



UNIwersytet Jagielloński
w Krakowie

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego

**Światłowody pokryte warstwami diamentowymi z centrami NV
jako platforma do kwantowej magnetometrii**

Paulina Czarnecka-Trela

Rozprawa doktorska
wykonana pod opieką
prof. dr. hab. Wojciecha Gawlika
oraz dr. hab. Adama Wojciechowskiego
w Zakładzie Fotoniki

Oświadczenie

Ja, niżej podpisana, Paulina Czarnecka-Trela (nr indeksu:1103580), doktorantka Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego oświadczam, że przedłożona przeze mnie rozprawa doktorska pt. „Światłowody pokryte warstwami diamentowymi z centrami NV jako platforma do kwantowej magnetometrii” jest oryginalna i przedstawia wyniki badań wykonanych przeze mnie osobiście, pod kierunkiem prof. dr. hab. Wojciecha Gawlika oraz dr. hab. Adama Wojciechowskiego. Pracę napisałam samodzielnie.

Oświadczam, że moja rozprawa doktorska została opracowana zgodnie z Ustawą o prawie autorskim i prawach pokrewnych z dnia 4 lutego 1994 r. (Dziennik Ustaw 1994 nr 24 poz. 83 wraz z późniejszymi zmianami).

Jestem świadoma, że niezgodność niniejszego oświadczenia z prawdą ujawniona w dowolnym czasie, niezależnie od skutków prawnych wynikających z ww. ustawy, może spowodować unieważnienie stopnia nabytego na podstawie tej rozprawy.

Kraków,
(data)

.....
(podpis doktorantki)

Podziękowania

Dziękuję mojemu promotorowi prof. dr. hab. Wojciechowi Gawlikowi za wieloletnią opiekę naukową, okazaną mi cierpliwość oraz za nieocenione uwagi i rady.

Pragnę podziękować również mojemu promotorowi pomocniczemu, dr. hab. Adamowi Wojciechowskiemu, za ogrom przekazanej mi wiedzy na temat centrów barwnych azot-wakancja, za wsparcie w pracy badawczej i analizie danych oraz za wiele owocnych dyskusji.

Dziękuję także dr. Mariuszowi Mrózkowi, który zawsze służył mi pomocą i wsparciem merytorycznym. Gorące podziękowania kieruje także do dr Mony Jani, mgr Zuzanny Orzechowskiej i mgr Saravanana Sengottuvel, z którymi miałam zaszczyt realizować projekty badawcze, za wiele wspólnych godzin spędzonych w laboratorium i ważny wkład w przedstawione w niniejszej rozprawie badania.

Składam także podziękowania pracownikom, koleżankom i kolegom z Zakładu Fotoniki, którzy często mi pomagali w trakcie moich studiów doktoranckich.

Szczególne podziękowania kieruje do mojego męża, Grzegorza, za bycie zawsze przy mnie, wsparcie w najcięższych momentach i cierpliwość.

Dziękuję także mojej mamie Renacie, bratu Michałowi oraz mojej kochanej babci Eli za wsparcie, zrozumienie i trzymanie za mnie kciuków.

Streszczenie

Głównym celem niniejszej rozprawy było wykazanie możliwości przestrzennego obrazowania pola magnetycznego za pomocą nowej platformy opartej o centra barwne NV w nanodiamentach oraz światłowodowy. Koncepcja takiego czujnika powstała w grupie kierowanej przez dr. hab. Adama Wojciechowskiego i prof. dr. hab. Wojciecha Gawlika w Zakładzie Fotoniki Uniwersytetu Jagiellońskiego. Sondę platformy stanowił światłowod, którego jedno z czół zostało pokryte cienką warstwą nanodiamentów zawierających centra azot-wakancja (*nitrogen-vacancy*, NV). Wartość mierzonego pola magnetycznego wyznaczono poprzez zarejestrowanie optycznie wykrywanego rezonansu magnetycznego (ODMR) na przeciwległym, skierowanym do detektora czole przewodu optycznego. Przez wprowadzenie końcówki z nanodiamentami do trudno dostępnych układów, takich jak kriostaty lub wnętrza próbek biologicznych (np. tkanek) możliwe stają się endoskopowe pomiary pola magnetycznego. Taka nowa funkcjonalność stanowi główną zaletę zaproponowanej platformy względem dotychczasowych rozwiązań wykorzystujących centra barwne azot-wakancja do zastosowań biomedycznych, gdzie występowała konieczność wyseparowania próbki i umieszczenia jej bezpośrednio w układzie mikroskopowym [1–4].

Głównym sukcesem pracy jest demonstracja zdolności mapowania pola magnetycznego (dwuwymiarowego obrazowania) na obszarze kilkudziesięciu mikrometrów poprzez zastosowanie obrazowodu zawierającego ponad 12,000 pojedynczych rdzeni optycznych. Opracowanie światłowodowego czujnika z funkcjonalnością mapowania pola magnetycznego stanowi przełomowy krok w kierunku endoskopowej magnetometrii do zastosowań biomedycznych.

W rozprawie zostały przedstawione badania autorki w kierunku opracowania nowego typu sensora w ramach jej studiów doktoranckich. Pierwszy rozdział przybliży czytelnikowi naturę centrów barwnych azot-wakancja, ich budowę i strukturę elektronową. Zostaną w nim omówione właściwości optyczne centrum NV i jego wyjątkowe właściwości spinowe. W szczególności autorka przedstawi podstawy optycznej manipulacji i odczytu spinowego stanu elektronowego defektów NV oraz wpływ różnych czynników na poziomy energetyczne centrum. Kolejne rozdziały, 2-5 przedstawiają część eksperymentalną pracy. W ich skład wchodzi rezultaty opublikowane w czterech artykułach oraz dodatkowe badania i wyniki przygotowywane do publikacji (rozdział 5). Każdy z rozdziałów zawiera wstęp przedstawiający kontekst badawczy z wyszczególnionym wkładem doktorantki w opublikowane prace.

Część badawczą rozpoczyna rozdział drugi, poruszający temat magnetometrii z użyciem zawiesin i proszków nanodiamentowych z centrami NV. W szczególności zostały tam zaprezentowane wyniki spektroskopii optycznej i mikrofalowej zawiesin nanodiamentowych oraz depozytów wytworzonych poprzez odparowanie rozpuszczalnika. Rozdział trzeci poświęcony jest procesom osadzania nanodiamentów z zawiesiny poprzez odparowywanie oraz chemiczne wiązanie z podłożem. Optymalizacja metody wytwarzania

kowalencyjnych cienkich warstw nanodimantowych (tzw. filmów) stanowi jedną z ważniejszych osi rozprawy, umożliwiając stworzenie gęstego jednorodnego pokrycia diamentowego na czole obrazowodu. W omawianych wynikach doktorantka dokonała charakterystyki otrzymanych pokryć i zbadała wpływ parametrów osadzania na ich morfologię. W czwartym rozdziale przedstawiono badania dotyczące możliwości pomiaru pola magnetycznego przez zaproponowaną platformę. Zaprezentowano pomiary sygnałów ODMR, gdzie światło wzbudzające i odpowiedź w postaci fluorescencji były dostarczane/zbierane na niepokrytym diamentami końcu przewodu optycznego. Zbadano wpływ stałego pola magnetycznego na kształt rezonansu ODMR i wykazano możliwość wyznaczenia pola magnetycznego z kwadratowego obszaru o boku ok. 15,6 μm . Następnie, w rozdziale piątym, dla obrazowodu pokrytego diamentami zaprezentowano możliwość mapowania pola magnetycznego, rejestrując gradient pola w pobliżu przewodnika z prądem. Dopracowanie metody rejestracji i analizy danych oraz udoskonalenie metody wytwarzania kowalencyjnych filmów umożliwiło wyznaczenie mapy pola magnetycznego na podstawie rezonansu ODMR zmierzonego na dystalnym czole. Za pomocą skonstruowanej platformy zarejestrowano gradient pola magnetycznego w pobliżu przewodnika o szerokości 70 μm , przez który przepływał prąd o natężeniu 85 mA. Udowodniono tym samym możliwość jedoczesnego odczytu wartości pola magnetycznego z kilku tysięcy rdzeni obrazowodu z bardzo dobrą rozdzielczością przestrzenną ok. 2 μm . Przedstawione w tym rozdziale wyniki stanowią ważny postęp w pracach nad kwantowymi czujnikami pola magnetycznego.

Abstract

This dissertation aims to establish the feasibility of spatial magnetic field imaging through a novel platform that utilizes nitrogen-vacancy (NV) centers in nanodiamonds integrated with optical fibers. The concept, devised by the research team led by Prof. Dr. habil. Wojciech Gawlik and Dr. habil. Adam Wojciechowski at the Department of Photonics, Jagiellonian University, Krakow, involves coating one end of an optical fiber with a thin layer of nanodiamonds embedded with NV centers. Magnetic field values at the coated end of the fiber are determined by recording optically detected magnetic resonance (ODMR) signals at the opposite, uncoated fiber end.

A key aspect of this research is the demonstration of the sensor's ability to perform two-dimensional magnetic field mapping (2D imaging) over an area of several tens of micrometers using an imaging fiber bundle containing over 12,000 individual optical cores. This sensor represents a significant advancement over existing biomedical applications of NV centers, which require isolating the sample and its direct placement in a microscopic setup. The small diameter of the optical fiber enables endoscopic measurements of samples with limited optical access, such as cryostats and inside of biological samples. Additionally, the sensor proposed in this thesis allows for magnetic field mapping, removing the need for point-by-point scanning.

This dissertation presents the research conducted by the author during her doctoral studies to develop this new type of sensor. The first chapter provides an overview of the NV centers, including their structure, electronic properties, and unique optical and spin characteristics. Chapters from second to fifth summarize the author's research, presenting and discussing results published in four articles, and additional findings that are currently being prepared for publication (fifth chapter). The research section begins with the second chapter, which focuses on magnetometry using suspensions and powders of nanodiamonds with NV centers. This chapter particularly presents the results of optical and microwave spectroscopy of nanodiamond suspensions and deposits created by solvent evaporation. The third chapter is dedicated to the processes of depositing nanodiamonds from suspensions through evaporation and chemical bonding to the substrate. Optimization of the method for producing covalent thin layers of bonded nanodiamonds (known as films) is a key achievement of the dissertation, enabling the creation of a dense and uniform diamond coating on the imaging fiber tip. The doctoral candidate characterized the obtained coatings and investigated the influence of the deposition parameters on their morphology. In the fourth chapter, the magnetometry capabilities of the proposed platform are investigated. ODMR signal measurements of the nanodiamond film deposited on one end of an image-preserving optical fiber bundle are demonstrated. The influence of static magnetic fields on ODMR resonance is shown, demonstrating that the platform is suitable for compact fiber-based endoscopic magnetometry. In the fifth chapter, the ability of the platform to map magnetic fields was demonstrated by recording the gradient field near a current-carrying conductor. The presented results are promising for remote and sensitive magnetic field mapping with few micrometer spatial resolution under ambient conditions.

Wykaz prac wchodzących w skład pracy doktorskiej

[A] Adam M. Wojciechowski, **Paulina Nakonieczna**, Mariusz Mrózek, Krystian Sycz, Andrzej Kruk, Mateusz Ficek, Maciej Głowacki, Robert Bogdanowicz, Wojciech Gawlik, *Optical Magnetometry Based on Nanodiamonds with Nitrogen-Vacancy Color Centers*, Materials 12, 2951 (2019)

[B] **Paulina Czarnecka**, Mona Jani, Saravanan Sengottuvel, Mariusz Mrózek, Paweł Dąbczyński, Adam Filipkowski, Ireneusz Kujawa, Dariusz Pysz, Wojciech Gawlik and Adam M. Wojciechowski, *Magnetically-sensitive nanodiamond thin-films on glass fibers*, Optics Materials Express 12, 444 (2022)

[C] Mona Jani, **Paulina Czarnecka**, Zuzanna Orzechowska, Mariusz Mrózek, Wojciech Gawlik, Adam M. Wojciechowski, *Sensing of Magnetic-Field Gradients with Nanodiamonds on Optical Glass-Fiber Facets*, ACS Applied Nano Materials 6, 13 (2023)

[D] **Paulina Czarnecka-Trela**, Adam M. Wojciechowski, Mariusz Mrozek, Maciej J. Głowacki, Robert Bogdanowicz, Wojciech Gawlik, *Self-assembled concentric stripes of diamond particles by a pinning-depinning mechanism*, Diamond & Related Materials 142, 110783 (2024)

Spis treści

1. Wprowadzenie	3
1.1 Struktura elektronowa centrum azot-wakancja.....	3
1.2 Właściwości optyczne centrum azot-wakancja	6
1.3 Optycznie wykrywany rezonans magnetyczny	8
1.4 Metody wytwarzania centrów NV w diamentcie.....	11
2. Magnetometria z użyciem proszków i zawiesin diamentowych.....	12
2.1 Fluorescencja zawiesin diamentowych.....	15
2.2 Widma ODMR dla próbek polikrystalicznych	20
2.2.1 Układ doświadczalny do rejestracji widm ODMR	20
2.2.2 Sygnały ODMR dla proszków i osadów diamentowych	21
3. Osadzanie cząstek diamentowych na szkle.....	25
3.1 Odparowywanie zawiesin diamentowych.....	27
3.2 Kowalencyjne osadzanie filmów nanodiamentowych.....	35
4. Pomiar gradientu pola magnetycznego za pomocą światłowodów pokrytych nanodiamentami	42
4.1 Rezonans ODMR cienkich filmów nanodiamentowych na czole obrazowodu.....	45
5. Mapowanie rozkładu pola magnetycznego.....	52
5.1 Metodyka przestrzennych pomiarów pola magnetycznego	53
5.2 Metody wyznaczenia szerokości sygnału ODMR	57
5.3 Pomiar gradientu pola magnetycznego – obrazowanie 2D.....	64
5.4 Niepewność i czułość pomiaru	68
5.5 Podsumowanie rozdziału	70
6. Podsumowanie rozprawy i dalsze perspektywy	71
7. Spis rysunków	73
8. Bibliografia	75
9. Przedruki publikacji	83

Cel pracy

Głównym celem niniejszej rozprawy było wykazanie możliwości przestrzennego obrazowania pola magnetycznego za pomocą nowej platformy wykorzystującej centra barwne azot-wakancja (NV) w nanodiamentach oraz światłowody.

Wkroczenie w XXI wiek zapoczątkowało drugą rewolucję kwantową [5]. W ramach pierwszej rewolucji, która miała miejsce w zeszłym stuleciu, mechanika kwantowa pozwoliła nam poznać otaczający nas świat i rządzące nim prawa. Przewrót ten przyniósł nam zrozumienie właściwości półprzewodników, odkrycie tranzystorów i laserów. Dzięki temu powstały komputery, systemy pozycjonowania GPS czy techniki współczesnej diagnostyki, takie jak rezonans magnetyczny. W drugiej rewolucji kwantowej pierwsze skrzypce gra inżynieria kwantowa skupiająca się na kontroli i modyfikacji systemów kwantowych np. na drodze wytworzenia splątania materii [5,6]. W ostatnich latach w technologiach kwantowych kluczowe miejsce zajmują czujniki kwantowe [5,7]. Wykorzystują one koherencję systemów kwantowych do wykrywania sygnałów z dużą dokładnością. Często jako czujników używa się takich obiektów jak uwięzione jony [8,9], pojedyncze atomy [10] czy spiny elektronowe w ciałach stałych [11]. Centra barwne azot-wakancja ze względu na swą strukturę elektronową oraz możliwość optycznej kontroli i odczytu spinu elektronowego są bardzo obiecującym kandydatem do budowy nowych czujników kwantowych [12].

W niniejszej pracy doktorskiej zbadano możliwość skonstruowania nowego typu detektora kwantowego do magnetometrii opartego o nanodiamenty z centrami azot-wakancja oraz technologie światłowodowe. Rozwiązania bazujące na centrach NV i światłowodach mają ogromny potencjał aplikacyjny dla trudno dostępnych próbek, na przykład w układach biologicznych [7] czy kriostatach [13]. Istotny postęp stał się możliwy poprzez wprowadzenie światłowodu do układu w sposób endoskopowy. Dzięki temu nie ma konieczności wyizolowania próbki i umieszczenia jej w układzie mikroskopowym, ponieważ zastosowanie światłowodów pozwala na pomiar *in situ*, bez zakłócania środowiska badanego obiektu. Ponadto, odpowiednio długie światłowody pozwalają na pomiary próbek oddalonych od aparatury detekcyjnej. Na tle dotychczas powstałych czujników opartych o centra NV i światłowody [13–15] zaproponowana w niniejszej pracy platforma wyróżnia się możliwością przestrzennego mapowania pola magnetycznego na obszarze ok. $180 \times 200 \mu\text{m}$ poprzez jednoczesny odczyt sygnału z setek rdzeni obrazowodu o średnicy kilku mikrometrów. Eliminuje to konieczność przemieszczania światłowodu w trakcie pomiaru w celu dwuwymiarowego obrazowania (2D), ponieważ możliwe jest zarejestrowanie gradientu pola na drodze jednej serii pomiarów.

Praca badawcza doktorantki skupiła się na dwóch aspektach. Po pierwsze autorka poszukiwała wydajnej metody osadzania jednorodnych pokryć nanodiamentowych na powierzchniach szklanych. W tym celu zbadła osady z zawiesin nanodiamentowych oraz

proces spontanicznego powstawania koncentrycznych aglomeratów diamentów w przypadku zawieszin poddanych odparowywaniu ograniczonemu geometrycznie. Następnie doktorantka zajęła się adaptacją metody kowalencyjnego wiązania nanodiamenów zaproponowaną przez Patoary et. al. [16]. Procedura ta została zmodyfikowana przez doktorantkę tak, by było możliwe wytwarzanie pokryć na czole obrazowodu. Drugim celem badawczym, po uzyskaniu satysfakcjonująco gęstego i jednorodnego pokrycia obrazowodu, było wykazanie możliwości pomiaru pola magnetycznego, a w następnym kroku osiągnięcie zdolności do przestrzennego obrazowania. Taka funkcjonalność czujnika jest pierwszym krokiem w stronę biodiagnostyki nowej generacji opartej na endoskopowych, kwantowych detektorach pola magnetycznego [7].

1. Wprowadzenie

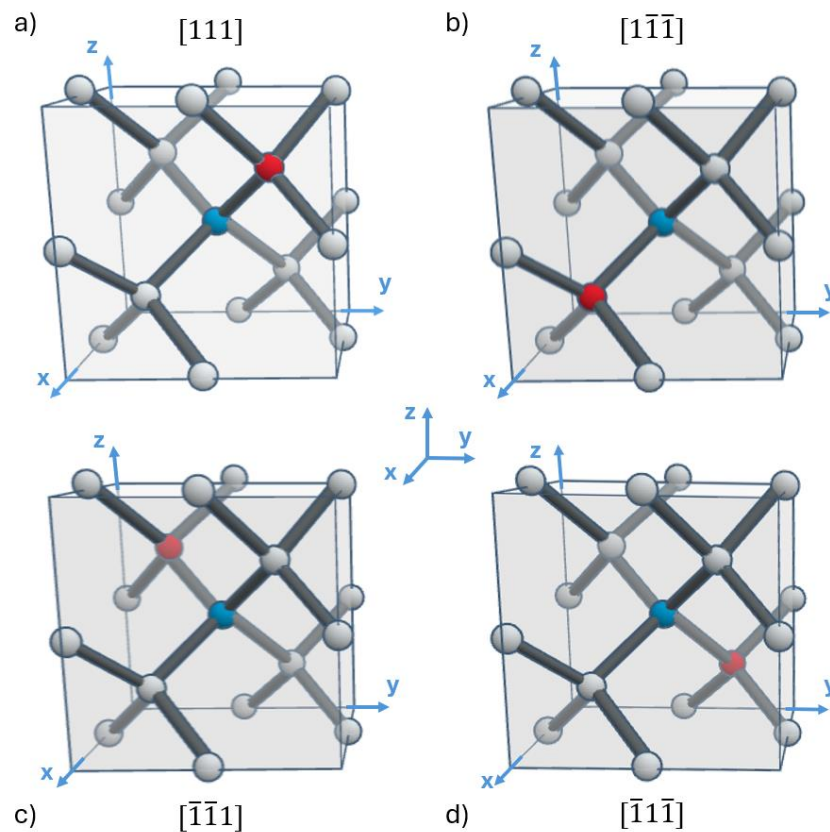
Jednym z obiektów, cieszącym się dużym zainteresowaniem badaczy z punktu widzenia inżynierii kwantowej i kwantowego wykrywania sygnałów, jest centrum barwne azot-wakancja (*nitrogen-vacancy*, NV) [12]. Ten punktowy defekt sieci krystalicznej diamentu posiada poziomy energetycznie zlokalizowane w przerwie wzbronionej kryształu. Dzięki temu stany elektronowe są izolowane i słabo oddziałują z siecią krystaliczną (nawet w temperaturze pokojowej), a ich widma są podobne do widm atomowych. Dlatego też centrum NV może być traktowane jako „sztuczny atom” uwięziony we wnętrzu diamentu. Spin elektronowy centrum charakteryzuje się długim czasem koherencji i można dokonać jego odczytu w temperaturze pokojowej [17]. Co więcej, odczyt oraz kontrola stanu spinowego są możliwe za pomocą metod optycznych, bazujących na zastosowaniu światła widzialnego i mikrofal.

Centra NV mogą być stosowane do pomiarów szerokiej grupy wielkości fizycznych takich jak: pole magnetyczne, pole elektryczne, temperatura, ciśnienie i naprężenia. Dodatkowo z uwagi na ich wysoką fotostabilność, przejawiającą się brakiem czasowej bądź trwałej utraty zdolności do fluorescencji (*photobleaching*, *blinking*), często obserwowanej w przypadku konwencyjny barwników organicznych [18], nanodiamenty z centrami NV są powszechnie wykorzystywane jako markery biologiczne [19,20]. W przypadku badań biochemicznych dodatkową zaletą nanometrycznych diamentów z centrami NV jest ich biogodność oraz stosunkowo łatwa funkcjonalizacja ich powierzchni, pozwalająca na selektywne przyłączanie tych cząstek do obrazowanych obiektów, np. komórek biologicznych lub protein.

1.1 Struktura elektronowa centrum azot-wakancja

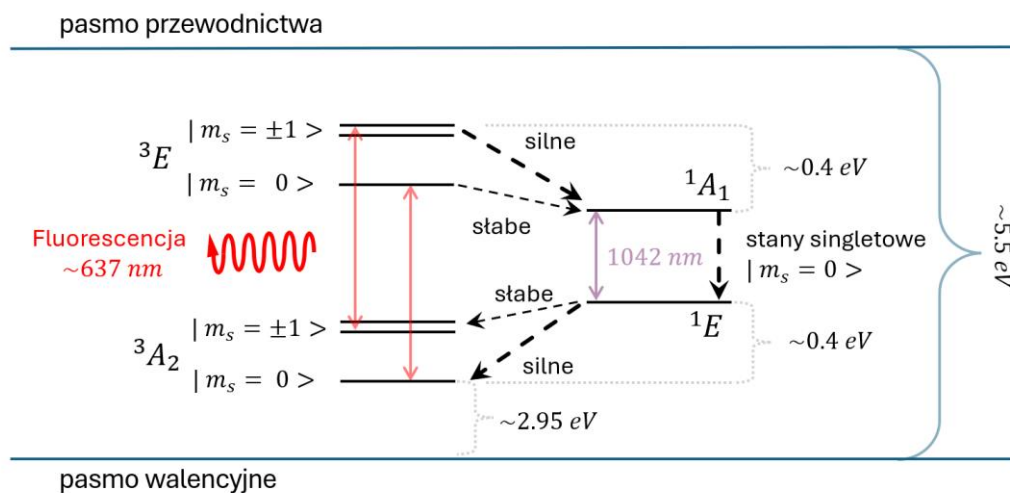
Centrum barwne azot-wakancja stanowi optycznie czynny defekt sieci krystalicznej diamentu. Tworzy go substytucyjny atom azotu (najczęściej ^{14}N , rzadziej ^{15}N) zastępujący atom węgla oraz wakancja, czyli węzeł sieci nieobsadzony atomem. Aby stworzyć centrum NV oba te defekty, muszą być w bezpośrednim sąsiedztwie (rys. 1). Położenie atomu azotu względem wakancji wyznacza oś centrum NV. W ten sposób w sieci krystalicznej są możliwe cztery orientacje defektu wzdłuż kierunków krystalograficznych $[111]$ lub $[\bar{1}\bar{1}1]$, lub $[1\bar{1}\bar{1}]$, bądź $[\bar{1}1\bar{1}]$, co przedstawiono na rys. 1 (wykorzystano tu konwencję wskaźników Millera [21]). Struktura centrum NV posiada następujące elementy symetrii: trójkątną oś wzdłuż wiązania N-V (obrót o 120°) oraz trzy płaszczyzny symetrii wyznaczone przez wiązania N-V-C. W teorii grup taką symetrię nazywa się symetrią trygonalną C_{3v} . W sieci krystalicznej diamentu wszystkie 4 orientacje centrum NV są równie prawdopodobne, jednakże jest możliwe wytworzenie kryształu z defektami NV wzdłuż wybranego kierunku krystalograficznego [22,23].

W każdej z możliwych orientacji defektu NV atom azotu ^{14}N posiada 5 elektronów walencyjnych, z czego trzy biorą udział w wiązaniach z sąsiednimi atomami węgla. Pozostała para elektronów jest skierowana w stronę wakancji, która w stanie neutralnym posiada własne trzy niesparowane elektrony. Centrum azot-wakancja posiadające pięć niesparowanych elektronów oznacza się jako NV^0 . Neutralne centrum charakteryzuje się paramagnetycznymi właściwościami wynikającymi ze spinu połowkowego ($S = 1/2$). Zyskanie dodatkowego niesparowanego elektronu pochodzącego zwykle od substytucyjnego atomu azotu prowadzi do utworzenia ujemnie naładowanego centrum azot-wakancja (NV^-). W ten sposób zmienia się spin defektu z $S = 1/2$ na $S = 1$. Dodatkowo negatywnie naładowane centrum jest aktywne magneto-optycznie, w przeciwieństwie do centrum neutralnego (NV^0) i dużo rzadziej spotykanego centrum o ładunku dodatnim (NV^+), które posiada zaledwie 4 elektrony [24,25]. Centra NV^0 i NV^+ z uwagi na brak aktywności magneto-optycznej budzą znacznie mniejsze zainteresowanie środowiska naukowego niż defekt naładowany ujemnie, dlatego w literaturze domyślnie terminu centrum azot-wakancja (NV) używa się w odniesieniu do defektu o ładunku ujemnym. W niniejszej rozprawie również od tego miejsca dyskusja na temat NV^- zostanie przeprowadzona w oparciu o tę konwencję (z pominięciem znaku minus).



Rysunek 1: Schemat struktury przestrzennej centrum azot-wakancja w komórce elementarnej diamentu dla orientacji osi NV zgodnie z kierunkiem: a) $[111]$; b) $[1\bar{1}\bar{1}]$, c) $[\bar{1}\bar{1}1]$, d) $[\bar{1}1\bar{1}]$. Atomy węgla zaznaczone za pomocą szarych kul. Niebieskie kule reprezentują wakancje, a czerwone substytucyjne atomy azotu.

Struktura poziomów elektronowych centrum NV odpowiedzialna za aktywność magneto-optyczną defektu została przedstawiona na rys. 2. Składa się ona z trypletowych stanów: podstawowego i wzbudzonego oraz dwóch stanów singletowych [26]. Stan podstawowy 3A_2 w zerowym polu magnetycznym pod wpływem oddziaływania spin-spin jest rozszczepiony na trzy poziomy: $m_s = 0$, $m_s = +1$, $m_s = -1$, przy czym poziomy $m_s = \pm 1$ są niemal zdegenerowane [27,28]. Przy braku zewnętrznego pola magnetycznego istnieje między nimi niewielkie rozszczepienie (rzędu kilku MHz) wynikające z naprężeń w kryształach diamentu. Z kolei między stanem $m_s = 0$ a $m_s = \pm 1$ istnieje wyraźne rozszczepienie równe w zerowym polu magnetycznym $D = 2,87$ GHz, które w niskim stopniu zależy od naprężeń [29]. Stan wzbudzony defektu NV 3E również rozdzielony jest na trzy podpoziomy z rozszczepieniem między $m_s = 0$ a $m_s = \pm 1$ równym $1,42$ GHz [30]. Przejście bez wzbudzeń fononowych między trypletowym stanem podstawowym a stanem wzbudzonym o tej samej multipletowości, zwane linią zerofononową (*Zero-Phonon Line, ZPL*), posiada energię $1,945$ eV, co odpowiada fali świetlnej o długości $\lambda = 637$ nm. Optyczne wzbudzenie tego przejścia zachodzi z zachowaniem projekcji spinu m_s . Deekscytacja stanu wzbudzonego może następować poprzez bezpośrednie przejścia promieniste (również z zachowaniem m_s) lub poprzez przejścia międzysystemowe z udziałem stanów singletowych [31]. Deekscytacja przez stany singletowe odgrywa kluczową rolę w dynamice spinów centrum NV. Dzieje się tak, ponieważ prawdopodobieństwo przejścia z trypletowego stanu wzbudzonego do stanu singletowego jest znacznie większe dla projekcji spinu $m_s = \pm 1$ niż dla $m_s = 0$. Na rys. 2 przejścia te zostały zaznaczone jako silne dla $m_s = \pm 1$ i jako słabe dla $m_s = 0$.



Rysunek 2: Uproszczony schemat poziomów elektronowych centrum azot-wakancja z pominięciem modów wibracyjnych i struktury nadsubtelnej. Pionowe ciągłe strzałki przedstawiają przejścia promieniste, natomiast przerywane przejścia bez emisji fotonów. W przypadku przejść bezpromienistych grubsze linie przerywane reprezentują przejścia o wysokim prawdopodobieństwie, a cienie strzałki przejścia mało prawdopodobne. Położenie stanu podstawowego względem pasma walencyjnego na skali energii zaczerpnięto z pracy [32], a różnice położenia stanów singletowych i trypletowych z pracy [33].

Elektron między poziomami singletowymi może relaksować w wyniku przejścia promienistego z emisją światła o długości 1042 nm, bądź bezpromieniście. Dalsza deekscytacja skutkuje przejściem elektronu do podstawowego stanu trypletowego 3A_2 . Na tym etapie większe jest prawdopodobieństwo obsadzenia przez elektron podpoziomu o $m_s = 0$ niż $m_s = \pm 1$. W ten sposób w stanie podstawowym następuje wytworzenie polaryzacji spinowej przez nierównowagowe obsadzenie stanów magnetycznych, które dla $m_s = 0$ może objąć aż 80% populacji [34]. Deekscytacja promienista z zachowaniem projekcji spinu ma bardzo wysokie prawdopodobieństwo dla $m_s = 0$. W wyniku tego spolaryzowane spinowo centrum NV wykazuje po wzbudzeniu znacznie wyższą intensywność emisji niż centrum niespolaryzowane. Ta różnica intensywności fluorescencji zależna od obsadzenia stanów o różnej wartości m_s stanowi podstawę do optycznej detekcji spinu centrów azot-wakancja, co zostanie szczegółowo omówione w rozdziale 1.3.

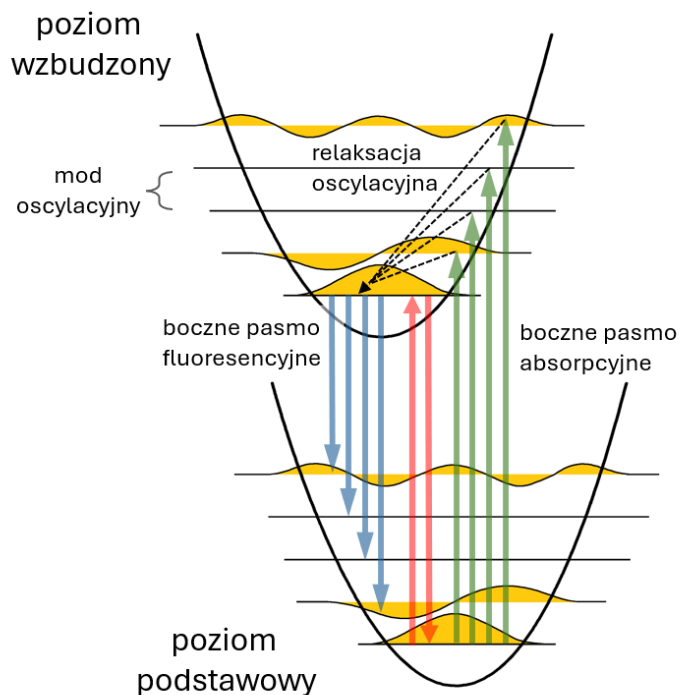
Poziomy energetyczne elektronów NV posiadają także strukturę nadsubtelną, wynikającą z oddziaływania ze spinem jądrowym azotu tworzącego centrum. W przypadku azotu ^{14}N posiadającego spin $I=1$ można zaobserwować po trzy stany nadsubtelne $m_I = 0, \pm 1$ dla każdego podpoziomu trypletowego stanu podstawowego i wzbudzonego. Z kolei, gdy centrum NV tworzy atom ^{15}N z $I = 1/2$ struktura nadsubtelna obejmuje rozszczepienie każdego z podpoziomów stanów trypletowych na dwa stany nadsubtelne $m_I = \pm 1/2$. Oprócz jądra azotu może wystąpić także sprzężenie stanów NV z jądrem węgla ^{13}C o $I = 1/2$ [35]. Szczegółowy opis struktury elektronowej defektu azot-wakancja wraz z uwzględnieniem oddziaływań nadsubtelnych można znaleźć np. w artykule M. Doherty et al. [29].

1.2 Właściwości optyczne centrum azot-wakancja

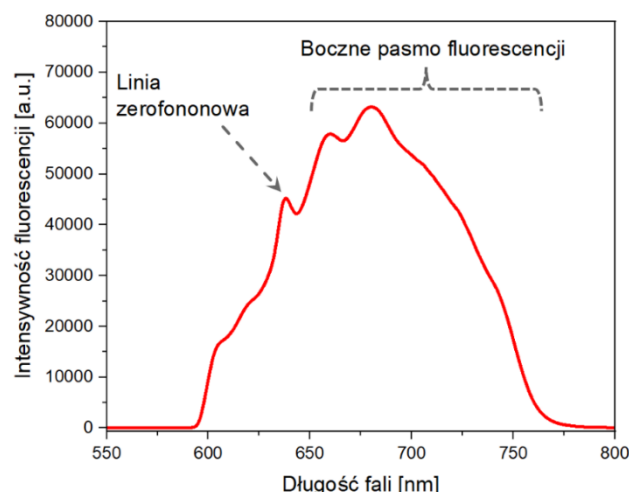
Poziomy elektronowe NV oprócz sprzężeń ze spinami jądrowymi ulegają także sprzężeniu z modami fononowymi (wibracyjnymi) w kryształce [36]. Powoduje to powstanie dodatkowych stanów oscylacyjnych, gdzie energia wzbudzonego elektronu składa się z energii przejścia zerofononowego (*zero-phonon line*, ZPL) oraz energii zaangażowanych fononów. Dzięki temu centrum NV absorbuje nie tylko światło o długości fali 637 nm odpowiadające przejściu ZPL, ale także fale o energii wyższej. Powstała nadwyżka energii zostaje zużyta na wzbudzenie fononów do wyższych stanów oscylacyjnych. Z uwagi na krótki czas życia fononów (rzędu 10^{-12} s [37]) elektron przed deekscytacją do stanu podstawowego zazwyczaj przechodzi do najniższego stanu wibracyjnego na skutek relaksacji oscylacyjnej.

Istnienie przejść elektronowych, w których biorą udział fonony, prowadzi do występowania bocznego pasma absorpcji centrum NV obejmującego długości fali poniżej 637 nm (rys. 3), dlatego też często wykorzystuje się do wzbudzeń lasery świecące na zielono, np. o długości fali 532 nm. W przypadku emisji sprzężenie fononowe powoduje występowanie bocznego pasma fluorescencji defektu azot-wakancja (rys. 3 i rys. 4). Deekscytacja elektronu

ze stanu wzbudzonego do niezerowego fononowego modu stanu podstawowego powoduje emisję kwantu światła o energii mniejszej niż energia przejścia ZPL. [38,39]



Rysunek 3: Schemat przejść elektronowych z zaznaczoną strukturą modów oscylacyjnych. Czerwone pionowe strzałki reprezentują przejścia zerofononowe. Zielonymi strzałkami zaznaczono przejścia tworzące boczne pasmo absorpcyjne, a niebieskimi przejścia należące do bocznego pasma fluorescencyjnego. Czarne strzałki przerywane reprezentują relaksację oscylacyjną (fononową).



Rysunek 4: Przykładowe widmo fluorescencji próbki diamentowej zawierającej centra azot-wakancja. Pomiar wykonany przez dr. M. Mrózka (ZF UJ).

1.3 Optycznie wykrywany rezonans magnetyczny

Optycznie wykrywany rezonans magnetyczny polega na detekcji rezonansowych przejść między podpoziomami stanu podstawowego o różnych rzutach spinu m_s . Przejścia te są indukowane oscylującym polem magnetycznym o mikrofalowej częstotliwości dobranej do odległości tych podpoziomów na skali energii. Rozszczepienia między podpoziomami $m_s = 0, \pm 1$ zależą od warunków panujących w otoczeniu centrum NV, takich jak lokalna temperatura, występowanie naprężeń lub pole magnetyczne.

Do odczytu stanu spinowego wykorzystuje się zmiany intensywności fluorescencji zależne od polaryzacji spinowej czyli nierównowagowego obsadzenia stanu $m_s = 0$. Zgodnie z naturą przejść elektronowych, opisaną w rozdziale 1.1, wytworzenie polaryzacji spinowej wynika z przejść z wykorzystaniem stanów singletowych. Deekscytacja poprzez te przejścia jest selektywna pod względem projekcji spinu m_s . Ulegają jej w przeważającej większości stany o niezerowej wartości $m_s = \pm 1$. Deekscytacja z udziałem stanów singletowych prowadzi do obsadzenia stanu $m_s = 0$ (obsadzenie podpoziomów o $m_s = \pm 1$ jest bardzo mało prawdopodobne). W ten sposób następuje pompowanie optyczne poziomu $m_s = 0$, co przekłada się na wzrost intensywności emitowanej fluorescencji, gdyż elektrony o zerowej projekcji spinu po wzbudzeniu praktycznie nie deekscytują poprzez niepromieniste przejścia międzysystemowe.

Utrata tak wytworzonej polaryzacji spinowej może następować poprzez oddziaływanie z oscylującym polem magnetycznym o częstotliwości mikrofalowej, bliskiej 2,87 GHz, odpowiadającej różnicy poziomów $m_s = 0$ i $m_s = \pm 1$. Wyrównanie populacji $m_s = 0$ i $m_s = \pm 1$ przez rezonansowe pole mikrofalowe spowoduje spadek emitowanej fluorescencji. Położenie stanów m_s na skali energii, a tym samym wartość rezonansowej częstotliwości mikrofal, zależy od warunków otoczenia centrum NV. W przypadku obecności zewnętrznego

pola magnetycznego poziomy $m_s = \pm 1$ ulegają rozszczepieniu poprzez efekt Zeemana. Dla indukcji pola rzędu kilku mT nieliniowy efekt Zeemana jest zanedbywalny i wtedy rozszczepienie stanów $m_s = \pm 1$ w centrum NV o osi równoległej do indukcji magnetycznej opisuje równanie:

$$\Delta f = 2g\mu_B B/h \quad (1)$$

gdzie: g – czynnik Landego,

μ_B – magneton Bohra,

B – indukcja magnetyczna,

h – stała Plancka,

co daje w przybliżeniu rozszczepienie 56 MHz/mT.

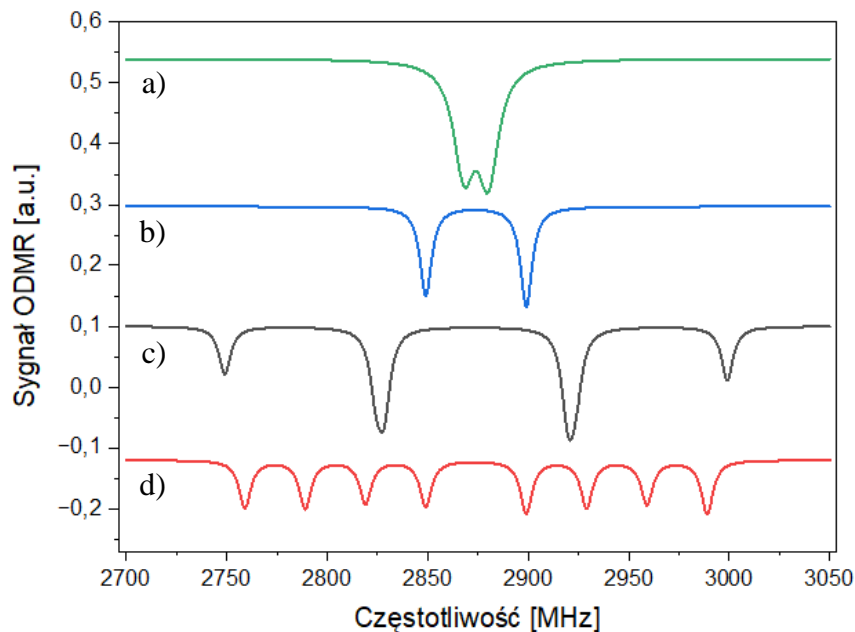
W ten sposób można wyznaczyć wartość zewnętrznego pola magnetycznego na podstawie pomiaru częstotliwości rezonansu ODMR. Pomiar taki polega on na wzbudzeniu centrów NV za pomocą wiązki laserowej o długości fali 532 nm. Prowadzi to do wytworzenia polaryzacji spinowej poprzez przeniesienie populacji do podpoziomu o $m_s = 0$ w stanie podstawowym. Natężenie emitowanej fluorescencji jest rejestrowane za pomocą detektora, np. fotodiody lawinowej bądź kamery CMOS. Ze względu na niskie natężenia sygnałów często wykorzystuje się tryb zliczania fotonów (liczniki fotonów). Jednocześnie ze wzbudzeniem optycznym do układu dostarcza się sygnał mikrofalowy o zmiennej częstotliwości. Dla częstotliwości rezonansowej obserwuje się charakterystyczny spadek fluorescencji (rys. 5).

