

LATVIJAS UNIVERSITĀTE



Jānis Šmits

# Mikromēroga mērījumi ar slāpekļa-vakances centriem dimantā

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai fizikas, mehānikas un astronomijas nozarē  
Apakšnozare: Lāzeru fizikas un spektroskopija

Rīga, 2020

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes  
Fizikas, Matemātikas un Optometrijas fakultātē  
Fizikas nodaļā  
laika posmā no 2017. gada līdz 2020. gadam

Darbs sastāv no ievada, 4 nodaļām, nobeiguma, literatūras saraksta, 0 pielikumiem.

Darba forma: disertācija Fizikas, Astronomijas un Mehānikas nozarē, Lāzeru Fizikas un Spektroskopijas  
apakšnozarē

Darba zinātniskais vadītājs/-a : Dr. Florians Gābauers, vadošais pētnieks Latvijas Universitātes Lāzeru centrā.

Darba recenzenti:

- 1) *Prof. Uldis Rogulis, vadošais pētnieks Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas Institutā.*
- 2) *Dr. Kristaps Jaudzems, vadošais pētnieks Latvijas Organiskās Sintēzes Institutā*
- 3) *Dr. Audrius Alkauskas, Elektroniskās Struktūras Teorijas laboratorijas vadītājs (Center for Physical Sciences and Technology, Viļņa)*

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2020 gada 16. jūnijā  
Latvijas Universitātes  
Fizikas, Astronomijas un Mehānikas nozares promocijas padomes atklātā sēdē attālināti

---

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Kalpaka bulvārī 4.

LU Fizikas, Astronomijas un Mehānikas zinātņu nozares promocijas

padomes priekšsēdētājs: Ruvins Ferbers \_\_\_\_\_  
(paraksts)

promocijas padomes sekretāre: Karlīna Engere \_\_\_\_\_  
(paraksts)

© Latvijas Universitāte, 2020

© Jānis Šmits, 2020

# Anotācija

Negatīvi lādētajam NV centram diamantā piemīt izcilas koherences pat istabas temperatūrā, tā ir ļoti daudzsoļoša platforma, uz kuras varētu tikt veidoti jaunās paaudzes augstas jutības magnētiskie sensori. Šajā darbā tika apskatīta NV centru relaksācijas dinamika un veikspēja kā sensoram.

Tika pētīt populācijas relaksācijas laika  $T_1$  atkarība no NV centru koncentrācijas un veiktie novērojumi pārlicinoši norādīja uz NV-NV dipola-dipola mijiedarbību kā noteicošo relaksācijas mehānismu augstu koncentrāciju ( $>1$  ppm) gadījumā.

Tika pētītas arī divas NV magnetometra realizācijas. Viena no tām ir uz NV bāzēts magnētiskais mikroskops, kas tika izmantots, lai iegūtu optiskas izšķirtspējas magnētiskus signālus. Tika identificēti vairāki eksperimenta dizaina aspekti, kuros veikti uzlabojumi sniegtu nepieciešamo jutību, lai pētītu no laika atkarīgus magnētiskus procesus.

Otra realizācija ir augstas jutības, augstas spektrālās izšķirtspējas NV kodolu magnētiskās rezonanses spektrometrs, ar kuru uzņemts pirmais divdimensionālais NV KMR spektrs.

## Autora publikāciju saraksts un sniegtais ieguldījums

A. Jarmola u. c., “Longitudinal spin-relaxation in nitrogen-vacancy centers in electron irradiated diamond”, Applied Physics Letters **107**, 242403 (2015)

**Autora ieguldījums: eksperimentālu datu analīze un eksperimentu veikšana, līdzdalība eksperimentālās iekārtas izveidē.**

J. Smits u. c., “Estimating the magnetic moment of microscopic magnetic sources from their magnetic field distribution in a layer of nitrogen-vacancy (NV) centres in diamond”, The European Physical Journal Applied Physics **73**, 20701 (2016)

**Autora ieguldījums: Eksperimentālo datu apstrāde, dekonvolūcijas algoritma implementēšana, magnētisko parametru piedzīšanas programmas izstrāde.**

J. Smits u. c., “Two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy with a microfluidic diamond quantum sensor”, Science Advances **5**, eaaw7895 (2019)

**Autora ieguldījums: Datu analīze, eksperimentālu datu ieguve, eksperimentālās iekārtas izveide, kontroles programmatūras izveide**

P. Kehayias u. c., “Solution nuclear magnetic resonance spectroscopy on a nanostructured diamond chip”, Nature Communications **8**, 188 (2017)

**Autora ieguldījums: Eksperimentālo datu ieguve (daļa no visiem publikācijā esošajiem datiem), eksperimentālo datu apstrāde (daļa no visiem datiem).**

I. Fescenko u. c., “Diamond Magnetic Microscopy of Malarial Hemozoin Nanocrystals”, Physical Review Applied **11**, 034029 (2019)

**Autora ieguldījums: eksperimenta vadības programmas pamata versijas izveide.**

# Saturs

<b>1. Ievads</b>	<b>1</b>
<b>2. NV centra struktūra</b>	<b>3</b>
2.1. Optiski detektējama magnētiskā rezonanse un magnetometrija ar NV centriem . . . . .	7
<b>3. Relaksācijas laika mērījumi NV centros</b>	<b>10</b>
3.1. Eksperimentālā realizācija . . . . .	11
<b>4. Magnētiskā lauka kartēšana ar NV centriem dimantā</b>	<b>17</b>
4.1. Dimanta magnētiskā mikroskopa pamatkomponentes un darbības principi . . . . .	18
4.2. Magnētisku daļiņu magnētiskā mikroskopija . . . . .	20
4.3. Hemozoīna biokristālu magnētiskā lauka kartēšana . . . . .	25
<b>5. Kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopija ar NV centriem</b>	<b>27</b>
5.1. KMR spektroskopija . . . . .	28
5.2. Statistiskās polarizācijas spektroskopija ar NV centriem . . . . .	28
5.3. Termiski polarizētu spinu mikromēroga KMR spektroskopija ar NV centriem . . . . .	31
<b>6. Secinājumi</b>	<b>36</b>
<b>Atsauces</b>	<b>38</b>

# 1. Ievads

Pēdējos gados kvantu tehnoloģiju izpēte ir progresējusi tik tālu, ka aizvien vairāk grupas aktīvi strādā ne tikai pie fundamentālie pētījumiem, bet jau pie konkrētiem pielietojumiem un produktu izstrādes [1—3]. Visplašāk zināmais kvantu tehnoloģiju pētniecības virziens ir kvantu skaitļošana, ar kuru saistīti produkti jau tiek piedāvāti kā komerciāli pakalpojumi [4], bet kvantu skaitļošanai eksistē arī komplementārs virziens - kvantu metroloģija. Viens no lielajiem tehnoloģiskajiem izaicinājumiem, kas jāpārvar kvantu skaitļošanas platformām, ir kubitū ļoti augstā jutība pret perturbācijām no apkārtējās vides. Kvantu metroloģija izmanto šo defektu kā efektu, izmantojot kubitus kā nanomēroga mērierīces. Uz kvantu sistēmu pamata izveidoti pasaulē jūtīgākie magnetometri, atompulksteņi, nanomēroga termometri u.c. ierīces, kas ļauj veikt pētījumus jutības un izšķirtspējas režīmos, kas līdz šim nav bijuši iespējami.

Kubiti var tikt izveidoti plašā klāstā fizikālu sistēmu. Viena no tām ir slāpekļa-vakances (NV) defekts dimantā, kas izceļas ar virkni sensoriem piemērotu īpašību. Pirmkārt, defektu veidojošo elektronu spina stāvokli iespējams gan inicializēt, gan nolasīt optiski, otrkārt, koherences laiki istabas temperatūrā var sasniegt milisekundes [5] un pat sekundes pie šķidrā slāpekļa temperatūrām [6]. Visbeidzot dimanta matrica, kurā defekts atrodas, pati par sevi ir ar izcilām īpašībām: tā ir gan fizikāli, gan ķīmiski noturīga, bio-savietojama un viegli nanostrukturējams, izmantojot plašo metožu klāstu, kas jau izstrādāts pusvadītāju industrijā. Tas ļauj pielāgot dimanta ģeometriju pētāmajai problēmai, piemēram, palielinot kontaktvirsmas laukumu veidojot nanomēroga kolonnas vai tranšejas [7, 8], uzputinot izotopiski tīrus dimanta virsslāņus [5, 9, 10] ar ķīmiskās tvaiku izsēdināšanas metodi, vai precīzi nosakot defektu telpisko sadalījumu ar delta dopēšanas metodēm [11, 12].

Tilpuma materiāli ar NV centriem ir panākuši  $\sim pT/\sqrt{\text{Hz}}$  mēroga jutību [13], mikromēroga materiāli sasniedz jutību līdz pat  $1.2\text{nT}/\mu\text{m}^{3/2}/\sqrt{\text{Hz}}$  [14]. Lai gan alternatīvas platformas (sārnu metālu tvaiku magnetometri un supravadošo kubitū interferences ierīces) ir uzrādījuši labākus jutības rezultātus, to vajā telpiskā izšķirtspēja, tehniskā sarežģītība un ar dzi-

viem organismiem nesavietojamās darba temperatūras atsver NV centru relatīvi vājāko jutību un mudināja izvirzīt šādu darba mērķi: **Pētīt NV centru relaksācijas procesus, izveidot NV magnētisko mikroskopu un virzīt NV kodolu magnētiskās rezonanses (KMR) lauku tuvāk konkurētspējai ar eksistējošām metodēm.**

Šī mērķa sasniegšanai tikai izvirzīti trīs uzdevumi:

1. Raksturot NV centru koncentrācijas ietekmi uz to apdzīvotības relaksācijas dinamiku.
2. Izveidot optiskas izšķirtspējas uz NV centriem balstītu magnētisko mikroskopu un izvērtēt, vai to iespējams pielietot dinamisku procesu izpētē.
3. Izveidot NV KMR iekārtu, kuras jutība/spektrālā izšķirtspēja būtu pietiekama divdimensiju NV KMR spektra ieguvei uzņemšanai

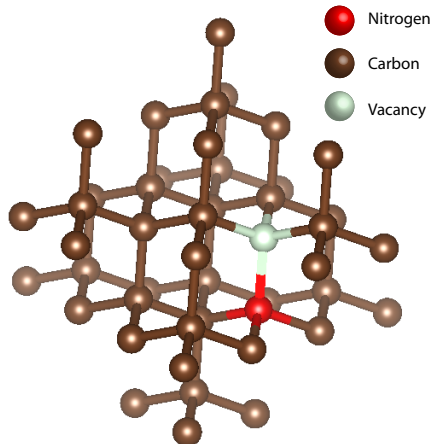
Disertācija sastāv no četrām nodaļām, kuru saīsinātas versijas ir iekļautas šajā kopsavilkumā. Pirmajā nodaļā ir ievads NV centru virzienā, kas aplūko NV centra struktūru, raksturlielumus un ar to izveidi saistītus jautājumus. Otrajā nodaļā aplūkoti rezultāti no apdzīvotības relaksācijas ātrumu mērījumiem dažādu NV koncentrāciju paraugos. Trešajā nodaļā tiek apskatīta uz NV balstīta magnētiska mikroskopa izveide un no tā iegūtie rezultāti. Ceturtajā nodaļā aprakstīts uz NV centriem balstīts kodolu magnētiskās rezonanses spektrometrs.

Iegūtie rezultāti ir publicēti 5 rakstos starptautiski recenzētos žurnālos un pāris konferencēs.

## 2. NV centra struktūra

Slāpekļa vakances centrs ir punktveida defekts, kam piemīt  $C_{3v}$  simetrija. Tas sastāv no slāpekļa atoma, kas aizstājis oglekļa atomu dimanta režģī, un vakances, kas aizstājusi kādu slāpeklim blakus esošu oglekļa atomu, kā parādīts attēlā 2.1.. Literatūrā ir aprakstīti trīs dažādi lādēti NV centri:  $NV^+$  [15, 16],  $NV^-$  [17–19] un  $NV^0$  [20]. Negatīvi lādētajam centram  $NV^-$  piemīt virkne pievilcīgu īpašība:

- Pamatstāvokļa spina tripleta spinu iespējams optiski polarizēt.
- Tā polarizāciju iespējams optiski nolasīt.
- Spina koherences laiks ir garš salīdzinot ar citiem cietvielā izveidotiem kubitiem.



2.1. att.: NV centra struktūra. Negatīvi lādētajā centrā elektrons ir lokalizēts vakancē. Virziens, kas savieno slāpekļa atomu ar vakanci sakrīt ar sistēmas kvantēšanās asi.



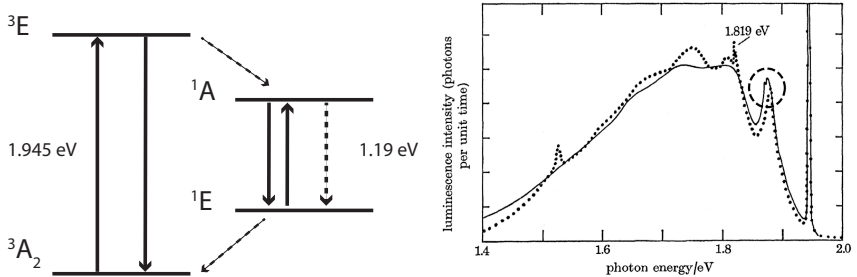
Runājot par negatīvi lādētiem NV centriem bieži tiek izlaista “-” zīme un ar apzīmējumu NV tiek saprasts tieši  $NV^-$  defekts. Šāda nomenklatūra tiks izmantota arī šajā darbā. Kā jau minēts, centram piemīt  $C_{3v}$  simetrija ar simetrijas asi, kas sakrīt ar kvantēšanās asi. Tas nozīmē, ka NV centrs var būt vērsts četros dažādos virzienos. Lielākajā daļā tilpuma paraugu NV centru koncentrācijas gar katru no virzieniem būs identiskas, bet ir publicēti rezultāti, kur, izmantojot atbilstošo substrātu ķīmiskās tvaiku izsēdināšanas procesā veidoti paraugi ar nevienlīdzīgu vērsumu sadalījumu [21, 22]. NV centru izveide tipiski sastāv no šādiem soļiem:

- Dimanta matricas izveide ar nepieciešamo  $^{13}C$  un slāpekļa koncentrācijas sadalījumu.
- Vakanču izveide dimantā. Visplašāk izmantotā metode ir elektriskā laukā paātrināti joni vai elektroni ar pietiekamu kinētisko enerģiju, lai izsistu oglekļa atomu no vietas. Ja vakanču radīšanai tiek izmantoti slāpekļa atomi dimanta matricā bez piejaukumiem, tad pirmais un otrais solis tiek apvienoti vienā. Alternatīva metode, kas aizvien biežāk parādās publicētos darbos, aizstāj paātrinātas daļiņas ar augstas intensitātes lāzera impulsiem [11, 23], ļaujot vienlaicīgi arī lokāli paaugstināt dimanta temperatūru, tādējādi paaugstinot vakanču mobilitāti.
- Karsēšana, lai paaugstinātu vakanču difūziju. Istabas temperatūrā, vakanču difūzija ir ļoti vāja, tādēļ pēc implantēšanas soļa dimants parasti tiek karsēts (pie  $800^{\circ}C$  vai augstākām temperatūrām). Tas tiek darīts inertā atmosfērā vai vakuumā, jo pie šīm temperatūrām dimants var sākt lēnām degt gaisā.

