Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki
Stosowanej

Mariusz Mrózek

Mikrofalowa spektroskopia saturacyjna w centrach barwnych NV^- w diamentach

Rozprawa doktorska
napisana pod kierunkiem
prof. dra hab.
Wojciecha Gawlika

Kraków 2016

Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

OŚWIADCZENIE

Ja niżej podpisany Mariusz Mrózek (nr indeksu: 1086333 486) doktorant Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego oświadczam, że przedłożona przeze mnie rozprawa doktorska pt. "Mikrofalowa spektroskopia saturacyjna w centrach barwnych NV^- w diamentach" jest oryginalna i przedstawia wyniki badań wykonanych przeze mnie osobiście, pod kierunkiem prof. dr. hab. Wojciech Gawlika. Pracę napisałem samodzielnie. Oświadczam, że moja rozprawa doktorska została opracowana zgodnie z Ustawą o prawie autorskim i prawach pokrewnych z dnia 4 lutego 1994 r. (Dziennik Ustaw 1994 nr 24 poz. 83 wraz z późniejszymi zmianami). Jestem świadom, że niezgodność niniejszego oświadczenia z prawdą ujawniona w dowolnym czasie, niezależnie od skutków prawnych wynikających z ww. ustawy, może spowodować unieważnienie stopnia nabytego na podstawie tej rozprawy.

Kraków, dnia

Podpis doktoranta

Carry on my wayward son,
There'll be peace when you are done.
Lay your weary head to rest,
Don't you cry no more.

Once I rose above the noise and confusion,
Just to get a glimpse beyond this illusion,
I was soaring ever higher, but I flew too high.

Masquerading as a man with a reason,
My charade is the event of the season.
And if I claim to be a wise man,
Well, it surely means that I don't know.

Carry on my wayward son,
There'll be peace when you are done.
Lay your weary head to rest,
Don't you cry no more.

Carry on.

Kansas - Carry On Wayward Son

Dziękuję mojemu promotorowi prof. dr hab. Wojciechowi Gawlikowi za poświęcony czas i cenne uwagi.
Składam serdeczne podziękowania wszystkim osobom z którymi współpracowałem w czasie moich studiów doktoranckich.
Dziękuję każdemu z osobna za trudy pracy z moją osobą.
Składam także podziękowania pracownikom, koleżankom i kolegom Zakładu Fotoniki, którzy zawsze służyli pomocą.
Szczególne podziękowania kieruję ku mojej żonie - za cierpliwość.

Spis treści

Motywacja naukowa 3

Rozdział 1. Wprowadzenie 5

1.1. Centra barwne azot-wakancja w diamencie, budowa fizyczna NV^- 5
1.2. Struktura elektronowa NV^- 7
1.3. Wytwarzanie centrów barwnych NV^- 10

Rozdział 2. Podstawowe zjawiska i techniki badawcze NV^- 12

2.1. Układ eksperymentalny 12
2.2. Optyczne wykrywany rezonans magnetyczny 15
2.2.1. Widmo ODMR, a kierunek przyłożonego pola magnetycznego 17
2.2.2. Zależność widm ODMR od mocy mikrofal i wiązki laserowej 20
2.2.3. Widmo ODMR a temperatura otoczenia 23
2.3. Oscylacje Rabiego 24
2.4. Relaksacja spinowa 27
2.4.1. Relaksacja spin-sieć, czas T_1 28
2.4.2. Relaksacja spin-spin, czas T_2 32
2.5. Wzbudzenie mikrofalowe centrów barwnych 33

Rozdział 3. Spektralne wypalanie dziury 39

3.1. Wprowadzenie 39
3.2. Układ eksperymentalny 39
3.3. Wyniki eksperymentu spektralnego wypalania dziury 41
3.3.1. Zależność widm saturacyjnych od częstotliwości pompowania 43
3.3.2. Zależność widm saturacyjnych od temperatury 46
3.3.3. Szerokość rezonansu saturacyjnego 49
3.4. Obserwacja wąskich struktur spektralnych 52
3.4.1. Koherentne oscylacje populacji 54
3.5. Impulsowa metoda badawcza 58
3.6. Interpretacja teoretyczna 61
3.6.1. Pompowanie i próbkowanie różnych stanów 61
3.6.2. Pompowanie i próbkowanie tych samych stanów 64

Podsumowanie 70

Bibliografia 71

Motywacja naukowa

Niniejsza rozprawa doktorska podsumowuje badania jakie prowadziłem nad centrami barwnymi typu azot-wakancja (NV^- - *Negative Nitrogen-Vacancy*) w diamencie podczas studiów doktoranckich na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie w Zakładzie Fotoniki. Przedstawiam w niej także wyniki pomiarów centrów barwnych NV^- prowadzonych przeze mnie na Uniwersytecie Kalifornijskim w Berkeley (UCB) w USA oraz na Uniwersytecie Jana Gutenberga w Moguncji w Niemczech.

Ujemnie naładowane centra barwne NV^- w diamencie zachowują się jak „quasi-atom" umieszczony w sieci krystalicznej diamentu przez co budzą zainteresowanie badaczy już od lat 70. ubiegłego wieku [1]. Są także stosowane jako czujniki pól magnetycznych [2 - 5] i elektrycznych [6], markery biologiczne [7], mierniki temperatury [26], a także jako realizacja qubitu w informatyce kwantowej [9] oraz źródło pojedynczych fotonów [10]. Również w badaniach podstawowych centra NV^- pozwalają na badania mechanizmu oddziaływania z rozmaitymi domieszkami – procesów relaksacji spinowej [11].

Najważniejszą spektroskopową metodą badawczą centrów azot-wakancja w diamencie jest optycznie wykrywany rezonans magnetyczny (ODMR - *Optically Detected Magnetic Resonance*) [1]. Szczególną uwagę w tej pracy skupię na nowej metodzie, którą wraz z kolegami z grupy prof. Dmitry Budkera z UCB opracowaliśmy do badania centrów NV^- w diamencie [12], mianowicie mikrofalową spektroskopię saturacyjną - tzw. wypalanie dziur w widmie ODMR. Wykorzystujemy tu analogię do ważnej metody spektroskopii laserowej, w której stosowane jest modyfikowanie rozkładu populacji (wypalenie dziury) przez intensywną wiązkę laserową [8, 13, 14, 79]. W przypadku próbek gazowych główną przyczyną poszerzenia niejednorodnego linii widmowych jest ruch atomów (wynika z tego efekt Dopplera [8, 13]). W przypadku spektroskopii mikrofalowej ODMR w próbkach diamentowych, poszerzenie niejednorodne wynika z lokalnych zmian pól oddziałujących na centra barwne NV^- pochodzących m. in od dodatkowych domieszek [16], niejednorodności pola magnetycznego [12] lub elektrycznego [84], defektów i naprężeń sieci krystalicznej [25], itd..

Poniższa praca doktorska zawiera opis centrum barwnego NV^- w diamencie, a także podstawowych zjawisk występujących w tym defekcie oraz techniki badawcze stosowane podczas badań nad centrum barwnym azot-wakancja. Główna część badawcza to spektroskopia mikrofalowa, zwłaszcza nowa metoda - wypalanie dziury (*ang. hole burning*) w widmie mikrofalowym, którą autor zainicjował (pod wpływem dyskusji z prof. Dmitry Budkerem i prof. Wojciechem Gawlikiem) na Uniwersytecie Kalifornijskim w Berkeley a następnie rozwinął na Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie.

Praca zawiera wyniki eksperymentalne i analizę zjawiska wypalania dziury w próbkach o dużej zawartości (tzn. na poziomie 10 - 100 ppm *ang. parts per million*) centrów barwnych azot-wakancja (NV^-) w diamencie.

Rozdział 1

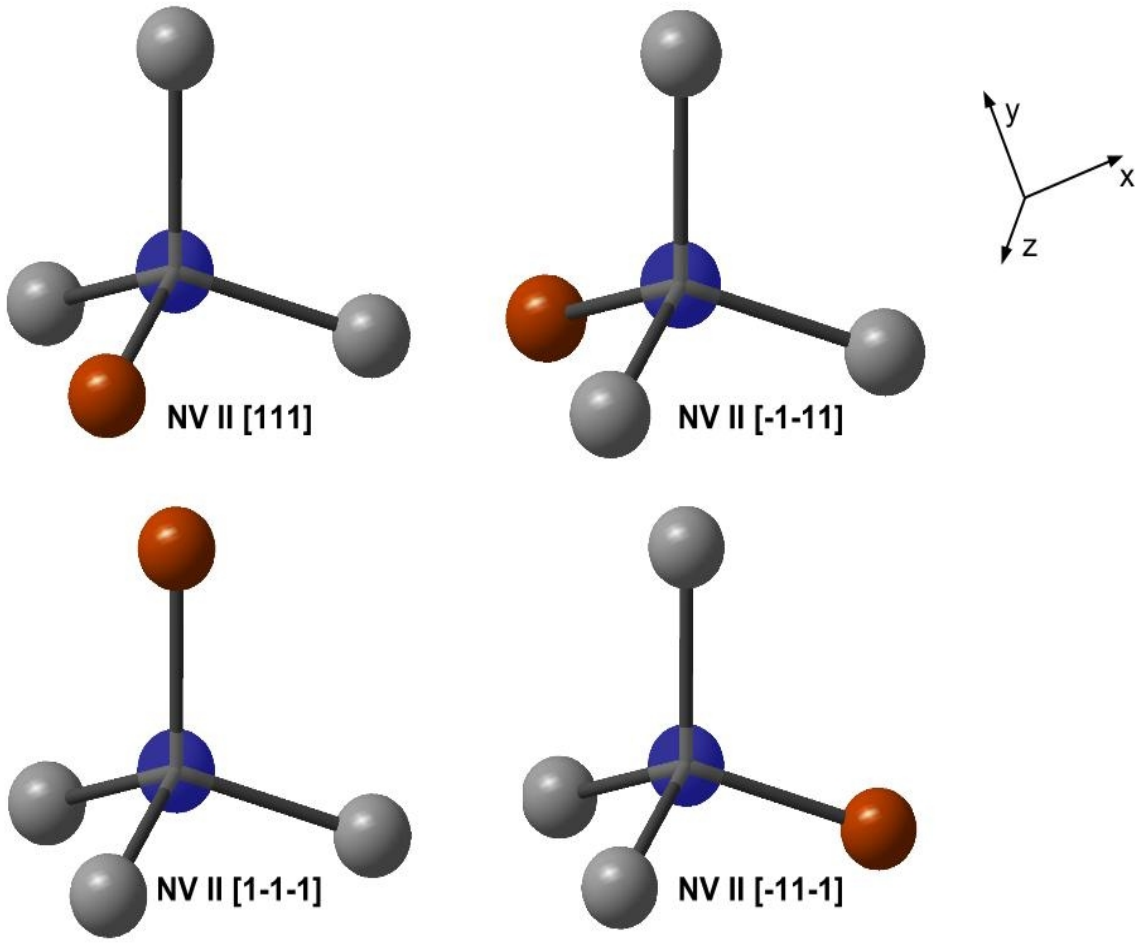
Wprowadzenie

Centra barwne są to defekty struktury krystalicznej, które mają zdolność do absorpcji i emisji światła w zakresie optycznym (zazwyczaj widzialnym). Bardzo dobrym podłożem dla centrów barwnych są diamenty. Diamenty mają wysoką przeźroczystość, co pozwala na łatwą obserwację fluorescencji lub absorpcji pochodzącej od różnych centrów barwnych [15] w nich się znajdujących. Szeroka przerwa wzbroniona diamentu (5,5 eV w temperaturze pokojowej) oraz to, że poziomy energetyczne elektronów związanych z takim centrum barwnym są dobrze oddalone od pasm diamentu, pozwala traktować centra barwne jako „sztuczne atomy" uwięzione w sieci krystalicznej i dobrze odizolowane od wpływu otoczenia. Dotychczas w diamencie zostało zaobserwowanych ponad 500 różnych centrów barwnych: oprócz NV^-, intensywnie badane są także NV^0, NV^+, GeV, SiV i wiele innych [15 - 18].

1.1. Centra barwne azot-wakancja w diamencie, budowa fizyczna NV^-

Centrum barwne azot-wakancja NV^- jest to jeden z wielu defektów sieci krystalicznej diamentu. Składa się z azotu (najczęściej izotopu ^{14}N (99,634% naturalnego składu), rzadziej ^{15}N (0,366%)), w którego najbliższym sąsiedztwie znajduje się wakancja V (sposoby wytwarzania centrów barwnych azot-wakancja zostaną omówione w rozdziale 1.3). Atom azotu ^{14}N posiada pięć elektronów walencyjnych. Trzy z nich związane są z atomami węgla znajdującymi się wokół niego. Pozostałe dwa skierowane są do wakancji. Układ taki nazywany jest neutralnym centrum barwnym NV^0. Neutralnie naładowane centrum NV^0 wydaje się obiecującym kandydatem do zastosowań w systemach informacji kwantowej ze względu na swój paramagnetyzm ($S = 1/2$) lecz jest jeszcze stosunkowo słabo zbadane (w szczególności nie udało się dotąd zarejestrować sygnałów ODMR dla NV^0) [21]. Jeśli do wakancji przyłączony zostanie kolejny elektron to ten defekt zamienia się na centrum barwne NV^-, którym będziemy się głównie zajmować. Rzadziej występuje sytuacja, gdzie są tylko cztery elektrony i mamy wtedy centrum barwne NV^+ [44].

Ponieważ defekt NV^- w diamencie słabo oddziałuje z siecią krystaliczną nawet w temperaturze pokojowej, to może być traktowany jako „sztuczny atom" uwięziony w sieci krystalicznej. Do jego opisu używa się terminologii występującej w spektroskopii atomowej i cząsteczkowej. Stosowany jest również opis z teorii grup [20].



Rysunek 1.1. Możliwe orientacje centrum NV^- w sieci krystalicznej diamentu. Pomarańczowa kulka oznacza azot, niebieska wakancję a szara węgiel. || oznacza, że centrum jest równoległe do danego kierunku krystalograficznego.

Centrum barwne NV^- posiada symetrię C_{3V} [20]. Powoduje to, że centrum azot - wakancja z tym samym prawdopodobieństwem może przyjąć jedną z czterech możliwych orientacji (rys. 1.1). W literaturze znajdują się opisy technik pozwalających na przygotowanie próbek o zadanym kierunku krystalograficznym [19].

Na centrum barwne NV^- ma także wpływ otoczenie w sieci krystalicznej. Diament składa się w większości z węgla ^{12}C (98,9%), który ma spin jądrowy równy 0. W każdym naturalnym diamencie występuje jednak także węgiel ^{13}C (1,1%), który ma spin jądrowy równy 1/2 przez co silnie oddziałuje (oddziaływanie nadsubtelne) z centrum barwnym azot-wakancja [22].

1.2. Struktura elektronowa NV^-

Centrum barwne NV^- ma spin $S = 1$ a zatem poziomy elektronowe trypletowe i singletowe. Poziom podstawowy (rys. 1.2) jest trypletem. W zerowym polu magnetycznym jest on rozszczepiony pod wpływem oddziaływania spin-spin na podpoziom $m_s = 0$ i dwa podpoziomy $m_s = \pm 1$. Równanie (1.1) przedstawia hamiltonian stanu podstawowego $^3A_2$ w zewnętrznym polu magnetycznym B [23 - 25]:

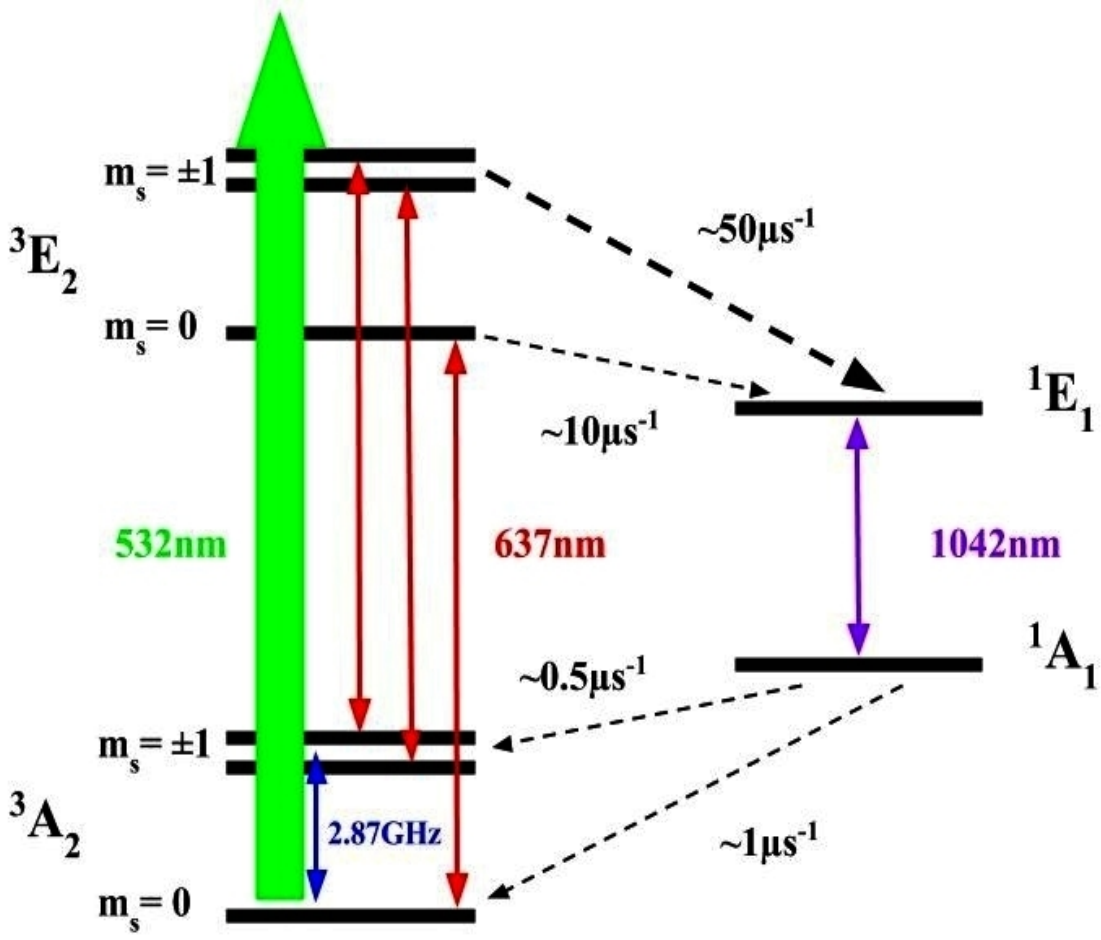
$$\mathcal{H} = DS_z^2 + E(S_x^2 + S_y^2) + g_s\mu_B \overrightarrow{B} \cdot \overrightarrow{S} + A_{||}S_zI_z + A_\perp(S_xI_x + S_yI_y) + PI_z^2 - g_I\mu_N \overrightarrow{B} \cdot \overrightarrow{S}. \tag{1.1}$$

gdzie μ_B to magneton Bohra, μ_N magneton jądrowy, D osiowy współczynnik rozszczepienia zeropolowego (*ZFS - ang. Zero-Field Splitting*), E poprzeczny współczynnik rozszczepienia zeropolowego, g_s elektronowy współczynnik żyromagnetyczny (czynnik Landego), $A_{||}$ osiowa stała nadsubtelna, $A_\perp$ poprzeczna stała nadsubtelna (współczynniki $A_{||}$, $A_\perp$ zależą od izotopów azotu w centrum barwnym, w naturalnym diamencie mamy 99,6% azotu ^{14}N o spinie I równym 1 oraz 0,4% azotu ^{15}N o spinie jądrowym 1/2 [32](rys. 1.3)), P kwadrupolowy współczynnik rozszczepienia, I_z podłużna składowa spinu jądrowego, g_I jądrowy współczynnik żyromagnetyczny. Główna oś centrum NV^- jest skierowana wzdłuż jednego z czterech kierunków krystalograficznych <111> (rys. 1.1). Wartości poszczególnych współczynników pojawiających się w równaniu 1.1 opisane są w tabeli 1.1.

Współczynnik	Wartość	Referencje
μ_B	9,274 $\times$ 10^{-24}J/T	
μ_N	5,05 $\times$ 10^{-27}J/T	
D	2,87 GHz	25
E	kHz - MHz	25, 26
g_s	2,003	27
$A_{||}$	-2,16 MHz	28
$A_\perp$	-2,7 MHz	27
P	-4,95 MHz	28
g_I	0,403	27

Tabela 1.1: Tabela zawiera wartości różnych stałych występujących w równaniu 1.1 definiującym hamiltonian NV^-.

Stan wzbudzony centrum NV^- także jest trypletem. Ma symetrię $^3E_2$ i podobnie jak stan podstawowy jest rozszczepiony o 1,42 GHz. Przejście pomiędzy stanem podstawowym a wzbudzonym dla trypletu ma energię 1,945 eV co odpowiada długości fali 637 nm. Przejście to odbywa się bez udziału fononów i nazwane jest



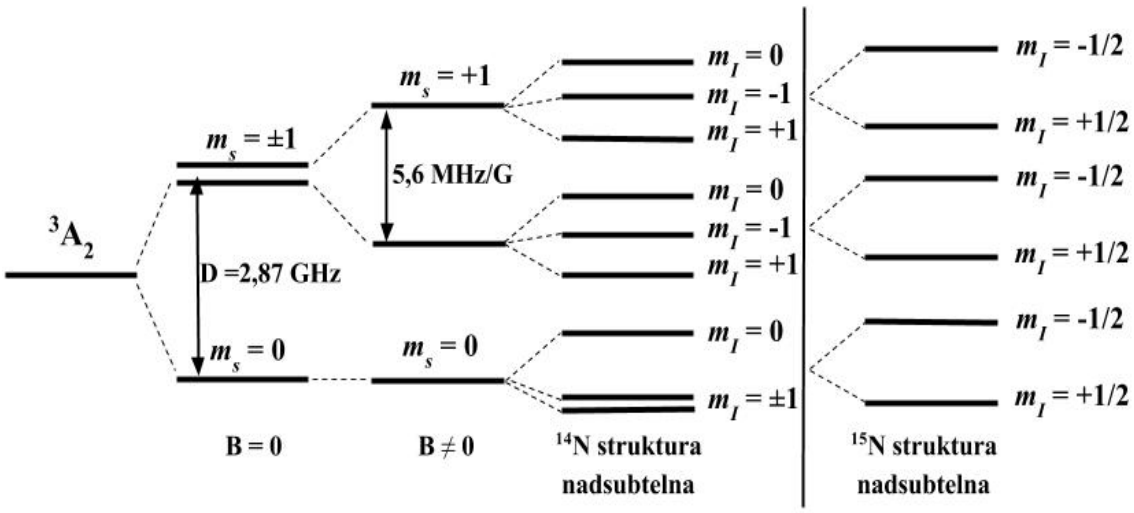
Rysunek 1.2. Schemat poziomów elektronowych centrum. Linie ciągłe oznaczają przejścia promieniste a linie przerywane przejścia bezpromieniste NV^-. Grubsza linia przerywana, oznacza większe prawdopodobieństwo przejścia. Wartości liczbowe przy liniach przerywanych przedstawiają typowe stałe relaksacji.

przejściem zerofononowym (*ZPL - Zero-Phonon Line*). Stan singletowy składa się także ze stanu podstawowego $^1A_1$ i wzbudzonego $^1E_1$. Przejście $^1E_1 \rightarrow {}^1A_1$ ma linię zerofononową o energii 1,19 eV (1042 nm) [29].

Wzbudzenie optyczne centrum NV^- jest możliwe dzięki istnieniu licznych poziomów oscylacyjnych (fononowych). Poziomy te są wzbudzane zielonym światłem a następnie szybko bezpromieniście kaskadują do stanu $^3E_2$, skąd relaksują do stanu podstawowego $^3A_2$, zarówno przez przejścia bezpośrednie, jak i przez przejścia międzysystemowe (z pośrednictwem stanów singletowych). Przez takie pompowanie optyczne z konwersją międzysystemową w układzie wytwarzana jest polaryzacja spinowa mogąca osiągnąć nawet 80% [31]. Konwersja pomiędzy trypletem a singletem odbywa się niepromieniście (tzw. nieradiacyjne przejścia międzysystemowe *ISC – ang. Intersystem Crossing*), co przedstawione jest na rysunku 1.2 za pomocą przerywanych strzałek. Przejścia z trypletowego stanu wzbudzonego $^3E_2$ do singletu $^1E_1$

odbywają się z większym prawdopodobieństwem ze stanów $m_s = \pm 1$ niż z $m_s = 0$. Ze stanu $^1E_1$ następuje bardzo szybkie przejście do stanu $^1A_1$ (głównie promieniste, choć także możliwe jest niepromieniste). Następnie z dolnego stanu singletowego $^1A_1$ do trypletowego stanu podstawowego $^3A_2$ następuje niepromieniste przerzucenie populacji. Szczegółowy opis przejść interkombinacyjnych w centrach NV^- znajduje się w pracy [30].

Ten sam mechanizm nierównowagowego obsadzenia jednego podpoziomu stanu podstawowego odpowiedzialny jest za inną, niezwykle użyteczną cechę centrów NV^-, czyli możliwość optycznej detekcji stanu polaryzacji (będzie ona szczegółowo opisana w rozdziale 2.1).



Rysunek 1.3. Schemat stanu podstawowego $^3A_2$ NV^- bez i z uwzględnieniem wpływu pola magnetycznego oraz oddziaływania nadsubtelnego z bliskim atomem azotu ^{14}N lub ^{15}N.

Na rysunku 1.3 przedstawiona jest struktura energetyczna stanu podstawowego centrum barwnego azot-wakancja. W zerowym polu magnetycznym mamy rozszczepienie między stanami spinowymi równe 2,87 GHz. Stany $m_s = \pm 1$ są rozszczepione w zerowym polu magnetycznym z powodu występowania naprężeń sieci E (tab. 1.1). W niezerowym polu magnetycznym stany $m_s = \pm 1$ rozszczepiają się 5,6 MHz/G. Gdy centrum barwne związane jest z azotem ^{14}N, mamy po trzy stany nadsubtelne $m_I = 0, \pm 1$. Gdy centrum związane jest z azotem ^{15}N, mamy po dwa stany nadsubtelne $m_I = \pm 1/2$. W próbce diamentowej możemy posiadać obie domieszki ^{14}N i ^{15}N. Zawartość azotu ^{15}N jest znikoma w stosunku do ^{14}N, tak więc podczas pomiaru zespołu centrów barwnych NV^- sygnał jest uśredniany proporcjonalnie do zawartości poszczególnych domieszek. Dopiero obserwacja pojedynczych centrów (lub bardzo małej koncentracji centrów) azot-wakancja pozwala na szczegółowe rozróżnienie struktury nadsubtelnej poszczególnych izotopów [32, 80].

1.3. Wytwarzanie centrów barwnych NV^-

Metody i techniki wytwarzania centrów barwnych NV^- opisane są szczegółowo w pracach [21, 33, 34]. Poniżej przedstawimy więc bardzo skrótowo podstawowe etapy.

Pierwszym etapem jest przygotowanie nośnika czyli diamentu. Sztuczny diament możemy otrzymać 3 metodami.

Pierwszą z nich jest metoda HPHT (*ang. High Pressure High Temperature*). Polega na wywołaniu przejścia fazowego od grafitu do diamentu z pomocą wysokiego ciśnienia ok. 60 - 150 GPa oraz wysokiej temperatury (minimum 2000 K). Większość diamentów syntetycznych jest produkowana taką metodą. Metoda ta przybliża warunki jakie występują w płaszczu Ziemi, gdzie powstają naturalne diamenty.

Drugą metodą jest chemiczne osadzanie z fazy gazowej CVD (*ang. Chemical Vapour Deposition*) czyli tworzenie cienkich warstw na podłożu poprzez osadzanie atomów z plazmy. W tym przypadku trzeba zapewnić odpowiednie warunki pozwalające porządkować się osadzanym atomom węgla. Gazy (metan lub wodór) są wzbudzane do stanu plazmy. Mechanizm tworzenia się warstwy diamentowej jest złożony z wielu procesów fizycznych jak i chemicznych zachodzących w fazie gazowej i na granicy faz gaz-ciało stałe. Dzięki tej metodzie możemy do pewnego stopnia kontrolować warunki wytwarzania centrum barwnego azot-wakancja.

Trzecią metodą jest metoda detonacyjna. Polega ona na wywołaniu eksplozji w silnym materiale wybuchowym zawierającym dodatek związków $C_aH_bN_cO_d$ z niedostatkiem tlenu. Ciśnienie i temperatura niesione razem z falą uderzeniową powstającą w eksplozji są wyższe niż 10 GPa i 3000 K. Węgiel w tym procesie przechodzi w diament (ok. 75%) w postaci krystalitów o wielkościach ok. 4 nm. Jest to powszechna metoda otrzymywania nano- jak i mikrodiamentów.

#	Technika	[N] (ppm)	Wiązka	Dawka (cm^{-2})	Temp. wygrz. (^oC)
E1	HPHT	< 200	e^-	10^{18}	650 (4 godziny)
E2	HPHT	< 200	e^-	10^{18}	650 (4 godziny)
E8	CVD	< 1	e^-	10^{16}	650 (4 godziny)
W5	HPHT	< 200	e^-	$1,5$ x 10^{18}	750 (2,5 godziny)
W7	HPHT	< 200	e^-	$1,5$ x 10^{18}	750 (2,5 godziny)
B5	HPHT	380	e^-	5 x 10^{19}	750 (2,5 godziny)

Tabela 1.2: Tabela zawiera podstawowe informacje o próbkach wykorzystanych w tej pracy. Producentem próbek była firma Element Six. Wszystkie próbki były naświetlone wiązką o energii 14 MeV na Uniwersytecie Jana Gutenberga w Mainz, Niemcy oraz cięte w kierunku krystalograficznym [100]. Dawka jest tu rozumiana jako zintegrowany strumień.

Otrzymana w opisany sposób próbka poddawana jest naświetlaniu za pomocą elektronów, jonów itd. Energia wiązki naświetlającej powinna mieć przynajmniej 10 MeV aby zapewnić dobrą jednorodność wakancji wytwarzanych w całej objętości próbki (jest to możliwe w przypadku e^-, ale już nie dla jonów). Możliwe jest też stosowanie mniejszych energii wiązek jonizujących, ale wtedy wakancje są zlokalizowane w cienkiej warstwie próbki [65]. Każdy diament zawiera pewną ilość azotu, zależną od techniki przy pomocy jakiej został wykonany jak i od warunków procesu przygotowującego próbkę. Prawdopodobieństwo, że wytworzona dziura znajduje się w sąsiedztwie azotu jest mała. By zwiększyć możliwość połączenia N z V stosuje się wygrzewanie próbki naświetlonej w temperaturze przynajmniej 500 stopni Celsjusza. Standardowa konwersja N do NV wynosi 20% (szacowana dla próbek w naszej pracy), maksymalna 50%. W zależności od czasu wygrzewania, a także temperatury, możemy otrzymać różną zawartość NV^- [3]. W tabeli 1.2 znajdują się podstawowe informacje o próbkach, które zostały przeze mnie badane i opisane w niniejszej pracy.

Rozdział 2

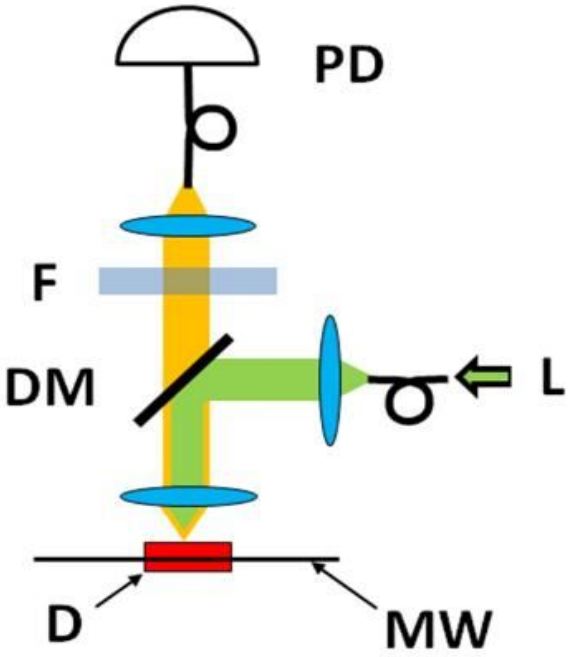
Podstawowe zjawiska i techniki badawcze NV^-

Poniższy rozdział zawiera opis podstawowych metod badawczych centrów barwnych azot - wakancja w diamencie zastosowanych w niniejszej rozprawie. Do wszystkich omówionych pomiarów stosowany był jeden układ eksperymentalny. W celu uniknięcia powtórzeń zostanie on opisany na początku w podrozdziale 2.1. Jeśli nie będzie to wyraźnie zaznaczone, to wszystkie rysunki oraz pomiary zostały wykonane i opracowane przeze mnie. W analizie i interpretacji części z nich mieli udział także inni członkowie grupy (z Polski i USA).

2.1. Układ eksperymentalny

Do badania centrów barwnych NV^- stosowany jest w większości przypadków układ mikroskopu konfokalnego [3, 26, 81, 82]. Podstawy obrazowania konfokalnego zostały przedstawione i opatentowane przez Marvina Minsky'ego w roku 1961 [35]. W zwykłej mikroskopii szerokiego pola (a także w mikroskopie fluorescencyjnym) cały obiekt jest oświetlany przez źródło światła. W odpowiedzi na to próbka odbija światło, absorbuje je lub fluoryzuje, a następnie jest ono zbierane przez soczewkę obiektywu. Obiektyw zbiera jednak światło nie tylko z miejsca ogniskowania ale z całego przekroju badanego materiału wzdłuż osi wiązki. Powoduje to, że stosunek sygnału od miejsca ogniskowania wiązki laserowej do szumu (S/N - *ang. Signal to Noise ratio*) jest mały. Zastosowanie w mikroskopie konfokalnym przesłony z małym otworem (lub światłowodu o małym przekroju) umieszczonej w ognisku soczewki przed detektorem odcina sygnał dochodzący spoza płaszczyzny ogniskowania. Znacznie poprawia to kontrast i jakość uzyskanego obrazu. Rysunek 2.1 przedstawia schemat mikroskopu konfokalnego stosowanego przeze mnie do badań centrów barwnych azot-wakancja w diamencie.