Na rys. 5.a przedstawiono typowy sygnał ODMR z monokryształu diamentu z centrami NV dla zerowego pola magnetycznego w zależności od częstotliwości pola mikrofalowego, wyznaczony przez autorkę. Występuje na nim rezonans w postaci spadku (dipu) fluorescencji dla częstotliwości w pobliżu 2870 MHz odpowiadający różnicy energii między poziomami $m_s = 0$ i niemal zdegenerowanych stanów $m_s = \pm 1$. Dodatkowe rozszczepienie rezonansu w postaci dwóch nakładających się na siebie dipów odpowiada rozszczepieniu podpoziomów $m_s = \pm 1$, które wynika z obecności naprężeń w kryształach.

W niezerowym polu magnetycznym wartość rozszczepienia zależy od rzutu wektora indukcji magnetycznej (\vec{B}_{bias}) na oś centrum NV. Orientacja osi defektu może przyjmować jedną z czterech konfiguracji pokrywających się z wybranym kierunkiem krystalograficznym z grupy $\langle 111 \rangle$ (rys.1). Dlatego też struktura sygnału ODMR zależy od kierunku pola magnetycznego. W przypadku indukcji magnetycznej zorientowanej wzdłuż kierunku $[100]$ rzut pola na każdą z czterech osi NV będzie taki sam. Zatem zarejestrowany rezonans magnetyczny (rys. 5.b) będzie posiadał jedną parę dipów (dla $m_s = \pm 1$) o rozszczepieniu równym $\frac{1}{\sqrt{3}}B_{bias}$ (korzystamy tu z rzutowania wektora $(1,0,0)$ na kierunki z grupy kierunków $\langle 111 \rangle$). Zorientowanie pola wzdłuż kierunku jednej z osi NV, np. kierunku $[111]$, będzie powodować występowanie dwóch par dipów w sygnale ODMR (rys. 5.c). Wynika to z faktu,

że wartość rzutu pola magnetycznego na równoległą oś NV wyniesie B_{bias} . Natomiast dla pozostałych trzech kierunków rezonanse będą zdegenerowane (nałożą się na siebie). Wynika to symetrii C_{3V} defektu azot-wakancja, która charakteryzuje się potrójną osią symetrii. W takiej konfiguracji rzut pola na nierównoległe osie NV będzie posiadać taką samą wartość równą $\frac{1}{3}B_{bias}$. W najbardziej ogólnym przypadku, gdy pole magnetyczne nie jest ustawione zgodnie z żadnym z kierunków krystalograficznych, rzut pola magnetycznego na każdą z osi NV będzie posiadał różne wartości, co przejawia się występowaniem w sygnale ODMR 8 rozdzielonych dipów (cztery pary) (rys. 5.d).

Omówiony powyżej wpływ zewnętrznego pola magnetycznego na strukturę sygnału ODMR pozwala na użycie centrów NV do magnetometrii. W podejściu tym poprzez analizę liczby składowych rezonansu oraz odległości między nimi można wyznaczyć orientację i wartość pola \vec{B}_{bias} .



Rysunek 5: Przykładowe widma ODMR diamentu z centrami NV dla pomiaru bez pola magnetycznego (a) oraz w obecności pola magnetycznego o indukcji magnetycznej zorientowanej: b) zgodnie z kierunkiem [100], c) wzdłuż osi [111], d) wzdłuż kierunku, który nie pokrywa się z żadnym z kierunków krystalograficznych sieci diamentu.

1.4 Metody wytwarzania centrów NV w diamencie

Azot jest najczęściej występującą domieszką w diamencie [38]. Jednakże zarówno w przypadku naturalnych, jak i sztucznie wytwarzanych diamentów, zawartość centrów NV zwykle jest bardzo niska i wynosi typowo mniej niż 0,5% zawartości azotu w kryształach [22,39]. Zwiększenie koncentracji centrów NV w diamentach posiadających dużą liczbę substytucyjnych atomów azotu jest możliwe poprzez zbombardowanie kryształu wiązką cząstek jonizujących, np. elektronów lub protonów [40,41]. W ten sposób w diamencie wytwarza się znaczna ilość wakancji. Następnie stosuje się wygrzewanie kryształu (w atmosferze ochronnej lub próżni) w temperaturze powyżej 500°C, które prowadzi do transportu nieobsadzonego węzła wewnątrz sieci krystalicznej, a następnie połączenia go z atomem azotu [22,42]. Konwersja domieszki azotu do defektów NV tą metodą osiąga wartość między 10% – 50% [42]. Centra NV mogą być także wytwarzane poprzez zastosowanie wiązki jonów zawierających azot [43].

Do wytwarzania centrów NV w diamentach najczęściej wykorzystuje się kryształy stworzone metodą wysokotemperaturowo-wysokociśnieniową (HPHT, *high pressure and high temperature*), bądź metodą depozycji z fazy gazowej (CVD, *chemical vapour deposition*) [44]. Są to najbardziej rozpowszechnione metody produkcji sztucznych diamentów. Metoda HPHT bazuje na przejściu fazowym grafit-diaament. W tym celu materiał zawierający węgiel poddany jest warunkom podobnym do tych, przy których powstają naturalne diamenty we wnętrzu Ziemi. Jest to ciśnienie rzędu 5 – 10 GPa oraz temperatura bliska 2000 K.

W metodzie depozycji z fazy gazowej CVD atomy węgla zostają osadzone na substracie na drodze elektrycznego wyładowania plazmowego, w którym bierze udział mieszanina gazowa zawierająca ten pierwiastek, np. mieszanina z zawartością metanu [45]. Zaletą tej metody jest możliwość wytwarzania centrów NV na etapie produkcji samego kryształu poprzez dodanie azotu do prekursorów gazowych. Co więcej, osadzanie węgla metodą CVD może zostać wykorzystane do produkcji diamentu o szczególnej lokalizacji centrów NV. Na przykład możliwe jest uzyskanie wysokiej koncentracji tych defektów w cienkiej warstwie przy powierzchni kryształu. Metoda ta nazywa się „Delta-doping” [46,47]. Inną zaletą CVD jest możliwość wytwarzania w diamencie tylko jednej, wybranej z czterech możliwych, orientacji centrum NV [48,49]. Osiąga się to poprzez wzrastanie kryształu CVD wzdłuż jednego ściśle kontrolowanego kierunku (typowo [111]) [22].

Do wytwarzania diamentów o rozmiarach 10-100 nm dość powszechnie stosowaną procedurą jest metoda detonacyjna [50,51]. Opiera się ona na eksplozji silnie wybuchowego materiału z dodatkiem związków zawierających węgiel, wodór, azot i tlen, przy stechiometrycznym niedostatku tego ostatniego [50,52]. Diamenty wyprodukowane tą techniką (zwykle nazywane *detonation nanodiamonds*, DNDs) charakteryzują się różną zawartością centrów NV w sieci krystalicznej [52] w zależności od składu domieszki materiału wybuchowego [52].

2. Magnetometria z użyciem proszków i zawiesin diamentowych

Rozdział ten przedstawia badania proszków i zawiesin nanodiamentowych pod kątem ich zastosowania do magnetometrii. Badania te obejmują część artykułu [A] oraz wstępną charakterystykę spektralną zawiesin diamentowych (rozdział 2.1).

Wkład doktorantki

W pracy [A], poświęconej naturze sygnałów ODMR dla próbek polikrystalicznych w postaci proszków nanodiamentowych i ich zastosowaniu do magnetometrii, doktorantka uczestniczyła w pomiarach oraz brała czynny udział w redakcji publikacji. W szczególności zastosowała elektronową mikroskopię skaningową (SEM), zarejestrowała zdjęcia przedstawione na Fig. 2a, wyznaczyła mapy fluorescencji oraz kontrastu ODMR zamieszczone na Fig. 4c oraz 4.d artykułu [A]. W niniejszym rozdziale doktorantka rozszerzyła badania opisane w pracy [A] o analizę spektralną zawiesin diamentowych dla różnych rozmiarów ziaren oraz o analizę sygnałów ODMR odparowanych depozytów. Wszystkie grafiki zawarte w rozdz. 2 (za wyjątkiem rys. 10.a) zostały wykonane przez autorkę.

Kontekst badawczy rozdziału

Nanodiamenty cieszą się dużym zainteresowaniem środowisk naukowych od późnych lat 90. [53], co zaowocowało szeregiem prac na temat ich różnorodnych zastosowań [54,55]. Zwyczajowo termin *nanodiament* odnosi się do cząstki diamentu o wszystkich trzech rozmiarach poniżej 200 nm [56]. Pierwotnie limit ten wynosił 100 nm zgodnie z definicją ISO, choć istnieją prace, które używają terminu nanocząstki wobec większych obiektów o rozmiarach aż do 1000 nm [57]. Nanodiamenty zostały odkryte przypadkowo jako efekt uboczny wytwarzania sztucznych makroskopowych kryształów tego materiału metodą detonacyjną w latach 60. ubiegłego wieku na terenach ówczesnego ZSSR. Jednakże szersze zainteresowanie naukowe zyskały dopiero po oblikowaniu w 1988 r. pracy N. Roy Greiner et al. [58]. Do najważniejszych osiągnięć badań tych cząstek zalicza się: opracowanie taniej i wydajnej metody wytwarzania nanodiamentów o określonych właściwościach chemicznych i wysokiej czystości [59–61], wykazanie możliwości stosowania tych cząstek do obrazowania biomedycznego [62], sensoryki [63], a także jako nanoosiłki do kontrolowanego transportu terapeutyków w organizmie [64–66].

Nanodiamenty z centrami NV dzięki swej intensywnej fluorescencji znalazły szerokie zastosowanie jako markery biologiczne w badaniach skupiających się, na przykład na: oznaczaniu komórek biologicznych [67], obrazowaniu transportu terapeutyków [68] oraz monitorowaniu procesów zachodzących z udziałem błony komórkowej za pomocą selektywnego przyłączania nanodiamentów do protein membrany [69]. Centra NV

w nanodiamentach mają analogiczną strukturę elektronową jak makroskopowe próbki diamentu (patrz rozdział 1.3), dlatego też dzięki ich wyjątkowym właściwościom spinowym możliwy jest pomiar szeregu wielkości fizycznych i chemicznych. Z tego powodu nanodiamenty z centrami NV są używane jako: detektory wolnych rodników [70], sensory procesów zachodzących w membranie komórkowej [69], kwantowe czujniki do wykrywania koronawirusa COVID-19 [71] oraz wirusa HIV [72], sensory pola magnetycznego [73,74], czujniki temperatury [75,76] oraz pH [77,78] (wewnątrz tkanek i komórek biologicznych), a także jako qubity w układach do długoterminowego przechowywania danych cyfrowych [79].

Nanodiamenty można wytwarzać wieloma metodami. Do klasycznych procedur należą: metoda detonacyjna z zastosowaniem stechiometrycznego niedoboru tlenu, procedura chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD oraz synteza wysokotemperaturowo-wysokociśnieniowa HPHT z późniejszym rozdrobnieniem na mniejsze cząstki i selekcją rozmiarów. Wymienione metody zostały opisane w rozdziale 1.4. Dodatkowymi procedurami wytwarzania nanodiamentów są: ablacja laserowa [80], wysokoenergetyczne mielenie kulowe mikrodiamentów [81], chlorowanie węglików [82], mikroplazma [83], kawitacja ultradźwiękowa [84] oraz wysokoenergetyczne napromieniowanie jonowe grafitu [85]. Zawartość centrów NV w nanodiamentach można zwiększyć poprzez domieszkowanie azotem na etapie wytwarzania kryształu. Następnie najczęściej dokonuje się bombardowania cząstek diamentu wiązką wysokoenergetycznych elektronów (typowo 0,5-0,20 MeV) w celu wytworzenia wakancji. Ostatni krok to wygrzewanie, dzięki któremu nieobsadzone węzły w sieci krystalicznej przemieszczają się i łączą z substytucyjnym azotem, tworząc centrum NV.

Nanodiamenty posiadają większość typowych właściwości makroskopowych kryształów diamentu, jednakże wykazują również kilka wyjątkowych cech wynikających z ich rozmiarów w skali nano. Parametrami materiałowymi wspólnymi z makroskopowymi diamentami są: wysoka twardość, wysoki moduł Younga, odporność na działanie temperatury, biokompatybilność i niska toksyczność [55]. Cechami wynikającymi z nanometrycznych rozmiarów są: zwiększona reaktywność chemiczna, wysoka podatność na defekty powierzchniowe i łatwa funkcjonalizacja powierzchni oraz możliwość kontrolowania właściwości cząstek za pomocą otoczenia i terminacji chemicznej [54]. Wpływ własności powierzchni i środowiska na cechy nanocząstki wynika w dużej mierze z wysokiego stosunku jej pola powierzchni (A) do objętości (V). Zależność ta stanowi zasadniczą różnicę między obiektami w skali nano a makroskopowymi kryształami.

Z perspektywy zastosowań nanodiamentów najbardziej kluczowe są właściwości fluorescencyjne tych cząsteczek. Mogą one być kontrolowane między innymi przez: rozmiar kryształów, parametry ich powierzchni oraz warunki otoczenia. W pierwszej kolejności intensywność fluorescencji rośnie wraz z średnicą cząstki. Dla nanodiamentów z zakresu 10 nm - 100 nm zależność ta jest nieznaczną [54,86]. Natomiast dla cząstek poniżej 10 nm wpływ rozmiaru jest bardzo silny [54]. Drugim bardzo ważnym czynnikiem

wpływającym na efektywność emisji światła przez centra NV jest stan powierzchni cząstki, tzn. jej terminacja i defekty powierzchniowe [86]. Często niewielkie rozmiary i nieregularne kształty nanodiamentów przekładają się na występowanie mocno zaburzonych powierzchni z niewysyconymi wiązaniami chemicznymi (*dangling bonds*), wysokimi naprężeniami powierzchniowymi, dyslokacjami atomów bądź niekompletnymi warstwami (np. ze stopniami powierzchniowymi lub klinami) [87,88]. Defekty te przyjmują konfiguracje niespotykane dla makrokryształów tego materiału i prowadzą do występowania na powierzchni nanocząstek kinetycznie zabronionych refleksów dyfrakcyjnych [89].

Defekty oraz terminacja powierzchni może negatywnie wpływać na intensywność fluorescencji centrów NV w nanodiamentach. Niedoskonałości powierzchni mogą powodować powstanie nowych dróg elektronowej deaktywacji centrów NV na skutek oddziaływań dipol-dipol bądź tunelowania do akceptorowych poziomów na powierzchni [90]. Zjawisko tunelowania wymaga bliskiej odległości między centrum NV a docelowym obiektem (ok. 5 nm) oraz niemal zerowej rozbieżności między energiami poziomu wzbudzonego NV i poziomu akceptorowego [86]. Grupy powierzchniowe zawierające wodór zmieniają strukturę poziomów energetycznych powierzchni na skutek wysokiego powinowactwa elektronowego. Prowadzi to do przejścia elektronów należących do centrów NV ulokowanych blisko powierzchni. W przypadku nanodiamentów, z powodu dużego stosunku A/V , większość centrów azot - wakancja w cząstce zlokalizowanych jest właśnie blisko powierzchni kryształu. Na skutek pułapkowania elektronów NV przez poziomy akceptorowe, defekty NV stają się neutralne, tracąc swoją aktywność magnetyczną, lub przechodzą do „ciemnego” nieaktywnego stanu (*dark state*) [25]. Ponowna aktywacja centrów NV do negatywnie naładowanej formy może być zrealizowana poprzez utlenienie powierzchni, co obniży pasmo walencyjne atomów na powierzchni cząstek diamentowych i tym samym zmniejszy ich powinowactwo elektronowe. W związku z tym elektrony wracają do defektu NV i proces ich ucieczki jest zniwelowany, co przekłada się na znacznie wyższą fluorescencję nanodiamentów zaterminowanych tlenem (C-O) w porównaniu do tych samych cząstek sfunkcjonalizowanych wodorem (C-H) [86].

Pułapkowanie elektronów centrów NV w nanodiamentach może być spowodowane także poprzez podłoże, na którym cząstki spoczywają lub poprzez medium, w którym się znajdują (np. środowisko wodne). W szczególności w pracy Bradac C. et al. [86] zaprezentowano spadek liczby centrów NV zdolnych do fluorescencji aż o 9% po umieszczeniu diamentów na szkle borokrzemowym względem ulokowania ich na powierzchni wafla krzemowego. Spowodowane jest to tym, że szkło borokrzemowe posiada znacznie więcej dostępnych poziomów akceptorowych dla elektronów względem czystego kryształu krzemu, umożliwiając tunelowanie elektronów centrum NV. W przypadku pokrycia nanodiamentów cienką warstwą wody również obserwuje się spadek ujemnie naładowanych centrów azot-wakancja w próbce. Mechanizm pułapkowania elektronów w tym przypadku jest podobny do terminacji grupami wodorowymi (C-H). Potencjał elektrochemiczny wody powoduje „wyciąganie” elektronów z tych centrów, które są położone blisko powierzchni [25,91].

W dotychczasowych pracach nad fluorescencją nanodiamentów pod kątem budowy czujników wykorzystywane były pojedyncze nanocząstki. W ten sposób rejestrowane sygnały ODMR posiadały indywidualne rezonanse, takie same jak w przypadku makroskopowych monokryształów (patrz podrozdział 1.3). Rezonans magnetyczny składał się więc z 2 do 8 (1-4 par) dobrze odseparowanych dipów, a efekty wynikające z nanometrycznych rozmiarów cząstek diamentowych miały wtórny charakter. W badaniach zrealizowanych przez doktorantkę postąpiono inaczej i wykorzystano skupiska (zespoły) bardzo wielu nanodiamentów w zawiesinach lub proszkach. Zmiana układu z monokryształu na próbki polikrystaliczne wyraźnie wpłynęła na naturę rejestrowanych sygnałów ODRM. W pracy [A] doktorantka zbadała możliwości wykorzystania skupisk nanodiamentów do magnetometrii między innymi poprzez analizę natury sygnałów ODMR dla próbek polikrystalicznych. Wyniki te zostały przedstawione i omówione w niniejszym rozdziale.

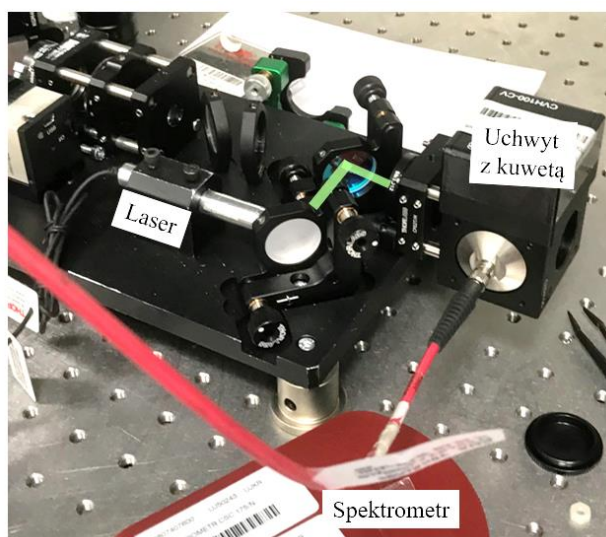
2.1 Fluorescencja zawiesin diamentowych

W pierwszym kroku pracy nad nanodiamentową platformą do magnetometrii zajęto się wyborem najlepszego rozmiaru cząstek do wytworzenia pokryć czułych na zmianę pola magnetycznego. W tym celu dokonano pomiaru fluorescencji zawiesin nanodiamentowych o różnych rozmiarach ziaren. Rys. 6 przedstawia układ pomiarowy składający się w całości z komponentów wyprodukowanych przez firmę Thorlabs, m. in. uchwytu (CVH100) do kuwet o pojemności mikro i makro ze złączem światłowodowym SMA905 oraz kompaktowego lasera (CPS532b) emitującego światło wzbudzające o długości fali 532 nm i natężeniu ok. 5 mW przy szerokości wiązki 3,5 mm. Widma fluorescencji zarejestrowano przy użyciu spektrometru (CCS175) po odfiltrowaniu zielonego światła filtrem FEL0600. W eksperymencie zastosowano mikrokuwety o pojemności 100 μ l (CV10Q1). Detekcja odbywała się pod kątem 90 stopni względem kierunku padania wiązki lasera, a kanał mikrokuwety był ustawiony prostopadle do wiązki wzbudzającej.

Badane zawiesiny diamentowe zostały zakupione u producenta Adamas Nanotechnologies. Miały one tę samą koncentrację nanodiamentów równą 1 mg/1ml i terminację grupami karboksylowymi. Różniły się natomiast rozmiarem ziaren i jasnością (*Brightness*). Producent dzieli próbki na te o wysokiej jasności (Hi) oraz takie, które charakteryzują się jasnością średnią (Md) (patrz tab. 1). Parametr ten zależy od liczby centrów NV przypadających na milion atomów węgla oraz od wielkości ziarna (a tym samym liczby centrów NV na jedną cząstkę).

Rysunek 7.a oraz 7.b przedstawia widma fluorescencji zawiesin dla następujących rozmiarów ziaren: 20 nm, 30 nm, 40 nm, 50 nm, 60 nm, 100 nm, 140 nm przy jednakowym natężeniu światła wzbudzającego. Największą intensywnością fluorescencji charakteryzowała się zawiesina o rozmiarze nanodiamentów równym 50 nm. Ziarna o rozmiarze 100 nm dawały podobną intensywność sygnału, mimo, że ich jasność producent określił jako średnią (Md).

W zakresie rozmiaru nanodiamentów 20-50 nm wzrost rozmiaru ziaren odpowiada wzrostowi natężenia fluorescencji. Dla zawiesziny 100 nm oraz 140 nm zauważono dodatkowo wzrost sygnału w zakresie 550 – 600 nm, który może być spowodowany obecnością centrów NV^0 posiadających o jeden mniej elektron względem ujemnie naładowanych centrów NV.



Rysunek 6: Zdjęcie układu pomiarowego do pomiaru widma fluorescencji zawieszin.

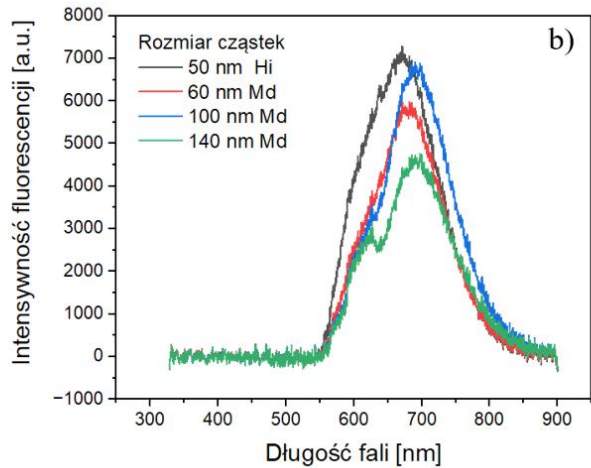
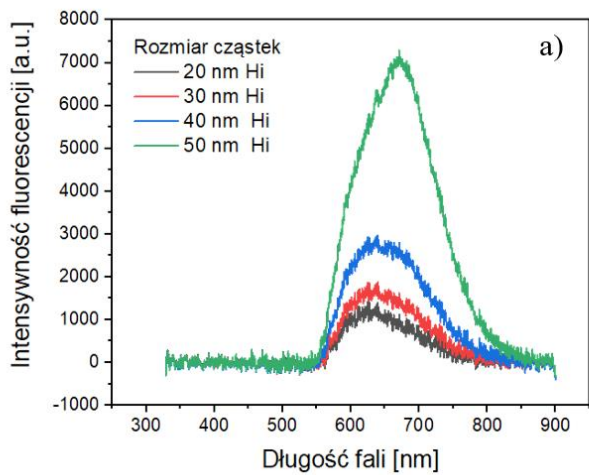
Tabela 1. Parametry zawieszin diamentowych zaczerpnięte z kart charakterystyki wydanych przez producenta.

Rozmiar ziarna	Ilość centrów NV	Jasność	Funkcjonalizacja powierzchni
20 nm	< 1 ppm	Hi	-COOH
30 nm	≤ 2 ppm	Hi	-COOH
40 nm	≤ 2 ppm	Hi	-COOH
50 nm	≤ 2 ppm	Hi	-COOH
60 nm	< 1 ppm	Md	-COOH
100 nm	1.5 ppm	Md	-COOH
140 nm	1.5 ppm	Md	-COOH

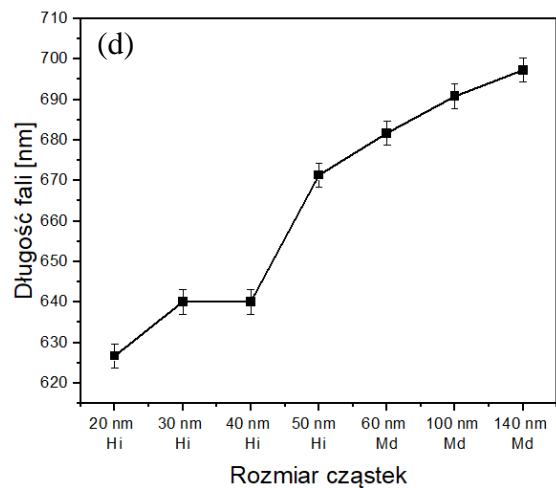
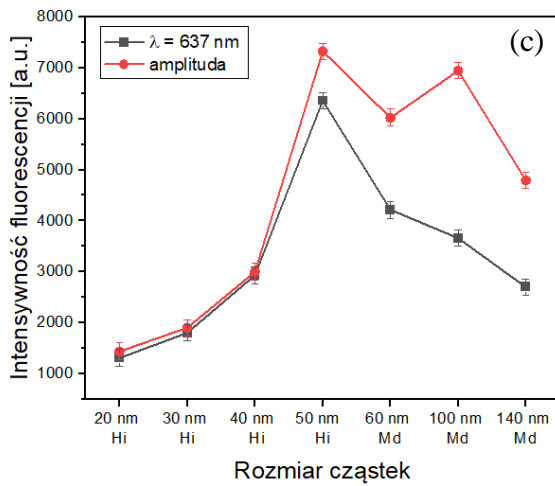
Porównując intensywność fluorescencji dla linii zerofononowej ($\lambda = 637$ nm) oraz dla długości fali, odpowiadającej maksimum fluorescencji (rys. 7.c), zaobserwowano, że dla cząstek poniżej 50 nm obie te intensywności są niemal równe. Z kolei dla cząstek 50 nm i większych istnieje wyraźna rozbieżność między tymi wielkościami. Jest to związane z występowaniem przejść z udziałem modów oscylacyjnych (fononów), które zachodzą znacznie wydajniej dla większych kryształów. Widać to poprzez podniesienie amplitudy

sygnału dla długości fal dłuższych niż 637 nm. Na wykresie 7.c przedstawiono niemal proporcjonalną zależność długości fali maksimum sygnału od rozmiaru cząstek. Podobne zależności zostały zaobserwowane dla proszków diamentowych [92].

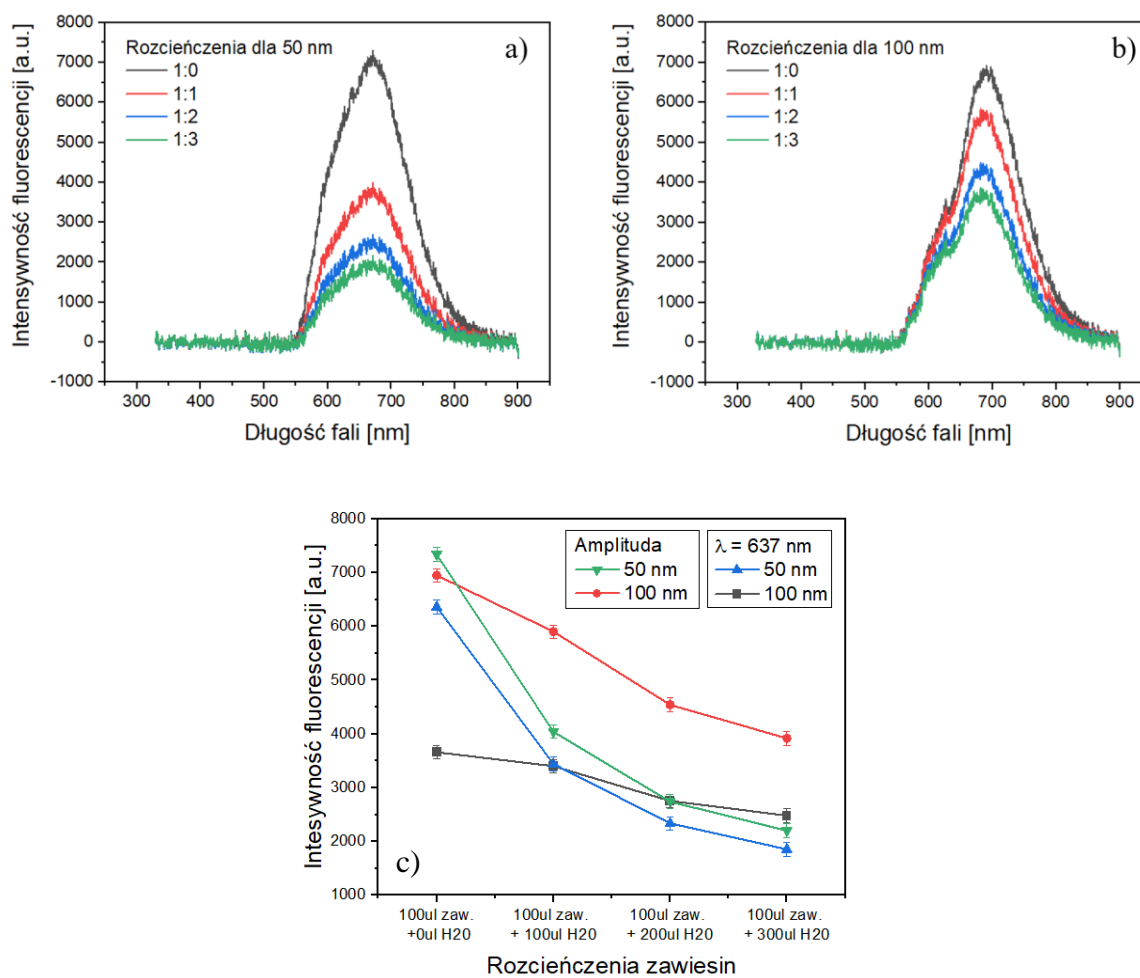
W kolejnym kroku, zbadano wpływ koncentracji zawiesiny na intensywność fluorescencji. Na wykresie 8.a oraz 8.b zestawiono widma emisji dla rozcieńczonych zawiesin o rozmiarach 50 nm i 100 nm o następujących stosunkach objętościowych (zawiesina:woda dejonizowana): 1:0, 1:1, 1:2, 1:3. Użyta do rozcieńczeń objętość zawiesiny każdorazowo wynosiła 100 μ l. Pomiar prowadzono analogicznie jak w przypadku badań wpływu rozmiaru cząstek. Wyniki eksperymentu (Rys. 8.a i 8.b) wskazują, że obniżenie intensywności fluorescencji dla rozcieńczeń zależy od wielkości ziarna w zawieszynie. Dla ziaren 100 nm zaobserwowano mniej drastyczny spadek emisji wraz z rozcieńczeniem niż dla ziaren 50 nm zarówno dla linii ZFL (637 nm), jak i λ odpowiadającej maksimum fluorescencji (rys. 8.c). Bazując na właściwościach przebadanych widm, najbardziej optymalnym kandydatem do pokryć diamentowych jest zawiesina o rozmiarze 100 nm i średniej jasności (Md). Ma ona porównywalną intensywność fluorescencji co 50 nm diamenty, jednakże wykazuje znacznie słabszy spadek fluorescencji przy rozcieńczaniu.



a)



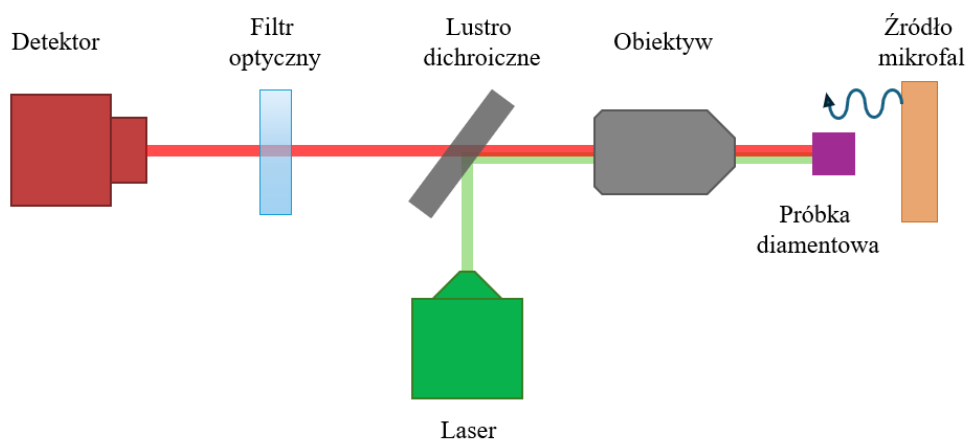
Rysunek 7: a), b) Widma fluorescencji dla zawiesin o różnych rozmiarach ziaren. c) Intensywność fluorescencji dla maksimum sygnału (amplituda) oraz dla fali o długości 637 nm (ZPL). d) Długość fali dla maksimum fluorescencji w funkcji rozmiaru cząstek.



Rysunek 8: a), b) Widma fluorescencji dla różnych rozcieńczeń zawiesiny o 50nm (a) oraz 100 nm ziarnach (b). c) Zależność intensywności fluorescencji dla amplitudy spektrum oraz dla długości fali $\lambda = 637$ nm.

2.2 Widma ODMR dla próbek polikrystalicznych

2.2.1 Układ doświadczalny do rejestracji widm ODMR



Rysunek 9: Schemat układu mikroskopowego zastosowany w pracach [A-C].

Do rejestracji sygnałów ODMR w pracach [A - C] wykorzystano układ mikroskopowy przedstawiony schematycznie na rys. 9. W poszczególnych eksperymentach stanowisko badawcze podlegało modyfikacjom. W tabeli nr 2 zebrano wszystkie warianty układów użytych w pomiarach zaprezentowanych w niniejszej rozprawie. Poszczególne wersje różniły się typami detektorów, obiektywami oraz zastosowaną techniką mikroskopii: konfokalną lub szerokiego pola. W każdym z wariantów do odfiltrowania światła spoza zakresu fluorescencji NV użyto filtra optycznego Thorlabs FEL0600. Natomiast jako źródło mikrofal używano linii mikropaskowej (*microstrip line*) bądź struktury płaskiego pierścienia (*planar ring*), podobnej do tej przedstawionej w pracy [93], lub struktury w kształcie litery omega, podobnej do użytej w pracy [94]. W każdym przypadku elementy były nadrukowane na płytę poliwęglanową (PCB) i podłączone do generatora sygnału mikrofalowego. Użyte struktury (zwane dalej antenami mikrofalowymi) zapewniają stabilne i jednorodne na dystansie ok. 1 mm pole magnetyczne o częstotliwościach z zakresu 2700-3000 MHz.

Tabela 2: Warianty układów mikroskopowych wykorzystane do badań przedstawionych w niniejszej rozprawie.

Wariant układu	Źródło światła wzbudzającego	Obiektyw	Detektor	Technika mikroskopii
1	Laser o długość fali 532 nm, (Sprout G, Lighthouse Photonics)	Obiektyw 10x (Olympus UPlanFl) o aperturze numerycznej NA= 0.3	Fotodioda lawinowa (APD, Thorlabs APD130A)	konfokalna
2	Źródło LED o długości fali 530 nm (Thorlabs M530L4)	Obiektyw 40x Olympus, NA = 0.65	Kamera CMOS (IDS UI-3240CP-NIR-GL)	szerokiego pola
3	Laser o długość fali 532 nm, (Sprout G, Lighthouse Photonics)	Obiektyw 40x (LUCPLFLN, Olympus) NA= 0.6	Kamera sCMOS (Andor Zyla 5.5)	szerokiego pola

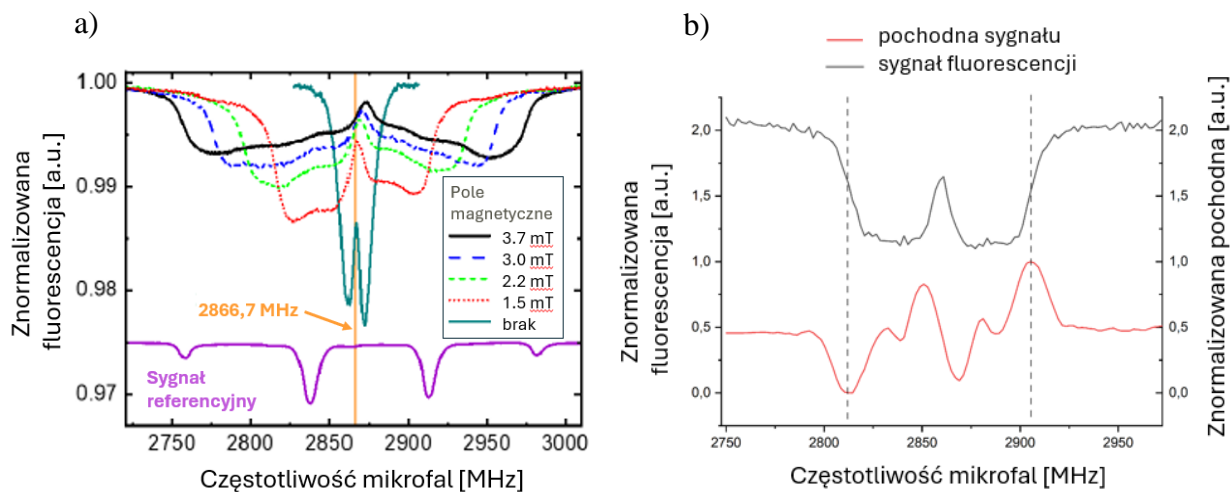
2.2.2 Sygnały ODMR dla proszków i osadów diamentowych

W pracy [A] zaprezentowano i omówiono widma ODMR dla osadów diamentowych po odparowaniu zawiesiny o 140-nanometrowych ziarnach (opisanej w podrozdziale 2.2.1, tab. 1). W przypadku zespołów nanodiamentów każda z cząstek ma losowe położenie, co przekłada się na przypadkową orientację zawartych w sieci krystalicznej centrów NV. Z tego powodu po zastosowaniu pola mikrofalowego o częstotliwości 2,87 GHz w zerowym polu magnetycznym $\vec{B}_{bias} = 0$ skupisko ziarn diamentowych wykazuje takie same spadki fluorescencji jak próbki monokrystaliczne opisane w podrozdziale 1.3. Jednakże w niezerowym polu \vec{B}_{bias} , pomiary z monokryształami i proszkami różnią się. Dla monokryształów występują indywidualne, rozdzielone rezonanse (rys. 5). W przypadku skupisk nanodiamentów, ponieważ rozszczepienie stanów $m_s = \pm 1$ zależy od składowej pola równoległej do osi centrum NV, a cząstki w proszku są zorientowane przypadkowo, sygnał ODMR składa się z nakładających się rozszczepionych składowych od wszystkich możliwych orientacji osi NV w przestrzeni. Zerowe efektywne pole przypada dla osi NV prostopadle skierowanych względem pola \vec{B}_{bias} . Maksymalne oddziaływanie z defektem NV wykazuje pole skierowane równoległe do osi centrum. Dla innych orientacji osi efektywne pole przyjmuje wartość od zera do $|\vec{B}_{bias}|$. W ten sposób zmierzone sygnały ODMR (rys. 10.a, 10.b) dla niezerowego pola zewnętrznego nie posiadają kształtu dyskretnych rezonansów jak dla próbek monokrystalicznych, ale z powodu uśredniania po wszystkich orientacjach mają charakter ciągłych rozkładów. Na środku rezonansu występuje niewielkie podniesienie sygnału związane z obecnością naprężeń w kryształach. Pik ten tworzą rezonanse osi NV,

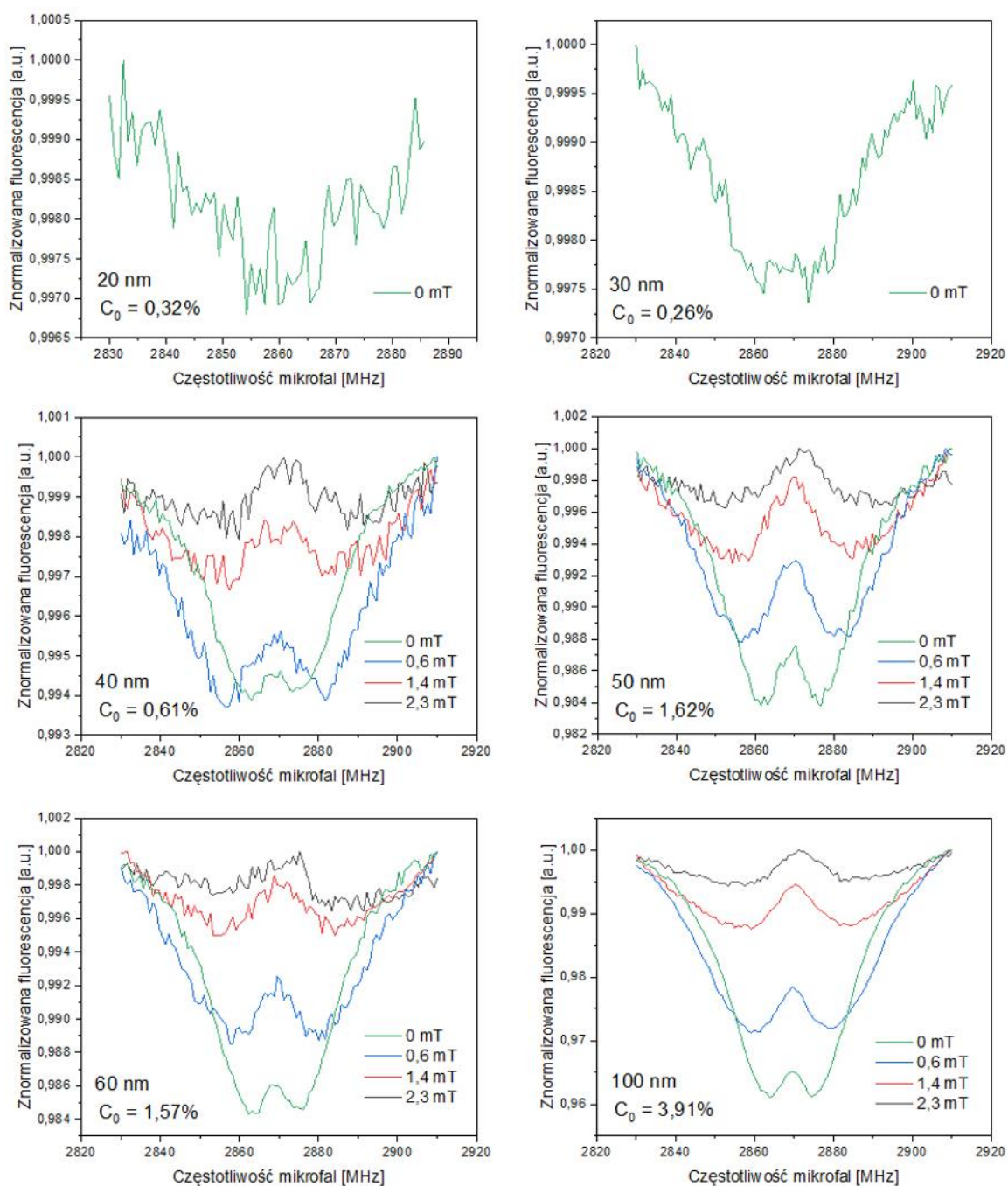
które są zorientowane prostopadle do pola \vec{B}_{bias} , stąd efektywne pole magnetyczne oddziałujące z nimi wynosi zero. Po prawej i lewej stronie od centrum widma widać charakterystyczne wypłaszczenie, wynikające z nakładania się na siebie rezonansów od wszystkich możliwych orientacji osi NV w przestrzeni. Zewnętrzna krawędź rezonansu odpowiada maksymalnej projekcji pola na oś NV, czyli centrum zorientowanym zgodnie z kierunkiem \vec{B}_{bias} . Z powodu ciągłego charakteru widm ODMR dla proszków nie można na ich podstawie ustalić kierunku zewnętrznego pola magnetycznego. Jednakże dzięki poszerzeniu rezonansu, które liniowo zależy od \vec{B}_{bias} (zgodnie ze wzorem (1)) można wyznaczyć indukcję pola magnetycznego, określając przez pomiar szerokości sygnału ODMR.

