

УДК 535.211

**ИЗГОТОВЛЕНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ ЗОНДОВ ИЗ СТЕКЛЯННЫХ
МИКРОКАПИЛЛЯРОВ ДЛЯ СКАНИРУЮЩЕГО ЗОНДОВОГО
МИКРОСКОПА**

А.В. Стовпяга, Г.С. Французов

Изготовлены зонды для сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) на основе стеклянных микрокапилляров. Оценены характеристики зондов-пипеток по их изображениям, полученным в растровом электронном микроскопе (РЭМ) и в СЗМ с использованием тестовых решеток.

Ключевые слова: сканирующий зондовый микроскоп, нанопипетка, микрокапилляр, растровый электронный микроскоп.

Введение

Разрешающая способность СЗМ главным образом определяется размером вершины используемого зонда. Зонды для различных режимов работы СЗМ существенно отличаются своими параметрами и свойствами [1]. Применение стеклянных микро- и нанокапилляров в качестве зондов для СЗМ представляет интерес в связи с исследованием ионного транспорта и структуры биологических объектов (в частности, клеток) в жидких проводящих средах. Зонды-пипетки также могут быть использованы при решении задач, требующих переноса в пространстве малого количества жидкой пробы с нанометровой точностью.

Целью работы было исследование процесса вытяжки зондов-пипеток из стеклянных микрокапилляров при их разогреве с использованием газовой горелки и анализ характеристик получаемых зондов.

Материалы, оборудование и методы измерений

Объектами исследования являлись образцы нанопипеток, изготовленные из медицинских стеклянных капилляров при помощи вытяжной установки, использующей механическое натяжение и локальный разогрев капилляра в пламени газовой горелки. Исходный материал для изготовления микропипеток – капилляры из боросиликатного стекла с температурой размягчения $\sim 760^\circ\text{C}$. Внешний и внутренний диаметры соответственно составляют 1 мм и 0,58 мм. Температура открытого пламени горелки составляла $\sim 1300^\circ\text{C}$. После вытяжки зонды-пипетки закреплялись на свободном конце пьезотрубки, входящей в состав зондового датчика СЗМ «NANOEDUCATOR».

Аттестация зондов-пипеток осуществлялась двумя способами:

- прямая визуализация торца нанопипетки в режиме вторичных электронов с помощью РЭМ «FEI Inspect S»;
- сканирование изготовленными зондами тест-объектов с известным рельефом поверхности на СЗМ «NANOEDUCATOR» в полуконтактном режиме с последующим анализом результатов.

Нанопипетка закреплялась на конце пьезоэлектрической трубки зондового датчика СЗМ «NANOEDUCATOR». Закрепление зонда-пипетки выполнялось с использованием клея «Момент-1». В месте закрепления диаметр пипетки равнялся диаметру исходного стеклянного капилляра. Длина зонда от места закрепления до утоненного торца капилляра составляла 7–10 мм.

Особенности формирования нанопипеток

При изготовлении нанопипетки важно подобрать такой режим вытяжки, при котором полученные зонды имеют удлинение 7–10 мм от торца с внешним диаметром, равным диаметру исходного капилляра, до утоненного торца.

Сформулируем задачу о растяжении капилляра при его локальном нагревании [2]. Будем считать, что нагретый локально капилляр имеет равномерное по сечению распределение температуры, т.е. температура зависит только от координаты x и времени t , $T(x,t)$ (x – координата вдоль капилляра). Капилляр растягивается под действием силы $F(t)$ (рис. 1).

Обычно деформацию стекла в вязкоупругом состоянии описывают на основании модели Максвелла, которая учитывает как вязкую, так и упругую деформации. В рассматриваемом случае деформации вязкого течения значительно больше упругих деформаций, поэтому поведение капилляра при растяже-

нии будем описывать, применяя модель Ньютона. По этой модели изменение относительной деформации ε во времени пропорционально действующим напряжениям σ и обратно пропорционально вязкости стекла η [3]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta}. \quad (1)$$

