
Centra barwne azot-wakancja[†] w diamentcie – od klejnotów do technologii kwantowych

Mariusz Mrózek*, Adam M. Wojciechowski**, Wojciech Gawlik***

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

Abstrakt. Diamenty zachwycają doskonałym pięknem i niezwykłymi właściwościami. Najczęściej kojarzone są z branzą jubilerską lub z zastosowaniem w przemyśle szlifierskim. Najciekawsze i najważniejsze własności diamentów związane są z tym, że możemy je badać i modyfikować do nietypowych zastosowań. W szczególności specyficzne defekty diamentu, centra barwne azot-wakancja, otwierają niezwykle ciekawe możliwości, z których kilka opisujemy poniżej. W artykule omówione zostały podstawowe właściwości diamentów, ich pochodzenie i metody syntezy, a także niedoskonałości struktury krystalicznej diamentu, które mogą wykazywać nowe właściwości optyczne i spektroskopowe. Druga część artykułu prezentuje strukturę i właściwości jednego z takich defektów – centrum barwnego azot-wakancja (NV). W końcowej części omówione zostały praktyczne zastosowania centrów NV w charakterze czujnika wielkości fizycznych takich jak pole magnetyczne i temperatura, a także w dziedzinie przetwarzania informacji kwantowej – być może zaowocuje to powstaniem komercyjnego komputera kwantowego zbudowanego na ciele stałym.

Słowa kluczowe: diamenty, centra barwne, spektroskopia

Abstract. Diamonds impress with their perfect beauty and extraordinary properties. They are most often associated with the jewellery industry or with the use in grinding industry. The most interesting and important ones can be studied and modified. In particular, specific diamond defects, the nitrogen-vacancy color centers, have extremely interesting properties. They also allow for very attractive applications, some of which are described below. Here we discuss the basic properties of diamonds, their origin, and methods of synthesis, as well as the defects of their crystal structure, which may exhibit exciting new optical properties. In the second part of the article, we focus on the structure and properties of one such defect – the nitrogen-vacancy (NV) color center. The following parts present some practical applications of NV centers as sensors of physical quantities such as magnetic field and temperature, as well as in the field of quantum information processing. The latter option opens a window to the construction of a commercial solid-state quantum computer, which would be a great help in mass production.

Keywords: diamonds, color centers, spectroscopy

1. Wstęp

Od wieków diamenty zachwycają nas swoim pięknem i niezwykłymi właściwościami. Najciekawsze i najważniejsze z nich związane są z niedoskonałościami struktury diamentu – domieszkami i defektami, na które można wpływać i w ten sposób kształtować nowe, atrakcyjne właściwości tego niezwykłego materiału. W tym artykule przedstawiamy wyniki badań i możliwości zastosowań tzw. centrów barwnych typu NV (azot-wakancja) w diamentcie.

Najwcześniejsze zachowane informacje o wydobywanych diamentach i ich niezwykłych właściwościach pochodzą z Indii z około IV wieku p.n.e. Diamenty były już wtedy cenione ze względu na ich wytrzymałość i blask, a także zdolność do załamывania światła widzialnego i możliwości grawerowania metalu. Diamenty były zatem noszone jako ozdoby, używane jako narzędzia tnące,

służyły także jako talizmany do odpędzania zła oraz uważano, że zapewniają ochronę w bitwie. Źródła podają, że pierwszy nieoszlifowany diament pojawił się w Rzymie ok. III w. p.n.e., a już w I-II w. n.e. diament staje się kamieniem coraz bardziej powszechnym i wysoko cenionym, o czym świadczą zapiski Pliniusza Starszego. Samo słowo diament po raz pierwszy pojawia się w XIII w., kiedy to głównym rynkiem diamentowym była Wenecja i Brugia (*fr. diamant = d'aiment – przyciągający lub kochany*) [1]. W średniowieczu diamenty były również używane jako lekarstwo. Uważano, że spożycie sproszkowanego diamentu leczy choroby i przyspiesza gojenie ran. Do XVIII wieku [2] sądzono, że jedynym źródłem diamentów są Indie. Kiedy indyjskie zasoby diamentów zostały wyczerpane, rozpoczęto poszukiwania alternatywnych źródeł tych kamieni szlachetnych. Chociaż w 1725 r. znaleziono w Brazylii niewielkie złoża, podaż nie była wystarczająca, aby zaspokoić światowe zapotrzebowanie na ten materiał. W roku 1866 15-letni chłopiec Erasmus Jacobs badał brzegi rzeki Orange (Afryka Południowa), kiedy natknął się na coś, co uważał za najzwyklejszy kamień, ale po

[†] luka węglowa (przyp. red.).

*ORCID: 0000-0003-1824-8357

**ORCID: 0000-0003-1805-6718

***ORCID: 0000-0002-9886-5736

ogłędzinach okazało się, że jest to ponad 20-karatowy (1ct = 0,2 g) diament. W 1871 r. na wzgórzach zwanym Colesberg Kopje (Afryka Południowa) odkryto ogromne złoża diamentów. Oba te odkrycia wywołały napływ tysięcy poszukiwaczy diamentów do regionu i doprowadziły do otwarcia pierwszej kopalni wydobywczej, znanej jako kopalnia Kimberly. Nowo odkryte złoża znacząco zwiększyły światową podaż diamentów powodując jednocześnie duży spadek ich ceny.

Dostępne dziś światowe złoża diamentów powoli się wyczerpują. Mniej niż 20% wydobywanych diamentów to diamenty o jakości klejnotów (bardzo cennych, wykorzystywanych w branży jubilerskiej). Pozostałe około 80% wydobywanych diamentów wykorzystywane jest do zastosowań przemysłowych takich jak szlifowanie, piłowanie i wiercenie. Zazwyczaj trzeba wydobyć ponad 250 ton rudy, aby znaleźć jednokaratowy (1 ct = 0,2 g) kamień o jakości klejnotu. Liderami wydobywania diamentów są obecnie Rosja, Botswana i Kanada (odpowiednio 29, 18 i 16% światowego wydobywania w 2018 r. [3]).

1.1. Powstawanie diamentów

Diamenty naturalne występują w niewielkiej ilości w przyrodzie. Badania dotyczące diamentów pozwalają sądzić, że wykrystalizowały one z alkalicznej magmy *in situ* ok. 1-4 mld lat temu, na dużych głębokościach (100-400 km pod powierzchnią ziemi), w temperaturze 900-1400°C i pod ciśnieniem ok. 5 MPa. Do strefy powierzchniowej ziemi zostały przetransportowane później, gdy magma gwałtownie wznosiła się podczas wybuchów wulkanów i towarzyszących im silnych ruchów tektonicznych, podczas których skały węglanowe, dostając się w głębsze warstwy w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury ulegały termicznemu rozkładowi, a pojawiające się przy tym pojedyncze atomy węgla wykazywały dużą zdolność do łączenia się w różne konfiguracje przestrzenne. W efekcie tego pojawiło się wiele alotropowych odmian krystalicznych, m.in. grafit oraz diament. Ruchy tektoniczne i związane z nimi gwałtowne wzrosty ciśnienia mogą powodować erupcję i pojawianie się kominów wulkanicznych o owalnym przekroju i średnicy od kilkudziesięciu do kilkuset metrów, wypełnionych frakcją diamentonosną.

Diamenty naturalne po odpowiednim oszlifowaniu są wykorzystywane w jubilerstwie, najczęściej w postaci brylantów – okrągłych diamentów posiadających nie mniej niż 33 fasety (oszlifowane powierzchnie – przyp. red.) w koronie i 22 w podstawie. Na wartość handlową diamentów jubilerskich składają się cztery czynniki: masa, czystość, szlif i kolor. Szlif jest decydującym czynnikiem wydobywającym ceniony blask diamentów uzyskiwany dzięki wyprowadzeniu na zewnątrz kryształu

światła wielokrotnie odbijającego się od licznych oszlifowanych ścianek. Jego współczesne formy rozwinęły się dopiero w XIX w. po wprowadzeniu wydajnych szlifierek.

Syntetyczne diamenty. Z powodu trudności w wydobywaniu diamentów i rosnącego zapotrzebowania, naukowcy starali się znaleźć metody wytwarzania sztucznych diamentów. Pierwszy raz otrzymano syntetyczne diamenty w 1954 r. w laboratorium firmy General Electric przez jednoczesne zastosowanie wysokiej temperatury i ciśnienia [4]. Obecnie stosuje się trzy metody otrzymywania sztucznych diamentów.

Pierwsza z nich nosi nazwę HPHT (ang. *High Pressure High Temperature*) i jest w zasadzie rozwinięciem wczesnego sposobu General Electric z ciśnieniem około 10 GPa i temperaturą około 1600°C. Metoda ta wykorzystuje warunki zbliżone do panujących głęboko w skorupie ziemskiej. Pozwala wytwarzać próbki monokrystaliczne o rozmiarach paru milimetrów sześciennych, co zrewolucjonizowało przemysł diamentowy uniezależniając branżę diamentów od tradycyjnego wydobywania w kopalniach [5].

