



# СОВМЕЩЕННАЯ КАПИЛЛЯРНАЯ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

## COMBINED CAPILLARY AND PROBE MICROSCOPY

УДК 621.385.833; ВАК 05.11.13; DOI: 10.22184/1993-8578.2018.80.1.44.48

И.Яминский<sup>1,2</sup>, А.Ахметова<sup>1,2</sup>, Г.Мешков<sup>1</sup>, Ф.Салехи<sup>3</sup>  
I.Yaminsky<sup>1,2</sup>, A.Ahmetova<sup>1,2</sup>, G.Meshkov<sup>1</sup>, F.Salehi<sup>3</sup>

Приведены результаты первого года сотрудничества ученых МГУ им. М.В.Ломоносова и Шарифского технологического университета (Тегеран, Иран). Цель проекта "Инициация локальных химических реакций в осажденных тонких пленках с использованием сканирующей зондовой микроскопии" – определить влияние окружающей среды на характер протекания поверхностных локальных реакций. Рассмотрены вопросы доставки химических реагентов и буферов в область нанометрового масштаба с помощью многоканальных капиллярных систем.

The results of the first year of cooperation of scientists of the Lomonosov Moscow State University and Sharif University of Technology (Tehran, Iran) are presented. The purpose of the project "Initiation of local chemical reactions in deposited thin films using scanning probe microscopy" is to determine the effect of the environment on the nature of the surface local reactions. The issues of chemical reagents and buffers delivery to the area of nanometer scale with the help of multi-channel capillary systems are considered.

**В** рамках проекта "Инициация локальных химических реакций в осажденных тонких пленках с использованием сканирующей зондовой микроскопии" реализован режим капиллярной микроскопии в сканирующем зондовом микроскопе "ФемтоСкан". С помощью совмещенной установки проведены эксперименты по нанолитографии углеродных материалов и полупроводников.

Благодаря применению сменных головок, сканирующий зондовый микроскоп "ФемтоСкан" позволяет использовать режимы сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии. Задача интеграции режима капиллярной микроскопии решалась с использованием головки для сканирующей туннельной микроскопии и держателя нанокапилляра: вместо СТМ-зонда был использован нанокапилляр.

Капилляры создаются на установке P-1000 Pipette Puller компании Sutter Instrument в подобраных режимах, а в перспективе планируется использование улучшенного лазерного пуллера P-2000 (рис.1). С помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO 912 AB компании



Рис.1. Установка P-2000 компании Sutter Instrument  
Fig.1. P-2000 micropipette puller, Sutter Instrument

<sup>1</sup> МГУ им. М.В.Ломоносова / Lomonosov Moscow State University.

<sup>2</sup> НПП "Центр перспективных технологий" / Advanced Technologies Center.

<sup>3</sup> Шарифский технологический университет / Sharif University of Technology.

Carl Zeiss осуществлялась проверка диаметра нанокапилляра.

Для изготовления капилляров применяются боросиликатные стеклянные трубы с внешним и внутренним диаметрами 1,0 и 0,58 мм соответственно. В зависимости от условий нагрева, скорости и усилия вытяжки можно получить капилляры с выходным отверстием 5–100 нм. При использовании двухканального капилляра один из каналов служит для доставки реагента, а другой – для позиционирования капилляра над поверхностью образца [1].

Уникальность экспериментальной установки заключается в точности и надежности измерений, компактности и эргономичности прибора, позволяющего достаточно быстро и просто менять режимы измерений. По основным техническим характеристикам установка превосходит зарубежные аналоги.

В ходе выполнения проекта с помощью сканирующего зондового микроскопа "ФемтоScan" была реализована нанолитография на поверхности углеродных материалов, металлических пленок (алюминий, титан) и полупроводников (легированный кремний) (рис.2). Нанолитография была впервые описана в 1990 году на примере локального окисления кремния под действием электрического поля в области туннельного перехода [2]. Локальное анодное окисление стало полезным инструментом для изготовления сложных устройств с целью изучения различных квантовых явлений, например, кулоновской блокады, квантовой проводимости и т. п. [3].

