

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Füüsika instituut

Materjaliteadus

Caius Miller

**Mikrolahutusega optiline termomeetria kasutades teemantmaterjalis sisalduvaid
luminesseeruvaid Germaanium-vakants tsentreid**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: TÜFI MSc Laurits Puust
TÜFI vanemteadur PhD Ilmo Sildos

2021

Mikrolahutusega optiline termomeetria kasutades teemantmaterjalis sisalduvaid luminesseeruvaid Germaanium-vakants tsentreid

Käesolevas töös uuritakse germaanium-vakants (GeV) defekte sisaldavate nanoteemantide (ND – inglise keelest „nanodiamond“) agregaatide optilisi omadusi. Teemandi agregaadid on laiali jaotatud erineva hüdrofiilsusega alustel (räni (Si) plaat või anataasi (TiO₂) kile Si plaadil) ning töö eesmärk on saavutada millimeetri suurusjärgus praktiliselt homogeenne jaotus ND agregaatidele. ND ja vee kolloidlahus tilgutatakse alusele, mille järel uuritakse GeV defektide luminesentsi spektreid laias temperatuuri vahemikus (90-473 K). Kasutades üksikut ND mikroagregaatit TiO₂ kilel demonstreerime optilise termomeetria toimimist suures temperatuuride vahemikus, mis hõlmab endas ka biotemperatuure.

Märksõnad: teemant, germaanium-vakants, luminesents, optiline termomeetria

CERCS kood ja nimetus: P260, Tahke aine: elektrooniline struktuur, elektrilised, magneetilised ja optilised omadused, ülijuhtivus, magnetresonants, spektroskoopia

Toward performance and applications of large area optical thermometry based on the luminescence of germanium-vacancy defects in diamond nanocrystals

Herein optical properties of aggregates of hydrophobic nanodiamonds (NDs) with germanium-vacancy (GeV) defects distributed on substrates with different hydrophilicities (bare Si or TiO₂ (anatase) film on Si substrate) are investigated with an aim to achieve millimeter-scale, nearly homogeneous spatial distribution of ND aggregates. ND aggregates are spread by drop casting of a water colloid. The luminescence spectra of GeV defects are studied in a wide temperature range (85–400 K). The possibility of optical thermometry operating in a wide temperature range also covering biotemperatures is demonstrated using a separate microaggregate of NDs on the anatase film.

Keywords: diamond, germanium-vacancies, luminescence, optical thermometry

CERCS code and title: P260, Condensed matter: electronic structure, electrical, magnetic and optical properties, superconductors, magnetic resonance, relaxation, spectroscopy

Sisukord

Lühendid	5
Sissejuhatus.....	6
1. Teoreetiline ülevaade	7
1.1 Spektroskoopia.....	7
1.1.1 Neeldumine ja luminesents	7
1.1.2 Kromofoorid ja nende luminesents	7
1.1.3 Debye temperatuur.....	8
1.1.4 Raman hajumine	8
1.1.5 Spektraalne laienemine	9
1.1.6 Spektraalne nihe.....	9
1.2 Teemant.....	10
1.2.1 Germaanium vakants (GeV)	11
1.2.2 Biomeditsiiniline kuvamine	12
1.2.3 Nanoteemandid biomeditsiinilises kuvamises	13
1.2.4 Nanotermomeetria.....	13
1.3 Materjaliteadus.....	14
1.3.1 Pindpinevus.....	14
1.3.2 Märgumine	14
1.3.3 Si ja SiO ₂	14
1.3.4 Ti ja TiO ₂ anataas.....	15
1.3.5 Kohvi-ringi efekt.....	15
2. Aparatuur ja katseobjektid	16
2.1 Aparatuur	16
2.2 Uurimisobjektid	17

3. Eksperimentaalosa	18
3.1 Ergastus.....	18
3.1 Koha ja valimine	18
3.2 Intensiivsuse ja temperatuuri valimine	18
3.3 Interpreteerimine.....	18
4. Mõõtmistulemused ja analüüs.....	19
4.1 SEM	19
4.2 Luminestantsi spekter.....	20
4.3 Temperatuuri nihe.....	21
4.4 Signaali muutus ajas	22
Kokkuvõte.....	25
Edasised uuringud.....	26
Tänuavaldused	26
Viited.....	27
Lisa 1.....	30

Lühendid

NV – lämmastik-vakants

GeV – germaanium-vakants

SiV – räni-vakants

ND – nanoteemant

HPHT – kõrge rõhu ja kõrge temperatuuri meetod (ingl. k *high pressure and high temperature*)

SiO₂ – ränioksiid

TiO₂ – titaanoksiid

Sn – tina

Pb – plii

Si – räni

Ge - Germaanium

DWF – Debye Waller faktor

SEM – skaneeriv elektron mikroskoop

UV – ultraviolett

CT – kompuutertomograafia (ingl. k computer tomography)

PAI – fotoakustiline kuvamine (ingl. k photo acoustic imaging)

MOSFET – isoleeritud paisuga väljatransistor (ingl. k metal-oxide-semiconductor field effect transistor)

NO - nanoosakesed

Sissejuhatus

Teemandi fotoonikat on uuritud aastakümneid ning tänapäeval on suure potentsiaaliga defektideks perioodilisustabeli neljanda grupi elemente sisaldavad defektid (Ge, Si, Sn, Pb). Teemandi defekte arendatakse kasutuseks sensoritena, biomarkeritena, valgusallikatena ning kvantbittidena [1]. Käesolevas töös uurisime teemandi luminesentsi omadusi kasutuseks nanotermomeetrias ning biomeditsiinilises kuvamises. Makrosuuruses teemandi termomeetria sai alguse NV tsentri kiirguse jaotuse sõltuvusel temperatuurist [2]. Teemandi kiles on mõõdetud ja modelleeritud SiV tsentri nullfoononriba asukohta ja laiuse sõltuvust temperatuurist, kus leiti, et asukohta kirjeldab funktsioon aT^2+bT^4 ja laiust kirjeldab funktsioon $aT^3+bT^5+cT^7$ [3]. Samasugune sõltuvus on leitud NE8 defekte sisaldavas makroteemandis [4]. SiV defektidel põhinev termomeetria on teostatud ka HPHT meetodil kasvatatud teemandi mikrokristallidel [5, 6]. Sama defekti kiirgusega on demonstreeritud bioloogiliste objektide optilist kujutamist [7]. GeV defekt on struktuurilt ning luminesentsilt sarnane SiV defektile. GeV tsentreid sisaldavatel nanoteemantidel on tehtud ulatuslikud katsed nende optiliste omaduste välja selgitamiseks. Optiliste omaduste hulgas on uuritud nullfoononriba asukohta sõltuvust temperatuurist [8, 9]. Oma töös uurime GeV defekte sisaldavate nanoteemantide luminesentsi sõltuvust temperatuurist, et neid kasutada nanotermomeetriaks ning biomeditsiiniliseks kuvamiseks.

Saades selge luminesentsi ja temperatuuri sõltuvuse on edasine areng katsetada bioobjektidel, kuid vahesammuna uurime nanoteemantide luminesentsi suurel pinnal jaotatuna. Tahame signaali, mis ei sõltu aluse asukohast, vaid ainult keskkonna tingimustest ehk meil on vaja võimalikult homogeenset jaotust. Uurime, kas homogeensemata tulemuse saame kasutades hüdrofiilset või hüdrofoobset alust, tilgutades vee ja nanoteemantide segu pindadele ning vaadates nanoteemantide jaotust peale kuivamist. Kasutame Si ja TiO_2 aluseid, mis on tuntud ja levinud materjalid: Si on levinuim element maakorras ning seda leiame elektroonikas ning TiO_2 on tuntud värvaine, mis annab valget värvi. Si on hüdrofoobne ning TiO_2 on hüdrofiilne ning naturaalselt hüdrofiilsust sai veel suurendatud UV kiirgusega.

1. Teoreetiline ülevaade

1.1 Spektroskoopia

Spektroskoopia on füüsikaharu, mis käsitleb kiirguse vastastikmõju ainega – kiirgust kasutatakse aine uurimiseks. Ainet saab kiiritada paljude erinevate osakestega nagu elektronid, neutronid, fotonid jne. Antud töö puhul on kasutatavaks kiirguseks fotonid lainepikkustega 400-900 nm (inimsilmale nähtav lainepikkuste vahemik on 380-760 nm) ja uuritav aine on teemant ning selles paiknevad lisandtsentrid. Footoneid kasutatakse objekti ergastamiseks ning registreeritakse signaal ehk fotonid, mis objektist kiirguvad peale aineosakeste ning kiirguse interaktsiooni. Vastastikmõju tõttu on registreeritav signaal ning ergastamiseks kasutatud kiirgus erinevad. Registreeritav signaal esitatakse spektri kujul, mis tähendab, et signaal, mis on registreeritud valguse intensiivsus, on esitatud lainepikkuste kohta. Spektrid ja seal sisalduv info sõltub temperatuurist, mille kaudu saab neid kasutada optiliseks termomeetriaks.

1.1.1 Neeldumine ja luminesents

Neeldumine on ainesse sisenenud valguse intensiivsuse kahanemine läbitud teepikkusega. Footonite levimisel aines läheb osa energiat elektronide ja foononite (aine võnkeenergia kvant) ergastamiseks ehk erinevate aine koostisosade võnkuma panemiseks. Ergastatud osakesed on kõrgemal energianivool ning energia miinimumi printsiibi tõttu ei taha osakesed ergastunud olla ja relakseeruvad. Relakseerumisel on võimalus, et kiirgub välja foton, mis juhul toimuvat protsessi nimetatakse luminesentsiks. Tulenevalt elektronide ja foononite kindlatest energiatasemetest võivad luminesentsi spektris esineda karakterseid piigid. Käesoleva töö puhul on luminesentsi piikides info, mida me kasutame uuritava aine kirjeldamiseks. Kõigepealt me kiiritame objekti valgusega, mida objekt neelab, ning seejärel registreerime luminesentsi.

1.1.2 Kromofoorid ja nende luminesents

Kromofoorid on valgust neelavad ja kiirgavad osakesed, milleks selles töös on teemandis paiknevad lisandtsentrid. Lisandtsentrite luminesents esineb kahe osana: nullfoononriba ning foonon külgriba, kus nullfoononriba puhul osaleb relakseerumisel vaid elektron. Elektroni relakseerumisel koos foononitega tekib kiirguse riba, mida nimetatakse foonon külgribaks. Elektroni energianivoode vahe on suur, selles vahemikus, nn. keelutsoonis, elektron olla ei saa. Kuna elektroni energiatasemed on piiratud, siis ka relakseerumisel tekkivate fotonite energiad on

piiratud ehk tekkiv nullfoononriba on kitsas. Foonon külgriba on lai, kuna foononid on lähedaste energianivoodega ning neid võib kiirgumise protsessis osaleda erinev arv. Foonon külgriba asub, võrreldes nullfoononribaga, lainepikkuste punasemas alas, kuna kiirgumine enamasti toimub foonontasemele ja sealt edasi toimub kiirgumiseta kustumine madalamale energiatasemele ehk osa energiat läheb süsteemi siseenergiaks ehk sisuliselt soojuseks mitte footoniks. Nullfoononriba sobib hästi materjali uurimiseks, kuna see on spektraalselt kitsas, aga foonon külgriba on liiga lai. Laia piigi puhul on keeruline eristada piiki müra- ning teistest piikidest ja seeläbi on ka keerulisem sobitada mudeleid. Praktikas foonon külgriba segab nullfoononriba mõõtmist, mistõttu me uurime lisandtsentreid, millel on võimalikult intensiivne nullfoononriba ja nõrk foonon külgriba. Teemandi puhul on kromofoori luminesents enamasti tugev, kuna teemandil puudub üksiku foononi neeldumine. Infrapuna spektris on näha vaid kahe ja kolme foononi neeldumine. Ühe foononi neeldumist ei toimu, kuna teemandi struktuuril on tugev sümmeetria, kus C-C sidemed on infrapunases mitteaktiivsed [10].

1.1.3 Debye temperatuur

Nullfoononriba ning foonon külgriba intensiivsuste suhe sõltub tugevalt temperatuurist ning seda sõltuvust iseloomustab Debye temperatuur. Temperatuuri kasvamisega väheneb nullfoononriba intensiivsus ja kasvab foonon külgriba intensiivsus. Suhet nende kahe spektraalse riba vahel kirjeldab Debye Walleri faktor (DWF), mida arvutatakse valemiga:

$$DWF = \frac{I_{ZPL}}{I_{ZPL} + I_{ph.-sideband}}$$

Kõrge Debye temperatuur tähendab, et temperatuuri mõju luminesentsile on väiksem ning nullfoononriba on nähtav ka kõrgetel temperatuuridel. Teemandil on kõigist tahkistest kõige suurem Debye temperatuur (2000 K) ehk foononite ergastamine toimub kõrgetel temperatuuridel ning elektronide-foononite seotus ei sega elektronüleminekuid.

1.1.4 Raman hajumine

Maailmas võib täheldada mitut sorti valguse hajumist nagu näiteks Rayleigh hajumine, mille tõttu taevas on päeval sinine ning loojangul punane või Mie hajumine, mille tõttu on pilved valged. Selles töös esineb kolmandat sorti hajumist, milleks on Raman hajumine. Valguse suunamisel objektile tekib erinevatest hajumistest põhiliselt Rayleigh hajumine, mis on elastne hajumine ehk osakeste energia ei muutu, muutub ainult suund. Raman hajumine tekib Rayleigh hajumisest kõrgematel ja madalamatel lainepikkustel, kuna see on mitteelastne hajumine ehk osa footoni

energiast antakse ära. Energia antakse võrevõnkumistele või võetakse juurde võrevõnkumistelt: kui materjal ergastatakse energiaga ja kiirgub välja vähem energeetilisem footon, kuna osa energiast läks võrele, on tegemist Stokes'i joonega, kui ergastatakse juba ergastunud osake, siis kiirgub välja suurema energiaga footon, kuna osa energiat võetakse võrelt, ning tegemist on antiStokes'i joonega. Stokes'i ning anti-Stokes'i jooned on paarikaupa. Hajumise tõenäosus on väike: enamasti 10^6 korda nõrgem Rayleigh hajumisest ning see sõltub materjalist ja ergastavast lainepikkusest. Selles töös ilmnevad spektrites teemanti, amorfse süsiniku ja anataasi Ramanjooned, millest on näha vaid Stokes'i jooned, kuna vaadatakse ergastavast lainepikkusest punasema ala poole. Meie spektrites esinevatest piikidest on teada, et 1332 cm^{-1} on teemandi, $507/519\text{ cm}^{-1}$ (kattuvad) ja 640 cm^{-1} on anataasi, $1540\text{--}1600$ ja 1350 cm^{-1} on amorfse süsiniku ja 520 cm^{-1} on räni Raman-aktiivsed sagedused [11–14].

