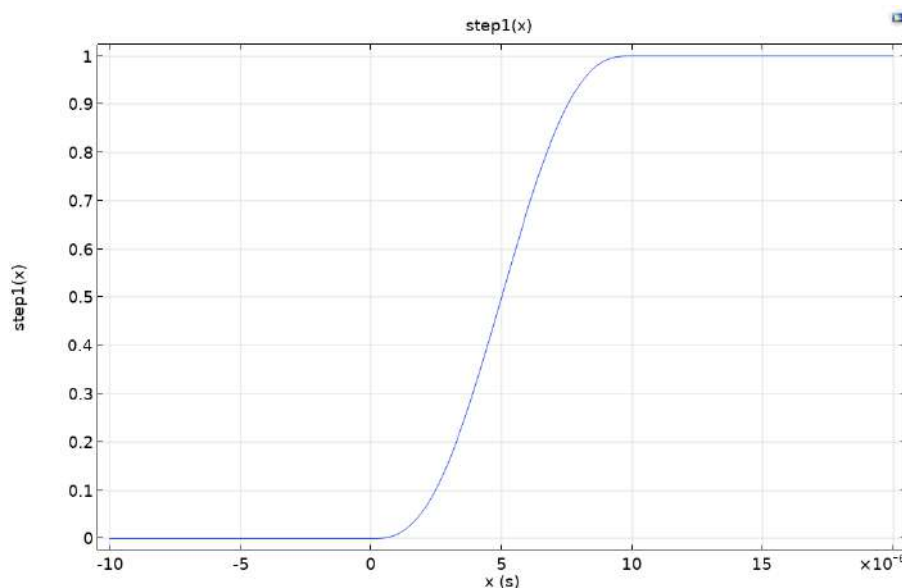


Рисунок 45. График функции перемещения точки приложения силы (максимальное перемещение нормировано на 1).

Расчёт на стандартном ПК позволяет промоделировать поведение НП в течении ~ 0.2 мс за 30 минут расчётного времени, более длительный расчёт требует больших вычислительных мощностей и времени счёта. Однако, полученные данные можно легко экстраполировать на более длительный интервал времени. Известно, что колебания затухают по закону:

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\beta t} \quad (6),$$

где β – коэффициент затухания (Damping ratio), t – время, A_0 – амплитуда колебаний. Экстраполировав полученные расчётные данные для перемещения сканера на расстояние 10 мкм за 10 мкс в воздушной среде, получим, что амплитуда колебаний НП на уровне ~ 1 нм установится к ~ 15 мс.

Такой же расчёт был выполнен для моделирования колебаний НП в водной среде (Рис.46). После перемещения СКМ-зонда на расстояние 500 нм и резкой

остановки амплитуда колебаний кончика НП, определенная на уровне ~ 1 нм установится к ~ 9 мс.

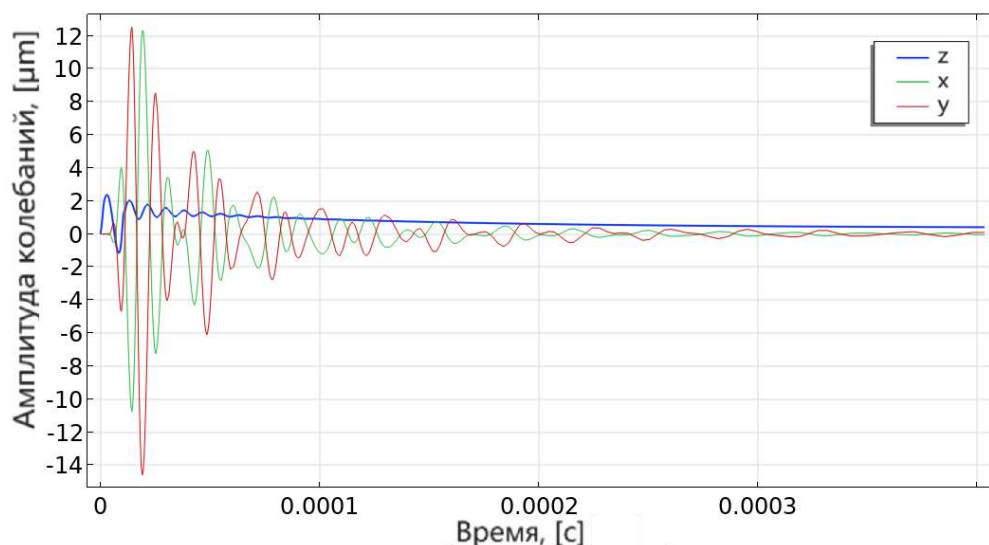


Рисунок 46. Затухание амплитуды колебаний кончика НП после перемещения НП на расстояние 500 нм за 10 мкс при коэффициенте затухания 0.038 (в воде).

Реальное время стабилизации контакта можно определить из данных осциллографа при работе СКМ. На (Рис.47) представлен сигнал напряжения, подающегося на пьезопакет при работе прибора в режиме сканирования «хоппинг». Из этого рисунка можно оценить время, требуемое для захвата стабильного взаимодействия на уровне ~ 15 мс.

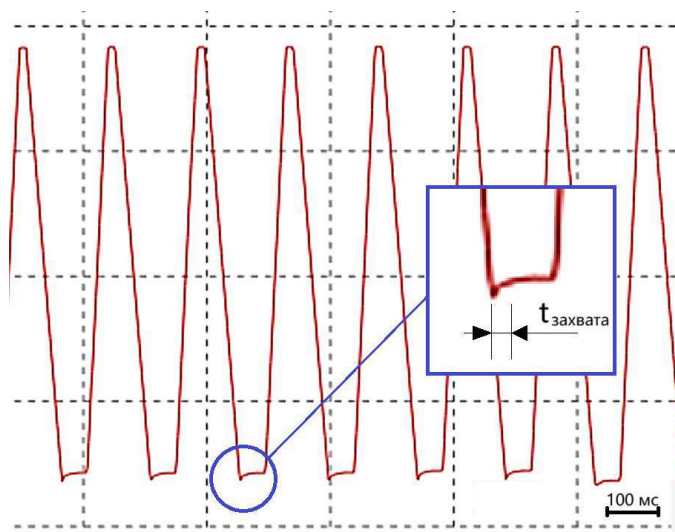


Рисунок 47. Осциллограмма управляющего сигнала, подающегося на пьезопакет в режиме хоппинг.

В реальных конструкциях держателей для СКМ-зондов (Рис.48) точка фиксации НП может варьироваться в пределах (3-8) мм.

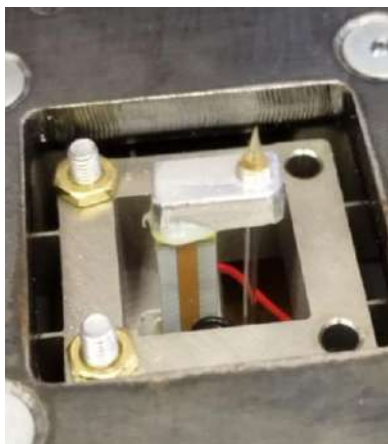


Рисунок 48. Держатель СКМ-зонда на пьезопакете.

Из общих соображений можно сделать вывод, что чем ближе точка фиксации к кончику зонда, тем меньшие амплитуды будут возбуждаться при резких перемещениях и остановках. По результатам моделирования можно оценить время установления минимального пятна контакта СКМ-зонда на уровне ~ 9 мс. Такой результат был достигнут для точки закрепления НП на расстоянии 3 мм от вершины зонда.

2.4. Выводы.

При работе сканирующего зондового микроскопа с “self-sensing” пьезорезонансным зондовым датчиком в виде пьезотрубки с прикрепленным к её внутренней поверхности зондом из заостренной W проволоки возникают резонансные колебания вершины зонда вдоль оси трубки. Расчёты показывают, что амплитуда таких колебаний может превышать ~ 100 нм, что в два раза больше характерной величины радиуса заострения W иглы. Также показано, что, как правило, имеющийся на практике поворот зонда вокруг оси трубки приводит к появлению колебаний вершины зонда в направлении, перпендикулярном к оси трубки. Возникающие колебания вершины зонда в плоскости образца будут размывать пятно контакта зонда с образцом, ухудшая пространственное

разрешение сканирующего зондового микроскопа в полуконтактном режиме измерений. Для уменьшения “вредных” колебаний вершины зонда следует увеличивать диаметр проволоки и устанавливать зонд в датчике с поворотом от вертикального положения на угол порядка 20° . Так, например, 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. Таким образом, с помощью численного эксперимента получены геометрические параметры для W зонда “self-sensing” пьезорезонансного зондового датчика, при которых колебания вершины зонда в плоскости образца, возникающие в полуконтактном режиме измерений, не будут приводить к ухудшению пространственного разрешения.

При работе СКМ со стеклянными НП в режиме «хоппинг» в момент захвата взаимодействия могут возникать паразитные колебания кончика СКМ-зонда с амплитудой $\sim(5-10)$ мкм, при этом время стабилизации (установления амплитуды колебаний на уровне ~ 1 нм) составляет ~ 10 мс. Для уменьшения амплитуды вредных колебаний рекомендуется приближать точку закрепления к вершине НП, а также изготавливать НП с наименьшей длиной конической части вершины нанокапилляра.

Глава 3. Пьезорезонансный зондовый датчик с W зондом, модифицированный углеродным нановискером, как резонансный детектор массы

3.1. Экспериментальная установка для роста и диагностики углеродных нановискеров *in situ*.

Рост углеродных нановискеров (УНВ) осуществлялся на вершине вольфрамовых игл, изготовленных путем электрохимического травления в 8%-ном растворе КОН. Создание и диагностика УНВ осуществлялись в рабочей камере сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Inspect S50 (FEI, США) при давлении 10^{-3} Па. Присутствующие на стенках рабочей камере и также на предметном столике СЭМ углеводородные соединения, под воздействием фокусированного электронного пучка диссоциируют и выделяют летучую компоненту богатую положительно заряженными ионами углерода, которые играют роль газа-прекурсора. Взаимодействие ФЭП с ионами газа-прекурсора приводит к захвату и осаждению углерода в экспонированной точке [55, 56]. В результате, перемещая точку экспонирования, можно вырастить УНВ с длиной 2-4 мкм и диаметром ~ 100 нм. На (Рис.49б) показано СЭМ изображение типичного УНВ, выращенного на кончике W иглы. Как было показано ранее [72], УНВ, осажденный под воздействием фокусированного электронного пучка в камере СЭМ, имеет аморфную структуру с плотностью ~ 2200 кг/м³. Схема экспериментальной установки для выращивания УНВ и измерения их амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) показана на (Рис.49).

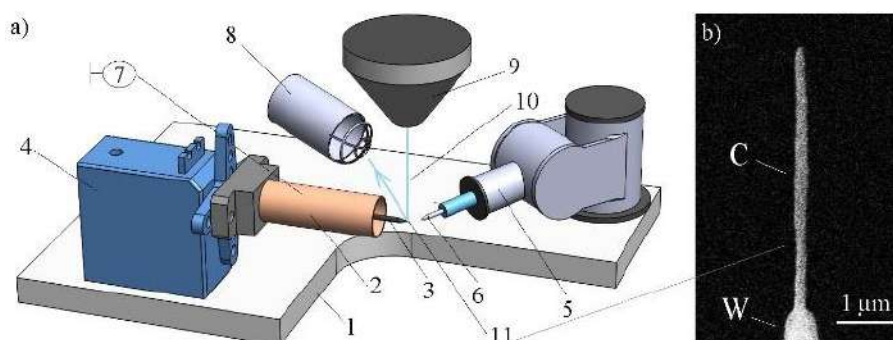


Рисунок 49. Схема экспериментальной установки для роста УНВ, переноса наночастиц с подложки на УНВ и измерения механических характеристик УНВ в вакууме. а) Экспериментальная установка: 1 - основание, расположенное на гониометре СЭМ, 2 - пьезотрубка, 3 - W игла, 4 - поворотное устройство, 5 - микроманипулятор, 6 - микроманипулятор, 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 W иглы.

Форма поперечного сечения УНВ зависит от режима роста. Как было показано ранее [57], изменения в значении ускоряющего напряжения электронного пучка могут оказать существенное влияние на форму НВ, что приводит к образованию углеродных наноструктур в форме одиночных нанопроволок, наноскальпелей и более сложных структур, составленных из параллельных НВ (Рис.50), а также в форме камертона.

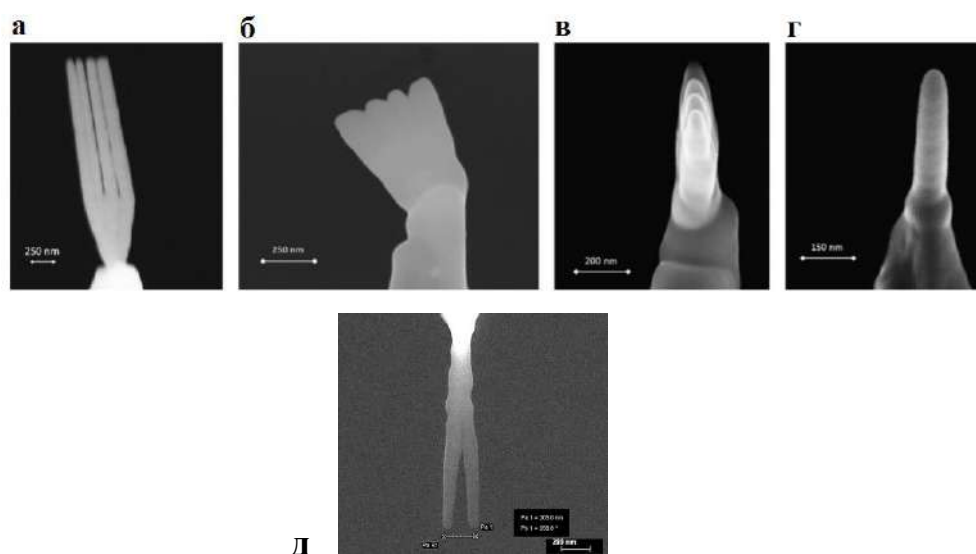


Рисунок 50. СЭМ изображения УНВ, выращенных на вершине W иглы с помощью фокусированного электронного пучка в СЭМ. а) Структура типа «нановилка»; б,в) структура типа «наноскальпель» в двух проекциях; г) наностержень; д) нанокамертон.

С целью контроля размера и формы УНВ была разработана схема экспериментальной установки со специальным поворотным устройством (Рис.41), которое позволяет контролировать форму растущих УНВ с разных сторон (спереди и сбоку). Для контроля поперечных размеров УНВ поворачивался на 90 градусов вокруг оси роста. Типичные экспериментальные параметры роста УНВ с

поперечным сечением $\sim 100 \times 100 \text{ нм}^2$ имеют следующие значения: ток электронного пучка $I_e = 100 \text{ мкА}$, ускоряющее напряжение $U = 20 \text{ кэВ}$, площадь экспонирования $S \sim 50 \times 50 \text{ нм}^2$, скорость роста $V \sim 50 \text{ нм/сек}$. В Таблице 3 приведены размеры, резонансные частоты (f) и добротность (Q) некоторых УНВ.

Таблица 3. Геометрические размеры УНВ и их резонансные параметры.

№	L, мкм	Ширина и толщина, нм	f, МГц	Q
1	2.66	100x100	6.46	85
2	2.43	100x109	5.5	134
3	3.28	115x130	6.42	120
4	3.11	110x135	5.46	140
5	3.65	150x150	4.81	149
6	2.22	110x150	7.46	130
7	1.8	110x170	11.34	103
8	2.75	130x155	10.66	140
9	2.36	126x165	6.22	92
10	2.30	95x131	7.17	95
11	1.79	76x228	9.77	89
12	1.90	82x127	11.75	129
13	1.97	66x120	10.21	60

Толщина УНВ (размер вдоль оси электронного пучка в положении роста УНВ) может быть на (10-100) % больше ширины (размера вдоль перпендикуляра к оси пучка). Известно, что закрепленный на одном конце стержень круглого сечения характеризуется одним резонансным пиком, а асимметрия в поперечном сечении стержня (овальность) приводит к появлению нескольких резонансных частот, обусловленных разными моментами инерции по короткой и длинной оси сечения овала (более подробно это будет описано ниже). Наличие нескольких резонансных пиков усложняет анализ АЧХ НМО. Для экспериментов по резонансному взвешиванию наночастиц с помощью поворотного устройства отбирались УНВ круглого сечения (Рис. 51).

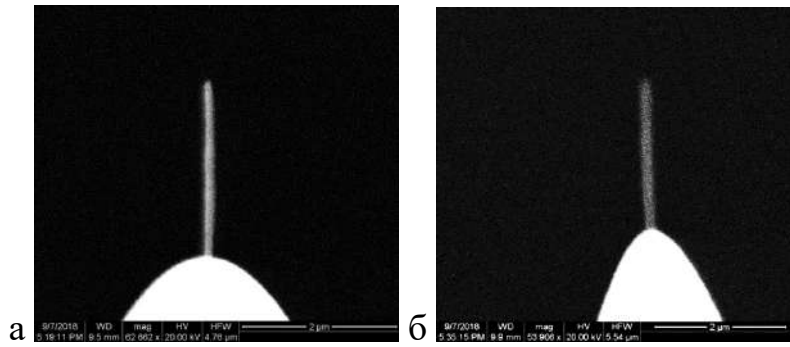


Рисунок 51. Пример УНВ круглого сечения (№1 из Таблицы 5). а) вид спереди; б) вид сбоку.

Механические колебания УНВ возбуждались с помощью трубчатого пьезоэлектрического преобразователя. Пьезотрубка припаивалась одним концом к электроду на основании. Синусоидальный сигнал напряжения с амплитудой (0-20) прикладывался от ВЧ-генератора между одним из внешних электродов пьезотрубки и внутренним заземлённым электродом. В результате растяжения (сжатия) одной из половин в теле трубки возникало механическое напряжение, приводящее к периодическому изгибу всей трубки на частоте приложенного напряжения. К свободному торцу трубки соосно прикреплялась заостренная W проволока диаметром 150 мкм, на вершине которой выращивался УНВ. Ультразвук возбуждаемый пьезовибратором распространялся по W зонду и возбуждал колебания УНВ. При этом конус при вершине вольфрамовой иглы работал как волновод-концентратор ультразвука. В вакууме АЧХ УНВ измерялись посредством визуализации траектории их колебаний с использованием СЭМ. Этот метод позволяет измерять частотные характеристики УНВ *in situ* непосредственно после их роста в вакуумной камере СЭМ. СЭМ-изображения УНВ получались в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении (10-20) кВ. Пространственное разрешение используемого СЭМ составляет ~ 7 нм.

3.2. Резонансные и механические свойства наномеханического осциллятора в виде углеродных нановискеров при атмосферном давлении и в вакууме

При визуализации траекторий резонансных колебаний УНВ и измерении АЧХ в диапазоне резонансных частот УНВ (2-10) МГц время развёртки кадра в СЭМ выбиралось в диапазоне $\sim(1-10)$ мс, что обеспечивает достаточную степень накопления сигнала в режиме вторичных электронов и позволяет избежать стробоскопических эффектов. Поскольку за время развёртки кадра вискер совершает многократные колебания, то его изображение на мониторе СЭМ размывается. Тогда, измеряя амплитуду размыва кончика колеблющегося вискера на СЭМ-изображении в зависимости от частоты генератора, можно измерить АЧХ УНВ (Рис.52д). Максимальная амплитуда размыва соответствует резонансной частоте УНВ.

Было проверено экспериментально, что при увеличении напряжения, прикладываемого от ВЧ-генератора к пьезовибратору, амплитуда УНВ увеличивается линейно (Рис.52ж). Для разделения резонансов УНВ и W-зонда изначально измерялась АЧХ одиночной вольфрамовой иглы. Для дальнейших экспериментов отбирались колебательные системы «игла-вискер», у которых резонансы W иглы и УНВ были разделены на $\sim(200-500)$ КГц.

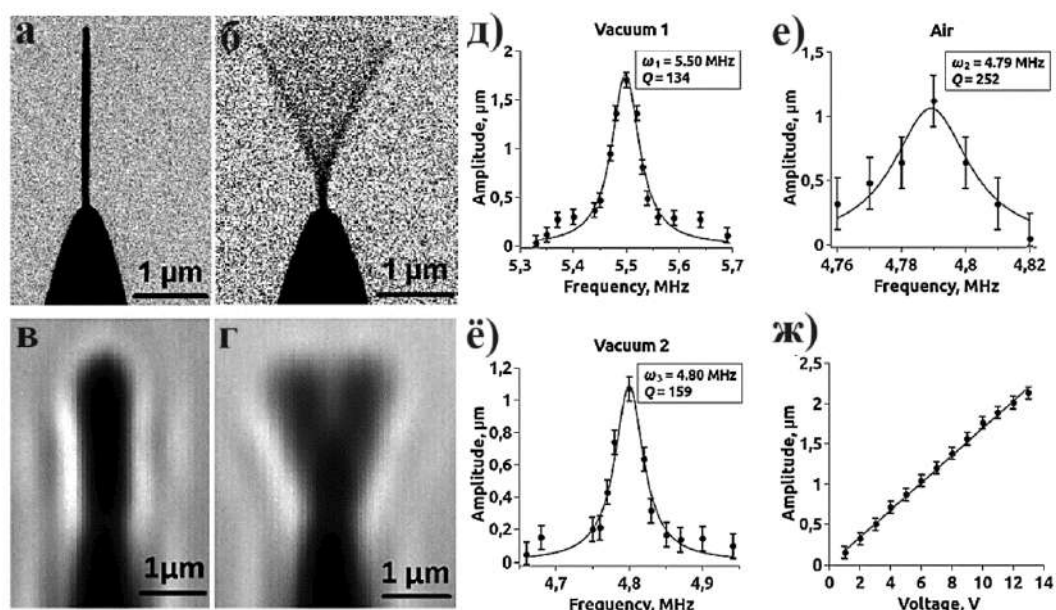


Рисунок 52. Измерение АЧХ УНВ в вакууме и на воздухе. а,б) СЭМ-изображения покоящегося и осциллирующего УНВ, в) оптическое изображение

УНВ; д-ё) АЧХ УНВ; ж) график зависимости амплитуды колебаний УНВ на резонансной частоте от приложенного к пьезовибратору напряжения. (контраст СЭМ изображений инвертирован)

Ширина УНВ, представленного на Рисунке 52 составляет ~ 100 нм, а его длина $\sim 2,3$ мкм, радиус скругления вершины иглы составляет ~ 350 нм (иглы с радиусом скругления вершины более 300 нм далее будем называть «тупые»). На (Рис.52б) показана веерообразная форма размытого изображения, обусловленная колебаниями УНВ. Так как в крайних положениях УНВ останавливается и меняет направление движения, т.е. находится более длительное время, поток вторичных электронов, эмитируемых с поверхности УНВ в этих положениях, превышает поток электронов, эмитируемых с поверхности УНВ, находящегося внутри «веера», поэтому изображения в крайних положениях более контрастное.

Было проведено сравнение добротностей наномеханических осцилляторов (НМО) на основе УНВ, измеренных в вакууме и при атмосферном давлении. На первом этапе в камере СЭМ выращивался УНВ и измерялась его АЧХ в вакуумной среде, затем с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ) производились измерения АЧХ и добротности УНВ при атмосферном давлении, а затем УНВ возвращался в СЭМ для повторного измерения АЧХ. Было установлено, что добротность колебаний УНВ с диаметром ~ 100 нм и резонансной частотой ~ 5 МГц при атмосферном давлении не уменьшается по сравнению с добротностью резонансных колебаний в вакууме (Рис.52д,ё), а в некоторых случаях даже увеличивается.

В вакууме демпфирование колебаний осциллятора обусловлено внутренним трением и потерями, возникающими в точке заделки осциллятора. При колебаниях в газовой среде добавляются потери на трение с окружающей средой. Величина этих дополнительных потерь определяется режимом течения газа (вязким или свободномолекулярным). Как показано в работе [73, 74] режим течения в среде для осциллятора с характерным латеральным размером D и резонансной частотой ω определяется параметром Вейзенберга $W_{wi} = \omega\tau$, где τ – время релаксации в среде, и параметром Кнудсона $K = l_p/D$, где l_p - длина свободного пробега молекул в газе.

При $W_{wi} \ll 1$ и $K \ll 1$ ($W_{wi} \gg 1$ и $K \gg 1$) реализуется вязкостный (свободно-молекулярный) режим течения газа. В соответствии с [73] в нашем случае при атмосферном давлении реализуется вязкостный режим течения газа ($W_{wi} \ll 1$, $K \sim 1$), при котором добротность колебаний одиночного осциллятора на воздухе должна быть в несколько раз меньше, чем добротность в вакууме [73]. Что не объясняет наблюдаемого эффекта.