Drugą metodą stosowaną do wytworzenia diamentów jest chemiczne osadzanie z fazy gazowej CVD (ang. *Chemical Vapour Deposition*). Ta metoda polega na wprowadzeniu do gazowej komory reakcyjnej prekursorów: H₂, CH₄ oraz dostarczeniu energii w formie mikrofal (moc rzędu kW). Powstająca w wyładowaniu plazma rozkłada prekursor na pojedyncze składniki, które osiadają na specjalnie przygotowanym podłożu. W ten sposób nakładane są kolejne warstwy diamentu, dzięki czemu otrzymywane są próbki diamentowe, w większości przypadków polikrystaliczne. Proces CVD wymaga długiego czasu, szczególnie gdy chcemy otrzymać grube (do 1 mm) próbki diamentowe [6].

Trzecią metodą, dzięki której otrzymujemy głównie nano- i mikrodiamenty, jest metoda detonacyjna. Polega ona na wywołaniu eksplozji materiału wybuchowego zawierającego związki typu C_aH_bN_cO_d z niedostatkiem tlenu. Temperatura i ciśnienie niesione razem z falą uderzeniową powstającą w eksplozji są wyższe niż 3000°C i 10 GPa. Węgiel w tym procesie zamienia się w diament w około 75% w postaci kryształitów o wielkościach od kilku nm do kilkudziesięciu μm. Ta metoda ma szczególne zastosowanie w przemyśle. Tak powstałe diamenty stosowane są najczęściej w materiałach ściernych [7].

1.2. Alotropowe odmiany węgla

Diament to jedna z wielu alotropowych odmian węgla. Najważniejszymi poznanymi do tej pory innymi odmianami węgla są:

Grafit – atomy węgla ułożone w regularne sześciokąty o wspólnych bokach. Sieć krystaliczna grafitu zbudowana jest z płaskich warstw ułożonych jedna nad drugą,

każda warstwa przypomina strukturę plastra miodu. Grafit zawiera atomy węgla o hybrydyzacji sp^2 . W obrębie każdej warstwy atomy są połączone silnymi wiązaniami kowalencyjnymi z trzema sąsiednimi atomami węgla. Natomiast między warstwami występują tylko słabe oddziaływania van der Waalsa, dlatego kryształy grafitu są bardzo miękkie i łatwo odłupują się warstwami. Każdy atom posiada jeden niesparowany elektron na niezhybrydowanym orbitalu p , dzięki czemu grafit przewodzi prąd elektryczny.

Fulereny – cząsteczki zbudowane z parzystej liczby atomów węgla (od kilkudziesięciu do kilku tysięcy), które tworzą zamkniętą strukturę (sferę). Najbardziej rozpoznawalny jest fullerene C_{60} wyglądem przypominający piłkę zbudowaną z 60 atomów, które tworzą 12 pierścieni pięcioatomowych i 20 pierścieni sześciatomowych o hybrydyzacji sp^2 . Fulereny naturalnie można spotkać w szungicie [8] (minerał) i w tzw. strzałkach piorunowych – tworach powstałych w miejscu uderzenia pioruna w ziemię.

Grafen – pojedyncza warstwa grafitu o grubości jednego atomu, także o hybrydyzacji sp^2 . Warstwa grafenu jest niezmiernie cienka, więc zazwyczaj nanosi się go na jakieś podłoże. Jest on bardzo dobrym przewodnikiem ciepła (dziesięciokrotnie lepszym od srebra). Podobnie jak grafit jest również bardzo dobrym przewodnikiem prądu elektrycznego.

Cyklokarbon – składa się z 18 atomów węgla i ma kształt pierścienia. Każdy atom węgla łączy się jedynie z dwoma sąsiadującymi atomami; występują tu naprzemiennie wiązania potrójne i pojedyncze. Badania nad strukturą cyklokarbonu sugerują, że ma właściwości półprzewodnikowe; oznacza to, że ma potencjalne zastosowanie w elektronice. Cyklokarbon powinien pozwolić na stworzenie bramek logicznych czy tranzystorów o wielkości porównywalnej z rozmiarami atomu, co być może pozwoli na dalsze postępy w zakresie miniaturyzacji urządzeń elektronicznych.

Nanorurki – zbudowane są z grafenu zwiniętego w rurkę o średnicy około 1 nm i długości od kilku nanometrów do kilkunastu milimetrów. W zależności od ilości warstw rozróżniamy nanorurki jedno- i wielościenne. Podobnie jak grafit czy fulereny mają hybrydyzację sp^2 . Nanorurki są mocniejsze od stali, a także lżejsze od aluminium oraz twardsze od diamentu. Sfunkcjonalizowane powierzchniowo nanorurki (nanorurki ze zmienioną powierzchnią – przyp. red.) węglowe mogą służyć jako biosensory. Puste wnętrza może być wypełnione różnymi nanomateriałami, lekami itd. oddzielając je i osłaniając od otaczającego środowiska, co wydaje się przydatne w nanomedycynie, np. do transportu leków w organizmie.

Diament – regularna sieć przestrzenna o kształcie czworościanu foremnego (tetraedru). Atomy połączone są silnymi wiązaniami kowalencyjnymi jednakowej długości (orbitale walencyjne atomów węgla mają hybrydyzacje sp^3), wszystkie elektrony walencyjne są wykorzystane do tworzenia wiązań. Własności fizyczne diamentów to m.in.: wysoka przezroczystość w zakresie od ultrafioletu do dalekiej podczerwieni, gęstość wynosząca $3,53 \text{ g/cm}^3$, duży współczynnik załamania światła $n = 2,41$ (dla długości fali światła 532 nm), przerwa energetyczna 5,4 eV, wysoki współczynnik przewodnictwa cieplnego $2 \times 10^3 \text{ W/mK}$ (bardzo dobrze odprowadza ciepło), wytrzymałość na ściskanie 110 GPa, wytrzymałość na rozciąganie 2,2 GPa. Dwa ostatnie parametry dają diamentowi najwyższą notę 10 w skali Mohsa, czyli największą twardość wśród naturalnie występujących minerałów.

Sposób klasyfikowania diamentów polega na określeniu ilości domieszek:

Typ Ia – stanowi 98% całkowitego wydobycia; zawiera znaczne ilości azotu (około 0,1%), który nadaje intensywny żółto-brązowy kolor.

Typ Ib – stanowi 1% całkowitego wydobycia; zawiera do 0,01% azotu i ma jasno żółte zabarwienie.

Typ IIa – prawie nie zawiera azotu; rzadko występuje w przyrodzie, jest transparentny.

Typ IIb – zawiera domieszkę boru; jest błękitny.

Znane obecnie technologie produkcji sztucznych diamentów pozwalają na kontrolę i znaczne zmniejszenie koncentracji domieszek względem naturalnych kamieni. Do grupy Ib należą prawie wszystkie diamenty syntetyczne. Wydobycie diamentów naturalnych szacuje się na około 150 mln karatów [9], produkcja diamentów sztucznych to około 15 mld karatów [10].

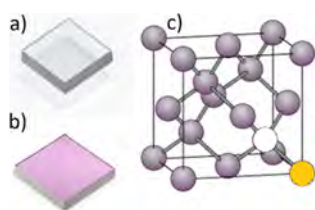
1.3. Defekty występujące w diamentach

Kryształy o idealnie periodycznym uporządkowaniu elementów strukturalnych nie występują w naturze. Naturalne kryształy zawierają rozmaite defekty, które powodują pewne odstępstwa od perfekcyjnej sieci krystalicznej i są ośrodkami gromadzenia energii – odkształcania wynikającego stąd, że każdy defekt powoduje przesunięcie atomów z ich położeń równowagi. Wpływ defektów sieci na własności kryształów jest bardzo istotny, dlatego dzielimy je na kilka kategorii:

- Punktowe (wakancja) – wolne miejsca w sieci krystalicznej, a także obecność innych atomów międzywęzłowych niż węgiel. Defekty takie odpowiadają za szybkość dyfuzji atomów w sieci krystalicznej, właściwości półprzewodnikowe, optyczne, jak i katalityczne.
- Liniowe (m.in. krawędziowe) – powstają poprzez wprowadzenie dodatkowej płaszczyzny między nieco

rozsunięte płaszczyzny sieciowe. Do defektów liniowych zalicza się także defekty śrubowe powstające w wyniku przesunięcia płaszczyzn atomowych. Odpowiadają one za odkształcanie tworzyw metalicznych pod wpływem sił znacznie słabszych od powodujących zniszczenie czystego materiału i mają wpływ na plastyczność metali.

- Powierzchniowe (tzw. granice międzyziarnowe) – to wąska strefa materiału, gdzie atomy ułożone są w sposób nieuporządkowany. Wpływają do pewnego stopnia na wzmocnienie materiału, czyli wzrost oporu materiału stawianego działającej sile w trakcie odkształcenia plastycznego.
- Przestrzenne (szczeliny i pory) – to duże przestrzenne braki w sieci krystalicznej. Bardzo wpływają na zmniejszenie wytrzymałości materiału.



