



Toruń, 21.01.2025

Prof. dr hab. Roman Ciuryło
Instytut Fizyki
Uniwersytet Mikołaja Kopernika

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Pauliny Czarneckiej-Treli pt. : „Światłowody pokryte warstwami diamentowymi z centrami NV jako platforma do kwantowej magnetometrii”.

Obiektem badań mgr Pauliny Czarneckiej-Treli był światłowody z pokryciem warstwami diamentowymi zawierającymi centra barwnymi wykorzystywanymi do przestrzennego obrazowania pola magnetycznego.

Obecnie technologie kwantowe stają się jednym z ważnych napędów współczesnej gospodarki. Jednak swoją pełną siłę pokażą w przyszłości, to też niesłychanie ważne jest poszukiwanie nowych rozwiązań i budowanie mostów między podstawowymi badaniami laboratoryjnymi a potencjalnymi zastosowaniami. Ciągłe nie jest to zadanie czysto inżynierskie i wymaga twórczego łączenia zdobyczy z obszarów różnych dziedzin wiedzy oraz rozwiązywania problemów o charakterze podstawowym. Jednym z istotnych pól technologii kwantowych jest metrologia i wykorzystywane sensory kwantowe, w tym kwantowe magnetometry. Opanowanie technologii kontrolowanego wytwarzania magnetycznie czułych centrów barwnych w diamentach, technik światłowodowych oraz spektroskopii daje możliwość tworzenia zminiaturyzowanych sensorów magnetycznych charakteryzujących się trwałością w różnych warunkach zewnętrznych.

W skład rozprawy doktorskiej wchodzi cztery prace opublikowane w latach 2019-2024 w recenzowanych czasopismach rozpoznawalnych w środowisku naukowym: [A] *Materials*, [B] *Optical Materials Express*, [C] *ACS Applied Nano Materials*, [D] *Diamond and Related Materials*. Prace te mają od sześciu do dziesięciu autorów. W tym miejscu szczególną uwagę należy zwrócić na dwie prace opublikowane w [B] *Optical Materials Express* oraz [D] *Diamond and Related Materials*, w których mgr Paulina Czarnecka-Trela odegrała rolę wiodącą.



Rozprawa doktorska oprócz przedruku czterech publikacji liczy 81 stron. Jest złożona z sześciu rozdziałów. Pierwszy jest wprowadzeniem, drugi poświęcony jest magnetometrii z wykorzystaniem proszków i zawieszin zawierających nanodiamenty, trzeci opisuje osadzanie nanodiamentów na szkłe, czwarty poświęcony jest pomiarom gradientu pola magnetycznego, piąty opisuje mapowanie rozkładu pola magnetycznego, szósty stanowi zwięzłe podsumowanie. Bibliografia wykorzystana w rozprawie obejmuje 120 pozycji.

Demonstracja użycia depozytów nanodiamentowych, zawierających centra barwne *azot-wakancja* (*nitrogen-vacancy*, NV), do magnetometrii została przedstawiona w pracy [A]. Spektroskopowe pomiary pola magnetycznego z wykorzystaniem centrów barwnych NV w diamentach są możliwe dzięki zmianie rozczepienia stanów trypletowych indukowanej zewnętrznym polem magnetycznym. Obserwowane jest to poprzez rejestrację ostrych rezonansów podczas przestrajania pola mikrofalowego w obecności laserowego promieniowania wzbudzającego centra barwne NV w badanej próbce. Ta zmiana rozczepienia jest zależna od ustawienia osi kryształu w stosunku do kierunku wektora indukcji pola magnetycznego, dzięki czemu jest możliwy również pomiar kierunku tego wektora. W przypadku depozytów losowo ustawionych nanokryształów zawierających centra barwne sygnatura spektralna takiego materiału zmienia się i zamiast przesunięcia położenie rezonansów obserwowane są rozmyte pasma, których szerokość zależy od wartości indukcji pola magnetycznego. W pracy [A] porównano sygnały optyczne uzyskane dla centrów barwnych w nanodiamentach o rozmiarze 140 nm i 1000 nm oraz porównano z wynikami uzyskanymi dla monokryształów. W celu optymalizacji rozmiaru nanodiamentów na potrzeby magnetometrii mgr Paulina Czarnecka-Trela przebadła zmianę sygnału fluorescencji oraz rozczepienia pasm w zależności od rozmiaru nanokryształów oraz stężenia centrów NV w badanych próbkach. Przebadane zostały próbki o rozmiarze od 20 nm do 140 nm. Wyniki tych badań zostały zaprezentowane w rozdziale drugim rozprawy i wykraczają ponad to co zostało opublikowane w pracy [A]. Wkład doktorantki w te badania jest bardzo znaczący: zbadała próbki z wykorzystaniem elektronowej spektroskopii skaningowej, wykonała pomiary fluorescencyjne jak również rozszerzyła wyniki przedstawione w pracy [A] o próbki posiadające inny rozmiar ziaren.

Otrzymywanie depozytów diamentowych na powierzchniach jest jednym z kluczowych elementów tej rozprawy i zostało przedstawione w rozdziale trzecim. W pierwszej części tego rozdziału autorka opisuje wyniki badań nad osadzaniem warstw nanodiamentowych poprzez odparowanie roztworów otrzymanych z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników: izopropanolu, metanolu, etanolu oraz wody. Jednak ta technika nie pozwalała uzyskać depozytów odpowiedniej jakości. Znacznie lepszą równomierność pokrycia powierzchni otrzymano stosując wykorzystując chemiczną technikę osadzania nanodiamentów na powierzchni: technikę kowalencyjną. Doktorantka wniosła główny wkład w opracowanie tej techniki dla pokrycia końcówki obrazowodu o pisanej w pracy [B], której była pierwszą współautorką. Doktorantka zweryfikowała jakość otrzymanych pokryć za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM). Technika ta została jeszcze udoskonalona w pracy [C].

