

02  
**Измерение спектра люминесценции одиночного кластера  
полупроводниковых нанопластинок в радиочастотной ловушке**

© В.В. Рыбин, С.С. Рудый, Д.И. Клименко, А.В. Иванов, Д.П. Щербинин

Университет ИТМО,  
197101 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: vadi.rybin@gmail.com

Поступила в редакцию 25.07.2023 г.  
В окончательной редакции 06.12.2023 г.  
Принята к публикации 07.12.2023 г.

Исследован люминесцентный отклик микрокластеров нанопластинок CdSe, локализованных в радиочастотной ловушке. Проведено сравнение спектров люминесценции стокового раствора нанопластинок, их микрокластеров на стеклянной подложке и в радиочастотной ловушке. Показано красное смещение и уширение экситонной полосы люминесценции, а также формирование дополнительных полос люминесценции в длинноволновой области спектра в результате агрегации нанопластинок. Спектры микрокластеров, локализованных в радиочастотной ловушке, характеризуются более выраженным красным смещением и уширением основной полосы, а также увеличением относительного вклада длинноволновых полос люминесценции в спектральный отклик. Обсуждены возможные механизмы, приводящие к модификации спектров люминесценции микрокластеров нанопластинок.

**Ключевые слова:** фотолюминесценция, нанопластинки, радиочастотные ловушки.

DOI: 10.61011/OS.2023.12.57398.5426-23

## 1. Введение

Методы спектрального оптического анализа активно применяются для изучения внутренней энергетической структуры, химического состава, морфологии поверхности различных наночастиц и материалов на их основе. На сегодняшний день широко известны техники измерения спектров поглощения и пропускания, спектров люминесценции и возбуждения люминесценции, техники времяразрешенной спектроскопии и спектроскопии накачки-зондирования. Все эти техники предполагают изучение наночастиц в коллоидном растворе или на подложке. В таком случае измеренные данные будут нести в себе информацию о всей системе в целом, включая свойства окружающей среды и влияние окружающей среды на свойства образца. Кроме того, в таком случае почти невозможно исключить взаимодействия отдельных частиц образца между собой. Интерпретация подобных измерений зачастую требует ряда допущений, что в свою очередь сказывается на точности и достоверности результатов исследования. Исключение воздействия внешней среды на изучаемые параметры, а также проведение исследований одиночных частиц является сложной и нетривиальной задачей.

Одним из подходов, позволяющим изолировать одиночный объект в пространстве, является электродинамическое пленение заряженных частиц. Одиночный заряженный объект размером от единиц нанометров до сотен микрон может быть пленён за счёт взаимодействия с переменным электрическим полем радиочастотной ловушки. Основные принципы электродинамического пленения заряженных частиц в полной мере описаны в ра-

ботах [1–3]. Радиочастотные ловушки позволяют изолировать объект исследования в пространстве (в буферном газе или вакууме) с возможностью точного контроля его положения. В оптическом спектре, зарегистрированном от плененной левитирующей частицы, будут сведены к минимуму эффекты, обусловленные взаимодействием частицы со средой и другими частицами.

На сегодняшний день имеется несколько разрозненных экспериментальных работ, посвященных техникам измерения оптических свойств отдельных левитирующих в радиочастотных ловушках микро- и наночастиц. Были изучены оптические спектры квантовых точек и их кластеров, локализованных в поле радиочастотных ловушек [4,5]. Размеры одиночных пленённых аэрозольных частиц были определены интерференционными методами и техниками на основе теории рассеяния Ми [6,7]. Несмотря на то, что первые попытки оптических исследований левитирующих частиц в радиочастотных ловушках уже предпринимались, спектроскопия одиночных частиц в радиочастотных ловушках остаётся новой и малоизученной.

