UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego

ROZPRAWA DOKTORSKA

Podłużna relaksacja spinowa w centrach barwnych azot - wakancja w diamencie

Daniel Stanisław Rudnicki

Promotor:
prof. dr hab. Wojciech Gawlik

Kraków, 2017

Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

OŚWIADCZENIE

Ja niżej podpisany Daniel Rudnicki (nr indeksu: 1015322 474) doktorant Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego oświadczam, że przedłożona przeze mnie rozprawa doktorska pt. "Podłużna relaksacja spinowa w centrach barwnych azot - wakancja w diamencie" 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

Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi Profesorowi Wojciechowi Gawlikowi za wszystkie lata kiedy mnie prowadził, inspirował i motywował do pracy.

Dziękuję wszystkim koleżankom, kolegom z Zakładu Fotoniki, z którymi miałem szczęście współpracować i uczyć się od nich. W szczególności dziękuję Wiktorii Januś, Mariuszowi Mrózkowi, Krystianowi Syczowi, Arturowi Stabrawie i Adamowi Wojciechowskiemu.

Szczególne podziękowania należą się śp. Profesorowi Jerzemu Zachorowskiemu, którego wiedza, zapał do pracy i pogoda ducha stanowiły i stanowią dla mnie niedościgniony wzór.

Dziękuję moim rodzicom, za rozpalenie we mnie ciekawości świata, która dała mi impuls do zgłębiania praw natury.

Dziękuję całej rodzinie, a zwłaszcza mojej Ani za pomoc w chwilach zwątpienia i przypilnowanie mnie abym dokończył to co rozpocząłem.

Motywacja

Niniejsza rozprawa doktorska przedstawia wyniki głównej części prac jakie prowadziłem w trakcie studiów doktoranckich na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Badania dotyczyły centrów barwnych azot-wakancja (NV^-, *nitrogen-vacancy*) w diamentach i były prowadzone głównie w Zakładzie Fotoniki Instytutu Fizyki UJ w Krakowie w latach 2011 - 2016 pod kierunkiem Prof. dr. hab. Wojciecha Gawlika. Część pomiarów została przeprowadzona na Uniwersytecie Kalifornijskim w Berkeley, USA, w grupie Prof. Dmitry Budkera.

Celem badań było poznanie i zrozumienie mechanizmów rządzących podłużną relaksacją spinową w centrach NV^-. Dodatkowym czynnikiem motywującym podjęcie tych badań, są potencjalne zastosowania diamentu z centrami NV^-.

Najważniejsze, z punktu widzenia autora, wyniki pracy doktorskiej są przedstawione w rozdziałach 6.2, 6.3 i 8.2. Rozdziały te omawiają zależność podłużnej relaksacji spinowej w centrach NV^- od pola magnetycznego i temperatury (rozdziały 6.2, 6.3) oraz przedstawiają nowy, dotychczas nie stosowany sposób pomiaru tej wielkości, będący pomysłem autora (rozdział 8.2).

Uzupełnieniem głównej części rozprawy są rozdziały 6.1, 7 i 8.1. Rozdział 6.1 opisuje układ eksperymentalny, zbudowany przez autora, na którym otrzymał on prezentowane wyniki. Rozdział 7 pokazuje kinetyczny model relaksacji populacji w centrach NV^-. Rozdział 8.1 korzystając z modelu kinetycznego uzasadnia wyko-

rzystywaną procedurę pomiarową.

Pięć pierwszych rozdziałów pracy stanowi wstęp przybliżający zagadnienia potrzebne do zrozumienia właściwej części rozprawy, która jest zawarta w rozdziałach 6 - 8. W rozdziale 1 krótko przedstawiono charakterystykę materiału bazowego dla centrów NV^-, czyli diamentu. Rozdział 2 opisuje właściwości i potencjalne zastosowania centrów NV^-, przedstawia ich budowę (rozdział 2.1) i omawia sposoby ich wytwarzania (rozdział 2.2). Rozdział 3 zawiera informacje o strukturze elektronowej centrów NV^-. Rozdział 4 definiuje pojęcia podłużnej i poprzecznej relaksacji spinowej i przybliża sposoby wyznaczania szybkości relaksacji spinowej w centrach azot-wakancja. W rozdziale A zawarto charakterystykę próbek diamentowych, na których przeprowadzano pomiary.

Rozdział 9 podsumowuje pracę.

Spis treści

Motywacja **1**

1 Diament **9**

2 Wprowadzenie do centrów barwnych azot-wakancja **11**

2.1 Budowa centrów barwnych azot-wakancja 13

2.2 Formowanie centrów barwnych azot-wakancja 14

2.2.1 Metoda wysoko-temperaturowo-ciśnieniowa HPHT 16

2.2.2 Metoda depozycji z fazy gazowej CVD 16

3 Struktura energetyczna centrum barwnego azot - wakancja **19**

3.1 Widma absorpcyjne i emisyjne centrum NV. Sprzężenie fononowe. . . 19

3.2 Rola symetrii i teorii grup w opisie struktury energetycznej centrum NV^- 22

3.3 Struktura elektronowa centrum NV^- 23

3.3.1 Struktura elektronowa centrum NV w temperaturze pokojowej 25

3.4 Stany singletowe i pompowanie optyczne 26

4 Definicje pojęć relaksacji spinowej **30**

4.1 Defazowanie, dekoherencja 31
4.1.1 Czas defazowania T_2^* 32
4.1.2 Czas poprzecznej relaksacji spinowej T_2 34
4.1.3 Czas podłużnej relaksacji spinowej T_1 37

5 Manipulacja spinem **38**

5.1 Optycznie rejestrowany rezonans magnetyczny 38
5.2 Oscylacje Rabiego 40

6 Pomiary czasów podłużnej relaksacji spinowej w funkcji pola magnetycznego i temperatury **43**

6.1 Układ eksperymentalny 44
6.1.1 Układ optyczny 47
6.2 Zależność T_1 od pola magnetycznego 49
6.2.1 Szybkość relaksacji T_1 a kierunek pola magnetycznego 51
6.2.2 Rezonans zeropolowy 54
6.2.3 Relaksacja krzyżowa (*cross relaxation*) 57
6.3 Zależność T_1 od temperatury 59
6.3.1 Zależność T_1 od temperatury - zarys teoretyczny 60
6.3.2 Wyniki pomiaru T_1 w funkcji temperatury 61

7 Kinetyka relaksacji populacji NV^- **63**

7.1 Model struktury elektronowej 63
7.2 Związek fluorescencji NV^-z populacją stanu podstawowego. 66
7.3 Relaksacja podłużna w układzie trójpoziomowym 68

8 Procedura pomiaru czasu T_1 **73**

8.1 Standardowa procedura pomiaru czasu T_1 73

8.1.1 Uzasadnienie metody pomiarowej CMR 74

8.2 Alternatywny sposób pomiaru T_1 77

8.2.1 Obliczenia do pomiaru T_1 metodą alternatywną 78

8.2.2 Pomiar T_1 metodą alternatywną - eksperyment 81

8.2.3 Pomiar T_1 metodą alternatywną - wyniki 84

9 Podsumowanie **86**

A Próbki **87**

Spis rysunków

2.1 Liczba publikacji o centrach NV 12

2.2 Komórka elementarna diamentu 14

3.1 Widmo emisji centrum NV^- 20

3.2 Uproszczona struktura elektronowa centrum NV^- 21

3.3 Mechanizm pompowania optycznego. 27

3.4 Struktura elektronowa centrum NV^- 29

4.1 Sekwencja impulsów do pomiaru swobodnego zaniku magnetyzacji (FID). 33

4.2 Sekwencja impulsów do echa spinowego. 35

4.3 Echo spinowe. Pomiar czasu T_2. 36

5.1 Optycznie rejestrowany rezonans magnetyczny w zerowym polu magnetycznym 39

5.2 Przykładowe oscylacje Rabiego 42

6.1 Schemat układu eksperymentalnego. 45

6.2 Schemat układu eksperymentalnego, część optyczna. 48

6.3 Orientacja centrum NV^- 50

6.4 Zależność częstotliwości rezonansu magnetycznego od pola magnetycznego. 51
6.5 Relaksacja T_1 w zależności od kierunku pola magnetycznego 53
6.6 Relaksacja T_1 w pobliżu zerowego pola magnetycznego. 55
6.7 Relaksacja T_1 w funkcji pola magnetycznego wszystkich próbek . . . 57
6.8 Schemat relaksacji krzyżowej 58
6.9 Relaksacja T_1 w funkcji temperatury 62

7.1 Struktura elektronowa NV^- 64
7.2 Symulacja relaksacji populacji układu trójpoziomowego 71

8.1 Procedura CMR pomiaru T_1. 75
8.2 Wynik obliczeń zależności γ_R od parametru β. 80
8.3 Sekwencja impulsów do alternatywnego pomiaru T_1 83
8.4 Szybkość ustalania się stanu równowagi γ_R w funkcji mocy lasera pompującego. 85

Rozdział 1

Diament

Diament będący alotropową odmianą węgla jest materiałem wyjątkowym pod względem swoich właściwości.

Jest on zbudowany z atomów węgla o hybrydyzacji $sp3$, tworzących dwie przenikające się sieci kubiczne ściennie centrowane (fcc - *face center cubic*). Odległość między najbliższymi atomami w sieci wynosi 1,5 Å. Jest to najmniejsza wartość wśród ciał stałych (z wyjątkiem grafenu, który jest strukturą dwuwymiarową). Diament jest jednym z najtwardszych minerałów. Posiada wysoki współczynnik załamania, ok. $2,4$ (dla długości fali $\lambda \sim 700\ nm$). Jest przeźroczysty w zakresie 200 nm – 2500 nm, czysta substancja jest bezbarwna. Wynika to z dużej przerwy wzbronionej pomiędzy pasmem elektronów walencyjnych a pasmem przewodnictwa (odległość pasm to $5,5\ eV$). Dlatego też diament klasyfikowany jest jako izolator elektryczny. Wysoka sztywność sieci krystalicznej jest jednym z powodów, dla których w diamencie mogą propagować się mody wibracyjne (fonony) o wysokich energiach (do 160 meV). Wysokoenergetyczne fonony umożliwiają wydajny transport ciepła, dzięki temu materiał ten jest bardzo dobrym przewodnikiem cieplnym (przewodnictwo ok. 2200 $Wm^{-1}K^{-1}$, ponad pięciokrotnie lepsze niż miedzi). Należy zauważyć, że w metalach przewodnictwo cieplne zachodzi zazwyczaj za pośrednictwem elektronów w paśmie przewodnictwa, a nie fononów.

Domieszki w diamencie mogą powodować pojawienie się w przerwie wzbronionej dodatkowych poziomów energetycznych, umożliwiając przewodnictwo elektryczne i przekształcając diament w półprzewodnik typu p lub n.

Niektóre rodzaje domieszek i defektów punktowych nie powodują powstania poziomów donorowych czy akceptorowych (które wpływałyby na przewodnictwo elektryczne kryształu) ale modyfikują strukturę elektronową lokalnie (w przestrzeni rzeczywistej) w krysztale tworząc "własną" strukturę elektronową. Jeżeli energia tak powstałych poziomów energetycznych wypada w przerwie wzbronionej, to w rezultacie taka struktura słabo oddziałuje ze swoim otoczeniem elektronowym. Takie obiekty możemy wówczas traktować jak "sztuczne atomy" zamknięte w sieci krystalicznej diamentu. Ponadto może się zdarzyć, że przejścia pomiędzy stanami energetycznymi danego defektu leżą w zakresie światła widzialnego. Wtedy defekt staje się "barwny", tym samym nadając barwę kryształowi, w którym się znajduje. Do tej pory odkryto ok. 500 takich obiektów nazywanymi centrami barwnymi w diamencie [1].

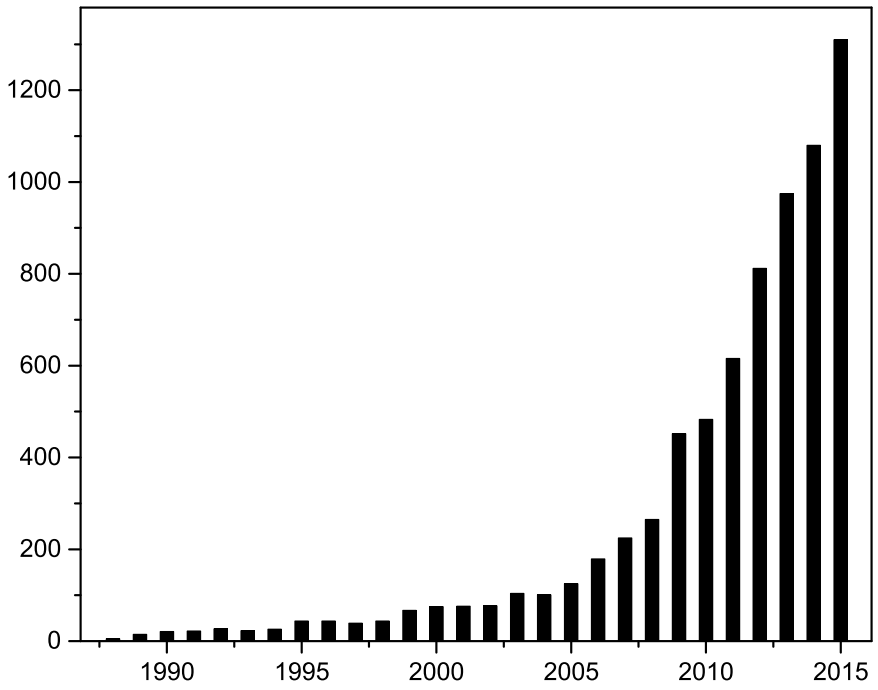
Najczęstszą domieszką w diamencie jest azot. Łącząc się z innymi zanieczyszczeniami może tworzyć wiele różnych centrów barwnych. W przypadku gdy jego stężenie przekracza 50 *ppm* (*parts per million*) czyli 50 atomów azotu na każdy milion atomów w krysztale, pojawia się żółte zabarwienie diamentu. Azot występuje zarówno w diamentach syntetycznych jak i w naturalnych. Część substytucyjnych (zastępujących węgiel w sieci krystalicznej) atomów azotu stowarzysza się z wakancjami tworząc nowe obiekty - centra azot-wakancja (*nitrogen-vacancy*, NV).

Rozdział 2

Wprowadzenie do centrów barwnych azot-wakancja

Spośród różnych centrów barwnych największą uwagę przykuwa centrum azot-wakancja (NV). Liczba artykułów związanych z centrum NV w roku 2015 przekroczyła 1300 (Rysunek 2.1)(wg. Google Scholar). Tak duży wzrost zainteresowania, szczególnie w ostatnich dziesięciu latach, można wyjaśnić atrakcyjnością centrum NV z punktu widzenia wielu różnych dziedzin nauki i możliwych zastosowań.

Centra NV są punktowymi defektami w sieci krystalicznej diamentu. Posiadają niezerowy spin elektronowy (w zależności od ładunku elektrynego $S = 1$ dla ujemnie naładowanego NV^- lub $S = \frac{1}{2}$ dla obojętnego NV^0), który może być optycznie inicjalizowany oraz odczytywany. Jest to ważne z punktu widzenia zastosowań, wśród których można wymienić m. in. czujniki pól elektrycznych, pól magnetycznych, ciśnienia, temperatury lub obrazowanie z wykorzystaniem magnetycznego rezonansu jądrowego w skali nano[2–8]. Nanodiamenty zawierające centra NV^- są fotostabilne, nietoksyczne dla organizmów żywych, mogą być w łatwy sposób funkcjonalizowane. Dzięki temu mogą być używane w roli znaczników oraz czujników (sensorów) w materiałach biologicznych[9–12].



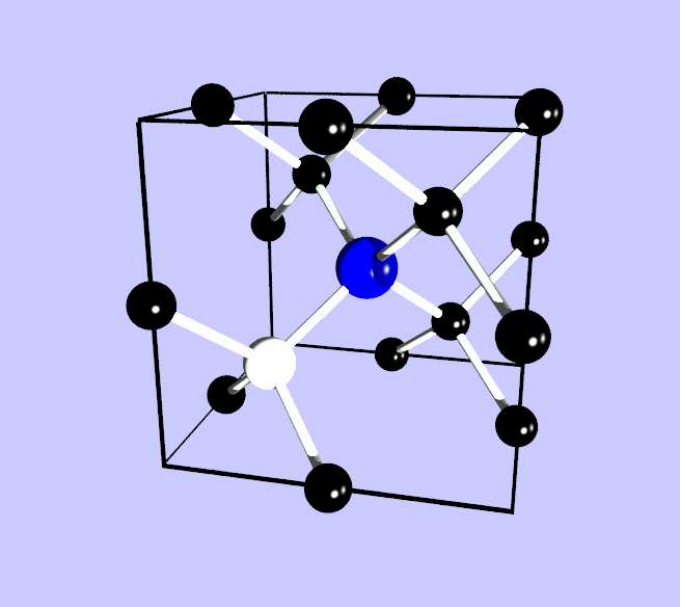
Rysunek 2.1: **Liczba publikacji o centrach** NV**.** Roczna liczba publikacji dla lat 1988 - 2015. Dane otrzymano posługując się wyszukiwarką Google Scholar (z wykluczeniem cytowań). Wyszukiwano frazy "nitrogen vacancy" oraz "diamond".

Wykorzystanie centrów azot-wakancja wymaga dogłębnej wiedzy o ich oddziaływaniu z otoczeniem. Poprzez otoczenie można rozumieć atomy węgla ^{12}C i ^{13}C w diamencie, wszelkie domieszki do czystego diamentu (atomy, jony bądź centra barwne), związane z kryształem drgania termiczne opisywane przez fonony, jak również statyczne i dynamiczne pola elektryczne i magnetyczne. Otoczenie wpływa na ewolucję spinu centrum NV. Z reguły przyśpiesza ono relaksację spinową, mogą występować również wzajemne sprzężenia między centrum a innymi obiektami lub przekaz energii czy polaryzacji magnetycznej. Relaksację spinową (Rozdział 4.1) można podzielić na relaksację podłużną i poprzeczną, podział ten ma uzasadnienie w strukturze matematycznej opisującej układ - wyrażenia opisujące relaksację podłużną i poprzeczną odpowiadają za ewolucję różnych składowych wypadkowego

spinu (magnetyzacji). Fizyczne mechanizmy obu zjawisk mogą mieć różne źródła, co sprawia, że oba rodzaje relaksacji mają różną dynamikę. Zrozumienie tych mechanizmów jest konieczne do właściwego wykorzystania centrów. W tym kontekście pomiary czasów relaksacji spinowej T_1, T_2 są pomocne m.in. w rozwijaniu zastosowań centrów jako sensorów.

2.1 Budowa centrów barwnych azot-wakancja

Centrum barwne azot-wakancja w sieci krystalicznej diamentu składa się z atomu azotu i sąsiadującej z nim wakancji (Rysunek 2.2). Oś symetrii centrum jest równoległa do jednego z czterech kierunków krystalograficznych <111>, w rezultacie czego centrum posiada symetrię C_{3v}. Symetria ta oznacza, że obiekt posiada trójkrotną oś symetrii oraz trzy płaszczyzny symetrii równoległe do niej. W ogólności wszystkie orientacje centrum w przestrzeni (odpowiadające czterem kierunkom krystalograficznym <111>) są tak samo prawdopodobne, choć w niektórych przypadkach diamentu syntezowanego metodą depozycji z fazy gazowej pojawia się kierunek preferencyjny (rozdział 2.2.2.2) [13, 14]. Jako że wakancja może być obojętna elektrycznie lub posiadać ładunek ujemny, również centrum NV występuje w postaci obojętnej jako NV^0 lub w formie z dodatkowym elektronem NV^-. NV^0 jak dotąd nie zostało uznane za szczególnie interesujące [15] i badane jest przeważnie w celu lepszego zrozumienia NV^-. Pisząc o centrum azot-wakancja na ogół ma się na myśli NV^- i często pomija się znak "minus". Centrum NV^- jest dobrze odizolowane od otoczenia oddziałując jedynie z lokalnymi modami fononowymi oraz sąsiednimi obiektami w strukturze diamentu. Jego struktura energetyczna przypomina jakościowo strukturę pojedynczej cząsteczki lub atomu. W rezultacie NV^- można traktować jako sztuczny atom, a przy jego opisie stosuje się terminologię ze spektroskopii atomowej i molekularnej oraz z fizyki ciała stałego.



Rysunek 2.2: **Komórka elementarna diamentu.** Wizualizacja komórki elementarnej diamentu zawierającej centrum NV^-. Czarne kule oznaczają położenia atomów węgla, niebieska kula atom azotu, a biała wakancję. Białymi odcinkami oznaczono wiązania kowalencyjne w diamencie.

2.2 Formowanie centrów barwnych azot-wakancja

Jedną z najczęściej występujących w diamencie domieszek jest azot. Dotyczy to zarówno diamentu naturalnego jak i syntetycznego. Azot pojawia się w postaci pojedynczych atomów (międzywęzłowych lub substytucyjnych) lub w postaci skupisk czyli agregatów. Azot substytucyjny jest również paramagnetycznym centrum barwnym, często określanym symbolem P1. Pewna część substytucyjnych atomów azotu stowarzysza się z wakancjami tworząc centra NV^-. Koncentracja centrów NV^- jest zależna od koncentracji azotu substytucyjnego i w diamencie naturalnym lub syntetycznym zaraz po wytworzeniu wynosi mniej niż $0,5\%$ koncentracji azotu [13]. Z punktu widzenia późniejszych zastosowań, celem jest wytworzenie próbek diamentowych o wysokiej lub przynajmniej kontrolowanej koncentracji centrów NV^-, które równocześnie będą zawierały możliwie mało centrów P1 oraz innych domie-

szek. W celu zwiększenia koncentracji centrów NV^- kryształ diamentu zawierający azot substytucyjny poddaje się napromieniowaniu wiązką cząstek jonizujących (najczęściej elektronów lub protonów). W wyniku napromieniowania zwiększa się liczba wakancji w krysztale [4]. Wprowadzone w ten sposób wakancje w temperaturze pokojowej nie są mobilne. Do zwiększenia koncentracji centrów NV^- po napromieniowaniu potrzebne jest wygrzanie próbki w temperaturze powyżej 600 K, które umożliwia przemieszczanie się wakancji a tym samym transformację atomów azotu i wakancji do centrów barwnych. W takim wypadku stopień konwersji azotu do NV^- wynosi ok. 10%. Maksymalna wartość z punktu widzenia termodynamiki procesu konwersji to 50%. Jednym z głównych problemów tej metody jest wysoka zawartość substytucyjnego azotu (centrów P1) w próbce.

Podejmuje się również próby implantacji jonów azotu do kryształu diamentu, co w założeniu powinno pozwolić na lepszą kontrolę położenia wytwarzanych centrów oraz zwiększyć liczbę wakancji w obszarze implantacji. Ich większa koncentracja powinna przyczynić się do wydajniejszej konwersji azotu do centrów NV^-. Niestety centra NV^- wytwarzane tą metodą są jednak mniej fotostabilne niż ich odpowiedniki powstałe w inny sposób [16] oraz posiadają krótsze czasy relaksacji spinowej [17]. Metodą implantacji jonowej o dużej energii ($> 2\ MeV$) uzyskano największy stopień konwersji azotu do NV^- rzędu 50% [18]. Ze względu na wysoką energię implantacji powstałe centra były ulokowane w odległości większej niż 1 μm od powierzchni kryształu. Dzięki metodzie depozycji z fazy gazowej można zsyntetyzować diament o niskiej koncentracji domieszek paramagnetycznych ($< 10^{13}\ cm^{-3}$) oraz izotopowo czysty (o zawartości węgla ^{13}C ok. $0,3\%$, podczas gdy naturalna zawartość wynosi ok. $1,1\%$)[19].

Wytwarzanie centrów i produkcja diamentu są wzajemnie powiązane. Do dwóch głównych technik syntezy tego materiału zalicza się metodę depozycji z fazy gazowej (CVD, *chemical vapour deposition*) oraz metodę wysoko-temperaturowo-ciśnieniową (HPHT, *high pressure, high temperature*). Dzięki metodzie "*Delta doping*"udało się, w próbkach o stosunkowo niewielkiej zawartości azotu, wytworzyć blisko powierzchni

diamentu warstwę o wysokiej koncentracji centrów (patrz: 2.2.2.1). Możliwe jest również wytwarzanie centrów o zadanym kierunku krystalograficznym (patrz: 2.2.2.2).

2.2.1 Metoda wysoko-temperaturowo-ciśnieniowa HPHT

Metoda HPHT, którą wytwarza się większość diamentu syntetycznego, polega na wywołaniu przejścia fazowego od grafitu do diamentu poprzez przyłożenie wysokiego ciśnienia (ok. $50 - 100$ $kbar$) oraz temperatury ok. 2000 K. Metoda wykorzystuje przejście fazowe grafit - diament. Można nią wyprodukować diament z dowolnego materiału zawierającego węgiel. Komórka, w której umieszczono zarodki diamentowe zalane ciekłym metalem ulega sprasowaniu. Metal w komórce służy jako rozpuszczalnik dla źródła węgla, może stanowić po syntezie główne źródło zanieczyszczeń powstałej próbki.

2.2.2 Metoda depozycji z fazy gazowej CVD

Metoda CVD polega na osadzaniu atomów w elektrycznym wyładowaniu plazmowym na substracie. W ten sposób możliwa jest synteza polikryształów oraz monokryształów. W tym drugim wypadku istotne jest odpowiednie dobranie substratu, do syntezy monokryształu diamentu potrzebne jest podłoże diamentowe. W procesie syntezy diamentu stosuje się gaz zawierający węgiel (najczęściej jest to metan) oraz wodór, czasem tlen. Gazy są wzbudzane do stanu plazmy poprzez wyładowanie mikrofalowe lub w łuku elektrycznym. Na mechanizm tworzenia warstwy kryształu składa się wiele procesów chemicznych i fizycznych zachodzących w fazie gazowej i na granicy gaz - ciało stałe [20]. Metodą CVD można syntezować cienkie warstwy kryształów(1 μm) o dużej powierzchni (do kilkunastu cm^2). Grubość i jakość powstającej warstwy można kontrolować zmieniając parametry i czas trwania procesu.

Jeśli nie podjęto kroków mających na celu oczyszczenie z azotu gazów służących

do syntezy, to w powstającym diamencie pojawią się centra NV^0 i NV^-.

Można wyróżnić dwa mechanizmy powstawania centrów NV^- podczas syntezy diamentu CVD [13]. Pierwszy jest oparty na procesie dyfuzji wakancji. W standardowych warunkach wzrostu diamentu temperatura wynosi od $900-1500\ K$. Temperatura taka umożliwia wakancjom swobodne przemieszczanie się w sieci kryształu, podczas gdy substytucyjne atomy azotu wbudowane w sieć pozostają nieruchome [21]. Dyfundujące wakancje mogą zatem zostać wyłapane przez substytucyjne atomy azotu tworząc centra NV^-.

