



# СОВМЕЩЕННАЯ СКАНИРУЮЩАЯ ИОН-ПРОВОДЯЩАЯ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ МАТЕРИАЛОВ

## COMBINED SCANNING ION CONDUCTANCE, ELECTROCHEMICAL AND PIEZOELECTROCHEMICAL MICROSCOPY OF SURFACES

УДК 543.07, ВАК 05.11.13, DOI:10.22184/1993-8578.2016.70.8.74.77

Г.Мешков<sup>1</sup>, О.Синицына<sup>1</sup>, И.Яминский<sup>1, 2</sup> / yaminsky@nanoscopy.ru  
G.Meshkov<sup>1</sup>, O.Sinitsyna<sup>1</sup>, I.Yaminsky<sup>1, 2</sup>

На базе сканирующего зондового микроскопа "ФемтоСкан" и быстродействующего микроскопа "ФемтоСкан X" разработана экспериментальная установка для реализации сканирующей капиллярной микроскопии, сканирующей электрохимической микроскопии и сканирующей пьезоэлектрохимической микроскопии.

On the basis of FemtoScan scanning probe microscope and FemtoScan X high-speed microscope an experimental facility to implement a scanning capillary microscopy, scanning electrochemical microscopy and scanning piezoelectric microscopy was developed.

Отличительной чертой современной сканирующей зондовой микроскопии является возможность одновременного исследования поверхности материалов различными способами.

Сканирующая ион-проводящая микроскопия, которая в ее широком применении также называется сканирующей капиллярной микроскопией, впервые была реализована Полом Хансма в 1989 году [1]. Существенное дальнейшее развитие она получила в работах научной группы профессора Ю.Корчева [2, 3]. Сканирующий ион-проводящий микроскоп позволяет наблюдать объекты в жидкости (электролите) с микронным и нанометровым пространственным разрешением. Применение многоканальных капилляров существенно расширяет возможности этой разновидности микроскопии. Один канал может служить для позиционирования капилляра над поверхностью образца, в то время как другие каналы можно использовать для направленного массопереноса веществ – атомной или молекулярной 3D-печати. Заполняя канал капилляра проводящим материалом, можно с помощью такого электрода реализовать режим сканирующей электрохимической микроскопии.

Сканирующая пьезоэлектрохимическая микроскопия (СПМ) реализуется в атомно-силовой микроскопии следующим образом. Для измерений используется проводящий кантилевер, находящийся в контакте с поверхностью исследуемого образца. Прикладываемая разность потенциалов между проводящим кантилевером и образцом приводит к перемещению ионов, которое вызывает деформацию поверхности образца, регистрируемую с нанометровым пространственным разрешением по отклонению кантилевера. Получаемое изображение говорит о характере ионных потоков в поверхностном слое образца. Этот метод является весьма информативным при изучении свойств поверхности энергонакопителей, литий-ионных батарей, конденсаторов и пр. Например, СПМ позволяет заметить изменение параметра решетки катодного материала  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  вдоль нормали к поверхности на величину в 40 пм в процессе зарядки/разрядки литий-ионного источника тока [4].

Если одновременно подавать на образец постоянное и переменное напряжение, измеряя положение кантилевера и величину тока, протекающего по цепи

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

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



образец-кантилевер, как указано на рис.1, то можно получать информацию как о величине тока, так и о сопутствующих деформациях поверхности.

Аппаратура для реализации сканирующей капиллярной микроскопии, сканирующей электрохимической микроскопии и сканирующей пьезоэлектрохимической микроскопии должна обеспечивать возможности измерения электрических токов в пико- и субпикоамперном диапазонах и регистрации перемещения образца в пикометровом диапазоне частот. Для этих целей авторами разработана экспериментальная установка на базе сканирующего зондового микроскопа "ФемтоСкан" и быстродействующего микроскопа "ФемтоСкан X", которая характеризуется следующими параметрами:

- точность позиционирования по нормали к образцу на уровне 0,1 пм (среднеквадратичное значение);
- погрешность измерения входного тока на уровне 0,1 пА (среднеквадратичное значение);