Как известно, поведение одиночного механического осциллятора можно описать с помощью уравнения [75]:

$$x'' + 2\delta x' + \omega_0^2 x = A_0 \cos(\Omega t) \quad (7),$$

где ω_0 - резонансная частота без демпфирования, δ - коэффициент демпфирования, A_0 и Ω - амплитуда и частота внешней вынуждающей периодической силы. Резонансная частота вынужденных колебаний ω в присутствии трения в случае малого коэффициента демпфирования $\delta < \omega_0$ определяется добротностью Q [76]:

$$\omega = \sqrt{\omega_0^2 - 2\delta^2} = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}} \quad (8)$$

Частота колебаний осциллятора ω , параметр добротности Q и коэффициент затухания δ различаются в зависимости от условий эксперимента. Как следует из данных, представленных на (Рис.52), резонансная частота колебаний исследуемого УНВ на воздухе ω_{air} уменьшилась на 710 кГц по сравнению с резонансной частотой в вакууме ω_{vac} . В соответствии с формулой (8) добротность колебаний УНВ на воздухе Q_{air} должна быть более чем на два порядка меньше добротности колебаний УНВ в вакууме Q_{LP} , что не соответствует экспериментальным данным. Известно, что при атмосферном давлении на поверхностях конденсируется несколько монослоев воды толщиной до 1 нм [77, 78]. Предположим, что наблюдаемое уменьшение значения резонансной частоты колебаний нановискера $\Delta\omega$ на воздухе обусловлено увеличением его массы ΔM , связанным с конденсацией на его поверхности паров воды. Оценим величину дополнительной массы, распределённой по поверхности УНВ используя выражение [79]:

$$\Delta t \cong \frac{\Delta\omega 2M}{\omega A_s} \quad (9),$$

где ω , M , A_s – собственная резонансная частота, масса осциллятора и площадь осциллятора соответственно (в случае массы, закрепленной на кончике НМО $A_s=1$). Для того, чтобы получить сдвиг резонансной частоты УНВ на 710 кГц толщина слоя воды должна составлять ~ 7 нм, что много больше толщины водного конденсата при атмосферном давлении [77,78]. Таким образом, разница между значениями резонансных частот осцилляций УНВ на воздухе и при атмосферном давлении не может быть объяснена ни за счет вязкостного трения с окружающей средой, ни за счет увеличения эффективной массы осциллятора, связанного с конденсацией воды на поверхности НМО. Эффективная масса нановискера, осциллирующего в газовой среде, также увеличивается за счет массы газа, увлекаемого в фазе с резонатором. В соответствии с [79] толщина слоя увлекаемого газа составляет порядка (1-5) мкм, что соответствует в нашем случае сдвигу частоты на значение ~ 20 кГц. Такой сдвиг не может объяснить разницу частот ω_{air} и ω_{vac} , наблюдаемую в эксперименте. Наблюдаемый сдвиг частот можно объяснить, если принять во внимание тот факт, что система «углеродный нановискер – металлическое острие» представляет собой два связанных осциллятора, поведение которых в общем виде описывается выражением [80]:

$$\begin{aligned} \ddot{x} + g_W \dot{x} + \omega_W^2 x + f(y, \dot{y}) &= Ae^{i\omega t} \\ \ddot{y} + g_{CNW} \dot{y} + \omega_{CNW}^2 y + f(x, \dot{x}) &= 0 \end{aligned} \quad (10),$$

где $\omega_{W,CNW}$, $g_{W,CNW}$, – коэффициент демпфирования и резонансная частота без демпфирования для W острия и углеродного нановискера (CNW – carbon nanowhisiker), соответственно, (y, \dot{y}) и $f(x, \dot{x})$ – описывают связь между осцилляторами, $Ae^{i\omega t}$ – возбуждающая сила, действующая на один из осцилляторов (в нашем случае - W острие). Если $f(y, \dot{y})$ пропорционально только смещению осциллятора (y), то реализуется силовая связь, если пропорционально скорости (\dot{y}), то – инерциальная. При одновременной зависимости и от смещения, и от скорости имеет место смешанная связь. На (Рис.45) представлены результаты численного моделирования АЧХ для двух связанных осцилляторов, описываемых системой

уравнений (10), в случае силовой связи, когда: $f(y, \dot{y}) = hy$ и $f(x, \dot{x}) = hx$, где h – коэффициент силовой связи [80].

Исходные значения собственных частот и коэффициентов демпфирования для W острия и УНВ составляли следующие значения: $\omega_W = 3.5$ МГц; $\omega_{УНВ} = 4.5$ МГц; $\delta_W = 0.11$; $\delta_{УНВ} = 0.0029$. Если предположить, что значение коэффициента силовой связи составляют $h = 0.1$; $h = 4$; $h = 10$, то резонансные частоты $\omega_{УНВ}$ для второго осциллятора (в нашем случае УНВ) будут равны 4,5 МГц, 4,8 МГц и 5,5 МГц, соответственно при этом значения добротности для второго осциллятора составит 154, 134, 152, соответственно. Приведенные расчетные значения резонансных частот (Рис.53) и добротностей соответствуют экспериментальным данным, представленным на (Рис.52).

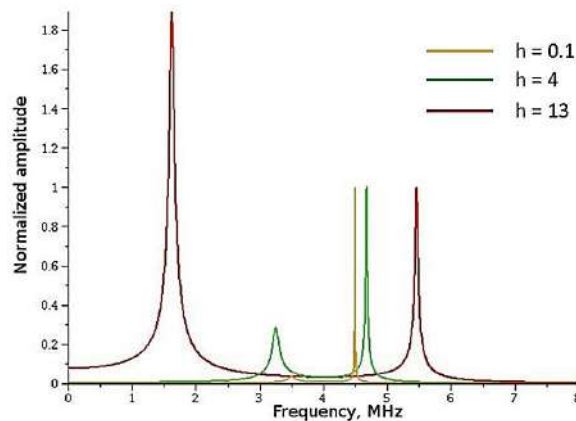


Рисунок 53. Результаты численного моделирования зависимости АЧХ для двух связанных осцилляторов, описываемых системой (10), с силовой связью для различных параметров коэффициента силовой связи.

Проведенный анализ силовой связи показал, что резонансные частоты и добротности осцилляторов могут значительно изменяться в зависимости от силы их взаимодействия. В частности, как показывает решение системы уравнений (10) существует режим, при котором добротность колебаний второго осциллятора увеличивается с ростом силы связи между осцилляторами. Это явление объясняется интерференцией колебаний и перекачкой энергии между осцилляторами. Учитывая значительный сдвиг резонансной частоты УНВ (на 710 кГц), а также повышение добротности при переходе на воздушную среду, можно предположить, что при атмосферном давлении в системе «углеродный нановискер – металлическое острие» возникает режим связанных колебаний, где связь между

осцилляторами обеспечивается тонким слоем адсорбированной воды. Известно, что для удаления адсорбированной воды с поверхности твердого тела требуется нагревание в вакууме до температуры выше 100 °С. Это объясняет, почему при повторных измерениях в вакууме резонансная частота УНВ не возвращается к изначальному значению 5,50 МГц (ω_1), а лишь незначительно увеличивается с 4,79 (ω_2) до 4,8 МГц (ω_3) (на 10 кГц). Вероятно, связь через воздушную среду существенно слабее, поскольку режим связанных колебаний сохраняется при последующих измерениях в вакууме (Рис. 52). Сдвиг резонансной частоты УНВ на 10 кГц согласуется с оценкой изменения массы УНВ, обусловленной вовлечением газового слоя толщиной около 1 мкм в фазе с резонатором (выражение (9)). Для более точного анализа экспериментальных данных необходимо понимание характера и параметров связи осцилляторов (будь то силовая, инерциальная или смешанная связь), что выходит за рамки данной работы.

Из решения уравнения для поперечных колебаний стержня круглого сечения с фиксированным одним концом [80] можно выразить модуль Юнга (из теории деформации балок по Эйлеру-Бернулли):

$$E \cong \frac{51f^2L^4\rho}{d^2}, \quad (11)$$

где E – модуль Юнга, ρ – плотность, f – резонансная частота, L – длина осциллятора, d – диаметр осциллятора (множитель 51 получается если упростить коэффициенты).

Плотность аморфного углерода можно оценить из картины электронной дифракции УНВ [72] через оценку среднего расстояния между атомами в аморфном углерода (по уширению и взаимному расположению двух дифракционных колец, соответствующих ближнему порядку атомов), плотность составила $\rho \sim 2.2$ г/м³. Подставляя в (1) экспериментальные значения для конкретного УНВ: диаметр $d = 110$ нм; длину $l = 2,3$ мкм; резонансную частоту $f = 5,49$ МГц; можно оценить модуль Юнга $E = 8,5 \pm 1,4$ ГПа. Для сравнения модуль Юнга одностенных углеродных нанотрубок, алмаза и графита составляет $1.2 \cdot 10^{12}$ Па, $8 \cdot 10^{11}$ Па и $1,5 \cdot 10^{11}$ Па, соответственно. Уменьшенные значения модуля Юнга

углеродных нановискеров полученное в наших экспериментах связано с их аморфной структурой УНВ.

Для сравнения был проведён эксперимент по определению модуля Юнга статическим методом по схеме, приведённой на (Рис.54), с использованием стандартного СЗМ-зонда кантилеверного типа.

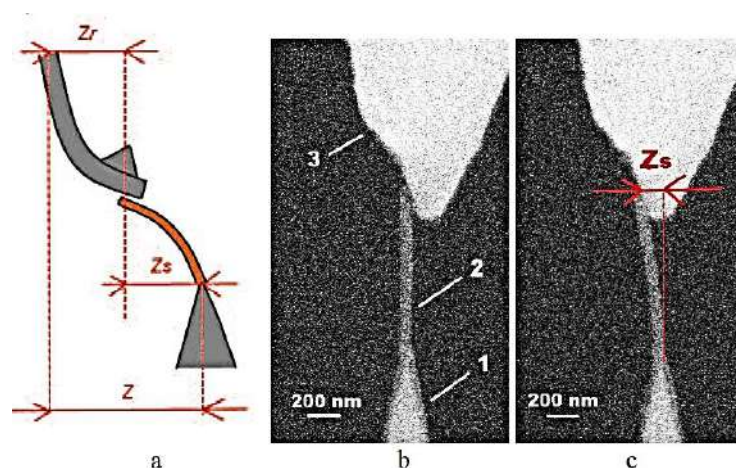


Рисунок 54. Схема статического метода измерения модуля Юнга (а): Z — смещение вольфрамовой иглы с УНВ, $Z_s = Z - Z_r$ — прогиб УНВ, Z_r — прогиб кремниевого кантилевера. Изображения УНВ, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (1 — вольфрамовая игла, 2 — УНВ, 3 — кремниевый кантилевер): (b) — УНВ в состоянии покоя, (c) — УНВ после приложения силы.

Применяя уравнение баланса упругих сил в точке контакта и комбинируя его с выражением модуля Юнга для цилиндрической балки, получаем:

$$E = \frac{64L^3}{3\pi d^4} \underbrace{k_r \left[\left(\frac{\Delta Z_s}{\Delta Z} \right)^{-1} - 1 \right]}_{= k_s}, \quad (12),$$

где L — длина УНВ, d — диаметр УНВ, k_r — жесткость кантилевера, k_s — жесткость УНВ, ΔZ — смещение W иглы с УНВ на вершине, $\Delta Z_s = Z - Z_r$ — прогиб УНВ (рис. 54).

Жесткость кантилевера была определена методом Садера [81] основанным на определении жесткости кантилевера из значения его резонансной частоты. Средняя жесткость кантилевера, определенная методом Садера (по десяти измерениям), которая составила $k = 0,043 \pm 0,009$ Н/м.

Подставив экспериментальные значения в выражение (12), соответствующее упругой деформации УНВ, такие как $L = 1,75$ мкм, $d = 125$ нм, $k = 0,043$ Н/м, получаем модуль Юнга $E = 7,8 \pm 1,9$ ГПа. Погрешность измерений модуля Юнга была определена ошибками в измерении диаметра ($\sim 10\%$), длины ($\sim 1\%$) и жесткости УНВ ($\sim 20\%$). Модуль Юнга E , рассчитанный по статическим измерениям, количественно коррелирует с данными динамических испытаний на том же УНВ.

Значения сил, приложенных к вискерам ($F = k_s \cdot Z_r$), находились в диапазоне от 10 до 40 нН, пластическая деформация начинается при силах около (25-30) нН (отклонение Z_r около 600 нм). Зная Z_s и силу F , можно определить жесткость УНВ. Жесткость нановискера составляет $k_n = 0,052$ Н/м, что больше жесткости эталонного кремниевого кантилевера.

На (Рис.55) показана экспериментальная зависимость модуля Юнга УНВ, измеренного при различных силах, приложенных от кантилевера, где ветвь (а) представляет увеличение силы до некоторого максимального значения, ветвь (b) представляет уменьшение силы от максимального значения до отсутствия контакта. Ветвь (а) представляет область упругих деформаций, где значения модуля Юнга принимают одни и те же значения с учетом погрешности, а также область, где модуль Юнга сначала уменьшается, а затем увеличивается до максимального значения около 7,5 ГПа. На ветви (b) с уменьшением приложенной силы наблюдалось довольно сильное уменьшение модуля Юнга с 8 до 3 ГПа. Уменьшение модуля Юнга связано с пластической деформацией УНВ и накоплением остаточных напряжений в нановискере. После прекращения действия силы, приложенной к УНВ, наблюдалась остаточная пластическая деформация (Рис.55с). Видно, что возникают неупругие деформации, когда отклонения вискера превышают значения около 600 нм.

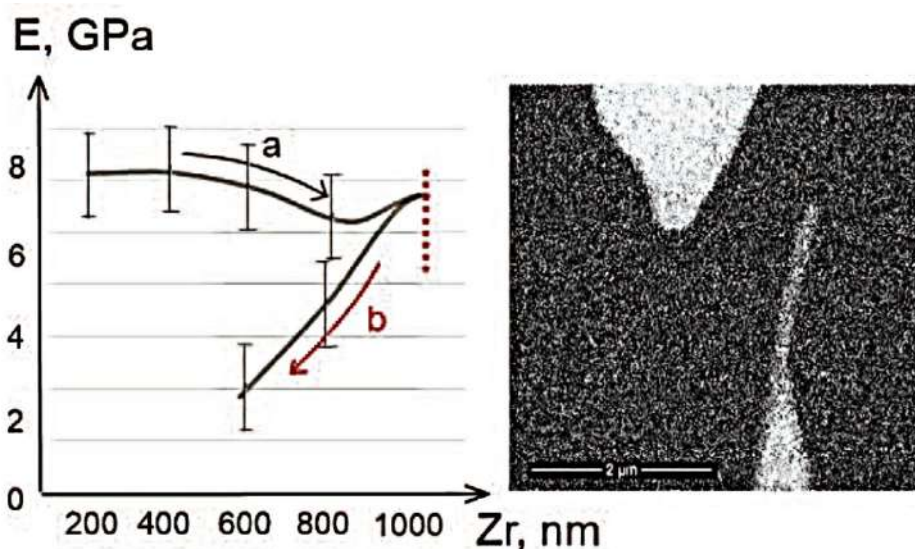


Рисунок 55. Измерение модуля Юнга УНВ в зависимости от приложенной силы (граница разворота движения кантилевера вертикальной пунктирной линией), где ветвь (a) показывает увеличение приложенной силы, ветвь (b) показывает уменьшение приложенной силы, а (c) — это изображение УНВ в состоянии остаточной деформации, полученное с помощью СЭМ.

Ошибка измерения модуля Юнга динамическим методом составила около 17%, статическим методом — около 25%, что объясняется более выраженной зависимостью от диаметра модуля Юнга УНВ, определяемого в статическом методе ($E \sim 1/d^4$) по сравнению с динамическим методом ($E \sim 1/d^2$).

Таким образом, измерения модуля Юнга УНВ с помощью статического и динамического метода показывает хорошую корреляцию, учитывая погрешности измерений. Следует отметить, что динамический метод предпочтителен из-за меньшей ошибки измерений, кроме того, динамический метод занимает меньше времени.

3.3. Визуализация сложных колебаний в системе «W зонд – углеродный нановискер»

Следует отметить, что при малом угле конуса при вершине иглы и малом радиусе её закругления (менее 250 нм) одна из резонансных частот иглы может быть близка к резонансной частоте УНВ. В этом случае траектория колебаний УНВ отличается от (Рис.52). Подобная ситуация продемонстрирована на (Рис.56). Из

(Рис.56а) следует, что на частоте $f=5.59$ МГц наблюдаются как колебания вершины W иглы, так и резонансные колебания УНВ. При увеличении частоты амплитуда колебаний вершины иглы снижается до нуля (в пределах точности СЭМ измерений), а вершина УНВ колеблется на резонансной частоте $f=6.03$ МГц (Рис.56б). При дальнейшем увеличении частоты вновь наблюдаются колебания вершины иглы и резонансные колебания вершины УНВ (Рис. 56в) на частоте $f=6,55$ МГц, при этом на УНВ виден узел, соответствующий нулевой амплитуде колебаний УНВ.

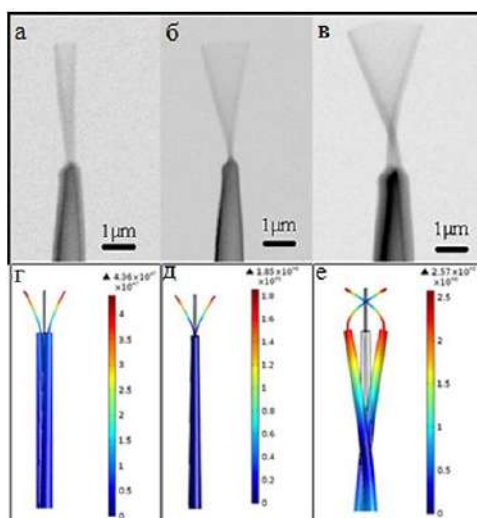


Рисунок 56. Связанные колебания наномеханической системы « W игла – УНВ».

Для удобства восприятия контраст на СЭМ-изображениях инвертирован. а) резонансные колебания системы “ W игла - УНВ” на частоте 5.59 МГц; б) резонанс УНВ на частоте 6.03 МГц; в) резонансные колебания системы “ W игла - УНВ” на частоте 6.55 МГц; г, д, е) результаты численного моделирования колебаний данной системы при соответствующих частотах, расчет выполнен в программном пакете COMSOL Multiphysics.

Этот эксперимент демонстрирует классический случай связанных осцилляторов, где взаимодействие приводит к появлению трёх характерных режимов колебаний:

1. Резонанс первого осциллятора.

Первый осциллятор (W игла) колеблется на своей собственной резонансной частоте. Второй осциллятор (УНВ), будучи механически связан с первым, также совершает колебания, но это не его собственная частота. В данном режиме энергии хватает только для поддержания резонанса первого осциллятора, а движение

второго обусловлено передачей энергии через связь. Колебания второго осциллятора синхронизированы с первым, но его амплитуда и форма могут отличаться. Это синхронные колебания.

2. Резонанс второго осциллятора

Частота увеличивается, и первый осциллятор останавливается (покоится), в то время как второй колеблется на своей собственной резонансной частоте. Этот режим напоминает "изолированное" поведение второго осциллятора. Это характерная черта передачи энергии в системе. Частота совпадает с собственной частотой второго осциллятора, и связь с первым осциллятором ослабевает в узле. Первый осциллятор покоится, так как точка связи (вершина W иглы) находится в узле колебаний второго (УНВ).

3. Противофазный режим (антисимметричный)

Оба осциллятора колеблются, но находятся в противофазе. Этот режим связан с антисимметричной нормальной модой. Здесь колебания двух осцилляторов противоположны по направлению (фазовый сдвиг 180°). Узел на втором осцилляторе подтверждает противофазное взаимодействие. Резонансная частота для этого режима выше, чем для других мод (включая синфазный режим), из-за повышенной эффективной жёсткости системы.

Этот эксперимент иллюстрирует взаимодействие между двумя осцилляторами через смешанную связь (в большей степени через силовую и в меньшей через инерциальную, которая обычно реализуется в следствии увеличения массы УНВ или нагружения его кончика добавочной массой). Эти три режима являются следствием суперпозиции (иногда называют интерференцией) двух собственных частот системы, которые в теории связанных осцилляторов именуется парциальными частотами.

Численное моделирование колебаний в системе « W игла – УНВ», подтвердило, что в этой системе имеют место как синфазные (Рис.56г) колебания, так и противофазные колебания (Рис.56е). Качественное согласие экспериментальных и расчетных данных указывает на то, что наномеханическую систему « W игла – УНВ» при малом угле конуса (менее 3°) при вершине иглы и малом радиусе (<200 нм) её закругления следует рассматривать как систему связанных осцилляторов.

Как известно, идеальный осесимметричный стержень будет иметь одну резонансную частоту, не зависящую от моментов инерции I_x или I_y . Однако, при описанном выше способе выращивания УНВ может иметь место асимметрия в поперечном сечении НМО (овальное сечение). В этом случае в каждом из направлений будут возникать отдельные резонансные гармоники, обусловленные разным моментом инерции по короткой и длинной осям овала. Можно показать, что в случае ненагруженного осциллятора имеются две взаимно ортогональные в пространстве гармоники, со-направленные с максимальным и минимальным размером сечения. Более того, в [82] предложен новый подход к измерению массы наночастиц с использованием НМО с асимметрией поперечного сечения, связанный с вращением взаимно ортогональных плоскостей. В [82] показано, что, учитывая наложение колебаний с различными частотами в разных направлениях, можно определить массу, жесткость и азимутальное расположение наночастицы на поверхности.

Очевидно, что перед тем, как использовать НМО в качестве резонансного детектора массы (РДМ) полезно исследовать поведение реальных НМО на основе УНВ, визуализируя резонансные колебания в различных проекциях. Полезно также исследовать поведение 2D и 3D каркасных НМО, состоящих из 1D УНВ, которые могут быть созданы с помощью описанной выше аддитивной технологии.

Сложные колебания таких НМО, выращенных на вольфрамовых иглах с радиусом скругления (100-350) нм исследовались в диапазоне (5-10) МГц.

Схема эксперимента для изучения сложных колебаний НМО показана на (Рис.57). В отличие от схемы, изображенной на (Рис.49), в ней для ориентирования УНВ относительно электронного пучка кроме поворотного устройства, расположенного на гониометре СЭМ также использовались наклоны гониометра.

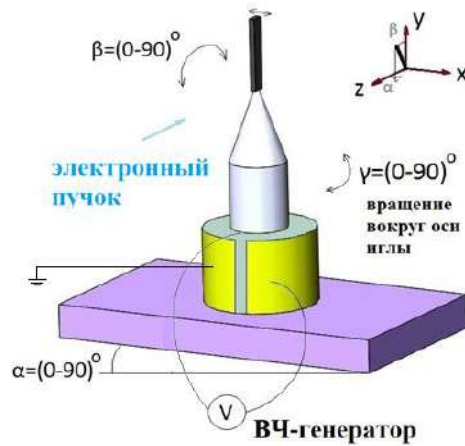


Рисунок 57. Схема эксперимента с дополнительными разворотами W иглы, используемая для изучения сложных колебаний НМО в СЭМ.

Белый конус - вершина вольфрамовой иглы, прикрепленной к пьезовибратору.
черная балка - УНВ

На (Рис.58) изображен покоящийся УНВ, лежащий в плоскости XY . Следует отметить, что при $\beta \sim 90^\circ$, $\alpha \sim 0^\circ$, $\gamma \sim 0^\circ$ (вид сверху) на СЭМ изображении УНВ присутствовал неинформативный фон, вызванный вторичными электронами, эмитируемыми поверхностью вершины вольфрамовой иглы. Поэтому для уменьшения фона вторичных электронов от вершины иглы потребовалось изменить углы β , α и γ до $\sim 85^\circ$, $\sim 6^\circ$, $\sim 45^\circ$, соответственно. Соответствующее изображение развернутого УНВ представлено на вставке на (Рис.58а), где также показаны направления осей X и Z . Можно видеть, что сечение УНВ имеет овальную форму с “длинным” размером $w = 330$ нм вдоль направления Z и “коротким” размером $t = 170$ нм вдоль направления X . На (Рис.58б) показано СЭМ-изображение траектории колебаний НМО на основной частоте $f_t = 5,32$ МГц (f_t - резонансная частота УНВ в направлении X). СЭМ-изображение траектории колебаний УНВ имеет вид веера, а вершина УНВ перемещается вдоль дуги P_1, P_2, P_3 . Видно, что на этом изображении линии OP_1 и OP_3 имеют более яркий контраст, чем остальное изображение траектории движения УНВ. Как уже было сказано выше, это связано с тем, что УНВ меняет направление движения в этих положениях, что увеличивает время взаимодействия с электронным пучком.

Чтобы проверить происходят ли при этом колебания вдоль направления Z , УНВ разворачивался на углы $\beta \sim 70^\circ$, $\gamma \sim 15^\circ$, $\alpha \sim 6^\circ$. В этом случае наблюдались колебания вдоль направления X на резонансной частоте $f_t = 5,32$ МГц (Рис.58с) и

вдоль направления Z на резонансной частоте $f_w = 9,49$ МГц (Рис.58d). Видно, что форма веера асимметрична, что связано с поворотом УНВ на угол α . Кроме того, можно видеть, что отрезок P1-P3 на (Рис.58с) перпендикулярен соответствующему отрезку на (Рис.58). Это позволяет сделать вывод о том, что колебания на собственных частотах f_t и f_w происходят во взаимно перпендикулярных направлениях. Чтобы подтвердить этот вывод, было получено СЭМ изображение при $\beta \sim 90^\circ$ и $\alpha \sim 6^\circ$ (вид сверху), которое представлено на (Рис.58e,f). Из этих снимков ясно видно, что колебания УНВ происходят во взаимно перпендикулярных направлениях. Резонансам, измеренным вдоль одного и того же направления t , соответствуют различные резонансные частоты 5,32МГц, 5,85МГц и 6,52МГц (рис.58b,e,c). Это связано с тем, что в данном эксперименте проводился целый ряд последовательных измерений, в процессе которых происходило осаждение углерода на поверхность УНВ, приводящее к сдвигу резонансной частоты.