*Технические параметры экспериментальной установки  
Technical parameters of experimental system*

Размер поля сканирования, мкм <sup>2</sup> Size of scanning area, $\mu\text{m}^2$	20×20
Перемещение по нормали к образцу, мкм Movement along normal to sample, $\mu\text{m}$	2,5
Разрешение в плоскости образца (механика и электроника), нм Resolution in sample plane (mechanics and electronics), nm	0,003
Разрешение по нормали к образцу (механика и электроника), нм Resolution along normal to sample (mechanics and electronics), nm	0,001
Диапазон частоты обратной связи, МГц Range of feedback frequencies, MHz	0–1
Время снятия одного кадра, с Time for one frame, sec.	0,001–1000
Среда измерений Environment	Воздух, жидкость Air, liquid
Используемые зонды Probes	Кантileверы, нанокапилляры, PtIr-проводника Cantilevers, nano-capillaries, PtIr wire

Within the framework of the project "Initiation of local chemical reactions in deposited thin films using scanning probe microscopy" a capillary microscopy mode was implemented in the FemtoScan scanning probe microscope. With the help of a combined tool, experiments were conducted on the nanolithography of carbon materials and semiconductors.

Thanks to the use of replaceable heads, the FemtoScan scanning probe microscope allows the use of scanning tunneling and atomic force microscopy. The task of integrating the capillary microscopy

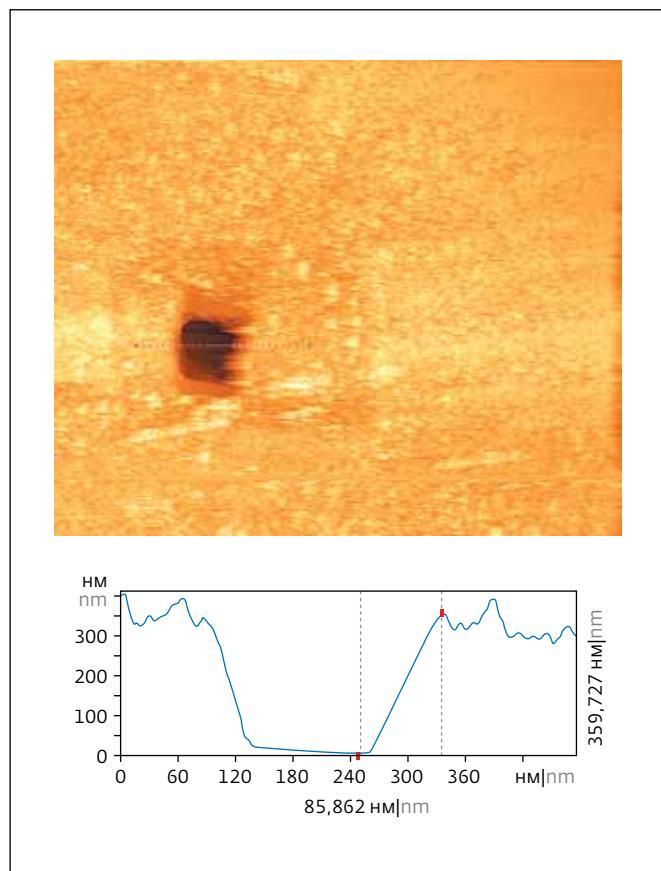
mode was solved using a scanning tunneling microscope head and a nanocapillary holder: a nanocapillary was used instead of the STM probe.

Capillaries are created in the Sutter Instrument P-1000 pipette puller in selected modes, and in the future, the use of the improved P-2000 micropipette puller is planned (Fig.1). Using a transmission electron microscope Carl Zeiss LEO 912 AB, the diameter of the nanocapillary was checked.

For the manufacture of capillaries borosilicate glass tubes with outer and inner diameters of 1.0

mm and 0.58 mm, respectively, are used. Depending on the heating conditions, speed and drawing force, it is possible to obtain capillaries with an outlet opening of 5–100 nm. When using a two-channel capillary, one of the channels serves for delivery of the reagent, and the other one – for positioning the capillary above the surface of the sample [1].

