

Идентификация NV-центров в синтетических флуоресцентных наноалмазах и контроль дефектности кристаллитов методом электронного парамагнитного резонанса

© В.Ю. Осипов^{1,2}, К.В. Богданов², F. Treussart³, A. Rampersaud⁴, А.В. Баранов²

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

³ Université Paris-Saclay, CNRS, ENS Paris-Saclay, CentraleSupélec, LuMIn,
91190, Gif-sur-Yvette, France

⁴ Columbus Nanoworks, Columbus,
43212 Ohio, United States

e-mail: osipov@mail.ioffe.ru, kirw.bog@gmail.com

Поступила в редакцию 29.10.2021 г.

В окончательной редакции 06.11.2021 г.

Принята к публикации 07.11.2021 г.

Исследованы 100 nm частицы синтетического алмаза с большим (> 4 ppm) количеством азот-вакансионных (NV^-) центров. Последние обнаруживают линии, связанные с запрещенными $\Delta m_s = 2$ и разрешенными $\Delta m_s = 1$ переходами на спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) основного состояния NV^- центра. Интенсивность люминесценции частиц в диапазоне 600–800 nm увеличивается с дозой облучения 5 MeV электронами и коррелирует с интегральной интенсивностью линии ЭПР с g -фактором $g = 4.27$. Эта величина используется для оценки концентрации $NV^{(-)}$ центров и отбора алмазных порошков с наибольшей интенсивностью флуоресценции. Зависимость пиковой интенсивности ЭПР сигнала $\Delta m_s = 2$ перехода $NV^{(-)}$ центра от микроволновой мощности имеет вид кривой с насыщением и последующим спадом, и достаточно хорошо характеризует кристаллическое качество локального окружения исследуемых центров в этих частицах. Интенсивность x, y $\Delta m_s = 1$ перехода (при ~ 281.2 mT, 9.444 GHz) оказывается более чувствительной к изменению размера частицы в субмикронном диапазоне и появлению приповерхностных дефектов, полученных в ходе механической обработки.

Ключевые слова: люминесценция, азот-вакансионные центры, синтетический алмаз, нанокристаллы, электронный парамагнитный резонанс.

DOI: 10.21883/OS.2022.02.52004.2872-21

Введение

Флуоресцентные микро- и наноалмазы с азот-вакансионными (NV) центрами являются новым перспективным инженерным материалом для инновационных информационных применений в телекоммуникационной сфере, нанопотонике и биомедицине [1–4]. Потенциальные применения этих материалов требуют дальнейшего развития *неоптических* средств диагностики центров, ответственных за люминесценцию в этих материалах.

В синтетических наноалмазах размерного диапазона до 100–130 nm недавно методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) были обнаружены и идентифицированы сигналы, обусловленные $NV^{(-)}$ триплетными центрами (так называемые центры W15) [5,6]. Впервые центр W15 наблюдался около 40 лет назад в облученных электронами или протонами объемных кристаллах алмаза, содержащих примеси азота [7]. Вследствие особенностей своей микроскопической структуры $NV^{(-)}$ центр имеет спин $S = 1$ и является оптически активным —

является источником люминесцентного излучения с безфонной линией при 638 nm [8,9]. Специфические ЭПР сигналы, соответствующие $NV^{(-)}$ центрам, обусловлены так называемыми запрещенными ($\Delta m_s = 2$)¹ переходами между зеемановски-расщепленными уровнями энергии триплетного состояния центра $S = 1$ в магнитном поле [10]. Исследование люминесценции этих центров в нано- и микрочастицах является актуальной задачей в связи с возможными применениями излучения $NV^{(-)}$ центров в нанопотонике, оптических защищенных каналах связи и биомедицинских исследованиях на клеточном уровне. В данной работе исследуются $NV^{(-)}$ центры в 100 nm флуоресцентных частицах, полученных из микрокристаллов синтетического НРНТ Ib алмаза путем размола, последующего облучения пучком высокоэнергетических электронов и отжига. Результаты этих исследований, выполненных оптическими методами и с помощью метода ЭПР, сопоставляются между

¹ Здесь Δm_s — изменение проекции магнитного момента спина $S = 1$ на направление магнитного поля, т.е. изменение магнитного квантового числа электронного состояния.

собой. Поверхность и околоповерхностные слои наночастиц толщиной до 5–10 nm являются источниками гигантского числа дефектов (с двумерной плотностью $\sim 0.2\text{--}1\text{ nm}^{-2}$) как точечных, так и кооперативных, образующихся там вследствие раскола кристаллической решетки при механическом размоле и в результате воздействия на приповерхностные слои больших сдвиговых и растягивающих напряжений от размалывающих элементов [11,12]. Проблематика механически нарушенного слоя в алмазных частицах недавно рассматривалась в контексте сдвига электронной плотности от донорного азота к центрам внутри нарушенного слоя, приводящего к формированию непарамагнитного азота с нулевым магнитным моментом [13]. Поверхностные центры также могут менять зарядовое состояние оптических центров и парамагнитных дефектов внутри наночастиц, и „выключать“ часть из них из анализируемого явления или процесса. С уменьшением диаметра частиц роль поверхностных дефектов и дефектов, расположенных в механически нарушенном слое, возрастает. При уменьшении размера алмазных частиц, примерно начиная со 150–200 nm диапазона, свойства кристаллов начинают меняться. Так, ширина рамановской линии алмаза в наночастицах со средним размером 75–100 nm увеличена на $2.0\text{--}2.7\text{ cm}^{-1}$ по сравнению с этой величиной в объемном кристалле алмаза, из которого они были получены. В полученных размолотых частицах со средним размером 25 nm рамановская линия алмаза уширяется еще больше — на 3.9 cm^{-1} [14]. Такой тренд, проявляющийся в больших дополнительных уширениях ($\sim 4\text{ cm}^{-1}$) рамановской линии алмаза при малых размерах частиц, и соответственно в незначительных уширениях линии ($< 1\text{ cm}^{-1}$) при больших размерах ($\sim 180\text{ nm}$), означает, что оптические свойства частиц, связанные с фононной подсистемой, начинают отличаться от объемных параметров уже при размерах $\leq 400\text{ nm}$. Немаловажную роль в этом играют коллективные нарушения в кристаллической решетке, организованные на большом масштабе (от 30–50 nm и выше). Среди них дислокации, мультивакансии, нанопоры, участки с большими механическими напряжениями и т.д. О влиянии механических напряжений на структуру электронных уровней NV⁽⁻⁾ центров в алмазе и наноструктурах на его основе сообщалось в [15,16]. Следовательно, можно было бы ожидать, что дефекты и трещины, наведенные в приповерхностном слое кристаллов размолотом, будут изменять параметры электронных уровней части близлежащих NV⁽⁻⁾ центров за счет создаваемых ими механических напряжений в решетках алмазных частиц размером $\leq 100\text{ nm}$. Главной отличительной особенностью данной работы является то, что для анализа кристаллического качества решетки алмаза в ближайшей окрестности² от NV⁽⁻⁾ центров

² Порядка длины когерентности фонона в решетке алмаза при комнатной температуре или среднего расстояния между NV⁽⁻⁾ центрами и другими парамагнитными дефектами, в зависимости от ситуации, зависящей в том числе и от температуры.

применена техника снятия характеристических кривых насыщения сигнала ЭПР этих центров в зависимости от поглощаемой микроволновой мощности. Это позволяет качественно оценить влияние дефектов и парамагнитных центров, расположенных на поверхности наночастиц, на NV⁽⁻⁾ центры, расположенные случайно-равномерно внутри наночастицы, и оценить при каких условиях поверхность начинает сильно видоизменять характеристики NV⁽⁻⁾ центров в решетке, связанные с излучательной рекомбинацией в оптическом или микроволновом диапазонах. Ранее эта методика была успешно апробирована и применена при изучении кристаллического качества субмикронных ($< 1000\text{ nm}$) алмазов, получаемых из 5 nm детонационных наноалмазов методом спекания в условиях высоких давлений и температур [17]. При этом для мониторинга был выбран ЭПР сигнал основного парамагнитного центра P1, связанного с замещающими азотными примесями в решетке алмаза и имеющего спин $S = 1/2$ [18].

