

Прецизионное перемещение апконверсионных наночастиц по поверхности с использованием сканирующей зондовой микроскопии

© А.П. Чукланов, А.С. Морозова, Н.И. Нургазизов, Е.О. Митюшкин, Д.К. Жарков, А.В. Леонтьев, В.Г. Никифоров

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029 Казань, Россия
e-mail: achuklanov@kfti.knc.ru

Поступило в Редакцию 18 апреля 2023 г.
В окончательной редакции 18 апреля 2023 г.
Принято к публикации 18 апреля 2023 г.

Исследована возможность прецизионного перемещения наночастиц $YVO_4: Yb, Er$. Подобные наночастицы проявляют апконверсионные люминесцентные свойства и могут служить точным малоинвазивным индикатором изменения локальных параметров среды (в частности температуры). При помощи атомно-силового микроскопа был зачищен участок подложки с осажденными из раствора апконверсионными наночастицами и сопутствующими остатками продуктов синтеза. Использование механических меток на подложке позволило сопоставить атомно-силовое и оптическое конфокальное изображение поверхности и зарегистрировать люминесценцию от отдельной наночастицы. Элементный анализ и спектры люминесценции однозначно идентифицируют наночастицу как $YVO_4: Yb, Er$.

Ключевые слова: апконверсионные наночастицы, сканирующая зондовая микроскопия, люминесценция.

DOI: 10.21883/JTF.2023.07.55763.82-23

Введение

Люминесцирующие наночастицы с апконверсионным типом возбуждения, когда поглощаются два низкоэнергетических фотона в инфракрасном (ИК) диапазоне и излучается фотон видимого спектра, используются для решения многих задач. В частности, благодаря однозначной зависимости между интенсивностью люминесцентных линий от температуры подобные наночастицы могут использоваться как сверхчувствительные термометры с высоким пространственным и временным разрешением. Использование излучения ближнего ИК диапазона для возбуждения имеет ряд преимуществ, которые могут оказаться решающими в некоторых научных направлениях. К ним относятся: высокая оптическая прозрачность в ближнем ИК диапазоне кремния и биологических тканей, отсутствие паразитной люминесценции, значительное уменьшение локального нагрева излучением накачки [1]. При использовании таких апконверсионных наночастиц (АНЧ) в роли термосенсоров, измерение температуры происходит путем регистрации соотношения интенсивностей линий в спектре редкоземельных ионов, что является наиболее простым и точным методом при удаленном измерении.

Весьма перспективной областью применения АНЧ в качестве локального датчика температуры может стать спинтроника, одно из активно развивающихся направлений физики твердого тела. При таком подходе логические элементы микронаноэлектроники строят, используя перенос спина электрона, а не его заряда

(как в конвенциональной микронаноэлектронике). Одно из важнейших преимуществ таких устройств — низкое энергопотребление и, как следствие, малые теплотери из-за малого выделения джоулева тепла. Вместе с тем в спинтронных устройствах необходимо использовать ферромагнитные материалы как источник поляризованных по спину электронов. Хорошо известно, что свойства низкоразмерных ферромагнетиков заметно отличаются от свойств объемных материалов. В частности, температура Кюри, при которой происходит переход из ферро- в парамагнитное состояние, заметно уменьшается для тонких пленок. Поэтому необходим контроль температуры спинтронных устройств как в пространстве (разные части ферромагнитных структур во время работы могут нагреваться по-разному из-за граничных условий), так и во времени при импульсном режиме работы.

Апконверсионная система состоит из двух близкорасположенных редкоземельных ионов. Один из них — ион итербия Yb^{3+} — выступает в роли сенситизатора. Его сечение поглощения на длине волны 980 nm на порядок превосходит таковое остальных редкоземельных ионов. Второй ион (им может быть, например, Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+}) является излучающим центром с характерными узкими линиями в спектре его эмиссии. Возбуждение второго иона происходит в результате двукратного переноса энергии с возбужденного иона итербия Yb^{3+} , что и определяет апконверсионные свойства системы из пары редкоземельных ионов. Эффективность двуквантового процесса возбуждения обусловлена метастабильны-

ми возбужденными уровнями (с субмиллисекундными временами жизни), участвующих в переносе энергии. В этой связи особую актуальность имеет правильный выбор матрицы с низкоэнергетичными фононами для минимизации нежелательной безызлучательной релаксации по многофононному механизму. Как правило, в роли таких матриц выступают оксидные (например, кристаллы VO_4 с энергией фонона 600 cm^{-1}), или фторидные (например, кристаллы NaF_4 с энергией фонона 350 cm^{-1}) соединения.

