

УДК: 531.728

М.С. Вакштейн, Н.В. Аратов, В.В. Зосимов

ФГУП «Научно-исследовательский институт прикладной акустики», Центр высоких технологий, г. Дубна, Московская область, maxim.wakstein@niipa.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В ПОЛУКОНТАКТНОМ РЕЖИМЕ АСМ

Получена 18 сентября 2007 года

Опубликована 9 октября 2007 года

05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника на квантовых эффектах

Оптические свойства квантовых точек (КТ) напрямую зависят от их размера. Поэтому определение размера нанокристаллов является важной практической задачей. Метод атомно-силовой микроскопии хорошо подходит для решения данной задачи, т.к. с его помощью достигается субнанометровое разрешение. В работе продемонстрировано влияние ключевых приборных параметров и пробоподготовки образца на отображаемую высоту квантовых точек. Показано, что присутствие сильного электролита в золе КТ позволяет получить изображения отдельных наночастиц и с высокой точностью определить их размер.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые квантовые точки (КТ) – это нанокристаллы, размеры которых малы по сравнению с боровским радиусом экситона. Характерный размер таких кристаллов – несколько нанометров. Основная особенность квантовых точек – проявление трехмерного конфайнмента электронов и дырок [1]. В результате КТ имеют характерную для отдельных молекул дискретную структуру электронных состояний, энергия которых повышается при уменьшении размера КТ. Нанокристаллы халькогенидов кадмия размером от 2 до 7 нанометров обладают флуоресценцией в видимой области спектра. Данное свойство КТ CdSe обуславливает их применение для

решения широкого диапазона биохимических задач. В частности, перспективным является использование КТ в качестве люминесцентных хемосенсоров.

Для создания биосенсоров необходима конъюгация нанокристаллов с биологическими соединениями – белками, ферментами, рецепторами или нуклеиновыми кислотами [2]. Контроль связывания КТ и биомолекул является важной задачей, которая может быть решена с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ). АСМ отличается простотой пробоподготовки, возможностью получения изображений биологических соединений в нативных условиях, не нарушая тонкую структуру молекул, а также низкая цена метода в целом. Полуконтактный режим АСМ является наиболее подходящим для изучения подобных объектов, т.к. сочетает в себе минимальное воздействие на образец и высокое разрешение. В полуконтактном режиме зонд возбуждается гармоническим внешним воздействием. При этом он находится в контакте с поверхностью малую часть периода своих колебаний, тем самым минимизируется воздействие на образец по сравнению с контактными режимами. Следовательно, полуконтактный режим наиболее предпочтителен при работе с мягкими биологическими образцами и частицами, слабо закреплёнными на подложке.

В АСМ среди наноразмерных объектов достаточно подробно изучены молекулы ДНК [3-6]. При этом получаемые размеры существенно отличаются от истинных. Основную причину этого искали в занижении высоты изображения молекулы вследствие механической деформации зондом. Но аналогичное занижение наблюдалось также при исследовании твердых неорганических образцов (наночастиц металлов и оксидов металлов) на слюде [7-9]. Для таких жёстких образцов маловероятно механическое сжатие. В силу этого задача определения размеров КТ методами АСМ

требует анализа физики взаимодействия между зондом и поверхностью и выработки методики измерений.

В связи с вышеописанными сложностями определения размеров наночастиц в АСМ, целью данной работы ставилось выявление факторов, влияющих на результат измерения высоты одиночных неконъюгированных коллоидных КТ в полуконтактном режиме АСМ, и нахождение условий проведения измерений, при которых удаётся наиболее точно определить размер наночастиц. Были проанализированы влияния приборных настроек (начальная амплитуда, рабочая амплитуда колебаний) и пробоподготовки образца на изображение КТ, даны практические рекомендации по выбору приборных настроек и условий подготовки образца для получения точного значения размера нанокристаллов по высоте их АСМ-изображения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Водорастворимые КТ CdTe были куплены в PlasmaChem GmbH (Германия). Размер ядер КТ определялся по положению экситонного пика поглощения [10] и составил 6 нм (длина волны 700 нм). Толщина органической оболочки (1-меркаптопропионовая кислота) около 0.6 нм. Полистироловые сферы – стандартный эталонный материал (SRM 1963) Национального института стандартов и технологии (NIST) США с номинальным диаметром 100 нм.

