

УДК 621.315.592

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЗОНДОВ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПРИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОИАНИЛИНОМ

© 2018 г. Н. В. Пермяков¹, Ю. М. Спивак¹, В. А. Мошников¹,
М. А. Шишов², И. Ю. Сапурина^{2,*}

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
197376 Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5

²Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

*e-mail: sapurina@mail.ru

Поступила в редакцию 19.07.2017 г.

Принята в печать 30.11.2017 г.

Промышленные зонды атомно-силовой микроскопии марки NSG01 функционализированы электропроводящим полимером полианилином в ходе окислительной полимеризации анилина *in situ* на острие зонда, что подтверждается методом растровой электронной микроскопии. Контроль количества наносимого полимера может осуществляться путем измерения резонансной частоты датчика в процессе функционализации. Сравнительное тестирование зондов до и после функционализации проведено с использованием калибровочной решетки марки TGT01, а также на специальном тестовом слое полианилина сложной наноразмерной морфологии в полуконтактном режиме исследования рельефа поверхности и в режиме фазового контраста. Методом локальной токовой спектроскопии показана возможность неоднократного перевода функционализированного зонда из проводящего в непроводящее состояние в результате обратимого изменения электропроводности полимерного покрытия.

DOI: 10.7868/S2308112018030100

Атомно-силовая микроскопия – мощный инструмент исследования практически всех типов твердых тел: органических и неорганических веществ, многофазных композиционных структур, природных соединений, полимеров и биообъектов [1–8]. Семейство методов на основе АСМ позволяет получать качественную и количественную информацию не только о морфологии объекта, но и о его механических, магнитных, электрических, адгезионных, трибологических и других свойствах на субмикронном и наноуровне [1–5]. Одной из современных тенденций совершенствования АСМ является развитие возможностей зондовых датчиков атомно-силовых микроскопов. В этой области можно выделить два направления: создание зондов – микроминиатюрных приборов (например, зонд-болومتر, кантилевер-камертон для акустической АСМ и т.п.) и модификация поверхности традиционных (промышленно выпускаемых) зондов АСМ функциональными покрытиями различного назначения. Первый путь открывает новые перспективы, создавая новые методики в АСМ, как например, акустическая силовая микроскопия. Однако производство таких зондов является

дорогим и требует специальных технологических возможностей. Второй путь – модификация острия зонда функциональными покрытиями более прост и дешев, однако он также позволяет выйти за рамки традиционной АСМ. Наибольшие успехи в этом направлении достигнуты в области создания модифицированных зондов для исследования органических и биологических объектов [5–10].

Перспективным представляется создание функционального покрытия зонда с изменяющимися свойствами. Способностью к обратимому изменению целого комплекса свойств (состояния окисления, электропроводящих, оптических и магнитных характеристик) обладают так называемые электропроводящие полимеры – органические высокомолекулярные соединения с сопряженной структурой полимерных цепей [11]. Электропроводящие полимеры не использовали ранее для целей модификации зондов АСМ. В то же время это органические материалы со свойствами, типичными для полупроводников. Один из представителей класса электропроводящих полимеров полианилин (ПАНИ) способен контролируемо менять

электропроводность в очень широких пределах: начиная от характеристик диэлектрика (10^{-10} См/см), завершая проводимостью, типичной для допированного полупроводника (10^1 См/см) [12, 13]. Уровень электропроводности полимера можно целенаправленно и многократно менять, либо путем окисления–восстановления, регулируя при этом количество носителей заряда, либо путем допирования–дедопирования эмералдиновой формы полимера (средняя степень окисления), в результате чего обратимо меняется качество системы полисопряжения. При этом ПАНИ обладает высокой общей и термической стабильностью, не растворяется и не деградирует при контакте с агрессивными кислотными и щелочными средами [14]. Зондовый датчик с таким покрытием можно использовать как в методиках АСМ, основанных на электропроводящих свойствах, (например, сканирующая микроскопия сопротивления растекания, сканирующая микроскопия пьезоотклика, сканирующая микроскопия зонда Кельвина и т.д.), так и в методиках, где необходимо диэлектрическое покрытие (контактная сканирующая емкостная микроскопия, манипулирование в АСМ за счет действия электростатических сил, локальная зарядка поверхности – “зарядовое письмо” и т.п.).

В настоящей работе опробованы различные способы модификации серийных зондовых датчиков марки NSG01 полианилином. Разработан простой и общедоступный метод функционализации как новых, так и бывших в употреблении датчиков, островковыми покрытиями ПАНИ. Проведено сравнительное тестирование зондовых датчиков до и после функционализации: контроль изменения формы острия зонда с помощью калибровочной решетки TGT01, а также измерение их амплитудно-частотных зависимостей. Ряд датчиков использован для анализа пленок ПАНИ в режимах регистрации рельефа поверхности и фазового контраста, а также для изучения электропроводящих покрытий методом локальной токовой спектроскопии в условиях обратимо меняющейся электропроводности островкового покрытия ПАНИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами модификации служили серийные зондовые датчики марки NSG01, изготовленные на основе *n*-Si, легированного Sb.

Для функционализации зондов полианилином и в ходе дальнейшего их исследования использовали зондовую нанолaborаторию Интегра Терма (NT-MDT, Зеленоград).

Изображения электронной микроскопии получали на растровом электронном микроскопе “Phenom” (FEI).

Для нанесения на зондовые датчики марки NSG01 применяли водную дисперсию ПАНИ с частицами квазисферической формы, диаметром 100–150 нм. Дисперсию стабилизировали поливинилпирролидоном [15].

При модификации зондов методом окислительной полимеризации анилина брали 0.2 М раствор анилина в толуоле и 1 М раствор пероксидисульфата аммония или 0.5 М раствор хлорного железа в воде. Все эксперименты проводили при комнатной температуре. По окончании синтеза зонд промывали подкисленным водным раствором для удаления побочных продуктов синтеза. Переход ПАНИ из допированной электропроводящей формы в дедопированную непроводящую форму происходит под действием паров аммиака, а обратный обратимый переход – под действием паров соляной кислоты.