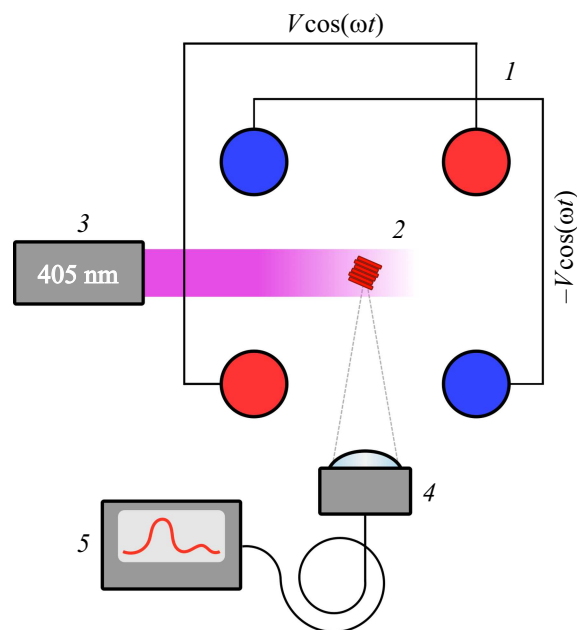
Кроме того, потенциал исследования одиночных объектов в радиочастотной ловушке не ограничивается лишь спектральными оптическими техниками. Радиочастотные ловушки позволяют применять широкий класс методов для определения физических характеристик пленённой частицы, таких как размер, масса, заряд и плотность [8–10]. Комбинирование спектрально-оптических и масс-спектроскопических подходов позволит разработать новый класс измерительных техник для всестороннего анализа одиночных частиц.

В настоящей работе демонстрируется новый подход в области спектральных оптических исследований, основанный на изучении одиночных частиц, локализованных в радиочастотной ловушке. Исследуются спектры люминесценции одиночных микрокластеров полупроводниковых нанопластинок, локализованных в поле квадрупольной радиочастотной ловушки в условиях атмосферного давления. Проводятся сравнительные исследования спектров люминесценции нанопластинок и их микрокластеров в коллоидном растворе, на подложке и в радиочастотной ловушке. Дается интерпретация полученных результатов.

## 2. Методы и материалы

Предлагаемый в настоящей работе подход заключается в пленении одиночной частицы в радиочастотной ловушке, последующем возбуждении и регистрации её фотолюминесценции. Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Для локализации исследуемого объекта была применена вертикально ориентированная квадрупольная радиочастотная ловушка с одним торцевым электродом [5]. Такая радиочастотная ловушка состоит из четырех цилиндрических стержневых электродов, обеспечивающих радиальное удержание, и одного торцевого электрода, компенсирующего силу тяжести заряженной частицы. На стержневые электроды подводилось переменное напряжение порядка  $V = 2.5 \text{ kV}$  на частоте  $\omega = 50 \text{ Hz}$  попарно в противофазе. На торцевой электрод подавалось высокое постоянное напряжение до  $300 \text{ V}$ . Такая конфигурация электродинамической ловушки позволяет фиксировать объект исследования на вертикальной оси и плавно подстраивать его аксиальное положение (рис. 1). Система возбуждения и регистрации фотолюминесценции состоит из ультрафиолетового лазера с длиной волны  $405 \text{ nm}$ , длиннофокусного объектива с волоконным выводом сигнала и портативного спектрометра (R-Aero). Сбор люминесцентного сигнала осуществлялся под углом  $90^\circ$  к возбуждающему излучению. Возбуждающее излучение и объектив были сфокусированы в одну точку на оси электродинамической ловушки на высоте порядка  $5 \text{ mm}$  над торцевым электродом.