Обычно каплю объемом 5 мкл, содержащую квантовые точки в различных концентрациях, помещали на свежеприготовленную поверхность слюды и выдерживали 5 минут. Затем высушивали образец в токе воздуха. Эксперименты выполнялись на Зондовой НаноЛаборатории ИНТЕГРА Аура (NT-MDT, Россия) в конфигурации: нижний 50 мкм сканнер с емкостными датчиками и универсальная АСМ-голова. Во всей работе, если не оговорено специально, использовались кремниевые кантилеверы NSG03 (НТ-МДТ, г.

Зеленоград) с резонансной частотой около 90 кГц, коэффициентом жёсткости 1.1 Н/м и радиусом кривизны острия 10 нм. При всех измерениях количество точек сканирования выбиралось равным 256x256 точек, скорость сканирования устанавливалась порядка 1 Гц. Сканирование проводилось только в полуконтактном режиме АСМ.

При исследовании в воздушной атмосфере на исследуемой поверхности всегда присутствует плёнка жидкости, которая образует водный мениск между зондом и поверхностью. Возникающие капиллярные взаимодействия сильно изменяют динамику движения кантилевера. Необходимо сильнее раскачивать зонд, чтобы преодолеть капиллярное взаимодействие и достичь поверхности образца, что увеличивает воздействие зонда на наночастицу. Сканирование в жидкости позволяет избавиться от капиллярных сил, однако ценой этому является резкое понижение добротности системы, и, как следствие, понижение чувствительности по амплитуде. Для заметного изменения амплитуды колебаний требуется сильно приблизиться к образцу, что неизбежно приводит к его деформации зондом. Выходом из положения является применение частотной модуляции вместо амплитудной [11]. Искусственно повысить добротность системы можно путём применения активной модуляции добротности [12]. Однако оба эти способа требуют модификации прибора. Кроме того, сканирование КТ в жидкости имеет методологические недостатки, связанные с трудностью настройки прибора и подготовки образца, поэтому исследование методом АСМ в жидкости плохо подходит для решения задачи контроля производимых КТ. В связи с вышесказанным все измерения проводились на воздухе.

Перед тем, как заняться определением размеров КТ, представлялось разумным отработать методику измерений на модельных объектах. В

качестве таких объектов были выбраны полистироловые шарики с номинальным размером 100 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полистироловые шарики образуют слои на поверхности слюды. Оказалось, что латеральный размер изображения одиночного полистиролового шарика (рис. 1 А, В) завышен вдвое относительно диаметра частицы, в то время как расстояние на изображении между центрами шариков в пределах слоя (рис. 1 Б, Г) с высокой точностью равно номинальному диаметру частицы. В литературе подробно описан эффект конволюции зонда и исследуемых объектов [13]. Учёт конволюции даёт значение 128 нм для латерального размера изображения полистиролового шарика, что значительно меньше, чем наблюдаемое значение в 200 нм. Значит, уширение не сводится только к конволюции. Уширение происходит также из-за делокализации взаимодействия между зондом и частицей под влиянием подложки. Основным параметром, влияющим на уширение изображения частиц и в механизме конволюции, и при делокализации взаимодействия является радиус кривизны зонда. Однако этот параметр имеет существенный разброс, даже в пределах одной партии зондов, поэтому определение размеров по ширине изображения не представляется возможным. Высота АСМ изображения более точно отражает размер частиц. По результатам обработки данных измерений 400 полистироловых шариков средняя высота изображения оказалась равной 94.1 ± 6.4 нм. Это несколько ниже номинального значения 100 нм, что, вероятно, объясняется механической деформацией шариков зондом. Тем не менее очевидно, что высота изображения даёт удовлетворительные значения для определения размера объектов в полуконтактном режиме АСМ.