Wiązka laserowa pochodzi z lasera o długości fali 532 nm i maksymalnej mocy 10 W (Lighthouse Photonics, model Sprout H). Biegnie ona przez układ luster i filtrów neutralnych (w celu precyzyjnego dobierania mocy wiązki laserowej) do akustooptycznego modulatora (*AOM - Acousto-Optic Modulator* model AAOptoelectronics MT250-A0,5-VIS ze sterownikiem MODA250-1W), który umożliwia

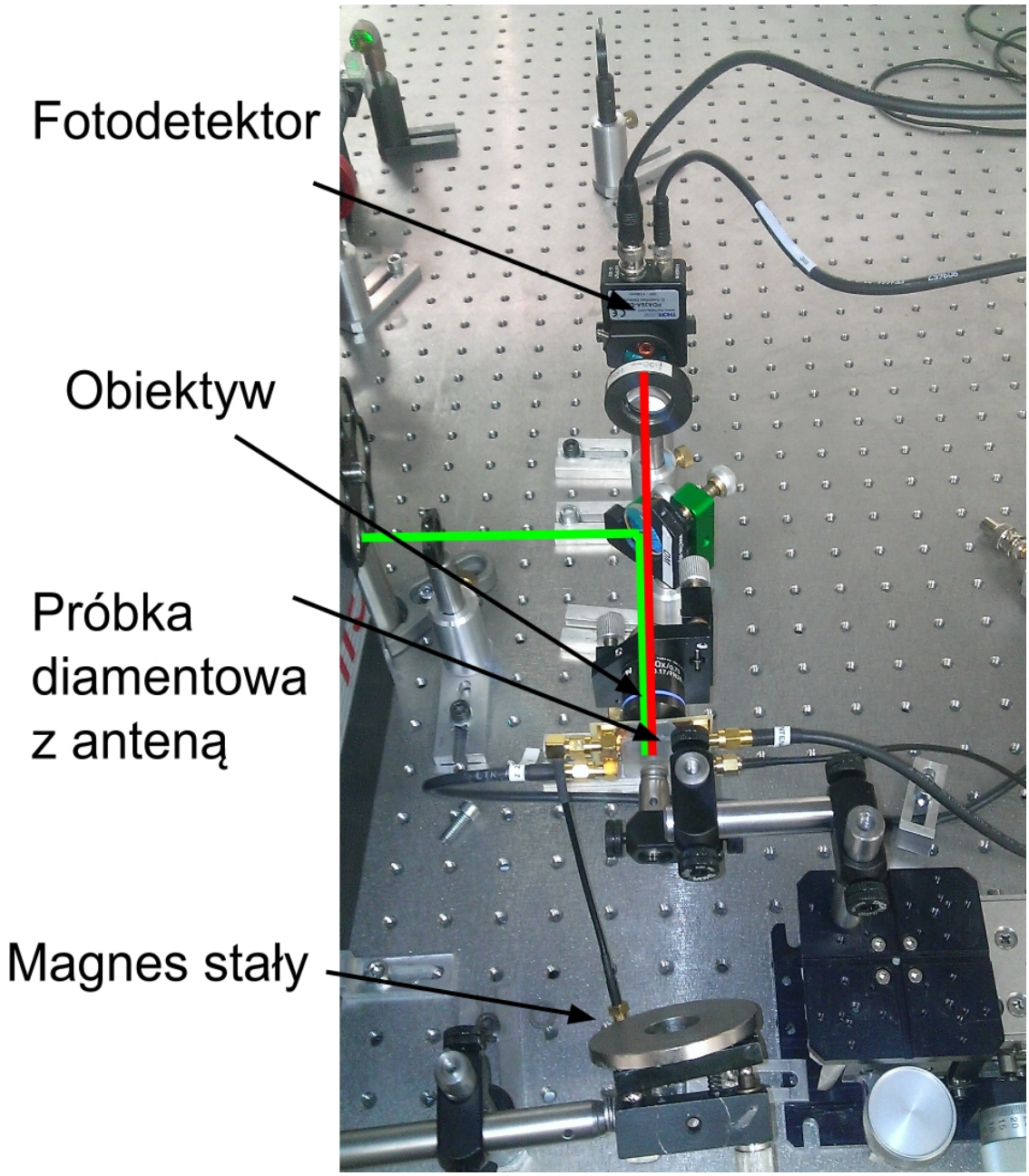


Rysunek 2.1. Schemat mikroskopu konfokalnego. PD - Fotodetektor, F - filtr górnoprzepustowy, DM - lustro dichroiczne, L - wiązka zielonego lasera, D - próbka diamentowa, MW - antena mikrofalowa.

szybkie włączanie i wyłączanie wiązki laserowej (rzędu dziesiątek ns). Następnie zielona wiązka skierowana jest do lustra dichroicznego (DM) (Thorlabs DMLP567 - krawędź odcięcia przy 567 nm) gdzie zostaje odbita i skupiona przez obiektyw mikroskopowy (Olympus - UPLFLN 40X) na próbce diamentowej (rozmiar ogniska około 10 μm). Światło fluorescencji próbki o długości fali w przedziale od 600 do 750 nm (rys. 2.3c) wraca przez obiektyw i przechodzi przez lustro dichroiczne (DM). W celu lepszego odcięcia silnego światła zielonego lasera stosuje się jeszcze filtr górnoprzepustowy (Thorlabs FEL600). Następnie w celu filtracji przestrzennej stosujemy światłowód o średnicy 200 μm (mniejsza średnica powoduje lepszą filtrację przestrzenną, lecz kosztem słabszego sygnału), ze sprzęgaczem optycznym (Thorlabs F220FC-B). Zebrane światło trafia do detektora (D)(Thorlabs APD110A). Z detektora sygnał przesyłany jest do oscyloskopu (Agilent DSO-X 3034A), gdzie zostaje archiwizowany za pomocą pamięci przenośnej lub komputera.

Sygnał mikrofalowy generowany jest przez generator (SRS SG386) (w zakresie częstotliwości około 3 GHz) i następnie doprowadzany za pomocą kabli koncentrycznych do anteny mikrofalowej [(słowo *antena* nie jest tu dobrym sformułowaniem, gdyż w tym przypadku wykorzystujemy bliskie pole magnetyczne wytwarzanie przez przewód, w którym płynie prąd a nie wypromieniowane pole elektromagnetyczne. W tej pracy jednak będę zwyczajowo nazywał *anteną* drukowaną linię mikropaskową

(ang. *microstrip line*)]. Opis anteny mikrofalowej i ich rodzaje będą przedstawione w rozdziale 2.5. Umieszczona jest ona za próbką diamentową. Opcjonalnie między generatorem mikrofal a anteną stosowany był mikrofalowy wzmacniacz o mocy maksymalnej 43 dBm (MiniCircuits ZHL-16W-43+).



Rysunek 2.2. Zdjęcie układu eksperymentalnego. Zielona lina przedstawia bieg wiązki lasera 532 nm a czerwona wskazuje bieg zebranej przez obiektyw mikroskopowy fluorescencji.

Stałe pole magnetyczne rozszczepiające poziomy $m_s = \pm 1$ stanu ${}^3A_2$ wytwarzane było za pomocą magnesów neodymowych umieszczanych w odpowiedniej, kontrolowanej odległości względem próbki. Próbka wraz z anteną umieszczona jest na stoliku

precyzyjnym XYZ (Thorlabs MBT616D/M) umożliwiającym dokładne wyjustowanie układu.

Na rysunku 2.2 przedstawione jest zdjęcie układu eksperymentalnego. Zielona linia przedstawia bieg wiązki lasera 532 nm, która odbija się od lustra dichroicznego i pada na próbkę przez obiektyw mikroskopowy. Tą samą drogą do lustra dichroicznego biegnie fluorescencja z próbki (kolor czerwony). Światło fluorescencji następnie przechodzi przez lustro i biegnie do detektora. W większości pomiarów stosowano dodatkowo filtrację przestrzenną (układ soczewki i przysłony irysowej lub światłowód o małej średnicy (50 - 200 μm) nie pokazany na rysunku 2.2. U dołu rysunku widoczny jest umieszczony na uchwycie pierścieniowy magnes neodymowy wytwarzający stałe pole magnetyczne. Pole to w miejscu próbki jest regulowane przez odpowiednie ustawienie magnesu.

Bardzo mały rozmiar ($\sim$ 10 μm) badanego obszaru próbki sprawiał, że niejednorodność pola magnetycznego nie była żadnym problemem co bardzo ułatwiało badania.

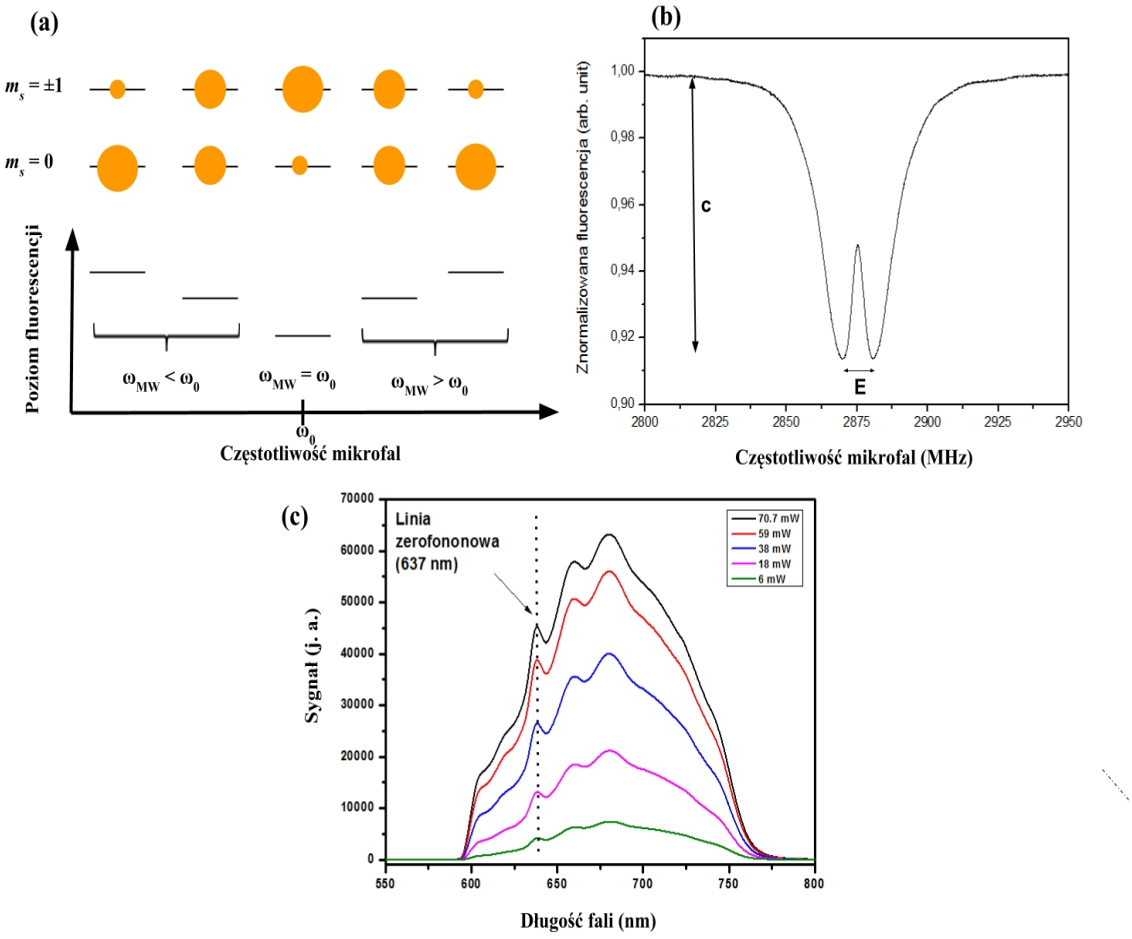
2.2. Optyczne wykrywany rezonans magnetyczny

Rezonans jest zjawiskiem, w którym niewielkie zaburzenie rezonansowe (np. pole mikrofalowe o odpowiedniej częstotliwości) może doprowadzić do wzbudzenia układu od położenia równowagi. Zjawisko to występuje w sytuacji, kiedy układ posiada przynajmniej dwa stany (np. spinowe), pomiędzy którymi może nastąpić przejście z określoną częstością rezonansową.

Do obserwacji rezonansu magnetycznego, gdzie przejście następuje pomiędzy stanami spinowymi istotne jest nierównowagowe obsadzenie tych stanów (tzw. polaryzacja spinowa). Mechanizm nierównowagowego obsadzania jednego podpoziomu stanu podstawowego $^3A_2$, opisany w rozdziale 1.2, jest także odpowiedzialny za możliwość optycznej detekcji stanu polaryzacji w centrach NV^-. Stan podstawowy centrum w zerowym polu magnetycznym ma dwa poziomy oddalone o około 2,87 GHz. Pozwala to na zastosowanie metod radiospektroskopii do obserwacji rezonansu magnetycznego pomiędzy stanami $m_s = 0$, a $m_s = \pm 1$ (przejście magnetyczne dipolowe).

Jedną z takich technik jest elektronowy rezonans spinowy ESR (*ang. Electron Spin Resonances*), za pomocą którego można wykrywać absorpcję lub odbicie mikrofal z próbki. Pierwsze doświadczenia tą metodą wykonał Zavoisky w 1945 roku [37]. W latach 50. ubiegłego wieku metoda ESR została także wykorzystana do badania precesji paramagnetycznych centrów w diamencie [38, 39]. Pierwsze badania nad defektami w diamencie za pomocą ESR dotyczyły pojedynczego atomu azotu

nazwanego centrum P1 [40]. Metoda ta jest ciągle popularna i szeroko stosowana [62, 83].



Rysunek 2.3. (a) Rysunek schematycznie przedstawia populacje stanów $m_s = 0$ i $m_s = \pm 1$ oraz związane z nimi natężenie fluorescencji w funkcji częstotliwości mikrofal ω_{MW} względem rezonansu ω_o. Rozmiar żółtej kropki symbolizuje populacje danego stanu (założono tutaj, że pole mikrofalowe ma formę impulsu i może wywołać inwersję populacji stanów m_s, tzw. impuls π). (b) Przykładowe widmo ODMR dla próbki diamentowej NV^- zarejestrowane w temperaturze 77 K, w zerowym polu magnetycznym, (c oznacza głębokość rezonansu, E - wartość rozszczepienia zeropolowego). (c) Przykładowe widmo emisyjne w zależności od mocy zielonego lasera dla próbki zawierającej około 10 ppm NV^-.

Dla centrów barwnych NV^- stosowana jest metoda nazwana optycznie wykrywanym rezonansem magnetycznym (*ODMR - ang. Optically Detected Magnetic Resonance*). Polega ona na obserwacji zmiany natężenia fluorescencji próbki wzbudzanej zielonym laserem podczas skanowania częstości pola mikrofalowego wokół rezonansu magnetycznego.

Gdy centrum azot-wakancja zostanie wzbudzane ze stanu $m_s = 0$ poziomu podstawowego $^3A_2$ to fluorescencja będzie silniejsza niż w przypadku wzbudzenia stanów $m_s = \pm 1$ $^3A_2$ (Rys. 2.3a) (spowodowane jest to dostępnością innego kanału deekscytacji). Po wytworzeniu polaryzacji spinowej stanu podstawowego możliwa jest

obserwacja przejść pomiędzy podpoziomami stanu podstawowego o różnych liczbach m_s.

Metoda ODMR jest znacznie czulsza niż ESR. Wynika to z rejestracji kwantów optycznych (fotonów) o energiach rzędu eV a więc o rzędy wielkości większej niż dla kwantów pola radiowego (mikrofalowego).

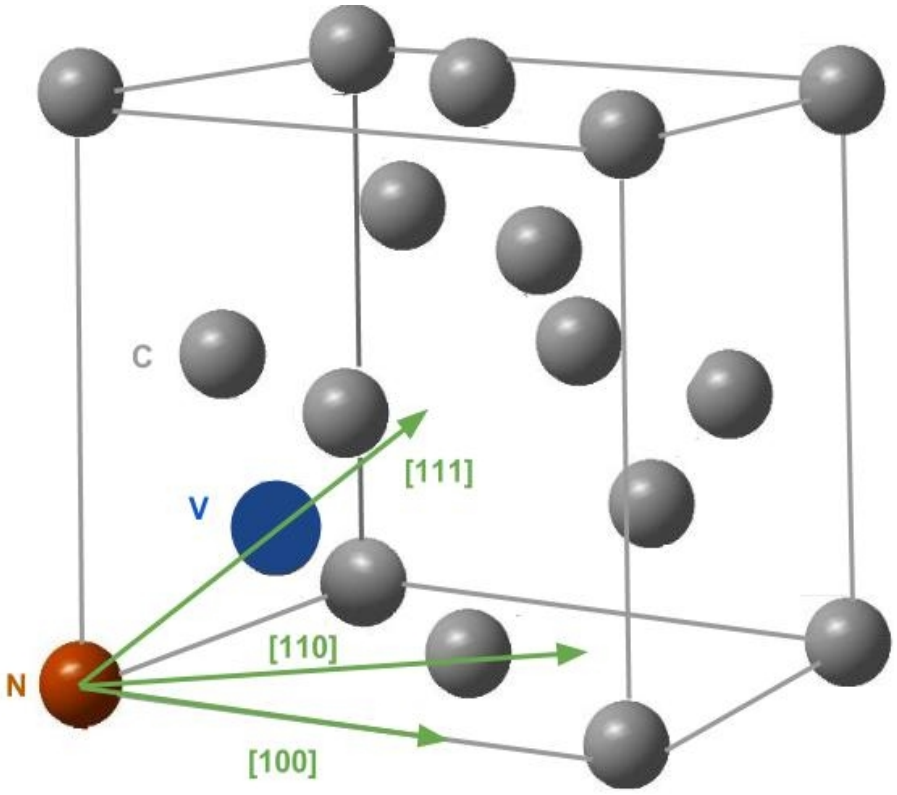
Najwcześniejsze obserwacje ODMR zostały opisane w 1925 przez E. Fermiego i F. Rasettiego [36]. Pierwszy sygnał ODMR dla różnych centrów barwnych w diamencie podczas ciągłego pompowania optycznego został natomiast zaobserwowany przez Loubsera i van Wyck w 1978 roku [41]. W pracy tej po raz pierwszy zostało zidentyfikowane centrum barwne NV. Widmo związane z pojedynczym spinem pierwszy raz zarejestrowano w 1993 roku przez dwie grupy [42, 43]. Obecnie metoda ODMR jest podstawową metodą badawczą dynamiki spinowej centrów barwnych NV.

Na rysunku 2.3b widoczne jest widmo rezonansu ODMR dla centrum barwnego azot-wakancja w zerowym polu magnetycznym dla próbki diamentowej W7. Moc lasera wynosiła 2 mW, moc mikrofal 0 dBm (bez wzmacniacza) na wyjściu z generatora. Względna głębokość rezonansu (wyrażona w procentach) oznaczona jest literą c i nazwana jest kontrastem. Typowy kontrast dla zespołów centrów barwnych wynosi od kilku do kilkunastu procent dla zerowego pola magnetycznego a dla pojedynczych centrów dochodzi maksymalnie do 20% [86].

Na rysunku 2.3c widoczne jest widmo emisyjne dla próbki W7 o zawartości centrów barwnych azot-wakancja około 10 ppm. Różne kolory przedstawiają widma zebrane dla różnych mocy lasera pompującego (532 nm). Widoczna jest charakterystyczna dla centrów NV^- linia zerofononowa o długości fali 637 nm. Prawa część widma to silne i szerokie pasma boczne pochodzące od przejść wibracyjnych (fononowych). Pomiar wykonano w temperaturze pokojowej za pomocą spektrometru AvaSpec - UL-S2048L.

2.2.1. Widmo ODMR, a kierunek przyłożonego pola magnetycznego

Jak to opisano w rozdziale 1.1, atom azotu może występować w centrum NV^- w czterech położeniach względem wakancji (rys. 1.1) a więc centrum może przyjmować cztery kierunki krystalograficzne. Wartość rozszczepienia zależy od rzutu pola magnetycznego na wybraną oś krystalograficzną (rys. 2.5). Dla optycznej detekcji sygnałów ODMR bardzo ważny staje się więc kierunek pola magnetycznego, ponieważ wpływa on na liczbę składowych widma. W szczególności, gdy pole magnetyczne jest arbitralnie skierowane, dla czterech położeń przedstawionych na rysunku 1.1 można obserwować aż osiem rezonansów ODMR (4 kierunki, z których każdy ma dwa stany $m_s = -1$ i $m_s = +1$). Na rysunku 2.4 przedstawiona jest komórka elementarna



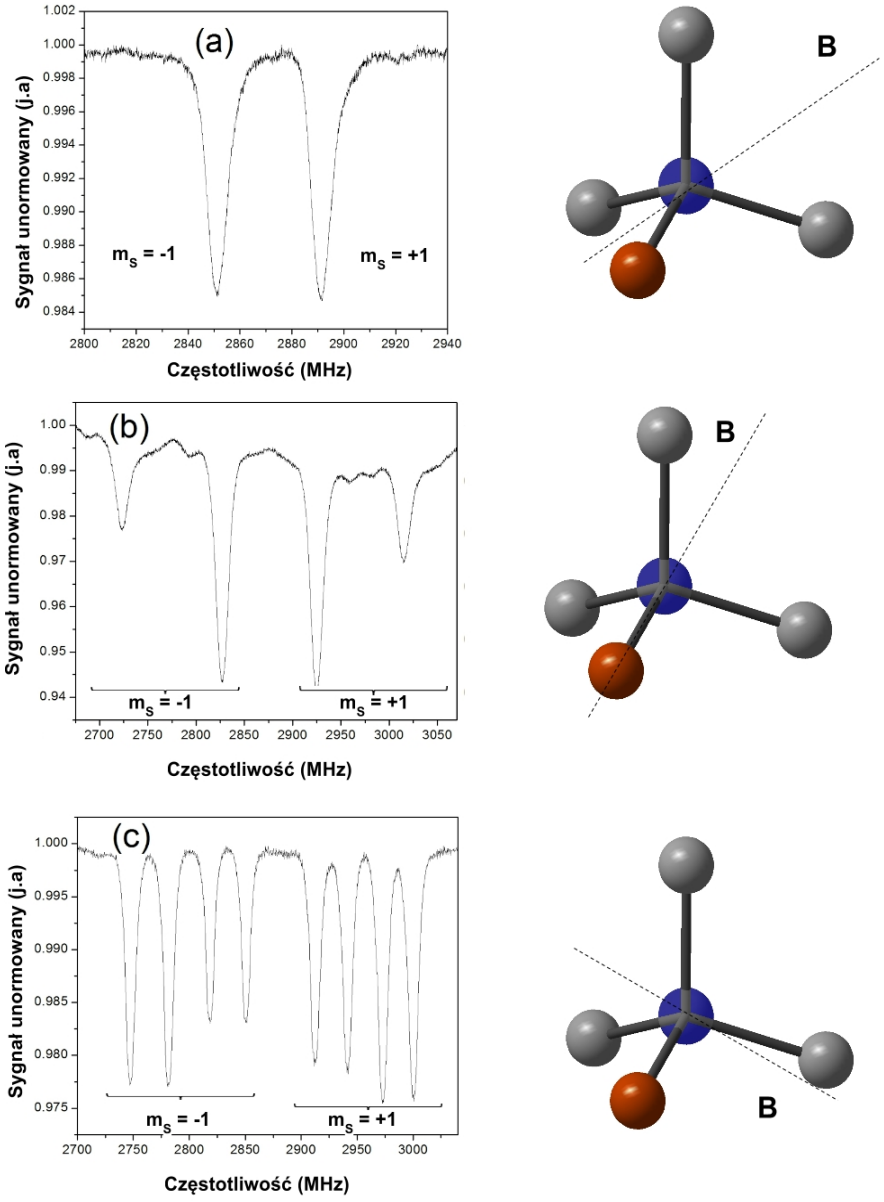
Rysunek 2.4. Model podstawowej komórki krystalograficznej z zaznaczonym centrum azot-wakancja oraz kierunkami krystalograficznymi [48].

diamentu z zaznaczonym centrum barwnym wzdłuż osi krystalograficznej [111] oraz pozostałymi kierunkami krystalograficznymi.

Gdy nie ma przyłożonego pola magnetycznego to widmo ODMR jest zdegenerowane (poszczególne składowe są nierozszczepione - jak na rysunku 2.3b). Wydawać by się mogło, że w zerowym polu magnetycznym powinien być wówczas obserwowany tylko jeden nierozszczepiony rezonans. Tymczasem rysunek 2.3b ilustruje wyraźne rozszczepienie zeropolowego rezonansu na dwie składowe. Są one oddalone od siebie o od kilku kiloherców do kilkunastu megaherców (tab.1.1 element E). Rozszczepienie to pochodzi od naprężeń sieci krystalicznej diamentu i pozwala na wykorzystanie widm ODMR centrów NV^- do pomiarów naprężeń różnych materiałów [20].

Rysunek 2.5 przedstawia trzy wykresy otrzymane dla różnych kierunków pola magnetycznego w stosunku do osi krystalograficznej sieci. Widmo (a) odpowiada kierunkowi pola magnetycznego wzdłuż osi krystalograficznej [100]. Widoczne są wtedy dwa rezonanse pochodzące od stanów $m_s = -1$ i $m_s = +1$ zdegenerowanych ze względu na nierozróżnialność rotacji kryształu względem osi NV^-. Rysunek (b) pokazuje widmo dla pola magnetycznego równoległego do osi [111]. Widoczne są wtedy cztery rezonanse, gdzie dwa zewnętrzne pokazują pole magnetyczne równoległe do kierunku krystalograficznego [111] (są niezdegenerowane) a wewnętrzne

pochodzą od pozostałych centrów barwnych, które nie znajdują się na osi krystalograficznej [111] (są one zdegenerowane co oznacza, że rezonanse pochodzące od różnych kierunków krystalograficznych nakładają się na siebie, gdyż mają tą samą energię). Widmo (c) prezentuje wynik ustawienia przypadkowego kierunku pola magnetycznego nie związanego z żadnym wyróżnionym kierunkiem krystalograficznym. Widoczne jest w nim aż osiem rezonansów pochodzących od 4 możliwych ustawień



Rysunek 2.5. Widma ODMR dla różnych kierunków przyłożonego pola magnetycznego względem wybranych osi krystalograficznych, (a) [100], (b) [111], (c) nie skorelowany z żadną z osi. Pomiar wykonany dla próbki W7. Po prawej stronie każdego z wykresów przedstawiona jest komórka elementarna NV. Linia przerywana przedstawia kierunek pola magnetycznego.

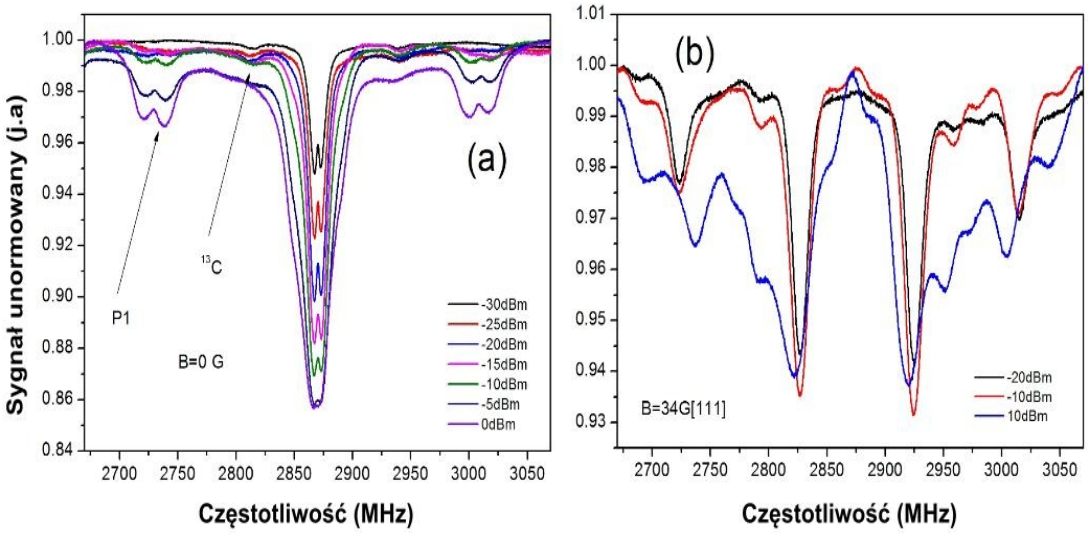
centrów barwnych azot-wakancja. Każde z nich jest rozszczepione na dwie składowe odpowiadające stanom $m_s = \pm 1$. Po prawej stronie rysunku 2.5 przedstawione są

fragmenty komórek elementarnych przypisanych do każdego przypadku. Przerywana linia przedstawia kierunek linii pola magnetycznego.

Dzięki takiej analizie widm jesteśmy w stanie nie tylko określić wielkość przyłożonego pola magnetycznego ale także podać jego dokładny kierunek [60]. Pozwala to na magnetyczne mapowanie (wykreślanie rozkładu pola magnetycznego) danej powierzchni za pomocą centrum barwnego azot-wakancja.

2.2.2. Zależność widm ODMR od mocy mikrofal i wiązki laserowej

W celu dobrania odpowiednich warunków pomiarów obserwowałem widma ODMR dla różnych mocy mikrofal i wielkości pola magnetycznego, przy stałej mocy lasera pompującego 2 mW. Wobec stałych rozmiarów ogniska ($\sim 10\ \mu m$) oznacza to stałe natężenie światła. Wyniki tych pomiarów przedstawia rysunek 2.6 w zależności od mocy mikrofal na wyjściu generatora. (Aby określić całkowitą moc mikrofal, należy uwzględnić jeszcze wzmocnienie wzmacniacza mikrofalowego równe 43 dB i skomplikowaną konwersję sygnału w kablu na amplitudę pola RF w miejscu próbki. Dla wyeliminowania tych komplikacji kalibrowano amplitudę pola mikrofalowego przez pomiar częstości Rabiego, zgodnie z dalszym opisem).

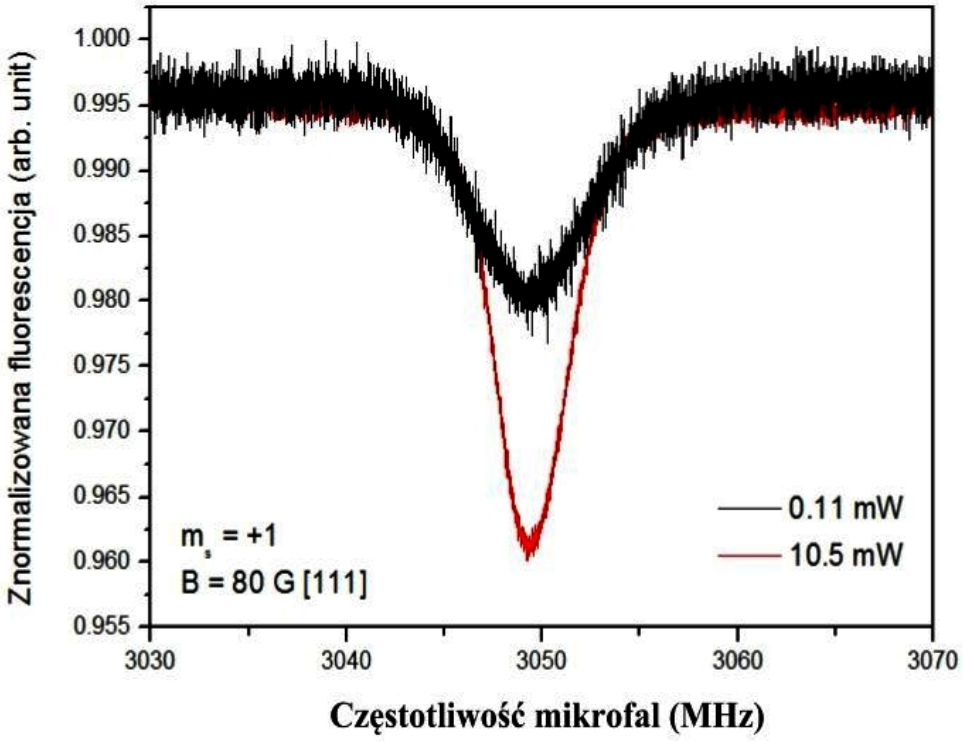


Rysunek 2.6. Widma ODMR dla różnych mocy mikrofal (a) w zerowym polu magnetycznym, (b) w polu B = 34 G równoległym do kierunku krystalograficznego [111].

Wykresy z panelu (a) na rysunku 2.6 odpowiadają zerowemu polu magnetycznemu i demonstrują wzrost kontrastu ze wzrostem mocy oraz nasycenie dla dużych wartości mocy. Widoczne także jest poszerzenie rezonansu ze wzrostem mocy mikrofal (ang. *power broadening*). Dla małych mocy widoczne są także dwa słabe rezonanse położone symetrycznie (w odległości 60 MHz) wokół centralnego. Pochodzą one od węgla ^{13}C, który znajduje się w próbce w naturalnym stężeniu około

1,1% [45]. W dużej odległości (około 150 MHz) od centralnego rezonansu NV^- widoczny jest drugi rezonans pochodzący od sprzężenia innego centrum barwnego nazwanego P1 z centrum NV (ma on charakterystyczną podwójną strukturę). Jak to napisano wcześniej, centrum P1 to jest pojedynczy atom azotu, który zastępuje jeden atom węgla, a pozostałe atomy w jego sąsiedztwie to tylko atomy ^{12}C [45]. Dla dużych mocy mikrofal poszerzenie przez moc powoduje zatarcie rozszczepienia pochodzącego od naprężeń sieci.

Mimo utrzymywania takiego samego pola magnetycznego widma obserwowane w niezerowym polu magnetycznym (rys. 2.6b) mają ciekawą zależność od mocy: dla słabych mocy mikrofal (-20 dBm) widoczne są cztery charakterystyczne rezonanse (czarna krzywa, pokazana też wcześniej na rysunku 2.5b). Zwiększenie mocy mikrofal do 0 dBm powoduje bardzo silne poszerzenie struktury indywidualnych rezonansów na tle innych. Ponadto widoczne są też rezonanse pochodzące od domieszek takich jak ^{13}C lub centrów barwnych P1 (oznaczone strzałkami na rysunku 2.6a). Zbyt duża przyłożona moc mikrofal może też powodować dryft temperaturowy centrum rezonansu ku niższym częstotliwościom wynikający z nagrzania próbki. Widoczny jest on szczególnie na rysunku 2.6b, gdzie widać jak wewnętrzne rezonanse prócz poszerzenia zaczynają przemieszczać się w lewą stronę (niebieska krzywa). Bardzo



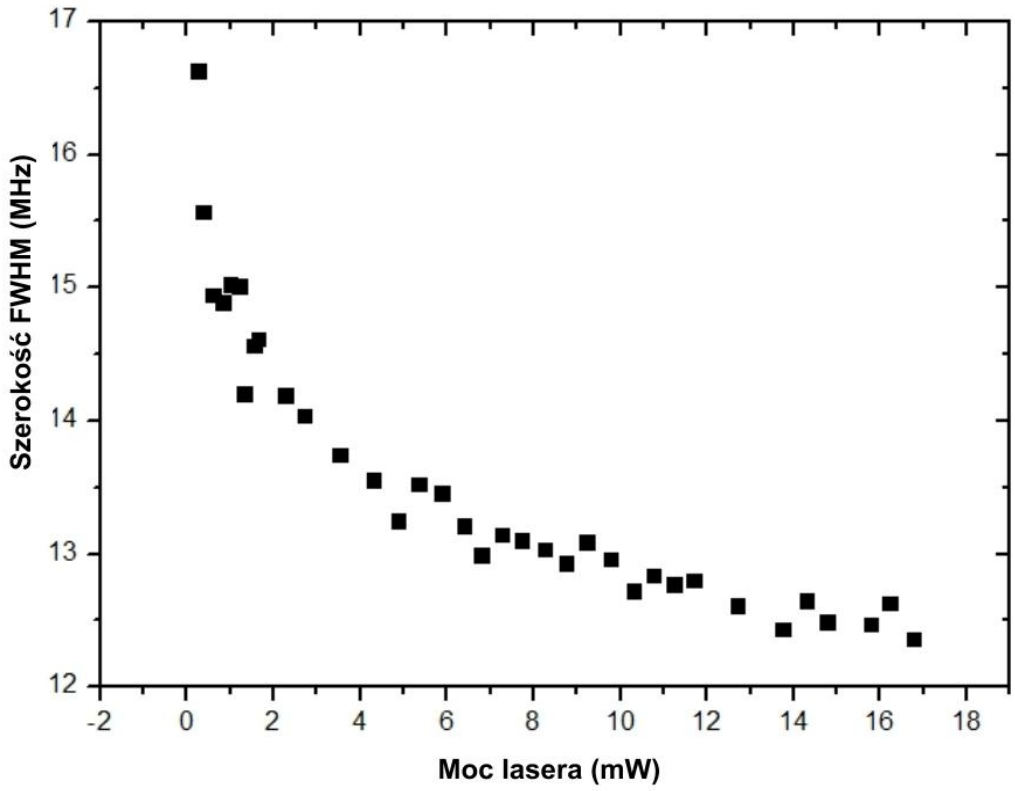
Rysunek 2.7. Kształt rezonansu w zależności od mocy lasera pompującego dla dwóch mocy 0,11 mW i 10,5 mW. Widoczne jest zwiększenie kontrastu.

istotne jest takie dobranie mocy mikrofal, by obserwowane rezonanse nie były znacznie poszerzone przez moc mikrofal oraz aby rezonanse pochodzące od innych centrów

lub domieszek nie były zbyt silne (chyba że właśnie badany jest wpływ tych domieszek na centrum barwne azot-wakancja w diamencie, tak jak na przykład w pracy [61].

