

УДК 535.37:53.086

ПРЕЦИЗИОННАЯ СЕЛЕКЦИЯ ИЗ АНСАМБЛЯ, ПЕРЕМЕЩЕНИЕ В НАНОМЕТРОВЫХ МАСШТАБАХ И УГЛОВОЕ ОРИЕНТИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ NaYF₄ И YVO₄, ДОПИРОВАННЫХ Yb И Er, МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2024 г. А. П. Чукланов^{1, *}, А. С. Морозова¹, Е. О. Митюшкин¹,
В. Г. Никифоров¹, Н. И. Нургазизов¹

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук» Казань, Россия

*E-mail: achuklanov@kfti.knc.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Показано, что сканирующий зондовый микроскоп позволяет проводить прецизионные манипуляции над ансамблем апконверсионных наночастиц, неконтролируемо осажденных на поверхность стеклянной подложки. Продемонстрирована возможность контролируемого перемещения таких частиц на расстояния несколько десятков микрометров, что позволило оставить на поверхности подложки площадью порядка 10⁴ мкм² несколько отдельно лежащих апконверсионных наночастиц и их небольших конгломератов. Система меток на подложке обеспечила позиционирование для многократных последовательных манипуляций, включая перемещения на субмикронные расстояния и вращение на заданный угол единичной апконверсионной наночастицы. Оценена сила адгезии отдельной апконверсионной наночастицы к поверхности подложки.

Ключевые слова: апконверсионные наночастицы, сканирующая зондовая микроскопия, люминесценция

DOI: 10.31857/S0367676524120194, **EDN:** EVEJXE

ВВЕДЕНИЕ

Явление апконверсионной люминесценции состоит в поглощении двух низкоэнергетических фотонов (как правило, в ближней ИК области) и испускании одного фотона более высокой энергии (в видимом диапазоне длин волн). Апконверсионную люминесценцию часто реализуют на редкоземельных ионах иттербия (Yb) и эрбия (Er). При этом ионы Yb поглощают низкоэнергетические кванты света, за счет близости энергетических уровней Yb и Er происходит безызлучательный перенос энергии, и возбужденный ион Er излучает квант более высокой энергии [1–4]. Как правило, апконверсионная система из ионов Yb и Er внедряется в оксидную или фторидную матрицу. Такие наночастицы являются перспективными объектами для решения многих фундаментальных и прикладных задач. Например, благодаря однозначной зависимости между интенсивностью люминесцентных линий от температуры апконверсионные наночастицы (АНЧ) могут использоваться как сверхчувствительные термометры с высоким пространственным

и временным разрешением [5]. Поскольку возбуждение происходит в ближнем ИК-диапазоне, возникает ряд вполне естественных преимуществ для применения в биологии и кремниевой микроэлектронике. Среди таких преимуществ необходимо отметить отсутствие паразитной люминесценции, уменьшение локального нагрева ИК-накачкой, высокую оптическую прозрачность в ближнем ИК биологических тканей и кремния.

Один из заметных недостатков АНЧ обусловлен способом их синтеза: при химическом синтезе в растворе (например, гидротермальным способом) наночастицы производятся в макроскопических количествах в объеме раствора. Из-за этого сложно контролировать рост каждой конкретной частицы, что приводит к заметному различию спектров апконверсионной люминесценции и трудностям калибровки. Одним из способов устранения данного недостатка является селекция АНЧ по размеру.

Сканирующие зондовые микроскопы исторически используются не только как средство визуализации

поверхности с ультравысоким (вплоть до атомарного) разрешением, но и, например, как литографы [6], когда зонд зачищает участки желаемой формы в тонком вязком слое полимера, и как прецизионные манипуляторы в микронном и нанометровом масштабе [7]. В данной работе была изучена возможность использования методов сканирующей зондовой микроскопии для контролируемого отбора и изолирования от ансамбля одиночных АНЧ NaYF_4 и $\text{YVO}_4:\text{Yb}^+, \text{Er}^+$ и их прецизионного перемещения (например, поворот на заданный угол) по поверхности. Была решена задача расчистки участков подложки размером до $80 \times 80 \text{ мкм}^2$ вблизи меток таким образом, чтобы на поверхности оставались единичные АНЧ, многократного выхода на один и тот же участок поверхности и поворот отдельных АНЧ.