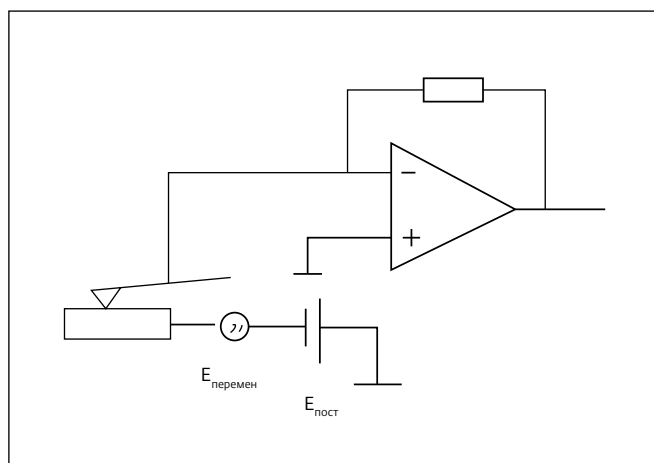


Рис.1. Электрическая схема для одновременного измерения деформации поверхности образца и величины протекающего электрического тока

Fig.1. Electrical diagram for simultaneous measurement of deformation of sample surface and of electric current

The characteristic feature of the modern scanning probe microscopy is the ability to simultaneously study the surface of materials in a variety of ways.

A scanning ion conductance microscopy, which in its broader application is also called a scanning capillary microscopy, was first implemented by Paul Hansma in 1989 [1]. Works of research group of professor Yu.Korchev [2, 3] have provided her substantial further development. A scanning ion conductance microscope allows to observe objects in a liquid (the electrolyte) with micron and nanometer spatial resolution. The use of multi-channel capillaries greatly enhances the capabilities of this type of microscopy. One channel can be used to position the capillary above the surface of the sample, while the other channels can be used for directional mass transfer of substances, atomic or molecular 3D printing. After filling of the capillary channel with conductive material, it is possible by using such electrode to implement

the mode of scanning electrochemical microscopy.

Scanning piezoelectric microscopy (SPM) is implemented in atomic force microscopy in the following way. A conductive cantilever that is in contact with the sample surface is used for the measurements. The applied potential difference between the conductive cantilever and the sample leads to the displacement of ions and deformation of the sample surface that is registered with nanometer spatial resolution by the deflection of cantilever. The resulting image reflects the nature of the ion fluxes in the surface layer of the sample. This method is highly informative in the study of surface properties of energy storage, lithium-ion batteries, capacitors, etc. For example, SPM allows to notice a change in the lattice parameter of the cathode material  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  along the normal to the surface on the magnitude of 40 pm in the process of charging/discharging of Li-ion power source [4].

If simultaneously to apply DC and AC voltage to a sample,

measuring the position of the cantilever and the amount of current passing through the sample and the cantilever, as shown in Fig.1, it is possible to obtain information on both value of current and associated surface deformations.

Apparatus for implementing a scanning capillary microscopy, scanning electrochemical microscopy and scanning piezoelectric microscopy should enable the measurement of electrical currents in the pico- and subpicoampere ranges and the registration of the sample movement in picometer frequency range. For these purposes, the authors have developed an experimental system based on FemtoScan scanning probe microscope and FemtoScan X high-speed microscope, which is characterized by the following parameters:

- positioning accuracy along the normal to the sample is about 0.1 pm (RMS);
- measurement error of the input current is about 0.1 pA (RMS);
- the range of DC voltage applied between the probe and the



Рис.2. Механические системы сканирующих зондовых микроскопов "ФемтоСкан" (слева) и "ФемтоСкан X" (справа)

Fig.2. Mechanical systems of FemtoScan (on left) and of FemtoScan X (on right) scanning probe microscopes

- диапазон постоянного электрического напряжения, приложенного между зондом и образцом, – от 0 до 9 В при точности установки 16 бит;
- диапазон переменного напряжения, поступающего на переход зонд-образец, – от 0,001 Гц до 10 МГц при точности установки частоты 32 бит;
- диапазон амплитуды переменного напряжения 0–500 мВ.

Программирование установки для совмещенной микроскопии выполнено на кросс-платформенной системе Qt на языке C++. Такое решение позволяет запускать созданное программное обеспечение в подавляющем большинстве современных опера-

ционных систем. При этом не возникает необходимости в изменении кода для каждой конкретной операционной системы.

