



# МЕТОДЫ НАНОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И БИОПОЛИМЕРОВ

## METHODS OF NANOSCOPY IN STUDY OF CARBON MATERIALS AND BIOPOLYMERS

УДК 621.385.833, ВАК 05.11.13, DOI: 10.22184/1993-8578.2017.75.4.46.51

И.Яминский<sup>1,2</sup>, Г.Мешков<sup>1</sup>, А.Ахметова<sup>1,2</sup> / yaminsky@nanoscopy.ru  
I.Yaminsky<sup>1,2</sup>, G.Meshkov<sup>1</sup>, A.Akhmetova<sup>1,2</sup>

С целью установления взаимосвязи между локальной структурой (геометрией и физико-химическим составом) поверхности углеродных и полимерных материалов и их электрофизическими свойствами разработана установка для совмещенной атомно-силовой и сканирующей капиллярной микроскопии, позволяющая изучать морфологию и свойства 2D наноразмерных структур для энергонакопителей и катализаторов, а также проводить их контролируемое нанесение с помощью направленной литографии и локального анодного окисления. Установка позволяет получать экспериментальные данные о распределении электрического потенциала, тока заряда и разряда, поверхностной концентрации ионов, каталитической активности наноструктурированной поверхности с пространственным разрешением в единицы и десятки нанометров.

With the aim of establishing the relationship between the local structure (geometry and physical-chemical composition) of surface of carbon and polymer materials and of their electrophysical properties, it has been developed a device for combined atomic force microscopy and scanning capillary microscopy that allows to study the morphology and properties of 2D nanoscale structures for energy storage and catalysts and also to conduct their controlled deposition using a direct lithography and local anodic oxidation. The system allows to obtain experimental data on the distribution of electric potential, charging rate and discharge current, the surface concentration of ions, the catalytic activity of a nanostructured surface with a spatial resolution of a few and tens of nanometers.

**Д**вухмерные наноразмерные структуры на основе углеродных материалов и биополимеров перспективны для создания энергонакопителей. При разработке и последующей диагностике таких наноструктурированных материалов целесообразно использовать методы и аппаратуру сканирующей зондовой микроскопии. В настоящей работе предложена экспериментальная установка для совмещенной капиллярной, электрохимической и пьезоэлектрохимической микроскопии поверхности материалов. С помощью этой аппаратуры можно проводить детальный анализ физико-химических свойств поверхностей, например, наноструктурированной поверхности графита. Одновременно ее можно использовать для направленной доставки требуемых реагентов на выбранный участок



Рис.1. Установка P-1000 Pipette Puller компании Sutter Instrument  
Fig.1. P-1000 Pipette Puller device (Sutter Instrument)

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

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

поверхности средствами ион-проводящей микроскопии с применением многоканального капиллярного зонда [1].

Изготовление капилляров проводилось на установке P-1000 Pipette Puller компании Sutter Instrument в подобранных режимах (рис.1). Для контроля выходного диаметра нанокapилляра применялся просвечивающий электронный микроскоп LEO 912 AB компании Zeiss.

Разработка совмещенного атомно-силового и капиллярного микроскопов осуществлялась на базе многофункционального сканирующего зондового микроскопа "ФемтоСкан" и быстродействующего атомно-силового микроскопа "ФемтоСкан X" (рис.2).

При управлении и обработке данных использовалось программное обеспечение "ФемтоСкан Онлайн" [2]. Рабочее окно программы представлено на рис.3.

Технические параметры экспериментальной установки приведены в таблице.

Возможности экспериментальной установки:

- атомно-силовая микроскопия;
- сканирующая резистивная микроскопия;
- сканирующая капиллярная микроскопия;
- пьезоэлектрическая микроскопия;
- пьезоэлектрохимическая микроскопия;
- нанолитография.