ОБРАЗЦЫ, ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования в работе были выбраны наночастицы, представляющие собой ионы Yb и Er, допированные в два типа матриц. В качестве матрицы первого типа использовали YVO_4 (оксидная матрица), матрица второго типа — NaYF_4 (фторидная матрица). АНЧ на основе оксидной матрицы синтезировали золь-гель методом [8], наночастицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ были синтезированы гидротермальным методом [9]. В качестве подложки использовали покровное стекло толщиной 0,45 мм с типичными латеральными размерами $20 \times 6 \text{ мм}^2$. По данным атомно-силовой микроскопии (АСМ) RMS (среднеквадратичная шероховатость) поверхности была менее 10 нм для поля сканирования $10 \times 10 \text{ мкм}^2$. На практике этого оказалось более чем достаточно для уверенной и однозначной идентификации АНЧ на поверхности во всех используемых методах исследования. На одну из поверхностей стекла механическим образом (при помощи алмазного стеклореза) наносили систему царапин в виде прямых линий, пересекающихся под углом примерно 90 градусов (рис. 1а). Как правило, вдоль длинной стороны подложки наносили одну или две линии, вдоль короткой — три линии. Подобного рода подходы применяли и ранее, например, в качестве меток служили естественные террасы слоев высокоориентированного пиролитического графита [10]. Метки имели такой размер, что могли однозначно идентифицироваться при исследованиях различными методами: при помощи АСМ, оптической микроскопии, в т. ч. конфокальной, и сканирующей электронной микроскопии. Это позволило изучать один и тот же участок поверхности (с точностью 1–2 мкм) любым из упомянутых выше методов в любом порядке нужное количество раз. Перед нанесением АНЧ подложки очищали в ЧДА ацетоне в ультразвуковой ванне и в свежеприготовленном растворе «пиранья» (3 части H_2O_2 концентрацией 22 % и 7 частей H_2SO_4) в течение 30 минут. Коллоидный водный раствор

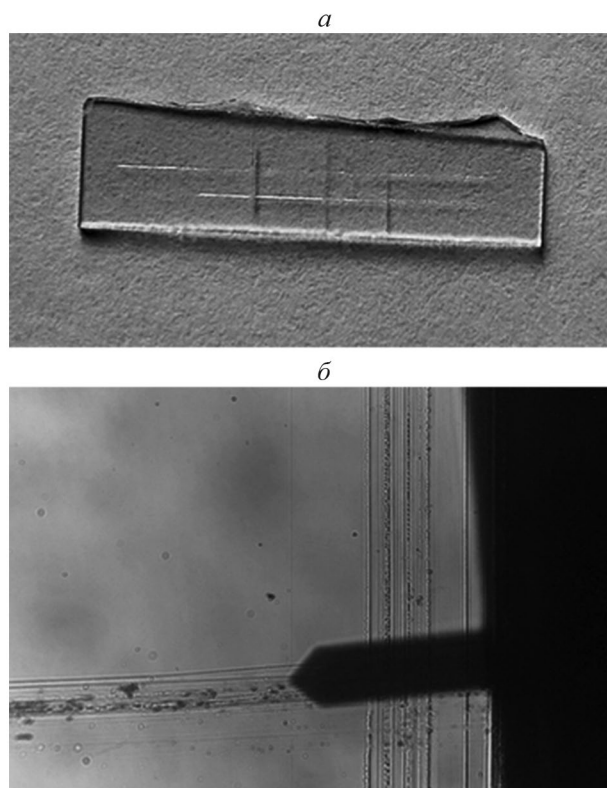


Рис. 1. Полученные в оптическом микроскопе изображения: стеклянной подложки длиной 20 мм с нанесенной системой меток (а); меток на подложке и балки АСМ зонда, подведенного к поверхности, ширина балки 30 мкм (б).

синтезированных АНЧ наносили на поверхность подложки и высушивали.