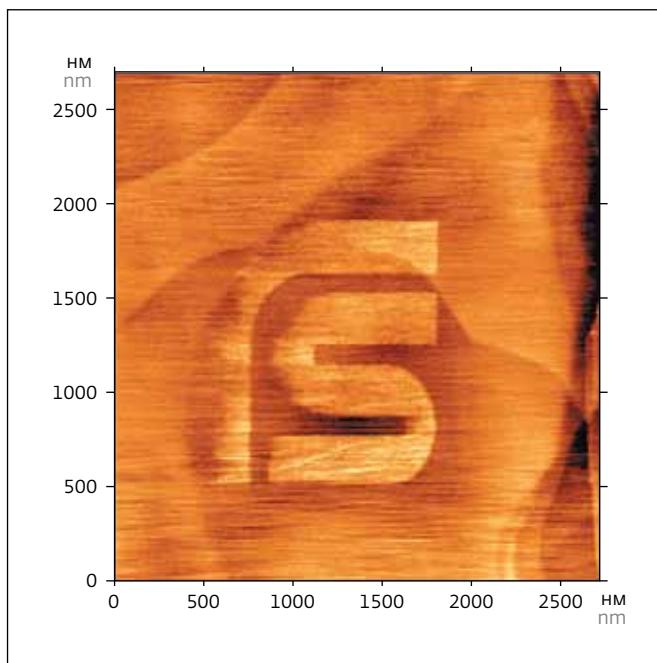
The uniqueness of the experimental system lies in the accuracy and reliability of measurements, compactness and ergonomics of the device, which allows to change the measurement modes quite quickly and



**Рис.2.** Изображение поверхности кремния с участками, окисленными при различной полярности образца. Впадина на изображении соответствует участку кремния  $120 \times 120$  нм, окисленному при отрицательной полярности образца ( $U = -1100$  мВ,  $I_t = 1000$  пА). Внизу представлен профиль впадины глубиной около 350 нм  
**Fig.2.** Image of surface of silicon with sections oxidized at different polarities of sample. Cavity in image corresponds to  $120 \times 120$  nm area of silicon, oxidized at negative polarity of sample ( $U = -1100$  mV,  $I_t = 1000$  pA). Below is profile of cavity at depth of about 350 nm

Главное достоинство нанолитографии методом локального анодного окисления – это возможность точного контроля электрических и топографических характеристик наноразмерных структур. На первом этапе создается литографический рисунок с помощью проводящего зонда, а затем с использованием того же зонда определяются рельеф и карта распределения локального электрического сопротивления выбранного участка.

Недостатком метода является возможность применения его лишь для ограниченного класса материалов (анодно окисляемых металлов и сильно легированных полупроводников, а также гидрогенизированного кремния) [4]. Нами были проведены эксперименты



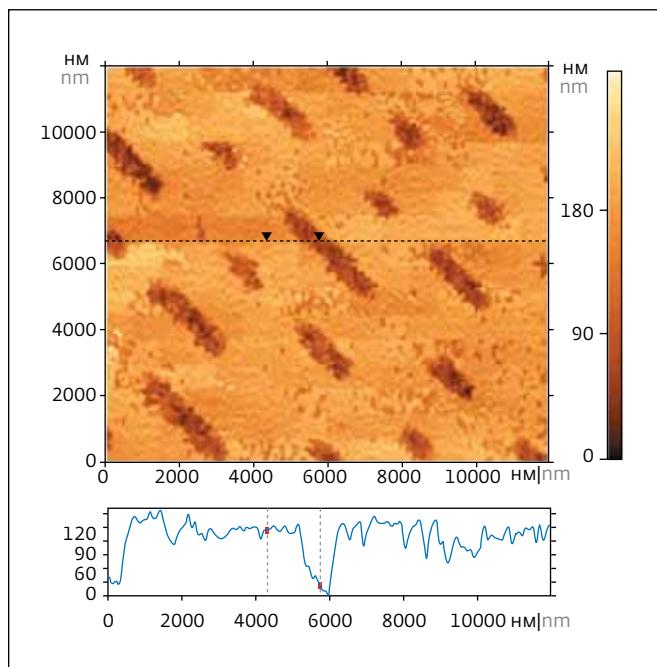
**Рис.3.** АСМ-изображение логотипа FemtoScan, которое было сформировано на поверхности графита методом частичного локального анодного окисления [7]

**Fig.3.** AFM image of FemtoScan logo, which was formed on graphite surface by partial local anodic oxidation [7]

по локальному анодному окислению поверхности графита с помощью проводящего кантилевера (рис.3). Под воздействием разности потенциалов в присутствии влаги на поверхности образуется оксид графита.