Примеры различной геометрии рисунков, выполненных на высокоориентированном пиролиитическом графите, представлены на рис.4. Благодаря использованию методики локального анодного окисления получены поверхностные



Рис.2. Многофункциональный сканирующий зондовый микроскоп "ФемтоСкан" (сверху) и быстродействующий атомно-силовой микроскоп "ФемтоСкан X" (снизу)

Fig.2. FemtoScan multifunctional scanning probe microscope (on top) and FemtoScan X high-speed atomic force microscope (on bottom)

**2**D nanoscale structures based on carbon materials and biopolymers are promising for the energy storage. It is advisable to use the methods and apparatus of scanning probe microscopy for the development and subsequent diagnosis of such nanostructured materials. In the present work we propose the experimental system for combined capillary, electrochemical and piezo-electrochemical microscopy of the surface of materials. This equipment allows to carry out detailed analysis of the physical-chemical properties of the surfaces such as the nanostructured surface of graphite. At

the same time, it can be used for targeted delivery of the required reagents to the selected area of surface by the ion-conductance microscopy with the use of a multichannel capillary probe [1].

Manufacturing of capillaries was carried out in the P-1000 Pipette Puller (Sutter Instrument) system in the selected modes (Fig.1). Zeiss LEO 912 AB transmission electron microscope was used for control of the output diameter of the nano-capillary.

The development of a combined AFM and capillary microscope was carried out on the basis of FemtoScan multifunctional

scanning probe microscope and FemtoScan X high-speed atomic force microscope (Fig.2).

FemtoScan Online software was used for control and data processing [2]. Fig.3. shows interface of the software.

Technical parameters of the experimental system are given in the table.

The capabilities of the experimental system:

- atomic force microscopy;
- scanning resistive microscopy;
- scanning capillary microscopy;
- piezoelectric microscopy;
- piezo-electrochemical microscopy;
- nanolithography.



#### Технические параметры экспериментальной установки

#### Technical parameters of experimental system

Размер поля сканирования, мкм <sup>2</sup> Size of scanning area, μm <sup>2</sup>	20×20
Перемещение по нормали к образцу, мкм Movement along normal to sample, μm	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, s	0,001–1000
Среда измерений Environment	Воздух, жидкость Air, liquid
Используемые зонды Probes	Кантилеверы, нанокапилляры, PtIr-проволока Cantilevers, nano-capillaries, PtIr wire

наноструктуры, состоящие из проводящих областей графита и диэлектрических включений оксида графита. Локальное электрическое сопротивление, измеренное с помощью проводящего зонда атомно-силового микроскопа в режиме сканирующей резистивной микроскопии,

Examples of different geometry of images on the highly oriented pyrolytic graphite are shown in Fig.4. By using the technique of local anodic oxidation, the surface nanostructures consisting of conductive regions of graphite and dielectric inclusions of graphite oxide were obtained. Local electric resistance measured by conducting probe of the atomic force microscope in the mode of scanning resistive microscopy varies from a few Ohms for areas of graphite to 100 MΩ for graphite oxide.

Creation of a lithographic pattern on the surface of graphite

or other materials – silicon, titanium, aluminium – in the case of local anodic oxidation occurs with the participation of the molecules of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc., being in the environment. As it has been shown earlier [3], the effectiveness of local anodic oxidation depends significantly on the air humidity.

Controlled delivery of substances, such as oxidants and catalysts, into a specified area of the surface requires a quartz or glass nano-capillary with an outlet opening of the nanometer diameter. For the manufacture of nano-capillaries the tubes of

варьируется от единиц Ом для областей графита до 100 МОм для оксида графита.

Создание литографического рисунка на поверхности графита или других материалов – кремния, титана, алюминия – в случае локального анодного окисления происходит с участием молекул O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и др., находящихся в окружающей среде. При этом эффективность локального анодного окисления, как было показано ранее [3], существенно зависит от влажности воздуха.

Для контролируемой доставки веществ, например окислителей и катализаторов, в заданную область поверхности требуется кварцевый или стеклянный нанокапилляр с выходным отверстием нанометрового диаметра. Для изготовления нанокапилляров использовались трубки из боросиликатного стекла с внешним и внутренним диаметрами 1,0 и 0,58 мм соответственно. В зависимости от условий нагрева, скорости и усилия вытяжки были получены нанокапилляры с выходным отверстием 10–100 нм. Электрическое сопротивление капилляра конической формы, заполненного электролитом с удельным сопротивлением ρ, можно оценить с помощью формулы:

$$R = \rho L / \pi r_1 r_2,$$

где L – длина капилляра, r<sub>1</sub> и r<sub>2</sub> – диаметры входного и выходного отверстий. Для капилляра с L = 2 см, r<sub>1</sub> = 0,58 мм и r<sub>2</sub> = 10 нм, заполненного физиологическим раствором (ρ = 62,6 Ом·см),

borosilicate glass with outer and inner diameters of 1.0 mm and 0.58 mm, respectively, were used. Depending on the heating conditions, speed and effort of extraction the nano-capillaries with outlet opening of 10–100 nm were obtained. The electrical resistance of the conical shaped capillary filled with electrolyte with resistivity ρ, can be estimated using the formula:

$$R = \rho L / \pi r_1 r_2,$$

where L is the capillary length, r<sub>1</sub> and r<sub>2</sub> are the diameters of the inlet and outlet holes. The electric

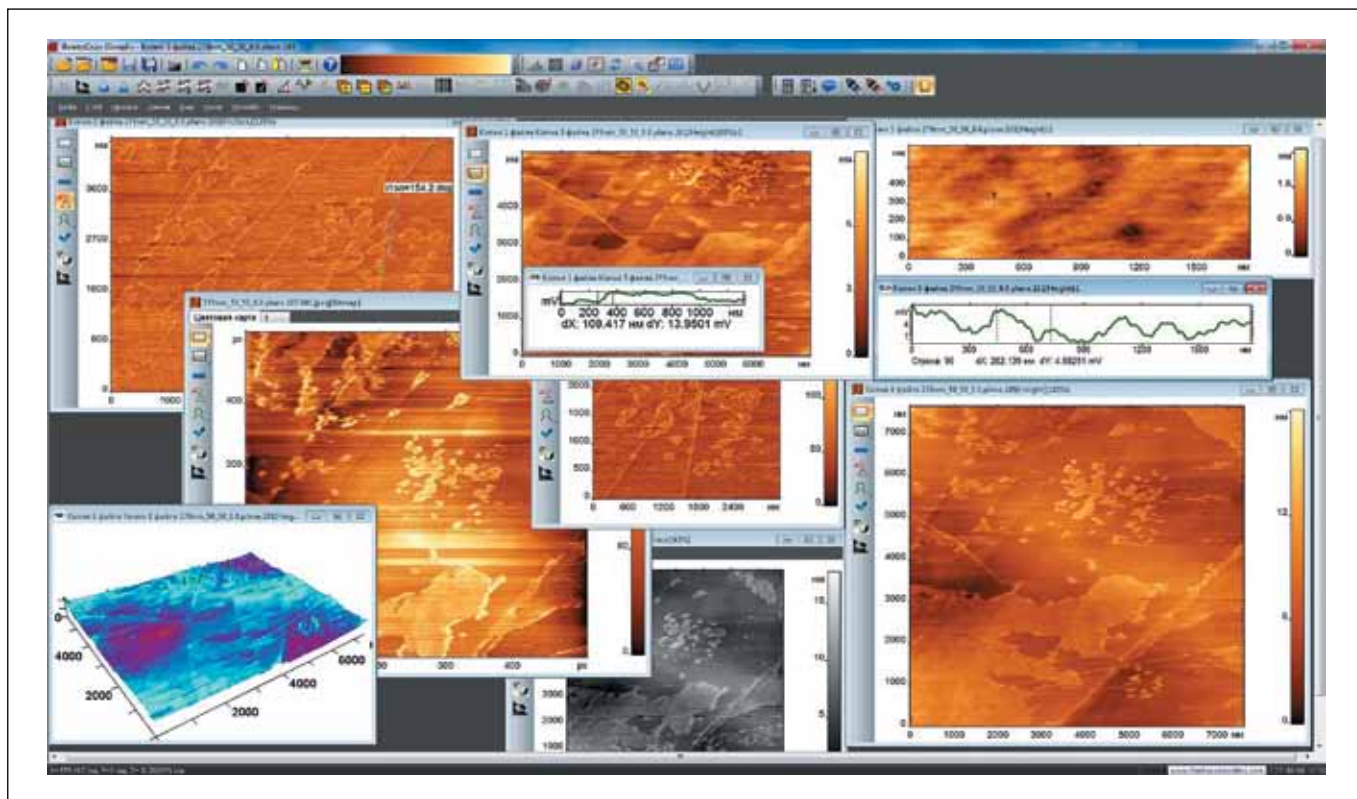


Рис.3. Рабочее окно программы "ФемтоСкан Онлайн"

Fig.3. Interface of FemtoScan Online software

электрическое сопротивление составляет около 690 МОм. Если диаметр нанокapилляра увеличить до 100 нм, то электрическое сопротивление падает до 6,9 МОм.