Bardzo interesujące zjawisko dla niektórych rodzajów próbek związane z zależnością szerokości widma ODMR od mocy lasera pompującego zostało zauważone przez K. Jensena i in. w pracy [46], podczas badania zależności szerokości rezonansu ODMR od mocy zielonego lasera pompującego (532 nm). Okazuje się, że dla dużych mocy wiązki pompującej (kilkadziesiąt mW) rezonans się zawęża a jego kontrast (czyli maksymalna głębokość rezonansu) się zwiększa, czyli obserwowany jest nietypowy efekt mający angielską nazwę *light narrowing*.

Na rysunku 2.7 przedstawione są widma ODMR dla dwóch mocy lasera dla próbki W7 w polu magnetycznym o wartości 80 G ustawionym w kierunku [111]. Wraz ze wzrostem mocy lasera widoczne jest zwiększenie kontrastu rezonansu. Temu zwiększeniu kontrastu towarzyszy zmniejszenie się pełnej szerokości połówkowej FWHM (ang. *Full Width at Half Maximum*) obserwowanych rezonansów. Szczegółowe wyjaśnienie tego efektu jest przedstawione w pracy [46].



Rysunek 2.8. Zależność szerokości rezonansu ODMR od mocy lasera pompującego [55].

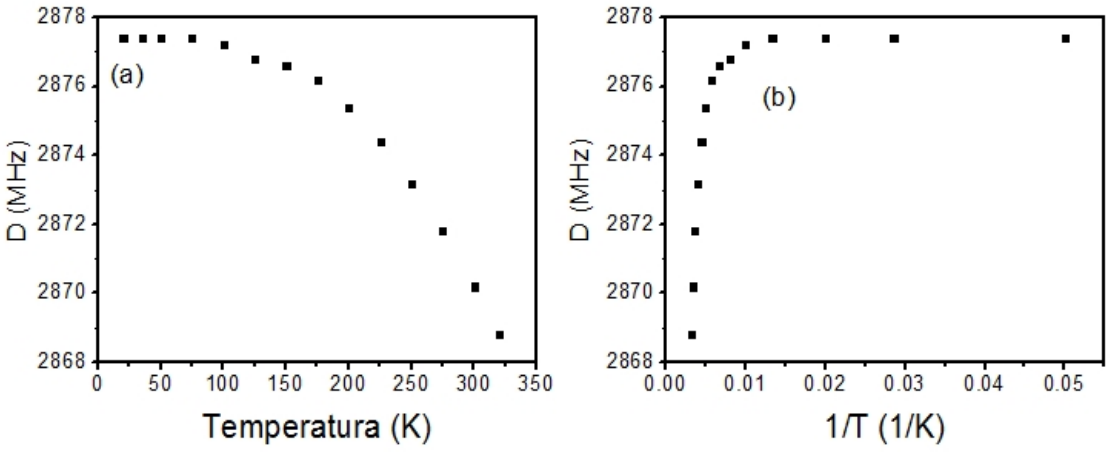
Na rysunku 2.8 przedstawiona została zależność FHWM od mocy lasera pompującego (532 nm) dla próbki B5 przy polu magnetycznym o wartości 15 G ustawionym równolegle do osi [100] (praca licencjacka Pauliny Komorek [55]). Można zauważyć,

że dla coraz większych mocy lasera następuje zmniejszenie szerokości połówkowej. Jak widać oba efekty (poszerzenie przez moc mikrofal i zawężenie przez moc lasera) są przeciwne. Ma to bardzo duże znaczenie dla magnetometrii z centrami NV^- ponieważ utrudnia dobranie optymalnych parametrów.

2.2.3. Widmo ODMR a temperatura otoczenia

Na podstawie szczegółowych badań [25, 47] udowodniono, że położenie rezonansu ODMR pochodzącego od centrum barwnego azot-wakancja w diamencie zależy od temperatury. Efekt powstaje z powodu rozszerzalności cieplnej oraz oddziaływania elektronów z fononami ale jego dokładny mechanizm nie jest w pełni wyjaśniony. Próba rozwiązania tego problemu została przedstawiona w pracy Marcusa W. Doherty [47].

Na rysunku 2.9a przedstawiłem wyniki pomiarów położenia rezonansu w zerowym polu magnetycznym od temperatury próbki E1. Dla temperatur poniżej 80 K przesunięcie jest praktycznie niemierzalne. Powyżej 80 K widoczne jest przesunięcie rezonansu ku niższym częstotliwościom, coraz większe ze wzrostem temperatury. By bardziej uwidocznić asymptotyczne zachowanie zjawiska w granicznym przypadku, na rysunku 2.9b przedstawione są te same wyniki tylko w skali $1/T$. Można zauważyć, że dla pewnej wartości zależność ze stałej, zmienia się na malejącą. Ilustruje to przejście od dominacji oddziaływania spin-spin do przypadku zdominowanego przez oddziaływanie fononowe.



Rysunek 2.9. a) Zależność położenia rezonansu ODMR w NV^- w zerowym polu magnetycznym od temperatury, b) ta sama zależność przedstawiona w skali odwrotności temperatury.

Dla dostatecznie małego zakresu temperatur zmiana ta może być w przybliżeniu traktowana jako liniowa. Dzięki temu centrum barwne NV^- może być miernikiem temperatury, nawet w organizmach żywych w temperaturze bliskiej pokojowej, co udowodniła grupa Lukina w pracy [56]. W temperaturze bliskiej pokojowej prze-

sunięcie to wynosi około 74 kHz/K. Gdy umieścimy w badanym materiale większą liczbę nanodiamentów z centrami barwnymi azot-wakancja, to mierząc sygnały z różnych miejsc próbki można także mierzyć gradient temperatury.

W rozdziale 3.3.1 powrócę do tego tematu i przedstawię technikę pozwalającą na zwiększenie dokładności pomiaru temperatury.

2.3. Oscylacje Rabiego

Załóżmy, że mamy układ posiadający dwa stany $|0\rangle$ i $|1\rangle$ o różnych energiach, odległe o ω_0. Układ ten oddziałuje (w opisanym przypadku magnetycznie dipolowo) z monochromatycznym polem elektromagnetycznym o częstotliwości ω. Element macierzowy tego oddziaływania przedstawiamy jako $V = \langle 1|\mu \cdot B|0\rangle$, gdzie μ to moment dipolowy przejścia $|0\rangle$ - $|1\rangle$ a B to amplituda oscylującego pola magnetycznego sprzęgającego te dwa stany. Pod wpływem oddziaływania stan układu przestaje być stacjonarny a staje się zależną od czasu superpozycją stanów zaburzonych $|\psi_+\rangle$ i $|\psi_-\rangle$

$$|\psi(t)\rangle = cos\frac{\theta}{2}e^{-i\frac{E_+}{\hbar}t}|\psi_+\rangle - sin\frac{\theta}{2}e^{-i\frac{E_-}{\hbar}t}|\psi_-\rangle. \tag{2.1}$$

gdzie $|\psi_+\rangle = -cos\frac{\theta}{2}|0\rangle + sin\frac{\theta}{2}|1\rangle$, $|\psi_-\rangle = sin\frac{\theta}{2}|0\rangle + cos\frac{\theta}{2}|1\rangle$, $tg\theta = \frac{2|V|}{\omega - \omega_0}$ a $E_\pm$ oznaczają energie stanów zaburzonych. Różnica tych energii wynosi

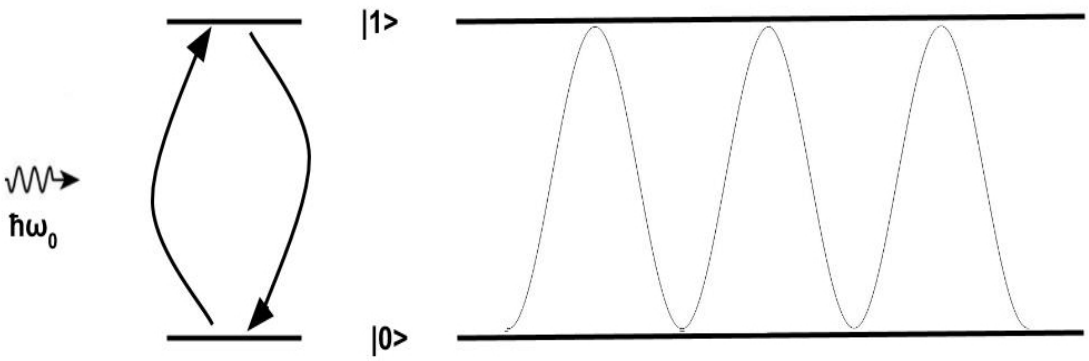
$$\Omega_R = \frac{1}{2}\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \Omega^2}. \tag{2.2}$$

gdzie $\Omega = \frac{\mu B}{\hbar}$ to tzw. częstość Rabiego odpowiedzialna za oscylacje prawdopodobieństwa obsadzenia poszczególnych stanów układu, tzw. oscylacje Rabiego [57]. Jeśli początkowo (przed włączeniem oddziaływania) układ był w stanie $|0\rangle$, to prawdopodobieństwo obsadzenia stanu $|1\rangle$ oscyluje sinusoidalnie z częstością Ω_R (tzw. uogólnioną częstością Rabiego) zależną od Ω i odstrojenia częstości pola sprzęgającego od ω_0.

$$P_1(t) = \frac{\Omega^2}{\Omega_R^2}sin^2(\frac{\Omega_R t}{2}). \tag{2.3}$$

Częstotliwość oscylacji Rabiego w ($\omega = \omega_0$) jest miarą siły sprzężenia Ω pola z układem. Prawdopodobieństwo przejścia maleje z odstrojeniem ale częstotliwość oscylacji rośnie.

Na rysunku 2.10 przedstawiony jest uproszczony model oscylacji Rabiego polegających na czasowej zmianie (oscylacji) populacji stanów układu. Gdyby badany układ nie oddziaływał z otoczeniem, oscylacje nie byłyby tłumione. Z powodu

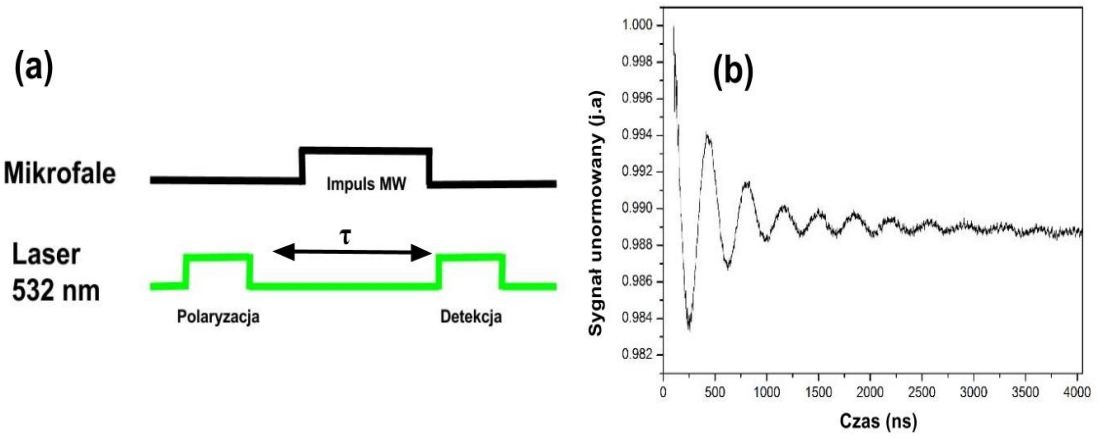


Rysunek 2.10. Periodyczna zmiana prawdopodobieństwa osadzenia stanów $|0\rangle$ i $|1\rangle$ - oscylacje Rabiego podczas oddziaływania pola o częstości ω i amplitudzie B z układem dwóch poziomów oddalonych o $\hbar\omega_0$.

oddziaływania z różnymi czynnikami (wpływ innych defektów, temperatury, itd) oscylacje są wygaszane po pewnym czasie relaksacji.

Dokładne określenie częstotliwości Rabiego jest konieczne do pomiarów czasów życia sprzęgniętych stanów oraz do kontroli ich populacji, np. w celu wykorzystania centrów barwnych jako rejestrów kwantowych [9]. Częstotliwość Rabiego zależy od mocy pola (mikrofalowego) przyłożonego do układu, dzięki temu można porównywać moc w różnych eksperymentach a także wykorzystywać oscylacje do kalibracji mocy mikrofal.

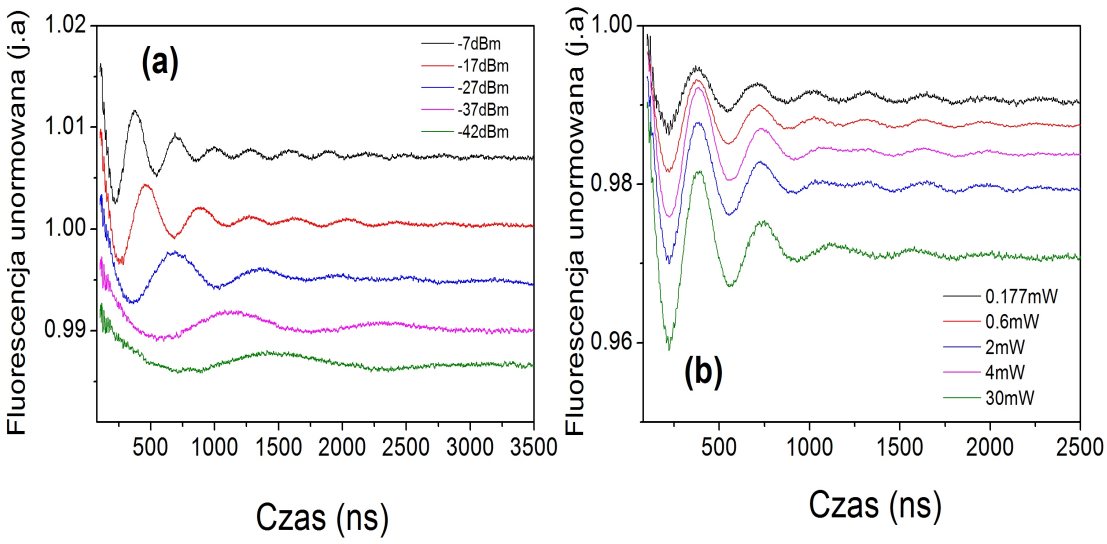
W centrach barwnych azot-wakancja możemy obserwować oscylacje Rabiego pomiędzy parami podpoziomów $m_s = 0$ i $m_s = -1$ oraz $m_s = 0$ i $m_s = +1$. Zmienne pole sprzęgające zapewniają mikrofale o częstotliwości bliskiej rezonansu z przejściem między odpowiednią parą (zależną od pola magnetycznego). Tak samo jak dla innych pomiarów ODMR, zmiany (oscylacje) populacji widoczne są jako zmia-



Rysunek 2.11. (a) Sekwencja impulsów do rejestracji oscylacji Rabiego. (b) Oscylacje Rabiego dla próbki E1.

ny (oscylacje) poziomu fluorescencji. Pierwszy raz doniesiono o obserwacji oscylacji Rabiego w zbiorze centrów barwnych NV^- w pracy [58].

Na rysunku 2.11a przedstawiona jest sekwencja pomiarowa stosowana przez nas do obserwacji oscylacji Rabiego. W początkowej fazie polaryzujemy optycznie wszystkie centra barwne azot-wakancja (przez parę ms). Następnie wyłączamy laser pompujący (robiąc małą przerwę między wyłączeniem lasera a włączeniem impulsu mikrofalowego, ze względu na skończony czas odpowiedzi układu sterującego - zazwyczaj parę μs) i włączamy pole mikrofalowe o częstotliwości dopasowanej do częstotliwości badanego przejścia np. $m_s = 0 \longleftrightarrow m_s = +1$. Po zakończeniu impulsu mikrofalowego włącza się zielony laser w celu rejestracji sygnału fluorescencji. Zmieniając wartość τ można w ten sposób rejestrować jak zmienia się w czasie poziom fluorescencji, a tym samym rozkład populacji stanów m_s. Na rysunku 2.11b przedstawiłem oscylacje Rabiego zaobserwowane dla próbki E1 w polu magnetycznym 86 G ustawionym w kierunku krystalograficznym [111] z mikrofalami o mocy 40 dBm. Zastosowanie pola magnetycznego jest konieczne dla rozszczepienia poziomów zeemanowskich i możliwości wybrania tylko jednego z nich. Pozwala to na obserwacje związane tylko z jednym przejściem. W zerowym polu ($B = 0$) oscylacje byłyby zakłócone przez dudnienia między różnymi przyczynkami do wypadkowego sygnału.

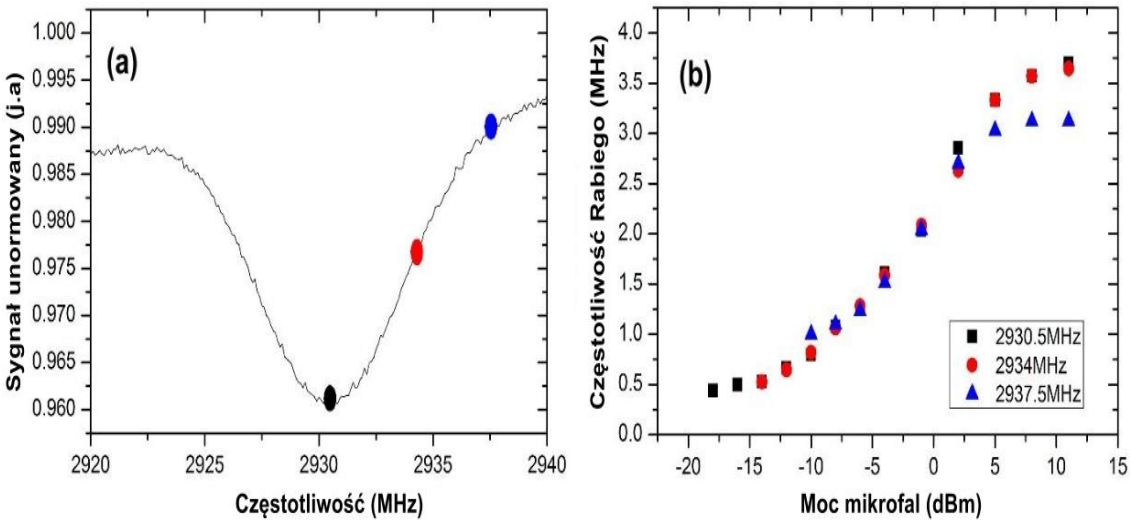


Rysunek 2.12. (a) Oscylacje Rabiego w zależności od mocy mikrofal. (b) Oscylacje Rabiego w zależności od mocy lasera. Pomiary z próbką E1.

Zgodnie ze wzorem (2.2), częstotliwość oscylacji zależy od amplitudy przyłożonych mikrofal (rys. 2.12a). Inną zależność obserwujemy gdy zmieniana jest moc lasera przy stałej mocy mikrofal (rys. 2.12b). W tym przypadku efekt jest odwrotny - zwiększanie mocy lasera spowalnia oscylacje. Efekt nie jest duży ale wyraźny i wymaga dodatkowych systematycznych badań aby można go było wyjaśnić.

Jak widać na rysunku 2.12 oscylacje Rabiego w centrach barwnych NV^- są szybko tłumione przez różne procesy relaksacyjne (omówione ogólnie poniżej). Największy wpływ na to tłumienie ma obecność innych domieszek, takich jak węgiel 13 lub azot 15 [61] a także efekty termiczne.

W celu systematycznego sprawdzenia czy obserwowane oscylacje są rzeczywiście oscylacjami Rabiego, sprawdziłem jak ich częstotliwość zależy od odstrojenia ω od centrum rezonansu ω_0. Na rysunku 2.13a pokazane jest widmo ODMR dla



Rysunek 2.13. (a) Widmo ODMR dla przejścia do stanu $m_s = +1$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi częstości oscylacji. (b) Częstości oscylacji dla rożnych punktów zaznaczonych na rysunku (a).

przejścia $m_s = 0 \longleftrightarrow m_s = +1$ w polu magnetycznym o wartości 26 G i kierunku [111] z zaznaczonymi trzema punktami pomiarowymi oscylacji Rabiego. Na rysunku 2.13b przedstawione są częstotliwości oscylacji zmierzone dla tych trzech punktów w funkcji mocy mikrofal. Można zauważyć, że tak dla małych jak i dla dużych mocy zmiana częstotliwości Rabiego z mocą mikrofal nie jest liniowa a dla dużej mocy następuje nasycenie tej zależności. Dla dużego odstrojenia od centrum rezonansu (punkt niebieski) widać też, że maksymalna częstotliwość oscylacji (dla dużych mocy mikrofal) spada (minimalna wzrasta). Eksperyment ten wykazał, że obserwowane oscylacje mają wszystkie charakterystyki oczekiwane dla zjawiska oscylacji Rabiego.

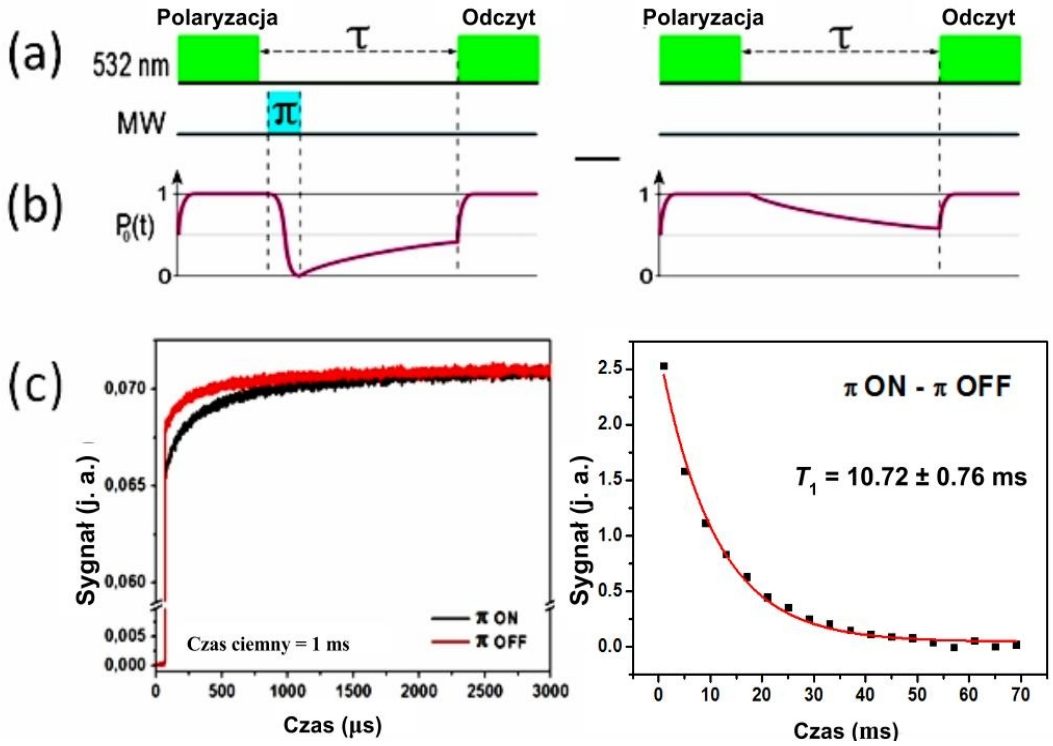
2.4. Relaksacja spinowa

Relaksacja spinowa jest to zjawisko związane z dochodzeniem do równowagi termodynamicznej spinowych momentów magnetycznych znajdujących się w sieci krystalicznej. Pomiary czasów relaksacji są bardzo istotne dla zrozumienia procesów

zachodzących w centrach NV^-, porównywania badanych materiałów i przewidywania ich zastosowań.

2.4.1. Relaksacja spin-sieć, czas T_1

W miarę upływu czasu polaryzacja (magnetyzacja) spinowa wzbudzona w próbce w procesie pompowania zanika a układ relaksuje, czyli powraca do równowagi termodynamicznej z początkowym rozkładem populacji (magnetyzacja jest odbiciem nierównego obsadzenia podpoziomów magnetycznych, gdy rozkład jest równomierny, to polaryzacja znika). Proces ten spowodowany jest drganiami sieci krystalicznej, które mogą powodować zmianę wartości populacji stanów spinowych i ich orientacji w zewnętrznym polu magnetycznym. Dochodzenie populacji do równowagi związane jest z zanikiem podłużnych składowych polaryzacji i dlatego zjawisko określane jest mianem relaksacji podłużnej lub relaksacji spin-sieć. Zachodzi ona wykładniczo (eksponencjalnie) ze stałą czasową oznaczaną jako T_1, czyli ze stałą szybkością $1/T_1$. W opisywanych eksperymentach z centrami barwnymi przebieg tego procesu można



Rysunek 2.14. (a) Sekwencja pomiarowa. (b) Rozkład populacji $P_0(t)$ stanu $m_s = 0$ w czasie pomiaru. (c) Przykładowe wyniki pomiaru T_1.

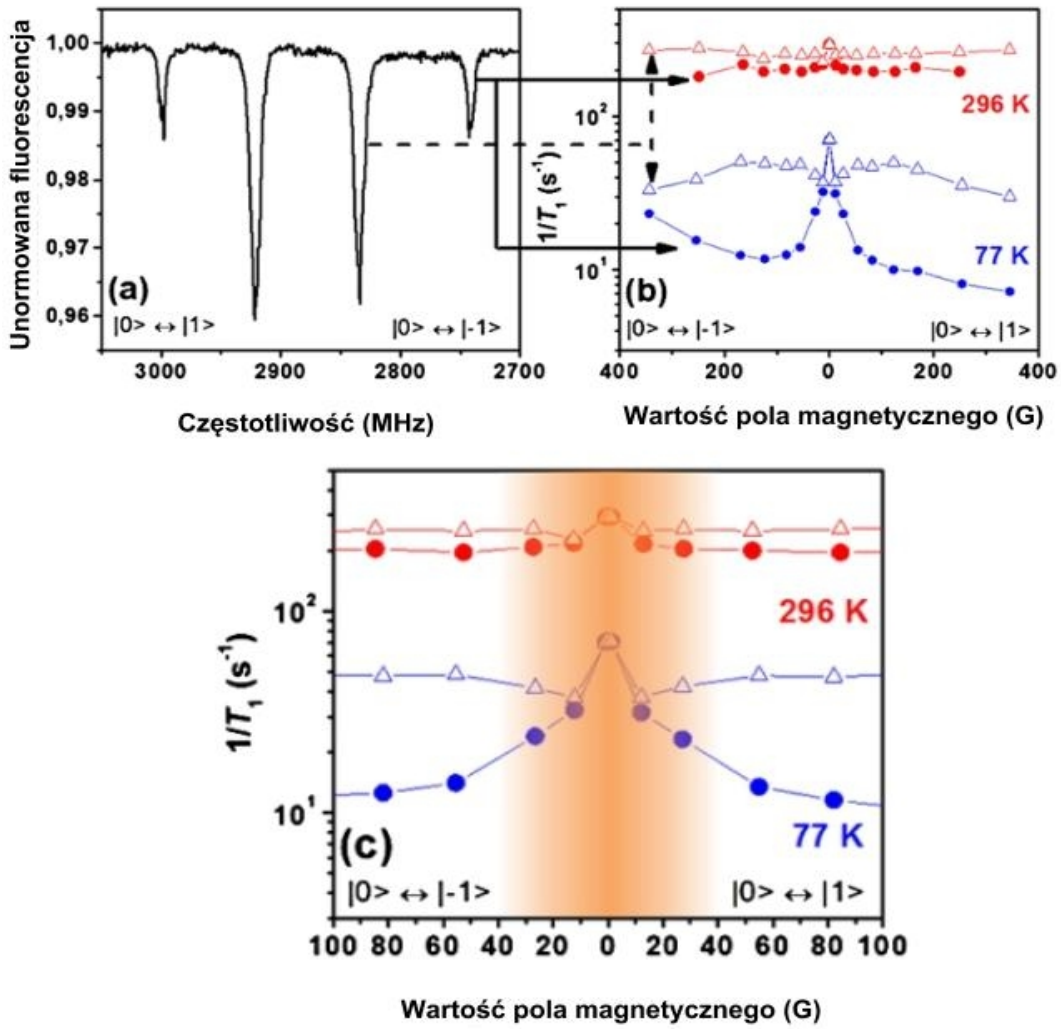
obserwować przez spadek fluorescencji napompowanego układu w funkcji czasu. Początkowo próbka cechuje się wysoką fluorescencją, charakterystyczną dla polaryzacji spinów w stanie o $m_s = 0$. W miarę zaniku polaryzacji, natężenie emitowanego promieniowania maleje, osiągając minimum w stanie równowagi termodynamicznej.

Dla centrów NV^- w temperaturze pokojowej czas T_1 może osiągać nawet 6 ms [11] a dla niskich temperatur rzędu kilkunastu K może być to nawet kilkaset sekund [31].

Rysunek 2.14a przedstawia schemat sekwencji impulsowej do pomiarów relaksacji podłużnej wykorzystanej przez nas do badań nad centrami barwnymi azot-wakancja w diamencie. Przez oświetlenie zielonym światłem układ jest inicjalizowany, tzn. osiąga polaryzację spinową – nierównowagowy rozkład populacji podpoziomów m_s stanu podstawowego. Następnie wyłączany jest laser i przykładany impuls rezonansowego pola mikrofalowego. Pole to włączane jest na czas, w którym odwracane są obsadzenia stanów m_s. Jest to czas, w którym faza oscylacji Rabiego (jak opisano na str. 21 - zależna od mocy mikrofal i momentu dipolowego przejścia między stanami spinowymi) osiąga wartość π (szerokość tzw. impulsu π zależna jest od wartości Ω i wynosi typowo około 70 ns). Złe dopasowanie impulsu π nie spowoduje maksymalnego przerzucenia populacji i zaburza pomiar. Po impulsie π populacje centrów relaksują w ciemności do wartości równowagowej przez czas τ nazywany "czasem ciemnym" - (ang. *dark time*). Należy tutaj zwrócić uwagę, że długość impulsu π jest mała, więc wliczamy go do czasu ciemnego τ, co pokazane jest na rysunku 2.14a. Po upływie zadanego czasu ciemnego włączane jest ponownie światło laserowe (na parę milisekund) i obserwowana jest fluorescencja, która jest miarą aktualnych populacji stanów m_s po upływie czasu τ. By wyeliminować wpływ tła, od sygnału z impulsem π odejmujemy sygnał bez impulsu π.

Tak otrzymane wyniki zestawiamy dla różnych wartości τ i dopasowujemy do nich funkcję eksponencjalnego zaniku w celu otrzymania czasu T_1. Na rysunku 2.14b pokazany jest rozkład populacji w trakcie sekwencji pomiarowej. Lewa część rysunku 2.14c przedstawia sygnały dla jednej konkretnej wartości τ i ilustruje różnice pomiędzy sygnałami z włączonym impulsem π (czarna krzywa) a wyłączonym (czerwona krzywa). Zbierając punkty dla różnych czasów τ otrzymujemy krzywą (rysunek 2.14c prawy) przedstawiającą powrót do stanu równowagi termodynamicznej, która pozwala na wyznaczenie czasu relaksacji T_1. Czerwona krzywa na tym rysunku przedstawia dopasowaną funkcję wykładniczą na poziomie ufności $R^2 = 0,993$.