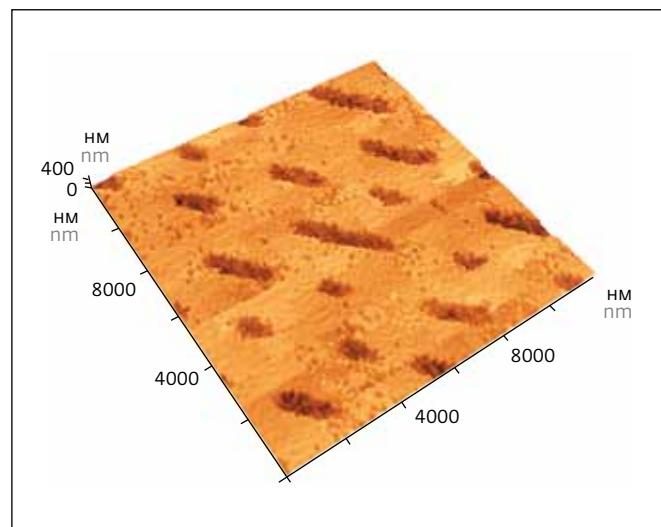
В работе [5] рассмотрены процесс травления поверхности графита зондом СТМ и эффекты, связанные с особенностями работы обратной связи микроскопа. На основе полученных экспериментальных данных предположено, что травление графита с помощью СТМ в условиях присутствия паров воды в атмосфере имеет смешанный механизм, сочетающий разрушение поверхности эмитированными с иглы электронами и ее локальное анодное окисление. В работе [6] опубликованы результаты по измерению локальной электропроводности оксидов графена, выращенных методом локального анодного окисления на поверхности графита и полученных химическим методом.

Сканирующая капиллярная микроскопия является эффективным инструментом как для определения топографии с нанометровым пространственным разрешением, так и для направленной модификации поверхности. На рис.4 представлена топография поверхности DVD-диска, полученная в режиме сканирующей капиллярной микроскопии. Трехмерное



**Рис.4.** Изображение поверхности DVD-диска, полученное методом сканирующей капиллярной микроскопии. Внизу – поперечное сечение вдоль пунктирной линии на топографии. Величина тока через капилляр – 100 пА  
**Fig.4.** Image of surface of DVD, obtained by method of scanning capillary microscopy. Below is cross-section along dotted line on topography. Current through capillary is 100 pA

изображение того же участка приведено на рис.5. Изображения получены в растворе поваренной соли с концентрацией 0,9 М. Величина тока через



**Рис.5.** Трехмерное изображение поверхности DVD-диска, полученное методом сканирующей капиллярной микроскопии. Величина тока через капилляр – 100 пА  
**Fig.5.** 3D image of surface of DVD, obtained by method of scanning capillary microscopy. Current through capillary is 100 pA

нанокапилляр – 100 пА. Глубина впадин, соответствующих одиночным питам, составляет около 97 нм. Для ее оценки использовалась гистограмма – распределение областей поверхности по значению высоты, как показано на рис.6.

По итогам первого года сотрудничества основные цели проекта "Инициация локальных химических реакций в осажденных тонких пленках с использованием сканирующей зондовой

simply. According to the main technical characteristics, the installation surpasses foreign analogues.

In the course of the project, the FemtoScan scanning probe microscope was used to perform nanolithography on the surface of carbon materials, metal films (aluminum, titanium) and semiconductors (doped silicon) (Fig.2). Nanolithography was first described in 1990 on the example of local oxidation of silicon under the influence of an electric field in the region of the tunnel junction [2]. Local anodic oxidation has become a useful tool for

manufacturing complex devices in order to study various quantum phenomena, for example, Coulomb blockade, quantum conductivity, and the like [3].

The main advantage of nanolithography by the method of local anodic oxidation is the ability to accurately control the electrical and topographic characteristics of nanoscale structures. At the first stage, a lithographic pattern is created using a conductive probe, and then, using the same probe, the relief and map of the distribution of the local electrical resistance of the selected area are determined.

The disadvantage of the method is the possibility to use it only for a limited class of materials (anodically oxidizable metals and heavily doped semiconductors, as well as hydrogenated silicon) [4]. We conducted experiments on local anodic oxidation of the graphite surface with the help of a conducting cantilever (Fig.3). Under the influence of the potential difference in the presence of moisture, graphite oxide forms on the surface.