W pracy [A] zaproponowano metodę wyznaczania wartości pola \vec{B}_{bias} na podstawie sygnałów ODMR próbek polikrystalicznych. Ze względu na ciągły charakter takich sygnałów, nie można zastosować standardowych technik magnetometrii bazujących na pomiarze częstotliwości rezonansowych dyskretnych dipów sygnału ODMR. W związku z tym zaproponowano metodę wyznaczania rozszczepienia bazującą na analizie Rondin L. et al. [95]. Metoda ta polega na wyznaczeniu szerokości sygnału ODMR za pomocą lokalnych ekstremów pochodnej sygnału rezonansu ODMR. Wtedy poprzez wyznaczenie lokalnego minimum i maksimum pochodnej można wyznaczyć wartość indukcji magnetycznej zewnętrznego pola.

Rysunek 11 przedstawia sygnały ODMR dla depozytów po odparowaniu zawieszin użytych w podrozdziale 2.1. Osady te zostały uzyskane poprzez naniesienie na szkiełko nakrywkowe 10 μl każdej z suspencji o rozmiarach 20-140 nm. Następnie przy użyciu układu do pomiarów sygnału ODMR (tab. 2, wariant nr 3) zmierzono spadki fluorescencji dla różnych wartości indukcji pola magnetycznego. Wszystkie z zarejestrowanych w ten sposób widm (rys. 11) dla niezerowego pola magnetycznego posiadają kształt sygnału ODMR charakterystyczny dla proszków o przypadkowo ukierunkowanych centrach NV. Dla 20 nm i 30 nm sygnał ODMR przy $B_{bias} = 0$ miał bardzo niski kontrast (odpowiednio: 0,32% oraz 0,26%) i niewielki stosunek sygnału do szumu (S/N , *signal to noise ratio*), co wykluczało użycie tych próbek jako czujników magnetometrycznych. Kontrast w tym ujęciu oznacza procentowy stosunek spadku fluorescencji względem poziomu sygnału przy nierezonansowej częstotliwości mikrofal. Sygnały ODMR dla nanodiamentów o rozmiarach 40-100 nm mają znacznie wyższy S/N i kontrast, więc cząstki takie z powodzeniem mogą być stosowane do pomiarów pola magnetycznego. Jednakże dla wydajnego i precyzyjnego pomiaru pola konieczne było uzyskanie bardziej gęstego nanodiamentowego pokrycia (co zrealizowano i opisano w rozdz. 3).



Rysunek 10: a) Widmo ODMR dla osadu z zawiesiny diamentowej o 140-nanometrowych ziarnach dla różnych wartości pola magnetycznego [A]. Pionowa pomarańczowa linia reprezentuje częstotliwość rozszczepienia stanów $m_s = \pm 1$ w zerowym polu magnetycznym. Jako sygnał referencyjny przedstawiono profil ODMR dla monokryształu diamentu o orientacji [111] w polu o indukcji 4 mT (fioletowy sygnał w dolnej części wykresu). Wykres ten został sporządzony przez dr. A. Wojciechowskiego. b) Przykładowe widmo ODMR (górną krzywą) i jego pierwsza pochodna (dolna krzywa) dla 140-nanometrowych diamentowych w polu 2 mT.



Rysunek 11: Sygnały ODMR dla osadów zawiesin o różnych rozmiarach ziaren i wartości zewnętrznego pola magnetycznego. Pionowe skale są arbitrarne i odpowiadają różnym wartościom kontrastu w zerowym polu magnetycznym oznaczonym jako C_0 .

3. Osadzanie cząstek diamentowych na szkle

W tym rozdziale zostaną omówione metody osadzania zawiesin nanodiamentowych na szkle, przebadane przez doktorantkę w pracach [A-C]. W pierwszym kroku zbadano morfologię osadów po odparowaniu rozpuszczalnika z płaskiej powierzchni szklanej oraz ze szkiełka mikroskopowego z wgłębieniem (tzw. łezką) uszczelnionego przez przykrycie płaską płytką. W ten sposób ograniczone geometrycznie odparowywanie z łezki prowadziło do wytworzenia regularnych osadów w postaci symetrycznych, półkolistych skupisk nanodiamentów (tzw. żeber/łuków). Zbadano mechanizm formowania tak ustrukturyzowanego depozytu oraz wpływ rozpuszczalnika na morfologię osadu. W następnym kroku wykonano próbę osadzania cząstek diamentowych na czole obrazowodu za pomocą sedymentacji i odparowania zawiesiny. Z powodu niezadowalających wyników dla fizycznego osadzania cząstek zaproponowano metodę chemicznego przyłączania nanodiamentów do podłoża, co opisano w podrozdziale 3.2.

Wkład doktorantki

Wkład doktorantki w poszczególne wyniki zaprezentowane w niniejszym rozdziale wygląda następująco. W pracy [A] autorka opracowała metodę osadzania nanodiamentów na czole obrazowodu przez sedymentację i odparowywanie zawiesiny. Przygotowała próbki osadów zawiesin diamentowych i zobrazowała je mikroskopem SEM (ryc. 2.a [A]). Przeprowadziła także samodzielnie pomiary sygnału ODMR oraz kontrastu rezonansu dla submikronowych diamentów na czole obrazowodu na grafice 4.c oraz 4.d [A].

W pracy [B] doktorantka była pierwszą autorką i wniosła główny wkład w opracowanie metody kowalencyjnego osadzania nanodiamentów na czole obrazowodu. Zaproponowała użycie procedury opisanej przez Patoary N. et. al. [16]. Razem z dr. Moną Jani i dr. Pawłem Dąbczyńskim (równy wkład) przystosowała tę metodę do osadzania cząstek diamentu na czole światłowodu. W tym rozdziale zostaną przedstawione wyniki przeprowadzonych przez doktorantkę badań nad pokryciami diamentowymi - opis optymalizacji procesu i charakterystyka cienkich warstw (tzw. filmów) za pomocą mikroskopii konfokalnej. Ta część pracy badawczej została wykonana przez doktorantkę wspólnie z dr. M. Jani. Indywidualny wkład doktorantki do pracy [B] obejmował rejestrację i interpretację obrazów pokryć nanodiamentowych metodą mikroskopii sił atomowych (*Atomic Force Microscopy*, AFM) oraz pomiary profili powierzchni wytworzonych warstw za pomocą profilometrii rysikowej. Na tej podstawie doktorantka dokonała oceny morfologii filmów, wyznaczyła ich stopień pokrycia oraz efektywną grubość. W artykule [B] doktorantka jest autorką podrozdziałów 2.2, 2.4, 3.1, 3.2, grafik na ryc. 2f, 2c oraz współautorem ryc. 2a, 2e, 3.

W pracy [C] zostały przedstawione eksperymenty z odparowywaniem ograniczonym geometrycznie, w wyniku którego otrzymano regularne ustrukturyzowane depozyty. Doktorantka samodzielnie przeprowadziła wszystkie pomiary przedstawione w artykule

(za wyjątkiem badań DLS i potencjału Zeta w sekcji 3.3.3 oraz mapy fluorescencji na ryc. 2.c). Brała też udział w pisaniu manuskryptu: jest autorką sekcji 2, 3.2 oraz wszystkich grafik w artykule za wyjątkiem: ryc. 1, 7 oraz 2.c, a także współautorką sekcji 1, 3.3 oraz 5.

Kontekst badawczy rozdziału

Cienkie warstwy (tzw. filmy) diamentowe znajdują szerokie zastosowanie jako pokrycia zmniejszające zużycie i rozszerzalności termiczną, zapobiegające korozji, zapewniające biokompatybilność implantów medycznych, a także jako warstwy w różnego rodzaju czujnikach, tj. magnetometry i interferometry [96, 97]. Monokrystaliczne pokrycia diamentowe najczęściej produkuje się metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) opisaną w rozdziale 1.4. Zaletą tej metody jest możliwość precyzyjnej kontroli morfologii wytwarzanych filmów. Wymaga ona jednakże, aby podłoża do wzrostu były odporne na działanie temperatury powyżej 700°C i niepodatne na reakcje z gazowymi prekursorami użytymi do osadzania. Na przestrzeni lat dowiedziono możliwości produkcji tą metodą cienkich warstw diamentowych (zarówno mono-, jak i polikrystalicznych) na różnych powierzchniach [97], w tym na światłowodach [96], a także możliwość przenoszenia wytworzonych filmów na elastyczne podłoża polimerowe [98, 99]. Wadą metody CVD jest jej kosztowność związana z koniecznością użycia komory próżniowej, zapewnienia wysokiej temperatury i odpowiednio czystych prekursorów gazowych [16]. W przypadku osadzania warstw diamentowych metodą CVD na czole obrazowodu występują dodatkowe trudności powiązane z geometrią (m.in. długością) światłowodu oraz koniecznością wygrzewania, które należy wykonać po osadzeniu diamentów by wytworzyć centra NV w próbce. Wygrzewanie to może negatywnie wpłynąć na strukturę przewodu optycznego.

Alternatywnym podejściem (zamiast metody CVD) do produkcji gęstych warstw nanodiamentowych są procedury oparte na osadzaniu nanocząstek tego materiału. Właściwości i metody wytwarzania samych nanodiamentów omówiono już w kontekście badawczym rozdziału 2. Do powszechnie stosowanych metod równomiernego osadzania cząstek diamentowych na powierzchniach (w tym powierzchniach szklanych) należy: powlekanie obrotowe (*spin-coating*) [16], metoda zanurzeniowa (*dip-coating*) [100], drukowanie atramentowe (*inkjet printing*) [101], ultradźwiękowe natryskiwanie (*ultrasonic spray coating*, USSC) [100], sonikacja [102] oraz metody litograficzne, jak mikrokontaktowe drukowanie (*microcontact printing*) [103]. Metody te w większości opierają się na słabych oddziaływaniach elektrostatycznych bądź siłach van der Waalsa, co sprawia, że charakteryzują się niską odpornością mechaniczną. Adaptację tych procedur do osadzania nanodiamentów na czole obrazowodu utrudnia też nietypowa geometria przewodów optycznych w porównaniu do zazwyczaj wykorzystywanych substratów.

Odnosząc się do tych trudności, doktorantka zbadała morfologię osadów wytworzonych poprzez swobodne odparowanie rozpuszczalnika z zawiesiny oraz tzw. parowanie ograniczone geometrycznie. Następnie autorka przystosowała metodę kowalencyjnego

osadzania nanodiamentów (Patoary et al. [16]) do wytworzenia gęstych i jednorodnych pokryć na czole obrazowodu.

3.1 Odparowywanie zawiesin diamentowych

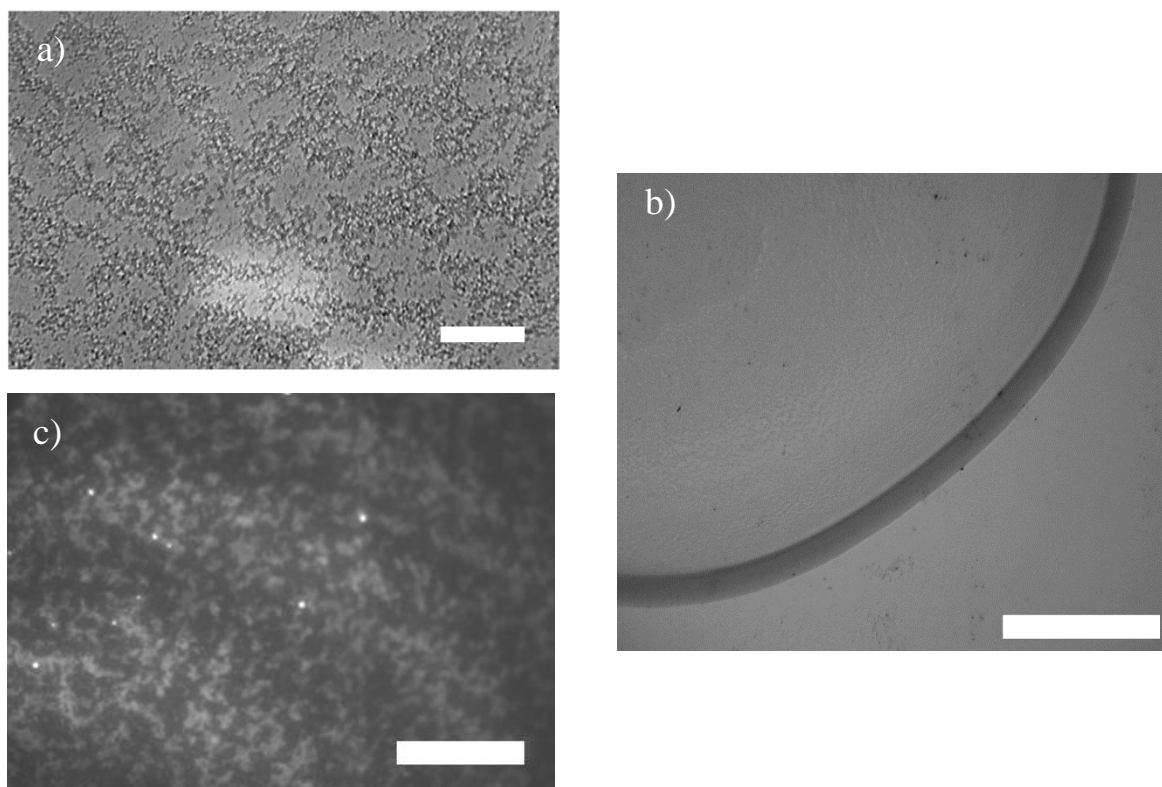
W pracy [A] jednym z badanych układów nanodiamentowych był depozyt zawiesiny (suspensji) odparowany ze szkiełka mikroskopowego. Na szkiełko nakrywkowe naniesiono 10 – 40 μl zawiesiny diamentowej i zbadano osad powstały po jej odparowaniu. Odparowanie kropli skutkowało wytworzeniem charakterystycznego depozytu typu *coffee ring* z wysoką koncentracją cząstek na krawędzi osadu (rys. 12.b). Wynikało to głównie z ukierunkowanych ruchów cząstek (prądów) przy powierzchni parującej kropli spowodowanych nierównomiernym rozkładem napięcia powierzchniowego cieczy (efekt Marangoniego) [104–106].

Na rys. 12.a przedstawiono zdjęcie mikroskopowe osadu po odparowaniu rozpuszczalnika z suspensji 20-nanometrowych diamentów. Widać na nim, że cząstki po odparowaniu tworzą sieć połączonych aglomeratów. Zaobserwowane przerwy między skupiskami mogą odpowiadać za niski kontrast zmierzonych sygnałów ODMR (0,1% – 3%) omówiony w podrozdziale 2.2. Dodatkowo na rys. 12.b zamieszczono mapę fluorescencji obszaru, dla którego zarejestrowano te sygnały. Widać tu również sieć skupisk nanodiamentów oraz obecność znacznie jaśniejszych ziaren wybijających się intensywnością fluorescencji na tle pozostałych cząstek. Do rejestracji użyto układu mikroskopowego w wariancie 2 (tab. 2).

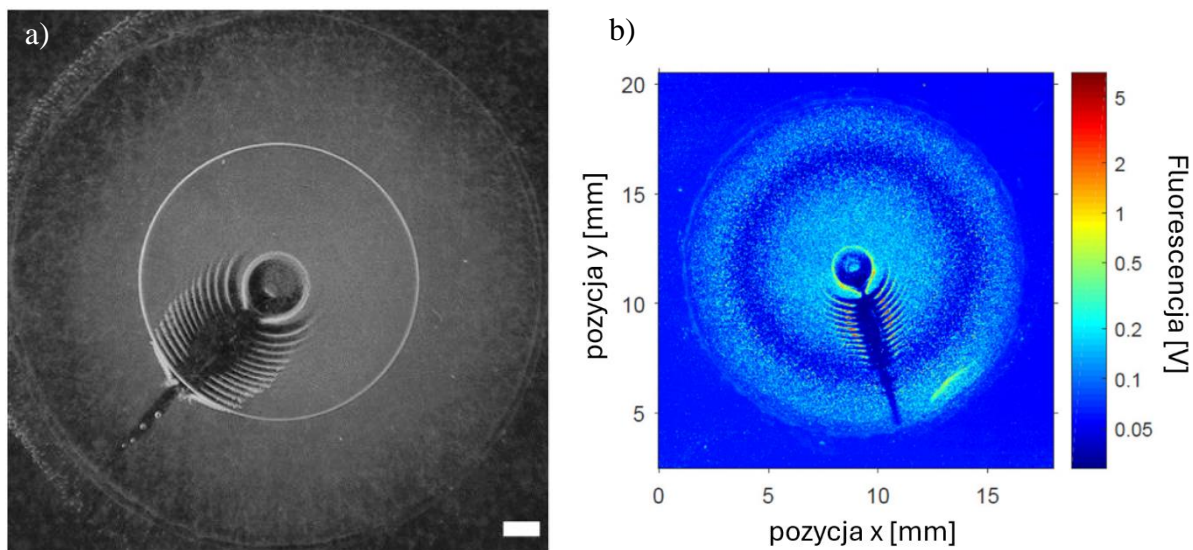
Nieco inną metodą wytwarzania osadów jest geometrycznie ograniczone parowanie przedstawione w pracy [D]. Pierwotnie wykonane eksperymenty miały na celu zmierzenie sygnałów ODMR z zawiesiny wypełniającej szkiełko mikroskopowe z łożką przykrytą szklaną płytką. Jednakże przy okazji okryto, że odparowanie suspensji z takiego systemu powoduje powstanie specyficznej struktury osadu przypominającej szkielet ryby (rys.13.a oraz 13.b). Depozyt taki składał się z regularnych półkolistych skupisk cząstek diamentowych (tzw. żeber/łuków, rys. 14). Rozbudowano eksperyment i dokładniej zbadano powstawanie depozytu w celu zrozumienia jego mechanizmu i wykorzystania zdobytej wiedzy do zoptymalizowania metod osadzania cząstek diamentowych. Doprowadziło to do opublikowania pracy [D], w której szczegółowo opisano proces powstawania regularnych struktur depozytów diamentowych. Poniżej opisano zasadnicze etapy tego mechanizmu.

Do badań z geometrycznie ograniczonym odparowywaniem użyto szkiełka mikroskopowego (25 mm \times 76 mm \times 1 mm) z centralnie umiejscowionym sferycznym wgłębieniem tzw. łożką o średnicy 15 mm i głębokości ($0,41 \pm 0,01$) mm. Łóżkę wypełniono 40 μl zawiesiny diamentowej o submikronowych ziarnach. Na wypełnione zagłębienie następnie ostrożnie nasunięto szkiełko nakrywkowe (o powierzchni 22 mm \times 22 mm i grubości ok. 0,13 mm – 0,17 mm), tak aby uniknąć uwięzienia pęcherzyków powietrza

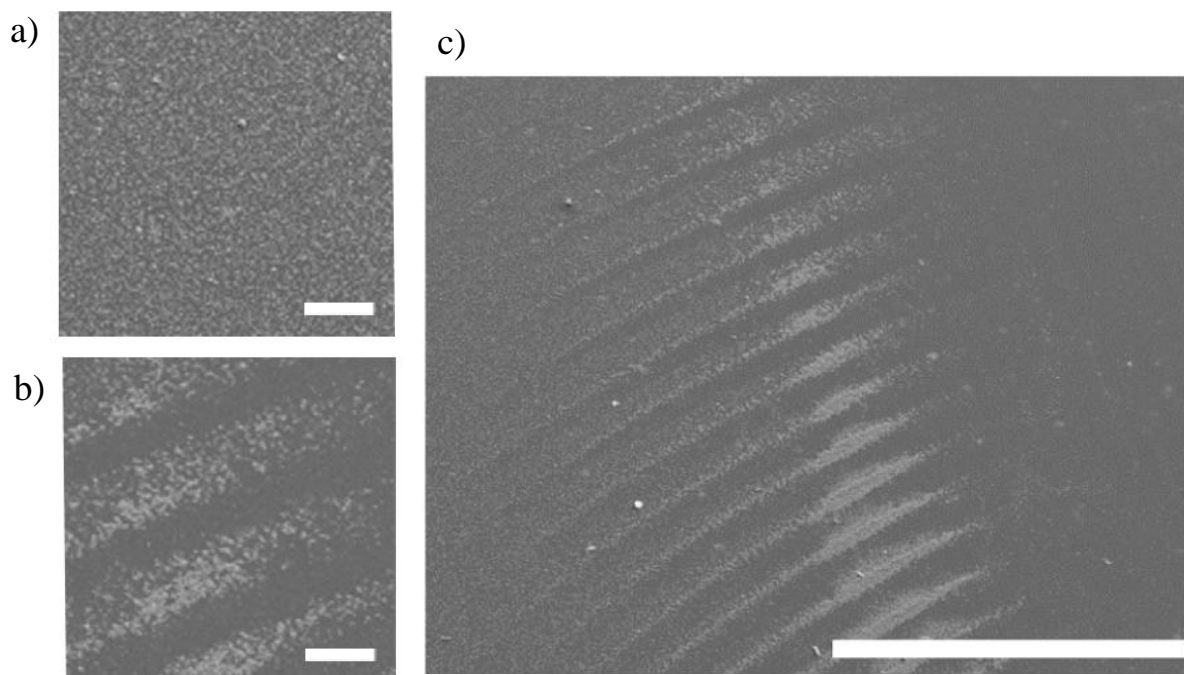
wewnątrz łożki. W ten sposób odparowywanie rozpuszczalnika zostało mocno ograniczone i występowało jedynie na krawędzi wgłębienia (między szkiełkami).



Rysunek 12: a) Zdjęcie mikroskopowe osadu zawiesiny o ziarnach 20 nm. b) Zdjęcie mikroskopowe przedstawiające krawędź depozytu po odparowaniu zawiesiny diamentów o rozmiarze 50 nm. c) Zdjęcie mikroskopowe fluorescencji z depozytu o 20-nanometrowych diamentach zarejestrowane układem do pomiarów ODMR (wariant 3, tab. 2). Biała skala mikroskopowa ma długość: a) 100 nm, b) 500 μm , c) 200 nm.



Rysunek 13: a) Zdjęcie mikroskopowe przedstawiające napływ pęcherzyków powietrza (od dołu po lewej) w trakcie tworzenia struktury żeber (biała skala mikroskopowa ma długość 1 mm). b) mapa fluorescencji depozytu ze strukturą przypominającą szkielet ryby (mapa wykonana przez A. Wojciechowskiego).



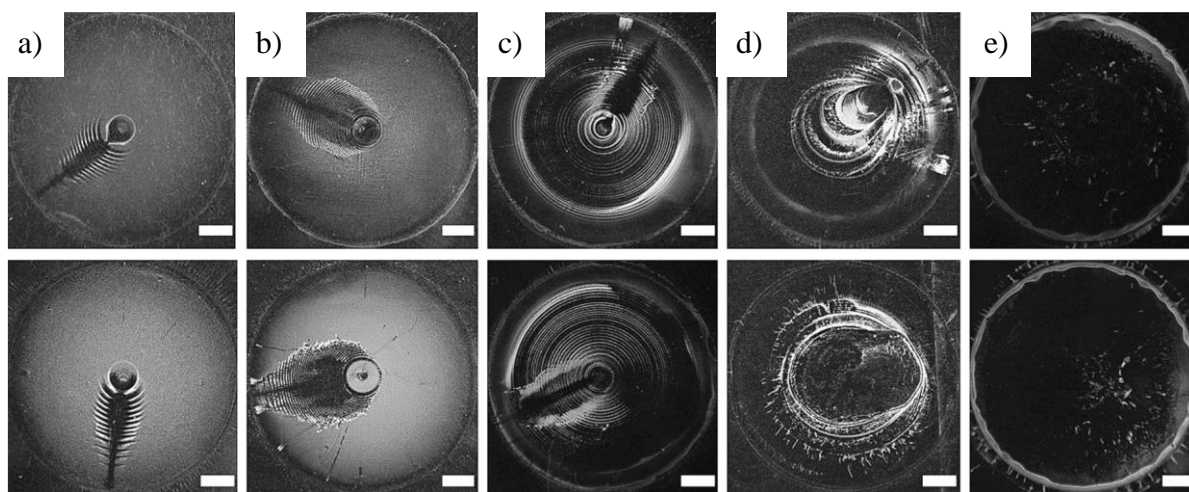
Rysunek 14: Obrazy SEM depozytu po odparowaniu zawiesiny sub-mikronowych diamentów w izopropanolu z łożki przykrytej szklaną płaską płytką: a) obszar poza strukturą żeber charakteryzujący się jednorodnym rozmieszczeniem cząstek. b) oraz c) obraz aglomeratów diamentów w postaci łuków. Biała skala mikroskopowa ma długość: 100 μm dla a) i b) oraz 1 mm dla c).

Parowanie rozpuszczalnika następowało razem z sukcesywnym napływem do łożki drobnych pęcherzyków powietrza, widocznych na rys. 13.a. Przepływ pęcherzyków występował z jednego określonego miejsca na krawędzi łożki. Lokalizacja tego punktu była przypadkowa, jednakże dla 95% próbek jego położenie pozostawało bez zmian podczas całego procesu odparowywania. Pierwsza porcja bąbli tworzyła na środku łożki większy pęcherz, który następnie był sukcesywnie powiększany poprzez napływ kolejnych porcji gazu. Pęcherzyki powietrza przemieszczając się wzdłuż linii prostej, powodowały cyrkulację cieczy w łożce i „wymywanie” cząstek diamentu z dna zbiornika oraz ich kumulację przy membranie centralnego pęcherza. Strumień bąbelków występował przez krótki czas (kilku sekund), cyklicznie, co kilka/kilkanaście minut. Powodowało to skokowe zmiany rozmiaru centralnego pęcherza i gwałtowne przemieszczenie się linii kontaktu trzech faz szkło-powietrze-ciecz na dnie łożki. Zjawisko to było na tyle gwałtowne, że zmianie położenia ulegały także spoczywające na spodzie wgłębienia diamenty (efekt odrzutu). Zaobserwowano także, że linia kontaktu przemieszcza się na dwa sposoby: w postaci wspomnianych gwałtownych przeskoków oraz poprzez łagodne powolne przesunięcia. Pomiędzy tymi dwoma zjawiskami występował każdorazowo od kilku do kilkunastominutowy brak ruchu interfejsu trzech faz, spowodowany najprawdopodobniej tarciem między membraną a aglomeratami na dnie naczynia. Ten mechanizm „przytwierdzenia” linii kontaktu (*pinning*) oraz przemieszczania się granicy dwóch faz na zmianę w sposób stopniowy, a następnie skokowy (*slip-stick motion*), został już wcześniej opisany dla mostów kapilarnych (*capillary bridge*) [107]. To właśnie zjawisko naprzemiennych powolnych i gwałtownych przesunięć linii kontaktu było odpowiedzialne za powstanie półkolistych, koncentrycznych zespołów nanodiamentów (tzw. żeber) w naszych badaniach.

Eksperyment z ograniczonym odparowywaniem z łożki przeprowadzono dla zawiesin na bazie różnych rozpuszczalników. Użyto w tym celu fluorescencyjnego proszku diamentowego o mikronowych ziarnach (MDNVN1 μ mHi, Adamas Nanotechnologies Inc.), który został poddany rozdrabnianiu za pomocą homogenizatora Bandelin Sonopuls HD 4200 (Berlin, Niemcy). W procesie tym nie użyto substancji ścierających, co pozwoliło na rozdrobnienie cząstek wyłącznie w wyniku zderzeń między nimi. W ten sposób przygotowano suspensje na bazie następujących rozpuszczalników: izopropanolu, metanolu, etanolu i wody dejonizowanej. Technika DLS (*Dynamic Light Scattering*) sprawdzono, że dominująca frakcja cząstek miała rozmiary sub-mikronowe: 700-750 nm. Eksperyment ograniczonego odparowywania przeprowadzono także dla wodnej zawiesiny diamentów o 140-nanometrowych ziarnach (zawiesina opisana w rozdziale 2.1, producent Adamas Nanotechnologies).

Rys. 15 przedstawia depozyty po odparowaniu dla poszczególnych rozpuszczalników. Dla każdego z nich wykonano 25 – 35 prób. Uzyskane wyniki świadczą o tym, że morfologia osadów silnie zależy od użytego rozpuszczalnika. W szczególności ma on wpływ na następujące parametry: liczbę żeber, szerokość kanału wlotowego, odstęp między żebrami oraz ich długość. Przy jakościowej ocenie osadów najbardziej powtarzalną i regularną strukturę wykazywały próbki otrzymane z izopropanolem (rys. 15.a). Dla tego rozpuszczalnika łuki były

rozłożone symetrycznie oraz wykazywały powtarzalne szerokości i odstępów. Może to wynikać, z faktu, że izopropanol posiada najbardziej zbilansowane parametry spośród wszystkich poddanych eksperymentowi rozpuszczalników. Ze względu na swoją dość wysoką dynamiczną lepkość (2,038 cP dla 25°C) napływ pęcherzyków w tej cieczy nie powoduje bardzo gwałtownych fluktuacji przy linii kontaktu trzech faz, co jest konieczne, aby wystąpiło silne rozproszenie cząstek diamentowych na dnie. Dodatkowo izopropanolowa zawiesina charakteryzuje się dość niską stabilnością koloidalną, w przeciwieństwie do zawiesiny wodnej, dla której nie zaobserwowano regularnych depozytów (rys. 15.d oraz 15.e). Niska stabilność koloidalna wiąże się z dużą tendencją cząstek do opadania na dno, co sprzyja powstawaniu osadu. W pracy [D] stabilność koloidalna została określona za pomocą pomiarów potencjału Zeta (użyto The Zetasizer Nano ZS). Dla izopropanolu wielkość ta posiadała wartość -29 mV, a w przypadku wody było to $41 - 44$ mV. Dla odparowywania zawiesiny wodnej z leżki wysoka stabilność koloidalna może wiązać się z osłabioną tendencją do sedymentacji. Przeciwdziała to tworzeniu osadu i skupisk na dnie naczynia. Dlatego też dla zawiesin na bazie H_2O zarówno w przypadku submikronowych cząstek, jak i diamentów o rozmiarze 140 nm, nie zauważono typowej struktury koncentrycznych łuków (rys. 15.d oraz 15.e). Mogło to także wynikać z wolnego odparowywania wody powiązanego z niskim ciśnieniem par nasyconych tego rozpuszczalnika ($3,169$ kPa w temp. 25°C).



Rysunek 15: Przykłady osadów otrzymanych dla poszczególnych rozpuszczalników: a) izopropanolu, b) metanolu, c) etanolu oraz wody (d, e). Osady zostały wytworzone z zawiesin cząstek submikronowych, poza depozytem e), który otrzymano dla zawiesiny o rozmiarze ziaren równym 140 nm. Biała skala mikroskopowa ma długość 2 mm. Dla każdego z rozpuszczalników przedstawiono dwa reprezentatywne przykłady depozytów.

W przypadku zawiesiny na bazie metanolu dla 90% próbek także zaobserwowano struktury przypominające szkielet ryby, ale z mniej regularnymi łukami i mniejszymi odstępami niż dla izopropanolu. Dodatkowo na żebrach występowały niedoskonałości w postaci obszarów bez diamentów (przerwy). Najprawdopodobniej taka morfologia osadu wynika z niskiej gęstości dynamicznej metanolu ($0,544$ cP dla 25°C) i wysokiego ciśnienia

par nasyconych (16,9 kPa w tej samej temp.). Te parametry mogą odpowiadać za silne fluktuacje w pobliżu linii kontaktu trzech faz w izopropanolu. Silniejsze fluktuacje i niska stabilność koloidalna zawiesiny, związana z potencjałem Zeta równym $-27,4$ mV, może prowadzić do znacznego poszerzenia struktury (widocznego na rys. 15.b) na skutek wzmożonego przemieszczenia cząstek podczas ekspansji centralnego pęcherza powietrza w tym rozpuszczalniku.

W przypadku etanolu struktura nie posiadała charakterystycznych łuków (rys. 15.c). Zamiast nich występowały koncentryczne pierścienie z przerwą w miejscu, gdzie napływały pęcherzyki powietrza. Najprawdopodobniej fluktuacje cieczy spowodowane wtargnięciem pęcherzyków i przeskokiem linii kontaktu były na tyle duże, że powodowały przemieszczanie diamentów na całej powierzchni dna łożki. Może tutaj grać dużą rolę wysoka stabilność koloidalna etanolu (potencjał Zeta równy $35,9$ mV) z jednocześnie wysoką lotnością cieczy (ciśnienie par nasyconych równe $7,87$ kPa dla 25°C). Stabilność koloidalna przekłada się na mniejszą tendencję cząsteczek do sedymentacji w cieczy, a tym samym łatwiejsze przemieszczanie drobin wewnątrz niej.

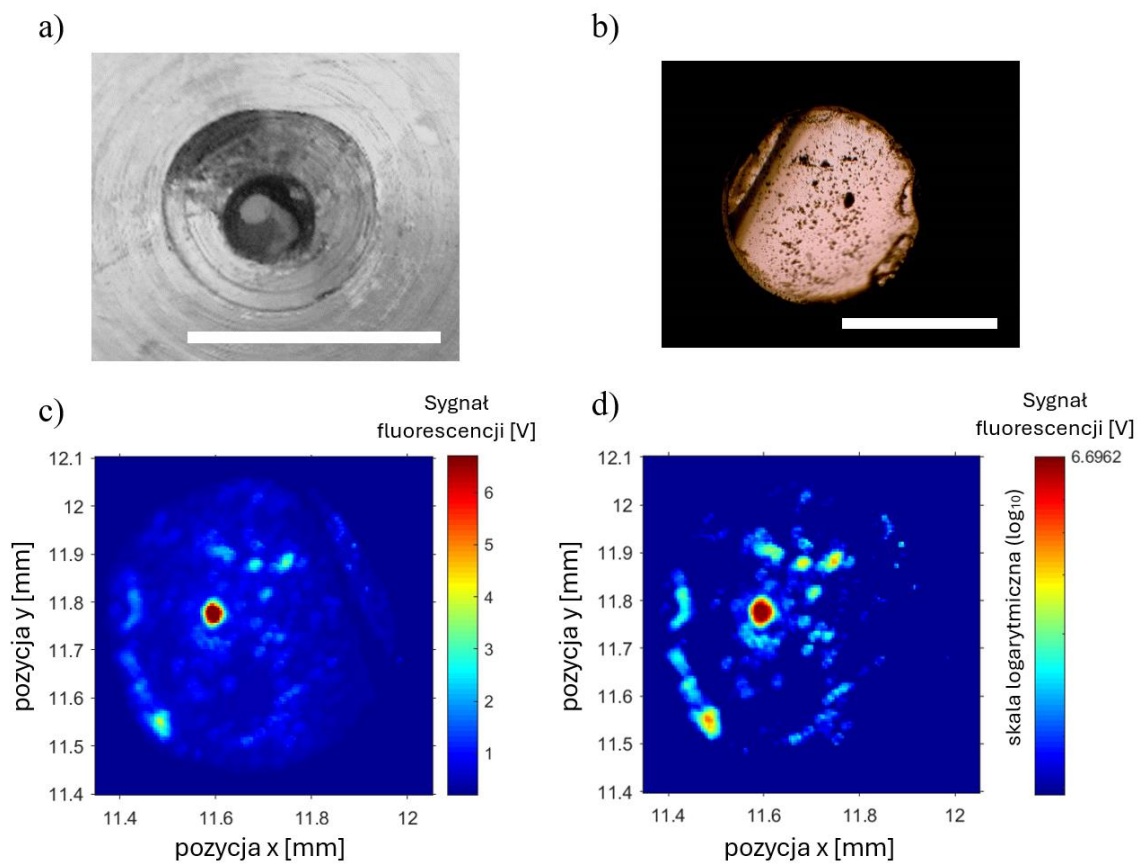
W badaniach nad odparowywaniem z łożki wykonano także trzy eksperymenty kontrolne, każdy z nich obejmował 3 próbki. W pierwszym z eksperymentów łożka uszczelniona szkiełkiem mikroskopowym została wypełniona czystym izopropanolem. Nie zaobserwowano dla tych pomiarów żadnego depozytu na powierzchni wgłębienia. Jedynie na krawędzi łożki widoczny był błąd organiczny osad (najprawdopodobniej pochodzący od resztkowych zanieczyszczeń), który nie wykazywał fluorescencji przy wzbudzeniu wiązką 532 nm. Drugim eksperymentem kontrolnym było wypełnienie łożki zawiesiną diamentową na bazie izopropanolu bez przykrywania układu szkiełkiem nakrywkowym. Uzyskany osad przypominał osad typu *coffee ring* z jednorodnym rozmieszczeniem diamentów na środku łożki. Lokalnie widoczne było gęstsze zgromadzenie cząstek przy krawędzi wgłębienia. W trzecim eksperymencie łożkę wypełniono jedynie do połowy i uszczelniono szkiełkiem nakrywkowym. Użyto w tym celu izopropanolowej zawiesiny diamentowej o sub-mikronowych ziarnach. We wszystkich trzech eksperymentach kontrolnych uzyskany osad nie posiadał regularnej i symetrycznej struktury przypominającej szkielet ryby.

Duża tendencja do sedymentacji cząstek diamentu w zawieszynie izopropanolu została wykorzystana w pracy [A] do osadzania submikronowych diamentów na czole obrazowodu. Użyto obrazowodu (*imaging fiber bundles*, IFB) o wysokiej aperturze numerycznej (NA 0,5) składającego się z ponad 12 000 rdzeni, każdy o średnicy $2,8$ μm , wykonanego zgodnie z procedurą opisaną w artykule [108]. Rdzenie były wykonane ze szkła krzemianowo-cyrkonowego ZR3 i otoczone szkłem borokrzemowym SK222. Szkła te posiadały znacząco różne wskaźniki załamania (zmierzone dla długości fali 589 nm): $1,61$ dla ZR3 i $1,52$ dla SK222. Wysoki kontrast między tymi współczynnikami miał na celu zminimalizowanie propagacji światła z jednego rdzenia do sąsiadujących.