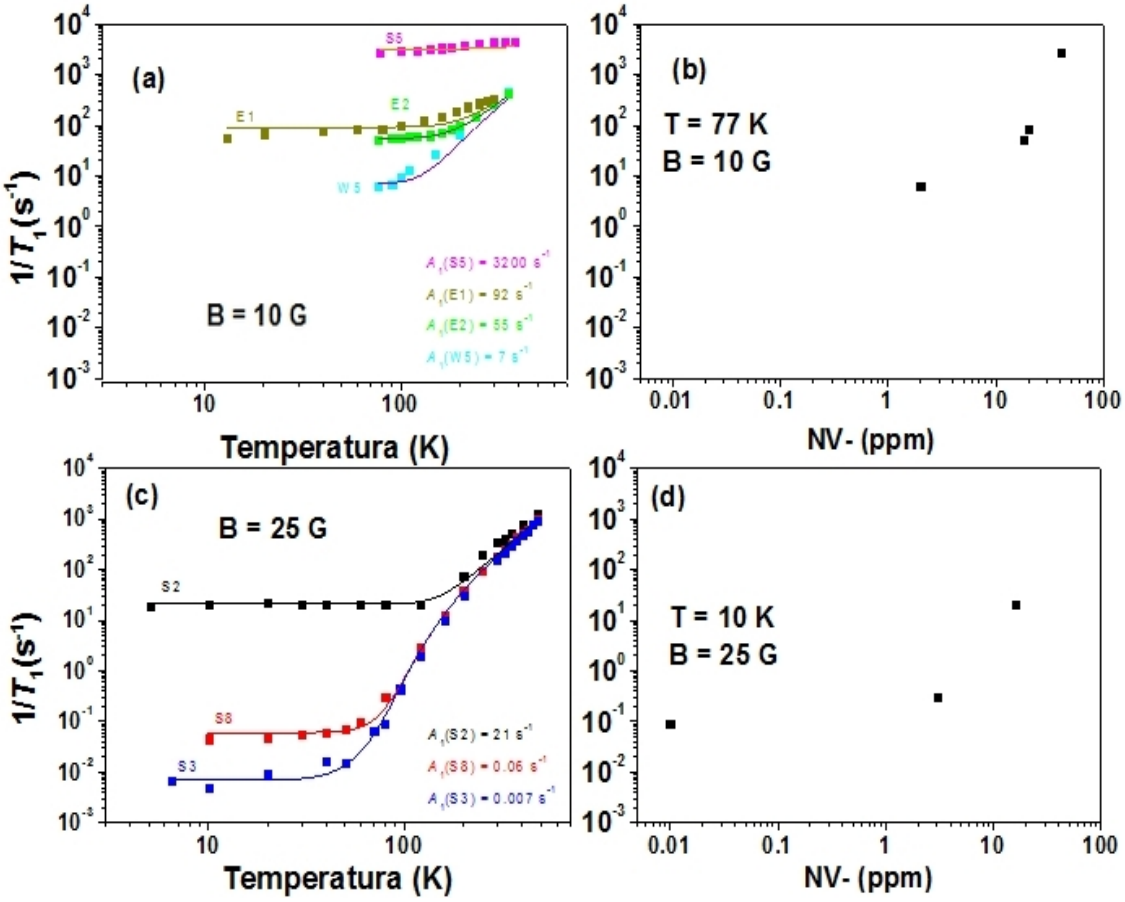
Czas relaksacji podłużnej może zależeć od wielkości takich jak wartość czy kierunek pola magnetycznego, temperatura, moc wiązki pompującej, koncentracja centrów NV^- w próbce, itd. Do analizy procesów relaksacji bardziej odpowiednie od czasu relaksacji jest jej odwrotność, zwana szybkością relaksacji (ang. *relaxation rate*), ponieważ różne przyczynki do relaksacji zwiększają wypadkową szybkość relaksacji w sposób addytywny a czasy relaksacji się nie dodają. Posługując się opisaną metodą przeprowadzono szereg pomiarów opisanych w pracy [48]. Na rysunku 2.15 przedstawiono niektóre wyniki opisanych w pracy [48] pomiarów szybkości relaksacji podłużnej. Wykonano je dla różnych natężeń pola magnetycznego skierowanego wzdłuż osi krystalograficznej [111] dla dwóch wartości temperatury - pokojowej



Rysunek 2.15. (a) Widmo ODMR w polu magnetycznym 44G zorientowanym w kierunku [111]. (b) Zależność szybkości relaksacji podłużnej, czyli $1/T_1$, od wartości pola magnetycznego. (c) Zbliżenie na rezonans w zerowym polu magnetycznym [48]. Trójkąty oznaczają wartości dla dwóch wewnętrznych rezonansów widma (a), natomiast kółka dla zewnętrznych rezonansów.

i 77 K (aby móc zmieniać temperaturę próbki w szerokim zakresie, została ona umieszczona w kriostacie z zamkniętym obiegiem helu - Oxford Instrument Optistat ACV12). Na rys.2.15b i c widoczny jest charakterystyczny rezonans szybkości relaksacji występujący w zerowym polu magnetycznym. W pracy [48] został on przez nas przypisany do tzw. relaksacji krzyżowej. Zjawisko to jest analogiczne do opisanego wcześniej w pracy [11] skrócenia czasu relaksacji dla pewnych niezerowych wartości pola magnetycznego. W przypadku opisanym tu i w pracy [48] jest ono wynikiem degeneracji wszystkich orientacji przestrzennych i częstości przejść rezonansowych dla centrów NV^- w zerowym polu magnetycznym.

W pracy [11] zmierzono zależności czasów relaksacji od temperatury dla trzech próbek z różną koncentracją NV^-. Aby móc ocenić czy i jak szybkość relaksacji



Rysunek 2.16. (a) Zależność szybkości relaksacji $1/T_1$ od temperatury dla próbek o różnych koncentracjach. (b) Zależność szybkości relaksacji podłużnej od koncentracji próbki [48]. (c) i (d) Zestawienie w tej samej skali zależności szybkości relaksacji podłużnej od temperatury i koncentracji zmierzonych w pracach [11, 48]. Na rysunkach (a) i (c) podane są wartości parametru A_1 ze wzoru 2.3.

podłużnej zależy od rodzaju próbki, wykonałem pomiary relaksacji podłużnej od temperatury dla czterech kolejnych próbek o różnych koncentracjach NV^- w podobnych warunkach co w pracy [11], tzn. w polu magnetycznym o wartości 10 G ustawionym w kierunku krystalograficznym [100]. Otrzymane wyniki przedstawione są na rysunku 2.16a i porównane na rysunku 2.16c z wynikami zaprezentowanymi w pracy [11] dla innej wartości pola magnetycznego. Można zauważyć, że do temperatury 100 K szybkość relaksacji się nie zmienia, dopiero powyżej tej temperatury następuje skrócenie czasu relaksacji. Odpowiedzialne za to są wzbudzenia fononowe, które uaktywniają się w wyższych temperaturach. Zależności temperaturowe dla tych próbek są opisane w pracy [11] fenomenologicznym związkiem, który bierze pod uwagę efekt dwu-fononowy, procesy Orbacha i Ramana [63]:

$$\frac{1}{T_1} = A_1(S) + \frac{A_2}{e^{\Delta/kT} - 1} + A_3 T^5. \tag{2.4}$$

gdzie, A_2, A_3, Δ są parametrami dopasowania jednakowymi dla wszystkich próbek

a $A_1(S)$ jest inna dla każdej próbki (S - to oznaczenie mierzonej próbki). Wartość parametru Δ jest bliska wartości energii drgań wibracyjnych centrum barwnego NV^- [64]. Dopasowanie otrzymanych w tej pracy wyników do wzoru (2.3) nie daje tak dobrej zgodności jak w pracy [11], co świadczy o istnieniu innych procesów niż te, jakie modelowane są wzorem (2.3).

Na rysunku 2.16b i d przedstawione są wartości szybkości relaksacji podłużnej od koncentracji próbki, wyznaczone dla temperatury 77 K. Celem tego pomiaru było sprawdzenie czy czas T_1 jest związany z koncentracją centrów barwnych azot-wakancja w diamencie w regularny sposób, który można by (po odpowiedniej kalibracji) wykorzystać do określenia tej koncentracji. Niestety, zbyt mała liczba pomiarów nie pozwala na odpowiedź na to pytanie. W swej najnowszej pracy Andrey Jarmola i inni [65] przedstawiają większą liczbę wyników, które mogą pozwolić na takie określanie koncentracji.

Po przeprowadzeniu wielu serii pomiarów czasów T_1 oraz analiz ich wyników, nasza grupa doszła do wniosku, że opisana w tym rozdziale powszechnie stosowana metoda pomiarów czasu relaksacji podłużnej posiada szereg poważnych mankamentów. Szczególnie w polu magnetycznym bliskim zeru, gdzie występuje degeneracja pomiędzy rożnymi kierunkami krystalograficznymi metoda ta staje się niepewna. Nie można bowiem za pomocą impulsu π pola mikrofalowego dokładnie adresować tylko jednego przejścia. Opisane w rozdziale 3 niniejszej rozprawy zjawisko spektralnego wypalania dziur oraz spójnych oscylacji populacji może pozwolić na dokładniejsze pomiary wolne od wad standardowej metody.

2.4.2. Relaksacja spin-spin, czas T_2

Drugi ważny rodzaj relaksacji to relaksacja poprzeczna, zwana też relaksacją spin-spin, charakteryzowana czasem T_2. Jest ona konsekwencją oddziaływania pomiędzy indywidualnymi spinami i niejednorodności pól lokalnych w próbce.

W relaksacji poprzecznej obserwujemy zanik poprzecznych składowych magnetyzacji (tzn. składowych x i y) do równowagowej wartości równej zero. Rezonansowe pole elektromagnetyczne (np. mikrofalowe, jak w omawianych doświadczeniach) kreuje wypadkową magnetyzację poprzeczną. Gdy pole rezonansowe przestaje działać na badany układ, poprzeczne składowe wypadkowej magnetyzacji zanikają do zera. Za ten zanik odpowiedzialna jest zmiana fazy i częstości precesji indywidualnych spinów w zewnętrznym polu magnetycznym. Wynika ona z oddziaływania między poszczególnymi spinami tego samego typu oraz spinami domieszek. Konsekwencją tych niejednorodności częstości i faz precesji jest utrata spójności między indywidualnymi spinami i zanik wypadkowej wartości ich składowych poprzecznych nawet jeśli jeszcze utrzymuje się jakaś niezerowa wartość składowej podłużnej, odpo-

wiedzialna za niezerową polaryzację (magnetyczną). Proces ten nazywa się relaksacją poprzeczną lub relaksacją spin-spin.

Czas relaksacji spinowo-spinowej jest związany z szerokością połówkową krzywej rezonansowej:

$$T_2 \approx \frac{1}{\pi \Delta f_{1/2}}. \tag{2.5}$$

gdzie, $\Delta f_{1/2}$ jest szerokością połówkową krzywej rezonansowej.

Znak równości w równaniu 2.5 byłby możliwy tylko w przypadku, gdyby pole magnetyczne w próbce było idealnie jednorodne. W rzeczywistym eksperymencie nie da się jednak spełnić tego warunku. Jeżeli uwzględni się możliwe niejednorodności zewnętrznego pola magnetycznego, należy posługiwać się zmodyfikowanym czasem relaksacji poprzecznej T_2^*. Nazwany jest on efektywnym czasem relaksacji podłużnej. Możemy wtedy napisać:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \pi \overline{\Delta f_{1/2}}. \tag{2.6}$$

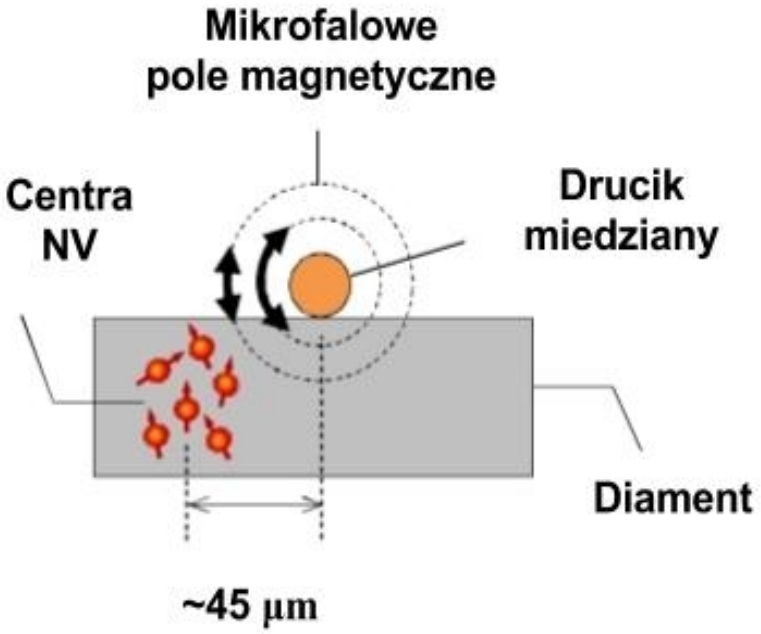
gdzie $\overline{\Delta f_{1/2}}$ oznacza dodatkowe poszerzenie rezonansu wynikające z niejednorodności faz precesji. Dla wszystkich czasów relaksacji zachodzi relacja $T_2^* \leqslant T_2 \leqslant T_1$.

Pomiar czasu T_2 jest istotny, gdyż dzięki niemu możemy scharakteryzować próbkę, szczególnie dla zastosowań w magnetometrii zgodnie ze wzorem 2.5. Czas T_2 wyznacza granicę (minimalną wartość) szerokości rezonansu ODMR. Im dłuższy ten czas, tym węższy rezonans i większa czułość układu na zmianę pola magnetycznego. W niniejszej pracy nie badano szczegółowo relaksacji poprzecznej. Jest to standardowo robione takimi metodami jak echo spinowe [85], CPMG (*ang. Carr - Purcell - Meiboom - Gill*) [86]. Takim pomiarom są poświęcone np. prace [31, 49, 50]. Dobre i proste oszacowanie wartości czasu T_2 można uzyskać też z analizy szerokości linii ODMR ekstrapolowanych do zerowych mocy mikrofal i lasera, co jest omówione w rozdziale 3.2.2. Na pomiarach relaksacyjnych koncentruje się też równoległa praca doktorska mgr inż. Daniela Rudnickiego. W rozdziale 3.6.2 przedstawię też inną metodę, która może nadać się do takich pomiarów.

2.5. Wzbudzenie mikrofalowe centrów barwnych

Do mikrofalowego wzbudzenia centrów barwnych NV^- w stanie podstawowym a także pomiarów zaniku oscylacji Rabiego używa się częstotliwości rzędu GHz. W celu wydajnego doprowadzenia mikrofal do próbki stosuje się różne techniki.

Najprostszą anteną mikrofalową (*anteną* - w sensie wyjaśnionym w rozdziale 2.1) jest drucik miedziany (o średnicy $< 100\ \mu m$) umieszczony bezpośrednio nad próbką

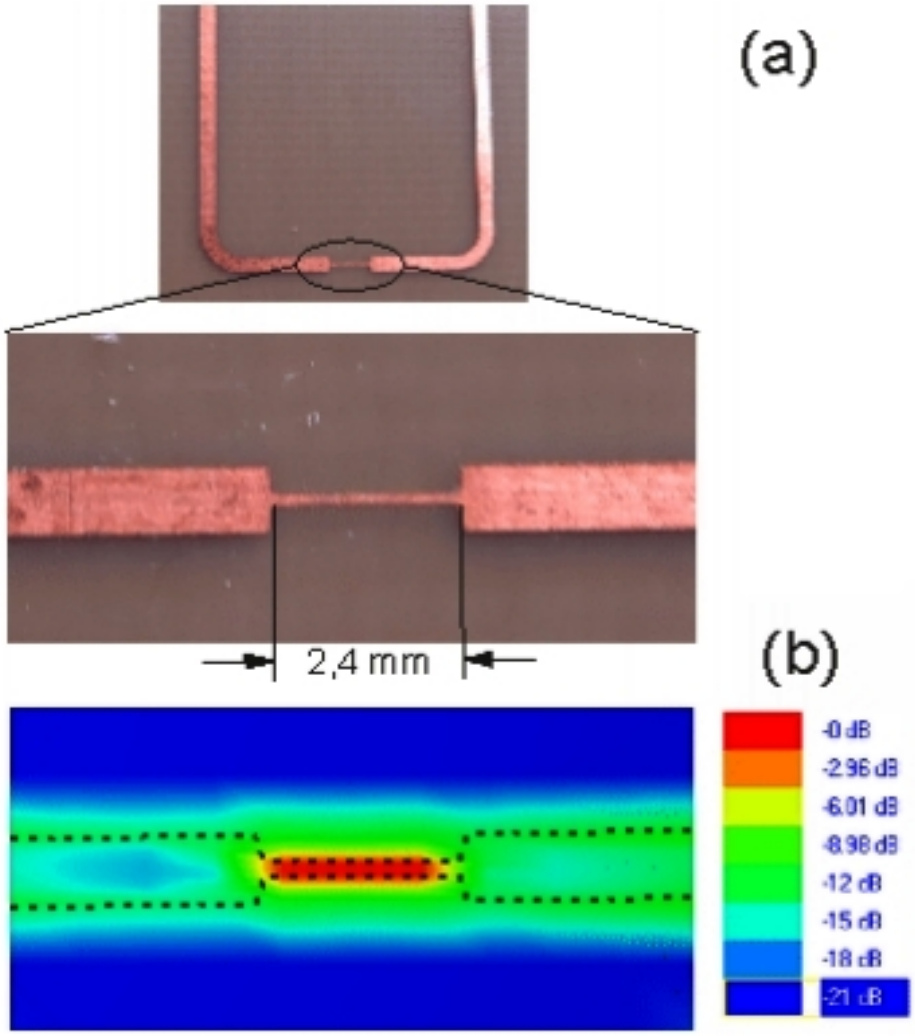


Rysunek 2.17. Rysunek przedstawiający schematycznie linie sił pola pochodzące od drucika miedzianego [66].

[3, 66]. Jest to niestety bardzo niewygodna metoda wzbudzenia, gdyż drucik może zasłaniać część próbki [66].

Na rysunku 2.17 widoczny jest przekrój poprzeczny przez próbkę diamentową, na której umieszczony jest typowy drucik miedziany, oraz pole magnetyczne wynikające z przepływu prądu w druciku. Próbka jest wzbudzana optycznie i obserwowana z góry. W obszarze wzbudzenia optycznego w takim przypadku może powstać gradient rozkładu magnetycznego pola mikrofalowego, co jest sporą wadą tej metody, gdyż powoduje rozkład wartości Ω. Drugim problemem w tej sytuacji jest to, że dobrany punkt musi być blisko drucika, ale tak, by sygnał świetlny nie był zasłaniany przez drucik. Drucik miedziany powoduje także powstawanie dodatkowych refleksów.

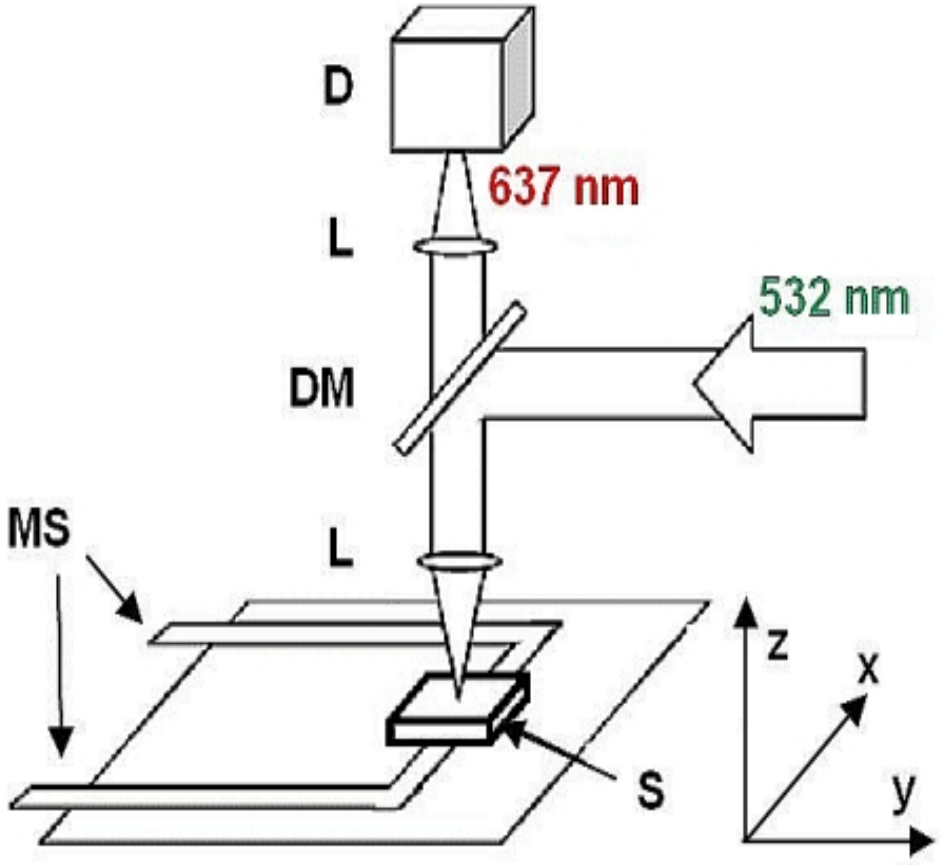
Dzięki współpracy z dr inż. Januszem Młynarczykiem z Katedry Elektroniki, Akademii Górniczo - Hutniczej udało nam się zaprojektować paskowy obwód drukowany, który daje silniejsze i bardziej jednorodne pole oraz lepszą powtarzalność pomiarów. Wyniki naszych testów zostały opublikowane w pracy [51]. Na rysunku 2.18 przedstawione jest zdjęcie obwodu drukowanego oraz symulacja rozkładu mocy pola mikrofalowego. Widoczne jest zwiększenie pola w miejscu zwężenia linii wynikające ze zwiększenia gęstości prądu. Nad tym zwężeniem umieszczana jest próbka diamentowa (rys. 2.19). Obwód ten został zoptymalizowany dla częstotliwości w okolicy 2,88 GHz ale pozwala pracować w szerokim zakresie częstotliwości



Rysunek 2.18. (a) Zdjęcie anteny wraz ze zbliżeniem na zwężenie na którym umieszcza się próbkę. (b) Symulacja rozkładu mocy pola mikrofalowego [51].

(rzędu setek MHz). Ścieżka miedziana o specjalnym kształcie została wykonana na podkładzie izolacyjnym FR4. Dolna warstwa płytki drukowanej jest cała pokryta miedzią i pełni rolę uziemienia. Dwa złącza SMA pozwalają na podłączenie z jednej strony generatora MW (*ang. Microwave*) a na drugim końcu obciążenia 50 Ω w celu uniemożliwienia powstawania fali odbitej.

Na rysunku 2.19 przedstawiony został schemat układu eksperymentalnego ilustrujący ustawienie obwodu drukowanego względem całego układu optycznego mikroskopu konfokalnego. Ponieważ próbka diamentowa (o grubości około 0,5 mm) jest nad anteną, możliwe jest skanowanie całej próbki bez zasłaniania przez drucik miedziany. Wadą jest to, że antena znajduje się w odległości nie mniejszej od grubości próbki, gdy skupiamy wiązkę laserową przy powierzchni, co w pewnym stopniu ogranicza amplitudę pola. Tę wadę kompensuje jednak koncentracja amplitudy i doskonałe dopasowanie falowe.

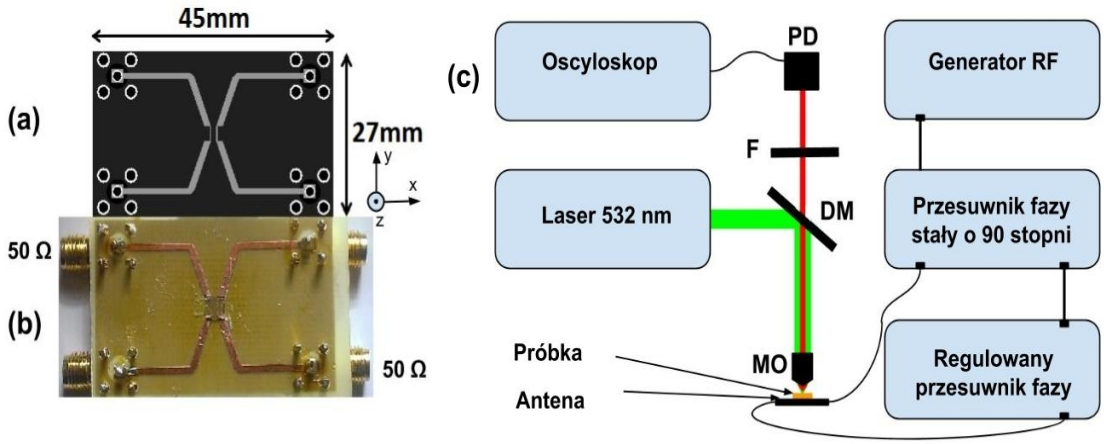


Rysunek 2.19. Schemat układu doświadczalnego z pokazanym ustawieniem obwodu drukowanego i próbki diamentowej względem mikroskopu konfokalnego. MS - linia mikropaskowa, DM - lustro dichroiczne, S - próbka diamentowa, L - soczewka, D - detektor [51].

Rozwijając tę ideę zaprojektowaliśmy także obwód drukowany, który wytwarza mikrofalową polaryzację kołową. Naszym celem było selektywne wzbudzanie poziomów $m_s = +1$ lub $m_s = -1$ centrów barwnych a także zwiększenie wydajności anteny przez zastosowanie polaryzacji kołowej [52]. Na rysunku 2.20a przedstawiono schemat oraz zdjęcie obwodu drukowanego (rys. 2.20b) do wytwarzania polaryzacji kołowej. Widoczne są dwie równoległe linie znajdujące się w odległości 1 mm od siebie.

Sygnał z generatora jest dzielony na dwa sygnały za pomocą stałego przesuwnika fazy [59], który pozwala na przesunięcie o 90 stopni fazy jednego sygnału względem drugiego. Ponieważ kable doprowadzające mikrofale mogą mieć różną długość, układ miał dodatkowo podłączony regulowany przesuwnik fazy (ARRA 4482D) pozwalający na dokładne dobranie jej przesunięcia. Takie sygnały zostały doprowadzone do obwodu drukowanego przedstawionego na rysunku 2.20a. Cały układ eksperymentalny przedstawiony został na rysunku 2.20c

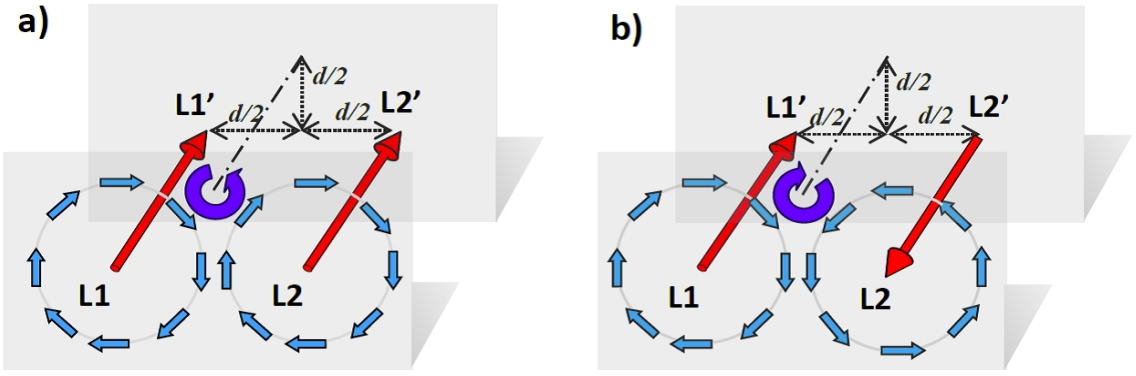
Dzięki dwóm polom mikrofalowym biegnącym w dwóch równoległych liniach



Rysunek 2.20. (a) Schematyczny rysunek. (b) Zdjęcie anteny do kołowej polaryzacji mikrofalowej wraz z umieszczoną na niej próbką. (c) Schemat układu eksperymentalnego, PD - fotodetektor, F - filtr, DM - lustro dichroiczne, MO - obiektyw mikroskopowy [52].

w odległości d od siebie oraz odpowiednio przesuniętym w fazie φ, pomiędzy ścieżkami na wysokości próbki $d/2$, w miejscu oświetlanym przez laser (rys. 2.21), powstaje wypadkowe pole magnetyczne, którego polaryzacja zależy od φ: dla $\varphi = +90°$ polaryzacja może być prawoskrętna, zaś dla $\varphi = -90°$ - lewoskrętna. Ilustrują to fioletowe strzałki na rysunku 2.21. Takie ustawienie pozwala za pomocą kołowej polaryzacji mikrofal o odpowiedniej skrętności na selektywny wybór przejścia do stanu podstawowego $m_s = -1$ lub $m_s = +1$ w centrum barwnym azot-wakancja a więc precyzyjne adresowanie jednego tylko przejścia.

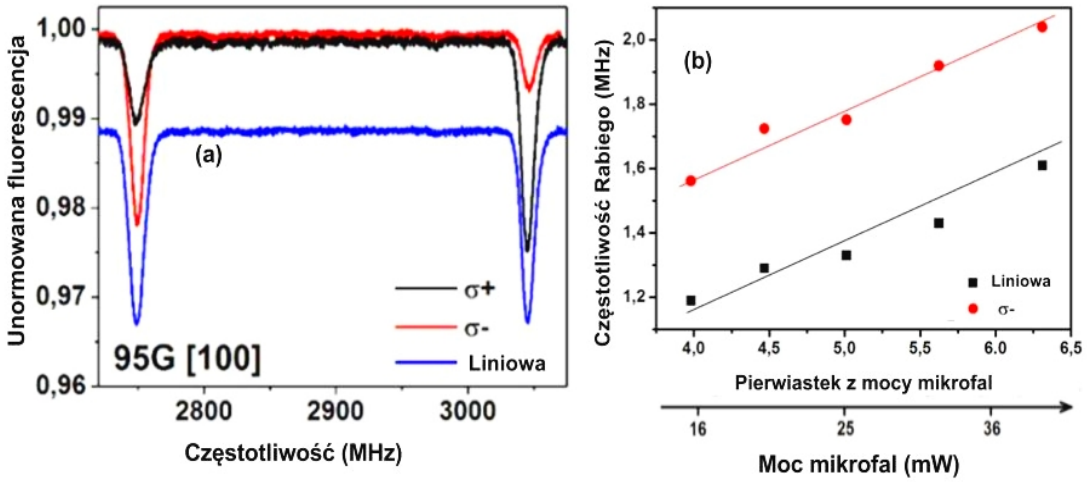
Na rysunku 2.22a przedstawione zostały wyniki takiego selektywnego wzbudzenia dla próbki W7. Moc mikrofal na wejściu wynosiła 6 dBm. Pole magnetyczne o wartości 95 G ustawione było równolegle do kierunku krystalograficznego [100].



Rysunek 2.21. Geometryczne warunki tworzenia polaryzacji kołowej w zakresie mikrofalowym (MW) lewoskrętnej (a) i prawoskrętnej (b). Równoległe linie $L1 - L1'$ i $L2 - L2'$, oddalone od siebie o odległość d prowadzą mikrofale (czerwone strzałki) oscylujące z kontrolowaną fazą ($\varphi = \pm 90^o$) i tworzą kołowe mikrofalowe pola magnetyczne (niebieskie strzałki). Wypadkowa tych pól tworzy polaryzację kołową o skrętności ± 1, zależne od φ (fioletowa strzałka okrągła wzdłuż linii punktowo przerywanej) [52].

Niebieska krzywa przedstawia widmo otrzymane z polaryzacją liniową. Widoczne są dwa rezonanse o różnych amplitudach (sygnał został ten specjalne obniżony o 0,12, by widma się nie nakładały).

Kolorem czarnym zaznaczone jest widmo otrzymane z mikrofalową polaryzacją kołową dodatnią (lewoskrętną), widoczny jest spadek sygnału po lewej stronie. Na czerwono zaznaczono widmo z polaryzacją kołową ujemną (prawoskrętną), w którym proporcje amplitud obu rezonansów są odwrotne niż dla polaryzacji lewoskrętnej.



Rysunek 2.22. Wykres (a) przedstawia trzy widma ODMR z polaryzacją liniową(niebieski), kołową dodatnią (czarny), kołową ujemną (czerwony). (b) Przedstawia zależność częstotliwości oscylacji Rabiego od mocy mikrofal (a także od pierwiastka z mocy) [52].

Zastosowanie polaryzacji kołowej pozwala także na zwiększenie amplitudy pola indukującego przejścia $m_s = 0 \longleftrightarrow m_s = \pm 1$ co skutkuje wzrostem częstotliwości Rabiego zilustrowanym na rysunku 2.22b. Można zauważyć, że wzrost ten jest mniej więcej o wartość $\sqrt{2}$, co odpowiada teoretycznym rozważaniom.

Możliwość wytwarzania mikrofalowej polaryzacji kołowej w szerokim zakresie częstotliwości jaka została zademonstrowana powyżej jest bardzo ważna. Między innymi powinna umożliwić bezpośredni pomiar czasu relaksacji podłużnej T_1 dla centrów barwnych NV^-. Pozwoliło by to na lepszą selekcję centrów barwnych azot-wakancja niż ta wykorzystywana za pomocą impulsu π. Można by wtedy było mierzyć dokładniej czasy relaksacji w polach magnetycznych bliskich zeru, a więc wyeliminować opisaną wyżej (rozdział 2.4.1) niedogodność metody ciemnego czasu.

Rozdział 3

Spektralne wypalanie dziury

3.1. Wprowadzenie

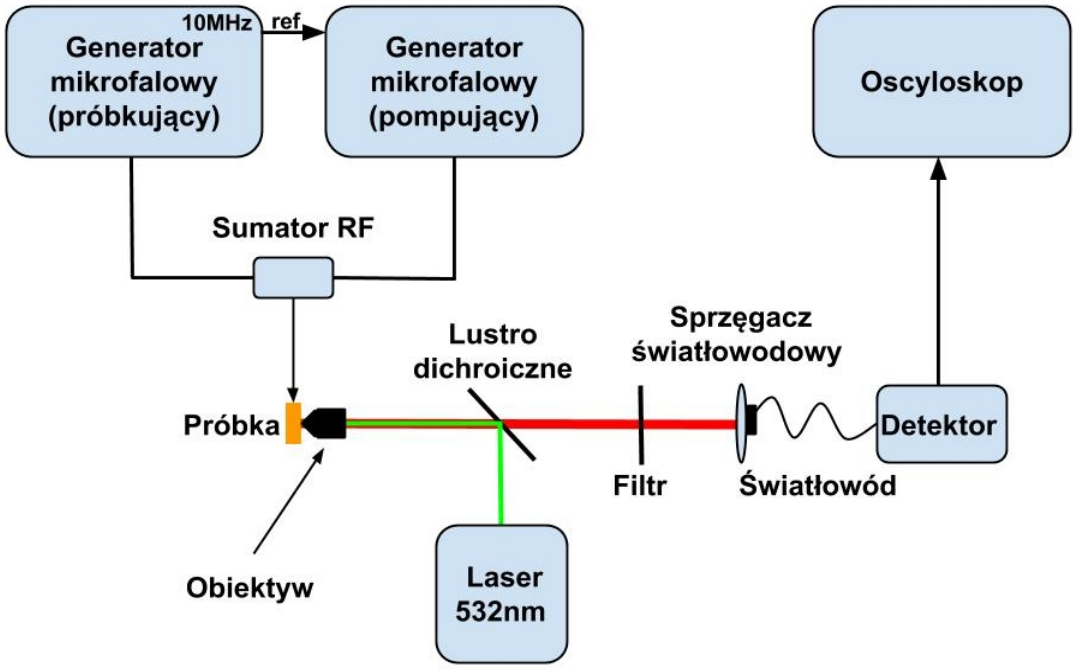
Ta część pracy dotyczy doświadczeń, w których badano rezonanse ODMR z jednoczesnym zastosowaniem dwóch niezależnych pól mikrofalowych. Motywacją do przeprowadzenia takich eksperymentów była laserowa spektroskopia saturacyjna w gazach atomowych [53], gdzie spektralne wąski laser wybierał pewną klasę prędkości atomów, nasycał jej populację i powodował wypalanie dziury w widmie dopplerowskim, czyli w rozkładzie prędkości atomowych. Dzięki takiemu zachowaniu można wyeliminować poszerzenie dopplerowskie. Ponieważ ograniczenie wszelkiego rodzaju poszerzeń pozwala na poprawę zdolności rozdzielczej pomiarów spektroskopowych, w zastosowaniu do magnetometrii może to pozwolić na budowę czulszego magnetometru.

