

УДК 620.3:[577.35+538.958+53.05+53.096]

ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В НАНОАЛМАЗАХ

© 2022 г. А. В. Леонтьев¹, *, Д. К. Жарков¹, А. Г. Шмелев¹, В. Г. Никифоров¹,
В. С. Лобков¹, Е. О. Митюшкин², М. Х. Алькатани³

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

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

³Национальный центр лазерных технологий и оптоэлектроники,
Город науки и техники Короля Абдулазиза, Эр-Рияд, Саудовская Аравия

*E-mail: AVLeontyev@gmail.com

Поступила в редакцию 29.07.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принята к публикации 22.08.2022 г.

Представлены результаты исследования возможности создания оптически активных нанодиазидов, чувствительных к магнитным полям. Эксперименты по оптическому детектированию магнитного резонанса в синтезированных нанодиазидах ясно показали наличие отрицательно заряженных азотно-вакансионных центров окраски, чувствительных к внешнему магнитному полю. Полученные результаты демонстрируют возможность применения таких нанодиазидов в роли наносенсоров слабых магнитных полей.

DOI: 10.31857/S0367676522120225

ВВЕДЕНИЕ

Квантовые оптические магнитометры, использующие сигналы оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) на азотно-вакансионных (NV) центрах в алмазе [1, 2], в настоящее время занимают значительную нишу в задачах измерения локальных магнитных полей. Поскольку NV-центры представляют собой точечные дефекты атомарного размера и могут быть локализованы в непосредственной близости от поверхности алмаза, их можно расположить в пределах нескольких нанометров от образцов, что обеспечивает нанометровое пространственное разрешение [3]. В то же время возможно достижение высокой чувствительности с использованием ансамбля таких центров [4]. Практически абсолютная инертность алмаза позволяет использовать такие магнитометры в биологических образцах, включая отдельные нейроны [1, 5, 6].

Нами исследована возможность изготовления люминесцентного нанодиазидометра на основе образцов, полученных с использованием сравнительно простой техники выращивания нанодиазидов вокруг алмазоподобной молекулы затравки.

ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Нанодиазиды были синтезированы в соответствии с процедурой [7], краткое описание которой состоит в следующем. Молекулы затравки (1-адамантиламин) были распределены в смеси гептаметилнонана и тетракозана. Далее реакционная смесь была помещена в отверстие в металлической гаскете из жаропрочной стали Inconel 718. Гаскета с заполненной реакционной камерой (диаметр и толщина последней составляли ~100 мкм) была помещена в винтовую ячейку с алмазными наковальнями (изготовлена из Inconel 718, наковальни Almax easyLab). Рост нанодиазидов производился в условиях давления в ячейке 10 ГПа, температуре 650°C в аргоновой атмосфере для защиты наковален в течение 4 ч, после чего продукты реакции были извлечены из ячейки высокого давления. С целью создания углеродных вакансий они были облучены ионами гелия (50 кэВ, $2 \cdot 10^{13}$ ионов/см²). Далее при температуре 750°C в течение 2 ч происходило окончательное формирование азотно-вакансионных центров [8, 9].

Оптические свойства полученных центров в нанодиазидах исследовались с использованием лазерного сканирующего конфокального микро-

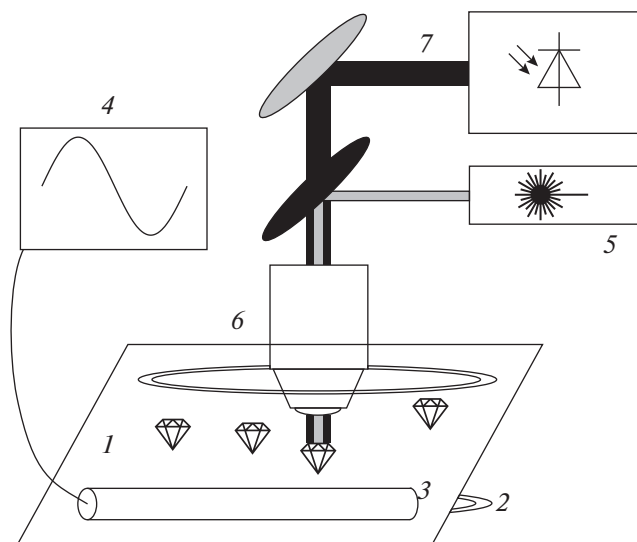


Рис. 1. Схема установки по регистрации сигналов ОДМР с субмикронным пространственным разрешением: 1 – кремниевая подложка с диспергированными на ней наноалмазами, 2 – катушки Гельмгольца, 3 – РЧ-антенна, 4 – генератор РЧ-поля, 5 – лазер, 6 – микрообъектив, 7 – фотодетектор.