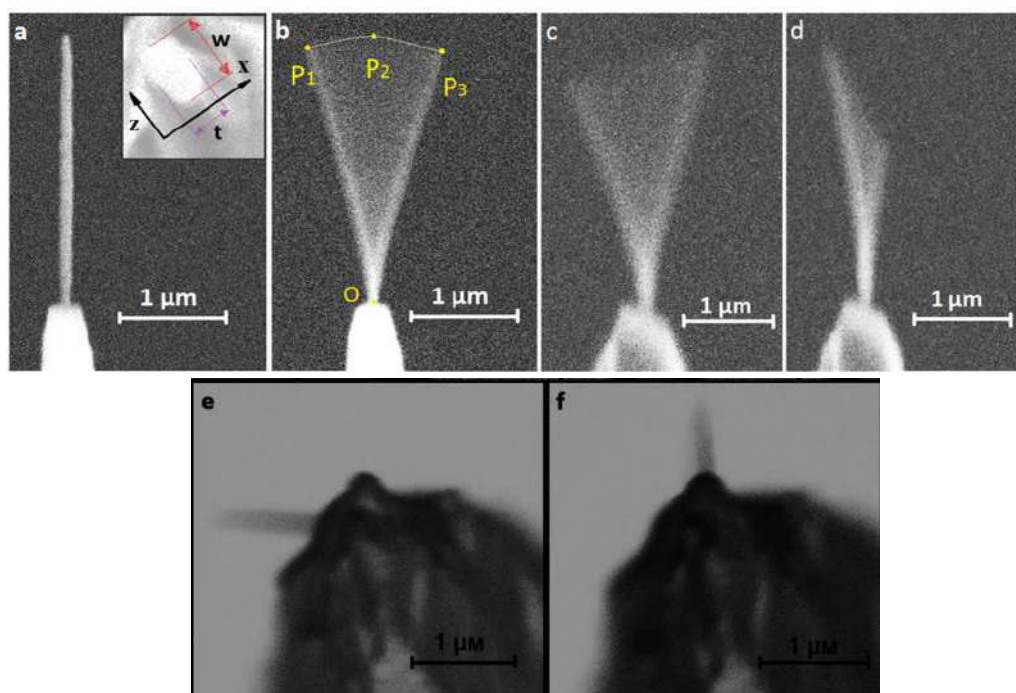


Рисунок 58. СЭМ-изображения наномеханического осциллятора при различной ориентации УНВ. а) покоящийся УНВ на кончике вольфрамовой иглы, $f = 0$ МГц, $U = 0$ В, $\beta \sim 0^\circ$, $\alpha \sim 0^\circ$, $\gamma \sim 0^\circ$, (на вставке представлен вид сверху, $\beta \sim 85^\circ$, $\alpha \sim 6^\circ$, $\gamma \sim 45^\circ$); б) фундаментальный резонанс УНВ вдоль направления t $f_t = 5,32$ МГц, $U = 2$ В; в) фундаментальный резонанс вдоль направления t $f_t = 6,52$ МГц, $U = 2$ В, $\beta \sim 70^\circ$, $\alpha \sim 6^\circ$, $\gamma \sim 15^\circ$; д) резонанс вдоль направления w $f_w = 9,39$ МГц, $\beta \sim 70^\circ$, $\alpha \sim 6^\circ$, $\gamma \sim 15^\circ$; е) резонанс вдоль направления $f_t = 5,85$ МГц, $U = 5$ В, $\beta \sim 90^\circ$, $\alpha \sim 6^\circ$, $\gamma \sim 15^\circ$ (контраст инвертирован для удобства восприятия); ф) резонанс вдоль

направления w $f_w = 9,03$ МГц, $U = 5$ В, $\beta \sim 90^\circ$, $\alpha \sim 6^\circ$, $\gamma \sim 15^\circ$ (контраст инвертирован для удобства восприятия).

Следует отметить, что при радиусе закругления вершины W иглы более 350 нм (тупая игла) наблюдался резонанс только вдоль направления X , что может быть вызвано двумя факторами. Во-первых, всегда существует небольшой угол (около $\sim(1-5)$ градусов) между направлением колебаний вибратора и направлением X , обусловленный точностью расположения управляющих электродов на поверхности пьезотрубки и точностью установки иглы. Поэтому вибратор возбуждает УНВ как по оси X (с большой амплитудой), так и по оси Z (с малой амплитудой). Во-вторых, вольфрамовая игла может быть концентратором ультразвуковой энергии, фокусируя ее при входе в УНВ, и эффективно распространяя локальную деформацию по всем трём координатам. Можно предположить, что острая игла концентрирует энергию у основания УНВ лучше, чем тупая. Предположим, что в случае острой иглы возбуждение, передаваемое вибратором в УНВ вдоль оси Z , хотя и меньше возбуждения вдоль оси X , но тем не менее достаточно для колебаний УНВ в двух перпендикулярных направлениях на соответствующих частотах. В случае тупой иглы (из-за худшей фокусировки энергии ультразвука) энергия, передаваемая вдоль оси Z , недостаточна для возбуждения колебаний УНВ в этом направлении, поэтому резонанс наблюдается только вдоль направления X .

На (Рис.59) показаны СЭМ-изображения резонансных траекторий, полученных в промежуточном диапазоне частот $f_i < f_r < f_w$. Видно, что характер колебаний на этих частотах отличается от предыдущих, в частности, виден узел (обозначен буквой N на Рис.59). Расстояние от узла до основания УНВ уменьшается с увеличением резонансной частоты f_r . Кроме того, на СЭМ изображении появляется замкнутая кривая $P1-P2-P3-P4-P1$, вдоль которой движется вершина УНВ в процессе колебаний. Стоит отметить, что в данном случае СЭМ изображение траектории колебаний имеет симметричную форму, в отличие от траекторий, изображенных на (Рис.59с,d). Также наблюдается размытие кончика иглы, указывающее на возникновение связанных колебаний в системе « W игла – УНВ». Аналогичное поведение обсуждалось выше и описано в [84]. Поскольку колебания иглы и УНВ являются резонансными и связанными в такой системе,

можно наблюдать парциальные резонансы W иглы и УНВ отдельно, а также связанные синфазные и противофазные резонансы.

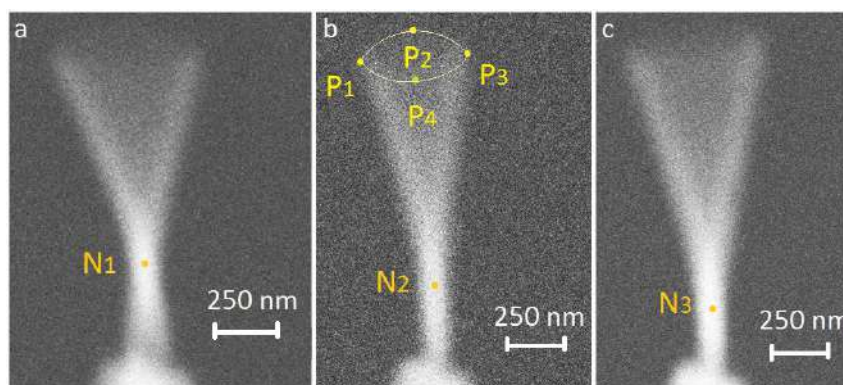


Рисунок 59. Визуализация вращательных резонансов в СЭМ. $\beta=70^\circ$ $\alpha=6^\circ$, $\gamma=15^\circ$, $U=10V$. a) $f_{r1}=8.19$ MHz; b) $f_{r2}=8.24$ MHz; c) $f_{r3}=8.28$ MHz.

Наблюдаемые на (Рис.59a,b,c) СЭМ изображения можно объяснить возникновением вращения УНВ на резонансных частотах. Такая система может рассматриваться как наномеханический ротатор (НМР). Аналогичный вращательный резонанс был также обнаружен в колебаниях вершины одиночной острой вольфрамовой иглы (Рис.60).

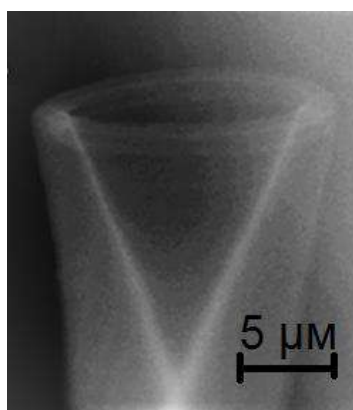


Рисунок 60. Вращательная резонансная мода вольфрамовой иглы на частоте $f_r=2.3$ MHz, $U=8V$, $\beta=80^\circ$ $\alpha=0^\circ$, $\gamma=0^\circ$.

Стоит отметить, что никаких изменений в ориентации W иглы в пьезотрубке при получении изображений, приведённых на (Рис.58(c,d)) и (Рис.59(a,b,c)) не производилось, изменялась только частота возбуждения колебаний. Также стоит отметить, что направление оси вращения ротатора не совпадает с соответствующей осью осциллятора, т.е. ось вращения НМР поворачивается при вращении относительно неподвижной оси УНВ (Рис.59) (гироскопический эффект).

Низкая контрастность СЭМ-изображений траекторий колебаний, наблюдаемых на (Рис.58e,f), связана с большим фоном от вторичных электронов, испускаемых с поверхности W иглы. Действительно, на (Рис.58e,f), можно различить не всю траекторию колебаний УНВ, а лишь её часть. Чтобы улучшить контраст необходимо уменьшить вклад от вторичных электронов, эмитируемых поверхностью иглы. Для этого при изучении ортогональных колебаний УНВ поворачивался на угол γ вокруг его оси. На (Рис.60a) показан покоящегося УНВ (вид спереди, $\gamma = 0^\circ$), а на (Рис.60b) показан вид сбоку ($\gamma = 90^\circ$). В этом случае можно полностью визуализировать траектории колебаний в перпендикулярных направлениях (см. вставки). Достаточно хороший контраст на получаемых изображениях позволил измерить АЧХ в автоматическом режиме. Методика автоматического измерения АЧХ будет описана ниже. На (Рис.60c) представлены три повторных измерения АЧХ. Резонансные частоты и добротности осцилляторов определялись с помощью обработки видеофайла с поиском резонансной частоты. Сканирование производилось по растру, аппроксимация экспериментальных данных производилась с помощью функции Лорентца. Видно, что резонансная частота вдоль направления Z в 1,38 раза больше, чем вдоль направления X , что обусловлено различной жесткостью УНВ в разных направлениях. Кроме того, видно, что при повторных измерениях резонансная частота увеличивается примерно на 1% за цикл. Понятно, что при повторных измерениях происходит увеличение поперечного размера УНВ, вызванное дополнительным осаждением углерода на его поверхности и соответствующим увеличением его массы. Увеличение массы должно приводить к уменьшению резонансной частоты, а увеличение поперечного сечения должно увеличивать изгибную жесткость и, следовательно, увеличивать резонансную частоту. Легко показать, что наблюдаемое в эксперименте увеличение резонансной частоты обусловлено увеличением поперечного размера УНВ. Действительно, резонансная частота цилиндрической консольной балки с радиусом r определяется как

$$f \sim \sqrt{\frac{I}{m}} \sim \sqrt{\frac{r^4}{r^2}} \sim r, \quad (13)$$

где I - геометрический момент инерции, m – масса на единицу длины балки.

Поскольку при увеличении радиуса балки геометрический момент инерции возрастает быстрее ($I \sim r^4$) чем масса ($m \sim r^2$), то при повторных измерениях за счет дополнительного осаждения углерода увеличивается её радиус и, соответственно, резонансная частота возрастает.

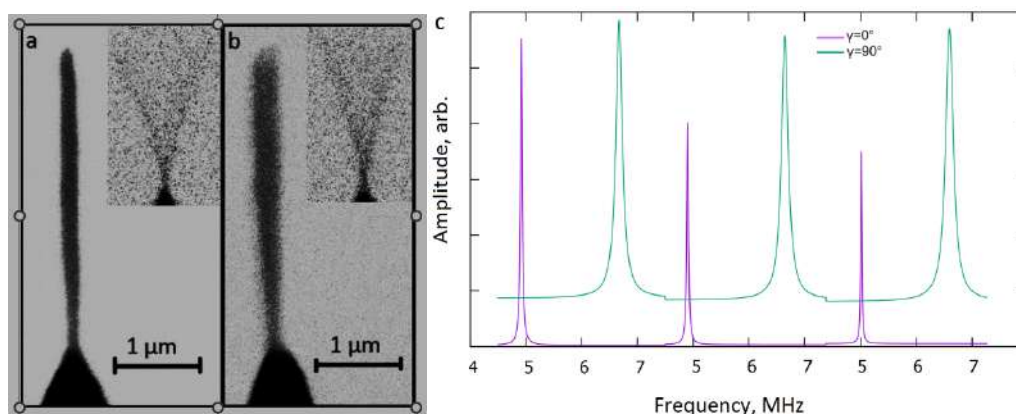


Рисунок 60. Визуализация фундаментальных резонансных траекторий УНВ вдоль оси X и Z. а) вид в плоскости XY и СЭМ-изображение резонанса $f_r=4.85$ МГц, $U=4$ В, $\beta=0^\circ$ $\alpha=0^\circ$, $\gamma=0^\circ$, $Q=160$, радиус скругления вершины ~ 150 нм, угол сходимости вершины иглы $\sim 10^\circ$ (контраст инвертирован для удобства восприятия); б) вид в плоскости XZ и СЭМ-изображение резонанса $f_w=6.77$ МГц, $U=4$ В, $Q=50$, $\beta=0^\circ$ $\alpha=0^\circ$, $\gamma=90^\circ$, (контраст инвертирован для удобства восприятия); в) три повторных измерения АЧХ в диапазоне f 4.5-7.5 МГц в двух положениях ($\gamma=0^\circ$, $\gamma=90^\circ$).

Следует отметить, что в экспериментах, представленных на (Рис.60), вращательные моды не наблюдались. Вращательные моды наблюдались при уменьшении радиуса вольфрамовой иглы до ~ 100 нм. Очевидно, что при возникновении вращательного режима колебаний веероподобные траектории движения должны наблюдаться на одной и той же частоте как при $\gamma = 0^\circ$, так и после его поворота вокруг своей оси на угол $\gamma = 90^\circ$. На (Рис.61) показаны изображения неподвижных вискероидов при углах $\gamma = 0^\circ$ и $\gamma = 90^\circ$, и соответствующие изображения траекторий колебаний на резонансной частоте $f_r = 7,03$ МГц. Стоит отметить, что в этом случае на СЭМ-изображениях наблюдается характерный узел.

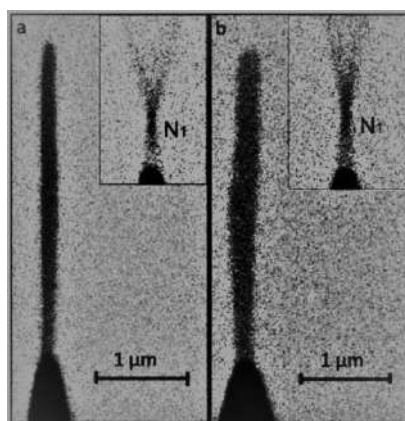


Рисунок 61. СЭМ-изображения вращательных резонансов УНВ на острой вольфрамовой игле, радиус скругления при вершине ~ 150 нм, угол сходимости конуса при вершине $\sim 5^\circ$, резонансная частота $f_r = 7,03$ МГц, $U = 12$ В. Контраст инвертирован. а) вид в плоскости XY, $\gamma = 0^\circ$; б) вид в плоскости XZ, $\gamma = 90^\circ$.

На (Рис.62) также представлены результаты визуализации более сложных колебаний каркасных 2D углеродных наноструктур. На (Рис.62с,d) наблюдаются колебания на основных частотах в перпендикулярных направлениях, а на (Рис.62е,f) наблюдаются вращательные моды на промежуточных частотах. Ориентация иглы на (Рис.62с,d,e,f) не изменялась ($\gamma \sim 90^\circ$).

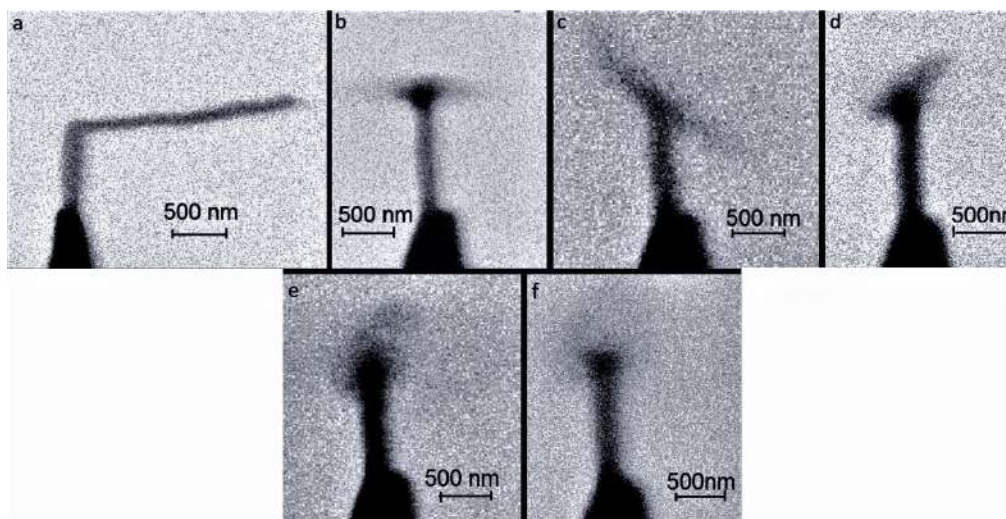


Рисунок 62. СЭМ-изображения колебаний 2D каркасных наноструктур, контраст инвертирован. а) вид в плоскости XY, $\gamma = 0^\circ$; б) вид в плоскости XZ, $\gamma \sim 90^\circ$, осцилляции отсутствуют; в) фундаментальный резонанс на частоте 8.72 МГц в плоскости XZ, $\gamma \sim 90^\circ$; д) фундаментальный резонанс на частоте 12.55 МГц в плоскости XZ, $\gamma \sim 90^\circ$, направление колебание перпендикулярно случаю; е) вращательный резонанс на частоте 9.34 МГц, $\gamma \sim 90^\circ$; ф) вращательный резонанс на частоте 9.64 МГц, $\gamma \sim 90^\circ$.

Таким образом экспериментально показано, что с использованием СЭМ можно визуализировать и исследовать сложные колебания НМО в виде УНВ, выращенных на вершинах W игл. Сечения УНВ, выращенные на вершинах игл, как правило, имеют овальную форму. В случае тупых игл с радиусом скругления более 350 нм имеют место колебания только в плоскости возбуждения. Резонансная частота УНВ, в данном случае, определяется моментом инерции в плоскости, совпадающей с размером (шириной УНВ), обуславливающим минимальную жесткость УНВ. УНВ, выращенные на вершинах острых W игл с радиусом скругления в диапазоне (100 - 350) нм, имеют резонансы в двух плоскостях вдоль направления меньшего и большего размеров поперечного сечения, соответственно. При радиусе иглы менее 150 нм наблюдаются связанные колебания вершины W иглы и УНВ. В этом случае возникают вращательные резонансы УНВ. Вращение вершины УНВ по замкнутой кривой можно визуализировать в СЭМ. Частоты НМР лежат в диапазоне между основными частотами НМО, соответствующими взаимно ортогональным направлениям в сечении УНВ. Из анализа СЭМ-изображений следует, что ось, вокруг которой вращается вершина УНВ, не совпадает с осью, вблизи которой происходят колебания на основных резонансных частотах (ось НМР не совпадает с осью НМО).

3.4. Автоматизация измерения амплитудно-частотных характеристик углеродных нановикеров в СЭМ

Преимущество использования СЭМ заключается в том, что появляется возможность измерять АЧХ непосредственно в процессе изготовления НМО. Понятно, что для того, чтобы выполнить измерения АЧХ вручную, анализируя СЭМ изображения “in situ” в зависимости от частоты колебаний, желательно заранее достаточно точно знать в каком диапазоне находится резонансная частота. При этом, на результаты измерений может повлиять субъективный фактор, поскольку задача усложняется тем, что НМО может иметь несколько близко расположенных резонансов, обусловленных, например, отличием формы УНВ от формы идеального цилиндра. Ниже представлен метод автоматического

определения АЧХ НМО с помощью СЭМ. Измерение АЧХ осуществляется путем анализа методами “машинного зрения” последовательности СЭМ изображений осциллирующего УНВ, полученных в режиме вторичных электронов. Очевидно, что автоматизация измерения АЧХ исключает субъективный фактор.

Ниже представлены два способа измерения АЧХ по анализу видеопоследовательности СЭМ изображений НМО:

1 - по двумерному изображению $I(x,y)$, где I – яркость изображения пропорциональная интенсивности сигнала с детектора вторичных электронов, при этом УНВ целиком находится в поле сканирования СЭМ. (Рис.63),

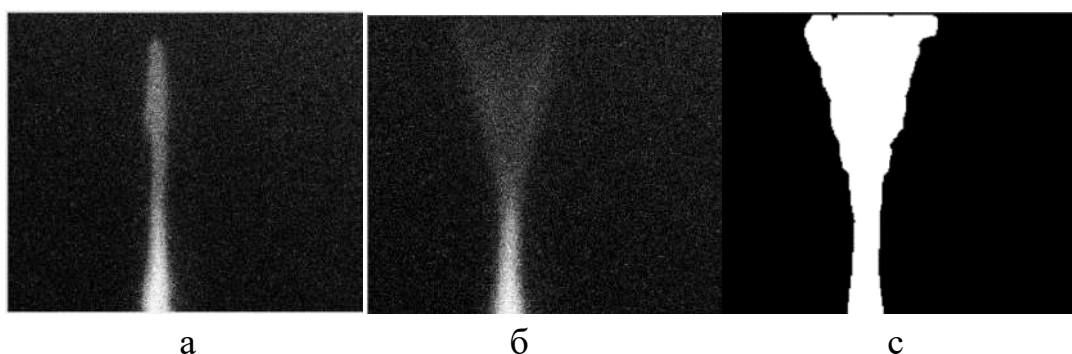


Рисунок 63. Пример обработки двумерных изображений УНВ

- а) Изображение УНВ при отсутствии колебаний. Толщина УНВ – (100-200) нм;
- б) изображение колеблющегося УНВ;
- с) результат обработки изображения: выделение на изображении области, ограниченной крайними положениями вискера

2 – по одномерному изображению $Y(x)$, где Y – численное значение, пропорциональное интенсивности сигнала с детектора вторичных электронов, при этом электронный пучок сканирует по линии, пересекающей вершину УНВ в направлении перпендикулярном его оси. (Рис.64).

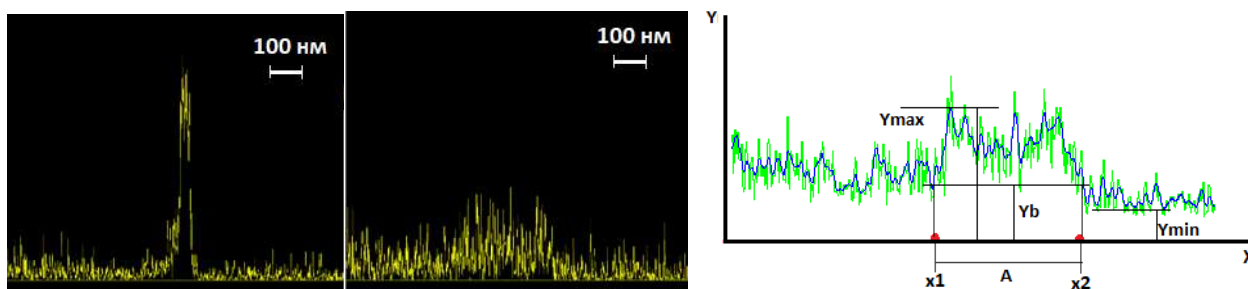


Рисунок 64. Пример обработки изображений, полученных при сканировании электронным пучком по линии, пересекающей вершину УНВ перпендикулярно его оси. а) малая амплитуда колебаний УНВ вдали от резонанса, б) максимальная амплитуда колебаний УНВ на резонансной частоте,

в) кривая, полученная в результате распознавания значений на рис.(б). Y – численное значение, пропорциональное интенсивности сигнала с детектора вторичных электронов. Амплитуда колебаний НМО определяется как $A = X_2 - X_1$.

Задачей обработки изображений в обоих случаях является определение амплитуды колебаний УНВ на видеокадре, соответствующем определенной возбуждающей частоте, путем измерения амплитуды размытия его изображения. С этой целью для двух способов измерений разработаны специальные алгоритмы.

Собственные резонансные частоты нановискеров зависели от их геометрических размеров и лежали в диапазоне (5-10) МГц. Запись видеоизображения синхронизована с разверткой частоты возбуждения колебаний НМО в заданном диапазоне. Время развертки частоты возбуждающего генератора от минимального до максимального значения составляет (30-60) сек. Диапазон развертки частоты возбуждающего генератора составляет ~ 4 МГц. Частоты строчной и кадровой разверток СЭМ составляют 30-100 КГц и 1-2 КГц, соответственно. Видеозапись эксперимента выполняется с частотой 10-20 кадров в секунду. Таким образом, в каждой видеозаписи содержится несколько тысяч кадров. В случае необходимости измерения могут повторяться заданное число раз. Если скорость развертки частоты имеет величину V МГц/сек, а запись видеоизображения осуществляется со скоростью N кадров/сек, то частоты колебаний, соответствующие соседним кадрам, отличаются на величину $\Delta f = V/N$ МГц. Таким образом, каждому кадру соответствует частота колебаний $f = f_0 + \Delta f \cdot n$, где f_0 - начальная частота развертки, n - номер кадра. В нашем случае частоты, соответствующие соседним кадрам, отличались приблизительно на 1 кГц.

Если УНВ целиком находится в поле сканирования СЭМ (Рис.63), то видеозапись его колебаний содержит совокупность двумерных изображений $I_{\omega}(x,y)$ соответствующих различным частотам колебаний.

Так как частота колебаний нановискера $\sim (5-10)$ МГц много больше частоты сканирования электронного пучка (30-100 КГц) и частоты кадровой развертки (10-20 Гц), а время сбора сигнала для построения кадра (0.05-0.1 сек) на 2-3 порядка превосходит период колебаний $((4-10) \cdot 10^{-6}$ сек) УНВ, то на одном СЭМ-кадре

собирается многократный сигнал от всех точек, в которых находился УНВ в процессе колебаний. Поэтому, при приближении возбуждающей частоты к резонансной частоте УНВ его изображение “размывается”. Очевидно, что максимальное размытие изображения возникает на резонансной частоте. Определим размытие изображения как величину, пропорциональную площади области, ограниченной крайними положениями колеблющегося УНВ (Рис.63с), и будем считать, что эта величина пропорциональна амплитуде его колебаний.

Алгоритм обработки каждого кадра последовательности двумерных $I(x,y)$ изображений включает следующие операции: фильтрация шумов изображения, сглаживание и построчная пороговая обработка. После пороговой обработки для заполнения мелких «дырок» и очищения изображения от мелкого «мусора» применяются морфологические операции замыкания и размыкания [85]. Блок-схема алгоритма обработки одного кадра приведена на (Рис.65) (правая ветвь).



Рисунок 65. Блок-схема алгоритма построения АЧХ при его визуализации в СЭМ.

При построении АЧХ для каждого кадра вычисляется величина, пропорциональная амплитуде колебаний УНВ и строится зависимость квадрата данной величины от соответствующей каждому кадру возбуждающей частоты.