Отметим, что современные измерительные протоколы определяют температурную чувствительность на основе усредненных характеристик большого количества наночастиц. Здесь важно сделать акцент на том, что спектральные свойства отдельных наночастиц могут сильно отличаться от средних по ансамблю. Вариация размера и формы АНЧ, связанная с „мокрой“ технологией синтеза, обуславливает широкую дисперсию фотофизических свойств. При использовании большого ансамбля АНЧ, например, в виде пленки на поверхности твердого тела или в виде раствора в биологическом объекте, измерение температуры не представляет большой сложности. Однако локальное измерение температуры предполагает использование одиночной АНЧ, свойства которой скорее всего будут сильно отличаться от средних по ансамблю. Такая особенность является серьезным препятствием для калибровки, что затрудняет развитие массовой технологии использования АНЧ в роли термосенсоров.

Разработкой температурных наносенсоров заняты многие ведущие исследовательские группы в мире. Апконверсионная система Yb^{3+} , Er^{3+} считается одной из самых перспективных для создания нанотермометров, работающих на принципе флюоресцентной ратиометрии, основной вопрос состоит в выборе подходящей матрицы. Например, в работе [2] авторы разрабатывают термосенсоры на основе наночастиц $\text{SrF}_2:\text{Yb}, \text{Er}$. В работе [3] предлагаются сенсоры на основе наночастиц $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ с возможностью их покрытия оболочками для улучшения апконверсионной эффективности, в работе [4] группа исследователей рассматривает возможность использовать наночастицы $\text{YF}_3:\text{Yb}, \text{Er}$ в качестве температурных наносенсоров. По нашим оценкам наиболее подходящий подход на основе оксидных наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ предложен учеными из Техасского университета [5], поскольку такие сенсоры являются намного менее токсичными по сравнению со своими фторидными аналогами.

Одним из возможных способов манипулирования наночастицами является использование методов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Семейство методов СЗМ зарекомендовало себя как быстрый, точный и недорогой способ исследования топографии поверхности в различных средах (от жидкости до сверх высокого вакуума) и при различных температурах (от долей до примерно тысячи градусов кельвина). Помимо описанного выше „обычного“ использования, СЗМ имеет множество

модификаций. В частности, магнитно-силовая микроскопия позволяет получать распределение магнитных моментов в приповерхностном слое ферромагнетиков с разрешением, недостижимым в оптической микроскопии Керра. Зондовая литография позволяет изготавливать планарные структуры сложной формы на поверхности путем механического перемещения зонда и/или пропускания электрического тока. СЗМ идеально подходит для манипулирования объектами на поверхности в диапазоне размеров от единиц микрон, до десятков нанометров. При этом возможно, как передвижение зондом объектов поверхности с *ex-situ* контролем состояния, так и нанесение на поверхность частиц с поверхности специально подготовленного зонда. С помощью СЗМ возможно нанесение наночастиц на поверхность спинтронных устройств с нужной плотностью. Или (с использованием конфокальной спектроскопии) селекция наночастиц по спектральным характеристикам. СЗМ позволяет контролировать геометрические параметры нанобъектов и их расположение на поверхности с нанометровой точностью, что должно позволить (совместно с конфокальной спектроскопией) проводить селекцию АНЧ по спектральным характеристикам.

В настоящей работе проблема селекции АНЧ по размеру решалась с помощью совместного использования методов атомно-силовой микроскопии (АСМ) и оптической конфокальной микроскопии (ОКМ). АСМ отвечал за визуализацию и контролируемое перемещение АНЧ по поверхности, ОКМ — за визуализацию и исследование люминесцентных свойств.