Ryc. 1. Syntetyczny diament wytworzony techniką CVD: a) przed oraz b) po napromieniowaniu go wiązką elektronów i wygrzaniu – widoczna różowa barwa pochodząca od wytworzonych centrów NV; próbki przedstawione na rysunkach są sprzedawane komercyjnie (ich typowe rozmiary są rzędu 2-4 mm, a grubości 0,3-0,5 mm). c) Komórka podstawowa sieci krystalicznej diamentu zawierająca centrum barwne NV. Żółta kulka przedstawia atom azotu, biała wakancję, a pozostałe to atomy węgla

Szczególną pozycję wśród defektów pełnią centra barwne, czyli takie, które mają zdolność pochłaniania i reemitowania światła. W większości przypadków centrum powstaje przez zastąpienie jednego lub kilku sąsiednich atomów węgla atomem innego pierwiastka lub pozostawienie pustego oczka sieci krystalicznej (wakancji). Diamenty są dobrym medium dla centrów barwnych z powodu wysokiej przezroczystości (> 90%, od ultrafioletu po podczerwień), pozwalającej na łatwą obserwację fluorescencji lub absorpcji. Szeroka przerwa wzbroniona diamentu (rzędu 5,4 eV w temperaturze pokojowej) sprawia, że poziomy energetyczne elektronów związanych z takim centrum barwnym są znacznie oddalone od pasm diamentu. Dzięki temu są one dobrze izolowane od wpływu otoczenia, a przez to mają małą szerokość spektralną. Pozwala to na traktowanie centrów barwnych jako „sztuczne atomy” uwięzione w sieci krystalicznej i posiadające charakterystyczne wąskie widma optyczne. Do tej pory w diamentcie zostało zaobserwowanych około 600 różnych typów centrów barwnych [11].

2. Centrum barwne azot-wakancja

Jednym z najważniejszych centrów barwnych w sieci krystalicznej diamentu jest centrum NV azot-wakancja

(ang. *Nitrogen-Vacancy*). Składa się ono z atomu jednego z dwóch izotopów azotu ^{14}N lub ^{15}N (odpowiednio 99,634% i 0,366% naturalnego składu), w którego najbliższym sąsiedztwie znajduje się wakancja V, czyli luka po atomie węgla (ryc. 1c). Orientacja wiązania NV wyznacza oś centrum. Atom azotu wtrącony do sieci diamentu posiada pięć elektronów walencyjnych. Trzy z nich związane są z atomami węgla znajdującymi się wokół niego a pozostałe dwa z wakancją, dzięki czemu całe centrum jest obojętne elektrycznie. Układ taki nazywany jest neutralnym centrum barwnym NV^0 . Jeśli do wakancji przyłączony zostanie kolejny elektron, to ten defekt zamienia się w centrum barwne oznaczane NV^- . Ze względu na ciekawe właściwości i ważne zastosowania [12-16] centrum NV jest najczęściej badanym centrum barwnym w diamentach i dlatego poświęcamy mu resztę tego artykułu. Między NV^0 a NV^- zachodzić może konwersja ładunkowa (np. pod wpływem fotojonizacji NV) w obie strony. Rzadko zdarza się, że atom azotu ma tylko cztery elektrony walencyjne i powstaje centrum barwne NV^+ [17]. Taki defekt nie jest jednak aktywny optycznie.

W każdym diamentcie, niezależnie czy naturalnym, czy otrzymanym sztucznie, występuje jakaś naturalna zawartość azotu. Z reguły jest ona znacznie większa niż liczba wakancji, a więc by powstały w próbce liczne centra NV konieczne jest wytworzenie dostatecznej koncentracji wakancji. Uzyskujemy to poprzez napromieniowanie diamentu za pomocą elektronów, protonów, jonów albo fotonów. Przy stosowaniu wiązek elektronowych ich energie powinny być przynajmniej rzędu ~150 keV, choć najczęściej stosuje się energie rzędu kilku MeV, aby zapewnić wysoką jednorodność wakancji w całej objętości próbki (typowe rozmiary płytek diamentowych są rzędu 2-4 mm, grubość 0,3-0,5 mm). Gdy jednak trzeba wytworzyć cienką warstwę centrów NV wyłącznie przy powierzchni diamentu, wtedy naświetlamy próbkę diamentową protonami lub jonami (np. He^+), które nie wnikają głęboko w próbkę. W zależności od energii wiązki implantującej (od kilku do kilkuset keV) możemy kontrolować głębokość wytwarzania wakancji w zakresie od pojedynczych nanometrów do kilkudziesięciu mikrometrów. Po wytworzeniu wakancji przez napromieniowanie, prawdopodobieństwo, że znajdą się one w sąsiedztwie azotu, nie jest duże. W celu połączenia atomów azotu z wakancjami i wytworzenia wielu centrów NV wygrzewa się napromieniowaną próbkę w temperaturze pomiędzy 600-1200 °C w próżni bądź atmosferze ochronnej (np. w argonie). Wygrzewanie zwiększa mobilność wakancji w kryształce (przeskok atomu do wakancji likwiduje ją, tworząc jednocześnie inną w sąsiadującym oczku sieci zwolnionym przez atom) i tym samym zwiększa prawdopodobieństwo połączenia się atomu azotu z wa-

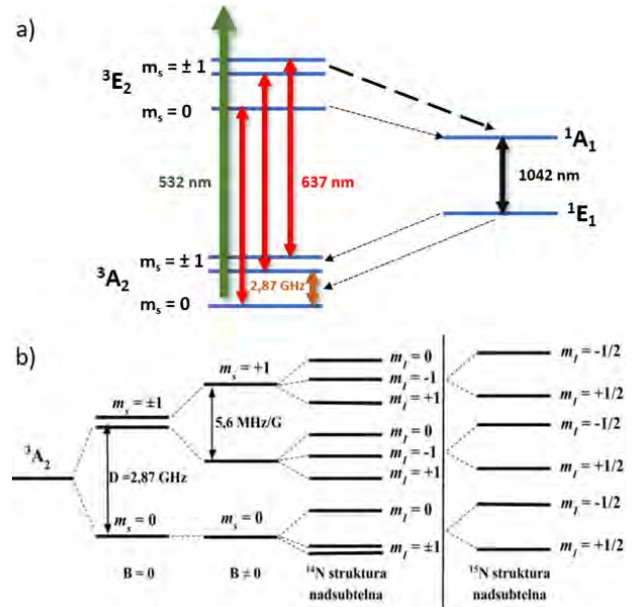
kancją w termodynamicznie stabilny układ centrum NV. Osiągana wydajność konwersji N do NV wynosi od kilku do kilkunastu procent. W zależności od czasu wygrzewania, zastosowanej temperatury oraz początkowych koncentracji azotu i wakancji możemy otrzymać różną zawartość centrów barwnych azot-wakancja (ryc. 1b) [18], przy czym już około 1 ppm centrów NV nadaje różowy kolor diamentom.

Współczesne badania centrów w próbkach diamentowych obejmują zarówno pojedyncze centra NV, jak też ich zespoły (ang. *ensembles*). Pierwsze są szczególnie istotne dla technologii kwantowych, kiedy bardzo ważne jest zapewnienie, że mamy do czynienia z pojedynczym obiektem kwantowym (lub z dokładnie określoną ich liczbą). Drugie dominują w zastosowaniach sensorycznych (np. magnetometrii), gdzie indywidualny charakter poszczególnych centrów nie ma znaczenia, natomiast względna dokładność pomiarów (stosunek sygnału do szumu) rośnie z liczbą obserwowanych centrów n jak \sqrt{n} .

Ważnym elementem metodyki doświadczeń z centrami barwnymi NV jest zastosowanie optycznej mikroskopii konfokalnej, w której zarówno wiązka światła wzbudająca odpowiedni fragment próbki, jak i emitowane z niego promieniowanie fluorescencyjne mają wspólne trajektorie na długim odcinku. Ta metodyka wzmocniona obiektywem o dostatecznie dużym kącie bryłowym (duża wartość apertury numerycznej) pozwala na rejestrację sygnałów od centrów zlokalizowanych w niewielkiej objętości próbki.

2.1. Struktura elektronowa NV

Najciekawsze właściwości i najważniejsze zastosowania centrum NV⁻ wiążą się z jego strukturą elektronową a zwłaszcza paramagnetyzmem wynikającym z niezrównowagi spinu $S = 1$. Tak samo jak w widmach atomowych, centrum to posiada poziomy elektronowe trypletowe i singletowe (ryc. 2). W odróżnieniu jednak od struktur atomowych, w kryształach występuje pole krystaliczne (będące skutkiem głównie magnetycznego oddziaływania spin-spin), które sprawia, że nawet w zerowym polu magnetycznym trypletowy stan podstawowy jest rozszczepiony na podpoziom $m_S = 0$ i dwa podpoziomy $m_S = \pm 1$ oddalone w skali częstotliwości o około 2,87 GHz (w temperaturze pokojowej). Pod wpływem światła mogą zachodzić przejścia pomiędzy stanem podstawowym 3A_2 a wzbudzonym 3E_2 (także trypletem) zachowujące rzut spinu ($\Delta m_S = 0$). Przejście pomiędzy najniższymi poziomami wibracyjnymi tych stanów (nieujęte na ryc. 2), zachodzące bez wzbudzeń fononowych, nazywane jest przejściem bezfononowym ZPL (ang. *Zero-Phonon Line*) i wiąże się z wymianą fotonu



Ryc. 2. a) Schemat poziomów elektronowych centrum NV⁻. Linie ciągłe oznaczają przejścia promieniste a linie przerywane – przejścia bezpromieniste. Grubsza linia przerywana, oznacza większe prawdopodobieństwo przejścia. b) Schemat stanu podstawowego 3A_2 NV⁻ bez pola magnetycznego ($B = 0$) i z uwzględnieniem wpływu pola magnetycznego ($B \neq 0$) oraz oddziaływania nadsubtelnego z tworzącym centrum atomem azotu ^{14}N lub ^{15}N

o energii 1,945 eV odpowiadającej długości fali 637 nm. Stany singletowe to stan podstawowy 1A_1 i wzbudzony 1E_1 . Przejście między nimi ma linię bezfononową o energii 1,19 eV odpowiadającej długości fali 1042 nm.