скопа (рис. 1). Возбуждение осуществлялось второй гармоникой непрерывного YAG-Nd лазера (532 нм, 5 мВ). Лазерный луч фокусировался 40× микрообъективом на поверхность кремниевой пластинки с диспергированными на ней наноалмазами. Пространственное положение сфокусированного пучка управлялось парой гальванометрических зеркал (Thorlabs GVS 212) и пьезоэлектрическим микроактуатором (Newport NPO140SG). Излучение облучаемой лазером области, пропущенное через блокирующий длину волны лазера фильтр, направлялось на фотодетектор, счетчик фотонов или оптический спектрометр, представляющий собой комбинацию дифракционной решетки (Thorlabs GT25-03) и ПЗС-камеры (Starlight Xpress Trius SX-694).

Для наблюдения сигналов ОДМР был использован высокочастотный генератор (Windfreak SynthHD). Подача радиочастотного (РЧ) поля в исследуемую область на поверхности кремниевой подложки осуществлялась с помощью прямого медного провода диаметром 100 мкм, размещенного на поверхности подложки вблизи исследуемых частиц и подсоединенного к цепи генератора. Величина внешнего постоянного магнитного поля регулировалась при помощи катушек Гельмгольца в диапазоне 0.7–7 мТл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример спектра люминесцирующей области приведен на рис. 2. Положения максимумов в

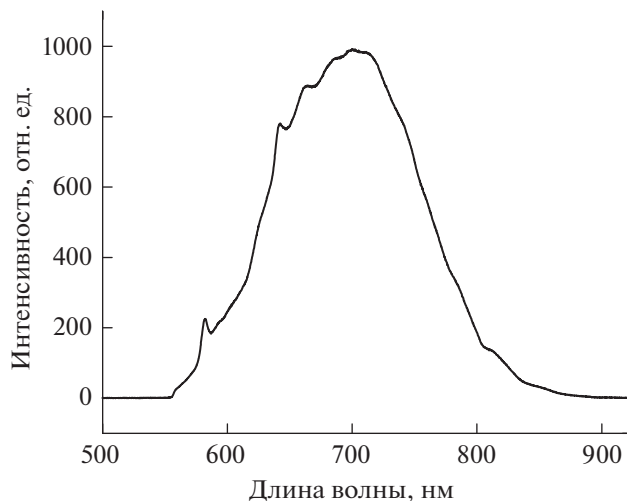


Рис. 2. Спектр люминесценции NV-центров в наноалмазах при возбуждении излучением с длиной волны 532 нм.

спектре вблизи 575 нм и 638 нм соответствуют бесфонным линиям центров NV^0 и NV^- .

Сигнал ОДМР, представленный на рис. 3, получен путем варьирования частоты РЧ поля в диапазоне 2.75–3 ГГц с одновременной регистрацией в режиме счета фотонов интегральной интенсивности люминесценции. Полученные характерные зависимости спектров от величины постоянного магнитного поля полностью соответствуют таковым для отрицательно заряженных центров (NV^-) [9]. Как правило, низкая концентрация P1-центров в наноалмазах проявляется в виде высококонтрастного узкого сигнала ОДМР, шириной около

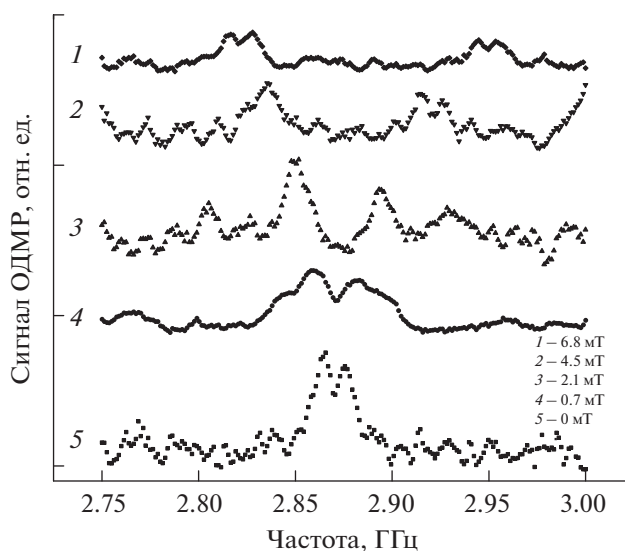


Рис. 3. Сигналы ОДМР NV-центров в наноалмазах в постоянном магнитном поле 0–7 мТ.