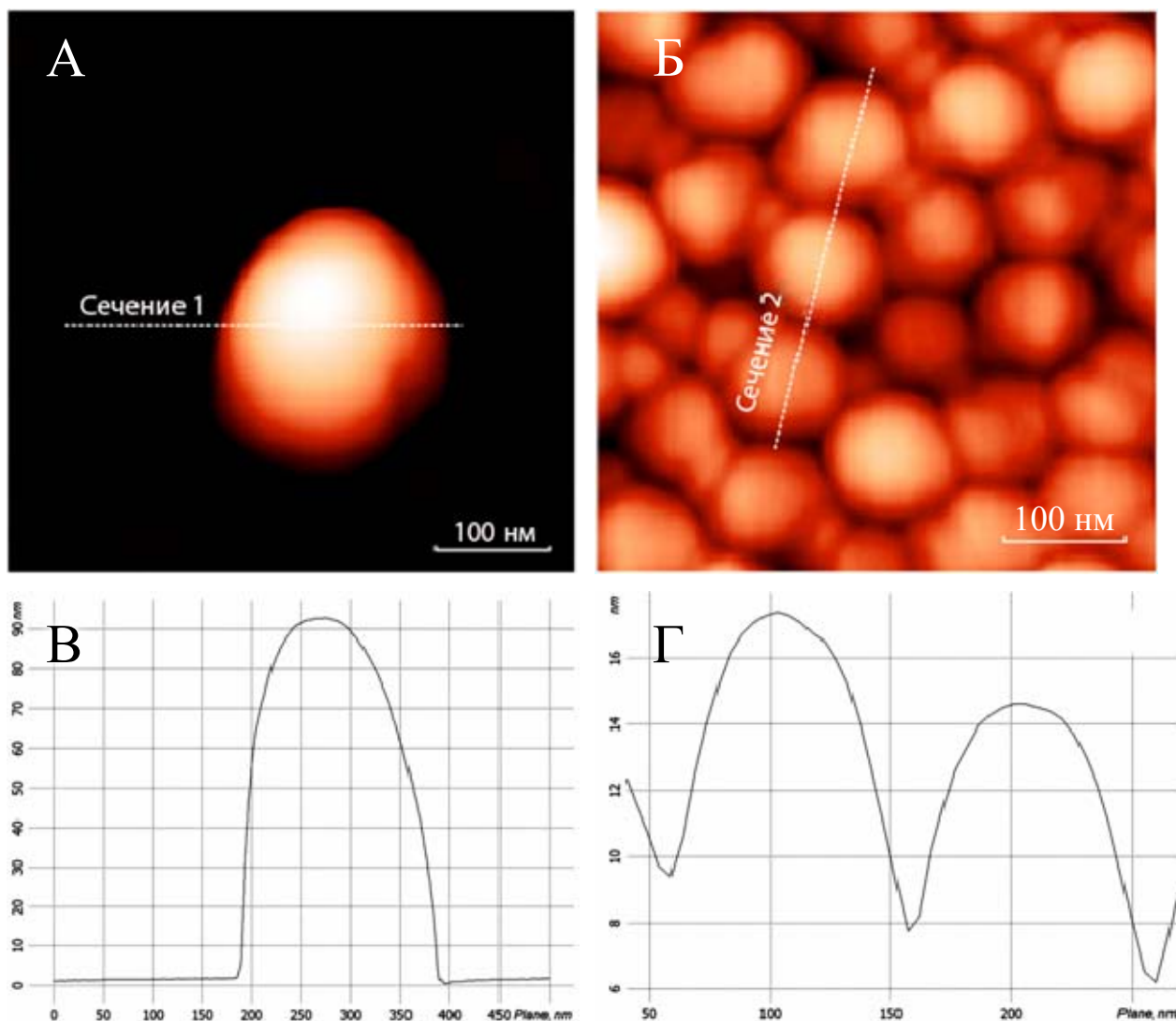


Рисунок 1. АСМ изображения полистироловых шариков на слюде, полученные в полуконтактном режиме сканирования. А – АСМ изображение одиночного полистиролового шарика; Б – АСМ изображение слоя полистироловых шариков; В – профиль одиночного шарика (сечение 1); Г – профиль слоя шариков (сечение 2).