Для манипулирования АНЧ использовали АСМ Solver-Bio (NT-MDT). Максимальная площадь сканирования составляла $100 \times 100 \text{ мкм}^2$, запас хода по вертикали — 7 мкм. Благодаря встроенному в установку работающему на просвет оптическому микроскопу (Биолам П) была возможность позиционировать зонд над нужным участком поверхности, а именно в области пересечения меток, в реальном времени (рис. 1б). Для перемещения объектов по поверхности и контроля использовали зонды АСМ NSG01, силовая константа — 5 Н/м (при разбросе 1.45–15.1 Н/м), резонансная частота — 140 кГц (при разбросе 87–230 кГц), высота зонда — 15 мкм (при разбросе 14–16 мкм). Для оценки адгезии АНЧ к поверхности подложки использовали зонды марок HA_NC/FD Etalon и CSG11. Для зондов Etalon производитель гарантирует силовую константу в 3.5 Н/м ($\pm 20\%$). Силовая константа CSG11 находится в диапазоне 0.01–0.08 Н/м.

Оптический конфокальный микроскоп использовали для регистрации апконверсионных люминесцентных спектров и получения двумерных растровых оптических изображений. Люминесценцию

возбуждали лазером MicronLux с длиной волны 980 нм и мощностью 100 мВт. Луч накачки фокусировали $100\times$ объективом, диаметр перетяжки составлял 1 мкм.

ОЦЕНКА СИЛЫ АДГЕЗИИ АПКОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ К ПОДЛОЖКЕ И ВЫБОР ЗОНДА АСМ

Методами АСМ была оценена сила адгезии одиночной АНЧ к поверхности. Под силой адгезии здесь понимается сила, которая необходима для смещения одной частицы вдоль поверхности подложки. Для этого измерялась сила прижатия АСМ зонда к поверхности, при которой начиналось перемещение АНЧ. При этом считалось, что можно пренебречь кручением балки (из-за ее высокой жесткости и направлением сканирования параллельно длине оси балки). Также предполагалось, что сила взаимодействия кончика зонда с поверхностью подложки эквивалентна силе, с которой зонд смещает АНЧ при сканировании.

При работе в контактном режиме постоянная сила взаимодействия зонда с поверхностью поддерживается за счет отклонения балки кантилевера зонда от положения равновесия на заранее заданную величину. Для этого используются лазер и четырехсекционный фотодиод. Луч лазера отражается от обратной стороны кантилевера и попадает на фотодиод. Сигнал, снимаемый с фотодиода, пропорционален току, этим током задается сила взаимодействия зонда с поверхностью [11]. Для того чтобы оценить силу взаимодействия необходимо ток рассогласования между верхними и нижними секциями фотодиода пересчитать в расстояние, на которое отклоняется балка с зондом. Обычно такая оценка осуществляется путем записи силовых кривых подвода зонда к поверхности, при этом по оси абсцисс отложено вертикальное перемещение пьезосканера, а по оси ординат — ток рассогласования между двумя верхними и двумя нижними секциями фотодиода. Предполагается,

что подложка и зонд достаточно твердые и не деформируются при надавливании. При сближении зонд соприкасается с поверхностью, и силовая кривая начинает линейно расти вверх (рис. 2а). В этом случае можно с хорошей точностью предположить: на сколько изменилось положение пьезосканера по вертикальной оси, на столько же изменилось положение зонда, и значит сигнал тока рассогласования с фотодиода прямо пропорционален перемещению (рис. 2б). Рассчитанная таким образом сила взаимодействия зонда НА_NC/FD Etalon с поверхностью составила около 300 нН при стандартном значении тока рассогласования 2 нА. Как показали выполненные эксперименты, при сканировании поверхности с такой силой взаимодействия АНЧ всегда сдвигаются. Из-за особенностей работы обратной связи АСМ Solver-Bio в контактном режиме снизить силу взаимодействия с образцом для зондов НА_NC/FD Etalon больше, чем в 2 раза не получается. Использование зондов CSG11 с меньшей силовой константой позволило уменьшить силу взаимодействия в 60 раз до 5 нН, однако даже в этом случае в процессе сканирования АНЧ сдвигались.

При записи силовых кривых на поверхности стеклянных подложек с осажденными АНЧ характер силовых кривых менялся. На рис. 2в показана типичная усредненная силовая кривая отвода. Усреднение проводили по 8 силовым кривым из серии в 10 кривых, полученных последовательно в одной точке. Первые две силовые кривые из набора не рассматривали из-за возможного наличия аппаратных искажений прибора. Начиная с расстояния 50 нм силовая кривая становится заметно нелинейной и имеет выпуклую вверх форму, такая зависимость наблюдается следующие 100 нм сближения, после чего кривая становится линейной, что свидетельствует об упругом взаимодействии. Подобное поведение может быть объяснено как отрывом от аморфных слоев с остатками высохшего раствора на подложке, так и загрязнением зонда после сканирования образца в контактном режиме.