Образцы и методы исследований

Частицы флуоресцентного алмаза (fluorescent nanodiamond, FND) со средним размером 100 nm получались из синтетического (с примесями атомарного азота) микрокристаллического НРНТ Ib алмаза с размером зерна до 150 μm . Последний вначале подвергался интенсивному раздроблению и размолу, а затем выделенная из помола субмикронная фракция (средний размер 104 nm, ширина функции распределения частиц на полувысоте $\sim 76\text{ nm}$) облучалась в слое толщиной несколько миллиметров пучком электронов высоких энергий (5 MeV) и отжигалась в инертной атмосфере при 800°C. Фракция с номиналом 100 nm отбиралась методом центрифугирования в водной среде. Облучение электронным пучком использовалось для создания вакансий в решетке алмаза, а последующий отжиг служил для обеспечения подвижности вакансий в решетке и их захвата на изолированные азотные примеси в результате случайного блуждания. Концентрация примесного азота в исходных НРНТ Ib микрокристаллах составляла $150 \pm 10\text{ ppm}$. Плотность электронного тока в высокоэнергетическом пучке составляла $32\text{ }\mu\text{A/cm}^2$. В процессе облучения порошкообразный материал охлаждался с помощью специального устройства для предотвращения паразитного перегрева. Материал, облученный электронами в течение интегральных периодов в 16, 32 и 40 h, обозначен как FND-1, FND-2, FND-3. Указанные экспозиции набирались из одной, двух или трех последовательных сессий облучения длительностью 16 и 8 h. Длительные экспозиции при облучении 100 nm частиц выбирались для увеличения количества наведенных вакансий и, следовательно, NV⁽⁻⁾ центров в получаемом на выходе материале. Субмикронные ($\sim 100\text{ nm}$) частицы в прин-

ципе не имеют существенных недостатков³ для процесса создания вакансий и NV центров в алмазе по сравнению с кристаллами размером от микрометра и выше. Это происходит в результате того, что вероятность образования вакансией одного NV центра в отдельной монокристаллической частице со средним уровнем легирования азотом асимптотически стремится к 1 с увеличением размера кристаллита (L_c) при $L_c > 40-50$ nm и зависимость от L_c слабая в этом диапазоне [19]. Минимальная номинальная доза облучения, соответствующая наименьшей экспозиции, составляла $7 \cdot 10^{18}$ cm⁻². С учетом разных условий охлаждения порошков в первой и последующих сессиях облучения эквивалентные дозы облучения приводили, по всей видимости, к разным количествам наводимых в материале оптических центров из-за перегрева. Образцы, прошедшие этапы облучения и отжига, далее подвергались интенсивной химической очистке в кипящих кислотах с целью удаления паразитных металлических примесей, главным образом железосодержащих комплексов. Образцы изготавливались и технологически обрабатывались компанией Columbus Nanoworks (Columbus, Ohio, США).

Спектры ЭПР образцов регистрировались при комнатной температуре с помощью ЭПР спектрометра JEOL JES-FA 300 (Япония) на частоте 9.5 GHz. Спектры сигналов ЭПР с g -факторами в диапазоне 4.00–4.30 записывались при малой мощности микроволнового излучения 0.003 mW, амплитуде модуляции 0.2 mT, частоте модулирующего магнитного поля 100 kHz, числе накоплений сигнала 10–16. Постоянная времени составляла 0.03 s, полное время записи спектра для одного прохода в интервале развертки магнитного поля от 130 до 200 mT–120 s. При малых микроволновых мощностях ($P_{MW} < 0.01$ mW) искажений формы ЭПР сигналов от насыщения зарегистрировано не было и рост сигнала с увеличением P_{MW} был практически пропорционален $\sqrt{P_{MW}}$. Концентрации центров NV⁽⁻⁾ оценивались путем двойного интегрирования сигнала ЭПР ($g = 4.27$), снятого при малой микроволновой мощности ($P_{MW} \approx 0.003$ mW), и отнесения полученной величины к весу порошкообразного образца. Для получения абсолютной величины концентрации NV⁽⁻⁾ центров в единицах „ppm“ в качестве эталона для сравнения использовались стандарты с известной концентрацией парамагнитных центров $S = 1$ и $S = 1/2$ [10,20] и методика, описанная в [10]. При микроволновых мощностях свыше 0.03 mW отмечалось отклонение от линейного хода зависимости пиковой интенсивности (I_{pp})⁴ сигнала ЭПР ($g_1 = 4.27$) от корня из микроволновой мощности $\sqrt{P_{MW}}$. Для построения кривых насыщения

³ К недостаткам субмикронного алмазного порошка следует отнести худшую теплопроводность и повышенную летучесть по сравнению с порошками кристаллитов микронных размеров.

⁴ Пиковая интенсивность ЭПР сигнала (I_{pp}) вычисляется в соответствии с определением этой величины, как половина расстояния (по вертикали) между ординатами максимума и минимума на спектре первой производной ЭПР сигнала. Здесь мы пренебрегаем сильной асимметрией линии ЭПР ($g_1 = 4.27$).

пиковой интенсивности сигнала ЭПР I_{pp} ($g_1 = 4.27$) от ($\sqrt{P_{MW}}$) дополнительно регистрировались спектры ЭПР для целого ряда значений P_{MW} в диапазоне от 0 до 200 mW для образцов FND-1, FND-2 и микронного размера кристаллов НРПТ Ib алмаза с NV⁽⁻⁾ центрами. В целях лучшего сопоставления и сравнения трендов I_{pp} ($\sqrt{P_{MW}}$) при больших значениях P_{MW} кривые насыщения для разных образцов нормировались на величину I_{pp} ($P_{MW} = 0.003$ mW): $I_{pp}(P_{MW})/I_{pp}(P_{MW} = 0.003$ mW).

Для одновременного сопоставления и анализа ЭПР сигналов от запрещенных ($\Delta m_s = 2$) и разрешенных ($x, y \Delta m_s = 1$) переходов в NV⁽⁻⁾ центрах разных образцов дополнительно регистрировались спектры ЭПР в широком диапазоне магнитных полей от 120 до 320 mT и строилась зависимость отношения пиковых интенсивностей обоих сигналов $I_{pp}^{all}/I_{pp}^{forb}$ от $\sqrt{P_{MW}}$. Указанные спектры снимались при тех же параметрах съемки, отмеченных выше.

