# \_\_\_\_\_ ЛАБОРАТОРНАЯ \_\_\_\_\_ ТЕХНИКА

УДК 53.084+53.068

# К ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТЕКЛЯННЫХ КАПИЛЛЯРОВ В КАЧЕСТВЕ ЗОНДА АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА, РАБОТАЮЩЕГО В ГИБРИДНОЙ МОДЕ

© 2022 г. А. А. Жуков<sup>*a*,\*</sup>, С. Г. Романова<sup>*b*,*c*</sup>

<sup>а</sup> Институт физики твердого тела РАН Россия, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, 2 <sup>b</sup> Московский физико-технический институт Россия, 141701, Долгопрудный Московской обл., Институтский переулок, 9 <sup>c</sup> Московский областной научно-исследовательский клинический институт им. М.Ф. Владимирского Россия, 129110, Москва, ул. Щепкина, 61/2 \*e-mail: azhukov@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 29.12.2021 г. После доработки 28.01.2022 г. Принята к публикации 31.01.2022 г.

Продемонстрирована возможность использования стеклянного капилляра в качестве зонда атомно-силового микроскопа, работающего в гибридной моде. Приведены примеры получения топографического изображения поверхности с разрешением по высоте 20 нм, а также использования данного зонда в микрофлюидике. Показана возможность перемещения данным зондом капель субфемтолитрового объема без касания поверхности, на которой лежит капля.

DOI: 10.31857/S0032816222040085

#### введение

В работе [1] была предложена гибридная мода работы атомно-силового микроскопа (а.с.м.). Мода является гибридной, поскольку объединяет особенности двух стандартных мод, а именно: контактной моды, в которой зонд а.с.м. не отрывается от поверхности, и полуконтактной моды, поскольку в качестве сигнала обратной связи используется изменение амплитуды колебания кварцевого резонатора, к которому прикреплен зонд. В настоящее время использование а.с.м. в медицине и биологии получает все более широкое распространение, при этом стеклянные капилляры с внешним диаметром на конце >100 нм становятся практически стандартным вариантом зонда. Атомно-силовой микроскоп в этом случае работает в полуконтактной моде или так называемой "shear mode", когда капилляр колеблется параллельно поверхности сканирования [2].

Использование в микро- и нанофлюидике острия а.с.м. для перемещения капель жидкости [3] или в качестве пера для проведения литографии мономолекулярным слоем [4, 5] получило широкое распространение в настоящее время. При этом а.с.м. используется, как правило, в стандартной контактной моде. Если применяется специально приготовленный кантилевер [6], то также может быть использована и полуконтактная мода а.с.м.

В данной работе продемонстрирована возможность использования стеклянного капилляра с диаметром d = 2 мкм на конце в качестве зонда а.с.м., работающего в гибридной моде. Пространственное разрешение а.с.м. в направлении, перпендикулярном оси капилляра, которое определяется его диаметром, составило 1 мкм. Пространственное разрешение в направлении, перпендикулярном поверхности сканирования (по вертикали), -20 нм. Скорость сканирования в обычных условиях составила 0.5 мкм/с. Продемонстрирована возможность применения а.с.м. в данной конфигурации в микрофлюидике.

#### ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве капилляров были использованы боросиликатные стеклянные заготовки длиной 10 см с исходным внешним диаметром 1.5 мм и внутренним диаметром 0.86 мм (BF150-86-10, Sutter Instruments). Для изготовления микропипеток из боросиликатных стеклянных заготовок использовался пуллер для микропипеток Флеминга— Брауна (модель P-95, Sutter Instruments). Микропипетки необходимых диаметра и длины кончика вытягивались в несколько этапов. Для каждого



**Рис. 1.** Фотографии крепления капилляра при реализации гибридной моды а.с.м.: **а** – вид сбоку (1 – капилляр, 2 – кварцевый резонатор, 3 – пьезоактюатор), **б** – вид сверху, цена деления 1 мм.

этапа подбирались температура, скорость вытягивания и давление. Диаметр кончика контролировался под микроскопом микрокузницы (Narishige). Далее, с помощью микрокузницы проводилась окончательная полировка кончика микропипетки. Характерный внешний диаметр капилляра на конце составлял 2 мкм.