Do osadzania sub-mikronowych diamentów na czole obrazowodu wykorzystano podobną geometrię jak w przypadku odparowywania ograniczonego geometrycznie. Przewód optyczny umieszczono w metalowej płytce z rozszerzającym się otworem (zwanym lejkiem) (rys. 16.a), a przestrzeń między obrazowodem a dolną krawędzią otworu uszczelniono poliizobutylenową masą mocującą (UHU patafix). Lejek z IFB wypełniono 4-krotnie 20-30 μl isopropanolowej zawiesiny o submikronowych ziarnach diamentowych każdorazowo pozwalając cieczi na całkowite, swobodne odparowanie (bez uszczelniania układu). Umieszczenie w lejku miało na celu umożliwienie opadnięcia cząstek diamentowych na dno przed odparowaniem cieczi.

Na rys. 16.b przedstawiono zdjęcie mikroskopowe światłowodu po odparowaniu zawiesiny, na którym widać różnej wielkości aglomeraty cząstek. Wykonano pomiar fluorescencji za pomocą konfokalnego układu mikroskopowego (wariant 1 – tab. 2). Obrazowód umieszczono, tak by czyste niepokryte czoło było oświetlone wiązką światła wzbudzającego o $\lambda = 532 \text{ nm}$ i skierowane w stronę detektora, by zarejestrować luminescencję diamentów znajdujących się na przeciwnym końcu po jej przejściu przez światłowód. Na rys. 16.c oraz 16.d przedstawiono mapy fluorescencji zarejestrowane w skali liniowej i logarytmicznej. Widać na nich wyraźnie silną emisję światła z największych aglomeratów diamentowych cząstek, co dowodzi możliwości pomiaru fluorescencji wyemitowanej przez diamenty na jednym końcu obrazowodu poprzez pomiar przeprowadzony na drugim przeciwległym (dystalnym) czole.

Przebadane metody oparte na odparowywaniu zawiesiny zarówno z powierzchni płaskich (szkiełka mikroskopowego), jak i z łożki lub lejka, nie pozwoliły na uzyskanie zadowolająco jednorodnych pokryć. Dla odparowywania ograniczonego geometrycznie zaobserwowano regularny osad składający się z koncentrycznych łuków. Największy wpływ na występowanie tych lokalnych skupisk miały następujące właściwości suspensji: potencjał Zeta reprezentujący stabilność koloidalną układu, lepkość dynamiczna rozpuszczalnika oraz jego lotność. Odparowywanie zawiesiny z płaskiej szklanej powierzchni, mimo uzyskania w miarę regularnego rozmieszczenia cząstek wewnątrz osadu, skutkowało niską gęstością pokrycia. Uniemożliwia to praktyczne wykorzystanie takich depozytów do magnetometrii. Ponieważ procedura oparta o odparowywanie nie sprawdziła się także w przypadku pokryć na czole obrazowodu IBF, skierowano uwagę na metody chemicznego osadzania cząstek diamentowych, co opisano w kolejnym podrozdziale.



Rysunek 16: a) Zdjęcie czoła obrazowdu w układzie (tzw. lejku) do osadzania zawiesiny poprzez odparowanie. b) czoło obrazowdu po 4 cyklach odparowywania izopropanolowej zawiesiny o submikronowych ziarnach diamentowych. c), d) mapy fluorescencji zmierzone na dystalnym niepokrytym czole obrazowdu dla skali liniowej (c) oraz logarytmicznej (d). Biała skala mikroskopowa ma długość 5 mm w przypadku zdjęcia (a) oraz 500 μm w przypadku zdjęcia (b).

3.2 Kowalencyjne osadzanie filmów nanodiamentowych

W pracy [B] zaproponowano modyfikację metody opisanej przez Patoary N. et al. [16] do uzyskania filmów nanodiamentowych na powierzchniach szklanych, takich jak czoło światłowodu. W pracy [C] udoskonalono tę procedurę m. in. wprowadzając dodatkowy etap termicznego sieciowania grup aminowych. Najważniejszymi odczynnikami w metodzie kowalencyjnego osadzania są: karbodiimidowy linker – chlorowodurek 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-karbodiimidu (EDC), powszechnie używany do wiązania molekuł biochemicznych (np. do wiązania białek) [109] oraz (3-aminopropyl) trietoksylsilan (APTES) wykorzystywany do silanizacji powierzchni szklanych [110]. Poniżej omówiono przebieg procedury i scharakteryzowano otrzymane filmy nanodiamentowe naniesione na powierzchnię szkła mikroskopowego oraz czoła dwóch rodzajów światłowodów.

Jednym z użytych włókien optycznych był wielomodowy światłowód o pojedynczym, szerokim rdzeniu (LCF, *large-core optical fiber*). Charakteryzuje się on budową skokową, gdzie możliwość jednoczesnej propagacji wielu modów światła osiągnięto poprzez uzyskanie znaczącej różnicy współczynników załamania (n_d) między materiałami tworzącymi wewnętrzne włókno i płaszcz. Rdzeń światłowodu posiada średnicę 80 μm i został wykonany ze szkła niobowo-lantanowo-borokrzemianowego o współczynniku załamania $n_d = 1,7295$. Otacza go płaszcz w postaci warstwy szkła sodowo-potasowo-borokrzemianowego o $n_d = 1,5192$. Całkowity przekrój światłowodu (rdzeń + płaszcz) wynosi 125 μm . Jako drugi typ światłowodu wykorzystano obrazowód IBF opisany w podrozdziale 3.1 (użyty od osadzania nanodiamentów poprzez odparowanie zawiesiny). Posiada on aż 12 000 rdzeni, każdy o średnicy 2,8 μm .

W przypadku obu światłowodów podjęto próbę osadzania cząstek diamentowych na tylko jednym z końców pozostawiając drugi niepokryty diamentami. Takie osadzanie było podyktowane planami pomiarów pola magnetycznego. Zakładano, że w docelowej platformie zostanie oświetlone niezmodyfikowane, czyste czoło w celu sprzęgnięcia światła lasera do wnętrza światłowodu. Światło wzbudzające miało zostać poprowadzone wewnątrz rdzenia LCF/rdzeni IBF, dzięki czemu mogło dotrzeć do nanodiamentów osadzonych na przeciwnym czole. Sygnał odpowiedzi nanodiamentów w postaci fluorescencji miał wewnątrz rdzenia pokonać drogę o przeciwnym kierunku, co światło wzbudzające, i zostać zarejestrowany na niepokrytym (dystalnym) czole. Dałoby to możliwość prowadzenia pomiarów endoskopowych (pomiarów we wewnątrz próbki), ze światłowodem pełniącym rolę łącznika pomiędzy detektorem a sondą - filmem diamentowym. W dalszej części pracy tego typu pomiary będą nazywane jako pomiary endoskopowe, bądź pomiary „przez światłowód”.

Procedura kowalencyjnego osadzania nanodiamentów rozpoczyna się usunięciem zanieczyszczeń z powierzchni szklanych przez sonikację w następujących rozpuszczalnikach: wodzie dejonizowanej, izopropanolu i acetonie. W każdym z nich podłoża były poddane działaniu ultradźwięków przez 20 min. Następnie umieszczono powierzchnie w urządzeniu

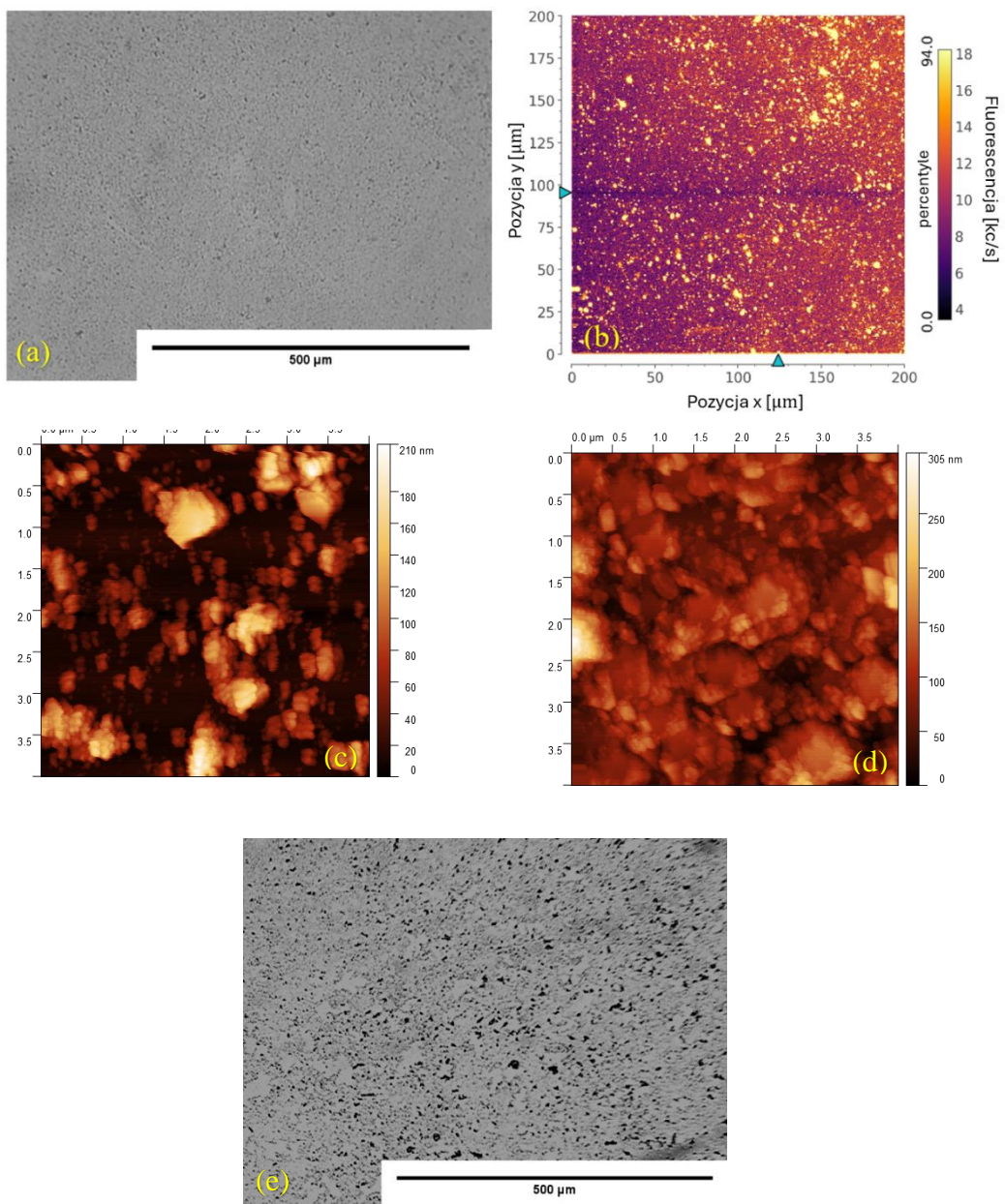
do czyszczenia ozonem (Osilla UV Ozone cleaner), gdzie były one hydroksylowane przez 30 minut. W ten sposób szkło zostało zaterminowane grupami -OH. Bezpośrednio po oczyszczeniu podłoża zanurzono je na 30 minut w 1% (obj./obj.) toluenowym roztworze APTES-u w celu osadzania grup aminowych. Pozbyto się cząstek, które nie przereagowały, a zostały jedynie fizycznie zaadsorbowane poprzez 5-minutową sonikację w toluenie. W międzyczasie przygotowano roztwór karbodiimidowego linkera przez rozpuszczenie 0,3 mg/ml kryształów EDC w 2mM roztworze KCl (pH 6,5). Roztwór EDC przez resztę procedury przechowywano w łaźni lodowej. Do fiolki typu *eppendorf* wiano zawiesinę nanodiamentową o rozmiarze ziaren 140 nm (Adamas Nanotechnologies, patrz podrozdział 2.1). Następnie dodano porcję roztworu EDC w stosunku objętościowym 1:1. Podłoże zanurzono w tak przygotowanym medium z reaktywnymi nanodiamentami na 30 min. W przypadku światłowodów każdorazowo umieszczono je pionowo, tak aby tylko jeden z końców był zanurzony w roztworze i poddany osadzaniu. Po tym czasie powierzchnie szklane przeniesiono do zlewki wypełnionej 1mM roztworem KCl (pH 7) i dokładnie przepłukano je dodatkową ilością tego roztworu. Następnie pod dygestorium zanurzono próbki w etylenodiaminie na 30 minut. Na skutek przereagowania z etylenodiaminą, karbodiimidowe grupy na powierzchni osadzonych nanodiamentów zostały przekształcone w grupy aminowe, co umożliwiło przyłączenie kolejnych cząstek do podłoża. Po przereagowaniu z etylenodiaminą przepłukano dokładnie próbki wodą dejonizowaną. W ten sposób zakończono pierwszy cykl osadzania osiągając pokrycie w postaci pojedynczej warstwy diamentów. W celu uzyskania gęstego filmu nanodiamentowego sekwencją osadzania powtórzono kilkakrotnie rozpoczynając od poddania podłoża działaniu świeżo przygotowywanej porcji reaktywnych cząstek diamentowych, którą wytworzono poprzez zmieszanie roztworu EDC z ww. zawiesiną w proporcji 1:1 w fiolce typu *eppendorf*. Po ostatnim cyklu próbki przemyto dokładnie wodą dejonizowaną. Osadzone podłoża przechowywano w suchych warunkach w temperaturze pokojowej.

Do oceny morfologii otrzymanych filmów nanodiamentowych wykorzystano następujące techniki: mikroskopię optyczną, mikroskopię sił atomowych (AFM), profilometrię rysikową oraz pomiary fluorescencji na mikroskopie konfokalnym. Obrazy wykonane techniką AFM zostały zarejestrowane w mikroskopie NanoSurf FlexAFM C3000 wyposażonym w platformę tłumiącą drgania (Accurion Nano 20). Pomiary prowadzono w trybie przerywanego kontaktu (*tapping mode*). Profilometrię rysikową wykonano profilometrem Bruker DektakXT, natomiast do pomiarów fluorescencji wykorzystano układ mikroskopii konfokalnej wyposażony w immersyjno-olejowy obiektyw (100×/1.3, UPLFLN Olympus). Układ do mikroskopii konfokalnej został zbudowany przez dr. M. Mrózka w Zakładzie Fotoniki UJ. Jako źródło światła użyto w nim laser o $\lambda = 532$ nm (Sprout G, Lighthouse Photonics) z wiązką osłabioną do 1mW. Próbkę została umieszczona w stoliku (Nano-LP200, Mad City Labs) wyposażonym w skanujące piezo-silniki z nanometrową zdolnością pozycjonowania. Sygnały fluorescencji rejestrowano licznikiem fotonów (SPCM-AQRH-14-FC, Excelitas Technologies) przy wykorzystaniu oprogramowania Qudi.

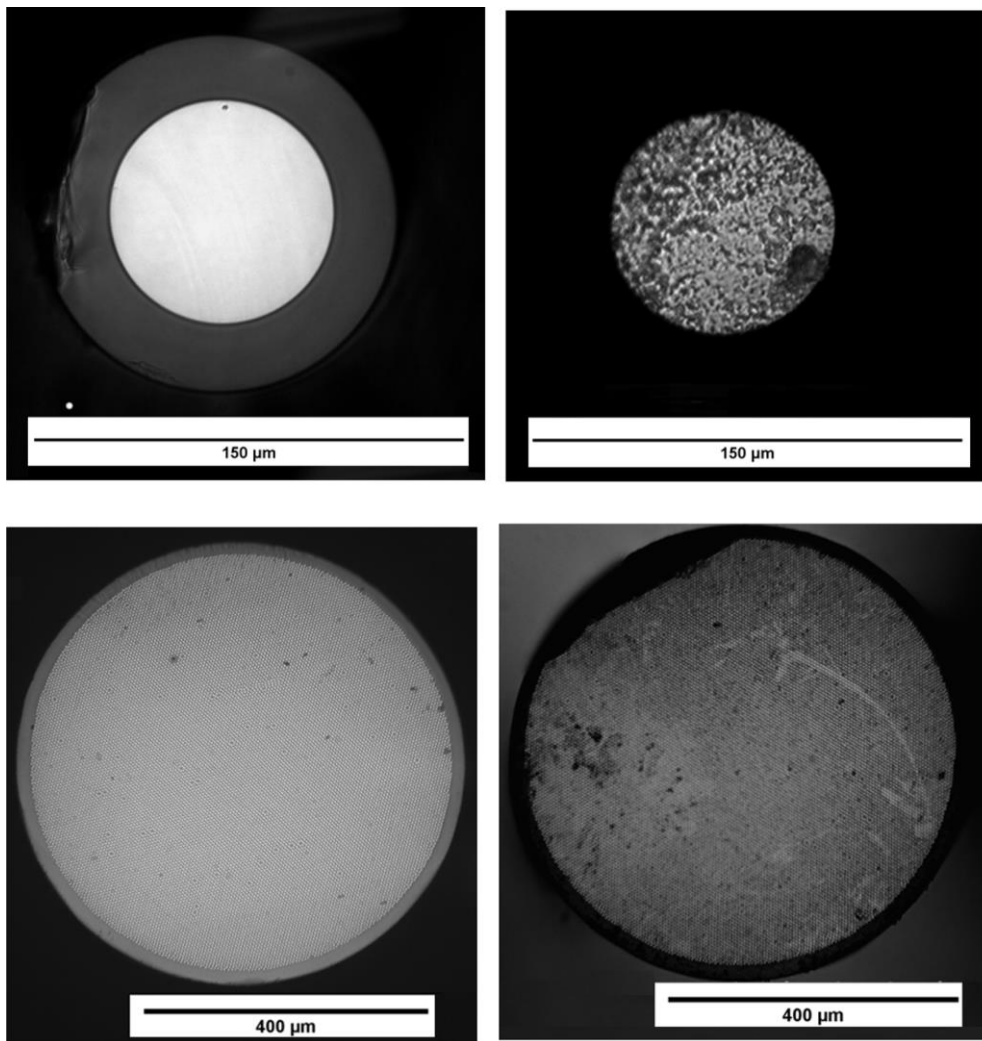
Na rys. 17.a przedstawiono zdjęcia mikroskopowe filmów nanodiamentowych otrzymanych w dwóch cyklach kowalencyjnego osadzania na powierzchni szkła mikroskopowego. Uzyskane pokrycie charakteryzuje się równomiernym rozmieszczeniem diamentów bez pęknięć bądź lokalnych defektów. Okazało się ono jednak podatne na zarysowania przy przenoszeniu próbek pęsetą (rys. 18 oraz materiały uzupełniające - *Supplement materials S1* do artykułu [B]). Na rys. 17.b przedstawiono skan fluorescencji filmu diamentowego zmierzony w układzie konfokalnym. Na zarejestrowanej mapie widać emisję centrów barwnych NV ze zliczeniami na poziomie 18 kc/s przy luminescencji tła w granicach 8-10 kc/s. Pomiar mikroskopią optyczną oraz skan fluorescencji sugerują, że nanodiamenty osadzają się w sposób podobny do wzrostu wyspowego typu Volmer-Weber, analogicznie jak w pracach [16,111]. Taki typ wzrostu może wynikać z silnej kohezji nanodiamentów [23] bądź z nierównomiernie wytworzonej warstwy grup aminowych na drodze silanizacji powierzchni szklanej [24]. W pracy [B] wyspowy tryb tworzenia filmu diamentowego został dodatkowo potwierdzony poprzez pomiary sił atomowych (rys. 17.c). Na obrazie AFM widać wyraźnie, że nanodiamenty wykazują większą tendencję do przyłączania się do zdeponowanych cząstek niż do powierzchni. Za pomocą oprogramowania Gwido zbadano stopień pokrycia powierzchni, który dla dwóch cykli osadzania wyniósł 55%. Dodatkowo wyznaczono wysokość osadzonego filmu za pomocą pomiaru profilometrii rysikowej. Wyniosła ona ok. 200 nm, co odpowiada grubości pojedynczej monowarstwy diamentów o rozmiarze 140 nm.

Na rys. 17.e przedstawiono zdjęcie mikroskopowe filmu nanodiamentowego po zwiększeniu liczby cykli kowalencyjnego osadzania do siedmiu, co zagęściło cząstki w wytworzonej warstwie. Morfologia pokryć zarejestrowana mikroskopią optyczną świadczy o tym, że przy wyższej liczbie sekwencji nadal występuje wzrost wyspowy. Na zdjęciu (rys. 17.e) widać większe domeny cząstek diamentowych rozmieszczone w niewielkich odstępach. Potwierdza to także obraz powierzchni zarejestrowany za pomocą mikroskopii sił atomowych (rys. 17.d). Na podstawie pomiaru AFM wyznaczono stopień pokrycia, który wyniósł 87%.

W przypadku obrazowodów zdecydowano, aby dostosować liczbę cykli osadzania do typu światłowodu. Dla światłowodu LCF o pojedynczym rdzeniu postanowiono wykonać cztery sekwencje osadzania. Z kolei w przypadku obrazowodu IFB z uwagi na fakt, iż pojedyncze rdzenie mają znacznie mniejszą średnicę (2,8 μm) niż rdzeń LCF (80 μm), zdecydowano się na siedem cykli osadzania, aby uzyskać film o większym zagęszczeniu nanodiamentów. Na rys.18 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe czół światłowodów przed i po depozycji. Widać na nich, że stopień pokrycia, jednorodność oraz zagęszczenie cząstek diamentowych osadzonych filmów są zbliżone do rezultatów uzyskanych dla depozycji na powierzchni szkła mikroskopowego.



Rysunek 17: Film nanodiamentowy otrzymany po 2 cyklach osadzania kowalencyjnego na szkle mikroskopowym: a) zdjęcie zarejestrowane mikroskopem optycznym; b) mapa fluorescencji zmierzona w układzie mikroskopii konfokalnej; c) obraz mikroskopii AFM. Film nanodiamentowy otrzymany po 7 cyklach osadzania kowalencyjnego: d) obraz AFM, e) zdjęcie wykonane mikroskopią optyczną.



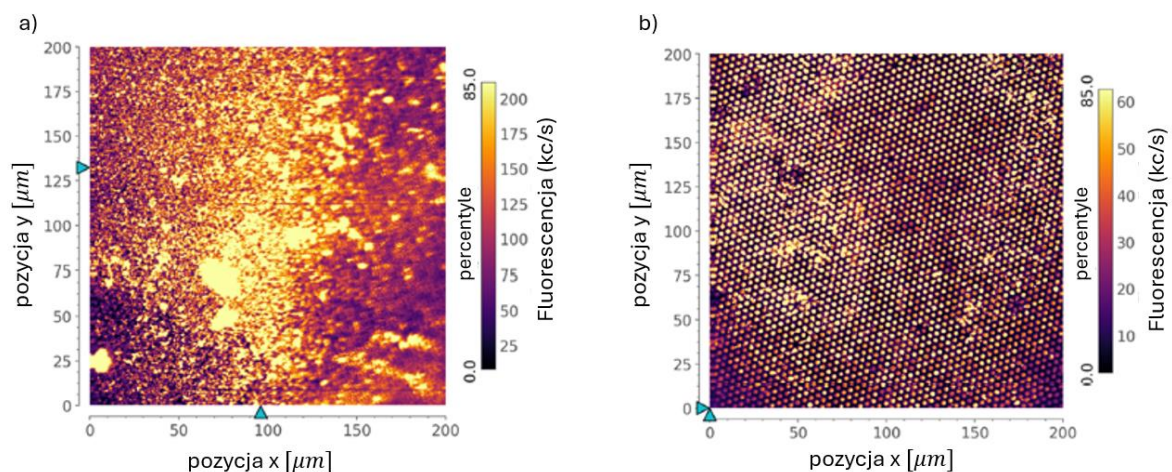
Rysunek 18: Zdjęcia wykonane mikroskopem optycznym przedstawiające czoła światłowodów przed osadzeniem (po lewej stronie) oraz po zakończonej procedurze kowalencyjnego osadzenia (po prawej). Górne zdjęcia przedstawiają światłowod LCF, dla którego zastosowano 4 cykle osadzenia. Natomiast dolne zdjęcia przedstawiają rezultaty osadzenia obrazowodu IFB po 7 cyklach przyłączenia nanocząstek diamentu. Na zdjęciu w prawym dolnym rogu widać zarysowania mechaniczne filmu powstałe na skutek przenoszenia próbki pęsetą.

W celu poprawienia odporności na zarysowania oraz zwiększenia gęstości i jednorodności filmu diamentowego w pracy [C] zaproponowano wprowadzenie dwóch dodatkowych kroków do metody kowalencyjnego osadzania. Po pierwsze, po zaterminowaniu szklanych powierzchni grupami aminowymi poprzez umieszczenie ich w toluenowym roztworze APTES-u, podłoża poddano wygrzewaniu w temperaturze 150°C przez 15 min na płycie grzewczej. Miało to na celu pozbycie się niezwiązanych molekuł poprzez kondensację i odparowanie, a tym samym uzyskanie stabilnej i jednorodnej warstwy grup aminowych. Skuteczna silanizacja powierzchni za pomocą 3-aminopropylotrietoksyilanu jest kluczowym etapem w tworzeniu filmu, decydującym o tym, jak efektywnie nanodiamenty będą wiązać się z powierzchnią. Badania [112,113] wykazały, że wygrzewanie modyfikowanej APTES-em powierzchni skutkuje większym stopniem polimeryzacji horyzontalnej, natomiast E. Metwalli et al. [110] dowiedli, że wysoka temperatura pomaga zmniejszyć grubość warstwy grup aminowych na powierzchni, zapewniając lepsze związanie z podłożem i usieciowanie molekuł. Z kolei w pracy [113] wykazano, że wygrzewanie podłoży po silanizacji daje warstwy bardziej reaktywne chemicznie, a jednocześnie stabilniejsze w środowisku wodnym.

Oprócz zastosowania wysokiej temperatury po przereagowaniu z 3-aminopropylotrietoksyilanem, procedurę kowalencyjnego osadzania ulepszono także poprzez dodatkowe wygrzewanie podłoży na płycie grzewczej (15 min, w temp 150°C) po zakończeniu cyklu osadzania. Ten krok miał na celu zwiększenie stopnia związania nanodiamentów z powierzchnią i poprawę wytrzymałości mechanicznej.

Filmy nanodiamentowe osadzone na czole obrazowodu w pracy [C] przy zastosowaniu procedury uzupełnionej o wygrzewanie charakteryzowały się zwiększoną odpornością na zarysowania i wyższą intensywnością fluorescencji. Na rys. 19 przedstawiono konfokalne pomiary fluorescencji obu końców obrazowodu po 4 cyklach osadzania. Widać znacząco gęstszy film diamentowy niż w pracy [B] (rys. 17). Pokrycie opisane w artykule [C] charakteryzuje się bardzo wysoką jednorodnością i fluorescencją na poziomie 200 kc/s (10 razy silniejszą niż w [B]). Zatem zastosowanie wygrzewania pozwoliło na uzyskanie znacznie lepszego pokrycia i zmniejszenie liczby potrzebnych cykli osadzania z siedmiu [B] na cztery [C].

Dokonana analiza morfologii filmów diamentowych naniesionych na powierzchnie szkła mikroskopowego oraz światłowody wskazuje na możliwości wytworzenia pokryć na różnych typach szkła. Kowalencyjna metoda osadzania skutkuje uzyskaniem cienkiego pokrycia diamentowego o grubości bliskiej monowarstwy cząstek. Pokrycia charakteryzują się wysoką gęstością nanodiamentów, co wykazano pomiarami fluorescencji i zdjęciami mikroskopowymi. Dodatkowy etap wygrzewania pozwolił na uzyskanie jednorodnego filmu o stopniu pokrycia ok. 90%. Tak gęste pokrycia na czole światłowodów pozwoliły na endoskopowe zmierzenie sygnałów ODMR, co będzie omówione w kolejnym rozdziale.



Rysunek 19: Mapy fluorescencji filmu nanodiamentowego otrzymanego po 4 cyklach osadzania kowalencyjnego z zastosowaniem dodatkowych kroków wygrzewania podłoża: a) mapa fluorescencji zmierzona z powierzchni czoła obrazowodu pokrytego filmem nanodiamentowym; b) mapa fluorescencji zarejestrowana z powierzchni dystalnego, niepokrytego nanodiamentami czoła. Pomiary wykonane przez dr. M. Jani.

4. Pomiar gradientu pola magnetycznego za pomocą światłowodów pokrytych nanodiamentami

Rozdział ten skupia się na endoskopowych pomiarach pola magnetycznego za pomocą światłowodów i centrów NV w nanodiamentach. W pierwszej kolejności zostaną przedstawione wyniki pracy [B], opisujące rejestrację widm ODMR cienkich warstw nanodiamentowych naniesionych na czoło przewodu optycznego i demonstrujące zależność kształtu rezonansu od indukcji pola. Dowodzi to możliwości użycia ww. platformy do magnetometrii. Następnie zostaną omówione wyniki pracy [C], w której dzięki optymalizacji pokrycia diamentowego i układu detekcji zmierzono gradient pola magnetycznego.

Wkład doktorantki

W części pracy [B], omówionej w niniejszym rozdziale, doktorantka razem z Moną Jani (równy wkład) wykonała następujące zadania:

- osadzanie filmu nanodiamentowego na czole obrazowodu metodą kowalencyjnego przyłączania cząstek,
- pomiary sygnałów ODMR na dystalnym czole obrazowodu w obecności pola magnetycznego o różnych indukcjach,
- interpretacja wyników przedstawionych w publikacji [B].

Doktorantka jest autorką podrozdziałów 2.2, 2.4, 3.1, 3.2 oraz Figs. 2f, 2c (wkład indywidualny) oraz współautorką Figs. 2a, 2e, 3. [B] W pracy [C] autorka brała udział w przygotowaniu platformy w postaci pokrytego nanodiamentami obrazowodu i przeprowadziła pomiary gradientu pola magnetycznego (wkład indywidualny). Doktorantka brała też czynny udział w analizie i dyskusji wyników oraz napisała rozdziały 2.1, 3.1 artykułu [C].

Kontekst badawczy rozdziału

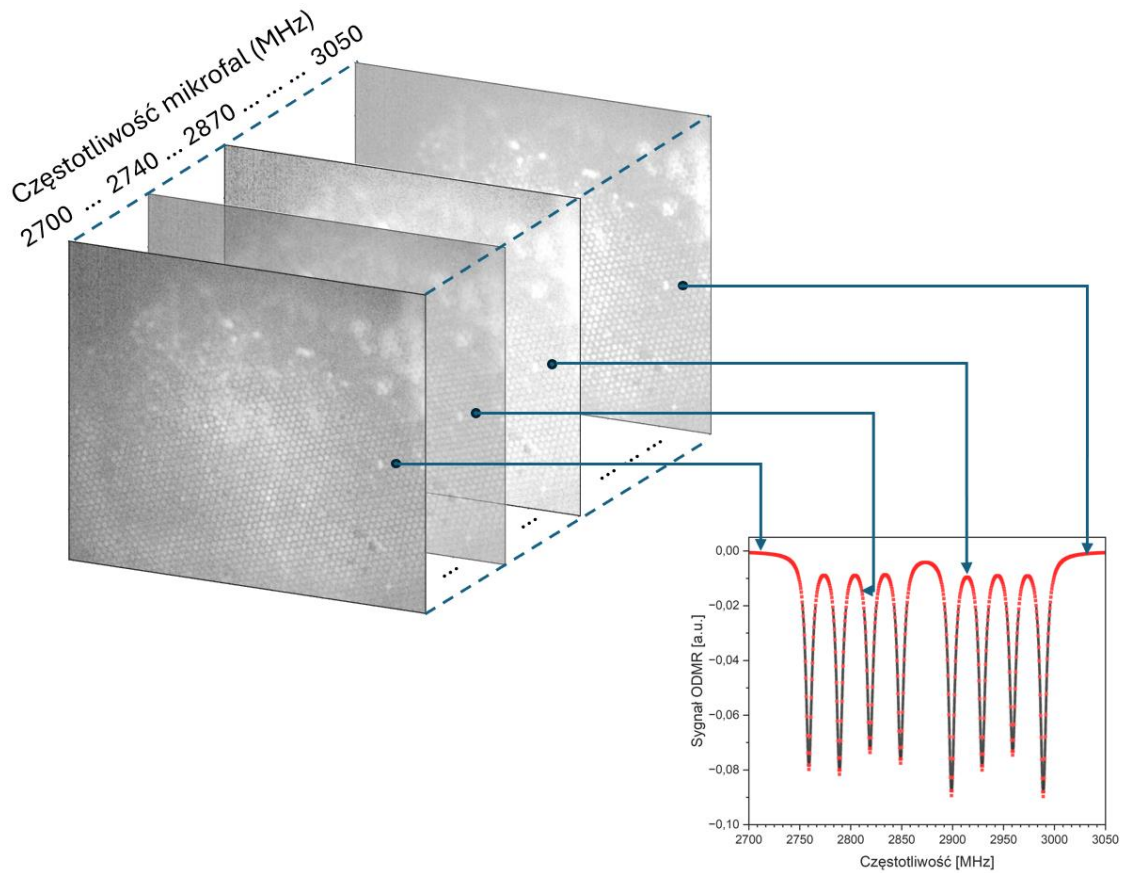
Pomiary pola magnetycznego za pomocą centrów NV zostały już opisane w licznych pracach [10,13–15,42,73,95,114]. Wykorzystuje się w nich zmiany fluorescencji w optycznie wykrywanym rezonansie magnetycznym (omówionym w podrozdziale 1.3) lub techniki, takie jak echo spinowe czy oscylacje Rabiego [115].

Przełomową pracą dla mapowania pola magnetycznego przy użyciu centrów NV był artykuł Pham L. M. et al. [114]. Przedstawiono w nim pomiary wykonane z zastosowaniem mikroskopii fluorescencyjnej szerokiego pola i techniki echa spinowego. Na kryształach diamentu z centrami NV zlokalizowanymi blisko jego powierzchni umieszczono sieć przewodników w celu zmierzenia gradientu pola magnetycznego indukowanego przepływem prądu. Zastosowanie odpowiednio małych przewodów o znanej geometrii pozwoliło uzyskać istotne zmiany indukcji magnetycznej na małych odległościach i przedstawić możliwość

mapowania pola. Osiągnięto czułość odczytu indukcji równą $100 \text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$. Oprócz pracy [114] w ostatnich latach powstało kilka nowych artykułów przedstawiających pomiary sygnałów ODMR w szerokim polu z użyciem diamentów, np. [116,117]. W tego typu pomiarach ODMR jest zwykle rejestrowany zgodnie ze schematem na rys. 20, poprzez umieszczenie próbki diamentowej w mikroskopie fluorescencyjnym, gdzie centra NV zostają wzbudzone zieloną wiązką laserową. Następnie przy obecności zewnętrznego pola magnetycznego \vec{B}_{bias} rejestruje się sekwencję map fluorescencji dla zmieniających się częstotliwości mikrofal, po czym dla każdego piksela z mapy wyznacza się zmianę intensywności fluorescencji. Najczęściej wykonuje się to poprzez odniesienie wartości piksela do pomiaru luminescencji przy wyłączonych mikrofalach. W ten sposób, na podstawie map fluorescencji odpowiadającym konkretnym częstotliwością mikrofal, wyznacza się sygnał ODMR dla poszczególnych pikseli. Dla próbek monokrystalicznych rezonanse te mają 2-8 składowych (rys. 5), co omówiono w podrozdziale 1.3. W takim przypadku zmiany energii spinowych poziomów elektronowych w centrach NV w różnych polach magnetycznych wyznacza się poprzez pomiar przesunięć poszczególnych dipów w rezonansie ODMR, np. dopasowując do nich profile Gaussa lub Lorentza. Jest to stosunkowo szybka i łatwa do zautomatyzowania analiza danych. W ten sposób z sygnałów ODMR dla pojedynczych pikseli otrzymuje się mapę pola magnetycznego.

W przypadku nano- i sub-mikronowych diamentów, przestrzenne pomiary pola magnetycznego lub temperatury za pomocą ODMR zostały zrealizowane w pracach [73] oraz [116]. Użyto w nich pojedynczych cząstek regularnie rozmieszczonych na podłożu, dla których zarejestrowano obrazy mikroskopii fluorescencyjnej szerokiego pola zgodnie z rys. 20. Ponieważ użyto pojedynczych diamentów, a nie próbek polikrystalicznych, zarejestrowany rezonans ODMR składał się z indywidualnych składowych, co pozwoliło na wyznaczenie indukcji pola magnetycznego analogicznie jak dla sygnałów makroskopowych kryształów.

W przypadku pomiarów z filmami diamentowymi, będącymi przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej, występuje zasadnicza różnica względem ww. badań. Sygnały ODMR dla centrów NV w gęstych skupiskach przypadkowo zorientowanych cząstek diamentowych nie wykazują rozdzielonych dipów, ale posiadają charakter ciągły spowodowany nakładaniem się rezonansów wszystkich możliwych orientacji osi NV, jak to opisano w podrozdziale 2.2. Wyznaczanie indukcji pola magnetycznego na podstawie sygnału ODMR dla próbek polikrystalicznych polega na określeniu odległości między zewnętrznymi krawędziami widma, które odpowiadają rezonansom osi NV o kierunku zgodnym z kierunkiem pola. Z powodu charakterystycznego wypłaszczenia widma wyznaczenie szerokości rezonansu stanowi duże wyzwanie. W pracy [A] zaproponowano odczyt tej wielkości na podstawie ekstremów pierwszej pochodnej sygnału, co opisano w podrozdziale 2.2.2. Metodę tę wykorzystano do analizy zróżniczkowanych widm w pracy [C], co zostanie omówione poniżej, w tym rozdziale.



Rysunek 20: Schemat przedstawiający ideę pomiarów sygnałów ODMR dla mapowania pola magnetycznego w mikroskopii szerokiego pola z monokrystaliczną próbką diamentową. Rejestrowane są sekwencje map fluorescencji dla zmieniających się częstotliwości mikrofal. Na podstawie zmian intensywności fluorescencji dla każdego piksela wyznacza się sygnał ODMR poprzez obliczenie procentowej różnicy między jego jasnością na mapie przy włączonych i wyłączonych mikrofalach. Następnie dla każdego piksela map fluorescencji wyznacza się wartość pola magnetycznego poprzez analizę częstości rezonansowych poszczególnych dipów oraz ich liczby w sygnałach ODMR dla próbek monokrystalicznych lub poprzez wyznaczenie szerokości poszerzonego niejednorodnie rezonansu w przypadku próbek polikrystalicznych.

4.1 Rezonans ODMR cienkich filmów nanodiamentowych na czole obrazowodu

W pracy [B] zarejestrowano sygnały ODMR z centrów NV w nanodiamentach osadzonych na czole światłowodów. Wykorzystano w tym celu światłowód LCF oraz obrazowód IFB, opisane w podrozdziale 3.2. Były to dosyć krótkie odcinki (o długości odpowiednio: IFB 1,5 cm, LCF 3,4 cm), jednakże wystarczające dla demonstracji idei pomiaru, która polegała na tym, że w docelowej platformie oświetlono niezmodyfikowane, czyste czoło światłowodu w celu sprzęgnięcia światła lasera do jego wnętrza i poprowadzenia go do nanodiamentów osadzonych na przeciwnym końcu przewodu optycznego. Odpowiedź centrów NV w nanodiamentach w postaci fluorescencyjnego sygnału ODMR pokonywała tę samą drogę w przeciwnym kierunku co światło wzbudzające i była rejestrowana na niepokrytym (dystalnym) czole. W ten sposób prowadzone pomiary miały charakter endoskopowy i pozwalały na zmierzenie pola magnetycznego „przez światłowód”.

W pracy [B] pokrycia na czołach światłowodów wykonano metodą kowalencyjnego osadzania, opisaną w rozdziale 3. Na czoło wiązki LCF z pojedynczym rdzeniem naniesiono film diamentowy stosując 4 cykle osadzania. Z kolei obrazowód IFB został siedmiokrotnie poddany działaniu linkera karbodimidowego i nanodiamentów. Wyższa liczba cykli dla IFB wynikała z niewielkich średnic rdzeni (2,8 μm). W przypadku światłowodu LCF średnica rdzenia wynosi aż 80 μm , więc oceniono, że wystarczą 4 cykle nanoszenia cząstek.