Результаты сканирования поверхности слюды с нанесенными на нее КТ в полуконтактном режиме АСМ приведены на рисунке 2. Сканирование кантилеверами с различными радиусами кривизны ($r_{curv1} = 10$ нм, $r_{curv2} = 35$ нм) приводит к латеральным размерам $R_1^{exp} = 20.5$ нм, $R_2^{exp} = 40$ нм, соответственно. Номинальные размеры КТ составляют $r_1 = r_2 = 3.6$ нм (ядро 3 нм + органическая оболочка 0.6 нм). Теоретические расчеты уширения

изображений за счет эффекта конволюции ($R = 2\sqrt{r_{curv} \times r}$ [13]) дают значения $R_1 = 12$ нм, $R_2 = 22.5$ нм для латеральных размеров.

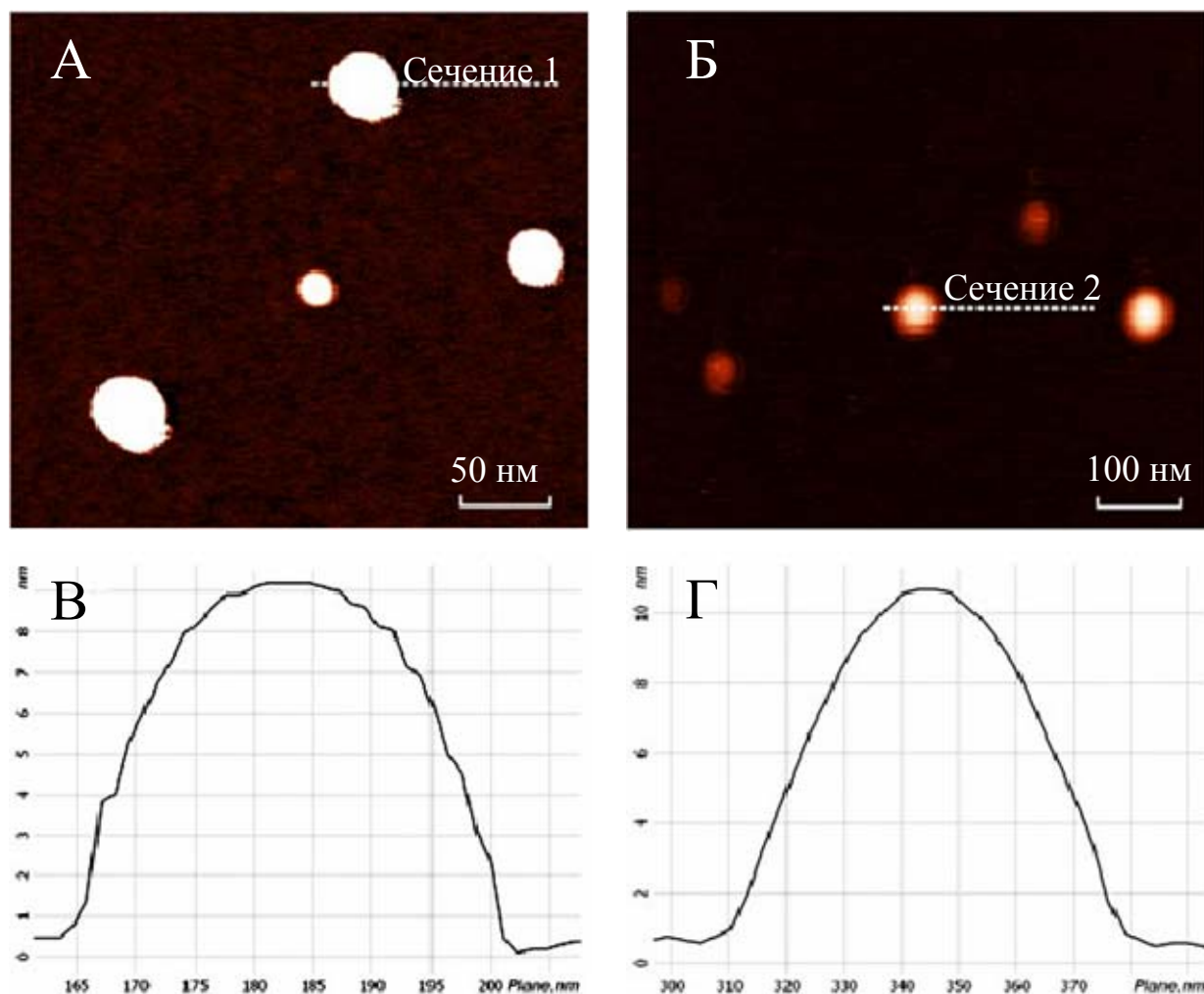


Рисунок 2. Влияние радиуса кривизны зонда на отображаемый латеральный размер КТ, помещенных на с. А – АСМ изображение одиночных КТ (смесь двух различных типов нанокристаллов), полученное с 10 нм зондом; Б – АСМ изображение тех же точек, полученное с 35 нм; В – профиль одиночной КТ (сечение 1); Г - профиль одиночной КТ (сечение 2).

Таким образом, как и в случае с полистироловыми шариками, наблюдаемое уширение обусловлено не только эффектом конволюции. Как и ожидалось, уширение изображения тем больше, чем больше радиус кривизны зонда. Стоит отметить, что данный результат может также указывать на то,

что реальный радиус кривизны зонда существенно больше заявляемого производителем. Из сечений на рисунке 2 видно, что отображаемая высота КТ значительно ближе к номинальному значению. Однако параметры сканирования и условия пробоподготовки могут существенно сказываться на высоте КТ, получаемой из АСМ изображений [14].