На (Рис.64) приведен пример одномерных изображений $Y(x)$, получаемых при сканировании электронным пучком по линии, пересекающей вершину УНВ

перпендикулярно его оси. На (Рис.64а) приведено изображение, соответствующее колебаниям УНВ с малой амплитудой, когда частота пьезовибратора заметно отличается от резонансной частоты НМО, и УНВ практически не колеблется. На зависимости $Y(x)$ наблюдается пик, ширина которого отражает диаметр УНВ. Изображение на (Рис.64б) соответствует резонансным колебаниям УНВ. В этом случае за время сканирования электронного луча по линии перпендикулярной оси УНВ на детектор вторичных электронов СЭМ поступают электроны со всех точек пространства, в которых многократно находилась вершина УНВ в процессе колебаний, т.е. сигнал от УНВ “размазан” в пространстве по линии, вдоль которой колеблется вершина УНВ. В результате ширина пика на графике зависимости $Y(x)$ увеличивается, а его амплитуда уменьшается. Алгоритм обработки каждого кадра последовательности изображений одномерных сигналов $Y(x)$ включает следующие операции: распознавание значений и построение кривой $Y(x)$ по изображениям видеопоследовательности кадров, перехваченных с экрана СЭМ (Рис.64а,б), медианная фильтрация шумов на этой зависимости и сглаживание кривой путем усреднения в скользящем окне, определение амплитуды колебаний путем измерения ширины пика на сглаженной зависимости. Схема алгоритма представлена на (Рис.65) левая ветвь.

Для измерения ширины пика сначала определяется положение и величина максимума кривой (Y_{max} на Рис.64в). По величине максимума вычисляется уровень Y_b , по которому определяется граница пика (Рис.64в). Уровень Y_b определяется следующим образом:

$$Y_b = Y_{min} + k(Y_{max} - Y_{min}), \quad (14)$$

$k < 1$, стандартное значение $k=0.25$. Величина коэффициента k , задается при помощи интерфейса программы обработки Положения левой и правой границ пика (точки $x1$ и $x2$ на (Рис.64в) определяются путем нахождения точек, в которых сглаженная кривая (изображена синим цветом) пересекает уровень Y_b . Поиск точек $x1$ и $x2$ выполняется путем движения по сглаженной кривой $Y(x)$ из положения ее максимума как в сторону уменьшения ($x1$), так и увеличения ($x2$) значений координаты x .

После обработки всех кадров видеопоследовательности строится АЧХ УНВ в виде зависимости квадрата амплитуды колебаний от частоты возбуждения (Рис.66).

На (Рис.58) приведена АЧХ вынужденных колебаний УНВ, полученная при обработке видеопоследовательности СЭМ изображений, снятых в процессе сканирования фокусированным электронным пучком, пересекающим вершину УНВ вдоль линии перпендикулярной его оси. Время линейной развертки частоты генератора от 4,95 МГц до 5,40 МГц составляло 7 секунд при времени сканирования одной линии электронным пучком 30 микросекунд.

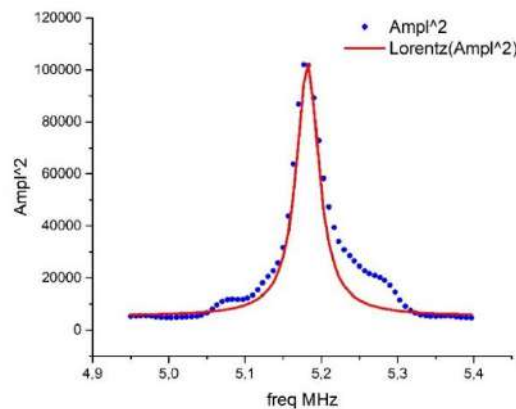


Рисунок 66. АЧХ вынужденных колебаний УНВ.

С целью автоматического определения добротности НМО выполняется автоматическая аппроксимация главного пика АЧХ (пика с наибольшей амплитудой) функцией Лорентца по методу наименьших квадратов с использованием итерационного алгоритма Гаусса-Ньютона [86].

В реальном эксперименте форма НМО на основе УНВ может отличаться от формы идеального цилиндра, что может приводить к существованию нескольких резонансных частот, зависящих от направления действия возбуждающей силы. Более сложную форму колебаний также будут иметь УНВ с асимметрией формы и модифицированные каркасными структурами. Наконец в системе “УНВ – острая металлическая игла” могут возникать связанные колебания, обусловленные собственными резонансами иглы. В этом случае анализ АЧХ выполняется в интерактивном режиме путем аппроксимации множественными пиками при помощи нелинейного решения задачи наименьших квадратов методом Левенберга-Марквардта [86] и сравнения АЧХ, полученных при разных ориентациях УНВ.

На (Рис.67) представлена видеопоследовательность, полученная при записи двумерных изображений колебаний УНВ с использованием первого метода, когда УНВ целиком находился в поле сканирования СЭМ (Рис 67а,б,в), соответствующие бинарные изображения, по которым определялась амплитуда колебаний НМО (Рис.67г,д,е) и АЧХ (Рис.67ж), построенная и обработанная по описанному выше алгоритму. Частотный диапазон и время развертки частоты составляли (7-9) МГц и 30с, соответственно. На АЧХ отчетливо различаются 3 пика с резонансными частотами 8.341 ± 0.005 МГц, 8.432 ± 0.001 МГц, 8.579 ± 0.001 МГц, и добротностями 101 ± 14 , 192 ± 10 , 84.1 ± 3.4 , соответственно.

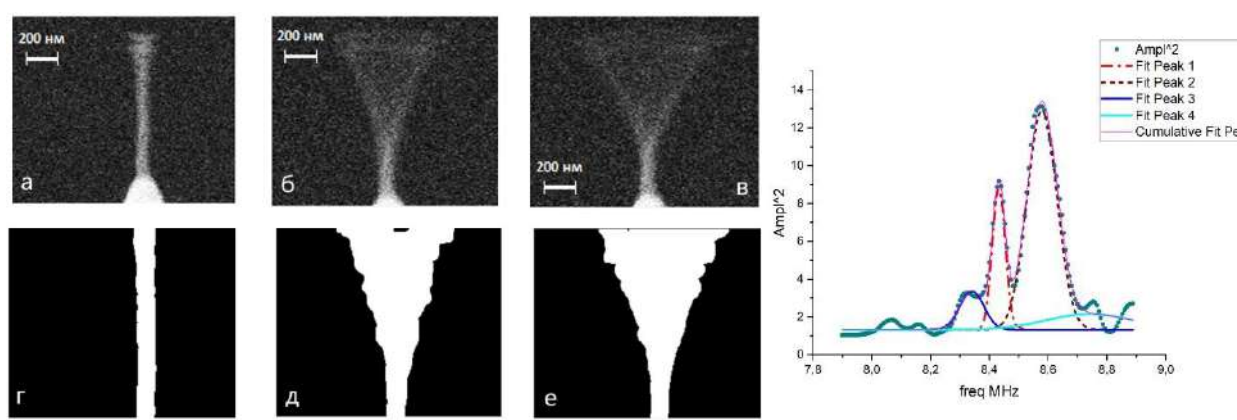


Рисунок 67. Анализ АЧХ УНВ сложной формы. а) состояние покоя; б) колебания с амплитудой, соответствующей Peak1; в) колебания с амплитудой, соответствующей Peak2; г,д,е) бинарные изображения УНВ, соответствующие состояниям а,б,в; ж) АЧХ колебаний и ее аппроксимация множественными пиками, имеющими форму Лорентциана.

Следует отметить, что при использовании СЭМ для измерения АЧХ НМО необходимо принимать во внимание влияние электронного пучка СЭМ на резонансные характеристики УНВ. Действительно, даже в условиях высокого вакуума в рабочей камере СЭМ всегда присутствует загрязнение углеводородными молекулами. В результате в процессе получения СЭМ изображений на поверхности УНВ всегда осаждается небольшое количество углерода, образующегося в результате разложения углеводородов под действием фокусированного электронного пучка. Очевидно, что это приводит к сдвигу резонансной частоты НМО, который необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных данных. Понятно, что уменьшение времени экспозиции НМО под электронным

пучком уменьшит искажения, вносимые процессом измерения. Интересно также отметить, что, как установлено экспериментально, экспозиция по линии приводит к уменьшению резонансной частоты, в то время как экспозиция по кадру приводит к её увеличению. Это связано с тем, что в первом случае происходит осаждение углерода по линии сканирования, пересекающей УНВ без изменения его диаметра по всей длине, приводящее к появлению добавочной массы на его вершине и, как следствие, уменьшению резонансной частоты. Во втором случае углерод осаждается по всей длине УНВ, и вместе с добавлением массы увеличивается его диаметр по всей длине. При этом, добавление массы уменьшает резонансную частоту, а увеличение диаметра приводит к преимущественному увеличению жесткости УНВ (это было описано выше), что должно сдвигать резонансную частоту в противоположную сторону. Для оценки частотного сдвига в результате дополнительного осаждения углерода под электронным пучком, воспользуемся выражением (9). При сканировании по кадру добавочная масса равномерно распределена по всей длине балки, поэтому эффективная масса осциллятора изменяется пропорционально изменению жесткости и резонансная частота за время получения спектра увеличивается на $\sim 3\%$. При сканировании по линии масса навески существенно изменяет эффективную массу нагруженного осциллятора, при неизменной жесткости НМО, поэтому резонансная частота, согласно выражению (9), уменьшается, за время, требуемое для снятия спектра на $\sim 1,5\%$.

Предложены методика автоматизации измерения АЧХ НМО в виде УНВ, локализованного на вершине металлической иглы, основанная на анализе видеопоследовательности одномерных и двумерных СЭМ изображений методом машинного зрения. Методика апробирована при измерении АЧХ УНВ с резонансной частотой ~ 10 МГц. Аппроксимация АЧХ функцией Лорентца позволяет оценить резонансную частоту главного пика и его добротность в автоматическом режиме, а также извлечь соответствующие параметры из АЧХ с множественными пиками в интерактивном режиме. Показано, что, предложенный алгоритм автоматизации измерений позволяет выявить тонкую структуру в спектре АЧХ, что важно при исследовании сложных колебаний. Обнаружена различная степень влияния электронного пучка на измерение АЧХ нановискера при записи

одномерных и двумерных СЭМ изображений. Выбор способа измерения АЧХ из двух предложенных должен определяться характером решаемой задачи.

3.5. Определение динамического диапазона и порога чувствительности резонансного детектора массы на основе углеродного нановискера. Методика закрепления тестовых наночастиц на вершине углеродного нановискера

Резонансные детекторы массы на основе УНВ, локализованные на вершине W иглы, были исследованы экспериментально путем определения массы эталонных наносфер (НС) с известными размерами и плотностью. Схема экспериментальной установки представлена (Рис. 49).

Основная проблема, которую требовалось решить – это перенос и надежное закрепление измеряемого объекта на вершине УНВ. Для измерения отклика РДМ были проведены эксперименты по взвешиванию одиночных кварцевых НС диаметром ~ 350 нм, сферических наночастиц (НЧ) из оксида титана диаметром $\sim (100-130)$ нм, и золотых НС диаметром ~ 150 нм. Перед прикреплением НС, измерялась собственная резонансная частота УНВ (Рис.68).

Прикрепление к вершине УНВ эталонных НС проводилось следующим образом. Предварительно НС высаживались на кремниевую подложку, затем НЧ подхватывались и помощью W иглы, закрепленной на пьезомикроманипуляторе (Kleindiek, Германия).

Под действием фокусированного пучка электронов, незаземленное вольфрамовое острие накапливает отрицательный заряд и создает электрическое поле. Под действием электрического поля диэлектрическая НС поляризуется и притягивается к отрицательно заряженному металлическому острию. Переход диэлектрической НС на W иглу можно наблюдать в СЭМ, когда расстояние между иглой и НС достигает ~ 30 нм. На втором этапе наночастица, локализованная на вершине вольфрамовой иглы, перемещалась с помощью манипулятора к вершине УНВ. После соприкосновения НС с УНВ в точке их механического контакта с помощью фокусированного электронного пучка производилось кратковременное

(<1с) дополнительное осаждение углерода. Затем манипулятор отводился в сторону, а НС оставалась в точке контакта. После такого “углеродного приваривания” НС к вершине УНВ снова определялась резонансная частота НМО (Рис.68).

При низком давлении манипулирование наночастицами SiO_2 осуществлялось с помощью микроманипулятора в камере СЭМ. Для контроля за манипулированием при атмосферном давлении использовался КЛСМ.

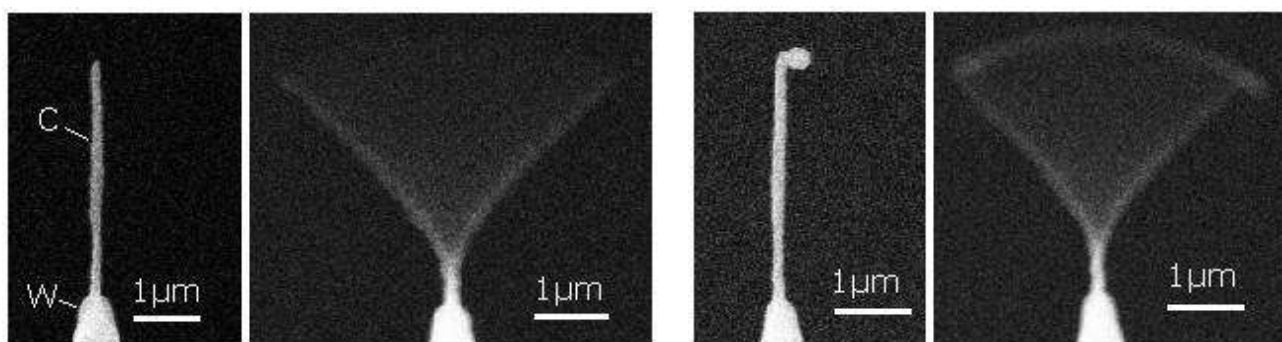


Рисунок 68. Электронные изображения покоящегося (а) и нановискера, находящегося в резонансе на частоте 3,68 МГц (б); покоящегося (с) и резонирующего на частоте 2,58 МГц (д) нановискера с кварцевой наночастицей на кончике.

Масса сферической кварцевой наночастицы определялась как:

$$M_{\text{сферы}} = V\rho = \frac{4}{3}\pi r^3\rho, \quad (17)$$

где r – радиус наносферы, а ρ — плотность кварца. Пространственное разрешение сканирующего электронного микроскопа позволяет измерить диаметр, прикрепленной наночастицы с точностью ~ 7 нм. Тогда, положив значение плотности кварцевых наносфер $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,4 \text{ г/см}^3$, получим $M_{\text{SiO}_2} = V\rho = 31,5 \pm 3,1$ (фг). Массу цилиндрических наноосцилляторов можно оценить по формуле: $M_{\text{НМО}} = \pi r_{\text{НМО}}^2 \cdot l \cdot \rho_c$, где $\rho_c = 2,2 \text{ г/см}^3$ - плотность аморфного углерода, $r_{\text{НМО}}$ - радиус и l - длина УНВ, соответственно. Тогда, для эффективной массы НМО (с учётом коэффициента 33/140 для балок, зажатых с одного конца) получим: $M_{\text{НМО}} = 56,7 \pm 9,5$ (фг). Масса кварцевой наносферы (SiO_2), измеренная через соотношение объёма и плотности (17) равняется: $M_{\text{SiO}_2} = V\rho = 31,5 \pm 3,1$ (фг), в то время, как масса, измеренная по сдвигу резонансной частоты (9), равнялась $M_{\text{SiO}_2}^{\Delta\omega} = 26,7 \pm$

5,9 (фг). Видно, что полученные результаты согласуются в пределах ошибки измерения.

Поскольку масса кварцевых наносфер была относительно большой, то для более точной оценки чувствительности детектора были проведены эксперименты с наносферами TiO_2 диаметром 120 нм. При этом измерения резонансных частот проводились последовательно после прикрепления очередной частицы (Рис.69).

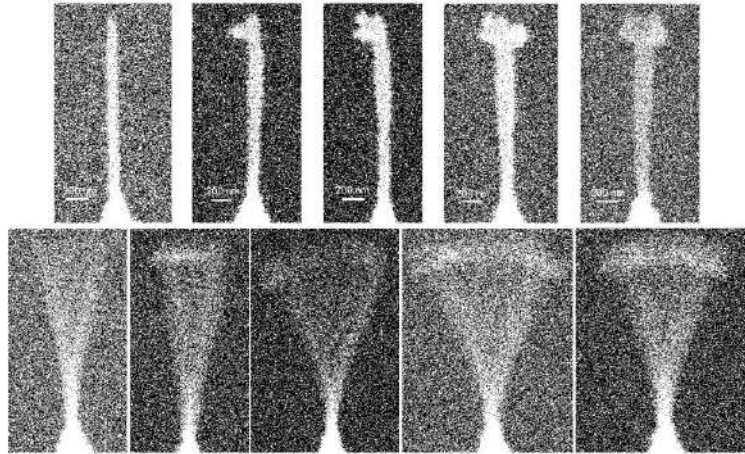


Рисунок 69. Серия СЭМ изображений резонансов НМО, измеренных последовательно с прикреплением четырех сферических наночастиц TiO_2 .

Положив для плотности наносфер из оксида титана значение $\rho_{\text{TiO}_2} = 3,9 \text{ g/cm}^3$, получим значение массы НЧ: $M_{\text{TiO}_2} = 2,7 \pm 0,8 \text{ (fg)}$. Измерение массы этой наночастицы по сдвигу резонансной частоты дает: $M_{\text{TiO}_2(\omega)} = 3,0 \pm 1,0 \text{ (fg)}$.

На Рисунке 63 представлены экспериментальные точки, соответствующие измерению сдвига резонансной частоты НМО от массы четырех TiO_2 НС такого же диаметра (120 нм), последовательно прикрепленных к вершине УНВ. Также на (Рис.70) представлены три аналитические кривые, рассчитанные с помощью численного моделирования сдвига резонансной частоты от последовательного прикрепления 4-х НЧ к вершине модельного УНВ, соответствующие НЧ разного диаметра.

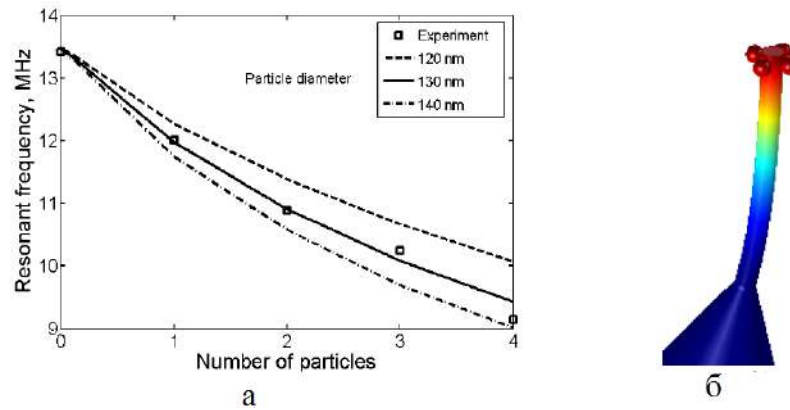


Рисунок 70. а) Сдвиг резонансной частоты УНВ в зависимости от количества прикрепленных НЧ разного диаметра, б) пример компьютерной модели с 4-мя TiO_2 НЧ, закрепленными на вершине осциллирующего УНВ.

Экспериментальная кривая, полученная в рамках линейного приближения, совпадает с результатами численного расчета для частиц с диаметром $d=130$ нм, выполненного с использованием метода конечных разностей в программном пакете Comsol Multiphysics.

Из полученных экспериментальных зависимостей можно оценить чувствительность сенсора. Для этого, исходя из добротности НМО, положим для минимального измеряемого сдвига резонансной частоты значение ~ 10 kHz. Тогда, для минимальной массы, детектируемой с помощью предложенного датчика, получим значение $\sim 10^{-17}$ г, что согласуется с формулой (9).

Следует отметить, что титановые наночастицы удалось закрепить на вершине УНВ также только с помощью «углеродной наносварки», однако время, потребовавшееся для приваривания НС в этом случае, существенно возросло (до ~ 5 секунд). Очевидно, что в этом случае возросло и количество осаждаемого углерода в месте контакта. При приваривании наночастиц диаметром ~ 120 нм наблюдалось интенсивное осаждение углерода в области наночастицы. Избыток углерода при этом распределяется по поверхности наночастицы, увеличивая её диаметр со 120 нм до 140 нм (Рис.70а). По-видимому, это связано с усилением электрического поля E у поверхности электрически заряженной диэлектрической наносферы, в соответствии с выражением $E \sim 1/r^2$. Расхождение ~ 10 нм в оценке диаметра НЧ, полученное с помощью численного моделирования связано с неучтенным слоем углерода на поверхности TiO_2 НЧ. При оценке массы TiO_2

наносфер необходимо учитывать вклад углеродной оболочки в сдвиг резонансной частоты НМО.

Стоит отметить, что характер приваривания более крупных SiO_2 наносфер отличался. В случае более крупных НЧ SiO_2 углерод осаждался в зазоре между поверхностью вискера и поверхностью наносферы (Рис.71б) без видимого изменения радиуса НЧ.

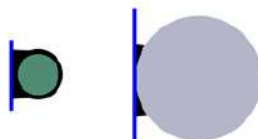


Рисунок 71. Схема, демонстрирующая характер прикрепления наночастицы к поверхности УНВ с помощью «углеродной сварки». Зелёным показана НЧ TiO_2 диаметром 110 нм, серым – НЧ SiO_2 диаметром 350 нм

Эксперименты по манипулированию кварцевыми НЧ проводились также и при атмосферном давлении (Рис.72). Для этого установка переносилась на столик 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.

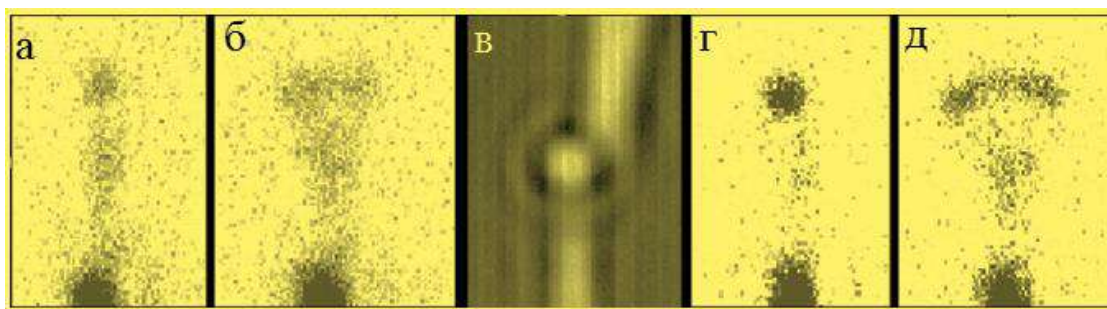


Рисунок 72. КЛСМ изображения покоего НМО (а,г) и резонирующего на 7,45 МГц (б) and 3,01 МГц (д). На изображении (в) процесс фиксации сферической наночастицы на кончик УНВ.

При этом масса SiO_2 наносфер, измеренная при атмосферном давлении и вычисленная по уравнению (9), оказалась равной $M_{\text{SiO}_2(\omega)} = 37,5 \pm 8,4(fg)$, что количественно согласуется с измерениями, проведенными в вакууме.

Очевидно, что преимуществом оптического метода измерения резонансной частоты НМО является отсутствие осаждения углерода, влияющее на точность измерений. Однако, с другой стороны, точность оптической визуализации траектории колебаний НМО значительно хуже точности достигаемой с использованием СЭМ. Кроме того, манипулирование наносферами под контролем КЛСМ значительно затруднено по сравнению с манипулированием под контролем СЭМ из-за малой глубины фокусировки (~ 300 нм в отличие от >100 мкм для СЭМ). Стоит отметить, что, проводя эксперименты с использованием КЛСМ, наблюдается перескок наночастицы SiO_2 с кончика W иглы на кончик УНВ. Это можно связать с поляризацией диэлектрической НС под действием фокусированного лазерного излучения и возникновением момента движения НС в сильном градиенте электромагнитного поля, похожий эффект используется в работе лазерного пинцета.

Были также проведены эксперименты с золотыми НС, которые, как известно, применяются для детектирования биохимических реакций [87]. Металлические НС благодаря плазмонному резонансу имеют яркий пик в спектре отражения света на определенной длине волны, облегчающий регистрацию оптическими системами. Поэтому Au НС представляются перспективными для детектирования массы продуктов биохимических реакций с использованием РДМ.

Были проведены эксперименты по манипулированию золотыми НС диаметром около 200 нм, однако закрепить их на вершине УНВ путем «приварки углеродом» не удавалось из-за сильной адгезии Au НС к поверхности W иглы. Было экспериментально установлено, что в случае с золотой НС при фокусировании электронного пучка в область контакта «УНВ - Au НС» происходит осаждение углерода не со стороны контакта Au НС с поверхностью УНВ, а со стороны контакта с поверхностью W иглы. Можно предположить, что в этом случае заряд стекает по проводящей НС в сторону, проводящей W иглы. Это приводит к нарушению распределения электрического поля в контакте «УНВ-НС–W игла», свойственного для случая диэлектрических НС, что в конечном итоге негативно влияет на процесс прикрепления.

В связи с невозможностью «углеродного приваривания» Au НС к поверхности УНВ был предложен и исследован другой подход для их закрепления. На вершине УНВ создавались углеродные «наноловушки» (Рис.73) способные захватывать НС.