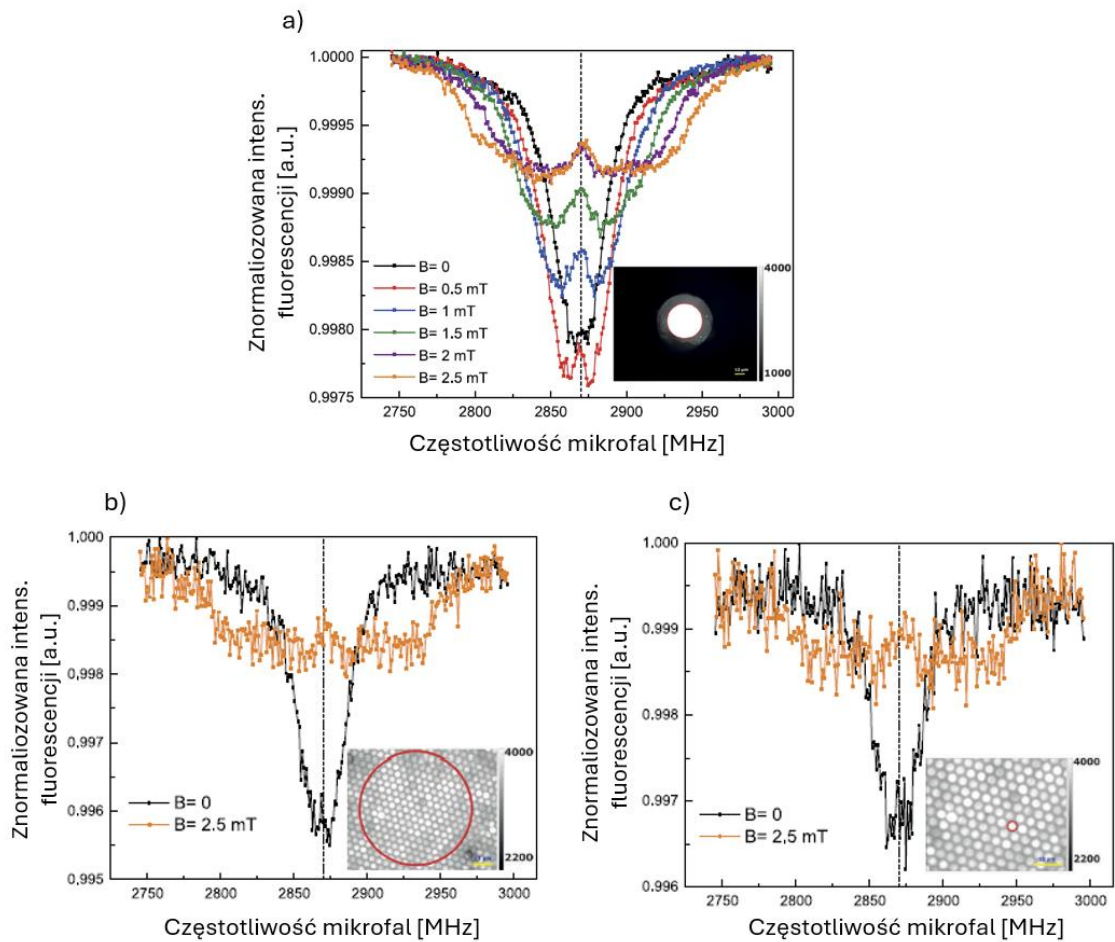
Do pomiarów sygnałów ODMR w polu magnetycznym przy zastosowaniu filmów diamentowych i światłowodów wykorzystano układ mikroskopu szerokiego pola (tab. 2, wariant 2). Pokryty przewód optyczny zamontowano tak, aby czyste dystalne czoło było skierowane w kierunku obiektywu, a końcówka z naniesionym filmem znajdowała się tuż nad anteną mikrofalową. Różne wartości pola magnetycznego osiągnięto poprzez zmianę położenia magnesu neodymowego względem próbki posiłkując się wskazaniem gausmierza. W pomiarach prowadzonych zgodnie z rys. 20 zarejestrowano sekwencję zdjęć mikroskopowych dla mikrofal przestrajanych w zakresie 2750-3000 MHz z krokiem 1 MHz.

Na rys. 21.a przedstawiono widma sygnałów ODMR na dystalnym czole światłowodu LCF zmierzone dla różnych indukcji pola magnetycznego z zakresu 0 – 2,5 mT. W prawym dolnym rogu wykresu umieszczono mapę fluorescencji stanowiącą pojedyncze ujęcie w serii pomiarowej. Czerwoną obwódką zaznaczono obszar pomiarowy (AOI, *area of interest*), dla którego zarejestrowano sygnały ODMR. W przypadku światłowodu LCF obejmował on całą powierzchnię rdzenia. Rezonanse na rys. 21.a bez zewnętrznego pola magnetycznego $B_{bias} = 0$ przypominają kształtem sygnały dla próbek monokrystalicznych. Występuje na nich obniżenie sygnału w okolicy 2870 MHz odpowiadające małemu zeropolowemu rozszczepieniu spowodowanemu naprężeniami wewnątrz diamentu. W obecności pola magnetycznego zaobserwowano wzrost szerokości rezonansu spowodowany zeemanowskim rozszczepieniem stanów $m_s = \pm 1$ centrów NV w przypadkowo zorientowanych diamentach. Ciągły rozkład wszystkich możliwych orientacji osi NV względem kierunku pola magnetycznego skutkuje

nakładaniem się poszczególnych rezonansów, co tworzy charakterystyczne wypłaszczenie sygnału widoczne dla silniejszych pól magnetycznych (sygnały dla $\vec{B}_{bias} = 2,0$ mT i $\vec{B}_{bias} = 2,5$ mT na rys. 21.a). Zarejestrowane rezonanse mają typowe kształty sygnału ODMR dla proszków diamentowych, opisane w rozdziale 2.2 oraz pracy [A], w których krawędzie sygnału ODMR odpowiadają rozszczepieniu dla osi NV zorientowanej zgodnej z kierunkiem pola. Szerokość sygnału ODMR można przeliczyć na wartość indukcji magnetycznej korzystając z równania (1). Zaobserwowana na rys. 21.a proporcjonalna zależność szerokości rezonansu od indukcji pola magnetycznego jest bardzo ważna, bo pozwala na pomiary magnetometryczne. Korzystając z kontrastu sygnału ODMR oraz wartości strumienia fotonów w rdzeniu światłowodu, wyznaczono czułość platformy dla włókna LCF równą około $15 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ przy polu magnetycznym rzędu 1 mT.

W przypadku obrazowodu IFB zmierzono rezonans ODMR bez pola zewnętrznego ($\vec{B}_{bias} = 0$) oraz dla $\vec{B}_{bias} = 2,5$ mT. Na rys. 21.b oraz 21.c przedstawiono obszary pomiarowe wraz z zarejestrowanymi sygnałami ODMR. Na rys. 21.b rezonans ODMR został zarejestrowany dla obszaru o średnicy $102 \mu\text{m}$ obejmującego kilkadziesiąt rdzeni. Wybrano tak duży AOI z uwagi na niski kontrast sygnału. Z kolei na rys. 21.c przedstawiono sygnał ODMR dla pojedynczego rdzenia. W obu przypadkach zaobserwowano wyraźne poszerzenie rezonansu w obecności pola magnetycznego $\vec{B}_{Bias} = 2,5$ mT względem pomiaru bez pola. Zrejestrowane sygnały wykazują niski kontrast oraz duże zaszumienie. Wynika to najprawdopodobniej z niewielkiego rozmiaru pojedynczych rdzeni (średnica $2,8 \mu\text{m}$) oraz dużej liczby zakłóceń pochodzących od płaszcza wypełniającego przestrzeń między rdzeniami (w przypadku pomiaru z większego obszaru na rys. 21.b).

Zaprezentowane w pracy [B] pomiary z obrazowodem wymagały dalszej optymalizacji układu pomiarowego i procedury osadzania w celu zwiększenia czułości i redukcji zaszumienia sygnału. Jednakże w artykule [B] osiągnięto przełomowy postęp w pracy nad nową platformą do magnetometrii poprzez wykazanie możliwości endoskopowego pomiaru sygnału ODMR z centr NV nanodiamentów pokrywających czoło światłowodu/obrazowodu.



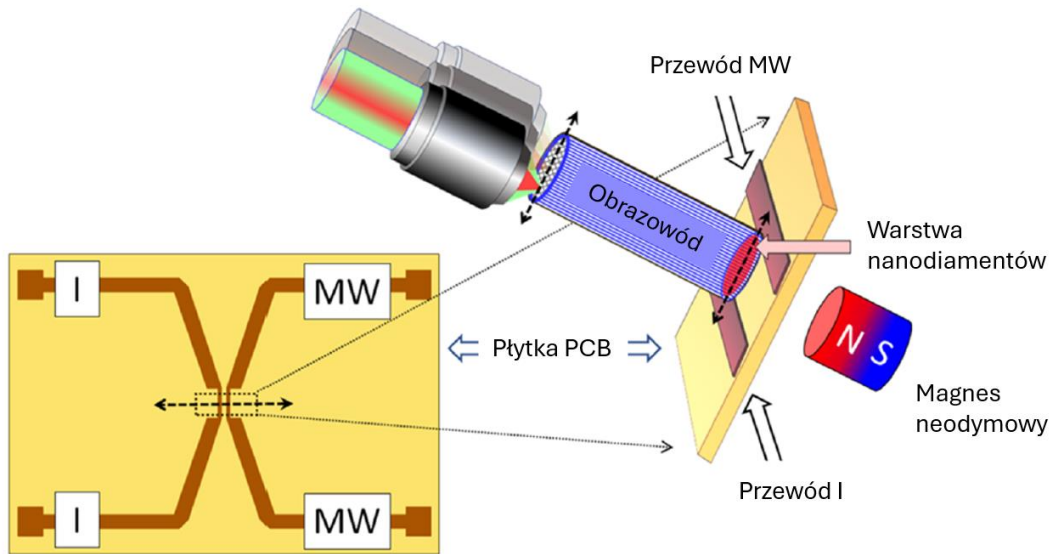
Rysunek 21: Widma ODMR dla różnych indukcji pola zewnętrznego zarejestrowane na drodze endoskopowych pomiarów, gdzie pomiar fluorescencji emitowanej z jednego czoła światłowodu był mierzony na przeciwległej niepokrytej diamentami płaszczyźnie czołowej: a) widma dla pojedynczego rdzenia LCF, b) widma zarejestrowane na obrazowdzie IFB z kilkudziesięciu rdzeni, c) widma zarejestrowane dla pojedynczego rdzenia obrazowodu. W prawym dolnym rogu każdego z wykresów zaznaczono czerwonym okręgiem obszar pomiarowy, z którego zebrano sygnały.

W pracy [C] ulepszono metodę osadzania nanodiamentów poprzez wygrzewanie próbek. Pozwoliło to na uzyskanie gęstszeo pokrycia (patrz podrozdział 3.2). W artykule [C] zmieniono także wariant układu pomiarowego na wariant 3 zamiast poprzednio stosowanego wariantu 2 (tab. 2). Zdecydowano się na taki krok, ponieważ kamera sCMOS (Andor Zyla 5.5) ma wyższą rozdzielczość (5.5 Mpix), większą matrycę (16.6 x 14.0 mm) i wydajność kwantową (64%) niż kamera CMOS (IDS UI-3240CP-NIR-GL), dla której te parametry wynosiły odpowiednio: 1.31 Mpix, 6,8 mm x 5,4 mm, 40%. Zmiana kamery znacznie poprawiła czułość pomiaru względem rezultatów w pracy [B].

W artykule [C] obrazowód umieszczono tak, aby pokryte nanodiamentami czoło znajdowało się nad powierzchnią zawierającą dwie linie mikropaskowe o długości 2,4 mm, wysokości 34 μm i szerokości 170 μm . Były one oddalone od siebie o 320 μm (rys. 22). Obrazowód IFB ustawiono tak, aby znajdował się pomiędzy liniami mikropaskowymi z czołem pokrytym nanodiamentami skierowanym w stronę przewodników (rys. 22). W eksperymencie jedna z linii została wykorzystana jako źródło mikrofal i podłączona do generatora SRS SG386, a drugą linię wykorzystano jako źródło dodatkowego lokalnego pola magnetycznego $\delta\vec{B}$ wyindukowanego przepływem prądu o natężeniu 1A. Tak jak w poprzednich pracach [73,114] źródłem pola magnetycznego był przepływ prądu, ponieważ umożliwia to uzyskanie istotnych zmian pola na małych odległościach. Jako stałe pole magnetyczne \vec{B}_{bias} zastosowano magnes neodymowy ustawiony w odpowiedniej odległości od próbki, tak by w okolicach czoła obrazowodu z diamentami pole magnetyczne wynosiło 3,8 mT, co potwierdzono odczytem gausmierz. Na dystalnym, niepokrytym końcu obrazowodu skupiono wiązkę lasera. Zmieniano położenie obiektywu względem dystalnego czoła obserwując zmiany kształtu sygnału ODMR w funkcji odległości od przewodnika z prądem. Przy każdorazowej zmianie położenia obiektywu konieczne było ponowne wyostwienie obrazu. Pomiaru wykonano przy braku prądu oraz dla dwóch kierunków jego przepływu: jeden z nich nazwano prądem dodatnim ($I = +1\text{A}$) a drugi ujemnym ($I = -1\text{A}$). Każdorazowo zarejestrowano sygnał ODMR dla kwadratowych obszarów pomiarowych o boku ok. 15,6 μm obejmujących średnio 22 rdzenie obrazowodu.

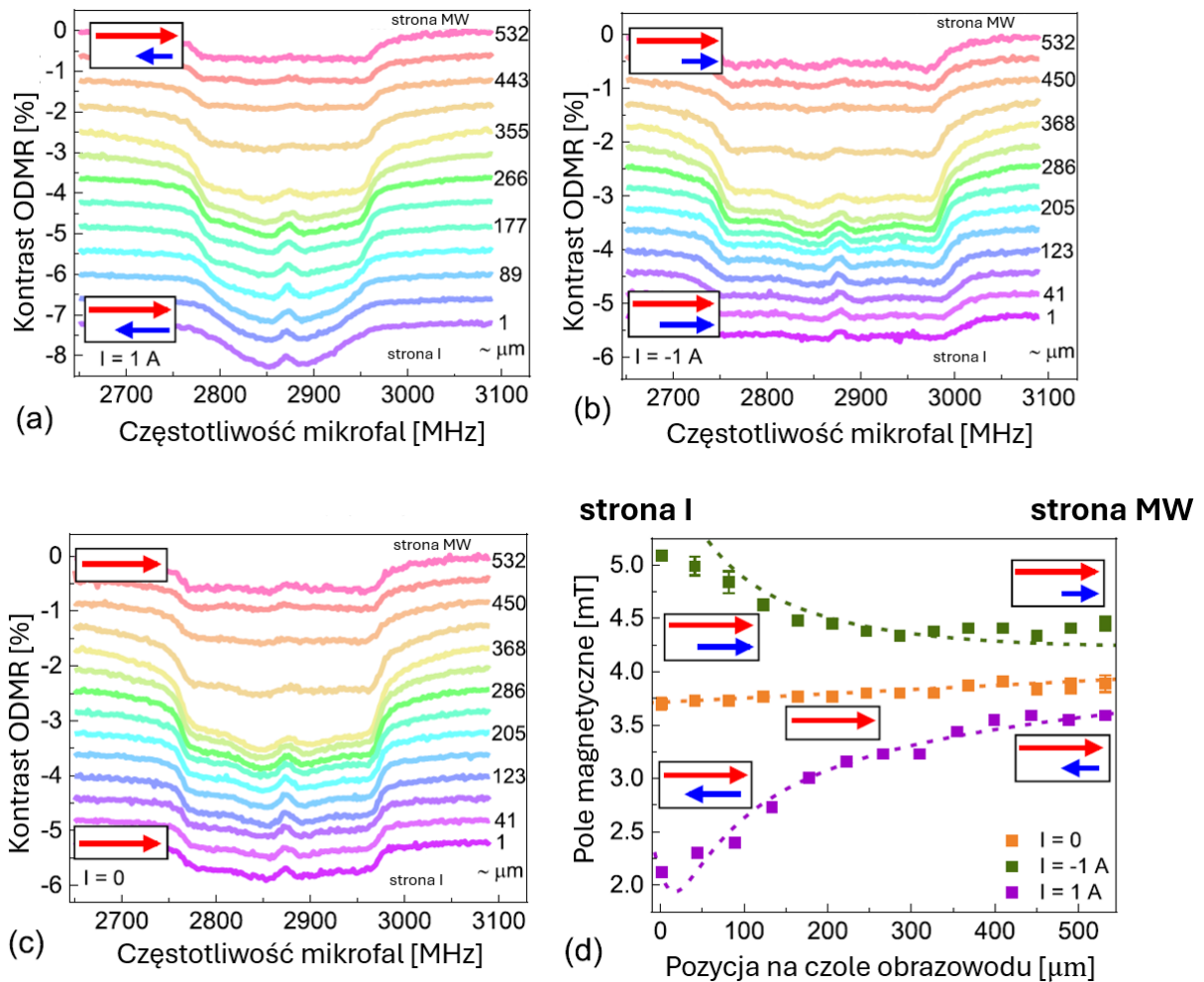
Na rys. 23 przedstawiono rezonanse ODMR zebrane z obszarów AOI przy o natężeniu prądu $I = 0\text{A}$, oraz $I = \pm 1\text{A}$ dla różnych odległości od przewodnika (0 – 500 μm). Dla prądu dodatniego zauważono wyraźne zwężenie profili ODMR wraz ze zbliżaniem się do linii z prądem, co dowodziło, że lokalne pole magnetyczne się zmniejsza. Dla przeciwnego kierunku prądu zauważono przeciwną tendencję polegającą na poszerzeniu rezonansu wraz ze spadkiem odległości od przewodnika. Zmiany szerokości sygnału ODMR podczas przepływu prądu są spowodowane przez zmiany indukcji pola magnetycznego w pobliżu centrów NV. Na rozszczepienie poziomów spinowych defektów azot-wakancja ma wpływ jedynie składowa pola równoległa do danej osi centrum. W przypadku proszków diamentowych z powodu przypadkowej orientacji kryształów można założyć obecność wszystkich możliwych orientacji osi NV, w tym równoległej do pola \vec{B}_{bias} . Przepływ prądu generuje dodatkową składową pola $\delta\vec{B}$ oddziałującą na poziomy elektronowe defektu.

W zależności od kierunku przepływu prądu składowa ta ma taki sam bądź przeciwny zwrot co zewnętrzne pole. Dlatego też wypadkowe pole w okolicach centrów NV na czole obrazowodu dla kierunku prądu $I = -1A$ wynosi: $\vec{B}_{bias} + \delta\vec{B}$, a w przypadku kierunku $I = +1A$: $\vec{B}_{bias} - \delta\vec{B}$ (rys. 23).



Rysunek 22: Schemat układu pomiarowego w pracy [C]. Ścieżkę mikropaskową stanowiącą źródło mikrofal zaznaczono na rysunku jako „Przewód MW”, a linię, przez którą płynął prąd, jako „Przewód I”. (Ilustracja ta została wykonana na podstawie grafiki autorstwa Mony Jani i W. Gawlika w [C]).

Oprócz zmian szerokości sygnału ODMR na widmach na rys. 23 zauważono także zależną od kierunku prądu zmianę kontrastu rezonansu. Dla $I = +1A$ wraz z zwężeniem szerokości sygnału ODMR kontrast się zwiększa, natomiast dla prądu ujemnego obserwowano jego spadek. Obie te zmiany wynikają z natury rezonansów dla zespołów przypadkowo zorientowanych centrów NV: im słabsze jest pole magnetyczne oddziałujące na centra NV, tym rezonanse dla poszczególnych orientacji będą bardziej skumulowane w okolicach 2870 MHz. Zagęszczenie rezonansów przekłada się na większy spadek fluorescencji i tym samym wyższy kontrast niż przy pomiarach w silniejszych polach. Innym ważnym czynnikiem wpływającym na kontrast rezonansu ODRM jest moc mikrofal, która spada wraz z odległością od ich źródła. Potwierdzają to pomiary bez prądu rys. 23.c. Nie zaobserwowano w tym przypadku zmian szerokości sygnału ODMR, a jedynie spadek kontrastu wraz ze wzrostem odległości od linii generującej mikrofałe.



Rysunek 23: Zależność przestrzenna widm ODMR w funkcji pola magnetycznego wyindukowanego przepływem prądu: a) $I = +1$ A, (b) odwrócony kierunek prądu ($I = -1$ A) oraz dla (c) $I = 0$ mA. (d) Wartości pola magnetycznego w funkcji odległości od przewodnika z prądem wyznaczone na podstawie szerokości sygnałów ODMR. Przerwane linie reprezentują przewidywania teoretycznego modelu pola wokół nieskończonego przewodu. Na wykresach czerwone strzałki reprezentują stałe pole magnetyczne \vec{B}_{bias} , podczas gdy niebieskie strzałki pokazują wielkość i względną orientację pola $\delta\vec{B}$ wyindukowanego przepływem prądu. Dodatkowo oznaczenie 'strona I' reprezentuje obszar bliżej przewodnika z prądem, natomiast 'strona MW' obszar w okolicach źródła mikrofal.

Szerokość sygnału ODMR można przeliczyć na wartość indukcji magnetycznej za pomocą równania (1). Rys. 23.d przedstawia zależność indukcji magnetycznej od odległości od przewodnika z prądem. Opracowano prosty model teoretyczny oparty o prawo Biot-Savarta zakładający nieskończoną długość przewodnika, odległość warstwy nanodiamentowej od powierzchni z liniami równą 0,2 mm oraz obecność dodatkowego przyczynka do \vec{B}_{bias} , wynikającego z niejednorodności pola, na poziomie 0,4 mT/mm. Dane pomiarowe na rys. 23.d w dużym stopniu pokrywają się z modelem teoretycznym, dowodząc możliwości zastosowania platformy światłowodowej do przestrzennych pomiarów pola magnetycznego. Co więcej, z uwagi na to, że jednym z parametrów modelu jest odległości między płaszczyzną nanodiamentów a powierzchnią anteny z przewodnikiem, pojawia się możliwość mapowania pola magnetycznego wykraczająca poza obrazowanie 2D. Zgodnie z analizą przeprowadzoną przez Dréau, A. et al. [118] czułość platformy można oszacować jako stosunek nachylenia krawędzi rezonansu ODMR (S) do pierwiastka liczby zarejestrowanych fotonów (n). Liczbę fotonów określa liczba zliczeń kamery sCMOS. Natomiast nachylenie S wyznaczono na podstawie sygnałów na rys. 23. W ten sposób oszacowano czułość platformy na $1,6 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$.

Podsumowując pomiary sygnałów ODMR filmów diamentowych osadzonych na czole światłowodów [B-C], głównym sukcesem wykonanej pracy badawczej jest demonstracja możliwości prowadzenia pomiarów pola magnetycznego w sposób endoskopowy. W pracy [B] zarejestrowano zmiany szerokości rezonansu ODMR proporcjonalne do indukcji zewnętrznego pola magnetycznego zarówno dla sygnału z pojedynczego rdzenia światłowodu LCF, jak i obrazowodu IFB. Poprzez poprawę jednorodności i mechanicznych właściwości filmów diamentowych na czole obrazowodu, a także przez zastosowanie czulej kamery sCMOS, w pracy [C] uzyskano znacznie wyższy stosunek sygnału do szumu oraz kilkukrotnie wyższy kontrast rezonansu w porównaniu z wynikami artykułu [B]. Pozwoliło to na poprawienie przestrzennej rozdzielczości pomiarów poprzez zmniejszenie powierzchni AOI z $33\,000 \mu\text{m}^2$ (kilkadziesiąt rdzeni [B]) do obszaru $243 \mu\text{m}^2$ odpowiadającego 22 rdzeniom [C]. Dodatkowo zaobserwowano niemal dziesięciokrotny wzrost czułości sensora z $15 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ [B] na $1,6 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ [C]. Największym osiągnięciem publikacji [C] było zarejestrowanie gradientu pola magnetycznego w pobliżu przewodnika z prądem. Nie udało się jednak wykazać możliwości mapowania pola, rozumianej jako odczyt fluorescencji z wielu pojedynczych rdzeni obrazowodu w tym samym czasie. Badania poświęcone osiągnięciu takiej funkcjonalności zostaną przedstawione w kolejnym rozdziale.

5. Mapowanie rozkładu pola magnetycznego

Ta część pracy dotyczy możliwości przestrzennego obrazowania zmian pola magnetycznego za pomocą endoskopowych pomiarów fluorescencji z użyciem obrazowodu pokrytego nanodiamentami na jednym z jego czoł. Rezultaty wcześniejszych prac [B, C], opisane w rozdziale 4, nie pozwalały na mapowanie pola, rozumiane jako pomiar jego indukcji z wielu miejsc w tym samym czasie. W tym rozdziale opisano, jak dzięki poprawie kontrastu pomiarów dokonano jednoczesnego odczytu sygnału ODMR dla każdego z ponad 4 tysięcy indywidualnych pikseli na mapie fluorescencji. Każdy z pikseli miał rozmiar zbliżony do średnicy pojedynczego rdzenia obrazowodu. Stanowi to znaczną poprawę względem wyników prac [B, C], w których rezonans rejestrowano z obszarów znacznie większych (powyżej kilkudziesięciu mikrometrów). Przedstawiona w tym rozdziale idea pomiarów magnetometrycznych obejmuje rejestrację przestrzennych zmian pola zachodzących na małych odległościach. Dlatego też, podobnie jak w pracy [C] zdecydowano się na pomiar pola wyindukowanego przepływem prądu przez przewodnik o znanej geometrii. Wykorzystano do tego napyłoną cienką złotą linię, przez którą płynął prąd o natężeniu 85 mA, a więc ponad 10-cio krotnie słabszy niż w pracy [C]. Wartość pola magnetycznego określono poprzez wyznaczenie krawędzi sygnału ODMR trzema niezależnymi metodami, aby wybrać najbardziej uniwersalną i najlepiej dostosowaną do warunków pomiarowych. Większość analizy danych została zautomatyzowana przez skrypt obliczeniowy napisany przez autorkę w języku Python.

Wkład doktorantki

Doktorantka samodzielnie dokonała analizy danych pomiarowych przedstawionych w niniejszym rozdziale. Między innymi stworzyła program (skrypt) odpowiedzialny za:

- obróbkę danych (w tym uśrednianie i wygładzanie sygnałów),
- dopasowanie modeli krzywych rozkładów,
- wyznaczenie statystyki danych,

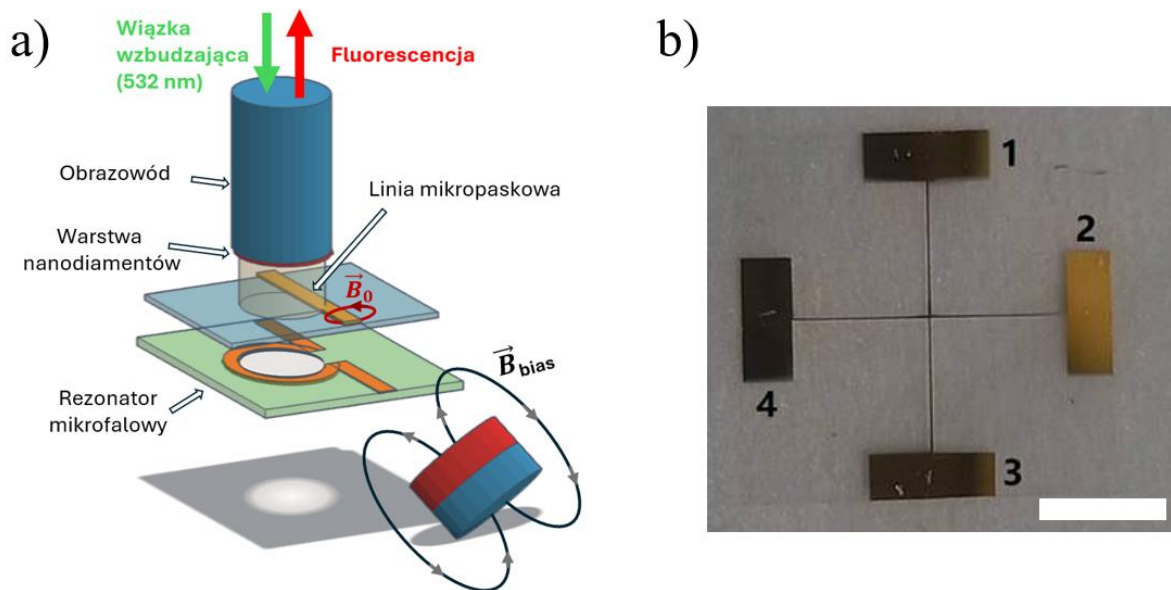
- wizualizację wyników w postaci przestrzennych map i wykresów. Doktorantka przyjęła trzy metody wyznaczania krawędzi rezonansu ODMR. Przeprowadzone pomiary autorka zarejestrowała razem z mgr Zuzanną Orzechowską (równy wkład) za pomocą układu mikroskopowego i programu do rejestracji wyników opracowanego przez Z. Orzechowską. Użyty w badaniach obrazowód został pokryty filmem nanodiamentowym przez autorkę razem z dr. Moną Jani. Doktorantka wykonała samodzielnie wszystkie zamieszczone w niniejszym rozdziale obliczenia oraz rysunki (za wyjątkiem zdjęcia struktury na rys. 24.b).

Kontekst badawczy rozdziału

W próbkach proszkowych diamentu nakładanie się widm ODMR od poszczególnych centrów NV w przypadkowo zorientowanych cząstkach prowadzi do rezonansów o ciągłym, polikrystalicznym charakterze, co omówiono w podrozdziale 2.2. Indukcję pola magnetycznego dla skupisk nanodiamentów można wtedy wyznaczyć za pomocą lokalnych ekstremów pierwszej pochodnej sygnału ODMR po częstotliwości. Z tej metody skorzystano w artykułach [B-C] dokonując ręcznego dopasowania krzywych (np. funkcji Lorentza) do minimum i maksimum zróżniczkowanego sygnału. Manualna obróbka pojedynczego widma ODMR daje możliwość kontroli i dostosowania modelu do danych pomiarowych. Jednakże w przypadku przestrzennego mapowania pola magnetycznego, omawianego w niniejszym rozdziale, ręczna analiza danych nie była możliwa, ponieważ sygnały ODMR na mapach fluorescencji zostały zarejestrowane dla każdego z ponad 4000 pikseli. Przy tak dużej ilości danych proces analizy wymagał więc wprowadzenia automatyzacji. Należało zwłaszcza zwrócić uwagę na uniwersalność algorytmu dla sygnałów o różnej wartości kontrastu i stopniu zaszumienia, jego złożoność obliczeniową i optymalizację czasu obliczeń. W przypadku widm ODMR o niskim stosunku sygnału do szumu (S/N) analiza sygnału przy pomocy metody pierwszej pochodnej okazała się trudna i dlatego w niniejszym rozdziale opisano także dwie dodatkowe metody zastosowane do wyznaczania szerokości rezonansu.

5.1 Metodyka przestrzennych pomiarów pola magnetycznego

Idea mapowania pola magnetycznego obejmowała zarejestrowanie przestrzennych zmian pola zachodzących na małych odległościach. Z tego powodu jako źródło pola magnetycznego wykorzystano prąd przepływający przez cienki złoty przewód. Do pomiarów endoskopowych użyto obrazowodu IFB (opisanego w rozdziale 3.1) o długości 1,8 cm. Jego czoło zostało pokryte 140-nanometrowymi diamentami poprzez przeprowadzenie siedmiu cykli kowalencyjnego osadzania przedstawionego w pracach [B-C]. Pokrytą nanodiamentami płaszczyznę czołową obrazowodu umieszczono bezpośrednio nad złotą linią zgodnie ze schematem na rys.24.a. Ścieżka ta stanowiła część struktury złotego krzyża, która została wytworzona przez komercyjne laboratorium Nanores. W tym celu na szkiełko nakrywkowe ($15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 0,17\text{ mm}$) naniesiono maskę kaptonowo-miedzianą dociętą przy użyciu lasera, a następnie napyłono warstwę złota o grubości 350 nm (rys. 24.b). W ten sposób utworzono strukturę składającą się z dwóch linii, o długości 11 mm, szerokości $70\text{ }\mu\text{m}$ i grubości (wysokości) 350 nm, przecinających się prostopadłe na środku struktury. Każda z linii posiadała na brzegu szkiełka dwa kontakty o wymiarach $2\text{ mm} \times 5\text{ mm}$, co dawało aż 6 kombinacji złączy (i tym samym różnych tras), pomiędzy którymi mógł płynąć prąd. Zdecydowano się na taką strukturę, ponieważ napyłone ścieżki złota są bardzo delikatne, a w razie uszkodzenia jednej z nich, można było nadal skorzystać z pozostałych złączy. W przedstawionych dalej wynikach prąd przepływał pomiędzy złączami 2 – 3 oznaczonymi na rys. 24.b. Połączenie to charakteryzowało się dość wysokim oporem $82\text{ }\Omega$ spowodowanym lokalnymi przewężeniami i defektami wytworzonej złotej linii.



Rysunek 24: a) Schemat układu pomiarowego. Stałe pole magnetyczne wytworzone przez magnes neodymowy zostało oznaczone jako \vec{B}_{bias} . Z kolei pole wyindukowane przez przepływ prądu w złotej linii jako \vec{B}_0 . b) Fotografia struktury złotego krzyża (biała skala mikroskopowa ma długość 5 mm).

W eksperymencie wykorzystano układ doświadczalny opisany w pracy [C] i podrozdziale 2.2 (tab.2). Do wytworzenia sygnału mikrofalowego zastosowano rezonator typu *split-ring* o kształcie litery Ω . Między rezonatorem mikrofalowym a czołem obrazowodu umieszczono szkło nakrywkowe ze strukturą złotego krzyża. Bezpośrednio nad tą strukturą został zamontowany obrazowód, tak by czoło pokryte nanodiamentami znajdowało się nad przewodnikiem (rys. 24.a). Na przeciwnym, niepokryte czoło obrazowodu rzutowano wiązkę lasera o długości fali 532 nm i mocy 65 mW. Zielone światło laserowe propagowało się wewnątrz obrazowodu, docierając do czoła pokrytego nanodiamentami. Następnie fluorescencja wytworzona przez wzbudzone nanodiamenty pokonywała drogę przeciwną do światła wzbudzającego i docierała poprzez wnętrza rdzeni do obiektywu mikroskopowego po stronie czystego końca obrazowodu. Fluorescencja była rejestrowana za pomocą kamery sCMOS (Andor Zyla 5.5). W ten sposób światło wzbudzające i emisja z nanodiamentów były dostarczane i rejestrowane na powierzchni czystego czoła obrazowodu, umożliwiając endoskopowy pomiar „przez światłowód”. Zgodnie ze schematem na rys. 20 rejestrowano mapy fluorescencji przy przestrajaniu częstotliwości w zakresie 2650-3050 MHz z krokiem 1,335 MHz. Dodatkowe stałe pole magnetyczne \vec{B}_{bias} wytwarzane było za pomocą neodymowego magnesu umieszczonego w odległości kilkunastu cm od obrazowodu, tak aby pole w pobliżu końca obrazowodu z nanodiamentami wyniosło ok. 1,6 mT, co zostało potwierdzone odczytem gausmierz. Każda z zarejestrowanych map fluorescencji obejmowała obszar pomiarowy (AOI) o rozmiarach $230 \times 194 \mu\text{m}$. Obiektyw układu mikroskopowego i czoło obrazowodu były ustawione tak, aby AOI znajdował się poza centrum

krzyża oraz by złota ścieżka była poniżej jednego z jego rogów (rys. 25.a). Rys. 25.b przedstawia pojedyncze zdjęcie obszaru pomiarowego z orientacyjnym położeniem ścieżki zaznaczonym cieniowanym trójkątem w prawym, dolnym narożniku. Wybór takiego ustawienia obrazowodu i obiektywu wynikał z motywacji, aby zogniskowany obszar zawierał jedynie fragment linii oraz jak największy obszar obok niej w celu rejestracji gradientu pola wyindukowanego przepływem prądu. W ten sposób minimalizowano też odbicie i rozproszenie światła lasera na powierzchni złotej linii, które mogłyby wpływać na stabilność i szum sygnału fluorescencji.

Sekwencje map fluorescencji zostały zarejestrowane bez prądu w złotej ścieżce oraz przy prądzie o natężeniu 85 mA. Dla niezerowego prądu pomiary zostały wykonane dla obu kierunków jego przepływu. Zarejestrowane mapy emisji dla zmieniających się częstotliwości mikrofal odniesiono do intensywności fluorescencji przy braku sygnału mikrofalowego zgodnie ze wzorem:

$$px = \frac{px_{MW} - px_0}{px_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

px – końcowa wartość piksela [liczba zliczeń],

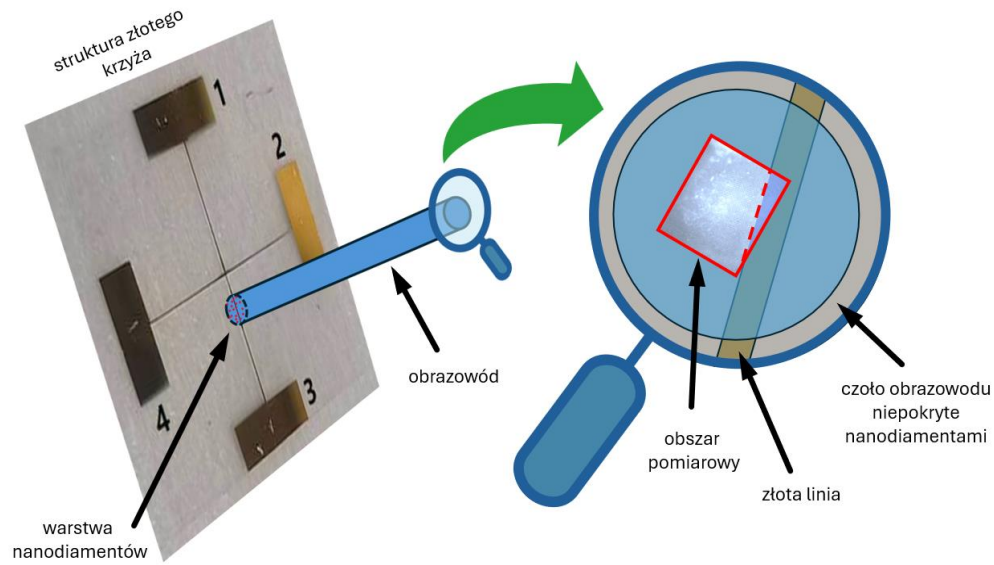
px_0 – wartość piksela przy wyłączonych mikrofalach [liczba zliczeń],

px_{MW} – wartość piksela przy włączonych mikrofalach [liczba zliczeń].

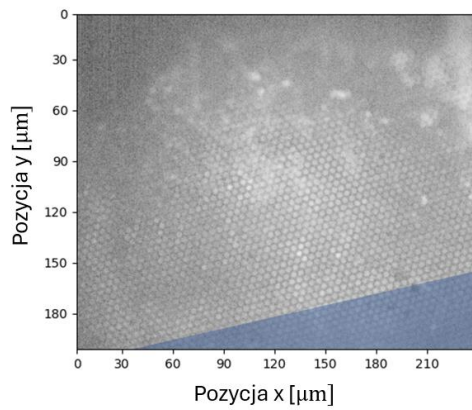
W ten sposób otrzymano mapy procentowego spadku intensywności fluorescencji (mapy kontrastu). Na tej podstawie wyznaczono sygnały ODMR dla każdego z pikseli, odczytując wartość px z map kontrastu odpowiadającym poszczególnym częstotliwością mikrofal.

Przy analizie pomiarów zastosowano uśrednianie sygnału z pojedynczych pikseli w celu poprawy stosunku sygnału do szumu. Uśredniano obszary 10×10 pikseli. Szerokość boku uśrednionego piksela była równa $3,27 \mu\text{m}$, czyli bliska średnicy rdzenia obrazowodu ($2,8 \mu\text{m}$). Średni kontrast uśrednionych pikseli wynosił $(3,03 \pm 0,70)\%$. Do obliczenia tych wartości wykorzystano odczyty pikseli z trzech pomiarów: dla $I = \pm 85 \text{ mA}$ oraz dla $I = 0 \text{ mA}$. Osiągnięcie tak wysokiego kontrastu sygnału z tak niewielkiego AOI (jeden piksel) stanowi kluczowy postęp umożliwiający pomiary przestrzenne pola magnetycznego. Tak wysoki kontrast wynika z zastosowanej większej ilości cykli osadzania (7 sekwencji) względem pracy [C] (4 cykle).

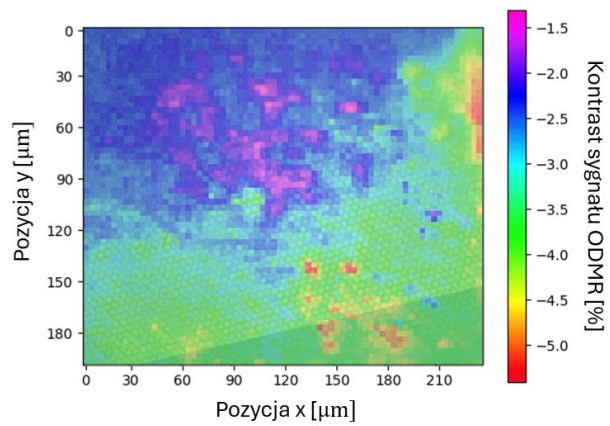
a)



b)



c)



Rysunek 25: a) Schemat ustawienia obrazowodu IFB względem struktury złotego krzyża. Po prawej stronie przedstawiono (poglądowo) powiększone czoło obrazowodu niepokryte nanodiamentami wraz z zaznaczonym na czerwono obszarem pomiarowym. b) Pojedyncza mapa fluorescencji z AOI przy wyłączonych mikrofalach. c) Mapa kontrastu rezonansu ODMR wyznaczona jako średnia kontrastu z pomiarów dla $I = 0\text{mA}$ oraz $I = \pm 85\text{mA}$. Cieniowany trójkąt w prawym, dolnym rogu wykresów b) i c) reprezentuje położenie fragmentu przewodnika pod obrazowodem.