Спектры люминесценции измерены с помощью микрорамановской установки inVia (Renishaw, Великобритания) с использованием возбуждающего лазерного излучения на длине волны 532 nm и 50^x микрообъектива, фокусирующего излучение в пятно диаметром ~ 2 μ m на поверхности образца. Люминесцентное излучение собиралось в геометрии обратного рассеяния с поверхности образца. Флуоресцентные изображения частиц, осажденных из капли водной суспензии, были получены с помощью эпифлуоресцентного инвертированного микроскопа Nikon Eclipse TiS с использованием оптического фильтра Texas Red Cube (возбуждение 540–580 nm, проходящее излучение 600–660 nm). Изображения получены при 10 ms экспозиции с помощью 10^x микрообъектива. Оптические и флуоресцентные изображения изолированных частиц FND также были получены с помощью многофункционального видео-микроскопа собственной конструкции (в боксе-инкубаторе от компании OKOLab, Италия), работающего в двух режимах: дифференциального интерференционного контраста и флуоресцентной микроскопии полного внутреннего отражения (TIRF). В первом варианте использовался проходящий белый свет галогеновой лампы (OSRAM HLX 64623), а контраст изображения подбирался взаимным вращением поляризатора и анализатора в рабочей схеме. Во втором варианте использовалось 561 nm возбуждающее излучение от твердотельного лазера непрерывного действия (SLIM-561-100, Oxhix S.A., Lannion, Франция), дихроический расщепитель пучка с постоянным 97% пропусканием выше края при 561 nm (zt561rdc, Chroma Corporation) и полосовой фильтр (FF01-697/75, Semrock), пропускающий излучение в полосе ~ 75 nm в красной области спектра. Мощность лазерного пучка, измеренная перед входом в оптическую систему микроскопа, составляла $\sim 8-10$ mW. В обоих случаях использовался иммерсионный 100^x микрообъектив (CFI Apo TIRF 100^x, NA = 1.49, Oil, Nikon, Япония). Частицы осаждались путем нанесения микрокапли алмазной суспензии на

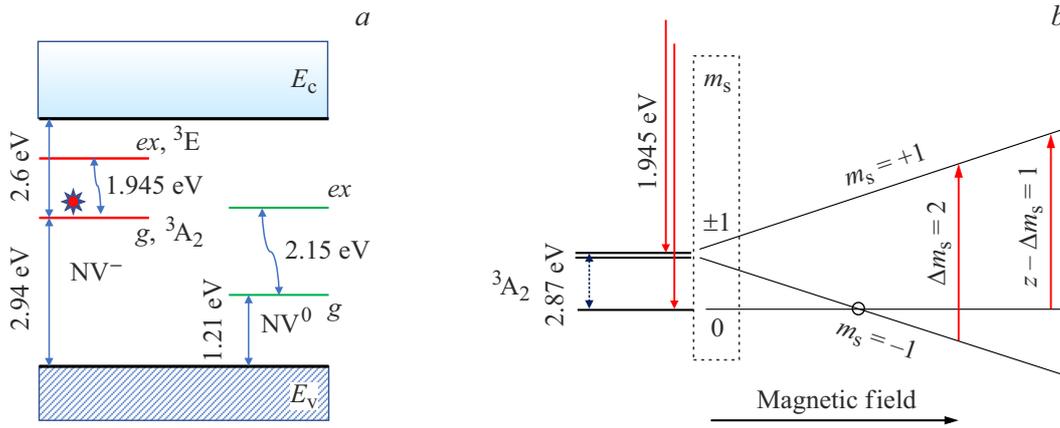


Рис. 1. Схема основных энергетических уровней центров NV⁽⁻⁾ и NV в запрещенной зоне алмаза (a) и зеемановское расщепление уровней основного состояния ³A₂ NV⁽⁻⁾ центра в магнитном поле (b). Обозначения: g — основное состояние, ex — возбужденное состояние, E_c — край зоны проводимости, E_v — край валентной зоны, m_s — магнитное квантовое число уровня энергии в триплетном центре.

вращающуюся подложку толщиной ~ 170 μm (80 s, 2000 rpm/s, устройство SPIN150, APT GmbH, Германия), предварительно обработанную в кислородной плазме в устройстве Femto 40 KHz (Diener/Femto Plasma Cleaner, Германия) в течении 10 min при давлении 0.05 mbar. EMCCD камера (iXon-DU885, Andor Technology), используемая для регистрации изображений, охлаждалась до -79.8°C. Размеры регистрируемых изображений составляли ~ 80 × 80 μm (1004 × 1002 pixels). Размер одного пикселя в плоскости образца составлял ~ 80 nm.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Электронный парамагнитный резонанс

NV⁽⁻⁾ центры, расположенные в объеме алмазных частиц, и мультивакансии, обычно появляющиеся на поверхности частиц, подверженных разлому и/или другим механическим повреждениям, являются триплетными центрами со спином S = 1. Спин-гамильтониан NV⁽⁻⁾ центра в магнитном поле **V** (B_x, B_y, B_z) имеет следующий вид [21,22]:

$$H = \hat{g}\mu_B \mathbf{V} \cdot \mathbf{S} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (1)$$

Здесь **S** — спиновый оператор, S_z — оператор, связанный с z-компонентой в **S**, задаваемой осью симметрии NV центра, т.е. направлением <111> в решетке кристалла, S_x, S_y — операторы проекций спина-1 на координатные оси x и y, \hat{g} — g-тензор (или g-фактор спина электрона g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = 2.0028 ± 0.0003), D — параметр тонкой структуры, связанный с расщеплением уровня в нулевом магнитном поле (синглет-триплетная щель), E — параметр, связанный с расщеплением, индуцированным напряжениями в кристаллической решетке,

μ_B — магнетон Бора. По факту параметр D также зависит от напряжений, в том числе и термически-индуцированных напряжений в решетке [1,15,21]. Запись спин-гамильтониана в формуле (1) приближенная и не учитывает сверхтонкие и квадрупольные взаимодействия, в частности взаимодействия электронных спинов NV⁽⁻⁾ центров с магнитными моментами ядер ¹⁴N (и ¹³C), зеемановского члена для магнитного момента ядра азота ¹⁴N (I = 1), и члена, связанного с квадрупольным ядерным взаимодействием. NV⁽⁻⁾ центры являются триплетными как в основном невозбужденном (³A₂), так и в оптически возбужденном (³E) состояниях. Обе системы уровней находятся внутри запрещенной зоны алмаза (рис. 1) [23,24]. Далее, в контексте ЭПР исследований мы будем рассматривать только основные оптически невозбужденные состояния триплетных центров (рис. 1, b). Расположение линий, соответствующих запрещенным (Δm_s = 2) и разрешенным (Δm_s = 1) переходам в них в микроволновом диапазоне, задается на шкале магнитного поля уникальными параметрами спин-гамильтонианов этих центров. Последние учитывают обменное взаимодействие между индивидуальными спинами в центрах, а параметр D спин-гамильтониана, задающий ширину щели между уровнями |³A₂, 0> и |³A₂, ±1> центра в нулевом магнитном поле, обычно обратно пропорционален третьей степени расстояния между индивидуальными спинами 1/2 в составном триплетном центре [7,25]. Здесь записи 0) и ±1) означают соответственно состояния с антипараллельными (m_s = 0) и параллельными (m_s = ±1) ориентациями индивидуальных спинов 1/2 в триплетном центре. Индекс 3 означает триплетную структуру. Параметр D спин-гамильтониана NV⁽⁻⁾ центра был определен в конце 1970-х годов из анализа положения линий на ЭПР спектре центра [7], и затем неоднократно уточнялся [26]. Он равен D = 954 · 10⁻⁴ см⁻¹ с точностью 0.3% [7]. Такое