Poniżej opiszę wyniki eksperymentu wypalania dziur w widmie ODMR centrum barwnego NV^- za pomocą promieniowania mikrofalowego. Pomiary takie mają szansę stać się nową techniką pomiarową w badaniach centrów barwnych – mikrofalową spektroskopią saturacyjną. Część pomiarów została wykonana na Uniwersytecie Kalifornijskim w Berkeley, część zaś w Zakładzie Fotoniki na Uniwersytecie Jagiellońskim. Wyniki tych prac zostały opublikowane [12, 54].

3.2. Układ eksperymentalny

Główną częścią układu eksperymentalnego stanowi mikroskop konfokalny omówiony wstępnie w rozdziale 2.1. Źródłem światła monochromatycznego do pompowania optycznego centrów barwnych NV^- jest laser 532 nm (Sprout H o mocy 10W). Wiązka lasera biegnie przez układ luster i filtrów neutralnych (w celu precyzyjnego regulowania mocy wiązki laserowej). Przed obiektywem (Olympus - UPLFLN 40X) znajduje się lustro dichroiczne (Thorlabs DMLP567) mające na celu przepuszczenie wiązki laserowej 532 nm a odbijanie czerwonej fluorescencji zebranej przez obiektyw. Wiązka zielonego światła zostaje skupiona przez obiektyw na próbce diamentowej, która umieszczona jest na płytce z anteną mikrofalową (opisaną w rozdziale 2.5).

Fluorescencja emitowana z wybranego miejsca próbki zostaje zebrana przez obiektyw i skierowana na lustro dichroiczne. Następnie światło fluorescencji filtrowane jest przestrzennie przez sprzęgacz światłowodowy (Thorlabs F220FC-B) i światłowód o średnicy 200 μm (Thorlabs M72L01). Z takim światłowodem i obiektywem odwzorowany obszar próbki miał rozmiar rzędu $(10\ \mu m)^3$. Druga końcówka światłowodu doprowadzona jest do detektora z fotodiodą lawinową pracującą w trybie liniowym (Thorlabs APD110A). Sygnał z detektora przesyłany jest do oscyloskopu (Agilent DSO-X 3034A), gdzie zostaje archiwizowany za pomocą pamięci przenośnej lub komputera. Rysunek 3.1 przedstawia schemat układu z mikroskopem konfokalnym stosowanym do badań mikrofalowego wypalania dziury.



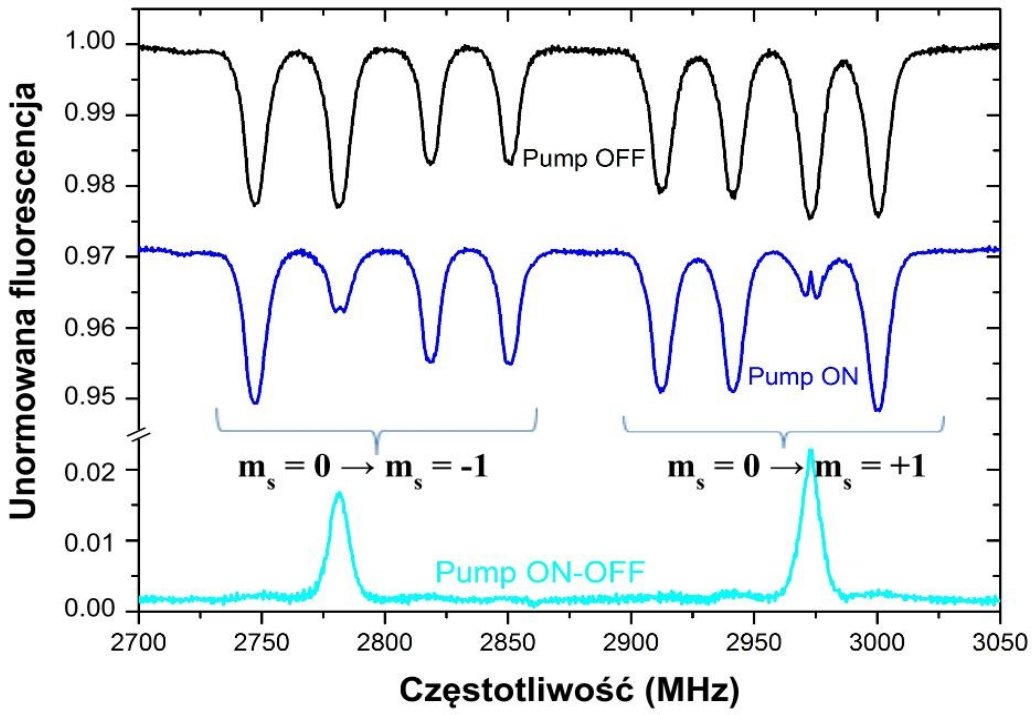
Rysunek 3.1. Schemat układu doświadczalnego do badań mikrofalowego wypalania dziury [54].

Sygnały mikrofalowe wytwarzane są przez dwa generatory (SRS SG386), które są zsynchronizowane sygnałem referencyjnym (10 MHz). Synchronizacja taka jest ważna dla zapewnienia stałej względnej fazy obu generatorów na początku każdego skanu. Jeden z tych generatorów emituje pole o stałej częstotliwości a drugi jest przestrajany w małym zakresie wokół częstotliwości pierwszego. Pole o stałej częstotliwości jest traktowane jako pole pompujące ω_s a pole przestrajalne jako pole próbkujące ω_p. W odróżnieniu od standardowej spektroskopii laserowej typu *pump–probe*, mierzony sygnał spektroskopowy nie jest związany z pomiarem zmian transmisji pola próbkującego ale z rejestracją zmian natężenia fluorescencji emi-

towanej przez próbkę. Sygnały mikrofalowe z obu generatorów są doprowadzane kablami koncentrycznymi do sumatora RF (MiniCircuit ZAPD-4+) a następnie do anteny mikrofalowej umieszczonej pod próbką diamentową (rozdział 2.5). Dla rejestracji słabych sygnałów fluorescencji próbki stosowany był wzmacniacz mikrofalowy (MiniCircuit ZHL-16W-43+) umieszczony między sumatorem RF a anteną. Zwiększał on moc pola magnetycznego indukującego przejście rezonansowe. W niektórych pomiarach do obserwacji słabej fluorescencji stosowany był także układ z wzmacniaczem fazoczułym "lock-in" (SRS SR830). Pozwalał on na eliminację tła optycznego poprzez wykorzystanie modulacji amplitudowej pola pompującego. Zamiast jednej anteny i sumatora pomiar typu pump-probe może być przeprowadzony z dwiema niezależnymi antenami podłączonymi do dwóch generatorów mikrofal.

3.3. Wyniki eksperymentu spektralnego wypalania dziury

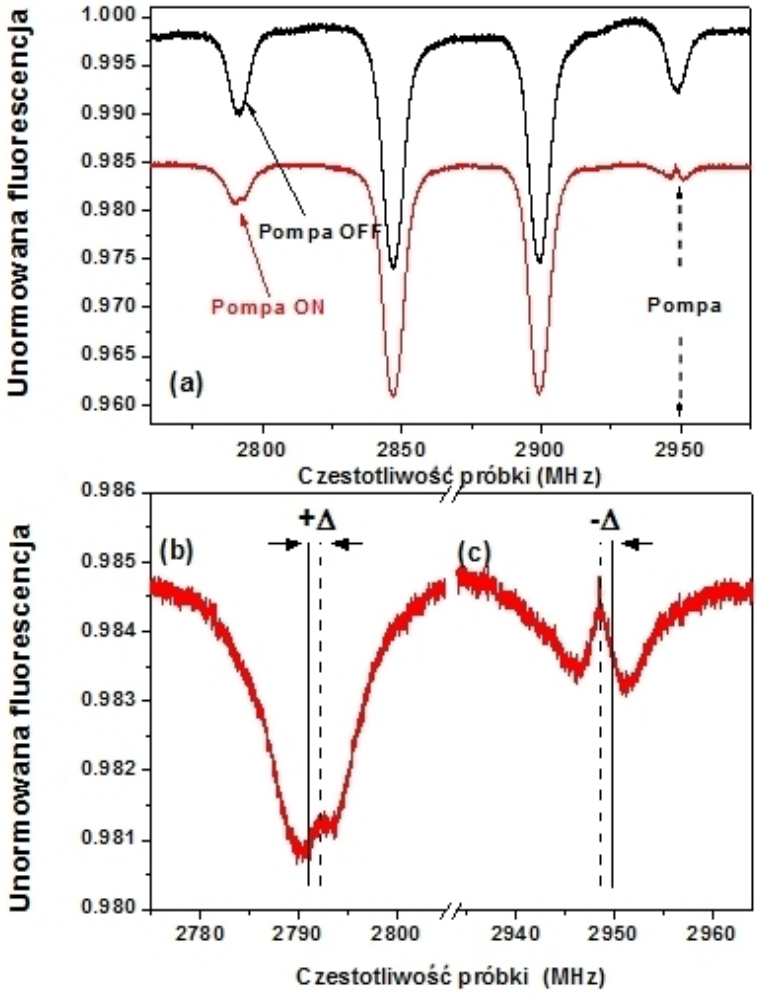
Pomiary z dwoma polami polegały na obserwacji widma ODMR w funkcji częstotliwości pola próbkującego z włączonym silnym polem pompującym ustawionym na wybraną częstotliwość w pobliżu centrum rezonansu. Zmieniano różne parametry, takie jak pole magnetyczne, moc pola próbkującego i pompującego, itd. Pomiary



Rysunek 3.2. Zestawienie widm z włączonym (niebieska krzywa)i wyłączonym (czarna krzywa) polem pompującym. Błękitna krzywa przedstawia sygnał różnicowy.

przeprowadzono dla próbki W7 i E1 z wysoką gęstością centrów azot - wakancja, wykluczającą możliwość rozdzielenia struktury nadsubtelnej.

Na rysunku 3.2 przedstawiono standardowe widmo ODMR bez mikrofalowego pola pompującego (czarna krzywa) z polem próbkującym o mocy 10 dBm (analogiczne do widma z rysunku 2.5 (c)). Widmo jest zarejestrowane dla niezerowego pola magnetycznego ($B \approx 50\ G$) nieskorelowanego z żadną osią krystalograficzną. Dzięki temu widoczne są wszystkie możliwe rezonanse (osiem) pochodzące od czterech kierunków krystalograficznych. Każdy z tych kierunków ma po dwa stany $m_s = \pm 1$ rozszczepione zeemanowsko. Po lewej znajdują się cztery rezonanse do



Rysunek 3.3. (a) Widmo ODMR bez (czarne) oraz z (czerwone) mikrofalowym polem pompującym dostrojonym do częstotliwości zaznaczonej jako "Pompa" w polu magnetycznym 28 G wzdłuż kierunku [111]. Dwie centralne linie odpowiadają innym orientacjom centrów barwnych NV^- i nie podlegają efektowi wypalenia dziur. (b, c) Powiększenie linii ODMR z wypalonymi dziurami w sytuacjach odpowiednio +1-1 i +1+1. Stałe linie pokazują centra niejednorodnie poszerzonych rezonansów. Δ oznacza odstrojenie pola pompującego od centrum rezonansu niejednorodnego [54].

stanu $m_s = -1$ a po prawej cztery do stanów $m_s = +1$. Poniżej na tym samym rysunku jest krzywa (niebieska) zarejestrowana z włączonym polem pompującym na częstotliwości 2975 MHz o mocy 15 dBm. Włączenie pola pompującego powoduje około 3 % obniżenie całego sygnału fluorescencji. Widoczna jest wąska i głęboka wypalona dziura w widmie stanu $m_s = +1$ oraz szersza i płytsza dziura, która powstaje dla tego samego kierunku krystalograficznego ale dla stanu $m_s = -1$ (około 2780 MHz). Z tego płynie ważny wniosek, że wypalanie dziury w widmie zachodzi tylko dla jednego wybranego kierunku krystalograficznego centrum NV^-. Pozostałe kierunki centrum barwnego azot-wakancja nie odczuwają specyficznego działania pola pompującego oprócz globalnego obniżenia poziomu sygnału ODMR, widocznego na rysunku jako niższy poziom sygnału unormowanego (obie krzywe są normowane do jednego maksimum). Błękitnym kolorem jest zaznaczony sygnał różnicowy: pompa włączona - pompa wyłączona. Widoczna jest około dwukrotna różnica w amplitudzie sygnałów od obu dziur. Szczegółowa analiza kształtu widm będzie podana później (rozdział 3.4). Moc lasera pompującego wynosiła 5 mW.

Większość pomiarów była wykonywana dla pola magnetycznego ustawionego wzdłuż osi krystalograficznej [111] odpowiadającego czterem rozdzielonym rezonansom ODMR. Takie wyniki przedstawione są na rysunku 3.3a, gdzie widoczne jest widmo ODMR bez pola pompującego (czarna krzywa) dla pola magnetycznego o wartości 28 G oraz z włączonym polem pompującym dla częstotliwości 2949.5 MHz (czerwona krzywa). Na rysunkach 3.3b i c przedstawione są rezonanse z rozciągniętą skalą częstotliwości pokazujące szczegóły wypalonych dziur odpowiednio dla przejść do stanów $m_s = -1$ i $m_s = +1$. Gdy będziemy mówić o sytuacji pompowania i próbkowania tego samego stanu, będziemy stosować skrótowe oznaczenia rezonansów $+1 + 1$ lub $-1 - 1$ a sytuację pompowania i próbkowania przeciwnych stanów będziemy oznaczać $+1 - 1$ lub $-1 + 1$, gdzie pierwsza liczba odnosi się do pola pompującego. Ciągła pionowa linia przedstawia centralne położenie linii poszerzonej niejednorodnie (zwykły ODMR) natomiast linia przerywana oznacza centrum wypalonej dziury przy nierezonansowym odstrojeniu $\Delta = \omega_s - \omega_o$ pola pompującego (ω_s) od centrum przejścia (ω_o) dla danej linii.

3.3.1. Zależność widm saturacyjnych od częstotliwości pompowania

W mikrofalowej spektroskopii saturacyjnej możemy dowolnie zmieniać częstotliwości pola pompującego (ω_s) i próbkującego (ω_p). Wraz ze zmianą częstotliwości pola pompującego dostrojonego do przejścia do stanu $m_s = +1$ zmienia się także pozycja dziury obserwowanej przy próbkowaniu przejścia do stanu $m_s = -1$. Dzieje się to w sposób antysymetryczny względem D (położenia zeropolowego D, czyli tak, że położenie wypalonej dziury musi się znajdować w tej samej odległości od D ale po drugiej stronie D rysunki 3.3 b, c oraz 3.4).

Uproszczony hamiltonian stanu podstawowego centrum NV^- poddanego działaniu pola magnetycznego i naprężeniu sieci możemy przedstawić następująco

$$H = (D + d^{||}\delta\epsilon)S_z^2 + \gamma(B + \delta B)S_z, \tag{3.1}$$

gdzie S_z jest bezwymiarowym rzutem spinu, $D = 2.87\ GHz$ jest rozszczepieniem zeropolowym, $\gamma = 2.8\ MHz/G$ współczynnikiem żyromagnetycznym, B oznacza natężenie osiowego pola magnetycznego, a $d^{||}$ jest równoległą składową dipolowego momentu elektrycznego. Każde centrum barwne azot-wakancja posiada różną lokalną wartość osiowego pola magnetycznego δB i naprężenia sieci $\delta\epsilon$. Rozkłady tych pól (δB i $\delta B\epsilon$) powodują niejednorodne poszerzenie. Eksperyment z wypalaniem dziury może określić dominujące źródło niejednorodnego poszerzenia w próbce. Częstotliwości przejść mikrofalowych do różnych składowych $m_s = \pm 1$ wynoszą:

$$\omega_\pm = (D + d^{||}\delta\epsilon) \pm \gamma(B + \delta B). \tag{3.2}$$

Jeśli grupa centrów NV^- doświadcza różnych pól magnetycznych lub gradientu pola magnetycznego oraz $\delta\epsilon \approx 0$, to pole pompujące ω_+ wybiera z niejednorodnie poszerzonego rozkładu centra z takim samym δB (analogicznie do selekcji prędkości w gazie) i pole próbkujące wykrywa dziurę o częstotliwości:

$$\omega_- = 2D - \omega_+. \tag{3.3}$$

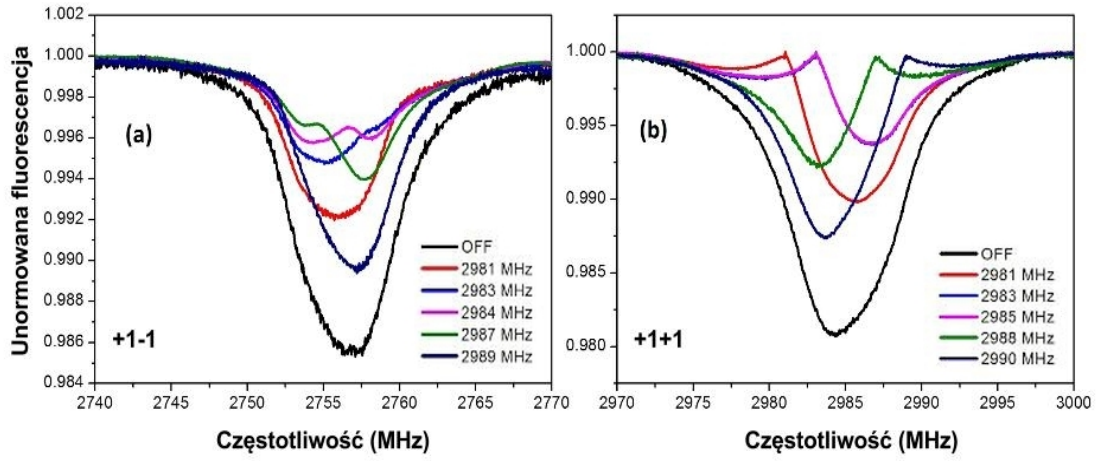
Alternatywnie, gdy grupa centrów doświadcza odkształceń osiowych oraz $\delta B \approx 0$, to pole pompujące o częstotliwości ω_+ wybiera centra z takim samym $\delta\epsilon$ dla pola próbkującego o częstotliwości:

$$\omega_- = \omega_+ - 2\gamma B. \tag{3.4}$$

Na rysunku 3.4 przedstawiono widma ODMR dla obu przypadków +1-1 i +1+1 dla pola magnetycznego o wartości 41 G. Tak jak poprzednio, rejestrujemy skrajne rezonanse dla kierunku krystalograficznego [111].

Na rysunku 3.4a przedstawiony jest lewy rezonans rozszczepionego widma z rysunku 3.3 ze składową $m_s = -1$ bez pola pompującego (czarna krzywa) oraz z włączonym polem pompującym dostrojonym do różnych miejsc niejednorodnie poszerzonego profilu przejścia do stanu $m_s = +1$ (sytuacja -1+1).

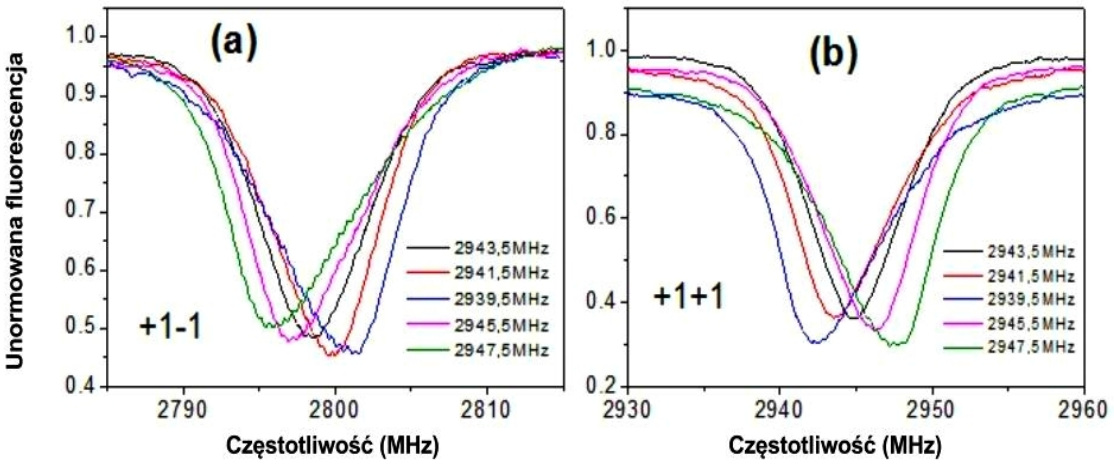
Na rysunku 3.4b przedstawione są widma dla prawego rezonansu z rysunku 3.3, do którego też jest dostrojone pole pompujące (sytuacja +1+1). Można zauważyć, że gdy zmniejszamy częstotliwość pola pompującego to pozycja dziury asymetrycznie przesuwa się w przeciwna stronę, czyli odpowiada zwiększającej się częstotliwości.



Rysunek 3.4. Widma ODMR dla rożnych sytuacji. (a) +1-1 pompujemy i próbkujemy różne stany. (b)+1+1 pompujemy i próbkujemy ten sam stan.

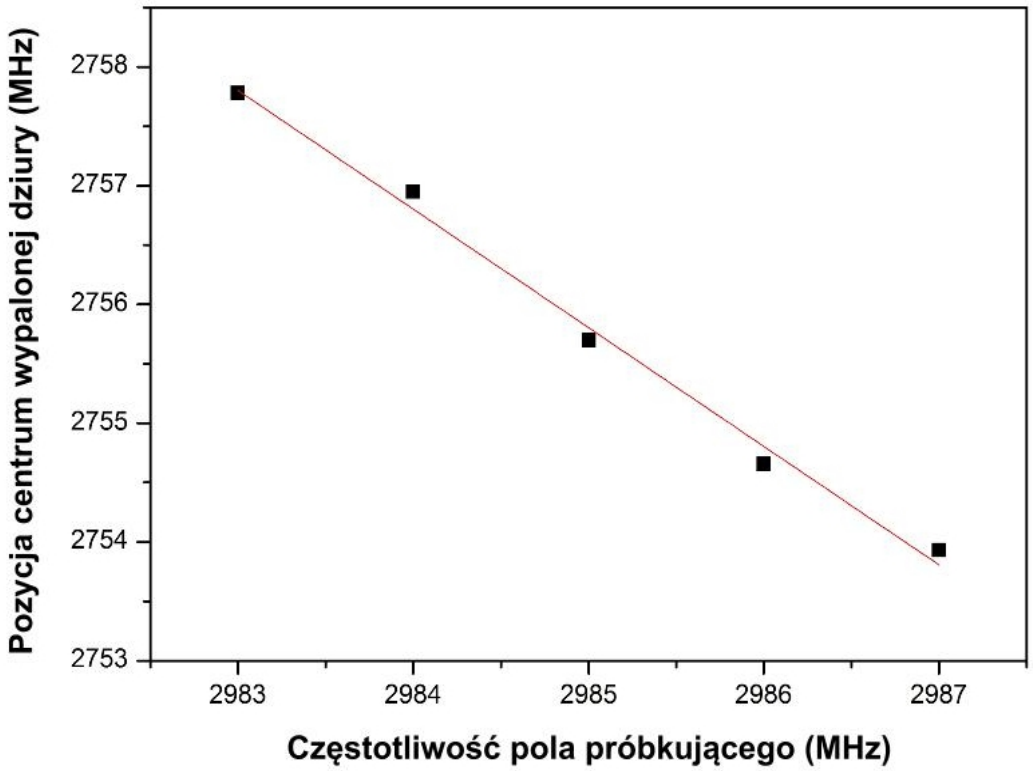
Widać także, że pompowanie i próbkowanie tego samego stanu (+1+1) daje inny kształt dziur niż sytuacja, gdy pompujemy i próbkujemy rożne stany (+1-1).

Na rysunku 3.5 przedstawiono analogiczne wyniki pomiarów ale wykonanych z zastosowaniem techniki fazoczułej, w innym polu magnetycznym niż na rysunku 3.4 (26 G ustawione w kierunku [111]). Do pomiarów ze wzmacniaczem fazoczułym amplituda pola pompującego była modulowana prostokątnie z głębokością 100% i częstotliwością 1 kHz (generatorem Agilent 33220A). Zmodulowany sygnał mikrofalowy był skierowany do wzmacniacza fazoczułego (SRS SR830), do którego dostarczano też referencyjny sygnał z detektora (stała całkowania T_c wynosiła 3 ms). Sygnał ze wzmacniacza lock-in był następnie kierowany na oscyloskop w celu obserwacji i akwizycji.



Rysunek 3.5. Sygnał otrzymany z użyciem techniki fazoczułej (a) +1-1 pompujemy i próbkujemy różne stany. (b) +1+1 pompujemy i próbkujemy ten sam stan.

Dzięki technice fazoczułej otrzymaliśmy sygnały przedstawiające profile samych dziur bez tła, ułatwiające zmierzenie takich parametrów samej dziury, jak jej szerokość oraz wysokość.



Rysunek 3.6. Zależność położenia wypalonej dziury od częstotliwości pola pompującego dla próbki E1 w polu B = 41 G w kierunku [111]. Niepewność pomiaru mniejsza niż rozmiar punktów na wykresie.

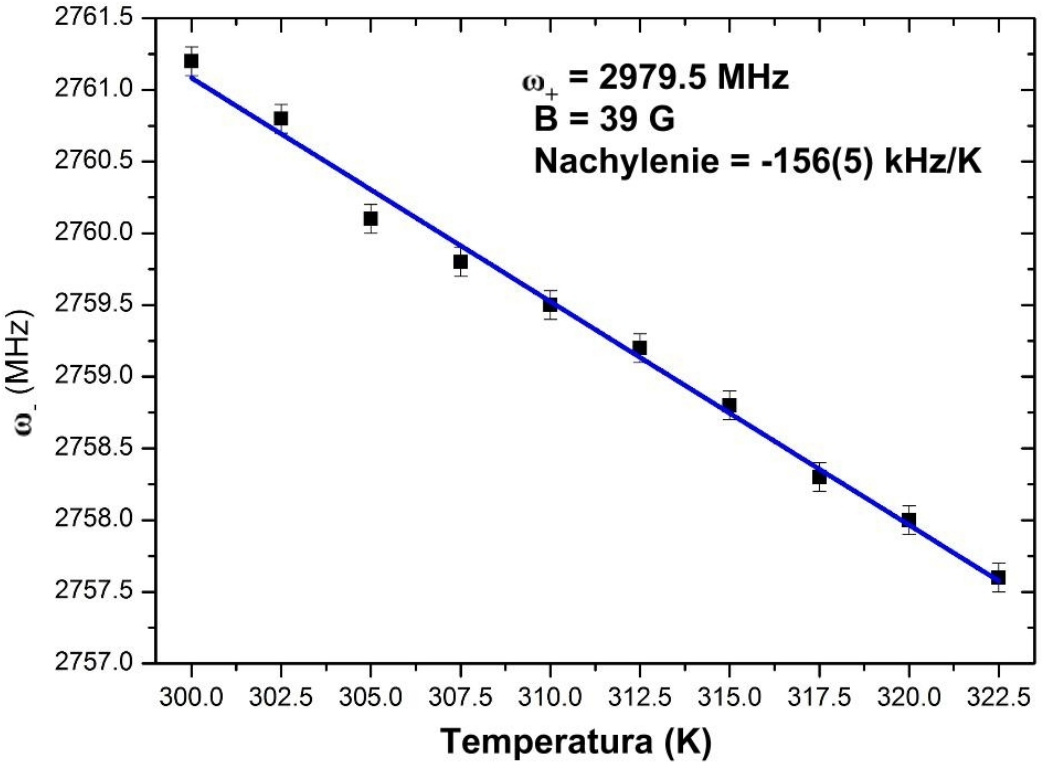
Na rysunku 3.6 wykreślona jest zmiana pozycji centrum dziury w zależności od częstotliwości pola pompującego, gdy pompujemy i próbkujemy przeciwne stany (+1-1). Zależność ta jest liniowa o nachyleniu (-0.999 ± 0.005) co bardzo dobrze zgadza się ze wzorem (3.3) i potwierdza nasze wcześniejsze rozważania na temat sprzężenia dziur +1+1 i +1-1 i ich asymetrycznej zależności od $\omega_{\pm}$ dla obu przejść.

3.3.2. Zależność widm saturacyjnych od temperatury

W rozdziale 2.2.3 omówiono przydatność spektroskopii ODMR do pomiarów temperatury. W pracy [56] zmierzono, że przesunięcie rezonansu w temperaturze pokojowej wynosi -74 kHz/K. Okazuje się, że technika wypalania dziur, zademonstrowana dla mikrofal i centrów barwnych NV^- w pracy [12], może poprawić dokładność takich pomiarów temperatury. Wynika to z możliwości wytwarzania dziur węższych od szerokości niejednorodnie poszerzonego rezonansu.

W celu sprawdzenia możliwości zastosowania techniki wypalania dziur do pomiarów temperatury, ustaliłem częstotliwość pola pompującego $\omega_+ = 2979,5$ MHz

oraz stałe pole magnetyczne różne od zera (B = 39 G) i badałem położenie środka rezonansu ω_- w funkcji temperatury. Aby móc zmieniać temperaturę próbki w szerokim zakresie, została ona umieszczona w kriostacie z zamkniętym obiegiem helu (Oxford Instruments Optistat ACV12). W pierwszej kolejności wykonałem pomiar w temperaturze od 300 do 322,5 K w celu potwierdzenia wyników z prac [12, 56]. Na rysunku 3.7 przedstawione są otrzymane wyniki. Można zauważyć, że w tym zakresie temperatur zależność położenia dziury względem częstotliwości pola pompującego zachowuje się liniowo z nachyleniem wynoszącym −156 kHz/K. Nachylenie to jest dwa razy większe niż przedstawione w pracy [56] a więc demonstruje dwukrotne zwiększenie zdolności rozdzielczej dzięki zastosowaniu techniki wypalania dziury.

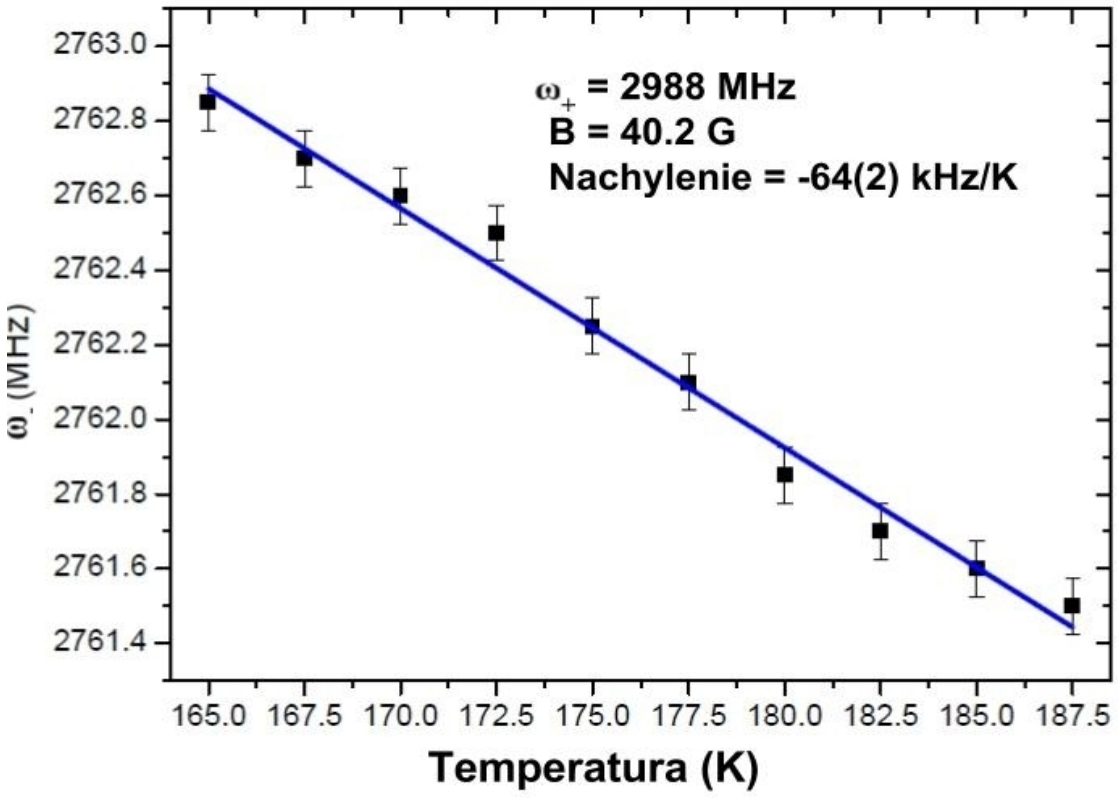


Rysunek 3.7. Zależność położenia wypalonej dziury w stanie $m_s = -1$ od temperatury dla wąskiego zakresu temperatury. Próbka E1, $B = 39\ G$ [111].

Na podstawie pracy [56] można wywnioskować, że położenie zeropolowego rezonansu D przesuwa się wraz z temperaturą o $\alpha = -74\ kHz/K$. W przypadku wypalania dziury mamy stałą częstotliwość pola pompującego f_+ i pola magnetycznego B. Korzystając ze wzoru 3.3 możemy zauważyć, że wraz z temperaturą położenie rezonansu krzyżowego +1-1 w tym przypadku będzie się zmieniać jak 2α.

Powtórzyłem pomiary dla innego zakresu temperatur (od 165 K do 187 K) i okazało się, że nachylenie prostej się zmieniło. Dla sytuacji przedstawionej na na rysunku 3.8 wynosiło ono −64 kHz/K. Tak więc temperaturowe przesunięcie częstości rezonansu okazuje się nie być stałe i zmienia się w zależności od obranego

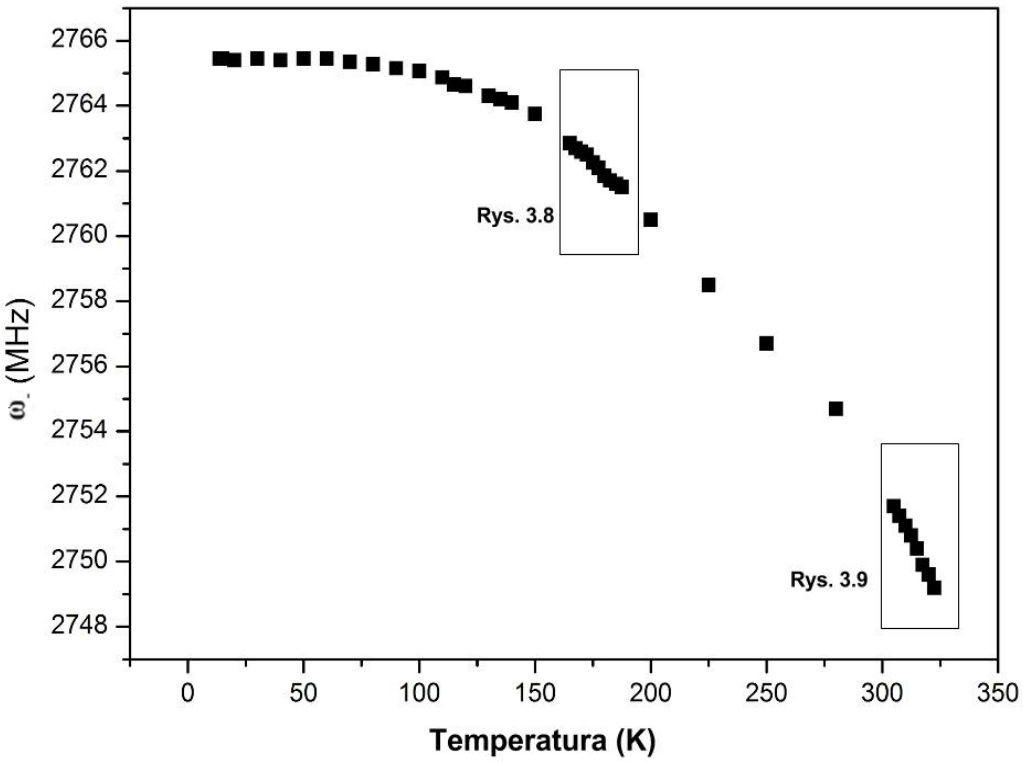
zakresu temperatury. Utrudnia to wykorzystanie centrów barwnych azot-wakancja w diamencie do pomiaru temperatury w szerokim zakresie. Aby wyjaśnić tę kwestię, wykonany został przeze mnie pomiar w szerokim zakresie temperatury (od około 10 K do 320 K). Dla tego zakresu temperatur wynik bardzo odbiega od zależności liniowej (rys. 3.9). Można zauważyć, że zależność temperaturowa przedstawiona w szerokim zakresie przypomina wykres na rysunku 2.9, opisany w rozdziale 2.2.3. Skala pionowa obejmuje teraz dwukrotnie szerszy zakres częstotliwości (związanych ze wzorem 3.3) ale kształt jest bardzo zbliżony.