Полученный капилляр монтировался на кварцевый резонатор (к.р.) с собственной частотой f = 32768 Гц (рис. 1). Характерная частота кварцевого резонатора с установленным капилляром составляла f = 10-20 кГц. Механические колебания кварцевого резонатора возбуждались при помощи пьезоактюатора, электрический сигнал с к.р. поступал на усилитель тока, а затем на синхронный детектор (Signal Recovery 7225). Изменение амплитуды колебаний кварцевого резонатора использовалось в качестве сигнала обратной связи для блока электроники а.с.м. (NT-MDT SI, BL222TNTF). Собранный блок с кварцевым резонатором и смонтированным острием помещался в а.с.м.-манипулятор [1].

В качестве жидкости для микрофлюидики использовался толуол особой чистоты (ТУ 2631-065-44493179-01). Капли толуола были помещены на поверхность кремниевой подложки, покрытой термически выращенным оксидом кремния.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены изображения капилляра, касающегося поверхности кремниевой подложки, полученные в оптическом микроскопе (увеличение 20<sup>×</sup>). Изображения были получены с использованием линейных поляризатора и анализатора, взаимная ориентация плоскостей поляризации ортогональна. Амплитуда колебания к.р. на рис. 2а равна  $A = 0.998A_0$ , где  $A_0$  – амплитуда своболных колебаний. Амплитула колебаний А. а следовательно, и сила прижима капилляра к поверхности поддерживались постоянными блоком управляющей электроники а.с.м. На рис. 26-2г изображен капилляр при последовательно уменьшающейся амплитуде колебания к.р., а именно: 0.9955A<sub>0</sub>, 0.9934A<sub>0</sub> и 0.9912A<sub>0</sub>. Применение поляризаторов позволяет увидеть увеличение длины изогнутого в вертикальной плоскости участка капилляра по мере уменьшения амплитуды колебания к.р., т.е. увеличения силы прижима капилляра к поверхности. Место начала изгиба капилляра отмечено стрелкой на каждом рисунке.

На рис. З изображены два положения капилляра, амплитуда колебания к.р.  $0.9912A_0$ . Виден изгиб капилляра в горизонтальной плоскости. Данные изображения служат дополнительным доказательством того, что реализована именно гибридная мода а.с.м., а не полуконтактная.

На рис. 4 представлен результат измерения топографии участка калибровочной решетки (TGZ2, NT-MDT SI), а также его профиль. Характерный шум при измерении топографии составил порядка  $\Delta h = 20$  нм, что соответствует точности поддержания прижимающей силы  $\Delta F = = \Delta hk = 8$  мкH, где k = 400 H/м – жесткость стеклянного капилляра, использованного в эксперименте.

В данном эксперименте использован капилляр с большим диаметром (2 мкм) на конце, который имеет достаточно большую жесткость. Тем не менее, можно показать, что есть возможность перемещения капли жидкости по поверхности кремния при помощи данного капилляра без касания им поверхности кремния, т.е. максимально аккуратным образом.

Серия изображений на рис. 5 демонстрирует последовательность этапов перемещения капли. На рис. 5а показано исходное положение капли и капилляра над поверхностью, на рис. 56 – захват капли капилляром, а на рис. 5в – перемещение капли на новое место. Рис. 5г служит доказательством того, что перемещение капли было осуществлено без касания поверхности кремния, амплитуда колебаний к.р. была уменьшена, капилляр коснулся поверхности кремния, а площадь капли несколько увеличилась. На рис. 5д показа-

# К ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТЕКЛЯННЫХ КАПИЛЛЯРОВ



**Рис. 2.** Фотографии капилляра на поверхности оксида кремния при различной величине прижимающей силы: **а** – наименьшая сила,  $A = 0.9980A_0$ ; **б** –  $A = 0.9955A_0$ ; **в** –  $A = 0.9934A_0$ ; **г** –  $A = 0.9912A_0$ . Место перехода от прямого участка капилляра (более светлый) к изогнутому (более темный) отмечено стрелкой.



Рис. 3. Фотографии капилляра на поверхности оксида кремния. Белый отрезок служит репером для сравнения позиции и направления горизонтального изгиба капилляра на представленных фотографиях.



Рис. 4. Результат сканирования топографии участка калибровочной решетки (вверху), а также его профиль (внизу).

ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА № 3 2022



**Рис. 5.** Серия снимков, демонстрирующих последовательность этапов перемещения капли: **a** – капилляр расположен над каплей; **б** – захват капли, острие коснулось поверхности капли; **в** – новое положение перемещенной капли; **г** – острие касается поверхности кремния, видно некоторое увеличение поперечных размеров капли; **д** – острие отведено.