2.2. Optyczna kontrola stanów spinowych

Istnienie omówionej struktury elektronowej pozwala na wzbudzenie optyczne centrum NV⁻ przez absorpcję światła o długości fali poniżej 637 nm. W większości doświadczeń stosuje się do tego celu zielone światło laserowe (np. 532 nm). Stan wzbudzony 3E_2 oraz niezaznaczone na ryc. 2a wyżej leżące stany fononowe emitują czerwone promieniowanie fluorescencyjne, co nadaje charakterystyczne zabarwienie kryształowi i uzasadnia nazwę *centrum barwne*. Gdyby cała populacja stanu 3E_2 powracała po wzbudzeniu do stanu 3A_2 z zachowaniem spinu, wówczas obsadzenia spinowych podpoziomów stanu podstawowego nie zmieniałyby się w wyniku wzbudzenia i emisji. Tak się jednak nie dzieje, ze względu na istnienie tzw. przejść z konwersją międzysystemową (ang. *Intersystem Crossing*, ISC) między stanami trypletowymi i singletowymi. Konwersja pomiędzy trypletem a singletem odbywa się niepromieniście – ilustrują ją linie przerywane na rycinie 2. Przejścia ze wzbudzonego stanu trypletowego 3E_2 do singletu 1A_1 odbywają się z większym prawdopodobieństwem ze stanów $m_S = \pm 1$ niż z $m_S = 0$. Ze stanu 1A_1 następuje później bardzo szybkie przejście do stanu 1E_1 (głównie promieniste, choć także możliwe jest niepromieniste). Następnie dolny stan

singletowy 1E_1 bezpromieniście deekscytuje do trypletowego stanu podstawowego 3A_2 . Taki proces prowadzi do nierównowagowego obsadzenia spinowych podpoziomów stanu podstawowego 3A_2 ; po wzbudzeniu światłem populacja stanów podstawowych z $m_S = 0$ jest większa niż stanów z $m_S = \pm 1$, a to oznacza wytworzenie *polaryzacji spinowej* stanu podstawowego. Proces ten stanowi przykład pompowania optycznego – ważnej metody badań atomów, molekuł i ciał stałych, za którą przyznano w 1966 roku nagrodę Nobla Alfredowi Kastlerowi [19]. W centrach NV pompowanie optyczne z konwersją międzysystemową pozwala na uzyskanie polaryzacji spinowej sięgającej nawet 80%.

2.3. Oddziaływanie z zewnętrznymi polami

Wpływ pola magnetycznego na centrum NV jest szczególnie silny ze względu na jego niezerowy spin. Symetria diamentu sprawia, że wpływ ten zależy od orientacji pola magnetycznego względem kierunków krystalograficznych. Pole magnetyczne działające wzdłuż osi centrum (kierunek wiązania NV) rozszczepia zeemanowsko stany $m_S = \pm 1$ nie zaburzając poziomu $m_S = 0$ (ryc. 2b, 4a). Takie rozszczepienie pozwala na obserwację dwóch niezależnych par przejść, jakie można indukować rezonansowym polem mikrofalowym: $m_S = 0 \leftrightarrow m_S = -1$ oraz $m_S = 0 \leftrightarrow m_S = +1$. Przejścia te pełnią rolę kubitów w inżynierii stanów kwantowych. Dla innych orientacji pola magnetycznego względem osi NV rozszczepienie zeemanowskie daje inny rozkład składowych (par przejść $m_S = 0 \leftrightarrow m_S = \pm 1$), co pokazano na ryc. 4a, 4b, 4c.

Podpoziomy zeemanowski stanu podstawowego 3A_2 zależą też od pola elektrycznego, a także od naprężeń sieci krystalicznej, zgodnie z hamiltonianem

$$H = H_S + H_{SI} + H_I, \quad (1)$$

w którym można wyróżnić trzy główne składowe pochodzące kolejno od spinu elektronowego ($S = 1$), oddziaływania nadsubtelnego ze spinem jądra azotu ($I = 1$ dla ^{14}N lub $I = 1/2$ dla ^{15}N) oraz oddziaływania związanego z kwadrupolowymi i dipolowymi momentami jądra [20]. Poszczególne człony całkowitego hamiltonianu są dane przez:

$$\begin{aligned} H_S &= DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + g_S \mu_B \vec{B} \cdot \vec{S}, \\ H_{SI} &= A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y), \\ H_I &= PI_z^2 - g_I \mu_N \vec{B} \cdot \vec{I}, \end{aligned} \quad (2)$$

gdzie S oznacza spin elektronu, I spin jądra (ze składowymi x, y, z), \vec{B} zewnętrzne pole magnetyczne, D i E to odpowiednio podłużny i poprzeczny współczynnik rozszczepienia w polu zerowym (w typowych warunkach $D = 2,87$ GHz a E jest rzędu MHz), A_{\parallel} i A_{\perp} to odpowiednio stałe nadsubtelne: osiowa i poprzeczna (typowo obie wartości są bliskie 2 MHz), P kwadrupolowy współ-

czynnik rozszczepienia ($P = 4,95$ MHz), $g_S = 2,003$ i $g_I = 0,403$ to wartości elektronowego i jądrowego współczynnika Landego, μ_B i μ_N to odpowiednio magneton Bohra i magneton jądrowy. W zależności od rodzaju izotopu azotu tworzącego centrum NV mamy: ^{14}N ze spinem jądra $I = 1$ oraz ^{15}N z $I = 1/2$. Do członu jądrowego H_I we wzorach (1, 2) pewien wkład wnoszą także spin jądra $I = 1$ paramagnetycznej domieszki izotopu ^{13}C . W niektórych zastosowaniach, głównie z zakresu technologii kwantowych, może on odgrywać ważną rolę rejestru kwantowego. Także kontrolowana zawartość innych domieszek paramagnetycznych może być istotna dla protokołów kwantowych [21, 22]. Występujące w hamiltonianie zależności od zewnętrznych pól (2) pozwalają także na opracowanie i konstrukcję czujników szeregu wielkości fizycznych, z których kilka omówimy w rozdziale 3.

2.4. Manipulacja spinem

2.4.1. Pompowanie optyczne – inicjalizacja spinu

W warunkach równowagi prawie wszystkie centra są w stanie podstawowym z jednakowymi populacjami wszystkich podpoziomów m_S i elektronowy spin centrum NV nie ma żadnej wyróżnionej orientacji przestrzennej. Spiny te można jednak spolaryzować światłem, o długości fali < 637 nm. Zazwyczaj robi się to światłem zielonym (532 nm). Indukuje ono przejścia ze stanu 3A_2 do stanu 3E_2 . Przejścia między stanami $m_S = 0$ zachowują spin, a więc populacja podpoziomu $m_S = 0$ powraca do stanu wyjściowego. Inaczej jednak będzie z populacją stanów wzbudzonych $m_S = \pm 1$, która ma niezerowe prawdopodobieństwo emisji do stanu singletowego 1A przez tzw. konwersję międzysystemową. Pojawia się więc ucieczka populacji ze stanów 3E z $m_S = \pm 1$ do 1A a następnie 1E i ostatecznie do $m_S = 0$ w stanie podstawowym. W konsekwencji takiego pompowania optycznego następuje inicjalizacja kubitów polegająca na wytworzeniu nierównowagowego obsadzenia stanu podstawowego, czyli spinowa polaryzacja stanu podstawowego.

2.4.2. Manipulacja polem rezonansowym, optycznie wykrywany rezonans magnetyczny

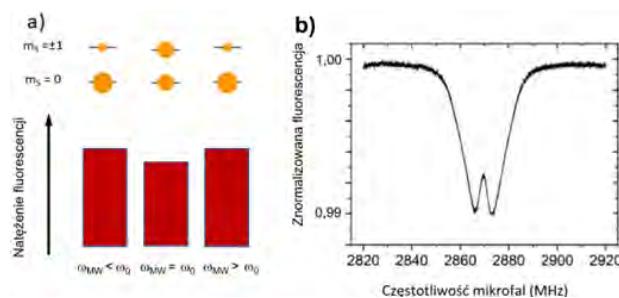
Dzięki niezerowemu spinowi, centrum NV^- umożliwia stosowanie technik elektronowego rezonansu spinowego (inaczej paramagnetycznego). Zjawisko rezonansu magnetycznego występuje rutynowo, kiedy układ posiada przynajmniej dwa stany kwantowe, między którymi może nastąpić przejście indukowane polem magnetycznym oscylującym z częstotliwością rezonansową dopasowaną do odległości między tymi stanami. Aby można je było obserwować, niezbędne jest istnienie nierównowagowego obsadzenia tych stanów, np. opisanej

wcześniej polaryzacji spinowej kreowanej przez pompowanie optyczne.