1. Приготовление образцов и методы исследования

Синтез АНЧ YVO_4 , легированных Er^{3+} и Yb^{3+} , был выполнен гидротермальным методом, который описан в [6–8]. Водные растворы $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ с концентрациями 0.1, 0.002 и 0.02 mol/l соответственно, медленно добавляли к водному раствору Na_3VO_4 с концентрацией 0.1 mol/l при постоянном помешивании при комнатной температуре. В результате получался коллоидный раствор АНЧ в воде, капля которого (объемом $5 \mu\text{l}$) наносилась на подложку и высушивалась [9]. В качестве подложки использовалось оптически полированное предметное стекло толщиной $300 \mu\text{m}$ с предварительно нанесенными механическим способом метками-микроцарапинами. Они наносились параллельно граням подложки и образовывали нерегулярную прямоугольную сетку. Ширина, глубина и расстояние между микроцарапинами подбирались таким образом, что их можно было визуализировать одновременно в АСМ и ОКМ. Таким образом, можно сопоставлять АСМ и оптические изображения АНЧ. Данный подход хорошо зарекомендовал себя при исследовании морфологии различных структур на широком спектре подложек [10,11]. Подложки имели заметно вытянутую прямоугольную

форму для удобства фиксации в АСМ и ОКМ, типичный латеральный размер $5 \times 12 \text{ mm}$. Капля коллоидного раствора, содержащего АНЧ, наносилась таким образом, чтобы как минимум одно пересечение микроцарапин было в зоне нанесения. Площадь подложки, покрытая АНЧ, составляла примерно 50% от площади всей подложки, края высохшей капли коллоидного раствора всегда были хорошо видны в оптический микроскоп, что заметно облегчало первичное позиционирование в АСМ. Для манипулирования АНЧ использовался АСМ Solver-Bio (NT-MDT), совмещенный с конвенциональным оптическим микроскопом, который позволял выбирать место для АСМ манипуляций вблизи микроцарапин. Максимальное латеральное поле сканирования АСМ: $100 \times 100 \mu\text{m}$. Максимальная глубина сканирования вдоль z : $5 \mu\text{m}$. Поскольку люминесценцию АНЧ можно также возбуждать ультрафиолетовой лазерной накачкой, когда фотоны поглощаются непосредственно матрицей, а затем энергия передается на ион Er^{3+} без участия ионов итербия Yb^{3+} , для упрощения процесса позиционирования было принято решение дополнить систему подсветки конвенционального оптического микроскопа лазерным диодом SONY SLD3232VF, излучающим на длине волны 405 nm , вместе с интерференционным светофильтром felh0500 (Thorlabs, inc.) для отсекающей накачки перед детектором. Использовались зонды N11-A AIBS жесткостью 3 N/m и резонансной частотой 60 kHz . Данный тип зондов можно отнести к „мягким полуконтактным“, когда в полуконтактном режиме зонд совершает вынужденные колебания на собственной частоте, слабо касаясь поверхности. При этом обратная связь АСМ регистрирует изменение амплитуды колебаний зонда. Такой режим работы отличается небольшой силой взаимодействия с поверхностью и хорошо подходит для получения качественных изображений топографии с высоким латеральным разрешением, все объекты на поверхности при этом остаются на своих местах не перемещаясь. В контактом же режиме благодаря жесткой и короткой балке кантилевера можно достичь силы взаимодействия с поверхностью $> 10^{-6} \text{ N}$ [12]. Таким образом, одним зондом возможно и визуализировать поверхность и манипулировать объектами на ней. При таком подходе существенно повышается точность и общая скорость измерений и манипуляций, так как отсутствует необходимость в смене зонда, юстировке, подводе к поверхности образца и т.п. Область поверхности, в пределах которой производились АСМ-манипуляции, дополнительно контролировалась визуально с помощью конвенционального оптического микроскопа.

Люминесцентные свойства АНЧ изучались с помощью ОКМ, самостоятельной сборки. Люминесценция АНЧ возбуждалась лазером MicronLux с длиной волны 980 nm и мощностью 100 mW . Луч накачки фокусировали 100-кратным объективом, диаметр перетяжки составлял $1 \mu\text{m}$. Люминесцентное излучение собирали объективом $\text{NA} = 0.70$ с верхней поверхности образца, где были расположены АНЧ. Использовалось диохроич-

ное зеркало и фильтр FELH-800, чтобы отделить люминесценцию от излучения накачки. С помощью асферической короткофокусной линзы отфильтрованное излучение подавалось в многомодовое волокно и выводилось с помощью 4-кратного микрообъектива, после чего фокусировалось длиннофокусной линзой на входной щели монохроматора M266. Запись спектров люминесценции имела следующие характеристики: экспозиция — 34 s , количество кадров, используемых при усреднении, — 74 , ширина входной щели — $400 \mu\text{m}$. Спектры люминесценции корректировали с учетом сигнала, записанного на прозрачной кварцевой пластине.