Drugi mechanizm to możliwość pojawiania się centrów NV^- w trakcie wzrostu kryształu jako całości, co ma związek z procesami zachodzącymi na powierzchni kryształu w trakcie procesu CVD (patrz rozdział: 2.2.2.2)[13].

2.2.2.1 "Delta-doping"

Jedną z nowych technik wytwarzania centrów NV^- jest "delta-doping"[22]. Technika ta polega na wytworzeniu metodą CVD cienkiej warstwy diamentu (ok. $2\ nm$) o wysokiej zawartości azotu, na której syntezuje się diament bez domieszek. Po napromieniowaniu wiązką elektronów i wygrzaniu powstała próbka zawiera blisko powierzchni warstwę o wysokiej koncentracji centrów NV^- i grubości ok. $8\ nm$. Czas koherencji T_2 zależy od odległości od powierzchni i dla $52\ nm$ wynosił $T_2 = 600\ \mu s$[22].

2.2.2.2 Synteza ukierunkowanych centrów barwnych

Centrum NV^- jest zorientowane wzdłuż jednego z kierunków <111>. W krysztale diamentu występują cztery takie kierunki: [111], [$\bar{1}\bar{1}$1], [$\bar{1}$1$\bar{1}$], [1$\bar{1}\bar{1}$]. Wszystkie te kierunki są w krysztale symetrycznie równoważne, co nasuwa wniosek, że prawdopodobieństwo pojawienia się centrum NV^- w każdym z tych kierunków jest takie samo. Edmonds *et al.* pokazał w [13], że w przypadku wzrastania kryształu CVD w kierunku [110] pojawiają się tylko dwie orientacje: [111] i [$\bar{1}\bar{1}$1]. Podane wy-

jaśnienie opisuje, że dla atomu węgla miejsce w sieci na powierzchni (100) obok wbudowanego atomu azotu jest statystycznie bardziej prawdopodobne niż miejsce nie sąsiadujące z azotem, w rezultacie nie pojawiają się wakancje sąsiadujące z atomami azotu w kierunkach $[\bar{1}1\bar{1}]$ i $[1\bar{1}\bar{1}]$.

W pracy [23] Pham *et al.* pokazała że ukierunkowanie jest możliwe dla kryształu wzrastającego wzdłuż kierunku [100] (takie kryształy są najczęściej syntezowane).

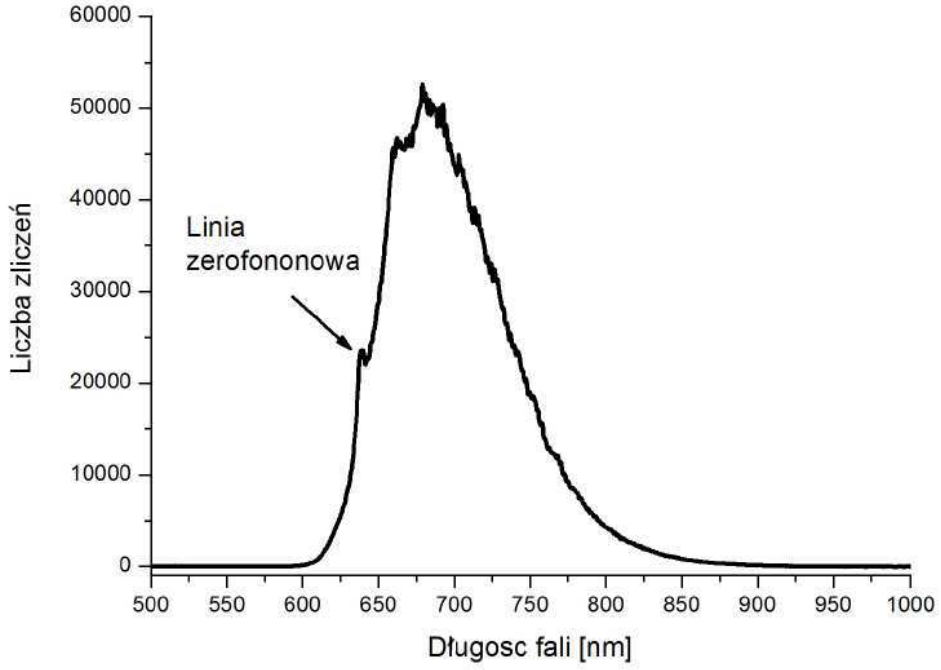
Z kolei idealne uporządkowanie (99%) centrów wzdłuż jednego kierunku otrzymał Fukui *et al.* przy syntezie diamentu CVD wzdłuż kierunku [111] [14].

Rozdział 3

Struktura energetyczna centrum barwnego azot - wakancja

3.1 Widma absorpcyjne i emisyjne centrum NV. Sprzężenie fononowe.

Oświetlenie centrum NV^- zielonym lub niebieskim światłem (długość fali w zakresie ok. $400 - 550\ nm$) indukuje emisję promieniowania widzialnego, którego widmo przedstawiono na rysunku 3.1. W widmie można wyszczególnić wąską linię o długości fali 637 nm oraz szerokie pasmo powyżej niej, ciągnące się aż do ok. 850 nm. Linię 637 nm, odpowiadającą przejściu optycznemu o energii $1,95\ eV$ pomiędzy dwoma stanami trypletowymi, określa się mianem linii zerofononowej ZPL (*zero-phonon line*). Szerokie pasmo boczne emisji wynika ze sprzężenia elektronowo-fononowego i jest nazywane fononowym pasmem bocznym PSB (*phonon side-band*). Poziomy elektronowe sprzęgają się z modami wibracyjnymi - fononami w krysztale, które tworzą strukturę energetyczną "nabudowaną" na strukturę elektronową (zaznaczona na pomarańczowo na rysunku 3.2). Jest to efekt analogiczny do współistnienia elektronowej i wibracyjnej struktury energetycznej w molekułach. W rezultacie poza

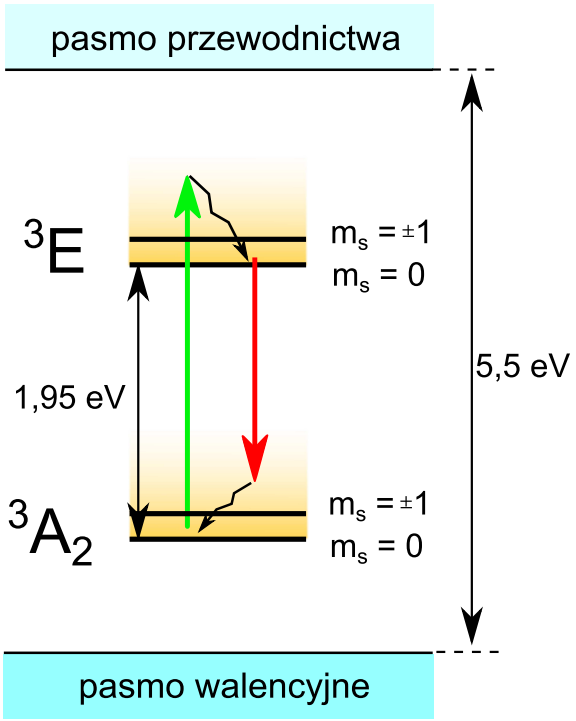


Rysunek 3.1: **Widmo emisji** NV^- pod wpływem wzbudzenia zielonym (532 nm) światłem laserowym. Zastosowano filtr górnoprzepustowy Thorlabs o krawędzi odcięcia 600 nm.

przejściem czysto optycznym (ZPL) istnieje możliwość emisji fotonu o energii mniejszej niż $1,95\ eV$ wraz z równoczesną generacją fononu/fononów (czyli przejścia do wzbudzonego stanu fononowego).

Analogicznie wygląda sytuacja w przypadku absorpcji światła. Foton o energii wyższej niż $1,95\ eV$ zostanie zaabsorbowany, a nadwyżka energii zostanie zużyta do wzbudzenia fononów. Podobnie jak w widmach molekularnych widma absorpcji i emisji są niemal lustrzanie symetryczne względem osi odpowiadającej długości fali 637 nm. Prawdopodobieństwo absorpcji jest najwyższe dla zielonego światła. W praktyce często używa się wygodnej długości fali 532 nm z popularnego lasera Nd:YAG z podwajaczem częstotliwości.

Wzbudzone stany wibracyjne bardzo szybko deekscytują bezpromieniście (czas życia ok. $10^{-11}s$ w porównaniu z czasem życia stanu wzbudzonego rzędu $10^{-9}s$) do najniższego stanu fononowego w danym stanie elektronowym [24].



Rysunek 3.2: **Uproszczona struktura elektronowa centrum** NV^- znajdująca się pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa z zaznaczonymi na pomarańczowo pasmami fononowymi. Zielona strzałka oznacza możliwość wzbudzania przejścia optycznego promieniowaniem o energii wyższej bądź równej $1,95\ eV$. Czerwona strzałka oznacza fluorescencję o energii niższej bądź równej $1,95\ eV$. Łamane strzałki oznaczają bezpromieniste przejścia do najniższego stanu wibracyjnego w danym stanie elektronowym. Oprócz przejść tryplet-tryplet, ważną rolę pełnią też stany singletowe, o których więcej w podrozdziale 3.4 i w pracy[25].

3.2 Rola symetrii i teorii grup w opisie struktury energetycznej centrum NV^-

Obliczenie struktury elektronowej dla centrum NV^- opiera się o teorię orbitali molekularnych i wykorzystanie symetrii centrum. Korzystając z teorii grup można wnioskować w jakiej formie występują orbitale w centrum NV^- [26]. Zastosowanie teorii orbitali molekularnych do opisu centrum barwnego w krysztale pierwszy raz zostało wykorzystane przez Lenefa i Randa w 1996 roku [27].

Przy wyprowadzeniu struktury elektronowej przede wszystkim należy zwrócić uwagę na symetrię centrum. Składa się ono z wakancji, w której otoczeniu jeden z czterech najbliższych, symetrycznie rozmieszczonych atomów węgla jest zastąpiony atomem azotu (Rysunek 2.2). Układ ten posiada symetrię trygonalną, czyli symetrię ostrosłupa foremnego trójkątnego, który nie jest czworościanem (w takim wypadku posiadałby symetrię tetraedralną). Taka geometria jest opisywana przez grupę symetrii C_{3v}, nazywaną również trygonalną grupą symetrii. Oś atom azotu - wakancja jest główną osią symetrii centrum.

Grupa symetrii stanowi grupę w ujęciu teorii grup, tzn. składa się z zestawu operacji symetrii, które spełniają warunki dla grupy:

1. Wykonanie dwóch operacji symetrii daje jako rezultat przekształcenie również będące operacją symetrii z danej grupy.
2. Wykonywanie operacji symetrii jest łączne.
3. Tożsamość jest operacją symetrii.
4. Dla każdego przekształcenia z grupy istnieje przekształcenie odwrotne.

Operacjami symetrii są obroty, odbicia, przesunięcia i operacje permutacji, które pozostawiają układ niezmienionym. W ujęciu mechaniki kwantowej można powiedzieć, że hamiltonian układu jest niezmienniczy względem tych operacji. Centra barwne są obiektami (defektami) punktowymi, dlatego w ich przypadku wystarczy ograniczyć się do operacji obrotów i odbić.

Grupę można opisać poprzez jej reprezentację, czyli zestaw macierzy, których iloczyny są operacjami z grupy. Każda grupa posiada nieskończenie wiele reprezentacji, tak jak na nieskończenie wiele sposobów można składać operacje z danej grupy. Interesujące są takie reprezentacje, które będąc możliwie najprostsze, oddają równocześnie pewną własność grupy. Reprezentacją nieredukowalną nazywa się taką, która posiada możliwie najniższy wymiar.

W szczególności każda z nieredukowalnych reprezentacji własnych danej grupy odpowiada konkretnej wartości własnej i opisuje symetrię stanu własnego. Wymiar macierzy reprezentacji nieredukowalnej odpowiada stopniowi degeneracji stanu własnego. Jednowymiarowe reprezentacje są oznaczane symbolami A lub B, dwuwymiarowe literą E. Trzy nieredukowalne reprezentacje grupy C_{3v} to: dwie jednowymiarowe oznaczone A_1 i A_2 oraz jedna dwuwymiarowa E.

3.3 Struktura elektronowa centrum NV^-

Istnienie stanu trypletowego ($S = 1$) w NV^- jako pierwsi zarejestrowali Loubser i van Wyk [28]. Następnie, z pomiarów laserowego wypalania dziur [29], ODMR (*optically detected magnetic resonance*) [30] oraz heterodynowania ramanowskiego [31] ustalono, że stan podstawowy jest trypletem. Całkowity spin implikuje parzystą liczbę elektronów.

Istnienie wakancji powoduje obecność niewysyconych wiązań lub inaczej mówiąc elektronów nie uczestniczących w budowie wiązań kowalencyjnych kryształu diamentu. Każdy z trzech sąsiednich atomów węgla dostarcza jeden elektron, atom azotu posiada o jeden elektron walencyjny więcej niż węgiel, zatem dostarcza dwa elektrony. W rezultacie centrum NV^0 posiada pięć elektronów walencyjnych. Nabywając dodatkowy elektron NV^0 staje się NV^-, które posiada sześć elektronów. Korzystając z teorii orbitali molekularnych, elektrony w centrum NV^- można opisać za pomocą orbitali, z których dwa transformują się jak nieredukowalna reprezenta-

cja A_1 a jeden jak reprezentacja E. W ogólności orbitale molekularne oznacza się dużymi literami, lecz jeśli są to orbitale jednoelektronowe to stosuje się zapis małych liter. Zgodnie z tym centrum NV^- posiada dwa orbitale a_1 i jeden orbital e. Z rozważań dotyczących przekrywania się ładunków wynika, że orbitale a_1 mają niższą energię niż orbital e [32]. Uwzględniając dodatkowy spinowy stopień swobody, konfiguracja elektronowa o najniższej energii zakłada dwa elektrony na orbitalu a_1, następne dwa elektrony na drugim orbitalu a_1, i dwa elektrony na orbitalu e, czyli $a_1^2 a_1^2 e^2$. Ponieważ pierwszy orbital a_1 jest umieszczony w paśmie walencyjnym diamentu [33], to można go wykluczyć z rozważań dotyczących struktury elektronowej NV^- (ponieważ jest zawsze obsadzony). W rezultacie konfigurację o najniższej energii można zapisać jako $a_1^2 e^2$. Wzbudzenie jednego elektronu z orbitalu a_1 do orbitalu e daje konfigurację $a_1 e^3$. Wzbudzenie kolejnego skutkuje konfiguracją e^4.

Każda z powyższych konfiguracji obsadzeń orbitali zawiera stany o różnej symetrii. Dla konfiguracji $a_1^2 e^2$ istnieją trzy możliwe stany: $^3A_2$, $^1A_1$, ^1E. Konfiguracja $a_1 e^3$ umożliwia istnienie stanów ^3E i ^1E, zaś konfiguracja e^4 stanu $^1A_1$. Górny indeks wskazuje na stopień degeneracji spinu. Aby uporządkować powyższe stany na skali energii trzeba założyć pewną energię potrzebną do przeniesienia elektronu z orbitalu a_1 na orbital e (ε) oraz skorzystać z reguły Hunda, która mówi że stany o wyższym stopniu degeneracji leżą niżej niż stany o niższym stopniu degeneracji. Dodatkowo trzeba uwzględnić mieszanie stanów o takiej samej symetrii poprzez oddziaływanie kulombowskie [26]. Rożnica w konfiguracji dwóch stanów ^1E polega na wymianie jednego elektronu pomiędzy orbitalami a_1 i e, z tego względu stany te będą ze sobą silnie oddziaływać. Dwa stany $^1A_1$ również będą oddziaływać kulombowsko, jednak ten efekt wymaga przejścia dwuelektronowego dlatego jest dużo słabszy i można go z powodzeniem zaniedbać.

W rozważaniach dotyczących struktury elektronowej NV^- należy wziąć również pod uwagę oddziaływanie spin-orbita (SO) oraz spin-spin (SS), które mają wpływ na postać stanów trypletowych [32]. Składowa oddziaływania SO równoległa do osi kwantyzacji z powoduje rozszczepienie stanu ^3E na dwa stany dubletowe E i E' oraz

parę (A_1, A_2). A_1 i A_2 są dodatkowo rozszczepione oddziaływaniem SS, które również przesuwa E i E'. Zewnętrzne pole magnetyczne oraz wewnętrzne naprężenia w krysztale redukują symetrię układu, a tym samym przesuwają energie podpoziomów stanu wzbudzonego i dodatkowo rozszczepiają dublety E i E' (Rysunek 3.4).

Z powyższego widać, że stan wzbudzony składa się z sześciu podpoziomów. Tak jest w istocie dla centrów w niskich temperaturach, gdy można zaniedbać wpływ wibracji termicznych na stany elektronowe.

3.3.1 Struktura elektronowa centrum NV w temperaturze pokojowej

W temperaturze pokojowej oddziaływania elektronowo-fononowe powodują zniesienie przyczynku od oddziaływania SO, w efekcie stan ^3E można traktować jako orbitalny singlet, na który ma wpływ tylko oddziaływanie SS.

Oddziaływanie SO nie modyfikuje stanu podstawowego $^3A_2$. Stan ten jest rozszczepiony poprzez oddziaływanie SS na poziom $|A_2, S_z\rangle$ o symetrii A_1 oraz podwójnie zdegenerowany poziom ($|A_2, S_x\rangle$,$|A_2, S_y\rangle$) o symetrii E. Degeneracja ($|A_2, S_x\rangle$,$|A_2, S_y\rangle$) jest zniesiona z powodu naprężeń w krysztale, w których wyniku kierunki x i y nie są symetrycznie równoważne. Hamiltonian stanu podstawowego $^3A_2$ w obecności pola magnetycznego $\mathbf{B}$ ma postać:

$$\mathcal{H}^{fs}_{(^3A_2)} = DS_z^2 + E_{gs}(S_x^2 + S_y^2) + g_s\mu_B\mathbf{B}\cdot\mathbf{S}. \tag{3.1}$$

Energia stanu $|A_2, S_z\rangle$ w pierwszym rzędzie nie zależy od pola magnetycznego, jest to stan o magnetycznej liczbie spinowej $m_s = 0$. Stany $|A_2, S_x\rangle$,$|A_2, S_y\rangle$ są charakteryzowane przez liczby $m_s = 1$ i $m_s = -1$. Rozszczepienie poziomów $m_s = 0$ i $m_s = \pm 1$ wynosi $D = 2,87\ GHz$ i jest słabo zależne od temperatury i naprężeń w krysztale [34]. Rozszczepienie E_{gs} stanów $m_s = 1$ i $m_s = -1$ zależy od naprężeń obecnych w krysztale (w badanych próbkach jest rzędu kilku MHz). Stany te są rów-

nież rozszczepiane polem magnetycznym w wyniku efektu Zeemana. W pierwszym rzędzie rozszczepienie jest określone przez magneton Bohra $\mu_B = 9,274 \times 10^{-24}\ J/T$ oraz współczynnik żyromagnetyczny centrum NV^- $g_s = 2,003$ i wynosi $5,6\ MHz/G$

3.3.1.1 Struktura nadsubtelna stanu podstawowego

Stany elektronowe NV^- są sprzężone poprzez oddziaływanie nadsubtelne [35] ze spinem jądrowym $\mathbf{I}$ atomu azotu tworzącego centrum. Dla azotu ^{14}N o spinie równym $I = 1$ stałe sprzężenia nadsubtelnego mają wartości $A_\parallel = -2,16\ MHz$ (osiowa stała nadsubtelna) i $A_\perp = -2,7\ MHz$ (poprzeczna stała nadsubtelna). Hamiltonian stanu podstawowego z uwzględnieniem struktury nadsubtelnej ma postać:

$$\mathcal{H}_{(^3A_2)} = \mathcal{H}^{fs}_{(^3A_2)} + A_\parallel S_z I_z + A_\perp (S_x I_x + S_y I_y) + P I_z^2 - g_I \mu_N \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}. \tag{3.2}$$

W hamiltonianie występuje stała P odpowiadająca jądrowemu kwadrupolowemu momentowi elektrycznemu, g_I - jądrowy współczynnik magnetyczny oraz magneton jądrowy μ_N, który ma wartość ok. trzy rzędy wielkości mniejszą niż magneton Bohra, przez co ostatni człon powyższego równania można najczęściej zaniedbać.

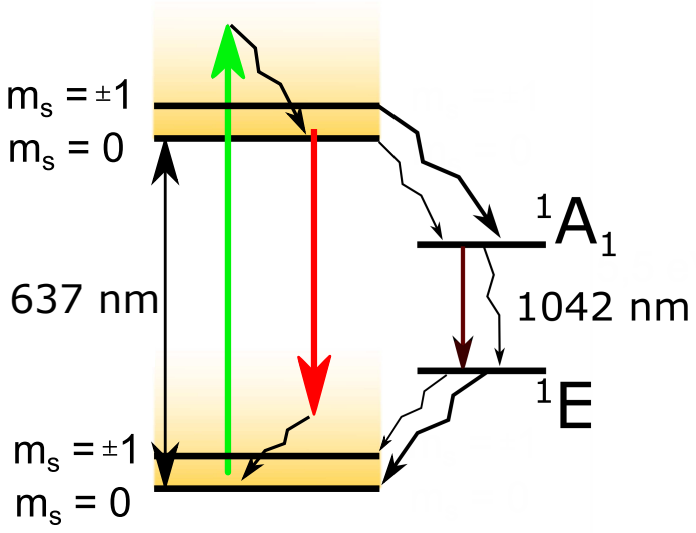
Oprócz sprzężenia ze spinem jądra ^{14}N obserwuje się też wpływ innych jąder - ^{13}C, ^{15}N. Dokładny opis struktury energetycznej poziomu podstawowego można znaleźć w pracy M. Doherty'ego *et al.* [34].

3.4 Stany singletowe i pompowanie optyczne

Z rozważań o symetrii nie wynika gdzie dokładnie na skali energetycznej są umiejscowione poziomy singletowe. Z teorii korzystającej z orbitali molekularnych wynika, że singlety $^1A_1$, ^1E $(a_1^2 e^2)$ i ^1E $(a_1 e^3)$ mają energie porównywalne ze stanami trypletowymi, natomiast $^1A_1$ (e^4) leży powyżej [32]. Wyjaśnienie struktury stanów singletowych wiąże się ze zrozumieniem procesu pompowania optycznego w centrach

NV^-i dokonało się dopiero w ostatnich latach. W 2004 roku Harrison *et al.* pokazali, że pod wpływem wzbudzenia optycznego przejścia pomiędzy stanami trypletowymi następuje preferencyjne obsadzenie podpoziomu $|A_2, S_z\rangle$ stanu podstawowego [36], który można traktować również jak podpoziom o $m_s = 0$. Niedługo później ta sama grupa w pomiarach EPR (*electron paramagnetic resonance*) określiła stopień polaryzacji stanu podstawowego na ok. 80% [37].

W celu wyjaśnienia procesu pompowania optycznego Manson *et al.* zaproponowali, że pomiędzy stanami trypletowymi leży singlet $^1A_1$ ($a_1^2e^2$), który sprzęga się z niektórymi podpoziomami stanów trypletowych [32]. Zapostulowano, że przejście



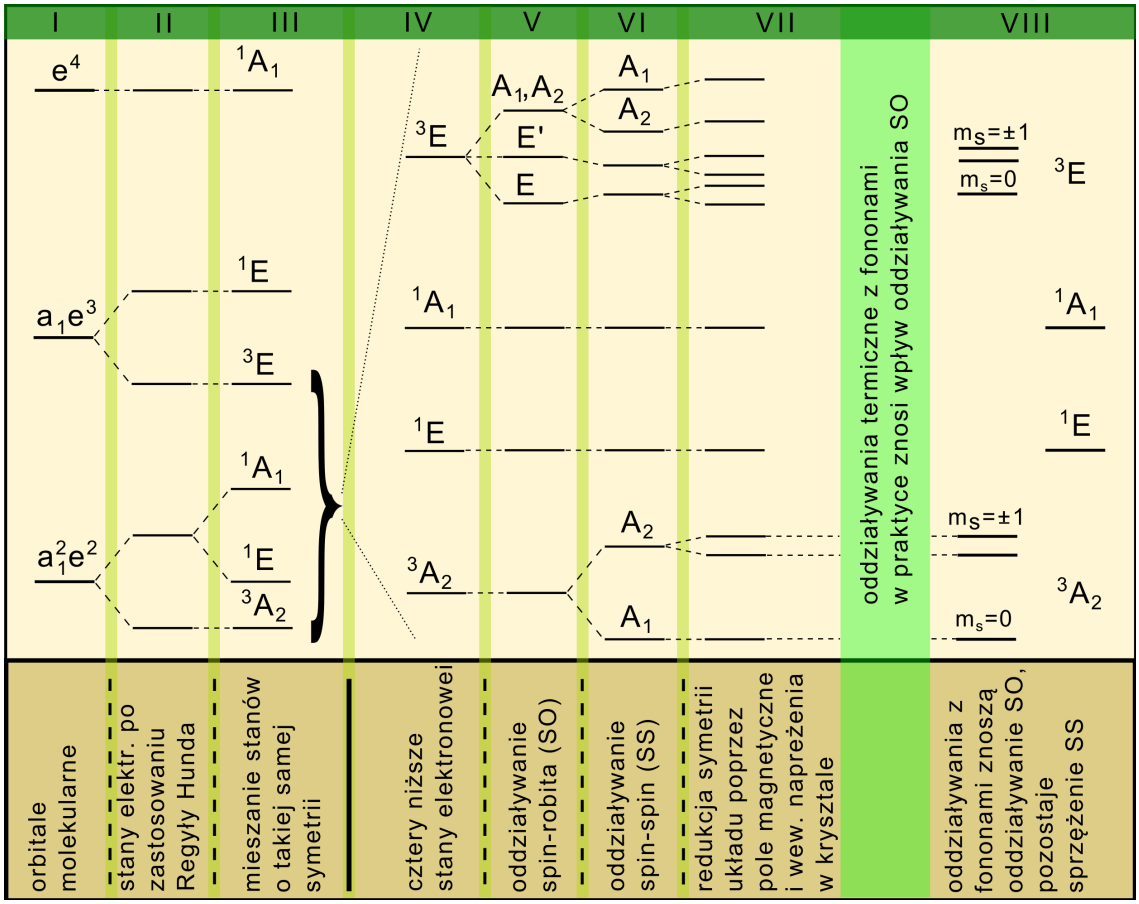
Rysunek 3.3: **Mechanizm pompowania optycznego** przestawiony na schemacie struktury elektronowej centrum NV^-w temperaturze pokojowej. Strzałka zielona oznacza światło wzbudzające przejście między stanami trypletowymi. Czerwona i bordowa strzałka oznacza optyczną deekscytację do niższego poziomu. Strzałki łamane oznaczają deekscytację bezpromienistą. Stany singletowe $^1A_1$ i ^1E leżą pomiędzy stanami trypletowymi. Odległość między nimi odpowiada długości fali 1042 nm. Prawdopodobieństwo przejścia ze wzbudzonego stanu trypletowego do stanu $^1A_1$ zależy od magnetycznej liczby kwantowej m_s i jest mniejsze z podpoziomu o $m_s = 0$ niż z podpoziomów o $m_s = \pm 1$. Proces ten jest odpowiedzialny za kreowanie polaryzacji spinowej w stanie podstawowym [38].

to zachodzi pomiędzy stanami ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^1E$, ze wskazaniem, że stan ${}^1E$ leży wyżej.