1.1.5 Spektraalne laienemine

Luminestsents tekib kindlate üleminekutena energiatasemete vahel nii, et loogiliselt peaksid fotoluminestsentsi spektrites olemad kitsad piigid, mis vastavad mingitele üleminekutele, aga see kehtib vaid üksiku aatomi kohta. Reaalses spektris põhjustavad piikide laienemist Heisenbergi määramatuse printsiip ning kristallvõre mittehomoogeensus. Neist esimene on nn. homogeenne laienemine: footon tekib elektroni relakseerudes ühelt energiatasemelt teisele, kuid antud energiatasemetel on määramatus, mille tõttu on kiirguvad footonid erinevate energiatega. Neist teine on nn. mittehomoogeenne laienemine: paratamatult on igal kiirgustsentril erinev lähiümbrus, mis mõjutab energiatasemeid ning seeläbi ka kiirguvate footonite energiasid. Mõlemad laienemised mõjutavad nii nullfoononriba kui ka foonon külgriba ning nende laienemiste tõttu mõõdetavate piikide täpsus väheneb.

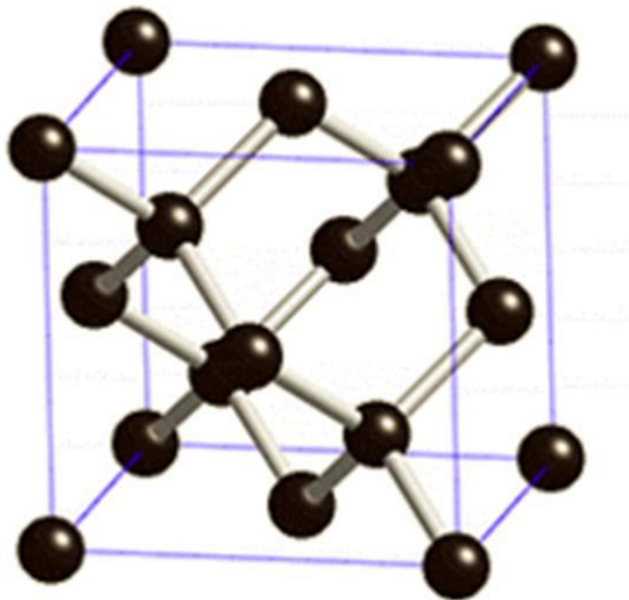
1.1.6 Spektraalne nihe

Spektraalne nihe on nullfoononriba asukoha muutumine sõltuvalt temperatuurist. Ei ole kindlat välja kujunenud arusaama, millest mainitud sõltuvus tuleneb. Teemandis paikneva defekti nullfoononriba sõltuvust temperatuurist on seostatud teemandi keelutsooni energia muutumisega [15]. Teemandi keelutsooni energia sõltuvus temperatuurist põhineb kahel nähtusel: jahtudes teemandi võre tõmbub kokku ehk võrekonstant sõltub temperatuurist ja elektronide ning võre vaheline vastasmõju sõltub temperatuurist [15, 16]. Samas on täheldatud, et teemandis paikneva kromofoori nullfoononriba ja keelutsooni muutused ei ole võrdelised ehk otseselt ei saa kasutada teemandi keelutsooni muutust nullfoononriba asukoha muutumise seletamiseks [18].

1.2 Teemant

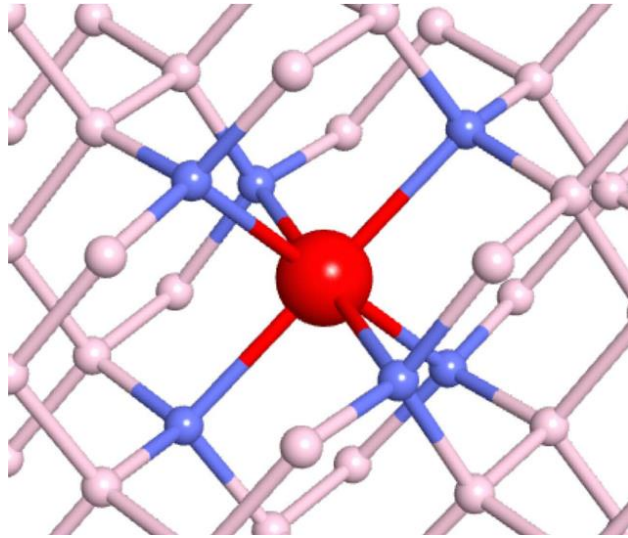
Süsinik on VI element perioodilisuse tabelis ning selle tuntuimad allotroobid on grafiit, grafeen, amorfne süsinik ja teemant. Allotroobid on sama koostisega, aga erineva struktuuriga ained. Teemandi struktuuris on süsiniku sidemed paigutatud tetraeedriliselt erinevalt grafiidist, kus süsinik moodustab tasapinnalised struktuurid, mis on omavahel seotud nõrkade molekulivaheliste jõududega. Teemant esineb looduses suhteliselt harva, kuna grafiidist teemandiks üleminekul on vaja ületada kõrge energiabarjäär ehk tuleb rakendada süsinikule kõrget temperatuuri ja rõhku. See-eest teemandi muundumisel grafiidiks on samuti kõrge energiabarjäär, mis on hea omadus, kuna selle tõttu on teemant metastabiilne faas: mitte minimaalse energiaga, aga stabiilne ehk teemant ei muundu iseeneslikult tagasi grafiidiks.

Teemandi struktuur on kristalliline ehk kindel ja perioodiline. Kristallilist struktuuri kirjeldab ühikrakk, mis määrab aatomite asukohad struktuuris. Joonis 1 on kujutatud teemandi ühikrakk. Perfektne kristallstruktuur moodustub, kui ühikrakk kordub ruumis teise ühikraku kõrval lõpmata arv kordi igas dimensioonis. Reaalses maailmas ei ole ükski kristallvõre täiuslik, vaid esinevad defektid ehk irregulaarsused korduvas struktuuris. Teemandi struktuuris esinevad defektid sõltuvad teemandi kasvamise tingimustest, dopeerimisest, kiiritamisest ning lõõmutamisest.

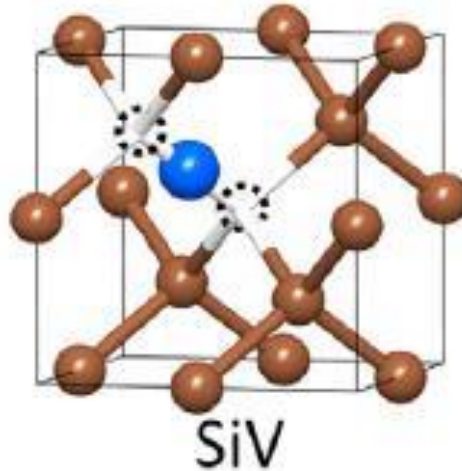


Joonis 1. Teemandi ühikrakk [19]

1.2.1 Germaanium vakants (GeV)



Joonis 2. GeV defekt teemandi iihikrakus [20]



Joonis 3. SiV defekt teemandi iihikrakus [21]

Hetkel on teada sadu erinevaid värvitsentreid, mis sisalduvad teemandis. Need tsentrid on teineteisega võrreldes väga erinevad ning need moodustuvad interstitsiaalidest ja vakantsidest, mis varieeruvad elemendilises koostises, paigutuses ja arvus. Teemandi lühikesed kovalentsed sidemed süsiniku aatomite vahel põhjustavad tugeva vastasmõju vööraatomite ja süsinikuaatomite elektronstruktuuride vahel, mille tulemusel tekivad tugevalt lokaliseeritud elektrontasemed teemandi keelutsoonis. Uuritavad kromfoorid paiknevad teemandis, mis annab neile toatemperatuurse fotostabiilsuse ja hea lokaliseerituse. Selles töös uuriti teemandi struktuuris asuvaid GeV defekte. Joonis 2 on toodud GeV defekti struktuur, mis koosneb ühest germaaniumi

aatomist, mis asendab süsiniku aatomit, ja selle kõrval asetsevast vakantsist, mis on süsiniku aatomi puudumine võresõlmest. Germaaniumi aatom paikneb kahe võresõlme vahel, kuna see on märkimisväärselt suurem süsiniku aatomist ning liikumisel võresõlmest kahe võresõlme vahele ei ole potentsiaalibarjääri. GeV defekt on luminescentsilt ja struktuurilt sarnane SiV defektile (Joonis 3 on välja toodud SiV struktuur), aga sellel on potentsiaali olla parem, kuna teooria kohaselt peaks seda saama toota kontrollitumalt [21].

1.2.2 Biomeditsiiniline kuvamine

Biomeditsiiniline kuvamine on erinevate *in vivo* meetodite kasutamine, et kuvada kehas toimuvaid protsesse. Selline kuvamine annab kasulikku infot haiguste ravimisel, leidmisel ja mõistmisel, kuid protsess ise on tihti keeruline. Juba välja töötatud *in vivo* kuvamise meetodeid saab grupeerida kaheks:

- meetodid, mis on piisavalt täpsed anatoomiliste detailide jäädvustamiseks nagu kompuutertomograafia (CT), aga pole piisavalt tundlikud molekulaarsete protsesside jälgimiseks
- meetodid, mis on piisavalt tundlikud molekulaarsete protsesside jälgimiseks nagu fotoakustiline kuvamine (PAI), aga pole piisavalt hea lahutusvõimega molekulaarsete protsesside jälgimiseks [22]

Nanoosakestel on potentsiaali pakkuda uusi kuvamise meetodeid, mis on hea lahutusvõime ja kõrge tundlikkusega ning samuti parendada juba olemasolevaid biomeditsiinilise kuvamise meetodeid. Nanoosakesi on palju erinevaid ning nende tähtsaimateks omadusteks peetakse: keemiline inertsus ja bioloogiline ühilduvus/toksilisus; transpordi osas - suurus, kuju, laeng ja hüdrofiilsus; kuvamise osas – erinevad signaalid ning võimekus neid signaale muuta.

Uurituid nanoosakesed biomeditsiiniliseks kuvamiseks on:

- kulla nanoosakesed, mille sünteesi kontrollimiseks on palju meetodeid ning mille kõrge aatomnumber annab suure kontrastsuse röntgenkiirtega kuvamisel, aga on pikaajaliselt toksiline.
- raudoksiidi nanoosakesed, millel on nii magnetilised, elektrilised kui ka optilised omadused, aga saab kasutada ainult väikestes kogustes toksilisuse tõttu.
- süsinik nanotorud, millel on unikaalsed elektrilised ja mehhaanilised omadused, aga mille tootmine on keeruline ja kallis.

- dendrimeerid, mis on suhteliselt uued biomeditsiinilise kuvamise meetod. Dendrimeerid on korrapärase hargnenud struktuuriga sfäärilised makromolekulid ning nende tootmine on hästi reguleeritav, kuid need ise pole fluorestseeruvad, vaid neile tuleb lisada fluorofoorid ning dendrimeerid on kandjaks.
- kvanttäpid on fluorestseeruvad nanokristalliidid, mida on palju erinevaid ning mille alla kuuluvad ka nanoteemandid [23].

1.2.3 Nanoteemandid biomeditsiinilises kuvamises

Nanoteemandid sobivad biomeditsiiniliseks kuvamiseks, kuna teemant on kõrge bioühilduvusega, keemiliselt ja mehhaaniliselt stabiilne ning madala toksilisusega. Teemandi pinda saab erinevatel viisidel modifitseerida, mis mõjutab selle toksilisust. Erinevates katsetes on leitud, et kogustes, mis inimese süsteemi viidaks biomeditsiinilise kuvamise puhul, ei ole näha mingisugust muutust erinevate rakkude elutegevuses [23–25]. Biomeditsiinis otsitakse alati ohutumaid ning töökindlaid meetodeid ning teemandid annavad võimaluse teha pikaajalisi katseid kartmata degradeerumist. Peale stabiilsuse ja inertsuse on teemandid omanäoliste optiliste ja magnetiliste omadustega. Need omadused tulenevad teemandi struktuuris leiduvatest kromofooridest, mida on palju erinevaid ning mis on tänu teemandi struktuurile väga fotostabiilsed. Tänu suurele heledusele ja fotostabiilsusele saab nanoteemantidega saavutada kõrget lahutust ning üksikute footonite detekteerimist. Lisaks kõigele on nanoteemandi pinda lihtne modifitseerida, mis annab palju võimalusi mõjutada teemandi transporti kehas ja kuna kromofoor on teemandi maatriksis, siis biomolekulidest katted mõjutavad fluoretsentsi väga vähe.

Nanoteemandi halvemad küljed on lai suuruste jaotus, ebaregulaarne kuju ning suured erinevused fluoretsents omadustes. Lai jaotus tuleneb sellest, et teemant on metastabiilne faas ehk märja keemiaga ei saa teemante toota. Nanoteemante tehakse purustades mikroteemante, millest tuleneb ebaregulaarne kuju. Fluoretsents sõltub nii kasvatamisest kui ka kasvatusjärgsetest protsessidest [27]. Nanoteemandil on palju häid ja mõned halvad omadused, aga kõik halvad omadused võib potentsiaalselt parendada rakendades uurimist ja arendamist.

1.2.4 Nanotermomeetria

Temperatuur on üks termodünaamika aluseid, millest sõltuvad paljud füüsikalised ja keemilised nähtused. Me tahame mõista temperatuuri muutusega toimuvaid protsesse rakus ja kasutada seoseid temperatuuri ja elusorganismide vahel. Juba üle viiekümne aasta tagasi tehtud katsed näitasid, et temperatuur mõjutab elusorganismide elutsükleid: paljud raku tegevused põhjustavad

muutus rakusiseses temperatuuris, vähirakud on intensiivistunud metabolism tõttu kõrgemal temperatuuril ning kasvaja rakud surevad, kui nende temperatuur ületab 40°C [23–25]. Probleemiks on rakus toimuvate protsesside keerulisus ja väikesed mõõtmed ehk nende temperatuuri mõõtmiseks on vaja nanomeeter lahutust. Nano suuruses luminesceeruvaid termomeetreid on varasemalt välja töötatud ning need hõlmavad orgaanilisi/anorgaanilisi fluorofore, kvant täppe, haruldaste muldmetallidega komplekse, temperatuuritundlikke polümeere ning geneetiliselt kodeeritud valke [31]. Nanoteemandid teeb headeks nanotermomeetriteks samad omadused, mis teevad nad heaks variandiks biomeditsiinilises kuvamises [32]. Ühesed on ka halvad omadused, mis tulevad teemandi ja defektide nõudlikest ning energiamahukatest tootmisviisidest [33].