2. Результаты и обсуждение

Готовый образец помещался в АСМ и алгоритм манипулирования АНЧ состоял из нескольких последовательных стадий:

1) вначале с помощью оптического микроскопа АСМ Solver-Bio выбиралось подходящее место. При этом должно было быть выполнено несколько условий: место для манипулирования АНЧ должно быть вблизи (менее чем в $100 \mu\text{m}$, что составляет максимальную область латерального сканирования АСМ) области пересечения меток-микроцарапин на подложке; засветка от даункверсионной люминесценции в данной области должна быть не слишком сильной (контролировалось визуально), в области сканирования не должно визуальное наблюдаться объектов большого размера;

2) регистрировалось АСМ изображение поверхности в полуконтактном режиме с максимально большим латеральным полем сканирования (рис. 1, а). При этом важно отметить, что на данном этапе не существовало однозначного соответствия между топографией объектов поверхности и их люминесцентными свойствами;

3) Далее выбирался подходящий объект-кандидат, например, объект „N“ (рис. 1, а). Среди критериев, которым должен удовлетворять объект-кандидат, можно выделить высоту не более $100\text{--}200 \text{ nm}$ и качественное АСМ изображение. Учитывая, что зонд во время расчистки поверхности (на этапе 4) находится под сильным давлением и контроль его формы в процессе сильно затруднен, из-за эффекта конволюции латеральные размеры объектов не могут выступать достоверным критерием отбора. Наличие на АСМ изображении в области объекта артефактов (например, брейков или сильных шумов) может свидетельствовать о резко изменившихся адгезионных свойствах, что в свою очередь является одним из признаков контаминации поверхности;

4) АСМ переводился в контактный режим работы, и производилась последовательная серия сканирований. При этом начальная точка, размер скана и направление сканирования выбирались таким образом, чтобы при движении АСМ зонда все объекты, кроме одного выбранного, оттеснялись к краю максимально допустимого поля сканирования. Конечной целью манипуляций было,

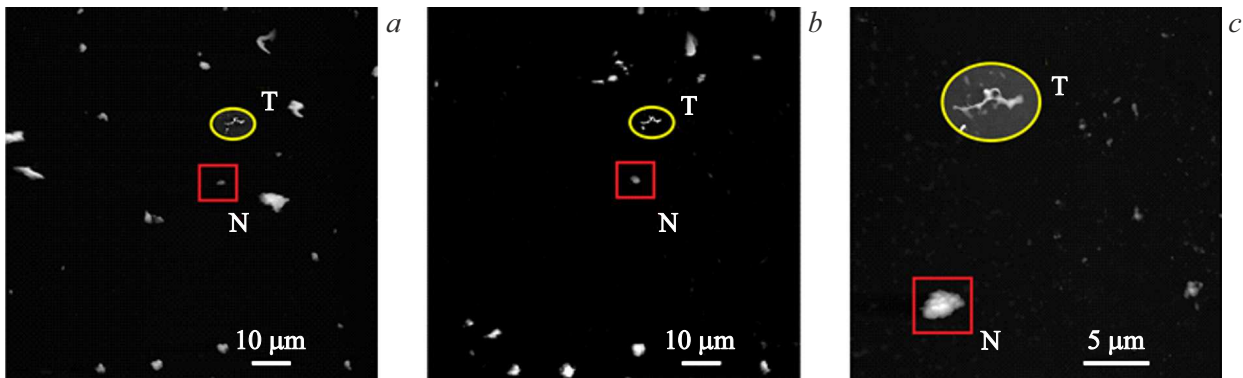


Рис. 1. АСМ изображения, полученные в полуконтактном режиме, участка поверхности с АНЧ: *a* — исходное, перепад высот $2.8\ \mu\text{m}$; *b* — после расчистки АСМ зондом в контактном режиме, перепад высот $1.8\ \mu\text{m}$; *c* — после расчистки и увеличения, перепад высот $0.7\ \mu\text{m}$. Прямоугольная область „N“ содержит микрочастицу-кандидат, от которой зарегистрирован спектр люминесценции. Овальная область поверхности „T“ с дефектом характерной формы, который остался неизменным в процессе манипулирования объектами на поверхности, использовался в качестве маркера при позиционировании. Локальная контрастность области *T* повышена для наглядности.