Z pomiarów opisanych przez przez grupę Mansona w [26, 38] wynika, że dwa (a nie jeden) poziomy singletowe (${}^1A_1$ oraz ${}^1E$)(Rysunek 3.3) są umiejscowione pomiędzy poziomami trypletowymi, z sugestią, że leżą one bliżej stanu wzbudzonego niż podstawowego. W tej samej pracy pokazano występowanie emisji światła w podczerwieni odpowiadającj długości fali 1042 nm (w cytowanej pracy podano wartość 1046 nm, jednak później okazało się, że był to błąd w druku [25])

Udział stanów singletowych w procesie pompowania optycznego jak i ich uporządkowanie na skali energii został potwierdzony przez Acostę *et al.* [25].

Z rozważań teoretycznych oraz z analizy wyników doświadczalnych wynika, że ze stanu wzbudzonego ${}^3E$ zachodzi przejście interkombinacyjne do singletu ${}^1E$. Ważnym jest, że prawdopodobieństwo tego przejścia zależy od stanu spinowego m_s i jest dużo większe dla podpoziomów o $m_s = \pm 1$ niż dla podpoziomu o $m_s = 0$. Stan ${}^1E$ dekscytuje (radiacyjnie - 1042 nm oraz nieradiacyjnie) do metastabilnego stanu ${}^1A_1$. Z tego stanu NV^- relaksuje do stanu podstawowego ${}^3A_2$, przy czym preferencyjnie zachodzi przejście do stanu o $m_s = 0$ [25]. Proces ten odpowiada za kreowanie polaryzacji spinowej w stanie podstawowym w wyniku wzbudzania przejścia optycznego ${}^3A_2 \leftrightarrow {}^3E$ pomiędzy stanami trypletowymi. Pomimo długiego czasu życia wykreowanej polaryzacji (T_1) stopień polaryzacji nie osiąga 100%. Powodem jest prawdopodobnie poprzeczna składowa oddziaływania spin-orbita, mieszająca składowe E i E' stanu wzbudzonego, które posiadają różne magnetyczne liczby spinowe ($m_s = 0$ i $m_s = \pm 1$). Takie mieszanie umożliwia istnienie przejść optycznych między stanami trypletowymi ze zmianą m_s (które w innym wypadku byłyby zabronione), co uniemożliwia całkowitą polaryzację stanu podstawowego [32].



Rysunek 3.4: **Struktura elektronowa centrum** NV^-**.** Kolumny od lewej do prawej pokazują rozkład poziomów energetycznych z uwzględnieniem kolejnych oddziaływań. Pierwsza kolumna (I) pokazuje trzy orbitale molekularne, których postać wynika z symetrii układu. Ich odległość (ε) na skali energii odpowiada energii wzbudzenia jednego elektronu z orbitalu a_1 na orbital e. Druga kolumna (II) uwzględnia istnienie spinu i regułę Hunda, trzecia kolumna (III) pokazuje zniesienie degeneracji stanów $^1A_1$ i ^1E ze względu na mieszanie stanów o tej samej symetrii. Kolumny od IV do VII pokazują 4 niższe stany z kolumny III z uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita, spin-spin, z zewnętrznym polem magnetycznym oraz w wyniku naprężeń występujących w krysztale. Ósma kolumna (VIII) pokazuje stany, w których oddziaływanie SO zostało zniwelowane przez wibracje termiczne kryształu oddziałujące ze strukturą elektronową. Struktura elektronowa zaczerpnięta z [26].

Rozdział 4

Definicje pojęć relaksacji spinowej

Jedną z atrakcyjnych możliwości, które oferują centra NV^- jest koherentna manipulacja spinem tych obiektów. Z tego punktu widzenia istotne jest aby czas relaksacji spinowej był jak najdłuższy. Spin centrum NV^- zamkniętego w krysztale jest dość dobrze odizolowany od wszelkich zakłóceń zewnętrznych, jednak istnieją źródła zakłóceń wewnątrz kryształu, które sąsiadując z centrum NV^-zaburzają jego koherentną ewolucję. W szczególności pola magnetyczne lub obiekty obdarzone własnym momentem magnetycznym są głównymi źródłami poprzecznej relaksacji spinowej. Zakłócenia takie polegają najczęściej na oddziaływaniach dipol-dipol, a do ich głównych źródeł zalicza się przede wszystkim izotop węgla ^{13}C, którego jądro posiada spin 1/2. Kolejnymi źródłami zaburzeń są spiny sąsiednich atomów azotu oraz sąsiednich centrów NV^-. Z kolei podłużna relaksacja spinowa jest spowodowana głównie oddziaływaniem z drganiami termicznymi sieci krystalicznej diamentu.

W następnych rozdziałach będą wprowadzone pojęcia relaksacji spinowej [39] i czasów T_2^*, T_2, T_1 dotyczące centrum NV^-. Nie analizowano tych pojęć, z punktu widzenia magnetycznego rezonansu jądrowego (MRJ), czy spinowego rezonansu elektronowego (ESR, *electron spin resonance*), ponieważ zostało to doskonale opisane na długo przed pierwszymi badaniami centrów barwnych w diamencie. Matematycznie jest to to samo zjawisko, tylko przebiegające w różnych systemach fizycznych

(spin elektronowy NV^-, a spin jadrowy protonu). Dlatego metody eksperymentalne stosowane do badań relaksacji spinu NV^- zostały "pożyczone" od standardowo używanych w technikach MRJ [39, 40].

4.1 Defazowanie, dekoherencja

Spójna ewolucja wypadkowej magnetyzacji zespołu spinów może zostać zaburzona przez oddziaływania z innymi spinami. Przez zespół spinów rozumiemy tu pojęcie *spin ensemble* (tłumaczone również jako populacja spinów, co jednak łatwo pomylić z populacją stanu energetycznego). Takie oddziaływania mogą powodować defazowanie/ dekoherencję, które są charakteryzowane przez czasy T_2^* i T_2. W literaturze terminów defazowanie i dekoherencja używa się często wymiennie do określenia poprzecznej relaksacji spinowej. Czasy T_2 i T_2^*są natomiast precyzyjnie określone. T_2 opisuje defazowanie jednorodne, a T_2^* defazowanie niejednorodne. Czasem w literaturze rozdziela się oba pojęcia i defazowaniu przypisuje źródła niejednorodne, zaś dekoherencję opisuje się jako defazowanie jednorodne [15]. W niniejszej pracy autor stosuje ten podział, ze względów praktycznych, ułatwiających opis. Procesy jednorodne są to procesy, które tak samo i w sposób niezmienny w czasie wpływają na wszystkie rozważane obiekty. Zatem źródła defazowania jednorodnego będą w taki sam sposób wpływać na każde z centrów w rozważanym zespole. Dla pojedynczego centrum takie procesy są stałe w czasie. Analogicznie wszystkie inne procesy nazywane są procesami niejednorodnymi.

W praktyce eksperymentalnej nie zawsze można stwierdzić z całkowitą pewnością czy obserwuje się skutki procesów jednorodnych czy niejednorodnych. Dlatego T_2^* i T_2 najwygodnie omawiać mając na uwadze sposób ich pomiaru (taki jak metoda echa spinowego [41], czy też metoda dynamicznego odsprzęgania [42] (rozdziały 4.1.1.1, 4.1.2.1). Metoda pomiarowa może likwidować wpływ od części źródeł dekoherencji (czyli np. odfiltrowywać zakłócenia w danym paśmie częstotliwości).

Innymi słowy, metoda pomiarowa modyfikuje układ fizyczny i poprzez to definiuje mierzoną wielkość.

4.1.1 Czas defazowania T_2^*

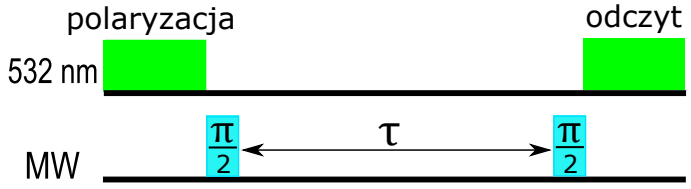
Na defazowanie opisywane przez T_2^* składa się to spowodowane niejednorodnościami w otoczeniu pomiędzy poszczególnymi spinami oraz zmianami otoczenia w czasie powstałymi w wyniku fluktuacji lokalnych pól magnetycznych. Fluktuacje lokalnych pól magnetycznych są efektem dynamiki sąsiednich spinów. Efekt defazowania niejednorodnego ma wpływ na sygnał rezonansu magnetycznego, który w przypadku centrów NV^- standardowo obserwuje się optycznie metodą ODMR (*optically detected magnetic resonance*)[43–46] (metodę ODMR opisano w rozdziale 5.1). Poszerzenie takiego rezonansu może być niejednorodne, wtedy szerokość rezonansu jest określona przez odwrotność T_2^*.

W krysztale diamentu, w którym naturalna abundancja ^{13}C wynosi $1,1\%$, oddziaływanie ze spinem jądrowym ^{13}C stanowi główne źródło defazowania magnetyzacji centrum NV^-. Szybkość defazowania zarówno dla pojedynczych centrów jak i dla zespołu została zmierzona na poziomie odpowiadającym $T_2^* \simeq 1\ \mu s$ [4, 19, 47]. Drugim znaczącym przyczynkiem do defazowania niejednorodnego są oddziaływania z spinami jądrowymi atomów azotu. Przy koncentracji azotu na poziomie 15 *ppm* ich wpływ staje się porównywalny z przyczynkiem od ^{13}C. Dla koncentracji azotu na poziomie 50 *ppm* stanowi on główne źródło defazowania z czasem relaksacji dla populacji $T_2^* = 118\ ns$ [4]. W przypadku próbek o wysokiej koncentracji centrów NV^- (powyżej 10 *ppm*) w defazowaniu biorą również udział spiny elektronowe NV^-[4].

Czas defazowania mierzony dla zespołu centrów może być znacząco krótszy od relaksacji pojedynczych NV^-. Powód stanowią niejednorodności w otoczeniu pomiędzy poszczególnymi spinami.

4.1.1.1 Pomiar czasu T_2^*

Standardowym sposobem pomiaru T_2^* jest sekwencja impulsów pola elektromagnetycznego pozwalająca odtworzyć krzywą swobodnego zaniku magnetyzacji (FID, *free induction decay*) [48]. Sekwencja ta składa się z impulsów optycznych i mikrofalowych (Rysunek 4.1). Pierwszy jest impuls optyczny poprzez pompowanie optyczne inicjalizujący spin NV^- w stanie o $m_s = 0$. Następnie spin jest przenoszony w sposób koherentny impulsem $\pi/2$ do stanu będącego superpozycją stanów o $m_s = 0$ i $m_s = +1$, po czym ewoluuje swobodnie przez czas τ. Po tym czasie drugim impulsem $\pi/2$ spin jest z powrotem rzutowany na stany $m_s = 0$ i $m_s = +1$. Końcowy rozkład stanów m_s jest mierzony poprzez intensywność fluorescencji [49].



Rysunek 4.1: **Sekwencja impulsów do pomiaru swobodnego zaniku magnetyzacji (FID).** Na zielono zaznaczono impulsy optyczne, na niebiesko zaznaczono impulsy mikrofalowe.

Pomiar powtarza się dla różnych wartości τ. W przypadku zespołu centrów, relaksacja poprzeczna może być szybsza niż oscylacje FID. W takim przypadku prostszym sposobem jest pomiar szerokości rezonansu ODMR dla różnych mocy mikrofal, co zostało pokazane m.in. w pracy doktorskiej dra Mrózka [50]. Wykreślenie otrzymanych szerokości w funkcji mocy mikrofal i mocy lasera, a ich ekstrapolacja do zerowej mocy pozwala na zmierzenie czasu T_2^* nie zaburzonego przez pole mikrofalowe.

4.1.2 Czas poprzecznej relaksacji spinowej T_2

Jak wspomniano wyżej, czas T_2 opisuje szybkość procesu dekoherencji spinu, czyli poprzecznej relaksacji spinowej. W odróżnieniu od procesów defazowania niejednorodnego, które są zdeterminowane przez wszystkie niejednorodne oddziaływania z otoczeniem (jak np. zewnętrznymi polami magnetycznymi), czas dekoherencji T_2 można rozumieć jako wielkość będącą bezpośrednio właściwością centrum NV^-. Podobnie jak przy czasie $T_2{}^*$ głównymi przyczynkami do czasu T_2 są oddziaływania z sąsiednimi spinami ^{13}C, ^{14}N.

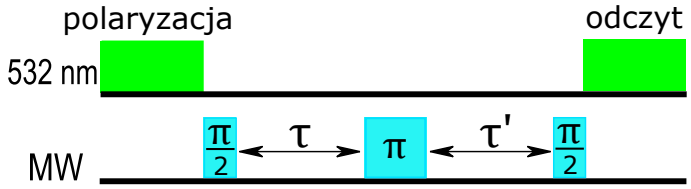
W centrach NV^- udało się otrzymać najdłuższy czas dekoherencji zaobserwowany w ciele stałym w temperaturze pokojowej ($T_2 = 1,8\ ms$) [19]. Został on zmierzony w specjalnie przygotowanej próbce diamentu czystego izotopowo (zawartość ^{12}C wynosiła ok. $99,7\%$).

W rozdziale 4.1 wspomniano, że czas dekoherencji wygodnie jest definiować ze względu na sposób jego pomiaru. Czas T_2 można traktować jako wartość specyficzną dla danego centrum NV^-. W celu jego niezakłóconego pomiaru trzeba w pewien sposób zlikwidować wpływ fluktuacji lokalnych i globalnych pól magnetycznych. Taką funkcję spełnia sekwencja echa Hahna [41], nazywanego też echem spinowym. Do bardziej efektywnych metod odsprzęgania spinu NV^- od zewnętrznych fluktuacji należą metody tzw. odsprzęgania dynamicznego (*dynamical decoupling*) [42]. W praktyce eksperymentalnej, w zależności od tego jaką metodę konkretnie zastosowano, czy też jak wydajnie udało się odsprząc NV^- od wpływu otoczenia, to taki czas T_2 dostaniemy w wyniku doświadczenia.

4.1.2.1 Pomiar czasu T_2

Najczęściej używaną metodą do pomiaru czasu T_2 jest metoda echa spinowego. Stosowana w niej sekwencja impulsów eksperymentalnie różni się nieznacznie od sekwencji impulsów FID (rozdział 4.1.1.1). Dokładnie w połowie pomiędzy impulsami

$\pi/2$ przykłada się impuls π, który ma za zadanie odwrócić fazę spinu o 180 stopni (Rysunek 4.2).

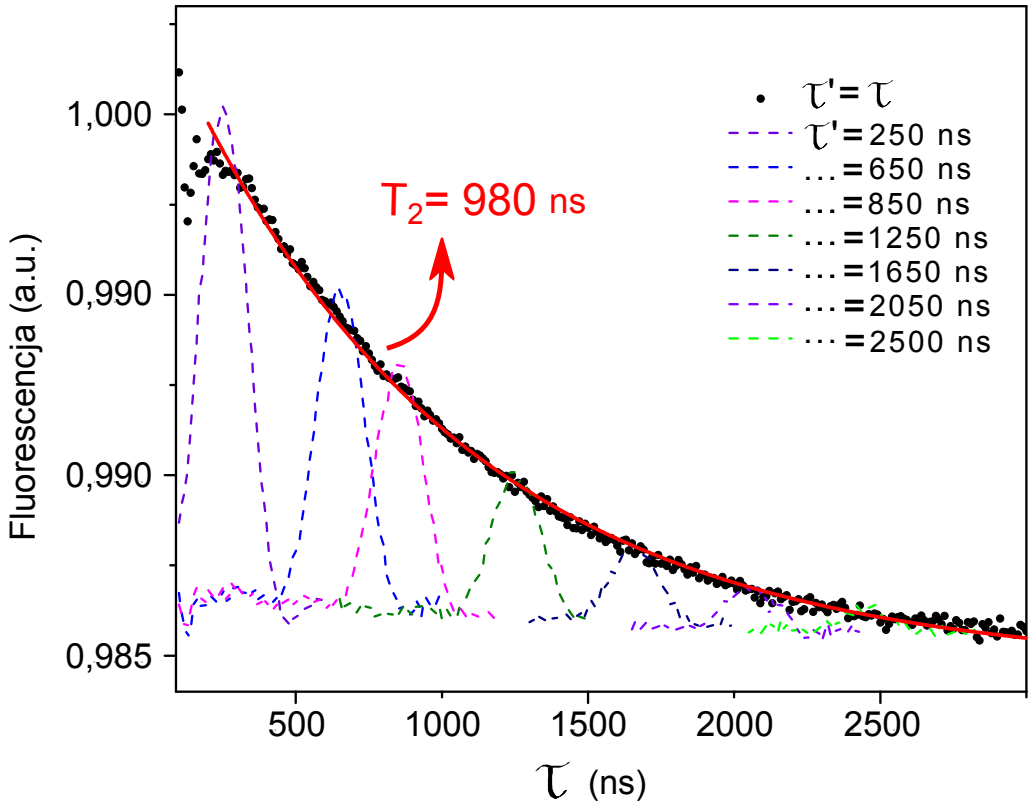


Rysunek 4.2: **Sekwencja impulsów do echa spinowego.** Na zielono zaznaczono impulsy optyczne, na niebiesko zaznaczono impulsy mikrofalowe.

Podczas pierwszego etapu swobodnej ewolucji (o długości τ) spin (lub spiny) nabywa pewną fazę, która jest zdeterminowana m.in. przez lokalne fluktuujące pola magnetyczne. Fluktuacje pola magnetycznego powodują niejednorodne defazowanie (szybkość tego procesu to $\frac{1}{T_2{}^*}$). Po odwróceniu fazy ewolucja zachodzi dokładnie odwrotnie, zatem po czasie $\tau' = \tau$ układ powinien wrócić do stanu wyjściowego. Czyli stan spinowy powinien zostać "nienaruszony" przez proces defazowania. Powyższy mechanizm działa jeśli założymy, że sekwencja impulsów jest znacznie szybsza niż procesy, które powodują defazowanie. W praktyce oznacza to, że pozbędziemy się wpływu tylko części źródeł defazowania.

Jeżeli pomiar zostanie przeprowadzony w funkcji czasu τ, zaś τ' będzie stałe, to wynikiem będzie rezonans reprezentujący "echo spinowe" powstałe po czasie $2\tau'$. Na rysunku 4.3 przestawiono otrzymane przez autora echa dla różnych czasów τ za pomocą aparatury omówionej szczegółowo w rozdziale 6.1. Pomiar przeprowadzono na próbce E1. Otrzymane rezonanse są narysowane przerywanymi liniami. Każdy rezonans (w odrębnym kolorze) odpowiada osobnemu pomiarowi echa spinowego dla wybranej wartości τ'.

W przypadku gdy celem jest zarejestrowanie krzywej odpowiadającej dekoherencji o czasie zaniku T_2 to przeprowadza się pomiar, w którym $\tau' = \tau$, jego wynikiem jest eksponencjalnie malejąca krzywa (czarne punkty na rysunku 4.3).



Rysunek 4.3: **Echo spinowe**. Przykładowy pomiar czasu T_2 ($\tau' = \tau$) oraz echa spinowego dla kilku wybranych wartości czasu τ' dla próbki E1. Rezonanse zaznaczone przerywaną linią w różnych kolorach są sygnałami echa spinowego powstałego po czasie $2\tau'$. Czarne punkty są wynikiem pomiaru krzywej dekoherencji. Czerwoną krzywą zaznaczono funkcję dopasowaną do zaniku eksponencjalnego wyznaczonego przez czarne punkty (zaburzenie dla małych $\tau < 150\ ns$ nie było brane pod uwagę). Stała zaniku dopasowanej krzywej odpowiada połowie czasu T_2 (pomiar dla $\tau' = \tau$ jest efektywnie funkcją proporcjonalną do $exp(\frac{-t}{2\tau})$).

Sekwencję echa spinowego można rozszerzyć dodając kolejne impulsy π. Taka technika nosi nazwę dynamicznego odsprzęgania. Pierwszy pomysł zastosowania większej liczby impulsów został podany przez Carra i Purcella [51]. Obecnie jest to popularna technika pozwalająca wydłużyć efektywny czas dekoherencji w centrach NV^- w której stosuje się od kilkunastu do kilkuset impulsów [42, 52–54]. Na technikę dynamicznego odsprzęgania można patrzeć jak na zastosowanie filtra częstotliwości, likwidującego wpływ szumów o częstości powyżej pewnej wartości, która jest określona przez rodzaj zastosowanej sekwencji. Fundamentalnym ograniczeniem na czas T_2 jest czas podłużnej relaksacji spinowej T_1 [55].

4.1.3 Czas podłużnej relaksacji spinowej T_1

Czas podłużnej relaksacji spinowej T_1 [39], nazywany jest również czasem relaksacji spin-sieć. Nazwa wynika z tego, że głównym przyczynkiem do podłużnej relaksacji spinowej są oddziaływania z fononami. W celu stwierdzenia jaka jest natura oddziaływania spinu NV^- z fononami potrzebne są pomiary relaksacji w funkcji temperatury. Pierwsze pomiary zależności czasu relaksacji od temperatury w centrach NV^- zaprezentował w 1991 roku Redman *et al.* w [56]. W tej pracy czas relaksacji spin-sieć mierzono metodą paramagnetycznego rezonansu elektronowego (EPR), dodatkowo oświetlając próbkę światłem lasera barwnikowego o długości fali 637 nm, co znacząco wzmacniało sygnał EPR. Pomiar był wykonany w zakresie temperatur od 100 do 400 K w polu magnetycznym ok. 300 mT. Otrzymane wyniki pozwoliły stwierdzić, że za relaksację w temperaturach od 100 do 400 K odpowiada dwufononowy proces typu Orbacha [40]. Mniej więcej od temperatury pokojowej w górę, za relaksację T_1 jest odpowiedzialne głównie rozpraszanie typu ramanowskiego drugiego rzędu [57], gdzie szybkość relaksacji ${T_1}^{-1}$ jest proporcjonalna do piątej potęgi temperatury.

Naturę podłużnej relaksacji spinowej dokładnie opisano w niniejszej pracy w rozdziale 6. Metody pomiaru czasu T_1 opisano w rozdziale 8.

Rozdział 5

Manipulacja spinem

5.1 Optycznie rejestrowany rezonans magnetyczny

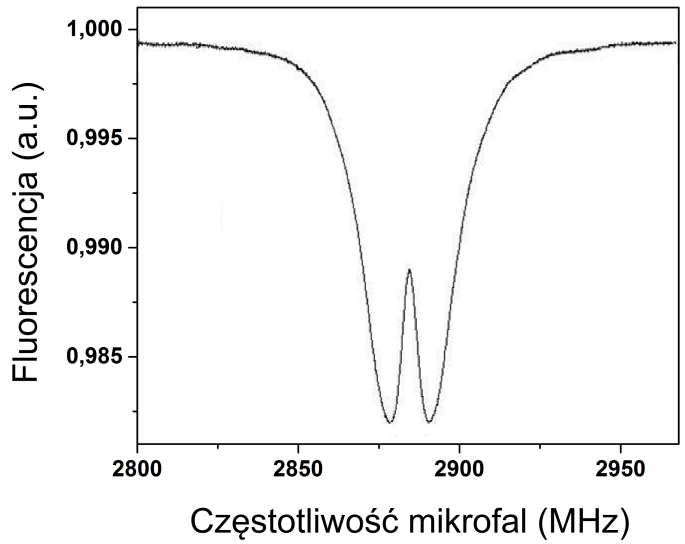
Metoda ODMR czyli optycznie rejestrowanego rezonansu magnetycznego polega na pomiarze metodami optycznymi (poprzez rejestrację natężenia światła emitowanego lub pochłanianego) rezonansowych przejść między stanami spinowymi badanej próbki. Po raz pierwszy została opisana w trzech niezależnych pracach w 1967 roku [43–45]. Jej opis można znaleźć np. w podręczniku Hakena i Wolfa [46]. Poza skrótem ODMR, spotyka się również skróty FDMR (F - *fluorescence*), ADMR (A - *absorption*). ODMR najczęściej jest stosowany jako spektroskopowa metoda badawcza elektronowego stanu paramagnetycznego pokazująca strukturę energetyczną cząsteczki/obiektu oraz jej oddziaływanie z otoczeniem.

ODMR w centrach NV^- po raz pierwszy zaobserwowali van Oort, Manson i Glasbeek w 1988 roku [30]. W tej samej pracy pokazali także optycznie zarejestrowane oscylacje Rabiego oraz eksperymenty echa spinowego. Do tej pory są to podstawowe narzędzia pracy z centrami NV^-.

Pomiar ODMR w centrach NV^- można wykonać na dwa sposoby - impulsowy oraz w trybie ciągłego wzbudzenia (CW, *continous wave*). W obu przypadkach ce-

lem jest zbadanie zależności natężenia fluorescencji w funkcji częstotliwości mikrofal oddziałujących ze stanem podstawowym centrum.

Zaletą metody impulsowej w stosunku do metody CW jest zwiększona amplituda sygnału, a więc i stosunku sygnału do szumu (przy założeniu takiego samego poziomu szumów). Drugą zaletą jest mniejsza energia mikrofal deponowana w próbce przy tej samej mocy źródła, jako że mikrofale są dostarczane w krótkich impulsach. Drugi sposób jest szybszy i przez to częściej stosowany. Polega na ciągłym wzbudza-



Rysunek 5.1: Przykład optycznie rejestrowanego rezonansu magnetycznego ODMR dla centrum NV^- w zerowym polu magnetycznym (próbka E1).

niu przejścia optycznego, co z jednej strony zapewnia polaryzację stanu podstawowego i przeniesienie populacji do podpoziomu o $m_s = 0$ a z drugiej pozwala na ciągłą rejestrację fluorescencji. Równocześnie ze wzbudzeniem optycznym do centrum dostarcza się sygnał mikrofalowy (MW) o zmiennej częstotliwości. W praktyce częstotliwość MW jest modulowana (przemiatana) liniowo (np. sygnałem w kształcie piły), a rejestracja sygnału fluorescencji jest zsynchronizowana z sygnałem wyzwalającym skanowanie MW. Przykład takiego widma jest przedstawiony na rysunku

5.1. Na rysunku widać sygnał fluorescencji zarejestrowany w zerowym polu magnetycznym i znormalizowany do jedności. W pobliżu częstotliwości 2880 MHz następuje spadek sygnału - widać rezonans ODMR. Rozszczepienie rezonansu odpowiada rozszczepieniu podpoziomów o $m_s = \pm 1$ związanemu z naprężeniami w krysztale diamentu.