1.3 Materjaliteadus

1.3.1 Pindpinevus

Pindpinevus tekib, kuna materjalid üritavad saavutada vähimat pindala. Pindpinevus on defineeritud, kui töö, mida peab tegema uue pinna tekitamiseks. Molekulid ja osakesed tõmbuvad teineteise poole ehk materjali massi keskel on tõmbavad jõud võrdsed igas suunas, aga pinnal tõmmatakse molekule/osakesi sissepoole. Tüüpiliselt töötavad pindpinevuse vastu gravitatsioon, mis tõmbab kõiki osakesi Maa keskmise poole, ja adhesiooni jõud. Pindpinevus tuleneb kohesioonist, mis on samasuguste või sarnaste osakeste tõmbumine üksteise poole.

1.3.2 Märjumine

Märjumine on suhe adhesiooni ja kohesiooni jõudude vahel. Kohesiooni jõud on pindpinevus, mis sai juba tutvustatud ning adhesiooni jõud on kahe erineva osakese vaheline vastastikmõju, mis tõmbab neid teineteise poole. Adhesiooni jõud tulenevad van der Waals jõust, mis on nõrk jõud, mis tekib polaarsete osakeste vahel. Polaarsed osakesed on osakesed, millel ei ole laeng ühtlaselt jaotunud. Kui kohesiooni jõud on suuremad ei toimu märjumist ning kaks materjali ei kleepu teineteise külge ega (vedelike puhul) lahustu teineteises. Kui adhesiooni jõud on suuremad, siis *vice versa*. Vee puhul tuleneb sellest materjalide hüdrofiilsus/-foobsus. Hüdrofoobsed materjalid on vett hülgavad ega lahustu selles ja hüdrofiilsed vastupidi. Materjali märjumist on võimalik erinevate töötlemistega muuta: lisades pindaktiivseid aineid (seep).

1.3.3 Si ja SiO₂

Räni on perioodilisustabeli 14. element. Räni on teine kõige levinum element maakoos, mistõttu puutub sellega tihti kokku ning sellele on inimajaloo jooksul leitud mitmeid kasutusi nagu klaas ja

ehitusmaterjalina. Tänapäeval on räni aluseks suurele osale meie tehnoloogilistest saavutustest, kuna transistoritööstus kasutab alustena ülipuhtaid räniplaate ja esimesed masstoodetud miniatuursed transistorid olid räni MOSFET (isoleeritud paisuga väljatransistor). Meie töös on alusteks, kuhu teemante tilgutame, räni plaadid.

Räni plaadile tekib naturaalselt õhuke kiht SiO_2 (ränioksiid) reageerimisel õhus oleva hapnikuga. Ka ränioksiidi kiht on leidnud kasutust transistoritööstuses olles kasutatavaim dielektrik integraallülitustes ning paljudes paikades on ränioksiid liiva põhiline komponent (räni ja hapnik on levinuimad elemendid maakooses)[34]. Puhas räni plaat on hüdrofoobne, aga räni plaadile tekkiv ränioksiidi kiht on hüdrofiilsem [35]. Selle jaoks, et kasutada hüdrofoobset räni alust sai seda enne tilgutamist töödeldud piraaja lahusega. On leitud, et mõne ongströmi paksune kiht hapniku molekule adsorbeerub Si pinnale kiirelt, aga ränioksiidi kihi kasvamine toimub väga aeglaselt, alates 3 ongströmi paksusest kihist 10 h jooksul ning jäädes aina aeglasemaks [35–37].

1.3.4 Ti ja TiO_2 anataas

Titaan on perioodilisustabeli 22. element. Titaan on tuntud, kui hõbedat värvi, madala tiheduse ja kõva materjalina. Titaani ja selle paljusid sulameid ning komposiite kasutatakse puurides, värvina ning lennunduses. Nagu ka räni puhul moodustub titaani pinnale oksiidi kiht, TiO_2 . See kiht on polümorfne ehk saab esineda mitme erineva struktuurina. Meie töös on Si plaadi peale kasvatatud anataasi kiht. Kasvatamise käigus on Si ja TiO_2 kihtide vahele tekkinud väga õhuke (mõne aatomkihi paksune) SiO_2 kiht. Anataasi kiht on tuntud hüdrofiilsuse poolest ning selle süvendamiseks kasutatakse UV footonitega kiiritamist [39].

1.3.5 Kohvi-ringi efekt

Tahkele pinnale langenud kohvi kuivamisel jääb pleki äärtesse paks sete. Kohvi osakesed, mis muidu on kohvis jaotunud ühtlaselt kontsentreeruvad väga väikesesse alasse kogu maha läinud kohvi algsest alast. Selline efekt on sarnane igasuguste tahkeid osakesi sisaldavate vedelike aurustumisel. Antud efekt mõjutab käesolevat tööd, kuna kasutame teemandi ühtlaseks jaotamiseks tilgutamist ning see on halb lõpptulemus, kui teemandid vee aurustumisel kogunevad tilga äärtesse. Kohvi-ringi efekt on seotud pinna energiaga. Kõik osakesed tahavad olla madalaima võimaliku energiaga ehk võimalikult väikese pinnaga ning aurustudes peaks veetilk igast suunast kokku tõmbuma, aga see ei saa toimuda, kuna tilga äär on adhesiooni tõttu kinni. Selle jaoks, et pind ei suureneks hakkab keskelt kõrgemate kihtide vesi liikuma äärte poole kandes endaga kaasas tahkeid osakesi [40]. Kohvi-ringi efekti kaotamiseks kasutasime oma töös hüdrofiilset pinda, kus

eesmärk oli, et piisavalt laiali tõmmatud tilgas ei toimu kuivamisel sellist osakeste migreerumist nagu kohvi-ringi efekti puhul.

2. Aparatuur ja katseobjektid

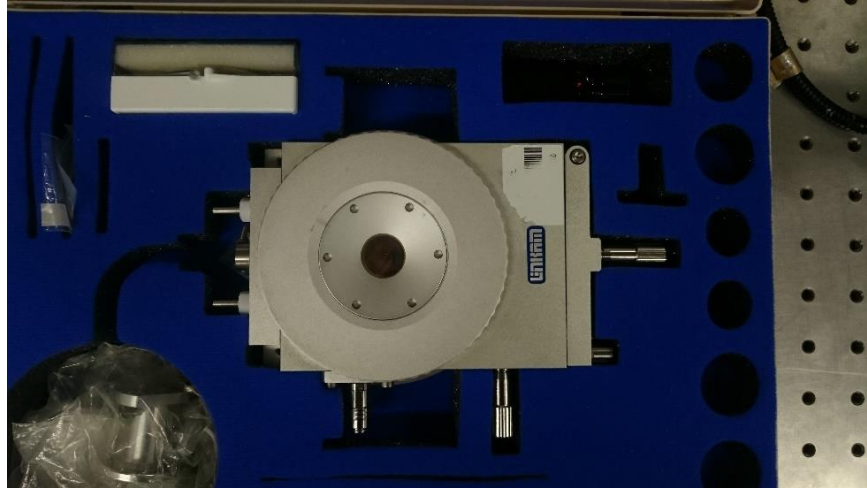
2.1 Aparatuur



Joonis 4. Renishaw inVia mikrospektromeeter TÜ laserspektroskoopia laboris

Töö eesmärkide saavutamiseks oli vaja mõõta katseobjektide spektrid erinevatel temperatuuridel ja uurida katseobjektide pindu. Joonis 4 on spektrite mõõtmiseks kasutatud Renishaw inVia mikrospektromeeter. Joonis 5 on temperatuuri reguleerimiseks kasutatud Linkam firma optiline mõõterakk THMS350V. Katseobjektide pindade nanolahutusega kuvamiseks kasutati ettevõtte Fei Helios Nanolab 500 skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM).

Spektri mõõtmisel fookseeriti laserkiir objektile – kasutati argoon-ioon laseri 488 nm joont. Objektile fookseeriti ja objektilt tulnud valgus koguti 100x ja 50x objektiividega. Objektilt liikus valgus spektromeetrisse ja sealt edasi detektorisse. Temperatuuri katsete jaoks asetati objekt Linkam rakku, kus saab temperatuuri reguleerida kasutades vedelat lämmastikku ja küttekeha. Ülejäänud katsed tehti toatemperatuuril.



Joonis 5. Linkam firma optiline mõõterakk THMS350V, mida kasutati temperatuuri katsetes

2.2 Uurimisobjektid

Nummerdatud objektid peaksid olema, aga saab selgemaks teha vajadusel. Nanoteemandid on sünteesitud tetrafenüülgermaaniumi ($C_{24}H_{20}Ge$; 96 %, Aldrich) ja adamantaani ($C_{10}H_{16}$; >99%, Sigma-Aldrich) segust, kus germaaniumi osakaal on $Ge/(Ge + C)$ on 0.004 at%. Süntees toimus titaanist kapslis rõhul 8-9 GPa ja temperatuuril 1500 – 1600 K, kus seda hoiti vähem kui 120 s [41]. Ultraheli kasutati enne tilgutamist, et lõhkuda moodustunud agregate ning saada nanoteemanti puru lahti anuma seintelt. Hüdrofoobset räni alust (kasvatatud suunaga 1 0 0) töödeldi piraaja lahusega, et eemaldada loomulikult moodustunud SiO_2 kiht, mis ei jõudnud tagasi kasvada enne nanoteemandi lahuse tilgutamist. Hüdrofiilse pinna saavutamiseks kasvatati ühele räni alusele õhuke (100nm) TiO_2 (anataas) kile kasutades aatomkihtsadestust (ALD) (kile kasvatamine toimus Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi Kiletehnoloogia laboris) [42]. Alused puhastati etüülalkoholi ja UV valgusega elavhõbedalambilt (5 minutit töötlust). Lisaks pinna puhastamisele on kirjanduses näha, et UV valgus peaks parandama TiO_2 pinna hüdrofiilseid omadusi [39]. Nanoteemantide lahus tilgutati 4-6 μL tilgana alusele kasutades selleks mikropipetti. Seejärel lasti alustel kuivada 1 h ning lõpuks valmisid kaks erinevat objekti:

- GeV ND TiO_2 alusel
- GeV ND Si alusel

3. Eksperimentaalosa

3.1 Ergastus

Kasutati Argoon ioon laseri 488 nm joont. Stokesi Ramanjooned, mis asuvad kindlal kaugusel ergastusest peaksid spektril nanomeetrites asuma kohtadel: teemant 522 nm, anataas 500/501 nm ja 504 nm, amorfne süsinik 528-529 ja 522 nm ja räni 501 nm.

3.1 Koha ja valimine

Erinevatel katsetel said valitud erinevad kohad objektile. Kasutades XYZ-translaatorit sai fookuseerida valguse objekti pinnale ning valida koha objektile. Valge valgusega oli pinnal näha teemandi tihedamaid ja hõredamaid kohti, kust sai valitud asukoht olenevalt katsest.

3.2 Intensiivsuse ja temperatuuri valimine

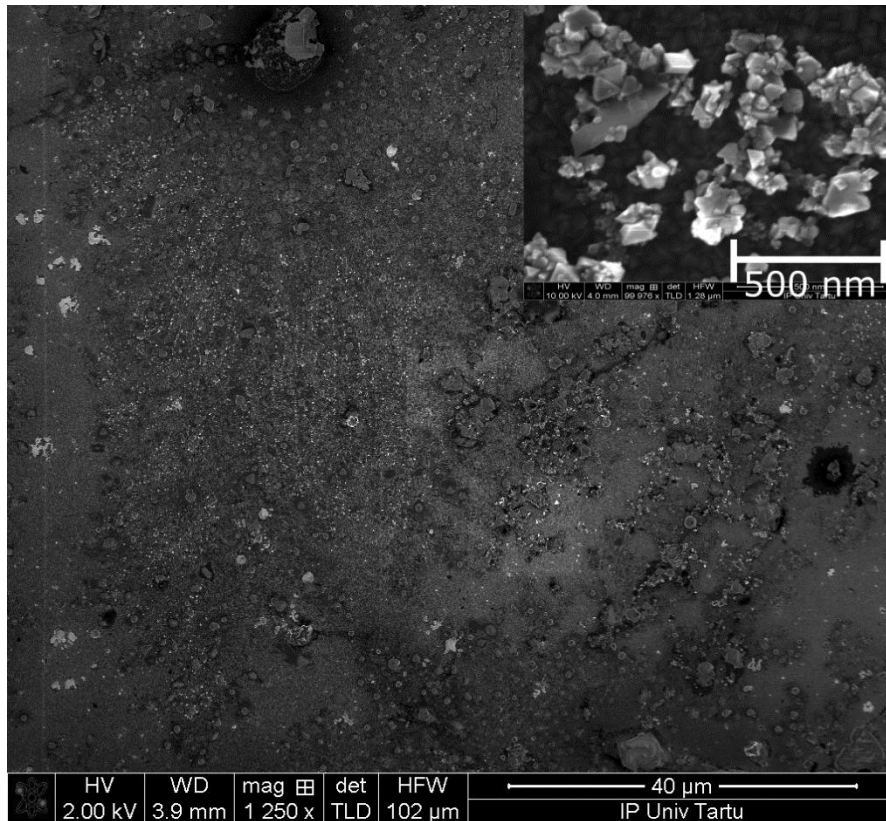
Mainitud Linkam optiline rakk tekitab objektile keskkonna, mida saab kuumutada ja jahutada vastavalt vajadusele. Jahutamisel oli piiriks vedela lämmastiku temperatuur ehk 77 K ja kuumutamisel oli piiriks 623 K. Minimaalne temperatuur, mida me rakendasime oli 90 K, kuna vedela lämmastiku piiri lähedal on raskem kontrollida raku temperatuuri ja maksimaalne oli 473 K, kuna sel temperatuuril oli nullfoononriba signaal juba suhteliselt lai ja meie huvi on rohkem toatemperatuursetel kasutustel.

3.3 Interpreteerimine

Saadud tulemustele sobitati Gaussi funktsiooni kasutades mudelgraafik, kust sai andmed signaali asukoha kohta.