Eksistē divi galvenie industriālie procesi, kas ļauj izgatavot monokristāliskās dimanta matricas, kas piemērotas uz NV centriem bāzētu sensoru izveidei. Pirmā ir augstas temperatūras un augsta spiedien (angliski high-pressure, high-temperature jeb HPHT) dimanti. Šādos apstākļos grafiīts veic fāžu pāreju, kļūstot par dimantu. Šis ir relatīvi lēns process, kura rezultātā veidojas dimanti ar būtisku slāpekļa (no 50 līdz 200 vai vairāk slāpekļa atomu uz miljons oglekļa atomiem) koncentrāciju. Otra metode ir ķīmiskā tvaiku izsēdināšana (KTI), kur dimants tiek izveidots, izsēdinot oglekļa atomus slānu pa slānim. Šis process ir lēnāks un dārgāks, bet spēj radīt zemākas defektu koncentrācijas dimantus. Pēdējos gados publicētajos darbos aizvien biežāk parādās KTI dimanti ar NV centriem, kas veidoti, dimantu delta-dopējot ar slāpekli [24—26]. Audzēšanas procesā bez oglekļa prekursora tiek ievadīti arī slāpekli saturoši savienojumi, ļaujot izveidot teju vai patvaļīgas koncentrācijas telpiski ļoti precīzi definētu

slāpekļa slāni. Otrs būtisks sensoru kvalitātes uzlabojums, ko iespējo ĶTI, ir izotopiski tīru virsslāņu uznešana. Apmēram 1.1 % no dabā sastopamā oglekļa atomiem sastāda  $^{13}\text{C}$  atomi, kam ir ne-nulles spins. NV sensorā šo atomu klātesamība ir papildus magnētiskā trokšņa avots. Izvēloties ĶTI prekursoru, kas ir izotopiski attīrīts, lai saturētu tikai  $^{12}\text{C}$  atomus, ir iespējams uzlabot NV sensoru koherences laiku, samazinot magnētisko trokšņu daudzumu vidē ap NV centru.

NV centra enerģijas struktūra un absorbcijas-emisijas spektrs parādīta 2.2. attēlā. Platā vibrāciju līmeņu struktūra nozīmē, ka absorbcija un emisija var būt spektrāli tālu viena no otras, ļaujot ierosmi no signāla atdalīt ar dihroiskiem spoguļiem un optiskiem filtriem. Bez tiešām elektroniskām pārejām NV centrs no ierosinātā stāvokļa var relaksēt caur singleta stāvokli. NV pamatstāvokļa spina Hamiltoniānis, ignorējot me-

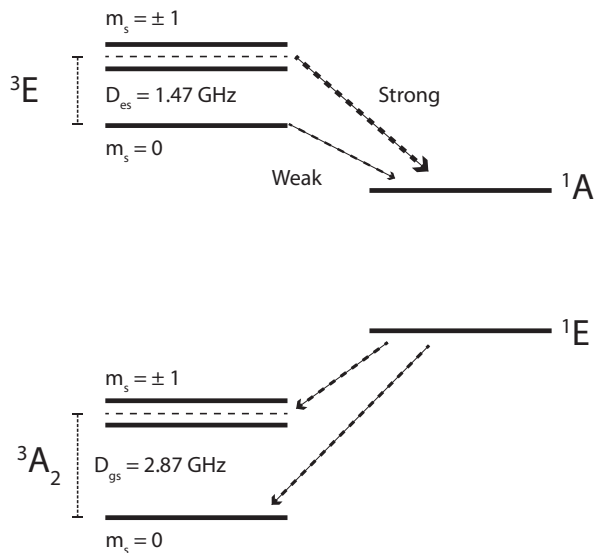


2.2. att.: NV centra enerģijas struktūra (pa kreisi). Nepārtrauktās bulīņas parāda optiskās pārejas, kamēr pārtrauktās norāda bezizstarojuma pārejas. NV centra pamatstāvoklis ir spina triplets, bet ir iespējama pāreja arī uz singleta konfigurāciju caur ierosināto elektronisko stāvokli  $^3\text{E}$ . Labajā pusē parādīts NV centra absorbcijas/emisijas spektrs (attēls no [27]), kur absorbcijas spektrs ir attēlots kā spoguļattēls ap nulles fononu līniju pie 637 nm.

hānisko spriegumu, elektriskā lauka un kodolu spina terminus, uzrakstāms kā:

$$H_{ps} = D_{ps} (S_z^2 - S(S+1)/3) + \mu_B g \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}, \quad (2.1)$$

kur  $D_{ps} = 2.87$  GHz ir pamatstāvokļa sīkstruktūras mijiedarbības konstante,  $\mu_B$  ir Bora magnetons,  $\mathbf{B}$  ir magnētiskā lauka vektors. Kā tika minēts ievadā, NV centra spina stāvokli iespējams inicializēt un nolasīt optiski. Šī procesa būtība ir parādīta 2.3. attēlā. Optiski ierosinot NV centru, tas var relaksēt veicot tiešu elektronisko pāreju, kas notiek ar vienādu varbūtību visām spina projekcijas komponentēm, vai tas var relaksēt caur singleta stāvokli. Pāreja  $^3\text{E} \rightarrow ^1\text{A}$  spina apakšlīmeņi ar kvantu skaitļiem  $m_s = \pm 1$



2.3. att.: NV centra enerģijas līmeņu struktūra, ieskaitot elektrona spina magnētiskos apakšlīmeņus. Ierosinātā stāvokļa  $m_s = \pm 1$  līmeņi relaksē caur singleta līmeni ar lielāku varbūtību kā  $m_s = 0$  līmenis. Savukārt singleta  $\rightarrow$  tripleta pārejā relaksācijas varbūtības uz jebkuru no trijiem magnētiskajiem apakšlīmeņiem notiek ar vienādu varbūtību. Stāvokļu apzīmējumiem izmantoti tos raksturojoši Milikena simboli.

notiek ar daudz lielāku varbūtību kā  $m_s = 0$ . Pārejā no singleta atpakaļ uz tripleta pamatstāvokli  $^1E \rightarrow ^3A_2$  nav novērojama būtiska relaksācijas ātrumu atkarība no gala stāvokļa spina projekcijas. Salīdzinot absolūtos relaksācijas ātrumus (tiešās + bezizstarojuma) to relatīvā attiecība ir:

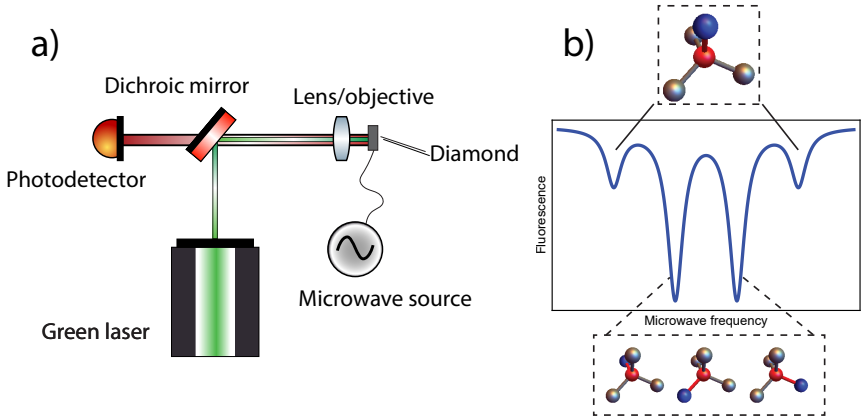
$$\frac{\Gamma_0}{\Gamma_{\pm 1}} \approx 0.53. \quad (2.2)$$

Tas nozīmē, ka pēc pāris optiskajiem cikliem NV apdzīvotība tiek efektīvi sapumpēta  $m_s = 0$  stāvoklī. Aprakstītā relaksācijas laiku atkarība no spina stāvokļa arī skaidro, kādēļ novērojama fluorescences intensitātes izmaiņa atkarība no spina stāvokļa. Optiskās pārejas ir spinu saglabājošas; ierosinot no  $m_s = \pm 1$  ierosinātais stāvoklis ar lielāku varbūtību veiks relaksāciju caur singleta stāvokli, neizstarojot fotonu redzamās gaismas diapazonā un uzrādot zemāku fluorescences intensitāti kā  $m_s = 0$  līmenis.

## Optiski detektējama magnētiskā rezonanse un magnetometrija ar NV centriem

Visvienkāršākā metode, kā ar NV centriem mērīt magnētisko lauku, ir optiski detektētas magnētiskas rezonanses (ODMR) spektroskopija. Tiek uzņemta NV centra fluorescences intensitātes atkarība no pieliktās mikroviļņu frekvences. Kad mikroviļņu frekvence sakrīt ar kādu no  $m_s = 0 \rightarrow m_s = \pm 1$  pārejām, tie tieksies izlīdzināt apdzīvotības starp abiem šiem līmeņiem. Kā minēts iepriekšējā sadaļā,  $m_s = \pm 1$  līmeņu fluorescences intensitāte ir zemāka nekā  $m_s = 0$  līmenim. Abi šie apstākļi ļauj noteikt enerģijas starpību starp spina stāvokļiem. Šo enerģijas starpību ietekmē magnētiskais lauks caur Zēmana efektu. Atbilstošais terms vienādojumā (2.1) ir  $\mu_B g \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$ . Lielākajā daļā pielietojumu detektējamie magnētiskie lauki ir daudz mazāki par sīkstruktūras konstanti  $D_{ps}$ , kas nozīmē, ka tikai magnētiskā lauka komponentes projekcija uz NV kvantēšanās asi izsauc novērojamu apakšlīmeņu enerģijas nobīdi. Tipiska ODMR eksperimenta shēma parādīta 2.4.(a) attēlā. Dimants tiek ierosināts epifluorescētā konfigurācijā, kur ierosmes un fluorescences optiskie ceļi daļēji pārklājas. ODMR signāla forma ir atkarīga no tā, kādā leņķī pret NV centru kvantēšanās asīm magnētiskais lauks ir vērsts. 2.4.(b) attēlā ir parādīts gadījums, kad ārējais lauks ir vērsts gar kādu no NV centru asīm. Spektrā redzama simetriska struktūra, kur pie zemākām mikroviļņu frekvencēm esošās rezonanses atbilst  $m_s = 0 \rightarrow m_s = -1$  pārejām, bet augstākās  $m_s = 0 \rightarrow m_s = +1$  pārejām. Relatīvā pāreju amplitūda pie maziem laukiem (ārējais lauks  $\sim 200$  G vai mazāk) atbilst NV centru koncentrācijai.

NV centru, kuru kvantēšanās ass veido leņķi ar ārējo lauku, ir trīs reizes vairāk kā NV centru, kuru ass sakrīt ar ārējā lauka virzieni, kas skaidro 3:1 fluorescenci intensitāšu attiecību. No spektra iespējams noteikt atbil-



2.4. att.: (a) Tipiska NV ODMR eksperimenta shēma. NV centri tiek ierosināti ar zaļu lāzeru, kamēr mikroviļņi tiek pievadīti caur vadu vai antenu tuvu pie NV centra. Ierosmes staru fokusē un fluorescenci savāc viens un tas pats optiskais elements, tipiski augstas skaitliskās apertūras objektīvs. Ierosme no fluorescences tiek atdalīta ar dihroiskā spoguļa palīdzību. Pēc tam fluorescenci tiek pārvērsta elektriskā signālā ar fotodiodes palīdzību. (b) ODMR signāls gadījumā, kad ārējais lauks ir vērsts gar kādu no četrām iespējamajām NV centra asīm. Ārējie pīķi atbilst fluorescences signālam, ko rada NV centri, gar kuru asīm magnētiskais lauks ir vērsts, bet iekšējie pīķi atbilst kādam no trīs pārējiem virzieniem, pret kuriem ārējais lauks ir vērsts leņķī.

stošo pārejas frekvenci, no kuras savukārt iespējams noteikt magnētiskā lauka amplitūdu. Piemēram, ja lokalizēta pārejas  $m_s = 0 \rightarrow m_s = +1$  pārejas frekvence  $\omega$ , tad atbilstošā magnētiskā lauka vērtība ir:

$$B = \frac{\omega - D_{ps}}{\gamma}, \quad (2.3)$$

kur  $\gamma \approx 2.8 \text{ MHz/G}$  ir elektrona žiromagnētiskā attiecība. NV ODMR magnetometrijas jutību  $\eta$  nosaka signālu kontrasts, fluorescences intensitāte (fotonu šāvīntroksnis ir fundamentālais trokšņu limits šajā mērījumā) un līnijas platums. Izteiksme, kas šos lielumus saista, ir:

$$\eta \approx \mathcal{P}_F \gamma \frac{\Delta\nu}{C\sqrt{R}}, \quad (2.4)$$

kur  $\Delta\nu$  ir ODMR rezonanses platums,  $C$  ir kontrasts,  $R$  ir fotonu plūsma (uz detektora krītošo fluorescences signāla fotonu skaits sekundē) un  $\mathcal{P}_{\mathcal{F}}$  ir skaitliska konstante robežās no 0.7 līdz 0.77 atkarībā no rezonanses profila formas (atbilstoši Gausa vai Lorencā). Veicot ODMR eksperimentus ir jābūt uzmanīgam, izvēloties mikroviļņu un ierosmes jaudas. No vienas puses lielākas jaudas ierosme/mikroviļņu starojums dod lielākus fluorescences un kontrasta signālus, bet tas vienlaicīgi noved pie ODMR rezonanšu jaudas platināšanās (power broadening) [28]. Pie optimālas parametru izvēles [13, 29] magnetometra jutību iespējams izteikt kā:

$$\eta \approx \mathcal{P}_{\mathcal{F}} \gamma_{NV} \frac{1}{C \sqrt{RT_2^*}}, \quad (2.5)$$

kur  $T_2^*$  ir NV ansambļa dekoherences laiks jeb raksturīgais laiks, kurā tiek zaudēta informācija par NV spinu precesijas fāzi (vairāk par šo jautājumu atrodams pašā disertācijā). Bez ODMR spektroskopijas NV centros realizēta arī Remzija spektroskopija, Hāna atbalss spektroskopija augstāku frekvenču signāliem dažādas citas implementācijas, kas atbilstošos apstākļos uzrāda labākas jutības īpašības. Neatkarīgi no izvēlētās mērījumu tehnikas garāki NV centra koherences laiki noved pie jutīgākiem sensoriem. Koherences laiks ir arī viens no parametriem, kura vērtība var mainīties ļoti plašās robežās atkarībā no dimanta, NV centru izveides un apkārtējās vides īpašībām.

### 3. Relaksācijas laika mērījumi NV centros

Galvenais NV centru koherences laiku ietekmējošais faktors ir tā mijiedarbība ar citiem paramagnētiskiem defektiem NV centra apkaimē. Lai runātu par šiem efektiem NV centru pētnieki ir aizņēmušies apzīmējumus no kodolu magnētiskās rezonanses (KMR) lauka, kurā tiek izdalīti divu tipu relaksācijas procesi. apdzīvotības relaksācija (gareniskā relaksācija), ko raksturo laiks  $T_1$  un koherences (šķērseniskā) relaksācija, ko raksturo laiks  $T_2$ . Bieži sastopami arī atvasināti lielumi, piemēram  $T_{1\rho}$ ,  $T_2^*$  utt, lai aprakstītu relaksāciju īpašos apstākļos, piemēram, mikroviļņu lauka iedarbībā, vai nehomogēnas vides apstākļos (piemēram, telpiski nehomogēnā magnētiskā laukā).

