

STRESZCZENIE

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt. „Magnetic resonance spectroscopy at the nanoscale utilizing nitrogen-vacancy centers in diamond” przygotowanej przez doktorantkę Zakładu Fotoniki, Instytutu Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ, mgr Zuzannę Orzechowską pod opieką dra hab. Adama Wojciechowskiego oraz prof. dra hab. Wojciecha Gawlika, przedłożonej w celu zaprezentowania badań naukowych prowadzących do otrzymania stopnia Doktora Fizyki na Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie.

Niniejsza praca jest zbiorem czterech artykułów naukowych o tematyce oscylującej wokół wytwarzania kwantowych czujników pola magnetycznego oraz temperatury, zbudowanych w oparciu o proszki nano- i mikrodiamentowe zawierające paramagnetyczne ujemnie naładowane centra barwne azot-wakancja (NV^- , *ang. nitrogen-vacancy*, dalej dla uproszczenia nazywanych NV) i azot-wakancja-azot (NVN, *ang. nitrogen-vacancy-nitrogen*) oraz komponenty optyczne m.in. wytworzone we współpracy z grupą z Uniwersytetu Warszawskiego oraz Politechniki Gdańskiej światłowodowy obrazujące, druty ze szkła tellurowego i komercyjnie dostępne sondy skanujące AFM:

[1] "Tellurite Glass Rods with Submicron-Size Diamonds as Photonic Magnetic Field and Temperature Sensors." Zuzanna Orzechowska, Mariusz Mrózek, Adam Filipkowski, Dariusz Pysz, Ryszard Stępień, Mateusz Ficek, Adam M. Wojciechowski, Mariusz Klimczak, Robert Bogdanowicz i Wojciech Gawlik. *Advanced Quantum Technologies* 5.3 (2022): 2100128.

<https://doi.org/10.1002/qute.202100128>

[2] "Preparation and characterization of AFM tips with nitrogen-vacancy and nitrogen-vacancy-nitrogen color centers." Zuzanna Orzechowska, Mariusz Mrózek, Wojciech Gawlik i Adam M. Wojciechowski. *Photonics Letters of Poland* 13.2 (2021): 28-30.

<https://doi.org/10.4302/plp.v13i2.1095>

[3] "Optically detected magnetic resonance study of thermal effects due to absorbing environment around nitrogen-vacancy-nanodiamond powders." Mona Jani, Zuzanna Orzechowska, Mariusz Mrózek, Marzena Mitura-Nowak, Wojciech Gawlik i Adam M. Wojciechowski. *Journal of Applied Physics* 135 (2024): 203101.

<https://doi.org/10.1063/5.0203870>

[4] "Sensing of Magnetic-Field Gradients with Nanodiamonds on Optical Glass-Fiber Facets." Mona Jani, Paulina Czarnecka, Zuzanna Orzechowska, Mariusz Mrózek, Wojciech Gawlik i Adam M. Wojciechowski. *ACS Applied Nano Materials* 6.13 (2023): 11077-11084.

<https://doi.org/10.1021/acsanm.3c00887>

Aby przedstawić podsumowanie wyników zebranych w opublikowanych artykułach [1-4], poniższe akapity zawierają skrót pierwszych rozdziałów pracy będących wstępem teoretycznych do dyskutowanych dalej zagadnień.

Pierwsze dwa rozdziały są wprowadzeniem do podstawowych teorii opisujących centrum barwne NV w diamencie. To wprowadzenie ma na celu wyjaśnienie podstawowych zjawisk związanych z tym defektem sieci diamentu. W dwóch pierwszych rozdziałach omówiono m.in. zagadnienia związane z inicjalizacją centrum przez proces pompowania optycznego oraz późniejszy odczyt jego stanu z użyciem technik rezonansowych. Ponadto przedstawiono sformułowanie Hamiltonianu stanu podstawowego, który opisuje właściwości kwantowo-mechaniczne centrum NV. Omówiono również zastosowanie techniki badawczej optycznie wykrywanego rezonansu magnetycznego (ODMR, *ang. optically detected magnetic resonance*), jako kluczowego narzędzia do badania charakterystyk i czułości magnetycznej centrum barwnego NV w diamencie.

