

11;12

© 1991

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ
В СКАНИРУЮЩЕМ ТУННЕЛЬНОМ МИКРОСКОПЕ
ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИС.А. Виноградова, А.О. Голубок,
О.В. Коломыткин, С.Я. Типисев

В [1] показана принципиальная возможность исследования в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). К настоящему времени известны лишь несколько органических веществ, ЛБ пленки которых визуализированы в СТМ [1-3]. При этом молекулярное разрешение получалось только в режиме постоянного среднего расстояния (режим быстрой развертки).

В настоящей работе представлены результаты исследования ЛБ пленок из глицеридмоноолеата (ГМО) и дипальмитоиллецитина (ДПМЛ) как в режиме быстрой развертки (БР) [4], так и в режиме постоянного туннельного тока (ПТТ). Интерес к СТМ исследованию указанных липидов обусловлен, например, тем, что они используются при моделировании клеточных мембран и изучении структуры и проводимости встроенных в них ионных каналов [5, 6].

В качестве подложки использовался чистый скоп пиролитического графита, который хорошо изучен в СТМ и имеет достаточное количество атомно-гладких участков [4, 7]. На исходной подложке формировался монослой исследуемого вещества по методике, описанной в [5]. Подложку из графита предварительно обрабатывали электролитически, используя режимы, описанные в [8], при этом на поверхности графита образовывались гидрофильные области. Промытая после гидрофилизации подложка опускалась в кювету с водой. На поверхность воды наносилось небольшое количество липида, который образовывал на поверхности воды мономолекулярный слой. Наличие такого слоя контролировалось по величине поверхностного давления, измеряемого методом Вильгельми [5]. После образования липидного монослоя подложка вынималась из воды со скоростью ~ 3 мм/мин. При этом поверхность образца была перпендикулярна поверхности монослоя. Предполагалось, что на поверхности подложки на гидрофильных областях образуются монослойные липидные покрытия.

Эксперименты проводились при атмосферном давлении на СТМ, совмещенном с оптическим микроскопом (максимальная площадь сканирования 6000×6000 нм², выбор кадра по площади 7×7 мм²). Градуировка СТМ проводилась по изображению графита с атомным

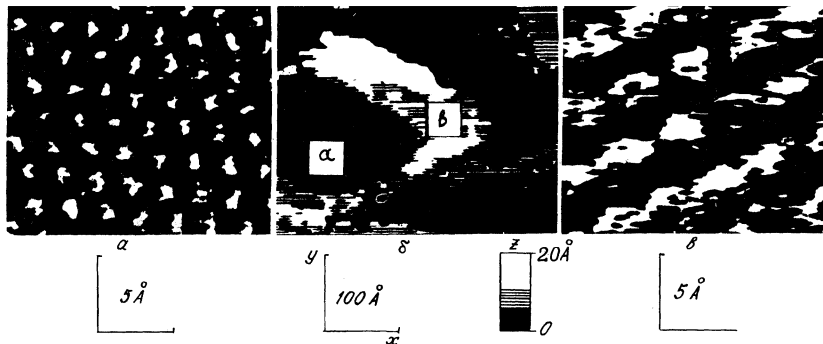


Рис. 1. STM изображение монослойных островков ГМО (б, в) на графитовой подложке (а).

разрешением. Применялись острия из W проволоки $\varnothing 130$ мкм, заостренные обычным механическим резанием.

В режиме ПТТ проводилось обзорное исследование поверхности образца по субкадрам 50×50 нм² при разрешении $\sim 0,5$ нм. После получения на экране дисплея STM изображения субкадра и проверки его на воспроизводимость экранном маркером на STM изображении указывался определенный участок и по команде с клавиатуры осуществлялось сканирование выбранного участка по меньшей площади. Для получения молекулярного уровня пространственного разрешения осуществлялось сканирование по малой площади $2,5 \times 2,5$ нм² в двух режимах: в режиме ПТТ с числом точек 100×100 и временем на кадр ~ 12 с и в режиме БР с частотами 50 и 0,25 Гц по осям X и Y, соответственно. В режиме БР частота полезного сигнала была выше частоты среды АХЧ следящей системы. Изображение выводилось на экран осциллографа путем модуляции яркости луча сигналом, пропорциональным туннельному току.

На рис. 1б представлено характерное STM изображение ЛБ пленки, полученное при сканировании по площади 50×50 нм² в режиме ПТТ после нанесения на гидрофилизованную поверхность графита монослоя ГМО. Квадратами отмечены участки, которые исследовались затем при большем разрешении. На рис. 1а и 1в даны полученные в режиме БР STM-изображения участков, отмеченных левым и правым квадратами соответственно. На рис. 2а, б представлены характерные STM изображения ЛБ пленки из ДПМЛ в режимах БР и ПТТ, соответственно.