Iepriekšējā sadaļā aprakstītās dimantu sintezēšanas tehnikas ļauj samazināt paramagnētisku defektu koncentrāciju, bet magnētisko lauku jutības kontekstā eksistē apakšējā robeža pēc kuras tālāki uzlabojumi nav iespējami. Viens no paramagnētiskajiem defektiem, kas sastopams dimantā, ir P1 centri (slāpekļa atomi, kas aizstājuši oglekļa atomus dimanta režģī), kura nesapārotais elektrons dipola-dipola mijiedarbības dēļ samazina NV centra koherences laiku. No otras puses šī defekta klātbūtne ir nepieciešama, lai veidotu NV centrus. Samazinot šī defekta koncentrāciju, uzlabojas NV centru koherences laiks, bet būtiski samazinās fluorescences intensitāte, kas, savukārt, noved pie jutības samazināšanās (terms  $R$  izteiksmē (2.5) kļūst mazs). Šie apsvērumi nozīmē, ka, lai optimizētu NV centru jutību, ir jācenšas pārvērst pēc iespējas vairāk P1 centru NV centros.

Dažādie NV dekoherences avoti var tikt apvienoti vienā izteiksmē”

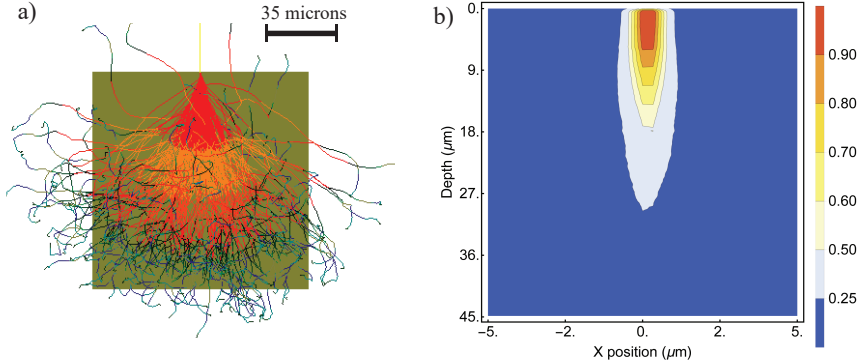
$$\begin{aligned} \frac{1}{T_2^*} = & \frac{1}{T_2^* \{\text{elektronu spini}\}} + \frac{1}{T_2^* \{\text{kodolu spini}\}} + \\ & + \frac{1}{T_2^* \{\text{mehāniskie spriegumi}\}} + \frac{1}{T_2^* \{\text{elektriskās intensitātes trokšņi}\}} + \\ & + \frac{1}{T_2^* \{\text{magnētiskā lauka gradienti}\}} + \frac{1}{T_2^* \{\text{temperatūras gradienti}\}} + \\ & + \frac{1}{T_2^* \{\text{citi}\}} + \frac{1}{2T_1}. \end{aligned}$$

Ārējo faktoru kā magnētiskā/elektriskā lauka un temperatūras gradientu ietekme var tikt samazināta, izveidojot atbilstošu eksperimentālo iekārtu, bet iekšējo (elektronu/kodolu spinu un mehānisko spriegumu izraisīta dekoherence) faktoru ietekmi var samazināt optimizējot dimanta sintēzes parametrus. Eventuāli fundamentālais ierobežojošais faktors var būt NV centra apdzīvotības relaksācijas laiks  $T_1$ . Pie zemas NV centru koncentrācijas vairāku fononu procesi ir galvenais apdzīvotības relaksācijas avots [30, 31], bet palielinoties NV centru koncentrācijai dipola-dipola mijiedarbības kļūst svarīgākas. Viens no eksperimentiem, kas tika aplūkots disertācijā, pētīja NV centru relaksācijas dinamiku atkarībā no NV centru koncentrācijas dimantā, lai pētītu pāreju uz šo režīmu.

## Eksperimentālā realizācija

Lai izolētu tikai NV centru koncentrācijas ietekmi uz apdzīvotības relaksācijas laiku dažādu NV koncentrāciju punkti tika izveidoti uz viena dimanta čipa. Tas tika darīt ar transmisijas elektrona mikroskopa elektronu lielgabalu, kurš 200 kV spriegumā paātrinātus elektronus vadīja uz 1b tipa HPHT dimantu ar apmēram 200 ppm (miljonās daļa no angļu valodas parts per million) slāpekļa koncentrāciju. 13 punkti uz dimanta tika apstaroti dažādus laika intervālus ar vienu un to pašu elektronu plūsmas intensitāti, veidojot 7-20  $\mu\text{m}$  biezu NV centru slāni. Slāņa biezums tika novērtēts izmantojot ESTAR [32] datus un CASINO [33] Monte-Karlo simulācijas programmatūru. CASINO simulācijas rezultāti parādīti Att. 3.1.. Pēc apstarošanas dimanti trīs stundas tika karsēti slāpekļa atmosfērā, ļaujot vakancēm difundēt un veidot NV centrus. Attēlā 3.2. redzama dažādi apstaroto punktu fluorescences. Katra punkta apstarošanas parametri atrodami 3.1. tabulā. NV koncentrācijas novērtējumi tika iegūti, pieņemot, ka fluorescences intensitāte ir proporcionāla NV centru koncentrācijai un



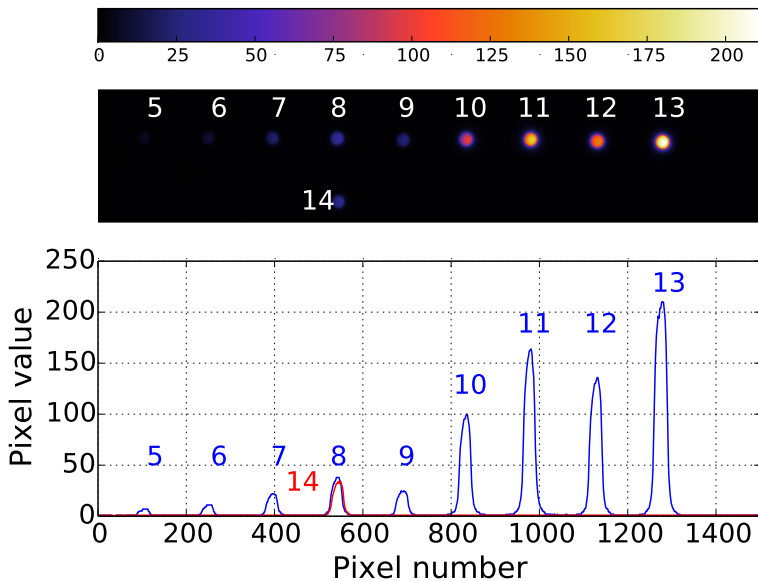


3.1. att.: CASINO simulācija 200 keV elektronu kūlim sastopoties ar  $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}$  dimanta kubu. (a) Trajektoriju simulācijas, krāsu skala attēlo elektrona kinētisko enerģiju. (b) Vidējais, normētais elektronu dziļuma/enerģijas sadalījums dimantā. Tikai elektroni, kuriem vēl piemīt 90% no sākotnējās kinētiskās enerģijas spēj izsist oglekļa atomu no vietas un radīt vakanci.

normējot šo signālu pret kalibrācijas paraugu ar zināmu 10 ppm NV koncentrāciju.  $T_1$  relaksācijas mērījuma pulsu sekvenču un tipisks signāls attēloti 3.3.(a) attēlā. Tas ir pulsu eksperiments, kas sākas ar pieliktu lāzera impulsu, kas polarizē NV centru  $m_s = 0$  stāvoklī. Tad sistēmai ļauj brīvi evolucionēt laiku  $\tau$ . Visbeidzot tiek pievadīts vēl viens lāzera impulss un tiek novērota defekta fluorescences intensitāte. Ja NV centrs sākotnēji atrodas  $m_s = 0$  stāvoklī, tad, sistēmai ļaujot relaksēt laiku  $\tau$  tā tieksies uz termodinamiskā līdzsvara apstākļiem, kur visas trīs NV spina komponentes ir vienādi apdzīvotas un fluorescences līmenis kritīsies. Sistēmu var inicializēt arī kādā no  $m_s = \pm 1$  stāvokļiem, pievadot rezonanses frekvences mikroviļņu  $\pi$  pulsu. Bieži tiek uzņemti signāli no abiem sākuma stāvokļiem,  $m_s = 0$  un  $m_s = \pm 1$ , un to no laika atkarīgās fluorescences signāli atņemti vieni no otra. Tas ļauj apspiest fluorescences signālu no avotiem, kuru dinamika netiek pētīta eksperimentā, piemēram, citiem fluorescences defektiem vai NV komponentēm, kuru asis atrodas citos leņķos pret magnētisko lauku kā tā, kas tika pētīta. Pats relaksācijas laiks  $T_1$  tika noteikts piedzenot iegūto fluorescences atkarību ar stiepto eksponenti:

$$F(\tau) \sim e^{-(\tau/T_1)^\beta}, \quad (3.1)$$

kur  $F(\tau)$  ir no evolūcijas laika  $\tau$  atkarīgais fluorescences signāls,  $T_1$  ir efektīvais relaksācijas laiks un  $\beta$  ir koeficients, kas raksturo relaksācijas laiku sadalījumu aplūkotajā signālā. Šī funkcija tika izmantota, jo gadījumā,



3.2. att.: Plaša redzes lauka dimanta fluorescences attēls. Grafiks zem attēla parāda CCD sensora pikseļu vērtības gar līniju, kas iet caur apstaroto punktu centriem.

kad NV centru relaksācijas dinamiku nosaka dipolārās mijiedarbības ar citiem defektiem, relaksācijas ātrumu sadalījums dažādiem NV centriem var būt ļoti plašs. Jo platāks ir šis sadalījums, jo mazāka būs koeficienta  $\beta$  vērtība. Mazu koncentrāciju gadījumā  $\beta = 1$  un visu NV centru individuālais relaksācijas laiks ir apmēram vienāds un sakrīt ar efektīvo relaksācijas laiku  $T_1$ .

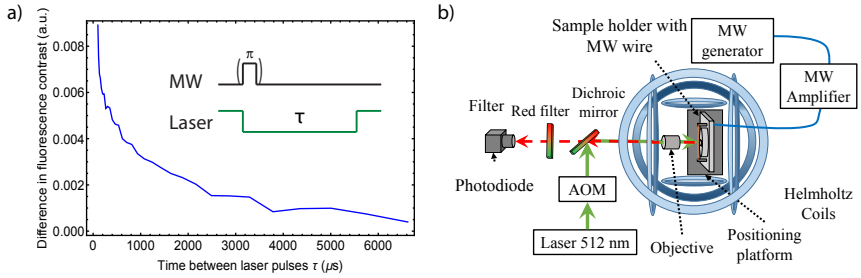
3.3.(b) attēlā ir parādīta  $T_1$  relaksometrijas eksperimentālā shēma. Sistēmas pamatā ir epifluorescents mikroskops, kas jau aprakstīts sadaļā 2.1.. Dimants ir ievietots trīs pāros Helmholca spoļu, kas kontrolē magnētiskā lauka amplitūdu x, y un z virzienos. Gaisma tiek pulsēta izmantojot akusto-optisko modulatoru un mikroviļņi tiek pulsēti ar TTL kontrolējama liela ātruma pusvadītāja slēdzi. Pulsu avots ir ar datoru kontrolējama TTL impulsu karte ar 500 MHz takts frekvenci.

Helmholca spoles eksperimentā bija nepieciešamas, jo  $T_1$  relaksācijas laiks ir atkarīgs no tā, cik daudz relaksācijas kanāli tam ir pieejami. NV centru spin apakšlīmeņu un atbilstošo pāreju enerģija mainās,

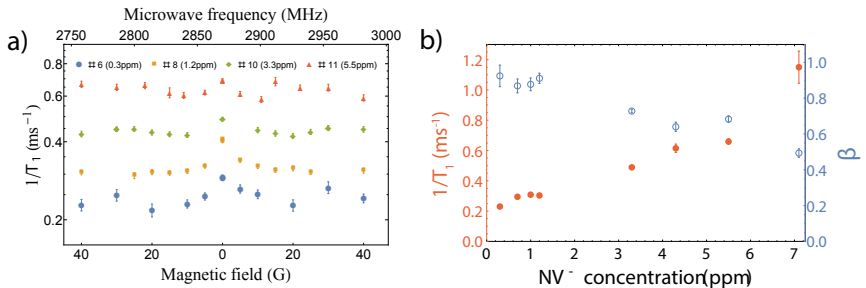
Punkta Nr.	Integrētā Fluorescences Intensitāte (patv. vien.)	Elektronu Doza (C/cm <sup>2</sup> )	Elektronu Plūsma (A/cm <sup>2</sup> )	NV <sup>-</sup> Koncentrācijas Novērtējums (ppm)
5	1400	1.76	$5.6 \times 10^{-2}$	0.2
6	2600	3.36	$5.6 \times 10^{-2}$	0.3
7	5700	6.72	$5.6 \times 10^{-2}$	0.7
8	10000	13.6	$5.6 \times 10^{-2}$	1.2
9	6300	27.2	$5.6 \times 10^{-2}$	0.7
10	29000	54.4	$5.6 \times 10^{-2}$	3.3
11	50000	108.8	$5.6 \times 10^{-2}$	5.5
12	39000	208	$5.6 \times 10^{-2}$	4.3
13	65000	400	$5.6 \times 10^{-2}$	7.1
14	8300	9.76	$4.1 \times 10^{-2}$	3.9

3.1. tabula: Apstarošanas parametri dažādiem punktiem uz dimanta. Punktu numerācija atbilst tai, kas lietota Att. 3.2..

kā funkcija no magnētiskā lauka. Gadījumā, ja pārejas enerģija vienam centram sakrīt ar kāda cita, tuvumā esoša, defekta spina pāreju enerģiju, tad defekti var apmainīties ar enerģiju, mainot elektrona spina projekcijas vērtības. Šo procesu literatūrā sauc par flip-flop procesu, jo viena spina orientācijas izmaiņai (flip) paralēli notiek otra spina orientācijas izmaiņa pretējā virzienā (flop).  $T_1$  laika atkarība no ārējā lauka dažādu koncentrāciju NV paraugiem parādīta 3.4.(a) attēlā. Ir novērojama rezonanse pie nulles lauka vērtības, kas skaidrojama ar to, ka pie šīs frekvences dažādi telpiski orientētu NV centru pārejas enerģijas ir identiskas un ir atvērti papildus relaksācijas kanāli, tādējādi samazinot relaksācijas laiku  $T_1$ . 3.4.(b) attēlā parādīta  $T_1$  un  $\beta$  atkarība no NV centru koncentrācijas. Pieaugot NV centru koncentrācijai samazinās gan relaksācijas laiks, gan platinās to sadalījums (parametrs  $\beta$  kļūst aizvien mazāks par 1). Relaksācijas ātruma atkarība ir aptuveni lineāra, kas liek izvirzīt hipotēzi, ka NV-NV dipola-dipola mijiedarbības ir galvenais relaksācijas mehānisms paraugiem ar augstu koncentrāciju. Dipola-dipola mijiedarbības stiprums no attāluma mainās kā  $1/r^3$  savukārt vidējais attālums starp diviem NV centriem no to koncentrācijas mainās kā  $[NV]^{1/3}$ . Relaksācijas laika sadalījumu platināšanos arī var skaidrot caur dipola-dipola mijiedarbību. To labi ilustrē vienkāršs modelis, kurā konstantā tilpumā tika novietoti 2000 un 3000 punkti ar gadījuma rakstura koordinātēm, kas mijiedarbojas savā starpā un mijiedarbības stiprums ir proporcionāls  $1/r^3$ . Histogramma, kas raksturo mijiedarbības stiprumu sadalījumu pirmajā un otrajā gadījumā ir



3.3. att.: (a)  $T_1$  mērījuma impulsu shēma un fluorescences signāla atkarība no brīvā evolūcijas lauka  $\tau$ . (b)  $T_1$  mērījuma eksperimentālā shēma.