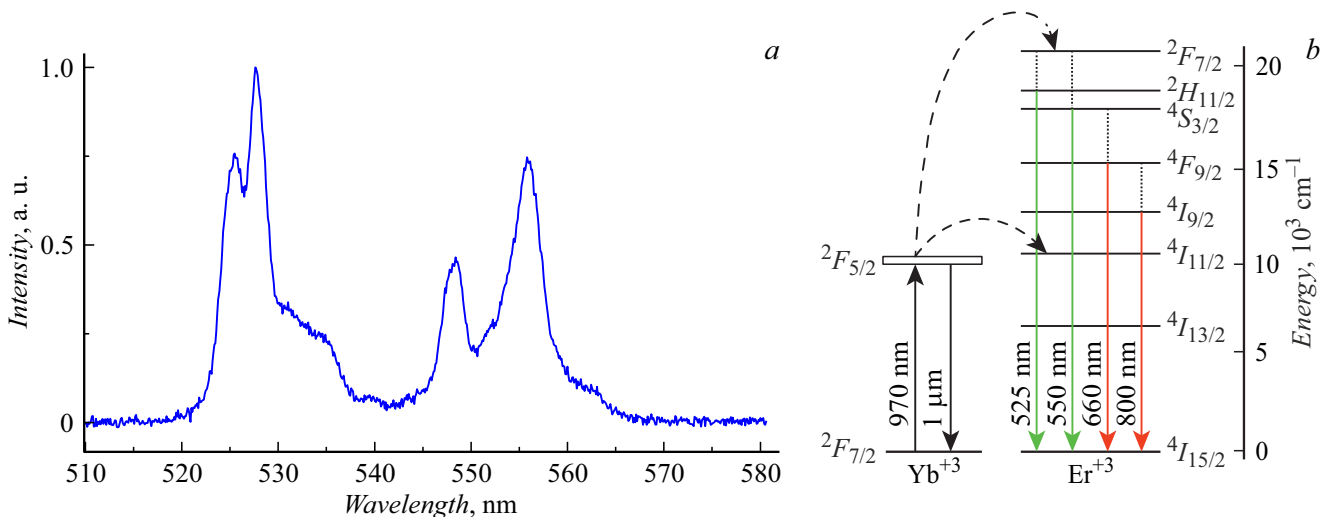


Рис. 2. Спектр люминесценции отдельной АНЧ при лазерном возбуждении на длине волны $980\ \text{nm}$ (*a*) и диаграмма энергетических уровней и процессы переноса энергии в апконверсионных частицах. Сплошные стрелки показывают излучательные переходы, пунктирные стрелки и линии — перенос энергии и безызлучательные переходы (*b*).

чтобы на максимально доступном размере скана остался только один желаемый объект;

5) АСМ возвращался в полуконтактный режим работы для контроля полученных результатов (рис. 1, *b, c*). Шаги 2–5 при необходимости повторялись до достижения удовлетворительного результата.

Затем в ОКМ при помощи меток-микроцарапин находилась искомая область и регистрировался спектр люминесценции от объекта-кандидата. Перетяжка пятна накачки, много меньшая расчищенной на АСМ области, надежно гарантировала, что спектр люминесценции регистрировался исключительно от объекта *N*. Спектр апконверсионной люминесценции при возбуждении лазером на длине волны $980\ \text{nm}$ показан на рис. 2, *a*. Узкие линии соответствуют эмис-

сии ионов эрбия Er^{3+} с разных возбужденных состояний. Сопоставляя диаграмму энергетических уровней на рис. 2, *b* и спектры люминесценции, видно, что полосы в областях $525, 550\ \text{nm}$ соответствуют излучательным переходам ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионах эрбия Er^{3+} . Это также служит веским доказательством того, что объектом *N* является единичная наночастица $\text{YVO}_4:\text{Yb, Er}$.