W przypadku stanu podstawowego centrum NV^- pole rezonansowe może sprzęgać dwie pary podpoziomów, czyli kreować dwie superpozycje kwantowe (kubity): $m_S = 0$ z $m_S = -1$ oraz $m_S = 0$ z $m_S = +1$, których częstości są w zakresie mikrofal. Za pomocą zewnętrznych pól możliwa jest manipulacja tymi superpozycjami polegająca na zastosowaniu rozmaitych technik z dziedziny rezonansu magnetycznego, obejmujących oscylacje Rabiego, zmiany fazy superpozycji, echa spinowe, rezonanse Ramsey'a itp.

Niezwykłą cechą centrów azot-wakancja jest fakt, że światło nie tylko inicjalizuje kubity i polaryzuje spiny NV^- , ale także pozwala na pomiar stopnia tej polaryzacji, ponieważ natężenie fluorescencji wzbudzonego centrum barwnego jest zależne od populacji dolnych podpoziomów: gdy centrum NV zostaje wzbudzone ze stanu $m_S = 0$ poziomu podstawowego 3A_2 , to fluorescencja jest silniejsza niż w przypadku wzbudzenia ze stanów $m_S = \pm 1$. Spowodowane jest to dostępnością innego kanału deekscytacji, tj. omówionej wyżej konwersji międzysystemowej tryplet-singlet, w której centra wzbudzone ze stanów $m_S = \pm 1$ „grzezną” na około 300 ns nie emitując przy tym czerwonego światła. Stan $m_S = 0$ jest zatem stanem jaśniejszym zarówno od stanów $m_S = \pm 1$, jak też od równowagowego rozkładu populacji (każdy stan wchodzi z wagą 1/3 całkowitej populacji).

Jeżeli oświetlone zielonym laserem centra NV umieścimy w ciągłym, oscylującym polu magnetycznym z zakresu mikrofalowego, którego częstość jest w rezonansie z odległością odpowiednich podpoziomów zeemanowskich, to wówczas populacje stanów spinowych zaczną się wyrównywać, czego skutkiem będzie spadek natężenia fluorescencji. W konsekwencji, przy przestrajaniu (skanowaniu) częstości pola rezonansowego przez wartość rezonansową (dla NV w zerowym polu magnetycznym jest to 2,87 GHz) i pomiarze natężenia fluorescencji rejestrowany jest sygnał ODMR, czyli optycznie wykrywany rezonans magnetyczny (ang. *Optically Detected Magnetic Resonance*). Metoda ODMR jest podstawową techniką spektroskopii i badania dynamiki spinowej centrów barwnych NV^- . Na rycinie 3b widoczne jest typowe widmo rezonansu ODMR dla centrum barwnego azot-wakancja w zerowym polu magnetycznym. Odwrócona krzywa rezonansowa związana jest ze spadkiem fluorescencji do wartości odpowiadającej brakowi polaryzacji spinowej, czyli równowagowemu obsadzeniu stanów, a podwójna struktura tego rezonansu jest wynikiem małego rozszczepienia między stanami $m_S = \pm 1$, wynikającego z naprężenia sieci krystalograficznej (parametr E w hamiltonianie). Maksymalny osiągalny kontrast (względna głębokość rezonansu) dla zespołów cen-



Ryc. 3. a) Schematyczny rozkład populacji stanów $m_S = 0$ i $m_S = \pm 1$ oraz związane z nimi natężenie fluorescencji w funkcji częstotliwości mikrofal ω_{MW} względem rezonansu ω_0 . Rozmiar żółtej kropki symbolizuje populację danego stanu. b) Przykładowe widmo ODMR dla próbki diamentowej NV^- zarejestrowane w zerowym polu magnetycznym; populacje stanów $m_S = 0$ i $m_S = \pm 1$ oraz związane z nimi natężenie fluorescencji zmienia się w funkcji częstotliwości mikrofal ω_{MW}

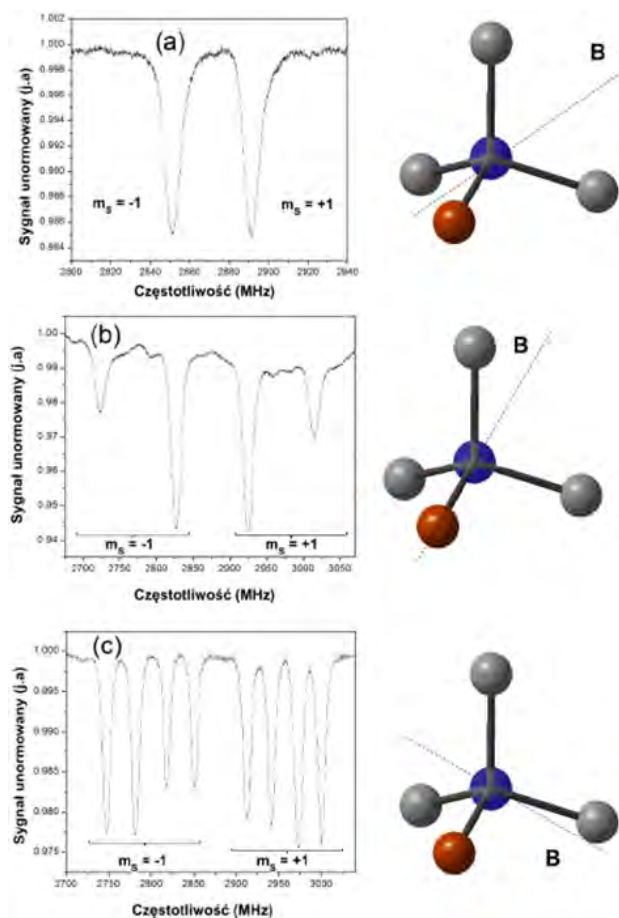
trów barwnych wynosi od kilku do kilkunastu procent a dla pojedynczych centrów może przekraczać 30% przy zerowej wartości pola magnetycznego [23].

3. Przykłady zastosowań

3.1. Pomiar pola magnetycznego

W zerowym polu magnetycznym rozszczepienie między stanami spinowymi wynosi 2,87 GHz. Stany $m_S = \pm 1$ są dodatkowo rozszczepione w zerowym polu magnetycznym z powodu występowania naprężeń sieci, co demonstrowuje podwójna struktura widma z próbki o dużej gęstości centrów NV na ryc. 3b. W niezerowym polu magnetycznym, zorientowanym wzdłuż kierunku krystalograficznego [100] w diamencie (każda z 4 orientacji centrów w monokryształach tworzy wtedy z wektorem pola kąt $109,47^\circ/2 = 54,7^\circ$) stany $m_S = \pm 1$ rozszczepiają się o: $\cos(54,7^\circ) \times 5,6 \text{ MHz/G} \approx 3,2 \text{ MHz/G}$. Dla innych orientacji pola względem osi centrów NV stany $m_S = \pm 1$ też są rozszczepiane, ale wielkość tego rozszczepienia może być różna dla każdej z czterech orientacji w zależności od kąta, jaki tworzy wektor pola magnetycznego z odpowiednim dla danej orientacji kierunkiem krystalograficznym. W konsekwencji liczba rozróżnialnych par rezonansów może wynosić od jednej do czterech, gdyż niektóre rezonanse mogą się na siebie nakładać (następuje *degeneracja*). Gdy pole magnetyczne jest równoległe do osi NV (kierunek [111]), stany $m_S = \pm 1$ tej grupy centrów rozszczepiają się o 5,6 MHz/G.

Na rycinie 4 widoczne są trzy widma ODMR kryształu diamentu z centrami NV w polu magnetycznym ustawionym w wybranych kierunkach względem sieci krystalograficznej. Widmo na ryc. 4a odpowiada kierunkowi pola magnetycznego wzdłuż osi krystalograficznej [100]. Widoczne są wtedy dwa rezonanse pochodzące od stanów $m_S = -1$ i $m_S = +1$ początkowo zdegenerowane ze względu na identyczną wartość rzutu wektora pola magnetycznego na wszystkie 4 orientacje (kierunki krystalograficzne) centrów NV . Na rycinie 4 b pokazano widmo



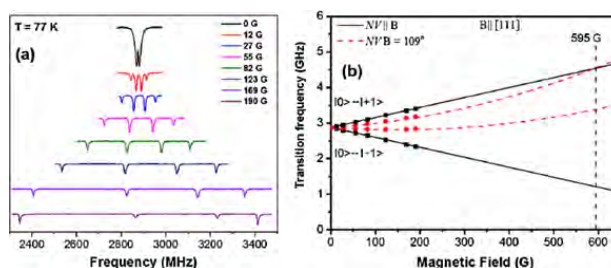
Ryc. 4. Widma ODMR dla różnych kierunków przyłożonego pola magnetycznego względem wybranych osi krystalograficznych przedstawionych po prawej stronie rysunku. a) [100], b) [111], c) nieskorelowany z żadną z osi krystalograficznych

dla pola magnetycznego równoległego do osi [111]. Widoczne są wtedy cztery rezonanse, z których zewnętrzna para jest związana z centrami ustawionymi w kryształach wzdłuż kierunku [111], a wewnętrzne rezonanse pochodzą od trzech pozostałych orientacji centrów barwnych, z których każda jest skierowana pod identycznym kątem $109,47^\circ$ do kierunku pola magnetycznego (trzykrotna degeneracja). Widmo na ryc. 4b odpowiada natomiast przypadkowej orientacji pola magnetycznego, niezwiązanej z żadnym wyróżnionym kierunkiem krystalograficznym. Uwidacznia ono aż 8 rezonansów pochodzących od 4 możliwych ustawień centrów barwnych azot-wakancja w diamencie, z których każdy zawiera dwie różne rozszczepione składowe $m_S = \pm 1$.