In [5], the etching of a graphite surface by an STM probe and the effects associated with the peculiarities of the feedback of a

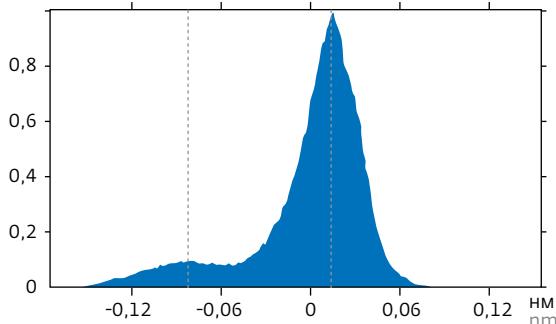


Рис.6. Гистограмма распределения локальных областей по высоте для изображения, представленного на рис.4 и 5  
Fig.6. Histogram of distribution of local regions in height for image shown in Fig. 4 and 5

"микроскопии" были достигнуты. При выполнении следующих этапов работы предстоит решить новые задачи.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 17-52-560001. Авторы выражают искреннюю благодарность правительству Москвы, Департаменту науки, промышленной политики и предпринимательства г. Москвы, Минэкономразвития России (Договор № 8/3-63ин-16 от 22.08.2016) за финансовую поддержку проектов ЦМИТ "Нанотехнологии".*

microscope are considered. On the basis of the experimental data, it was suggested that the etching of graphite by STM under the conditions of the presence of water vapor in the atmosphere has a mixed mechanism combining the destruction of the surface by electrons emitted from the needle and its local anodic oxidation. In [6], results were published on the measurement of the local electrical conductivity of graphene oxides grown by the method of local anodic oxidation on the graphite surface and obtained by the chemical method.

Scanning capillary microscopy is an effective tool for both

determining topography with nanometer-scale spatial resolution and selective surface modification. Fig.4 shows the surface topography of a DVD obtained in the scanning capillary microscopy mode. A 3D image of the same area is shown in Fig.5. The images were obtained in a solution of common salt with a concentration of 0.9 M. The current through the nanocapillary is 100 pA. The depth of the cavities corresponding to single pits is about 97 nm. To evaluate it, we used a histogram – the distribution of the surface regions by the height, as shown in Fig.6.

In the first year of cooperation, the main objectives of the project

## REFERENCES

- Yaminsky I., Meshkov G., Akhmetova A. Methods of nanoscopy in study of carbon materials and biopolymers // NANOINDUSTRY. 2017. V. 4. No. 75. P. 46-51.
- Dagata J., Schneir J., Harary H.H., Evans C.J., Postek M.T., Bennett J. Modification of Hydrogen-Passivated Silicon by a Scanning Tunneling Microscope Operating in Air. Appl. Phys. Lett. 1990. 56. 2001.
- Ricardo G., Ramses V. Martinez and Javier Martinez. Nano-chemistry and scanning probe nanolithographies. Chem. Soc. Rev. 2006. 35. 29-38.
- Yaminsky I., Akhmetova A. Nanolithography using scanning probe microscopy in natural environment // NBICS-ST, 2018. V. 4. – accepted for publication.
- Sinitsyna O., Yaminsky I. Etching of graphite surface with STM needle // NANOINDUSTRY. 2017. V. 8. No. 79. P. 38-43.
- Meshkov G., Sinitsyna O., Rajabzoda Sh. et al. Scanning resistance microscopy of graphene oxides // NANOINDUSTRY. 2017. V. 7. No. 78. P. 48-53.
- Sinitsyna O.V., Meshkov G.B., Yaminsky I.V. A novel tool for the local anodic oxidation of graphite // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part N: Journal of Nanoengineering and Nanosystems. 2010. V. 223. P. 133-138.

"Initiation of local chemical reactions in deposited thin films using scanning probe microscopy" were achieved. At the next stages of the work new tasks will be solved. ■

*The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of the scientific project 17-52-560001. The authors are sincerely grateful to the Government of Moscow, the Department of Science, Industrial Policy and Entrepreneurship of Moscow, the Ministry of Economic Development of Russia (Agreement No. 8 / 3-63in-16 of August 22, 16) for financial support of the projects of the Nanotechnologies YICC.*