Rysunek 3.8. Zależność położenia wypalonej dziury w stanie $m_s = -1$ od temperatury dla wąskiego zakresu temperatury. Próbka E1, $B = 39\ G$ w kierunku [111].

Wynika z tego, że pomiar zależności częstotliwości dziury od temperatury jest wprost związany z przesunięciem temperaturowym opisanym w rozdziale 2.2.3. Przeprowadzenie pomiaru przedstawionego na wykresie 3.9 wymagało zszycia aż 5 krzywych: przy szerszym pomiarze temperatur wypalona dziura wychodziła bowiem poza rezonans ODMR i przestawała być widoczna. Dlatego trzeba było zmieniać co jakiś czas częstotliwość pompowania w celu skorygowania pozycji wypalonej dziury. Dla temperatury mniejszej od 160 K częstotliwość pompowania wynosiła 2991 MHz, od 160 K do 210 K - 2988 MHz, od 210 K do 260 K - 2985 MHz, od 260 K do 300 K - 2982,5 MHz a od 300 K do 322,5 K - 2979,5 MHz. Z powodu czasochłonności pomiarów, w zakresie od 210 K do 300 K zostało wykonane tylko kilka pomiarów.

Pomiary te pozwoliły na stwierdzenie, że po odpowiedniej kalibracji, centra barwne NV^- nadają się do pomiarów temperatury z wysoką rozdzielczością i stanowią interesującą alternatywę dla innych technik [69, 70]. Obojętność biologiczna centrów NV^- (składają się tylko z węgla i azotu) pozwala na ich zastosowanie w komórkach biologicznych [71].



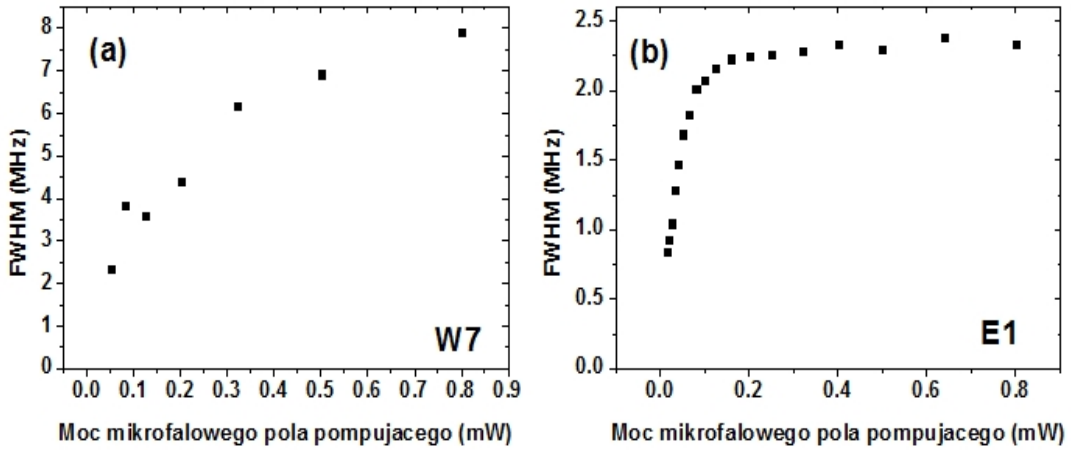
Rysunek 3.9. Zależność położenia dziury wypalonej od temperatury w szerokim zakresie temperatur dla próbki E1.

3.3.3. Szerokość rezonansu saturacyjnego

Wykorzystując technikę fazoczułą (opisaną w rozdziale 3.3.1), która pozwala na eliminację tła i obserwację samej wypalonej dziury, zaczęliśmy się zastanawiać nad określeniem minimalnej szerokości dziury, czyli rezonansu saturacyjnego. Umożliwiłoby to dokładniejsze scharakteryzowanie próbki przez wyznaczenie czasu relaksacji spinowej T_2.

W tym celu wykonałem serię pomiarów szerokości dziury w zależności od mocy mikrofal, jako głównego czynnika wpływającego na szerokość rezonansu (pomiar zależności szerokości dziury od mocy lasera dał niejednoznaczne wyniki, ponieważ dla niektórych próbek, występowała bardzo słaba zależność a dla innych nie występowała). Rysunek 3.10, przedstawia zależności pełnej szerokości połówkowej (FWHM) dziury od mocy mikrofalowego pola pompującego, wyznaczone w tych samych wa-

runkach dla dwóch różnych próbek (W7 i E1) dla sytuacji, gdy pompujemy i próbkujemy przeciwne stany (konfiguracja pól +1-1). Pomiar w sytuacji, gdy pompujemy i próbkujemy ten sam stan (+1+1) jest bardziej złożony z powodów, które będą wyjaśnione w kolejnym rozdziale i nie pozwala na prostą interpretację zmierzonego widma, tak więc konfiguracja +1-1 jest bardziej odpowiednia do tego typu pomiarów.



Rysunek 3.10. Zależność szerokości połówkowej od mocy mikrofal. (a) Próbka W7. (b) Próbka E1, $B = 39\ G$ w kierunku [111]

Szerokość dziury rośnie z mocą pola pompującego (efekt poszerzenia przez moc dla małych mocy liniowo, a później się nasyca i już nie zmienia się istotnie. Dopasowanie liniowej zależności szerokości od mocy i ekstrapolacja do jej zerowej wartości pozwala na określenie minimalnej szerokości. Przykład takiej ekstrapolacji wykonanej dla próbki E1 (przedstawionej na rysunku 3.10b) jest pokazany na rysunku 3.11. Daje ona wartość szerokości połówkowej 0.43 ± 0.03 MHz. Ponieważ badamy zależność szerokości wypalonej dziury, która jest poszerzona jednorodnie, równanie (2.2) zastosowane ze znakiem równości daje:

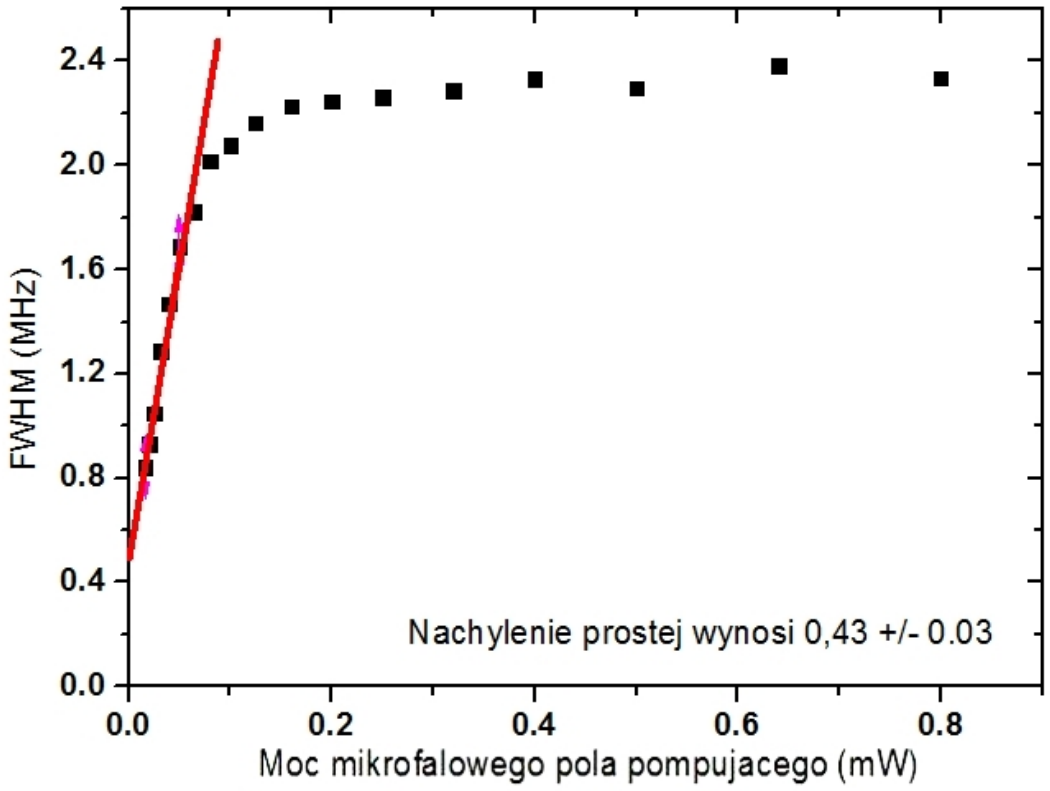
$$T_2 = \frac{1}{\pi \Delta f_{1/2}}. \tag{3.5}$$

stąd wynika, że wartość czasu T_2 wynosi $7,4 \times 10^{-7}$ s, co wydaje się rozsądną wartością, w stosunku do wyników z podobnymi próbkami przedstawionymi w pracach [31, 49, 50]. Niestety nie dysponujemy danymi dla próbki E1 co nie pozwala nam na porównanie otrzymanej wartości. Na podstawie wszystkich zmierzonych w tej pracy próbek sporządzona została tabela 1.2 pełnych szerokości połówkowych wypalonych dziur.

Próbka	$[NV^-]$ (ppm)	FWHM dziury
HPHT1	1–10	1,4 MHz
HPHT2	1–10	0,7 MHz
CVD1	0,01	0,5 MHz
CVD2	0,01–0,1	0,6 MHz
E1	10–20	0,43 MHz
W7	5–10	0,9 MHz

Tabela 1.2: Tabela zawiera informacje na temat zmierzonych pełnych szerokości połówkowych wypalonych dziur dla próbek opisanych w tej pracy, wraz z informacją o koncentracji NV^-.

Na podstawie tej tabeli można się przekonać, że minimalna szerokość dziury zmienia się dla próbek o różnych koncentracjach centrów barwnych NV^- w diamencie w granicach około połowy MHz. Na ogół próbki o małej gęstości NV^- pozwalają rejestrować węższe dziury. Wyjątkiem jest tu jednak próbka E1. Przed wyciągnięciem daleko idących wniosków należy jednak przypomnieć, że oszacowania gęstości NV^- są bardzo mało dokładne.

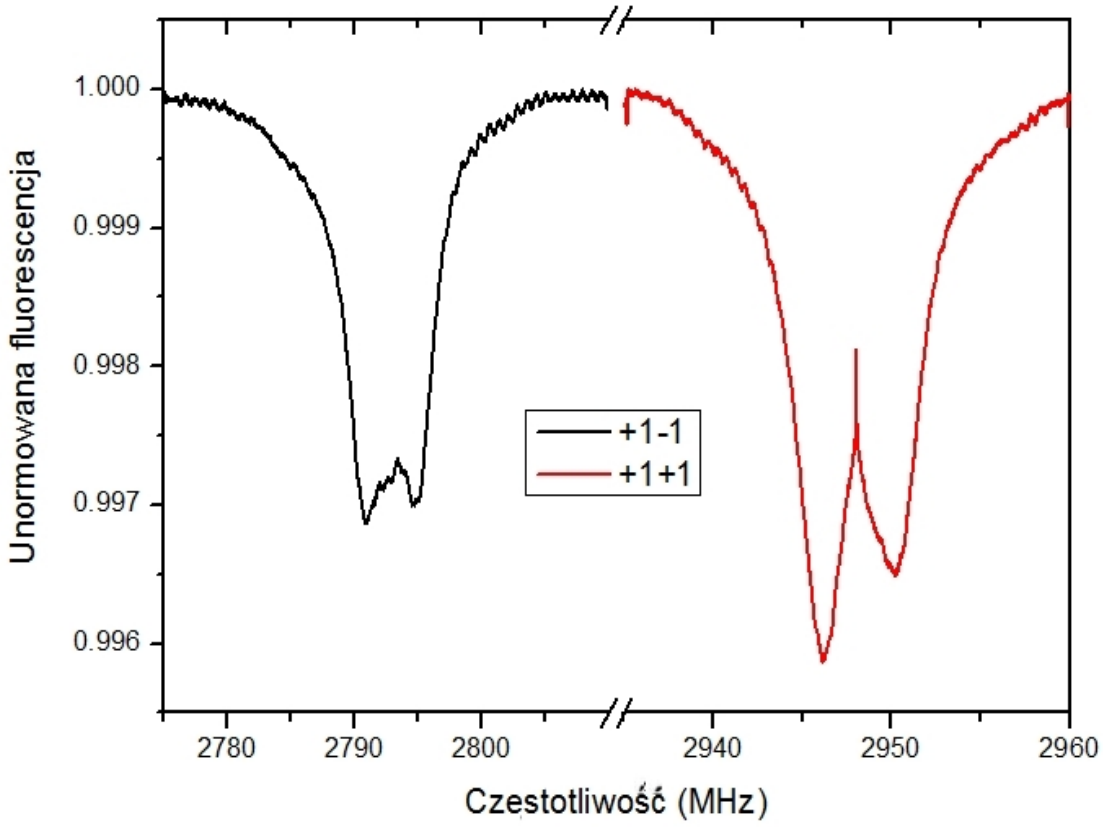


Rysunek 3.11. Zależność szerokości połówkowej od mocy mikrofal dla próbki E1 w polu B = 39 G w kierunku [111]

3.4. Obserwacja wąskich struktur spektralnych

Jak wspomniano wcześniej, widoczna jest bardzo duża różnica w kształcie rezonansu dla sytuacji gdy pompujemy i próbkujemy ten sam stan (przypadek +1+1), w stosunku do próbkowania i pompowania różnych stanów (przypadek +1-1).

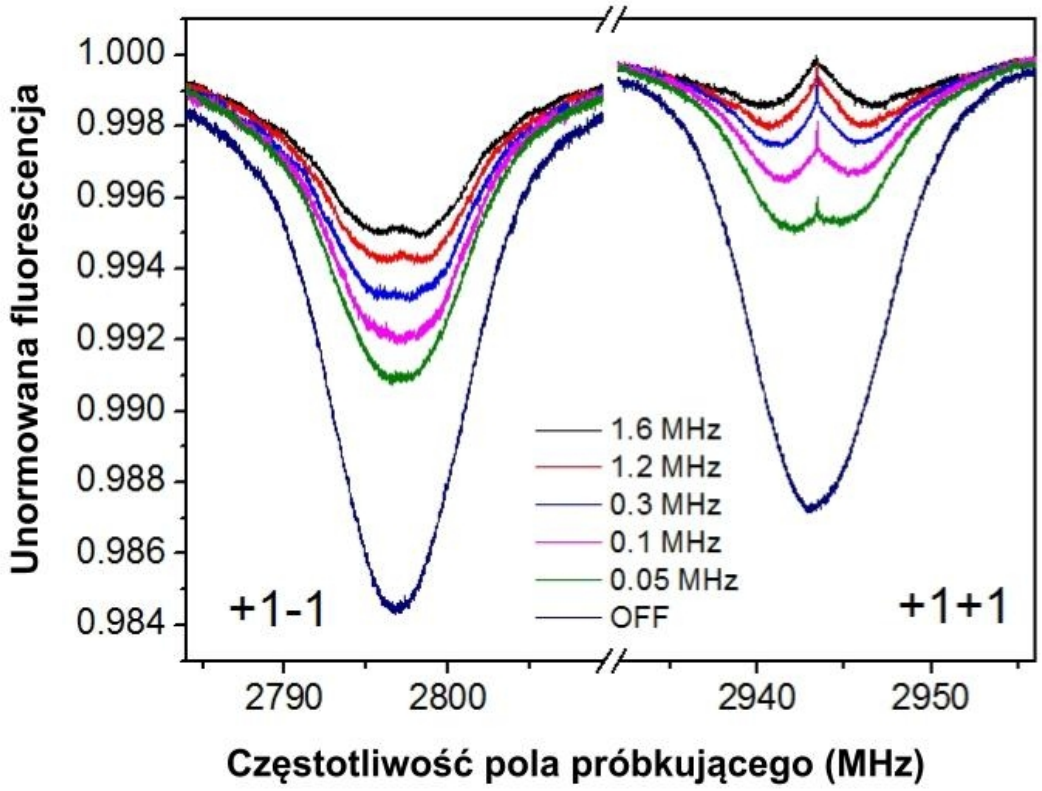
Kształt wypalonej dziury dla sytuacji +1-1 jest bliski lorenzowskiemu i odpowiada naturalnie, jednorodnie poszerzonej linii o szerokości ograniczonej przez $1/T_2$. Dla sytuacji +1+1 natomiast, kształt wypalonej dziury jest bardziej złożony – na jego środku pojawia się bardzo wąski rezonans. Sytuację tę przedstawia wykres 3.12, gdzie widoczna jest wyraźna różnica w kształcie rezonansu dla przypadku, gdy pole pompujące dostrojono w pobliże centrum przejścia $m_s = 0 \longleftrightarrow m_s = +1$, a pole próbkujące dostrajano do rożnych stanów: $m_s = -1$ (lewa - czarna część wykresu) i $m_s = +1$ (prawa - czerwona część wykresu). Wynika z tego, że efekty, które powodują zmianę kształtu dla wypalonej dziury, dla różnych przypadków mają inne podłoże fizyczne. Zostanie to szczegółowo opisane w rozdziale 3.6.



Rysunek 3.12. Różnica w kształtach rezonansów wypalania dziury przez pole mikrofalowe o tej samej mocy działające na różnych przejściach (przypadek +1-1), a tym samym przejściem (przypadek +1+1). Próbka E1, pole magnetyczne o wartości 29 G.

Na rysunku 3.13 przedstawione są widma ODMR dla różnych mocy pola pompującego (moc wyrażona w jednostkach odpowiadających częstotliwości Rabiego Ω dla badanych przejść) przy stałej wiązce próbkującej o mocy odpowiadającej

$\Omega = 0,1\ MHz$ i różnych mocy pola pompującego odpowiadającego Ω od 0,05 do 1,6 MHz. Po lewej przedstawione są widma dla pompowania i próbkowania przeciwnych stanów. Widoczny jest spadek kontrastu linii ODMR i powolne pojawianie się wypalonej dziury wraz ze wzrostem mocy pola pompującego. Po prawej pokazane są widma gdy pompujemy i próbkujemy ten sam stan. Wypalona dziura widoczna jest nawet dla małych mocy pola pompującego. Widać także, że dla dużej mocy następuje poszerzenie wypalonej dziury (a w pomiarach z różnymi próbkami stwierdzono, że dalsze zwiększanie mocy prowadzi do pełnego nasycenia dziur i nawet zaniku widm ODMR).

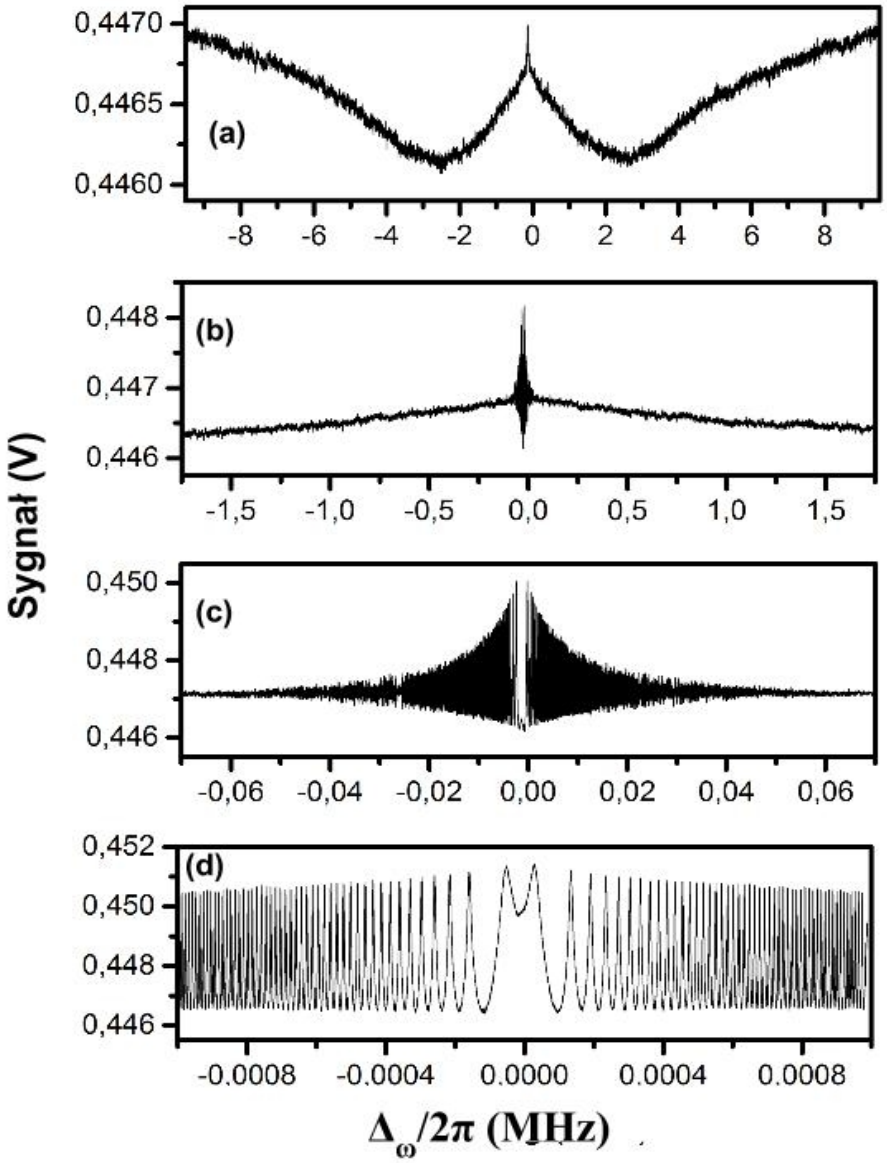


Rysunek 3.13. Różnica w kształtach rezonansów między stanem (+1-1), a (+1+1). Próbka W7, pole magnetyczne o wartości 27 G. Poszczególne rezonanse rejestrowano dla pola próbkującego o mocy odpowiadającej $\Omega = 0,1\ MHz$ i dla różnych mocy pola pompującego.

Obserwacje te wskazują, że oddziaływanie dwóch pól mikrofalowych jest silniejsze w przypadku pompowania i próbkowania tego samego stanu (+1+1) niż w sytuacji różnych stanów (+1-1). Ponadto, porównując widma przedstawione na wykresach 3.12 i 3.13 odpowiadające różnycm próbkom, ale takim samym mocom obu pól mikrofalowych można zauważyć, że dziury obserwowane z próbką E1 mają większe amplitudy niż z próbką W7. Wynika to m.in. z różnej koncentracji NV^- w próbkach. Koncentracja centrów barwnych azot-wakancja w próbce W7 jest około 2 razy mniejsza niż w próbce E1.

3.4.1. Koherentne oscylacje populacji

Za opisaną powyżej różnicę widm konfiguracji (+1+1) i (+1-1) odpowiedzialne są dodatkowe przyczynki do sygnałów występujące w sytuacji (+1+1). W kolejnym rozdziale będzie pokazane, że odpowiedzialne są za nie tzw. koherentne oscylacje populacji CPO (*ang. Coherent Population Oscillations*) wynikające ze zdudnień pól mikrofalowych.

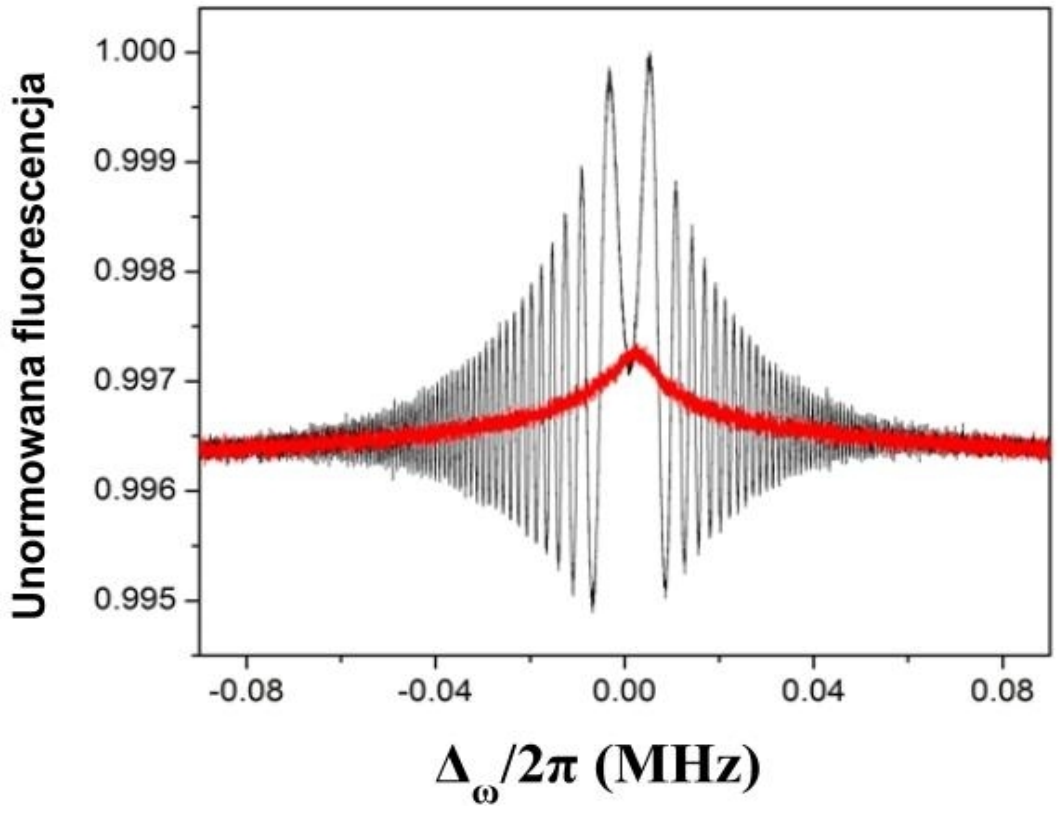


Rysunek 3.14. Kształt wypalonej dziury w przypadku (+1+1) dla różnych zakresów odstrojeń pola próbkującego od częstości pola pompującego odpowiadających wykresom (a) – (d). Przy najmniejszej szerokości skanu (d) widoczne staja się oscylacje fluorescencji związane z oscylacjami populacji [54].

Na rysunku 3.14 przedstawiono sekwencje widm ilustrujących kształty dziur dla przemiatania ω_p wokół ω_s dla sytuacji, gdy pompujemy i próbkujemy ten sam stan

$m_s = +1$. Są to pojedyncze, nie uśrednione widma dla próbki W7, mocy lasera 5 mW, mocy pola próbkującego 10 dBm i mocy pola pompującego 15 dBm. Na rysunku 3.14a widoczny jest rezonans z wypaloną dziurą (szeroki pik z bardzo wąskim maksimum). Kolejne panele (b) i (c) ujawniają bardzo wąską strukturę, która po dalszym zwiększeniu zdolności rozdzielczej wykazuje charakter oscylacyjny (d). Zagęszczenie oscylacji widoczne na 3.14d demonstruje kwadratową zależność fazy drgań od odstrojenia częstości pola próbkującego od pola pompującego ($\Delta_\omega = \omega_p - \omega_s$).

W rozdziale 3.6 zostanie przedstawiona interpretacja tych oscylacji. W tym miejscu podamy proste intuicyjne wytłumaczenie opisanych dotąd obserwacji. Kiedy dwa pola mikrofalowe mają wystarczająco bliskie częstotliwości, ich oddziaływanie z próbką może być opisane przy pomocy jednego efektywnego pola oscylującego w wyniku zdudnienia się obu fal. W takim przypadku populacje adiabatycznie śledzą za zmianami efektywnego pola i ich zmiany przekładają się na obserwowane oscylacje intensywności fluorescencji. Poziom fluorescencji w centrum rezonansu (dla $\omega_p = \omega_s$) odzwierciedla względną fazę mikrofal i zmienia się od jednego cyklu do drugiego w zależności od przypadkowej wartości początkowej fazy skanowania.

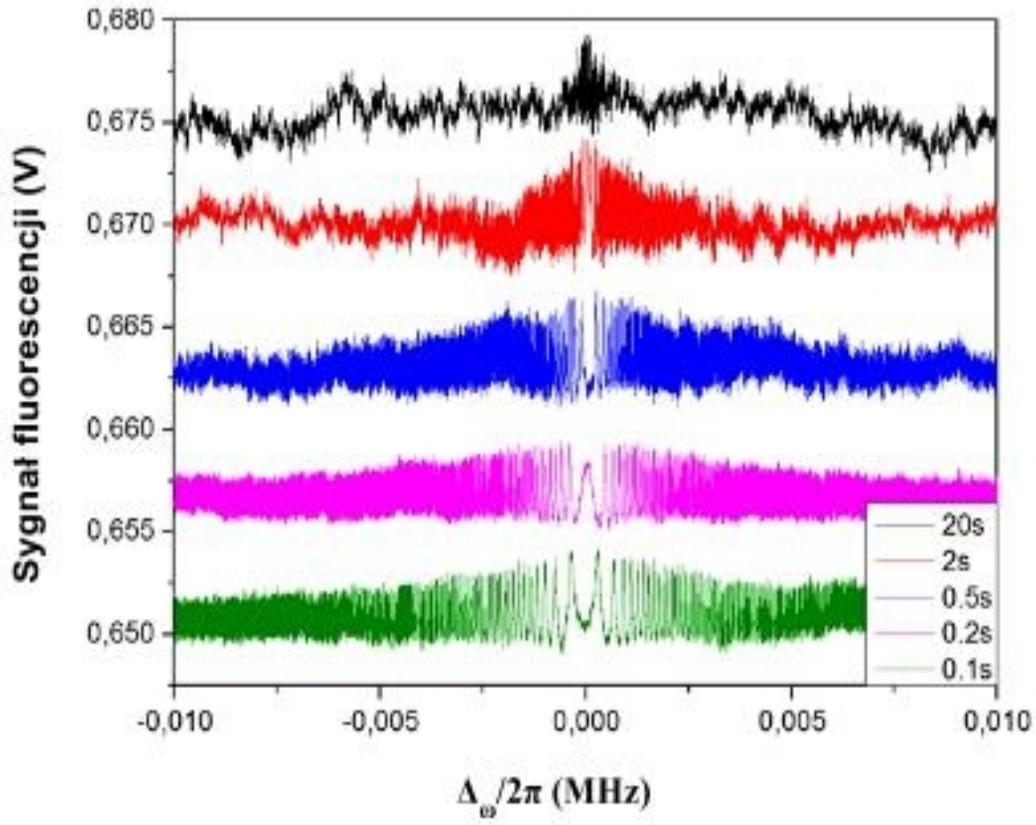


Rysunek 3.15. Sygnał fluorescencji w funkcji odstrojenia $\Delta_\omega/2\pi$. Pojedynczy sygnał odpowiadający pewnej dowolnej fazie początkowej przedstawia czarna krzywa, a sygnał uśredniony po kilku tysiącach realizacjach przedstawia czerwona krzywa. Pomiar wykonano z częstotliwością Rabiego pola próbkującego około $\Omega_p = 2\pi \times 100\ kHz$ [54].

Asymetria miedzy górną i dolną obwiednią profili (najlepiej widoczna na rysunku 3.14c), a także niesinusoidalna postać oscylacji (rys. 3.14d), są przejawami nieliniowego charakteru oddziaływania pól mikrofalowych z centrum NV^-.

Szerokość obwiedni struktur przedstawionych na rysunku 3.14 zależy od szybkości i czasu przemiatania częstotliwości. Jeśli częstotliwość pola próbkującego jest skanowana szybko, populacje nie mogą nadążyć za efektywnym polem i drgania stają się uśrednione. Objawia się to spadkiem amplitudy obserwowanych oscylacji ze wzrostem odstrojenia Δ_ω (rys. 3.14c). Wartość krytycznej szybkości skanowania warunkująca nadążanie populacji za zmianami pola zależy od właściwości próbki, konkretnie od jej czasów relaksacji. Opisane badania mogą więc dostarczyć ważnych informacji o mechanizmie relaksacji centrów barwnych.