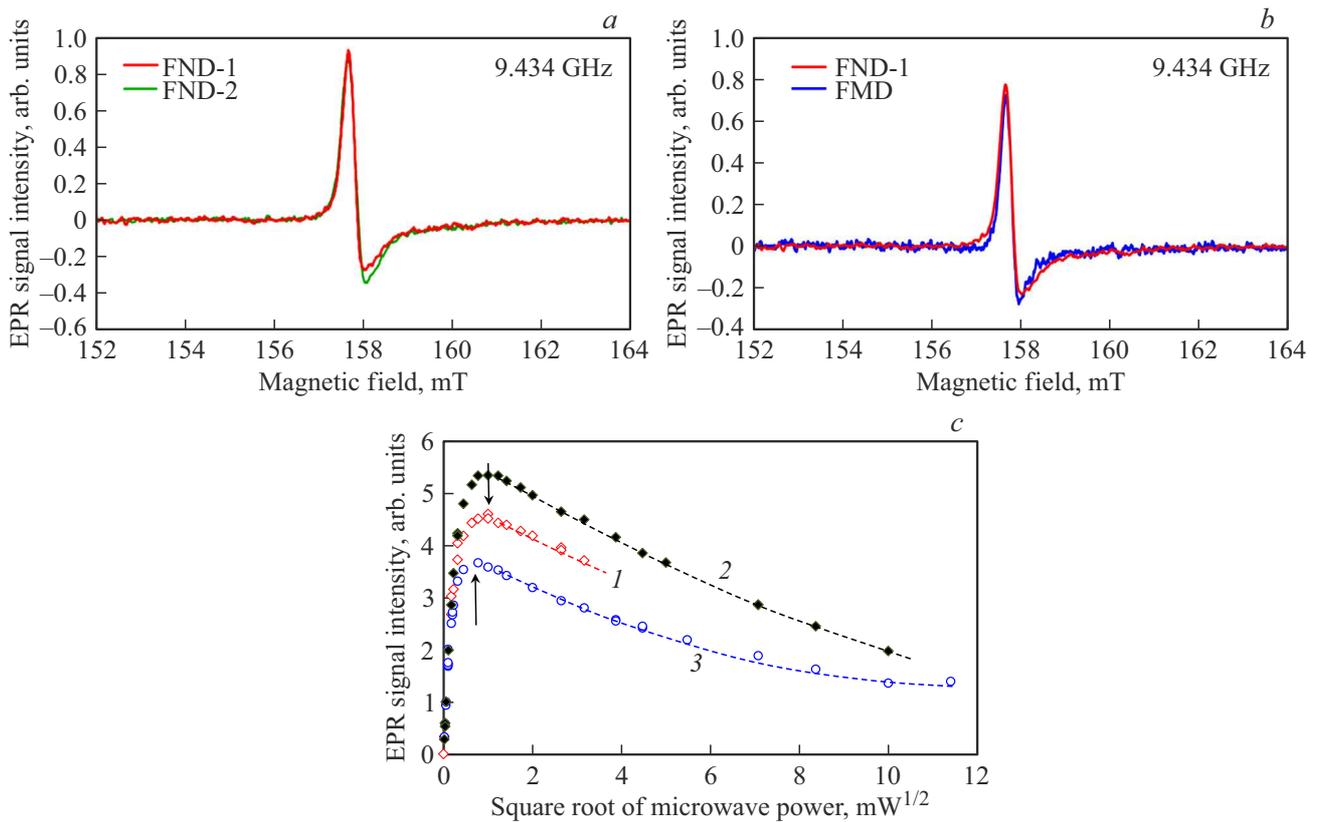


Рис. 2. Спектры ЭПР флуоресцентного синтетического HPHT Ib алмаза (FND-1, FND-2 и FMD) в парах сравнения FND-1/FND-2 (a) и FND-1/FMD (b) и кривые насыщения пиковой интенсивности сигнала ЭПР ($g_1 = 4.27$) от корня из микроволновой мощности в диапазоне от 0 до 140 мВт (c) для образцов FND-1 (1), FND-2 (2) и референтных микрокристаллов HPHT Ib алмаза с $NV^{(-)}$ центрами (3). Микроволновая частота ≈ 9.43 GHz. С целью лучшего сопоставления все кривые насыщения нормированы для микроволновой мощности $P_{MW} = 0.003$ мВт.

значение примерно соответствует расстоянию 0.3 нм между индивидуальными спинами (неспаренными орбиталями) $S = 1/2$ в триплетном центре. Ширина соответствующей щели равна 2.87 GHz (или $12 \mu\text{eV}$). Отношение E/D в ряде практических случаев составляет порядка 0.002–0.003 или даже существенно меньше. Температурная зависимость $D(T)$ — слабая линейная с коэффициентом наклона около -75 kHz/K в окрестности комнатной температуры.

Уровни $|^3A_2, 0\rangle$ и $|^3A_2, \pm 1\rangle$ являются основными состояниями и для излучательных оптических переходов ($h\nu = 1.945$ eV), идущих с уровней оптически возбужденных состояний $|^3E, 0\rangle$ и $|^3E, \pm 1\rangle$, имеющих также триплетную структуру.

Спектры ЭПР образцов FND-1 и FND-2, отличающихся дозой облучения высокоэнергетическими электронами, показаны на рис. 2, a, b в диапазоне магнитных полей от 152 до 164 мТл. В половинном⁵ магнитном поле при микроволновых мощностях до 1 мВт в спек-

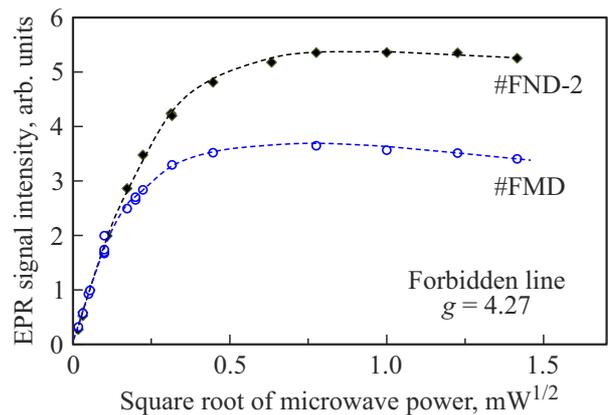


Рис. 3. Кривые насыщения пиковой интенсивности сигнала ЭПР ($g_1 = 4.27$) от корня из микроволновой мощности в диапазоне от 0 до 2 мВт для образцов FND-2 (черные ромбы) и FMD (синие кружки). Кривые нормированы при мощности $P_{MW} = 0.003$ мВт.

⁵ Имеется в виду диапазон магнитных полей, где расположены слабые ЭПР сигналы с g -фактором $g \approx 4$. Специфика исследуемых образцов такова, что паразитные сигналы от железосодержащих комплексов (с g -фактором $g = 4.25$ – 4.27), также располагающиеся в этом диапазоне, отсутствуют после химической очистки.

трах присутствует только одна характерная узкая линия $g_1 = 4.27$ от $NV^{(-)}$ центров, интенсивность которой растет с дозой облучения, а от других триплетных

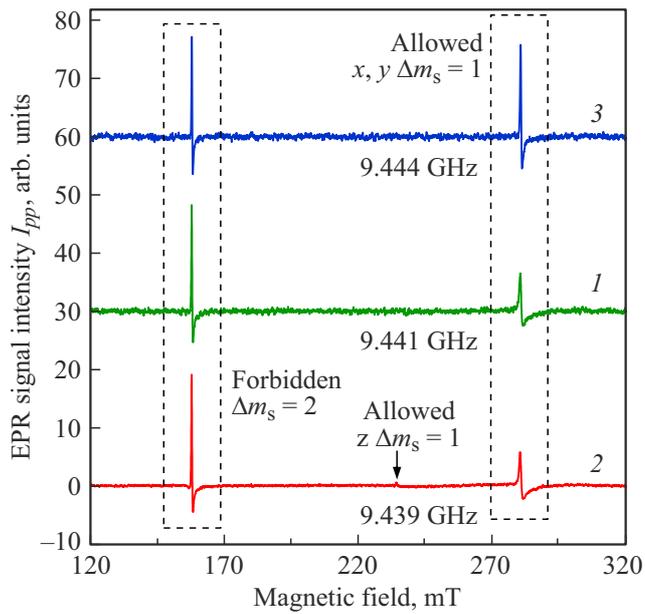


Рис. 4. Спектры ЭПР FND-1 (1), FND-2 (2) и FMD (3) в широком диапазоне магнитных полей (от 120 до 320 мТ), демонстрирующие запрещенный ($\Delta m_s = 2$) и низкополевой разрешенный ($x, y \Delta m_s = 1$) микроволновые переходы между триплетными состояниями $|^3A_2, -1\rangle$, $|^3A_2, +1\rangle$ и $|^3A_2, 0\rangle$ и $|^3A_2, +1\rangle$. В целях лучшего сопоставления все спектры нормированы на пиковую амплитуду ЭПР сигнала с g -фактором $g = 4.27$. Микроволновая частота ≈ 9.44 GHz. Верхняя граница диапазона лежит на 16 мТ ниже положения интенсивного сигнала ЭПР от дефектов парамагнитного азота (P1) в алмазе с характерной сверхтонкой структурой.