5.2 Metody wyznaczenia szerokości sygnału ODMR

Natura widm ODMR próbek nanodiamantowych w polach magnetycznych została opisana w podrozdziale 2.2. W przypadku próbek polikrystalicznych mamy do czynienia z niejednorodnym poszerzeniem sygnałów ODMR i utratą typowej dla monokryształów struktury indywidualnych rezonansów. Szerokość rezonansu dla skupisk nanodiamantów zależy jednak od indukcji pola magnetycznego, co umożliwia zastosowanie ich do magnetometrii. W poprzednich pracach [A - C] odległość między zewnętrznymi krawędziami poszerzonego widma ODMR określano za pomocą różnicy położenia lokalnych ekstremów zróżniczkowanego sygnału. W tym rozdziale porównamy trzy metody wyznaczenia szerokości poszerzonego rezonansu:

- a) dopasowanie funkcji Lorentza do lokalnych ekstremów pierwszej pochodnej sygnału (rys. 26.b, 26.c);
- b) dopasowanie funkcji Gaussa do całego rezonansu (rys. 26.d, 26.e);
- c) dopasowanie dwóch fragmentów funkcji Gaussa do prawej i lewej krawędzi (zbocza) widma ODMR (rys. 26.f i 26.g).

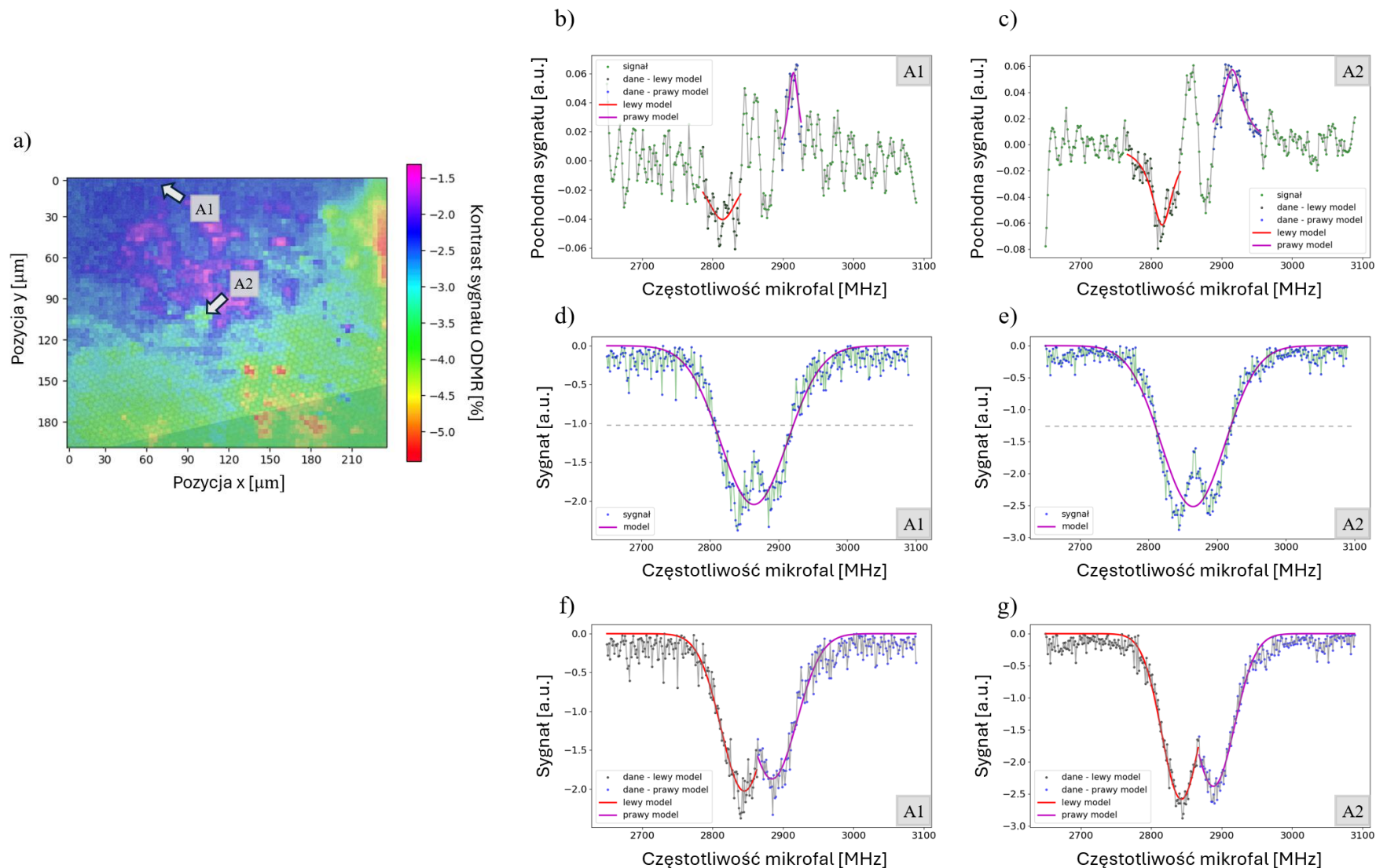
W żadnej z metod nie określono wstępnych parametrów dopasowania, lecz algorytm określał je samodzielnie.

W przypadku użycia metody opartej na pochodnej sygnał przed zróżniczkowaniem był wygładzany za pomocą filtra Savitzky'ego – Golaya (stopień wielomianu 4, zakres punktów pomiarowych: 13). Pochodna rezonansu w eksperymencie (rys. 26.b) dla wielu z pikseli była jednak bardzo zaszumiona, dlatego określenie jej ekstremum przez detekcję najniższego/najwyższego punktu może dawać błędne rezultaty. Lepszą procedurą wyznaczenia lokalnych ekstremów jest dopasowanie funkcji Lorentza do danych w okolicach minimum i maksimum pochodnej sygnału, co pozwala uwzględnić szum i zapewnić bardziej stabilne oraz dokładne wyniki dopasowania. Zbiory punktów w pobliżu ekstremów ograniczono tak, by ich początek i koniec wyznaczały przecięcia z zerem (rys 27). Następnie szerokość sygnału ODMR określono jako różnicę położenia centrów dopasowań funkcji Lorentza:

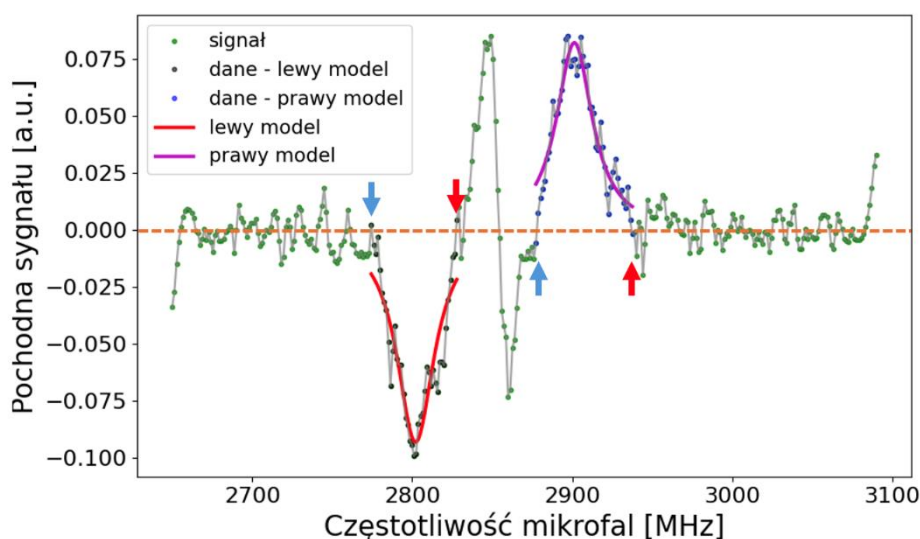
$$dF = |c_1 - c_2| \quad (3)$$

gdzie c_1, c_2 to centralne częstotliwości dopasowanych funkcji [MHz].

W przypadku określania szerokości sygnału przez dopasowanie pojedynczej funkcji Gaussa, do analizy użyto wszystkich punktów pomiarowych. Sygnał ODMR nie został poddany żadnym technikom wygładzania, a jego szerokość wyznaczono jako szerokość połówkową dopasowanego rozkładu normalnego (rys. 26.d, 26.e).



Rysunek 26: a) Mapa kontrastu wraz z pikselami A1 oraz A2 zaznaczonymi za pomocą białych strzałek. Cieniowany trójkąt w prawym, dolnym rogu reprezentuje orientacyjne położenie przewodnika pod obrazowodem. b), c) Pochodne sygnału ODMR wraz z dopasowanymi krzywymi Lorentza dla pikseli A1 (b) oraz A2 (c). d) e) Sygnały ODMR i dopasowana do niego krzywa Gaussa dla pikseli A1 (d) oraz A2 (e). f), g) Sygnał ODMR wraz z dwiema funkcjami Gaussa dopasowanymi indywidualnie do prawej i lewej części sygnału dla pikseli A1 (f) oraz A2 (g). Na wykresach d) i e) przerywana pozioma linia znajduje się w połowie wysokości dopasowanej krzywej.



Rysunek 27: Wykres pochodnej przykładowego widma ODMR dla filmu nanodiamentowego w pomiarach endoskopowych wraz z dopasowanymi funkcjami Lorentza w okolicach ekstremów. Pomarańczowa przerywana linia reprezentuje poziom zera na osi pionowej. Niebieskimi i czerwonymi strzałkami zaznaczono odpowiednio punkty początkowe i końcowe zbiorów danych wykorzystanych do dopasowania.

W procesie dopasowania dwóch fragmentów funkcji Gaussa również posłużono się surowym sygnałem ODMR bez wygładzania. Przeprowadzono dwa niezależne dopasowania rozkładu normalnego do prawej i lewej części sygnału. Najpierw algorytm wyszukiwał lokalne minimum sygnału odpowiadające zeropolowemu rozszczepieniu poziomów $m_s = \pm 1$, które wynika z naprężeń w kryształach. Następnie od tego miejsca dane zostały podzielone na dwa podzbiory (prawą i lewą stronę), odpowiadające rzutom spinu odpowiednio $m_s = -1$ i $m_s = +1$. Do każdego z tych podzbiorów niezależnie dopasowano krzywą Gaussa. Następnie wyznaczono szerokość sygnału ODMR (dF) za pomocą wzoru:

$$dF = |c_1 - c_2| + \sigma_1 + \sigma_2 \quad (4)$$

gdzie σ_1, σ_2 to połowy szerokości półwłokowych Gaussianów [MHz].

W celu ewaluacji każdego ze sposobów wyznaczania szerokości rezonansu na rys. 26 zestawiono rezultaty dopasowań dla dwóch wybranych pikseli. Pierwszy z nich (A1) znajdował się przy krawędzi AOI (rys. 26.a). Miejsce to charakteryzowało się obniżoną ostrością względem środka mapy fluorescencji, co jest widoczne na rys. 25.b. Gorsza ostrość obrazu w tych okolicach może wynikać z nierówności powierzchni dystalnego czoła spowodowanych ręcznym polerowaniem. Nieostrość obrazu wpływa na parametry zarejestrowanego widma ODMR i może powodować niski kontrast widma piksela A1 (ok. 2% przy $I = 0$ mA) oraz wysokie zaszumienie sygnału. Drugi z wybranych pikseli (A2) znajdował się w okolicach środka AOI, gdzie obraz był dobrze wyostrzony. Zarejestrowany sygnał dla A2 posiadał kontrast powyżej 3,5% oraz wyższy S/N niż w przypadku piksela A1.

Rezonanse ODMR dla A1 i A2 ze względu na niską indukcję pola $\vec{B}_{bias} \sim 1,6$ mT nie wykazują wypłaszczenia charakterystycznego dla próbek polikrystalicznych w niezerowym polu magnetycznym. Widma na rys. 26 kształtem przypominają poszerzony rezonans ODMR dla $\vec{B}_{bias} = 0$ mT. Podobne kształty obserwowano też w pracy [B] dla światłowodu LCF w polu $\vec{B}_{bias} = 1,5$ mT (patrz rys. 21.a).

Na rys. 26 zestawiono trzy metody wyznaczania szerokości sygnału dla pikseli A1 i A2. Dla pikseli A1 silne zaszumienie powoduje brak wyraźnych lokalnych ekstremów (rys. 26.b), co się przekłada na niski stopień dobroci dopasowania krzywych Lorentza – model znacznie odbiega od punktów pomiarowych. Procedura oparta na dopasowaniu pojedynczej funkcji Gaussa w przypadku pikseli A1 dość dobrze odzwierciedla położenia większości punktów w rezonansie, ale nie uwzględnia jego pełnej struktury - w miejscu, gdzie rozpoczyna się spadek fluorescencji oraz w okolicach środka widma dane pomiarowe odbiegają od dopasowania. Dla pikseli A1 najlepsze pokrycie modelu z sygnałem wykazuje metoda oparta o dopasowanie dwóch funkcji Gaussa (rys. 26.f). Uwzględnia ona pełną strukturę rezonansu i w wysokim stopniu pokrywa się z danymi pomiarowymi, co sugeruje, że procedura ta dość precyzyjnie może wyznaczyć odległość między krawędziami widma.

W przypadku pikseli A2 zarówno metoda oparta o pochodną, jak i procedura wykorzystująca dwie funkcje Gaussa, dają satysfakcjonujące dopasowanie – krzywe przebiegają bardzo blisko punktów pomiarowych (rys.26.c, 26.g). Można na tej podstawie wywnioskować, że dla innych pikseli z sygnałem o podobnym zaszumieniu i kontraście obie te metody mogą być z powodzeniem stosowane zamiennie. Metoda oparta o pojedynczą funkcję Gaussa dla A2 daje zbliżone rezultaty jak dla pikseli A1 - model nie oddaje pełnej struktury rezonansu i odbiega od danych w okolicy jego środka.

Opierając się na porównaniu przetestowanych metod dopasowania dla pikseli A1 i A2, można wysnuć ogólny wniosek, że metoda dopasowania dwóch funkcji Gaussa najlepiej sprawdzi się do wyznaczenia szerokości rezonansu w niniejszym doświadczeniu. Spośród przetestowanych procedur najdokładniej odzwierciedla ona strukturę rezonansu. Dodatkowo sprawdza się dobrze zarówno dla sygnałów o niskim, jak i wysokim stopniu zaszumienia. Należy tu jednak zauważyć, że metoda ta jest ograniczona do dostatecznie niskiego pola ($B_{bias} < 2$ mT). Użycie wyższego pola spowodowałoby rozciągnięcie widma w skali częstości i powstanie charakterystycznego wypłaszczenia sygnału wynikającego z nakładania się rezonansów pochodzących od wszystkich możliwych orientacji osi NV. W takim przypadku kształty prawej i lewej strony sygnału ODMR zaczęłyby istotnie odbiegać od funkcji Gaussa (jak na rys. 23 w rozdziale 4.1) i wtedy lepiej sprawdziłaby się metoda oparta na pochodnej. Procedura z pochodną jest uniwersalna z punktu widzenia indukcji pola B_{bias} i nadaje się zarówno dla niskich, jak i wysokich pól. Zasadniczą jej wadą jest jednak niski stopień dopasowania dla sygnałów o niewielkim kontraście (<2%) i dużym zaszumieniu, czego dowiodło dopasowanie dla pikseli A1. W ogólności, w podejściu opartym o pochodną konieczne jest występowanie dość gładkiej i wyraźnej krawędzi rezonansu, co można osiągnąć przez uśrednienie sygnału (tak jak to miało miejsce w pracy [B] i [C]). W przypadku

mapowania i pomiarów z pojedynczych pikseli obecność szumu w sygnale wynikająca z szumu śrutowego fotonów jest niestety nieunikniona [119].

Ostatnia z przetestowanych metod oparta o dopasowanie pojedynczej funkcji Gaussa jest procedurą mało dokładną i nie odzwierciedla pełnej struktury sygnału. Można jej jednak z powodzeniem używać do szybkiego, zgrubnego oszacowania wielkości pola.

Na rysunku 28 zestawiono mapy pola magnetycznego wyznaczone na podstawie szerokości sygnału ODMR, które zostały określone trzema analizowanymi metodami. Szerokość rezonansu przeliczono na indukcję magnetyczną, korzystając z wzoru na rozszczepienie Zeemana przy zaniedbaniu nieliniowego efektu Zeemana (równanie (1)). W użytych modelach (funkcje Gaussa/Lorentza) uwzględniono niepewność punktów pomiarowych sygnału ODMR jako odwrotność wariancji intensywności fluorescencji dla zbioru stu pikseli, z których dany punkt został uśredniony, co wynika z zastosowanego uśredniania map (10×10 pikseli).

Mapy pola magnetycznego na rys. 28 dla każdej z metod dopasowania charakteryzują się ilościowo podobnymi wartościami wyznaczonej indukcji pola. Dla niezerowych natężeń prądu można zaobserwować bardzo zbliżone zmiany indukcji w pobliżu złotej linii. Dla każdej z metod przy prądzie dodatnim widoczny jest spadek indukcji pola w obszarze nad przewodnikiem, a dla ujemnego prądu wzrost tej wielkości w tym miejscu. Analizując mapy dla $I = 0$ mA zaobserwowano, że stałe pole magnetyczne w pobliżu czoła obrazowodu wynosi ok. 1,8 mT, a nie zakładane 1,6 mT, co może wynikać z niedokładnego pomiaru gausmierzem.

Porównanie trzech metod wyznaczania szerokości sygnału w kontekście oceny dobroci dopasowania jest utrudnione ze względu na użycie trzech różnych zbiorów punktów pomiarowych: całego rezonansu dla metody jednej funkcji Gaussa, prawej lub lewej strony widma ODMR przy dopasowaniu dwóch funkcji Gaussa lub punktów zróżniczkowanego sygnału dla metody pochodnej. Często używanym kryterium jakości dopasowania jest współczynnik determinacji R^2 definiowany jako:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - f_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2} \quad (5)$$

gdzie:

y_i – obserwowana wartość zmiennej y ,

f_i – teoretyczna wartość zmiennej y na podstawie modelu,

\bar{y} – średnia arytmetyczna wszystkich obserwacji zmiennej y przewidywana modelem.

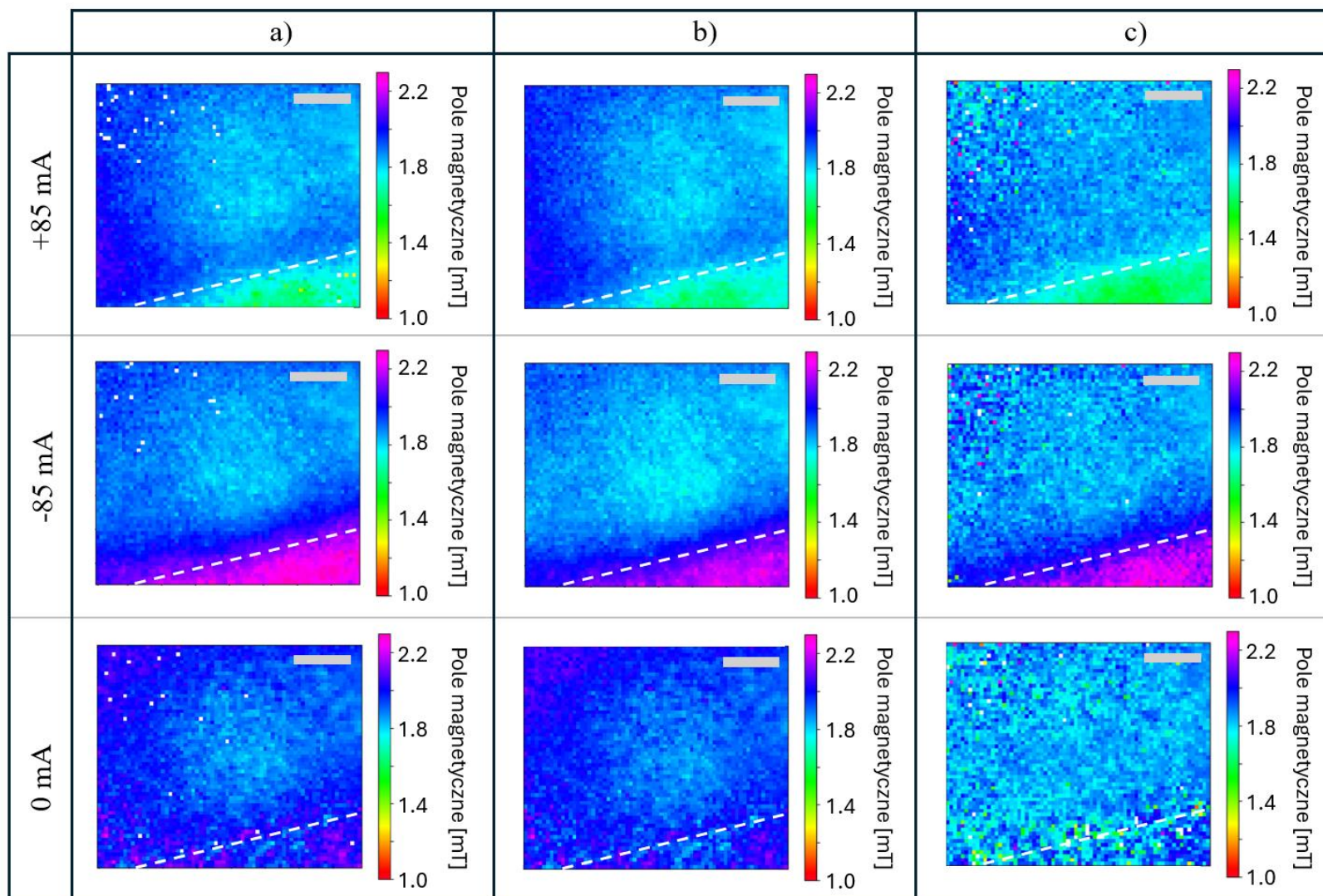
Współczynniki determinacji R^2 wskazuje jaki ułamek wariancji zmiennej zależnej jest wyjaśniany przez zmienne niezależne w modelu. W niektórych przypadkach współczynnik R^2 może być bliski jedności dla modeli o nieadekwatnej strukturze, złożoności i typie względem danego zbioru obserwacji. W technikach uczenia maszynowego zjawisko takie

nazywa się przeuczeniem modelu bądź nadmiernym dopasowaniem. W omawianym przypadku, w tab. 3 widać to na przykładzie dopasowania do sygnału ODMR pojedynczej funkcji Gaussa, gdzie współczynnik korelacji R^2 jest znacznie wyższy niż dla metody opartej o pochodną, mimo że struktura sygnału ODMR nie pokrywa się ze strukturą rozkładu normalnego. Z kolei dla metody wyznaczania szerokości rezonansu poprzez dopasowanie dwóch fragmentów funkcji Gaussa, gdzie kształt sygnału ODMR jest dobrze odwzorowany przez model, można przyjąć, że wartości współczynnika korelacji stanowi realną miarę dobroci dopasowania. Z uwagi na to, że jest ona bliska jedności (0,98) można stwierdzić, że dopasowanie modelu jest satysfakcjonujące.

Tabela 3: Współczynnik korelacji (R^2) dla metod wyznaczania szerokości rezonansu ODMR.

Nazwa metody	R^2
Pochodna	$0,84 \pm 0,17$
Dopasowanie 1 f. Gaussa	$0,95 \pm 0,04$
Dopasowanie dwóch funkcji Gaussa	$0,98 \pm 0,02$

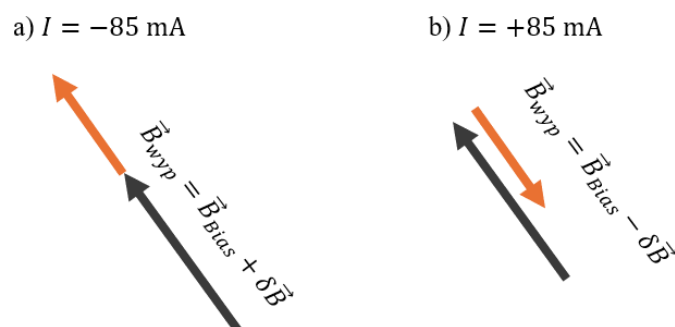
Przeprowadzona analiza wskazuje, że dla wykonanych pomiarów każda z badanych metod daje porównywalne rezultaty w postaci map pola magnetycznego (rys. 28). Niemniej jednak procedura oparta o dwie funkcje Gaussa najlepiej oddaje strukturę widm ODMR i osiąga wysoki stopień dopasowania nawet dla pikseli o niskim kontraście. Dlatego też do dalszej analizy wykorzystano wyniki uzyskane tą metodą.



Rysunek 28: Mapy pola magnetycznego dla pomiarów z prądem (± 85 mA) oraz bez prądu (0 mA) wyznaczone metodą: a) dwóch funkcji Gaussa, b) pojedynczej funkcji Gaussa, c) pochodnej. Białą przerywaną linią zaznaczono orientacyjne położenie przewodnika. W prawym górnym rogu każdej z map znajduje się szara skala mikroskopowa o długości $60 \mu\text{m}$. Białe piksele na mapach reprezentują miejsca, w których dopasowanie krzywych się nie powiodło.

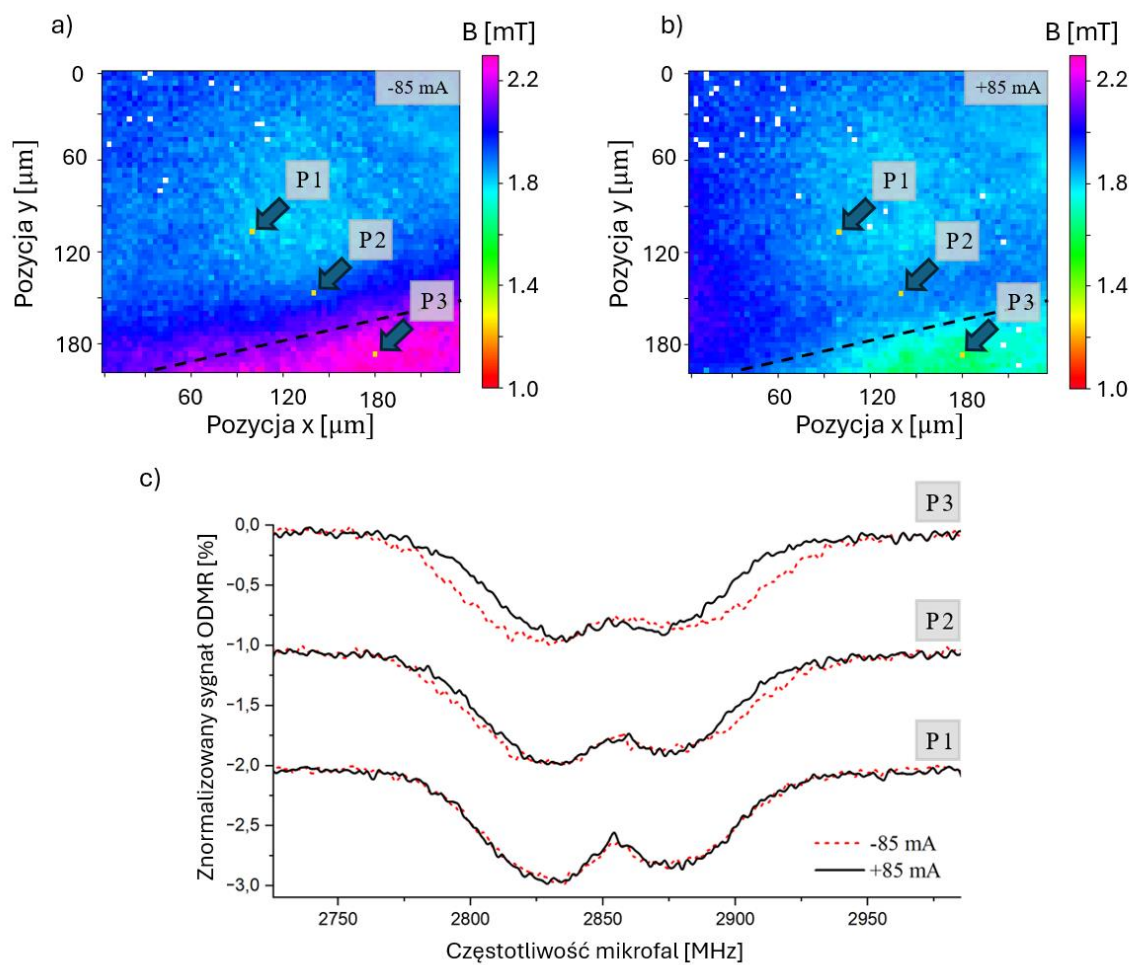
5.3 Pomiar gradientu pola magnetycznego – obrazowanie 2D

Dla pomiarów z prądem $I = \pm 85$ mA na rys. 28 widoczne są wyraźne zmiany indukcji pola magnetycznego w okolicach przewodnika. Wynikają one z faktu, że pole magnetyczne indukowane przepływem prądu posiada składową równoległą ($\delta\vec{B}$) do dominującego stałego pola \vec{B}_{bias} . W zależności od kierunku prądu składowa $\delta\vec{B}$ dodaje się lub odejmuje od pola stałego (rys. 29).



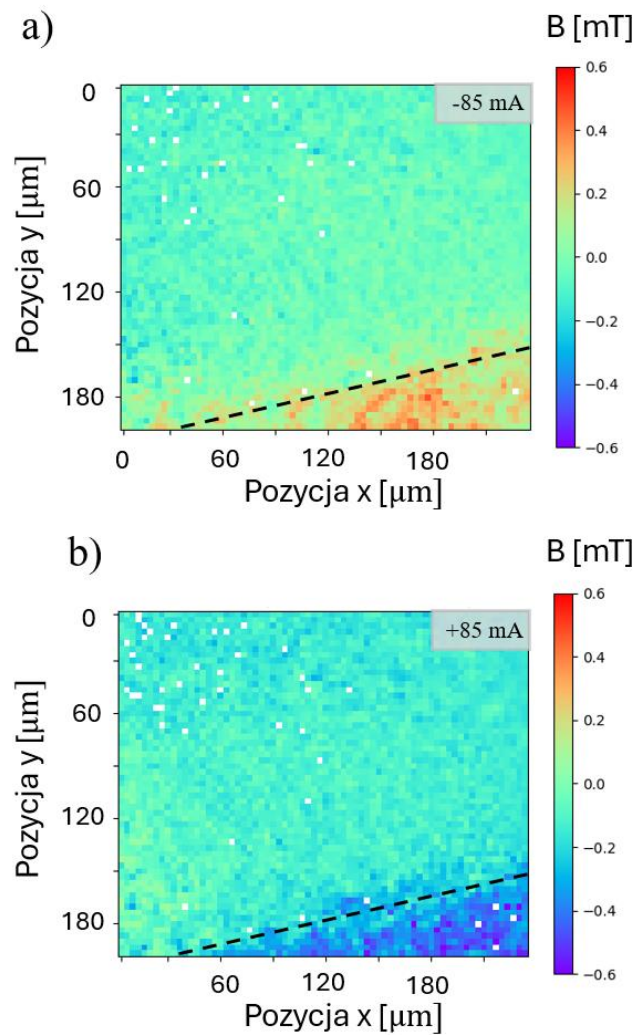
Rysunek 29: Schemat wypadkowego pola magnetycznego oddziałującego z centrum NV: a) dla prądu ujemnego. B) dla prądu dodatniego. Szara strzałka reprezentuje zewnętrzne pole magnetyczne \vec{B}_{bias} . Z kolei pomarańczową strzałką zaznaczono składową pola wyindukowanego przepływem prądu ($\delta\vec{B}$).

Wykres na rys. 30.c przedstawia sygnały ODMR z płynącym przez strukturę prądem zarejestrowane w trzech wybranych punktach o różnej odległości od przewodnika (zaznaczonych na rys. 30.a i 30.b jako P1, P2, P3). Dla najdalszego punktu P1 od linii (odległość ok. 80 μm) sygnały ODMR dla obu kierunków prądu praktycznie pokrywają się ze sobą. Niewielką, lecz wyraźną różnicę w szerokości sygnału widać natomiast dla sygnałów w lokalizacji P2 oddalonej o ok. 23 μm od przewodnika. W obszarze bezpośrednio nad przewodnikiem (punkt P3) różnica sygnałów dla dodatniego i ujemnego prądu jest wyraźna.



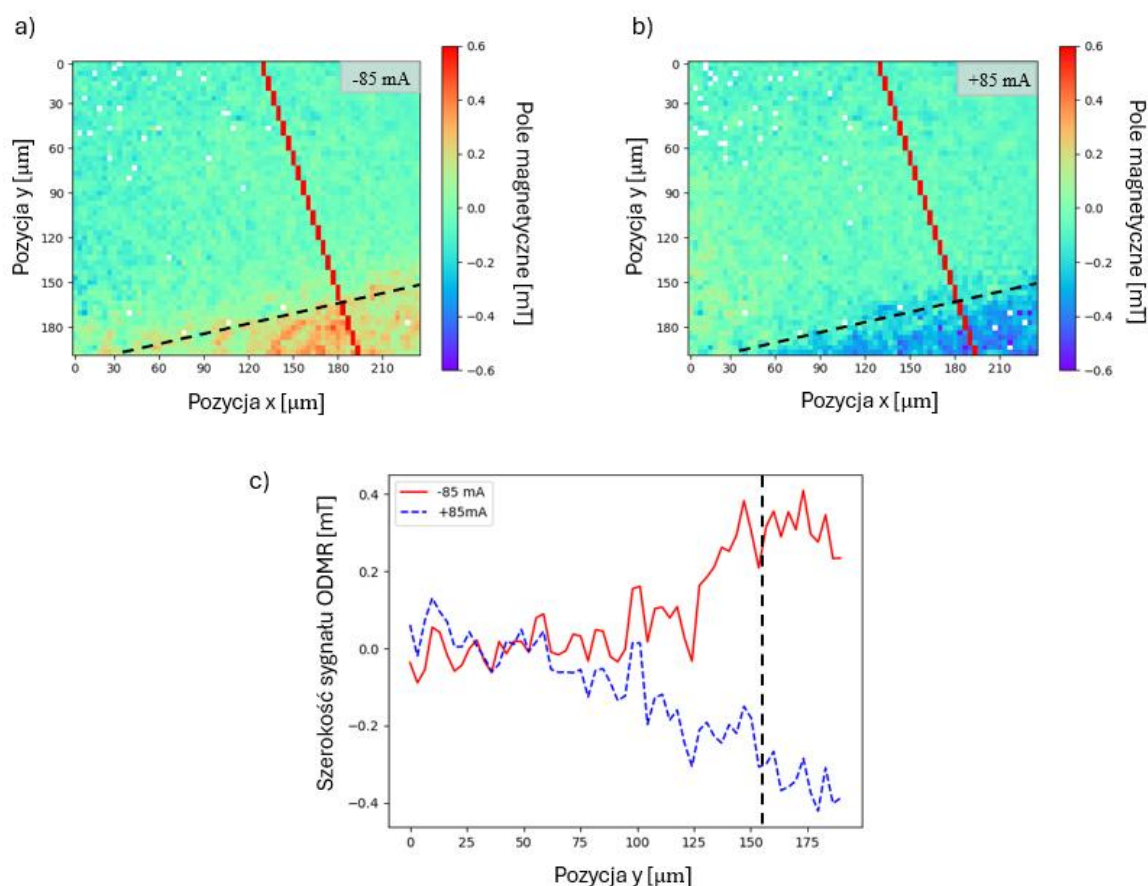
Rysunek 30: Położenie na mapach pola magnetycznego punktów pomiarowych P1, P2, P3 umieszczonych w różnej odległości od przewodnika z prądem ujemnym (a) i dodatnim (b). c) Sygnały ODMR w punktach P1, P2, P3 dla niezerowego prądu. Na mapach a) i b) przerywaną linią zaznaczono orientacyjne położenie krawędzi przewodnika.

W celu odzwierciedlenia faktycznych zmian pola dla pomiarów z przeciwnymi kierunkami prądu odjęto mapy pola magnetycznego uzyskane dla $I = \pm 85$ mA od pomiaru z $I = 0$ mA, otrzymując w ten sposób mapy bezwzględnej indukcji pola magnetycznego wyindukowanego przez prąd w przewodniku (rys. 31.a oraz 31.b). Dla obu tych map zmiany pola w okolicach przewodnika wynoszą ok. 0,2 – 0,4 mT, a lokalne podniesienie/obniżenie indukcji pola jest widoczne w obszarze bezpośrednio nad złotą linią i w odległości około 12 μm – 18 μm od jej krawędzi. Nie występuje tutaj asymetria zmian indukcji pola pomiędzy wynikami dla $I = \pm 85$ mA.



Rysunek 31: a), b) Mapy dla $I = \pm 85$ mA po odjęciu pomiaru bez prądu reprezentujące bezwzględną indukcję pola magnetycznego wyindukowanego przez przepływ prądu. Przerywaną linią zaznaczono orientacyjne położenie krawędzi przewodnika.

Na rysunku 32.c zestawiono profile zmian indukcji pola magnetycznego w funkcji położenia na osi Y mapy. Na wykresie tym widać zmianę pola wraz ze zbliżaniem się do krawędzi przewodnika z prądem. Wartości bezwzględne zmian indukcji pola dla $I = \pm 85$ mA są w przybliżeniu takie same. W celu otrzymania niezniekształconych profili pola magnetycznego w funkcji odległości od przewodnika w przyszłych pomiarach należałoby ustawić obrazowód i detektor tak, by krawędź złotej linii była równoległa do osi X lub osi Y rejestrowanych map fluorescencji.



Rysunek 32: Profile zmian indukcji pola magnetycznego w funkcji położenia na osi Y (pozycja y). a), b) Mapy pola dla pomiarów $I = \pm 85$ mA wraz z zaznaczonymi na czerwono pikselami wykorzystanymi do wyznaczenia profili pola magnetycznego. c) Wykres zmian indukcji pola w funkcji położenia na osi Y. Na wykresach a), b), c) czarna przerywana linia reprezentuje orientacyjne położenie krawędzi przewodnika.

5.4 Niepewność i czułość pomiaru

W zarejestrowanych widmach ODRM głównym źródłem niepewności pomiaru był fotonowy szum śrutowy, co jest typowe przy zastosowaniu kamery sCMOS jako detektora światła. Każdy piksel kamery stanowił licznik pojedynczych fotonów zliczający je przez czas ekspozycji [119]. Z tego powodu przybliżono szumu sygnału przez pierwiastek z liczby zliczeń na detektorze (n). Zarejestrowane obrazy mikroskopowe odpowiadały liczbom zliczeń w zakresie 3,5 – 47 tys. Biorąc pod uwagę, że wartość pojedynczego piksela jest wyrażana poprzez odniesienie obrazu przy włączonych mikrofalach do obrazu bez mikrofal zgodnie ze wzorem (2) niepewność odczytu jednego piksela (korzystając z metody różniczki zupełnej) można wyrazić jako:

$$\Delta px = \left(\frac{1}{px_0} \cdot \Delta px_{WM} + \frac{\Delta px_{MW}}{(px_0)^2} \cdot \Delta px_0 \right) \cdot 100\% \quad (6)$$

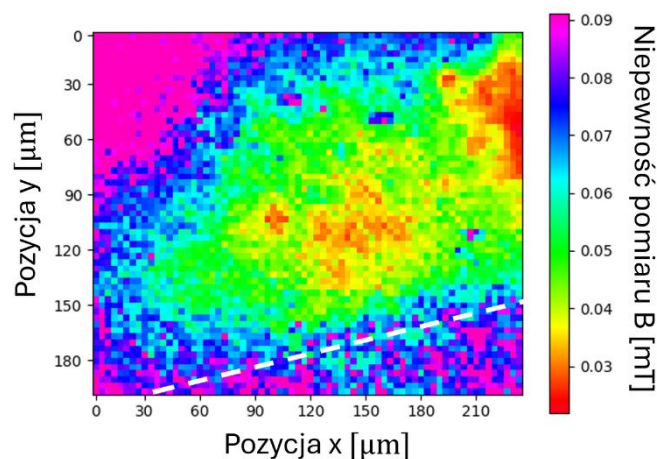
Zakładając pesymistycznie największą graniczną niepewność, przyjęto kontrast 0,01%. Następnie biorąc za Δpx_0 , Δpx_{MW} odpowiednie pierwiastki liczb zliczeń, otrzymano ograniczenia kwantowe: dla dolnej granicy liczby zliczeń (3,5 tys.) $\Delta px = 3,4\%$, z kolei dla górnej granicy 47 tys. zliczeń otrzymano $\Delta px = 0,92\%$.

Ograniczenie kwantowe porównano ze średnim odchyleniem standardowym kontrastu ODRM. W celu jego wyznaczenia najpierw obliczono odchylenie standardowe dla każdego punktu pomiarowego (σ_p) w zarejestrowanych rezonansach. Ponieważ piksele na mapach fluorescencji zostały uśrednione (w grupach 10×10 pikseli), za σ_p przyjęto odchylenie standardowe kontrastu stu pikseli, z których dany punkt został uśredniony. Następnie policzono średnie odchylenie standardowe kontrastu ODRM jako średnią z σ_p ze wszystkich punktów pomiarowych policzoną po wszystkich pikselach i wszystkich wartościach prądu ($I = 0$ oraz $I = \pm 85$ mA). W ten sposób otrzymano średnie odchylenie standardowe sygnału ODRM równe $(1,19 \pm 0,23)\%$, które mieści się w przedziale ograniczenia kwantowego wynikającego z szumu śrutowego fotonów ($0,92\% - 3,4\%$), co dowodzi zasadności użycia odwrotności wariancji ($1/(\sigma_p)^2$) jako miary niepewności przy dopasowaniu modeli z funkcjami Lorentza i Gaussa.