4. Mõõtmistulemused ja analüüs

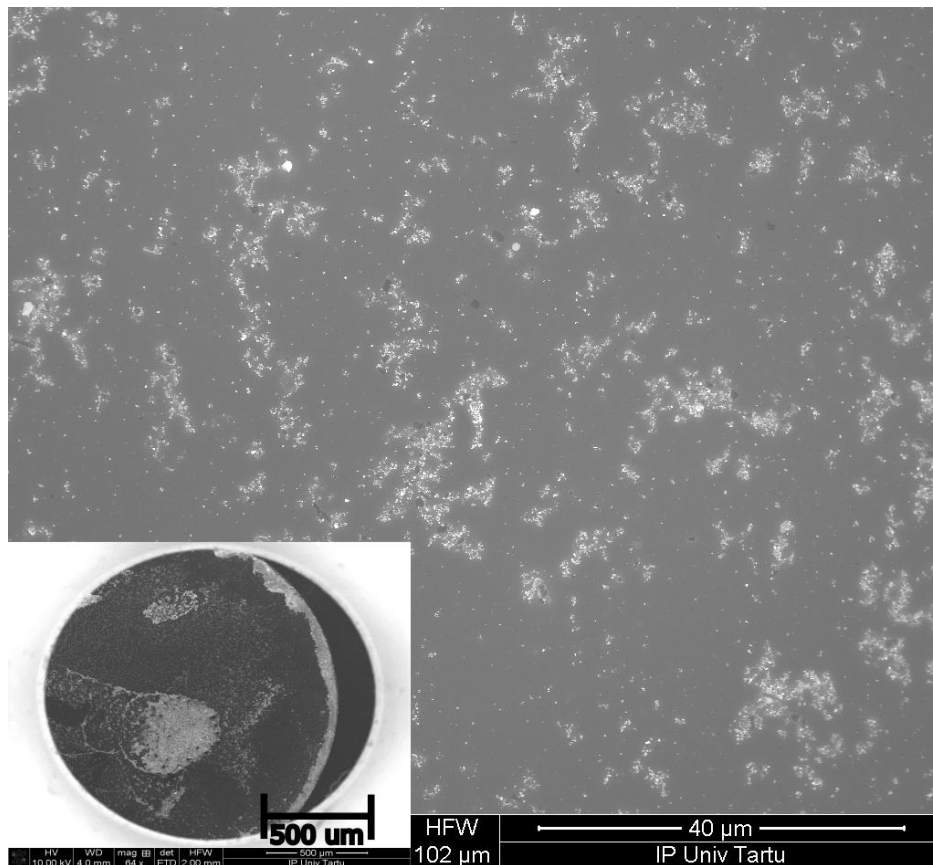
4.1 SEM



Joonis 6. SEM pilt teemandi kristallitide jaotusest TiO₂ alusel.

SEM pildid kinnitasid, et aluste pinnal on nanoteemandid, mis on umbes 100 nm läbimõõduga. Nanoteemandid on piisavalt väikesed, et põhjustada nanoeftide esile toomist, kuid need on agregeerunud mikro suuruses kogumikesse. Võrreldes kahte erinevat alust on näha, et hüdrofiilse aluse peal on teemandid ühtlasemalt jaotunud, kui hüdrofoobse pinna peal. Joonis 7 on ränist alusel näha, et nanoteemandid kogunesid suures osas keskele ja äärtesse moodustades nii-öelda kohvi-ringi efekti. Ääre ja keskmise ala vahel on nanoteemandid jaotunud suhteliselt suurtesse agregaatidesse. Põhjuseks on suur märgumise nurk, mis ei lase tilgal jaotuda ühtlaselt üle laia pinna. Joonis 6 on anataasist kilega alusel paiknevad nanoteemandid homogeensema jaotusega, kuna kolloidlahus edukalt märgas pinna, mis tõmbas teemandid pinna peale laiali ega lasknud neil koguneda mitmekihilistesse agregaatidesse. Anataasiga kaetud alusel saab eristada alla 100 nm nanoteemandi agregaate, mille vahed teiste agregaatidega on piisavalt suured üksikult agregaadilt signaali mõõtmiseks. Nendest nähtustest saab järeldada, et ühtlase jaotuse saavutamiseks on

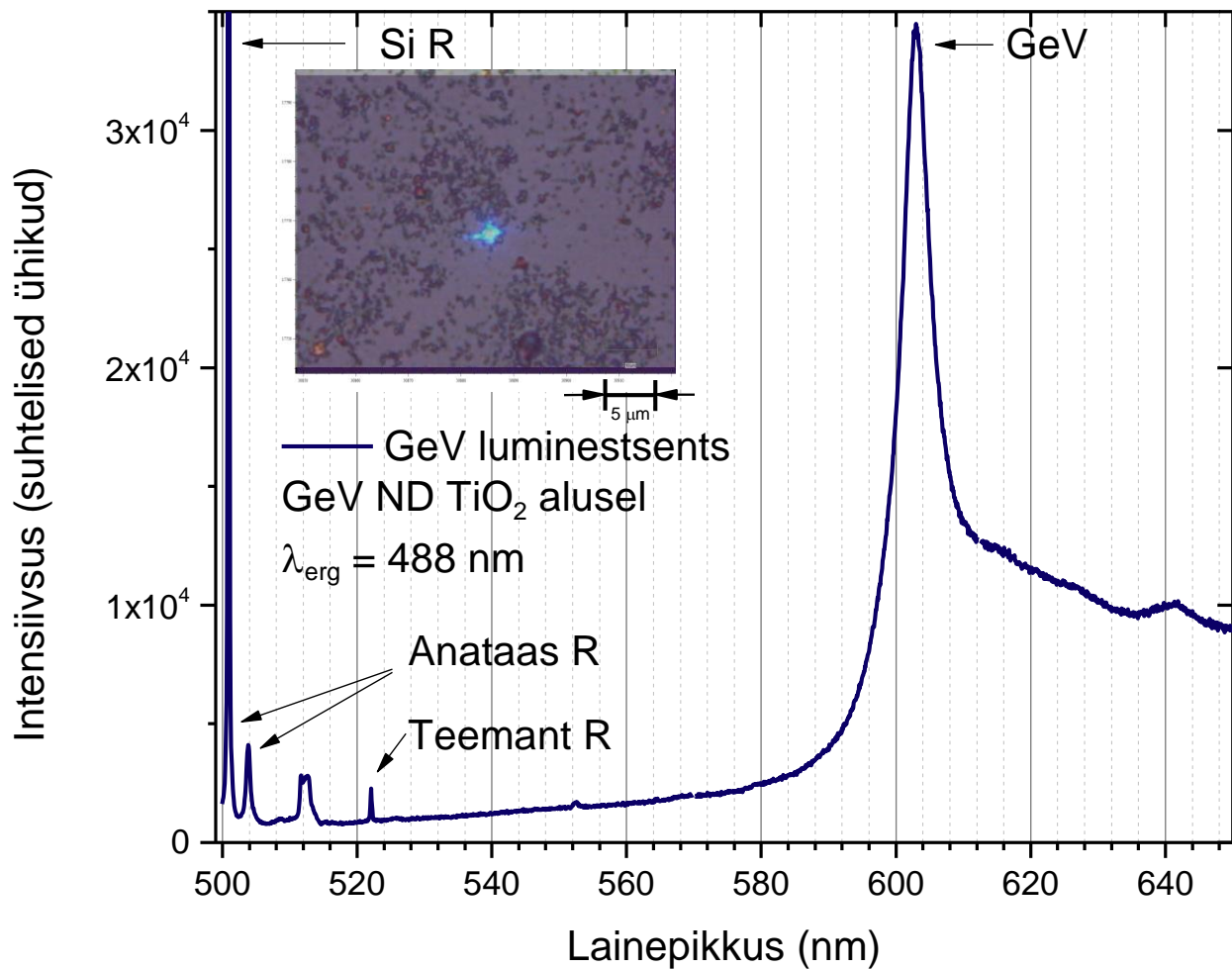
tähtsam, et solvent efektiivselt märgab pinda, kui nanoteemantide adhesioon aluse pinnale. Tuleviku perspektiivina on homogeensema jaotuse saamiseks võimalik alust soendada või vakumeerida, et kiirendada aurumist, et oleks vähem nanoteemantide migreerumist lahuses ja kuhjumist.



Joonis 7. SEM pilt teemandi kristallitide jaotusest SiO_2 alusel.

4.2 Lumineestsentsi spekter

Anataasi alusel sai mõõdetud ND lumineestsentsi spekter. Joonis 8 on spekter, mis mõõdeti toatemperatuuril ning seal on selgelt näha tugev nullfoononriba, mis asub 602 nm, ning sellest punasemas foonon külgriba, mis on tüüpilised GeV defekti kiirgusspektrile ning see läheb ka kokku varasema teadustööga [9]. Sinisemas alas on näha mitmed raman jooned: teemant 522 nm, anataas 500/501 nm ja 504 nm, amorfne süsinik 528-529 ja 522 nm ja räni 501 nm. SiO_2 signaal on spektris, kuna TiO_2 kile kasvatades moodustus naturaalselt Si pinnale mõni kiht SiO_2 .



Joonis 8. GeV defektide luminesentsi spekter, võetud RT. 602 nm on näha GeV luminesentsi tugevat nullfoononriba. 501 nm on näha Si raman signaal. 504 ja 513 nm on näha anataasi raman signaali piigid. 522 nm on näha teemanti raman signaal. Lisatud on valge valgusega tehtud pilt uuritud teemandi agregaadist.

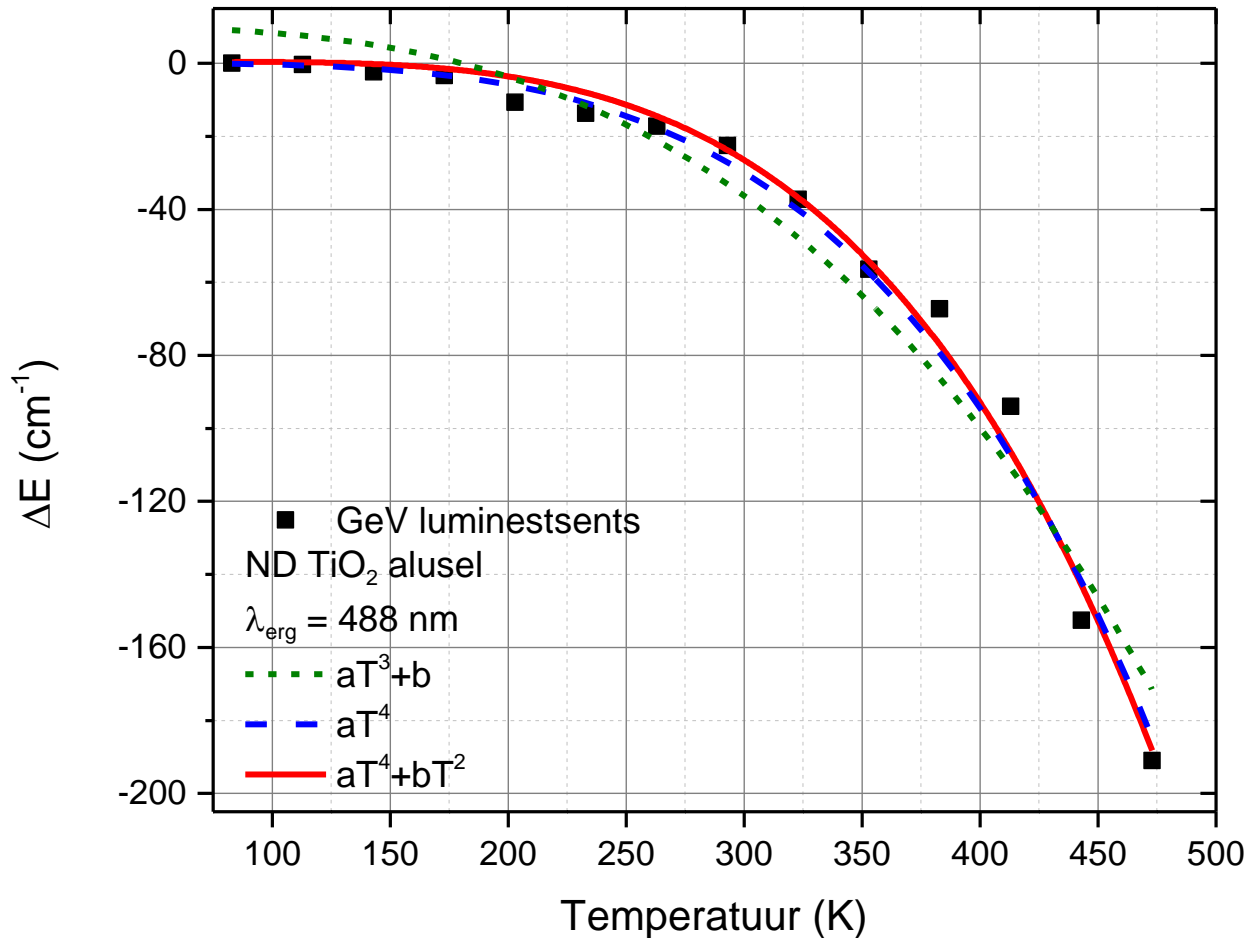
4.3 Temperatuuri nihe

Joonis 9 on toodud 602 nm asuv GeV tsentri nullfoononriba asukoha muutumine sõltuvalt temperatuurist. Katse tulemusi sobitati kolme erineva mudeliga, mida teistes artiklites kasutatakse asukoha ja temperatuuri sõltuvuse kirjeldamiseks: $\sim aT^3+b$, $\sim aT^4$ ja $\sim aT^4+bT^2$.

J.W.Fan et. al. sobitasid oma tulemusi mudeliga $\sim aT^3+b$, mis tuleneb elektron-foonon esimest ja teist järku vastasmõju protsessidest. Sõltuvus T^3 tuleneb elektron-foonon vastasmõju kiirusest, mis on suurem, kui spontaanne kiirgumine ning nende poolt uuritavas temperatuurivahemikus (260-410 K) on domineerivaks protsessiks kahe foononiga ehk teist järku protsessid [9, 35].