5.2 Oscylacje Rabiego

W układzie dwóch poziomów $|1\rangle$, $|2\rangle$ o różnicy energii $\hbar\omega_0$, oddziałujących z polem elektromagnetycznym o częstości ω zachodzi zjawisko oscylacji Rabiego. Polega ono na oscylacji prawdopodobieństwa obsadzenia obu poziomów z częstością zależną od amplitudy pola sprzęgającego B oraz odstrojenia $(\omega - \omega_0)$ częstości pola od częstości przejścia. W przypadku pola o częstości rezonansowej, oscylacje te zachodzą z częstością Rabiego:

$$\Omega = \frac{\mu B}{\hbar}, \tag{5.1}$$

gdzie μ to moment dipolowy przejścia.

Jeżeli $\omega \neq \omega_0$, to układ oscyluje z tzw. uogólnioną częstością Rabiego:

$$\Omega_R = \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \Omega^2}. \tag{5.2}$$

Zakładając że układ w chwili początkowej jest w stanie $|1\rangle$, to prawdopodobieństwo znalezienia układu w stanie $|2\rangle$ zmienia się zgodnie z równaniem:

$$P(|2\rangle) = \frac{\Omega^2}{\Omega_R^2} sin^2\Big(\frac{\Omega_R t}{2}\Big). \tag{5.3}$$

Po włączeniu pola sprzęgającego stany $|1\rangle$ i $|2\rangle$ przestają być stacjonarnymi stanami własnymi układu. Wielkość Ω_R mówi o sile sprzęgania obu poziomów polem elektromagnetycznym i może być stosowana do jego pomiaru. Jeżeli amplituda

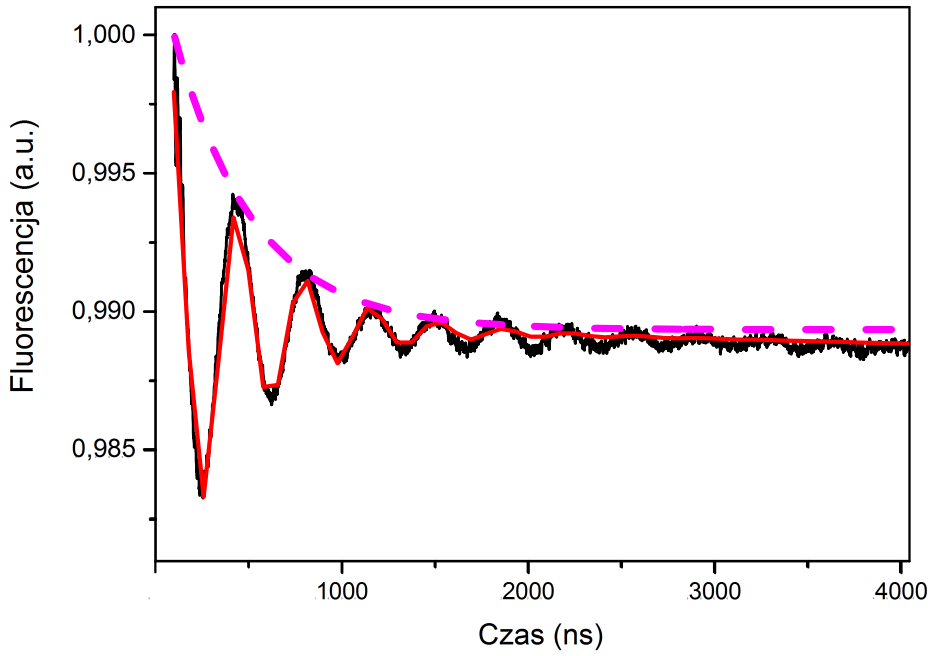
pola B jest znana, to pomiar Ω_R można wykorzystać do wyznaczenia momentu magnetycznego μ.

Zjawisko oscylacji Rabiego jest często wykorzystywane do deterministycznej manipulacji stanem kwantowym. Chcąc przeprowadzić układ ze stanu $|1\rangle$ do stanu $|2\rangle$ w koherentny, tzn. odwracalny sposób, należy przyłożyć impuls fali elektromagnetycznej będący w rezonansie względem przejścia między tymi poziomami o precyzyjnie dobranym czasie trwania t, tak aby $\Omega_R t = \pi$. Korzystając z tego opisu można posługiwać się pojęciami takim jak impuls π, impuls $\pi/2$, itd. Takie przygotowanie stanu jest selektywne - rezonansowo zależne od dostrojenia pola do rezonansu $\Omega = \Omega_0$.

W praktyce rzadko obserwuje się oscylacje Rabiego o stałej amplitudzie. Ze względu na proces defazowania spinów, oscylacje zanikają ze stałą czasową τ, która odpowiada czasowi $T_2{}^*$ z uwzględnieniem dodatkowych zaburzeń układu wywołanych przez zewnętrzne pola elektromagnetyczne.

$$C(t) = C_0 - bt + A\sin(2\pi\frac{t - t_c}{w})\exp(\frac{-t}{\tau}). \tag{5.4}$$

W przypadku rejestracji optycznej przejść rezonansowych, funkcja $C(t)$ opisuje fluorescencję układu z oscylacjami Rabiego wymuszonymi w chwili $t = 0$ i zanikającymi eksponencjalnie ze stałą czasową $\tau \sim T_2{}^*$. Parametr $(C_0 - bt)$ jest średnią fluorescencją układu w przypadku braku oscylacji (wolno zmienną, $b \sim 10^{-7}\ s^{-1}$ z powodu niewyjaśnionego dryfu fluorescencji), t_c jest związane z początkową fazą oscylacji, A jest amplitudą oscylacji, w jest okresem oscylacji. Na rysunku 5.2 przedstawiono przykładowe oscylacje Rabiego zarejestrowane w próbce E1 z dopasowaną krzywą wg. równania 5.4 (czerwona linia) oraz krzywą pokazującą eksponencjalny charakter zaniku amplitudy oscylacji (fioletowa linia). Impuls π dla przedstawionych na rysunku 5.2 oscylacji wynosi 180 ns.



Rysunek 5.2: **Przykładowe oscylacje Rabiego** (próbka E1) w stanie podstawowym. Centra NV^- wzbudzane w trybie ciągłym światłem laserowym (532 nm) i polem mikrofalowym rezonansowym z przejściem $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ dla centrów równoległych do pola magnetycznego ($B = 83\ G$). Czarna krzywa przedstawia dane eksperymentalne. Fioletowa krzywa pokazuje eksponencjalny charakter zaniku amplitudy oscylacji. Czerwona krzywa pokazuje dopasowaną funkcję $C(t)$ (równanie 5.4) oscylacji o stałej czasowej zaniku $\tau = (830 \pm 10)\ ns$ oraz okresie oscylacji $w = (360 \pm 19)\ ns$.

Rozdział 6

Pomiary czasów podłużnej relaksacji spinowej w funkcji pola magnetycznego i temperatury

W pracy Redmana *et al.* [56] opisano doświadczalne badania zależności podłużnej relaksacji spinu elektronowego (opisywanej przez czas T_1) od temperatury. Wyniki wskazywały, że głównymi mechanizmami odpowiedzialnymi za relaksację są dwufononowe rozpraszanie Ramana oraz procesy typu Orbacha. Jarmola *et al.* [55] pokazali, że w niskich temperaturach podłużna relaksacja spinowa nie zależy od temperatury. Pokazali ponadto silną zależność czasu T_1 od pola magnetycznego, spowodowaną relaksacją krzyżową (*cross relaxation*) [58] pomiędzy różnie ukierunkowanymi centrami NV^-, jak również pomiędzy centrami NV^- a substytucyjnymi atomami azotu (centrami P1).

Główna część niniejszej pracy w rozdziałach 6.2, 6.3 rozwija badania z prac [55, 56] i pomaga w wyjaśnieniu zjawiska relaksacji T_1. W rozdziale 6.2 zaproponowano jakościowy opis mechanizmu odpowiedzialnego za relaksację T_1 w zerowym polu magnetycznym oraz w pobliżu 595 G. Interpretacja tych wyników opiera się

o oddziaływania typu dipol-dipol pomiędzy sąsiadującymi centrami barwnymi. Rezultaty przedstawione w tych rozdziałach zostały opublikowane w pracy [59].

6.1 Układ eksperymentalny

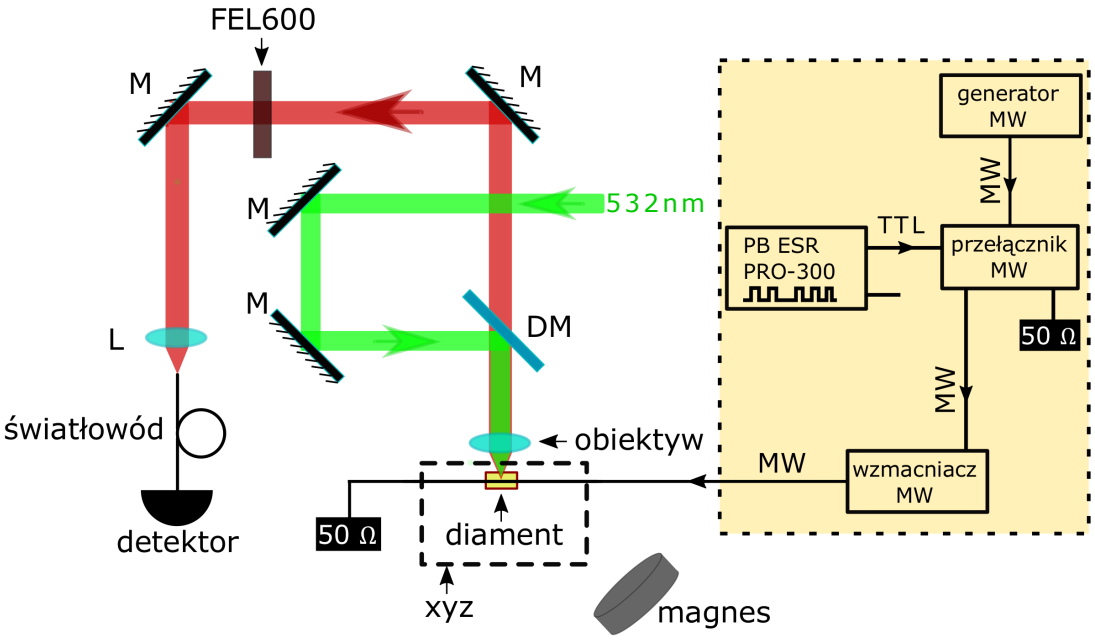
Przedstawione w tej pracy wyniki pomiarów wykonywanych przez autora zostały otrzymane w dwóch laboratoriach – w Zakładzie Fotoniki w Instytucie Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie oraz w grupie Prof. Dmitry Budkera na Uniwersytecie Kalifornijskim w Berkeley.

Typowy układ eksperymentalny do badania centrów barwnych metodami optycznymi jest oparty o układ obrazowania konfokalnego [4]. Ognisko wiązki światła wzbudzającego fluorescencję jest rozmyte dyfrakcyjnie, szczególnie wzdłuż kierunku z (wzdłuż osi wiązki), a dodatkowo rejestrowany sygnał pochodzi z całego oświetlonego obszaru próbki, a nie tylko z obszaru ogniska. Aby zniwelować ten efekt stosuje się przesłonę o małym rozmiarze, umieszczoną przed detektorem, na której ogniskuje się sygnał fluorescencji. Taka filtracja przestrzenna pozwala odciąć część sygnału pochodzącą spoza dobrze określonego ogniska wiązki wzbudzającej. W przeprowadzonych eksperymentach rolę przesłony pełnił światłowód, którym sygnał fluorescencji był przekazywany bezpośrednio do detektora.

Jeśli nie zaznaczono inaczej, to pomiary zostały przeprowadzone w zakresie temperatur od 10 do 400 K. W celu indukowania przejść pomiędzy stanami spinowymi stanu podstawowego centrów NV^- wykorzystano pole mikrofalowe o częstotliwości ok. 3 GHz dostarczone w pobliże próbki. W pierwszych doświadczeniach stosowano drucik miedziany o średnicy 70 μm położony na powierzchni diamentu (w przypadku próbek E2, S5, W5) w następnych zoptymalizowany obwód drukowany umieszczony bezpośrednio za próbką (próbki E1, E8)[60, 61].

Pomiary wykonane zostały z wykorzystaniem statycznych pól magnetycznych w zakresie od 0 do 400 G. Kierunek pola kontrolowano albo za pomocą układu

trzech par cewek w konfiguracji Helmholtza albo za pomocą magnesu stałego zamontowanego wzdłuż wybranego kierunku z możliwością regulacji odległości magnesu od próbki. Ze względu na małe obszary (rzędu 10 μm) obrazowanej części próbki, nie było problemu z jednorodnością pola magnetycznego.



Rysunek 6.1: **Schemat układu eksperymentalnego.** Oznaczenia na rysunku: wiązka lasera o długości fali 532 nm przedstawiona jest zieloną ciągłą lini; M - lustro dielektryczne Thorlabs BB1-E02; DM - lustro dichroiczne Thorlabs DMLP567; FEL600 - filtr Thorlabs FEL600; L - soczewka pokryta powłoką antyrefleksyjną dla zakresu długości fali od 600 do 1000 nm; detektor - fotodioda lawinowa Thorlabs APD110A; obiektyw mikroskopowy Olympus UPLFLN 40X;PB ESR PRO-300 - programowalna karta do generacji krótkich impulsów TTL; xyz - układ do pozycjonowania próbki w przestrzeni.

Układy w obu laboratoriach nie były identyczne i od eksperymentu do eksperymentu ulegały zmianom i przeróbkom. W układzie krakowskim stosowano:

- Źródło światła o długości fali 532 nm i maksymalnej mocy 10 W - laser Lighthouse Photonics, model Sprout H.

- Elementy układu optycznego: lustra dielektryczne Thorlabs BB1-E02, soczewki, lustro dichroiczne Thorlabs DMLP567, filtr Thorlabs FEL600
- Modulator akusto-optyczny (AOM, *acusto-optic modulator*) AAOptoelectronics MT250-A0,5-VIS ze sterownikiem MODA250-1W umożliwiający szybkie włączanie i wyłączanie wiązki świetlnej (patrz rozdział poniżej 6.1.1)
- Obiektyw mikroskopowy Olympus UPLFLN 40X, lub soczewka do zogniskowania wiązki światła na próbce diamentowej oraz do zbierania emitowanej fluorescencji.
- Elementy mocujące próbkę w pożądanej pozycji, opcjonalnie układ do pozycjonowania próbki w przestrzeni - Standa FT72. Z reguły układ pozycjonujący jest zamocowany przy próbce albo przy obiektywie, jednak jest to zupełnie zależne od wizji eksperymentatora. W układzie w Krakowie do układu pozycjonującego przymocowana była próbka, w Berkeley - obiektyw.
- Detektor do rejestracji światła emitowanego przez próbkę. Może być to fotodioda, kamera CCD lub spektrometr, w zależności od celu pomiaru. Najczęściej stosowano fotodiody Thorlabs APD110A lub PDA36A.
- Urządzenie odbierające sygnał od detektora - oscyloskop Agilent DSO-X 3034A lub karta pomiarowa NI PCI-6035E podłączona do komputera.
- Generator sygnału mikrofalowego o częstotliwość ok. 3 GHz - SRS SG386 lub Agilent N9310A lub WindFreak SynthNV.
- Przełącznik RF MiniCircuits ZASWA-2-50DR+ służący do wytwarzania impulsów mikrofalowych, sterowany sygnałem TTL.
- Wzmacniacz sygnału mikrofalowego o mocy 16 W MiniCircuits ZHL-16W-43+.
- Emiter sygnału mikrofalowego - drucik miedziany o średnicy 70 μm położony na powierzchni diamentu (w przypadku próbek E2, S5, W5) lub poprzez zoptymalizowany obwód drukowany w postaci linii mikropaskowej umieszczony bezpośrednio za próbką (próbki E1, E8). Emiter w postali linii mikropaskowej opisano szczegółowo w publikacji Rudnicki *et al.* [60]. Zmodyfikowana wersja

służąca do generacji mikrofal o polaryzacji kołowej została opisana w pracy doktorskiej dra Mrózka [50] oraz w publikacji [61].

- Światłowód wielomodowy o średnicy 200 μm służący do filtracji przestrzennej sygnału fluorescencji zebranego z próbki i dostarczający go bezpośrednio do fotodiody.
- Programowalna karta do generacji krótkich impulsów TTL PulseBlaster PBESR-PRO-300. Karta pozwalała zaprogramować sekwencję impulsów TTL sterujących przełącznikami wiązki światła (AOM-em)oraz mikrofal.
- Źródło pola magnetycznego w postaci magnesu lub cewek w układzie Helmholtza.

6.1.1 Układ optyczny

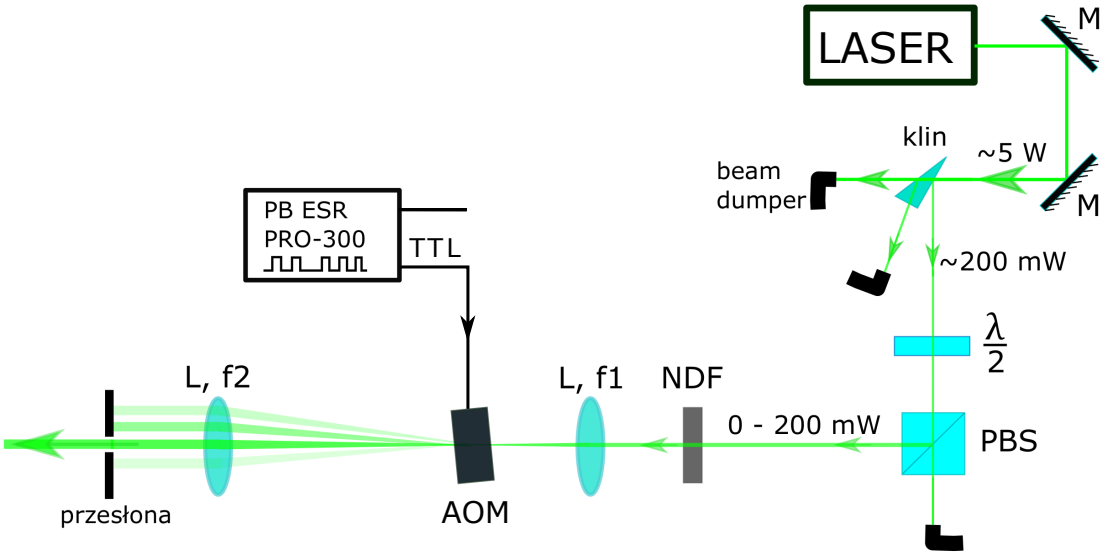
Schemat układu optycznego odpowiedzialnego za odpowiednie przygotowanie wiązki wzbudzającej przedstawiono na rysunku 6.2.

Moc wiązki laserowej kontrolowano na trzy sposoby. Pierwsze, zgrubne ustawienie polegało na wybraniu odpowiedniej mocy emitowanej przez laser. Moc wybierano z zakresu $1\ W - 10\ W$, nie była ona zmieniana w trakcie trwania cyklu pomiarowego, ponieważ jej częste zmiany pogarszały stabilność lasera.

Dla większości badań moc lasera była zbyt duża, dlatego po wyjściu z głowicy lasera moc wiązki była osłabiana ponad 10-krotnie przez odbicie od szklanego klina. Główna wiązka laserowa przechodząca przez klin oraz jedna z dwóch wiązek odbitych były zatrzymywane na elemencie pochłaniającym energię świetlną (*beam dumper*), a jedynie druga wiązka-odbita była puszczana do dalszej części układu, gdzie trafiała na płytkę półfalową ($\frac{\lambda}{2}$) a następnie na polaryzującą kostkę światłodzielącą (*polarizing beam splitter* PBS). Zmieniając orientację płytki półfalowej zmieniano równocześnie płaszczyznę polaryzacji światła. Kostka PBS jest tak skonstruowana, że odbija światło o polaryzacji równoległej do płaszczyzny podziału kostki (w układzie eksperymentalnym była to płaszczyzna prostopadła do stołu optycznego), natomiast

przepuszcza światło o polaryzacji prostopadłej. Wybierając tylko jedną z dwóch wiązek oraz zmieniając dowolnie polaryzację wiązki przed kostką PBS można regulować moc w pełnym zakresie $(0 - 100\%)$ mocy wiązki padającej na PBS. W praktyce ta regulacja nie jest pełna ze względu na straty mocy na powierzchniach płytki półfalowej oraz kostki PBS (pomimo powłoki antyrefleksyjenej pokrywającej elementy optyczne).

Trzecią metodą zmiany mocy wiązki laserowej było zastosowanie zestawu filtrów neutralnych (NDF) dla osłabienia mocy w znanym stosunku.



Rysunek 6.2: **Schemat układu eksperymentalnego, część optyczna.** Oznaczenia na rysunku: LASER przedstawia głowicę lasera o długości fali 532 nm, którego wiązka przedstawiona jest zieloną ciągłą linią, moc wyjściowa wiązki była w przedziale od 1 do 10 W. M - lustro; $\frac{\lambda}{2}$ - płytka półfalowa; PBS - polaryzująca kostka światłodzieląca; NDF - zestaw filtrów neutralnych; L, f1 - soczewka o ogniskowej f1; AOM - modulator akusto-optyczny; PB ESR PRO-300 - programowalna karta do generacji krótkich impulsów TTL.

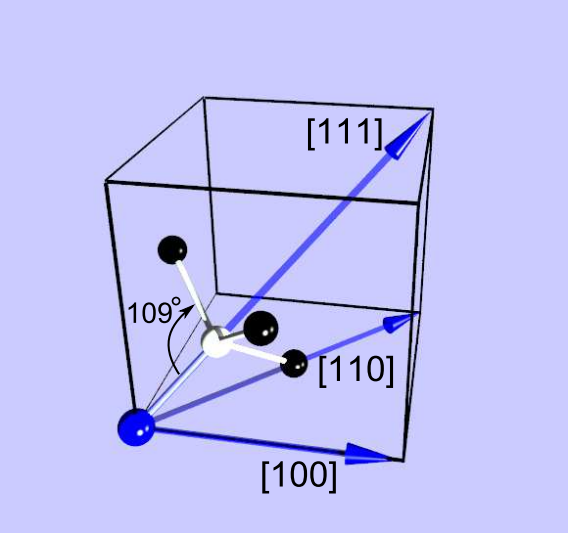
W celu przeprowadzenia pomiarów czasów relaksacji konieczne było generowanie impulsów świetlnych o kontrolowanym czasie trwania, do czego służył modulator

akusto-optyczny (AOM). Używane urządzenie działało na częstotliwości 200 MHz, czas narastania impulsu wynosił kilkadziesiąt nanosekund (zależy od wyjustowania układu). Wiązka zielonego światła wzbudzającego była skupiona na modulatorze AOM przed układem zwierciadeł służącym do pozycjonowania jej na obiektywie/soczewce. Modulator ustawiono tak, aby jak najwięcej mocy trafiało do wiązki ugiętej w +1 rzędzie dyfrakcji. W praktyce moc ta wahała się w zakresie $30\% - 60\%$ mocy padającej na modulator i zależała od precyzji ustawienia biegu wiązki.

Aby zapewnić szybkie działanie (przełączanie) modulatora wiązka musiała być na nim skupiona przez soczewkę (L) o ogniskowej $f1$, za soczewką ustawiona była druga soczewka o ogniskowej $f2$. Typowe wartości ogniskowych to 100 mm i 150 mm. Modulator ustawiono tak, aby środek kryształu uginającego światło był w ognisku obu soczewek. Zmieniając stosunek $f1$ do $f2$ kontrolowano średnicę wiązki świetlnej za modulatorem jednocześnie utrzymując ją skolimowaną za soczewką $f2$ (oczywiście wiązka była skolimowana również przed soczewką $f1$). Wiązka świetlna ugięta w pierwszym rzędzie na modulatorze miała częstotliwość przesuniętą o 200 MHz, co było wartością zaniedbywalną w przeprowadzanych eksperymentach.

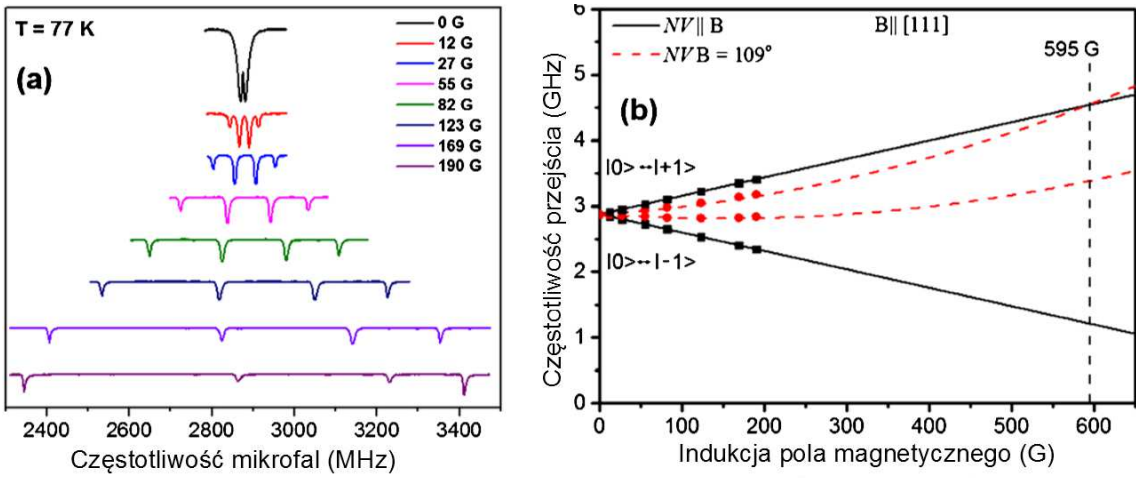
6.2 Zależność T_1 od pola magnetycznego

Naturalna oś kwantyzacji centrum NV^- jest równoległa do jednego z kierunków <111> w krysztale diamentu. Są to kierunki równoważne krystalograficznie. Pozwala to podzielić populację centrów NV^- na cztery podgrupy. Dla pola magnetycznego $\mathbf{B}$ (pogrubienie oznacza wielkość wektorową) przyłożonego wzdłuż kierunku [111], jedna z podgrup NV^- jest równoległa do kierunku pola, zaś pozostałe trzy mają osie kwantyzacji pod kątem ok. 109° do $\mathbf{B}$ (109° jest to kąt pomiędzy każdym z kierunków [111] w krysztale - Rysunek 6.3). Z punktu widzenia struktury elektronowej, te trzy podgrupy są zdegerenowane.