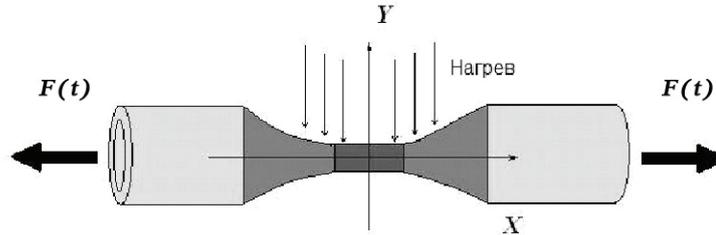


Рис. 1. Деформирующаяся зона нагрева под воздействием силы растяжения

Это выражение справедливо для каждого x в каждый момент времени t . Учитывая, что напряжение $\sigma = \frac{F}{S}$, можно прийти к уравнению

$$\frac{dS}{dt} = \frac{F}{\eta} \quad (2)$$

при начальном условии $S(t=0) = S_0$ (S_0 – площадь сечения исходного капилляра). При вычислении необходимо учитывать, что отношение внутреннего диаметра капилляра к внешнему сохраняется в течение процесса вытяжки практически постоянным, т.е.

$$\frac{r}{R} = \frac{r_0}{R_0} = \alpha. \quad (3)$$

Из уравнений (2) и (3) следует

$$R^2 = \frac{1}{\pi(1-\alpha^2)} \left[S_0 - \int_0^t \frac{F}{\eta} dt \right]. \quad (4)$$

Из выражения (4) видно, что процессом вытяжки можно управлять двумя способами:

- изменяя силу растяжения в пределах прочности капилляра;
- изменяя вязкость стекла в зоне нагрева, которая зависит от температуры.

Следует отметить, что исходная модель не учитывает многие факторы, проявляющиеся в работе реальной установки. Экспериментально было установлено, что большое влияние на формирование зонда-пипетки оказывает равномерность и локальность нагрева капилляра, которую достаточно сложно обеспечить, используя газовую горелку, даже при ее жестком закреплении. Вследствие неравномерности распределения температуры в пламени горелки имеет место существенное различие во времени, необходимом для образования шейки и разрыва капилляра для различных образцов. В результате разрыв капилляра происходит при различных начальных условиях, что приводит к плохой воспроизводимости метода. Очевидно, что лучшую воспроизводимости можно получить, используя для локального разогрева лазерную технологию [1, 2].

Аттестация зондов-пипеток

На рис. 2 представлено характерное изображение зонда в виде нанопипетки, полученное на РЭМ «FEI Inspect S» в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ. Отметим, что диаметры годных зондов-пипеток варьировались в диапазоне 200–1000 нм. При этом остриев с меньшими диаметрами на данной установке получить не удалось. Острия пипетки, как правило, имели форму усеченных конусов с небольшим углом при вершине.

Вообще говоря, в процессе вытяжки торец пипетки может оплавиться, что может привести к нежелательному исчезновению внутреннего сквозного канала. Наличие сквозного канала на торце заостренной части пипетки контролировалось в РЭМ. При больших диаметрах внутреннего канала такой контроль производился с помощью оптического микроскопа.

Для визуализации торца зонда-пипетки в СЗМ «NANOEDUCATOR» использовалась аттестованная кремниевая тестовая решетка TGT1 [4]. Решетка состоит из одинаковых остриев, расположенных в шахматном порядке с диагональным периодом 2,12 мкм. Острия имеют высоту 0,3–0,5 мкм и угол при вершине 50°. Диаметр острия при вершине составляет 10 нм.

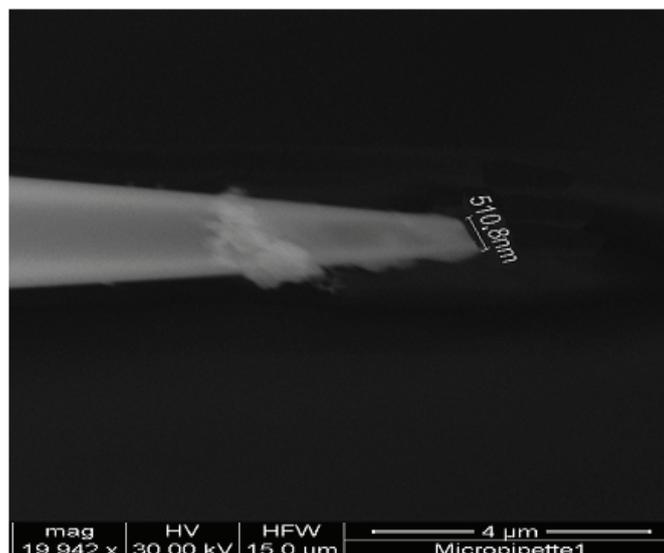


Рис. 2. РЭМ изображения острия микропипетки (РЭМ «FEI Inspect S»)

Тестовые решетки такого типа, как правило, используются для первичной оценки формы зонда. СЗМ-изображения, полученные в результате сканирования такой решетки, могут быть впоследствии использованы для процесса деконволюции (восстановление искажений, связанных с формой зонда).

