

Recenzja rozprawy doktorskiej "Magnetic resonance spectroscopy at nanoscale utilizing nitrogen-vacancy centers in diamond" mgr Zuzanny Orzechowskiej

Rozprawa doktorska mgr Zuzanny Orzechowskiej to cztery wieloautorskie artykuły opublikowane w latach 2021 – 2024 w międzynarodowych czasopismach naukowych. Rozprawa ma postać książki, w której oprócz kopii artykułów naukowych znajduje się też swego rodzaju przewodnik napisany w języku angielskim i opisujący zagadnienia potrzebne do zrozumienia artykułów. Składa się on z czterech rozdziałów: Introduction, The diamond's nitrogen-vacancy defect, Experimental setups i Articles. Przewodnik jest przejrzysty a język poprawny.

Wspólnym elementem prac naukowych stanowiących rozprawę doktorską jest wykorzystanie centrów barwnych w nanokryształach diamentu umieszczonych na powierzchni szkła bądź krzemu, ewentualnie zatopionych w szkle tellurowym. Według autorki rozprawy tak przygotowane nanodiamenty mogą być wykorzystane jako unikatowe czujniki pola magnetycznego i temperatury. Podstawowa metoda badawcza jest natury optycznej. Czasami jest to fluorescencja centrum barwnego. Czasami zaś pomiar rozszczepienia spinowych podpoziomów energetycznych w stanie podstawowym centrum barwnego. Jest ono liniowo zależne od zewnętrznego pola magnetycznego i jest rejestrowane jako zmiany (spadek) fluorescencji nanodiamentu w funkcji częstości dodatkowego pola mikrofalowego rezonansowego z przejściami pomiędzy podpoziomami magnetycznymi. Powszechnie używany angielski akronim tej metody pomiaru to ODMR (Optical Double Magnetic Resonance).

Wszystkie badania doświadczalne zawarte w rozprawie zostały wykonane przy użyciu mikroskopów optycznych. Autorka rozprawy zbudowała specjalny mikroskop szerokiego pola do pomiarów fluorescencyjnych oraz pomiarów ODMR wyposażony w laser pracy ciągłej na długości fali 532 nm, kamerę sCMOS oraz źródła pola mikrofalowego i magnetycznego. Było to podstawowe narzędzie we wszystkich badaniach doświadczalnych opisanych w pracach naukowych stanowiących omawianą tu dysertację.

Artykuły:

1. Zuzanna Orzechowska et al. (łącznie 10 autorów) *Tellurite Glass Rods with submicron-Size Diamonds as Photonic Magnetic Field and Temperature Sensors, Advanced Quantum Technologies*, 2100128 (2022)

Przedmiotem badań były pręty o średnicy 400 μm wykonane ze szkła tellurowego domieszkowanego submikronowymi kryształami diamentu. Jak się później okazało same

kryształy posiadały kilka rodzajów centr barwnych: NV (Nitrogen-Vacancy), NV⁻ oraz NVN (Nitrogen-Vacancy-Nitrogen). Głównym celem badań było obrazowanie centrów barwnych wzbudzanych światłem lasera oraz wyznaczenie czułości układu w pomiarach pola magnetycznego oraz temperatury. W badaniach zastosowano autorski mikroskop fluorescencyjny szerokiego pola zbudowany przez autorkę rozprawy doktorskiej. Obrazy końcówki pręta zarówno en face jak i z profilu ukazują przypadkowe rozmieszczenie kryształów w szkle tellurowym oraz znaczący rozrzut natężenia fluorescencji z poszczególnych kryształów co wskazuje, że w tym przypadku nie mamy do czynienia z pojedynczymi centrami barwnymi. Analiza widm fluorescencji dla różnych długości fali lasera wzbudzającego sugeruje, że w badanej próbce znajdowały się różne centra barwne. Stosując metodą ODMR wyznaczono czułość submikronowych kryształów diamentu z centrami barwnymi w szkle tellurowym zarówno w pomiarze pola magnetycznego jak i temperatury. Rezultaty uzyskane w tej pracy czyli czułość na poziomie $10^{-5} \frac{T}{\sqrt{Hz}}$ oraz $2.2 \frac{K}{\sqrt{Hz}}$ potwierdziły wcześniejsze doniesienia literaturowe.