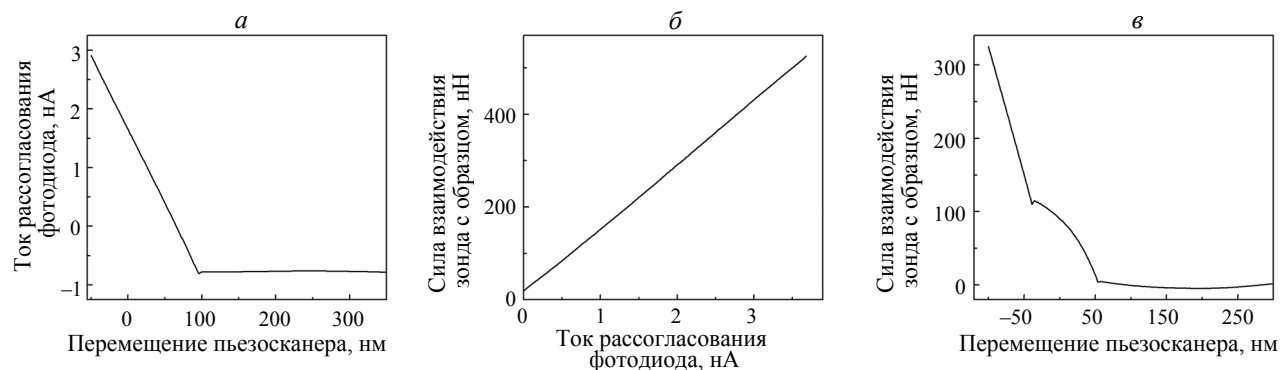


Рис. 2. Силовые кривые: зависимость тока рассогласования между верхними и нижними секциями фотодиода от перемещения пьезосканера, полученная на тестовой поверхности чистого стекла (а). Часть кривой в диапазоне $-50\text{—}90$ нм использована для пересчета тока фотодиода в силу взаимодействия зонда с образцом (б). Результат усреднения 8 силовых кривых отвода от поверхности стеклянной подложки с осажденными АНЧ $\text{NaYF}_4\text{:Yb, Er}$ (в).

Полуконтактный режим работы, при котором зонд в процессе сканирования совершает вынужденные колебания на резонансной частоте и регистрируется амплитуда и/или фаза колебаний, широко используется в зондовой микроскопии. Сила взаимодействия между зондом и образцом в этом случае меньше на несколько порядков в сравнении с контактным методом. Как показали эксперименты, в таком режиме сканирования АНЧ всегда остаются на месте. Поскольку добротность механических колебаний линейно зависит от частоты, использование зондов с большей резонансной частотой представляется более разумным. Поэтому для перемещения АНЧ и контроля за этим процессом были выбраны зонды NSG01, которые в первом случае работали в контактном режиме, а во-втором в полуконтактном. Важно отметить, что зонды NSG01 по своим параметрам близки к зондам HA_NC/FD Etalon, но имеют заметно меньшую цену.

ПРЕЦИЗИОННОЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЕ АПКОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ПО ПОВЕРХНОСТИ

Подложку с высушенными АНЧ помещали в АСМ и проводили первичное сканирование поверхности

в полуконтактном режиме. При этом обычно наблюдали хаотичное распределение разных объектов по поверхности (рис. 3а и 3б). За счет того, что фторидные АНЧ имели вытянутую форму и выраженные грани, они легко идентифицировались на АСМ изображении (рис. 3в и 3е). В зависимости от концентрации в коллоидном растворе АНЧ могли находиться на большом расстоянии друг от друга, располагаться рядом или собираться в небольшие агломераты (рис. 3е). Также на поверхности подложки наблюдаются различные структуры, по всей видимости, состоящие из остатков продуктов синтеза.