На рис. 3 представлено поперечное сечение СЗМ-изображения, полученного при сканировании тестовой решетки TGT1 зондом-пипеткой в полуконтактном режиме. Скорость сканирования лежала в диапазоне 2000–4000 нм/с.

На рис. 3 наблюдаются две повторяющиеся структуры в виде двух пиков и впадины между ними. Расстояние между наблюдаемыми структурами равно 3 мкм, что соответствует периоду тестовой решетки. Понятно, что наблюдаемые на рис. 3 впадины возникают вследствие проникновения тонких (10 нм) остриев, составляющих тестовую решетку, во внутреннюю полость зонда-пипетки в процессе сканирования. По рис. 3 можно определить диаметр внутреннего отверстия в зонде-пипетке ~500 нм.

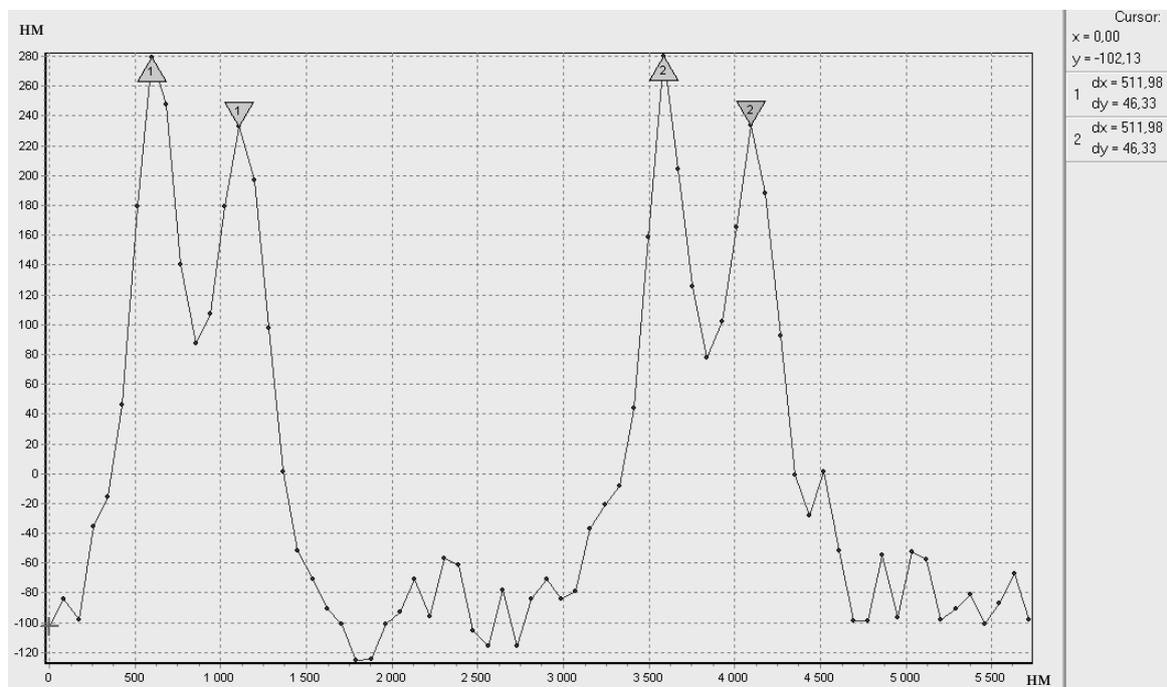


Рис. 3. Профиль поперечного сечения СЗМ-изображения поверхности тестовой решетки TGT1

Для оценки возможности СЗМ-визуализации биологических объектов (в частности, клеток) в функционально активной проводящей среде было проведено сканирование тестовой решетки TGT1 в воде (рис. 4).