Rejestrując widma ODMR można wyznaczać pole magnetyczne wokół NV^- poprzez pomiar częstości składowych rezonansów dla określonej orientacji kryształu. Na rycinie 5a przedstawione są widma ODMR w zależności od przyłożonego pola magnetycznego w kierunku krystalograficznym [11], na ryc. 5b zaś pokazano zależność częstości poszczególnych rezonansów od natężenia pola. Istotna jest tu liniowa zależność pozycji zewnętrznych rezonansów od pola. Wewnętrzne rezonanse po-

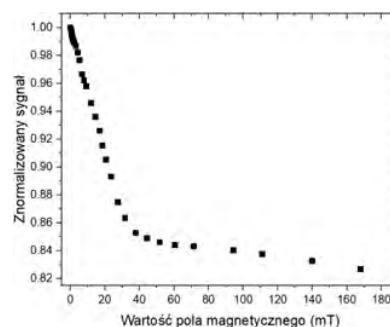
chodzące od innego kierunku ułożenia centrów barwnych NV^- w komórce elementarnej diamentu względem pola magnetycznego zależą natomiast od pola nieliniowo z powodu degeneracji kilku stanów własnych hamiltonianu (1).

Przy użyciu techniki ODMR, możliwe jest mierzenie pól magnetycznych z czułością magnetyczną sięgającą nawet setek pT/\sqrt{Hz} . Taka dokładność pozwala np. na rejestrację na powierzchni klatki piersiowej sygnałów magnetycznych pochodzących od serca [24].



Ryc. 5. a) Widma ODMR w zależności od przyłożonego pola magnetycznego. b) Przejście między stanami $m_S = 0 \leftrightarrow m_S = \pm 1$ dla pola magnetycznego ustawionego równoległe do kierunku krystalograficznego [111] [25]

Warto w tym miejscu wspomnieć, że nie wszystkie pomiary indukcji pola magnetycznego wymagają wykorzystania mikrofal i techniki ODMR. Jak widać na ryc. 6, w okolicy zerowego pola i aż do ok. 30 mT, natężenie fluorescencji centrów NV w próbce spada o kilkanaście procent wraz ze wzrostem pola, nawet bez indukowania rezonansu ODMR polem mikrofalowym. Po odpowiednim wykalibrowaniu, zależność ta może być wykorzystana do wyznaczania wartości pola magnetycznego oferując szeroki zakres dynamiczny pola (rzędu 30 mT), ale przy ograniczonej precyzji jego wyznaczania.

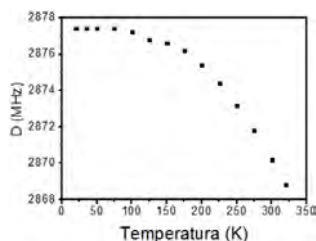


Ryc. 6. Zależność poziomu fluorescencji (unormowana do maksimum) od wartości przyłożonego pola magnetycznego. Przy wartości pola około 35 mT obserwujemy spadek rzędu 15% [26]

3.2 Pomiar temperatury

Precyzyjne pomiary spektroskopowe pokazały, że położenie rezonansu ODMR pochodzącego od centrum barwnego azot-wakancja w diamencie zależy także od temperatury. Zależność ta jest wynikiem rozszerzalności

cieplnej oraz oddziaływania elektronów z fononami [27]. Na rycinie 7 przedstawione są wyniki pomiarów położenia środka rezonansu ODMR (odpowiadającego parametrowi D w hamiltonianie H_s (2), w zerowym polu magnetycznym (ryc. 3b) od temperatury próbki chłodzonej za pomocą kriostatu.



Ryc. 7. Zależność położenia centralnego rezonansu w zerowym polu magnetycznym w zależności od temperatury [28]

Dla temperatur poniżej 80 K przesunięcie rezonansu jest praktycznie niemierzalne. Powyżej tej temperatury rezonans przesuwa się ku niższym częstotliwościom stopniowo, coraz szybciej wraz ze wzrostem temperatury. Dzięki temu zjawisku centrum barwne NV^- może pełnić rolę miniaturowego termometru. Dla wąskiego zakresu zmian temperatur zmiana częstotliwości rezonansu może być w przybliżeniu traktowana jako liniowa, a w temperaturach bliskich pokojowej zmiana ta wynosi około -74 kHz/K [29].

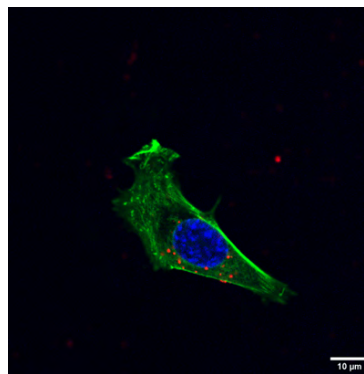
Analiza wzoru (1) pozwala zauważyć, że pomiar wszystkich składowych widma ODMR w określonym polu magnetycznym i temperaturze umożliwia równoczesne określenie obu tych wielkości fizycznych. W praktyce istnieje jeszcze kilka czynników, które mogą wpływać na strukturę poziomów energetycznych takiego układu, jak wpływające na parametr D we wzorze (2) wysokie ciśnienie i naprężenia lub też pole elektryczne, przy czym jednoznaczne wyznaczenie wszystkich tych parametrów wymaga dbałości o szczegóły prowadzonego doświadczenia.

3.3. Zastosowania mikro- i nanodiamentów

Zastosowania czujników z centrami NV obejmują także mikro- i nanodiamenty. Możliwości wyznaczania pól i temperatur w skali mikro i nano są ogromnym atutem umożliwiającym pomiary tych ważnych wielkości fizycznych z wysoką przestrzenną zdolnością rozdzielczą. W połączeniu z nowoczesnymi technikami współczesnej mikroskopii optycznej i mikroskopii skaningowej otwiera to bardzo atrakcyjne perspektywy dla wielu dyscyplin nauki.

Jedną z technik rozwijanych w Zakładzie Fotoniki Uniwersytetu Jagiellońskiego wykorzystuje możliwość pokrycia rozmaitych powierzchni cienkimi warstwami zawierającymi mikro- lub nanodiamenty z centrami NV.

Po optycznym wzbudzeniu możliwa jest przestrzenna rejestracja ich fluorescencji i obrazowanie w szerokim polu (ang. *wide-field imaging*) przy użyciu kamery. Pozwala ono uzyskiwać przestrzenne mapy nie tylko rozkładów gęstości centrów pokrywających daną powierzchnię, ale także rozkład pól magnetycznych lub temperatury na tej powierzchni [30, 31].



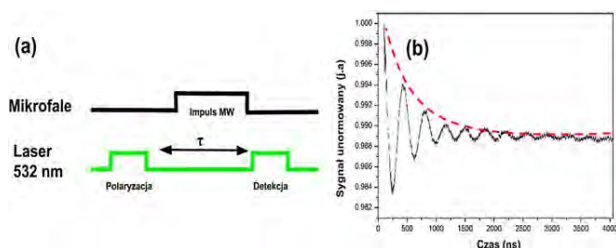
Ryc. 8. Zdjęcie z mikroskopu konfokalnego pojedynczej komórki zarodkowego fibroblastu mysiego. Włókna aktynowe (niemal cały obszar komórki) są zielone, nanodiamenty zawierające centra NV są widoczne jako czerwone punkty, natomiast jądro komórkowe jest niebieskie (powiększenie 40x, $103 \times 103 \mu\text{m}^2$) (za zgodą Armina Ebrahimi – autorzy dziękują za udostępnienie zdjęcia)

Ponieważ nanodiament zawierający centrum barwne azot-wakancja składa się z nietoksycznych związków węgla – podstawowego budulca związków organicznych i śladowych ilości azotu, idealnie nadaje się do badań biologicznych. Taki nanodiament może być umieszczony w komórce biologicznej i wykorzystany do przedstawionych powyżej pomiarów przy użyciu centrów NV. Wykorzystuje się także fakt, że centra barwne NV nie blakną pod wpływem światła (ang. *photo bleaching*), dzięki czemu diamenty z centrami NV doskonale nadają się do długoterminowego fluorescencyjnego znacznikowania i obrazowania przyłączonych do nich związków chemicznych czy biologicznych. Na rycinie 8 przedstawione jest zdjęcie komórki zarodkowego fibroblastu mysiego wykonane za pomocą mikroskopu konfokalnego, które przedstawia doskonale widoczne nanodiamenty zawierające centra barwne azot-wakancja. W istocie jest to złożenie trzech zdjęć, robionych osobno dla każdego koloru. W kolorze niebieskim widoczne jest jądro komórkowe, zielonym kolorem zaś zobrazowane zostały włókna aktynowe obejmujące swoim zasięgiem niemal całą komórkę. Komórkę oświetlono laserami o trzech kolorach, z których zielony wzbudził czerwoną fluorescencję nanodiamentów. W takim układzie analiza widm ODMR nanodiamentów pozwala badać zmiany temperatury i pola magnetycznego (a także szumu pochodzącego np. od wolnych rodników) w komórkach pod wpływem czynników chemicznych, stanów zapalnych, zmian nowotworowych, itd. [32].