В качестве объекта исследования были использованы пресинтезированный коллоидный раствор нанопластинок селенида кадмия толщиной 5 монослоев. Процедура синтеза описана в работе [11]. В работе исследуются микрокластеры нанопластинок, полученные путем высушивания осадка коллоидного раствора наночастиц после центрифугирования с добавлением осадителя (изопропанола). Спектры поглощения коллоидного раствора наночастиц в хлороформе измерялись с помощью спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО), спектры люминесценции коллоидного раствора наночастиц в хлороформе измерялись с помощью спектрофлуориметра FP-8200 (Jasco). Для проведения сравнительного анализа были записаны



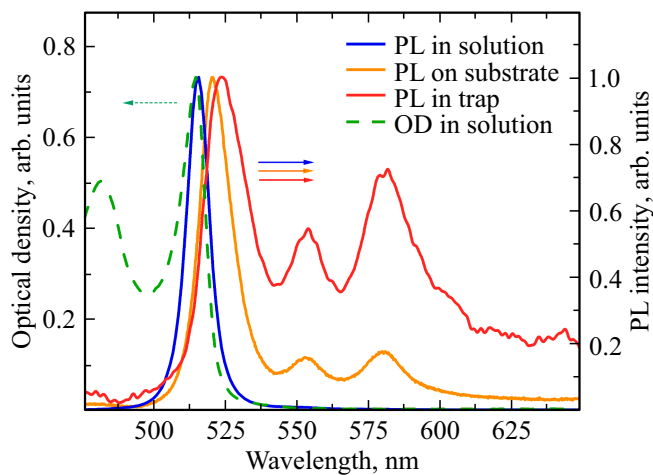
**Рис. 1.** Схематическое изображение экспериментальной установки, вид сверху. 1 — вертикально ориентированная радиочастотная ловушка, 2 — одиночный кластер нанопластинок CdSe, 3 — лазер с длиной волны  $405 \text{ nm}$ , 4 — длиннофокусный объектив с волоконным выводом сигнала, 5 — портативный спектрометр.

спектры люминесценции нанопластинок в коллоидном растворе и на стеклянной подложке после их осаждения. Спектр микрокластеров на подложке записывался с использованием схемы возбуждения и регистрации, аналогичной описанной в методе измерения спектров люминесценции в радиочастотной ловушке.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены спектры поглощения и люминесценции растворов полупроводниковых нанопластинок в хлороформе (зеленая и синяя кривая соответственно). Среди всех коллоидных полупроводниковых наночастиц нанопластинок селенида кадмия вызывают особый интерес в силу узкого пика люминесценции, обусловленного отсутствием неоднородного уширения спектральной полосы [12,13]. Спектральное положение полосы люминесценции определяется количеством атомарных слоев в исследуемых пластинках и хорошо контролируется в процессе синтеза. Исследуемые пластинки имеют 5 атомарных слоев, обуславливающих положение экситонной полосы в спектре оптической плотности ( $515 \text{ nm}$ ) и люминесценции ( $516 \text{ nm}$ ). Ширина полосы люминесценции нанопластинок в растворе составляет  $\text{FWHM} = 9 \text{ nm}$ .

Для исследования эволюции спектров нанопластинок при подготовке их микрокластеров были проведены спектральные оптические измерения микрокластеров,



**Рис. 2.** Спектры оптической плотности (зеленая кривая) с пиком экситонной полосы 515 nm и люминесценции (синяя кривая) с пиком экситонной полосы 516 nm (FWHM = 9 nm) коллоидного раствора нанопластинок; спектр люминесценции (желтая кривая) с пиком экситонной полосы 521 nm (FWHM = 14 nm) микрокластера нанопластинок на подложке; спектр люминесценции (красная кривая) с пиком экситонной полосы 524 nm (FWHM = 19 nm) микрокластера нанопластинок в радиочастотной ловушке.