Rysunek 6.3: **Orientacja centrum** NV^- względem głównych kierunków krystalograficznych w diamencie.

W przypadku pola **B** przyłożonego do kryształu wzdłuż kierunku [100] wszystkie centra są ustawione pod takim samym kątem ok. 55° do kierunku **B**. Rysunek 6.4(a) prezentuje widma ODMR zmierzone dla różnych wartości natężenia pola magnetycznego przyłożonego do próbki wzdłuż kierunku [111]. Rysunek 6.4(b) pokazuje częstości przejść pomiędzy poziomami stanu podstawowego. Linie ciągłe odpowiadają centromNV^- ukierunkowanym równolegle do pola magnetycznego, dla których zależność częstości od pola magnetycznego jest liniowa. Linie przerywane odpowiadają centrom pod kątem ok. 109° do pola. W polach 0 G oraz 595 G częstości przejść są takie same dla centrów o różnych orientacjach w przestrzeni. Na rysunku 6.4(b) efekt ten jest widoczny jako przecięcie się linii w polu ok. 595 G. Jak opisano poniżej, szybkość podłużnej relaksacji spinowej znacząco wzrasta dla wartości amplitudy pola **B**, w których występuje takie przecinanie.



Rysunek 6.4: **Zależność częstotliwości rezonansu magnetycznego od pola magnetycznego.** **(a)** Widma ODMR zmierzone dla różnych wartości indukcji pola magnetycznego w temperaturze 77 K. Widma są rozsunięte pionowo dla zwiększenia czytelności. **(b)** Częstotliwość przejść w stanie podstawowym NV^- w funkcji indukcji pola magnetycznego. Czarnymi punktami oznaczono częstotliwości przejść między stanami $|0\rangle$ i $|1\rangle$ oraz $|0\rangle$ i $|-1\rangle$ dla centrów ustawionych równolegle do kierunku pola $\mathbf{B}$. Czerwonymi punktami zaznaczono częstotliwości przejść dla centrów ustawionych pod kątem 109° do kierunku pola $\mathbf{B}$. Liniami (czarna ciągła i czerwona przerywana) oznaczono zależności teoretyczne wynikające z hamiltonianu stanu podstawowego. Źródło:[59]

6.2.1 Szybkość relaksacji T_1 a kierunek pola magnetycznego

Szybkość relaksacji podłużnej nie jest stała, ale zależy od różnych czynników, m. in. od pola magnetycznego. Jednym z powodów jest relaksacja krzyżowa pomiędzy centrami NV^-, która jest uzależniona od kierunku pola magnetycznego.

Zależność szybkości podłużnej relaksacji spinowej ${T_1}^{-1}$ od kierunku pola magnetycznego badano w polu $B \simeq 50\ G$. Taka wartość indukcji pola pozwala na dobre odseparowanie poszczególnych składowych widma ODMR, oraz na pominięcie efektu skrócenia czasu T_1 w pobliżu pola $\mathbf{B} = 0\ G$ (odpowiedzialny za nie rezonans zeropolowy będzie opisany poniżej w rozdziale 6.2.2). Rysunek 6.5(a) obrazuje zmianę widma ODMR w funkcji kierunku pola $\mathbf{B}$ obracanego pomiędzy kierunkiem [110]

i [100] oraz pomiędzy kierunkiem [110] i [111].

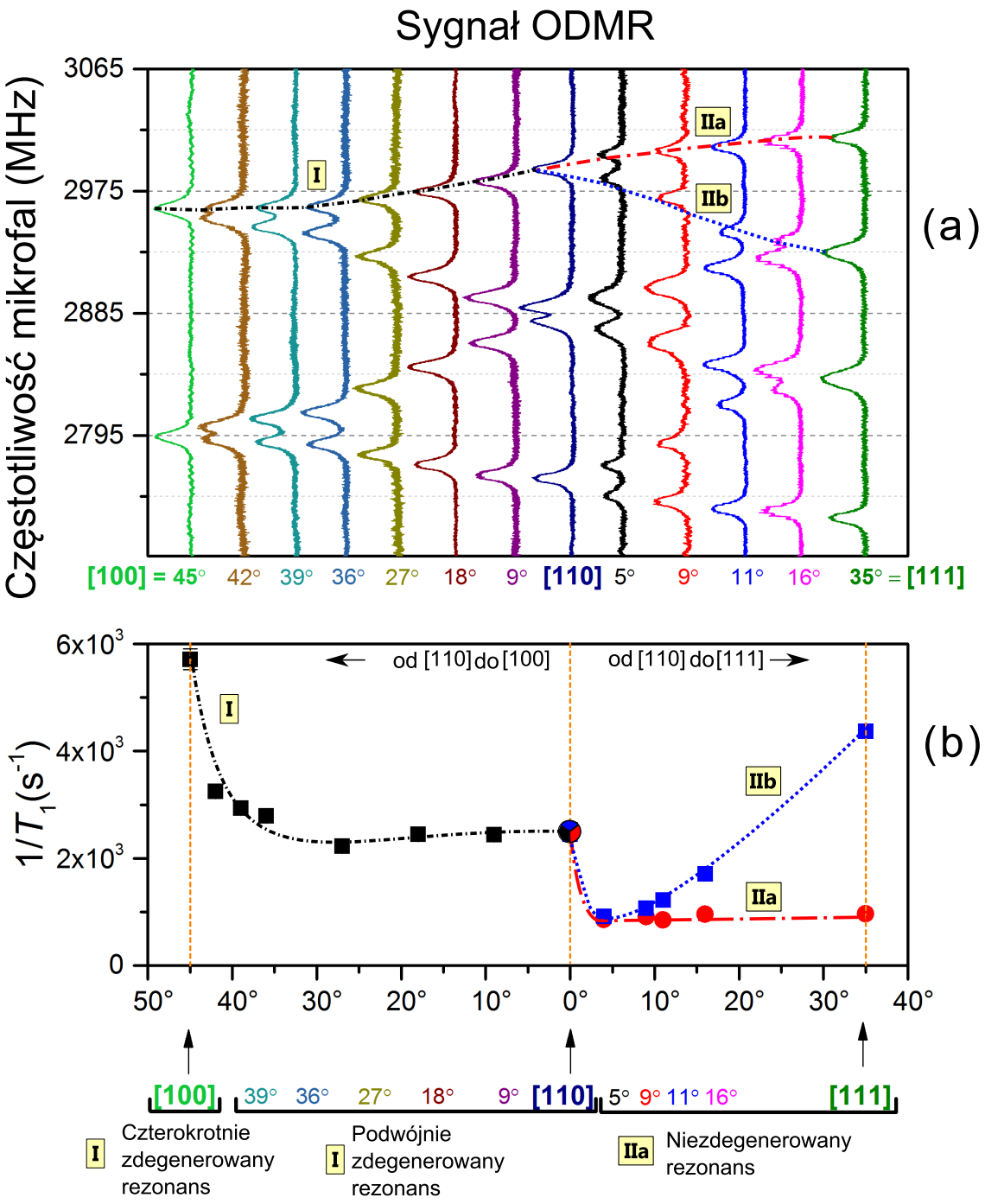
Oznaczenia I, IIa, IIb odnoszą się do wybranych rezonansów ODMR, które dla pewnych kierunków pola **B** są dobrze rozdzielone względem innych rezonansów.

Na rysunku 6.5(a) po lewej stronie w kolorze zielonym jest widoczne widmo ODMR dla kierunku pola **B** równoległego do [100]. Istnieją dwie składowe widma odpowiadające rezonansowym przejściom pomiędzy poziomami stanu podstawowego, częstotliwości przejść są takie same dla każdego z czterech kierunków centrów. Patrząc na rysunek 6.3 łatwo zauważyć, że każdy kierunków zaznaczonych białymi odcinkami tworzy taki sam kąt z każdym z kierunków [100] (równy ok. 55°). Można powiedzieć, że rezonanse są poczwórnie zdegenerowane, ponieważ odpowiadają przejściom o tej samej częstotliwości w czterech różnych grupach centrów.

Następnych sześć widm odpowiada sytuacji kierunku pola magnetycznego pomiędzy kierunkiem [100] a kierunkiem [110]. Ponownie z pomocą rysunku 6.3 można wywnioskować, że gdy kierunek pola zmienia się w tym zakresie, to można wyróżnić dwie podgrupy centrów, będące pod różnymi kątami do pola **B**, a zatem widoczne są cztery rezonanse, z których każdy jest podwójnie zdegenerowany. W przypadku granicznym gdy **B** jest równoległe do [110] jedna z tych dwóch grup tworzy kąt prosty z kierunkiem pola, zatem efektywnie zachowuje się tak jak dla pola $\mathbf{B} = 0$. Niewielkie rozszczepienie rezonansów na częstotliwości 2885 MHz wynika z naturalnych naprężeń w krysztale (patrz parametr E_{gs} w równaniu 3.1).

Zmiana kierunku pola od [110] do [111] powoduje, że podwójnie zdegenerowane rezonanse będące "po zewnętrznych stronach"widma rozszczepiają się, czyli stają się niezdegenerowane. W polu [111] jeden z tych dwóch "pojedynczych" rezonansów (np. rezonans **IIb**) staje się potrójnie zdegenerowany nakładające się z rezonansem podwójnie zdegenerowanym.

Ze zmianami widm przedstawionych na rysunku 6.5(a) są skorelowane zmiany szybkości relaksacji podłużnej przedstawionej na rysunku 6.5(b). Wskazuje on, że dla niektórych kierunków pola **B**, takich że składowe widma ODMR nakładają się



Rysunek 6.5: **Relaksacja T_1 w zależności od kierunku pola magnetycznego**. Górna część zawiera zestawienie widm ODMR z próbki S5 w temperaturze 293 K w zależności od kierunku pola magnetycznego o indukcji 50 G. Kierunek pola był zmieniany stopniowo od kierunku [100] do kierunku [110] a następnie do kierunku [111] zgodnie z wartościami kątowymi podanymi przy każdym widmie. W dolnej części przedstawiono wyniki pomiarów czasu T_1 wykonanego dla przejść odpowiadających rezonansom ODMR oznaczonym przez I, IIa oraz IIb (błędy systematyczne mieszczą się w ramach narysowanych punktów). Przerywane linie nie są dopasowanymi funkcjami, zostały zaznaczone dla uwidocznienia monotoniczności w odpowiednich zakresach. Pionowe pomarańczowe przerywane linie oznaczają kąty dla kierunków krystalograficznych [100], [110], [111]. Kąt oznaczony na osi poziomej był mierzony od kierunku [110]. Źródło:[59].

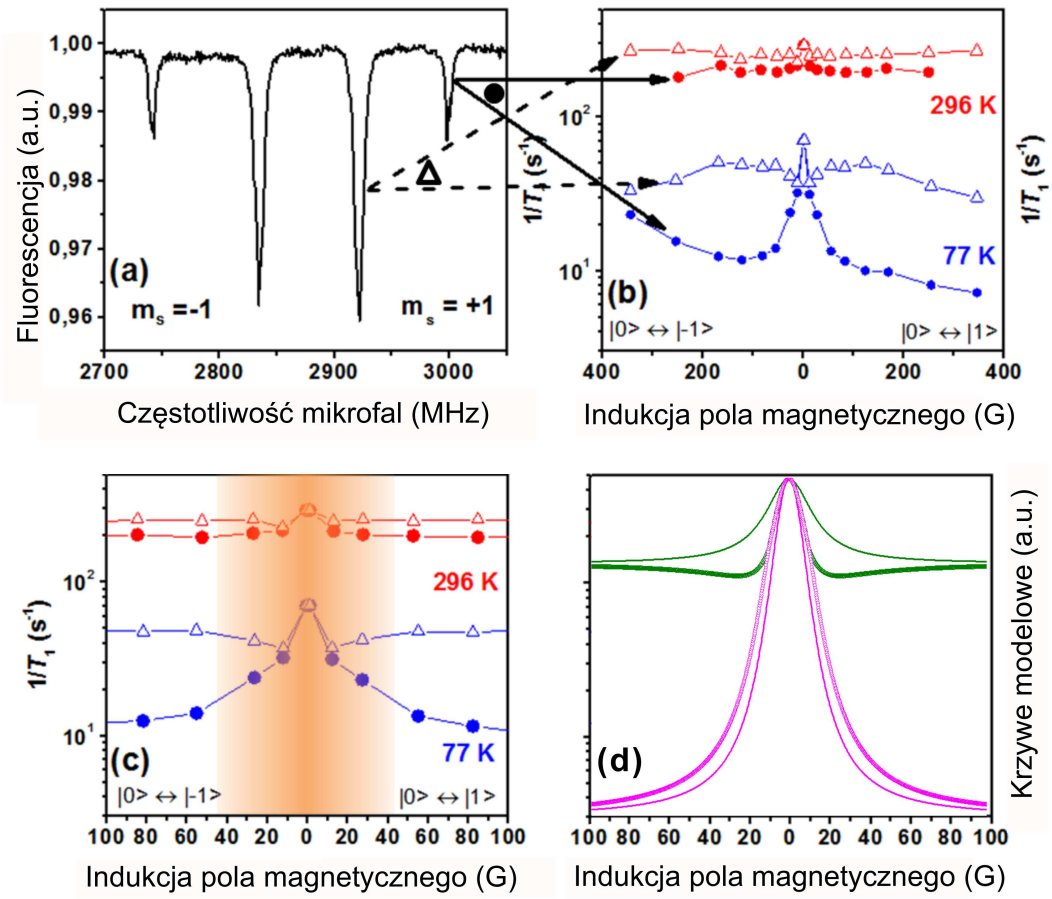
- stają się zdegenerowane - czas T_1 ulega skróceniu. Gdy czterokrotnie zdegenerowany rezonans (dla pola **B** w kierunku [100]) staje się podwójnie zdegenerowany (**I**) (efekt odchylenia pola **B** od [100] w kierunku [110]) czas T_1 wydłuża się o czynnik ok. 2 (co odpowiada dwukrotnemu skróceniu szybkości relaksacji ${T_1}^{-1}$widocznemu na rysunku 6.5(b)). Gdy niezdegenerowany rezonans **IIb** staje się potrójnie zdegenerowany (dla pola **B** w kierunku [111]), T_1 ulega skróceniu o czynnik ok. 4. Analogicznie gdy niezdegenerowane rezonanse **IIa** i **IIb** nakładają się (dla kierunku pola **B** równoległego do [110]), to T_1 ulega skróceniu o czynnik ok. 2.

Powyższy efekt wydaje się analogiczny do efektów obserwowanych w polach o indukcji 0 G i 595 G gdy energie przejść pomiędzy podopoziomami stanu podstawowego (geometrycznie) różnych grup centrów stają się takie same. Przypadek pól 595 G został opisany w [55]. Pierwszy przypadek jest natomiast w szczegółach opisany w rozdziale 6.2.2 oraz w pracy [59].

6.2.2 Rezonans zeropolowy

Zależność szybkości relaksacji ${T_1}^{-1}$ od indukcji pola magnetycznego badano dla pola ustawionego wzdłuż kierunku [111]. Jak wspomniano powyżej dla takiego kierunku pola **B** w widmie ODMR widoczne są cztery składowe. Dwie zewnętrzne odpowiadają centrom ustawionym wzdłuż pola magnetycznego. Dla tych centrów stany o $m_s = +1$ i o $m_s = -1$ są stanami własnymi. Wewnętrzne rezonanse w widmie są natomiast potrójnie zdegenerowane i odpowiadają trzem podgrupom centrów NV^- ustawionym pod kątem ok. 109° do kierunku pola **B**. Rysunek 6.6(a) pokazuje przykładowe widmo ODMR w opisanym powyżej przypadku. Porównanie szybkości relaksacji ${T_1}^{-1}$ zmierzonych dla wewnętrznych i zewnętrznych rezonansów pokazało znaczące różnice pomiędzy nimi. Zależności obrazujące te różnice pokazano na rysunkach 6.6(b,c) dla dwóch temperatur 77 K oraz 296 K.

Szybkość relaksacji wzrasta wraz z malejącą indukcją pola **B**. W punkcie $B = 0\,G$, gdzie wszystkie składowe widma ODMR nakładają się, szybkości relaksacji zbiegają



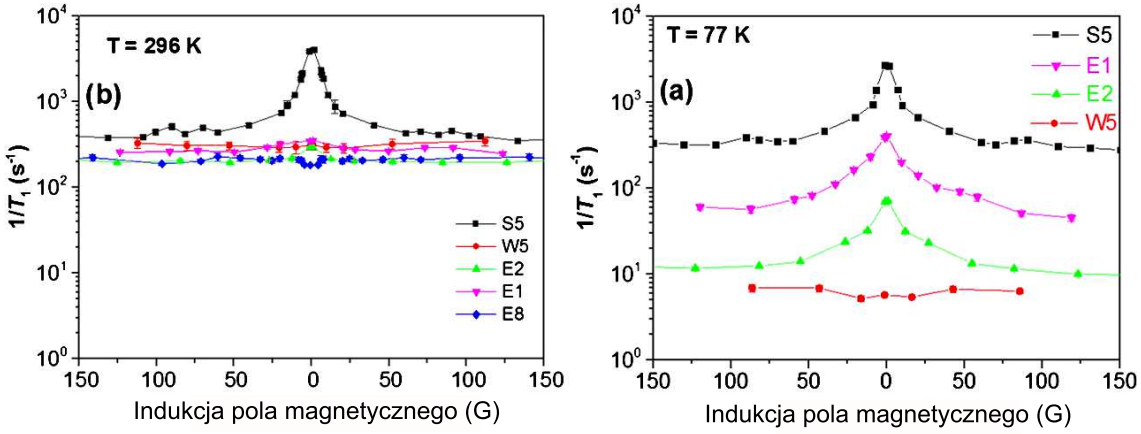
Rysunek 6.6: **Relaksacja T_1 w pobliżu zerowego pola magnetycznego**. **(a)** Przykład widma ODMR w polu magnetycznym 44 G przyłożonym wzdłuż kierunku [111] zmierzonym dla próbki E2. **(b,c)** Szybkość relaksacji ${T_1}^{-1}$ w funkcji indukcji pola magnetycznego zmierzona dla wewnętrznych (puste trójkąty) i zewnętrznych (pełne kropki) składowych widma ODMR w temperaturze 77 K (niebieski) oraz 296 K (czerwony). **(c)** Środkowy fragment wykresu z (b) pokazujący w powiększeniu obszar, gdzie impuls π w pomiarze T_1 nie był selektywny (zacieniowany na pomarańczowo fragment). **(d)** Teoretyczne krzywe Lorentza (cienka linia) oraz ich odpowiedniki wygenerowane w sposób opisany w tekście. Rysunek (d) jakościowo odwzorowuje efekt zmiany kształtu z rysunków (b, c). Gruba zielona linia odpowiada czerwonym punktom, cienka zielona linia czerwonym trójkątom z rysunków (b) i (c). Gruba różowa linia odpowiada niebieskim punktom a cienka niebieskim trójkątom z rysunków (b) i (c). Błędy systematyczne mieszczą się w ramach narysowanych punktów. Źródło:[59].

się do wspólnego maksimum, ukazując efekt rezonansu zeropolowego. Zjawisko to jest kolejną ilustracją opisanego wcześniej przyśpieszenia relaksacji gdy występuje degeneracja składowych ODMR.

Zakres małych pól magnetycznych, tam gdzie rezonanse ODMR częściowo lub całkowicie się pokrywają, związany jest z ciekawą zmianą kształtu rezonansu zeropolowego. Kształt ten jest inny dla zewnętrznych i wewnętrznych składowych widma ODMR. W szczególności rezonans odpowiadającym wewnętrznym składowym wykazuje kształt podobny do litery W: szybkość relaksacji najpierw spada, wraz ze zmniejszającym się polem, aby szybko wzrosnąć tuż w okolicy wartości $\mathbf{B} = 0\ G$. Okazuje się, że te nieoczekiwane kształty są artefaktem spowodowanym procedurą mierzenia czasu T_1 dla poszczególnych składowych widm ODMR. Tak długo jak impuls π, używany w procedurze pomiaru T_1, działa na jednym konkretnym przejściu (działa na konkretną składową widma ODMR), tak długo wynik pomiaru można przypisać do relaksacji populacji pomiędzy dwoma konkretnym podpoziomami. Jednakże w małych polach magnetycznych, tam gdzie składowe ODMR pokrywają się, impuls π przestaje być selektywny, co jest również widoczne jako przekrywanie się składowych widma ODMR w małych polach. Konsekwencją tego jest zmniejszenie prawdopodobieństwa wzbudzenia wybranego stanu (patrz równanie 5.3) Zakres pola magnetycznego (częstotliwości), w którym składowe ODMR przekrywają się zależy od mocy przyłożonych mikrofal (mocy impulsu π) i jest znacznie poszerzony dla zakresu mocy odpowiadającego pomiarowi czasu T_1 (moc przyłożona do anteny mikrofalowej:+48 dBm). Opisywany kształt jest szczególnie dobrze widoczny dla temperatury 77 K. Zacieniowany obszar wskazuje gdzie zachodzi przekrywanie się rezonansów ODMR. Efekt zmiany kształtu krzywych lorentzowskich został pokazany na rysunku 6.6(d), gdzie pogrubione linie ilustrują krzywe lorentzowskie uśrednione wzajemnie w okolicy centrum piku. Do modelu zastosowano uśrednianie ważone z wagą zależną od odwrotności kwadratu współrzędnej poziomej. Przykładowo - zielona pogrubiona krzywa jest wynikiem dodania cienkiej krzywej zielonej i cienkiej krzywej różowej przemnożonej przez parametr równy odwrotności kwa-

dratu indukcji pola magnetycznego. Obserwacja tego efektu wskazuje na możliwość popełnienia systematycznego błędu przy pomiarach T_1 w małych polach, a tym samym na znaczenie poszukiwania nowych metod wyznaczania tej wielkości.

Rysunek 6.7 pokazuje rezonanse zeropolowe dla różnych próbek zmierzone w temperaturze pokojowej i 77 K. Amplituda rezonansu zależy od próbki i zmienia się w funkcji koncentracji NV^-. W temperaturze pokojowej rezonanse zeropolowe dla próbek o stosunkowo niższej koncentracji NV^- praktycznie znikają w sygnale zdominowanym przez relaksację indukowaną fononami. W temperaturze 77 K są jednak dobrze widoczne (z wyjątkiem próbki W5).

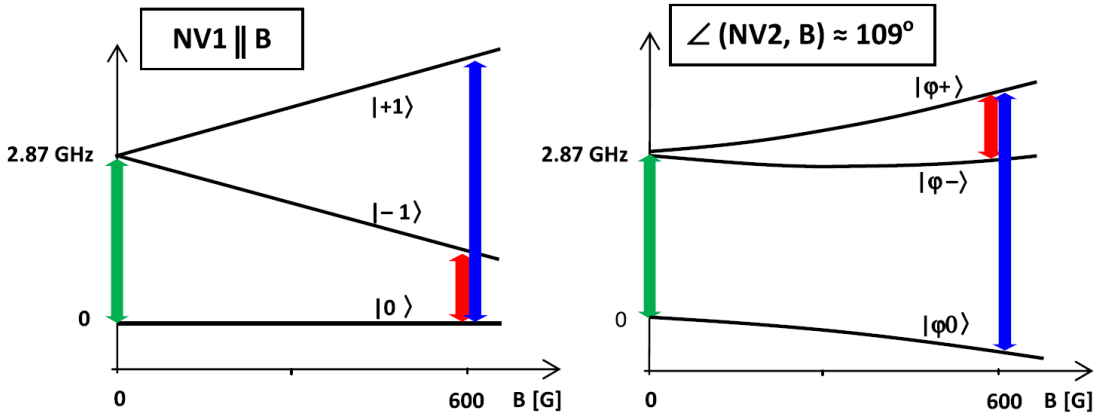


Rysunek 6.7: **Relaksacja T_1 w funkcji pola magnetycznego dla wszystkich badanych próbek** w temperaturze 296 K (a) i 77 K (b). Źródło:[59].

6.2.3 Relaksacja krzyżowa (*cross relaxation*)

Obserwowane rezonanse czasu relaksacji interpretujemy jako wynik relaksacji krzyżowej z oddziaływań dipol-dipol. Siła oddziaływania dipol-dipol zależy od kierunku zewnętrznego pola magnetycznego, w szczególności od jego orientacji względem głównych kierunków krystalograficznych w diamencie. Dla pola magnetycznego równoległego do kierunku [111] można wyszczególnić dwie podgrupy centrów (Rysu-

nek 6.8): oznaczone jako NV1 centra NV^- których osie są równoległe do kierunku pola $\mathbf{B}$ oraz NV2 odchylone od kierunku pola o ok. 109°. Gdy oś kwantyzacji jest równoległa do kierunku [111] to stany własne stanu podstawowego NV1 to $|m_s = 0\rangle$ i $|m_s = \pm 1\rangle$. Stany własne centrów oznaczonych jako NV2 są jednak inne - są to superpozycje stanów $|m_s = 0\rangle$ i $|m_s = \pm 1\rangle$ i oznaczamy je jako $|\varphi 0\rangle$, $|\varphi +\rangle$ i $|\varphi -\rangle$. W polu 595 G, częstości przejść pomiędzy $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ oraz $|\varphi +\rangle \leftrightarrow |\varphi -\rangle$ zrównują się, co schematycznie pokazano na rysunku 6.8 czerwoną strzałką.



Rysunek 6.8: **Schemat relaksacji "krzyżowej"**. Możliwe kanały relaksacji krzyżowej w oddziaływaniu pomiędzy centrami NV^-: Centrum NV1 jest ułożone równolegle do kierunku pola magnetycznego $\mathbf{B}$, centrum NV2 jest pod kątem $\sim 109°$ do $\mathbf{B}$. Pionowe pogrubione strzałki wskazują kiedy mechanizm relaksacji T_1 dipol-dipol jest wzmocniony przez efekt "krzyżowania się linii". W szczególności efekt ten zachodzi w polu 595 G dla przejść pomiędzy stanami: $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ i $|\varphi -\rangle \leftrightarrow |\varphi +\rangle$ (kolor czerwony); $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$ i $|\varphi 0\rangle \leftrightarrow |\varphi +\rangle$ (kolor niebieski) i w zerowym polu magnetycznym (kolor zielony). Źródło:[59].