Na rys. 33 przedstawiono mapę niepewności dla metody dwóch Gausów wyznaczoną jako średnią niepewności z pomiarów dla $I = 0$ mA, $I = \pm 85$ mA. Skorzystano tutaj z niepewności parametrów dopasowania f. Gaussa (centrum i σ) na podstawie metody różniczki zupełnej. Maksimum skali kolorów na mapie niepewności (rys. 33) zostało ograniczone przez 90-ty percentyl danych. Średnia niepewność odczytu dla danych poniżej 90-tego percentyla wyniosła $(0,057 \pm 0,017)$ mT. Dla wszystkich danych średnia niepewność była równa $(0,063 \pm 0,025)$ mT. Osiągnięta niepewność odczytu jest dość duża i może utrudniać dokonanie precyzyjnych pomiarów pola. Dalsza optymalizacja platformy np. poprzez uzyskanie gęstszego osadzenia nanodiamentów bądź użycie cząstek o znacznie

wyższej zawartości centrów NV mogłaby poprawić kontrast pomiarów i zmniejszyć niepewność odczytów.

Do oceny czułości platformy stosujemy (podobnie jak w rozdz. 4.1) kryterium Dréau, A. et al. [118] określające czułość jako stosunek nachylenia krawędzi rezonansu ODMR (S) do pierwiastka liczby zarejestrowanych fotonów (n). Liczbę fotonów wyznaczono, korzystając z zarejestrowanej w trakcie pomiaru liczby zliczeń. Z kolei nachylenie S wyznaczono jako średnią nachylenia rezonansów ODMR ze wszystkich pikseli pomiaru przy $I = +85$ mA. W ten sposób oszacowano czułość platformy na $3,4 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$. W porównaniu z badaniami w [C] obserwujemy tu spadek tak określonej czułości, która wcześniej wynosiła $1,6 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$. Spadek ten wynika z bardzo różnych dwuwymiarowych rozdzielczości przestrzennych: w pracy [C] $243 \mu\text{m}^2$ (kwadratowe AOI o boku $15,6 \mu\text{m}$), a obecnie zaledwie $11 \mu\text{m}^2$ (jeden uśredniony piksel o boku $3,27 \mu\text{m}$). W ten sposób mniejsza czułość platformy jest rekompensowana znaczącym wzrostem rozdzielczości przestrzennej, która umożliwia mapowanie pola z pikseli porównywalnych rozmiarem do jednego rdzenia obrazowodu.



Rysunek 33: Mapa niepewności odczytu indukcji pola. Maksimum skali kolorów zostało ograniczone przez 90-ty percentyl danych. Białą przerywaną linią zaznaczono orientacyjne położenie krawędzi przewodnika.

5.5 Podsumowanie rozdziału

Zaprezentowane pomiary przedstawiają najnowsze osiągnięcia pod kątem skonstruowania platformy do endoskopowych pomiarów pola magnetycznego z wysoką, mikrometrową przestrzenną zdolnością rozdzielczą. Zastosowanie w tym celu obrazowodu pokrytego diamentami umożliwia pomiary w układach o ograniczonym dostępie, takich jak układy biologiczne czy kriostaty. Pomiary te można prowadzić w sposób endoskopowy, czyli nie wymagający separacji próbki z jej środowiska i umieszczenia jej w układzie mikroskopowym. Zademonstrowana w niniejszej pracy możliwości jednoczesnego odczytu wielu pikseli o rozmiarze porównywalnym z rozmiarem pojedynczego rdzenia obrazowodu, jest ważnym krokiem w kierunku opracowania nowego typu kwantowego czujnika pola magnetycznego, umożliwiającego pomiary „na odległość” („przez światłowód”).

Porównując nową platformę z dotychczas opisanymi w literaturze czujnikami [1–4] za największe zalety zaproponowanego rozwiązania należy uznać możliwość rejestrowania przestrzennych zmian pola na drodze pojedynczego pomiaru i endoskopowy tryb pracy czujnika. Porównując obecne wyniki z pracami [B, C], główne korzyści z najnowszego rozwiązania to: zmniejszenie obszaru AOI z 22 rdzeni do blisko 1 rdzenia obrazowodu, zmniejszenie pola \vec{B}_{Bias} oraz natężenia prądu w przewodniku (I), co przekłada się na rejestrację znacznie mniejszych zmian pola δB . W pracy [C] stałe pole wynosiło 3,8 mT, a obserwowana zmiana pola $\delta B=1,5$ mT przy $I=1$ A, obecnie \vec{B}_{Bias} było równe 1,8 mT przy $\delta B=0,3$ mT dla $I = 85$ mA. W porównaniu z wynikami w pracy [B, C], nowe podejście nie tylko umożliwia pomiar pola ponad 10-krotnie słabszego prądu z 20-krotnie mniejszych AOI, ale przede wszystkim otwiera możliwość obserwacji przestrzennych zmian pola poprzez jednoczesny odczyt sygnału ODMR z kilku tysięcy pikseli. Dziesięciokrotnemu wzrostowi rozdzielczości przestrzennej w obecnych pomiarach, względem wyników z pracy [C], towarzyszył spadek czułości platformy (z $1,6 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ [C] na $3,4 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$), co jest spodziewanym efektem, biorąc pod uwagę znaczne zmniejszenie obszaru z jakiego był zbierany sygnał, skutkujące pogorszeniem stosunku S/N .

Osiągnięcia przedstawione w rozdziale 5 otwierają perspektywy nowych zastosowań biomedycznych i diagnostycznych. Jednakże, aby je w pełni wykorzystać, należałoby jeszcze udoskonalić niektóre aspekty opracowanej platformy. W szczególności dość niską czułość platformy szacowaną na $3,4 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ mogłoby znacznie poprawić uzyskanie gęstszego osadzenia nanodiamentów bądź użycie cząstek o większej koncentracji centrów NV. Dodatkowo obecny układ wymaga poprawy efektywności dostarczania mikrofal, ponieważ szkiełko ze strukturą złotego krzyża, między czołem obrazowodu a powierzchnią źródła sygnału mikrofalowego, może powodować zakłócenia i podnosić szum rejestrowanych rezonansów. W przyszłych pracach nad platformą warto byłoby też przeprowadzić pomiary dla różnych orientacji stałego pola (\vec{B}_{bias}) i różnych wartości natężeń prądu w strukturze przewodzącej.

6. Podsumowanie rozprawy i dalsze perspektywy

W rozprawie zaprezentowano wyniki badań nad nowym kwantowym czujnikiem pola magnetycznego opartym o światłowody i nanodiamenty z centrami NV. Przedstawiono badania zawiesin diamentowych i osadów powstałych na skutek odparowania rozpuszczalnika [A, D]. Zbadano właściwości optyczne zawiesin oraz naturę sygnałów ODMR dla skupisk przypadkowo zorientowanych centrów NV w nanodiamentowych osadach. W szczególności zaproponowano i przetestowano metody wyznaczania indukcji zewnętrznego pola magnetycznego na podstawie rezonansów ODMR filmów nanodiamentowych ([A], [C] oraz rozdział 5).

Opisano w jakościowy sposób mechanizm spontanicznego tworzenia się regularnych, ustrukturyzowanych depozytów na skutek geometrycznie ograniczonego odparowywania zawiesiny diamentowej ze szkiełka mikroskopowego z łezką przykrytego szklaną płytą [D]. Wyznaczono także krytyczne parametry odpowiedzialne za powstanie tych regularnych skupisk cząstek diamentowych.

Zoptymalizowano metodę wytwarzania kowalencyjnych pokryć diamentowych na powierzchniach szklanych – zaproponowaną oryginalnie przez Patoary N. et al. [16]. Procedura została przystosowana do osadzania nanodiamentów na czole światłowodów. Następnie dokonano charakterystyki otrzymanych filmów diamentowych na powierzchniach wykonanych z różnych typów szkieł. [B, C]

Najistotniejszymi wynikami zaprezentowanymi w niniejszej rozprawie było zarejestrowanie sygnałów ODMR z pokryć nanodiamentowych na czole światłowodu [B]. Szczególnie ważne było zarejestrowanie rezonansów pochodzących od skupisk centrów NV o nieskorelowanej orientacji i wykazanie możliwości zmierzenia gradientu pola magnetycznego [C]. Optymalizacja układu i rozbudowanie analizy danych umożliwiły wykonanie przestrzennego pomiaru pola magnetycznego wokół przewodnika z prądem (obrazowanie 2D w rozdziale 5) .

Przedstawione badania dowodzą możliwości skonstruowania nowego typu sensora do wysokorozdzielczej przestrzennej magnetometrii kwantowej. Ogromną zaletą przedstawionej platformy jest endoskopowy tryb pomiaru sygnału, eliminujący konieczność separacji próbki z jej środowiska i umieszczenia jej w układzie mikroskopowym. Może to mieć szczególne znaczenie w badaniach biomedycznych. Dodatkowo zaproponowana procedura kowalencyjnego osadzania filmów diamentowych stanowi tanią i stosunkowo prostą metodę funkcjonalizacji światłowodów.

Dalsze prace nad platformą będą obejmować poprawę wydajność wzbudzenia mikrofalowego, zabezpieczenie pokryć przed uszkodzeniami mechanicznymi i poprawę czułości sensora na drodze optymalizacji układu i udoskonalenia metody wytwarzania pokryć. Przeprowadzone przez autorkę pomiary przełożyły się już na rozwój kolejnych projektów

badawczych w Zakładzie Fotoniki UJ. Między innymi wykorzystując zoptymalizowaną metodę kowalencyjnego osadzania rozpoczęto pracę nad wykorzystaniem obrazowodów pokrytych nanodiamentami do zeropolowej magnetometrii bez użycia mikrofal (*Zero-field microwave-free magnetometry*) [120].

7. Spis rysunków

Rysunek 1: Schemat struktury przestrzennej centrum azot-wakancja w komórce elementarnej diamentu.	4
Rysunek 2: Uproszczony schemat poziomów elektronowych centrum azot-wakancja.	5
Rysunek 3: Schemat przejść elektronowych z zaznaczoną strukturą modów oscylacyjnych.	7
Rysunek 4: Przykładowe widmo fluorescencji próbki diamentowej zawierającej centra azot-wakancja.	8
Rysunek 5: Przykładowe widma ODMR diamentu z centrami NV.	10
Rysunek 6: Zdjęcie układu pomiarowego do pomiaru widma fluorescencji zawiesin.	16
Rysunek 7: Widma fluorescencji dla zawiesin o różnych rozmiarach ziaren.	18
Rysunek 8: Widma fluorescencji dla różnych rozcieńczeń zawiesiny o 50nm (a) oraz 100 nm ziarnach.	19
Rysunek 9: Schemat układu mikroskopowego zastosowany w pracach [A-C].	20
Rysunek 10: Widmo ODMR dla osadu z zawiesiny diamentowej o 140-nanometrowych ziarnach dla różnych wartości pola magnetycznego.	23
Rysunek 11: Sygnały ODMR dla osadów zawiesin o różnych rozmiarach ziaren i wartości zewnętrznego pola magnetycznego.	24
Rysunek 12: Zdjęcie mikroskopowe osadu zawiesiny o ziarnach 20 nm.	28
Rysunek 13: Zdjęcie mikroskopowe przedstawiające napływ pęcherzyków powietrza w trakcie tworzenia struktury żeber.	29
Rysunek 14: Obrazy SEM depozytu po odparowaniu zawiesiny sub-mikronowych diamentów w izopropanolu z łezki przykrytej szklaną płaską płytką.	29
Rysunek 15: Przykłady osadów otrzymanych dla poszczególnych rozpuszczalników.	31
Rysunek 16: Zdjęcie czoła obrazowdu w układzie do osadzania zawiesiny poprzez odparowanie.	34
Rysunek 17: Film nanodiamentowy otrzymany po 2 cyklach osadzania kowalencyjnego na szkłe mikroskopowym.	38
Rysunek 18: Czoła światłowodów przed osadzaniem oraz po zakończonej procedurze kowalencyjnego osadzania.	39

Rysunek 19: Mapy fluorescencji filmu nanodiamentowego otrzymanego po 4 cyklach osadzania kowalencyjnego.	41
Rysunek 20: Schemat przedstawiający ideę pomiarów sygnałów ODMR dla mapowania pola magnetycznego.	44
Rysunek 21: Widma ODMR dla różnych indukcji pola zewnętrznego zarejestrowane na drodze endoskopowych pomiarów.	47
Rysunek 22: Schemat układu pomiarowego w pracy [C].	49
Rysunek 23: Zależność przestrzenna widm ODMR w funkcji pola magnetycznego wyindukowanego przepływem prądu	50
Rysunek 24: Schemat układu pomiarowego.	54
Rysunek 25: Schemat ustawienia obrazowodu IFB względem struktury złotego krzyża.	56
Rysunek 26: Wyniki dopasowani dla pikseli A1 oraz A2.	58
Rysunek 27: Wykres pochodnej przykładowego widma ODMR.	59
Rysunek 28: Mapy pola magnetycznego.	63
Rysunek 29: Schemat wypadkowego pola magnetycznego oddziałującego z centrum NV.	64
Rysunek 30: Sygnały ODMR w punktach P1, P2, P3 dla niezerowego prądu.	65
Rysunek 31: Mapy bezwzględnej indukcji pola magnetycznego.	66
Rysunek 32: Profile zmian indukcji pola magnetycznego w funkcji położenia na osi Y.	67
Rysunek 33: Mapa niepewności odczytu indukcji pola.	69

8. Bibliografia

- [1] Segawa T F and Igarashi R 2023 Nanoscale quantum sensing with Nitrogen-Vacancy centers in nanodiamonds – A magnetic resonance perspective *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc* **134–135** 20–38
- [2] Feng Y, Zhao Q, Shi Y, Gao G and Zhi J 2022 Recent applications of fluorescent nanodiamonds containing nitrogen-vacancy centers in biosensing *Functional Diamond* **2** 192–203
- [3] Zhang T, Pramanik G, Zhang K, Gulka M, Wang L, Jing J, Xu F, Li Z, Wei Q, Cigler P and Chu Z 2021 Toward Quantitative Bio-sensing with Nitrogen-Vacancy Center in Diamond *ACS Sens* **6** 2077–107
- [4] Karadas M, Wojciechowski A M, Huck A, Dalby N O, Andersen U L and Thielscher A 2018 Feasibility and resolution limits of opto-magnetic imaging of neural network activity in brain slices using color centers in diamond *Sci Rep* **8** 4503
- [5] Dowling J P and Milburn G J 2003 Quantum technology: The second quantum revolution *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **361** 1655–74
- [6] Jaeger L 2019 The second quantum revolution: From entanglement to quantum computing and other super-technologies *The Second Quantum Revolution: From Entanglement to Quantum Computing and Other Super-Technologies* 1–339
- [7] Aslam N, Zhou H, Urbach E K, Turner M J, Walsworth R L, Lukin M D and Park H 2023 Quantum sensors for biomedical applications *Nature Reviews Physics* / **5** 157–69
- [8] Wolf F and Schmidt P O 2021 Quantum sensing of oscillating electric fields with trapped ions *Measurement: Sensors* **18**
- [9] Gilmore K, Affolter M, Jordan J, Barberena D, Lewis-Swan R, Rey A M and Bollinger J J 2021 Quantum-enhanced sensing of displacements and electric fields with large trapped-ion crystals *Review of Scientific Instruments* **373**
- [10] Schäffner D, Schreiber T, Lenz F, Schlosser M and Birkel G 2024 Quantum Sensing in Tweezer Arrays: Optical Magnetometry on an Individual-Atom Sensor Grid *PRX Quantum* **5**
- [11] Eisenach E R, Barry J F, O’Keeffe M F, Schloss J M, Steinecker M H, Englund D R and Braje D A 2021 Cavity-enhanced microwave readout of a solid-state spin sensor *Nat Commun* **12** 1357
- [12] Wang G, Madonini F, Li B, Li C, Xiang J, Villa F, Cappellaro P, Wang G, Madonini F, Li B, Li C, Xiang J, Cappellaro P and Villa F 2023 Fast Wide-Field Quantum Sensor Based on Solid-State Spins Integrated with a SPAD Array *Adv Quantum Technol* **6** 2300046
- [13] Li Y, Gerritsma F A, Kurdi S, Codreanu N, Gröblacher S, Hanson R, Norte R and van der Sar T 2023 A Fiber-Coupled Scanning Magnetometer with Nitrogen-Vacancy Spins in a Diamond Nanobeam *ACS Photonics* **10** 1859–65
- [14] Chatzidrosos G, Rebeirro J S, Zheng H, Omar M, Brenneis A, Stürner F M, Fuchs T, Buck T, Rölver R, Schneemann T, Blümmler P, Budker D and Wickenbrock A 2021 Fiberized Diamond-Based Vector Magnetometers *Frontiers in Photonics* **2**
- [15] Liu H Y, Liu W Z, Wang M Q, Ye X Y, Yu P, Sun H Y, Liu Z X, Liu Z X, Zhou J W, Wang P F, Shi F Z and Wang Y 2023 Nanoscale Vector Magnetometry with a Fiber-Coupled Diamond Probe *Adv Quantum Technol* **6**

- [16] Patoary N H, Rai A, Patel K P, Rebecca A, Zhang W, Ulrich A J, Galib M, Desai T, Zivanovic S, Yousufuddin M, Moore A L and Radadia A D 2020 Directed covalent assembly of nanodiamonds into thin films *Diam Relat Mater* **101** 107605
- [17] Childress L, Gurudev Dutt M V., Taylor J M, Zibrov A S, Jelezko F, Wrachtrup J, Hemmer P R and Lukin M D 2006 Coherent dynamics of coupled electron and nuclear spin qubits in diamond *Science (1979)* **314** 281–5
- [18] Mohan N, Chen C S, Hsieh H H, Wu Y C and Chang H C 2010 In vivo imaging and toxicity assessments of fluorescent nanodiamonds in caenorhabditis elegans *Nano Lett* **10** 3692–9
- [19] Wu T J, Tzeng Y K, Chang W W, Cheng C A, Kuo Y, Chien C H, Chang H C and Yu J 2013 Tracking the engraftment and regenerative capabilities of transplanted lung stem cells using fluorescent nanodiamonds *Nature Nanotechnology* **2013 8:9** **8** 682–9
- [20] Faklaris O, Joshi V, Irinopoulou T, Tauc P, Sennour M, Girard H, Gesset C, Arnault J-C, Thorel A, Boudou J-P, Curmi P A and Treussart F 2009 Photoluminescent diamond nanoparticles for cell labeling: study of the uptake mechanism in mammalian cells. *ACS Nano* **3** 3955–62
- [21] Trzaska Durski Zygmunt and Trzaska Durska Hanna 2003 Podstawy krystalografii
- [22] Edmonds A M, D’Haenens-Johansson U F S, Cruddace R J, Newton M E, Fu K M C, Santori C, Beausoleil R G, Twitchen D J and Markham M L 2012 Production of oriented nitrogen-vacancy color centers in synthetic diamond *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **86**
- [23] Fukui T, Doi Y, Miyazaki T, Miyamoto Y, Kato H, Matsumoto T, Makino T, Yamasaki S, Morimoto R, Tokuda N, Hatano M, Sakagawa Y, Morishita H, Tashima T, Miwa S, Suzuki Y and Mizuochi N 2014 Perfect selective alignment of nitrogen-vacancy centers in diamond *Applied Physics Express* **7**
- [24] Pfender M, Aslam N, Simon P, Antonov D, Thiering G, Burk S, Fávvaro de Oliveira F, Denisenko A, Fedder H, Meijer J, Garrido J A, Gali A, Teraji T, Isoya J, Doherty M W, Alkauskas A, Gallo A, Grüneis A, Neumann P and Wrachtrup J 2017 Protecting a Diamond Quantum Memory by Charge State Control *Nano Lett* **17** 5931–7
- [25] Hauf M V., Grotz B, Naydenov B, Dankerl M, Pezzagna S, Meijer J, Jelezko F, Wrachtrup J, Stutzmann M, Reinhard F and Garrido J A 2011 Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **83**
- [26] Acosta V M, Jarmola A, Bauch E and Budker D 2010 Optical properties of the nitrogen-vacancy singlet levels in diamond *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **82**
- [27] Jelezko F and Wrachtrup J 2006 Single defect centres in diamond: A review *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* **203** 3207–25
- [28] Van Oort E and Glasbeek M 1990 Electric-field-induced modulation of spin echoes of N-V centers in diamond *Chem Phys Lett* **168** 529–32
- [29] Doherty M W, Dolde F, Fedder H, Jelezko F, Wrachtrup J, Manson N B and Hollenberg L C L 2012 Theory of the ground-state spin of the NV - center in diamond *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **85**
- [30] Doherty M W, Manson N B, Delaney P, Jelezko F, Wrachtrup J and Hollenberg L C L 2013 The nitrogen-vacancy colour centre in diamond *Phys Rep* **528** 1–45
- [31] Robledo L, Bernien H, Sar T Van Der and Hanson R 2011 Spin dynamics in the optical cycle of single nitrogen-vacancy centres in diamond *New J Phys* **13**

- [32] Pedroza-Montero F, Santacruz-Gómez K, Acosta-Elías M, Silva-Campa E, Meza-Figueroa D, Soto-Puebla D, Castaneda B, Urrutia-Bañuelos E, Álvarez-Bajo O, Navarro-Espinoza S, Riera R and Pedroza-Montero M 2021 Thermometric characterization of fluorescent nanodiamonds suitable for biomedical applications *Applied Sciences (Switzerland)* **11**
- [33] Gali Á 2019 Ab initio theory of the nitrogen-vacancy center in diamond *Nanophotonics* **8** 1907–43
- [34] Harrison J, Sellars M J and Manson N 2006 Measurement of the optically induced spin polarisation of NV centres in diamond *Diamond and Related Materials - DIAM RELAT MATER* **15** 586–8
- [35] Scharfenberger B, Munro W J and Nemoto K 2014 Coherent control of an NV-center with one adjacent ^{13}C *New J Phys* **16**
- [36] Guo R, Wang K, Tian Y and Wang H 2022 Nitrogen vacancy luminescence and their phonon sidebands characteristics in nitrogen-doped diamond *J Alloys Compd* **924**
- [37] Kasperczyk M, Jorio A, Neu E, Maletinsky P and Novotny L 2015 Stokes-anti-Stokes correlations in diamond *Opt. Lett.* **40** 2393–6
- [38] Zheng Y, Li C, Liu J, Wei J and Ye H 2021 Diamond with nitrogen: states, control, and applications *Functional Diamond* **1** 63–82
- [39] Titkov S V, Yakovleva V V, Breev I D, Babunts R A, Baranov P G and Bortnikov N S 2023 NV– center in natural diamonds: Optically detected magnetic resonance study *Diam Relat Mater* **136** 109938
- [40] McLellan C A, Myers B A, Kraemer S, Ohno K, Awschalom D D and Bleszynski Jayich A C 2016 Patterned Formation of Highly Coherent Nitrogen-Vacancy Centers Using a Focused Electron Irradiation Technique *Nano Lett* **16** 2450–4
- [41] Botsoa J, Sauvage T, Adam M P, Desgardin P, Leoni E, Courtois B, Treussart F and Barthe M F 2011 Optimal conditions for NV- center formation in type-1b diamond studied using photoluminescence and positron annihilation spectroscopies *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **84** 125209
- [42] Acosta V, Bauch E, Ledbetter M, Santori C, Fu K-M, Barclay P, Beausoleil R, Linget H, Roch J-F, Treussart F, Chemerisov S, Wojciech G and Budker D 2009 Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications *Phys Rev B* **80** 115202
- [43] Haruyama M, Onoda S, Higuchi T, Kada W, Chiba A, Hirano Y, Teraji T, Igarashi R, Kawai S, Kawarada H, Ishii Y, Fukuda R, Tanii T, Isoya J, Ohshima T and Hanaizumi O 2019 Triple nitrogen-vacancy centre fabrication by C5N4Hn ion implantation *Nat Commun* **10** 2664
- [44] Ma Y, Chen J and Wang C 2023 Growth of Diamond Thin Film and Creation of NV Centers *Applications and Use of Diamond*
- [45] Zhang Y, Wang K, Ding S, Tian Y, Li J and Chai Y 2020 Photoluminescence studies of nitrogen-vacancy and silicon-vacancy centers transformation in CVD diamond *Journal of Physics Condensed Matter* **32**
- [46] Osterkamp C, Lang J, Scharpf J, Müller C, McGuinness L P, Diemant T, Behm R J, Naydenov B and Jelezko F 2015 Stabilizing shallow color centers in diamond created by nitrogen delta-doping using SF_6 plasma treatment *Appl Phys Lett* **106**
- [47] Ohno K, Heremans F J, Bassett L C, Myers B A, Toyli D M, Jayich A C B, Palmstrøm C J and Awschalom D D Engineering shallow spins in diamond with nitrogen delta-doping
- [48] Fukui T, Doi Y, Miyazaki T, Miyamoto Y, Kato H, Matsumoto T, Makino T, Yamasaki S, Morimoto R, Tokuda N, Hatano M, Sakagawa Y, Morishita H,

- Tashima T, Miwa S, Suzuki Y and Mizuochi N 2014 Perfect selective alignment of nitrogen-vacancy centers in diamond *Applied Physics Express* **7**
- [49] Pham L M, Bar-Gill N, Belthangady C, Sage D Le, Cappellaro P, Lukin M D, Yacoby A and Walsworth R L 2012 Enhanced solid-state multi-spin metrology using dynamical decoupling *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **86**
- [50] Osipov V Y, Treussart F, Zargaleh S A, Takai K, Shakhov F M, Hogan B T and Baldycheva A 2019 Photoluminescence from NV⁻ Centres in 5 nm Detonation Nanodiamonds: Identification and High Sensitivity to Magnetic Field *Nanoscale Res Lett* **14**
- [51] Voznyakovskii A P and Shugalei I V 2012 Surface characterization of detonation nanodiamond particles *Russ J Gen Chem* **82** 2256–8
- [52] Smolyaninov A N, Soshenko V V., Sorokin V N, Javadzade J, Komrakova S A, Shershulin V A, Zelenev A I, Bolshedvorskii S V., Belobrov P I, Vorobyov V V. and Akimov A V. 2017 Single bright NV centers in aggregates of detonation nanodiamonds *Optical Materials Express, Vol. 7, Issue 11, pp. 4038-4049* **7** 4038–49
- [53] Mochalin V, Shenderova O, Ho D and Gogotsi Y 2020 The Properties and Applications of Nanodiamonds *Nano-Enabled Medical Applications* 313–50
- [54] Alkahtani M H, Alghannam F, Jiang L, Almethen A, Rampersaud A A, Brick R, Gomes C L, Scully M O and Hemmer P R 2018 Fluorescent nanodiamonds: Past, present, and future *Nanophotonics* **7** 1423–53
- [55] Feng Y, Zhao Q, Shi Y, Gao G and Zhi J 2022 Recent applications of fluorescent nanodiamonds containing nitrogen-vacancy centers in biosensing *Functional Diamond* **2** 192–203
- [56] Xu J, Song M, Fang Z, Zheng L, Huang X and Liu K 2023 Applications and challenges of ultra-small particle size nanoparticles in tumor therapy *Journal of Controlled Release* **353** 699–712
- [57] Chan H W, Chow S, Zhang X, Kwok P C L and Chow S F 2023 Role of Particle Size in Translational Research of Nanomedicines for Successful Drug Delivery: Discrepancies and Inadequacies *J Pharm Sci* **112** 2371–84
- [58] Greiner N R, Phillips D S, Johnson J D and Volk F 1988 Diamonds in detonation soot *Nature* **333** 440–2
- [59] Osswald S, Yushin G, Mochalin V, Kucheyev S O and Gogotsi Y 2006 Control of sp²/sp³ carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air *J Am Chem Soc* **128** 11635–42
- [60] Alkahtani M, Lang J, Naydenov B, Jelezko F and Hemmer P 2019 Growth of High-Purity Low-Strain Fluorescent Nanodiamonds *ACS Photonics* **6** 1266–71
- [61] Chang Y-R, Lee H-Y, Chen K, Chang C-C, Tsai D-S, Fu C-C, Lim T-S, Tzeng Y-K, Fang C-Y, Han C-C, Chang H-C and Fann W 2008 Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds *Nat Nanotechnol* **3** 284–8
- [62] Fu C-C, Lee H-Y, Chen K, Lim T-S, Wu H-Y, Lin P-K, Wei P-K, Tsao P-H, Chang H-C and Fann W 2007 Characterization and application of single fluorescent nanodiamonds as cellular biomarkers. *Proc Natl Acad Sci U S A* **104** 727–32
- [63] Maze J R, Stanwix P L, Hodges J S, Hong S, Taylor J M, Cappellaro P, Jiang L, Dutt M V G, Togan E, Zibrov A S, Yacoby A, Walsworth R L and Lukin M D 2008 Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond *Nature* **455** 644–7
- [64] Jin Y, Jia C, Huang S-W, O'Donnell M and Gao X 2010 Multifunctional nanoparticles as coupled contrast agents *Nat Commun* **1** 41

- [65] Paraskar A S, Soni S, Chin K T, Chaudhuri P, Muto K W, Berkowitz J, Handlogten M W, Alves N J, Bilgicer B, Dinulescu D M, Mashelkar R A and Sengupta S 2010 Harnessing structure-activity relationship to engineer a cisplatin nanoparticle for enhanced antitumor efficacy. *Proc Natl Acad Sci U S A* **107** 12435–40
- [66] Alivisatos P 2004 The use of nanocrystals in biological detection. *Nat Biotechnol* **22** 47–52
- [67] McGuinness L P, Yan Y, Stacey A, Simpson D A, Hall L T, Maclaurin D, Prawer S, Mulvaney P, Wrachtrup J, Caruso F, Scholten R E and Hollenberg L C L 2011 Quantum measurement and orientation tracking of fluorescent nanodiamonds inside living cells. *Nat Nanotechnol* **6** 358–63
- [68] Peer D, Karp J M, Hong S, Farokhzad O C, Margalit R and Langer R 2007 Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy. *Nat Nanotechnol* **2** 751–60
- [69] Hsieh F-J, Sotoma S, Lin H-H, Cheng C-Y, Yu T-Y, Hsieh C-L, Lin C-H and Chang H-C 2019 Bioorthogonal Fluorescent Nanodiamonds for Continuous Long-Term Imaging and Tracking of Membrane Proteins. *ACS Appl Mater Interfaces* **11** 19774–81
- [70] Wu Y, Balasubramanian P, Wang Z, Coelho J A S, Prslja M, Siebert R, Plenio M B, Jelezko F and Weil T 2022 Detection of Few Hydrogen Peroxide Molecules Using Self-Reporting Fluorescent Nanodiamond Quantum Sensors. *J Am Chem Soc* **144** 12642–51
- [71] Miller B S, Bezinge L, Gliddon H D, Huang D, Dold G, Gray E R, Heaney J, Dobson P J, Nastouli E, Morton J J L and McKendry R A 2020 Spin-enhanced nanodiamond biosensing for ultrasensitive diagnostics. *Nature* **587** 588–93
- [72] Li C, Soleyman R, Kohandel M and Cappellaro P 2022 SARS-CoV-2 Quantum Sensor Based on Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond. *Nano Lett* **22** 43–9
- [73] Sengottuvel S, Mrózek M, Sawczak M, Głowacki M J, Ficek M, Gawlik W and Wojciechowski A M 2022 Wide-field magnetometry using nitrogen-vacancy color centers with randomly oriented micro-diamonds *Sci Rep* **12** 17997
- [74] Tsukamoto M, Ito S, Ogawa K, Ashida Y, Sasaki K and Kobayashi K 2022 Accurate magnetic field imaging using nanodiamond quantum sensors enhanced by machine learning *Sci Rep* **12** 13942
- [75] Simpson D A, Morrisroe E, McCoey J M, Lombard A H, Mendis D C, Treussart F, Hall L T, Petrou S and Hollenberg L C L 2017 Non-Neurotoxic Nanodiamond Probes for Intraneuronal Temperature Mapping *ACS Nano* **11** 12077–86
- [76] Yukawa H, Fujiwara M, Kobayashi K, Kumon Y, Miyaji K, Nishimura Y, Oshimi K, Umehara Y, Teki Y, Iwasaki T, Hatano M, Hashimoto H and Baba Y 2020 A quantum thermometric sensing and analysis system using fluorescent nanodiamonds for the evaluation of living stem cell functions according to intracellular temperature *Nanoscale Adv.* **2** 1859–68
- [77] Rendler T, Neburkova J, Zemek O, Kotek J, Zappe A, Chu Z, Cigler P and Wrachtrup J 2017 Optical imaging of localized chemical events using programmable diamond quantum nanosensors *Nat Commun* **8** 14701
- [78] Fujisaku T, Tanabe R, Onoda S, Kubota R, Segawa T F, So F T K, Ohshima T, Hamachi I, Shirakawa M and Igarashi R 2019 pH Nanosensor Using Electronic Spins in Diamond *ACS Nano* **13** 11726–32
- [79] Laube C, Temme R, Prager A, Griebel J, Knolle W and Abel B 2023 Fluorescence Lifetime Control of Nitrogen Vacancy Centers in Nanodiamonds for Long-Term Information Storage *ACS Nano* **17** 15401–10

- [80] Amans D, Chenus A-C, Ledoux G, Dujardin C, Reynaud C, Sublemontier O, Masenelli-Varlot K and Guillois O 2009 Nanodiamond synthesis by pulsed laser ablation in liquids *Diam Relat Mater* **18** 177–80
- [81] Boudou J-P, Curmi P A, Jelezko F, Wrachtrup J, Aubert P, Sennour M, Balasubramanian G, Reuter R, Thorel A and Gaffet E 2009 High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds. *Nanotechnology* **20** 235602
- [82] Ischenko V, Jang Y-S, Kormann M, Greil P, Popovska N, Zollfrank C and Woltersdorf J 2011 The effect of SiC substrate microstructure and impurities on the phase formation in carbide-derived carbon *Carbon NY* **49** 1189–98
- [83] Kumar A, Ann Lin P, Xue A, Hao B, Khin Yap Y and Sankaran R M 2013 Formation of nanodiamonds at near-ambient conditions via microplasma dissociation of ethanol vapour *Nat Commun* **4** 2618
- [84] Khachatryan A, Aloyan S G, May P W, Sargsyan R, Khachatryan V A and Baghdasaryan V S 2008 Graphite-to-diamond transformation induced by ultrasound cavitation *Diam Relat Mater* **17** 931–6
- [85] Daulton T L, Kirk M A, Lewis R S and Rehn L E 2001 Production of nanodiamonds by high-energy ion irradiation of graphite at room temperature *Nucl Instrum Methods Phys Res B* **175–177** 12–20
- [86] Bradac C, Gaebel T, Pakes C I, Say J M, Zvyagin A V. and Rabeau J R 2013 Effect of the nanodiamond host on a nitrogen-vacancy color-centre emission state *Small* **9** 132–9
- [87] Wang L, Zeng Z, Gao W, Maxson T, Raciti D, Giroux M, Pan X, Wang C and Greeley J 2019 Tunable intrinsic strain in two-dimensional transition metal electrocatalysts. *Science* **363** 870–4
- [88] Zheng Q, Shi X, Jiang J, Mao H, Montes N, Kateris N, Reimer J A, Wang H and Zheng H 2023 Unveiling the complexity of nanodiamond structures. *Proc Natl Acad Sci U S A* **120** e2301981120
- [89] Woodruff D P 2002 Solved and unsolved problems in surface structure determination *Surf Sci* **500** 147–71
- [90] Laube C, Oeckinghaus T, Lehnert J, Griebel J, Knolle W, Denisenko A, Kahnt A, Meijer J, Wrachtrup J and Abel B 2019 Controlling the fluorescence properties of nitrogen vacancy centers in nanodiamonds *Nanoscale* **11** 1770–83
- [91] Petrakova V, Rehor I, Štursa J, Ledvina M, Nesladek M and Cigler P 2015 Charge-sensitive fluorescent nanosensors created from nanodiamonds † 12307
- [92] Chung P H, Perevedentseva E and Cheng C L 2007 The particle size-dependent photoluminescence of nanodiamonds *Surf Sci* **601** 3866–70
- [93] Sasaki K, Monnai Y, Saijo S, Fujita R, Watanabe H, Ishi-Hayase J, Itoh K M and Abe E 2016 Broadband, large-area microwave antenna for optically detected magnetic resonance of nitrogen-vacancy centers in diamond *Rev Sci Instrum* **87**
- [94] Opaluch O R, Oshnik N, Nelz R and Neu E 2021 Optimized planar microwave antenna for nitrogen vacancy center based sensing applications *Nanomaterials* **11**
- [95] Rondin L, Tetienne J-P, Hingant T, Roch J-F, Maletinsky P and Jacques V 2013 Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond *Reports on Progress in Physics* **77**
- [96] Waxman A, Schlüssel Y, Groswasser D, Acosta V M, Bouchard L-S, Budker D and Folman R 2014 Diamond magnetometry of superconducting thin films *Phys. Rev. B* **89** 54509
- [97] Milewska D, Karpienko K and Jędrzejewska-Szczerska M 2016 Application of thin diamond films in low-coherence fiber-optic Fabry Pérot displacement sensor *Diam Relat Mater* **64** 169–76







- [98] Hess A E, Sabens D M, Martin H B and Zorman C A 2010 Polycrystalline diamond-on-polymer electrode arrays fabricated using a polymer-based transfer process *Electrochemical and Solid-State Letters* **13** J129
- [99] Kim T H, Choi W M, Kim D H, Meitl M A, Menard E, Jiang H, Carlisle J A and Rogers J A 2008 Printable, flexible, and stretchable forms of ultrananocrystalline diamond with applications in thermal management *Advanced Materials* **20** 2171–6
- [100] Verding P, Pobedinskas P, Joy R M, Ahmed E, Remes Z, Kumar R S N, Baron S, Höfer M, Sittinger V, Nesládek M, Haenen K and Deferme W 2023 The influence of droplet-based seeding of nanodiamond particles on the morphological, optical, and mechanical properties of diamond coatings on glass *Surf Coat Technol* **459** 129391
- [101] Chen Y-C, Tzeng Y, Cheng A-J, Dean R, Park M and Wilamowski B M 2009 Inkjet printing of nanodiamond suspensions in ethylene glycol for CVD growth of patterned diamond structures and practical applications *Diam Relat Mater* **18** 146–50
- [102] Mendes de Barros R C, Corat E J, Ferreira N G, de Souza T M, Trava-Airoldi V J, Leite N F and Iha K 1996 Dispersion liquid properties for efficient seeding in CVD diamond nucleation enhancement *Diam Relat Mater* **5** 1323–32
- [103] Zhuang H, Song B, Staedler T and Jiang X 2011 Microcontact Printing of Monodiamond Nanoparticles: An Effective Route to Patterned Diamond Structure Fabrication *Langmuir* **27** 11981–9
- [104] Majumder M, Rendall C S, Eukel J A, Wang J Y L, Behabtu N, Pint C L, Liu T Y, Orbaek A W, Mirri F, Nam J, Barron A R, Hauge R H, Schmidt H K and Pasquali M 2012 Overcoming the “coffee-stain” effect by compositional marangoni-flow-assisted drop-drying *Journal of Physical Chemistry B* **116** 6536–42
- [105] van Gaalen R T, Diddens C, Wijshoff H M A and Kuerten J G M 2021 Marangoni circulation in evaporating droplets in the presence of soluble surfactants *J Colloid Interface Sci* **584** 622–33
- [106] Hu H and Larson R G 2006 Marangoni effect reverses coffee-ring depositions *Journal of Physical Chemistry B* **110** 7090–4
- [107] Chen Y J, Suzuki K and Yoshikawa K 2015 Self-organized target and spiral patterns through the “coffee ring” effect *Journal of Chemical Physics* **143**
- [108] Morova B, Bavili N, Yaman O, Yigit B, Zeybel M, Aydın M, Dogan B, Kasztelanec R, Pysz D, Buczynski R and Kiraz A 2019 Fabrication and characterization of large numerical aperture, high-resolution optical fiber bundles based on high-contrast pairs of soft glasses for fluorescence imaging. *Opt Express* **27** 9502–15
- [109] Lepvrier E, Doigneaux C, Moullintraffort L, Nazabal A and Garnier C 2014 Optimized protocol for protein macrocomplexes stabilization using the EDC, 1-Ethyl-3-(3-(dimethylamino)propyl)carbodiimide, zero-length cross-linker *Anal Chem* **86** 10524–30
- [110] Metwalli E, Haines D, Becker O, Conzone S and Pantano C G 2006 Surface characterizations of mono-, di-, and tri-aminosilane treated glass substrates *J Colloid Interface Sci* **298** 825–31
- [111] Jolly A, Uday A, Gurusurthy S C, Shilpa M P, Surabhi S, Mundinamani S, Ramam K, Gedda M, Murari M S and Jeong J R 2021 Effect of silane/amine-based dopants on polymer-metal interaction of sub-surface silver nanoparticulate films *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **32** 2719–30

- [112] Aissaoui N, Bergaoui L, Landoulsi J, Lambert J F and Boujday S 2012 Silane layers on silicon surfaces: Mechanism of interaction, stability, and influence on protein adsorption *Langmuir* **28** 656–65
- [113] Kim J, Holinga G J and Somorjai G A 2011 Curing induced structural reorganization and enhanced reactivity of amino-terminated organic thin films on solid substrates: Observations of two types of chemically and structurally unique amino groups on the surface *Langmuir* **27** 5171–5
- [114] Pham L M, Sage D Le, Stanwix P L, Yeung T K, Glenn D, Trifonov A, Cappellaro P, Hemmer P R, Lukin M D, Park H, Yacoby A and Walsworth R L 2011 Magnetic field imaging with nitrogen-vacancy ensembles *New J Phys* **13** 45021
- [115] Rubinas R, Vorobyov V V., Soshenko V V., Bolshedvorskii S V., Sorokin V N, Smolyaninov A N, Vins V G, Yelisseyev A P and Akimov A V. 2018 Spin properties of NV centers in high-pressure, high-temperature grown diamond *J Phys Commun* **2**
- [116] Nishimura Y, Oshimi K, Umehara Y, Kumon Y, Miyaji K, Yukawa H, Shikano Y, Matsubara T, Fujiwara M, Baba Y and Teki Y 2021 Wide-field fluorescent nanodiamond spin measurements toward real-time large-area intracellular thermometry *Sci Rep* **11** 4248
- [117] Yoon J, Moon J H, Chung J, Kim Y J, Kim K, Kang H S, Jeon Y S, Oh E, Lee S H, Han K, Lee D, Lee C H, Kim Y K and Lee D 2023 Exploring the Magnetic Properties of Individual Barcode Nanowires using Wide-Field Diamond Microscopy *Small* **19**
- [118] Dréau A, Lesik M, Rondin L, Spinicelli P, Arcizet O, Roch J F and Jacques V 2011 Avoiding power broadening in optically detected magnetic resonance of single NV defects for enhanced dc magnetic field sensitivity *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **84**
- [119] Wojciechowski A M, Karadas M, Huck A, Osterkamp C, Jankuhn S, Meijer J, Jelezko F and Andersen U L 2018 Contributed Review: Camera-limits for wide-field magnetic resonance imaging with a nitrogen-vacancy spin sensor *Review of Scientific Instruments* **89** 31501
- [120] Dhungel O, Mrózek M, Lenz T, Ivády V, Gali A, Wickenbrock A, Budker D, Gawlik W and Wojciechowski A M 2024 Near-zero-field microwave-free magnetometry with nitrogen-vacancy centers in nanodiamonds *Opt. Express* **32** 21936–45

9. Przedruki publikacji

Article

Optical Magnetometry Based on Nanodiamonds with Nitrogen-Vacancy Color Centers

Adam M. Wojciechowski ^{1,*}, Paulina Nakonieczna ¹, Mariusz Mrózek ¹, Krystian Sycz ¹, Andrzej Kruk ^{1,2}, Mateusz Ficek ³, Maciej Głowacki ³, and Robert Bogdanowicz ³ and Wojciech Gawlik ^{1,*}

¹ Institute of Physics, Jagiellonian University, Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, Poland

² Institute of Technology, Pedagogical University of Cracow, Podchorążych 2, 30-084 Kraków, Poland

³ Department of Metrology and Optoelectronics, Faculty of Electronics, Telecommunications and Informatics, Gdańsk University of Technology, 11/12G. Narutowicza St., 80-233 Gdańsk, Poland

* Correspondence: a.wojciechowski@uj.edu.pl (A.M.W.); gawlik@uj.edu.pl (W.G.)