$\sim aT^4$ on laialdasemalt kasutatud mudel, mis arvestab võre kokkutõmbumist ja kvadraatset elektron-foonon sidestust. Lisades $\sim aT^4$ mudelile termin $+bT^2$ võetakse arvesse sidemete nõrgenemine, mille tekitab ergastatud elektrontaseme kõdumine [44]. bT^2 termini paikapidavust

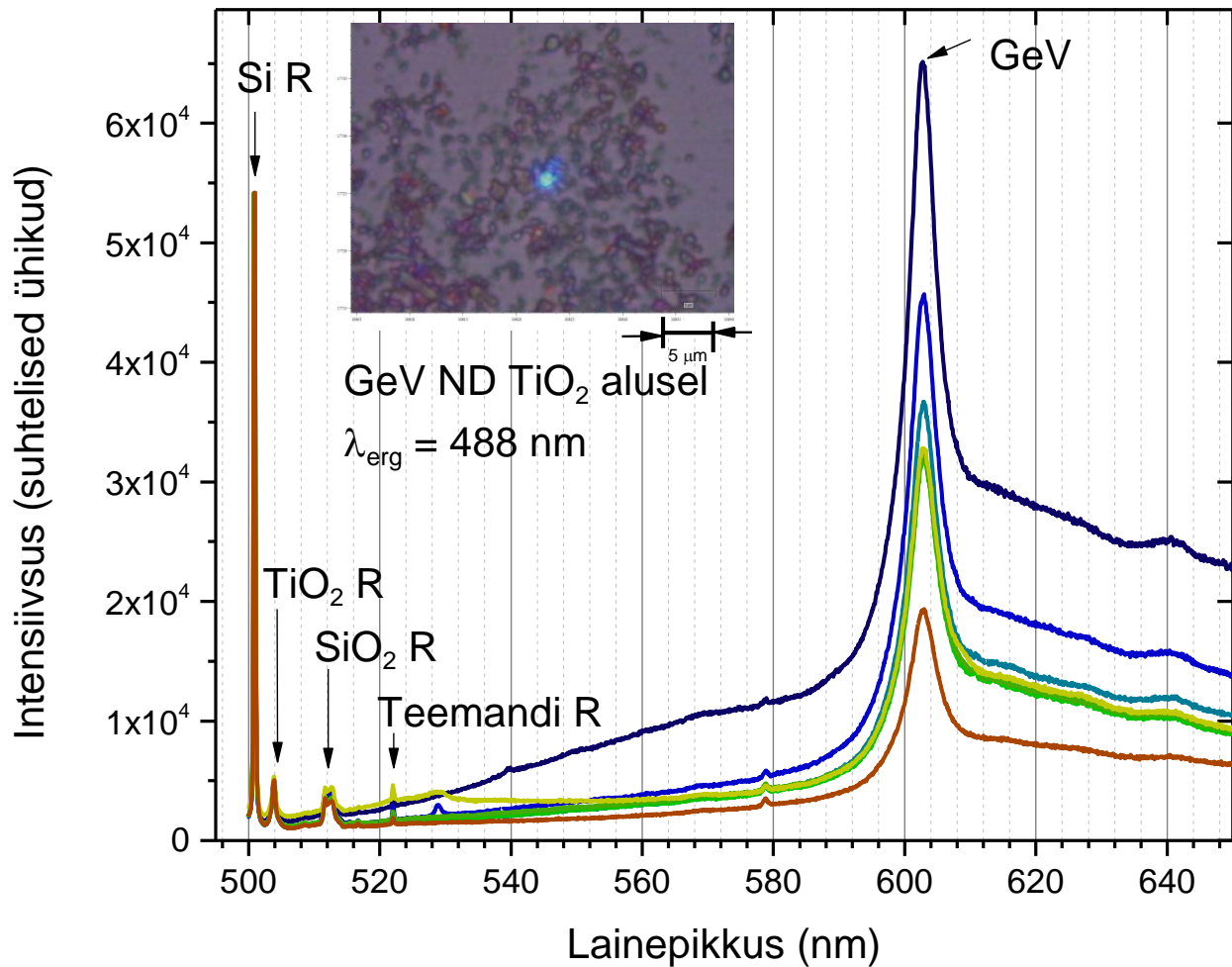
kinnitavad modelleerimise tulemused, mis näitavad ergastatud energiataseme kõdumist [21]. Võrreldes erinevaid mudeleid keskmise ruudus kaalutud hälbega leidsime, et kõige paremini sobis katsetulemustega $\sim aT^4 + bT^2$. Kinnitasime GeV defektid ND agregaadis kasutamist optilise temperatuurisensorina, täpsusega umbes $0.2 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ toatemperatuuril (RT).



Joonis 9. GeV luminesentsi 602 nm nullfoononriba asukoha muutumine sõltuvalt temperatuurist.

4.4 Signaali muutus ajas

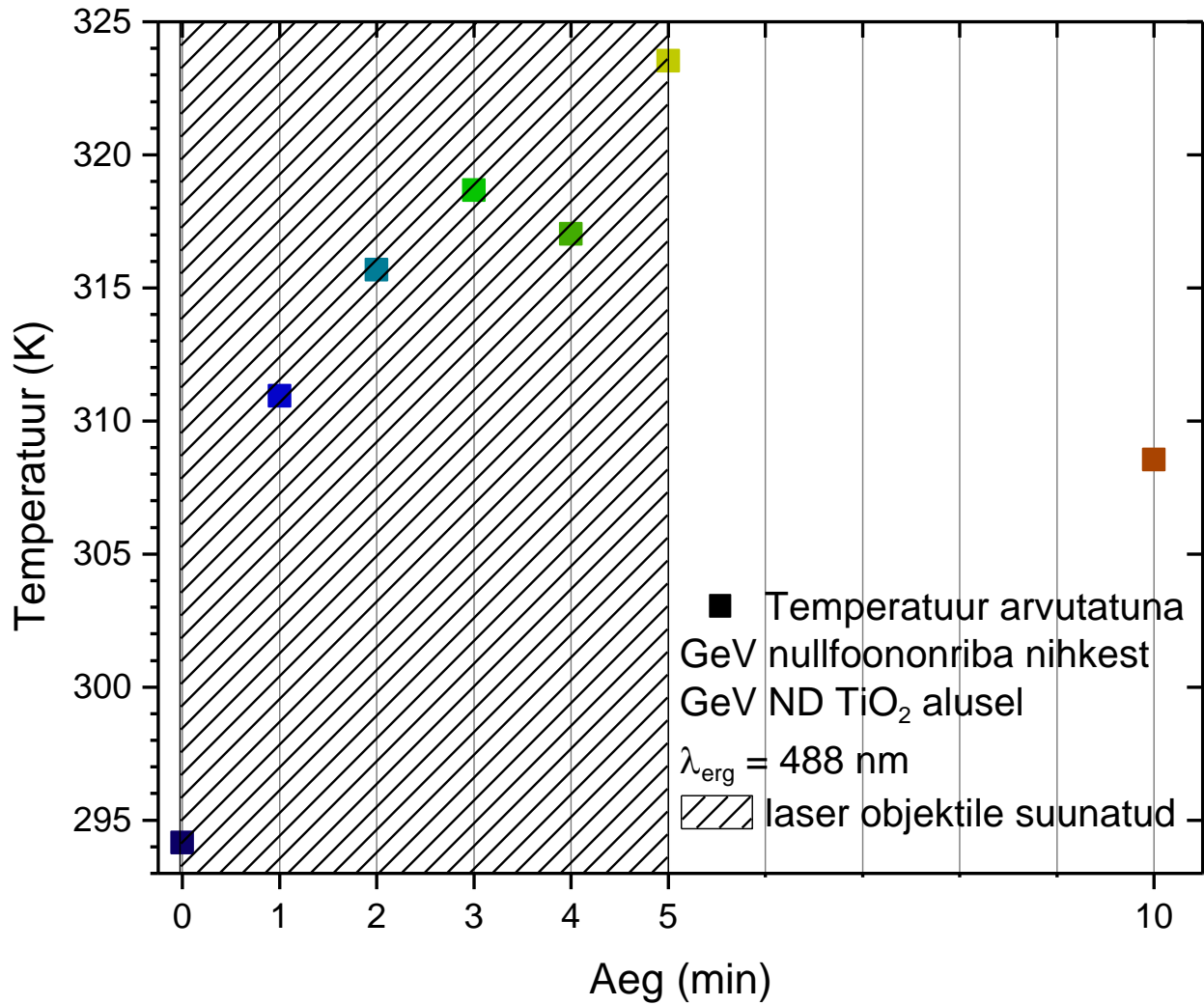
Mõnedel agregaatidel oli suhteliselt pikk anti-Stokes riba umbes 500 nanomeetrini, mis koos nullfoononriba signaaliga ajas ebatavaliselt muutus. GeV nullfoononriba ja anti-Stokes taustafluoresentsi signaali intensiivsused vähenesid, kui pikemat aega laseriga valgustada valitud kohale objektile. Luminescents väheneb platooni ning peale laseri valgus eemaldamist ei taastu. Põhjuseks võib olla GeV defektide fotopleegitamine, mille sugust fotodünaamikat on varem täheldatud. ND kristalliitide pinnalähedaste GeV defektide fotopleegitamist saab selgitada mittekiiruslike protsesside sagenemisega [8].



Joonis 10. Signaali muutumine ajas, kui objektile suunati pikaajaliselt laservalgus.

Seletamaks sellist signaali muutust sai kontrollitud, kuidas mõjutab laseriga valgustamine objekti lokaalset temperatuuri. Nagu teada muutub sõltuvalt temperatuurist signaal, mis võib ka põhjustada toodud muutuse. Temperatuuri määrati nullfoononriba nihkumisest toatemperatuurse positsiooni suhtes. Temperatuurimuutus, mis arutati on toodud Joonis 11. Laserkiir diameetriga $2 \mu\text{m}$ ja võimsusega $100 \mu\text{W}$ põhjustas toatemperatuurilt temperatuurimuutuse 30 K . Peale laserkiire eemaldamist hakkab agregaat jälle toatemperatuurile jahtuma ning peale 5 minutit sai positsioon uuesti kontrollitud (seekord madalamal laseri võimsusel). Varem tehtud temperatuurikatsetes ei mänginud laseri kuumutamise rolli, kuna katse teostati kuumutus/jahutus kambris, kus temperatuur hoiti konstantsena ning laseri võimsus oli 70% nõrgem ehk $30 \mu\text{W}$. Temperatuurimuutus, mille andmed on esitatud Joonis 11, ei olnud piisav, et seletada kogu signaali muutust Joonis 10, mis tähendab, et on muid mõjutavaid protsesse. Võib arvata, et anti-Stokes riba

ja nullfoononriba fotopleegitamine on põhjustatud amorfse süsiniku olemasolust ND agregaatidel, kuid see vajab lisa uurimist.



Joonis 11. GeV nullfoononriba positsiooni järgi arvutatud temperatuurimuutus sõltuvalt laservalgustuse ajast.

Kokkuvõte

Leidsime, et hüdrofiilne TiO₂ anataas alus põhjustab ülespoolse suunatud adhesiooni eraldi ND agregaatidele pinnal samal ajal kui hüdrofoobne Si alus soodustab kõige rohkem ND agregaatide kobaratesse kogunemist. Teadmiste põhjal töötasime välja meetodi, kuidas saada ühtlase jaotuse ND agregaatide üle laia (2 x 2 mm) hüdrofiilse pinna. Kogutud teadmisi saab kasutada alusena 2D optiliste termotundlike tehnoloogiate välja töötamiseks, mis on suure lahutusvõimega. Välja töötatud meetodit saab rakendada ruumiliseks 2D biostruktuuride temperatuuri määramiseks ja platvormina *in vitro* optiliseks temperatuuri kaardistamiseks makroskoopilises skaalas mikroskaala lahutusega (piirajaks on ND agregaatide suurus) nagu näiteks raku kultuuride uurimine ja labor kiibil seadmed. Tehtud objekte saab kasutada *in vivo* biokujutamiseks.

GeV defektide nullfoononriba nihe sõltuvus temperatuurist sai uuritud ning erinevate mudelitega võrreldud. Parima sobivuse sai $\sim aT^4 + bT^2$ funktsiooni rakendades. Mõnede ND GeV agregaatide optilises spektris oli näha muutusi peale laseriga kiiritamist – seda nähtust võib põhjendada fotopleegitamisega.

Edasised uuringud

Koostatud on doktorantuuriprojekt, mille järgi töötame edasi nanoteemantide ja teiste fluorestseeruvate osakestega. Doktoriprojekti kirjeldus: „Projekti üldeesmärk on arendada välja uudsed fluorestseeruvad nanoosakesed (NO) nähtava ja lähi-infrapuna piirkonna fluorestantskuvamiseks, nanotermomeetriaks ja seotud bio-mediitsiinilisteks rakendusteks. Nanoteemantite korral on tähelepanu all spetsiaalsed lisanditsentrid, mille fluorestsents sisaldab ka toatemperatuuril spektraalselt kitsaid, tugevalt temperatuurisõltuvaid foononvabasid jooni, mida saab kasutada nano-lokaalseks termomeetriaks bioloogilistes kudedes. Teist tüüpi kaasatud NOd on haruldaste muldmetallidega lisandatud kompleksed fosfaadid ja fluoriidid, mis põhjustavad footonite neeldumist ja kiirgamist biokudede nähtavas või esimeses spektraalses läbilaskvusalas ja sobivad isegi sügavaks biokuvamiseks. NOde väljatöötluses nende fluorestsentsi- ja termo-senseerimise omadused optimeeritakse testkeskkonnas, mis jäljendab bioloogilist keskkonda. Uuringute teises etapis valideeritakse uudsete NOde kasutamist sondina biopildinduses ja termomeetrias ning hinnatakse võimalusi kasutada neid samaaegselt ka spetsiifiliste ravimikandjatena.“

Tänuavaldused

Suured tänud oma juhendajatele Ilmo Sildos ja Laurits Puust, kes mind kõiges toetasid. Aitäh Aleksander Vanetsev, Elena Vinogradova, Yurii Orlovskii ja Aleksei Treschalov, kes andsid nõu ning aitasid artiklit kirjutada. Aitäh Jaan Aarik, kellelt saime alused. Aitäh Evgeny Ekimov ja Igor Vlasov kelle kaudu me objektid saime. Eriline tänu Helle-Mai Piirsoole, kes aitas teha SEM katseid.

Viited

- [1] C. Bradac, W. Gao, J. Forneris, M. E. Trusheim, and I. Aharonovich, “Quantum nanophotonics with group IV defects in diamond,” *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, p. 5625, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-13332-w.
- [2] T. Plakhotnik and D. Gruber, “Luminescence of nitrogen-vacancy centers in nanodiamonds at temperatures between 300 and 700 K: perspectives on nanothermometry,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 33, p. 9751, 2010, doi: 10.1039/c001132k.
- [3] C. Arend, J. N. Becker, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, and C. Becher, “Photoluminescence excitation and spectral hole burning spectroscopy of silicon vacancy centers in diamond,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 4, p. 045203, Jul. 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.045203.
- [4] I. Sildos *et al.*, “Spectroscopic study of NE8 defect in synthetic diamond for optical thermometry,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 76, pp. 27–30, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.diamond.2017.04.002.
- [5] C. T. Nguyen *et al.*, “All-optical nanoscale thermometry with silicon-vacancy centers in diamond,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, no. 20, p. 203102, May 2018, doi: 10.1063/1.5029904.
- [6] C. Miller *et al.*, “Room Temperature Optical Thermometry Based on the Luminescence of the SiV Defects in Diamond,” *Opt. Spectrosc.*, vol. 126, no. 1, pp. 59–61, Jan. 2019, doi: 10.1134/S0030400X19010119.
- [7] T. D. Merson, S. Castelletto, I. Aharonovich, A. Turbic, T. J. Kilpatrick, and A. M. Turnley, “Nanodiamonds with silicon vacancy defects for nontoxic photostable fluorescent labeling of neural precursor cells,” *Opt. Lett.*, vol. 38, no. 20, p. 4170, Oct. 2013, doi: 10.1364/OL.38.004170.
- [8] M. Nguyen *et al.*, “Photodynamics and quantum efficiency of germanium vacancy color centers in diamond,” *Adv. Photonics*, vol. 1, no. 06, p. 1, Dec. 2019, doi: 10.1117/1.AP.1.6.066002.
- [9] J.-W. Fan *et al.*, “Germanium-Vacancy Color Center in Diamond as a Temperature Sensor,” *ACS Photonics*, vol. 5, no. 3, pp. 765–770, Mar. 2018, doi: 10.1021/acsp Photonics.7b01465.
- [10] J. R. Hardy and S. D. Smith, “Two-phonon infra-red lattice absorption in diamond,” *Philos. Mag.*, vol. 6, no. 69, pp. 1163–1172, Sep. 1961, doi: 10.1080/14786436108239677.
- [11] S. A. Solin and A. K. Ramdas, “Raman Spectrum of Diamond,” *Phys. Rev. B*, vol. 1, no. 4, pp. 1687–1698, Feb. 1970, doi: 10.1103/PhysRevB.1.1687.
- [12] T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, “Raman spectrum of anatase, TiO₂,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 7, no. 6, pp. 321–324, Dec. 1978, doi: 10.1002/jrs.1250070606.
- [13] Y. Wang, D. C. Alsmeyer, and R. L. McCreery, “Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra,” *Chem. Mater.*, vol. 2, no. 5, pp. 557–563, Sep. 1990, doi: 10.1021/cm00011a018.
- [14] J. H. Parker, D. W. Feldman, and M. Ashkin, “Raman Scattering by Silicon and Germanium,” *Phys. Rev.*, vol. 155, no. 3, pp. 712–714, Mar. 1967, doi: 10.1103/PhysRev.155.712.
- [15] T. Feng and B. D. Schwartz, “Characteristics and origin of the 1.681 eV luminescence center in chemical-vapor-deposited diamond films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 3, pp. 1415–1425, Feb. 1993, doi: 10.1063/1.353239.