3.4. Technologie kwantowe

Z technologicznego punktu widzenia diament wydaje się idealnym materiałem do zbudowania urządzenia wykorzystującego właściwości mechaniki kwantowej, takie jak koherencja i splątanie kwantowe. Omówione powyżej właściwości optyczne doskonale się nadają do implementacji nowych technologii kwantowych. Centra barwne azot-wakancja w diamencie umożliwiają budowanie indywidualnych systemów kwantowych, które mogą pracować także w temperaturze pokojowej. Działają one na omówionych już wcześniej (rozdz. 2.4) kubitach, czyli superpozycjach stanów spinowych m_S , które można kreować za pomocą impulsów mikrofalowych. Zgodnie z zasadami rezonansu magnetycznego, wytworzona superpozycja wykonuje oscylacje Rabiego zależne od udziału poszczególnych stanów kwantowych w danej superpozycji. Konkretnie, jeśli częstość pola mikrofalowego jest równa różnicy częstości stanów $m_S = 0$ i $m_S = +1$ i w chwili początkowej centrum NV^- jest w stanie $m_S = 0$ (oznaczanym jako $|0\rangle$), to po czasie t prawdopodobieństwo znalezienia atomu w stanie $m_S = +1$ (określanym jako $|1\rangle$) będzie równe $P_{01}(t) = e^{-\frac{t}{T_2^*}} \sin^2 \frac{\omega_1}{2} t$, gdzie ω_1 jest proporcjonalne do natężenia pola mikrofalowego i oznacza częstość Rabiego, T_2^* zaś oznacza czas relaksacji poprzecznej wytworzonego kubit. Gwiazdka sygnalizuje, że mamy do czynienia z relaksacją przejścia poszerzonego niejednorodnie.

Możliwość indywidualnego wybierania miejsca próbki, a nawet pojedynczych centrów za pomocą konwencjonalnej mikroskopii i zastosowania impulsów mikrofalowych pozwala na pełną kwantową kontrolę stanu centrum barwnego. Na rycinie 9 przedstawiono typową sekwencję impulsów do rejestracji oscylacji Rabiego oraz przykład obserwowanych oscylacji w zbiorze centrów NV^- .



Ryc. 9. a) Sekwencja impulsów do rejestracji oscylacji Rabiego z próbkami diamentu zawierającymi centra NV^- . b) Oscylacje Rabiego z próbką w temperaturze pokojowej. Linia ciągła przedstawia oscylacje obserwowane przy wydłużaniu czasu τ , a przerywana pokazuje obwiednię amplitudy oscylacji związaną z eksponencjalnym zanikiem ze stałą czasową T_2^*

Dla skonstruowania kubit, pozwalającego na wykonanie odpowiednio dużej liczby operacji, konieczne jest z jednej strony osiągnięcie dostatecznej szybkości zmiany stanu (wysokiej częstości Rabiego), z drugiej zaś dosta-

ecznie długiego czasu życia kubit (wolnej relaksacji). Centra NV^- pozwalają na spełnienie obu tych warunków. Co więcej, nie jest konieczne stosowanie skomplikowanych technik kriogenicznych i mogą one być spełnione nawet w temperaturze pokojowej, co jest wielką rzadkością, trudną do osiągnięcia przy wykorzystaniu innych kandydatów na kubity z zakresu ciała stałego.

W najlepszych układach czas potrzebny do manipulacji stanem kubit w diamencie wynosi kilkanaście nanosekund, a zmierzone czasy dekoherencji w temperaturze pokojowej wynoszą nawet milisekundy [33], co oznacza, że można wykonać tysiące operacji, zanim dekoherencja przejmie kontrolę i stan superpozycji zostanie utracony. Badania nad budowaniem w diamencie małych pamięci kwantowych i innych kilkukubitowych protokołów są bardzo obiecujące [34].

Innym ważnym zastosowaniem centrów NV^- do technologii kwantowych jest emisja pojedynczych fotonów. Pojedyncze fotony, powstające przy deekscytacji pojedynczego atomu bądź centrum barwnego, mogą być wykorzystywane do wielu zastosowań, w tym do metrologii kwantowej, obrazowania i ultrabezpiecznej komunikacji przy użyciu protokołów dystrybucji klucza kwantowego. Centra barwne azot-wakancja w diamencie wykazują fotostabilną emisję pojedynczych fotonów [35]. Wyzwaniem technologicznym pozostaje jednak zapewnienie nierozróżnialności centrów, zanim staną się pełnoprawnymi i powszechnymi źródłami pojedynczych fotonów [36].

Ważnym wyzwaniem dla praktycznego stosowania centrów barwnych azot-wakancja w świecie kwantów jest kwestia skutecznego interfejsu diamentu z innym ciałem stałym, np. strukturami fonicznymi. Silne sprzężenie centrów barwnych z modami pola elektromagnetycznego poprawia wydajność zbierania fotonów i zapewnia możliwość kontrolowania i dostrajania układu optycznego do przejścia między stanami spinowymi [37]. Sprzężenie optyczne jest również ważne dla skalowalności układów kwantowych, a więc dla osiągnięcia dalekiego zasięgu między sprzęganymi kubitami. Mimo długich czasów życia pojedynczych kubitów, dotychczas uzyskano koherentne sprzężenia optyczne w warunkach kriogenicznych [38]. Jak dotąd, ograniczenia skalowalności wykluczają poprawne działanie diamentowego komputera kwantowego w temperaturze pokojowej.

Jednym z problemów technicznych związanych z powszechnym wykorzystaniem diamentu z centrami barwnymi NV^- jest ograniczona liczba dostawców diamentów odpowiednich dla zastosowań centrów NV^- w technologiach kwantowych. W ostatnich latach poczyniono jednak bardzo duże postępy w wytwarzaniu pojedynczych kryształów diamentu za pomocą technik chemicznego osadzania z fazy gazowej. Koncentracje niechcianych do-

mieszek (szczególnie azotu – potencjalnego źródła dekoherencji) zostały zredukowane do mniej niż jednej części na miliard (ppb), przy gęstościach dyslokacji znacznie niższych niż w przypadku naturalnego diamentu. Można więc mieć nadzieję, że powszechna dostępność materiału o takiej czystości i doskonałości umożliwi w najbliższym czasie stworzenie wielu nowych i praktycznych urządzeń kwantowych.

Mając na uwadze to, co wiemy teraz o wyzwaniach związanych ze skalowaniem procesorów kwantowych, wydaje się mało prawdopodobne, abyśmy zobaczyli komputer kwantowy oparty o centra barwne NV na dużą skalę w ciągu najbliższych lat. Aplikacje na poziomie kilku kubitów są jednak niezbędne do zbudowania komercyjnej ścieżki między dzisiejszymi demonstracjami a masowo spletanymi komputerami kwantowymi. Wydaje się więc, że diament z centrami barwnymi azot-wakancja to bardzo obiecujący kandydat do zastosowań w komputerach kwantowych.

4. Podsumowanie

W niniejszym artykule staraliśmy się przedstawić właściwości fizyczne i podstawowe procesy sprawiające, że diamenty z centrami barwnymi azot-wakancja przyciągają coraz liczniejsze grono badaczy i znajdują coraz szersze zastosowania. Jak wiadomo diamenty zachwycają na co dzień swoim pięknem. Mamy nadzieję, że ukazaliśmy także ich właściwości fizyczne, które sprawiają, że od wieków jest to jeden z najciekawszych materiałów. Niemal zawsze staramy się szukać struktur możliwie idealnych, a w przypadku centrów NV najciekawsze efekty okazują się ukryte w niedoskonałościach struktury diamentu jakimi są domieszki i defekty struktury krystalograficznej. Możemy je w kontrolowany sposób wytwarzać i modyfikować, co daje nam możliwość kształtowania nowych, atrakcyjnych właściwości tego niezwykłego materiału. Badania wykonywane z wykorzystaniem diamentów z centrami barwnymi azot-wakancja mają już teraz praktyczne zastosowania w wielu naukach i dziedzinach życia takich jak biologia, medycyna, fizyka czy geologia. Coraz to nowe odkrycia w fizyce centrów barwnych dają szansę na lepsze poznanie i zrozumienie świata.