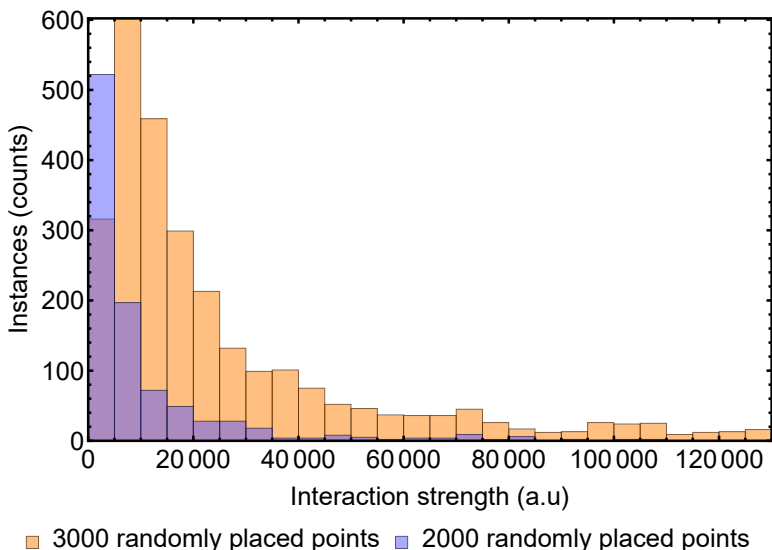


3.4. att.: (a) Relaksācijas ātruma  $1/T_1$  atkarība no NV centru koncentrācijas un pieliktā magnētiskā lauka. (b) Efektīvais relaksācijas laiks un stiepuma konstantes  $\beta$  atkarība no NV centru koncentrācijas.

parādīta 3.5. attēlā. Redzams, ka pieaugot NV centru koncentrācijai pieaug gan vidējais mijiedarbības stiprums, gan to sadalījums paliek platāks.

Daži eksperimentālie novērojumi joprojām nav līdz galam izskaidroti. Nulles lauka rezonanse (3.4.(a) attēls) nav ļoti izteikta, lai gan relaksācijas partneru skaits šajā režīmā ir četras reizes lielāks nekā ne-nulles lauka gadījumā. No dipola-dipola dominēta relaksācijas modeļa viedokļa relaksācijas ātrumam vajadzētu pieaugt proporcionāli relaksācijas partneru skaitam. Šo efektu daļēji var izskaidrot ar to, ka mijiedarbība starp NV centriem, kuru asis ir leņķi viena pret otru, ir apmēram  $1.5\times$  vājāka nekā starp NV centriem, kuru asis sakrīt, [34], bet tas tik un tā nozīmētu, ka būtu sagaidāms trīskāršs relaksācijas ātruma pieaugums.

Ir divi efekti, kuri netika ņemti vērā eksperimentā, un kuru ietekme varētu būt svarīga. Pirmais ir NV centra lādiņa fotodinamika. Ierosinot



3.5. att.: Mijiedarbības stiprumu histogramma 2000 un 3000 punktiem, kas izkaisīti fiksētā tilpumā. Uz  $x$  ass attēlots mijiedarbības stiprums, bet uz  $y$  cik daudz defektu mijiedarbības stiprums iegulstas atbilstošajā intervālā.

$NV^-$  centru tam ir varbūtība vairāku fotonu procesā ierosināt elektronu vadītspējas zonā un pārvērsties par  $NV^0$  centru (šis process notiek arī pretējā virzienā). Mainot laiku evolūcijas laiku  $\tau$  mainās efektīvā lāzera jauda un līdz ar to arī līdzsvara relatīvā  $NV^-/NV^0$  attiecība. Otrs efekts, kas netika ņemts vērā, ir pašvielas defekti, kas, iespējams, radušies elektronu apstarošanas procesā. Parasti tiek pieņemts, ka vakances, kas veidojas apstarošanas procesā vai nu veido  $NV$  centrus, vai difundē tālu prom no veidošanās vietas. Ir iespējami gadījumi, kad veidojas multi-vakanču defekti (divas un vairāk), kuri ir stabili arī pie augstām temperatūrām un difundē vāji. Šie defekti arī var būt paramagnētiski un, iespējams, negatīvi ietekmē  $NV$  centru relaksācijas laiku. Lai pārbaudītu šo hipotēzi, būtu nepieciešami papildus pētījumi, kuros  $NV$  centru relaksācijas laiks tiktu korelēts ar kristāla dubultlaušanas īpašībām.

## 4. Magnētiskā lauka kartēšana ar NV centriem dimantā

Liela daļa magnētisko parādību izpaužas tikai mikromērogā. Daudzas pētniecības jomas, sākot no ģeoloģijas [35], supravadītspējas pētījumiem [36] līdz spintronikai [37] un medicīnai/bioloģijai [38] ir ieinteresētas mikro- un nano-magnētiskos fenomenos. Tilpuma/makromēroga magnetometrija nevar uztvert tik maza mēroga efektus, un eksistējošām mikromēroga metodēm katrai ir savi trūkumi: magnētiskā spēka (Lorenca) mikroskopijai ir atomspēku mikroskopa telpiskā izšķirtspēja, bet tā ir ierobežota redzamības lauka ziņā (parasti  $< 100 \mu\text{m}$ ) un jutībā ( $> 10 \mu\text{T}$ ). Mikroskopiem, kuru pamatā ir supravadoši kubiti (SQUID sistēmas) ir slikta telpiskā izšķirtspēja ( $\sim 150 \mu\text{m}$  [39]) strādājot ar istabas temperatūras paraugiem. Magneto-optiskā Kerra efekta (MOKE) mikroskopiem nepieciešami Faradeja-aktīvi paraugi vai šāda veida kārtiņu veidošana uz parauga virsmas, kas varētu perturbēt analizējamo sistēmu grūti paredzamos veidos. Vēl viena negatīva MOKE magnetometrijas īpašība ir, ka šī metode nav savienojama ar dzīvām sistēmām.

Pareizi konstruēta dimanta sensora telpisko izšķirtspēju ierobežo tikai difrakcija. Tas ļauj veikt mikromēroga konstanta magnētiskās rezonanses attēlveidošanu istabas temperatūrā ar jutību  $34 \text{ nT}\mu\text{m}^{-3/2}\text{Hz}^{-1/2}$  ar teorētisko jutīgumu  $\sim 100 \text{ pT}\mu\text{m}^{-3/2}\text{Hz}^{-1/2}$  pT apgabalā [13], saglabājot aparatūras izmaksas zem  $< 50\text{k USD}$ . Lai sasniegtu šādu veikspēju, ir nepieciešams atrisināt vairākas, unikāli dimanta platformai raksturīgas, tehniskas problēmas. Šajā sadaļā tiks apskatīti NV magnētiskā mikroskopa darbības pamatprincipi, paraugprakse un tehniskās problēmas, kas jārisina, lai sasniegtu maksimālo jutīgumu. Tiks apskatīti divu konkrētu attēlu veidošanas eksperimentu rezultāti, kuros tika pētītas magnētisko mikrodaliņu ķēdes un hemozoīna biokristālu magnētiskās īpašības.

Vēl viena intensīvi pētīta NV kvantu sensoru joma ir viena NV skenējošās adatas mikroskopija. Tomēr darbā netiks veikta padziļināta diskusija par šo tēmu, koncentrējoties tikai uz dimanta opto-magnētisko mikroskopu.

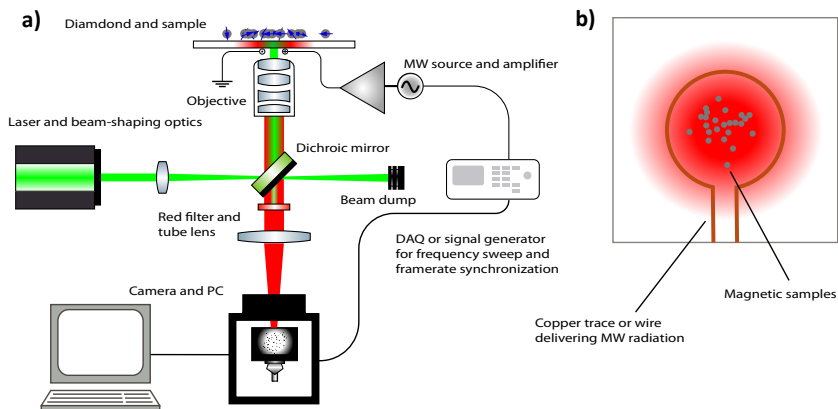
## Dimanta magnētiskā mikroskopa pamatkomponentes un darbības principi

NV magnētiskā mikroskopa pamatelementi ir līdzīgi ODMR magnetometram, kas aprakstīts sadaļā 2.1., un tipiska eksperimentālā iekārta (parādīta Att. 4.1.) ir līdzīga tai, kas attēlota Att. 2.4.. Eksperimentālā procedūra arī ir līdzīga:

- Magnētiskais paraugs tiek novietots uz dimanta. Ir būtiski atzīmēt, ka mikro- un nano-mēroga paraugiem pat neliela izkliede sensora-parauga novietojumā var izraisīt ievērojamas lauka intensitātes variācijas NV centra atrašanās vietā, tāpēc nogulsšanās protokoli jāizstrādā uzmanīgi, lai nodrošinātu precizitāti un reproducējamību.
- NV centri tiek ierosināti un spin-polarizēti ar zaļo gaismu vai nu epifluorescences konfigurācijā, kā parādīts 4.1., vai arī no sāniem, kā parādīts Levine un Turner u.c. pārskatā [39].
- Lai vienkāršotu spektru, gar kādu no četrām iespējamām NV asīm tiek pielikt ārējais magnētiskais lauks. Dažreiz tiek izmantotas arī citas konfigurācijas, kurās lauks ir novietots dimanta (100) virzienā vai nejausā virzienā, kas neatrodas nevienā no kristāla simetrijas plaknēm. (100) virziens sniedz augstāku signāla-trokšņa attiecību noteiktās situācijās, bet nejausš virziens, savukārt, ir noderīgs vektormagnetometra realizācijai. NV ansambļa magnetometros gandrīz vienmēr tiek izmantots neliels fona magnētiskais lauks. Tas tiek darīts, jo gandrīz vienmēr eksistē šķērseniska mehāniska sprieguma komponente, kas saista  $|m_s = \pm 1\rangle$  rezultējoties zemā magnētiskajā jūtība (ap nulles magnētisko lauku).
- Pielietotā mikroviļņu frekvence tiek skenēts sinhroni ar kameras kadru ātrumu. Lai sasniegtu vēlamu jutības-pikseļu attiecību, šī procedūra tiek atkārtota daudzas reizes. Rezultāts ir dažādu mikroviļņu frekvenču fluorescences attēlu kopums, no kura tālāk tiek iegūts telpisks magnētiskā lauka sadalījums.

Tomēr, bez minētajiem, ir vēl pāris papildus elementi, kas nepieciešami, lai uzlabotu mikroskopa veiktspēju. Lai viendabīgi apgaismotu nepieciešamo skata lauka daļu, parasti ierosmes gaismas ceļā tiek ievietots lēca vai lēcu sistēma. Arī mikroviļņu lauka stiprumam jābūt vienādam visā izgaismotajā reģionā, lai izvairītos no jutības zudumiem jaudas paplašināšanās dēļ (apskatīts sadaļā 2.1.). Vienkārša mikroviļņu pievades metode

ir uzputināt aplveida vara celiņus uz mikroskopa parauga stikliņa vai paša dimanta. Tas nodrošina optisku piekļuvi ar pietiekami lielu mikroviļņu enerģijas enerģijas blīvumu, vienlaikus saglabājot zemu maiņstrāvas kvalitātes faktoru (definēts kā  $Q = \nu/\Delta\nu$ , kur  $\nu$  ir antenas rezonanses frekvence un  $\Delta\nu$  ir rezonanses profila pilns platums pie puses maksimuma). Zems kvalitātes faktors šajā kontekstā ir laba īpašība, jo enerģijas piegādes vienmērīgums plašā frekvenču diapazonā ir svarīgāks par enerģijas piegādes efektivitāti.

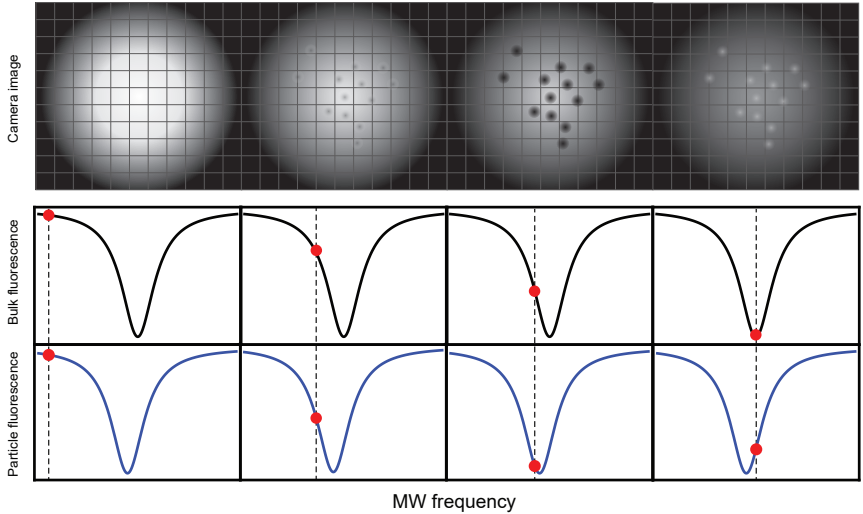


4.1. att.: Magnētiskās rezonanses attēlveidošanas konstrukcija. a) epifluorescences dimanta mikroskopa shēma. Paraugu parasti novieto uz dimanta virsmas, kamēr mikroskops ir apgriezts (mikroskopa objektīvs atrodas zem parauga). b) skats no augšas uz dimantu; Sarkanais laukums parāda apgaismojuma/fluorescences profilu, un brūnā līnija ir uzputinātais vara celiņš, kas ieskauj redzes lauku.

Procedūru kā no frekvences skanēto attēlu kopas var iegūt informāciju par magnētisko lauku var izprast aplūkojot 4.2. attēlu. Tajā parādīts vienkāršs modeļa eksperiments, kurā identiskas paramagnētiskas daļiņas tiek novietotas uz dimanta un tiek adresēta  $|m_S = 0\rangle \rightarrow |m_s = -1\rangle$  pamatstāvokļa spina pāreja (kura pāreja tiek adresēta nosaka rezonanses frekvences nobīdes zīmi). Kad frekvence tiek tuvināta rezonansei, fluorescences intensitāte samazinās. Paramagnētiskajām daļiņām tas notiek ātrāk, jo lauks to tuvumā ir nedaudz spēcīgāks un sākotnēji šie reģioni šķiet blāvāki. Turpinot magnētiskā lauka skenēšanu, šie reģioni ar laiku kļūs gaišāki nekā fons, jo reģioniem, kas atrodas daļiņu tuvumā, jau ir novērota rezonanse, kamēr reģioni, kas nesatur daļiņas, to vēl nav sasnieguši. Katram kameras pikseļa reģistrētās intensitātes atkarībai no mikro-



viļņu frekvences tiek piedzīta (tipiski) Gausa vai Lorenca funkcija, kas ļauj noteikt rezonanses frekvenci un atbilstoši magnētisko lauku.