Дополнительно образец исследовался в сканирующем электронном микроскопе „EVO 50 XVP“ (Carl Zeiss) с системой зондового микроанализа „INCA Energy–350“ (Oxford Instruments). Исследуемый образец дополнительно покрывался слоем никеля толщиной $5\ \text{nm}$ для стекания заряда. Ранее нанесенные микрометки-царапины так же использовались в СЭМ для выхода

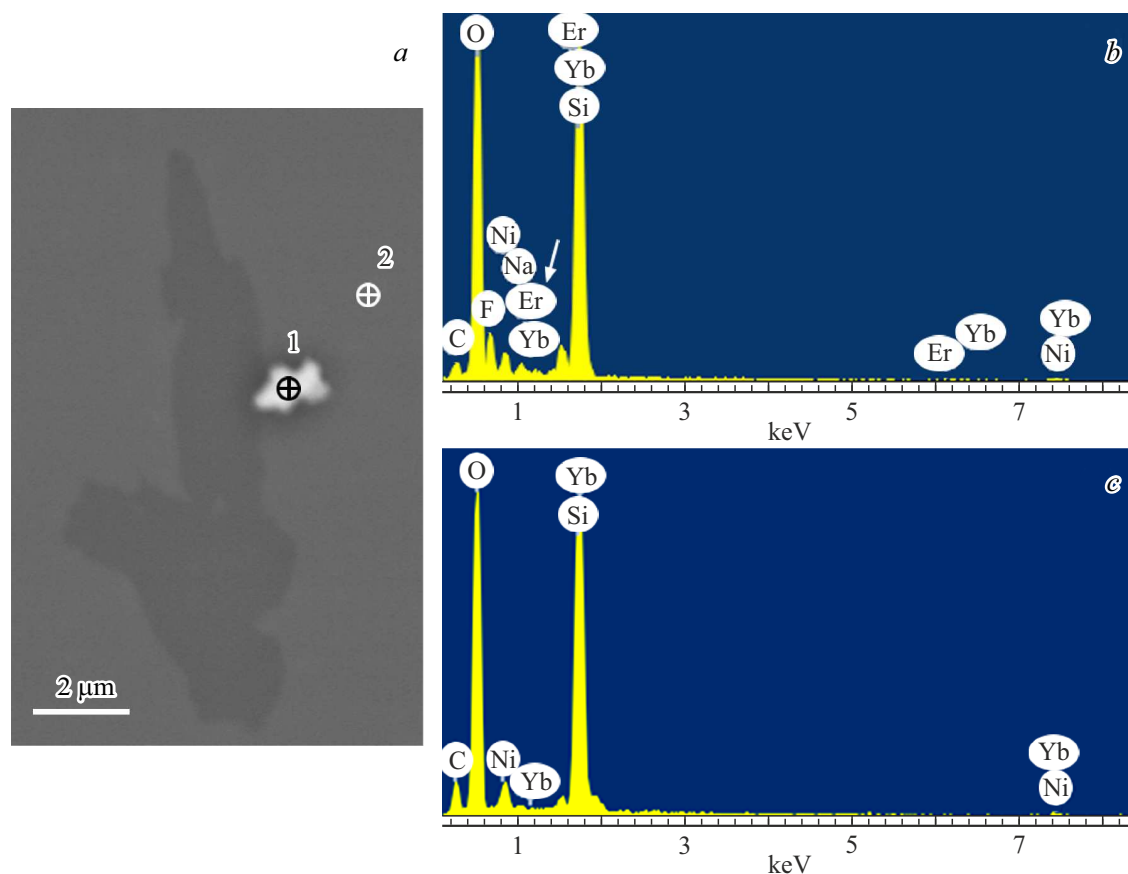


Рис. 3. Изображение растровой электронной микроскопии (а) участка поверхности после расчистки, содержащее АНЧ и 2 спектра элементного анализа. Спектр (b) соответствует области 1, а спектр (c) — области 2. Сравнение спектров показывает, что ионы Yb и Er одновременно присутствуют только в области 1, что также является хорошим указателем на то, что исследуемый объект является АНЧ. Давление в камере $4.8 \cdot 10^{-3}$ Pa, рабочее напряжение 10 KV.

на место с единственной АНЧ (рис. 3, а). Элементный анализ показал (рис. 3, b, c), что в область внутри объекта N содержит ионы Yb и Er, в то время как подложка вокруг — нет.