В качестве тест-объекта для контроля изменения формы острия зонда использовали калибровочную решетку TGT01. Тестируемыми подложками были пленка ПАНИ сложной морфологии, где полимер нанесен на кремниевую пластину в виде шариков и полых волокон (ПАНИ-Si); полиэтилентерефталат с нанесенным слоем золота толщиной 50 нм (ПТФЭ-Au) и ПТФЭ-Au с нанесенной поверх слоя золота пленкой ПАНИ толщиной 150 нм (ПЭТФ-Au-ПАНИ). Пленки ПАНИ синтезировали на подложках методом окислительной полимеризации анилина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методы модификации зондов АСМ

Функциональное покрытие зонда АСМ должно быть локализовано в месте контакта зонда с исследуемым материалом, т.е. на острие зонда, и для сохранения высоких параметров разрешения получаемого изображения, иметь малые размеры. При формировании островкового покрытия ПАНИ на острие зондов возможны два подхода: нанесение ПАНИ, полученного в виде индивидуальных частиц нано- и субмикронных размеров (дисперсии полимера); создание “островка” путем гетерофазного синтеза ПАНИ на острие зонда.

Оба подхода реализовали с использованием зондовой нанолaborатории Интегра Терма (NT-MDT). Подвод зонда к жидким средам, содержащим ПАНИ или реагенты для его синтеза, а также положение зонда во время нанесения ПАНИ контролировали средствами позиционирования в АСМ.

При реализации первого подхода острие зонда погружали в водную дисперсию ПАНИ, с частицами квази-сферической формы размерами порядка

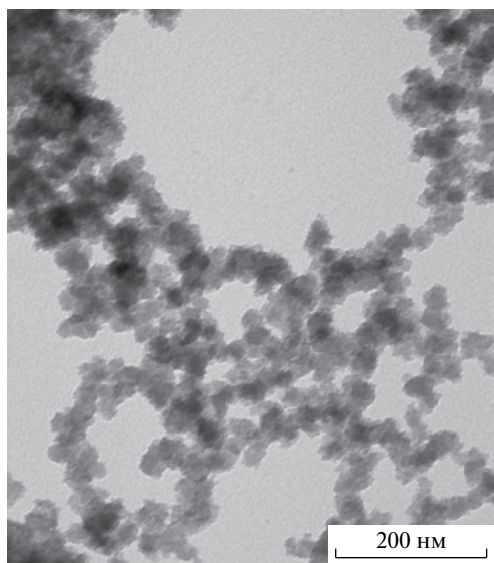


Рис. 1. Частицы водной дисперсии ПАНИ, стабилизированные поливинилпирролидоном (растровая электронная микроскопия).

50 нм (рис. 1). Однако частицы дисперсии плохо сорбировались и слабо удерживались зондом, поскольку ПАНИ не обладает хорошей адгезией к материалам, в том числе к кремнию. В связи с этим первый вариант нанесения не дал удовлетворительных результатов.

Второй вариант нанесения ПАНИ в ходе синтеза полимера методом окислительной полимеризации анилина проходил в две стадии. Первая стадия состояла в формировании на острие зонда капли водного раствора окислителя (пероксидисульфата аммония или хлорного железа) и ее высушивания. Затем острие подводили к раствору анилина в толуоле. Все манипуляции подвода и погружения зонда в каплю реакционной среды проводились с использованием устройства Ntegra Thermo. Взаимодействие окислителя с анилином приводило к росту полимерных цепей. Поскольку мономер

находился в органическом растворителе, где персульфат не растворяется, полимеризация анилина протекала только в зоне локализации окислителя. Данным методом была проведена функционализация серии новых зондов марки NSG01, а также тех же зондов, бывших в употреблении и частично утративших свои рабочие характеристики.

Исследование функционализированных зондов

Исследование зондов методом электронной растровой микроскопии показало, что погружение зонда в раствор хлорного железа приводило к его разрушению. Наблюдалось растрескивание и отслоение части материала как в основании иглы зонда, так и на той части балки, что была погружена в реакционную среду (рис. 2).

Методика синтеза ПАНИ на зонде с использованием пероксидисульфата аммония была

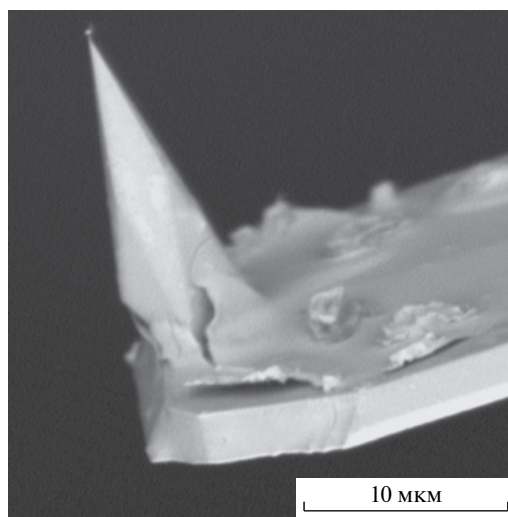


Рис. 2. Изображения острия зонда АСМ после модификации при использовании соли трехвалентного железа в качестве окислителя анилина (растровая электронная микроскопия).

Значения резонансных частот кантилевера до и после функционализации полианилином

Зонд, №	Этапы синтеза	$f_{рез}$, кГц		$\Delta f_{рез}/f_{рез}$, %
		до синтеза	после синтеза	
1	Нанесение окислителя	135.9	124.5↓	8.4
2	Нанесение окислителя с последующим синтезом ПАНИ	150.1	150.2	-0.07
3	То же	158.9	158.1↓	0.5
4	«	139.7	139.0 ↓	0.5
5	«	155.5	152.9 ↓	1.7
6	«	135.9	132.7↓	2.3