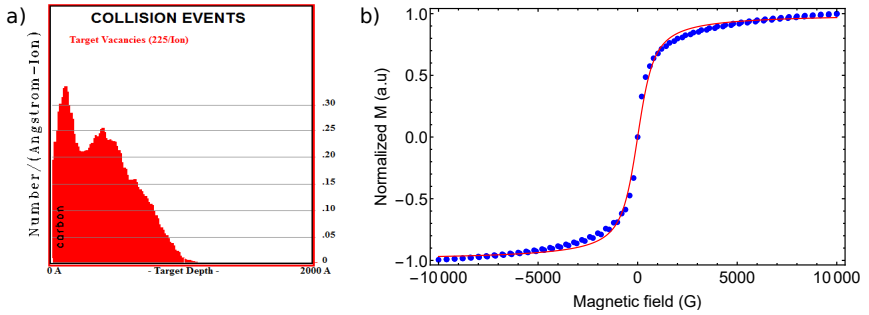


4.2. att.: Magnētiskā attēla veidošanās. Augšējā rindā ir redzams attēls, ko reģistrē kameras sensors. Uz dimanta novietotas vairākas paramagnētiskas daļiņas. Divās apakšējās rindās parādīta fluorescences/MW frekvences atkarība no daļiņām brīvos reģionos (melnā krāsā) un reģionos, kas atrodas tuvu daļiņām (zilā krāsā).

## Magnētisku daļiņu magnētiskā mikroskopija

Viena no sistēmām, kuru tika plānots pētīt izmanto magnētisko mikroskopu, kas aprakstīts iepriekšējā sadaļā, ir mikropeldētāji, kas veidoti no magnētiskām daļiņām. Šis pētījums tika veikts Lāzeru Centram sadarbībā ar Mikstu Magnētisku Materiālu Laboratoriju, kurai ir liela pieredze darbā ar šāda tipa magnētiskām sistēmām. Vadāmām mikro-mēroga ierīcēm ir milzīgs potenciāls uzlabot augstas precizitātes medicīniskas procedūras, piemēram, vērsta zāļu pievadē (targeted drug delivery). Lai gan pašlaik tiek aktīvi pētītas dažādas mikropeldētāju realizācijas, magnētisko mikropeldētāju būtiska laba īpašība ir iespēja nodrošinot kustībai nepieciešamo enerģiju no ārpuses, izmantojot magnētisku lauku, kas spēj iziet

cauri audiem. Galvenie izaicinājumi, kas saistīti ar šo platformu, ir dažādie spēki, kas sarežģītā veidā mijiedarbojas vieni ar otru mikropeldētāja kustības laikā (vides viskozitāte, peldētāja deformācija un ar to saistītie elastības spēki, magnētiskie procesi mikropeldētāja iekšienē). Atsevišķo procesu ietekmi uz peldētāja kustību ir grūti atsaistīt. Informācija par no laika atkarīgā magnētiskā lauka sadalījumu varētu ļaut atšķetināt vismaz šo aspektu no peldētāja dinamikas. Pirmais solis šādu pētījumu uzsākšanai ir reģistrēt magnētisko mikropeldētāju magnētiskos signālus statistiskā gadījumā. Dimanta paraugs, kas tika izmantots kā sensora centrālā sa-



4.3. att.: (a) Simulētais vakanču-dziļuma sadalījums veicot  $^{14}\text{N}^+$  jonu implantāciju dimantā ar kinētiskajām enerģijām: 10 keV, 35 keV un 60 keV. (b) Histerēzes līkne superparamagnētiskām daļiņu tilpuma paraugam, kas uzņemta ar vibrējošā parauga magnetometru. Sarkanā līnija ir piedzītā Lanževēna funkcija, no kuras iespējams noteikt vidējo daļiņu magnētisko momentu.

stāvdaļa, ir (100) slīpēts augstas tīrības KTI IIA tipa dimants ar ļoti zemu slāpekļa koncentrāciju. Implantācijai tika izmantoti  $^{14}\text{N}^+$  joni. Tika izmantotas trīs dažādas jonu enerģijas —10 keV, 35 keV un 60 keV—, kā rezultātā tika iegūts 4.3.(a) attēlā redzamais vakanču/dziļuma sadalījums. Var pieņemt, ka pēc dimanta karsēšanas, NV centru sadalījums aptuveni sakrīt ar vakanču sadalījumu, kā rezultātā iegūts 500 nm biezs NV centru slānis. Tika novērtētas arī magnētisko daļiņu tilpuma īpašības, izmantojot vibrējošā parauga magnetometru. Darbā tika aplūkots 4 un 2  $\mu\text{m}$  diametra feromagnētiskas daļiņas un 500 nm diametra superparamagnētiskas daļiņas, kuru histerēzes līkne parādīta 4.3.(b) attēlā. No šīs līknes iespējams iegūt novērtējumu pa ansambli vidējo magnētisko momentu sadalījuma

vērtībai, piedzenot datus ar Lanževēna funkciju:

$$L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha}$$

$$\alpha = \frac{mH}{k_B T},$$
(4.1)

kur  $m$  ir daļiņu magnētiskais moments,  $H$  ir magnētiskais lauks (mērījumā varam ignorēt buferšķīduma magnētisko caurlaidību un  $B = \mu_0 H$ , kur  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ ),  $k_B$  ir Bolcmaņa konstante un  $T$  ir temperatūra Kelvīnos.

Eksperimentālā iekārta un procedūra ir tāda, kā aprakstīta iepriekšējā sadaļā ar vienu būtisku atšķirību. Sistemai pieliktais ārējais magnētiskais lauks tika vērsts nevis gar kādu no NV asīm, bet gan [100] virzienā, kur lauka projekcijas absolūtā vērtība ir identiska gar visiem četriem NV telpiskajiem virzieniem. Strādājot pie mazām ārējā lauka vērtībām šī realizācija dod labāku signāla-trokšņa attiecību (izvērstāks pamatojums atrodams galvenajā disertācijas tekstā).

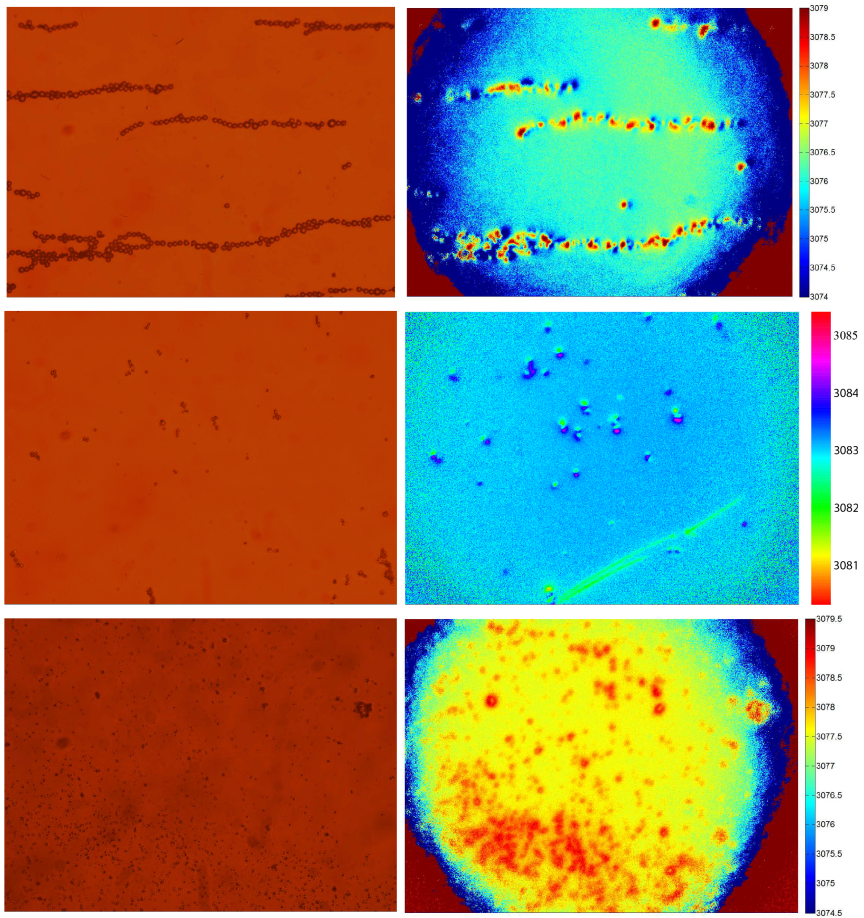
Iegūtie rezultāti apkopoti 4.4. attēlā. Redzams, ka novērojama laba kvalitatīva sakritība starp optiskajiem un magnētiskajiem attēliem, katrai daļiņai atbilst magnētisks signāls un izolētas daļiņas rada dipolam raksturīgo magnētiskā lauka telpisko sadalījumu. No magnētiskajiem attēliem iespējams novērtēt arī individuālu daļiņu magnētiskos momentus. Pieņemot, ka daļiņas ir ideāli dipoli, to radīto magnētisko lauku var uzrakstīt kā:

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left( \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{m} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{m}}{r^3} \right),$$
(4.2)

kur  $\mathbf{m}$  ir daļiņas magnētiskais moments, un  $\mathbf{r}$  ir vektors, kas savieno NV centru ar magnētiskās daļiņas centru. Šis magnētiskā lauka sadalījums magnētiskajā mikroskopā ir paplašināts galīgās mikroskopa izšķirtspējas dēļ. Oriģinālo sadalījumu daļēji iespējams restaurēt veicot dekonvolūciju. Tas ir iespējams, jo mikroskopa punkt-smērēšanas (optiskās sistēmas impulsa atbildes) funkcija var labi tik aproksimēta ar Gausa funkciju, kuras pus-platums ir 313 nm, un kuru var uzskatīt par konstantu pāri visam izgaismotajam telpiskajam apgabalam. Dekonvolūcija tika veikta ar Lūcija-Ričardsona procedūru. Pēc attēla dekonvolūcijas magnētiskā momenta noteikšanai tika atkārtoti izmantota nelineāras funkcijas piedzišana, kur piedzenamā funkcija ir:

$$\mathbf{e}_{[100]} \cdot \mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left( \frac{3\mathbf{e}_{[100]} \cdot \mathbf{r}(\mathbf{m} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{e}_{[100]} \cdot \mathbf{m}}{r^3} \right).$$
(4.3)

Lielums  $\mathbf{e}_{[100]}$  ir vienības vektors, kas vienlaikus sakrīt ar fona magnētiskā lauka virzienā un dimanta virsmas slīpējuma normāli. Nelineārās piedzišanas rezultāti apkopoti 4.1. tabulā. Uzreiz pamanāmas atsevišķas īpatnī-



4.4. att.: Optiskie un magnētiskie magnētisku daļiņu attēli. Pirmajā rindā parādīti  $4\ \mu\text{m}$  diametra feromagnētiskas daļiņas, otrajā  $2\ \mu\text{m}$  diametra feromagnētiskas daļiņas, bet pēdējā rindā  $500\ \text{nm}$  diametra superparamagnētiskas daļiņas. Magnētiskais lauks attēlots frekvences vienībās  $f = \gamma B$ , kur  $\gamma = 2.803\ \text{MHz/G}$ .

Daļiņas veids diametrs $d$ ( $\mu\text{m}$ )	feromagnētiska $4 \mu\text{m}$	feromagnētiska $2 \mu\text{m}$	superparamagnētiska $500 \text{ nm}$
Sagaidāmais $ \mathbf{m} $ ( $\text{Am}^2$ )	$2.3 \times 10^{-13}$	$2.6 \times 10^{-14}$	$1.6 \times 10^{-15}$
Piedzītais $z-d/2$ ( $\mu\text{m}$ )	$1.4 \pm 0.1$	$1.3 \pm 0.1$	$3.6 \pm 0.1$
Piedzītais $ \mathbf{m} $ ( $\text{Am}^2$ )	$(6.0 \pm 0.1) \times 10^{-14}$	$(7.9 \pm 0.2) \times 10^{-15}$	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-14}$

4.1. tabula: Nelineārās piedzišanas rezultāti dažādu veidu magnētiskajām daļiņām.

bas. Pirmkārt, parametrs  $z - d/2$ , kas raksturo attālumu starp NV centru un paraug ir daudz lielāks nekā sagaidāmā vērtība  $\sim 0 \text{ nm}$ , kur daļiņa atrodas tieši uz dimanta virsmas. Šis rezultāts nav ar piedzišanas skaitliskām neprecizitātēm saistīta parādība, jo novērotais magnētiskā lauka telpiskais sadalījums arī ir daudz platāks, kā būtu sagaidāms no vienkārša tiešā uzdevuma risināšanas atbilstoši izteiksmei (4.2). Iespējams skaidrojums šim atrodams suspensijas šķīdumā, kurā atradās magnētiskās daļiņas. Šajā šķīdumā izšķīdināti arī daļiņas stabilizējoši savienojumi (nātrijs azīds un fosfāta pH buferis). No izplatītāja specifiskācijā norādītajām koncentrācijām var novērtēt, ka, ja visi šķīdumā esošie savienojumi tiktu izgulsnēti, tie veidotu apmēram  $1.2 \mu\text{m}$  biezu slāni uz dimanta virsmas, kas aptuveni sakrīt ar piedzītajām vērtībām feromagnētiskajām daļiņām. Paramagnētiskajām daļiņām šis parametrs ir vēl lielāks, bet precīzas suspensijas šķīduma koncentrācijas nav zināmas, neļaujot veikt līdzīgu novērtējumu.

Iegūtās magnētiskā momenta vērtības arī būtiski atšķiras no apdzīvotības vidējām, kas iegūtas no vibrējošā parauga magnetometra. Novirzes ir būtiskas, uzrādot 4-10 reizes lielākas vai mazākas vērtības. Lai gan individuālu daļiņu magnētisko īpašību novirzes no apdzīvotības vidējā ir sagaidāmas, iegūtie rezultāti atrodas stipri aiz ticamības robežām. Šie rezultāti norādā uz sistemātisku kļūdu avotiem pašā eksperimentā.

Šī bija pirmā šāda tipa eksperimentālā iekārta Latvijā un šo pētījumu rezultātā tika identificēti vairāki virzieni, kuros eksperimentālais dizains varēja tikt uzlabots:

- Ir jāreķinās ar jaudas blīvuma samazināšanos, ja tiek izmantots liels skata laukums. Nepietiekama ierosmes jauda noved pie neoptimālas NV spina stāvokļa polarizācijas un zema signāla kontrasta.
- Mikroviļņu/kameras kadru sinhronizēšana oriģināli tikta veikta caur atkārtotām vadības programmas komandām. Šāda komunikācija ar mērinstrumentiem ir lēna, kas, savukārt, nozīmēja, ka mērījuma darba cikls bija zems. Citiem vārdiem, eksperimentālā iekārta vairāk laika pavadīja elektroniski komunicējot ar atsevišķām tās komponentēm, ne iegūstot eksperimentālus datus. Šo procesu optimāli ir

sinhronizēt aparatūras līmenī. Šī optimizācija ļauj panākt teju 100% darba ciklu.

- Oriģināli attēli tika normēti uz attēlu, kas iegūts pie izslēgtiem mikroviļņiem. Tika izvirzīts pieņēmums, ka tas ļauj izslēgt ar izgaismojuma/fluorescences telpisku nehomogenitāti saistītus efektus. Diemžēl pēc padziļinātas datu analīzes tika konstatēts, ka mikroviļņu ieslēgšana un izslēgšana izraisīja mehāniskas svārstības paraugā. Šīs svārstības visdrīzāk ir iemesls novērotajam daļiņu magnētisko profilu paplašinājumam.