Было установлено, что добротность зондового датчика при колебаниях на воздухе и в жидкой среде не изменяется и имеет величину $Q \approx 25$. Однако при работе в жидкости следует учитывать достаточно быстрое испарение жидкости (за 10–15 мин), что накладывает определенные ограничения на скорость и на площадь сканирования. Отметим, что проблему испарения можно решить, применяя специальный резервуар-держатель образца.

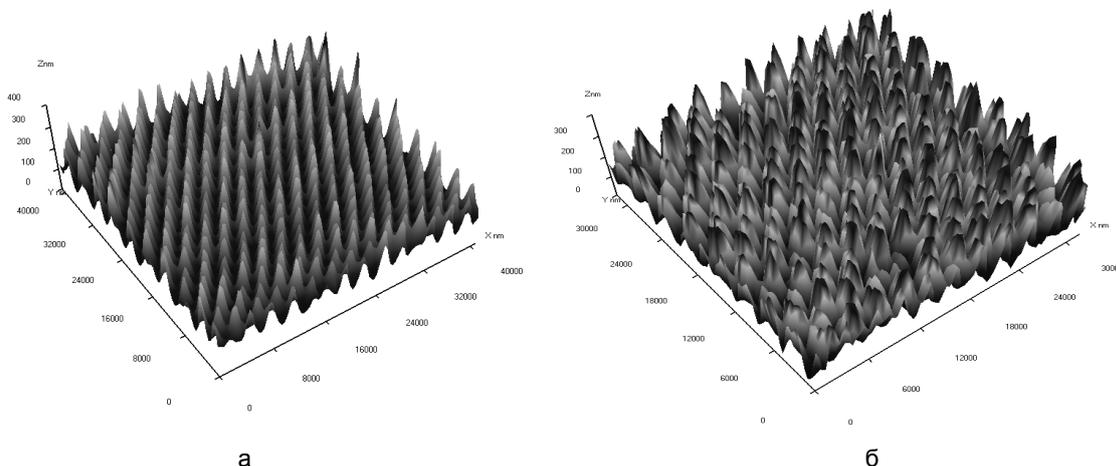


Рис. 4. СЗМ-изображение тестовой решетки TGT1, полученное с помощью зонда-микропипетки: а) в воде; б) на воздухе

Отметим, что при работе на воздухе на СЗМ-изображении тестовой решетки наблюдаются ярко выраженные раздвоенные пики (рис. 4, б), происхождение которых уже обсуждалось выше. Вместе с тем при работе в жидкости такого раздвоения не наблюдается (рис. 4, а). Для объяснения причины обнаруженного эффекта требуются дополнительные исследования.

Заключение

Апробирована технология вытягивания зондов-пипеток для СЗМ из стеклянных капилляров с использованием локального разогрева в пламени газовой горелки. С помощью описанной технологии возможно получение зондов-пипеток с диаметром до 500 нм, однако выход годных зондов не превышает 10%. Характеризация зондов путем прямой визуализации в РЭМ и с использованием тестовых решеток в СЗМ дает адекватные результаты. Показана работоспособность зондового датчика СЗМ «NANOEDUCATOR» с зондом-пипеткой и выявлены особенности его функционирования в жидкости.

Работа выполнена в рамках реализации гранта № 2.1.2/4187 «Многофункциональные нанозонды для сканирующей зондовой микроскопии, спектроскопии и литографии (СЗМ-С-Л): концепция, технология, характеристика, применение» при финансовой поддержке Министерства образования и науки.

Литература

1. Veiko V.P., Golubok A.O., Levichev V.V., Zuong Z., Yakovlev E.B. Multifunctional universal SPM nanoprobe fabrication with laser technology // *Laser Physics*. – 2009. – V. 19. – № 5. – P. 1142–1151.
2. Зыонг Ван Зунг Зыонг Ти Зунг. Исследование лазерного формирования комбинированных нанозондов. Дис. ... канд. техн. наук: 05.27.03. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2007. – 135 с.
3. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. – Л.: Наука, 1977. – Т. 3. – 586 с.
4. ЗАО «НТ-МДТ» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nt-mdt.ru>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус., англ.

Стовяга Александр Владимирович – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, sanja100v@mail.ru
Французов Григорий Сергеевич – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, grigoryfrants@gmail.com