- [16] S. Stoupin and Y. V. Shvyd'ko, "Ultraprecise studies of the thermal expansion coefficient of diamond using backscattering x-ray diffraction," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 10, p. 104102, Mar. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.104102.
- [17] Y. P. Varshni, "TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ENERGY GAP IN SEMICONDUCTORS," p. 6.
- [18] E. Neu *et al.*, "Low-temperature investigations of single silicon vacancy colour centres in diamond," *New J. Phys.*, vol. 15, no. 4, p. 043005, Apr. 2013, doi: 10.1088/1367-2630/15/4/043005.
- [19] K. Kobashi, *Diamond films: chemical vapor deposition for oriented and heteroepitaxial growth*. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- [20] Y. Guo, Y. Feng, and L. Zhang, "Revealing the growth mechanism of SiV centers in chemical vapor deposition of diamond," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 61, pp. 91–96, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.diamond.2015.11.014.
- [21] T. Iwasaki *et al.*, "Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 12882, Oct. 2015, doi: 10.1038/srep12882.
- [22] A. R. Kherlopiyan *et al.*, "A review of imaging techniques for systems biology," *BMC Syst. Biol.*, vol. 2, no. 1, p. 74, 2008, doi: 10.1186/1752-0509-2-74.
- [23] S. K. Nune, P. Gunda, P. K. Thallapally, Y.-Y. Lin, M. Laird Forrest, and C. J. Berkland, "Nanoparticles for biomedical imaging," *Expert Opin. Drug Deliv.*, vol. 6, no. 11, pp. 1175–1194, Nov. 2009, doi: 10.1517/17425240903229031.
- [24] L. Moore *et al.*, "Comprehensive interrogation of the cellular response to fluorescent, detonation and functionalized nanodiamonds," *Nanoscale*, vol. 6, no. 20, pp. 11712–11721, 2014, doi: 10.1039/C4NR02570A.
- [25] L. Moore *et al.*, "Biocompatibility Assessment of Detonation Nanodiamond in Non-Human Primates and Rats Using Histological, Hematologic, and Urine Analysis," *ACS Nano*, vol. 10, no. 8, pp. 7385–7400, Aug. 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b00839.
- [26] V. Paget *et al.*, "Carboxylated nanodiamonds are neither cytotoxic nor genotoxic on liver, kidney, intestine and lung human cell lines," *Nanotoxicology*, vol. 8, no. sup1, pp. 46–56, Aug. 2014, doi: 10.3109/17435390.2013.855828.
- [27] Y.-Y. Liu, B.-M. Chang, and H.-C. Chang, "Nanodiamond-enabled biomedical imaging," *Nanomed.*, vol. 15, no. 16, pp. 1599–1616, Jul. 2020, doi: 10.2217/nmm-2020-0091.
- [28] P. N. Rao and J. Engelberg, "HeLa Cells: Effects of Temperature on the Life Cycle," *Science*, vol. 148, no. 3673, pp. 1092–1094, May 1965, doi: 10.1126/science.148.3673.1092.
- [29] G. V. Gavrilova, A. Hurduc, A.-M. Ghimigean, and R. Fumarel, "Spatial-temperature high resolution map for early cancer diagnosis," San Jose, CA, Feb. 2009, p. 71710W. doi: 10.1117/12.809185.
- [30] P. Wust *et al.*, "Hyperthermia in combined treatment of cancer," *Lancet Oncol.*, vol. 3, no. 8, pp. 487–497, Aug. 2002, doi: 10.1016/S1470-2045(02)00818-5.
- [31] T. Bai and N. Gu, "Micro/Nanoscale Thermometry for Cellular Thermal Sensing," *Small*, vol. 12, no. 34, pp. 4590–4610, Sep. 2016, doi: 10.1002/sml.201600665.
- [32] S. Sotoma, C. P. Epperla, and H.-C. Chang, "Diamond Nanothermometry," *ChemNanoMat*, vol. 4, no. 1, pp. 15–27, Jan. 2018, doi: 10.1002/cnma.201700257.
- [33] O. A. Shenderova, A. I. Shames, N. A. Nunn, M. D. Torelli, I. Vlasov, and A. Zaitsev, "Review Article: Synthesis, properties, and applications of fluorescent diamond particles," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 37, no. 3, Art. no. 3, May 2019, doi: 10.1116/1.5089898.

- [34] H. R. Huff, "From The Lab to The Fab: Transistors to Integrated Circuits," in *AIP Conference Proceedings*, Austin, Texas (USA), 2003, vol. 683, pp. 3–39. doi: 10.1063/1.1622451.
- [35] L. Chen, X. He, H. Liu, L. Qian, and S. H. Kim, "Water Adsorption on Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces of Silicon," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 21, pp. 11385–11391, May 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b01821.
- [36] S. I. Raider, R. Flitsch, and M. J. Palmer, "Oxide Growth on Etched Silicon in Air at Room Temperature," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 122, no. 3, pp. 413–418, Mar. 1975, doi: 10.1149/1.2134225.
- [37] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada, "Growth of native oxide on a silicon surface," p. 11.
- [38] H. R. Soleimani and A. Philipossian, "An Investigation of Two-Step Oxidation in Dry Oxygen and the Effect of Oxide Thermal History on Its Growth Properties," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 6, pp. 1744–1747, Jun. 1993, doi: 10.1149/1.2221634.
- [39] A. Eshaghi, A. Dashti, A. Eshaghi, and R. Mozaffarinia, "Photo-induced superhydrophilicity of nanocomposite TiO₂-SiO₂ thin film," *Mater. Sci.-Pol.*, vol. 29, no. 1, pp. 22–28, Mar. 2011, doi: 10.2478/s13536-011-0005-9.
- [40] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, "Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops," *Nature*, vol. 389, no. 6653, pp. 827–829, Oct. 1997, doi: 10.1038/39827.
- [41] E. A. Ekimov *et al.*, "Effect of Si, Ge and Sn dopant elements on structure and photoluminescence of nano- and microdiamonds synthesized from organic compounds," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 93, pp. 75–83, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.diamond.2019.01.029.
- [42] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, and V. Sammelselg, "Anomalous effect of temperature on atomic layer deposition of titanium dioxide," *J. Cryst. Growth*, vol. 220, no. 4, pp. 531–537, Dec. 2000, doi: 10.1016/S0022-0248(00)00897-6.
- [43] K. D. Jahnke *et al.*, "Electron-phonon processes of the silicon-vacancy centre in diamond," *New J. Phys.*, vol. 17, no. 4, p. 043011, Apr. 2015, doi: 10.1088/1367-2630/17/4/043011.
- [44] V. Hizhnyakov, "Zero-Phonon Lines: The Effect of a Strong Softening of Elastic Springs in the Excited State," no. 2, p. 10, 2002.

Lõputöö tulemusi tutvustati Belgias Hasseltis konverentsil „Hasselt diamond workshop“ (SBDD 2020) ning nende tulemuste põhjal kirjutati ja avaldati artikkel ajakirjas *Physica status solidi a*.

ORIGINAL PAPER



Toward Performance and Applications of Large Area Optical Thermometry Based on the Luminescence of Germanium-Vacancy Defects in Diamond Nanocrystals

Caius Miller,* Laurits Puust, Evgeny Ekimov, Igor Vlasov, Alexander Vanetsev, Elena Vinogradova, Yurii Orlovskii, Aleksei Treshchalov, and Ilmo Sildos

Herein optical properties of aggregates of hydrophobic nanodiamonds (NDs) with germanium-vacancy (GeV) defects distributed on substrates with different hydrophilicities (bare Si or TiO₂ (anatase) film on Si substrate) are investigated with an aim to achieve millimeter-scale, nearly homogeneous spatial distribution of ND aggregates. ND aggregates are spread by drop casting of a water colloid. The luminescence spectra of GeV defects are studied in a wide temperature range (85–400 K). The possibility of optical thermometry operating in a wide temperature range also covering biotemperatures is demonstrated using a separate microaggregate of NDs on the anatase film.

substituted single nitrogen atom next to a vacancy in a diamond lattice. Its optical spectrum consists of a strong ZPL line at 637 nm and a broad 600–800 nm phonon sideband with maximum at ≈650 nm. The emission spectrum reveals a Debye–Waller factor of ≈0.02 with a relatively long luminescence lifetime (≈25 ns).^[2] Unique properties of NV-containing nanodiamonds (NDs) for magnetometry applications based on triplet-to-triplet electronic transition $^3A_2 \rightarrow ^3E$ allowed the realization of optically detected magnetic resonance (ODMR) for the ground 3A_2

1. Introduction

Optical centers in diamond often reveal a pronounced spectrally narrow zero phonon line (ZPL) due to a high Debye temperature of the matrix even at room temperature (RT). In applications sharp ZPLs enable high spectral selectivity in both excitation and detection of emission. Emitting defects with high quantum yield and short emission lifetimes are needed to build up single photon emitters for quantum photonics applications.^[1]

The most investigated optical center in diamonds is the nitrogen-vacancy (NV) center. The center consists of a

electronic state. The method operates even when using single NV defect in a diamond nanocrystallite.^[3] Optical thermometry in bulk diamond is based on the measurement of the temperature dependence of the Debye–Waller factor in spectra of NV defects.^[4] NDs containing NV centers can be created during chemical vapor deposition (CVD) growth, with detonation methods, high-pressure high-temperature (HPHT) synthesis, or ion implantation.^[5] NV centers containing diamond nanocrystals have been used as fluorescent cellular markers to observe their dynamics inside HeLa cells.^[6]

The second well-known optical defect in diamond is the silicon-vacancy (SiV) center, having a ZPL in the emission spectrum at 737 nm with a quite low phonon sideband resulting in a high Debye–Waller factor of ≈0.7. Emission demonstrates quite a short lifetime (≈1.2 ns).^[7] Profound results were presented in a study, where photoluminescence excitation (PLE) spectroscopy on a SiV ensemble in a high-quality diamond layer was applied.^[8] In spite of the high quality of the diamond film, ≈10 GHz widths for optical transitions of SiV were found. To eliminate this strain-induced inhomogeneous broadening, additionally spectral hole-burning spectroscopy was applied at cryogenic temperatures, which enables to estimate a nearly lifetime-limited homogeneous line widths of ≈340 MHz for electronic transitions in PLE spectra. By varying the temperature from cryogenic up to RT, the broadening and shifts of the spectral lines were measured and modelled. Temperature dependence of $\sim aT^3 + bT^5 + cT^7$ for the line broadening was derived, while for the shift of the ZPL the best fit was achieved by using the formula $\sim aT^2 + bT^4$.

Optical thermometry on the base of SiV defects in NDs has also been performed in Si-doped HPHT-grown diamond microcrystals.^[9,10] Application in optical bioimaging was demonstrated as well.^[11]

C. Miller, L. Puust, Dr. A. Vanetsev, Dr. E. Vinogradova, Dr. Y. Orlovskii, Dr. A. Treshchalov, Dr. I. Sildos
Institute of Physics
University of Tartu
W. Ostwaldi Str. 1, Tartu EE50411, Estonia
E-mail: caius@ut.ee, caiusmiller@gmail.com

Prof. E. Ekimov
Institute for High Pressure Physics
RAS
Kaluzhskoe Road 14, Troitsk, Moscow 142190, Russia

Prof. I. Vlasov
Natural Sciences Center
Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences
Vavilov Street 38, Moscow 119991, Russia

Dr. A. Vanetsev, Dr. Y. Orlovskii
Laser Materials and Technology Research Center
Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences
Vavilov Street 38, Moscow 119991, Russia

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssa.202000217>.

DOI: 10.1002/pssa.202000217

A thorough spectroscopic study of SnV defects, created by ion implantation of bulk diamond, was performed.^[12] Temperature-dependent spectroscopic studies were conducted for both the ensemble and the single SnV emitters in a large temperature range from 10 K up to 250 K. From the polarization measurements of the emission performed for a single SnV defect, it was concluded that the SnV defect has a similar fine electronic structure and orientation as SiV, which is determined by the D_{3d} symmetry of the defect with dipole $\langle 111 \rangle$ orientation in a diamond lattice.^[13]

In the emission spectra of SnV defects, the temperature-dependent parameters for the ZPL and the accompanying phonon sideband were investigated and interpreted. It was concluded that in the formation of the phonon sideband the main role has the coupling with phonons of a_{1g} symmetry. The same result was concluded from the analysis of the Debye–Waller factor in dependence on temperature.