Полученные в полуконтактном режиме АСМ изображения (рис. 3б) анализировали, на выбранном участке поверхности выбирали несколько (1—5) наиболее интересных для дальнейших исследований объектов и начинали расчистку от всех остальных частиц и остатков раствора. Для этого АСМ переводили в контактный режим работы. Далее в исследуемой области поверхности выбирали такое поле сканирования (меньшей площадью) и задавали такое направление сканирования, которое позволяло отеснить все объекты в этом поле к краю. Обычно использовали прямоугольные поля сканирования размером в несколько десятков микрон. Скорость сканирования для поля размером $20 \times 10 \text{ мкм}^2$ составляла примерно

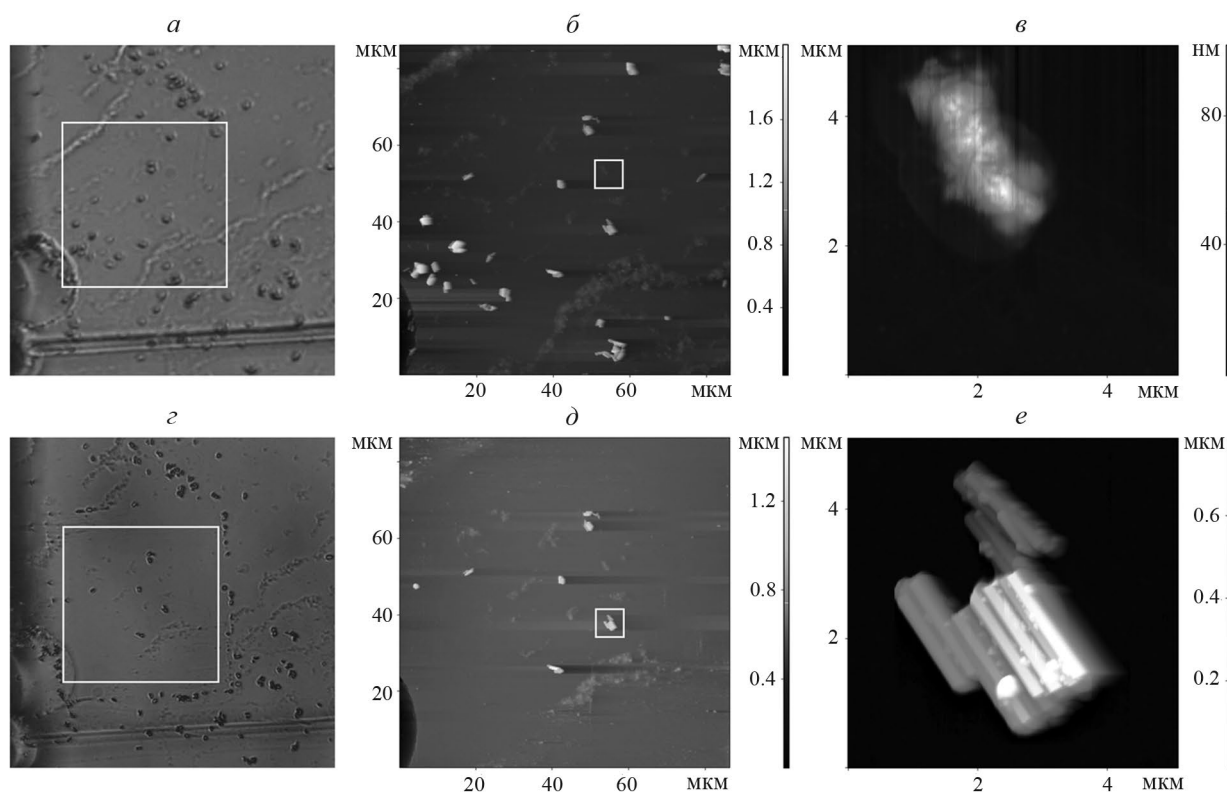


Рис. 3. Оптические изображения стеклянной подложки с осажденными наночастицами $\text{NaYF}_4\text{:Yb, Er}$ до (а) и после (с) очистки поверхности от лишних наночастиц. Соответствующие АСМ изображения этой области до (б) и после (д) очистки. АСМ изображения остатков раствора (е) и агломерата наночастиц (е). Соответствующие области сканирования показаны рамкой.

0.8 Гц. Сила давления зонда на поверхность составляла 0.2–0.7 мкН. Ток рассогласования фотодиода выставлялся около 2 нА (что соответствовало силе взаимодействия около 0.2 мкН) и при необходимости увеличивался до 5 нА (примерно 0.7 мкН). После сканирования в контактном режиме АСМ снова переводили в полуконтактный режим и сканировали область чуть больше расчищенной для проверки качества очистки. Если из данной области не были убраны все лишние объекты, то процедуру повторяли.