осажденных на стеклянную подложку. На рис. 2 желтая кривая изображает типичный спектр люминесценции микрокластера на подложке. Наблюдается красный сдвиг на 5 nm (пик люминесценции на 521 nm) и уширение на 5 nm максимума полосы люминесценции (FWHM = 14 nm) относительно максимума полосы в растворе. Кроме того, спектр осажденных нанопластинок характеризуется появлением дополнительных полос люминесценции в длинноволновой области спектра. Красная кривая на рис. 2 изображает типичный спектр люминесценции микрокластера нанопластинок в радиочастотной ловушке. Загрузка микрокластеров нанопластинок в радиочастотную ловушку приводит к ещё большему (на 8 nm) красному сдвигу (пик люминесценции на 524 nm) и уширению основной полосы люминесценции (FWHM = 19 nm), а также к увеличению относительного вклада дополнительных длинноволновых полос люминесценции.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что при образовании микрокластеров нанопластинок и их загрузке в радиочастотную ловушку наблюдается красный сдвиг полосы люминесценции, сопровождаемый ее уширением. Кроме того, появляются новые особенности спектра в длинноволновой области.

Осаждение коллоидного раствора нанопластинок приводит к самоорганизации наночастиц в упорядоченные кластеры размером от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров [14,15]. Красный сдвиг пика люминесценции может появиться за счёт механических напряжений в отдельных нанопластинках при образовании кластеров и их высушивании [16,17]. Большая площадь

поверхности нанопластинок повышает вероятность как механических напряжений, так и появления дефектов поверхности. К красному сдвигу и уширению полосы люминесценции также может приводить изменение диэлектрической проницаемости окружающей среды и лигандного слоя при переводе кластеров в сухую фазу [15].

Появление дополнительных длинноволновых полос люминесценции в спектре осажденных микрокластеров нанопластинок может быть объяснено излучательной релаксацией носителя заряда через дефектное состояние в запрещенной зоне, ассоциируемое с нескоординированными поверхностными атомами [16,17]. В упорядоченных кластерах благодаря малому стоксову сдвигу большому перекрытию спектров поглощения и большому ферстеровскому радиусу экситон может мигрировать вдоль кластера [14]. Миграция экситона в кластере повышает вероятности его попадания в ловушечные дефектные состояния поверхности одной из нанопластин в кластере, что приводит к снижению квантового выхода люминесценции основного экситонного перехода. Как следствие, увеличивается вклад длинноволновых полос дефектной люминесценции относительно экситонной полосы.

Локализация одиночного микрокластера нанопластинок в радиочастотной ловушке возможна лишь при наличии нескомпенсированного электрического заряда на поверхности кластера. В случае микрочастиц и описанной выше конфигурации радиочастотной ловушки нескомпенсированный заряд локализованного объекта может достигать  $10^5$  элементарных зарядов [8,10]. В таком случае увеличение красного сдвига и дополнительное уширение экситонной полосы люминесценции кластера нанопластинок, локализованного в радиочастотной ловушке, может быть объяснено механизмом квантово-размерного эффекта Штарка, как это было описано для квантовых точек [18]. Кроме того, квантово-размерный эффект Штарка приводит к пространственному разделению электрон-дырочной пары и, как следствие, к уменьшению интеграла перекрытия волновых функций электрона и дырки и уменьшению квантового выхода люминесценции основного экситонного перехода [18].

Отдельно стоит отметить, что электрическая напряженность, создаваемая удерживающим полем ловушки, составляет порядка 5 kV/cm, чего недостаточно для проявления квантово-размерного эффекта Штарка у наночастиц.

## 4. Заключение

Электродинамическое пленение заряженных частиц позволяет контролируемо удерживать отдельные микро- и наночастицы изолированно в пространстве. Подход электродинамического пленения отдельных частиц может быть использован для исследования их спектральных характеристик, исключая влияние окружающей среды. В то же время локализация частиц в поле электродина-