## Hemozoīna biokristālu magnētiskā lauka kartēšana

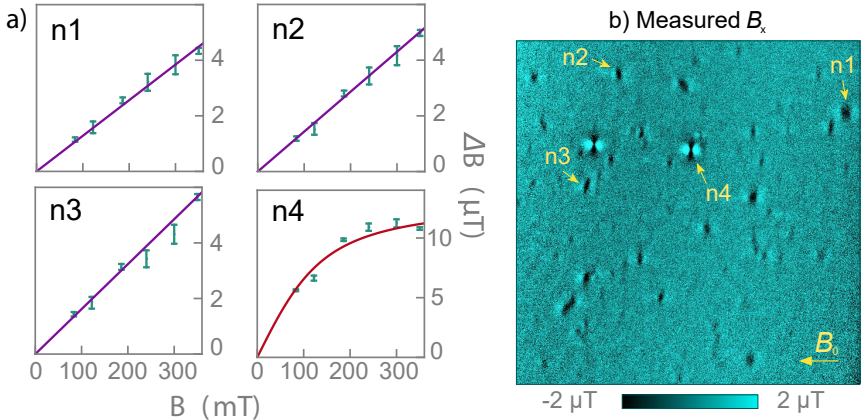
Optimizēta NV magnētiskā mikroskopa veikspēja labi tika parādīta vēlākā pētījumā, pētot hemozoīna kristālus [40]. Hemozoīns ir organisks kristāls, ko kā gremošanas blakusproduktu rada asins parazīti. Starp šiem parazītiem atrodams arī *Plasmodium* ģints pārstāvji, kas izraisa nāvējošo slimību—malāriju. Parazītam barojoties ar asinīs atrodamo hemoglobīnu, viens no gremošanas produktiem ir hēma, viela, kas ir parazītam toksiska. Lai ar šo problēmu cīnītos, tas ir izstrādājis atjautīgu mehānismu, kurā tas hēmu apkopo inertos, nešķīstošos kristālos - hemozoīnā. Pretmalārijas zāles darbojas, izjaucot šo procesu, kā rezultātā parazīts barošanas procesā sevi noindē. Otra šī kristāla īpašība ir, ka tam ir relatīvi liela magnētiskā uzņēmība ( $\xi = 3.4 \times 10^{-4}$ ). Tas potenciāli ļautu izmantot NV centru mikroskopu, lai pētītu hemozoīna veidošanās procesa un zāļu ietekmes uz šo procesu dinamiku, dzīvās šūnās. Pirmais solis šim pētījumam bija detektēt magnētiskos signālus, ko radījuši hemozoīna kristāli. Šis pētījuma galvenais virzītājs bija Dr. Ilja Feščenko, autora pienesums saistīts ar eksperimenta vadības programmas atsevišķu posmu izveidi.

Šajā eksperimentā tika izmantots Ib tipa dimants ar  $[N] \approx 50$  ppm, kas tika apstarots ar elektroniem, veidojot apmēram 200 nm biezu NV slāni tuvu pie dimanta virsmas. Ierosmei tika izmantoti 532 nm 200 mW jaudas lāzers (mērīts objektīva izejā), kas fokusēts apmēram 40  $\mu$ m diametra lielā punktā. Ierosmes jaudas blīvums bija apmēram 500 $\times$  lielāks nekā iepriekšējā sadaļā aprakstītajā eksperimentā. Mikroviļņu-kameras sinhronizācija tika veikta elektronikas līmenī, kur kamera sūtīja periodiskus trigera pulsus uz datu nolases/izvades karti, kas ģenerēja analogu sprieguma signālu frekvences modulācijas ieejā mikroviļņu signālu ģeneratorā.

Izveidotā ierīce demonstrēja uz pikseli normētu jutību - 8.4  $\mu$ T Hz<sup>-1/2</sup> -, kas ir par kārtu augstāka nekā tā, kas tika iegūta iepriekšējā eksperimen-

tā. Magnētiskās uzņēmības novērtējumi arī sakrīt ar tiem, kas atrodami citos avotos, kas aplūkoja kristālu ansambļus [41, 42].

Iegūtie rezultāti redzami 4.5. attēlā. Šis attēls arī labi demonstrē ieguvumu, zinot pilnu informāciju par katru magnētisko avotu. Gandrīz visi hemozoīna kristāli uzvedas kā paramagnētiķi, uzrādot lineāru ģenerētā lauka atkarību no pieliktā lauka, bet atsevišķas daļiņas uzrāda superparamagnētiskas īpašības - efekts, kas nebūtu novērojams aplūkojot apdzīvotības vidējās magnētiskās īpašības.



4.5. att.: (a) Atsevišķu daļiņu (attēlā (b)) radītie magnētiskie lauki atkarībā no fona lauka. Daļiņai n4 novērojama piesātināšanās pie augstiem magnētiskiem laukiem, kā arī relatīvi lielāks radītā lauka stiprums. Abas šīs īpašības liecina par šo daļiņu superparamagnētismu. (b) Magnētiskā lauka attēls uz dimanta virsmas izkaisītiem hemozoīna kristāliem pie fona lauka  $B_0 = 350 \text{ mT}$ .

Mērījumu kvalitātes un jutības uzlabojumi otrajā mēriekārtas iterācijā ir ievērojami un labs pamats atjaunot centienus veikt magnētiskās dinamikas izpēti mikropeldētājos.

## 5. Kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopija ar NV centriem

Iepriekšējā sadaļā apskatītie eksperimenti demonstrēja optiskās izšķirtspējas magnētisko lauku detektēšanu. Šī ir tikai daļa no informācijas, ko iespējams iegūt, izmantojot NV centrus. Vienkāršiība, ar ko iespējams koherenti manipulēt ar NV centriem, ļauj izmantot dažādus dinamiskās atsaistīšanas protokolus, ļaujot pētīt pikolitrū mēroga megahercu frekvences magnētiskos laukus ar nano- un piko-teslu jutību. Šajā režīmā ir detektējami magnētiskie signāli, ko ģenerē savienojumu kodolu spini jeb citiem vārdiem - ir iespējams veikt kodolu magnētiskās rezonanses (KMR) spektroskopiju.

No KMR signāliem iegūstamā informācija par molekulu struktūru un sastāvu ir ļoti bagātīga, bet tā uzliek ļoti striktus nosacījumus uz sensoru veiktspēju. Kā jau minēts, sagaidāmā signālu amplitūda ir piko- un nanoteslu mēroga, kamēr atsevišķo spektrālo komponentu spektrālais mērogs mērāms miljonajās (ppm) un pat miljardajās (ppb) daļās.

Lielākā daļa moderno spektrometru signālu detektēšanai izmanto jutīgas spoles, kurās no laika mainīgie magnētiskie lauki inducē spriegumu. Vairākas pētnieku grupas ilgstoši ir strādājuši pie spoļu ģeometrijas un pavadošo komponentu/eksperimentālo iekārtu optimizēšanas, ar mērķi samazināt nepieciešamo analizējamās vielas daudzumu un mērierīces telpisko izšķirtspēju, bet ar materiālu magnētiskās uzņēmības un rezonatora kvalitātes faktoru saistīti fundamentāli ierobežojumi nozīmē, ka tālākai attīstībai šajā virzienā ir nepieciešama fundamentāli citāda detektēšanas pieeja.

NV centri jau ir demonstrējuši optiskas izšķirtspējas magnētisku signālu detektēšanu, jutības uzlabošana, caur jaunu mērījumu protokolu implementācija un dimanta parametru optimizēšana potenciālu varētu ļaut uzlabot NV sensoru jutību, ļaujot iegūt ķīmisko informāciju par paraugu ar optisko izšķirtspēju.

Šī sadaļa īsi aplūkos KMR spektroskopijas pamatidejas un divus NV KMR eksperimentus, kas detektē statistisko un termisko NV centru polarizāciju.



## KMR spektroskopija

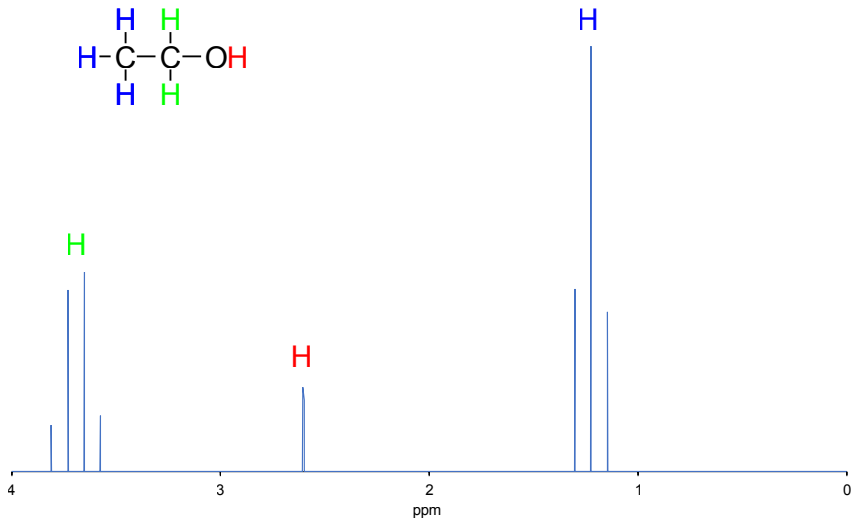
KMR spektroskopijā magnētiskos signālus rada kodolu magnētiskie momenti. Ja kodola spins ir atšķirīgs no nulles, tad tam piemīt magnētiskais un leņķiskais moments. Ja spins vērsts perpendikulāri ārējam laukam, tas sāks precesēt ap šo lauku ar kodola Larmora frekvenci  $\omega_0 = \gamma B$ , kur  $\gamma$  ir kodola žiromagnētiskā attiecība. Katram kodolam ir sava žiromagnētiskā attiecība, kas nozīmē, ka, piemēram, magnētiski signāli, ko rada  $^{13}\text{C}$  kodoli, atrodas citā frekvenču diapazonā kā tie, ko rada  $^1\text{H}$  kodoli. Šis fakts pats par sevi neskaidro, kā no KMR spektriem iespējams iegūt informāciju par ķīmiskajiem savienojumiem. Eksistē daudz vienkāršāki veidi, kā raksturot vielas elementu sastāvu. Ķīmiskā informācija iegūstama aplūkojot daudz mazāka enerģijas mēroga parādības: ķīmisko nobīdi un J-šķelšanos. Šīs parādības nāk kodoliem mijiedarbojoties ar ķīmiskās saites veidojošiem elektroniem. Ķīmiskā nobīde skaidrojama ar to, ka elektroni, kustoties pieliktajā magnētiskajā laukā, inducē ļoti mazu papildus lauku punktā, kurā atrodas kodols. Inducētais lauks ir proporcionāls pieliktajam laukam, tādēļ ķīmisko nobīdi parasti uzdod relatīvās vienībās. J-šķelšanās ir konstants lielums (nav atkarīgs no pieliktā magnētiskā lauka amplitūdas), kurā spini mijiedarbojas “caur saitēm” (izvērsti skaidrojums atrodamas disertācijas galvenajā tekstā).

5.1. attēlā parādīts etanola  $^1\text{H}$  KMR spektrs. Tajā redzamas trīs izteiktas pīķu grupas. Šo dalījumu veido enerģiju starpība ķīmiskās nobīdes, bet dalījumu vienas grupas ietvaros rada J-šķelšanās. Kā redzams, KMR spektrs ir samērā complicēts pat tik vienkāršai molekulai, kā etanols. Jāatzīmē, ka spektru interpretāciju atvieglo fakts, ka J-šķelšanās (un citas dipola-dipola mijiedarbības) parasti ir telpiski lokalizētas un ka konkrētām funkcionālajām grupām ir aptuveni zināmas ķīmiskās nobīdes vērtības.

## Statistiskās polarizācijas spektroskopija ar NV centriem

Pirmie NV KMR signāli tika iegūti no statistiski polarizētiem kodoliem. Tā kā NV centru adresētais jutības tilpums var būt ļoti mazs (pāris kubiknanometri) tad šķērseniskā polarizācija, kas izveidojas spontāni (citiem vārdiem - varbūtība, ka kādā konkrētā laika brīdī, spinu skaits, kas vērsti +x virzienā, ir lielāks nekā spinu skaits, kas vērsts -x virzienā) var būt liela. Salīdzinājums starp termisko polarizāciju, kas rodas Bolcmaņa

## Ethanol

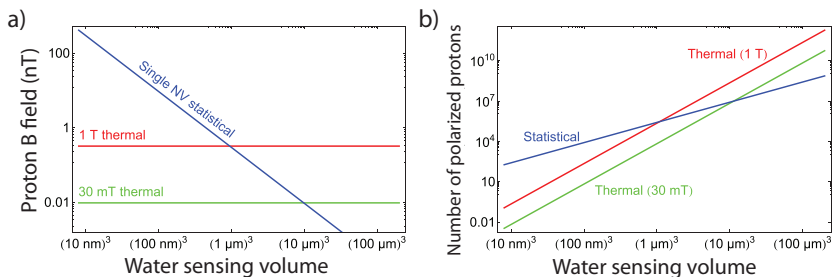


5.1. att. Etanola  $^1\text{H}$  KMR spektrs.

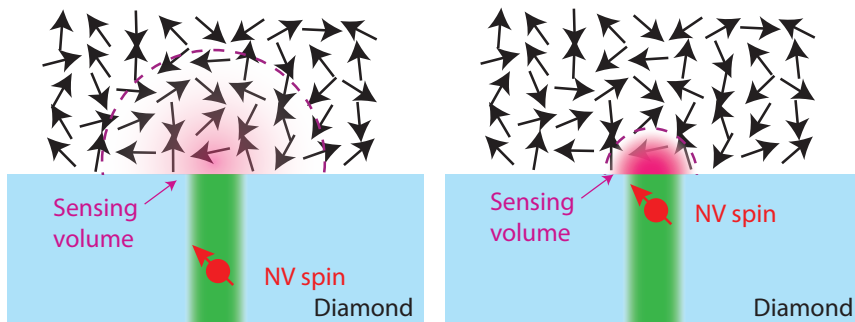
apdzīvotības sadalījuma dēļ starp spina magnētiskajiem apakšlīmeņiem, un statistisko polarizāciju redzams 5.2. attēlā. Kā redzams, ja adresētais tilpums ir mazāks par  $1 \mu\text{m}^3$ , tad statistiskās polarizācijas ieguldījums kļūst būtiski lielāks par termisko pat pie nosacīti augstām magnētiskā lauka vērtībām.

Magnētiskais lauks, ko ģenerē kodolu spini ļoti strauji krīt, palielinoties attālumam no avota,  $B_{\text{kod}} \sim 1/r^3 \sim 1/V$ . Vizuāli šis efekts parādīts 5.3. attēlā, kur ļoti sekls NV centra signāls pārsvarā nāk no pāris spiniem, kas ir ļoti tuvu virsmai, kamēr dziļākam NV centram signāla stipruma no attāluma ir mazāk izteikta, jo relatīvā attāluma izmaiņa ir mazāk izteikta. Statistiski polarizēto spinu skaits no adresētā tilpuma mainās kā  $\sqrt{V}$ . Tas nozīmē, ka statistiskās polarizācijas magnētiskais signāls mainās kā  $V^{-1/2}$ , kamēr termiskās polarizācijas signāls ir konstants (polarizēto spinu skaits ir proporcionāls adresētajam tilpumam).