The shift of the ZPL in dependence on temperature was carefully investigated and approximated by using the $a + bT^2 + cT^4$ power law. It was concluded that in the case of a single SnV defect the dominant role for the ZPL shift is contributed by the T^4 term caused by the quadratic electron–phonon coupling with a_{1g} phonons. An additional term $\sim T^2$ has to be added for fitting the low-temperature measurements performed for the ensemble of SnV and associated with inhomogeneous broadening effects.^[14]

Emitters in diamonds based on defects containing vacancies with IV group elements (Si, Ge, Sn, Pb) appeared to be very promising to create quantum emitters for solid-state quantum applications such as optical sensing, quantum memory, computing, and communication.^[1] Most of these micro- and nanocrystals of diamond are synthesized using a high-pressure HPHT treatment of a mixture of pertinent organic–inorganic precursors.^[15] Optical properties of NDs containing germanium-vacancy (GeV) defects have already been carefully investigated where a high quantum efficiency of luminescence ($\approx 22\%$), a large spread of lifetimes (6–25 ns), and stable ZPL position and linewidth were found.^[16,17] The dependence of the photoluminescence intensity on the dopant concentration was studied for use in luminescent biomarkers, single-photon sources, and magnetic field sensors.^[15] Very thorough spectroscopic investigation in a wide temperature range was performed using different methods for preparation of GeV impurities containing diamonds as ion implantation, using HPHT synthesis and a Mg–Ge–C system.^[17] It was established that optical spectra of GeV defects in diamonds can be used as an optical temperature sensor based on the temperature-induced spectral shift of the 602 nm ZPL. The temperature range covered was from 150 to 400 K, with a sensitivity of under 0.1 K. Using Ge ion implantation or the CVD technique for doping of diamond materials, it was proved that a GeV defect can serve as a single photon emitter even at RT, which enables its use in quantum cryptography and quantum information processing.^[18] By monitoring the photoluminescence of GeV in ND it can be used for nanothermometry of integrated circuits where high spatial resolution is needed due to intricate systems.^[1]

The main aim of our investigation was to achieve spatially homogeneous distribution of NDs and their aggregates by using substrates with different hydrophilicities (Si or TiO_2/Si) by

applying simple drop casting of their water colloids to test the possibility of optical thermometry operating in the range of biotemperatures using a separate microaggregate of NDs on the substrate. Secondly, the objective for using different surfaces was to obtain a substrate where nanosized ND aggregates are dispersed on a large area ($\approx 2 \times 2$ mm) where 2D optical thermometry with nanoscale spatial resolution can be performed.

2. Results

Scanning electron microscope (SEM) analysis confirmed the presence of ND aggregates with size less than 100 nm and showed that for uniform distribution of ND particles hydrophilic substrates are preferable. The ND aggregates on the TiO_2 anatase film (Figure 1) were quite uniformly distributed due to a quick, efficient wetting of the hydrophilic surface with the water colloid, which prevented stockpiling of particles in the multilayered agglomerates. On the other hand, NDs on the Si surface (Figure 2) were bunched up in the center and at the edges (exhibiting a coffee-ring effect), as the wetting angle was very high and it was impossible to distribute the initial droplet over a large area of the substrate. On TiO_2 substrate (Figure 1) individual ND aggregates with sub-100 nm size were present in large quantities and the distances between them allowed for optical measurements from a single aggregate. Thus, one can conclude that for homogeneous distribution of ND particles, efficient wetting of the substrate surface with a solvent (water in our case) is more important than adhesion of ND particles to the substrate material.

Luminescence spectra of a ND aggregate on TiO_2 substrate (Figure 3) was measured at RT and showed a strong ZPL peak at 602 nm along with a phonon wing to the red side of the ZPL, typical of the GeV defect emission spectrum, and quite similar to previous results.^[15,18] In the blue side of the ZPL several Raman

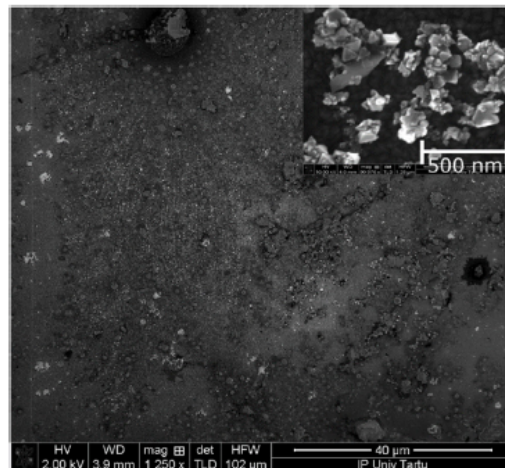


Figure 1. SEM image of ND aggregates on TiO_2 surface. Insert: SEM image with a higher resolution where separate aggregates of NDs are clearly observed.

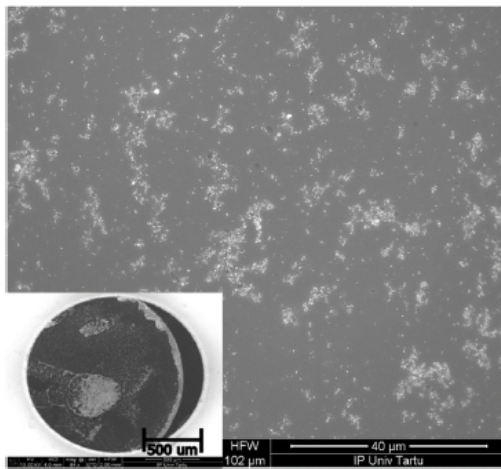


Figure 2. SEM image of ND aggregates on Si substrate. Insert: SEM image with a lower resolution where the coffee-ring effect can be clearly observed.

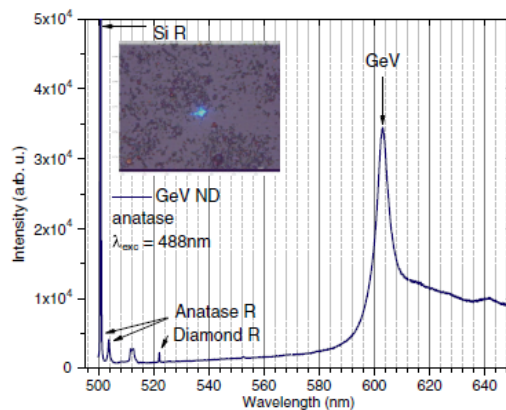


Figure 3. Emission spectrum of an ND aggregate on the TiO_2 surface at RT. The peak at 602.8 nm belongs to the ZPL of the GeV defects. Si, SiO_2 , TiO_2 , and diamond Raman peaks (R) are also detected. Insert: a cluster of ND aggregates, one of them was excited by a focused laser beam.

lines could be identified (laser 488 nm) belonging respectively to diamond at 1332 cm^{-1} , bulk Si substrate at 529 cm^{-1} , and the TiO_2 anatase film at 644 cm^{-1} corresponding to the fourth peak of anatase Raman, and SiO_2 at 950 cm^{-1} . The SiO_2 Raman signal on the TiO_2 substrate could be seen due to a few layers of SiO_2 naturally forming between Si substrate and TiO_2 film during growth.

The spectral shift of the 602 nm ZPL line in dependence on temperature is shown in **Figure 4**. The results were fitted using

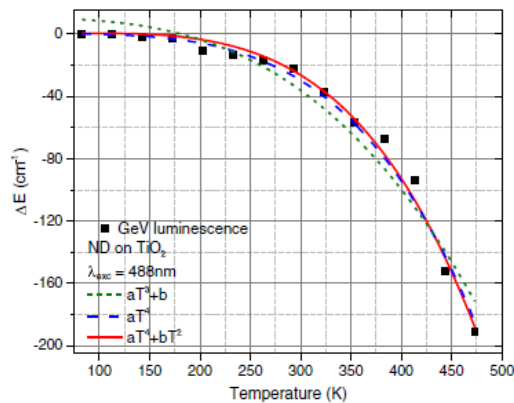


Figure 4. Temperature dependence of the shift of the 602 nm ZPL of the GeV defects in NDs on Si substrate with the TiO_2 surface (native oxide). Fits from different theoretical models are shown.

three different models: In accordance with J.W. Fan the dependence was proposed to be $\sim aT^3 + b$; with the more conventional $\sim aT^4$ that takes into account lattice contraction and quadratic electron–phonon coupling; by adding the term $+bT^2$ to the aT^4 approximation model one takes into account the softening of bonds caused by degeneracy for the excited electronic state.^[14,17,19] The last proposal is in accordance with results of modelling which show that the excited electronic state of GeV defect is degenerated.^[18] By measurement of the mean square weighted deviation (reduced chi-square), we found the best fit to be $aT^4 + bT^2$. Our results confirmed the use of GeV defects in an ND aggregate as an optical temperature sensor, where a sensitivity of $0.2\text{ cm}^{-1}\text{ K}^{-1}$ at RT was estimated.

For some ND aggregates luminescence spectra showed quite a strong anti-Stokes tail up to $\approx 500\text{ nm}$ (**Figure 5**), which, together with the ZPL, reveals an unexpected change of signal over time. A decrease in GeV signal and a background fluorescence can be seen when a laser is shone onto a selected spot of the object for a prolonged time. The luminescence intensity decreases down to a certain point where it stalls and does not recover when the laser is removed. This may be due to photobleaching of GeV defects in an ND aggregate. This kind of photodynamics has been observed before and can be explained by an increase of nonradiative processes occurring with GeV defects located near the surface of ND crystallites.^[16]

The possible heating of NDs caused by the laser beam focused on the TiO_2 surface was investigated (**Figure 6**). Because changing the temperature affects the spectrum, it was necessary to confirm that this was not the reason for the peculiar signal changes in **Figure 5**. The temperature was estimated by a shift of the ZPL peak maximum from the RT position. The data from **Figure 4** were used to calculate the change in temperature due to the laser heating of the ND aggregate. It was found that at RT a focused laser beam with a diameter of about $2\text{ }\mu\text{m}$ and power of $100\text{ }\mu\text{W}$ causes an increase of temperature of the NDs of ≈ 30 degrees. When the laser excitation is removed, the ND aggregate cools

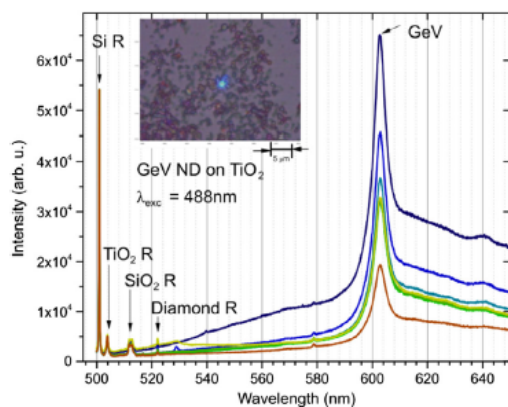


Figure 5. Emission spectra of NDs on the surface of TiO₂ film. The laser was shone onto the object for 5 min while recording a spectrum every minute. Then the laser excitation was removed and the object was cooled for 5 min, after which a spectrum was recorded again. The colors of the curves in this figure correspond with the colors in Figure 6. Inset: a cluster of ND aggregates; one of them was excited by a focused laser beam.

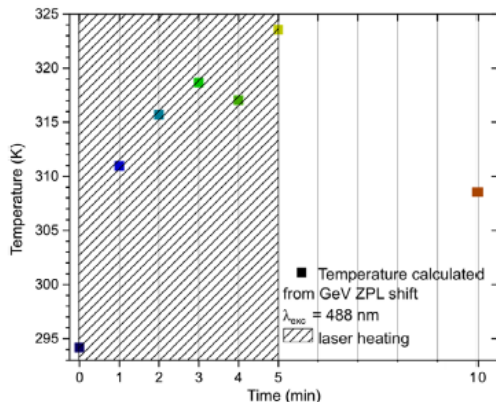


Figure 6. Temperature dependence on heating by focused laser beam of NDs on the surface of TiO₂. Results are calculated from the GeV ZPL peak maximum shift started from RT. The patterned area distinguishes the heating and cooling periods. The colors of the curves in this figure correspond with the colors in Figure 5.

back toward RT and after 5 min the position of the ZPL was checked using the laser at reduced power. In Figure 6 the patterned area shows the heating and cooling periods. The peak shift of the GeV ZPL was successfully used to measure the temperature. Note that the investigated laser heating is negligible in the temperature-dependence measurements described before (Figure 4), because they were conducted in a heating/cooling chamber which kept the sample at a specific temperature and also the laser power was reduced by 70% to $\approx 30 \mu\text{W}$. It was also

established that the increase in temperature of 30 K was not enough to account for the entire emission spectrum change, which suggests that other processes are also involved. We propose the origin of the anti-Stokes tail in the emission and its photobleaching can be explained by the presence of amorphous carbon covering some ND aggregates, but additional studies are required.^[20]

3. Conclusion

We established that hydrophilic TiO₂ anatase substrate triggers upward adhesion of separated ND aggregates on the surface, while hydrophobic Si substrate first promotes clustering of ND aggregates during the drying process of water colloid on its surface. This allowed us to work out the method for uniform distribution of ND clusters over a hydrophilic surface (anatase) on a large area ($\approx 2 \times 2 \text{ mm}$). The obtained material can serve as a basis for technology of 2D optical thermosensing, with high spatial resolution. The developed method can be applied for detection of temperature distribution over 2D biostructures and could be used as a platform for in vitro optical temperature mapping on macroscopic scale with nanoscale resolution (determined by the size of the ND aggregate) for various biomedical applications, from cell culture study to lab-on-a-chip devices. On the other hand, the obtained substrates could be used for bioimaging in vivo.^[6,21,22]

The spectral shift of the ZPL of GeV defects versus temperature was studied and approximated using different theoretical models. The best fit was achieved when using the $\sim aT^4 + bT^2$ function, which takes into account lattice contraction and softening of bonds caused by degeneration of excited electronic states.^[14,19] A change in the optical spectrum of some ND:GeV aggregates was noted when exposed to laser excitation over a period of time, which can be attributed to the photobleaching effect.

4. Experimental Section

NDs were synthesized from a mixture of tetraphenylgermane C₂₄H₂₀Ge (96%, Aldrich) with adamantane C₁₀H₁₆ (>99%, Sigma-Aldrich), at concentration of Ge/(Ge + C) 0.004 at%. The synthesis was conducted in a titanium capsule at a pressure of 8–9 GPa and temperatures of 1500–1600 K; the exposure time at constant *P* and *T* was 60 s.^[15] The prepared NDs were not acid-treated and remained hydrophobic. The resulting ND powder was ultrasonically dispersed in water to form a colloid with concentration 0.4 wt% without using any surfactants or capping agents. For deposition hydrophobic silicon substrates (1 0 0) pretreated with piranha solution to remove the native SiO₂ layer were used. To get a hydrophilic substrate, a thin (100 nm) TiO₂ anatase film was grown on the Si substrate using the atomic layer deposition (ALD) method (deposition was performed in the Laboratory of Thin Film Technology, Institute of Physics, Tartu University).^[23] Substrates were cleaned by multiple rinsing in ethyl alcohol and exposed to UV light from a high-pressure mercury lamp for 5 min. The prepared colloid was introduced on the surface of the substrates in the form of a 4–6 μL droplet via a micropipette. After drop casting the substrates were dried at RT for 1 h.