2. Zuzanna Orzechowska, Mariusz Mrózek, Wojciech Gawlik and Adam Wojciechowski, *Preparation and characterization of AFM tips with nitrogen-vacancy and nitrogen-vacancy-nitrogen color centers*, Photonics Letters of Poland, 13,28-30 (2021)

W pracy nr 2 pokazano nowy sposób funkcjonalizacji standardowych sond mikroskopu sił atomowych (ang. Atomic Force Mikroskopy - AFM). Polega on na pokryciu końcówki sondy submikronowymi kryształami diamentu z centrami barwnymi. Z opisu przygotowania próbki można wnioskować, że siłą odpowiedzialną za przyleganie mikrodiaamentów do krzemu krystalicznego jest adhezja. Obrazowanie we fluorescencyjnym mikroskopie szerokiego pola pokazało obecność kryształów diamentu na końcówce sondy, w szczególności na jej wierzchołku. W pracy pokazano, że proponowana sonda pozwala wykonać pomiary ODMR czyli może być użyta jako czujnik pola magnetycznego. Niestety zabrakło demonstracji użycia sondy w rzeczywistych pomiarach w mikroskopie AFM. Nie wiadomo zatem jak trwała jest adhezja kryształów diamentu do powierzchni krystalicznego krzemu, z którego wykonana jest sonda. Ponadto, duże rozmiary kryształów diamentu oznaczają słabą rozdzielczość przestrzenną w pomiarze magnetycznego. Autorzy artykułu sugerują, że ich pomysł może być ekonomicznym sposobem na wzbogacenie AFM o możliwość pomiaru lokalnego pola magnetycznego. Istnieją już, co prawda, sondy AFM wyposażone w nanodiaamenty z pojedynczymi centrami barwnymi ale są one trudne do wykonania a zatem kosztowne.

3. Mona Jani, Zuzanna Orzechowska et al. (łącznie 6 współautorów) *Optically Detected magnetic resonance study of thermal effects due to absorbing environment around nitroge-vacancy-nanodiamond powders*, J. Appl. Phys., 135, 203101 (2024)

Zasadniczym celem badań opisanych w pracy nr 3 było doświadczalne sprawdzenie jaki wpływ na własności optyczne centrum NV⁻ ma temperatura. Podstawowy materiał

używany w tych badaniach to nanokryształy diamentu o rozmiarach ok. 140 nm z centrami barwnymi NV⁻ implantowane jonami żelaza. Przed wykonaniem pomiarów optycznych próbki były wyżarzane w celu usunięcia wad sieci krystalicznej diamentu powstałych w procesie implantacji. Przygotowano dwie próbki: jedna o dawce jonów Fe⁺ równej 10¹⁴ jonów/cm² a druga przy dawce 10¹⁵ jonów/cm². Symulacje numeryczne procesu implantacji pokazały, że jony żelaza zostały osadzone w warstwie diamentu odległej od naświetlanej powierzchni o 5 - 30 nm z maksimum rozkładu przy ok. 15 nm. Zatem objętość nanokryształu z jonami żelaza stanowiła ok 10-20% całkowitej objętości nanokryształu. Na tak przygotowanych próbkach wykonano dwa pomiary optyczne: rozpraszanie Ramana oraz ODMR. Pomiary widm ramanowskich pokazały, że w próbkach z jonami Fe⁺ linie ramanowskie diamentu przesuwają się w kierunku mniejszych wartości. Zaobserwowano także struktury nieobecne w oryginalnych nanodiamentach. Autorzy sugerują, że mogą one być związane z inną hybrydyzacją wiązań atomowych w naświetlonych próbkach. Szczególnie interesujące są wyniki uzyskane przy zmianie mocy lasera używanego w metodzie ODMR. Okazało się, że w nanokryształach z jonami żelaza widmo ODMR przesuwają się w kierunku mniejszych częstości pola RF. Autorzy pracy sugerują, że jest to wynik zmiany lokalnej temperatury. Aby uwiarygodnić tę hipotezę wykonano dodatkowe pomiary na próbkach mieszanych złożonych z nanodiamentów z centrami NV⁻ oraz tlenku żelaza Fe²O³ bądź grafitu. Obie te substancje absorbują światło 532 nm używane w pomiarach ODMR. Wykonano dwie serie pomiarów, oddzielnie dla próbki zawierającej oryginalne nanodiamenty oraz oddzielnie dla mieszanin z nanodiamentów Fe²O³ i grafitu. Uzyskane wyniki dobrze uzasadniają powyższą tezę. Podczas gdy dla próbek z oryginalnymi nanodiamentami częstość rezonansu ODMR nie zależy od mocy lasera wzbudzającego fluorescencję nm to dla próbek mieszanych zaobserwowano przesunięcie częstości rezonansowej, w przybliżeniu, liniowe w funkcji mocy lasera. Wyznaczono nachylenia prostych dla mieszanin obu absorbujących substancji z nanodiamentami uzyskując -0,13 MHz/mW dla tlenku żelaza oraz -0,13 MHz/mW dla grafitu. Ponieważ temperaturowa zależność częstości rezonansowej dla centrów NV⁻ jest znana to można wyznaczyć także zależność lokalnej temperatury od mocy lasera uzyskano, odpowiednio, -1,37 K/mW oraz 2,26 K/mW. Podsumowując, dowiedziono doświadczalnie, że nanodiamenty z centrami barwnymi NV⁻ implantowane jonami Fe⁺ mogą służyć jako czułe sondy termiczne lokalnej temperatury.