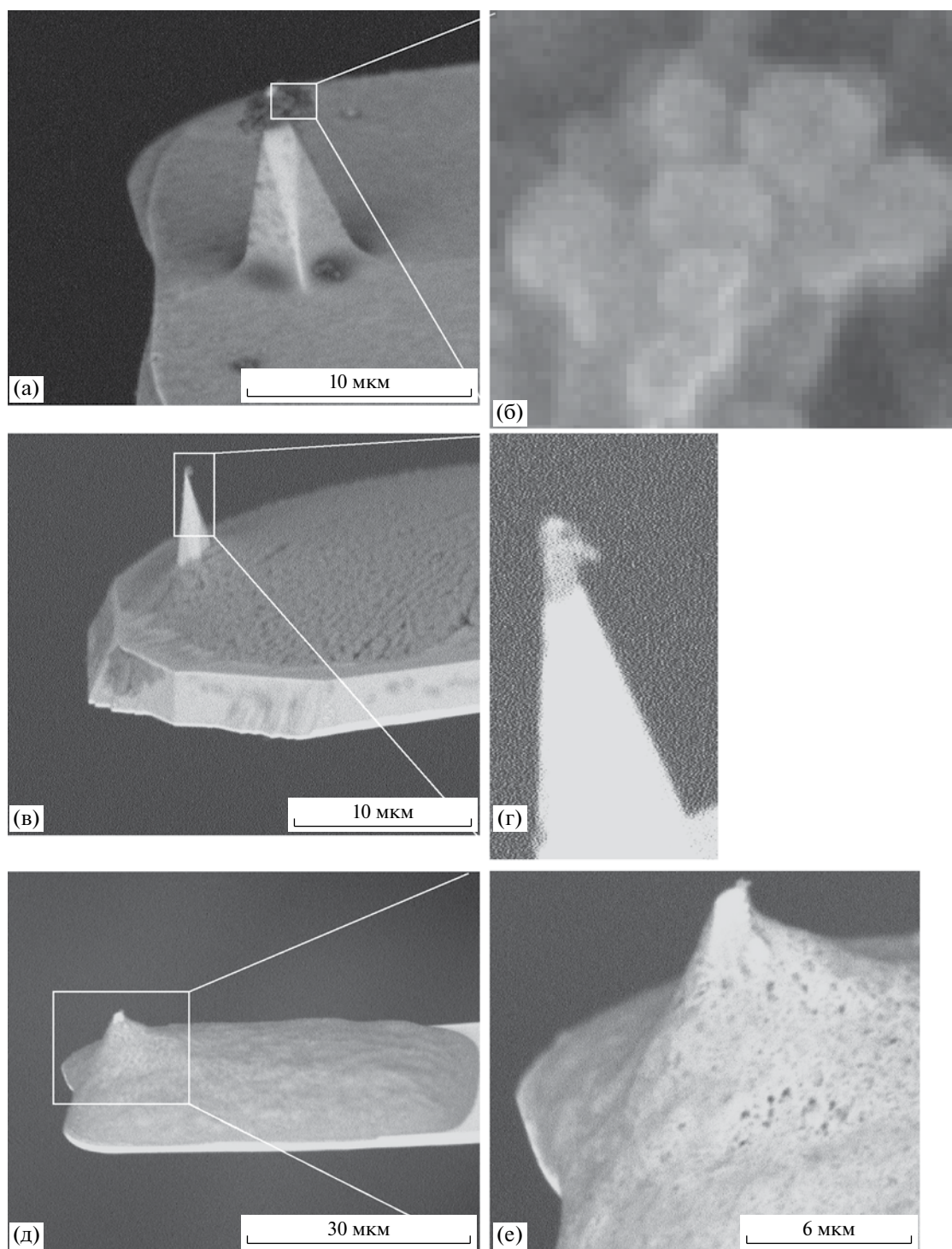


Рис. 3. Изображения зондов АСМ после их модификации в процессе синтеза ПАНИ с использованием пероксидисульфата аммония в качестве окислителя анилина (крупный план и соответствующий фрагмент изображения).

успешной и приводила к нанесению прочно закрепленного “островка” полианилина на острие. Хорошая адгезия объяснялась тем, что на зонд сорбировался не готовый полимер, а низкомолекулярные интермедиаты окислительной полимеризации – циклические димеры анилина, которые

затем инициировали гетерофазный рост полимерных цепей непосредственно на поверхности зонда [16]. На рис. 3 представлены различные варианты локализации ПАНИ на зонде АСМ при такой методике синтеза. Практически во всех случаях ПАНИ присутствовал на острие зонда. Размеры

полимерного покрытия острия варьировали от 200 нм до 1 мкм. При большем увеличении видно, что полимерный островок состоит из агломерата частиц сферической формы размером 20–50 нм (рис. 3а, 3б). Помимо образования ПАНИ на острие зонда возможно формирование сплошного или “островкового” пленочного покрытия на части кантилевера у основания острия (рис. 3в, 3г) как результат попадания туда раствора окислителя. При значительном погружении зонда в раствор окислителя происходило сплошное “заращение” кантилевера, у основания острия (рис. 3д, 3е). Полимер, нанесенный на зонд методом гетерофазного синтеза, имел хорошую адгезию к носителю и оставался на зондах в процессе их тестирования. Использованный пероксидисульфат аммония не влиял на состояние зонда, поэтому все дальнейшие исследования проводили на зондах, функционализированных с применением этого окислителя. Наиболее типичным для всей серии модифицированных ПАНИ зондов являлись рост полимера в виде агломерата сферических частиц на конце острия, а также расположение “островков” у основания острия зонда (рис. 3а–3г).

*Тестирование зондов АСМ,
функционализированных полианилином*

Каждый зондовый датчик имеет индивидуальные характеристики, что требует проведения предварительной калибровки перед использованием. В данной работе зондовые датчики тестировали до и после функционализации. Контролировали резонансную частоту зондов (измерение амплитудно-частотных зависимостей) и их радиус закругления.

Контроль изменения резонансной частоты кантилевера. Небольшие колебания кантилевера зондового датчика АСМ можно описать законом колебаний пружинного маятника с заданной жесткостью и эффективной массой. Поскольку в ходе модификации изменения жесткости кантилевера пренебрежимо малы, изменение резонансной частоты $f_{рез}$ следует отнести к изменению его массы. В таблице приведены значения резонансных частот некоторых датчиков до и после функционализации, а также после первого этапа функционализации – после нанесения на датчик окислителя. Как видно, общей тенденцией является снижение значений $f_{рез}$ после функционализации, что объясняется увеличением массы кантилевера за счет нанесения либо окислителя, либо ПАНИ. Судя по снижению резонансных частот, масса нанесенного ПАНИ невелика. Наиболее значительно снижается $f_{рез}$ после нанесения окислителя. Это ожидаемо и объясняется тем, что стехиометрическое количество окислителя, участвующего в реакции, более

чем в два раза превышает массу образующегося полимера. По окончании синтеза непрореагировавший окислитель и продукты его восстановления отмывали кислым водным раствором, и масса кантилевера снижалась. Сопоставление данных электронной микроскопии с изменением резонансных частот свидетельствует о том, что наибольшее снижение частоты до 1.7 и 2.3% связано с формированием полимера на площадке у основания острия вследствие попадания туда окислителя. Контроль процесса функционализации может осуществляться еще на стадии нанесения окислителя. Избыточная масса окислителя может быть удалена промывкой зонда в дистиллированной воде и повторением процедуры нанесения окислителя. Таким образом, контроль процесса функционализации зондов АСМ и, потенциально, количественная оценка массы ПАНИ на зонде может осуществляться путем измерения резонансной частоты зондового датчика практически *in situ*.