Помещение одиночных, неагрегировавших нанокристаллов на поверхность слюды является достаточно сложной задачей. Оказалось, что без специальной обработки нанокристаллы образуют на поверхности агрегаты размером до нескольких сотен нанометров. Кроме того, высота изображения КТ оказалась существенно ниже, чем диаметр нанокристалла, частично по причине сдвига частиц зондом (рис. 3А). Как уже упоминалось выше, оценочный диаметр КТ, определенный по первому экситонному пику поглощения [10] с учетом размера органической оболочки, составляет 7.2 нм (ядро 6 нм + оболочка 2x0.6 нм). В результате обработки изображения с помощью программы Grain Analysis v2.2 (NT MDT) получена статистическая функция плотности распределения частиц по высоте и найдено её гауссово приближение (рис. 3Б). Средняя высота КТ оказалась равной 5 нм, что существенно меньше оценочного диаметра. Банин с соавторами наблюдали аналогичное занижение [14] при исследовании коллоидных CdSe КТ. Причину занижения искали в разном химическом составе наночастицы и подложки, что приводит к различному взаимодействию зонда с частицей и с чистой подложкой. В результате, значение высоты изображения наночастицы в полуконтактном АСМ складывается из топографической высоты и сдвига пьезосканера по Z , вызванного относительным изменением амплитуды колебаний между подложкой и наноструктурой. Также при сканировании на воздухе уменьшение высоты изображения наночастиц относительно их

реального размера может быть обусловлено капиллярными взаимодействиями.