Для определения точности позиционирования на уровне 0,1 пм использовался разработанный ранее эталон нанометра [5, 6], основанный на обратном пьезоэффекте. При приложении разности потенциалов  $U$  к электродам пьезопластики ее толщина изменяется на величину  $Z$  в соответствии с соотношением  $Z = d_{33} \cdot U$ , где  $d_{33}$  – величина пьезомодуля. При малых управляющих напряжениях данное соотношение имеет линейный характер. Это позволяет реализовать перемещение

sample is from 0 to 9 V with the accuracy of 16 bit;

- the range of AC voltage applied between the tip and the sample is from 0.001 Hz to 10 MHz with the accuracy of 32 bit;
- amplitude range of AC voltage is from 0 to 500 mV.

The programming for combined microscopy system is performed using Qt cross-platform software and C++ language. This solution allows to use the created software in most modern operating systems. And there is no need to change the code for a specific operating system.

To determine the accuracy of positioning at the level of 0.1 pm

we have used previously developed standard of nanometer [5, 6] based on the reverse piezoelectric effect. At the application of potential difference  $U$  to the electrodes of piezo-plate its thickness is changed to the value  $Z$  in accordance with the ratio  $Z = d_{33} \cdot U$ , where  $d_{33}$  is the value of the piezo-module. At low operating voltages this relation is linear. It allows to carry out displacement by an amount which is substantially less than a nanometer. For example, if voltage applied to the electrodes of the plate (standard) is reduced by 1000 times, we obtain displacement of 1 pm.

Measurement of all input signals, as well as control of all output signals in FemtoScan X scanning probe microscope is carried out at a frequency of 1 MHz. High-speed multiplexer that is used at the input, allows to measure simultaneously up to 16 incoming signals, which is especially important in such applications as the integrated measurement of characteristics of materials.

The image of the mechanical systems of scanning probe microscopes is presented in Fig.2. ■

*The present project is supported by RFBR (project No. 16-29-06290 ОФИ-М).*



на существенно меньшую величину, чем нанометр. Так, уменьшая прикладываемое к электродам пластинки (эталоны нанометра) напряжение в 1000 раз, мы получаем перемещение на 1 пм.

В сканирующем зондовом микроскопе "ФемтоСкан X" измерение всех входящих сигналов, а также управление всеми выходящими сигналами осуществлено на частоте 1 МГц. Используемый на входе быстродействующий мультиплексор позволяет измерять одновременно до 16 входящих сигналов, что особенно важно в таких применениях, как комплексное измерение характеристик материалов.

Изображение механических систем сканирующих зондовых микроскопов представлено на рис.2.

*Настоящая работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №16-29-06290 ОФИ-М).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hansma P.K., Drake B., Marti O., Gould S.A., Prater C.B. The scanning ion-conductance microscope // Science. 1989. 243. 641.
2. Novak P., Li C., Shevchuk A.I., Stepanyan R., Caldwell M., Hughes S., Smart T.G., Gorelik J., Ostanin V.P., Lab M.J. et al. Nanoscale live-cell imaging using hopping probe ion conductance microscopy // Nat. Methods. 2009. 6. 279-281.
3. Actis P., Tokar S., Clausmeyer J., Babakinejad B., Mikhaleva S., Cornut R., Takahashi Y., Cordoba A.L., Novak P., Shevchuk A.I., Dougan J.A., Kazarian S.G., Gorelik P.V., Erofeev A.S., Yaminsky I.V., Unwin P.R., Schuhmann W., Klenerman D., Rusakov D.A., Sviderskaya E.V., Korchev Y.E. Electrochemical Nanoprobes for Single-Cell Analysis // ACS Nano. 2014. 8 (1). 875-884.
4. Amatucci G.G., Tarascon J.M., Klein L.C. CoO<sub>2</sub>, the end member of the Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> solid solution // J. Electrochem. Soc. 1996. 143. 1114-1123.
5. Голубев С., Захарьин В., Мешков Г., Токунов Ю., Яминский Д., Яминский И. Калибровка зондовых микроскопов. Динамическая мера "Нанометр" // Наноиндустрия. 2012. № 8 (38). С. 42-46.
6. Мешков Г., Синицына О., Яминский Д., Яминский И. Динамическая измерительная мера "Нанометр" // Наноиндустрия. 2012. № 6 (36). С. 40-43.