Контроль изменения формы острия зонда после функционализации. Для достоверности измерений необходимо контролировать изменение формы острия зонда АСМ после его функционализации ПАНИ. Для контроля формы острия были использованы калибровочные решетки (меры) марки TGT01. Проведенный анализ топографии эталонных решеток TGT01 показал, что, как правило, в результате нанесения ПАНИ латеральное разрешение изображения несколько улучшается (рис. 4). Это связано с формированием на острие “островка” ПАНИ в виде грозди сферических частиц, диаметр которых составляет несколько десятков нанометров (рис. 3б). Такая наночастица может выполнять функцию “острия”. Радиус закругления наночастицы мал и обеспечивает лучшее разрешение. Однако достаточно часто возникающей проблемой является то, что не одна, а сразу несколько полимерных частиц “островка” могут взаимодействовать с исследуемой поверхностью. При этом вследствие формирования нескольких наночастиц (играющих роль “острия”) полимера на конце зонда происходит дублирование изображения. На рис. 4 приведен рельеф калибровочной решетки TGT01 до и после модификации ПАНИ, а также фрагменты этих поверхностей в области одного пика (рис. 4в, 4г). Представленные на рис. 4 профили до и после модификации ПАНИ свидетельствуют о том, что после функционализации радиус закругления зонда уменьшился в 2–6 раз, но при этом сформировались два центра взаимодействия зонда с решеткой.

Помимо использования калибровочных решеток для тестирования зондов были применены специально подготовленный слой ПАНИ сложной морфологии (ПАНИ-Si): полимер нанесен на кремниевую пластину в виде шариков диаметром

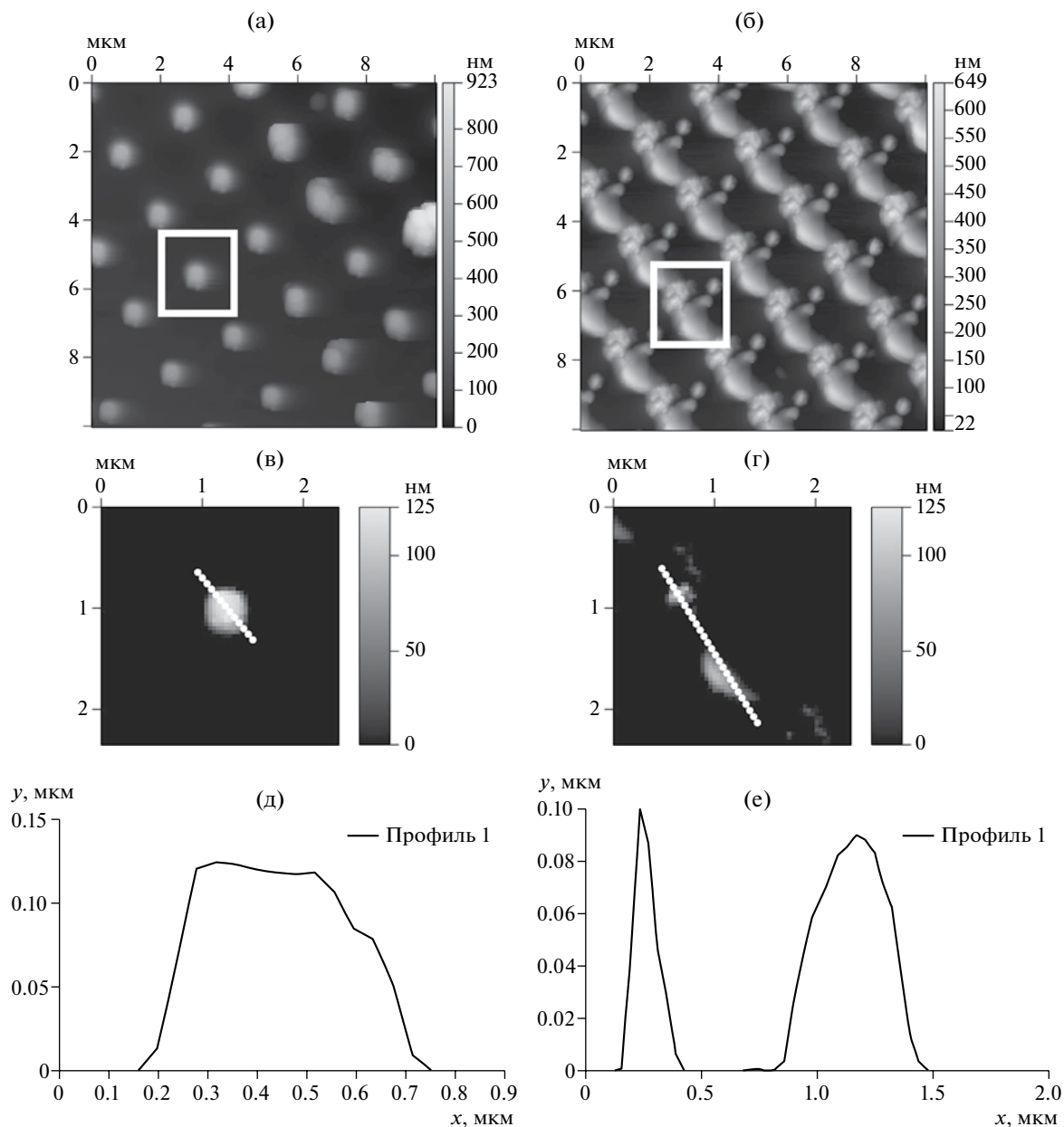


Рис. 4. Рельеф калибровочной решетки TGT01 до (а, в) и после функционализации (б, г), а также соответствующие им профили острия калибровочной решетки до (д) и после (е) функционализации.