Если цель была достигнута, то выбирали следующую область в пределах максимального поля сканирования, и описанную в предыдущем абзаце последовательность действий повторяли. На данном этапе перемещение объектов и контрольные изображения выполняли с использованием одного и того же зонда, без его смены и переустановки прибора, поэтому на АСМ изображениях наблюдается множество характерных для АСМ артефактов (уширение, двоящиеся объекты и т.д.). Тем не менее такого качества более чем достаточно для дальнейшего однозначного позиционирования и исследования оптических свойств образца в оптическом конфокальном микроскопе (ОКМ). Таким образом, на области размером около 80×80 мкм² (что немного меньше максимального поля сканирования АСМ) оставалось несколько частиц, которые можно было исследовать дальше методами ОКМ. Каждая из оставшихся в области исследования частиц (или небольших скоплений частиц) была просканирована с большим увеличением для того, чтобы можно было определить ее размеры, форму и ориентацию относительно подложки и меток (рис. 3е) и удостовериться, что частица по морфологии отличается от загрязнений подложки (рис. 3д). Такое сканирование обычно выполняли новым зондом, для того чтобы минимизировать приборные искажения. Это также позволило гарантировать, что в ОКМ наблюдается сигнал от конкретной АНЧ.

Система меток на подложке сделала возможным многократное позиционирование над одной и той же областью подложки с точностью менее 1 мкм. Были выполнены эксперименты по многократному повороту АНЧ в промежутке между получением спектров люминесценции и конфокальных изображений. На рис. 4а показано АСМ изображение единичной АНЧ после расчистки области поверхности описанным выше методом. Затем образец исследовали в ОКМ. Благодаря меткам АСМ-зонд позиционировали в ту же самую область поверхности и поворачивали АНЧ на угол 65° относительно начального положения (рис. 4б). Хорошо видно, что ряд морфологических особенностей подложки вокруг АНЧ остался неизменным.

Для поворота АНЧ на определенный угол использовали тот же подход, что при очистке поверхности. Отличие было в том, что при этом сдвигалась не вся частица, а только один из ее концов на расстояние, сопоставимое с размерами частицы. Например, для поворота АНЧ из положения на рис. 4а в положение на рис. 4б в контактном режиме было выбрано прямоугольное поле сканирования «по вертикали, сверху вниз» с начальной точкой {3.5, 5.5} (здесь и далее координаты даются в формате {X, Y}, где X, Y — числа в мкм, отложенные по горизонтали и вертикали сканов на рис. 4 соответственно) и конечной точкой {5.2, 3.0}. Число вертикальных линий сканирования составляло 300, скорость сканирования — 5 мкм/с, сила давления зонда — 2 мкН. После проведения ОКМ исследований частицу поворачивали еще раз и угол поворота составил 156° относительно первоначального положения частицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение сканирующего зондового микроскопа позволило прецизионно, последовательно чередуя стадии перемещения и контроля, очищать