Zakładając, że NV2 są w jakimś dowolnym stanie $|\psi\rangle \neq |0\rangle$, a zatem o innej polaryzacji spinowej z inaczej obsadzonymi populacjami niż NV1, dochodzimy do wniosku, że w procesie spontanicznego odwrócenia spinu (*spin - flip process*) uwolniona energia może zostać zaabsorbowana przez NV1 powodując jego depolaryzację. Analogiczna degeneracja energii pojawia się dla przejść $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$ i $|\varphi +\rangle \leftrightarrow |\varphi -\rangle$, zobrazowanych na rysunku 6.8 przez strzałkę niebieską. Oba te procesy są kana-

łami pozwalającymi na mieszanie polaryzacji spinowej pomiędzy dwoma podgrupami centrów NV^- powodującymi przyśpieszoną relaksację i skrócenie czasu T_1. Takie przyśpieszenie relaksacji ${T_1}^{-1}$ spowodowane relaksacją krzyżową pomiędzy centrami NV^- ułożonymi w różnych kierunkach zostało zaobserwowane w [55, 62] i zinterpretowane jako mieszanie stanów poprzecznymi polami magnetycznymi.

Relaksacja krzyżowa pomiędzy centrami NV^- stanowi jedno ze źródeł relaksacji T_1. Jej efekt jest widoczny, gdy różne podgrupy centrów stają się zdegenerowane. Opisywany efekt jest zatem charakterystyczny dla zespołów centrów, nie zaś dla pojedynczych obiektów, w których mogłaby zachodzić degeneracja poziomów. W tym sensie istotne jest mówienie o krzyżowaniu się linii (*line crossing*) [63] a nie o krzyżowaniu się poziomów (*level crossing*)[64].

Efekt relaksacji krzyżowej nie ogranicza się do pola 595 G. Zawsze gdy geometryczna podgrupa centrów NV^- (którą można utożsamiać z pojedynczym rezonansem ODMR) staje się zdegenerowana z inną podgrupą, efekt relaksacji krzyżowej zwiększa szybkość relaksacji ${T_1}^{-1}$. Ten sam efekt widać w zależności czasu T_1 od kierunku pola $\mathbf{B}$ (Rysunek 6.5). Jak to wykazały przedstawione powyżej wyniki przypadkiem szczególnym zdegenerowania częstości przejść, jest skrzyżowanie linii w zerowym polu magnetycznym, w którym częstości przejść między różnymi stanami są zdegenerowane (zielone strzałki na rysunku 6.8)

6.3 Zależność T_1 od temperatury

Podłużna relaksacja spinowa, również określana jako relaksacja spin - sieć, jest konsekwencją dążenia układu do stanu równowagi termodynamicznej pomiędzy podłużną składową wektora spinu a jego. W przypadku kryształu diamentu w temperaturze pokojowej otoczenie spinu stanowi sieć krystaliczna, a zatem również wibracje termiczne sieci - fonony. Zrozumienie mechanizmu relaksacji podłużnej w centrach NV^- wymaga określenia rodzaju oddziaływania spinu z fononami oraz pozostałymi

obiektami w krysztale. Ponieważ energie fononów bardzo silnie zależą od temperatury, dlatego ważnym elementem badań nad podłużną relaksacją spinową w centrach NV^- są pomiary zależności temperaturowych. Głównym celem pomiarów takich zależności prowadzonych w ramach tej pracy, było zbadanie zależności spinowej relaksacji podłużnej od koncentracji centrów NV^- w próbce.

6.3.1 Zależność T_1 od temperatury - zarys teoretyczny

Pierwsze badania relaksacji T_1 w centrach NV^- w zależności od temperatury zostały zrealizowane przez Redmana i innych [56]. Wyniki pomiarów w zakresie od 100 do 500 K wskazywały na dwa procesy rządzące relaksacją podłużną. W niskich temperaturach szybkość relaksacji jest dobrze opisywana przez dwufononowy proces Orbacha (zjawisko opisane m.in. w znanej monografii Abragama i Bleaneya o zjawisku rezonansu elektronowego [40]):

$$\frac{1}{T_1} \sim \frac{R_0 \Delta^3}{exp(\Delta/k_B T) - 1}. \tag{6.1}$$

Δ jest parametrem określanym jako energia aktywacji. Z dopasowania powyższej funkcji do danych otrzymano wartość $\Delta = 62,2 \pm 0,1\ meV$. Autorzy [56] zwracają uwagę, że energia fononu dominującego dla centrum NV^- w temperaturze 80 K wynosi 63 meV.

Drugim procesem, który zaczyna mieć znaczenie w temperaturze pokojowej i wyższych jest proces Ramana drugiego rzędu (dwufononowy proces Ramana)[57]. W tym procesie rozpraszanie fononów na centrach NV^- zachodzi z prawdopodobieństwem proporcjonalnym do T^5.

Następne badania zależności temperaturowej relaksacji T_1 w centrach NV^- przeprowadził Andrej Jarmola *et al* [55]. Potwierdzono, że relaksacja podłużna ma swoje źródło w dwufononwym procesie Orbacha oraz w procesie Ramana drugiego rzędu, Jarmola zaobserwował jednak też nową zależność. Szybkość relaksacji w niskich

temperaturach (poniżej 70 K) zależy od rodzaju próbki, ale jest stała w funkcji temperatury. Po pierwszych pomiarach wysnuto wniosek, że próbki różnią się głównie koncentracją centrów NV^- i to może byc powodem różnych czasów T_1. W podanym wyjaśnieniu stwierdzono, że relaksacja w niskich temperaturach jest wymuszana przez relaksację krzyżową z sąsiednimi centrami NV^- lub innymi obiektami paramagnetycznymi w sieci.

W pomiarach wykonanych przez autora w laboratorium w Krakowie potwierdzono zależności otrzymane przez inne grupy [40, 55, 56]. Zależność podłużnej relaksacji spinowej od temperatury może być opisana równaniem:

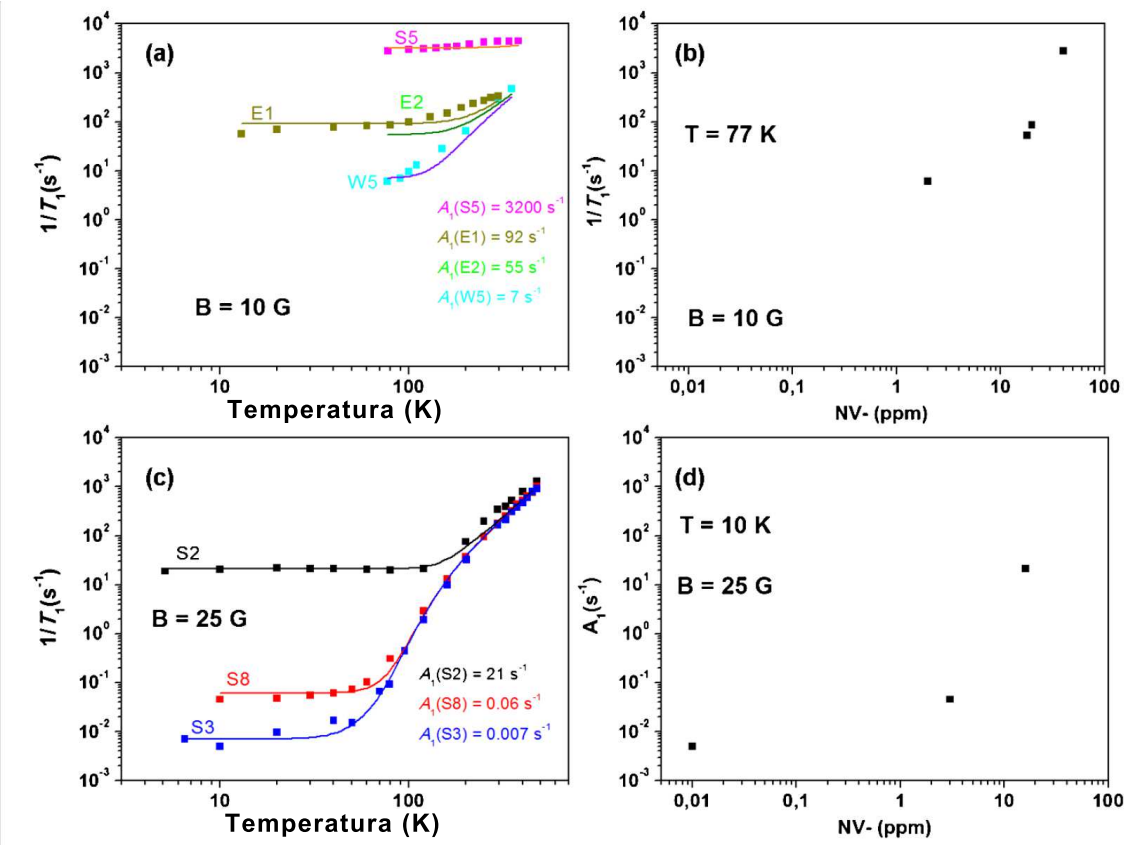
$$\frac{1}{T_1} = A_1(S) + \frac{A_2}{exp(\Delta/k_B T) - 1} + A_3 T^5, \tag{6.2}$$

gdzie A_1, A_2, A_3 i Δ są parametrami dopasowania funkcji do danych, przy czym trzy ostatnie są parametrami wspólnymi dla wszystkich próbek, natomiast $A_1(S)$ jest zależne od próbki. Wyniki te opublikowano w [59].

Pomiary przeprowadzono w polu magnetycznym skierowanym wzdłuż kierunku [100] o indukcji $B = 10\ G$. Po wstępnym potwierdzeniu, że w niskich temperaturach (poniżej 77 K) szybkość relaksacji jest stała, główne pomiary zdecydowano się przeprowadzić w zakresie temperatur $77\ -\ 300\ K$.

6.3.2 Wyniki pomiaru T_1 w funkcji temperatury

Wyniki razem z krzywymi dopasowanych funkcji przedstawiono na rysunku 6.9(a). Należy zauważyć, że koncentracje centrów NV^- widoczne na rysunkach 6.9(c),(d) nie są dokładnie znane i należy je traktować raczej jako jakościowe informacje o rzędzie wielkości. O ile w pomiarach T_1 w funkcji temperatury otrzymane wyniki są konsystentne ze wcześniejszymi, to nie pozwalają wysunąć żadnych ilościowych hipotez na temat związku relaksacji centrów z ich koncentracją. Dalsze badania powinny umożliwić znalezienie dokładnej zależności, która mogłaby zostać spożytkowana do



Rysunek 6.9: **Relaksacja T_1 w funkcji temperatury** w polu magnetycznym $B = 10\ G$ równoległym do kierunku [100] (a), i w funkcji szacowanej koncentracji centrów NV^- (b). Na rysunkach (c) i (d) dla spójności podano wyniki otrzymane w [55]. Źródło:[59].

określania koncentracji centrów NV^- w próbkach diamentowych.

Rozdział 7

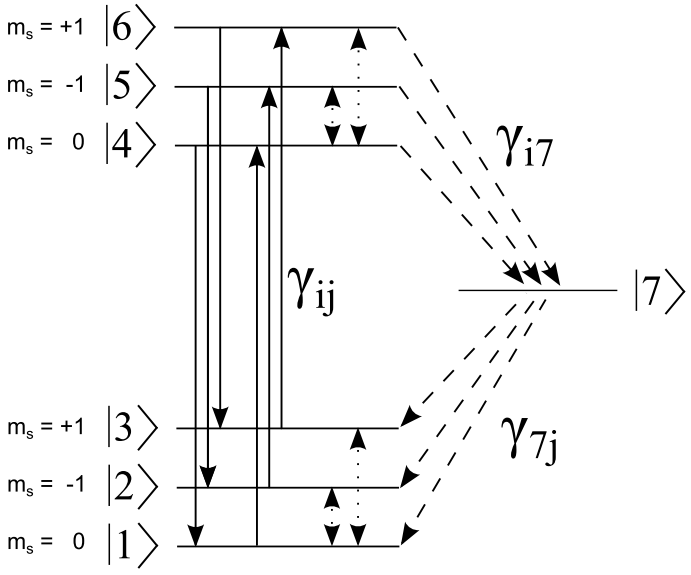
Kinetyka relaksacji populacji NV^-

W przypadku opisu i badania dynamiki populacji zespołów centrów NV^- trzeba pamiętać, że obserwowany stan jest uśredniony po wszystkich próbkowanych centrach. Każde z poszczególnych centrów ze względu na niejednorodności układu (otoczenia spinowego, naprężeń) oraz niejednorodności zewnętrznych pól elektromagnetycznych i pól stacjonarnych jest w innym stanie kwantowym. Uśrednioną populację centrów dobrze opisuje model równań szybkości relaksacji populacji (równań kinetycznych, *rate equations*). Model taki zaniedbuje efekty koherencyjne, które silnie zależą od lokalnych warunków, natomiast pozwala wyliczyć dynamikę oraz równowagowe rozkłady populacji pomiędzy stanami elektronowymi pod wpływem zewnętrznych pól, przy założeniu wystarczająco słabego oddziaływania. Każda zmiana szybkości przejścia między dowolnymi dwoma poziomami elektronowymi spowoduje zmianę równowagi w układzie.

7.1 Model struktury elektronowej

Do analizy przeprowadzonych doświadczeń zastosujemy opis dynamiki populacji z uwzględnieniem siedmiu poziomów elektronowych, po trzy na stany trypletowe -

podstawowy i wzbudzony oraz jeden symbolizujący stany singletowe (Rysunek 7.1). Dwa poziomy singletowe (opisane wcześniej) potraktowane są jako jeden (dynamika pomiędzy nimi, nie ma bowiem wpływu na szukany efekt końcowy i wychodzi poza zakres niniejszej pracy). Model opisuje relaksację populacji w układzie NV^- traktowanym jako obiekt izolowany, zakłada brak pól elektromagnetycznych za wyjątkiem pola optycznego indukującego przejścia z podstawowego do wzbudzonego stanu trypletowego. Nie są brane pod uwagę oddziaływania z fononami ani z sąsiednimi spinami. Model nie uwzględnia również struktury nadsubtelnej.



Rysunek 7.1: **Model struktury elektronowej centrum** NV^- uwzględniający siedem poziomów energetycznych. Ciągłymi strzałkami zaznaczono przejścia optyczne, kropkowanymi przejścia wewnątrz stanu podstawowego i wzbudzonego, linie przerywane oznaczają przejścia interkombinacyjne. Szybkości relaksacji populacji pomiędzy poziomami $|i\rangle$ i $|j\rangle$ są oznaczone stałymi γ_{ij}.

Populacje stanu $|i\rangle$ oznaczono jako n_i. Szybkość przejścia ze stanu$|i\rangle$ do stanu $|j\rangle$ oznaczono jako γ_{ij}. Dynamika rozkładu populacji w rozważanym układzie w funkcji

czasu opisana jest poprzez układ równań różniczkowych w następującej formie:

$$\frac{d}{dt}n_i(t) = \sum_{j=1}^{7}\Big[\gamma_{ji}n_j(t) - \gamma_{ij}n_i(t)\Big]. \tag{7.1}$$

W bazie 7×7 relaksację opisuje macierz Γ,

$$\Gamma = \begin{array}{c|ccccccc} & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & |4\rangle & |5\rangle & |6\rangle & |7\rangle \\ \hline |1\rangle & 0 & \gamma_{12} & \gamma_{13} & \gamma_{14} & 0 & 0 & 0 \\ |2\rangle & \gamma_{21} & 0 & \gamma_{23} & 0 & \gamma_{25} & 0 & 0 \\ |3\rangle & \gamma_{31} & \gamma_{32} & 0 & 0 & 0 & \gamma_{36} & 0 \\ |4\rangle & \gamma_{41} & 0 & 0 & 0 & \gamma_{45} & \gamma_{46} & \gamma_{47} \\ |5\rangle & 0 & \gamma_{52} & 0 & \gamma_{54} & 0 & \gamma_{56} & \gamma_{57} \\ |6\rangle & 0 & 0 & \gamma_{63} & \gamma_{64} & \gamma_{65} & 0 & \gamma_{67} \\ |7\rangle & \gamma_{71} & \gamma_{72} & \gamma_{73} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \tag{7.2}$$

Dla uproszczenie i poprawy czytelności, szybkości relaksacji wewnątrz stanu podstawowego i wewnątrz stanu wzbudzonego oznaczono jako γ_1, parametr odpowiedzialny za optyczne wzbudzenie ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego jako β (szybkość pompowania w znaczeniu kwantowo-optycznym), zaś szybkości przejść $\gamma_{41} = \gamma_{52} = \gamma_{63}$ oznaczono jako γ. Jako że $\gamma_{57} = \gamma_{67}$, to oznaczymy je jako γ_i. Po wstawieniu nowych oznaczeń macierz Γ wygląda następująco:

$$\Gamma = \begin{array}{c|ccccccc} & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & |4\rangle & |5\rangle & |6\rangle & |7\rangle \\ \hline |1\rangle & 0 & \gamma_1 & \gamma_1 & \beta & 0 & 0 & 0 \\ |2\rangle & \gamma_1 & 0 & \gamma_1 & 0 & \beta & 0 & 0 \\ |3\rangle & \gamma_1 & \gamma_1 & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 \\ |4\rangle & \gamma & 0 & 0 & 0 & \gamma_1 & \gamma_1 & \gamma_{47} \\ |5\rangle & 0 & \gamma & 0 & \gamma_1 & 0 & \gamma_1 & \gamma_i \\ |6\rangle & 0 & 0 & \gamma & \gamma_1 & \gamma_1 & 0 & \gamma_i \\ |7\rangle & \gamma_{71} & \gamma_{72} & \gamma_{73} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \tag{7.3}$$

7.2 Związek fluorescencji NV^- z populacją stanu podstawowego.

Intensywność fluorescencji w rozważanym układzie jest proporcjonalna do obsadzenia stanów $|4\rangle$, $|5\rangle$, $|6\rangle$ i wynosi:

$$F = \gamma_{41} n_4 + \gamma_{52} n_5 + \gamma_{63} n_6 \tag{7.4}$$

Jedną z głównych zalet centrum NV^- jest fakt, iż intensywność fluorescencji zależy od populacji stanów $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$, czyli od stopnia polaryzacji stanu podstawowego, który może być za jej pośrednictwem próbkowany [49]. Efekt ten można zademonstrować posługując się przedstawionym tu modelem. Na początek załóżmy, że cała populacja znajduje się w stanie podstawowym ($n_1 + n_2 + n_3 = 1$). Takie założenie jest uzasadnione gdy szybkość wzbudzania stanów poziomu podstawowego jest wystarczająco mała ($\beta \ll \gamma,\ \beta \ll \sum_j \gamma_{7j}$). Stopień polaryzacji stanu podstawowego P będący różnicą populacji unormowanej w stanach $|1\rangle$ oraz $|2\rangle$ i $|3\rangle$, jest

liczbą z przedziału $< -1, 1 >$ i jest proporcjonalny do n_1.

$$P = n_1 - n_2 - n_3, \tag{7.5a}$$

$$P = 2n_1 - 1. \tag{7.5b}$$

Z drugiej strony, natężenie fluorescencji również jest proporcjonalna do obsadzenia stanu $|1\rangle$, co pokazano poniżej. Dodatkowym założeniem do poniższego wyprowadzenia jest przyjęcie warunków równowagi w stanie wzbudzonym:

$$\frac{dn_4}{dt} = \frac{dn_5}{dt} = \frac{dn_6}{dt} = 0. \tag{7.6}$$

wtedy:

$$\frac{d}{dt}n_4(t) = \gamma_{14}n_1 - (\gamma_{41} + \gamma_{47})n_4 = 0, \tag{7.7a}$$

$$\frac{d}{dt}n_5(t) = \gamma_{25}n_2 - (\gamma_{52} + \gamma_{57})n_5 = 0, \tag{7.7b}$$

$$\frac{d}{dt}n_4(t) = \gamma_{36}n_3 - (\gamma_{63} + \gamma_{67})n_5 = 0. \tag{7.7c}$$

$$n_4 = \frac{\gamma_{14}}{\gamma_{41} + \gamma_{47}}n_1, \tag{7.8a}$$

$$n_5 = \frac{\gamma_{25}}{\gamma_{52} + \gamma_{57}}n_2, \tag{7.8b}$$

$$n_6 = \frac{\gamma_{36}}{\gamma_{63} + \gamma_{67}}n_3. \tag{7.8c}$$

$$F = \frac{\gamma_{41}\gamma_{14}}{\gamma_{41} + \gamma_{47}}n_1 + \frac{\gamma_{52}\gamma_{25}}{\gamma_{52} + \gamma_{57}}n_2 + \frac{\gamma_{63}\gamma_{36}}{\gamma_{63} + \gamma_{67}}n_3, \tag{7.9a}$$

$$F = \frac{\gamma\beta}{\gamma + \gamma_{47}}n_1 + \frac{\gamma\beta}{\gamma + \gamma_i}n_2 + \frac{\gamma\beta}{\gamma + \gamma_i}n_3, \tag{7.9b}$$

$$F = \frac{\gamma\beta}{\gamma + \gamma_{47}}n_1 + \frac{\gamma\beta}{\gamma + \gamma_i}(1 - n_1), \tag{7.9c}$$

$$F = \gamma\beta\Big(\frac{1}{\gamma+\gamma_{47}} - \frac{1}{\gamma+\gamma_i}\Big)n_1 + \frac{\gamma\beta}{\gamma+\gamma_i}. \tag{7.9d}$$

Wyrażenie $\dfrac{\gamma\beta}{\gamma+\gamma_i}$ dla danej szybkości pompowania β jest stałe. Aby rozstrzygnąć w jaki sposób fluorescencja F zależy od obsadzenia stanu $|1\rangle$ trzeba określić znak wyrażenia $\Big(\dfrac{1}{\gamma+\gamma_{47}} - \dfrac{1}{\gamma+\gamma_i}\Big)$.

$$\frac{1}{\gamma+\gamma_{47}} - \frac{1}{\gamma+\gamma_i} > 0 \iff \gamma_i > \gamma_{47}. \tag{7.10}$$

Warunek równoważności 7.10 jest spełniony w przypadku centrów NV^-.

$$F \sim n_1. \tag{7.11}$$

Jako rezultat z 7.5b oraz 7.11 dostajemy proporcjonalność intensywności fluorescencji do stopnia polaryzacji stanu podstawowego. Powyższy model pozwala badać dynamikę zmian rozkładu populacji w czasie w przypadku słabego wzbudzenia optycznego. W sytuacji, gdy natężenie światła jest duże, założenie $\beta \ll \gamma$, $\beta \ll \sum_j \gamma_{7j}$ przestaje być spełnione i fluorescencja zależy nieliniowo od natężenia światła. Powyższy model pokazuje liniową zależność szybkości ustalania się stanu równowagi w układzie od natężenia pola optycznego reprezentowanego przez parametr β w przypadku gdy β jest wystarczająco małe (patrz rozdział 8.2).

7.3 Relaksacja podłużna w układzie trójpoziomowym

W niniejszym rozdziale zawarto rozwiązanie pokazujące relaksację populacji układu trzech poziomów, jaki w praktyce istnieje w NV^-. Podążając za oznaczeniami z rysunku 7.1 poziomy oznaczono jako $|1\rangle$, $|2\rangle$ i $|3\rangle$, które odpowiadają stanom o $m_s = 0$,

$m_s = -1$ i $m_s = +1$. Podobnie jak w rozdziale 7, dla uproszczenia zakładamy, że wszystkie przejścia zachodzą z takim samym prawdopodobieństwem γ_1. Wtedy równania kinetyczne wyglądają następująco:

$$\frac{dn_1}{dt} = -2\gamma_1 n_1 + \gamma_1 n_2 + \gamma_1 n_3, \tag{7.12a}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -2\gamma_1 n_2 + \gamma_1 n_1 + \gamma_1 n_3, \tag{7.12b}$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -2\gamma_1 n_3 + \gamma_1 n_1 + \gamma_1 n_2. \tag{7.12c}$$

Po wykorzystaniu warunku normalizującego $n_1 + n_2 + n_3 = 1$ powyższe równania dla stanu $|i = 1, 2, 3\rangle$ można zapisać jako:

$$\frac{dn_i}{dt} = -3\gamma_1 n_i + \gamma_1, \tag{7.13a}$$

lub

$$\frac{dn_i}{dt} = -3\gamma_1 (n_i - n_i^{st}), \tag{7.13b}$$

gdzie n_i^{st} oznacza populację stanu $|i\rangle$ w warunkach stacjonarnych. Ponieważ w tym wypadku założyliśmy, że wszystkie szybkości przejść są takie same (γ_1), to używając trzech warunków na stan stacjonarny każdego z poziomów (równania 7.14) oraz warunku normalizacyjnego łatwo pokazać, że $n_i^{st} = \frac{1}{3}$.

$$-\gamma_{12} n_1^{st} + \gamma_{21} n_2^{st} = 0, \tag{7.14a}$$

$$-\gamma_{13} n_1^{st} + \gamma_{31} n_3^{st} = 0, \tag{7.14b}$$

$$-\gamma_{32} n_3^{st} + \gamma_{23} n_2^{st} = 0. \tag{7.14c}$$

Rozwiązanie równania 7.13b dla każdego ze stanów $|i = 1, 2, 3\rangle$ ma postać:

$$n_i(t) = \frac{1}{3} + \left[n_i(0) - \frac{1}{3} \right] e^{(-3\gamma_1 t)}. \tag{7.15}$$

Z równania 7.15 widać, że każdy z poziomów dochodzi do stanu równowagi z szybkością $3\gamma_1$, czyli czas podłużnej relaksacji spinowej w takim układzie wynosi:

$$T_1 = \frac{1}{3\gamma_1}. \tag{7.16}$$

W powyższych rozważaniach skorzystano z założenia, że wszystkie przejścia pomiędzy poziomami $|1\rangle$, $|2\rangle$ i $|3\rangle$ są dozwolone i tak samo prawdopodobne. W rzeczywistości dla centrów NV^- występują sytuacje (warunki), w których przejścia pomiędzy stanami o $m_s = -1$ i $m_s = +1$ są zabronione. Reguły wyboru dla przejść indukowanych dipolowymi oddziaływaniami elektromagnetycznymi mówią, że magnetyczna liczba spinowa m_s może zmienić się o ± 1. Wtedy możliwe byłyby tylko przejścia pomiędzy $m_s = 0$ a $m_s = -1$, oraz $m_s = 0$ a $m_s = 1$.

Mimo daleko upraszczających założeń przypadek rozważany powyżej nie jest całkiem niefizyczny. Mechanizmy podłużnej relaksacji spinowej opierają się w dużej mierze o oddziaływania z fononami różnego typu (rozdział 4.1.3), które grają główną rolę w wyższych temperaturach i nie podlegają wyżej przytoczonej regule wyboru.