Заключение

В работе представлен и экспериментально реализован метод, позволяющий проводить манипуляции с АНЧ на поверхности. Он основан на сочетании возможностей АСМ, ОКМ и СЭМ путем синхронизации их областей сканирования. В частности, это позволило нам расчистить поверхность от синтезированных АНЧ, загрязнений и сопутствующих остатков продуктов синтеза и оставить в центре одну, отобранную АНЧ. Данная манипуляция позволила наблюдать люминесцентный сигнал непосредственно от данной АНЧ. Это является ярким примером спектроскопии единичной оксидной АНЧ $YVO_4:Yb,Er$, что по нашим данным выполнено впервые. Таким образом, предложенная нами техника позволяет (i) изучать фотофизические свойства наноразмерных люминофоров; и (ii) представляет инструмент для отбора наноразмерных люминофоров, манипуляции

и позиционирования их на представляющих интерес областях поверхности.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Н.М. Лядову за проведение измерений в сканирующем электронном микроскопе.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Zaldo. *Lanthanide-based luminescent thermosensors: From bulk to nanoscale* (In book: *Lanthanide-Based Multifunctional Materials*) (Elsevier, Netherlands, 2018), p. 335–379. DOI: 10.1016/B978-0-12-813840-3.00010-7

- [2] S. Balabhadra, M.L. Debasu, C.D.S. Brites, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 13962 (2017). DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04827>
- [3] K. Green, K. Huang, H. Pan, G. Han, Sh.F. Lim. *Front. Chem.*, **6**, 416 (2018). DOI: 10.3389/fchem.2018.00416
- [4] A. Ciric, J. Aleksic, T. Barudzija, Z. Antic, V. Dordevic, M. Medic, J. Perisa, I. Zekovic, M. Mitric, M.D. Dramicanin. *Nanomaterials*, **10** (4), 627 (2020). DOI: 10.3390/nano10040627
- [5] M.H. Alkahtani, C.L. Gomes, Ph.R. Hemmer. *Opt. Lett.*, **42** (13), 2451 (2017). DOI: 10.1364/OL.42.002451
- [6] G. Mialon, S. Turkcan, A. Alexandrou, T. Gacoïn, J.-P. Boilot. *J. Phys. Chem. C*, **113** (43) 18699 (2009). DOI: 10.1021/jp907176x
- [7] M.H. Alkahtani, F.S. Alghannam, C. Sanchez, C.L. Gomes, H. Liang, Ph.R. Hemmer. *Nanotechnology*, **27**, 485501 (2016). DOI: 10.1088/0957-4484/27/48/485501
- [8] Д.К. Жарков, А.Г. Шмелев, А.В. Леонтьев, В.Г. Никифоров, В.С. Лобков, Н.В. Курбатова, М.Х. Алькаhtани, Ф.Р. Хеммер. *Известия РАН. Сер. физическая*, **84** (12), 1744 (2020). DOI: 10.31857/S0367676520120352 [A.G. Shmelev, V.G. Nikiforov, D.K. Zharkov, V.V. Andrianov, L.N. Muranova, A.V. Leontyev, Kh.L. Gainutdinov, V.S. Lobkov, M.H. Alkahtani, P.R. Hemmer. *Bull. Russ. Academy Sciences: Physics*, **84**, 1439 (2020). DOI: 10.3103/S1062873820120357]
- [9] D.K. Zharkov, A.G. Shmelev, A.V. Leontyev, V.G. Nikiforov, V.S. Lobkov, M.H. Alkahtani, P.R. Hemmer, V.V. Samartsev. *Laser Phys. Lett.*, **17** (7), 075901 (2020). DOI: 10.1088/1612-202X/ab9115
- [10] M.A. Ziganshin, I.G. Efimova, V.V. Gorbachuk, S.A. Ziganshina, A.P. Chuklanov, A.A. Bukharaev, D.V. Soldatov. *J. Pept. Sci.*, **18** (4), 209 (2012). DOI: 10.1002/psc.1431
- [11] Д.А. Бизяев, А.А. Бухараев, О.В. Угрюмов, О.А. Варнаvская. *Труды 10 Международного симпозиума „Нанопфизика и наноэлектроника“* (Н. Новгород, Россия, 2006), с. 177.
- [12] D.A. Bizyaev, A.A. Bukharaev, D.V. Lebedev, D.V. Nurgazizov, T.F. Khanipov. *Tech. Phys. Lett.*, **38** (7), 645 (2012). DOI: 10.1134/S1063785012070152