При использовании двухканального капилляра один из каналов служит для доставки реагента, а другой – для позиционирования нанокapилляра над поверхностью образца.

resistance of a capillary with  $L = 2$  cm,  $r_1 = 0.58$  mm and  $r_2 = 10$  nm filled with a saline solution ( $\rho = 62.6 \Omega\text{cm}$ ) is about 690 M $\Omega$ . If you increase the diameter of the nanocapillary to 100 nm, the electrical resistance will drop to 6.9 M $\Omega$ .

In case of dual capillary one of the channels is used for delivery of the reagent and the other one – for positioning of the nanocapillary above the surface of the sample.

Fig.5 shows images of phospholipid films deposited on the surface of graphite. The measurements showed that the local electrical resistance of such films with a thickness of about 5 nm

is by several orders of magnitude more than of the clean graphite surface.

Study of 2D nanoscale structures of catalysts and energy accumulators requires obtaining not only information about surface topography, but also measuring the set of electrophysical parameters. One of such parameters is the local electrical resistance. In the scanning resistive microscopy, the measured resistance  $R$  depends on the resistivity of the local near-surface area and on the radius of the probe used. The resistance of the circuit for the simplest model can be described by the formula:

$$R = R_{\text{зонда}} + \rho / 2\pi r,$$

where  $\rho$  is the resistivity of the sample surface,  $r$  is the radius of the probe. The resistance of the probe  $R_{\text{зонда}}$  is small and during the measurement, as a rule, does not change.

In the case of local contact, the experimental system allows the following measurements:

- the dependence of the current on the applied voltage  $I(U)$  (current-voltage characteristic);
- the dependence of the current on the frequency of the applied signal with a selected voltage amplitude