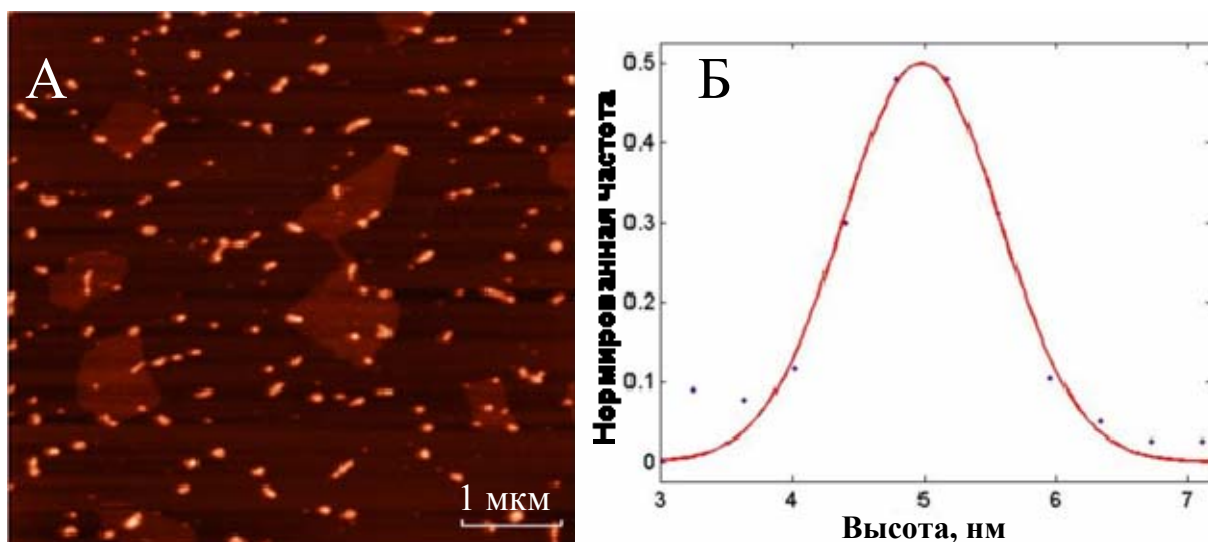


Рисунок 3. Агрегация КТ на слюде. А – АСМ изображение КТ CdTe, помещенных на слюду без специальной пробоподготовки. Б – статистическая функция плотности распределения КТ по высоте и её гауссово приближение.

Таким образом, необходимо было уменьшить агрегацию наночастиц и уравнивать взаимодействия зонд-КТ и зонд-подложка.

Устранить агрегацию и сдвиг КТ зондом можно как путём уменьшения когезии между наночастицами, так и улучшением их адгезии к подложке. Увеличение адсорбции молекул ДНК к подложке достигается добавлением сильного электролита в высаживаемый на подложку раствор [3, 11]. На рис. 4А представлены данные сканирования КТ на слюде, когда в раствор наночастиц при пробоподготовке добавлялось 0.1 моль NaCl. КТ на изображении выглядят контрастно, чётко, хорошо отделимы друг от друга, что говорит об улучшении адгезии к подложке после добавления NaCl. Средняя высота КТ оказалась равной 7.6 нм (рис. 4Б). Таким образом, добавление хлорида натрия при пробоподготовке действительно привело к

распаду агрегатов и позволило исследовать отдельные нанокристаллы на подложке из слюды. Высота этих нанокристаллов на АСМ-изображении оказалась гораздо ближе к номинальному диаметру КТ. То есть добавление NaCl позволило также избавиться от эффекта занижения высоты.