Literatura

- [1] I. Szlęk, „Diamenty – historia, szlify, wartość”, Galeria Bizuterii Dawnej – <https://bizuteriadawna.pl/conieco-o-diamentach.html> [dostęp 2022-12-12].
- [2] R. Tappert, M.C. Tappert, “The Origin of Diamonds” *Diamonds in Nature* Springer, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [3] https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/download/world_statistics/2010s/WMP_2016_2020.pdf [dostęp 2022-11-29].
- [4] K. Nassau, J. Nassau, “The history and present status of synthetic diamond”, *Journal of Crystal Growth* 46(2), (1979).
- [5] Y. Zhang, C. Zang, H. Ma, Z. Liang, L. Zhou, S. Li, X. Jia, “HPHT synthesis of large single crystal diamond doped with high nitrogen concentration”, *Diamond and Related Materials*, 17(2), (2008).
- [6] F.G. Celii, J.E. Butler, “Diamond Chemical Vapor Deposition” *Annual Review of Physical Chemistry*, 42(1), (1991)
- [7] V. Pichot, M. Comet, E. Fousson, C. Baras, A. Senger, F. Le Normand, D. Spitzer, “An efficient purification method for detonation nanodiamonds”, *Diamond and Related Materials*, 17(1), (2008).
- [8] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Szungit> [dostęp 2023-01-16].
- [9] https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/download/world_statistics/2010s/WMP_2014_2018.pdf [dostęp 2022-11-22].
- [10] <https://www.statista.com/statistics/280216/global-synthetic-diamond-production/#:~:text=In%202019%2C%20the%20global%20production,than%20as%20gemstones%20in%20jewelry> [dostęp 2022-11-22].
- [11] A. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond* Springer, Berlin, Heidelberg, 2001.
- [12] J. Tomkovič, M. Schreiber, J. Welte, M. Kiffner, J. Schmiedmayer, M. K. Oberthaler, “Single spontaneous photon as a coherent beamsplitter for an atomic matter-wave”, *Nature Physics* 7, 379–382, (2011).
- [13] V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, A. Waxman, L.-S. Bouchard, and D. Budker, “Temperature dependence of the nitrogen-vacancy magnetic resonance in diamond”, *Physical Review Letters* 104, 070801, (2011).
- [14] M. W. Doherty, V. V. Struzhkin, D. A. Simpson, L. P. McGuinness, Y. Meng, A. Stacey, T. J. Karle, R. J. Hemley, N. B. Manson, L. C. L. Hollenberg, and S. Prawer, “Electronic properties and metrology applications of the diamond NV– center under pressure” *Physical Review Letters* 112, 047601, (2014).
- [15] D. Le Sage, L. M. Pham, N. Bar-Gill, C. Belthangady, M. D. Lukin, A. Yacoby, and R. L. Walsworth, “Efficient photon detection from color centers in a diamond optical waveguide”, *Phys. Rev. B* 85, 121202(R), (2012).
- [16] P. Maletinsky, S. Hong, M. Grinolds, B. Hausmann, M. D. Lukin, R. L. Walsworth, M. Loncar, A. Yacoby “A robust scanning diamond sensor for nanoscale imaging with single nitrogen-vacancy centres”, *Nature Nanotechnology* 7, 320–324, (2012).
- [17] B. Grotz, M. V. Hauf, M. Dankerl, B. Naydenov, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup,

- M. Stutzmann, F. Reinhard, J. A. Garrido, “Charge state manipulation of qubits in diamond”, *Nature Communications*, 3(1), 729, (2012).
- [18] 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, and D. Budker, “Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications”, *Physical Review B* 80, 115202, (2009).
- [19] <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/kastler-lecture.pdf> [dostęp 2022-10-21].
- [20] V.M. Acosta, D. Budker, P.R. Hemmer, J.R. Maze, and R.L. Walsworth *Optical magnetometry with nitrogen-vacancy centers in diamond*, Oxford University Press, 2013.
- [21] Y. N. Palyanov, Y. M. Borzdov, A. F. Khokhryakov, I. N. Kupriyanov, A. G. Sokol, “Effect of Nitrogen Impurity on Diamond Crystal Growth Processes”, *Crystal Growth & Design*, 10(7), (2010).
- [22] E. V. Levine, M. J. Turner, P. Kehayias, C. A. Hart, N. Langellier, R. Trubko, D. R. Glenn, R. R. Fu, R. L. Walsworth, “Principles and techniques of the quantum diamond microscope”, *Nanophotonics*, 8(11), (2019),
- [23] L. Rondin, J-P. Tetienne, T. Hingant, J-F. Roch, P. Maletinsky and V. Jacques “Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond”, *Reports on Progress in Physics*, 77, 056503, (2014).
- [24] K. Arai, A. Kuwahata, D. Nishitani, I. Fujisaki, R. Matsuki, Y. Nishio, Z. Xin, X. Cao, Y. Hatano, S. Onoda, C. Shinei, M. Miyakawa, T. Taniguchi, M. Yamazaki, T. Teraji, T. Ohshima, M. Hatano, M. Sekino, T. Iwasaki, “Millimetre-scale magnetocardiography of living rats with thoracotomy”, *Communications Physics*, 5(2), (2022).
- [25] M. Mrózek, D. Rudnicki, P. Kehayias, A. Jarmola, D. Budker, W. Gawlik, “Longitudinal spin relaxation in nitrogen-vacancy ensembles in diamond”, *EPJ Quantum Technology*, 2 (22) (2015).
- [26] A. Filipkowski, M. Mrózek, G. Stępniewski, J. Kierdaszuk, A. Drabińska, T. Karpate, M. Głowacki, M. Ficek, W. Gawlik, R. Buczyński, A. Wojciechowski, R. Bogdanowicz, M. Klimczak, “Volumetric incorporation of NV diamond emitters in nanostructured F2 glass magneto-optical fiber probes”, *Carbon*, 196, (2022).
- [27] M.W. Doherty, V. M. Acosta, A. Jarmola, M. S. J. Barson, N. B. Manson, D. Budker, L. C. L. Hollenberg, “Temperature shifts of the resonances of the NV- center in diamond”, *Physical Review B*, 90, 041201(R), (2014).
- [28] M. Mrózek, *Mikrofalowa spektroskopia saturacyjna w centrach barwnych NV⁻ w diamentach*, praca doktorska, UJ, Kraków, 2017.
- [29] A. Jarmola, V. M. Acosta, K. Jensen, S. Chemerisov, D. Budker, “Temperature and magnetic field dependent longitudinal spin relaxation in nitrogen-vacancy ensembles in diamond”, *Physical Review Letters*, 108, 197601 (2012).
- [30] S. Sengottuvel, M. Mrózek, M. Sawczak, M. J. Głowacki, M. Ficek, W. Gawlik, A. M. Wojciechowski, “Wide-field magnetometry using nitrogen-vacancy color centers with randomly oriented micro-diamonds”, *Scientific Reports*, 12, 17997 (2022).
- [31] P. Czarnecka, M. Jani, S. Sengottuvel, M. Mrózek, P. Dąbczyński, A. Filipkowski, I. Kujawa, D. Pysz, W. Gawlik, A. M. Wojciechowski, “Magnetically-sensitive nanodiamond thin-films on glass fibers”, *Optical Materials Express* 12, 444-457, (2022).
- [32] D. R. Glenn, K. Lee, H. Park, R. Weissleder, A. Yacoby, M. D. Lukin, H. Lee, R. L. Walsworth, C. B. Connolly, “Single-cell magnetic imaging using a quantum diamond microscope”, *Nature Methods*, 12, 736–738, (2015).
- [33] T. Gaebel, M. Domhan, I. Popa, C. Wittmann, P. Neumann, F. Jelezko, J. R. Rabeau, N. Stavrias, A. D. Greentree, S. Praver, J. Meijer, J. Twamley, P. R. Hemmer, J. Wrachtrup, “Room-temperature coherent coupling of single spins in diamond”, *Nature Physics*, 2, 408–413, (2006).
- [34] R. Hanson, F. M. Mendoza, R. J. Epstein, and D. D. Awschalom, “Polarization and Readout of Coupled Single Spins in Diamond”, *Physical Review Letters* 97, 087601, (2006).
- [35] Ch. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, H. Weinfurter, “Stable Solid-State Source of Single Photons”, *Physical Review Letters*, 85, 290, (2000).
- [36] M. Y. Shalaginov, V. V. Vorobyov, J. Liu, M. Ferrera, A. V. Akimov, A. Lagutchev, A. N. Smolyaninov, V. V. Klimov, J. Irudayaraj, A. V. Kildishev, A. Boltasseva, and V. M. ShalaeV, “Single-photon source based on NV center in nanodiamond coupled to TiN-based hyperbolic metamaterial”, CLEO, paper JTU4A.38, (2014).
- [37] Ph. Tamarat, T. Gaebel, J. R. Rabeau, M. Khan, A. D. Greentree, H. Wilson, L. C. L. Hollenberg, S. Praver, P. Hemmer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, “Stark Shift Control of Single Optical Centers in Diamond”, *Physical Review Letters*, 97, 083002, (2006).
- [38] A. Batalov, C. Zierl, T. Gaebel, P. Neumann, I.-Y. Chan, G. Balasubramanian, P. R. Hemmer, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, “Temporal Coherence of Photons Emitted by Single Nitrogen-Vacancy Defect Centers in Diamond Using Optical Rabi-Oscillations”, *Physical Review Letters*, 100, 077401, (2008).