Rozdział trzeci pracy, jest całkowicie poświęcony zbudowanej przez autorkę pracy aparaturze badawczej, w tym unikalnemu mikroskopowi umożliwiającemu obrazowanie w dwóch technikach mikroskopowych wykorzystujących fluorescencję: mikroskopii szerokiego pola oraz mikroskopii konfokalnej, z których ta druga używana była w połączeniu ze spektrometrem do zbierania widm fotoluminescencyjnych (PL, *ang. photoluminescence*) centrów barwnych NV oraz NVN.

W przedłożonych artykułach, centralnym punktem każdego eksperymentu jest mikroskop szerokiego pola, który umożliwia pomiary czułości na pola m.in. magnetyczne zbudowanych w oparciu o mikro- i submikronowe diamenty zawierające centra barwne NV czujników oraz pomiary konfokalne PL. Unikalna konfiguracja opisana w Rozdziale 3 została nie tylko zaprojektowana/wymodelowana, ale także zaprogramowana przy użyciu oprogramowania LabView oraz zbudowana przez autorkę tej pracy. Łatwa konwersja układu pomiędzy mikroskopią konfokalną,

a szerokiego pola, umożliwiła jego wykorzystanie w licznych eksperymentach przeprowadzonych na różnych typach próbek m.in. światłowodach obrazujących z powłoką nanodiamentów umieszczonych za pomocą wiązań kowalencyjnych na czole światłowodu [4], drutach ze szkła tellurowego z proszkiem diamentowym o rozmiarach ziaren submikronowych wprowadzonym do szkła podczas procesu jego topienia [1], sondy skanujące AFM z nanodiamentową powłoką na beleczce oraz tipie [2], oraz inne, w tym diamenty wytwarzane metodą osadzania z fazy gazowej (CVD, *ang. chemical vapour deposition*), nad którymi badania prowadzone są w dalszym toku i nie zostały omówione w tej pracy, jest to m.in. membrana diamentowa o grubości 50 μm z centrami NV umieszczonymi blisko powierzchni (<10 nm) z potencjalnym zastosowaniem do tworzenia map magnetycznych, do których tworzenia autorka pracy napisała skrypt w języku programowania Python.

Wykorzystanie omawianego mikroskopu pozwoliło na potwierdzenie użyteczności i zbadanie zakładanych właściwości wytworzonych czujników temperatury, pola magnetycznego i elektrycznego, co wykazano w artykułach [1-4]. Każdy projekt nie tylko dostarcza nowych informacji na temat badanych systemów, ale także pozwolił na udoskonalenie i rozwinięcie techniki obrazowania centrów barwnych NV w naszym laboratorium.

Ograniczenia technik obrazowania są decydującym czynnikiem przy pracy z materiałami absorbującymi, wrażliwymi na zmiany temperatury oraz o rozmiarach próbek bliskich limitu dyfrakcyjnego. Badanie właściwości fizycznych takich jak pola magnetyczne przy powierzchniach próbek z domenami ferromagnetycznymi czy przepływy prądu w przewodach wymagają zastosowania specjalistycznego podejścia i każdorazowego zaadaptowania układu badawczego. Gdy mamy do czynienia z mikronowo płaskimi powierzchniami próbek, których pola magnetyczne chcemy zmierzyć przy użyciu techniki ODMR oraz diamentów z centrami barwnymi NV, najprostszym z eksperymentalnego punktu widzenia podejściem, jest bezpośrednie przeniesienie nanodiamentów na podłoża próbki. Gdy jednak z uwagi na wrażliwość powierzchni próbki bądź szorstkość powierzchni jest to niemożliwe skutecznym rozwiązaniem pozwalającym na charakterystykę próbek są metody endoskopowe. Przykładem takiego wyjątkowego endoskopowego czujnika jest światłowod obrazujący z kowalencyjnie naniesionymi na czoło światłowodu nanodiamentami o rozmiarach ziaren ok. 140 nm, umożliwiający obrazowanie i pomiar przepływów

prądu przez przewód w pewnej (<1 mm) odległości od czoła światłowodowu. Wykorzystanie tego rodzaju czujnika w eksperymencie opisanym w artykule [4] wykazało niezwykle elastyczność zbudowanego przez autorkę pracy układu badawczego i jego łatwą adaptację do wymagających różnych konfiguracji geometrycznych próbek, co stwarza możliwości zaplanowania i przeprowadzeniu wielu różnych badań w przyszłości.

W sekcji poniżej przedstawiono podsumowanie artykułów [1-4], podkreślając wkład własny autorki pracy w przygotowanie i przeprowadzenie badań, zakończonych publikacją każdego z wymienionych artykułów.