250–300 нм и полых волокон диаметром не более 150–200 нм (рис. 5).

Исследование тестового слоя ПАНИ-Si, в режимах регистрации рельефа поверхности в полуконтактном режиме проведено с использованием бывшего в употреблении зондового датчика как пример возможности реанимации старых зондов путем модификации их ПАНИ. Изношенный датчик имел большой радиус закругления и сложную форму острия типа “двойной пик”, что, во-первых, не позволяло увидеть полимерные волокна, а, во-вторых, изображение ряда шариков дублировалось

(рис. ба). После функционализации ПАНИ зонд сохранил особенность острия типа “двойной пик”, но радиус закругления зонда уменьшился, что позволило наблюдать на карте рельефа тестового образца недоступные ранее детали структуры меньшего размера – волокна ПАНИ (рис. бб).

Тестовый образец ПАНИ-Si был исследован также с использованием нового зонда, со стандартным радиусом закругления и без дефекта острия типа “двойной пик”. Новый зонд и до функционализации позволял различить детали изображения: при регистрации рельефа поверхности в полуконтактном режиме видны как волокна, так и шарики.

Тем не менее, по данным АСМ с использованием нефункционализированного зонда толщина волокон (400–500 нм) завышена в ~ 2 – 2.5 раза относительно данных электронной микроскопии (150–200 нм) (рис. 7а, 7б). После функционализации зонда (рис. 7в–7е) латеральное разрешение улучшилось – оценка средней толщины волокон дает результат 200 нм, который ближе к данным электронной микроскопии.

При исследовании ПАНИ-Si в режиме так называемого “фазового контраста” были обнаружены особенности структуры волокон ПАНИ: края волокон темнее по сравнению с центральной, более светлой, частью волокна (рис. 7б) (изменение угла фазового сдвига происходит на величину порядка 55°). На данных о рельефе поверхности (рис. 7а), зарегистрированных одновременно с данными о фазовом сдвиге, таких особенностей в строении поверхности волокон ПАНИ не наблюдалось. Это позволяет сделать вывод о том, что в данном случае в режиме “фазового контраста” основной вклад в регистрируемый сигнал, ответственный за формирование особенностей строения волокон, дают не особенности рельефа поверхности, а адгезионные и/или вязкоупругие свойства исследуемого объекта.

Можно предположить, что формирование картины “фазового контраста” волокон ПАНИ связано с тем, что центральная часть волокна может отличаться по упругому отклику от периферии. Контакт зонда при постукивании поверхности в центре волокна и на его краях различны: в центре волокно сильнее прогибается, а края более жесткие. Такой эффект может наблюдаться в том случае, когда волокно является полым (трубчатым).

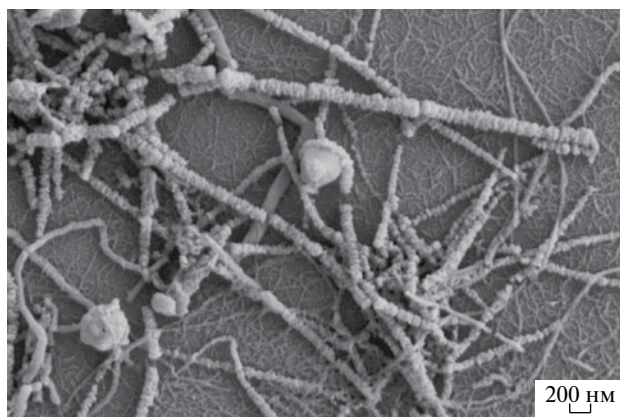


Рис. 5. Тестовый слой ПАНИ-Si, предназначенный для исследования зондов до и после их функционализации ПАНИ (растровая электронная микроскопия).

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) осадка ПАНИ, являющегося побочным продуктом синтеза тестируемых образцов ПАНИ-Si и полученных с ними в одном цикле синтеза, показали, что волокна действительно обладают полый структурой (рис. 8). Это служит подтверждением особенностей, наблюдаемых на карте распределения фазового сдвига в АСМ, которые действительно могут быть связаны с детектируемым по данным ПЭМ полым строением волокон ПАНИ. Такие особенности строения волокон обнаруживаются зондом как до (рис. 7б), так и после (рис. 7г) функционализации, однако диаметр волокон и полостей для функционализированного зонда меньше и ближе к реальным размерам (например, при сопоставлении с данными ПЭМ, рис. 8). Более того, в случае функционализированного зонда на изображении рельефа

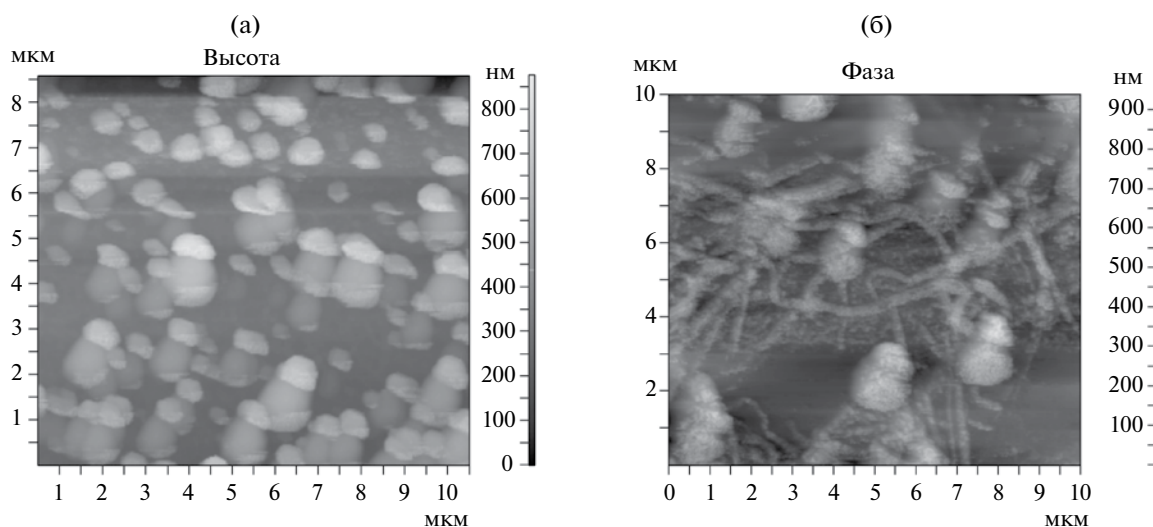


Рис. 6. Рельеф поверхности тестового слоя ПАНИ-Si со сложной структурой шариков и волокон, полученный одним и тем же зондом до (а) и после (б) функционализации ПАНИ. Использован бывший в употреблении изношенный зондовый датчик с большим радиусом закругления.