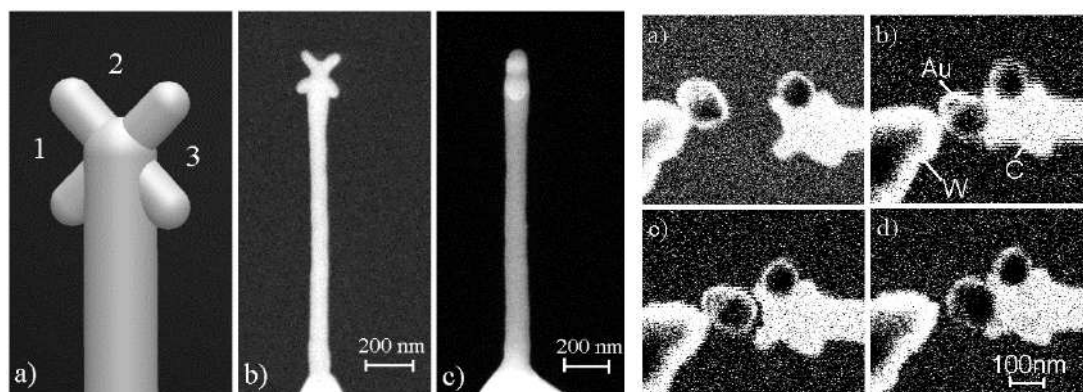


Рисунок 73. Наноловушки на вершине УНВ и процесс закрепления Au НС. а) Модель ловушек, 1,2,3 – места для захвата НЧ, б) СЭМ-изображение УНВ с ловушками, вид спереди, в) СЭМ-изображение УНВ с ловушками, вид сбоку, д) НС, расположенная на кончике W иглы, приближается к ловушке, е) НС в контакте с ловушкой, ф) удаление НС от УНВ и образование зазора, г) захват НС ловушкой.

Ловушки для захвата НЧ изготавливались следующим образом. Во-первых, на кончике W иглы выращивался УНВ. Затем электронный пучок фокусировался на свободном конце УНВ и перемещался на короткое расстояние (около 200 нм) под углом 45 градусов к оси УНВ. Таким образом формировался каждый из четырёх отростков. В результате на свободном конце УНВ выращивалась крестообразная наноструктура. Модель ловушки и ее СЭМ-изображение показаны на (Рис.73). На следующем этапе измерялась АЧХ созданного НМО с ловушками (Рис.74).

Во время измерений резонансной частоты УНВ, при визуализации траектории колебаний УНВ выбиралась область сканирования, не захватывающая точку заделки УНВ у вершины иглы и наноловушку. Это делалось для минимизации сдвига резонансной частоты, возникающего под действием осаждения углерода во время измерений. По нашим оценкам за 20 секунд развертывания частоты (один цикл сканирования) масса УНВ увеличивается на $\sim 1 \cdot 10^{-16}$ г, стоит отметить что частота развёртки при сканировании в СЭМ позволяет произвести развёртку задающей частоты от ВЧ-генератора за время ~ 5 с, то есть минимально допустимая поправка (по осаждению углерода за время измерений) составляет $\sim 0.25 \cdot 10^{-17}$ г, что

соответствует оценке минимальной измеряемой массы по формуле (9). Такое количество дополнительной массы, по меньшей мере, на два порядка меньше массы используемых в данных эксперименте НЧ.

Для проверки стабильности резонансной частоты НМО во времени были проведены аналогичные измерения с интервалом в 1 час. В промежутке между измерениями давление в рабочей камере СЭМ не изменялось, а электронный пучок выключался. Наблюдаемый сдвиг частоты соответствовал только дополнительному осаждению углерода в процессе измерения, что подтверждает временную стабильность резонансной частоты УНВ.

Стоит отметить, что изготовление НМО с наноловушками, размещение на ней взвешиваемой НС и измерение АЧХ РДМ возможно в едином эксперименте в рабочей камере СЭМ в условиях высокого вакуума, что позволяет исключить конденсацию воды на поверхности НМО или какие-либо загрязнения поверхности, имеющие место при атмосферном давлении.

На СЭМ-изображении УНВ с ловушкой (Рис.73) видны три наноловушки, предназначенные для захвата наночастиц. Присоединение наносферы Au к ловушке проводилось в три этапа. На первом этапе наносферы Au, высаженные на кремниевую подложку, помещали в камеру СЭМ. Далее вольфрамовая игла, установленная на пьезоманипуляторе, опускается и захватывает НС с поверхности Si подложки. На втором этапе НС перемещается манипулятором до контакта с вершиной УНВ (Рис.66). На третьем этапе игла с НС отдалается на ~ 30 нм от УНВ (Рис.73). При этом было обнаружено, что именно при появлении зазора после соприкосновения НС перепрыгивает с кончика иглы манипулятора в ловушку (Рис.73). По-видимому, такой прыжок возникает из-за действия электростатической силы, вызванной кинетикой электрического заряда во время разрыва контакта между золотой НС (с высокой электропроводностью) и УНВ (с низкой электропроводностью) под воздействием электронного луча. После этого манипулятор отводится в сторону, а НС остаётся закрепленной в ловушке на УНВ.

На (Рис.74а) представлен результат захвата Au наносфер на ловушку. Хорошо видно, что три наносферы локализованы точно в ловушках, занимая места, обозначенные на (Рис.73а). На (Рис.74с) представлено СЭМ-изображение

колебаний УНВ с Au НС на резонансной частоте. Можно видеть, что наносфера остается в ловушке во время колебаний УНВ, что демонстрирует высокую прочность закрепления.

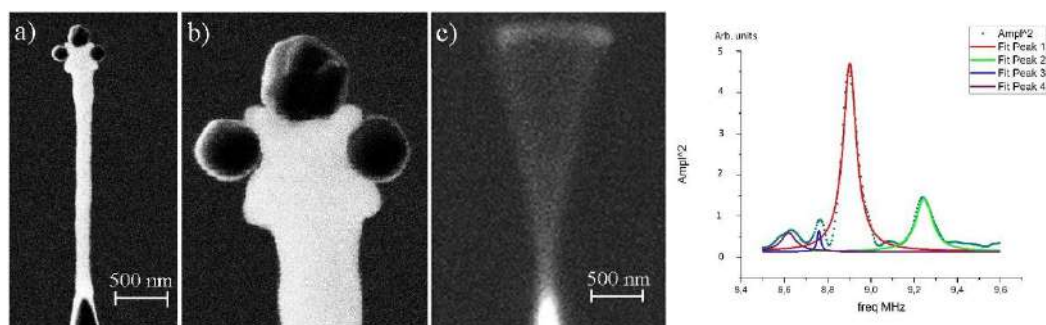


Рисунок 74. СЭМ-изображения УНВ с Au НС. а, б) Три наночастицы Au, закреплены наноловушкой, в) резонансные колебания углеродного наноосциллятора после присоединения одной наночастицы ($f = 2,23$ МГц), д) АЧХ РДМ, представленного на (Рис.66).

Масса золотой наносферы, измеренная с помощью РДМ которая составила $(49,6 \pm 9,2) \cdot 10^{-15}$ г, а масса, измеренная из соотношения объёма и плотности составила $(43,5 \pm 12,9) \cdot 10^{-15}$ г. Как можно видеть, измеренное значение массы золотой наносферы соответствует расчетному значению в пределах ошибки измерения.

3.6. Выводы.

Таким образом в результате проведенных исследований показано, что УНВ, созданные методом осаждения углерода из газа прекурсора под воздействием ФЭП, являются перспективными элементами для создания РДМ в диапазоне $(10^{-14}-10^{-17})$ г. Показано, что при поперечных размерах УНВ ~ 100 нм, РДМ на их основе могут функционировать как в вакууме, так и при атмосферном давлении. С использованием метода аддитивного роста возможно создание наноловушек на вершинах УНВ, обеспечивающих закрепление Au НЧ без дополнительной приварки к поверхности УНВ и, следовательно, без загрязнения поверхности закрепляемых НЧ. Последний факт особенно важен, при использовании НЧ в качестве основы для закрепления биологических молекул в биохимических исследованиях.

Глава 4 Особенности применения зондов в виде стеклянных капилляров с наноапертурой в сканирующей капиллярной микроскопии

Как было упомянуто выше при измерении ионной проводимости СКМ-зондов в физиологических растворах наблюдается нелинейный характер ВАХ, что объясняется перекрытием потенциалов двойного электрического слоя на близко расположенных внутренних стенках НП, которые имеют отрицательный поверхностный заряд в водных растворах с $\text{pH} \geq 4$. Данный эффект иногда называют диодным эффектом, так как внешне ВАХ нанопипеток похожи на ВАХ полупроводниковых диодов. Степень нелинейности зависит от размера апертуры НП, pH раствора и угла при вершине НП. При этом обычно вводится коэффициент нелинейности как отношение большего тока при одной полярности к меньшему току на другой полярности (обычно его называют коэффициентом ректификации). Для НП с диаметрами апертуры ~ 100 нм коэффициенты ректификации лежат в диапазоне (1-1.5), и могут достигать значений >50 для апертур диаметром $\sim (5-50)$ нм. Стоит отметить, что высокие значения коэффициентов ректификации также могут быть связаны с перекрыванием наноканала воздушными пузырями, а также микро- и наночастицами различной природы, имеющими поверхностные заряды в диапазоне $\pm(10-100)$ мКл/м³. Для корректного описания нелинейных ВАХ требуется решить систему уравнений: уравнение Пуассона с учетом объёмного заряда в электролите и поверхностного заряда на стенках НП, а также уравнение Нернста-Планка [89]. Однако, при использовании данной модели демонстрируется хорошее совпадение теоретического и экспериментального значений коэффициента нелинейности, однако абсолютные значения измеренных ионных токов плохо согласуются с результатами моделирования. Например, в работах [89,90] возникает слишком много параметров для подгонки, хорошую качественную корреляцию с экспериментом даёт модель, развитая Servera [91], совмещающая модель Пуассона и Нернста-Планка. Позже эту модель развили путём добавления уравнения Навье-Стокса, чтобы учесть электроосмотический поток через конвективный член в уравнении Нернста-Планка [94]. Зачастую при подгонке используется эффективный радиус апертуры НП [91], или используют эффективное значение для

плотности поверхностного заряда (превышающие на порядок табличные значения) [95], очевидно, что такой подход можно применять в исследованиях для только грубых, качественных оценок. В работе [96] учтены электрофоретический и релаксационный эффект, вызванные межмолекулярными взаимодействиями (термодинамическое описание диффузии в растворах с учётом активности ионов, разработанное Льюисом, Дебаем и Онзагером [97]), которые не учтены в рамках классической теории ионного транспорта Нернста-Планка, при этом авторы сообщают о высоком количественном согласии между экспериментальными и расчётными ВАХ. Однако, в этой работе не учитывается электроосмотический поток при расчёте ионного тока. Авторы не приводят объяснения этому допущению, однако численный эксперимент показал, что СКМ-зонды, которые описывают авторы имеют угол при вершине $>5^\circ$, при такой геометрии наноканала влияние электроосмотического потока, действительно, незначительно ($\sim 1\%$).

Однако, в нашем случае, при сравнении модельных и экспериментальных ионных токов, протекающих через СКМ-зонды, имеющие угол при вершине $\sim(1-2)^\circ$ влияние электроосмоса становится существенным и необходимо решать дополнительно уравнение Навье-Стокса.

Эта глава посвящена численному моделированию ионной проводимости нанопипеток вдали (ток насыщения) и вблизи от образца и количественному сравнению со значениями ионного тока, измеренного экспериментально. Показано, что наилучшее согласие экспериментальных и расчётных данных даёт модель Пуассона-Нернста-Планка-Навье-Стокса (П-НП-НС), учитывающая электроосмотический поток в диффузном слое. Определение размера апертуры НП из зависимости $I(V)$ и результатов прямых измерений в просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) дали хорошее согласие. Предложенный подход позволяет косвенным образом из зависимости $I(V)$ определять размер апертуры с точностью $\sim(7-9)\%$. В рамках данной модели обнаружены особенности в пространственном распределении давлений и скоростей в области апертуры нанопипетки, возникающие в результате электроосмотического потока.

При работе СКМ, а также при моделировании ионной проводимости СКМ-зонда вблизи образца, стоит принимать во внимание знак и величину заряда на

поверхности образца, поскольку в следствии перекрытия ДЭС зонда и образца может кардинально меняться ионная проводимость СКМ-зонда в зависимости от расстояния до образца. На кривой подвода вместо монотонно убывающей зависимости в некоторых случаях возникает пик, при котором ионный ток сперва увеличивается, а только затем монотонно убывает.

В этой главе описывается модель, которая объясняет характерный пик на кривой подвода $I(z)$ при сближении НП с поверхностью образца. В работе с помощью моделирования и экспериментально исследовалось появление пика на кривых подвода/отвода. Рассматривая НП вблизи поверхности образца как микрофлюидную систему в виде Т – образного канала, в работе рассчитывается зависимость $I(z)$ с использованием метода конечных элементов в программном пакете Comsol Multiphysics.

4.1. Особенности измерения и расчёта ионного тока, протекающего через СКМ-зонд.

СКМ-зонды изготавливались путем термического плавления и разрыва стеклянных капилляров (Рис.75) с внутренним диаметром (0,5-1) мм, и внешним диаметром (1-1,2) мм. Диаметр апертуры полученных НП лежит в диапазоне (10-100) нм, с углами при вершине НП $\sim(1-5)^\circ$. Как было сказано выше, в качестве материалов для НП используются боросиликатные и кварцевые стёкла. Боросиликатные стёкла менее тугоплавкие, и не такие хрупкие как кварцевые НП, однако из них сложно изготовить НП с диаметром апертуры менее 80 нм, при этом кварцевые НП могут быть изготовлены с диаметром апертуры ~ 10 нм, при этом меньшая диэлектрическая константа (для кварца - 3,8; для боросиликатного стекла - 4,6) позволяет достичь лучшего соотношения сигнал/шум. Стоит отметить сложность контроля и воспроизводимости конечных размеров апертур на таком масштабе при изготовлении НП обоих типов. В данной работе НП изготавливались с помощью пуллера (MDI PMP 102 Micropipette Puller), в качестве заготовок использовались боросиликатные капилляры с внутренним диаметром $ID=0,69$ мм, и внешним диаметром $OD=1,2$ мм с длиной $L=15$ см.

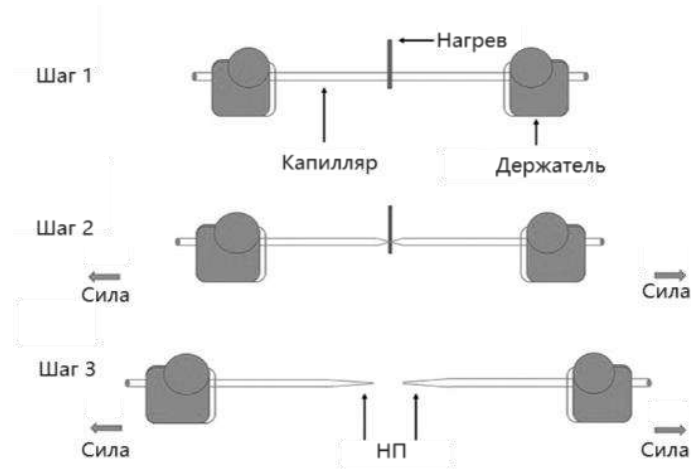


Рисунок 75. Схема изготовления НП с помощью метода теплового разрыва.

Важнейшим параметром СКМ-зонда является размер апертуры, который зачастую определяют, используя выражение (19) или его вариации [93,94], полученное с помощью ортодоксального подхода, заключающегося в применении закона Ома к проводнику конической формы с линейной зависимостью тока от напряжения:

$$R_p = \frac{4 \cdot L_b}{k \cdot \pi \cdot d_a \cdot d_b} \quad (19),$$

где R_p – экспериментально измеренное общее сопротивление пипетки, k – электропроводность раствора, d_a и d_b – радиус апертуры и радиус канала на расстоянии L_b , соответственно (Рис.71).

Хотя уравнение (19) обычно дает точные результаты для систем, демонстрирующих линейные ВАХ, его применение становится менее надежным при работе с нанопипетками с диаметром апертуры менее 100 нм и при концентрации электролита менее 150 мМ. В этих конкретных случаях возникновение нелинейного поведения ВАХ может привести к расхождениям ~50%.

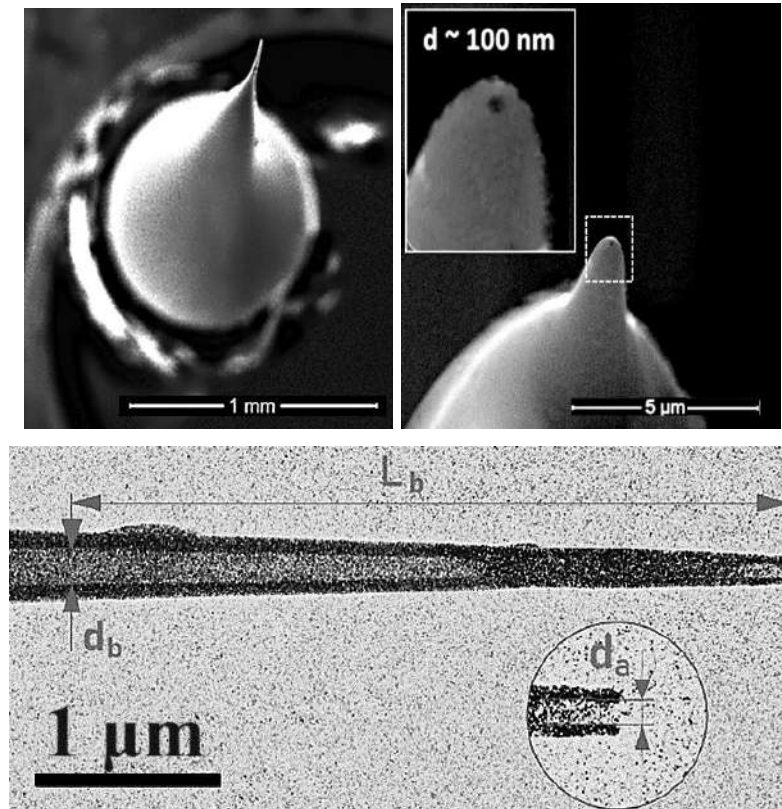


Рисунок 76. СЭМ и ПЭМ изображения кончика нанопипетки (изображение получено после измерения ВАХ).

При контакте с водными растворами поверхности стеклянной НП образуются заряженные оборванные связи, которые формируют двойной электрический слой Штерна с ионами в электролите. Транспорт ионов вблизи границ твердого тела и электролита может радикально отличаться от такового в объёме вдали от границ. При этом в шейке НП возникают две характерные зоны: обеднения и обогащения концентрации ионов, в зависимости от полярности приложенного напряжения (Рис. 77).

В результате вольт-амперная характеристика (ВАХ) НП имеет нелинейный характер. Ортодоксальный подход, используемый при расчёте омического электрического сопротивления, напротив, подразумевает однородную плотность тока и линейную зависимость ионного тока от напряжения. Таким образом, для оценки размера апертуры необходимо учитывать нелинейную зависимость тока электролита в НП от напряжения, обусловленную как геометрией, так и

образованием двойного электрического слоя на стенках НП [91] и решать систему уравнений Пуассона-Нернста-Планка.

Для получения данных о таких важных геометрических параметрах НП как размер апертуры и угол расхождения используют прямые измерения с использованием ПЭМ. Следует отметить, что, если внешний угол расхождения, как правило коррелирующий с внутренним углом НП, можно измерить с помощью оптического или растрового электронного микроскопов, то для точного измерения размера апертуры необходимо использовать ПЭМ. При этом, при подготовке образца для исследования в ПЭМ приходится обламывать кончик НП, т.е., после измерения апертуры, НП уже не может использоваться по назначению. В связи с этим, достаточно актуальной является задача измерения размера апертуры НП не прямым методом в ПЭМ, а путём определения размера из зависимости $I(V)$.

Измерения ионного тока в НП обычно производятся в водных растворах NaCl, KCl а также буферных растворах PBS, D-PBS или растворе Аллена. В качестве референсного и рабочего электродов используются Ag/AgCl электроды, которые в основном изготавливаются путём нанесения хлорида серебра на серебряные проволоки с помощью электрохимического осаждения в водном растворе HCl, или с помощью хлорирования серебряных проволок в растворе гипохлорита натрия. Наши электроды изготавливались из серебряной проволоки диаметром 300 мкм по методике [98]. Для стабилизации ВАХ требуется производить выдерживание НП в растворе PBS в течении 1 часа. Измерения проводились в СКМ, схема которого приведена на (Рис.77,78).

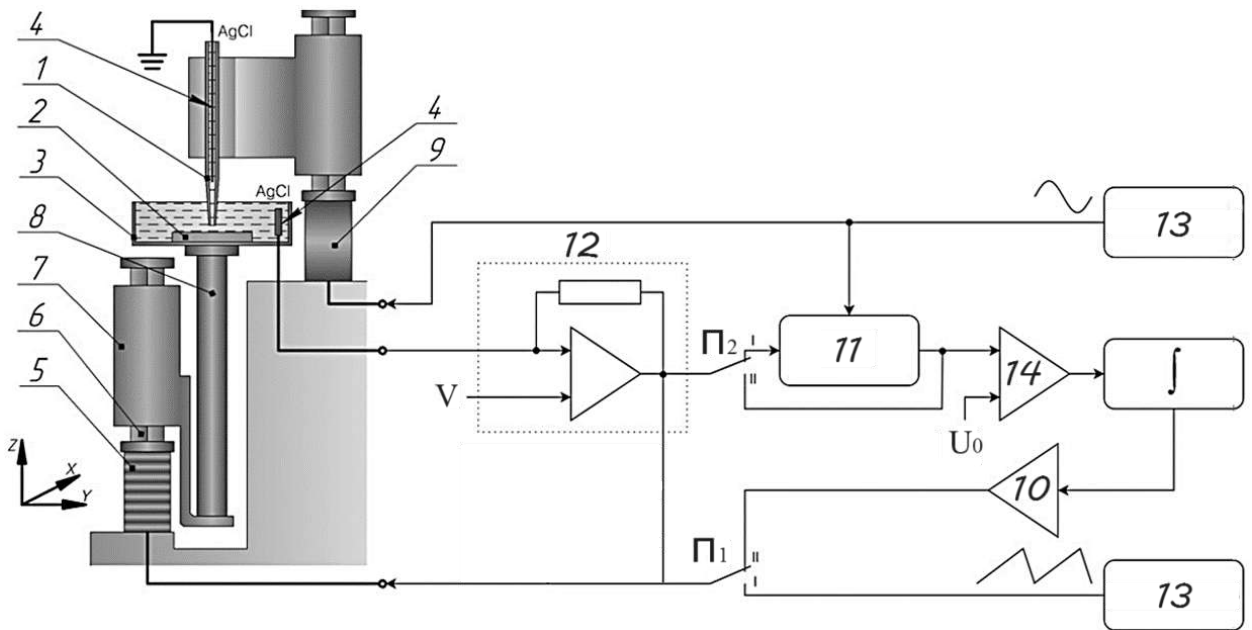


Рисунок 77. Схема СКМ (Рис.73) с электрической схемой измерения токов. 1 — НП с электролитом; 2 — образец; 3 — чашка Петри с электролитом; 4 — AgCl-электроды; 5 — пьезо-пакет; 6 — титановый стержень; 7 — каретка; 8 — пьезотрубка; 9 — пьезоэлемент; 10 — высоковольтный усилитель; 11 — синхродетектор; 12 — преобразователь ток-напряжение; 13 — генератор сигналов; 14 — дифференциальный усилитель; U_0 — опорное напряжение при сканировании; \int — интегратор; П1, П2 — переключатели.

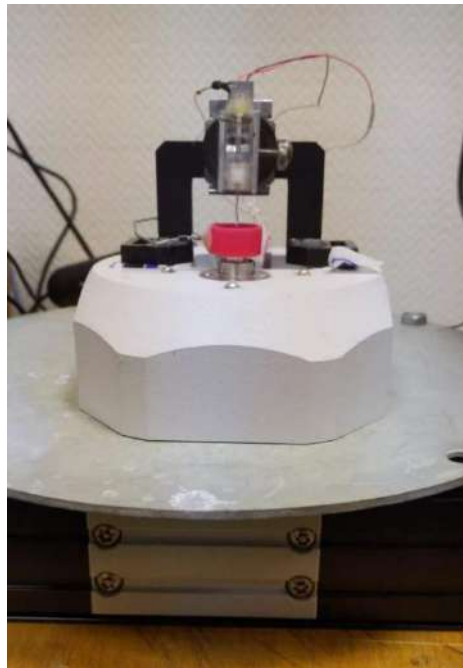


Рисунок 78. Лабораторный СКМ, ИАП РАН (Санкт-Петербург).

Как было сказано выше, использование ортодоксального подхода к описанию и расчёту ионного тока в наноканалах может приводить к расхождению (с случае

нелинейных ВАХ). Поэтому для расчёта ионного тока в НП необходимо применять более адекватную модель учитывающую ДЭС, объемный заряд и ионный транспорт (диффузию, электромиграцию и конвекцию). Следующий параграф посвящен описанию такой модели.

4.2. Численное моделирование ионного тока в нанокapилляре вдали от образца

Учитывая геометрию НП, решалась двумерная осесимметричная задача в программе Comsol Multiphysics 6.1. В системе самосогласованных уравнений находилось стационарное решение. В модели подключен решатель Tertiary Current, который решает уравнение Нернста-Планка:

$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i F u_i c_i \nabla \Phi + u c_i \quad (20),$$

где D_i — коэффициент диффузии, u_i — ионная подвижность, а z_i — электрический заряд частиц i , F — постоянная Фарадея, Φ — электрический потенциал, а u — вектор скорости, c_i — концентрация ионов определенного знака. Здесь первый член учитывает диффузию под действием градиента концентрации, второй — миграцию под действием градиента электрического поля (электрофорез), а третий член учитывает скорость электролита (конвекция). Диффузионные и миграционные члены уравнения Нернста-Планка содержат константы диффузии и ионной подвижности, которые предполагаются однородными во всей модельной области. Коэффициенты диффузии для Cl^- , Na^+ были взяты из работы [99], коэффициенты мобильности ионов u_i были рассчитаны с помощью уравнения Нернста-Эйнштейна. Кроме того, в модели предполагается, что установилось стационарное состояние, так что:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (21),$$

Для построения двойного электрического слоя находилось значение плотности поверхностного заряда q_s по формуле:

$$q_s = -\sqrt{8\epsilon\epsilon_0 c_0 kT} \operatorname{sh}\left(\frac{ze\phi_0}{2kT}\right) \quad (22),$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 – электрическая постоянная, k – константа Больцмана, T – температура, φ_0 – потенциал на поверхности, z – валентность поверхностных связей, e – заряд электрона.