Artykuł [1] "Tellurite Glass Rods with Submicron-Size Diamonds as Photonic Magnetic Field and Temperature Sensors." Zuzanna Orzechowska et al. przedstawia nowy typ fotonicznego czujnika opartego na drutach wykonanych ze szkła tellurowego o rozmiarach średnicy ok. 400 μm domieszkowanego w fazie wytapiania proszkiem diamentowym o rozmiarach rzędu mikrona zawierającymi centra barwne NV oraz NVN. W artykule wykazano przydatność czujnika do pomiarów pól magnetycznych i temperatury z zadowalającą czułością. Zmierzono i obliczono, że ten typ czujnika mierzy pola magnetyczne do 50 G z czułością $10^{-5} \text{ T} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ i temperaturę w zakresie 8 K w temperaturze pokojowej z czułością $2,2 \text{ K} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Otrzymany czujnik jest mały, lekki, a sygnał można w przeciwieństwie do klasycznych światłowodów otrzymać nie tylko z czoła próbki, ale również od boku, co czyni tego rodzaju czujnik obiecującym kandydatem do różnych zastosowań, takich jak obrazowanie medyczne czy zdalny pomiar pól magnetycznych w otoczeniu próbki. Próbkę drutów tellurowych zostały przygotowane we współpracy z grupami badawczymi z Gdańska i Warszawy. Pomimo kruchości szkła tellurowego, autorka tej pracy z powodzeniem przeprowadził trudne z eksperymentalnego punktu widzenia pomiary, prowadzące do odkrycia, że próbki zawierały nie tylko centra NV, ale głównie NVN, z powodu zaistniałego nieporozumienia między grupami zaangażowanymi w to badanie. Informacja ta, pozwoliła na eksplorację nie zgłębianą wcześniej przez grupę nowatorskiej dziedziny czujników działających w oparciu o różne typy centrów barwnych w jednym medium. Autorka była odpowiedzialna za koordynację i pisanie znacznych części opublikowanego artykułu, przeprowadzanie pomiarów i analizowanie danych wraz z ich graficzną prezentacją.

Artykuł [2] „Preparation and characterization of AFM tips with nitrogen-vacancy and nitrogen-vacancy-nitrogen color centers” Zuzanna Orzechowska et al. omawia prostą metodę pokrywania z zawiesiny tipów sond skanujących AFM diamentami o submikronowych rozmiarach zawierających centra barwne NV i NVN. Użyta metoda pozwala na wygodne i łatwe obrazowanie i „odnajdywanie” końcówek sond skanujących AFM nad próbkami, a także potencjalne wykorzystanie końcówki do wykonywania nanoskalowej przestrzennie rozdzielczej magnetometrii. W artykule tym, zaprezentowano czułość tak przygotowanej sondy na pole magnetyczne. Główna zawartość merytoryczna tego artykułu, w tym przygotowanie eksperymentu, pokrywanie komercyjnie dostępnych sond AFM diamentami, planowanie i realizacja pomiarów, została wykonana przez autorkę tej pracy doktorskiej w konsultacji i oparciu o wiedzę pozostałych współautorów. Komercyjnie dostępne krzemowe sondy AFM zostały zanurzone w zawiesinie diamentów o rozmiarach submikronowych w izopropanolu. Końcówki AFM zostały scharakteryzowane przez pomiar intensywności fluorescencji i czułości na zewnętrzne pole magnetyczne. Wykazano, że końcówki mogą być obrazowane przy użyciu mikroskopii, np. na mikroskopie fluorescencyjnym z modułem do przystawek AFM i, że mają czułość na pole magnetyczne rzędu $2.2 \text{ nT} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Zaproponowana metoda jest prostym i skutecznym sposobem wytwarzania sond AFM wykazujących czułość zarówno na optyczne wzbudzenie, jak i detekcję zewnętrznych pól magnetycznych. Sondy te mają potencjał do wykorzystania w różnych technikach badawczych, takich jak m.in. mapowanie magnetyczne z nanoskalową rozdzielczością.