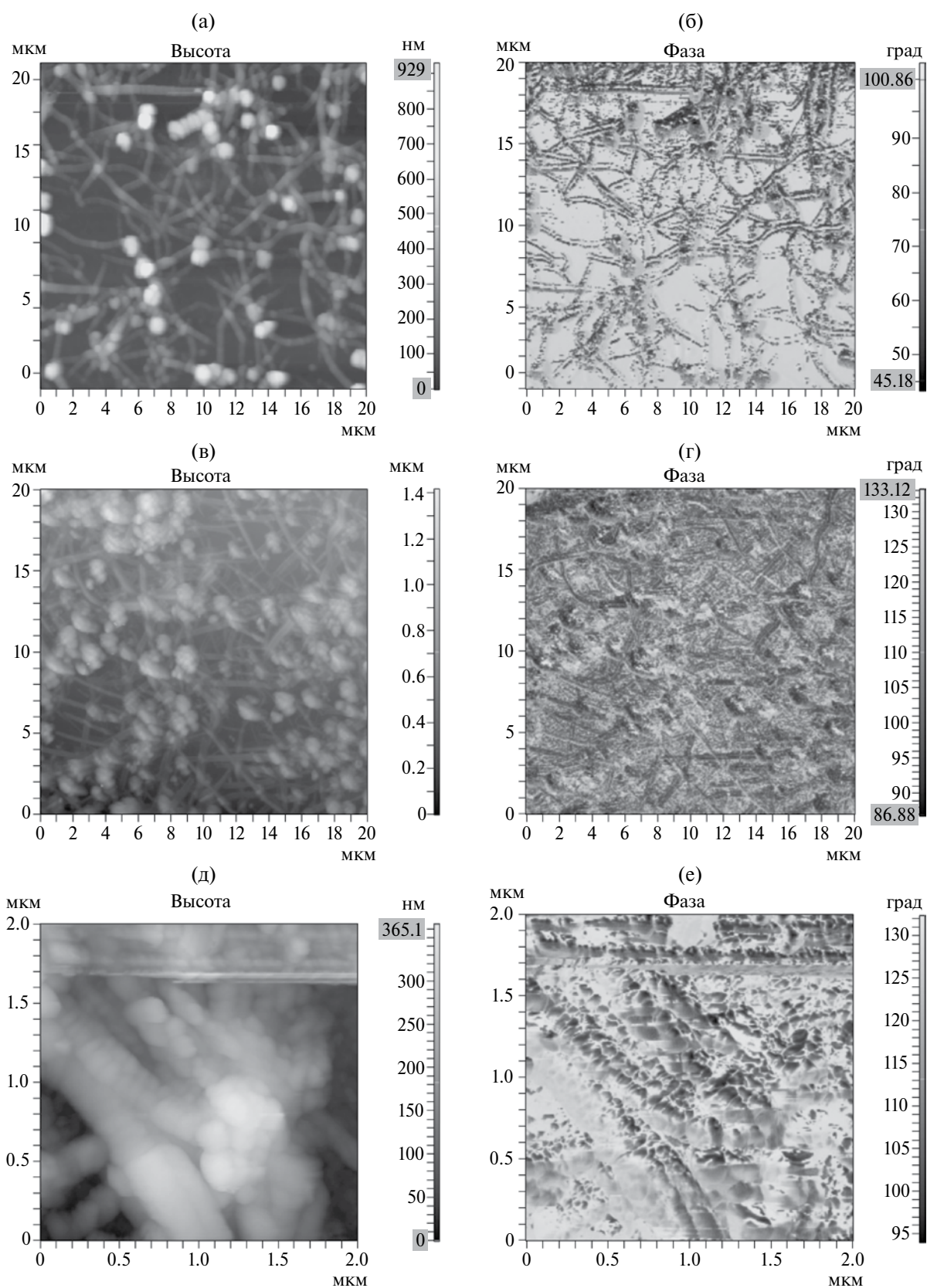


Рис. 7. Результаты картирования поверхности ПАНИ-Si (слева – рельеф, справа – карта изменения фазового сдвига): а, б – до функционализации зонда ПАНИ, в–е – после функционализации.

и фазовой карте прослеживается тонкая структура волокон тестового образца. Видно, что волокно неоднородно по длине и состоит из отдельных сегментов размером 60–100 нм, плотно прижатых друг к другу (рис. 6в, 6е).

Вместе с тем, исследование слоя ПАНИ ярко демонстрирует и проблемную сторону модификации, выявленную ранее при использовании калибровочных решеток (рис. 4б). Сопоставление рис. 7а и 7в свидетельствует о том, что данный модифицированный зонд дает мультиплицированное изображение пленки и имеет не менее, чем два “острия”. Как уже упоминалось, это связано со структурой “островка” ПАНИ на острие, представляющего собой “гроздь” наночастиц. Проблема дублирования изображения возникает достаточно часто, но может быть решена путем совершенствования методов синтеза ПАНИ на острие зонда. Необходимо либо уменьшить размеры островка, либо придать ему вытянутую форму. В идеале необходимо синтезировать “палочку” или волокно, которые являлись бы продолжением острия и имели меньший диаметр. Реальными предпосылками для решения данной задачи являются разработанные методы синтеза одномерных структур ПАНИ с возможностью управления размером и формой частиц [17].

Тестирование функционализированных зондов методом локальной токовой спектроскопии

Способность ПАНИ быстро и обратимо изменять электропроводность в диапазоне нескольких порядков и связанный с этим эффект переключения электрофизических свойств модифицированных ПАНИ зондовых датчиков АСМ исследован методом локальной токовой спектроскопии (ЛТС).

Электропроводность “островков” ПАНИ на зонде меняли путем допирования–дедопирования полимера, которое осуществлялось следующим образом: для перехода из непроводящей дедопированной формы в электропроводящую допированную форму функционализированный зондовый датчик выдерживался в парах соляной кислоты при комнатной температуре в течение 1–2 мин; для перехода из проводящей в непроводящую форму зонд экспонировался в парах нашатырного спирта при тех же условиях.