Для расчёта распределения электростатического поля в двойном электрическом и диффузных слоях условие электронейтральности отключалось. В качестве модели сохранения заряда использовалось уравнение Пуассона с учётом объёмного заряда:

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{F}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_i z_i c_i \quad (23),$$

где F – постоянная Фарадея, z_i – заряд иона определенного знака, c_i – концентрация ионов определенного знака.

Через третий член в уравнении (20) учитывается электроосмотический поток (ЭОП), который возникает в диффузном слое. Скорость ЭОП в диффузном слое находилась путём решения уравнения Гельмгольца-Смолуховского:

$$u_{EOF} = \frac{\xi \varepsilon \varepsilon_0}{\mu} \nabla \Phi \quad (24),$$

где Φ – электрический потенциал, ξ – дзета-потенциал поверхности.

Плотность поверхностного заряда бралась из работы по определению изоэлектрической точки боросиликатного стекла [100], из которой, зная pH (7,4) раствора, используемого в наших экспериментах, можно определить значение дзета-потенциала для боросиликатного стекла ~ 30 mV (эквивалентная плотность поверхностного заряда -30 мКл/м²).

Скорость электроосмотического потока в расчётной области u находилась с помощью уравнения Навье-Стокса (решатель Laminar Flow) и уравнения неразрывности (2):

$$\rho(u \cdot \nabla)u = \mu \Delta u - \nabla p \quad (6) \quad (25),$$

где ρ – плотность электролита, u – скорость потока, p – давление, μ – кинематическая вязкость.

Граничными условиями уравнения (25) являются заданная равномерная скорость на входе, условие скольжения по дзета-потенциалу на внутренних стенках наноканала и постоянное давление на краях расчётной области (стационарный случай). Предполагается, что внутри, моделируемого канала, ламинарное течение

является постоянным и этим обусловлен выбор соответствующего расчётного пакета в Comsol Multiphysics (Laminar Flow). Данное допущение, во-первых, связано с тем, что число Рейнольдса в наноканалах $\ll 1$ (при этом критическое значение составляет обычно ~ 2000), что означает движение жидкости будет устойчивое ламинарное.

В качестве граничных условий расчётной области указывались электродные потенциалы и условие поддержания постоянной концентрации для имитации объема электролита. Эти условия накладывают ограничения на размер расчётной области. В первом приближении, выбор размера кончика, моделируемой нанопипетки, определяется общей проводимостью, которая пропорциональна площади сечения. Так как конический наноканал в НП можно описать как цепь из последовательно соединённых резисторов, то его общая проводимость определяется участком с наибольшим сопротивлением. Размер расчётной области 10×10 мкм является достаточным, так как в этой области падает $\sim 99\%$ напряжения, прикладываемого между электродом в бюксе и в пипетке. Во-вторых, вблизи границ расчётной области, концентрация должна иметь минимальный градиент, имитируя объем электролитической ячейки, что подтверждает распределение концентрации вдоль оси НП (Рис.82). В расчётах сетка для решателя сгущалась и увеличивался размер расчётной области до тех пор, пока разница в рассчитанных значениях суммарного потока составляла не более 1 %.

Стоит отметить, что модельные данные представляют собой расчёт ионных токов, протекающих через наноапертуру НП, в то время как в эксперименте измеряется электронный ток, в цепи замыкающей Ag/AgCl электроды, который возникает в результате обратимой электрохимической реакции на обоих Ag/AgCl электродах:



В результате этой реакции общая масса хлорида серебра в системе не изменяется, на катоде он уменьшается, на аноде увеличивается. Данная электрохимическая реакция считается очень быстрой, время реакции составляет ~ 1 фемтосекунды, поэтому она не является лимитирующим фактором. Основными носителями заряда в электролите являются ионы Na^+ и Cl^- . Ион Cl^- образует на

аноде молекулу AgCl и добавляет в цепь один электрон. Ион натрия выполняет основную работу по переносу положительного заряда в объёме наноканала, но не реагирует с электродом, эту работу выполняет ион Ag^+ , который восстанавливается на катоде до металлического серебра, при этом в раствор уходит ион Cl^- , который образуется за счёт разложения молекулы AgCl на катоде. Таким образом поддерживается постоянная концентрация анионов и катионов в электролите. Заряд (или электричество) в электролитах переносят как катионы, так и анионы. Поэтому в состоянии стационарного тока суммарный поток катионов и анионов эквивалентен потоку электронов, участвующих в восстановлении Ag^+ на катоде и окислению Cl^- на аноде. Так как основными носителями заряда в наносужении капилляра являются ионы Na^+ и Cl^- , то для расчёта суммарного потока анионов и катионов в НП достаточно рассчитать потоки Na^+ и Cl^- в этой области.

Для верификации модели производились измерения ВАХ на боросиликатном микрокапилляре (МК) с внутренним диаметром $ID=0,9$ мм и длиной $L=15$ см (наноинъекторы изготавливались из этих же заготовок). В случае МК наноэффекты в силу их малости можно не учитывать, а все геометрические параметры, табличные коэффициенты и параметры, а также экспериментально измеренные токи можно определить с высокой точностью. ВАХ нано- и микрокапилляров измерялись по схеме (Рис.79).

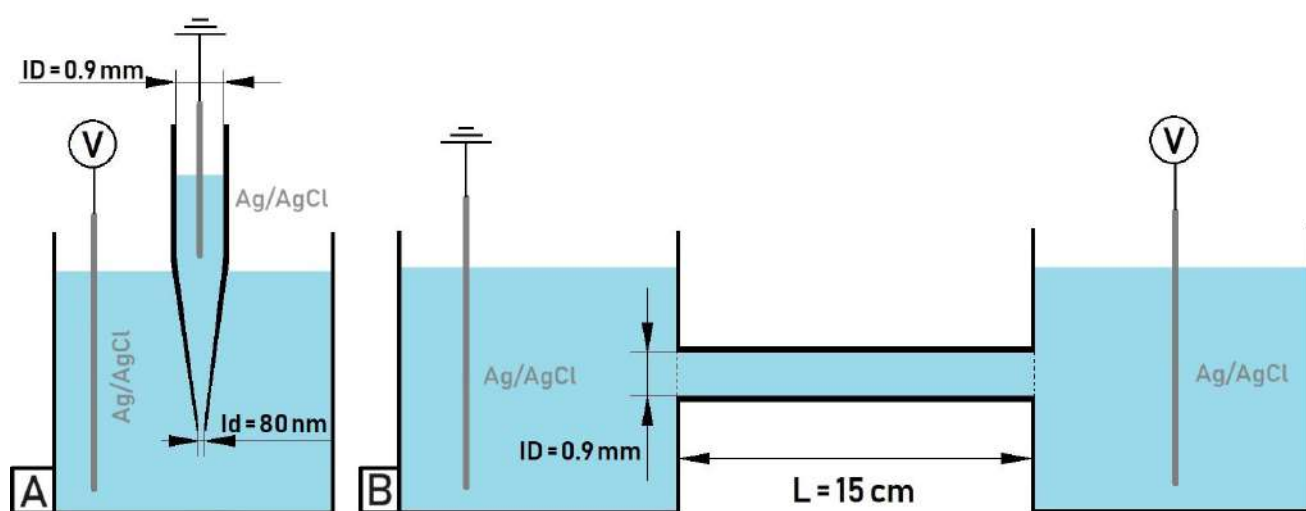


Рисунок 79. Схема эксперимента для измерения ВАХ наноинъекторов и микрокапилляра.

Измерения для нано- и микрокапилляров производились на электродах, изготовленных одинаковым образом, при этом длины погружения электродов в раствор были тоже одинаковыми ($L_m=L_n$) для обоих случаев, хотя, как показал дополнительный эксперимент, результаты не зависели от глубины погружения и формы электродов.

Диаметр апертуры d_a и диаметр канала d_b на длине L_b нанопипеток измерялись с помощью ПЭМ (JEOL JEM-2100F). Внутренний угол при вершине α определялся из выражения $\alpha = 2 * \arctg\left(\frac{d_b - d_a}{\frac{2}{L_b}}\right)$. Сравнение экспериментальных и модельных данных проводилось для партии НП ~50 штук, изготовленных по одинаковой программе. Прямые измерения их геометрии в ПЭМ производились после измерения ВАХ. Диаметры апертур d_a лежали в диапазоне (75-95) нм, внутренние углы α лежали в диапазоне (1.72-3.26) градусов, сопротивления НП лежали в диапазоне (130-270) мОм, при среднем значении $ICR=1.25\pm 0.15$.

На (Рис.80) представлена экспериментально измеренная ВАХ НП, ПЭМ изображение которой дано на (Рис.76). В данном случае $ICR=1.15$. На (Рис.81) приведена ВАХ МК, на которой, как и ожидалось, наблюдается линейная зависимость ($ICR=1$).

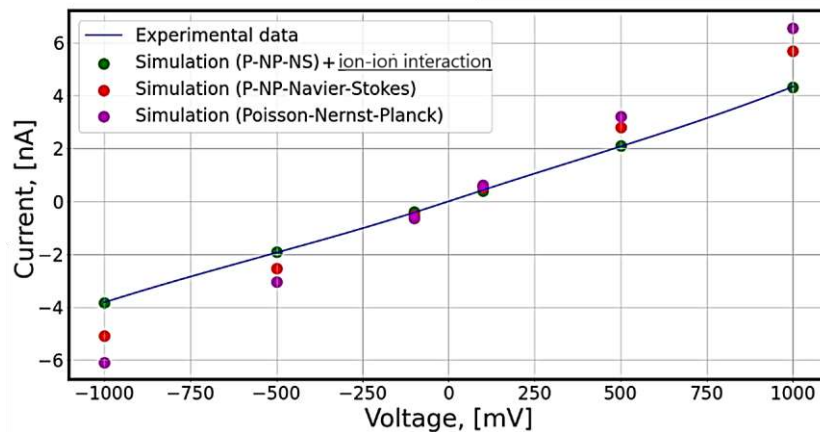


Рисунок 80. ВАХ $I(V)$ нанопипетки: а) экспериментальная кривая и результаты моделирования. Геометрия пипетки представлена на (Рис.76).

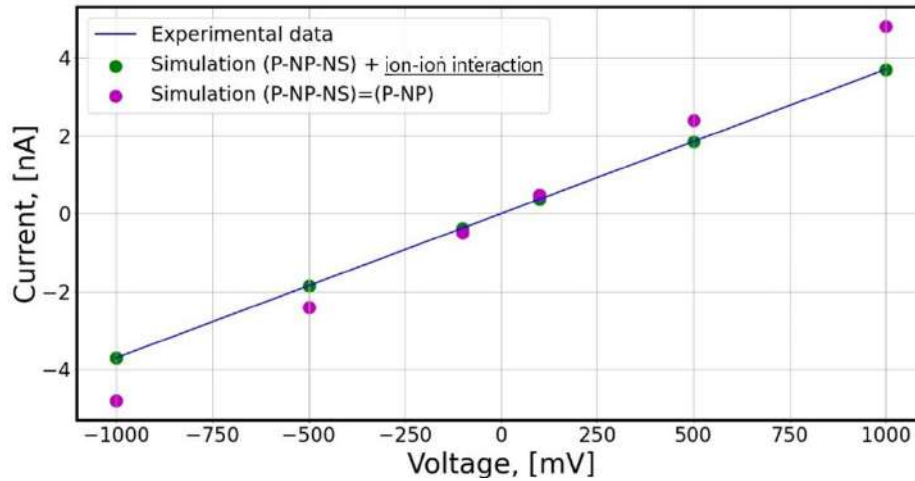


Рисунок 81. ВАХ микрокапилляра: экспериментальная кривая и результаты моделирования.

При сравнении расчётных и экспериментальных ВАХ для МК наблюдается расхождение $\sim 30\%$, что связано с тем, что в рамках классической теории ионного транспорта Нернста-Планка не учтены электрофоретический и релаксационный эффект, вызванные межионными взаимодействиями и взаимодействием иона со своей ионной атмосферой. Термодинамическое описание диффузии в растворах с учётом активности ионов, разработанное Льюисом, Дэбаем и Онзагером [97] позволяет учесть эти эффекты через поправку для коэффициента диффузии ионов:

$$D_i = D_i^0 \left(1 + C_i \frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta C} \right) \quad (27),$$

где D_i^0 – коэффициент диффузии при бесконечно разбавлении, C_i – концентрация раствора, γ_i – коэффициент активности иона.

Учёт этой поправки позволяет добиться уменьшения расхождения на 23%, оставшееся расхождение $\sim 7\%$ связано с качеством хлорсеребряных электродов, температурными флуктуациями и флуктуациями константы скорости реакции, а также погрешностью определения макроскопических параметров: коэффициент диффузии (в бесконечно разбавленном растворе), концентрации раствора и геометрии капилляров.

Как видно из (Рис.80) учёт всех трех членов в уравнении (20) и поправки (27) даёт также наилучшее согласие модельных и экспериментальных данных для НП. Стоит отметить, что в результате расчёта ионных токов в НП, учитывающего прямо измеренные геометрические параметры наноканала, адекватное значение плотности поверхностного заряда (дзета-потенциала) на стенках НП и

электроосмотический поток, последний позволяет уменьшить расхождение на ~10% и добиться совпадения для расчётного и экспериментального коэффициента ректификации с точностью (2-3) % (Рис.80, Таблица 4).

Таблица 4. Геометрические параметры нанопипеток, экспериментальные и модельные значения токов при напряжении +1 и -1 Вольт.

№ Н П	Геометрия пипеток			Эксперимент	Моделирование без учета реакции	Моделирование с учетом реакции
	d _a , нм	d _b , нм	L _b , мкм	I(+U)/I(-U), нА	I(+U)/I(-U), нА	I(+U)/I(-U), нА
1	82	199	4,17	4,34	5,70	4,32
				-3,75	-5,08	4,32
2	83	300	4,17	5,88	7,84	5,98
				-5,10	-6,99	-5,29
3	94	331	4,17	8,03	10,37	7,85
				-7,21	-9,37	-7,10

Очевидно, что эту модель можно использовать для решения обратной задачи, а именно, зная угол при вершине НП и экспериментальную ВАХ можно определить радиус апертуры НП косвенным образом с точностью ~(7-9)%. При этом точное измерение внутреннего угла при вершине НП возможно только с помощью ПЭМ, и оно требует отламывания кончика НП для измерений. Однако, по аналогии с работами [101,102] между внутренним и внешним углом НП можно ввести корреляционный коэффициент. Из анализа ПЭМ изображений для разных НП определим коэффициент $a = \frac{\angle\alpha_{inner}}{\angle\alpha_{outer}}$, который равняется $a=0,55\pm 0,03$. Внешний угол при вершине можно легко определить, например, из СЭМ-изображения кончика НП.

На (Рис.82) показана зависимость концентрации катионов и анионов вдоль оси НП с учётом и без учёта электроосмотического потока. Видно, что электроосмос

приводит к уменьшению эффекта поляризации концентрации, при этом, как уже отмечалось, абсолютные значений токов уменьшаются на $\sim 10\%$.

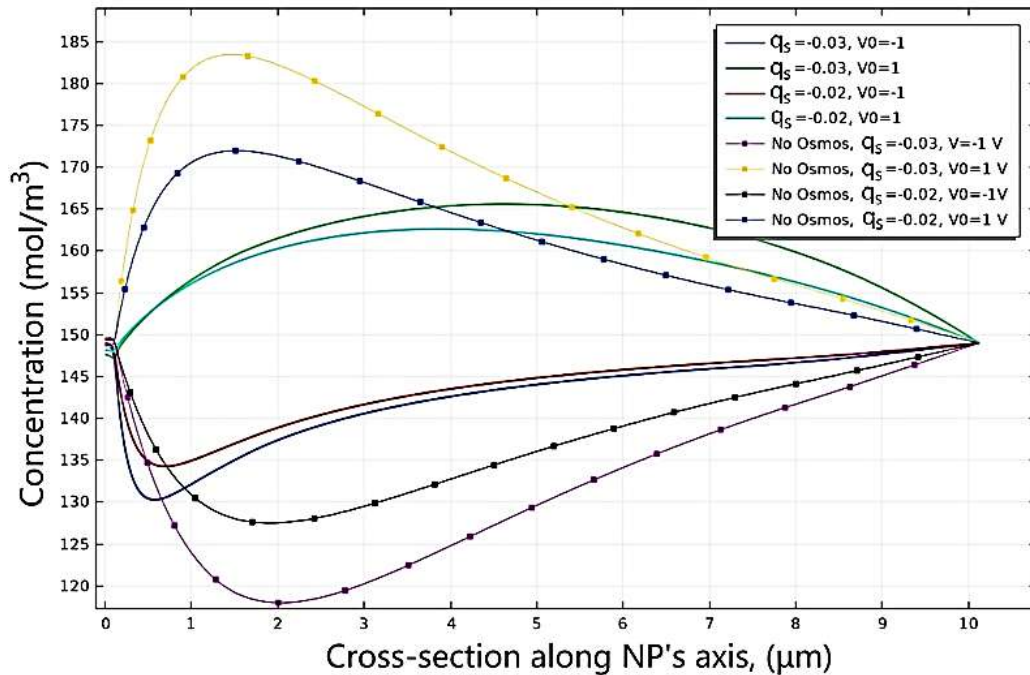


Рисунок 82. Влияние электроосмоса на распределение равновесной концентрации ионов внутри нанопипетки (концентрация анионов равна концентрации катионов).

Линиями с точками и простыми линиями представлены профили концентрации без учёта и с учетом электроосмоса, соответственно (q_s – плотность поверхностного заряда).

С помощью моделирования в [103] было показано, что электроосмотический поток также может создавать области с нулевой скоростью электролита вблизи стенок в апертуре НП. Однако, в этой работе исследуются НП с толщиной стенки $\sim 1,5$ нм, что практически трудно реализовать в эксперименте. В данной работе рассчитывались НП с толщиной стенок ~ 40 нм, размер которых был измерен с помощью ПЭМ.

Численные эксперименты показывают, что в области апертуры НП может образовываться область пониженных значений в поле скорости электролита, однако, в отличие от [103], в нашем случае, образуется одна область с нулевой скоростью в центре апертуры, а не вблизи стенок НП. Было установлено, что эта особенность зависит от радиуса скругления торцов апертуры, радиуса апертуры и угла при вершине НП. При радиусе скругления торца апертуры ~ 3 нм, углах при

вершине НП $\angle\alpha=(0.35-0.8)^\circ$ и радиусах апертуры $d_a=(60-70)$ нм в апертуре НП возникает область с нулевой скоростью конвективного потока (Рис.83), а при радиусе скругления торцов апертуры НП равным 20 нм такая область отсутствует (Рис.84).

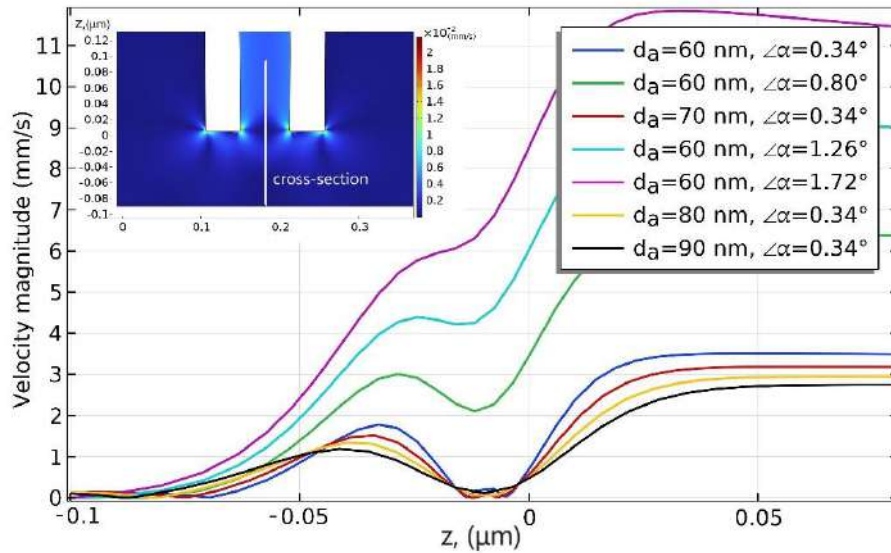


Рисунок 83. Профили скоростей конвективного потока электролита по сечению в области апертуры пипетки (cross-section) при радиусе скругления торцов – 3 нм при разной геометрии вершины НП.

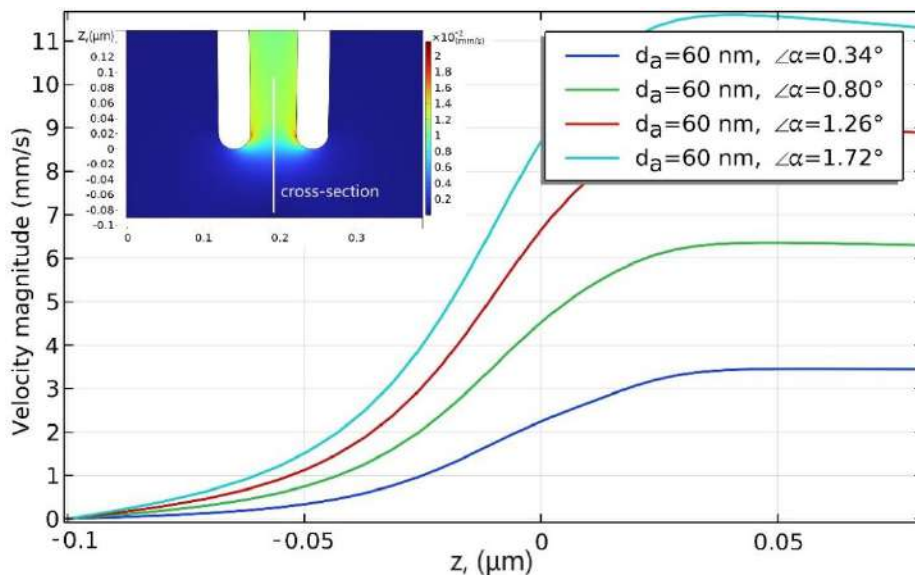


Рисунок 84. Профили скоростей конвективного потока электролита по сечению в области апертуры пипетки (cross-section) при радиусе скругления торцов – 20 нм при разной геометрии вершины НП.

Так как возникновение этой особенности связано с электроосмотическим потоком, её можно назвать электроосмотической «ловушкой». Такая ловушка возникает для НП с радиусами апертуры и радиусом скругления торцов апертуры ~ 30 и ~ 3 нм, соответственно, и плотностью поверхностного заряда на стенках боросиликатной НП равным -30 мКл/м^2 (при $\text{pH}=7.4$). Стоит отметить, что эффект появления ловушки усиливается при уменьшении радиус скругления торцов апертуры НП, при этом уменьшение радиуса скругления $< 2,5$ нм не имеет физического смысла? поскольку характерная длина Дэбая при концентрациях электролита ~ 150 мМоль/л составляет ~ 1 нм. Также было установлено, что радиус скругления торца при апертуре НП не оказывает значительного влияния на абсолютные значения суммарного ионного потока (менее 1 %).

Таким образом, учёт межионных взаимодействий по формуле (27) и конвективного члена (уравнение Навье-Стокса) в уравнении Нернста-Планка (электроосмотического потока) при расчёте ионного тока в НП даёт наилучшее согласие с экспериментальными ВАХ (на уровне $\sim 7\%$) без применения эффективного радиуса апертуры и эффективного заряда, и также даёт согласие на уровне $\sim 3\%$ при определении коэффициента ректификации. Также, используя данную модель, можно определять радиус апертуры из измерений $I(V)$ с точностью $\sim (7-9)\%$, что подтверждено путём прямых измерений в ПЭМ. Такая модель позволяет описать тонкие электрокинетические и электрокапиллярные явления в области наноапертуры НП, например, появление особенности в поле скорости электролита («электроосмотическая ловушка»), которая возникает в зависимости от радиуса скругления торцов апертуры, угла при вершине и радиусе апертуры НП, что может быть использовано при манипулировании биообъектами в целях нано- и биодиагностики. Предложенная модель может быть использована в исследованиях с применением разнообразных нанофлюидных устройств.

4.3. Пик на кривой подвода в СКМ: моделирование и эксперимент.

Недавно было показано [104], что при определенных условиях, например, при подходе к заряженным интерфейсам в слабых растворах и при малых диаметрах

НП может возникать ректификация, вызванная взаимодействием между двойным электрическим слоем на образце и торцом НП. В зависимости от полярности, приложенной к сигнальному хлорсеребряному электроду и заряда поверхности подложки, ток может на самом деле даже увеличиваться по мере сокращения расстояния от пипетки до образца. В первую очередь, эти зарядовые эффекты могут мешать стабильной работе следящей системы и приводить к шумам на СКМ-изображениях. Эти зарядовые эффекты тщательно рассмотрены при использовании СКМ [104-108]. Однако, в эксперименте наблюдается непосредственно пик на кривых подвода/отвода (Рис.85), чему не уделяется особого внимания в рассмотренных работах, а именно в литературе нет ни адекватной аналитической, ни математической модели, объясняющей возникновение пика. В основном, авторы других работ фокусируются на участке роста тока. Однако, на практике наблюдается именно пик, а не монотонно растущая ветвь тока, например, в работе [109] представлены экспериментальные кривые подвода с пиком, однако математической модели, которая объясняла бы непосредственно пик в ней не предоставлено. Пытаясь объяснить это явление, авторы вводят новое понятие «электроосмотического разделения потоков». Однако, авторы статьи [105] провели моделирование, учитывающее электроосмотические потоки в СКМ контакте и, ссылаясь на работы [104-108] пишут, что электроосмос оказывает слабый эффект влияния на ионный ток и поэтому они считают, что этот эффект не существенен даже для описания ветви роста тока. Как было показано выше электроосмотический поток может оказывать влияние как на абсолютные значения ионных токов, так и на коэффициент ректификации на ВАХ. В данном параграфе описывается модель, которая объясняет характерный пик (ветвь роста и ветвь падения тока) на кривых подвода, появление пика на зависимости тока от расстояния $I(z)$ при сближении нанопипетки с поверхностью образца будем называть «пик-эффектом».