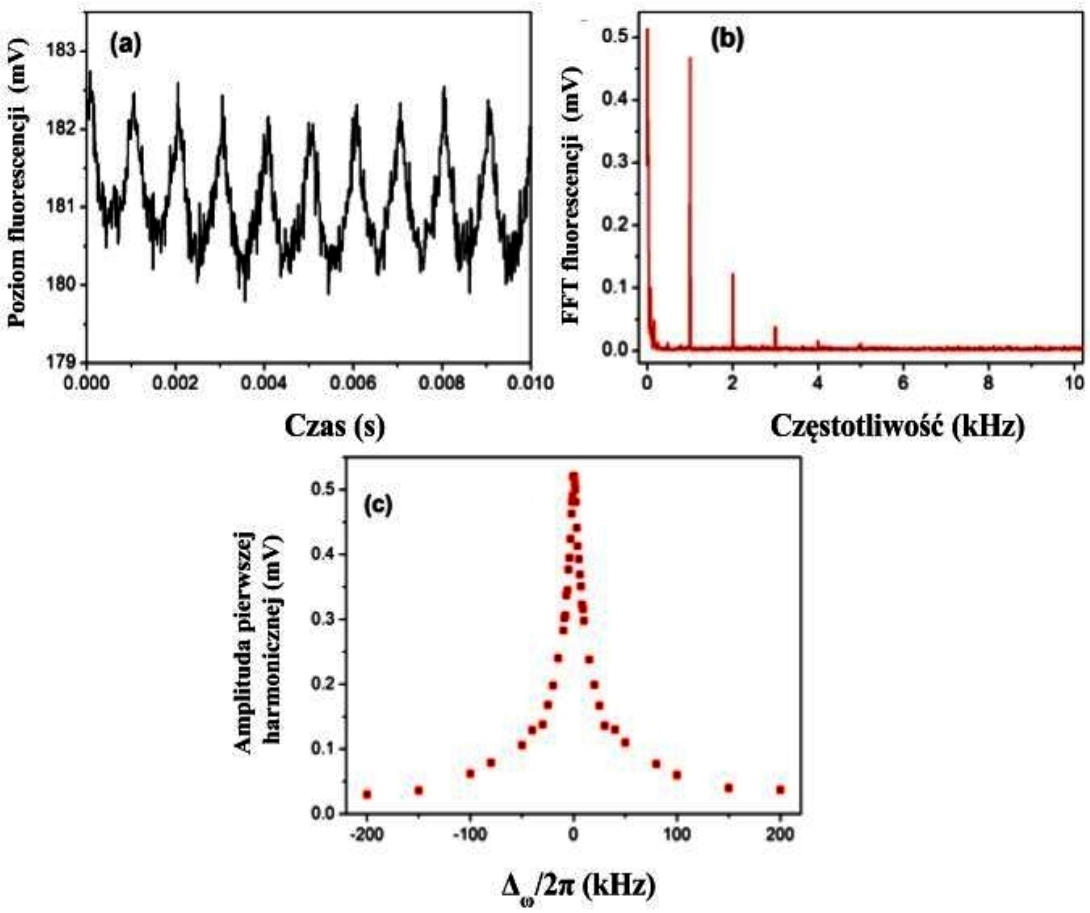
Ponieważ sygnał fluorescencji oscyluje z częstotliwością dudnień pól i oscylacji populacji, $\omega_p - \omega_s$, stabilny sygnał można zobaczyć tylko wtedy, gdy czas/faza są uśredniane, na przykład poprzez uśrednienie skanów z rożnymi względnymi fazami dwóch pól mikrofalowych. Aby znaleźć rzeczywiste cechy widmowe zależne od próbki, a nie od szybkości skanowania, musimy zsumować kilka tysięcy przebiegów,



Rysunek 3.16. Zależności fluorescencji w okolicy centralnego rezonansu w funkcji Δ_ω dla sytuacji (+1+1) zmierzone dla różnych czasów pełnego pojedynczego skanu w wąskim zakresie częstotliwości ($\pm 10\ kHz$). Próbka W7.

odpowiadających różnym względnym fazom dwóch pól mikrofalowych. Rysunek 3.15 przedstawia porównanie takiego uśrednionego sygnału (czerwona krzywa) z sygnałem zapisanym przy pojedynczym skanie ω_p z pewną względną fazą początkową pól MW (czarna krzywa).

Rysunek 3.16 przedstawia zależność odstrojenia $\Delta_\omega/2\pi$ od czasu trwania pojedynczego skanu. Sygnały dla lepszego zobrazowania zostały rozsunięte w pionie o stałą wartość 0,005. Poszczególne krzywe przedstawiają rejestracje dla różnych czasów pełnego skanu od 0,1 s do 20 s. Można zauważyć, że dla coraz dłuższego czasu jednego skanu oscylacje zanikają. Wynika to stąd, że zmiana sygnału w czasie pojedynczego kroku (16000 punktów na pełen skan dla wszystkich krzywych, czyli czas pojedynczego kroku to - czas pełnego skanu przez liczbę kroków) jest dłuższa niż T_1, więc układ w pełni relaksuje. W rezultacie obserwowane oscylacje zanikają i zamieniają się w uśredniony szum (czarna krzywa).Gdy jednak czas pojedynczego kroku jest krótszy niż T_1, układ nie ma wystarczającego czasu na relaksację i wi-



Rysunek 3.17. (a) Sygnał fluorescencji próbki wzbudzanej laserem i dwoma polami MW o stałych częstotliwościach demonstrująca oscylacje populacji w funkcji czasu. (b) transformacja Fouriera sygnału z podpunktu (a); (c) Zestawienia amplitud pierwszej harmonicznej sygnałów FFT dla rożnych wartości odstrojeń Δ_ω począwszy od wartości 1 kHz [54].

doczne stają się oscylacje. Interesujące jest, że mimo uśrednienia, pozostaje wąski rezonans gdy $\omega_p = \omega_s$ widoczny w sygnale nieoscylującym (czerwona krzywa na rysunku 3.15).

Oprócz obserwacji oscylacji populacji jako funkcji fazy/odstrojenia $\omega_p - \omega_s$ zarejestrowano też zmiany natężenia fluorescencji w funkcji czasu dla stałej wartości odstrojenia. Rysunek 3.17a przedstawia oscylacje CPO obserwowane w czasie rzeczywistym dla odstrojenia pola próbkującego od pompującego równego 1 kHz. Oscylacje obserwowane w funkcji czasu są również niesinusoidalne w związku z czym ich widmo zawiera wiele harmonicznych. Na rysunku 3.17b przedstawiono widmo Fouriera zależności czasowej z rysunku 3.17a). Zauważono, że ze wzrostem częstotliwości odstrojenia i spadkiem mocy mikrofal, liczba harmonicznych maleje. Przedstawione na rysunku 3.17a oscylacje to pierwsza bezpośrednia obserwacja efektu CPO w czasie rzeczywistym. Dotychczas to zjawisko było obserwowane poprzez swoje charakterystyki spektralne (dla promieniowania optycznego.)

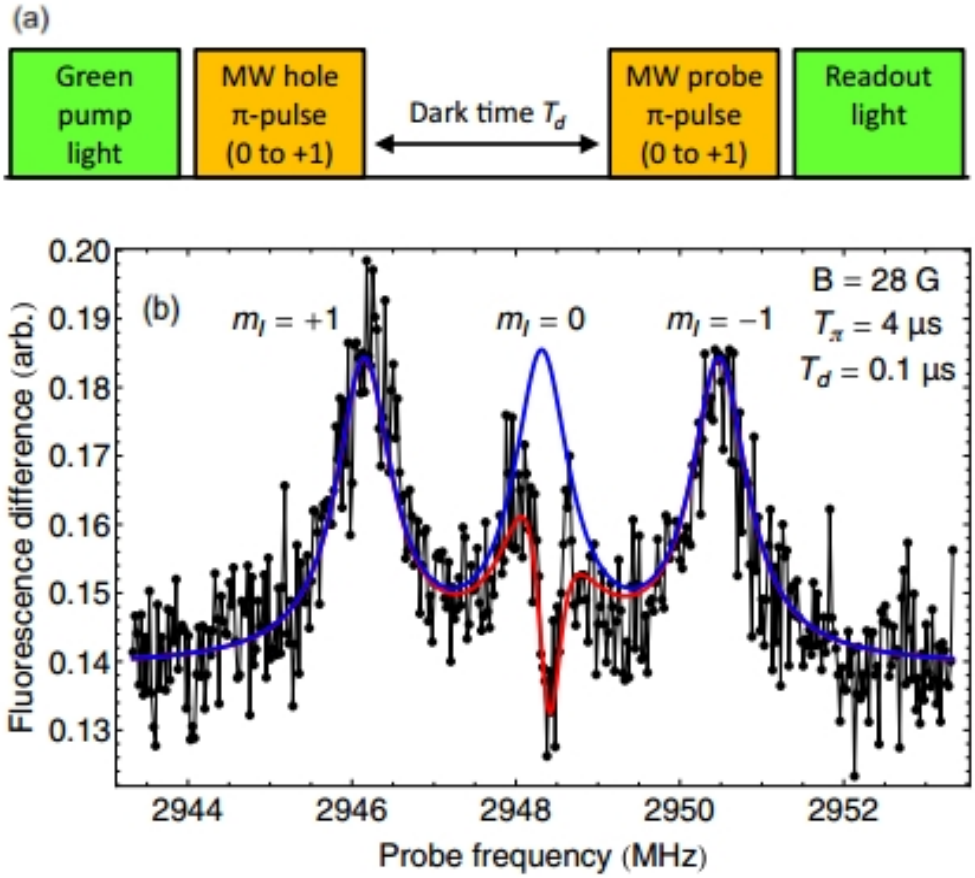
Na rysunku 3.17c pokazano amplitudy drgań pierwszej harmonicznej CPO otrzymane z transformacji Fouriera (FFT) sygnałów fluorescencji w zależności od odstrojenia zwiększającego się od wartości 1 kHz. Amplitudy te się szybko zmniejszają, ale oscylacje CPO są widoczne nawet dla odstrojeń rzędu 100 kHz. Biorąc pod uwagę, że obserwowane oscylacje występują tylko wtedy, gdy częstotliwości dwóch pól mikrofalowych są zbliżone do określonej częstotliwości przejścia NV^- pomiędzy stanami $m_s = 0 \longleftrightarrow m_s = \pm 1$, dowodzi to, że nasze obserwacje wykluczają możliwość trywialnego elektronicznego efektu dudnień fal jako przyczyny obserwowanych oscylacji.

3.5. Impulsowa metoda badawcza

Pomiary w tym rozdziale zostały wykonane przeze mnie w Berkeley, na podobnym układzie doświadczalnym do opisanego wcześniej i nie były jeszcze powtórzone w kraju.

Zaletą techniki impulsowej jest możliwość stosowania detekcji fazoczułej pozwalającej zwiększyć czułość pomiarów. Pozwala to na zmniejszenie średniej mocy mikrofal, a tym samym ograniczenie poszerzenia przez moc. Poprawia to zdolność rozdzielczą - w szczególności pozwala na zarejestrowanie struktury nadsubtelnej NV^- (rys. 1.3). Ponadto technika impulsowa daje możliwość badania procesów dynamicznych zależnych od czasu, np. pomiarów czasów życia anizotropii rozkładów populacji (wypalania dziur). Na rysunku 3.18a przedstawiona jest zastosowana sekwencja pomiarowa. Początkowo wzbudzamy układ zielonym laserem, następnie wyłączamy laser i włączamy mikrofalowy impuls π inicjujący układ przez przerzucenie populacji

ze stanu $m_s = 0$ do $m_s = \pm 1$. Impuls ten działa tylko przez określony czas, zależny od aktualnej mocy pola pompującego.

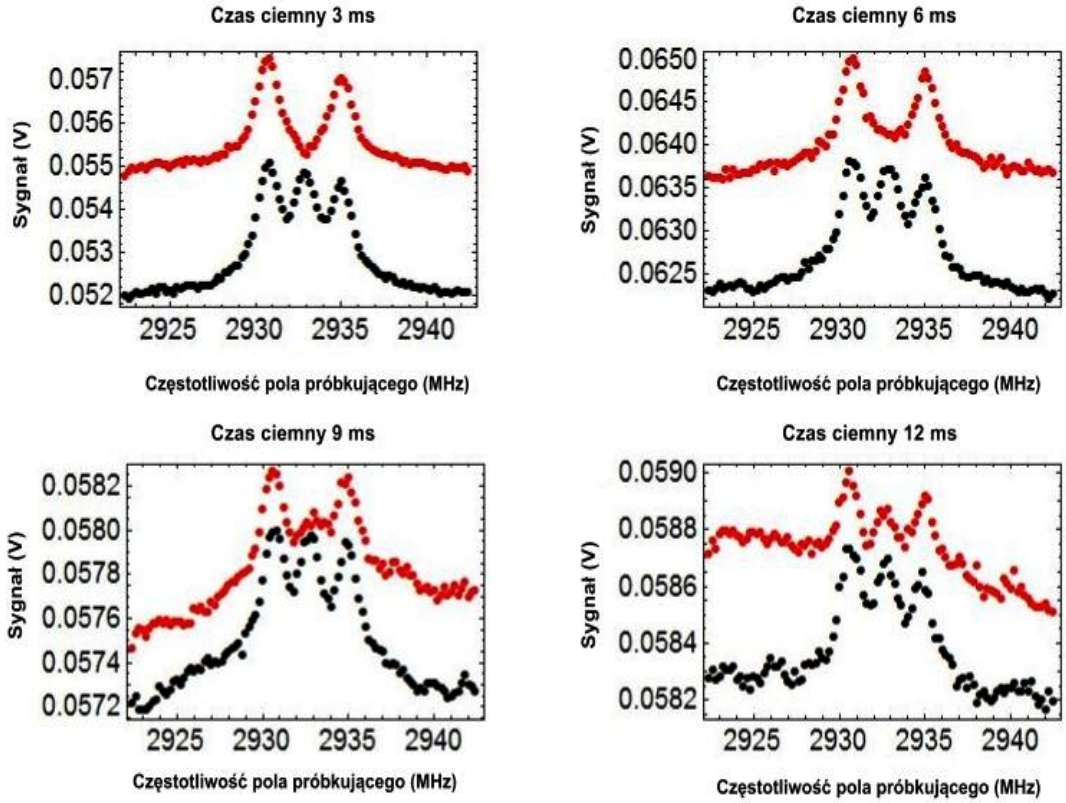


Rysunek 3.18. (a) Sekwencja impulsów laserowych i mikrofalowych stosowana w pomiarach impulsowych. (b) przykładowe widmo otrzymane dla pola magnetycznego B = 28 G, czasu trwania impulsu 4 μs, oraz czasu ciemnego $T_d = 0.1$ μs (reprodukcja z [12]).

Po zakończeniu impulsu π, następuje faza ciemna (*dark time*) trwająca przez czas T_d. Po tym czasie jest włączany próbkujący mikrofalowy impuls π działający na przejściu $m_s = 0 \longleftrightarrow m_s = +1$, w zależności od tego, które przejście chcemy badać. Po impulsie próbkującym włączany jest ponownie laser i mierzony sygnał fluorescencji. Częstotliwość impulsu próbkującego jest przemiatana w badanym zakresie z ustalonym krokiem. Przy takiej detekcji rezonanse ODMR są widoczne jako wzrost (pik) fluorescencji a nie spadek (dip) jak przy zwykłym pomiarze. Na rysunku 3.18b przedstawione jest przykładowe widmo dla dostrojenia pola pompującego do przejścia $m_s = 0 \longleftrightarrow m_s = -1$ a próbkującego przemiatanego wokół przejścia $m_s = 0 \longleftrightarrow m_s = +1$ (konfiguracja -1+1). Widmo to wyraźnie demonstruje nadsubtelną strukturę centrum barwnego azot-wakancja w diamencie (rys. 1.3) złożoną z 3 składowych oddalonych o około 2 MHz, odpowiadających rzutom spinu jądra azotu ^{14}N, $m_I = 0, \pm 1$. Dla rejestracji tej struktury wskazana jest dobra filtracja przestrzenna w obrazowaniu konfokalnym oraz bardzo mała moc mikrofal umożliwia-

jąca zmniejszenie poszerzenia przez moc. Możliwość obserwacji tej struktury zależy także od koncentracji NV^- w próbce (im mniejsza, tym lepiej widoczna struktura nadsubtelna). Wydaje się, że także ma tu znaczenie wpływ różnych domieszek w diamencie. Czarne punkty na rysunku 3.18b to punkty doświadczalne, niebieska linia przedstawia dopasowanie widma do 3 funkcji lorenzowskich reprezentujących 3 rezonanse ODMR dla poszczególnych składowych nadsubtelnych, a czerwona linia przedstawia dopasowanie lorentzowskiego kształtu wypalonej dziury w widmie wybranej składowej nadsubtelnej. Przy tej rejestracji od widma z włączonym polem pompującym zostało odjęte widmo z wyłączonym tym polem w celu lepszej obserwacji słabej dziury.

Technika impulsowa pozwala na zmianę wartości czasu ciemnego T_d i badanie dynamiki zjawiska. Na rysunku 3.19 przedstawione są takie pomiary dla różnych T_d. Czarne punkty przedstawiają referencyjne widmo ODMR z wyłączoną pompą, można zobaczyć trzy piki struktury nadsubtelnej. Czerwone punkty pokazują widmo z zastosowaniem impulsowej techniki przy włączonym polu pompującym rezonansowym ze środkową składową nadsubtelną. W środku widoczna jest wypalona dziura konkurująca ze środkowym pikiem tej struktury. Dla coraz dłuższych czasów ciem-



Rysunek 3.19. Sygnał wypalonej dziury (czerwona krzywa) w zależności od długości czasu ciemnego. Czarna krzywa przedstawia widmo z wyłączoną pompą.

nych dziura stopniowo zanika i wyłania się pik struktury nadsubtelnej. Pomiary tego typu mogą pozwolić na określenie czasu życia dziury, a więc dostarczyć informacji na temat relaksacji centrów barwnych, gdyż rezonans nadsubtelny zaczyna się odtwarzać po czasie paru ms co odpowiada relaksacji podłużnej.

3.6. Interpretacja teoretyczna

Rozdział ten poświęcony jest wyjaśnieniu natury zjawiska wypalania dziur w widmie ODMR dla centrów barwnych azot-wakancja w diamencie dla dwóch różnych sytuacji.

3.6.1. Pompowanie i próbkowanie różnych stanów

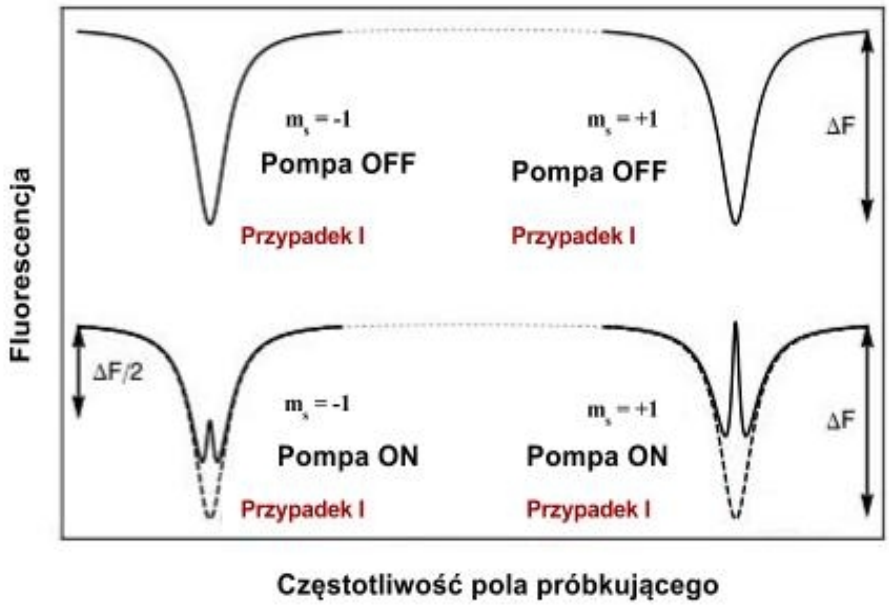
Za pracą [12] rozważamy sytuację, gdy mamy jedno silne pole pompujące o częstości ustawionej na środku przejścia $m_s = 0 \longleftrightarrow m_s = +1$ oraz słabe pole próbkujące.

Zakładając ciągłe (CW) działanie pól mikrofalowych można wyróżnić trzy przypadki:
I. Pole próbkujące dostrojone jest do jednego z przejść mikrofalowych $m_s = 0 \longleftrightarrow m_s = \pm$, a pole pompujące jest wyłączone.
II. Pole próbkujące dopasowane jest do $m_s = 0 \rightarrow m_s = +1$, i pole pompujące jest włączone.
III. Pole próbkujące dopasowane jest do przejścia $m_s = 0 \rightarrow m_s = -1$ i pole pompujące jest włączone.

Rysunek 3.20 przedstawia schematycznie wszystkie przypadki. Sygnały są obserwowane jako zmiany natężenia fluorescencji ΔF wywołane przez odpowiednie dostrojenie pola próbkującego do rezonansu z odpowiednim przejściem.

W przypadku I pole próbkujące wykrywa rezonans związany ze zmniejszeniem liczby N_{NV} centrów NV^- w stanie $m_s = 0$ przez pole próbkujące rezonansowe z wybranym przejściem, np. do stanu $m_s = +1$, $\Delta F \propto N_{NV}$. Rejestrowane jest standardowe widmo ODMR, takie samo dla obu przejść $m_s = 0 \longleftrightarrow m_s = \pm 1$.

Gdy włączone jest dodatkowe mikrofalowe pole pompujące, rezonansowe z przejściem $m_s = 0 \longleftrightarrow m_s = -1$, pojawia się zmiana populacji stanów m_s. Zakładamy, że pole pompujące jest dostatecznie silne aby całkowicie nasycić przejście, czyli wyrównać populacje stanów $m_s = 0$ i $m_s = -1$. W takiej sytuacji obserwujemy dodatkowe obniżenie fluorescencji NV^- o ustaloną wielkość, ponieważ nasycające pole pompujące przenosi połowę populacji NV^- ze stanu $m_s = 0$ do stanu $m_s = -1$. Dla pola pompującego pozostaje więc do dyspozycji tylko połowa populacji. To obniżenie



Rysunek 3.20. Rysunek przedstawiający schematycznie widma ODMR dla różnych przypadków pokazujących charakterystyczne zmiany poziomów fluorescencji centrów barwnych NV^- (za [12]).

poziomu sygnału fluorescencji po włączeniu pola pompującego zostało pokazane na widmach z rysunków 3.2 i 3.3.

W przypadku II pole próbkujące nie ma żadnego dodatkowego wpływu na poziom fluorescencji NV^- ponieważ przejście $m_s = 0$ do $m_s = +1$ jest już nasycone. Pojawia się więc głęboka dziura związana z pełnym nasyceniem i fluorescencja powraca do poziomu poza rezonansem, gdy próbka ma taka sama częstotliwość jak pompa, widać to na rysunku 3.13.

W przypadku III, pole pompujące także usuwa połowę populacji NV^- z stanu $m_s = 0$ ale ponieważ nie ma populacji w stanie $m_s = -1$, rezonansowe pole próbkujące dodatkowo zmniejsza poziom fluorescencji o wartość $\Delta F/2$.

Ta analiza wykazuje, że pompowanie i próbkowanie tego samego przejścia (przypadek III, struktura +1+1) może dawać dwukrotnie głębsze rezonanse niż dla przypadku II, odpowiadającego strukturze (+1-1). Analiza ta jest jednak bardzo przybliżona i nie bierze pod uwagę ważnych efektów CPO widocznych dla struktury (+1+1) w postaci dodatkowych wąskich rezonansów, które są omówione w następnym podrozdziale.

Jakościowy opis zjawiska wypalania dziur jest zdecydowanie łatwiejszy w przypadku impulsowym z użyciem impulsu π, niż w przypadku CW. Zakładamy, że niejednorodnie poszerzoną linię ODMR można opisać kształtem lorentzowskim z szerokością połówkową równą γ_i i dla uproszczenia zakładamy, że widmo częstotliwości

impulsu π jest również lorentzowskie z szerokością γ_π. Podczas pompowania optycznego do podpoziomu $m_s = 0$, funkcja gęstości prawdopodobieństwa dla znalezienia NV^- z określoną częstotliwością przejścia ω do stanu $m_s = +1$ wynosi

$$\frac{1}{\pi}\frac{\gamma_i}{\gamma_i^2 + \omega^2}. \tag{3.6}$$

Została tutaj użyta taka skala częstotliwości, że środkowa częstość powyższego lorentzianu przyjmuje wartość $\omega = 0$. Mikrofalowy impuls π wycentrowany na częstotliwości ω_{MW} przenosi część populacji NV^- (o częstotliwości rezonansowej ω) równej

$$\frac{\gamma_\pi^2}{\gamma_\pi^2 + (\omega - \omega_{MW})^2}. \tag{3.7}$$

Funkcja gęstości prawdopodobieństwa jest znormalizowana tak, aby mieć całkowitą populację równą 1, a impuls π przenosi 100% populacji NV^- o częstotliwości ω_{MW}. Po impulsie π (który wypala dziurę przy częstości $\omega_{MW} = 0$) funkcje gęstości prawdopodobieństwa stanów $m_s = 0$ do $m_s = +1$ wynoszą

$$p_0^{hole}(\omega) = \frac{1}{\pi}\frac{\gamma_i}{\gamma_i^2 + \omega^2} - \frac{1}{\pi}\frac{\gamma_i}{\gamma_i^2 + \omega^2}\frac{\gamma_\pi^2}{\gamma_\pi^2 + \omega^2}, \tag{3.8}$$

$$p_{+1}^{hole}(\omega) = \frac{1}{\pi}\frac{\gamma_i}{\gamma_i^2 + \omega^2}\frac{\gamma_\pi^2}{\gamma_\pi^2 + \omega^2}. \tag{3.9}$$

Po odczytującym impulsie π (o częstotliwości ω_r), funkcje gęstości prawdopodobieństwa wynoszą

$$p_0^{read}(\omega) = p_0^{hole}(\omega) + [p_{+1}^{hole}(\omega) - p_0^{hole}(\omega)]\frac{\gamma_\pi^2}{\gamma_\pi^2 + (\omega^2 - \omega_r^2)}, \tag{3.10}$$

$$p_{+1}^{read}(\omega) = p_{+1}^{hole}(\omega) + [p_0^{hole}(\omega) - p_{+1}^{hole}(\omega)]\frac{\gamma_\pi^2}{\gamma_\pi^2 + (\omega^2 - \omega_r^2)}. \tag{3.11}$$

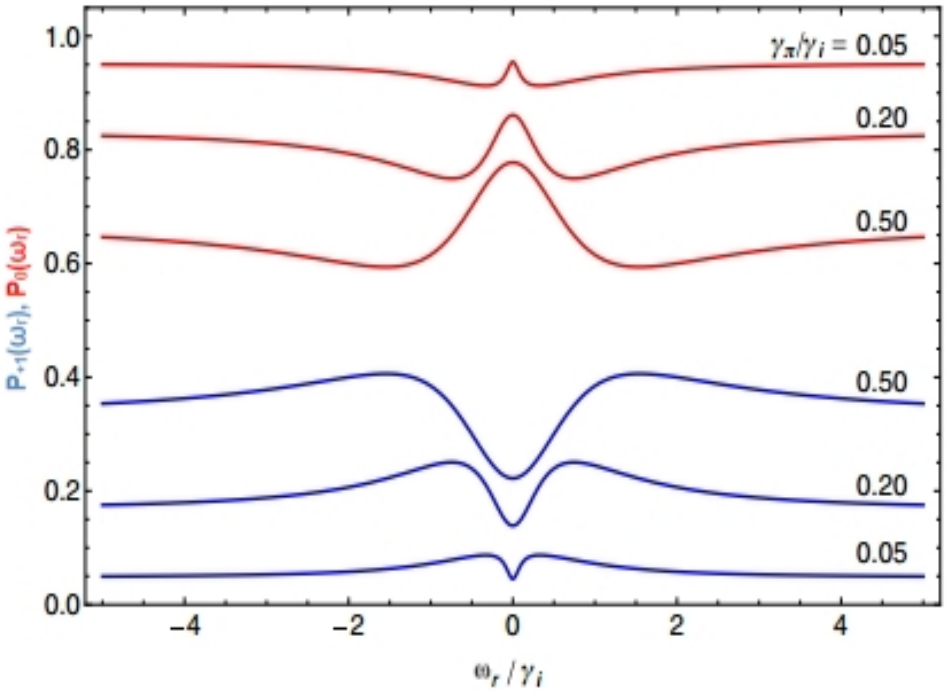
W praktyce przestraja się ω_r i wyznacza część populacji w stanie $m_s = 0$ na podstawie natężenia fluorescencji. Aby określić jaka frakcja NV^- znajduje się w każdym z podpoziomów, po odczytującym impulsie π w zależności od ω_r należy scałkować gęstość prawdopodobieństwa po ω co daje

$$P_0(\omega_r) = \frac{\omega_r^4\gamma_i + \omega_r^2(\gamma_i^3 + \gamma_\pi\gamma_i^2 + 3\gamma_\pi^2\gamma_i + \gamma_\pi^3) + 4\gamma_\pi^2(\gamma_i + \gamma_\pi)(\gamma_i^2 + \gamma_\pi\gamma_i + \gamma_\pi^2)}{(\gamma_i + \gamma_\pi)(\omega_r^2 + 4\gamma_\pi^2)[\omega_r^2 + (\gamma_i + \gamma_\pi)^2]}, \tag{3.12}$$

$$P_{+1}(\omega_r) = \frac{\gamma_\pi[2\omega_r^2(\gamma_i^2 + 2\gamma_\pi\gamma_i + 2\gamma_\pi^2) + \omega_r^4 + 4\gamma_\pi^2\gamma_i(\gamma_i + \gamma_\pi)]}{(\gamma_i + \gamma_\pi)(\omega_r^2 + 4\gamma_\pi^2)[\omega_r^2 + (\gamma_i + \gamma_\pi)^2]}. \tag{3.13}$$

Dla dopasowania funkcji (3.13 i 3.14) do widma z rysunku 3.19 założono, że centralna częstotliwość dziury jest wolnym parametrem, dobranym do danych doświad-

czalnych. Szerokość i kontrast wąskiej dziury widocznej na rysunku 3.18 w centrum widma nie są wolnymi parametrami, ponieważ γ_π ogranicza czas trwania impulsu π.



Rysunek 3.21. Kształty widma $P_0(\omega_r)$ i $P_{+1}(\omega_r)$ otrzymane z modelowania impulsowego wypalania dziur, dla różnych stosunków stałych γ, $\frac{\gamma_\pi}{\gamma_i} = 0,05, 0,2$ i $0,5$ za [12].

Jak widać na rysunku 3.21, efekt wypalania dziury w populacji NV^- znika, gdy wartość γ_π zbliża się do zera. Aby oszacować minimalną szerokość wypalonej dziury, określamy wartość γ_π dla której populacja odbiega od 0,1, gdy $\omega_r = 0$.

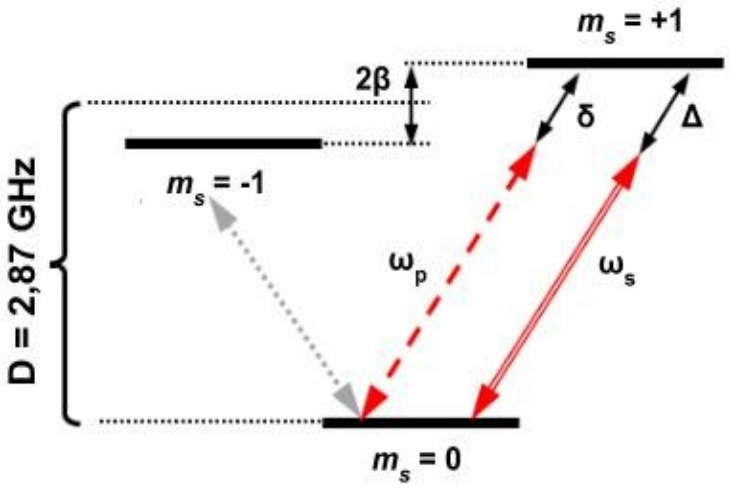
Opis ten dobrze się sprawdza dla sytuacji, gdy pompujemy i próbkujemy stany przeciwne (+1-1).

3.6.2. Pompowanie i próbkowanie tych samych stanów

Sytuacja, gdy pompujemy i próbkujemy ten sam stan (+1+1) jest zdecydowanie bardziej skomplikowana niż opisane poprzednio pompowanie i próbkowanie różnych stanów (+1-1). Poniżej przedstawiony jest opis tego zjawiska przedstawiony w pracy [54]. W celu modelowania rezonansu ODMR wynikającego z oddziaływania dwóch pól mikrofalowych w przypadku (+1+1), zaadaptowaliśmy metody opracowane dla spektroskopii laserowej dla dwupoziomowych układów atomowych przez Bakłanowa i Czebotajewa [73, 74] oraz Sargenta [75], rozszerzony później przez Boyda i Mukamela [76].

Na rysunku 3.22 przedstawiono pełny układ poziomów stanu podstawowego NV^- (bez struktury nadsubtelnej). Wykorzystany do modelowania układ dwupoziomowy jest realizowany po dostrojeniu pola pompującego i próbkującego do przejścia

$m_s = 0 \longleftrightarrow m_s = +1$ w dostatecznie silnym polu magnetycznym, rozszczepiającym poziomy $m_s = \pm 1$.



Rysunek 3.22. Przejście indukowane przez pole pompujące (podwójna ciągła linia) i próbkujące (przerywana linia). Pola pompujące i próbkujące są odstrojone od rezonansu odpowiednio o Δ i δ. Przerywana szara linia oznacza sytuację próbkowania przeciwnego stanu (+1-1) [54].

Ewolucja układu dwupoziomowego zaburzanego przez dwa pola mikrofalowe o częstotliwościach ω_s i ω_p może być charakteryzowana w bazie stanów $m_s = 0, \pm 1$ za pomocą formalizmu macierzy gęstości przez element macierzowy pomiędzy stanem $m_s = 0$, a $m_s = +1$ (tj. koherencję ρ_{01}). Koherencja ρ_{01} zawiera przyczynki zależne od czasu, które oscylują nie tylko na częstotliwościach pól ω_s i ω_p, ale w wyniku nieliniowego mieszania fal również na częstotliwościach kombinacyjnych $2\omega_s - \omega_p$ i $2\omega_p - \omega_s$ oraz ich harmonicznych. Liczba harmonicznych zwiększa się wraz z mocą oddziałujących pól, gdy generowane są kolejne fale i także wnoszą wkład do mieszania fal. W domenie optycznej przyczynki te były interpretowane jako różne zjawiska nieliniowe, takie jak mieszanie fal i spójne oscylacje populacji - CPO [76 - 78].

Podążając za formalizmem przedstawionym w pracach [73 i 74] dotyczących słabego pola próbkującego, wiodący wkład do koherencji ρ_{01} mają trzy składniki

$$\rho_{01}(t) = Re^{i\omega_s t} + i\Omega_p A e^{i\omega_p t} - i\Omega_p B e^{i(2\omega_s - \omega_p)t}, \tag{3.14}$$

gdzie R, A i B oznaczają wolno zmienne amplitudy poszczególnych składowych koherencji oscylujących z częstotliwościami odpowiednio ω_s, ω_p i $2\omega_s - \omega_p$. Wielkości R, A i B są nieliniowymi funkcjami częstotliwości Rabiego Ω_s pola pompującego. Działanie pola próbkującego jest uwzględnione przez obecność dwóch członów proporcjonalnych do częstości Rabiego Ω_p, a więc liniowych w Ω_p. W modelu przyjęto, że $\Omega_p << \Omega_s$ i zaniedbano wszystkie wyższe człony w równaniu (3.15). Zakładamy

tutaj, że wzbudzenie optyczne określa początkowe populacje stanu $m_s = 0$ poprzez pompowanie optyczne i pozwala na detekcję tych populacji, ale nie ma innego wpływu na dynamikę systemu. Zakładamy także, że przyłożone jest pole magnetyczne rozszczepiające poziomy $m_s = \pm 1$

Ponieważ pole mikrofalowe sprzęga elementy pozadiagonalne (przyczynki R, A i B) z diagonalnymi (populacjami), oscylacje koherencji w równaniu (3.15) kreują oscylacje populacji stanów m_s. Efekt pojawia się najsilniej, gdy pola o częstotliwościach Ω_s i Ω_p oraz dodatkowo $2\omega_s - \omega_p$ zdudniają się. Zjawisko to zostało opisane w pracach [73, 74, 75] jako efekt modulacyjny, koherencyjny lub spójne oscylacje populacji - CPO [76 - 78].