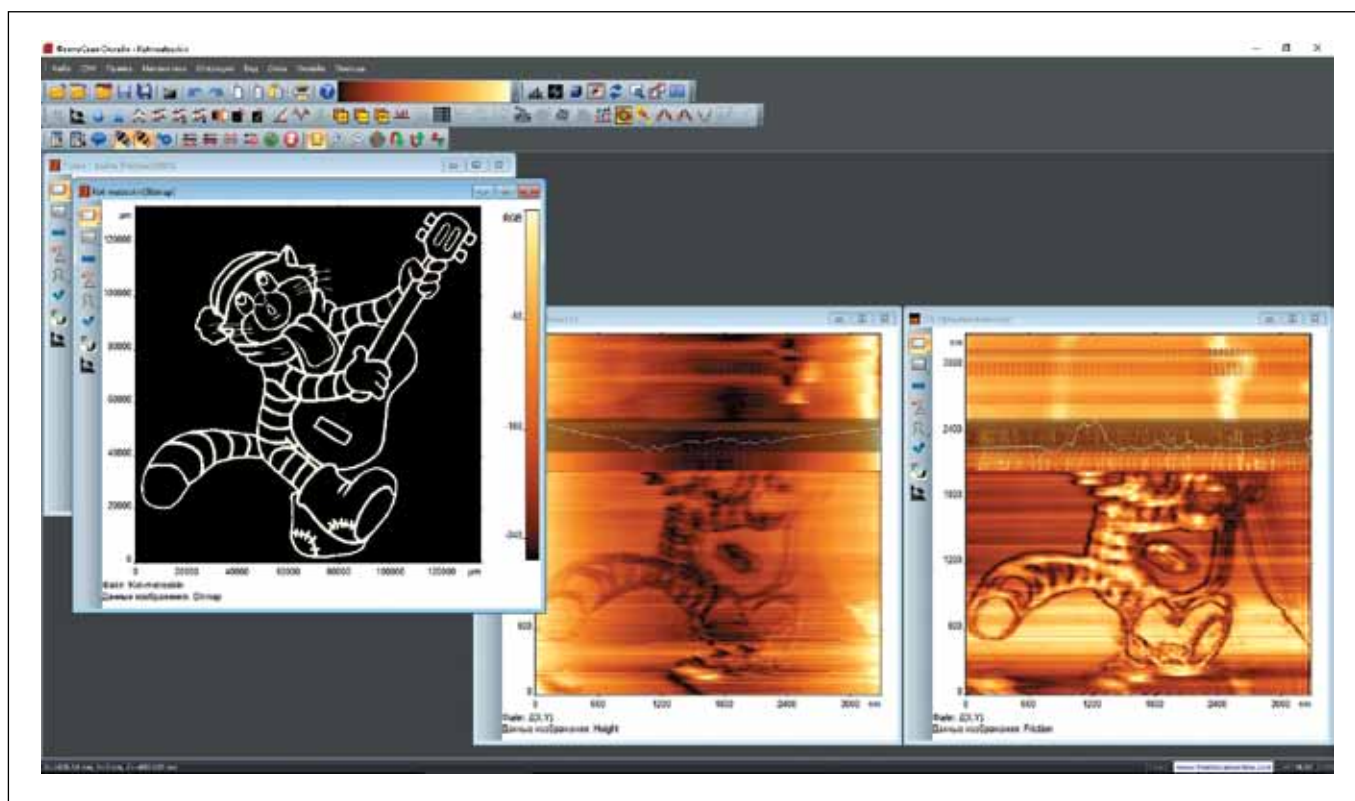


Рис.4. Процесс локального анодного окисления в рабочем окне ПО "ФемтоСкан Онлайн"

Fig.4. Display of local anodic oxidation in FemtoScan Online software

На рис.5 представлены изображения нанесенных на поверхность графита фосфолипидных пленок. Проведенные измерения показали, что локальное электрическое сопротивление таких

пленок толщиной около 5 нм на несколько порядков больше, чем у чистой поверхности графита.

При исследовании 2D наноразмерных структур катализаторов и энергонакопителей необходимо

$I(\omega, U)$  (amplitude-frequency characteristic).

To conduct these measurements the signal in the range from -10 V to +10 V with frequency range from units of Hz to 10 MHz is supplied. Tuning of the signal frequency is carried out using a generator board based on digital frequency synthesizer of AD7008. The accuracy of frequency tuning is 0.01 Hz. The measured current is in the range from 1 pA to 100 nA.

In the study of energy accumulators, the system allows the measurements of currents of charge and discharge. In this

case, the contact area is depended on the radius of the cantilever or the diameter of the outlet hole of nano-capillary.

Nano-capillary can be used to transport various materials such as gold nanoparticles, proteins and other chemical compounds. At the same time, as already mentioned, they can be used for scanning with nano-resolution and for electrophysical measurements. The advantages of this technology are obvious when scanning biological objects, as the force of the interaction between the nano-capillary and sample can be smaller

than in conventional atomic force microscope. You can extend the capabilities of nano-capillaries and make them ion-selective, allowing to determine the local concentration of ions of sodium, potassium, calcium, etc. ■

*The study was performed with financial support of RFBR in the framework of research project No. 16-29-06290 "Development of new methods of nanoscopy for determination and directed modification of the structure, physical-chemical and electrophysical characteristics of the 2D nanoscale structures for energy storage and catalysts based on carbon materials and biopolymers".*

получать не только данные о топографии поверхности, но и измерять совокупность электрофизических параметров. Один из таких параметров – локальное электрическое сопротивление. В сканирующей резистивной микроскопии измеряемое сопротивление  $R$  зависит от удельного сопротивления локального приповерхностного участка и от радиуса применяемого зонда. Сопротивление цепи для простейшей модели может быть описано формулой:

$$R = R_{\text{зонда}} + \rho/2\pi r,$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление поверхности образца,  $r$  – радиус зонда. Сопротивление зонда  $R_{\text{зонда}}$  незначительно и в процессе измерений, как правило, не изменяется.