4. Mona Jani et al. (łącznie 6 współautorów) *Sensing of Magnetic-Field Gradients with Nanodiamonds on Optical Glass-Fiber Facets*, ACS Appl. Nano Mater. 11077-11084 (2023)

Praca doświadczalna opisująca zastosowanie techniki ODMR do pomiaru gradientów pola magnetycznego poprzez pomiar wartości tego pola w wielu miejscach równocześnie z wykorzystaniem nanodiamentów z centrami barwnymi NV⁻. Elementem, który umożliwia ten pomiar jest wiązka światłowodów, której jedna końcówka jest pokryta nanodiamentami z centrami NV⁻ a druga obrazowana na kamerze mikroskopu szerokiego

pola. Jednym z wyzwań w praktycznym zastosowaniu tej metody pomiarowej jest trwałe zakotwiczenie nanodiamentów na powierzchni szklanej. Autorzy zastosowali znany z literatury proces oparty na APTES [poli(dimetylosiloksan)] zmieniający właściwości powierzchni szklanej z hydrofilowej na hydrofobową. Umożliwia to tworzenie wiązań kowalentnych pomiędzy powierzchnią a stosownie zmodyfikowanymi nanodiamentami. Aby otrzymać trwałe wiązanie kowalentne pomiędzy APTES oraz nanodiamentami karboksylowanymi autorzy zmodyfikowali oryginalną procedurę APTES przez wprowadzenie dodatkowego wygrzewania wiązki światłowodów. Rezultatem tej modyfikacji jest zwiększona trwałość warstwy nanodiamentów. Nie próbowano uzyskać doświadczalnej wartości trwałości – autorzy zadowolili się tym, że po 5 miesiącach używania jej w laboratorium łącznie z dotykiem przez obiektyw mikroskopowy nie zauważano żadnych uszkodzeń warstwy nanodiamentów. Wygrzewanie próbki wpłynęło nie tylko na jej trwałość ale także zaowocowało bardziej jednorodnym rozmieszczeniem nanokryształów na powierzchni. Do wytworzenia niejednorodnego pola magnetycznego wykorzystano antenę RF niezbędną w metodzie ODMR. Przez jedną gałąź anteny, w przybliżeniu przypominającą prostoliniowy pasek, przepuszczano zamiast prądu RF prąd stały o wartości do 1A. Autorzy pracy sprytnie zauważyli też, że zmiana kierunku przepływu prądu stałego pozwala uzyskać lepszą dokładność pomiaru. Fluorescencję nanodiamentów obserwowano przez czystą końcówkę wiązki światłowodów co zapewniło rozdzielczość przestrzenną pomiaru (ok. 2,8 μm). W rezultacie zmierzono rozkład pola magnetycznego w płaszczyźnie końcówki wiązki falowodów a uzyskane wyniki dobrze zgadzają się z modelem teoretycznym.

Podsumowując, mgr Zuzanna Orzechowska posiada istotne doświadczenie w pracy w laboratorium optycznym. Potrafi nie tylko poprawnie używać dostępne na UJ instrumenty ale, co ważniejsze, potrafi także samodzielnie budować układy doświadczalne – wspomniany wcześniej mikroskop szerokiego pola. W dwóch spośród przedstawionych oceny artykułach naukowych jest pierwszą autorką co pokazuje, że jej wkład w te prace był wiodący. W dwóch pozostałych pracach jest na 2. miejscu na liście autorów. W 4 ocenianych tu pracach widać dużą różnicę w stopniu trudności wykonanych badań od zamoczenia końcówki mikroskopu sił atomowych w roztworze sub-mikrometrowych diamentów i obserwację ich pod mikroskopem po pomiar gradientu pola magnetycznego bez konieczności skanowania próbki. Uważam jednak, że poziom naukowy omawianych tu prac a zatem także poziom naukowy mgr Zuzanny Orzechowskiej jest wysoki na tym etapie jej rozwoju.

Konkluzja. Przedstawiona do oceny dysertacja doktorska mgr Zuzanny Orzechowskiej spełnia z nawiązką zarówno ustawowe jak i zwyczajowe wymagania. Wniosuję o dopuszczenie mgr Zuzanny Orzechowskiej do obrony pracy doktorskiej "Magnetic resonance spectroscopy at nanoscale utilizing nitrogen-vacancy centers in diamond".