на капля жидкости на новом месте, капилляр отведен от поверхности.

Для дополнительного доказательства того, что чувствительность к.р. в данной конфигурации а.с.м. достаточна для надежной фиксации капилляра на поверхности капли без касания им поверхности подложки, была выполнена спектроскопия в исходном положении капилляра (над каплей). Результат спектроскопии представлен на рис. 6. При  $A/A_0 = 0.9976$  капилляр касается поверхности капли. При дальнейшем уменьшении А/А<sub>0</sub> происходит касание капилляра поверхности кремния, о чем свидетельствует изменение наклона зависимости  $\Delta h(A/A_0)$ . Разность в высоте от точки касания поверхности капли до точки касания поверхности кремния можно рассматривать как характерную толщину слоя жидкости в капле, т.е.  $h \sim 1000$  нм. Следует отметить, что в данной конфигурации измерить топографию капли не представляется возможным, поскольку капилляр смачивается жидкостью, т.е. форма



**Рис. 6.** Измерение спектроскопии а.с.м. в режиме гибридной моды. Точка касания поверхности кремния капилляром отмечена стрелкой.

капли существенным образом искажена, и мы можем говорить только об оценке характерной толщины слоя жидкости.

Если капилляр чист, то его внутренний объем можно частично заполнить толуолом, поместив кончик капилляра внутрь большой капли толуола, после чего оказывается возможным дозированное помешение толуола на поверхность кремния. На рис. 7 представлен результат помещения на поверхность кремния капель толуола. Капли 1 и 4 были сформированы после краткого касания капилляром поверхности кремния (менее 1 с), а капли 3, 5 и 6 – после длительного (10 с) касания поверхности. Ясно видны кольца Ньютона, что позволяет определить объем ( $V_i$ ) получившихся капель:  $V_1 = 214 \cdot 10^{-15}$  л,  $V_3 = 420 \cdot 10^{-15}$  л,  $V_4 =$ = 232 · 10<sup>-15</sup> л,  $V_5$  = 386 · 10<sup>-15</sup> л и  $V_6$  = 413 · 10<sup>-15</sup> л, т.е. кратковременное касание поверхности формирует каплю объемом около 210 · 10<sup>-15</sup> л, а долговременное касание — каплю объемом около 406 · 10<sup>-15</sup> л. Две отдельно стоящие капли можно далее при помощи капилляра слить в одну, капля 7 на рис. 7.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована возможность использования стеклянного капилляра в качестве зонда а.с.м., работающего в гибридной моде. Пространственное разрешение а.с.м. в направлении, перпендикулярном оси используемого капилляра, составило 1 мкм, а в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности сканирования (по вертикали), — 20 нм. Скорость сканирования в обычных условиях составила 0.5 мкм/с. Показаны примеры применения а.с.м. в данной конфигурации в микрофлюидике — аккуратное (без касания поверхности острием а.с.м.) манипулирование каплями жидкости, а также формирование дозированных капель жидкости на поверхности.



**Рис.** 7. Изображения капель на поверхности кремния. Капли *1* и *4* сформированы после краткого (менее 1 с) касания капиляром поверхности кремния, капли *3*, *5* и *6* – после длительного (10 с) касания поверхности, капля 7 – результат слияния двух капель в одну.

## ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа была выполнена в рамках госпрограммы Института физики твердого тела РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhukov A.A., Stoliarov V.S., Kononenko O.V. // Rev. Scient. Instrum. 2017. V. 88. P. 063701. doi.org/ https://doi.org/10.1063/1.4985006
- Betzig E., Finn P.L., Weiner J.S. // Applied Physics Letters. 1992. V. 60. P. 2484. doi.org/ https://doi.org/10.1063/1.106940
- O'Connell C.D., Higgins M.J., Marusic D., Moulton S.E., Wallace G.G. // Langmuir. 2014. V. 30. P. 2712. doi.org/ https://doi.org/10.1021/la402936z
- Piner R.D., Zhu J., Xu F., Hong S., Mirkin Ch.A. // Science. 1999. V. 283. P. 661. doi.org/ https://doi.org/10.1126/science.283.5402.661
- Ginger D.S., Zhang H., Mirkin C.A. // Angewandte Chemie International Edition. 2004. V. 43. P. 30. doi.org/ https://doi.org/10.1002/anie.200300608
- Fang A., Dujardin E., Ondarcuhu Th. // Nano Letters. 2006. V. 6. P. 2368. doi.org/ https://doi.org/10.1021/n1061694y