Аналогичная обработка тестовой пленки ПАНИ на кремнии показала, что электропроводность образца при допировании–дедопировании парами обратимо меняется в диапазоне от единиц до 10^{-5} См/см.

Указанные шаги и для одного и того же зондового датчика повторяли несколько раз. После каждого шага проводилось тестирование зонда методом ЛТС.

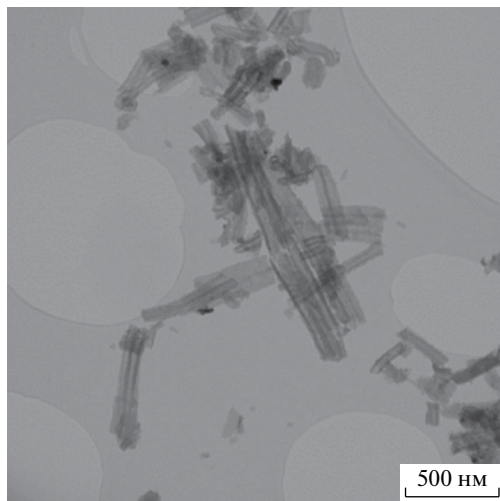


Рис. 8. Осадок ПАНИ, полученный одновременно с синтезом тестируемых образцов ПАНИ-Si (просвечивающая электронная спектроскопия).

В качестве тестовых объектов использовали слои золота на подложках полиэтилентерефталата (ПЭТФ-Au). Тестовый объект сначала сканировали в контактном режиме, при этом регистрировали токи растекания. Далее выбирали участок поверхности, где измерения методом локальной токовой спектроскопии проводили в диапазоне напряжений от – 2.5 до 2.5 В. На рис. 9 представлена схема измерения ЛТС зондами АСМ, функционализированными ПАНИ.

На рис. 10 приведены типичные ЛТС-спектры, полученные для одного и того же зондового датчика с покрытием ПАНИ в допированном и дедопированном состоянии. Для сравнения приведена вольтамперная зависимость для промышленно выпускаемых зондов с проводящим покрытием на основе карбида вольфрама марки NSG03/W₂C.

Судя по исследованию тестовой пленки при допировании–дедопировании электропроводность ПАНИ, нанесенного на зонд меняется в диапазоне пяти порядков. Как видно на рис. 10, для зонда с непроводящим покрытием величина сигнала по току в исследованном диапазоне напряжений находится на уровне шума. В отличие от этого тот же зондовый датчик с ПАНИ в электропроводящей форме демонстрирует высокую проводимость покрытия, которая превышает проводимость коммерческого зондового датчика с проводящим покрытием из карбида вольфрама (NSG03/W₂C). Зонд ПАНИ многократно переводился из проводящего в непроводящее состояние, при этом электропроводность полимера обратимо менялась, в результате чего уровень тока вольт-амперных характеристик зонда воспроизводимо варьировал в диапазоне полутора–двух порядков. Отметим,

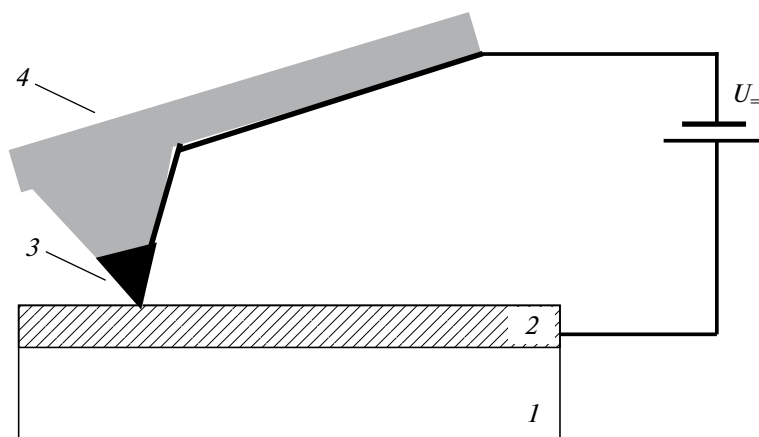


Рис. 9. Схематическое изображение эксперимента по измерению локальных вольт-амперных характеристик с помощью зондов АСМ, модифицированных ПАНИ: 1 – ПЭТФ, 2 – Au, 3 – ПАНИ, 4 – зонд АСМ (n^+ -Si).

что вольтамперные характеристики зонда ПАНИ в электропроводящей форме симметричны относительно начала координат и не линейны, подъем тока начинается уже при напряжении ± 0.5 В, что в два раза ниже, чем на зонде NSG03/W₂C. Последнее свидетельствует о низком перенапряжении на границе металл – ПАНИ, что существенно, например, при исследовании биологических объектов, которые деградируют при выходе за границы потенциалов электрохимического разложения воды.

На данный момент остается открытым вопрос об износостойкости зондов, функционализированных

ПАНИ. Отметим, что при измерении вольт-амперных характеристик такими зондами проводили обычное предварительное сканирование поверхности пленки золота. При этом существенных изменений в разрешении морфологических особенностей образца не наблюдалось. Но для оценки износостойкости такой короткой нагрузки на зонд недостаточно, для этого требуется проведение дополнительных исследований. Традиционно в сканирующей зондовой микроскопии выделяют четыре основных методических подхода: микроскопия (картографирование), спектроскопия