Dla przypadku (+1-1) częstotliwości ω_s i ω_p bardzo się różnią, więc efekt jest znikomy, ponieważ częstotliwość dudnień jest zwykle szybsza niż czas reakcji NV^-, charakteryzowany przez stałe relaksacji dla danego stanu m_s. W związku z tym widmo absorpcji mikrofal $\kappa'(\omega_p)$ dla częstości ω_p skanowanej wokół częstotliwości przejścia ω_{-10} w sytuacji, gdy częstość pola pompującego ω_s jest bliska częstotliwości rezonansowej ω_{+10}, charakteryzuje się głownie przez wypalenie dziury w rozkładzie populacji stanu $m_s = 0$. Kształt tej dziury jest lorenzowski

$$\frac{\kappa'(\omega_p)}{\kappa} = e^{-(\frac{\omega_{-10} - \omega_p}{W})^2}(1 - \frac{G}{2}\frac{4\Gamma^2}{(\omega_{-10} - \Delta - \omega_p)^2 + 4\Gamma^2}), \tag{3.15}$$

gdzie: $\kappa'(\omega_p)$ oznacza współczynnik absorpcji pola próbkującego proporcjonalny do $Im(\rho_{01})$ a κ' jest jego rezonansową, nienasyconą wartością, W jest proporcjonalne do szerokości niejednorodnej przejścia $m_s = 0 \longleftrightarrow m_s = -1$, $G = 2\Omega_s^2/(\gamma\Gamma)$ jest parametrem nasycenia związanym z częstością Rabiego pola pompującego, Γ jest jednorodną szerokością $\Gamma = 1/T_2$, γ_0 i γ_1 są to odpowiednio stałe relaksacji populacji stanów $m_s = 0$ i $m_s = +1$, oraz $\gamma = \gamma_0\gamma_1/(\gamma_0 + \gamma_1)$. Wyrażenie (3.15) odzwierciedla niejednorodnie poszerzony profil absorpcji z dipem nasyceniowym znanym z spektroskopii laserowej. Głębokość dziury zależy od wartości G i szerokości Γ. W tym rozważaniu pomijamy optyczne i mikrofalowe poszerzenie od mocy.

Dla przypadku (+1+1) wyżej omówione dudnienia i wynikające z nich oscylacje populacji stają się ważne. Dla sytuacji, gdy $G << 1$, czyli niezbyt silnego pola pompującego, wyrażenie przyjmuje przybliżoną postać

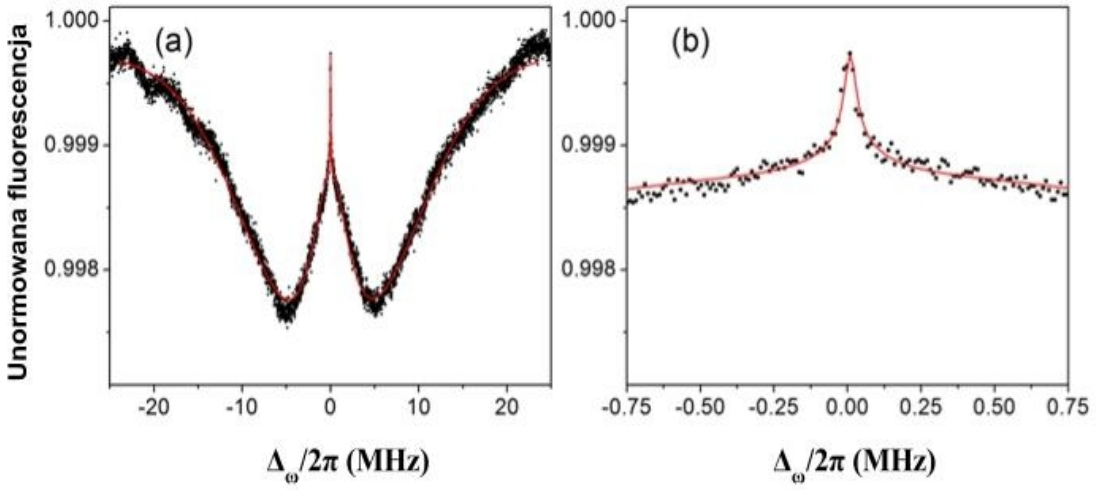
$$\frac{\kappa'(\omega_p)}{\kappa} = e^{-(\frac{\omega_{-10} - \omega_p}{W})^2}\{1 - \frac{G}{2}\frac{4\Gamma^2}{\Delta_\omega^2 + 4\Gamma^2}[1 - \frac{\gamma}{\Gamma} + (\frac{\gamma}{\gamma_0} + \frac{\gamma}{2\Gamma})\frac{\gamma_0^2}{\Delta_\omega^2 + \gamma_0^2} + (\frac{\gamma}{\gamma_1} + \frac{\gamma}{2\Gamma})\frac{\gamma_1^2}{\Delta_\omega^2 + \gamma_1^2}]\}, \tag{3.16}$$

gdzie: $\Delta_\omega = \omega_p - \omega_s$.

Główną cechą tego wyrażenia jest obecność 3 rezonansów wokół wartości $\Delta_\omega = 0$,

mających amplitudy i szerokości związane z relacjami pomiędzy stałymi relaksacji $\Gamma, \gamma_0, \gamma_1$.

W doświadczeniu z centrami barwnymi NV^- nie mierzymy bezpośrednio współczynnika absorpcji. Zamiast tego stosuje się optyczną detekcję luminescencji (ODMR) wywołanej przez światło zielone. Światło to z jednej strony polaryzuje stan podstawowy czyli jest odpowiedzialne za utworzenie odpowiednich wartości początkowych populacji n_0^0 oraz n_1^0, a z drugiej strony jest czułe na zmiany w populacji stanach m_s. W związku z tym, populacje stanów m_s i współczynnik absorpcji κ' powodują zmiany intensywności fluorescencji, które obserwowane są jako dziury w widmach ODMR.



Rysunek 3.23. Centralna część widma ODMR dla sytuacji (+1+1) w szerokim zakresie (a) i wąskim (b). Czerwone krzywe to skutek dopasowania sumy funkcji Gaussa (HWHM = 10,037(33) MHz) i trzech funkcji Lorentza (o szerokościach odpowiednio 27(7) kHz, 137(49) kHz, and 2,903(38) MHz) za [54].

Najważniejszą różnicą pomiędzy widmem opisanym przez równania (3.16) i (3.17) jest kształt dziury w widmie absorpcyjnym wypalanej przez pole pompujące. Przedstawione modelowanie widm ODMR przez dwa pola mikrofalowe odtwarza główne cechy widm, jakie pokazano na rysunku 3.3. Rysunek 3.23 przedstawia szczegółowo profil widma odpowiadającego sytuacji (+1+1) zapisanego w szerokim (a) i wąskim (b) zakresie $\omega_p - \omega_s$. Powyższy model uśrednia macierz gęstości po czasie i odtwarza tylko zmiany widm (rys 3.14a i 3.23).

Oscylacje populacji - model

Do dyskusji zależności czasowej oscylacji populacji widocznych po rozciągnięciu skali częstości (rys. 3.14d) zastosowaliśmy prosty jakościowy model oddziaływania dwóch pól mikrofalowych z układem dwupoziomowym ($m_s = 0 \rightarrow m_s = +1$). Model ten oparty na równaniach kinetycznych (*ang. rate equations*) przedstawia

oddziaływanie z dwoma polami o małej różnicy częstotliwości jako oddziaływanie z wolno zmiennym polem efektywnym wynikającym z interferencji dwóch mikrofal. Równania kinetyczne dla populacji przedstawiają się wówczas następująco

$$\frac{dn_1}{dt} = -\gamma_1(n_1 - n_1^0) - p(n_1 - n_0), \tag{3.17}$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -\gamma_0(n_0 - n_0^0) - p(n_1 - n_0), \tag{3.18}$$

gdzie n_0 i n_1 to odpowiednio populacje w stanach $m_s = 0$ i $m_s = +1$, p jest efektywnym współczynnikiem mieszania, γ_0 i γ_1 są stałymi relaksacji populacji, zaś n_0^0 i n_1^0 to odpowiednio równowagowe populacje stanów $m_s = 0$ i $m_s = +1$ w obecności wzbudzenia (pompowania optycznego). W naszym modelowaniu postulujemy, że efektywne pole jest efektem zdudnienia poszczególnych pól mikrofalowych, tak że $p(t)$ przyjmuje postać

$$p(t) = \{1 + F\frac{\gamma^2}{\gamma^2 + (\beta t)^2}[cos(\beta t + \phi)t]p_0\}, \tag{3.19}$$

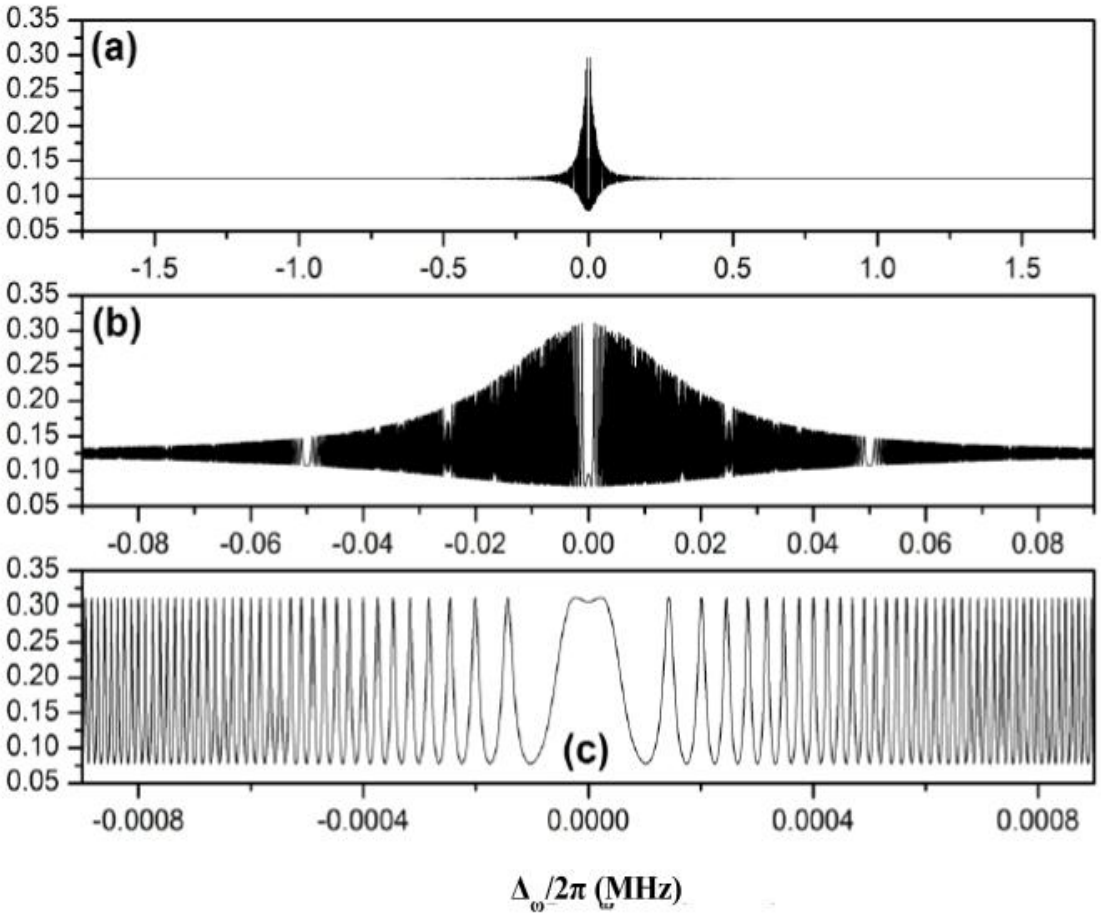
gdzie p_0 jest średnią szybkością pompowania $p_0 = \Omega^2/\Gamma$, $\beta = \delta\Delta_\omega/\delta t$ jest szybkością skanu częstotliwości (*ang. chirp*) oraz F jest współczynnikiem kontrastu zależnym od stosunku mocy interferujących pól pompującego i próbkującego. Czynnik lorenzowski w (3.20) uwzględnia ograniczenie czasowej reakcji populacji na modulację całkowitego pola mikrofalowego i w konsekwencji skończoną szerokość rezonansu. Poza rezonansem dynamika zmiany populacji określona jest przez całkowite pole mikrofalowe p_0, a w rezonansie przez pole $p(t)$ zmodulowane amplitudowo przez funkcję cosinus. Ponieważ dla bardzo bliskich częstotliwości zdudnianych pól czasowa zależność $p(t)$ staje się bardzo wolna, można rozwiązać równanie (3.20) w przybliżeniu stacjonarnym co daje różnicę populacji równą

$$n_0(t) - n_1(t) = \frac{\gamma}{p(t) + \gamma}(n_0^0 - n_1^0). \tag{3.20}$$

W tej prostej analizie początkowe populacje odpowiedzialne są za amplitudę sygnału, podczas gdy czasowa zmiana *p(t)* odpowiada za oscylację sygnału ODMR, proporcjonalną do lewej strony równania 3.21.

Dla porównywalnych mocy pól pompujących i próbkujących wartość $p(t)$ oscyluje między zerem a wartością maksymalną wokół wartości średniej odpowiadającej dużemu odstrojeniu. Dla $p >> \gamma$ oscylacje te są silnie nieliniowe co objawia się różnicą ich dolnej i górnej obwiedni. Amplituda oscylacji populacji odpowiada pełnej głębokości rezonansu w standardowym pomiarze ODMR bez pola pompującego.

Aby zweryfikować model obliczono różnicę populacji w funkcji Δ_ω dla parametrów odpowiadających widmom przedstawionym na rysunku 3.14. Zakładamy,



Rysunek 3.24. Symulacja różnicy populacji $n_0 - n_1$ obliczana za pomocą równania (3.21), z parametrami dopasowanymi do rysunku 3.14 dla różnych zakresów skanu - do porównania z wynikami doświadczalnymi z rysunku 3.14.

że częstotliwość Rabiego $\Omega_p/2\pi$ wynosi $0,4$ MHz, stałe relaksacji $\gamma_0/2\pi = 10$ kHz, $\gamma_1/2\pi = 50$ kHz, $\Gamma/2\pi = 5,8$ MHz oraz $F = 0{,}6$. Wynik symulacji przedstawiony jest na rysunku 3.24. Jak widać, zastosowany model efektywnego pola dobrze jakościowo odtwarza oscylacje obserwowane przy przemiataniu częstości pola próbkującego wokół częstotliwości rezonansowej dla sytuacji gdy pompowany i próbkowany jest ten sam stan.

Efekt CPO i związane z nim wąskie struktury spektralne nie były dotychczas badane w próbkach diamentowych z centrami barwnymi NV^-. W trakcie przygotowania tej pracy pojawiła się publikacja [88] związana z tym zjawiskiem, ale nie została ona równie szeroko zinterpretowana jak nasza praca [54].

Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy badane były centra barwne azot-wakancja w próbkach diamentowych. Pierwszym etapem prac było zaprojektowanie i budowa układu składającego się z mikroskopu konfokalnego oraz odpowiedniego systemu doprowadzania pola mikrofalowego. Zbudowany układ umożliwił wykonanie szeregu pomiarów, takich jak badanie i obserwacja widm ODMR oraz oscylacji Rabiego dla próbek o różnej koncentracji centrów barwnych NV^-, a także pomiary czasów relaksacji T_1 w zależności od temperatury oraz wartości i kierunku przyłożonego pola magnetycznego. Zademonstrowaliśmy też możliwość selekcji wybranych podpoziomów stanu podstawowego ($m_s = \pm 1$) za pomocą spolaryzowanych kołowo mikrofal przez specjalnie zaprojektowaną antenę.

Ostatnim – najważniejszym etapem pracy było przeprowadzenie eksperymentu wypalania dziur saturacyjnych w widmie ODMR za pomocą dwóch wiązek mikrofalowych. Zjawisko wypalania dziur zbadano w zależności od takich parametrów jak częstotliwość i moc pola pompującego i próbkującego, wartości i kierunku pola magnetycznego oraz temperatury. W zakres wykonanych zadań weszło także modelowanie oddziaływań próbki z dwoma polami mikrofalowymi pozwalające na interpretację zbadanego zjawiska wypalania dziur w widmie ODMR dla dwóch różnych konfiguracji pól mikrofalowych. W szczególności dla pompowania i próbkowania tego samego przejścia zaobserwowano po raz pierwszy dla centrów NV^- w diamencie zjawisko spójnych oscylacji populacji, opracowano metodykę takich badań i wskazano na możliwości ich wykorzystania do precyzyjnych pomiarów.

Niniejsza praca, oprócz wytworzenia unikalnej aparatury badawczej i przeprowadzenia podstawowych badań centrów barwnych azot-wakancja w diamencie, otwiera wiele nowych możliwości dalszych badań. Wykorzystanie przeprowadzonych tu analiz oraz pomiarów może być podstawą dla następnych projektów, takich jak badanie centrów barwnych w mikro i nano-diamenach umieszczonych w światłowodzie czy zbudowanie rezonatora do badania przejścia singletowego.

Bibliografia

[1] J. H. N. Loubser and J. A. van Wyk, *Electron spin resonance in the study of diamond*, Reports on Progress in Physics **41** (1978), 1201.

[2] J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, D. Budker, P. R. Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth, and M. D. Lukin, *High nitrogen-vacancy density diamonds for magnetometry applications*, Nature Physics **4** (2008), 810-816.

[3] V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, C. Santori, K.-M. C. Fu, P. E. Barclay, R. G. Beausoleil, H. Linget, J. F. Roch, F. Treussart, S. Chemerisov, W. Gawlik, and D. Budker, *Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications*, Physical Review B **80** (2009), 115202.

[4] Y. Dumeige, M. Chipaux, V. Jacques, F. Treussart, J.-F. Roch, T. Debuisschert, V. M. Acosta, A. Jarmola, K. Jensen, P. Kehayias, and D. Budker, *Magnetometry with nitrogen-vacancy ensembles in diamond based on infrared absorption in a doubly resonant optical cavity*, Physical Review B **87** (2013), 155202.

[5] K. Jensen, N. Leefer, A. Jarmola, Y. Dumeige, V. M. Acosta, P. Kehayias, B. Patton, and D. Budker, *Cavity-enhanced room-temperature magnetometry using absorption by nitrogen-vacancy centers in diamond*, Physical Review Letters **112** (2014), 160802.

[6] F. Dolde, H. Fedder, M. W. Doherty, T. Nöbauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, D. Budker, F. Reinhard, L. C. L. Hollenberg, F. Jelezko, and G. J. Wrachtrup, *Electric-field sensing using single diamond spins*, Nature Physics **7** (2011), 459-463.

[7] R. Schirhagl, K. Chang, M. Loretz, and Ch. L. Degen, *Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology*, Annual Review of Physical Chemistry **65** (2014), 83-105.

[8] W. Demtroeder, *Spektroskopia laserowa*, PWN, 1993.

[9] F.Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, A. Gruber, and J. Wrachtrup, *Observation of Coherent Oscillation of a Single Nuclear Spin and Realization of a Two-Qubit Conditional Quantum Gate*, Physical Review Letter **93** (2004), 130501.

[10] Ch. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter, *Stable Solid-State Source of Single Photons*, Physical Review Letters **85** (2000), 290.

[11] A. Jarmola, V. M. Acosta, K. Jensen, S. Chemerisov, and D. Budker, *Temperature and magnetic field dependent longitudinal spin relaxation in nitrogen-vacancy ensembles in diamond*, Physical Review Letters **108** (2012), 197601.

[12] P. Kehayias, M. Mrózek, V. M. Acosta, A. Jarmola, D. S. Rudnicki, R. Folman, W. Gawlik, and D. Budker, *Microwave saturation spectroscopy of nitrogen-vacancy ensembles in diamond*, Physical Review B **89** (2014), 245202.

[13] A. L. Schawlow, *Spectroscopy in a new light*, Science **217** (1982), 9.

[14] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics and Spectroscopy*, Science **216** (1982), 1057.

[15] A.M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*, Springer Science and Business Media, 2013.

[16] N. G. Basov, *Luminescence Centers in Crystals*, Springer Science and Business Media, 2012.

[17] Ch. Hepp, T. Müller, V. Waselowski, J. N. Becker, B. Pingault, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, A. Gali, J. R. Maze, M. Atatüre, and Ch. Becher, *Electronic Structure of the Silicon Vacancy Color Center in Diamond*, Physical Review Letters **112** (2014), 036405.

[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, and M. Hatano, *Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond*, Scientific Reports **5** (2015), 12882.

[19] A. M. Edmonds, U. F. S. D'Haenens-Johansson, R. J. Cruddace, M. E. Newton, K.-M. C. Fu, C. Santori, R. G. Beausoleil, D. J. Twitchen, and M. L. Markham, *Production of oriented nitrogen-vacancy color centers in synthetic diamond*, Physical Review B **86** (2012), 035201.

[20] J. R. Maze, A. Gali, E. Togan, Y. Chu, A. Trifonov, E. Kaxirasn, and M. D. Lukin, *Properties of nitrogen-vacancy centers in diamond: the group theoretic approach*, New Journal of Physics **13** (2011), 025025.

[21] F. C. Waldermann, P. Olivero, J. Nunn, K. Surmacz, Z. Y. Wang, D. Jaksch, R. A. Taylor, I. A. Walmsley, M. Draganski, P. Reichart, A. D. Greentree, D. N. Jamieson, and S. Prawer, *Creating diamond color centers for quantum optical applications*, Diamond and Related Materials **16** (2007), 1887.

[22] B. Scharfenberger, W. J. Munro, and K. Nemoto, *Coherent control of an NV^- center with one adjacent ^{13}C*, New Journal of Physics **16** (2014), 093043.

[23] F. Jelezko and J. Wrachtrup, *Single defect centres in diamond: a review*, Physica Status Solidi (a) **203** (2006), 3207.

[24] E. Van Oort and M. Glasbeek, *Electric-field-induced modulation of spin echoes of N-V centers in diamond*, Chemical Physics Letters **168** (1990), 529.

[25] V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, A. Waxman, L.-S. Bouchard, and D. Budker, *Temperature Dependence of the Nitrogen-Vacancy Magnetic Resonance in Diamond*, Physical Review Letters **104** (2010), 070801.

[26] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. von Borczyskowski, *Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers*, Science **276** (1997), 2012.

[27] S. Felton, A. M. Edmonds, M. E. Newton, P. M. Martineau, D. Fisher, D. J. Twitchen, and J. M. Baker, *Hyperfine interaction in the ground state of the negatively charged nitrogen vacancy center in diamond*, Physical Review B **79** (2009), 075203.

[28] B. Smeltzer, J. McIntyre, and L. Childress, *Robust control of individual nuclear spins in diamond*, Physical Review A **80** (2009), 050302.

[29] V. M. Acosta, E. Bauch, A. Jarmola, L. J. Zipp, M. P. Ledbetter, and D. Budker, *Broadband magnetometry by infrared-absorption detection of diamond NV centers*, Applied Physics Letters **97** (2010), 174104.

[30] J-P Tetienne, L. Rondin, P. Spinicelli, M. Chipaux, T. Debuisschert, J.-F. Roch, and V. Jacques, *Magnetic-field-dependent photodynamics of single NV defects in diamond: an application to qualitative all-optical magnetic imaging*, New Journal of Physics **14** (2012), 103033.

[31] J. Harrison, M.J. Sellars, and N.B. Manson, *Measurement of the optically induced spin polarisation of NV^- centres in diamond*, Diamond & Related Materials **15** (2006), 586.

[32] J. R. Rabeau, P. Reichart, G. Tamanyan, D. N. Jamieson, S. Prawer, F. Jelezko, T. Gaebel,

I. Popa, M. Domhan, and J. Wrachtrup, *Implantation of labelled single nitrogen vacancy centers in diamond using* ^{15}N, Applied Physics Letters **88** (2006), 023113.

[33] H. Kanda and T. Sekine, *Properties, Growth, and Applications of Diamond*, INSPEC, 2000.

[34] G. Davies, *Properties and Growth of Diamond*, INSPEC, 1994.

[35] M. Minsky, *Memoir on Inventing the Confocal Scanning Microscope*, Scanning **10** (1988), 128.

[36] E. Fermi and F. Rasetti, *On the influence of an alternating magnetic field on the polarisation of resonance radiation*, Zeitschrift fur Physik A Hadrons and Nuclei **33** (1925), 246.

[37] Y. K. Zavoisky, *Electron spin resonances*, Journal Physics USSR **9** (1945), 245.

[38] J. H. Griffiths, *Defects in Crystalline Solids*, The Physical Society, 1955.

[39] J. H. E. Griffiths and F. C. Champion, *Some Effects of Neutron Irradiation of Diamond*, Nature **173** (1954), 439.

[40] W. V. Smith, *Electron-Spin Resonance of Nitrogen Donors in Diamond*, Physical Review **115** (1959), 1546.

[41] J. Loubser et. al., *Electron spin resonance in the study of diamond*, Reports on Progress in Physics **41** (1978), 1201.

[42] J. Kohler, J. A. J. M. Disselhorst, M. C. J. M. Donckers, E. J. J. Groenen, J. Schmidt, and W. E. Moerner, *Magnetic resonance of a single molecular spin*, Nature **363** (1993), 244.

[43] J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, J. Bernard, M. Orritt, and R. Brown, *Optical detection of magnetic resonance in a single molecule*, Nature **363** (1993), 244.

[44] M. V. Hauf, B. Grotz, B. Naydenov, M. Danker, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard, and J. A. Garrido, *Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond*, Pysical Review B **83** (2011), 081304(R).

[45] M. Simanovskaia, K. Jensen, A. Jarmola, K. Aulenbacher, N. Manson, and D. Budker, *Sidebands in Optically Detected Magnetic Resonance Signals of Nitrogen Vacancy Centers in Diamond*, Physical Review B **87** (2013), 224106.

[46] K. Jensen, V. M. Acosta, A. Jarmola, and D. Budker, *Light narrowing of magnetic resonances in ensembles of nitrogen-vacancy centers in diamond*, Physical Review B **87** (2013), 014115.

[47] M. W. Doherty, V. M. Acosta, A. Jarmola, M. S. J. Barson, N. B. Manson, D. Budker, and L. C. L. Hollenberg, *Temperature shifts of the resonances of the NV- center in diamond*, Physical Review B **90** (2014), 041201(R).

[48] M. Mrózek, D. Rudnicki, P. Kehayias, A. Jarmola, D. Budker, and W. Gawlik, *Longitudinal spin relaxation in nitrogen-vacancy ensembles in diamond*, EPJ Quantum Technology **2** (2015), 22).

[49] G. Balasubramanian, P. Neumann, D. Twitchen, M. Markham, R. Kolesov, N. Mizuochi, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tissler, V. Jacques, P. R. Hemmer, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, *Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond*, Nature Materials **8** (2009), 383).

[50] T. A. Kennedy, J. S. Colton, J. E. Butler, R. C. Linares, and P. J. Doering, *Long coherence times at 300 K for nitrogen-vacancy center spins in diamond grown by chemical vapor deposition*, Applied Physics Letters **83** (2003), 4190).

[51] D. Rudnicki, M. Mrózek, J. Młynarczyk, and W. Gawlik, *Microwave spectroscopy for diagnostics of nitrogen vacancy defects in diamond samples*, Photonics letters of Poland **5** (2013), 143.

[52] M. Mrózek, J. Młynarczyk, D. Rudnicki, and W. Gawlik, *Circularly polarized microwaves for*

magnetic resonance study in the GHz range: application to nitrogen-vacancy in diamonds, Applied Physics Letters **107** (2015), 013505.

[53] A. L. Schawlow, *Spectroscopy in a new light*, Review of modern physics **54** (1982), 697.

[54] M. Mrózek, A. Wojciechowski, D.S. Rudnicki, J. Zachorowski, P. Kehayias, D. Budker, and W. Gawlik, *Coherent population oscillations with nitrogen-vacancy color centers in diamond*, Physical Review B **94** (2016), 035204.

[55] P. Komorek, *Centra barwne w diamentach i ich zastosowanie w biologii i w medycynie*, Praca licencjacka, 2015.

[56] G. Kucsko, P. C. Maurer, N. Y. Yao, M. Kubo, H. J. Noh, P. K. Lo, H. Park, and M. D. Lukin, *Nanometre-scale thermometry in a living cell*, Nature **500** (2013), 54.

[57] L. Allen, *Rezonans optyczny*, PWN, 1981.

[58] E. Van Oort, N. B. Manson, and M. Glasbeek, *Optically detected spin coherence of the diamond N-V centre in its triplet ground state*, Journal Physics C: Solid State Physics **21** (1988), 4385.

[59] S. Gruszczynski, K. Wincza, and K. Sachse, *Design of a broadband low-loss coupled-line multisection symmetrical 3-dB directional coupler in suspended stripline technology*, Proceedings of Asia-Pacific Microwave Conference (2010), 1228.

[60] L. Rondin, J.-P. Tetienne, T. Hingan, J.-F. Roch, P. Maletinsky, and V. Jacques, *Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond*, Reports on Progress in Physics **77** (2014), 056503.

[61] J. Wrachtrup, S. Ya. Kilin, and A. P. Nizovtsev, *Quantum Computation Using the* $^{1}3C$ *Nuclear Spins Near the Single NV Defect Center in Diamond*, Optics and Spectroscopy **91** (2001), 429.

[62] H. Sanada, Y. Kunihashi, H. Gotoh, K. Onomitsu, M. Kohda, J. Nitta, P. V. Santos, and T. Sogawa, *Manipulation of mobile spin coherence using magnetic-field-free electron spin resonance*, Nature Physics **9** (2013), 280.

[63] D. A. Redman, S. Brown, R. H. Sands, and S. C. Rand, *Spin dynamics and electronic states of N-V centers in diamond by EPR and four-wave-mixing spectroscopy*, Optics and Spectroscopy **67** (1991), 3420.

[64] J. Zhang, C.-Z. Wang, Z. Z. Zhu, and V. V. Dobrovitski, *Vibrational modes and lattice distortion of a nitrogen-vacancy center in diamond from first-principles calculations*, Physical Review B **84** (2011), 035211.

[65] A. Jarmola, A. Berzins, J. Smits, K. Smits, J. Prikulis, F. Gahbauer, R. Ferber, D. Erts, M. Auzinsh, and D. Budker, *Longitudinal spin-relaxation in nitrogen-vacancy centers in electron irradiated diamond*, Applied Physics Letters **107** (2015), 242403.

[66] E. Kim, V. M. Acosta, E.Bauch, D. Budker, and P. R. Hemmer, *Electron spin resonance shift and linewidth broadening of nitrogen-vacancy centers in diamond as a function of electron irradiation dose*, Applied Physics Letters **101** (2012), 082410.

[67] T. P. Mayer Alegre, C. Santori, G. Medeiros-Ribeiro, and R. G. Beausoleil, *Polarization-selective excitation of nitrogen vacancy centers in diamond*, Physical Review B **76** (2007), 165205.

[68] T. P. Mayer Alegre, A. C. Torrezan, and G. Medeiros-Ribeiro, *Microstrip resonator for microwaves with controllable polarization*, Applied Physics Letters **91** (2007), 204103.

[69] C. Wang, R. Xu, W. Tian, X. Jiang, Z. Cui, H. Sun, K. Fang, and N. Gu, *Determining intracellular temperature at single-cell level by a novel thermocouple method*, Cell Research **21** (2011), 1517.

[70] G. A. Hornbeck, *Optical Methods of Temperature Measurement*, Applied Optics **5** (1966), 179.

[71] G. A. Hornbeck, *High-Precision Nanoscale Temperature Sensing Using Single Defects in Diamond*, Nano Letters **13** (2013), 2738.

[72] A. Dréau, J.-R. Maze, M. Lesik, J.-F. Roch, and V. Jacques, *High-resolution spectroscopy of single NV defects coupled with nearby 13C nuclear spins in diamond*, Physical Review B **85** (2012), 134107.

[73] E.V. Baklanov and V.P. Chebotayev, *Effects of Fields in Resonant Interaction of Opposing Waves in a Gas. I.*, Journal of Experimental and Theoretical Physics **33** (1971), 300.

[74] E.V. Baklanov and V.P. Chebotayev, *Resonance Interaction of Unidirectional Waves in Gases*, Journal of Experimental and Theoretical Physics **34** (1972), 490.

[75] M. Sargent III, *Resonance Interaction of Unidirectional Waves in Gases*, Physics Reports **43** (1978), 223.

[76] R.W Boyd and S. Mukamel, *Resonance Interaction of Unidirectional Waves in Gases*, Physical Review A **29** (1984), 1973.

[77] M. S. Malcuit, R. W. Boyd, L. W. Hillman, J. Krasinski, and C. R. Stroud Jr., *Saturation and inverse-saturation absorption line shapes in alexandrite*, Journal of the Optical Society of America B **1** (1984), 73.

[78] R. W. Boyd, M. G. Raymer, P. Narum, and D. J. Harter, *Four-wave parametric interactions in a strongly driven two-level system*, Physical Review A **24** (1981), 411.

[79] W. S. Letochow, *Nieliniowa spektroskopia laserowa*, PWN, 1982.

[80] P. Cannon, *Formation of diamond. V. Substitution of nitrogen-15 for nitrogen-14 in diamond*, The Journal of Physical Chemistry **75** (1971), 2696.

[81] P. Davidovits and M. D. Egger, *Scanning Laser Microscope*, Nature **223** (1969), 831.

[82] P. Davidovits and M. D. Egger, *Scanning laser microscope for biological investigations*, Applied Optics **10** (1971), 1615.

[83] B. Druz, I. Zaritskiy, Y. Yevtukhov, A. Konchits, M. Valakh, B. Shanina, S. Kolesnik, I. Yanchuk, and Y. Gromovoy, *Diamond-like carbon films: electron spin resonance (ESR) and Raman spectroscopy*, Diamond and Related Materials **13** (2004), 1592.

[84] E. Bourgeois, A. Jarmola, P. Siyushev, M. Gulka, J. Hruby, F. Jelezko, D. Budker, and M. Nesladek, *Photoelectrical detection of electron spin resonance of nitrogen-vacancy centres in diamond*, Nature Communications **6** (2015), 8577.

[85] E. L. Hahn, *Spin Echoes*, Physicals Review **80** (1950), 580.

[86] H. Y. Carr and E. M. Purcell, *Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments*, Physicals Review **94** (1954), 630.

[87] M. Chipaux, A. Tallaire, J. Achard, S. Pezzagna, J. Meijer, V. Jacques, J-F. Roch, and T. Debusschert, *Magnetic imaging with an ensemble of nitrogen-vacancy centers in diamond*, The European Physical Journal D **69** (2015), 166.

[88] D. A. Golter, T. Oo, M. Amezcua, K. A. Stewart, and H. Wang, *Optomechanical Quantum Control of a Nitrogen-Vacancy Center in Diamond*, Physical Review Letters **116** (2016), 143602.