При работе на СКМ с тестовыми образцами из полимерной композиции (Полимер (Этилен-винилацетат): 30-50%, Пластификатор: 10-30%, Наполнитель: 10-20%, Стабилизатор: 1-5%) были получены кривые подвода/отвода с характерным пиком при использовании боросиликатных нанопипеток (капилляры-

заготовки: Shutter Instruments, США, BF-100-69). Сопротивление для НП, с помощью которых были получены кривые подвода с пик-эффектом составляло (90-250) МОм. При наборе статистики и измерениях $I(z)$ в разных точках на поверхности слепка пик обнаруживался в $\sim 50\%$ случаях захвата взаимодействия зонда с образцом (типичный пик представлен на Рис.85б). Пик наблюдался только при условии, что на электроде, погруженном в бюкс с образцом, был положительный потенциал относительно заземлённого электрода в НП. При включении отрицательного потенциала на электроде в бюксе относительно заземлённого электрода в пипетке пик никогда не наблюдался (Рис.85а).

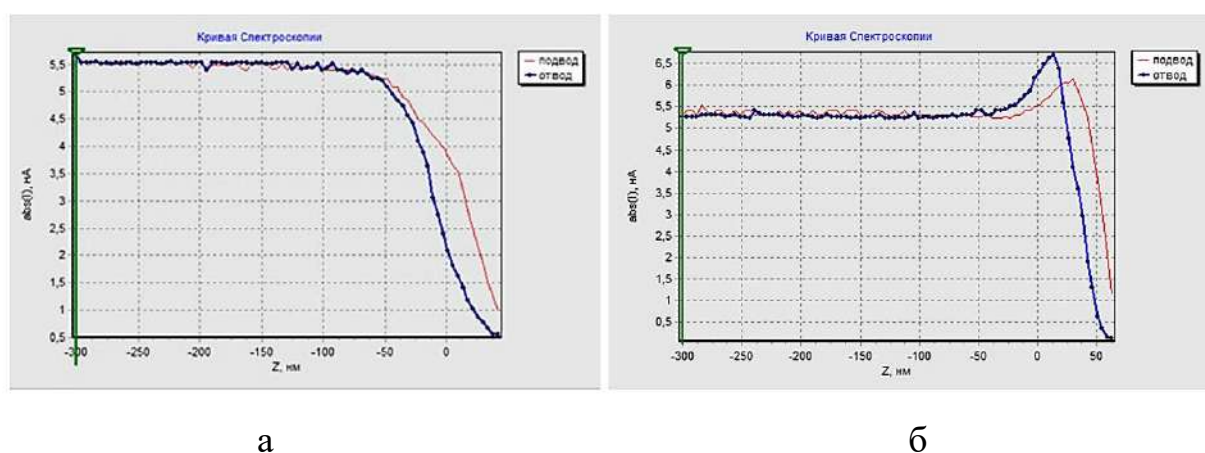


Рисунок 85. Экспериментальные кривые подвода\отвода (зависимости тока от расстояния) с «пик-эффектом» в физиологическом растворе (0.9% NaCl). а) -0,5 В относительно заземлённого электрода в пипетке, б) +0,5 В относительно заземлённого электрода в пипетке.

Пик-эффект также был обнаружен при сканировании покровного стекла в растворе 1x PBS после стимулированной коррозии в азотной кислоте (при температуре ~ 250 °C). В случае полярности, на которой наблюдается пик-эффект, на СКМ-изображениях возникают артефакты в виде острых пиков (с характерным размером меньше $\sim (100-150)$ нм), вызванные неустойчивостью следящей системы. На осциллограмме после захвата наблюдается периодическое изменение постоянной составляющей измеряемого сигнала тока, а при отработке этих изменений Z сканером возникает добавка к измеряемой координате Z в данной точке. Таким образом при измерении координаты Z в точках образца, которые могут быть ассоциированы с центрами заряда, имеется добавка к току и к высоте рельефа

в данной точке, в зависимости от знака заряда на поверхности. При шаге сканирования ~ 100 нм в соседних точках может возникать как устойчивое, так и неустойчивое измерение координаты Z на образце, что свидетельствует о локальности расположения заряженных областей (диссоциированных связей). При этом в отличие от полимерного образца, области, ассоциированные с зарядом расположены по образцу равномерно (Рис.86б), что является следствием высокой степени поверхностной диссоциации функциональных групп (гидроксильные) на поверхности протравленного покровного стекла. Так как в водном растворе при нейтральном рН стекло имеет отрицательный поверхностный заряд, то на противоположной полярности приложенного напряжения пик-эффект не возникает, и следящая система работает устойчиво во всех точках СКМ-изображения и подобных артефактов на изображении не наблюдается (Рис.86а).

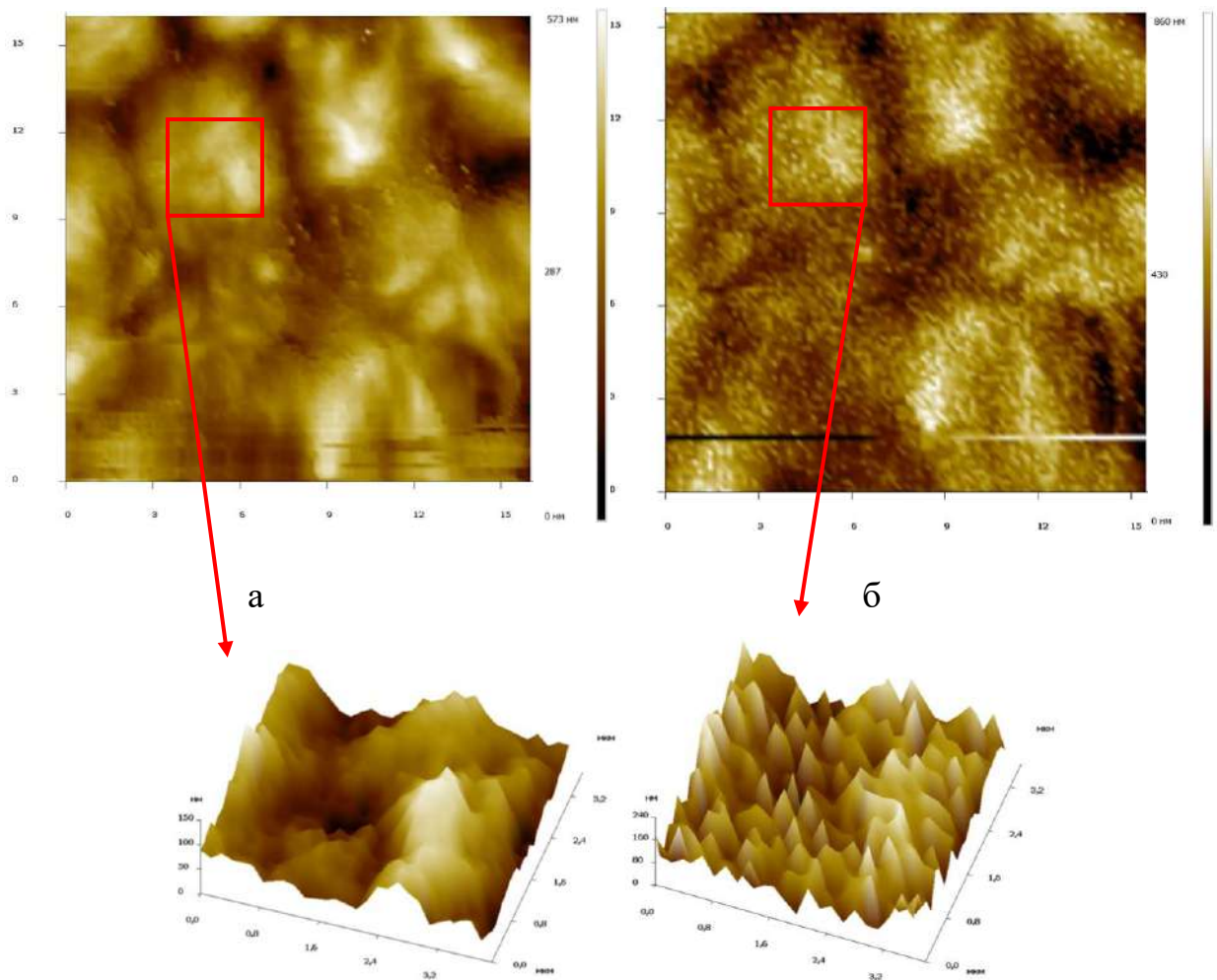


Рисунок 86. СКМ-изображения поверхности стекла после стимулированной коррозии в азотной кислоте (площадь сканирования 15.5×15.5 мкм). а) при положительном потенциале снаружи СКМ-зонда, б) при положительном

потенциале внутри СКМ-зонда. Отдельно показано 3D изображения одного и того же места на образце при сканировании при разных полярностях потенциала.

Эти артефакты возникают из-за того, что при настройке и работе системы слежения не учитывается изменение зависимости $I(z)$ в разных точках на образце, а подразумевается, что кривая подвода не меняется в разных точках образца. В случае «пик-эффекта» наклон ветви падения тока существенно круче, поэтому при попадании на области образцов с пик-эффектом общий коэффициент усиления увеличивается, и следящая система может переходить в автоколебательный режим, в результате можно поломать НП, либо получить артефакты изображения.

Можно легко показать, что крутизна наклона ветви падения тока на кривой подвода также имеет связь с локальной жесткостью образца. Например, на кривой подвода к полистиролу ветвь падения имеет ширину ~ 25 нм (Рис.87), при этом как было показано выше на кривых подвода к полиэтилену (термоклей) ширина ветви падения составляла ~ 50 нм (Рис.85б). Модуль Юнга полистирола выше модуля Юнга полиэтилена в ~ 3 раз, поэтому, очевидно, что эта разница связана с жесткостью образца. Данную гипотезу также подтверждают эксперименты с полиэтиленовым пузырьком (упаковочная плёнка с пузырьками), в этом случае ширина ветви падения на кривой подвода оказалась самой большой >500 нм, что связано с наименьшей жесткостью этого образца среди исследованных. Нанопипетки, использованные во всех экспериментах были изготовлены по одинаковой программе вытягивания, и имели схожие ВАХ и геометрии вершин.

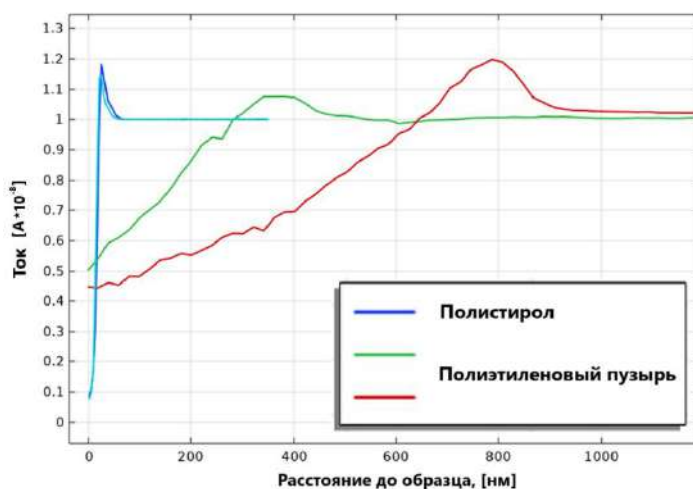


Рисунок 87. Экспериментальные зависимости тока от перемещения сканера (кривая сближения). Пик-эффект на полимерных образцах, полученный с помощью одной и той же НП. а) на полистироле, б) на полиэтиленовом пузыре с воздухом.

При различной исходной концентрации электролита внутри и снаружи нанокапилляра (1:10) на кривой подвода может наблюдаться 6-ти кратное увеличение ионного тока по сравнению с током насыщения по мере сближения с образцом. (Рис.88).

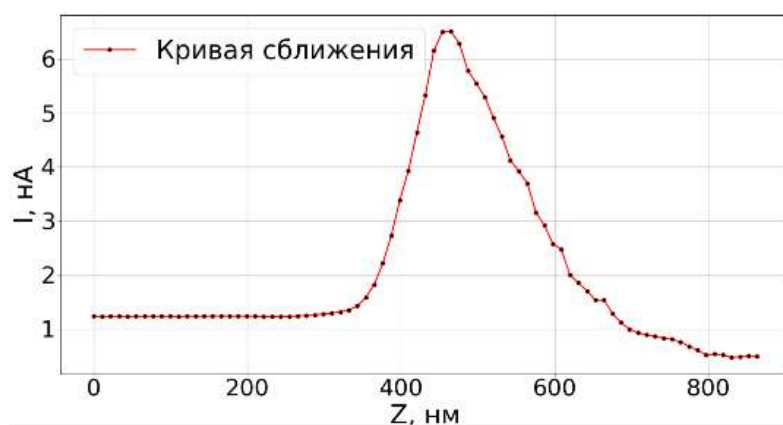


Рисунок 88. Зависимость ионного тока (I) от перемещения сканера (Z) при уменьшении зазора между зондом и образцом.

При построении математической модели кривой подвода в СКМ использовалась программа Comsol Multiphysics. На первом этапе использовалась модель, описанная в предыдущем параграфе для описания тока насыщения в НП. При моделировании использовался модуль The Tertiary Current Distribution и Nernst-Planck Interface. В качестве модели сохранения заряда использовалось уравнение Пуассона, учитывающие распределение электрического поля с учётом объёмного заряда. Также в модели решается введённое выше уравнение Нернста-Планка, которое описывает ионный транспорт и уравнение Навье-Стокса для учёта электроосмотического потока. Несмотря на то, что в работе [109] продемонстрировали, что увеличение ионного тока в НП вблизи заряженных интерфейсов может быть объяснено без учёта электроосмоса, для сохранения количественного соответствия с экспериментальным током насыщения электроосмос в модели учитывался.

При построении сетки расчётной области (Рис.89) выполнялось исследование на сеточную сходимость и применялся метод *Adaptive mesh* (адаптивная сетка). Размер сетки вблизи границ, имеющих поверхностный заряд составлял 0,1 нм.

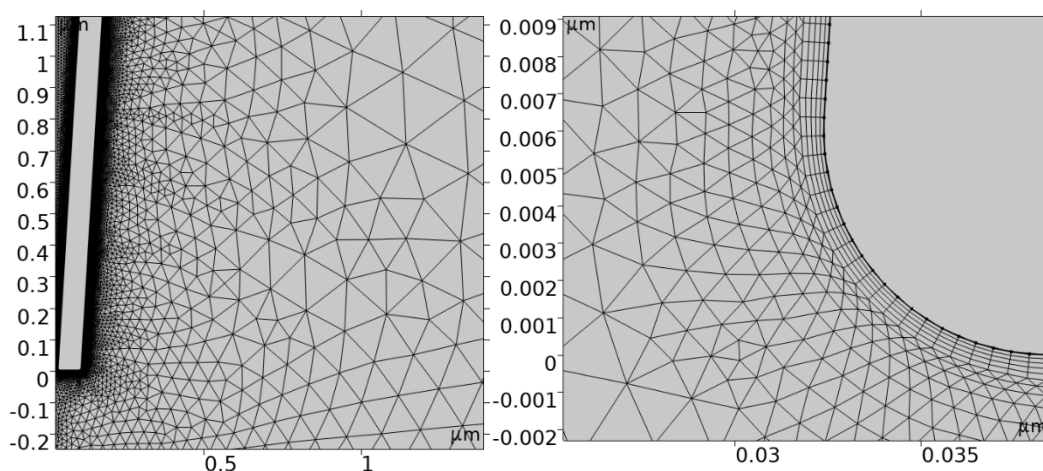


Рисунок 89. Сетка в расчётной области. а) адаптивная сетка, б) сетка в диффузном слое.

Рост тока по мере сближения пипетки с образцом возникает при следующих параметрах модели: $C_0=150$ мМоль (начальная концентрация каждого компонента раствора), $a=85$ нм (радиус пипетки), $V_0 = 0.5$ V (напряжение на электроде в бюксе с образцом), $q_s = -0.03$ мКл/м² (поверхностная плотность заряда на образце), $q_{ppt} = -0.03$ мКл/м² (поверхностная плотность на пипетке). При отрицательном напряжении относительно заземлённого электрода, погруженного в пипетку, получили стандартную кривую подвода, характерную для СКМ, на которой ионный ток монотонно падает (Рис.91б), что качественно и количественно согласуется с экспериментом. Рост тока возникает только в случае отрицательно заряженных поверхностей пипетки и образца и положительном потенциале приложенного напряжения относительно заземленного электрода в НП. При этом по мере сближения НП и образца ток растёт бесконечно, а участка падения тока не наблюдается (Рис.91а).

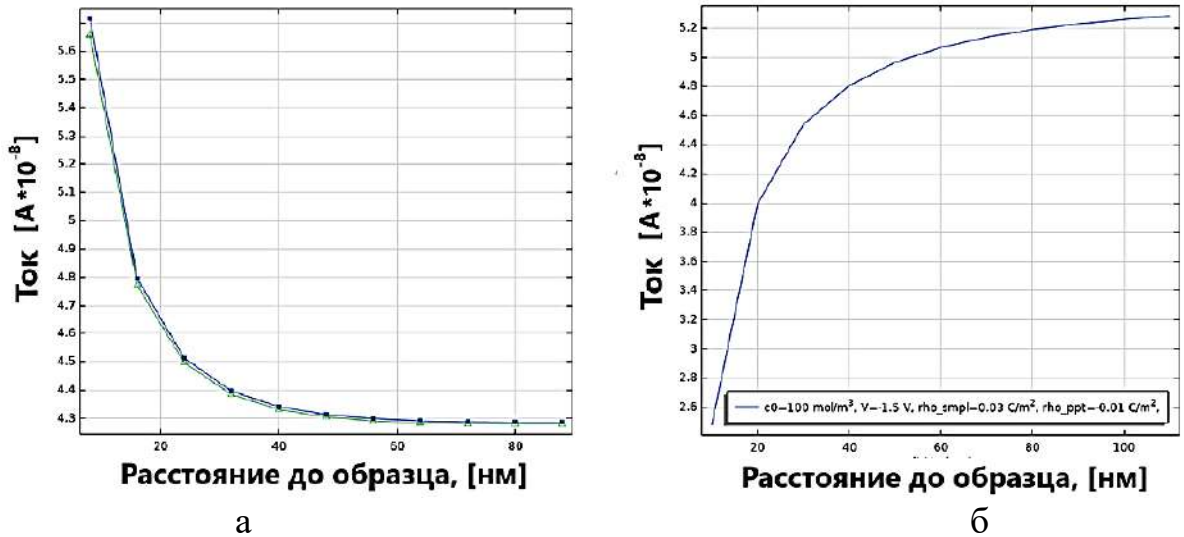


Рисунок 91. Кривые подвода (Comsol). а) рост тока при сближении, б) падение тока при сближении.

В Таблице 5 приведены комбинации параметров модели, при которых наблюдается рост тока и пик на кривой подвода.

Таблица 5. Возникновение эффекта роста тока по мере сближения НП с образцом.

Модель	Напряжение на электроде в бюксе	Электрод в пипетке	Рост тока	Пик	Заряд на пипетке (знак)	Заряд на подложке (знак)
1	+0,5 В	Заземлён	Есть	Нет	-	-
2	+0,5 В	Заземлён	Нет	Нет	-	+
3	+0,5 В	Заземлён	Нет	Нет	+	-
4	+0,5 В	Заземлён	Нет	Нет	+	+
5	-0,5 В	Заземлён	Нет	Нет	-	-
6	-0,5 В	Заземлён	Нет	Нет	-	+
7	-0,5 В	Заземлён	Нет	Нет	+	-
8	-0,5 В	Заземлён	Есть	Нет	+	+

Как показали численные расчёты пика на кривой подвода не наблюдается при разных знаках и величинах заряда на образце, а также знака приложенного

напряжения. Тем самым имеется качественное расхождение с экспериментом, и это означает, что модель неверна или не учтены какие-то определяющие факторы.

Используемая модель описывает только ветвь роста при параметрах, которые коррелируют с экспериментом, а ветвь падения можно описать если предположить, что по мере сближения НП и образца должна уменьшаться, например, подвижность ионов $u_{m,i}$ в растворе. Известно, что подвижность ионов зависит от коэффициента диффузии и температуры (уравнение Нернста-Эйнштейна):

$$u_{m,i} = \frac{D_i}{RT} \quad (28),$$

где, $u_{m,i}$ – подвижность ионов, D_i – коэффициент диффузии, R – газовая постоянная, T – температура.

Например, можно предположить, что рост температуры может вызвать уменьшение мобильности ионов и объяснить ветвь падения тока (уравнение 28). Действительно, при протекании токов $\sim(1-10)$ нА через НП с диаметром апертуры ~ 100 нм выделяется высокая локальная тепловая мощность ~ 100 нВатт. В связи с этим, необходимо учесть джоулев нагрев. В моделировании это было выполнено с помощью модуля - The Heat Transfer Module Interfaces (The Heat Transfer in Fluids Interface). Кроме того, нужно отметить, что в электролитах с ростом температуры проводимость сперва растёт до уровня ~ 500 К, а только затем падает [110].

Однако при начальных параметрах модели, соответствующих эксперименту (концентрации и уровня pH раствора, плотности поверхностного заряда, геометрии, приложенному потенциалу и т.д.) выяснилось, что рост температуры оказался незначительным, а именно всего на несколько градусов Кельвина, такой рост температуры не может уменьшить заметным образом подвижность ионов.

Результаты расчёта демонстрируют, что по мере сближения НП с образцом в ~ 3 раза увеличивается концентрация ионов в области апертуры НП (Рис.92а,б,в).

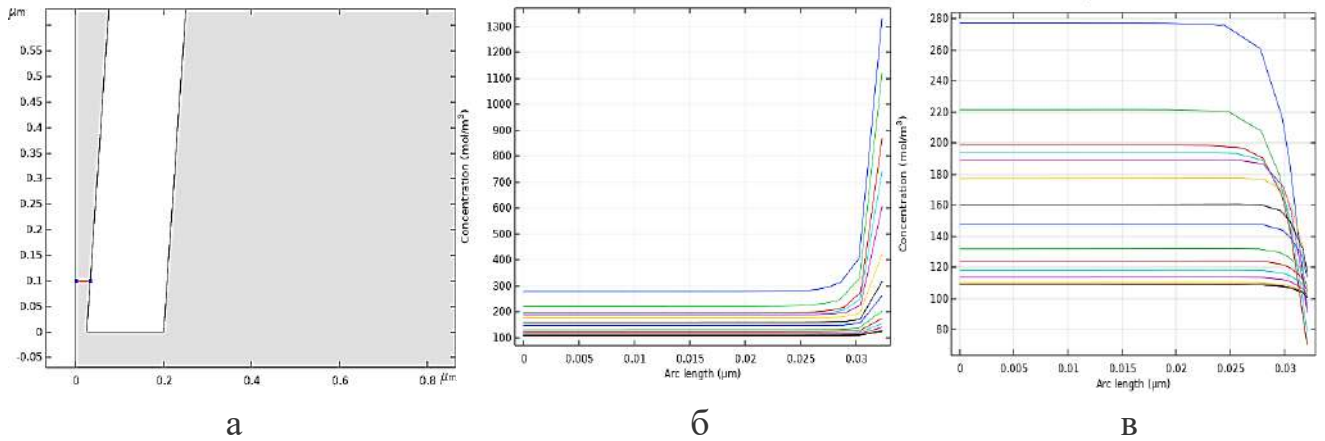


Рисунок 92. Концентрация ионов по мере сближения пипетки и образца. а) фрагмент модели, красной линией отмечено сечение, по которому выводится концентрация ионов, б) распределение концентрации ионов Na^+ , в) распределение концентрации ионов Cl^- .

Как было описано выше, что увеличение концентрации ионов в электролите увеличивает электрофоретический и релаксационный эффекты, связанные с межйонным взаимодействием и взаимодействием с ионными атмосферами, а именно при этом уменьшается коэффициент диффузии (формула 27).

Другой неучтенный в стандартной модели механизм, уменьшающий коэффициент диффузии связан с увеличением вязкости водных растворов в наноканалах и наносужениях [111-115]. А именно, известно, что вязкость водных растворов увеличивается в ~ 10 раз в наноканалах диаметром ~ 1 нм, а в наноканалах диаметром ~ 40 нм увеличение вязкости составляет $\sim 5\%$ по сравнению с «объёмным» значением вязкости (Рис.93).

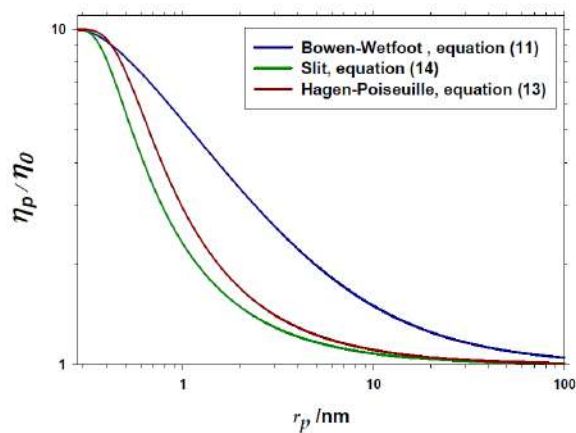


Рисунок 93. Вязкость в зависимости от размера пор для трёх моделей, указанных на рисунке [111-115].

Вместе с тем, известно, что коэффициент диффузии зависит от вязкости раствора через соотношение Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (29),$$

где D — коэффициент диффузии частиц ($\text{м}^2/\text{с}$), k_B — постоянная Больцмана 1.380649×10^{-23} Дж/К), T — абсолютная температура (К), η — динамическая вязкость среды ($\text{Па}\cdot\text{с}$), r — радиус частицы (м).

При этом важно отметить, что при увеличении вязкости воды уменьшается диэлектрическая проницаемость воды, что уменьшает эффект экранирования ионов сольватными оболочками (молекулами воды), что в свою очередь увеличивает катион-анионное взаимодействие и также эффективно уменьшает коэффициент диффузии.

Классическая модель Пуассона – Нернста – Планка, с учётом электроосмотического потока (уравнение Навье-Стокса и уравнения Гельмогольца-Смолуховского), электрофоретического и релаксационных межиионных эффектов и увеличения вязкости в наносужениях с характерным размером <40 нм качественно и количественно описывает пик на кривой подвода в СКМ (Рис.94).