All the emission spectra were recorded using a Renishaw inVia microspectrometer equipped with a CCD camera. A 488 nm line of an argon-ion laser was used to excite the luminescent centers and both 100 \times and 50 \times objectives were used to focus the laser beam for excitation and emission collection in a backscattering regime. The temperature dependence of luminescence was studied using an optically accessible thermal chamber

(Linkam THMS340V heating/cooling stage). The used temperature range was 83–473 K. SEM images of the samples were obtained by a high-resolution scanning electron microscope (HR-SEM, Helios 600, FEI).

Acknowledgements

This work was supported by the Estonian Research Council's grants PRG347 and PSG 406. The authors give special thanks to Helle-Mai Piirsoo for operating the SEM. E.E. is thankful for support by the Russian Science Foundation Grant No. 19-12-00407.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

diamond, germanium-vacancies, luminescence, optical thermometry

Received: April 14, 2020

Revised: August 31, 2020

Published online:

- [1] C. Bradac, W. Gao, J. Forneris, M. E. Trusheim, I. Aharonovich, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5625.
- [2] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, L. C. L. Hollenberg, *Phys. Rep.* **2013**, *528*, 025019.
- [3] G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hemmer, A. Krueger, T. Hanke, A. Leifengstrofer, R. Bratschitsch, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Nature* **2008**, *455*, 648.
- [4] T. Plakhotnik, D. Gruber, *Phys. Chem.* **2010**, *12*, 9751.
- [5] S. Pezzagna, D. Rogalla, D. Wildanger, J. Meijer, A. Zaitsev, *New J. Phys.* **2011**, *13*, 035024.
- [6] F. Neugart, A. Zappe, F. Jelezko, C. Tietz, J. P. Boudou, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3588.
- [7] H. Sternschulte, K. Thonke, R. Sauer, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 554.
- [8] C. Arend, J. N. Becker, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, C. Becher, *Phys. Rev. B* **2016**, *94*, 045203.
- [9] C. T. Nguyen, R. E. Evans, A. Sipahigil, M. K. Bhaskar, D. D. Sukachev, V. N. Agafonov, V. A. Davydov, L. F. Kulikova, F. Jelezko, M. D. Lukin, *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *112*, 203102.
- [10] C. Miller, L. Puust, V. Kiisk, E. Ekimov, I. Vlasov, Y. Orlovskii, I. Sildos, *Opt. Spectrosc.* **2019**, *126*, 59.
- [11] T. D. Merson, S. Castelletto, I. Aharonovich, A. Turbic, T. J. Kilpatrick, A. M. Turnley, *Opt. Lett.* **2013**, *38*, 4170.
- [12] J. Görlitz, D. Herrmann, G. Thiering, P. Fuchs, M. Gandil, T. Iwasaki, T. Taniguchi, M. Kieschnick, J. Meijer, M. Hatano, A. Gali, C. Becher, *New J. Phys.* **2020**, *22*, 013048.
- [13] C. Hepp, T. Müller, V. Waselowski, J. N. Becker, B. Pingault, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, A. Gali, J. R. Maze, M. Atatüre, *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 036405.
- [14] V. Hizhnyakov, H. Kaasik, I. Sildos, *Phys. Status Solidi B* **2002**, *234*, 644.
- [15] E. A. Ekimov, M. V. Kondrin, V. S. Krivobok, A. A. Khomich, I. I. Vlasov, R. A. Khmel'nitskiy, T. Iwasaki, M. Hatano, *Diamond Relat. Mater.* **2019**, *93*, 75.
- [16] M. Nguyen, N. Nikolay, C. Bradac, M. Kianinia, E. A. Ekimov, N. Mendelson, O. Benson, I. Aharonovich, *Adv. Photonics* **2019**, *1*, 066002.
- [17] J.-W. Fan, I. Cojocar, J. Becker, I. V. Fedotov, M. H. A. Alkahtani, A. Alajlan, S. Blakley, M. Rezaee, A. Lyamkina, Y. N. Palyanov, Y. M. Borzdov, Y.-P. Yang, A. Zheltikov, P. Hemmer, A. V. Akimov, *ACS Photonics* **2018**, *5*, 765.
- [18] T. Iwasaki, F. Ishibashi, Y. Miyamoto, Y. Doi, S. Kobayashi, T. Miyazaki, K. Tahara, K. D. Jahnke, L. J. Rogers, B. Naydenov, F. Jelezko, S. Yamasaki, S. Nagamachi, T. Inubushi, N. Mizuochi, M. Hatano, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 12882.
- [19] I. Sildos, A. Loot, V. Kiisk, L. Puust, V. Hizhnyakov, A. Yelisseyev, A. Osvet, I. Vlasov, *Diamond Relat. Mater.* **2017**, *76*, 27.
- [20] B. R. Smith, D. Gruber, T. Plakhotnik, *Diamond Relat. Mater.* **2010**, *19*, 314.
- [21] D. Wang, J. Xia, *J. Appl. Phys.* **2019**, *125*, 191101.
- [22] Y. Y. Hui, C.-L. Cheng, H.-C. Chang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, *43*, 374021.
- [23] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, V. Sammelselg, *J. Cryst. Growth* **2000**, *220*, 531.

PECULIARITIES OF OPTICAL THERMOMETRY BASED ON THE LUMINESCENCE OF GeV DEFECTS IN DIAMOND NANOCRYSTALS

Caius Miller¹, Laurits Puust¹, Evgeny Ekimov², Igor Vlasov³, Alexander Vanetsev¹, Elena Vinogradova¹, Yurii Orlovskii^{1,3}, Aleksei Treshchalov¹ and Ilmo Sildos¹

¹Institute of Physics, University of Tartu, W. Ostwaldi Str. 1, 50411 Tartu, Estonia

²Institute for High Pressure Physics, RAS, Kaluzhskoe Road 14, Troitsk, Moscow, 142190, Russia

³Prokhorov General Physics Institute, RAS, Vavilov Street 38, Moscow, 119991, Russia

INTRODUCTION

Emitters in diamonds based on defects containing vacancies with IV group elements (Si, Ge, Sn, Pb) have occurred to be very promising for applications¹. Most of these micro- and nanocrystals of diamond are synthesised using a high-pressure-high-temperature treatment of a mixture of pertinent organic-inorganic precursors, as described in [2]. Optical properties of diamonds containing GeV defects have been already carefully investigated^{3,4}. It was demonstrated in [5] that optical spectra of GeV defects in nanocrystalline diamonds (ND) can be used as an optical temperature sensor based on the temperature-induced spectral shift of 602 nm zero phonon line (ZPL) belonging to GeV. It was also demonstrated that a GeV defect in a ND can be used as a single photon emitter⁶.

Aim of this investigation: preparation of thin films from water colloid containing ND doped with GeV defects by dropping the water colloid on top of metal oxides with different hydrophilicity (SiO₂ or TiO₂ anatase) to achieve a nearly homogeneous distribution of nanocrystalline aggregates on a metal oxide substrate.

Using a separate micro aggregate of ND on the metal oxide film for optical thermometry operating also in the range of bio temperatures.

RESULTS

SEM images confirmed the presence of ND aggregates with a size less than 100 nm and also showed the difference between using hydrophilic and hydrophobic substrate. The ND aggregates on TiO₂ (Fig. 1) were quite uniformly distributed whereas on the Si substrate they were bunched up in the center and at the edges (exhibiting a coffee ring effect).

Luminescence spectra (Fig. 2) of a ND aggregate was measured at RT and showed a strong GeV emission peak at 602 nm and the following Raman lines: from diamond at 1332 cm⁻¹, from Si substrate at 529 cm⁻¹, from TiO₂ film at 644 cm⁻¹ and from SiO₂ film at 950 cm⁻¹.

Fig. 3 shows how the spectrum of GeV defect changes when temperature is varied.

The spectral shift of 602 nm ZPL line in dependence on temperature was studied. In Fig. 4 the shift of ZPL is plotted in dependence on the temperature. The results proved the use of GeV defect in a ND aggregate as an optical temperature sensor, where a sensitivity of 0.2 cm⁻¹/K at RT was estimated. The results were fitted using 3 different models: in accordance with [5] the dependence was proposed to be $-aT^3+b$, with the more conventional $-aT^4$ that takes into account lattice contraction and quadratic electron-phonon coupling; by adding the term $+bT^2$, that takes into account the softening of bonds in the excited electronic state^{7,8}. We found the best fit to be $-aT^4+bT^2$.

The luminescence spectra showed an unexpected change in signal over time (Fig. 5a). A decrease in GeV signal and background fluorescence can be seen when a laser was shone onto a spot on the object. The intensity decreases down to a certain point where it stalls and does not recover when left to sit. This may be due to photo bleaching of GeV defects in a ND aggregate.

Fig. 5b: results of Fig. 3 were used to calculate the change in temperature due to the laser heating the ND aggregate it is focused on (P~100 μW into laser spot with diameter 2 μm); the crystal was heated about 30 degrees from RT and when the laser was removed the object cooled over time.

CONCLUSIONS

1. Microsized aggregates containing GeV defects can be used for optical temperature sensing also in range of bio temperatures.
2. The spectral shift of ZPL at 602 nm in dependence on temperature was explored for different theoretical models where the best fit was achieved by $-aT^4+bT^2$.
3. There was a change in the optical spectrum of GeV when the object was heated under laser light and this can be attributed to the photo bleaching effect.
4. Using a hydrophilic substrate, TiO₂ (anatase), provided a quite homogeneous distribution of ND aggregates.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Estonian Research Council's grants PRG347 and PSG406.

Special thank you to Helle-Mai Pirsoo for operating the SEM.

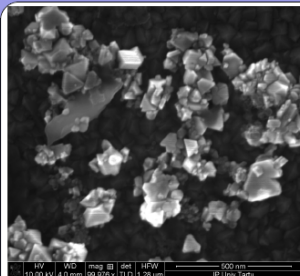


Figure 1. SEM image of ND agglomerates on TiO₂ film.

SAMPLES AND EXPERIMENTAL

High temperature high pressure ND containing GeV optical defects were grown from a Mg-Ge-C system at 7,0 GPa and a temperature of 1700 °C for 4 h as described in [2]. The prepared NDs were used to make a film by dropping a water colloid onto hydrophobic SiO₂ or onto hydrophilic TiO₂ surfaces. Ultrasound treatment of water colloid was used before dropping in order to disperse the ND aggregates. The substrates were cleaned with UV light right before the dropping.

All the emission spectra were recorded using the Renishaw inVia micro-spectrometer. A 488 nm line of an argon-ion laser was used to excite the luminescent centers and a 100x objective was used to focus the laser beam for excitation and collect the emission into the spectrometer equipped with a CCD camera.

Temperature dependence was studied using a lab-assembled setup with an optically accessible chamber (Linkam THMS340V heating/cooling stage). The temperature range used was from 83 - 473 K.

A FEI Helios Nanolab 600 was used to take the SEM images.

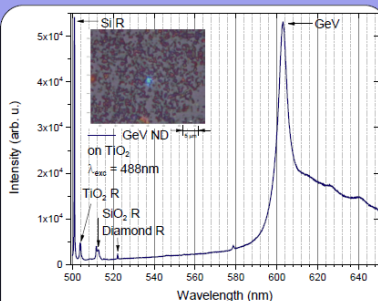


Figure 2. Emission spectrum of a ND aggregate on TiO₂ surface. RT. The peak at 602.8 nm belongs to ZPL of GeV defect center. Si, SiO₂, TiO₂ and diamond Raman peaks (R) are also visible.

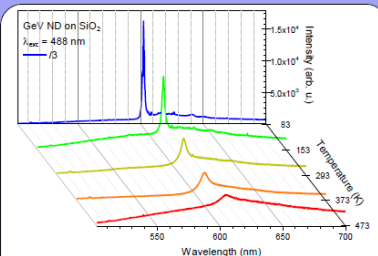


Figure 3. GeV ND emission signal at different temperatures. The sharp peak at ~600 nm belongs to ZPL of GeV defects in

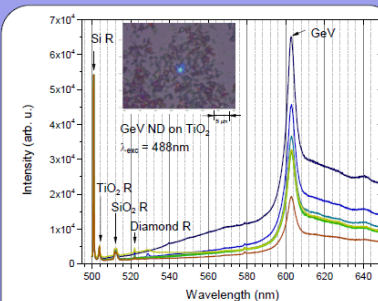


Figure 5a. Emission spectra of ND on TiO₂. The laser was shone onto the object for 5 minutes while recording a spectrum every minute. Then the laser was removed and the object cooled for 5 minutes after which a spectrum was recorded again. The colours of this figure correspond with the colours in Figure 5b. Insert: a swarm of ND aggregates, one of them was excited by a focused laser beam.

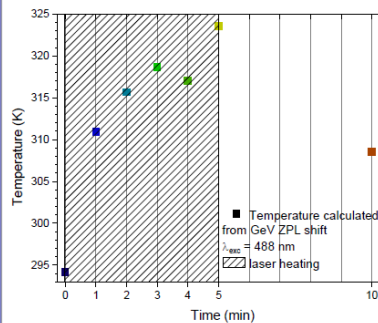


Figure 5b. Temperature dependence on heating by focused laser beam of ND on TiO₂. Results are calculated from GeV ZPL peak maximum shift. Started at RT. The patterned area distinguishes the heating and cooling periods. The colours of this figure correspond with the colours in Figure 5a.

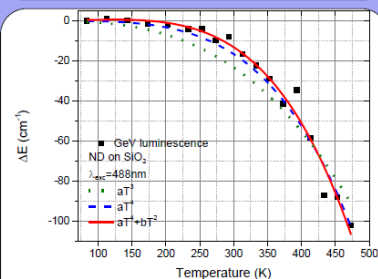


Figure 4. GeV 602 nm ZPL shift dependence on temperature of ND on SiO₂. Different fits from different theoretical models are shown.

REFERENCES

1. C. Bradac, et al., *Nat. Commun.*, **10** (2019), 5625.
2. K. N. Boldyrev, et al., *J. Lumin.*, **193** (2018), 119-124.
3. M. Nguyen, et al., *Adv. Photonics*, **1** (2019), 066002-1.
4. E. A. Ekimov, et al., *Diamond and Relat. Mater.*, **93** (2019), 75-83.
5. J.-W. Fan, et al., *ACS Photonics*, **5** (2018), 765-70.
6. T. Iwasaki, et al., *Scientific reports*, **5** (2015), 12882.
7. I. Sildos, et al., *Diamond Relat. Mater.*, **76** (2017), 27-30.
8. V. Hizhnyakov, *J. Phys.: Condens. Matter*, **24** (2012), 104011.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Caius Miller,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Mikrolahutusega optiline termomeetria kasutades teemantmaterjalis sisalduvaid luminesceeruvaid Germaanium-vakants tsentreid“,

mille juhendajad on Ilmo Sildos ja Laurits Puust

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Caius Miller

03.06.2021