намических ловушек предполагает наличие нескомпенсированного заряда на поверхности исследуемых образцов, что может приводить к модификации спектральных свойств. В настоящей работе исследуется эволюция спектров люминесценции микрокластеров нанопластинок CdSe толщиной 5 монослоев. Проведено сравнение спектров люминесценции стокового раствора нанопластинок, спектров люминесценции их микрокластеров на стеклянной подложке и при загрузке в радиочастотную ловушку. Показано, что агрегация нанопластинок приводит к красному смещению экситонной полосы люминесценции и ее уширению. В результате агрегации происходит формирование полос дефектной люминесценции в длинноволновой области спектра. При загрузке микрокластеров в радиочастотную ловушку наблюдается дополнительное красное смещение и уширение основной полосы, а также увеличение относительного вклада дефектной люминесценции в спектральный отклик. Смещение и уширение экситонной полосы люминесценции и появление дефектной длинноволновой люминесценции обсуждено с точки зрения изменения диэлектрической проницаемости окружения, появления механических напряжений и дефектов поверхности наночастиц при их переводе в сухую фазу, а также наличия нескомпенсированного электрического заряда на поверхности частиц при локализации в радиочастотной ловушке. Применение электродинамических ловушек для локализации микро- и наночастиц может стать перспективным направлением развития техники спектроскопии одиночных частиц.

## Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-42-05002. Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования “Нанотехнологии” Университета ИТМО.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] W. Paul. Reviews of modern physics, **62**(3), 531 (1990).
- [2] E.A. Vinitsky, E.D. Black, K.G. Libbrecht. American J. Phys., **83**(4), 313 (2015).
- [3] V. Rybin, S. Rudyi, Y. Rozhdestvensky. Intern. J. Non-Linear Mechanics, **147**, 104227 (2022).
- [4] C.R. Howder, B.A. Long, D.M. Bell, K.H. Furakawa, R.C. Johnson, Z. Fang, S.L. Anderson. ACS nano, **8**(12), 12534 (2014).
- [5] V.V. Rybin, D.P. Shcherbinin, S.S. Rudyi, A.A. Babaev, I.G. Spiridonov, Y.V. Rozhdestvensky, A.V. Ivanov. In: *SPIE Future Sensing Technologies 2023*, **12327**, 339–342 (SPIE, 2023).
- [6] I. Shopa, M. Kolwas, I. Kamińska, G. Derkachov, K. Nyandey, T. Jakubczyk, T. Wojciechowski, A. Derkachova, D. Jakubczyk. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 108439 (2022).
- [7] R.K. Kohli, J.F. Davies. Analytical Chemistry, **93**(36), 12472 (2021).
- [8] C. Xiong, H. Liu, C. Liu, J. Xue, L. Zhan, Z. Nie. Analytical Chemistry, **91**(21), 13508 (2019).
- [9] G. Hars, Z. Tass. Journal of Applied Physics, **77**(9), 4245 (1995).
- [10] V. Rybin, D. Shcherbinin, M. Semyinin, A. Gavenchuk, V. Zakharov, A. Ivanov, Y. Rozhdestvensky, S. Rudyi. Powder Technology, 118717 (2023).
- [11] T. Galle, M. Samadi Khoshkhoo, B. Martin-Garcia, C. Meerbach, V. Sayevich, A. Koitzsch, V. Lesnyak, A. Eychmuller. Chemistry of Materials, **31**(10), 3803 (2019).
- [12] T.K. Kormilina, S.A. Cherevko, A.V. Fedorov, A.V. Baranov. Small, **13**(41), 1702300 (2017).
- [13] S. Cherevko, A. Fedorov, M. Artemyev, A. Prudnikau, A. Baranov. Physical Review B, **88**(4), 041303 (2013).
- [14] B. Abécassis, M.D. Tessier, P. Davidson, B. Dubertret. Nano Letters, **14**(2), 710 (2014).
- [15] A. Antanovich, A. Prudnikau, A. Matsukovich, A. Achtstein, M. Artemyev. The Journal of Physical Chemistry C, **120**(10), 5764 (2016).
- [16] B.M. Saidzhonov, V.B. Zaytsev, R.B. Vasiliev. Journal of Luminescence, **237**, 118175 (2021).
- [17] B.M. Saidzhonov, V.B. Zaytsev, M.V. Berekchiian, R.B. Vasiliev. Journal of Luminescence, **222**, 117134 (2020).
- [18] S.A. Empedocles, M.G. Bawendi. Science, **278**(5346), 2114 (1997).