центров, например, мультивакансий, сигналы в даже более расширенном на 20 мТ диапазоне практически отсутствуют (рис. 2, *a, b*).⁶ Последнее означает, что размол микрокристаллов алмаза до 100 нм уровня еще не приводит в количественном аспекте к появлению значимого количества поверхностных дефектов (мультивакансий и оборванных связей), появляющихся при механических обработках микрокристаллов и могущих являться центрами тушения люминесценции от NV⁽⁻⁾ центров внутри 100 нм частиц за счет механизма миграции оптического возбуждения от центра к дефектной поверхности. ЭПР сигнал от NV⁽⁻⁾ центров в образцах порошков наночастиц имеет асимметричную, нелоренцевскую форму линии, что обусловлено типом симметрии центра в кристалле, особенностями параметров D и E спин-гамильтониана центра, и в некоторой степени их зависимостью от локальных механических напряжений в кристаллической решетке. Отметим, что в наночастицах

⁶ Мультивакансии, линейные кластеры небольшой протяженности, состоящие из вакансий, обуславливают наличие ЭПР сигнала с g -фактором $g_2 = 4.00$ в области, отстоящей по шкале магнитного поля на ~ 10 мТ от сигнала ЭПР, соответствующего NV⁽⁻⁾ центрам. Как и последние они являются триплетными центрами. Они, к примеру, присутствуют в поликристаллических наноалмазах динамического синтеза со средним размером в интервале 25–1000 нм.

НРНТ Ib алмаза, не подвергшихся облучению электронами, сигнал ЭПР с g -фактором $g_1 = 4.27$ (от NV⁽⁻⁾ центров) отсутствует. При увеличении микроволновой мощности P_{MW} свыше 0.4 мВт пиковая интенсивность сигнала $g_1 = 4.27$ для обоих образцов FND-1 и FND-2 испытывает насыщение, а при мощностях свыше 2–3 мВт обнаруживает уже монотонный плавный спад, простирающийся вплоть до значений $P_{MW} \sim 100$ мВт (рис. 2, *c*, кривые 1 и 2). При этом ширина ΔH_{pp} линии $g_1 = 4.27$ незначительно (в пределах 20%) увеличивается от 0.49 до 0.59 мТ в интервале P_{MW} от 0.001 до 100 мВт. Это указывает на реализуемую при этих значениях P_{MW} (за счет запрещенных $\Delta m_s = 2$ переходов) превалирующую заселенность верхнего зеемановски-отщепленного уровня энергии $|^3A_2, +1\rangle$, относительно большие времена спиновой релаксации (как спин-спиновой, так и спин-решеточной) и, соответственно, на высокое качество кристаллической решетки алмаза в ближайшей окрестности от NV⁽⁻⁾ центров.⁷ В работе не делалось попыток определения точных времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации для NV⁽⁻⁾ центров, не столько в связи с трудностями правильной интерпретации данных, сколько в связи с тем, что вид кривой насыщения $I_{pp}(P_{MW})$ качественно достаточно хорошо характеризует кристаллическое качество локального окружения исследуемых центров. На рис. 2, *c* дополнительно показана кривая насыщения пиковой интенсивности сигнала ЭПР $g_1 = 4.27$ для флуоресцентных микрокристаллов алмаза FMD (с NV⁽⁻⁾ центрами) размером в несколько микрон (кривая 3). Последняя выходит на насыщение при несколько меньших (~ 0.2 – 0.3 мВт) мощностях микроволн, чем для частиц флуоресцентного алмаза размером 100 нм, что указывает на несколько более высокое, но не отличающееся кардинально кристаллическое качество облученных высокоэнергетическими электронами микрокристаллов НРНТ Ib алмаза, чем 100 нм частиц, полученных размолотом из таких же кристаллов микронного размера и последующим облучением. Более ранняя тенденция к насыщению сигнала ЭПР $g_1 = 4.27$ в образце FMD (по сравнению с FND-1, FND-2) обнаруживается уже в интервале микроволновых мощностей 0.03–0.2 мВт, когда 100 нм и микронные образцы с NV⁽⁻⁾ центрами демонстрируют разные отклонения (сильные и слабые) от линейной зависимости $I_{pp} \sim \sqrt{P_{MW}}$ при малых мощностях (рис. 3). Таким образом, парамагнитные и другие решеточные дефекты, расположенные на поверхности 100 нм частиц, еще не оказывают сильного влияния на времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации возбужденного микроволнами состояния $|^3A_2, +1\rangle$ NV⁽⁻⁾ центров. Данная ЭПР методика может использоваться для оценки

⁷ Например, в детонационном алмазе с содержанием NV⁽⁻⁾ центров около ~ 1.2 ppm ЭПР сигнал $g_1 = 4.27$ не насыщается вплоть до микроволновой мощности в 200 мВт в связи с большой концентрацией парамагнитных центров $S = 1/2$ (1300 ppm) и других немагнитных дефектов в кристаллической решетке, в том числе связанных с присутствием азотных пар (А-центров) в количестве до 2 wt.%.

потенциальной пригодности $NV^{(-)}$ центров в качестве центров люминесценции в конкретных субмикронных кристаллах, поскольку высокое кристаллическое качество решетки алмаза вокруг центра способствует появлению длительных времен как спиновой, так и оптической⁸ релаксации, и наоборот. Дополнительно на рис. 4 показаны спектры ЭПР исследуемых образцов FND-1, FND-2 и референтного микрокристаллического образца FMD в широком диапазоне магнитных полей (от 120 до 320 мТ). На всех спектрах вблизи верхней границы этого интервала присутствует сигнал, соответствующий так называемому разрешенному переходу $x, y \Delta m_s = 1$ между уровнем энергии не чувствительного к магнитному полю состояния $|^3A_2, 0\rangle$ с $m_s = 0$ и одним из уровней триплетного состояния $NV^{(-)}$ центра с $m_s = \pm 1$, претерпевающего зеемановский сдвиг в сторону больших энергий. Данный сигнал, соответствующий низкополювому x, y разрешенному переходу в микроволновом диапазоне, расположен примерно при ~ 281 мТ (при $\nu = 9.44$ GHz). Спектры, приведенные на рис. 4, измерены при $P_{MW} = 1 \mu W$, т.е. малой мощности. С увеличением микроволновой мощности интенсивность ЭПР линии $x, y \Delta m_s = 1$ (для образцов FND-1, FND-2) достигает максимума, насыщается и далее падает по интенсивности еще быстрее, чем интенсивность линии ЭПР для

⁸ Здесь подразумевается случай оптической накачки и релаксации оптически возбужденного состояния $NV^{(-)}$ центра.