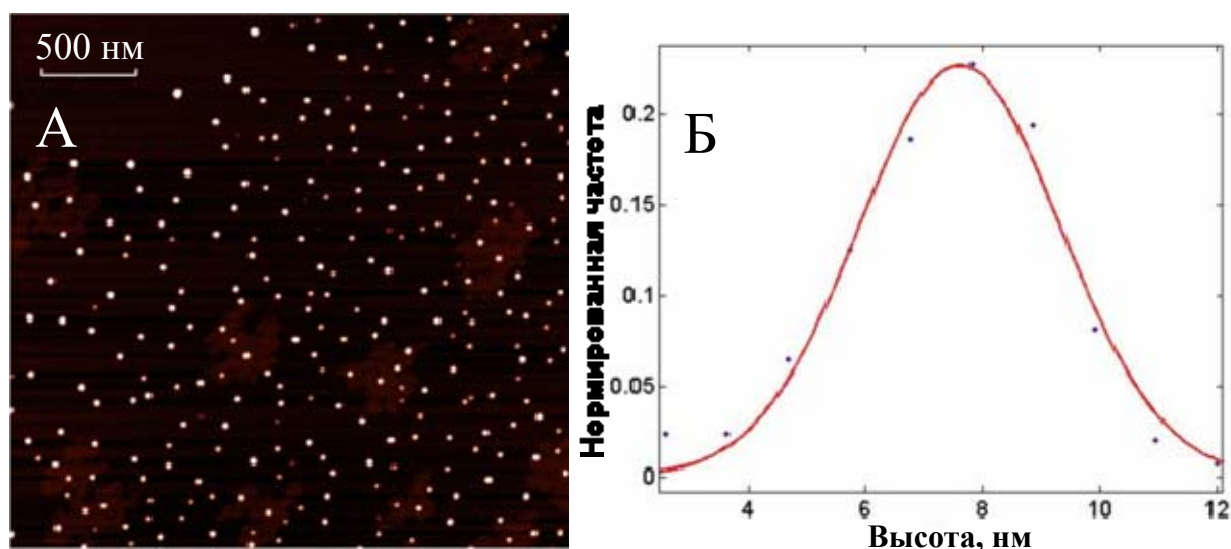


Рисунок 4. Влияние присутствия хлорида натрия в золе КТ на АСМ изображение. А – АСМ изображение КТ CdTe, помещенных на слюду. В раствор с КТ был добавлен 0.1 М NaCl. Б – статистическая функция плотности распределения КТ по высоте и её гауссово приближение.

Основными параметрами в полуконтактном режиме работы являются начальная амплитуда и рабочая амплитуда. Эти параметры определяют степень воздействия кантилевера на образец при сканировании. Чем больше начальная амплитуда, тем больше энергии закачивается в систему за период колебаний. При неизменной рабочей амплитуде это означает, что большая энергия теряется за период и воздействие на образец больше. Чем меньше рабочая амплитуда, тем большей энергии теряется за период при той же начальной амплитуде. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что как повышение начальной амплитуды, так и понижение рабочей амплитуды приводит к уменьшению отображаемой высоты КТ (табл. 1), так

как увеличивается воздействие на наночастицу. В то время как, величина рабочей амплитуды не влияет на отображаемую высоту КТ, если начальная амплитуда мала. Однако при начальной амплитуде порядка сотни нанометров изменение рабочей амплитуды приводит к значительным изменениям отображаемой высоты (табл. 1). Критерием для выбора параметров сканирования является значение фазы колебаний. Оказалось, что занижение высоты КТ наблюдается при $\Delta\varphi < 0$ (режим отталкивания), а при $\Delta\varphi > 0$ (режим притяжения) высота КТ отображается точно благодаря меньшему воздействию зонда на образец.

Таблица 1. Зависимость отображаемой высоты КТ от величин начальной и рабочей амплитуд

Начальная амплитуда, нм	Рабочая амплитуда, нм	Сдвиг фаз $\Delta\varphi$, град	Отображаемая высота КТ, нм
8	5.6	>0 (притяжение)	8.2
8	2.7	>0 (притяжение)	8.2
102	68.2	<0 (отталкивание)	7.8
102	25.5	<0 (отталкивание)	5.8

В литературе было отмечено, что отображаемая высота КТ также существенно зависит от рабочей частоты раскачки кантилевера [14]. Мы исследовали данную зависимость на примере КТ CdTe, однако какого либо значимого эффекта не наблюдалось. Мы считаем, что это связано с различной интерпретацией полуконтактного режима АСМ исследователями. В данном случае [14] авторы, видимо, имели в виду бесконтактный режим, в котором описанная зависимость может иметь место. В бесконтактном

режиме амплитудно-частотная характеристика не обрезана, потому что зонд не касается поверхности.

Таким образом, начальная и рабочая амплитуды являются ключевыми приборными параметрами, контроль которых должен осуществляться с особой тщательностью при исследовании наночастиц в полуконтактном режиме АСМ.