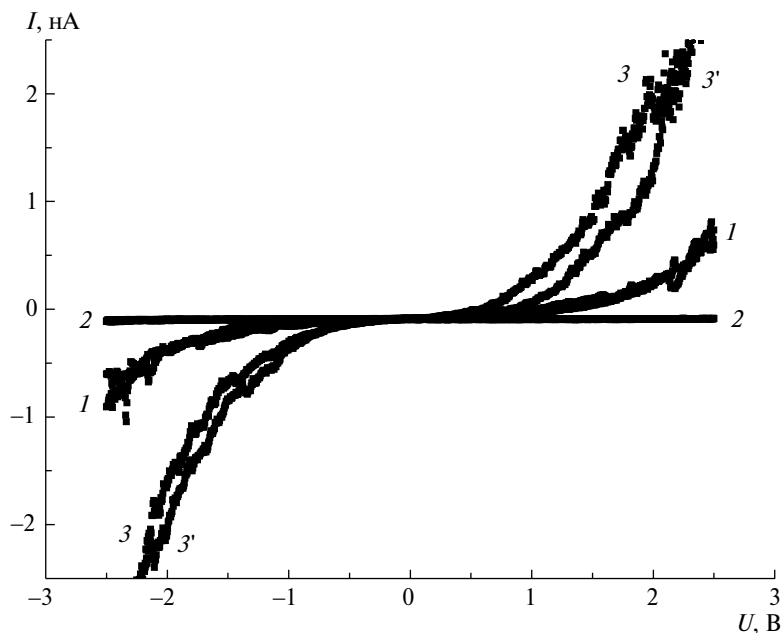


Рис. 10. Вольт-амперные характеристики зондов разного типа при их тестировании на подложке ПЭТФ-Au: 1 – промышленный зонд с W₂C покрытием; 2 – зонд с непроводящим полимерным покрытием ПАНИ; 3, 3' – зонд с электропроводящим покрытием ПАНИ (две кривые демонстрируют воспроизводимость результатов при повторяющихся шагах допирования–дедопирования).

(регистрация информации в заданной координате на поверхности образца в диапазоне изменений аргумента), модификация (нанолитография) и манипуляция нанообъектами на поверхности. При этом для микроскопии (картографирование) износостойкость зонда является важной характеристикой, а в классической спектроскопии, когда фактически основные измерения проводятся в заданной точке (точках) износостойкость зонда не играет такой важной роли. Безусловно, в дальнейшем в продолжение исследований оценка износостойкости зондов ПАНИ необходима.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан простой и технологически доступный метод функционализации промышленных зондов АСМ марки NSG01 электропроводящим полимером ПАНИ. Метод состоит в полимеризации анилина *in situ* на острие зонда под действием персульфата аммония и позволяет добиться нужной локализации полимера и высокой адгезии к зонду. Контроль количества наносимого полимера может осуществляться путем измерения резонансной частоты датчика в процессе модификации.

Исследование функционализированных зондов с использованием калибровочной решетки марки TGT01 и специального тестового образца ПАНИ сложной наноразмерной морфологии показало, что функционализация позволяет уменьшить радиус закругления зонда и улучшить латеральное разрешение. Однако при этом часто происходит дублирование изображения вследствие формирования нескольких полимерных “острий” на конце иглы зонда АСМ. Для устранения этого недостатка необходимо совершенствование метода синтеза ПАНИ на острие зонда. Отметим, что функционализация позволяет повысить рабочие характеристики не только новых зондовых датчиков, но и “вернуть к жизни” старые зонды.

На примере функционализации полианилином зондов марки NSG01 экспериментально показана возможность создания зондового датчика, электропроводность которого может быть многократно обратимо изменена от высоко проводящего до низко проводящего состояния. Зондовый датчик с покрытием ПАНИ в электропроводящей форме обеспечивает более высокий уровень чувствительности по току, чем промышленный проводящий зонд марки NSG03/W₂C и позволяет без замены зонда использовать АСМ-методику, где необходимо и проводящее, и диэлектрическое покрытие.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.6288.2017/8.9) и Программы Президиума РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мошников В.А., Спивак Ю.М., Алексеев П.А., Пермяков Н.В. Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур: Уч. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2014.
2. Glessibl F.J., Quate C.F. // *Physics Today*. 2006. V. 59. P. 44.
3. Дедкова Е.Г., Чуприк А.А., Бобринецкий И.И., Неволин В.К. Приборы и методы зондовой микроскопии // Уч. пособие. М: МФТИ, 2011.
4. Лашкова Н.А., Пермяков Н.В., Максимов А.И., Спивак Ю.М., Мошников В.А. // Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки. 2015. Т. 213. № 1. С. 31.
5. Leitner M., Poturnayova A., Lamprecht C., Weich S., Snejdarkova M., Karpisova I., Hianik T., Ebner A. // *Anal Bioanal. Chem.* 2017. V. 409. № 11. P. 2767.
6. Lin C.-T., Chen C.-H., Wu C.-T., Hsiao C.-N., Shiao M.-H., Chang M.-N. // 2015 IEEE10 Int. Conf. on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. Xi'an, China, 2015. P. 613.
7. Ebner A., Hinterdorfer P., Gruber H.J. // *Ultramicroscopy*. 2007. V. 107. № 6. P. 922.
8. Ebner A., Wildling L., Zhu R., Rankl C., Haselgrübler T., Hinterdorfer P., Gruber H.J. // *STM and AFM Studies on (Bio)molecular Systems* /Ed. by Samori B. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 2008. Ch. 2. P. 29 (Top. Curr. Chem. V. 285).
9. Анкудинов А.В. Быков В.А. Няшаев И.А., Шубин А.Б., Сафронова О.В. // Пат.2481590С2 Россия. 2013. С. 1.
10. Wildling L., Unterauer B., Zhu R., Rupprecht A., Haselgrübler T., Rankl C., Ebner A., Vater D., Pollheimer P., Pohl E.E., Hinterdorfer P., Gruber H.J. // *Bioconjug Chem.* 2011 V. 22. № 6. P. 1239.
11. Skotheim T.A. // *Handbook of Conducting Polymers. Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties and Characterization.* / Ed. by T.A. Skotheim, J.R. Reynolds // Boca Raton: CRC Press, 2007.
12. Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H. // *Prog. Polym. Sci.* 2009. V. 34. № 7. P. 783.
13. Stejskal J., Trchová M., Bober P., Humpolíček P., Kašpárková V., Sapurina I., Shishov M.A., Varga M. // *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. New York: Wiley, 2015. P. 1.
14. Blinova N., Sapurina I., Klimovič J., Stejskal J. // *Polym. Degrad. Stability*. 2005. V. 88. № 5. P. 428.
15. Stejskal J., Sapurina I. // *Pure Appl. Chem.* 2005. V. 77. № 8. P. 815.
16. Sapurina I., Shishov M. // *New Polymers for Special Applications* / Ed. by A. S. Gomes. Croatia: InTech, 2012. V. 9. P. 251.
17. Shishov M.A., Moshnikov V.A., Sapurina I.Yu. // *Chem. Papers*. 2013. V. 67. № 8. P. 909.
18. Shishov M.A., Moshnikov V.A., Sapurina I.Yu. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. № 1. P. 51.