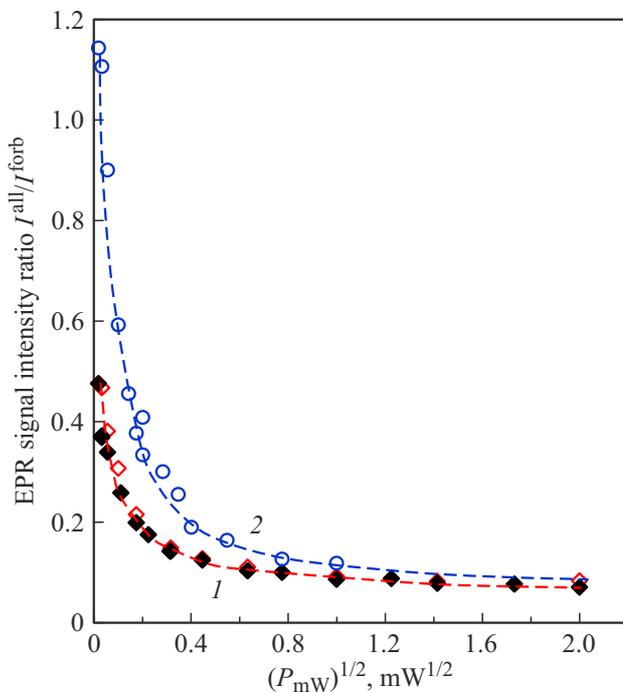


Рис. 5. Отношение пиковых интенсивностей линий ЭПР для разрешенного ($x, y \Delta m_s = 1$) и запрещенного ($\Delta m_s = 2$) переходов (I_{all}/I_{forb}) в зависимости от P_{MW} для образцов FND-1 и FND-2 (черные и красные незаполненные ромбы) и референтных FMD микрокристаллов НРНТ Ib алмаза с $NV^{(-)}$ центрами (синие незаполненные кружки).

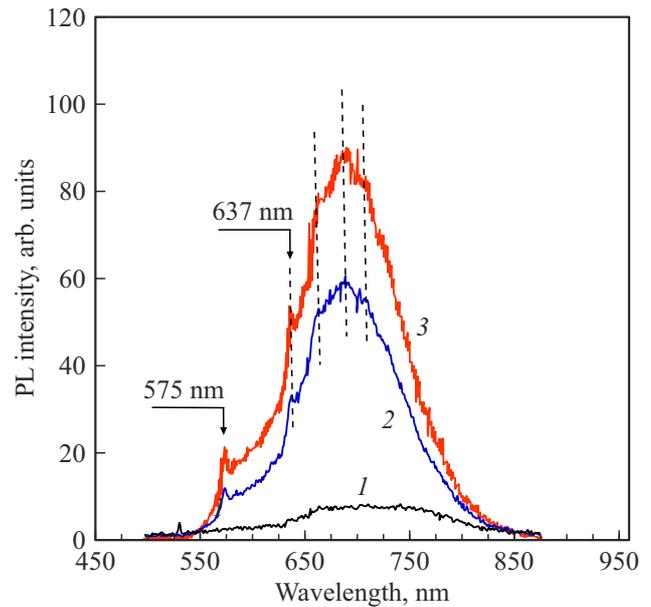


Рис. 6. Спектры люминесценции 100 нм частиц синтетического НРНТ Ib алмаза с $NV^{(-)}$ центрами для материалов с разной дозой облучения высокоэнергетическим электронным пучком (FND-1, FND-2, FND-3). Спектры возбуждались лазерным излучением 532 нм.

запрещенного перехода $\Delta m_s = 2$. При микроволновых мощностях свыше 7 мW первая становится практически ненаблюдаемой⁹ в наночастицах размером 100 нм (из-за уширения и уменьшения по пиковой амплитуде), тогда как вторая (линия запрещенного перехода) наблюдается вплоть до мощностей порядка 160 мW. На рис. 5 показано отношение I_{all}/I_{forb} пиковых амплитуд линий ЭПР для разрешенного ($x, y \Delta m_s = 1$) и запрещенного ($\Delta m_s = 2$) переходов в зависимости от P_{MW} для образцов FND-1, FND-2 и FMD. Видно, что экспериментальные точки для FND-1 и FND-2 (черные и красные ромбы) практически совпадают и лежат на одной кривой 1. При этом с ростом P_{MW} отношение I_{all}/I_{forb} быстро (в интервале $P_{MW} = 0-1$ мW) падает в обоих случаях. Вместе с тем, отношение I_{all}/I_{forb} для FMD микрокристаллов НРНТ Ib алмаза с $NV^{(-)}$ центрами характеризуется большими значениями в интервале $P_{MW} = 0-1$ мW (синие кружки, рис. 5), что соответствует лучшей наблюдаемости сигнала от разрешенного $x, y \Delta m_s = 1$ перехода в FMD в этом диапазоне мощностей. Отношение I_{all}/I_{forb} при этом спадает еще быстрее (от 1.14 до 0.07), чем для образцов FND-1 и FND-2, в интервале мощностей 0-4 мW (кривая 2 на рис. 5). Это дополнительно указывает и на особую чувствительность ЭПР линии разрешенного перехода ($x, y \Delta m_s = 1$) в $NV^{(-)}$ центре к дефектам и несовершенствам кристаллической решетки на поверхности наночастиц. Действие последних сводится к

⁹ В кристаллах микронных размеров ЭПР сигнал от разрешенных переходов $\Delta m_s = 1$ в $NV^{(-)}$ центрах наблюдается вплоть до мощностей микроволн порядка 100 мW.

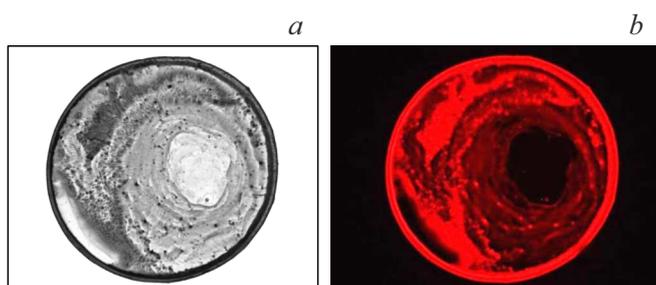


Рис. 7. Оптическое изображение высушенной капли водной суспензии наночастиц синтетического алмаза с $NV^{(-)}$ центрами FND-3 (a) и соответствующее флуоресцентное изображение капли (b), полученное с использованием эпифлуоресцентного микроскопа и подсвечивающего лазера с длиной волны 532 nm. Области интенсивного красного свечения соответствуют участкам на подложке, в которых реализуется наибольшая концентрация осажденных частиц FND-3. Диаметр кольца — 0.8–0.9 mm.

уширению линии разрешенного перехода и уменьшению ее пиковой интенсивности. Этот эффект усиливается с уменьшением размера частиц (вплоть до 5–10 nm) настолько, что в частицах размером 5–10 nm разрешенные переходы вообще не наблюдаются [5,6]. Не последнюю роль в уширении линии разрешенного перехода, по-видимому, играет локальный разброс параметров спингамильтониана D, E по ансамблю $NV^{(-)}$ центров в материале. Влияние механических напряжений, возникающих в кристаллитах, на числовые параметры спингамильтонианов для уровней 3A_2 и 3E детально обсуждалось в [15,27]. Анализ интегральных интенсивностей сигналов ЭПР $g_1 = 4.27$, полученных методом двойного интегрирования и отнесенных к массам исследуемых порошков, свидетельствует о концентрации флуоресцентных $NV^{(-)}$ центров в FND-1, FND-2 и FND-3 порядка ~ 1.2 , ~ 4 и 5.5 ppm. Таким образом, метод ЭПР может быть использован для независимой оценки концентрации $NV^{(-)}$ центров во флуоресцентных алмазах размером менее 100–150 nm, где эти центры были специально (путем облучения пучками высокоэнергетических электронов) созданы.