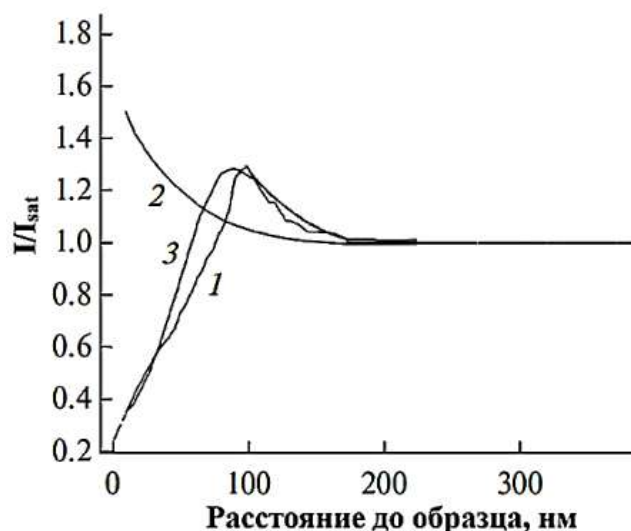


Рисунок 94. Зависимость ионного тока от расстояния $I(z)$ до образца при уменьшении зазора между зондом и образцом. 1 – экспериментальная кривая подвода, 2 – расчётная кривая $I(z)$ без учета уменьшения коэффициента диффузии, 3 – расчётная кривая $I(z)$ с учетом эффективного коэффициента диффузии, обусловленного ростом вязкости и концентрации в зазоре между торцом НП и образцом, а также усилением катион-анионного взаимодействия в этой области.

Наличие пик-эффекта на кривой подвода в СКМ может приводить к сбоям в работе следящей системы, к искажению данных сканирования и срывам во время сканирования. При работе на СКМ необходимо учитывать знак поверхностного заряда на образце и полярность, подаваемого на сигнальный электрод напряжения. Например, в случае работы с отрицательно заряженными интерфейсами, чтобы избежать возникновения пика на кривой подвода необходимо подавать отрицательный потенциал на электрод в бюксе относительно заземленного электрода в пипетке. Однако, стоит обратить внимание на то, что пик-эффект имеет и позитивный аспект, а именно этот эффект может быть использован для определения локальной плотности поверхностного заряда и локальной жесткости мягких образцов в физиологических растворах.

4.4. Выводы.

1. На основании выполненных экспериментов и моделирования предложен способ расчёта тока насыщения, протекающего через наноапертуру СКМ-зонда, а также способ определения диаметра апертуры СКМ-зонда из вольтамперной характеристики с точностью $\sim(7-9)\%$.
2. Дано качественно объяснение возникновению пика на кривой подвода в сканирующем капиллярном микроскопе, что подтверждено результатами моделирования. Пик-эффект может быть использован при разработке неинвазивных методов измерения локальных зарядов и жесткости мягких образцов в жидкости с помощью СКМ-зонда.

Заключение

1. Методом моделирования показано, что при работе пьезорезонансного датчика с зондом в виде W иглы 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.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность коллективам Лаборатории сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии Института Аналитического Приборостроения РАН, Кафедры нанотехнологий и материаловедения и ресурсному центру Университета ИТМО за творческое сотрудничество. А также к.ф.-м.н. Горбенко О.М., к.ф.-м.н. Фельштыну М.Л., Сапожникову И.Д., Пичахчи С.В., к.т.н. Жукову М.В., к.ф.-м.н. Комиссаренко Ф.Э., д.ф.-м.н. Мухину И.С. и д.ф.-м.н. Голубку А.О. за помощь в организации и выполнении работы, ценные советы и плодотворные обсуждения результатов работы.

Список литературы

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. – 67. – P. 1917–1921.
2. Sorensen, A. H., Hvid, U., Mortensen, M. W., Morch, K. A. Preparation of platinum/iridium scanning probe microscopy tips // *Rev. Sci. Instrum.* – 1999. – V. 70. – № 7. – P. 3059–3067.
3. Bian, K., Gerber, C., Heinrich, A. J., Müller, D. J., Scheuring, S., Jiang, Y. Scanning probe microscopy // *Nature Reviews Methods Primers.* – 2021. – V. 1. – P. 36.
4. Kovacs, G. T. A., Maluf, N. I., Petersen, K. E. Bulk micromachining of silicon // *Proc. IEEE.* – 1998. – V. 86. – P. 1536.
5. Meyer, G., Amer, N. M. Novel optical approach to atomic force microscopy // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – V. 53. – P. 1045–1047.
6. Atomic force microscopy using optical interferometry / R. Erlandsson [et al.] // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films.* – 1988. – V. 6. – № 2. – P. 266–270.
7. Rugar, D., Mamin, H. J., Guethner, P. Improved fiber-optic interferometer for atomic force microscopy // *Applied Physics Letters.* – 1989. – V. 55. – № 25. – P. 2588–2590.
8. Bausells, J. *Microelectronic Engineering.* – 2015. – V. 145. – P. 9.
9. Linnemann, R., Gotszalk, T., Hadjiiski, L., Rangelow, I. W. Characterization of a cantilever with an integrated deflection sensor // *Thin Solid Films.* – 1995. – V. 264. – № 2. – P. 159–164.
10. Linnemann, R., Gotszalk, T., Rangelow, I. W., Dumania, P., Oesterschulze, E. Atomic force microscopy and lateral force microscopy using piezoresistive cantilevers // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1996. – V. 14. – № 2. – P. 856–860.
11. Hansen, O., Boisen, A. Noise in piezoresistive atomic force microscopy // *Nanotechnology.* – 1999. – V. 10. – № 1. – P. 51–60.
12. Yu, X. M., Thaysen, J., Hansen, O., Boisen, A. Optimization of sensitivity and noise in piezoresistive cantilevers // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 92. – № 10. – P. 6296–6301.
13. Akiyama, T., Stauffer, U., Tonin, A., de Rooij, N. F., Favre, M. Characterization of self-sensing cantilevers for atomic force microscopy // *Journal of Microelectromechanical Systems.* – 2003. – V. 12. – № 4. – P. 486–493.
14. Васильев, А. А., Керпелева, С. Ю., Котов, В. В., Сапожников, И. Д., Голубок, А. О. // *Научное приборостроение.* – 2005. – Т. 15. – С. 62.
15. Bazylewski, P., Ezugwu, S., Fanchini, G. A review of three-dimensional scanning near-field optical microscopy (3D-SNOM) and its applications in nanoscale light management // *Appl. Sci.* – 2017. – V. 7. – P. 973.
16. 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.

17. Zenhausern, F., O'Boyle, M. P., Wickramasinghe, H. K. Apertureless near-field optical microscope // *Applied Physics Letters*. – 1994. – V. 65. – № 13. – P. 1623–1625.
18. Zenhausern, F., Martin, Y., Wickramasinghe, H. K. Scanning interferometric apertureless microscopy — optical imaging at 10 Angstrom resolution // *Science*. – 1995. – V. 269. – P. 1083–1085.
19. Fleischer, M. Near-field scanning optical microscopy nanoprobe // *Nanotechnology Reviews*. – 2012. – V. 1. – № 3. – P. 313–338.
20. Tan, W., Shi, Z. Y., Smith, S., Birnbaum, D., Kopelman, R. // *Science*. – 1992. – V. 258. – № 5083. – P. 778–781.
21. Dickenson, N. E., Armendariz, K. P., Huckabay, H. A., Livanec, P. W., Dunn, R. C. Near-field scanning optical microscopy: a tool for nanometric exploration of biological membranes // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2010. – V. 396. – № 1. – P. 31–43.
22. <https://www.nanonics.co.il/products/active-nsom-probes>
23. Yaul, M., Bhatti, R., Lawrence, S. Evaluating the process of polishing borosilicate glass capillaries used for fabrication of in-vitro fertilization (IVF) micro-pipettes // *Biomed Microdevices*. – 2008. – V. 10. – P. 123–128.
24. Brown, K. T., Flaming, D. G. *Advanced micropipette techniques for cell physiology*. – San Francisco: Wiley, 1995.
25. Sakmann, B., Neher, E. *Single-channel recording*. – New York: Plenum Press, 1983.
26. Neher, E., Sakmann, B. Single-channel currents recorded from membrane of denervated frog muscle-fibers // *Nature*. – 1976. – V. 260. – P. 799–802.
27. Page, A., Perry, D., Unwin, P. R. // *Proc. R. Soc. A*. – 2017. – V. 473. – № 2200. – P. 20160889.
28. Яминский, И. В., Ахметова, А. И., Советников, Т. О., Тихомирова, М. А., Янг, Ш. // *Наноиндустрия*. – 2022. – Т. 15. – № 3. – С. 168.
29. Hansma, P. K., Drake, B., Marti, O., Gould, S. A., Prater, S. B. // *Science*. – 1989. – V. 243. – P. 641–643.
30. Stuber, A., Schlotter, T., Hengsteler, J., Nakatsuka, N. Solid-State Nanopores for Biomolecular Analysis and Detection // *Trends in Biosensing Research / Eds. Lisdat, F., Plumeré, N. – Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. – 2023. – V. 187. – Springer, Cham. – P. 283–316.
31. Constantin, D., Siwy, Z. Poisson-Nernst-Planck model of ion current rectification through a nanofluidic diode // *Phys. Rev. E*. – 2007. – V. 76. – P. 041202.
32. Wang, X.-F., Duan, Y.-F., Zhu, Y.-Q., Liu, Z.-J., Wu, Y.-C., Liu, T.-H., Zhang, L., Wei, J.-F., Liu, G.-C. An Insulin-Modified pH-Responsive Nanopipette Based on Ion Current Rectification // *Sensors*. – 2024. – V. 24. – № 13. – P. 4264.
33. Wang, Y., Kecci, K., Mirkin, M. V., Mani, V., Sardesai, N., Rusling, J. F. Resistive-pulse measurements with nanopipettes: detection of Au nanoparticles and nanoparticle-bound anti-peanut IgY // *Chem. Sci*. – 2013. – V. 4. – № 2. – P. 655–663.
34. Kecci, K., Dinler, A., Kaya, D. Review—Nanopipette Applications as Sensors, Electrodes, and Probes: A Study on Recent Developments // *J. Electrochem. Soc.* – 2022. – V. 169. – № 2. – P. 027502.

35. Sze, J. Y. Y., Ivanov, A. P., Cass, A. E. G., et al. Single molecule multiplexed nanopore protein screening in human serum using aptamer modified DNA carriers // *Nat. Commun.* – 2017. – V. 8. – P. 1552.
36. Meister, A., Gabi, M., Behr, P., Studer, P., Vörös, J., Niedermann, P., Bitterli, J., Polesel-Maris, J., Liley, M., Heinzemann, 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.
37. Ерофеев, А. С., Яминский, И. В. Определение массы полимерных пленок с помощью АСМ кантилевера // *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия.* – 2011. – № 3. – С. 70–73.
38. Ilic, B., Czaplewski, D., Craighead, H. G., Neuzil, P., Campagnolo, C. // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 77. – P. 450.
39. Feng, X. L., Rongrui, X. Very High Frequency Silicon Nanowire Electromechanical Resonators // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – № 7. – P. [указать страницы, если есть].
40. Li, M. O., Tang, H. X., Roukes, M. L. Ultra-sensitive NEMS-based cantilevers for sensing, scanned probe and very high-frequency applications // *Nature Nanotechnol.* – 2007. – V. 2. – P. 114–120.
41. Jensen, K., Kwanpyo, K. An atomic-resolution nanomechanical mass sensor // *Nature Nanotechnol.* – 2008. – V. 3. – P. 533–537.
42. Gaidarzhy, A., Zolfagharkhani, G., Badzey, R. L., Mohanty, P. Evidence for Quantized Displacement in Macroscopic Nanomechanical Oscillators // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 94. – P. 030402.
43. Zhoua, J. Nanowire as pico-gram balance at workplace atmosphere // *Solid State Commun.* – 2006. – V. 139. – P. 222–226.
44. Burg, T. P., Godin, M. Weighing of biomolecules, single cells and single nanoparticles in fluid // *Nature.* – 2007. – V. 446. – P. [указать страницы, если есть].
45. Yum, K., Wang, Z., Suryavanshi, A. P., Yu, M.-F. // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 96. – P. 3933.
46. Yang, Y. T., Callegari, C. Zeptogram-Scale Nanomechanical Mass Sensing // *Nano Lett.* – 2006. – V. 6. – P. [указать страницы, если есть].
47. Yum, K., Wang, Z., Suryavanshi, A. P., Yu, M.-F. // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 96. – P. 3933.
48. Matson, J. Scaled-down: new nano device can weigh single molecules // *Nature.* – 2012. – P. [указать страницы, если есть].
49. Ramos, D., Arroyo-Hernandez, M., Gil-Santos, E., Tong, H. D., Van Rijn, C., Calleja, M., Tamayo, J. Arrays of dual nanomechanical resonators for selective biological detection // *Anal. Chem.* – 2009. – V. 81. – P. 2274.
50. Lissandrello, C., Yakhot, V., Ekinci, K. L. Comparative investigation of thickness measurements of ultra-thin water films by scanning probe techniques // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 108. – P. 084501.
51. Stapfner, S., Favero, I., Hunger, D., Paulitschke, P., Reichel, J. High-sensitivity optical detection of nanomechanical motion // *Proc. SPIE.* – 2010. – V. 7727. – P. 772706-1.

52. Concentris – <https://www.concentris.ch>.
53. Micromotive – <https://www.micromotive.de>.
54. Голубок, А. О., Ковров, А. В., Левичев, В. В., Мухин, И. С., Приходько, О. А. Формирование одиночных нановискеров на вершинах зондов сканирующей зондовой микроскопии // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. – 2009. – №. 4. – С. 62.
55. Fujita, J.-ichi, Okada, S., Ueki, R. Carbon nanopillar laterally grown with electron beam-induced chemical vapor deposition // Japanese Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 46. – №. 9B. – P. 6286–6289.
56. Fujita, J., Ishida, M., Ichihashi, T., Ochiai, Y., Kaito, T., Matsui, S. Carbon nanopillar laterally grown with electron beam-induced chemical vapor deposition // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2003. – V. 21. – №. 6. – P. 2990.
57. Mukhin, I. S., Fadeev, I. V., Zhukov, M. V., Dubrovskii, V. G., Golubok, A. O. Framed carbon nanostructures: Synthesis and applications in functional SPM tips // Ultramicroscopy. – 2015. – V. 148. – P. 151–157.
58. Noh, J. W., Anderson, R., Kim, S., Cardenas, J., Nordin, G. P. In-plane photonic transduction of silicon-on-insulator microcantilevers // Optics Express. – 2008. – V. 16. – №. 16. – P. 12114–12122.
59. Forsen, E., Abadal, G., Ghatnekar-Nilsson, S., Teva, J., Verd, J., Sandberg, R., Svendsen, W., Perez-Murano, F., Esteve, J., Figueras, E., Campabadal, F., Montelius, L., Barniol, N., Boisen, A. Ultrasensitive mass sensor fully integrated with complementary metal-oxide-semiconductor circuitry // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87. – P. 043507.
60. Erbe, A., Weiss, D., Baranski, M., Kotthaus, J. P., Blick, R. H. An electro-mechanical single electron transistor // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 87. – P. 096106.
61. Dohn, S., Hansen, O., Boisen, A. Measurement of the resonant frequency of nano-scale cantilevers by hard contact readout // Microelectron. Eng. – 2008. – V. 85. – №. 5–6. – P. 1390–1394.
62. Pleskova, S. N., Bezrukova, N. A., Gorshkova, E. N., Bobyk, S. Z., Lazarenko, E. V. A study of EA.hy926 endothelial cells using atomic force and scanning ion conductance microscopy // Cell and Tissue Biology. – 2024. – V. 18. – №. 1. – P. 36–44.
63. Rheinlaender, J., Geisse, N. A., Proksch, R., Schäffer, T. E. Comparison of scanning ion conductance microscopy with atomic force microscopy for cell imaging // Langmuir. – 2011. – V. 27. – P. 697–704.
64. Korchev, Y. E., Raval, M., Lab, M. J., Gorelik, J., Edwards, C. R. W., Rayment, T., Klenerman, D. Hybrid scanning ion conductance and scanning near-field optical microscopy for the study of living cells // Biophys. J. – 2000. – V. 78. – №. 5. – P. 2675–2679.
65. Быков, А. В. Исследование характеристик нанопипеток и их взаимодействия с поверхностями // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2015. – №. 9 (170). – С. 145–150.
66. Малохатко, С. В., Гусев, Е. Ю., Быков, А. В., Житяева, Ю. Ю. Анализ наносистем на основе сканирующей зондовой микроскопии // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2017. – Т. 6. – С. 234.

67. Chou, C. C., Lee, C. W., Yang, M. H. Analysis of fluid dynamics in nanopipettes // Proc. of the COMSOL Conference Taipei. – 2007.
68. Гальченко, В. Я., Филимонов, С. А., Батраченко, А. В., Филимонова, Н. В. Моделирование процессов в нанопипетках // Журнал нано- и электронной физики. – 2018. – Т. 10. – № 04025-1.
69. Черепанцев, А. С., Салтыков, В. А. Изучение электрокинетических явлений в нанопипетках // Приборы и техника эксперимента. – 2020. – № 1. – С. 130.
70. COMSOL Documentation. <https://doc.comsol.com>.
71. Соннерлинд, Х. Теория и механизмы демпфирования в механике конструкций // COMSOL Blog. – 2019. – Доступ: <https://www.comsol.ru/blogs/damping-in-structural-dynamics-theory-and-sources>.
72. Mukhin, I. S., Fadeev, I. V., Zhukov, M. V., Dubrovskii, V. G., Golubok, A. O. Framed carbon nanostructures: Synthesis and applications in functional SPM tips // Ultramicroscopy. – 2015. – V. 148. – P. 151–157.
73. Karabacak, D. M., Yakhot, V., Ekinici, K. L. High-frequency mechanical resonances in nano-oscillators // Phys. Rev. Lett. – 2007. – V. 98. – P. 254505.
74. 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.
75. Timoshenko, S. P. Theory of Elastic Stability. – 2nd ed. – New York: McGraw-Hill, 1961.
76. Карлов, Н. В., Кириченко, Н. А. Колебания, волны, структуры. – М.: Физматлит, 2003.
77. Rekhviashvili, S. S., Rozenberg, B. A., Dremov, V. V. Influence of the size-dependent surface tension of a liquid film on a capillary force in an atomic force microscope // JETP Lett. – 2008. – V. 88. – №. 11. – P. 772–776.
78. Opitz, A., Scherge, M., Ahmed, S. U., Schaefer, J. A. Thickness measurements of ultra-thin water films by scanning probe techniques // J. Appl. Phys. – 2007. – V. 101. – №. 6. – P. 064310.
79. Ekinici, K. L., Karabacak, D. M., Yakhot, V. Nanomechanical resonators: Fluid interactions and dissipation mechanisms // Phys. Rev. Lett. – 2008. – V. 101. – P. 264501.
80. Ландау, Л. Д., Лифшиц, Е. М. Гидродинамика. Теоретическая физика. – Т. VI. – 3-е изд. – М.: Наука, 1986.
81. Joe, Y. S., Satanin, A. M., Kim, C. S. Classical analogy of Fano resonances // Phys. Scripta. – 2006. – V. 74. – №. 2. – P. 259.
82. Sader, J. E., Larson, I., Mulvaney, P., White, L. R. Resonant frequency analysis of micro- and nanoscale cantilevers // Rev. Sci. Instrum. – 1995. – V. 66. – P. 3789–3798.
83. Gil-Santos, E., Ramos, D., Martinez, J. Nanomechanical mass sensing and stiffness spectrometry based on two-dimensional vibrations of resonant nanowires // Nat. Nanotechnol. – 2010. – V. 5. – P. 641–645.
84. Lukashenko, S., Lysak, V., Sapozhnikov, I., Mukhin, I., Golubok, A. Study of micro- and nanomechanical oscillators based on crystalline W and amorphous C whiskers // J. Phys. Conf. Ser. – 2015. – V. 643. – P. 012114.

85. Gonzales, R. C., Woods, R. E. *Digital Image Processing*. – 2nd ed. – Pearson Education, Inc., Prentice Hall, 2002. – 793 p.
86. Madsen, K., Nielsen, H. B., Tingleff, O. *Methods for Nonlinear Least Squares Problems*. – 2nd ed. – Informatics and Mathematical Modelling, Technical University of Denmark, 2004. – 58 p.
87. Yeh, Y., *Gold nanoparticles: Preparation, properties, and applications in bionanotechnology // Nanoscale*. – 2012. – V. 4. – P. 1871–1880.
88. Cai, X.-H., Cao, S.-H., Cai, S.-L., Wu, Y.-Y., Ajmal, M., Li, Y.-Q. *Reversing current rectification to improve DNA-sensing sensitivity in conical nanopores // Electrophoresis*. – 2019. – V. 40. – №. 16–17. – P. 1-6.
89. Woermann, D. *Ion transport in nanopores: Theoretical analysis of ion currents and rectification // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*. – 2002. – V. 194. – P. 458.
90. Woermann, D. *Ion current rectification in nanopores: A comparison of experiment and theory // Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – V. 5. – P. 1853.
91. Cervera, J., Schiedt, B., Ramirez, P. *A Poisson-Nernst-Planck model for ionic transport through nanopores // Europhys. Lett.* – 2005. – V. 71. – P. 35.
92. Apel, P., Korchev, Y. E., Siwy, Z., Spohr, R., Yoshida, M. *Transport properties of nanopores: Experimental and theoretical studies // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*. – 2001. – V. 184. – P. 337.
93. Terejǎnszky, P., Makra, I., Fürjes, P., Gyurcsányi, R. E. *Calibration-Less Sizing and Quantitation of Polymeric Nanoparticles and Viruses with Quartz Nanopipets // Anal. Chem.* – 2014. – V. 86. – P. 4688–4697.
94. Nitz, H., Kamp, J., Fuchs, H. *A combined scanning ion-conductance and shear-force microscope // Probe Microsc.* – 1998. – V. 1. – P. 187–200.
95. Liu, J., Kvetny, M., Feng, J., Wang, D., Wu, B., Brown, W., Wang, G. *Surface charge density determination of single conical nanopores based on normalized ion current rectification // Langmuir*. – 2012. – V. 28. – P. 1588–1595.
96. Perry, D., Momotenko, D., Lazenby, R. A., Kang, M., Unwin, P. R. *Characterization of nanopipettes // Anal. Chem.* – 2016. – V. 88. – P. 5523–5530.
97. Girault, H. H. *Analytical and Physical Electrochemistry*. – New York: EPFL Press, 2004.
98. Tao, D., Jiang, L., Jin, M. *A method of preparation of Ag/AgCl chloride selective electrode // J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.* – 2018. – V. 33. – P. 767–771.
99. Laurance, N. *Self-diffusion of the chlorine ion in sodium chloride // Phys. Rev.* – 1960. – V. 120. – P. 57–62.
100. Amadu, M., Miadonye, A. *Determination of the point of zero charge pH of borosilicate glass surface using capillary imbibition method // Int. J. Chem.* – 2017. – V. 9. – P. 67–84.
101. Brown, K. T., Flaming, D. G. *Advanced micropipette techniques for cell physiology*. – New York: John Wiley & Sons, 1986.
102. Rheinlaender, J., Schäffer, T. E. *An accurate model for the ion current-distance behavior in scanning ion conductance microscopy allows for calibration of pipet tip geometry and tip-sample distance // Anal. Chem.* – 2017. – V. 89. – P. 11875–11880.

103. Rabinowitz, J., Edwards, M. A., Whittier, E., Jayant, K., Shepard, K. L. Nanoscale fluid vortices and nonlinear electroosmotic flow drive ion current rectification in the presence of concentration gradients // *J. Phys. Chem. A.* – 2019. – V. 123. – № 38. – P. 8285–8293.
104. 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.
105. Perry, D., Al Botros, R., Momotenko, D., Kinnear, S. L., Unwin, P. R. Simultaneous nanoscale surface charge and topographical mapping // *ACS Nano.* – 2015. – V. 9. – P. 7266–7276.
106. Perry, D., Paulose Nadappuram, B., Momotenko, D., Voyias, P. D., Page, A., Tripathi, G., Frenguelli, B. G., Unwin, P. R. Surface charge visualization at viable living cells // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – P. 3152–3160.
107. Sa, N., Lan, W. J., Shi, W., Baker, L. A. Rectification of ion current in nanopipettes by external substrates // *ACS Nano.* – 2013. – V. 7. – P. 11272–11282.
108. 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.
109. Clarke, R. W., Zhukov, A., Richards, O., Johnson, N., Ostanin, V., Klenerman, D. Pipette–surface interaction: current enhancement and intrinsic force // *Langmuir.* – 2012. – V. 28. – P. 6491–6499.
110. Bannard, J. E. Effect of density on the electrical conductance of aqueous sodium chloride solutions // *J. Appl. Electrochem.* – 1975. – V. 5. – P. 43–53.
111. Zhang, L., Biesheuvel, P. M., Ryzhkov, I. I. Theory of ion and water transport in electron-conducting membrane pores with pH-dependent chemical charge // *Phys. Rev. Appl.* – 2019. – V. 12. – P. 014039.
112. Álvarez-Quintana, S., Carmona, F. J., Palacio, L., Hernández, A., Prádanos, P. Water viscosity in confined nanoporous media and flow through nanofiltration membranes // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2020. – V. 300. – P. 110176.
113. Bowen, W. R., Welfoot, J. S. Modelling the performance of membrane nanofiltration—critical assessment and model development // *Chem. Eng. Sci.* – 2002. – V. 57. – P. 1121–1137.
114. Wesolowska, K., Koter, S., Bodzek, M. Modelling of nanofiltration in softening water // *Desalination.* – 2004. – V. 162. – P. 137–151.
115. Silva, V., Montalvillo, M., Carmona, F. J., Palacio, L., Hernandez, A., Pradanos, P. Prediction of single salt rejection in nanofiltration membranes by independent measurements // *Desalination.* – 2016. – V. 382. – P. 1–12.