Artykuł [3] „Optically detected magnetic resonance study of thermal effects due to absorbing environment around nitrogen-vacancy-nanodiamond powders.” Mona Jani et al. pokazuje wpływ implantacji jonów Fe^+ na właściwości optyczne nanodiamentów zawierających centra barwne azot-wakancja. Głównym wynikiem domieszkowania jest obserwowany spadek intensywności piku pochodzącego od centrów barwnych NV^- i jego przesunięcie ku niebieskiemu w widmach ramanowskich, co wskazuje na przejście z hybrydyzacji węgla sp^3 do sp^2 . Widma ODMR wykazały przesunięcie ku czerwieni dla centralnej częstotliwości rezonansowej (2,87 GHz), co sugeruje lokalne nagrzewanie otoczenia diamentów z powodu absorpcji energii lasera przez cząsteczki żelaza. Obserwowane przesunięcie zaniknęło po wygrzaniu próbek, co sugeruje, że było spowodowane przez zanieczyszczenia, które silnie absorbują

laserowe światło wzbudzające o dł. fali 532 nm. Aby potwierdzić tę hipotezę, do zawiesziny nanodiamentów dodano tlenek żelaza i proszek grafitowy, co spowodowało znaczny wzrost przesunięcia ku czerwieni. W artykule wykazano znaczny wpływ lokalnego otoczenia diamentów na otrzymywane wyniki eksperymentalne, które należy brać pod uwagę obserwując odstające od normy przesunięcia w wynikach pomiarów ODMR. Z drugiej strony absorpcyjne właściwości żelaza stają się kluczowym zagadnieniem przy próbie pomiaru pól magnetycznych w żywych organizmach zawierających w czerwonych krwinkach hemoglobinę, której centrum kompleksu jest żelazo, jego obecność i potencjalny wpływ na wyniki eksperymentów nie może być pomijany. Jako drugi autor tego artykułu, mój wkład obejmował planowanie i realizację pomiarów ODMR i PL w układzie pomiarowym samodzielnie zbudowanym. Ponadto, udzieliłam ważnych wskazówek pierwszemu autorowi w analizie zebranych danych, odpowiadam za ich graficzną wizualizację oraz zaproponowałam wygrzanie próbek, przyczyniając się tym samym do udowodnienia odwracalności obserwowanego zjawiska lokalnego nagrzewania środowiska głównie spowodowanego przez wprowadzenie defektów oraz zanieczyszczeń przez implantację jonów żelaza.

Artykuł [4] „Sensing of Magnetic-Field Gradients with Nanodiamonds on Optical Glass-Fiber Facets.” Mona Jani et al. opisuje metodę wykrywania gradientów pola magnetycznego za pomocą czujnika zbudowanego w oparciu o cienką warstwę nanodiamentów trwale osadzonych poprzez wiązanie kowalencyjne na czole szklanego światłowodu obrazującego. Poprzez pomiary sygnału ODMR z poszczególnych włókien w światłowodzie obrazującym o średnicy około 0,5 mm, określono lokalne zmiany pola magnetycznego i gradienty pola na długości odpowiadającej średnicy czoła światłowodu. Gradienty te wynikają z przepływu prądu elektrycznego w przewodniku z prądem (złota ścieżka) znajdującym się blisko (<1 mm) warstwy nanodiamentowej. Pomiary te umożliwiły określenie wielkości pola magnetycznego dla różnych kierunków przepływającego prądu i powiązanych z odległością gradientów pola magnetycznego. Wykorzystując swoje wcześniejsze doświadczenia w pomiarach z drutami wykonanymi ze szkła tellurowego, wniosłam duży wkład do przygotowania tego artykułu poprzez strategiczne planowanie, realizację i analizę pomiarów ODMR przy użyciu własnoręcznie zbudowanego i oprogramowanego mikroskopu szerokiego pola. Zademonstrowany w artykule czujnik otwiera nowe perspektywy dla kompaktowej endoskopii światłowodowej,

oferując możliwości zdalnego i czułego wykrywania pola magnetycznego i jego gradientów z rozdzielczością submikronową.

Wszystkie cztery artykuły opisują różne podejścia do budowy kwantowych czujników pola magnetycznego, których wspólnym mianownikiem jest obecność diamentów z centrami barwnymi NV, lub też NVN oraz wykorzystanie w tych badaniach układu mikroskopii konfokalnej/szerokiego pola zbudowanego przez autorkę pracy. Autorka pracy odpowiada również za zbieranie i analizę widm ODMR poprzez użycie zaprogramowanego przez siebie układu oraz konceptualne rozwiązania prowadzące do przeprowadzenia eksperymentów wykazujących zakładane właściwości czułości czujników na pola magnetyczne, temperaturę, gradienty pól.