Люминесценция

Спектры люминесценции FND-1, FND-2 и FND-3, получаемые при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 nm, демонстрируют характерные широкие полосы, связанные с эмиссией от $NV^{(-)}$ центров (рис. 6, кривые 1, 2 и 3). Идентичность последних двух спектров проверялась их наложением и совмещением с использованием подгоночного масштабного коэффициента. На обоих спектрах (2 и 3) присутствуют идентичные особенности, отмеченные вертикальными пунктирными линиями (рис. 6). Материал с наиболее длительным временем экспозиции высокоэнергетическими электронами (FND-3), и наибольшей концентрацией

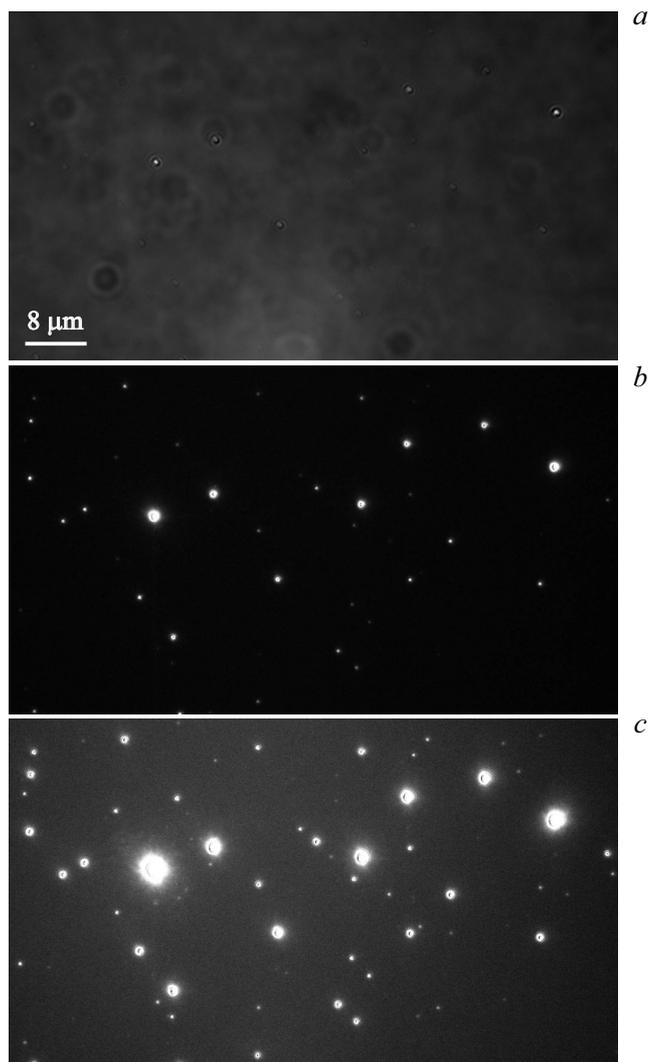


Рис. 8. Оптические и флуоресцентные изображения изолированных частиц FND-2 на стеклянной подложке, полученные с помощью разных методов оптической микроскопии: в режиме дифференциального интерференционного контраста при облучении белым светом (a) и при облучении возбуждающим лазерным излучением на длине волны 561 nm с временами экспозиции снимка 60 (b) и 600 ms (c).

$NV^{(-)}$ центров демонстрирует полосу люминесценции в интервале от 600 до 820 nm, включающую узкую бесфонную линию при 637 nm и изломы в диапазоне 650–820 nm, связанные с фоновыми повторениями. Спектр такого вида практически полностью совпадает со спектром флуоресцентных синтетических кристаллов алмаза микронных размеров, полученных с использованием такой же техники облучения [28]. Интенсивность люминесценции FND-3 оказывается достаточной для практического использования. Флуоресцентное изображение высушенной капли суспензии наночастиц FND-3, полученное с помощью фильтра, пропускающего излучение в интервале 600–660 nm, показано на рис. 7. Оно свидетельствует о наличии более или менее однородно

и ярко светящихся областей внутри кольца, размер которого задается диаметром капли. Интенсивность свечения этих областей пропорциональна концентрации осажденного в них материала при высыхании капли с суспензией. На рис. 8 представлены изображения осажденных на подложку изолированных частиц FND-2 и их агрегатов, полученные с помощью многофункционального микроскопа в режиме дифференциального интерференционного контраста при облучении белым светом (рис. 8, *a*), и в режиме флуоресценции при облучении 561 nm излучением и временами экспозиции 60 и 600 ms (рис. 8, *b, c*). С увеличением времени экспозиции кадра до 600 ms становится видно больше частиц, имеющих меньшее число эмиссионных центров и не проявляющихся при экспозиции в 60 ms. При этом на обоих флуоресцентных изображениях (рис. 8, *b, c*) отлично проявляются малые частицы с низкой эмиссионной способностью, которые по фундаментальным соображениям не могут быть разрешены на дифференциальных интерференционно-контрастных изображениях, полученных в режиме на пропускание (рис. 8, *a*). Они имеют размеры меньше 50 nm и соответственно меньшее количество эмиссионных $NV^{(-)}$ центров. В свою очередь наиболее яркие пятна на рис. 8, *b, c* обусловлены агрегатами из трех-четырех (и более) случайно аглютинированных 100 nm частиц. Превосходные флуоресцентные характеристики FND-3 обусловлены как высокой концентрацией $NV^{(-)}$ центров (5.5 ppm), так и высоким качеством решетки алмаза в частицах-кристаллитах со средним размером 100 nm. Средний поток фотонов, идущий от одной флуоресцентной частицы FND-3 в используемых (в данной работе) условиях оптического возбуждения, достаточно интенсивный и составляет около $\sim (9-10) \cdot 10^6$ kcs/s. Если предположить, что один только $NV^{(-)}$ центр испускает квазистационарный поток фотонов величиной ~ 20 kcs/s, как это имеет место для малых частиц с одним центром внутри [1], то мы получим около $\sim 450-500$ $NV^{(-)}$ центров в одной ~ 100 nm частице FND-3. Оценки, сделанные из измерений интенсивности люминесценции, неплохо совпадают с оценками концентрации $NV^{(-)}$, полученными из анализа интегральной интенсивности ЭПР сигнала $g_1 = 4.27$. Общее количество дефектов, индуцированных разломом, как в самой решетке, так и в механически поврежденной области вблизи поверхности (глубиной до 10–12 nm), является несущественным для гашения люминесценции $NV^{(-)}$ центров внутри таких 100 nm частиц, и может заранее контролироваться методом электронного парамагнитного резонанса. Изготовленные специально облученные и отожженные синтетические НРНТ кристаллы Ib алмаза 100 nm размера могут использоваться в микро-оптических устройствах, волоконных системах и сенсорах, работающих на принципах нанофотоники. По своим оптическим эмиссионным характеристикам они ненамного уступают объемным микрокристаллам алмаза с $NV^{(-)}$ центрами. Специальные исследования позволили установить, что изготовленные наночастицы могут использоваться при

изучении биологических объектов: для оконтуривания внутриклеточных органелл [29] и трекинга движения клеток [30]. Излучение от частиц, введенных в подкожную область подопытных лабораторных животных, также легко регистрируется стандартными оптическими средствами.

Заключение

Синтетические наноалмазы с размером частиц ~ 100 nm, облученные в субмикронном морфологическом состоянии, а затем отожженные, демонстрируют высокую (до 5.5 ppm) концентрацию $NV^{(-)}$ центров одновременно с отсутствием заметного числа поверхностных дефектов (мультивакансий), наводимых исходным механическим разломом. Метод ЭПР с регистрацией слабых сигналов в половинном магнитном поле является эффективным не только для экспресс-оценки концентрации $NV^{(-)}$ центров в синтетических НРНТ Ib флуоресцентных наноалмазах, но и для оценки качества кристаллической решетки в окрестности $NV^{(-)}$ центров по виду кривых насыщения амплитуд ЭПР сигналов, соответствующих запрещенным и разрешенным переходам в этих триплетных центрах. Кристаллическое качество решетки в 100 nm частицах флуоресцентного алмаза не сильно отличается от такового для объемного алмаза, и является достаточно приемлемым для получения яркой и сверхяркой люминесценции от таких частиц. Интегральная интенсивность сигнала ЭПР от $NV^{(-)}$ центров, связанного с запрещенными переходами, коррелирует с интенсивностью люминесценции $NV^{(-)}$ центров в 100 nm частицах в спектральном диапазоне 600–800 nm.