Mazi detektēto spinu tilpumi nozīmē, ka NV slāņa biežumam arī jābūt ļoti mazam, kas savukārt samazina signāla fluorescences līmeni un signāla trokšņa attiecību. Darbā, kas ir pamatā šai nodaļai [43], šī problēma daļēji tika atrisināta, nanostrukturējot dimanta virsmu un palielinot NV centru uz laukuma vienību. Tas tika darīts veidojot tranšejas tipa struktūras (5.4.(a) attēls) uz dimanta virsmas. 5.4.(b) attēlā redzams sniegtas



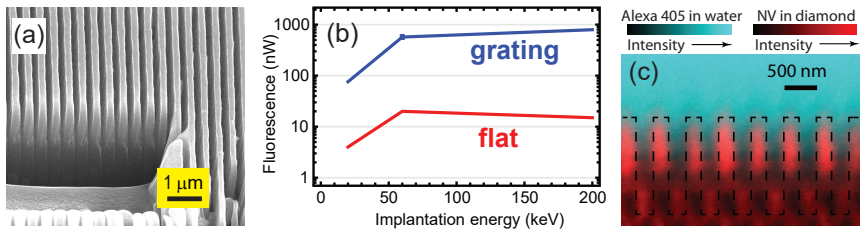
5.2. att.: Termiskās un statistiskās polarizācijas salīdzinājums. a) Spinu radītais magnētiskais lauks atkarībā no sensora adresētā tilpuma. b) Polarizēto spinu skaits atkarībā no adresētā tilpuma.



5.3. att.: Adresējamais tilpums diviem NV centriem, kas atrodas dažādos attālos no dimanta virsmas. Ļoti seklām NV centriem lielāko daļu no magnētiskā lauka radīs spini, kas ir ļoti tuvu virsmai.

fluorescences intensitātes pieaugums un 5.4.(c) redzams, ka uz šķīdums labi slapina dimanta virsmu iekļūstot dziļi nanostrukturās.

Signāla detektēšanai tika izmantota XY8-N korelāciju pulsu secence (vairāk detaļu atrodamas disertācijā). Fomblina eļļas (viskoza eļļa ar augstu fluora sastāvu) no laika atkarīgais signāls redzams 5.5.(a) attēlā un tā Furjē transformācija redzama 5.5.(b) attēlā. Minimālā detektējamā spinu koncentrācija vienā sekundē (definēta kā spinu koncentrācija, kas dotu signāla-trokšņa attiecību 3:1) ir  $\rho_{\min} = 40 \pm 2 \times 10^{24}$  spini/litru jeb, ņemot vērā adresēto tilpumu, apmēram 4 pikomoli. Dīemžēl ar statistiskās polarizācijas detektēšanu saistīta fundamentāla problēma, kas vizuāli parādīta 5.5.(c) attēlā. Lai noteiktu precesijas frekvenci ar augstu precizitāti, tas jāspēj reģistrēt pietiekami ilgu laiku ( $\Delta t \Delta \omega \geq 1/2$ ). Šo laiku



5.4. att.: (a) Skenējošā elektronu mikroskopa attēls. (b) Fluorescences intensitātes salīdzinājums nestrukturētam un nanostrukturētam NV dimantam. (c) Konfokālā mikroskopa attēls ar zilu krāsvielu tonētām ūdenim uz nanostrukturēta NV dimanta. Raustītā līnija norāda aptuveno dimanta robežu. Attēlā redzama laba virsmas slapināšana.

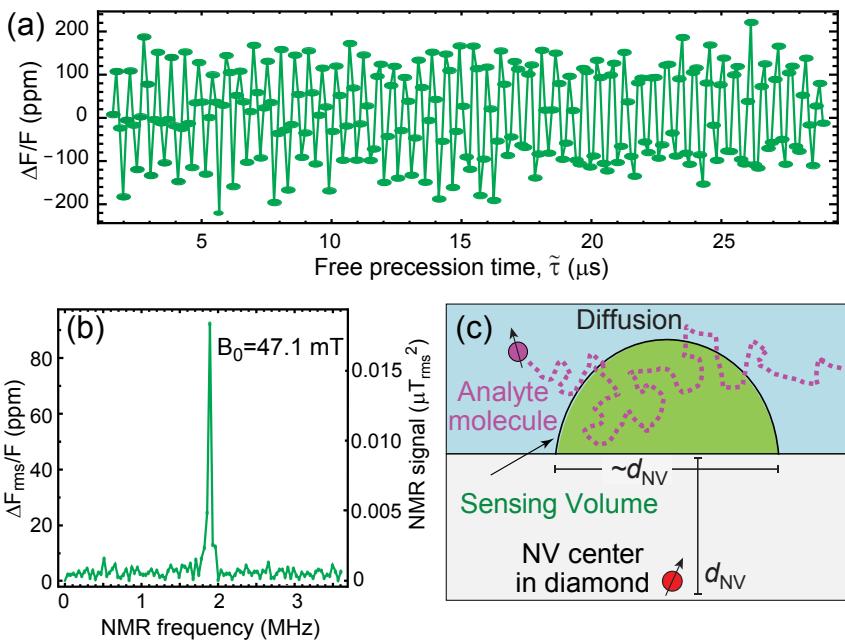
ierobežo laiks, kurā kodola spins difundē prom no NV adresētā tilpuma. Mērījuma laiku  $\tau$  iespējams izteikt kā:

$$\tau = \frac{2d_{NV}^2}{D}, \quad (5.1)$$

kur  $d_{NV}$  ir NV centra dziļums zem virsmas un  $D$  ir šķidrums difūzijas konstante. Šo laiku iespējams izstiept, palielinot šķidrums viskozitāti, bet palielinoties viskozitātei, palielinās novēroto līniju platumi anizotropisku dipola-dipola mijiedarbību dēļ, kas ļoti viskozās vidēs vairāk efektīvi nevidēojas un nekļūst vienādas ar nulli. Līniju platumi glicerīnam, kas iegūti iegūti ar šajā eksperimentā izmantoto dimanta sensoru, ir ar kārtu kHz. Strādājot pie (NV centru kontekstā) ļoti augstiem laukiem, palielinot NV centru dziļumu un izmantojot viskozus šķīdinātājus Aslam u.c. [44] spēja izšķirt šķīdumu ķīmisko struktūru, bet šo eksperimentu tehniskā sarežģītība atsver signāla līmeņa ieguvumus no statistiski polarizēt spinu mērījumiem.

## Termiski polarizētu spinu mikromēroga KMR spektroskopija ar NV centriem

. Difūzijas problēma mudināja mūs veikt mērījumus termiski polarizētiem signāliem. Šajā gadījumā difūzija nav problēma, jo visi spini precesē vienā fāzē, bet par to ir jāmaksā cena. Termiski polarizētu kodolu

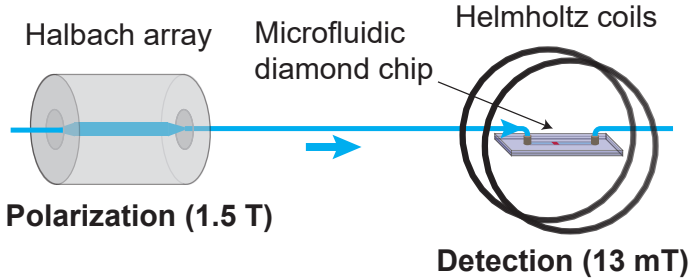


5.5. att.: (a) Fomblina no laika atkarīgais NV KMR signāls. (b) No laika atkarīgā signāla Furjē transformācija. (c) Kodola spina difūzija prom no NV centra. Šis faktors ierobežo laika intervālu, kurā šo spinu iespējams adresēt, uzstādot augšējo robežu pieejamajai spektrālajai izšķirtspējai.

spinu radīto magnētisko lauku var aptuveni novērtēt izmantojot sakarību:

$$B_{\text{term}} \sim \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{h^2 \gamma^2 B_0 \rho}{4k_B T}, \quad (5.2)$$

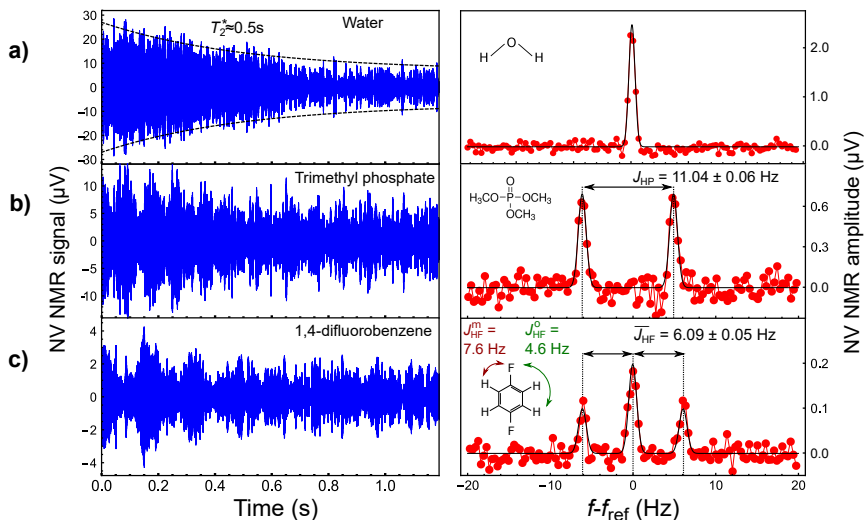
kur  $\rho$  ir spinu koncentrācija ( $6.7 \times 10^{25}$  spini/L ūdens gadījumā). NV centru KMR mērījumu protokoli labi strādā magnētiskajā laukā līdz 2000 G. Izmantojot izteiksmi 5.2 ūdens gadījumā šis lauks ir aptuveni vienāds ar 600 pT. Lai palielinātu signālu amplitūdu NV sensors tika iebūvēts mikrofluidiskā sistēmā ar mērķi telpiski atdalīt eksperimenta polarizācijas un detektēšanas etapus. Polarizācijai tika izmantots pastāvīgo magnētu bloks, kas spēj ģenerēt magnētisko lauku ar 1.5 T amplitūdu, kamēr mērījums tika veikts pie 13 mT, ko pievadīja Helmholtca spoles. Schematiski šis princips parādīts 5.6. attēlā. Pētāmais paraugs no sākuma tiek nogādāts pastāvīgajā magnētā, kur tam ļauj sasniegt termisku līdzsvaru. Pēc tam tas pa mikrofluidisko sistēmu tiek nogādāts līdz dimanta sensoram laika, kas mazāks pa tā  $T_1$  laiku, saglabājot lielu daļu no līdzsvara polarizācijas augstajā laukā, bet vienlaikus nodrošinot optimālus mērījuma apstākļus (lauka homogenitātes un amplitūdas ziņā) KMR eksperimentam.



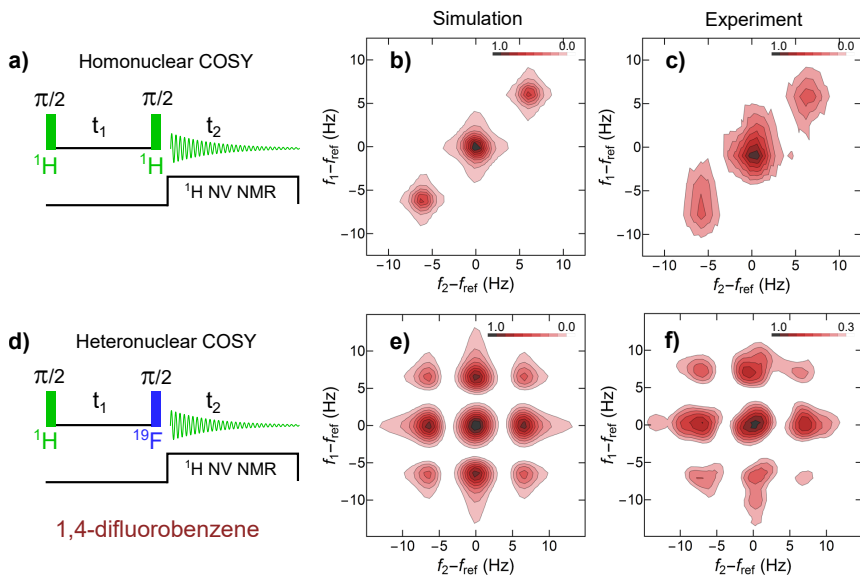
5.6. att.: Pirmspolarizācijas eksperimenta princips. Pētāmais šķidrums caur mikrofluidisku sistēmu tiek ievadīts augsta magnētiskā lauka reģionā, kur tas sasniedz termisko polarizāciju. Pēc tam tas pa to pašu sistēmu tiek nogādāts uz sensora virsmas laikā, kas mazāks par parauga kodolu spinu  $T_1$  laiku.

Šīs NV KMR sistēmas veiktspēja tika kalibrēta, izmantojot ūdens protonu signālu. Sasniegtā koncentrācijas jutība  $\rho_{\text{min}} \approx 1.6 \times 10^{25}$  un spektrālā izšķirtspēja  $\Delta\nu = 0.65 \text{ Hz}$ . Galvenais spektrālo izšķirtspēju ierobežojošais faktors ir magnētiskā lauka nestabilitāte laikā.

Metodes demonstrētā augstā jutību un spektrālā izšķirtspēja ļāva demonstrēt arī pirmo divdimensionālu NV KMR spektru. Eksistē



5.7. att.: NV KMR no laika atkarīgi signāli un to Furjē transformācijas ūdenim (augšējā rinda), trimetilfosfātam (vidējā rinda) un 1,4-difluorbenzolam (apakšējā rinda). Signāli iegūti vidējojot apmēram stundu. Trimetilfosfāta Furjē spektrā redzami divi pīķi J-šķelšanās starp  $^1\text{H}$  un  $^{31}\text{P}$  kodoliem. Difluorbenzola spektrā redzama pīķu struktūra ar amplitūdu attiecību 1:2:1, kas ir sagaidāma no protonu spektra mijiedarbojoties ar fluora kodoliem ar divām dažādām J-šķelšanās konstantēm.



5.8. att.: (a) Homonukleārā COSY pulsu sekvenču. (b) Simulētais spektrs. (c) Eksperimentāli iegūtais spektrs. (d) Modificēta heteronukleārā COSY pulsu sekvenču. (e) Simulētais spektrs (f) Eksperimentāli iegūtais spektrs.

Ļoti plašs klāsts divdimensionālo KMR metožu, šajā gadījumā tika izvēlēts viens no implementācijas ziņā vienkāršākajiem - korelācijas spektroskopijas (COSY) eksperiments. Par pētāmo vielu tika izraudzīts 1,4-difluorbenzols. Tika realizētas divas dažādas KMR pulsu sekvenču, kuru rezultējošie spektri no sākuma tika modelēti analizējot sistēmas blīvuma matricas unitāru evolūciju un relaksāciju ieviešot pareizinot no laika atkarīgo spina projekcijas sagaidāmo vērtību ar dilstošu eksponenti. Modelēšana tika veikta matlab pakotnē SPINACH [45]. Pulsu sekvenču, modelētie spektri un eksperimentālie rezultāti apkopoti 5.8. attēlā.



## 6. Secinājumi

NV centri ir izcila platforma uz kuras būvēt augstas jutības dažādu fizikālu lielumu sensorus. Pēdējo pāris gadu laikā panākti NV sensoru veikspējas uzlabojumi vairāku kārtu lielumā un tie izmantoti, lai iegūtu zinātniski vērtīgu informāciju ļoti plašā nozaru klāstā, sākot ar bioloģiju, līdz ģeoloģijai, līdz materiālzinātnei. Optimizējamo parametru klāsts vēl joprojām ir ļoti plašs un šajā darbā tika aplūkotas trīs konkrētas šo parametru klases.