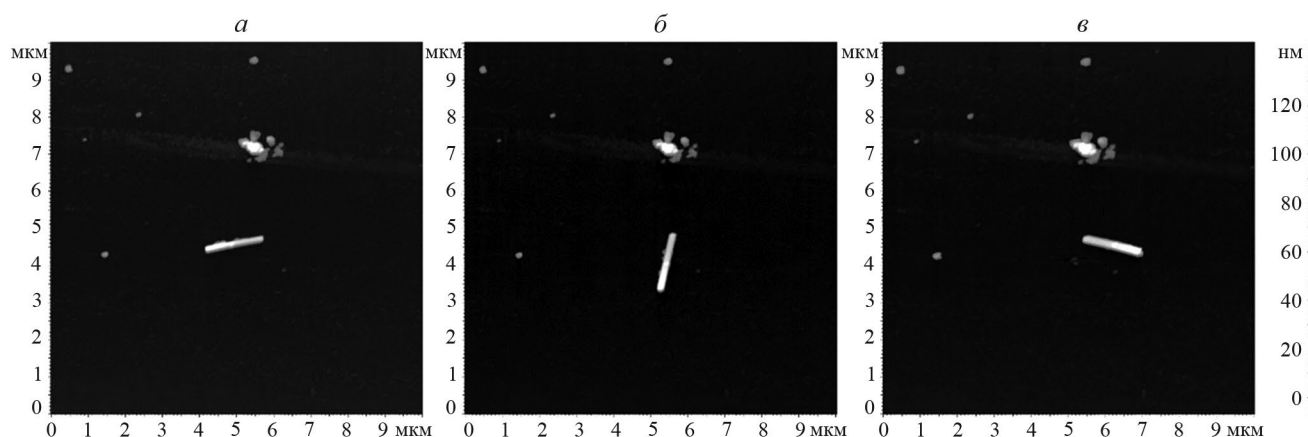


Рис. 4. АСМ изображения, содержащие одну и ту же АНЧ после первоначальной расчистки поверхности (а); после ОКМ измерений и поворота АНЧ на 65° (б) и на 156° (в).

на поверхности подложки площади, сопоставимые с максимальной областью сканирования прибора (порядка 80×80 мкм²), оставляя единичные АНЧ или небольшие конгломераты АНЧ на поверхности. Размер области перетяжки объектива ОКМ менее 1 мкм дает возможность детектировать спектры люминесценции от единичных АНЧ, а использование меток на поверхности и топографической карты расположения объектов на ней — получить взаимно-однозначное соответствие между морфологией поверхности и ее оптическими свойствами. Использование меток на поверхности подложки позволило многократно и последовательно находить ту же самую АНЧ на поверхности и поворачивать ее относительно подложки (перемещения при этом составляют доли микрометра). Оценки показали, что сила адгезии АНЧ к поверхности составляет менее 5 нН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-29-00516).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никифоров В.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 12. С. 1734; Nikiforov V.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 12. P. 1383.
2. Zaldo C. // In: Lanthanide-based multifunctional materials. Elsevier, 2018). P. 335.
3. Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // Laser Phys. Lett. 2020. V. 17. P. 075901.
4. Митюшкин Е.О., Жарков Д.К., Леонтьев А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1724; Mityushkin E.O., Zharkov D.K., Leontyev A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 12. P. 1806.
5. Жарков Д.К., Митюшкин Е.О., Леонтьев А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1735; Zharkov D.K., Mityushkin E.O., Leontyev A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 12. P. 1817.
6. Бухараев А.А., Бизяев Д.А., Нургазизов Н.И., Ханипов Т.Ф. // Микроэлектроника. 2012. Т. 41. № 2. С. 90.
7. Burger P., Singh G., Johansson C. et al. // ACS Nano. 2022. V. 16. P. 19253.
8. Шмелев А.Г., Никифоров В.Г., Жарков Д.К. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1744; Shmelev A.G., Nikiforov V.G., Zharkov D.K. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1439.
9. Ren G., Zeng S., Hao J. // J. Phys. Chem. C 2011. V. 115. No. 41. P. 20141.
10. Ziganshin M.A., Efimova I.G., Gorbachuk V.V. et al. // J. Peptide Sci. 2012. V. 18. No. 4. P. 209.
11. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Н. Новгород: ИФМ РАН, 2004. 114 с.

The precision selection from an ensemble, movement on nanometer scale and angular orientation of nanoparticles based on NaYF₄ and YVO₄ doped with Yb and Er, showing upconversion luminescent properties. The scanning probe microscopy approach

A. P. Chuklanov^{1,*}, A. S. Morozova¹, Ye. O. Mityushkin¹, V. G. Nikiforov¹, N. I. Nurgagizov¹

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420029 Russia

*e-mail: achuklanov@kfti.knc.ru

We show that a scanning probe microscope allows precision manipulation of an ensemble of upconversion nanoparticles uncontrolledly deposited on the surface of a glass substrate. The possibility of controlled movement of such particles over distances of several tens of micrometers was demonstrated, which made it possible to leave several separate from each other upconversion nanoparticles (or their small conglomerates) on a surface with an area of about 10^4 μm². The system of marks on the substrate made it possible to find and carry out multiple sequential manipulations, including movements over submicron distances and rotation at a given angle of a single upconversion nanoparticle. The adhesion force of an individual upconversion nanoparticle to the substrate surface was estimated.

Keywords: upconversion nanoparticles, scanning probe microscopy, luminescence.