ВЫВОДЫ

Латеральный размер единичных КТ сильно завышен, и наблюдаемое уширение не сводится лишь к эффекту конволюции. Высота изображения КТ в полуконтактном режиме АСМ является гораздо более точным ориентиром в определении размера наночастиц. Однако высота существенно зависит от приборных настроек и условий подготовки образца. Для закрепления наночастиц на подложке и уменьшения их агрегации друг с другом можно добавлять сильный электролит при пробоподготовке. Это также позволяет уменьшить эффект занижения высоты изображения КТ. Значение начальной и рабочей амплитуд задают уровень воздействия зонда на образец, поэтому необходимо контролировать эти параметры, чтобы избежать деформации образца и искажения изображения. Критерием выбора этих параметров является значение сдвига фазы, которое должно быть положительным. Тем самым нам удалось высадить одиночные нанокристаллы на подложку и получить размер КТ, близкий к размеру, полученному из данных спектроскопии [10].

Полученные результаты демонстрируют возможность точного определения размеров наночастиц методом полуконтактной АСМ, что позволит изучать более сложные системы, например конъюгаты КТ с биомолекулами. Умение получать неагрегированные наночастицы на поверхности слюды за счет правильной пробоподготовки открывает путь к

исследованию процессов переноса энергии в одиночных конъюгатах посредством сканирующей ближнепольной оптической микроскопии (СБОМ).

ССЫЛКИ

1. *Brus L.E.* A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites // *The Journal of Chemical Physics*. – 1983, 79. - pp. 5566-5571.
2. *Raymo F.M., Yildiz I.* Luminescent chemosensors based on semiconductor quantum dots // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2007, 9. – pp. 2036-2043.
3. *Moreno-Herreo F., Colchero J. and Baro A.M.* DNA height in scanning force microscopy // *Ultramicroscopy* – 2003, 96. – pp. 167-174.
4. *Hansma H.G., Revenko I., Kim K. and Kaney D.E.* Atomic force microscopy of long and short double-stranded, single-stranded and triple-stranded nucleic acids // *Nucleic Acids Research* – 1996, 24. - pp. 713-720.
5. *Tang J., Li J., Wang C. and Bai C.* *Journal of Vacuum Science and Technology B* // Enhancement of resolution of DNA on silylated mica using atomic force microscopy – 2000, 18. - pp. 1858-1860.
6. *Chang Y.C., Chang C.S., Wang D.C., Lee M.-H., Wang T.-F., Wu M.-Y., Fu T.-Y. and Tsong T.T.* Nanoscale Imaging of Biomolecules by Controlled Carbon Nanotube Probes // *Japanese Journal of Applied Physics* – 2004, 43 (7B). - pp. 4517-4520.
7. *Kuhle A., Sorensen A.H., Bohr J.*, Role of attractive forces in tapping tip force microscopy // *Journal of Applied Physics* – 1997, 81. - pp. 6562-6569.
8. *Mahoney W., Shaefer D.M., Patil A., Andres R.P., Reifenberger R.* Substrate induced deformation of nanometer-size gold clusters studied by non-contact AFM and TEM // *Surface Science* – 1994, 316. - pp. 383-390.
9. *Rasa M., Kuipers B.W.M., Philipse A.P.* Atomic Force Microscopy and Magnetic Force Microscopy Study of Model Colloids // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2002, 250. - pp. 303-315.

10. Yu W. W., Qu L., Guo W. Z. and Peng X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals // *Chemical Materials* – 2003, 15. - pp. 2854-2860.
11. Yang C.-W., Hwang I.-S., Chen Y.F., Chang C.S. and Tsai D.P. Imaging of soft matter with tapping-mode atomic force microscopy and non-contact-mode atomic force microscopy // *Nanotechnology* – 2007, 18. - pp. 1-8.
12. Chen L., Yu X., Wang D. Cantilever dynamics and quality factor control in AC mode AFM height measurements // *Ultramicroscopy* – 2006, 107. - pp. 275-280.
13. Keller D., Reconstruction of STM and AFM images distorted by finite-size tips // *Surface Science* – 1991, 253. - p.353-364.
14. Ebenstein Y., Nahum E. and Banin U. Tapping Mode Atomic Force Microscopy for Nanoparticle Sizing: Tip-Sample Interaction Effects // *Nanoletters* – 2002, 2(9). - pp. 945-950.