Poniżej przedstawiono model równań kinetycznych przy założeniu, że przejścia między stanami $|2\rangle$ i $|3\rangle$ są zabronione (Założenie to jest bliskie rzeczywistości szczególnie dla niskich temperatur, kiedy przejścia nie są indukowane przez oddziaływania z fononami). Układ równań opisujących kinetykę takiego systemu wygląda następująco:

$$\frac{dn_1}{dt} = -2\gamma_1 n_1 + \gamma_1 n_2 + \gamma_1 n_3 = -3\gamma_1 n_1 + \gamma_1, \tag{7.17a}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\gamma_1 n_2 + \gamma_1 n_1, \tag{7.17b}$$

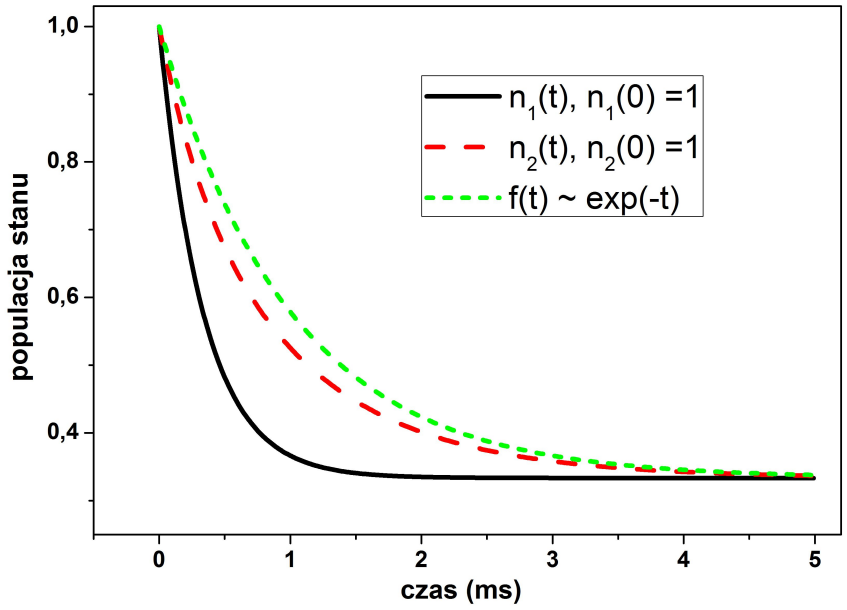
$$\frac{dn_3}{dt} = -\gamma_1 n_3 + \gamma_1 n_1. \tag{7.17c}$$

W tym wypadku ze względu na brak pełnej symetrii układu otrzymujemy różne rozwiązania dla stanu $|1\rangle$ oraz stanów $|2\rangle$,$|3\rangle$:

$$n_1(t) = \frac{1}{3} - \left[\frac{1}{3}n_i(0) + \frac{1}{3}n_j(0) - \frac{2}{3}n_1(0)\right]e^{(-3\gamma_1 t)}, \tag{7.18a}$$

$$n_2(t) = \frac{1}{3} + \left[\frac{1}{6}n_2(0) + \frac{1}{6}n_3(0) - \frac{1}{3}n_1(0)\right]e^{(-3\gamma_1 t)} + \frac{1}{2}(n_2(0) - n_3(0))e^{(-\gamma_1 t)}, \tag{7.18b}$$

$$n_3(t) = \frac{1}{3} + \left[\frac{1}{6}n_3(0) + \frac{1}{6}n_2(0) - \frac{1}{3}n_1(0)\right]e^{(-3\gamma_1 t)} + \frac{1}{2}(n_3(0) - n_2(0))e^{(-\gamma_1 t)}. \tag{7.18c}$$



Rysunek 7.2: **Symulacja relaksacji populacji układu trójpoziomowego.** Czarna krzywa pokazuje relaksację populacji poziomu $|1\rangle$ dla warunku $n_1(0) = 1$, która zachodzi ze stałą czasową $(3\gamma_1)^{-1}$. Czerwona krzywa przerywana pokazuje relaksację poziomu $|2\rangle$ dla warunku $n_2(0) = 1$. Krzywa ma charakterystykę dwuwykładniczą ze stałymi czasowymi $(\gamma_1)^{-1}$ i $(3\gamma_1)^{-1}$. Zielona krzywa kropkowana pokazuje jednowykładniczy zanik ze stałą czasową $(\gamma_1)^{-1}$.

Z rozwiązań wynika, że szybkość relaksacji układu nie może być opisana pojedynczym zanikiem eksponencjalnym. Zanik ten jest dwuwykładniczy, a jego charakterystyka zależy od początkowego rozkładu populacji.

W zależności od warunków (a w szczególności temperatury diamentu) podłużną relaksację spinową powinno się opisywać mając na względzie fakt, że oba powyższe modele są częściowo prawdziwe, a rzeczywiste rozwiązanie będzie w pewnym sensie wypadkową rozwiązań tych dwóch sytuacji. W przypadku temperatury pokojowej, dominujący człon relaksacji równy jest $3\gamma_1$. Pozwala to zapisać wniosek:

$$T_1 =\sim \frac{1}{3\gamma_1}. \tag{7.19}$$

Przypadek pośredni pomiędzy powyższymi modelami (czyli albo przejścia pomiędzy stanami $|2\rangle$ i $|3\rangle$ zachodzą z szybkością γ_1 albo są zabronione) powinien być opisany z wykorzystaniem dodatkowego parametru szybkości relaksacji pomiędzy stanami $|2\rangle$ i $|3\rangle$. Taka sytuacja została dokładnie przeanalizowana w pracy Mikhaila Lukina *et al.* [65], która ukazała się po napisaniu niniejszej rozprawy doktorskiej.

Innym czynnikiem mogącym mieć znaczenie dla dynamiki populacji może być struktura nadsubtelna, która może mieć pewien wpływ na omówione powyżej relacje. Zgodnie z wiedzą autora taka analiza nie została jednak jeszcze przeprowadzona.

Rozdział 8

Procedura pomiaru czasu T_1

8.1 Standardowa procedura pomiaru czasu T_1

Widma ODMR rejestrowano z użyciem mikrofal w trybie ciągłym (CW). Do pomiarów T_1 sygnał mikrofalowy był natomiast dostarczany w formie impulsów wytwarzanych przez programowalny generator impulsowy.

Rysunek 8.1(a) pokazuje sekwencję impulsów wykorzystanych do pomiaru T_1. Sekwencja składała się z impulsów zielonego światła o czasie trwania 1 ms, które powodowały preferencyjne obsadzenie stanu (pompowanie optyczne) o $m_s = 0$. Czas 1 ms był dobrany tak, aby był przynajmniej dziesięciokrotnie dłuższy niż stała czasowa dochodzenia układu do równowagi pod wpływem wzbudzenia światłem. Impulsy laserowe rozdzielone były tzw. *ciemnym czasem* τ, który zmieniano dla każdego punktu pomiarowego. Sygnał fluorescencji ($F(t)$) pozwalał określić rozkład populacji po upływie czasu τ. W trakcie ciemnego interwału τ przykładano mikrofalowy impuls π o częstości rezonansowej (dla wybranego przejścia), który przenosił populację NV^- do stanu o $m_s = +1$ lub $m_s = -1$. Następnie przeprowadzano pomiar zależności $F(t)$ po takiej samej sekwencji impulsów laserowych, jednak bez przykładania impulsu mikrofalowego, po czym odejmowano obie zależ-

ności czasowe. Przy założeniu, że czasy T_1 dla podpoziomów stanu podstawowego o różnych m_s są takie same, powyższa procedura pozwala zmierzyć czas T_1 dla wybranej podgrupy centrów NV^- (dla wybranego kierunku lub grupy kierunków) oraz zredukować wszelkie inne odpowiedzi układu na wzbudzenie optyczne, ale nieczułe na rezonansowy impuls π. Procedura ta z angielskiego nazywana jest *common mode rejection*, czyli odrzucenie wspólnego sygnału, w skrócie CMR.

8.1.1 Uzasadnienie metody pomiarowej CMR

Rozważmy układ dwóch poziomów energetycznych NV^-: stan podstawowy $|1\rangle$ oraz stan wzbudzony $|2\rangle$. W ogólności dla centrów NV^- należy wziąć pod uwagę również trzeci podpoziom stanu podstawowego, jednak do wyjaśnienia pomiaru T_1 wystarczy opis dynamiki populacji układu dwupoziomowego, do którego sprowadza się realnie problem NV^- w dostatecznie silnym polu magnetycznym.

Zależność populacji stanu $|1\rangle$ w funkcji czasu można opisać następującym modelem:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\gamma_{12} n_1 + \gamma_{21} n_2, \tag{8.1a}$$

lub

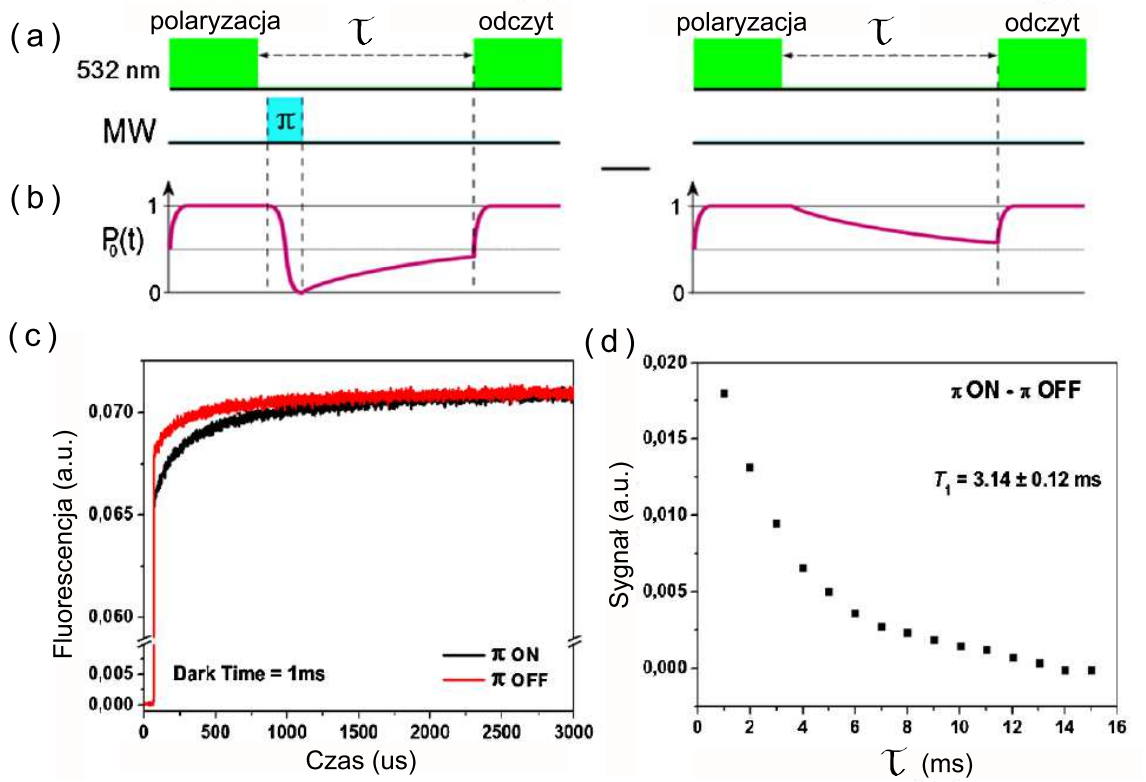
$$\frac{dn_1}{dt} = -\gamma_{12}(n_1 - n_1^{st}) + \gamma_{21}(n_2 - n_2^{st}). \tag{8.1b}$$

γ_{12} i γ_{21} to szybkości relaksacji populacji odpowiednio $|1\rangle$ i $|2\rangle$ a n_1^{st} i n_2^{st} to populacje w stanie równowagi. Powyższe równania są równoważne, albowiem w stanie równowagi zachodzi warunek:

$$-\gamma_{12} n_1^{st} + \gamma_{21} n_2^{st} = 0. \tag{8.2}$$

Rozwiązaniem równania (8.1b) jest:

$$n_1 = n_1^{st} + \Big[n_1(0) - n_1^{st} \Big] \exp\Big[-t(\gamma_{12} + \gamma_{21}) \Big]. \tag{8.3}$$



Rysunek 8.1: **Procedura CMR pomiaru T_1. (a)** Sekwencja impulsów optycznych (górne, zielone prostokąty) i mikrofalowych (dolny, niebieski prostokąt) używana do pomiaru T_1. **(b)** Szkic zależności czasowej prawdopodobieństwa $P_0(t)$ obsadzenia populacji stanu podstawowego o $m_s = 0$. **(c)** Zależność czasowa sygnału fluorescencji (w temperaturze pokojowej). Sygnał indukowany jest przez drugi (odczytujący) impuls laserowy. Czarna krzywa (niższa) na rysunku (c) odpowiada sekwencji z impulsem π, czerwona krzywa (wyższa) sekwencji bez impulsu π. **(d)** Eksponencjalny zanik określający relaksację T_1. Pojedynczy punkt danych otrzymywany jest po odjęciu znormalizowanych i uśrednionych początkowych fragmentów krzywych z rysunku (c).

Jak wynika z równania (8.3) całkowita szybkość relaksacji w zamkniętym układzie dwupoziomowym jest opisana przez sumę szybkości relaksacji dla obu podpoziomów, a czas podłużnej relaksacji takiego układu wynosi:

$$T_1 = \frac{1}{\gamma_{12} + \gamma_{21}}. \tag{8.4}$$

W ogólności układ NV^- w diamencie może zawierać centra zorientowane w czterech różnych kierunkach, które oznaczymy tutaj jako a, b, c, d. Przykładowo $|1^a\rangle$ będzie oznaczać stan podstawowy centrum w kierunku a, zaś $|2^b\rangle$ stan wzbudzony centrum w kierunku b. Przy uwzględnieniu różnych kierunków możemy napisać, że suma populacji n_1^{sum} dla różnych kierunków to $n_1^{sum} = \sum_{i=a,b,c,d} n_1^i$. Zależność n_1^i od czasu wygląda następująco:

$$n_1^i(t) = n_1^{st} + \left[n_1^i(0) - n_1^{st}\right] \exp(\frac{-t}{T_1^i}). \tag{8.5}$$

Fluorescencja F układu jest proporcjonalna do całkowitej populacji n_1. W przypadku sekwencji bez impulsu π, zakładając że $n_1^i(0) = 1$, F jest proporcjonalna do:

$$F \sim \sum_{i=a,b,c,d} \left[n_1^{st} + \left[n_1^i(0) - n_1^{st}\right] \exp(\frac{-t}{T_1^i})\right] = \sum_{i=a,b,c,d} \left[n_1^{st} + \left[1 - n_1^{st}\right] \exp(\frac{-t}{T_1^i})\right] \tag{8.6}$$

Z równania (8.6) widać, że rejestrowany sygnał nie posiada charakteru jednowykładniczego. Rysunek 8.1b) przedstawia zależność prawdopodobieństwa obsadzenia poziomu $|1\rangle$ od czasu dla jednego wybranego kierunku i. Impuls π powoduje przeniesienie populacji centrów ustawionych w kierunku a z $|1^a\rangle$ do $|2^a\rangle$, wtedy $n_1^a(0) = 0$. Sygnał fluorescencji jest wtedy proporcjonalny do następującego wyrażenia:

$$F_\pi \sim \left[n_1^{st} - n_1^{st} \exp(\frac{-t}{T_1^a})\right] + \sum_{i=b,c,d} \left[n_1^{st} + \left[1 - n_1^{st}\right] \exp(\frac{-t}{T_1^i})\right]. \tag{8.7}$$

Różnica obu sygnałów jest proporcjonalna do wyrażenia zawierającego T_1^a i nie zależy od sygnału od pozostałych centrów NV^-.

$$F_\pi - F \sim \exp\left(\frac{-t}{T_1^a}\right). \tag{8.8}$$

Zgodnie z powyższym równaniem sygnał powinien być opisany zanikiem eksponencjalnym z jedną szybkością relaksacji. W praktyce sygnał może zawierać również składowe relaksacji od innych kierunków centrów, a mierzone krzywe nie mają charakteru czysto jednowykładniczego. Przykładowe sygnały F oraz F_π pokazano na rysunku 8.1(c), ich różnicę wykreśloną w funkcji czasu τ na rysunku 8.1(d).

8.2 Alternatywny sposób pomiaru T_1

Standardowy sposób pomiaru czasu T_1 z metodą czasu ciemnego budzi szereg wcześniej omówionych wątpliwości. Celowe jest więc poszukiwanie alternatywnych sposobów pomiaru tej ważnej wielkości. Poniżej przedstawiona jest metoda opracowana przez autora.

Opiera się ona na fakcie, że na szybkość ustalania się równowagi populacji w stanie podstawowym w nieobecności pola mikrofalowego składają się przyczynki od szybkości relaksacji poszczególnych podpoziomów (γ_{12}, γ_{13}, γ_{23}, itd.) oraz przyczynek od pola optycznego, który w wyniku pompowania optycznego z pewną szybkością zależną od β (równanie 7.3) przenosi populację ze stanów $|2\rangle$ i $|3\rangle$ do stanu $|1\rangle$.

Pomiar polega na rejestracji sygnału fluorescencji podczas procesu pompowania optycznego. Do próbki przyłożone jest pole magnetyczne w kierunku [111] o indukcji $B = 28\ G$ rozszczepiające poziomy stanu podstawowego o $m_s = \pm 1$ (stany $|2\rangle$,$|3\rangle$). Pomiar powtarza się dla różnych mocy pola optycznego reprezentowanych przez parametr β. W wyniku otrzymuje się zbiór danych pokazujących szybkość ustalania się stanu równowagi układu w funkcji parametru β. Wynik obliczeń opar-

tych o układ równań kinetycznych układu 7-poziomowego (równanie 7.1) pokazał że dla wystarczająco małych wartości β zależność ta ma charakter liniowy (Rysunek 8.2). Ekstrapolacja otrzymanej prostej do $\beta = 0$ pozawala otrzymać szybkość relaksacji układu w nieobecności pola pompującego, czyli efektywnie ${T_1}^{-1}$.

Wykonany eksperyment również pokazuje liniową zależność. Analogicznie dopasowanie prostej do danych pozwala odczytać czas relaksacji podłużnej.

8.2.1 Obliczenia do pomiaru T_1 metodą alternatywną

Obliczenia oparto o model siedmiopoziomowy opisany w rozdziale 7 i układ równań kinetycznych (równanie 7.1) opisujących relaksację pomiędzy poszczególnymi poziomami. Układ jest charakteryzowany macierzą Γ, której elementy γ_{ij} mówią o szybkości (prawdopodobieństwie) przejścia ze stanu $|i\rangle$ do stanu $|j\rangle$. Tak jak wcześniej, do obliczeń założono że szybkości relaksacji podpoziomów stanu podstawowego są takie same $\gamma_{12} = \gamma_{13} = \gamma_{23} = \gamma_1$ (choć założenie to jest problematyczne, jak pokazał Lukin *et al* w publikacji [65], która się ukazała w trakcie pisania niniejszej pracy). Zaplanowane jest przeprowadzenie rozszerzonych obliczeń, w których te parametry byłyby określane indywidualnie.

Do obliczeń przyjęto szybkości przejść podane w pracy [66]. Dla podłużnej relaksacji spinowej w stanie wzbudzonym są one rzędu 2 kHz.

Obliczenia przeprowadzono dla trzech wartości szybkości relaksacji ${T_1}^{-1}$. ${T_1}^{-1} = (0,9;\ 3;\ 9)\ kHz$, oraz dziesięciu wartości parametru β: $\beta = (0,5;\ 1;\ 2;\ 5;\ 10;\ 20;\ 40;\ 100;\ 200;\ 500)\ kHz$.
Wartości parametru β muszą być małe w stosunku do odwrotności czasów życia poziomów wzbudzonych ($\gamma_{41} = \gamma_{52} = \gamma_{63} = 65\ MHz$) w celu zachowania liniowości układu. Dla przypadku, gdy szybkość wzbudzania jest porównywalna z szybkością deekscytacji stanu wzbudzonego, układ podlega nasyceniu polem optycznym i dalsze zwiększanie jego natężenia nie daje liniowej odpowiedzi układu.

W rozdziale 7.3 pokazano, że czas relaksacji podłużnej T_1 w układzie trójpoziomowym można powiązać z szybkościami relaksacji poziomów γ_1 równaniem:

$$T_1 =\sim \frac{1}{3\gamma_1}. \tag{8.9}$$

Posiłkując się powyższym równaniem, obliczenia przeprowadzono dla następujących wartości parametru $\gamma_1 = (0,3;\ 1;\ 3)\ kHz$.

Macierz Γ (równanie 7.3) po podstawieniu użytych parametrów przyjmuje postać:

$$\Gamma[MHz] = \begin{array}{c|ccccccc} & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & |4\rangle & |5\rangle & |6\rangle & |7\rangle \\ \hline |1\rangle & 0 & \gamma_1 & \gamma_1 & \beta & 0 & 0 & 0 \\ |2\rangle & \gamma_1 & 0 & \gamma_1 & 0 & \beta & 0 & 0 \\ |3\rangle & \gamma_1 & \gamma_1 & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 \\ |4\rangle & 65 & 0 & 0 & 0 & 0,002 & 0,002 & 10 \\ |5\rangle & 0 & 65 & 0 & 0,002 & 0 & 0 & 50 \\ |6\rangle & 0 & 0 & 65 & 0,002 & 0,002 & 0,002 & 50 \\ |7\rangle & 1 & 0,8 & 0,8 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \tag{8.10}$$

Układ równań 7.1 rozwiązywano w programie *Wolfram Mathematica 9.0*. Z otrzymanych populacji (jako funkcji czasu) wyliczano fluorescencję zdefiniowaną równaniem:

$$F = \gamma_{41} n_4 + \gamma_{52} n_5 + \gamma_{63} n_6, , \tag{7.4}$$

oraz znormalizowaną do przedziału $(0,1)$ różnicę populacji stanu podstawowego:

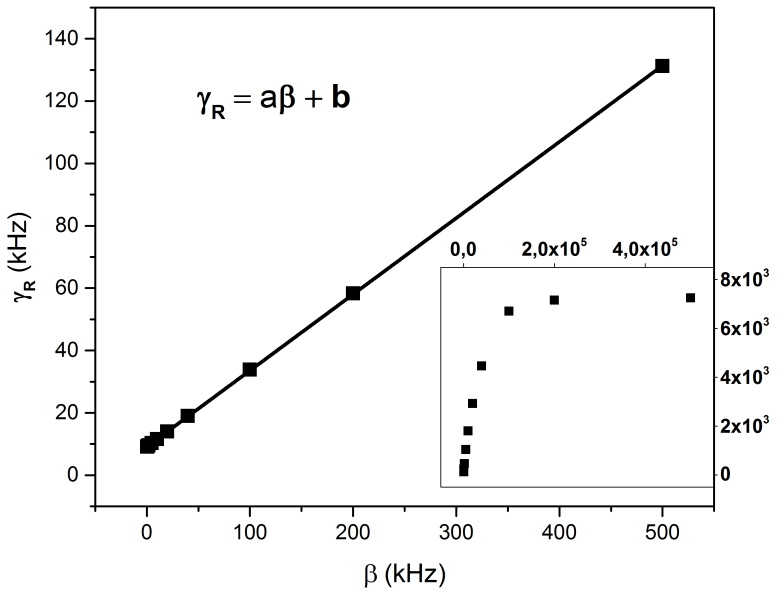
$$\frac{1}{2}(n_1 - n_2 - n_3 + 1). \tag{8.11}$$

Do fluorescencji i różnicy populacji wykreślonych w funkcji czasu dopasowywano

funkcję postaci:

$$A' + B' \exp(-\gamma_R t). \tag{8.12}$$

Parametry A' i B' nie były istotne dla dalszych obliczeń, natomiast otrzymany parametr γ_R opisywał szybkość zmian (szybkość ustalania się stanu równowagi) w modelowanym układzie. Względna różnica między parametrami γ_R dla fluorescencji oraz dla różnicy populacji wynosiła mniej niż 1%.



Rysunek 8.2: **Wynik obliczeń zależności γ_R od parametru β** dla przypadku $\gamma_1 = 3\ kHz$. Parametr $b = (9,102 \pm 0,058)\ kHz$. Wstawka w prawym dolnym rogu pokazuje zależność dla wartości β do 500 MHz, gdzie widoczny jest wpływ nasycenia przez silne światło.

Dla każdego z trzech modelowanych przypadków (${T_1}^{-1} = (0,9;\ 3;\ 9)\ kHz$), wartości parametru γ_R wykreślono w funkcji β (Rysunek 8.2) i metodą regresji liniowej dopasowano prostą o równaniu:

$$\gamma_R = a\beta + b. \tag{8.13}$$

Parametr b dopasowania prostej powinien wskazywać na szybkość ustalania się równowagi w układzie dla $\beta = 0$, zatem b jest estymatorem ${T_1}^{-1}$. Przykładowo dla obliczeń, w których $\gamma_1 = 3\ kHz$, otrzymano $b = (9,102 \pm 0,058)\ kHz$. Ponieważ im mniejsze β (czyli słabsze natężenie światła), tym bardziej liniowo powinien zachowywać się układ, to dla tego samego zestawu punktów ale z wykluczeniem wartości $\gamma_R(\beta = 500\ kHz)$, dopasowanie prostej dało jako wynik parametr

$$b = (9,037 \pm 0,029)\ kHz \simeq 9\ kHz = 3\gamma_1. \tag{8.14}$$

Z powyższych wyników można wyciągnąć wniosek, że parametr b dobrze oddaje wartość ${T_1}^{-1}$.

8.2.2 Pomiar T_1 metodą alternatywną - eksperyment

Pomiary przeprowadzono na próbce W7 w polu magnetycznym o indukcji 30 G równoległym do kierunku [111].

Eksperyment zakładał wykorzystanie właściwości układu jaką jest jego liniowość dla odpowiednio małych mocy wzbudzenia optycznego. W praktyce jednak okazało się, że nie można przeprowadzać pomiaru dla dowolnie niskiej mocy lasera, ze względu na zbyt mały rejestrowany sygnał, a co za tym idzie niewielki stosunek sygnału do szumu (*SNR, signal to noise ratio*). Eksperymentalnie stwierdzono, że zakres liniowej odpowiedzi układu utrzymuje się do mocy lasera pompującego na poziomie ok. 700 μW. Pomiary wykonano dla następujących wartości mocy lasera: $(80;\ 149;\ 217;\ 245;\ 385; 550; 675)\ \mu W$.

Pomiary opisane poniżej zostały zinterpretowane przy założeniu, że relaksacja pomiędzy poziomami stanu podstawowego ($|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$) zachodzi z taką samą szybkością γ_1, które to założenie, jak zaznaczono powyżej, wymaga weryfikacji.