15 МГц, линия которого не имеет расщепления в нулевом магнитном поле [9, 10]. На рис. 3 видно, что в нашем случае низкоконтрастный сигнал ОДМР имеет ярко выраженное расщепление в нулевом магнитном поле. Согласно [7], расщепление вызвано наличием локальных электрических полей из-за высокой концентрации доноров электронов. Таким образом, основываясь на приведенных выше соображениях, разумно предположить, что полученные нами нанодиамазы имеют большую концентрацию P1-центров, которая образовалась во время быстрого роста нанокристаллов при температуре 650°C, путем включения атомов азота в кристаллическую решетку. Отметим, что высокая концентрация доноров электронов препятствует переходам между состояниями NV⁰ и NV⁻ и, таким образом, стабилизируют отрицательно заряженный центр окраски. Стабильность NV⁻ центров под действием красного лазерного излучения крайне желательна при детектировании магнитных полей в биологических задачах. Рисунок 3 как раз показывает чувствительность ОДМР сигнала к приложенному внешнему магнитному полю. Видно, что поле величиной 6.8 мТ приводит к сдвигу пиков ОДМР на 130 МГц. Этот факт дает основания полагать, что после калибровки синтезированные нами нанодиамазы можно использовать в качестве наносенсоров локальных магнитных полей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы образцы нанодиамазов, содержащие азотно-вакансионные центры окраски, на

которых зарегистрированы спектры ОДМР во внешнем постоянном магнитном поле. Контраст и чувствительность к величине поля сигналов ОДМР достаточны для использования таких частиц в качестве наносенсоров локальных магнитных полей индукцией порядка 1 мТ.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-02-00545), а также РФФИ и БРФФИ (проект № 20-52-04018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hall L., Beart G., Thomas E. et al. // Sci. Rep. 2012. V. 2. P. 401.*
2. *Balasubramanian G., Chan I.Y., Kolesov R. et al. // Nature. 2008. V. 455. P. 648.*
3. *Taylor J.M., Cappellaro P., Childress L. et al. // Nature Phys. 2008. V. 4. P. 810.*
4. *Hong S., Grinolds M.S., Pham L.M. et al. // MRS Bulletin. 2013. V. 38. P. 155.*
5. *Chen S., Li W., Zheng X. et al. // Proc. National Acad. Sci. 2022. V. 119. No. 5. Art. No. e2118876119.*
6. *Barry J.F., Turner M.J., Schloss J.M. et al. // Proc. National Acad. Sci. 2016. V. 113. No. 49. P. 14133.*
7. *Alkahtani M., Lang J., Naydenov B. et al. // ACS Photonics. 2019. V. 6. No. 5. P. 1266.*
8. *Alkahtani M., Hemmer P. // Opt. Mater. Express. 2020. V. 10. P. 1224.*
9. *Matsuzaki Y., Morishita H., Shimooka T. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 2016. V. 28. Art. No. 275302.*
10. *Mittiga T., Hsieh S., Zu C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. No. 24. Art. No. 246402.*

Optically detected magnetic resonance signal features in nanodiamond samples

A. V. Leontyev^{a,*}, D. K. Zharkov^a, A. G. Shmelev^a, V. G. Nikiforov^a, V. S. Lobkov^a,
E. O. Mityushkin^b, M. H. Alkahtani^c

^a *Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029 Russia*

^b *Kazan Federal University, Institute of Fundamental Medicine and Biology, Kazan, 420008 Russia*

^c *National Center for Laser and Optoelectronics, Riyadh, Saudi Arabia*

*e-mail: AVLeontyev@gmail.com

The results on the creation of optically active nanodiamonds sensitive to magnetic fields are reported. Experiments on the optical detection of magnetic resonance in synthesized nanodiamonds clearly show the presence of negatively charged nitrogen-vacancy color centers sensitive to an external magnetic field. The results demonstrate the possibility of applications as nanosensors of weak magnetic fields.