Tak przygotowany obrazowód został użyty do pomiaru pola magnetycznego techniką optyczną. Jak już wcześniej było wspomniane polega ona na wzbudzaniu fluorescencji centrów barwnych i obserwacji jej zmiany podczas przemiatania częstości pola mikrofalowego. Obrazowód umożliwił równoległe prowadzenie niezależnych obserwacji zmian natężenia fluorescencji na końcu każdego z jego włókien. Ze względu na pokrycie końcówek włókien warstwą polikrystaliczną zamiast obserwacji ostrych rezonansów obserwowano rozszerzone pasma. Krawędzie tych pasm wyznaczono licząc pochodne i wyznaczając pozycje rezonansów pojawiających po zróżniczkowaniu sygnałów fluorescencji centrów barwnych NV w funkcji częstości pola mikrofalowego. Kwintesencją tego co udało się osiągnąć w obrazowaniu pola magnetycznego jest rysunek 23 w rozdziale czwartym rozprawy, który został zaczerpnięty z pracy [C]. Przedstawia on zależność sygnałów optycznie obserwowanych rezonansów magnetycznych (*optically detected magnetic resonance*, ODMR) od odległości od źródła pola magnetycznego. Ta zależność jest wyraźnie widoczna na panelach 23 (a) i (b). Na uznanie zasługuje demonstracja zgodności mierzonych pól z wartościami obliczonymi na podstawie prawa Biotta-Savarta oraz osiągnięcie czułości na poziomie $1.6 \cdot 10^{-6} \text{ T Hz}^{-1/2}$, praca [C]. Należy jednak zaznaczyć, że w danej chwili wykonywano pomiar w jednej odległości wprowadzając laserową wiązkę indukującą promieniowanie w wybrane włókna obrazowodu.

Kolejnym wyzwaniem, któremu poświęcony jest rozdział piąty, było zrównoleglenie pomiarów dla wielu lokalizacji dzięki wykorzystaniu pełni możliwości oferowanych przez obrazowód. W tym podejściu następuje jednoczesne laserowe wzbudzenie centrów barwnych w wielu włóknach i detekcja ich fluorescencji za pomocą odpowiedniej kamery CMOS. Doktorantka zademonstrowała efektywne działanie takiego systemu. Jednocześnie przetestowała trzy techniki analizy otrzymywanych równoległe sygnałów ODMR. Otrzymywane mapy pola magnetycznego wykazywały wyraźne różnice przy zmianie kierunku przepływu prądu wytwarzającego badane pole. Autorka wykonała analizę niepewności wyznaczanych w ten sposób pól magnetycznych.

Przedstawione w rozprawie wyniki pokazały znaczący postęp w endoskopowym mapowaniu pola magnetycznego na odległość. Zademonstrowana technologia sprawia obiecujące wrażenie oferując szereg zastosowań obejmujących endoskopowe pomiary pól magnetycznych oraz ich gradientów zarówno w układach biologicznych jak i trudno dostępnych częściach systemów technologicznych. Uzyskanie tych wyników wymagało zastosowania wielu technik często od siebie bardzo odległych: spektroskopowej magnetometrii, chemicznej technologii tworzenia polikrystalicznych pokryć diamentowych, wytwarzania centrów barwnych w diamentach, generacji mikrofal, technologii światłowodowej, mikroskopii optycznej, mikroskopii elektronowej, mikroskopii sił atomowych, detekcji obrazów z użyciem kamery CMOS, analizy danych. Tak rozbudowany wrszta robi imponujące wrażenie.

Rozprawa doktorska mgr Pauliny Czarneckiej-Treli jest napisana w bardzo przejrzysty sposób bogato ilustrowana grafikami. Szczegółe interesują są to przedstawienia zebranych wyników doświadczalnych. Do tekstu rozprawy, doboru literatury oraz graficznej prezentacji otrzymanych wyników nie ma zastrzeżeń godnych podkreślenia.

Przedłożoną do oceny rozprawę doktorską mgr Pauliny Czarneckiej-Treli oceniam bardzo pozytywnie. Z wielką starannością zademonstrowana została technika endoskopowego pomiaru dwuwymiarowych map indukcji pola magnetycznego oraz jego gradientu. Wymagało to od doktorantki umiejętnością posługiwania się szeroką gamą technik doświadczalnych właściwych nie tylko fizyce, ale i chemii. Doktorant wykazała się zarówno samodzielnością w swoich badaniach jak i umiejętnością współpracy ze świetnym zespołem od wielu lat rozwijającym na Uniwersytecie Jagiellońskim techniki optycznej magnetometrii oraz zastosowań centrów barwnych w diamentach. Niniejszą rozprawą udowodniła, że potrafi skutecznie stawić czoła złożonemu problemowi technologicznemu. Rozprawa doktorska mgr Pauliny Czarneckiej-Treli w pełni spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane w postępowaniu doktorskim. Stawiam wniosek o dopuszczenie mgr Paulinę Czarnecką-Trelę do publicznej obrony jej pracy doktorskiej.