Изображение на рис. 1б представляет собой гладкую поверхность с выступающим участком высотой ~ 2 нм с резкими границами и характерными размерами $\sim 10 \times 10$ нм². При исследовании с большим увеличением вне этого участка наблюдалась гексагональная структура с пространственным периодом, соответствующим STM-изображению поверхности (0001) графита (рис. 1а), тогда

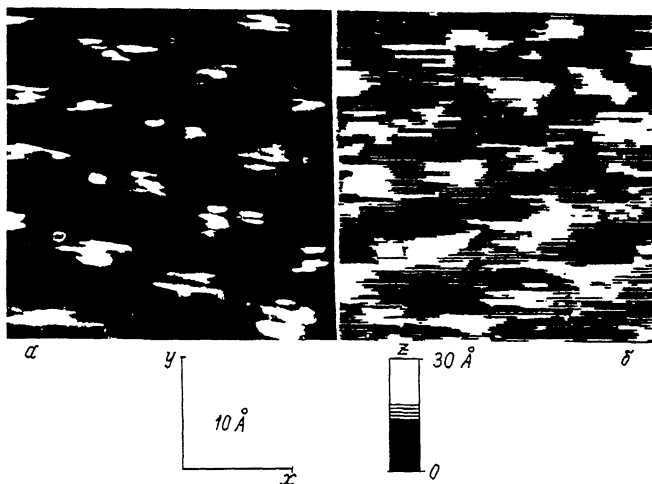


Рис. 2. TCM изображение монослоя ДПМЛ в режимах БР (а) и ПТТ (б).

как над выступающей областью была обнаружена сильно зашумленная периодическая структура с большим по сравнению с графитом пространственным масштабом (рис. 18). Это позволяет интерпретировать выступающий участок на рис. 1б как островок монослоя ГМО. Оптимальные значения туннельного тока I_T и напряжения V_T , при которых достигалось молекулярное разрешение ЛБ пленки из ГМО, составляли 0.5 нА и 300 мВ, соответственно. Из полученных STM изображений были определены малая (~ 0.45 нм) и большая (~ 0.75 нм) диагонали элементарной ячейки и площадь, приходящаяся на одну молекулу (~ 0.175 нм²). Следует отметить, что при уменьшении V_T до 30 мВ и увеличении I_T до 1 нА (т.е. уменьшении туннельного промежутка) на STM изображении пропадала структура ЛБ пленки и проявлялась зашумленная структура графита. Этот факт, отмеченный также в [8], мы объясняем проникновением острия в слой липида и сканированием над поверхностью графита. Возвращение к первоначальному режиму не приводило, однако, к восстановлению изображения ЛБ пленки, что, по-видимому, объясняется разрушением ЛБ пленки в процессе сканирования при малом туннельном промежутке.

В случае ДПМЛ наблюдалось молекулярное разрешение на STM изображении ЛБ пленки при оптимальных значениях $I_T = 0.5$ нА, $V_T = 30$ мВ как в режиме БР (рис. 2а), так и в режиме ПТТ (рис. 2б). При этом на разных участках пленки наблюдались периодические структуры с различной величиной межмолекулярного расстояния, лежащей в пределах от 0.6 нм до 1.2 нм. Перепад высот, измеренный в режиме ПТТ, составляет ~ 3 нм, что трудно

связать только с геометрическими факторами, поскольку полная толщина монослоя, как известно, имеет величину ~ 2.5 нм. По-видимому, в данном случае проявляется локальное изменение электрических свойств ЛБ пленки. Для выяснения природы контраста проводятся дополнительные измерения локальной работы выхода, $I_T(V_T)$, dI_T/dV_T . Отметим, что для покрытий из ГМО не удалось подобрать режимы, обеспечивающие молекулярный уровень пространственного разрешения в режиме ПТТ. Это может быть связано со значительно большей величиной латеральной диффузии ЛБ пленок из ГМО по сравнению с ДПМЛ.

Таким образом, при атмосферном давлении получено СТМ-изображение с молекулярным разрешением ЛБ пленки из ДПМЛ как в режиме БР, так и в режиме ПТТ и ЛБ пленки из ГМО в режиме БР. Обнаружено, что на поверхности графита (по крайней мере, при используемом способе нанесения) ЛБ пленка имеет островковую структуру.

Авторы благодарят Д.Н. Давыдова, В.А. Тимофеева, Н.А. Тарасова и М.Л. Фельштына за помощь и полезные обсуждения.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] S m i t h D.P.E. et al. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA, Biophysics. 1987. V. 84. P. 969-972.
- [2] A l b r e c h t T.R. et al. // J. Appl. Phys. V. 64(3). 1988. P. 1178-1184.
- [3] F u c h s H. // Physica Scripta. 1988. V. 38. P. 264-268.
- [4] H a n s m a P.K., T e r s o f f J. // J. Appl. Phys. 1987. V. 61(2). P. R-1.
- [5] К о л о м ы т к и н О.В., К у з н е т с о в В.И. // Studia biophysica. 1986. V. 115. N 3. P. 157-164.
- [6] К о л о м ы т к и н О.В. // Biochimica et Biophysica Acta. 1987. V. 900. P. 145-156.
- [7] Г о л ы б о к А.О. и др. // Поверхность. 1989. № 3. С. 146-149.
- [8] L a n g C.A. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. V. 6(2). P. 368-370.

Поступило в редакцию
5 апреля 1990 г.