Благодарности

Авторы благодарят проф. Казуюки Такаи (Hosei University, Japan) за содействие в магнитных исследованиях. В.Ю.О. благодарит университет Ecole Normale Supérieure de Paris-Saclay (Gif-sur-Yvette, France) за поддержку в качестве приглашенного профессора и возможность проведения экспериментов по теме данной работы.

Финансирование работы

Эта работа была поддержана Российским научным фондом (соглашение 21-12-00264).

Конфликт интересов

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов в рамках исследования, изложенного в данной статье.

Список литературы

- [1] H.C. Chang, W.W.W. Hsiao, M.C. Su. *Fluorescent nanodiamonds*. (John Wiley & Sons, Hoboken-Chichester-Oxford, 2019).
- [2] S.J. Yu, M.W. Kang, H.C. Chang, K.M. Chen, Y.C. Yu. *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (50), 17604 (2005). DOI: 10.1021/ja0567081
- [3] R. Schirhagl, K. Chang, M. Loretz, C.L. Degen. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **65**, 83 (2004). DOI: 10.1146/annurev-physchem-040513-103659
- [4] O. Shenderova, G. McGuire. *Biointerphases*, **10**, 030802 (2015). DOI: 10.1116/1.4927679
- [5] A.I. Shames, V.Y. Osipov, H.J. von Bardeleben, J.P. Boudou, F. Treussart, A.Y. Vul'. *Appl. Phys. Lett.*, **104** (6), 063107 (2014). DOI: 10.1063/1.4865205
- [6] A.I. Shames, V.Y. Osipov, J.P. Boudou, A.M. Panich, H.J. von Bardeleben, F. Treussart, A.Y. Vul'. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **48** (15), 155302 (2015). DOI: 10.1088/0022-3727/48/15/155302
- [7] J.H.N. Loubser, J.A. van Wyk. *Rep. Prog. Phys.*, **41**, 1201 (1978). DOI: 10.1088/0034-4885/41/8/002
- [8] A.M. Zaitsev *Optical properties of diamond: A data handbook*. (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2001). DOI: 10.1007/978-3-662-04548-0
- [9] G. Davies, M.F. Hamer. *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.*, **348** (1653), 285 (1976). DOI: 10.1098/rspa.1976.0039
- [10] V.Y. Osipov, F. Treussart, S.A. Zargaleh, K. Takai, F.M. Shakhov, B.T. Hogan, A. Baldycheva. *Nanoscale Res. Lett.*, **14** (1), 1 (2019). DOI: 10.1186/s11671-019-3111-y
- [11] G.K. Walters, T.L. Estle. *J. Appl. Phys.*, **32**, 1854 (1961). DOI: 10.1063/1.1728252
- [12] T. Roskopf, A. Dussaux, K. Ohashi, M. Loretz, R. Schirhagl, H. Watanabe, S. Shikata, K.M. Itoh, C.L. Degen. *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 147602 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.147602
- [13] D.W. Boukhvalov, V.Y. Osipov, K. Takai. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 14592 (2021). DOI: 10.1039/D0CP05914E
- [14] V.Y. Osipov, F.M. Shakhov, K.V. Bogdanov, K. Takai, T. Hayashi, F. Treussart, A. Baldycheva, B.T. Hogan, C. Jentgens. *Nanoscale Res. Lett.*, **15** (1), 1 (2020). DOI: 10.1186/s11671-020-03433-7
- [15] M.W. Doherty, V.V. Struzhkin, D.A. Simpson, L.P. McGuinness, Y. Meng, A. Stacey, T.J. Karle, R.J. Hemley, N.B. Manson, L.C.L. Hollenberg, S. Praver. *Phys. Rev. Lett.*, **112** (4), 047601 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.047601
- [16] D.A. Broadway, B.C. Johnson, M.S.J. Barson, S.E. Lillie, N. Dontschuk, D.J. McCloskey, A. Tsai, T. Teraji, D.A. Simpson, A. Stacey, J.C. McCallum, J.E. Bradby, M.W. Doherty, L.C.L. Hollenberg, J.-P. Tetienne. *Nano Lett.*, **19** (7), 4543 (2019). DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b01402
- [17] V.Y. Osipov, F.M. Shakhov, N.N. Efimov, V.V. Minin, S.V. Kidalov, A.Y. Vul'. *Solid State Phys.*, **59** (6), 1146 (2017). DOI: 10.1134/S1063783417060191
- [18] W.V. Smith, P.P. Sorokin, I.L. Gelles, G.J. Lasher. *Phys. Rev.*, **115**, 1546 (1959). DOI: 10.1103/PhysRev.115.1546
- [19] B.R. Smith, D.W. Inglis, B. Sandnes, J.R. Rabeau, A.V. Zvyagin, D. Gruber, C.J. Noble, R. Vogel, E. Osawa, T. Plakhotnik. *Small*, **5**, 1649 (2009). DOI: 10.1002/sml.200801802
- [20] V.Y. Osipov, A.I. Shames, T. Enoki, K. Takai, M.V. Baidakova, A.Y. Vul'. *Diam. Relat. Mat.*, **16** (12), 2035 (2007). DOI: 10.1016/j.diamond.2007.06.003
- [21] S. Sotoma, D. Terada, T.F. Segawa, R. Igarashi, Y. Harada, M. Shirakawa. *Sci. Rep.*, **8** (1), 1 (2018). DOI: 10.1038/s41598-018-23635-5
- [22] Á Gali. *Nanophotonics*, **8** (11), 1907 (2019). DOI: 10.1515/nanoph-2019-0154
- [23] S.D. Subedi, V.V. Fedorov, J. Peppers, D.V. Martyshkin, S.B. Mirov, L. Shao, M. Loncar. *Opt. Mater. Express*, **9** (5), 2076 (2019). DOI: 10.1364/OME.9.002076
- [24] M.W. Doherty, N.B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, L.C.L. Hollenberg. *Phys. Rep.*, **528** (1), 1 (2013). DOI: 10.1016/j.physrep.2013.02.001
- [25] A.I. Shames, V.Y. Osipov, H.J. von Bardeleben, A.Y. Vul'. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **24** (22), 225302 (2012). DOI: 10.1088/0953-8984/24/22/225302
- [26] S. Felton, A.M. Edmonds, M.E. Newton, P.M. Martineau, D. Fisher, D.J. Twitchen, J.M. Baker. *Phys. Rev. B.*, **79** (7), 075203 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.075203
- [27] M.W. Doherty, N.B. Manson, P. Delaney, L.C.L. Hollenberg. *New J. Phys.*, **13** (2), 025019 (2011). DOI: 10.1088/1367-2630/13/2/025019
- [28] A.I. Shames, V.Y. Osipov, K.V. Bogdanov, A.V. Baranov, M.V. Zhukovskaya, A. Dalis, S.S. Vagarali, A. Rampersaud. *J. Phys. Chem. C.*, **121** (9), 5232 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12827
- [29] I. Rehor, J. Slegelova, J. Kucka, V. Proks, V. Petrakova, M.-P. Adam, F. Treussart, S. Turner, S. Bals, P. Sacha, M. Ledvina, A.M. Wen, N.F. Steinmetz, P. Cigler. *Small*, **10** (6), 1106 (2014). DOI: 10.1002/sml.201302336
- [30] S. Haziza, N. Mohan, Y. Loc-Mie, A.M. Lepagnol-Bestel, S. Massou, M.P. Adam, X.L. Le, J. Viard, C. Plancon, R. Daudin, P. Koebel, E. Dorard, C. Rose, F.-J. Hsieh, C.-C. Wu, B. Potier, Y. Herault, C. Sala, A. Corvin, B. Allinquant, H.-C. Chang, F. Treussart, M. Simonneau. *Nat. Nanotechnol.*, **12** (4), 322 (2017). DOI: 10.1038/nnano.2016.260