Według pierwotnego pomysłu pomiar powinien składać się z impulsów zielonego światła, przedzielonych okresami ciemnymi, w których układ może swobodnie zre-

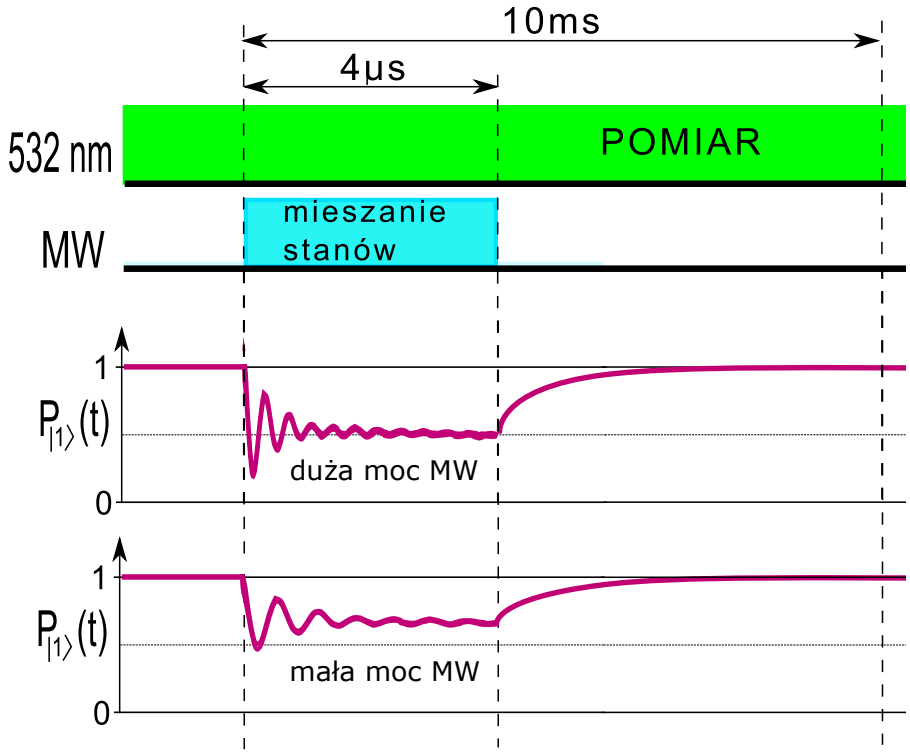
laksować do niezaburzanego stanu równowagowego. Impulsy wzbudzające służyłyby do pompowania optycznego układu i umożliwiały równocześnie obserwację dynamiki zmian zachodzących w stanie podstawowym. Jednak taki pomiar nie pozwalałby na ewentualne rozróżnienie zmian w populacji zachodzących na konkretnych przejściach stanu podstawowego $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ i $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$.

Metoda, która pozwala obejść to ograniczenie polega na ciągłym oświetlaniu układu światłem o stałej mocy oraz na przyłożeniu długich impulsów mikrofalowych w momentach, które w pierwotnym pomyśle odpowiadały relaksacji układu w ciemności (Rysunek 8.3).

Mikrofale w takim pomiarze odgrywają niejako potrójną rolę. Po pierwsze służą do wybrania konkretnego przejścia (np. $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$). Po drugie pozwalają w pewnym stopniu kontrolować stan początkowy (stan w chwili wyłączenia impulsu mikrofalowego) rozkładu populacji. Dzieje się tak dzięki temu, że moc pola mikrofalowego jest jednym z czynników (obok szybkości relaksacji podłużnej podpoziomów stanu podstawowego i mocy pola optycznego), który wpływa na położenie stanu równowagi stermalizowanego układu. Po trzecie powodują przyśpieszoną termalizację układu wybranych podpoziomów (np. (np. stanów $|1\rangle$ i $|2\rangle$), czyli zarazem przyśpieszają eksperyment w porównaniu do metody, w której pomiędzy momentami odczytu trzeba by odczekać czas ciemny o długości kilku krotności czasu T_1. Czas trwania impulsu mikrofalowego potrzebnego do ustalenia równowagi populacji w układzie, czyli czas po jakim zanikają oscylacje Rabiego jest znacznie krótszy (co najmniej o rząd wielkości) niż T_1.

Sygnał fluorescencji jest rejestrowany od momentu wyłączenia jednego impulsu mikrofalowego do momentu włączenia następnego. W pierwszym przybliżeniu mikrofale o częstości dopasowanej do przejścia $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ modyfikują tylko rozkład populacji (populacje równowagowe) w stanach $|1\rangle$ i $|2\rangle$, populację w stanie $|3\rangle$ pozostawiając niezmienioną. Po wyłączeniu impulsu mikrofal, populacje w stanach $|1\rangle$ i $|2\rangle$ są przepompowywane ze stałą czasową γ_R w wyniku działania pola optycznego

do rozkładu sprzed włączenia impulsu mikrofalowego. Co prawda w wyniku zmiany populacji stanu $|1\rangle$ zaburzony zostaje stan równowagi pomiędzy stanami $|1\rangle$ i $|3\rangle$, ale relaksacja populacji między tymi poziomami w mniejszym stopniu wpływa na obserwowany sygnał, a przy założeniu $\gamma_{12} = \gamma_{13}$, w ogóle nie ma wpływu na pomiar.



Rysunek 8.3: **Sekwencja impulsów do alternatywnego pomiaru** T_1. Zielony prostokąt (u góry) przedstawia światło lasera pompującego. Niebieski prostokąt pokazuje impuls mikrofalowy rezonansowy z wybranym przejściem ($|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ lub $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$) o czasie trwania 4 μs, tj. wystarczającym do zaniknięcia oscylacji Rabiego. Fioletowe krzywe pokazują jakościowe zmiany w populacji stanu $|1\rangle$, dla dwóch różnych mocy pola mikrofalowego. W momencie włączenia MW pojawiają się oscylacje Rabiego, których amplituda szybko maleje i następuje termalizacja rozkładu populacji pomiędzy wybranymi stanami. Po wyłączeniu MW następuje proces pompowania optycznego z szybkością γ_R zależną od mocy lasera i od T_1.

Częstotliwości rezonansowych mikrofal dla przejść $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ i $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ w polu 30 G wynosiły 2786 MHz i 2955 MHz. Moc mikrofal przyłożona do anteny wynosiła ok. +25 dBm. W praktyce wartość mocy nie jest istotna, tak długo jak długo jest dostatecznie duża aby zachodziło mieszanie wybranych stanów i by równocześnie nie zwiększała ona znacząco temperatury próbki.

8.2.3 Pomiar T_1 metodą alternatywną - wyniki

Pomiary zostały przeprowadzone z sygnałem mikrofalowym mieszającym stany $|1\rangle$ i $|2\rangle$ oraz osobno, z mieszaniem stanów $|1\rangle$ i $|3\rangle$. Otrzymane szybkości γ_R^{12}, γ_R^{13} wykreślono w funkcji mocy lasera pompującego (analogicznie jak w przypadku obliczeń modelowych). W wyniku dopasowania prostych do punktów pomiarowych otrzymano parametry b_{12}, b_{13} (patrz równanie 8.13), które obrazują szybkości relaksacji układu w nieobecności lasera wzbudzającego, przy czym b_{12} odpowiada sytuacji, gdy zmiany populacji zachodzą głównie pomiędzy stanami $|1\rangle$ i $|2\rangle$, a b_{13} analogicznie sytuacji dla stanów $|1\rangle$ i $|3\rangle$.

$$b_{12} = (0,64 \pm 0,03)\ kHz, \tag{8.15a}$$

$$b_{13} = (0,66 \pm 0,02)\ kHz. \tag{8.15b}$$

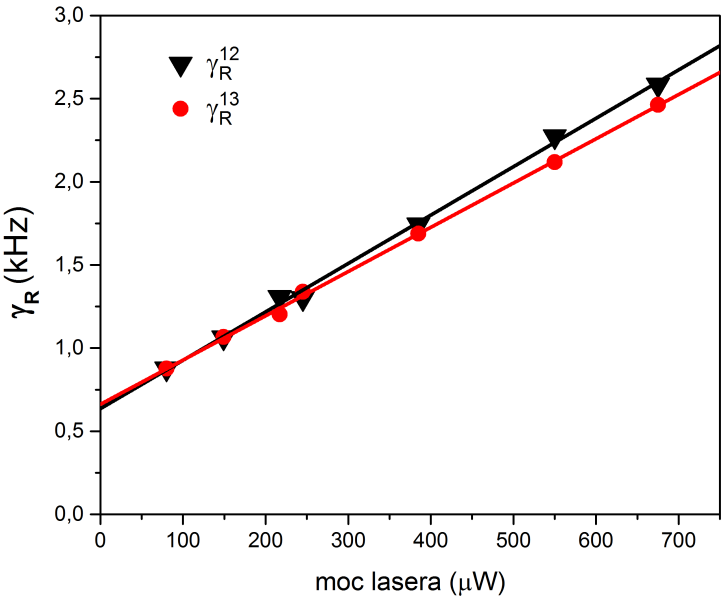
Jak opisano w rozdziale 8.2.1, parametr b odpowiada szukanej szybkości relaksacji układu ${T_1}^{-1}$. Zatem:

$$T_1^{12} = (1,56 \pm 0,08)\ ms, \tag{8.16a}$$

$$T_1^{13} = (1,52 \pm 0,05)\ ms. \tag{8.16b}$$

Widać, że założenie o identyczności szybkości relaksacji układu dla obu przypadków w tym przypadku jest spełnione w granicach niepewności pomiarowych.

Porównując powyższe wartości z wynikami poprzednich pomiarów dla próbki W7 otrzymamy rozbieżność o czynnik rzędu 2. Czas T_1 zmierzony metodą standardową



Rysunek 8.4: **Szybkość ustalania się stanu równowagi γ_R w funkcji mocy lasera pompującego.** Czarne trójkąty odpowiadają pomiarowi, w których mikrofale mieszały stany $|1\rangle$ i $|2\rangle$, czerwone kropki odpowiadają mieszaniu stanów $|1\rangle$ i $|3\rangle$. Ciągłe linie pokazują dopasowane funkcje liniowe. Błędy statystyczne mieszczą się w granicach punktów na wykresie.

wynosi ok. 3 ms.

Opisaną metodę można dopracować w kilku punktach. Dopiero pomiar przeprowadzony na większej liczbie próbek, jak również w funkcji temperatury mógłby pokazać, czy może ona znaleźć powszechne zastosowanie.

Istnieje też potrzeba rozszerzenia metody obliczeniowej, tak by zlikwidować ograniczenie mówiące o równości szybkości przejść γ_{12}, γ_{13}, γ_{23}. Będzie to dotyczyć w szczególności pomiarów w niskich temperaturach. Powinno to pozwolić na lepszą interpretację wyników eksperymentalnych.

Rozdział 9

Podsumowanie

W niniejszej pracy opisano badania nad relaksacją spinową w centrach barwnych azot-wakancja w diamencie.

We wstępnych rozdziałach przedstawiono centra NV^-, ich budowę oraz strukturę energetyczną. Następnie skupiono się na możliwych procesach relaksacji spinu NV^- oraz na głównych metodach eksperymentalnych służących do badania dynamiki populacji NV^- (ODMR, oscylacje Rabiego, metoda echa spinowego).

Metody te zastosowano w rozdziale 6 do badań nad podłużną relaksacją spinową centrów NV^-. Czasy T_1 badano w funkcji pola magnetycznego, ze szczególnym uwzględnieniem pola o wartości 0 G oraz w funkcji temperatury. Przedstawiono hipotezę wyjaśniającą powstawanie rezonansu zeropolowego. Wyniki z rozdziału 6 zostały opublikowane w pracy [61].

W dalszej części opisano dokładnie procedurę eksperymentalną pozwalającą mierzyć szybkość relaksacji ${T_1}^{-1}$ i zaprezentowano model równań kinetycznych, na podstawie którego można przewidywać zachowanie się populacji centrów NV^-.

W rozdziale 8.2 zaproponowano nowy sposób pomiaru szybkości relaksacji T_1 i przedstawiono wstępne wynikami eksperymentalne potwierdzające jego poprawność. Naturalną kontynuacją pracy byłoby rozwinięcie tej metody badawczej i przetestowanie jej użyteczności przez inne grupy badawcze.

Dodatek A

Próbki

W pomiarach wykorzystywano diamenty typu *bulk* o rozmiarach ok. $2 \times 2 \times 0.5\ mm^3$ zakupione w firmie *Element 6*. Próbki zostały wytworzone metodą syntezy HPHT, bądź metodą depozycji z fazy gazowej CVD. Próbki były ciętę wzdłuż płaszczyzny krystalograficznej (100). Wszystkie próbki z wyjątkiem S5 zostały napromieniowane w *Mainz Microtron* (MAMI) wiązką elektronową o energii 14 MeV. Próbka S5 była napromieniowana w *Argonne National Laboratory* wiązką o energii 3 MeV. Po napromieniowaniu próbki były wygrzewane przez dwie godziny w temperaturach ok. 700°C.

Próbka	Metoda syntezy	[N](ppm)	$[NV^-]$(ppm)	dawka naświetlania (cm^{-2})	temperatura wygrzewania (°C)
E1	HPHT	< 200	18	10^{18}	650
E2	HPHT	< 200	20	10^{18}	650
S5	HPHT	< 200	40	8×10^{17}	700
W5	HPHT	< 200	2	$1,5 \times 10^{17}$	750
E8	CVD	< 1	0.02	10^{16}	650
W7	HPHT	< 200	20	10^{18}	750

Tablica A.1: Lista sześciu próbek, na których przeprowadzano pomiary w laboratorium w Krakowie. Wartości koncentracji N były uzyskane ze specyfikacji producenta, zaś koncentrację NV^-otrzymano na podstawie pomiarów opisanych w [4].

Bibliografia

[1] A. Zaitsev, "Vibronic spectra of impurity-related optical centers in diamond", *Phys. Rev. B* **19**, 12909 (2000).

[2] F. Dolde, H. Fedder, M. W. Doherty, T. Nöbauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L. C. L. Hollenberg, F. Jelezko i J. Wrachtrup, "Sensing electric fields using single diamond spins", *Nature Physics* **7**, 459 (2011).

[3] J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P. R. Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth i M. D. Lukin, "High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution", *Nature Physics* **4**, 810 (2008).

[4] 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 i D. Budker, "Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications", *Phys. Rev. B* **80**, 115202 (2009).

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

[6] T. Staudacher, F. Shi, S. Pezzagna, J. Meijer, J. Du, C. a Meriles, F. Reinhard i J. Wrachtrup, "Nuclear magnetic resonance spectroscopy on a (5-nanometer)3 sample volume.", *Science* **339**, 561 (2013).

[7] C. Müller, X. Kong, J.-M. Cai, K. Melentijević, A. Stacey, M. Markham, D. Twitchen, J. Isoya, S. Pezzagna, J. Meijer, J. F. Du, M. B. Plenio, B. Naydenov, L. P. McGuinness i F. Jelezko, "Nuclear magnetic resonance spectroscopy with single spin sensitivity", *Nat. Commun.* **5**, 4703 (2014).

[8] A. O. Sushkov, N. Chisholm, I. Lovchinsky, M. Kubo, P. K. Lo, S. D. Bennett, D. Hunger, A. Akimov, R. L. Walsworth, H. Park i M. D. Lukin, "All-Optical Sensing of a Single-Molecule Electron Spin", *Nano Lett.* **14**, 6443 (2014).

[9] V. Vaijayanthimala i H.-C. Chang, "Functionalized fluorescent nanodiamonds for biomedical applications.", *Nanomedicine (Lond).* **4**, 47 (2009).

[10] C.-C. Fu, H.-Y. Lee, K. Chen, T.-S. Lim, H.-Y. Wu, P.-K. Lin, P.-K. Wei, P.-H. Tsao, H.-C. Chang i W. Fann, "Characterization and application of single fluorescent nanodiamonds as cellular biomarkers.", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **104**, 727 (2007).

[11] Y. Y. Hui, C.-L. Cheng i H.-C. Chang, "Nanodiamonds for optical bioimaging", *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43**, 374021 (2010).

[12] M. Mkandawire, A. Pohl, T. Gubarevich, V. Lapina, D. Appelhans, G. Rödel, W. Pompe, J. Schreiber i J. Opitz, "Selective targeting of green fluorescent nanodiamond conjugates to mitochondria in HeLa cells", *J. Biophotonics* **2**, 596 (2009).

[13] A. M. Edmonds, R. J. Cruddace i M. E. Newton, "Production of oriented nitrogen-vacancy color centers in synthetic diamond", *Phys. Rev. B* **86**, 035201 (2012).

[14] T. Fukui, Y. Doi, T. Miyazaki, Y. Miyamoto, H. Kato i N. Mizuochi, "Perfect selective alignment of nitrogen-vacancy centers in diamond", *Appl. Phys. Express* **7**, 055201 (2014).

[15] L. M. Pham, "Magnetic field sensing with nitrogen-vacancy color centers in diamond", prac. dokt. (Harvard University, Cambridge, Massachusetts, maj 2013).

[16] K. C. Fu, C. Santori, P. E. Barclay, R. G. Beausoleil, K. C. Fu, C. Santori, P. E. Barclay i R. G. Beausoleil, "Conversion of neutral nitrogen-vacancy centers to negatively charged nitrogen- vacancy centers through selective oxidation.", *Appl. Phys. Lett.* **96**, 121907 (2010).

[17] B. Naydenov, V. Richter, J. Beck, M. Steiner, P. Neumann, G. Balasubramanian, J. Achard, F. Jelezko, J. Wrachtrup i R. Kalish, "Enhanced generation of single optically active spins in diamond by ion implantation", *Appl. Phys. Lett.* **96**, 163108 (2010).

[18] S. Pezzagna, B. Naydenov, F. Jelezko, J. Wrachtrup i J. Meijer, "Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond", *New J. Phys.* **12**, 065017 (2010).

[19] 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 i J. Wrachtrup, "Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond.", *Nat. Mater.* **8**, 383 (2009).

[20] J. Kwiatkowska, B. Rajchel, Światkowska i T. Nowak, "Pierwsze Diamenty CVD w IFJ PAN Charakterystyka powłok diamentowych przy pomocy mikrospektroskopii ramanowskiej", preprint IFJ PAN, Kraków (2013).

[21] G. Davies, S. C. Lawson, T Collins, A. Mainwood i J Sharp, "Vacancy-related centers in diamond", *Phys. Rev. B* **46**, 157 (1992).

[22] K. Ohno, F. J. Heremans, L. C. Bassett, B. A. Myers, D. M. Toyli, A. C. B. Jayich, C. J. Palmstr i D. D. Awschalom, "Engineering shallow spins in diamond with nitrogen delta-doping", *Appl. Phys. Lett.* **101**, 082413 (2012).

[23] L. M. Pham, N. Bar-Gill, C. Belthangady, D. Le Sage, P. Cappellaro, M. D. Lukin, a. Yacoby i R. L. Walsworth, "Enhanced solid-state multispin metrology using dynamical decoupling", *Phys. Rev. B* **86**, 045214 (2012).

[24] T. Plakhotnik, M. W. Doherty i N. B. Manson, "Electron-phonon processes of the nitrogen-vacancy center in diamond", *Phys. Rev. B* **92**, 091203 (2015).

[25] V. M. Acosta, a. Jarmola, E. Bauch i D. Budker, "Optical properties of the nitrogen-vacancy singlet levels in diamond", *Phys. Rev. B* **82**, 201202 (2010).

[26] L. Rogers, "Optical pumping cycle of the negative nitrogen-vacancy center in diamond", prac. dokt. (The Australian National University, lip. 2012).

[27] A. Lenef i S. Rand, "Electronic structure of the NV center in diamond: Theory", *Phys. Rev. B* **20**, 13441 (1996).

[28] J. Loubser i J. van Wyk, "Electron spin resonance in annealed type 1b diamond", *Diamond Res.* **11**, 4 (1977).

[29] N. Reddy, N. Manson i E. Krausz, "Two-laser spectral hole burning in a colour centre in diamond", *J. Lumin.* **46**, 38 (1987).

[30] E. van Oort, N. Manson i M. Glasbeek, "Optically detected spin coherence of the diamond n-v centre in its triplet ground state", *J. Phys. C* **21**, 4385 (1988).

[31] N. Manson, P. Fisk i X.-F. He, "Application of the raman heterodyne technique for the detection of epr and endor", *Appl. Magn. Reson.* **3**, 999 (1992).

[32] N. B. Manson, J. P. Harrison i M. J. Sellars, "Nitrogen-vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics", *Phys. Rev. B* **74**, 1 (2006).

[33] A. Gali, M. Fyta i E. Kaxiras, "Ab initio supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond: Electronic structure and hyperfine tensors.", *Phys. Rev. B* **77**, 55206 (2008).

[34] M. W. Doherty, F. Dolde, H. Fedder, F. Jelezko, J. Wrachtrup, N. B. Manson i L. C. L. Hollenberg, "Theory of the ground-state spin of the NV - center in diamond", *Phys. Rev. B* **85**, 205203 (2012).

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

[36] J. Harrison, M. Sellars i N. Manson, "Optical spin polarisation of the nv centre in diamond", *J. Lumin.* **107**, 245 (2004).

[37] J. Harrison, M. J. Sellars i N. B. Manson, "Measurement of the optically induced spin polarisation of N-V centres in diamond N-V", *Diamond relat. mater.* **15**, 586 (2006).

[38] L. J. Rogers, S Armstrong, M. J. Sellars i N. B. Manson, "Infrared emission of the NV centre in diamond: Zeeman and uniaxial stress studies", *New J. Phys.* **10**, 103024 (2008).

[39] F. Bloch, W. Hansen i M Packard, "The nuclear induction experiment", *Phys. Rev.* **70**, 474 (1946).

[40] A. Abragam i B. Bleany, *Electron paramagntic resonance of transition metal ions* (Oxford, 1969).

[41] E. Hahn, "Spin echoes", *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).

[42] G. de Lange, Z. H. Wang, D Ristè, V. V. Dobrovitski i R Hanson, "Universal dynamical decoupling of a single solid-state spin from a spin bath.", *Science* **330**, 60–3 (2010).

[43] J. Schmidt, I. Hesselmann, M. De Groot i J. Van der Waals, "Optical detection of electron resonance transitions in phosphorescent quinoxaline", *Chem. Phys. Lett.* 434 (1967).

[44] A. Kwiram, "Optical detection of paramagnetic resonance in posphorescent triplet states", *Chem. Phys. Lett.* 272 (1967).

[45] M. Scharnoff, "ESR-produced modulation of triplet phosphorescence.", *J. Chem. Phys.* 3263 (1967).

[46] H. Haken i H. Wolf, *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej* (PWN, 1998) rozd. Elektronowy rezonans spinowy.

[47] N. Mizuochi, P. Neumann, F. Rempp, J. Beck, V. Jacques, P. Siyushev, K. Nakamura, D. J. Twitchen, H. Watanabe, S. Yamasaki, F. Jelezko i J. Wrachtrup, "Coherence of single spins coupled to a nuclear spin bath of varying density", *Phys. Rev. B* **80**, 0412011 (2009).

[48] E. Hahn, "Nuclear induction due to free larmor precession", *Phys. Rev.* **77**, 297 (1950).

[49] M. Steiner, P. Neumann, J. Beck, F. Jelezko i J. Wrachtrup, "Universal enhancement of the optical readout fidelity of single electron spins at nitrogen-vacancy centers in diamond", *Phys. Rev. B* **81**, 035205 (2010).

[50] M. Mrózek, "Mikrofalowa spektroskopia saturacyjna w centrach barwnych NV w diamentach", prac. dokt. (Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 2017).

[51] H. Carr i E. Purcell, "Effects of dissusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments", *Phys. Rev.* **94**, 630 (1954).

[52] L. T. Hall, C. D. Hill, J. H. Cole i L. C. L. Hollenberg, "Ultrasensitive diamond magnetometry using optimal dynamic decoupling", *Phys. Rev. B* **82**, 045208 (2010).

[53] A. M. Souza, G. a. Álvarez i D. Suter, "Robust Dynamical Decoupling for Quantum Computing and Quantum Memory", *Phys. Rev. Lett.* **106**, 240501 (2011).

[54] L. M. Pham, N. Bar-Gill, C. Belthangady, D. Le Sage, P. Cappellaro, M. D. Lukin, a. Yacoby i R. L. Walsworth, "Enhanced solid-state multispin metrology using dynamical decoupling", *Phys. Rev. B* **86**, 045214 (2012).

[55] A. Jarmola, V. M. Acosta, K. Jensen, S. Chemerisov i D. Budker, "Temperature- and magnetic-field-dependent longitudinal spin relaxation in nitrogen-vacancy ensembles in diamond", *Phys. Rev. Lett.* **108**, 197601 (2012).

[56] D. Redman, S. Brown, R. H. Sands i S. C. Rand, "Spin dynamics and electronic states of N-V center in diamond by EPR and Four-Wave Mixing spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* **64**, 3420 (1991).

[57] M. B. Walker, "A t5 spin-lattice relaxation rate for non-kramers ions", *Can. J. Phys.* **46**, 1346 (1968).

[58] N. Bloembergen, S. Shapiro, P. Pershan i J. O. Artman, "Cross-relaxation in spin systems", *Phys. Rev.* **114**, 445 (1959).

[59] M. Mrózek, D. Rudnicki, P. Kehayias, A. Jarmola, D. Budker i W. Gawlik, "Longitudinal spin relaxationin nitrogen-vacancy ensembles in diamond", *EPJ Quantum Technology* **1**, 2 (2015).

[60] D. Rudnicki, J. Mrózek M. Mlynarczyk i W. Gawlik, "Microwave spectroscopy for diagnostics of nitrogen vacancy defects in diamond samples", *Photonics Lett. Pol.* **5**, 143 (2013).

[61] M. Mrózek, J. Młynarczyk, D. Rudnicki i W. Gawlik, "Circularly polarized microwaves for magnetic resonance study in the GHz range: application to nitrogen-vacancy in diamonds", *Appl. Phys. Lett.* **107**, 013505 (2015).

[62] A. O. Sushkov, N. Chisholm, I. Lovchinsky, M. Kubo, P. K. Lo, S. D. Bennett, D. Hunger, A. Akimov, R. L. Walsworth, H. Park i M. D. Lukin, "All-optical sensing of a single-molecule electron spin", *Nano Lett.* **14**, 6443 (2014).

[63] R. W. Hackett i G. Series, "Line-crossings in the forward-scattering of resonance radiation", *Opt. Commun.* **2**, 93 (1970).

[64] P. Franken, "Interference effects in the resonance fluorescence of ćrossedęxcited atomic states", *Phys. Rev.* **121**, 508 (1961).

[65] S. Choi, J. Choi, G. Kucsko, P. Maurer, B. Shields, H. Sumiya, S Onoda, J. Isoya, E. Demler, F. Jelezko, N. Y. Yao i M. Lukin, "Depolarization dynamics in a strongly interacting solid-state spin ensemble", *Phys. Rev. Lett.* **118**, 093601 (2017).

[66] J. P. Tetienne, L. Rondin, P. Spinicelli, M. Chipaux, T. Debuisschert, J. F. Roch i V. Jacques, "Magnetic-field-dependent photodynamics of single NV defects in diamond: An application to qualitative all-optical magnetic imaging", *New J. Phys.* **14**, 1367 (2012).