Pirmajā darba daļā tika pētīta relaksācijas laika dinamika atkarībā no  $NV^-$  centru koncentrācijas. Tika konstatēts, ka koncentrāciju atkarība un relaksācijas laiku sadalījums labi aprakstās ar modeli, kurā NV centru dipola-dipola mijiedarbības ir dominējošais relaksācijas mehānisms. Tomēr atsevišķi iegūto atkarību aspekti - nulles lauka rezonanses relatīvā amplitūda pret nenulles lauka vērtību - nebija pilnībā izskaidrojami ar šo relaksācijas modeli un pieprasa tālākus pētījumus. Tika izvirzīta hipotēze, ka implantācijas laikā radīto pašvielas defektu loma varētu būt būtiska un nākotnē būtu ieteicams korelēt relaksācijas mērījumus ar dubultlaušanas mikroskopiju telpiski korelējot dimanta apgabalus, kas uzrāda stipru dubultlaušanas aktivitāti, ar reģioniem, kuros novērojama ātra apdzīvotības relaksācija ar platu relaksācijas laiku sadalījumu.

Otrajā darba daļā tika izveidots uz NV centriem balstīts magnētisks mikroskops un veikta magnētisku daļiņu lauku kartēšana ar ilgtermiņa mērķi spēt detektēt no laika atkarīgus magnētiskus signālus. Iegūtie magnētiskā lauka attēli uzrādīja labu kvalitatīvu atbilstību ar optiskajiem attēliem, bet kvantitatīvs novērtējums radīja bažas par sistemātisku kļūdu avotiem mikroskopā, kā arī kopumā zemu iekārtas magnētisko jutību. Tika identificēti vairāki eksperimentālā dizaina aspekti, kuru uzlabošana dotu daudz labākus rezultātus. Magnētisks mikroskops, kurā daudzi no šiem trūkumiem tika novērsti uzrādīja uz pikseli normētu jutību  $8.4\mu\text{T}/\text{Hz}^{-1/2}$  un labu kvantitatīvu sakritību ar rezultātiem no citiem avotiem. Šie rezultāti ir ļoti daudzsoļi un uzrādītā jutība ļautu detektēt no laika atkarīgus feromagnētisku mikropeldētāju radītus magnētiskus signālus ar pietiekami lielu signāla trokšņa atiecību.

Visbeidzot pēdējā darba daļā tika demonstrēta uz NV centriem veidota kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopijas iekārta, kuras jutības un spektrālās izšķirtspējas raksturlielumi bija pietiekami labi, lai uzņemtu pirmo publicēto divdimensionālu NV KMR spektru.

## Atsauces

- <sup>1</sup>A. Acín, I. Bloch, H. Buhrman, T. Calarco, C. Eichler, J. Eisert, D. Esteve, N. Gisin, S. J. Glaser, F. Jelezko, S. Kuhr, M. Lewenstein, M. F. Riedel, P. O. Schmidt, R. Thew, A. Wallraff, I. Walmsley un F. K. Wilhelm, “The quantum technologies roadmap: a European community view”, *New Journal of Physics* **20**, 080201 (2018).
- <sup>2</sup>“Quantum leaps - Subatomic opportunities”, *The Economist* (2017).
- <sup>3</sup>C. L. Degen, F. Reinhard un P. Cappellaro, “Quantum sensing”, *Reviews of Modern Physics* **89**, 035002 (2017).
- <sup>4</sup>R. LaRose, “Overview and Comparison of Gate Level Quantum Software Platforms”, arXiv:1807.02500 [quant-ph] (2018).
- <sup>5</sup>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 un J. Wrachtrup, “Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond”, *Nature Materials* **8**, 383—387 (2009).
- <sup>6</sup>N. Bar-Gill, L. M. Pham, A. Jarmola, D. Budker un R. L. Walsworth, “Solid-state electronic spin coherence time approaching one second”, *Nature Communications* **4**, 1743 (2013).
- <sup>7</sup>P. Kehayias, M. J. Turner, R. Trubko, J. M. Schloss, C. A. Hart, M. Wesson, D. R. Glenn un R. L. Walsworth, “Imaging crystal stress in diamond using ensembles of nitrogen-vacancy centers”, *Physical Review B* **100**, 174103 (2019).
- <sup>8</sup>D. J. McCloskey, N. Dontschuk, D. A. Broadway, A. Nadarajah, A. Stacey, J.-P. Tetienne, L. C. L. Hollenberg, S. Prawer un D. A. Simpson, “Enhanced widefield quantum sensing with nitrogen-vacancy ensembles using diamond nanopillar arrays”, arXiv:1902.02464 [cond-mat, physics:physics] (2019).

- <sup>9</sup>T. R. Anthony un W. F. Banholzer, “Properties of diamond with varying isotopic composition”, *Diamond and Related Materials, Proceedings of the Second European Conference on Diamond, Diamond-like and Related Coatings* **1**, 717—726 (1992).
- <sup>10</sup>A. Jarmola, Z. Bodrog, P. Kehayias, M. Markham, J. Hall, D. J. Twitchen, V. M. Acosta, A. Gali un D. Budker, “Optically detected magnetic resonances of nitrogen-vacancy ensembles in <sup>13</sup>C-enriched diamond”, *Physical Review B* **94**, 094108 (2016).
- <sup>11</sup>Y.-C. Chen, B. Griffiths, L. Weng, S. S. Nicley, S. N. Ishmael, Y. Lekhai, S. Johnson, C. J. Stephen, B. L. Green, G. W. Morley, M. E. Newton, M. J. Booth, P. S. Salter un J. M. Smith, “Laser writing of individual nitrogen-vacancy defects in diamond with near-unity yield”, *Optica* **6**, 662—667 (2019).
- <sup>12</sup>D. Farfurnik, N. Alfasi, S. Masis, Y. Kauffmann, E. Farchi, Y. Romach, Y. Hovav, E. Buks un N. Bar-Gill, “Enhanced concentrations of nitrogen-vacancy centers in diamond through TEM irradiation”, *Applied Physics Letters* **111**, 123101 (2017).
- <sup>13</sup>J. F. Barry, M. J. Turner, J. M. Schloss, D. R. Glenn, Y. Song, M. D. Lukin, H. Park un R. L. Walsworth, “Optical magnetic detection of single-neuron action potentials using quantum defects in diamond”, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**, 14133—14138 (2016).
- <sup>14</sup>P. Balasubramanian, C. Osterkamp, Y. Chen, X. Chen, T. Teraji, E. Wu, B. Naydenov un F. Jelezko, “dc Magnetometry with Engineered Nitrogen-Vacancy Spin Ensembles in Diamond”, *Nano Letters* (2019).
- <sup>15</sup>M. V. Hauf, P. Simon, N. Aslam, M. Pfender, P. Neumann, S. Pezzagna, J. Meijer, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard un J. A. Garrido, “Addressing Single Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond with Transparent in-Plane Gate Structures”, *Nano Letters* **14**, 2359—2364 (2014).
- <sup>16</sup>B. Grotz, M. V. Hauf, M. Dankerl, B. Naydenov, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard un J. A. Garrido, “Charge state manipulation of qubits in diamond”, *Nature Communications* **3**, 729 (2012).
- <sup>17</sup>M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup un L. C. L. Hollenberg, “The nitrogen-vacancy colour centre in diamond”, *Physics Reports, The nitrogen-vacancy colour centre in diamond* **528**, 1—45 (2013).
- <sup>18</sup>J. H. N. Loubser un J. A. v. Wyk, “Electron spin resonance in the study of diamond”, *Reports on Progress in Physics* **41**, 1201—1248 (1978).

- <sup>19</sup>J. Loubser un J. Van Wyk, “Optical spin-polarisation in a triplet state in irradiated and annealed type Ib diamonds”, *Diamond Research*, 11—14 (1977).
- <sup>20</sup>Y. Mita, “Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation”, *Physical Review B* **53**, 11360—11364 (1996).
- <sup>21</sup>A. M. Edmonds, U. F. S. D’Haenens-Johansson, R. J. Cruddace, M. E. Newton, K.-M. C. Fu, C. Santori, R. G. Beausoleil, D. J. Twitchen un M. L. Markham, “Production of oriented nitrogen-vacancy color centers in synthetic diamond”, *Physical Review B* **86**, 035201 (2012).
- <sup>22</sup>L. M. Pham, N. Bar-Gill, D. Le Sage, C. Belthangady, A. Stacey, M. Markham, D. J. Twitchen, M. D. Lukin un R. L. Walsworth, “Enhanced metrology using preferential orientation of nitrogen-vacancy centers in diamond”, *Physical Review B* **86**, 121202 (2012).
- <sup>23</sup>Y.-C. Chen, P. S. Salter, S. Knauer, L. Weng, A. C. Frangeskou, C. J. Stephen, S. N. Ishmael, P. R. Dolan, S. Johnson, B. L. Green, G. W. Morley, M. E. Newton, J. G. Rarity, M. J. Booth un J. M. Smith, “Laser writing of coherent colour centres in diamond”, *Nature Photonics* **11**, 77 (2016).
- <sup>24</sup>E. E. Kleinsasser, M. M. Stanfield, J. K. Q. Banks, Z. Zhu, W.-D. Li, V. M. Acosta, H. Watanabe, K. M. Itoh un K.-M. C. Fu, “High density nitrogen-vacancy sensing surface created via He<sup>+</sup> ion implantation of 12C diamond”, *Applied Physics Letters* **108**, 202401 (2016).
- <sup>25</sup>K. Ohno, F. Joseph Heremans, L. C. Bassett, B. A. Myers, D. M. Toyli, A. C. Bleszynski Jayich, C. J. Palmstrøm un D. D. Awschalom, “Engineering shallow spins in diamond with nitrogen delta-doping”, *Applied Physics Letters* **101**, 082413 (2012).
- <sup>26</sup>D. R. Glenn, D. B. Bucher, J. Lee, M. D. Lukin, H. Park un R. L. Walsworth, “High-resolution magnetic resonance spectroscopy using a solid-state spin sensor”, *Nature* **555**, 351—354 (2018).
- <sup>27</sup>Davies G., Hamer M. F. un Price William Charles, “Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond”, *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* **348**, 285—298 (1976).
- <sup>28</sup>A. Dréau, M. Lesik, L. Rondin, P. Spinicelli, O. Arcizet, J.-F. Roch un V. Jacques, “Avoiding power broadening in optically detected magnetic resonance of single NV defects for enhanced dc magnetic field sensitivity”, *Physical Review B* **84**, 195204 (2011).
- <sup>29</sup>J. F. Barry, J. M. Schloss, E. Bauch, M. J. Turner, C. A. Hart, L. M. Pham un R. L. Walsworth, “Sensitivity Optimization for NV-Diamond Magnetometry”, arXiv:1903.08176 [cond-mat, physics:physics, physics:quant-ph] (2019).

- <sup>30</sup>A. Jarmola, V. M. Acosta, K. Jensen, S. Chemerisov un D. Budker, “Temperature- and Magnetic-Field-Dependent Longitudinal Spin Relaxation in Nitrogen-Vacancy Ensembles in Diamond”, *Physical Review Letters* **108**, 197601 (2012).
- <sup>31</sup>V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, A. Waxman, L.-S. Bouchard un D. Budker, “Temperature Dependence of the Nitrogen-Vacancy Magnetic Resonance in Diamond”, *Physical Review Letters* **104**, 070801 (2010).
- <sup>32</sup>*ESTAR Database*.
- <sup>33</sup>H. Demers, N. Poirier-Demers, A. R. Couture, D. Joly, M. Guilmain, N. de Jonge un D. Drouin, “Three-dimensional electron microscopy simulation with the CASINO Monte Carlo software”, *Scanning* **33**, 135—146 (2011).
- <sup>34</sup>E. Bauch, S. Singh, J. Lee, C. A. Hart, J. M. Schloss, M. J. Turner, J. F. Barry, L. Pham, N. Bar-Gill, S. F. Yelin un R. L. Walsworth, “Decoherence of dipolar spin ensembles in diamond”, arXiv:1904.08763 [physics, physics:quant-ph] (2019).
- <sup>35</sup>D. R. Glenn, R. R. Fu, P. Kehayias, D. L. Sage, E. A. Lima, B. P. Weiss un R. L. Walsworth, “Micrometer-scale magnetic imaging of geological samples using a quantum diamond microscope”, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **18**, 3254—3267 (2017).
- <sup>36</sup>V. V. Dremov, S. Y. Grebenchuk, A. G. Shishkin, D. S. Baranov, R. A. Hovhannisyan, O. V. Skryabina, N. Lebedev, I. A. Golovchanskiy, V. I. Chichkov, C. Brun, T. Cren, V. M. Krasnov, A. A. Golubov, D. Roditchev un V. S. Stolyarov, “Local josephson vortex generation and manipulation with a magnetic force microscope”, *Nature Communications* **10**, 1—9 (2019).
- <sup>37</sup>T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley un J. Wunderlich, “Antiferromagnetic spintronics”, *Nature Nanotechnology* **11**, 231—241 (2016).
- <sup>38</sup>D. R. Glenn, K. Lee, H. Park, R. Weissleder, A. Yacoby, M. D. Lukin, H. Lee, R. L. Walsworth un C. B. Connolly, “Single cell magnetic imaging using a quantum diamond microscope”, *Nature methods* **12**, 736—738 (2015).
- <sup>39</sup>E. V. Levine, M. J. Turner, P. Kehayias, C. A. Hart, N. Langellier, R. Trubko, D. R. Glenn, R. R. Fu un R. L. Walsworth, “Principles and techniques of the quantum diamond microscope”, *Nanophotonics* **8**, 1945—1973 (2019).

- <sup>40</sup>I. Fescenko, A. Laraoui, J. Smits, N. Mosavian, P. Kehayias, J. Seto, L. Bougas, A. Jarmola un V. M. Acosta, “Diamond Magnetic Microscopy of Malarial Hemozoin Nanocrystals”, *Physical Review Applied* **11**, 034029 (2019).
- <sup>41</sup>L. M. Coronado, C. T. Nadovich un C. Spadafora, “Malarial hemozoin: From target to tool”, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* **1840**, 2032—2041 (2014).
- <sup>42</sup>A. Butykai, A. Orbán, V. Kocsis, D. Szaller, S. Bordács, E. Tátrai-Szekerés, L. F. Kiss, A. Bóta, B. G. Vértessy, T. Zelles un I. Kézsmárki, “Malaria pigment crystals as magnetic micro-rotors: key for high-sensitivity diagnosis”, *Scientific Reports* **3**, 1431 (2013).
- <sup>43</sup>P. Kehayias, A. Jarmola, N. Mosavian, I. Fescenko, F. M. Benito, A. Laraoui, J. Smits, L. Bougas, D. Budker, A. Neumann, S. R. J. Brueck un V. M. Acosta, “Solution nuclear magnetic resonance spectroscopy on a nanostructured diamond chip”, *Nature Communications* **8**, 188 (2017).
- <sup>44</sup>N. Aslam, M. Pfender, P. Neumann, R. Reuter, A. Zappe, F. F. d. Oliveira, A. Denisenko, H. Sumiya, S. Onoda, J. Isoya un J. Wrachtrup, “Nanoscale nuclear magnetic resonance with chemical resolution”, *Science* **357**, 67—71 (2017).
- <sup>45</sup>H. J. Hogben, M. Krzystyniak, G. T. P. Charnock, P. J. Hore un I. Kuprov, “Spinach—a software library for simulation of spin dynamics in large spin systems”, *Journal of Magnetic Resonance (San Diego, Calif.: 1997)* **208**, 179—194 (2011).