В случае локального контакта экспериментальная установка позволяет проводить следующие измерения:

- зависимость тока от прикладываемого напряжения  $I(U)$  (вольт-амперная характеристика);
- зависимости тока от частоты прикладываемого сигнала с выбранной амплитудой напряжения  $I(\omega, U)$  (амплитудно-частотная характеристика).

Для проведения таких измерений предусмотрена подача сигнала в диапазоне от -10 до 10 В с частотой в диапазоне от единиц гигагерц до 10 МГц. Перестройка сигнала по частоте осуществляется с помощью платы генератора на основе цифрового синтезатора частоты AD7008. Точность установки частоты – 0,01 Гц. Величина регистрируемого тока находится в диапазоне 1 пА – 100 нА.

При исследовании энергонакопителей установка позволяет проводить измерения токов заряда и разряда. При этом область контакта определяется радиусом кантилевера или диаметром выходного отверстия наноканала.

Наноканалы могут использоваться для транспортировки различных материалов, таких как золотые наночастицы, белки и другие химические соединения. Одновременно, как уже указывалось, они могут служить для сканирования с наноразрешением и электрофизических измерений. Преимущества данной технологии очевидны при сканировании биологических объектов, так как сила взаимодействия между наноканалом и образцом может быть меньше, чем на обычном атомно-силовом микроскопе. Можно расширить возможности наноканалов и сделать их ион-селективными, что позволит определять локальные концентрации ионов натрия, калия, кальция и др.

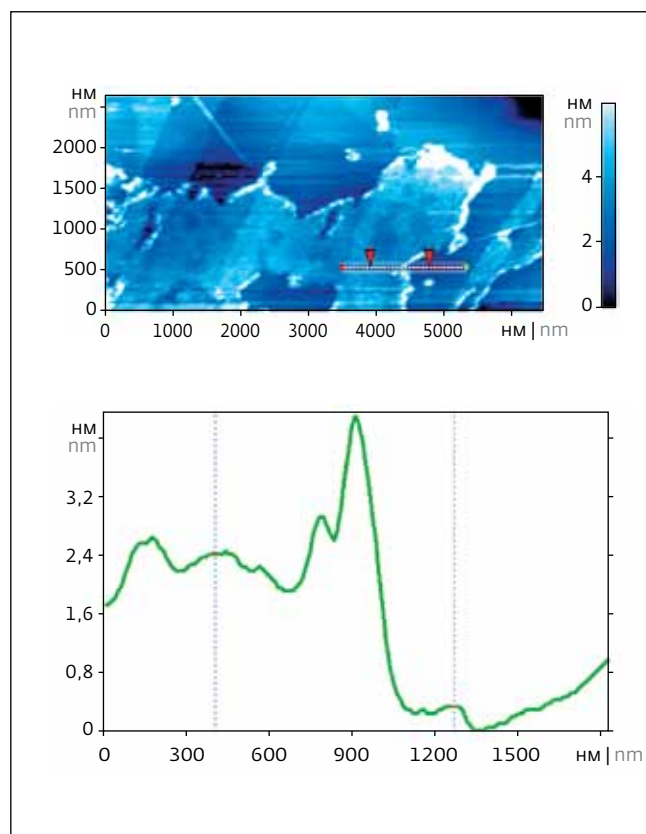


Рис.5. Изображение фосфолипидной пленки, нанесенной на графит. Снизу представлено сечение выбранного отрезка  
Fig.5. Image of phospholipid film deposited on graphite. On bottom is cross section of selected segment

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-29-06290 "Разработка новых методов наноскопии для определения и направленной модификации строения, физико-химических и электрофизических характеристик 2D наноразмерных структур для энергонакопителей и катализаторов на основе углеродных материалов и биополимеров".

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сеницына О.В., Яминский И.В. Сканирующая капиллярная микроскопия // Медицина и высокие технологии. 2016. № 4. С. 20–21.
2. Яминский И.В., Филонов А.С., Сеницына О.В., Мешков Г.Б. Программное обеспечение FemtoСкан Онлайн // НАНОИНДУСТРИЯ. 2016. № 2(64). С. 42–46.
3. 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. Vol. 223. P. 133–138.