Received: 14 August 2019; Accepted: 8 September 2019; Published: 11 September 2019



Abstract: Nitrogen-vacancy color centers in diamond are a very promising medium for many sensing applications such as magnetometry and thermometry. In this work, we study nanodiamonds deposited from a suspension onto glass substrates. Fluorescence and optically detected magnetic resonance spectra recorded with the dried-out nanodiamond ensembles are presented and a suitable scheme for tracking the magnetic-field value using a continuous poly-crystalline spectrum is introduced. Lastly, we demonstrate a remote-sensing capability of the high-numerical-aperture imaging fiber bundle with nanodiamonds deposited on its end facet.

Keywords: optical sensor; nitrogen-vacancy; diamond

1. Introduction

Recent years have witnessed a substantial increase of interest in studies of color centers in diamond, in particular the nitrogen-vacancy centers. The negatively charged nitrogen-vacancy (NV^-) centers in diamond have very interesting optical and spin properties which make them a very good candidate for development of optical/photonic sensors of such quantities as magnetic and electric fields, temperature, and pressure [1,2]. Specifically, NV^- centers (hereinafter we omit the charge sign when referring to the NV^- center) possess non-zero electronic spin ($S = 1$) with long coherence times ($> \sim 3$ ms) [3,4] and suitable energy level structure which enable their preparation (spin polarization) and interrogation by visible light and manipulation with radio-frequency/microwave (MW) fields with magnetic resonance techniques. The NV centers permit important applications in magnetometry [2,5], quantum-state engineering [6,7], and quantum metrology [8]. NV diamonds exhibit strong fluorescence and, as elementary carbon samples, they are biologically inert which paves the way to their numerous applications in bio-medical diagnostics [9].

Individual NV centers allow for magnetic surface mapping with nanometric spatial resolution [10–14]. In turn, diamond monocrystals with high concentration ensembles of NV centers offer increased magnetometric sensitivity at the cost of degraded spatial resolution [5,15,16].

Nanodiamonds (NDs) are generally obtained by detonation or crushing larger diamond samples. Their sizes cover wide range between single nano- to micrometers. They are available commercially with preselected sizes and other properties, such as customary surface functionalization. Additionally, substantial density of defects may be introduced to NDs by means of high-energy particle irradiation and subsequent annealing. For example, the ND fluorescence enhancement in the green or red wavelength region may be observed, caused by formation of nitrogen-vacancy-nitrogen

(NVN or H3) and NV centers, respectively. Depending on particular applications NDs can be used as powders, suspensions in various liquids (possibly with microfluidic devices), and single NDs deposited in a given location or manipulated with optical tweezers [9,17–19].

Many ND applications, such as seeding of substrates for deposition of thin diamond layers via the chemical vapor deposition or preparation of ND-doped polymer nanocomposites and galvanic coatings, require their deposition in a liquid form, hence NDs are often dispersed to form colloidal suspensions [20]. Good understanding of their interactions with the surrounding media is necessary, particularly for biological applications [21]. Dispersing the nanodiamonds in liquid media is also necessary when an ultrasonic disintegration is chosen as a method for de-aggregation of complexes of the diamond particles. Sonication may be also used for decreasing the sizes of NDs since it leads neither to a graphitization of the particle's surface nor to its contamination with remnants of an abrasive [17]. The colloidal suspensions enable also storing NDs in their de-aggregated form [22]. NDs may be well-dispersed in highly polar solvents such as dimethyl sulfoxide, water and methanol. The colloidal stability and the fluorescence properties of diamond nanoparticles depend on the strength of hydrogen bonds in the suspensions [20,23].

In this work, we present the results of our research on the use of ND powders, which offer an interesting trade-off between sensitivity, resolution and manufacturing costs. We demonstrate the sensing potential of two platforms using NDs with NV centers, i.e., planar layers of dried suspensions and an ND-coated imaging fiber bundle (IFB).

2. Experimental Methods and Materials

The experimental system is constructed around a confocal fluorescence microscope shown schematically in Figure 1. A moderate-magnification microscope objective (Olympus UPlanFl 10x (Tokyo, Japan), NA = 0.3, WD = 10 mm) is used for focusing the green (532 nm) excitation beam as well as fluorescence light collection. A dichroic mirror (Thorlabs DMLP567, Newton, NJ, USA) and an optical long-pass filter (Thorlabs FEL0600) allow for detection of light with a wavelength in the range of around 600–800 nm using either an avalanche photodiode (APD, Thorlabs APD130A) or a compact optical spectrometer (Thorlabs CCS175). APD signals are filtered and amplified by a preamp (SRS SR560 (Sunnyvale, CA, USA), typical gain: 100) or a lock-in amplifier (SRS SR830).

For optically detected magnetic resonance (ODMR) measurements, a microwave signal from a generator (SRS SG396) is fed through a high-power amplifier (Mini-Circuits ZHL-16W-43+, Brooklyn, NY, USA) and delivered to a loop-gap type antenna structure on a printed circuit board (PCB). The structure is similar to the one described in Reference [24] and is designed to produce a uniform magnetic-field distribution over ~ 1 mm distance around its center while maintaining a central hole diameter of 3 mm. ND layers on microscope slides or coverslips are placed directly on the antenna board which is mounted on a motorized translation stage with sub- μm positioning resolution. A rare-earth permanent magnet is placed in several positions nearby the microscope to create a static magnetic field with a varied strength and orientation (direction).

We use two types of ND solutions. The first one is a commercially available 140-nm-size ND suspension in de-ionized water (NDNV140nmHi10ml, Adamas Nanotechnologies Inc., Raleigh, NC, USA). The NDs have a high ~ 2 – 3 ppm NV concentration and their surface is carboxylated to stabilize the suspension. The other suspension is made in-house from a ~ 1 μm fluorescent ND powder (MDNV1 μm Hi1g, Adamas Nanotechnologies Inc.) and isopropyl alcohol (IPA). The ultrasonic disintegration of the diamonds has been carried out using Bandelin Sonopuls HD 2200 homogenizer (Berlin, Germany). No abrasive has been chosen for the process, allowing particles to be crushed only as a result of collisions between diamonds. The homogenizer has been programmed to work in a pulse mode to avoid overheating of the liquids. A single pulse consisted of 0.5 s of work step and 0.5 s of idle time. The suspension was prepared by 5-min-long high-power ultrasound sonication which disintegrates the ND aggregates while having marginal effect on a mean grain size. In case a smaller

particle size is preferred, a longer sonication process, assisted by the addition of zirconium dioxide abrasive beads may be used [25].

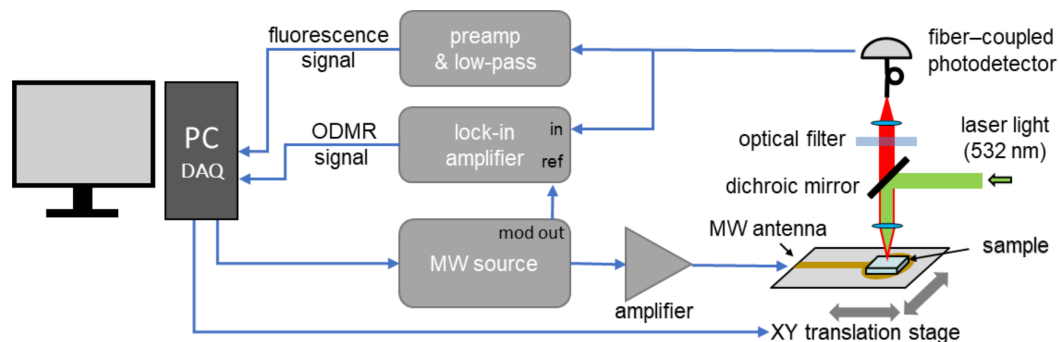


Figure 1. Schematic diagram of the experimental setup. A home-built confocal microscope is used for NV fluorescence detection. ND samples are placed on top of a loop-gap-type antenna and the magnetic resonance is observed for frequencies around 2.9 GHz.

3. Results

3.1. Dried-Out Nanodiamond Layers

The first type of samples we study is formed by depositing droplets of ND solution on a glass substrate, typically a microscope slide or a coverslip (see the top image in Figure 2a). After fully drying out, the solution turns into a layer of deposited NDs. The high resolution images from a scanning electron microscope (SEM) reveal that the residue may have a random ordering with a relatively uniform ND distribution on surface, such as shown in the left panel of Figure 2a, or a self-organized character, depending on the interactions between substrate and the solvent as well as details of the geometry of the laboratory vessels and initial ND concentration in the solution. For example, we have observed coffee-ring type patterns [26], shown in the right panel of Figure 2a, after evaporation of the IPA in a cavity slide covered with a coverslip. In order to prepare uniform and reproducible layers, therefore, certain experience in applying ND solutions to a given type of substrate is needed. On the other hand, the presence of self-organization mechanisms enables creation of novel, interesting structures.

In Figure 2b fluorescence spectra are presented for 140-nm and 1 μm -sized ND layers. Spectra were scaled to the similar area to enable shape comparison. We observe only minor differences in the spectra of both types of particles apart from the overall fluorescence intensity scaling from point to point on both samples. This observation is in contrast to the work presented in [27] where ND size is reflected in the fluorescence spectra, particularly for 5-nm and 50-nm NDs. In here, we use larger NDs which exhibit higher volume-to-surface ratio and, therefore, NVs embedded therein are, on average, less affected by the short-range interactions with the environment.

After confirming that deposited NDs' optical spectrum is similar to the single-crystalline diamond one we analyze the magnetic resonance spectra. In Figure 2c the ODMR spectrum recorded with 140 nm NDs is shown for several values of the magnetic field. The spectra consist of two branches corresponding to transitions between states $m_S = 0$ and $m_S = \pm 1$. In the zero magnetic field, nearly full degeneracy is observed, characteristic for the NV diamond zero-field splitting of 2870 MHz at room temperature [2,28]. A notable difference is the ~ 3 MHz red-shift of the central frequency, which we attribute to the heating effect of the strong (up to 100 mW) laser beam. With the temperature-shift coefficient of 75 kHz/K [28] this frequency change corresponds to the ND temperature increase of about 45 K. Given the small volume of NDs and poor thermal contact with the supporting glass this value is realistic (e.g., a comparable power laser-beam heating rate of ~ 10 K/s in a mm-sized diamond plate has been measured in [29]) and shows that sensing applications using ODMR protocol with

ND ensembles may require thorough control of thermal effects. On the other hand, the measurement demonstrates potential of the method for local temperature monitoring.

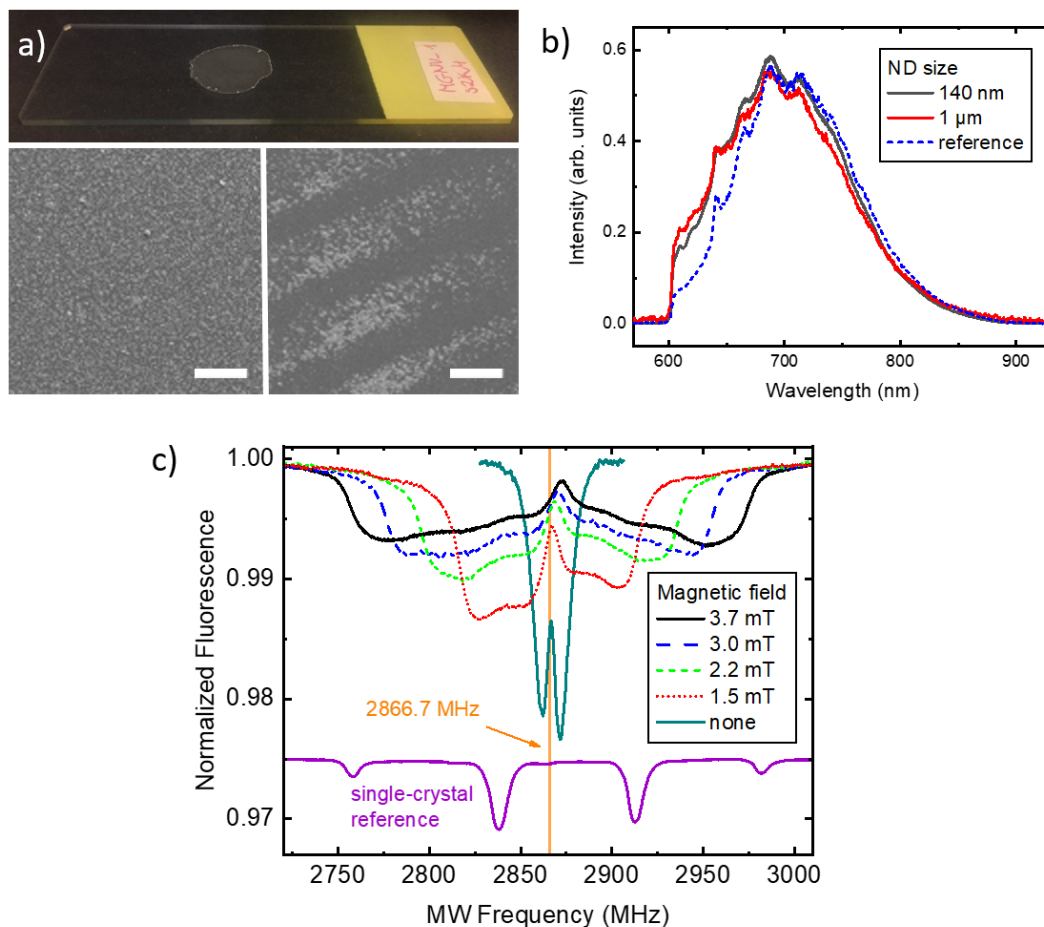


Figure 2. Signals observed with deposited ND ensembles. (a) 1- μm -size NDs deposited on a microscope slide (top panel) and SEM images of uniform (left panel) and self-organized (right panel) areas. The scale bar size is 100 μm ; (b) Optical fluorescence spectra of 140-nm and 1000-nm-size NDs, and a reference bulk type Ib diamond; (c) ODMR recorded with a dried 140-nm ND solution as a function of the magnetic-field strength. Vertical line indicates the symmetry frequency for the zero field. The reference signal was recorded with a [111]-oriented single-crystal in a 4 mT field (scaled-down by a factor of 10 and vertically offset for clarity).

While in zero magnetic field the measured NDs ODMR spectrum did not differ significantly from the single-crystalline one, in non-zero field there are significant differences. The spectra are strongly inhomogeneously broadened by the random orientation of nanocrystals with respect to the direction of the magnetic field [30,31]. This is evident when compared to the reference ODMR signal recorded with a diamond plate with the magnetic field oriented along the [111] crystallographic direction (bottom curve in Figure 2c). In a single-crystal sample, distinct resonances associated with particular spatial NV orientation are well visible. On the other hand, the spectrum of ensemble of NDs is continuous due to the averaging of resonance lines over many possible orientations of NDs with respect to the magnetic-field direction. One of the consequences is that the information on the orientation of the magnetic field vector is lost.

The outermost edges of the spectra correspond to the NDs with the maximal projections of the magnetic field, i.e., those oriented along the field direction. Approximately linear increase of the spectrum width with the field strength is visible in Figure 2c. For larger fields, the nonlinear Zeeman contribution becomes visible and results in the up-shift of the central frequency and the appearance

of asymmetry between left and right branches of the spectrum. The overall width of the spectrum is determined by the field strength and, hence, enables its measurement. We discuss a practical method for extracting field value from the ND spectra in the next section.

3.2. Magnetic-Field Sensing with ND Ensembles

Magnetometry using single-crystal NV diamonds is already well established [2]. One commonly used magnetometry technique is based on recording the continuous-wave ODMR spectrum and tracking small frequency changes of a particular resonance due to either temperature or the magnetic field. Because of random orientations of NVs with respect to the field vector in poly-crystalline samples and ND suspensions, typical measurement protocols can no longer be directly used with NDs. However, as discussed above and shown in Figure 2c, with a sufficiently large amount of isotropically oriented NDs, the ODMR spectrum becomes effectively averaged over all possible NV orientations and retaining the magnetic field value from the spectrum is possible as has been shown in Reference [30]. There are, however, several caveats limiting the usability of ND layers with this method described below.

In non-uniform samples, such as formed by dried ND suspensions, a spatially varying fluorescence level strongly obstructs the recording of small (~ 0.1 – 1%) ODMR contrast changes between various points on the sample. Additionally, with a poor thermal contact, the ND ensemble can have a wide distribution of temperatures making the analysis of recorded signals even more difficult. One of the ways to alleviate these limitations is the application of amplitude or frequency modulation techniques for the microwave-field and a simultaneous phase-sensitive (lock-in) detection [2,32,33]. Such techniques can be directly used in a confocal setup and also in the wide-field microscopy when a phase-sensitive camera sensor is used [16]. Moreover, the appropriate modulation of two-frequency MW field may be used to distinguish between the temperature and magnetic-field-related resonance shifts [29].

Figure 3 shows an example spectrum from Figure 2c recorded in 3.7 mT magnetic field (black dashed curve). The spectrum has two wide and continuous resonance branches. The outer edges, as described above, correspond to the classes of NV centers oriented exactly along the field direction. These two groups of NVs have their resonance peaks split due to the magnetic field by $\Delta f = 2g\mu_B B/h$, i.e., ≈ 56 MHz/mT, up to several mT where nonlinear Zeeman effect needs to be accounted. The separation of the edges in a continuous spectrum is generally more complicated and given by the combined effect of Zeeman splitting, single-NV-class resonance line-width and the line-pulling effect of other, slightly misoriented NV classes. The situation is even harder if the MW antenna response is not constant across the ODMR spectrum band. Therefore, we propose an approach in which the edge of the spectrum is tracked using lock-in detection. The calculated first and second derivative of the ODMR signal with respect to the frequency are also shown in Figure 3. Such signals can be easily recorded with frequency modulated MW field and a lock-in amplifier (or camera) set to the modulation frequency or its second harmonic. The problem of tracking of the edge position spectrum is therefore simplified to the tracking of the zero-crossing of the lock-in signal (at twice the modulation frequency) which is, to a first degree, insensitive to the recorded fluorescence level. Similarly, the central frequency of the spectrum and, hence, the temperature can be monitored using the zero-crossing of the first derivative of the fluorescence signal.

In order to assess the DC magnetic-field sensitivity, we follow the analysis presented in Reference [2]. We assume MW frequency tuned to the maximal slope of the ODMR signal corresponding to first-derivative peak positions in Figure 3. An infinitesimal magnetic-field value change δB results in the change of the detected fluorescence given by $I_0 \times \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right) \times \delta B \times \Delta t$, where I_0 is the fluorescence photon rate, S is the normalized fluorescence signal, and Δt is the measurement time. If the readout noise is dominated by the photon shot noise, it can be expressed as $\sqrt{I_0 \times \Delta t}$.

This results in the bandwidth-normalized sensitivity η and the minimum detectable field δB_{min} given by [2]

$$\eta = \delta B_{min} \sqrt{\Delta t} = \frac{\sqrt{I_0}}{I_0 \times (\partial S / \partial B)}. \quad (1)$$

Using the Zeeman shift formula, signal slope value of $dS/df \approx 4 \times 10^{-4} \text{ MHz}^{-1}$ (corresponding to the 3.7 mT signal in Figures 2 and 3), and a conservative photon rate of $I_0 \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$, we can estimate the current sensitivity to be $\eta \approx 0.9 \text{ } \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ around 3.7 mT. Additionally, the sensitivity value increases with increasing field strength due to the reduction of the signal slope dS/df . There is, however, plenty of room for improvement. In particular, the signal contrast may be further enhanced by improving the MW delivery (increasing power) and the fluorescence collection has not been optimized. Finally and most importantly, the overall signal, I_0 , and the resulting sensitivity, η , are strongly dependent on the number (density) of NDs illuminated by the microscope and contributing to the signal.

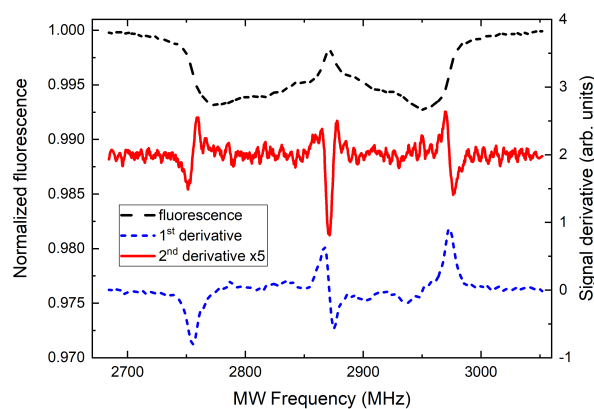


Figure 3. ODMR signals used for magnetometry: spectrum in 3.7 mT field from Figure 2c (dashed black) and its first (dotted blue) and second (solid red, vertically offset) derivatives. Zero-crossings of both the latter signals are independent on the fluorescence intensity and may be used for temperature and magnetic-field sensing.

3.3. ND-Coated Imaging Fiber Bundle

For practical application of ND layers, we propose a sensing architecture consisting of a high numerical-aperture imaging fiber bundle with one of the facets ND-coated. In a proof-of-concept experiment, we have used a short (length of ~ 12 mm) section of an IFB. The IFB was fabricated identically to the FB 1–3 samples presented in Reference [34], except for a different drawing speed which resulted in a final diameter of 0.67 mm. It consists of approximately 12,000 individual fibers and its optical microscope image is shown in Figure 4a. Each fiber is made from two types of soft glass, zirconium-silicate ZR3 and borosilicate SK222, with a high contrast between their refractive indices, 1.609 and 1.52 (measured at 589 nm), respectively. This results in a high numerical aperture of $NA > 0.5$ which allows efficient ND fluorescence collection.

One end of IFB was coated by depositing a droplet of the 1- μm ND suspension and allowing IPA to evaporate. It was then mounted in the microscope with a distal (coated) end pointing downward and being located approximately in the MW antenna plane. The microscope focus was set to the proximal IFB end. Figure 4b shows the ODMR spectrum recorded in zero- and non-zero magnetic field with the fluorescence light passing through one of the fibers forming the bundle. Although the length of the IFB in this work is rather short (≈ 12 mm), it could be easily significantly extended and used for remote imaging techniques, e.g., for endoscopic applications.

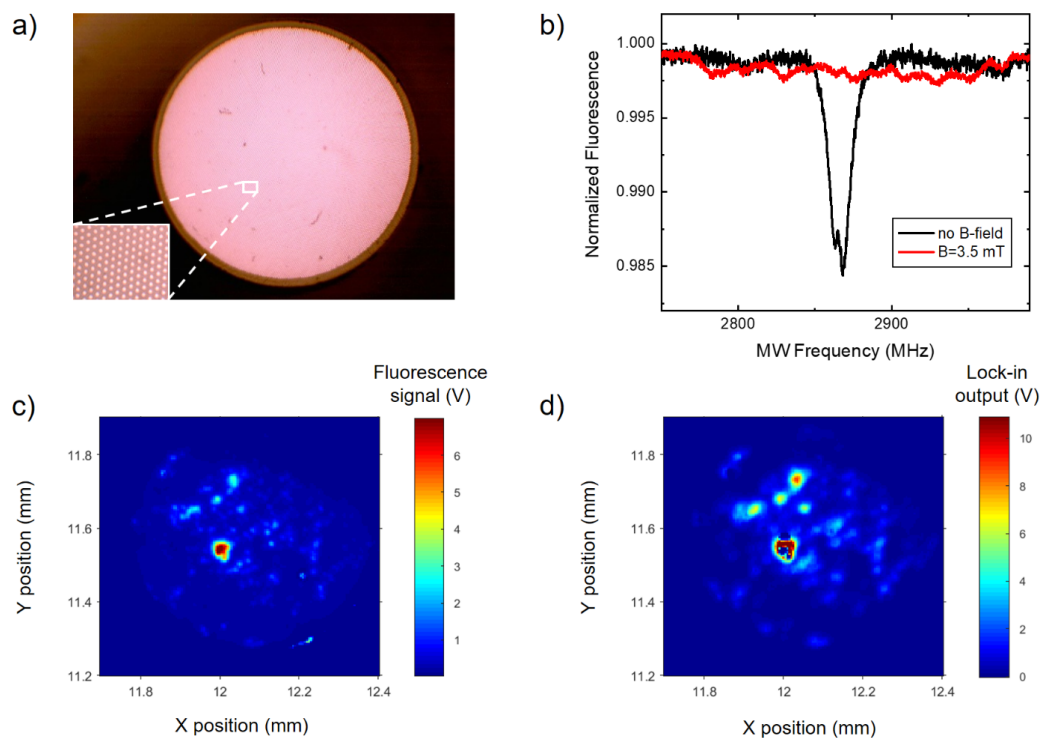


Figure 4. Remote sensing using IFB with a ND-coated distal facet located close to the MW antenna surface. (a) Optical microscope image of the fiber bundle. (b) ODMR spectrum measured through a single fiber of the IFB in zero and non-zero magnetic fields exhibiting single-crystal type resonances. (c,d) Fluorescence and the corresponding ODMR contrast maps acquired by scanning the proximal end of IFB.

A central feature of the IFB is that it enables simultaneous observation of the ND fluorescence over the entire distal-end surface. We have recorded a fluorescence map by scanning the IFB under the microscope and it is shown in Figure 4c. Simultaneously, an ODMR contrast map was acquired in the absence of external magnetic field. This was realized by fixing the MW source frequency at 2865 MHz, i.e., on the maximum of the zero-field resonance visible in Figure 4b (black curve). The source was amplitude modulated (100% depth, 5 kHz modulation frequency) and the lock-in detection was used. Maps of simultaneously acquired fluorescence and ODMR signals confirm that NVs are the actual source of fluorescence. However, in this initial experiment, we have observed very non-uniform deposition of NDs on the fiber surface which precludes the applications we are aiming at. One of the consequences is that the ODMR signal observed through single fibers of the bundle exhibit single-crystalline (discrete) resonance structures, such as shown in Figure 4b (red curve). Nevertheless, these results pave the way for practical applications of ND-coated IFBs. Using smaller (e.g., 140-nm-sized) NDs and appropriate suspension and surface chemistry, a more uniform layer may be deposited. This will enable observation of continuous (averaged over spatial orientations) spectra, such as the ones shown in Figure 2c.

Since the IFB acts in our experiments as a relay of the optical fluorescence signal, its most important parameter is the high numerical aperture, $NA > 0.5$, which stems from the choice of glasses used in fabrication and determines the fluorescence light collection efficiency. The exact shape of the IFB structure determines the achievable spatial resolution and, therefore, should be matched to the application and the rest of the optical setup. On the other hand, the length of the IFB may affect the sensitivity through the attenuation of the optical signal if very long IFB sections (several meters) are used.

4. Summary and Conclusions

In summary, we have reported on experiments with dried ND suspensions aiming at the development of photonic sensors with imaging feasibility. With preselected ND sizes and two different solvents we worked towards preparation of future microfluidic applications and/or experiments with optical tweezers with liquid biological samples. In addition to determining static parameters of the samples, we expect the ND ODMR methodology to be helpful in studies of the dynamics of various bio-samples and their constituents moving in a liquid phase.

We deposited dry ND layers containing NV centers on glass structures and found conditions responsible for their various spatial distributions. After illumination with green laser light these layers emitted strong red fluorescence which was recorded with good signal-to-noise ratio by a regular avalanche photodiode detector. Moreover, with proper MW excitation and optical detection, we were able to record magnetic resonance spectra characteristic for the local magnetic field. ODMR spectra of a deposited layer in non-zero magnetic fields exhibit substantial inhomogeneous broadening caused by random orientations of NV spins. While, generally, such broadening reduces magnetic sensitivity, a careful analysis of the broadened spectra may enable accurate determination of the magnetic-field intensity and open the way to magnetic imaging and mapping. In addition, sensing of other modalities, such as temperature and strain, may be possible with NDs [9].

Along with measurements of ODMR signals in NDs deposited on glass, we have also coated the imaging optical fiber bundle [34]. In addition to standard fluorescence imaging through the IFB we performed measurements of the ODMR contrast which resulted in substantial contrast enhancement of individual crystallites of about 1 μm size. As a next step we would like to cover the fiber facet with a uniform ND layer and use the described ODMR imaging for determination of local magnetic field and temperature of the sample. We anticipate the method could be extended to practical endoscopic applications.

In conclusion, several described experiments illustrate the suitability of ND ensembles with high NV concentration for precision magnetic-field sensing. They also demonstrate the significant potential of ND layers as a main part of various photonic imaging sensors.

Author Contributions: Conceptualization, A.M.W., R.B., and W.G.; validation A.M.W; formal analysis, A.M.W.; investigation, P.N., M.M., K.S., A.K., M.F., M.G., and A.M.W.; resources, M.F. and M.G.; data curation, A.M.W.; writing—original draft preparation, A.M.W.; writing—review and editing, A.M.W., W.G., M.M., R.B., M.F., and M.G.; visualization, A.M.W.; supervision, A.M.W., R.B., and W.G.; project administration, A.M.W., R.B., and W.G.; funding acquisition, A.M.W., R.B., and W.G.

Funding: This research was funded by National Science Centre, Poland grant number 2016/21/B/ST7/01430, Polish Ministry of Science and Higher Education grant number 7150/E-338/M/2018, and Foundation for Polish Science grant number POIR.04.04.00-00-1644/18. The DS funds of the Faculty of Electronics, Telecommunications and Informatics of the Gdansk University of Technology are also acknowledged.

Acknowledgments: The authors gratefully acknowledge Dariusz Pysz and Ryszard Buczyński from the Institute of Electronic Materials Technology and University of Warsaw for providing the sample of the imaging fiber bundle used in this work.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the result.

References

1. Doherty, M.W.; Manson, N.B.; Delaney, P.; Jelezko, F.; Wrachtrup, J.; Hollenberg, L.C. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond. *Phys. Rep.* **2013**, *528*, 1–45. [[CrossRef](#)]
2. Rondin, L.; Tetienne, J.P.; Hingant, T.; Roch, J.F.; Maletinsky, P.; Jacques, V. Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond. *Rep. Prog. Phys.* **2014**, *77*, 056503. [[PubMed](#)]
3. Balasubramanian, G.; Neumann, P.; Twitchen, D.; Markham, M.; Kolesov, R.; Mizuochi, N.; Isoya, J.; Achard, J.; Beck, J.; Tissler, J.; et al. Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 383–387. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

4. Mrózek, M.; Rudnicki, D.; Kehayias, P.; Jarmola, A.; Budker, D.; Gawlik, W. Longitudinal spin relaxation in nitrogen-vacancy ensembles in diamond. *EPJ Quantum Technol.* **2015**, *2*, 22. [[CrossRef](#)]
5. Acosta, V.M.; Bauch, E.; Ledbetter, M.P.; Santori, C.; Fu, K.M.; Barclay, P.E.; Beausoleil, R.G.; Linget, H.; Roch, J.F.; Treussart, F.; et al. Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 115202. [[CrossRef](#)]
6. Childress, L.; Hanson, R. Diamond NV centers for quantum computing and quantum networks. *MRS Bull.* **2013**, *38*, 134–138. [[CrossRef](#)]
7. Northup, T.E.; Blatt, R. Quantum information transfer using photons. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 356–363. [[CrossRef](#)]
8. Unden, T.; Balasubramanian, P.; Louzon, D.; Vinkler, Y.; Plenio, M.B.; Markham, M.; Twitchen, D.; Stacey, A.; Lovchinsky, I.; Sushkov, A.O.; et al. Quantum metrology enhanced by repetitive quantum error correction. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *116*, 230502. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Schirhagl, R.; Chang, K.; Loretz, M.; Degen, C.L. Nitrogen-vacancy centers in diamond: Nanoscale sensors for physics and biology. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 83–105. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
10. Maze, J.R.; Stanwix, P.L.; Hodges, J.S.; Hong, S.; Taylor, J.M.; Cappellaro, P.; Jiang, L.; Dutt, M.V.G.; Togan, E.; Zibrov, A.S.; et al. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond. *Nature* **2008**, *455*, 644–647. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Balasubramanian, G.; Chan, I.Y.; Kolesov, R.; Al-Hmoud, M.; Tisler, J.; Shin, C.; Kim, C.; Wojcik, A.; Hemmer, P.R.; Krueger, A.; et al. Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions. *Nature* **2008**, *455*, 648–651. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Maletinsky, P.; Hong, S.; Grinolds, M.S.; Hausmann, B.; Lukin, M.D.; Walsworth, R.L.; Loncar, M.; Yacoby, A. A robust scanning diamond sensor for nanoscale imaging with single nitrogen-vacancy centres. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 320–324. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Staudacher, T.; Shi, F.; Pezzagna, S.; Meijer, J.; Du, J.; Meriles, C.A.; Reinhard, F.; Wrachtrup, J. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy on a (5-Nanometer)³ Sample Volume. *Science* **2013**, *339*, 561–563. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. DeVience, S.J.; Pham, L.M.; Lovchinsky, I.; Sushkov, A.O.; Bar-Gill, N.; Belthangady, C.; Casola, F.; Corbett, M.; Zhang, H.; Lukin, M.; et al. Nanoscale NMR spectroscopy and imaging of multiple nuclear species. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 129–134. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Acosta, V.M.; Budker, D.; Hemmer, P.R.; Maze, J.R.; Walsworth, R.L. Optical magnetometry with nitrogen-vacancy centers in diamond. In *Optical Magnetometry*; Budker, D., Jackson Kimball, D.F., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2013; p. 142–166.
16. Wojciechowski, A.M.; Karadas, M.; Huck, A.; Osterkamp, C.; Jankuhn, S.; Meijer, J.; Jelezko, F.; Andersen, U.L. Contributed Review: Camera-limits for wide-field magnetic resonance imaging with a nitrogen-vacancy spin sensor. *Rev. Sci. Instrum.* **2018**, *89*, 031501. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Mochalin, V.N.; Shenderova, O.; Ho, D.; Gogotsi, Y. The properties and applications of nanodiamonds. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 11–23. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Horowitz, V.R.; Aleman, B.J.; Christle, D.J.; Cleland, A.N.; Awschalom, D.D. Electron spin resonance of nitrogen-vacancy centers in optically trapped nanodiamonds. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 13493–13497. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
19. Alkahtani, M.H.; Alghannam, F.; Jiang, L.; Almethen, A.; Rampersaud, A.A.; Brick, R.; Gomes, C.L.; Scully, M.O.; Hemmer, P.R. Fluorescent nanodiamonds: Past, present, and future. *Nanophotonics* **2018**, *7*, 1423–1453. [[CrossRef](#)]
20. Vervalde, A.; Burikov, S.; Borisova, N.; Vlasov, I.; Laptinskiy, K.; Laptinskaya, T.; Shenderova, O.; Dolenko, T. Fluorescence properties of nanodiamonds with NV centers in water suspensions. *Physica Status Solidi A* **2016**, *213*, 2601–2607. [[CrossRef](#)]
21. Shenderova, O.A.; McGuire, G.E. Science and engineering of nanodiamond particle surfaces for biological applications (Review). *Biointerphases* **2015**, *10*, 030802. [[CrossRef](#)]
22. Krueger, A.; Ozawa, M.; Jarre, G.; Liang, Y.; Stegk, J.; Lu, L. Deagglomeration and functionalisation of detonation diamond. *Physica Status Solidi A* **2007**, *204*, 2881–2887. [[CrossRef](#)]
23. Ozawa, M.; Inaguma, M.; Takahashi, M.; Kataoka, F.; Krüger, A.; Ōsawa, E. Preparation and Behavior of Brownish, Clear Nanodiamond Colloids. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1201–1206. [[CrossRef](#)]


24. Sasaki, K.; Monnai, Y.; Saijo, S.; Fujita, R.; Watanabe, H.; Ishi-Hayase, J.; Itoh, K.M.; Abe, E. Broadband, large-area microwave antenna for optically detected magnetic resonance of nitrogen-vacancy centers in diamond. *Rev. Sci. Instrum.* **2016**, *87*, 053904. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Głowacki, M.J.; Sawczak, M.; Ficek, M.; Gardas, M.; Bogdanowicz, R. Preparation of fluorescent nanodiamond suspensions using bead-assisted ultrasonic disintegration. In *12th Conference on Integrated Optics: Sensors, Sensing Structures, and Methods*; Pustelny, T.; Struk, P., Eds.; SPIE: Bellingham, WA, USA, 2017; Volume 10455, p. 104550E.
26. Deegan, R.D.; Bakajin, O.; Dupont, T.F.; Huber, G.; Nagel, S.R.; Witten, T.A. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* **1997**, *389*, 827–829. [[CrossRef](#)]
27. Chung, P.H.; Perevedentseva, E.; Cheng, C.L. The particle size-dependent photoluminescence of nanodiamonds. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 3866–3870. [[CrossRef](#)]
28. Acosta, V.M.; Bauch, E.; Ledbetter, M.P.; Waxman, A.; Bouchard, L.S.; Budker, D. Temperature dependence of the nitrogen-vacancy magnetic resonance in diamond. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
29. Wojciechowski, A.M.; Karadas, M.; Osterkamp, C.; Jankuhn, S.; Meijer, J.; Jelezko, F.; Huck, A.; Andersen, U.L. Precision temperature sensing in the presence of magnetic field noise and vice-versa using nitrogen-vacancy centers in diamond. *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *113*. [[CrossRef](#)]
30. Fedotov, I.V.; Doronina-Amitonova, L.V.; Sidorov-Biryukov, D.A.; Safronov, N.A.; Levchenko, A.O.; Zibrov, S.A.; Blakley, S.; Perez, H.; Akimov, A.V.; Fedotov, A.B.; et al. Fiber-optic magnetometry with randomly oriented spins. *Opt. Lett.* **2014**, *39*, 6755–6758. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
31. Teeling-Smith, R.M.; Jung, Y.W.; Scozzaro, N.; Cardellino, J.; Rampersaud, I.; North, J.A.; Šimon, M.; Bhallamudi, V.P.; Rampersaud, A.; Johnston-Halperin, E.; et al. Electron Paramagnetic Resonance of a Single NV Nanodiamond Attached to an Individual Biomolecule. *Biophys. J.* **2016**, *110*, 2044–2052. [[CrossRef](#)]
32. Barry, J.F.; Turner, M.J.; Schloss, J.M.; Glenn, D.R.; Song, Y.; Lukin, M.D.; Park, H.; Walsworth, R.L. Optical magnetic detection of single-neuron action potentials using quantum defects in diamond. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2016**, *113*, 14133–14138. [[CrossRef](#)]
33. El-Ella, H.A.R.; Ahmadi, S.; Wojciechowski, A.M.; Huck, A.; Andersen, U.L. Optimised frequency modulation for continuous-wave optical magnetic resonance sensing using nitrogen-vacancy ensembles. *Opt. Express* **2017**, *25*, 14809. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Morova, B.; Bavili, N.; Yaman, O.; Yigit, B.; Zeybel, M.; Aydin, M.; Dogan, B.; Kasztelanic, R.; Pysz, D.; Buczynski, R.; et al. Fabrication and characterization of large numerical aperture, high-resolution optical fiber bundles based on high-contrast pairs of soft glasses for fluorescence imaging. *Opt. Express* **2019**, *27*, 9502–9515. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Sample Availability: Samples of ND structures are available from the authors upon reasonable request.



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Magnetically-sensitive nanodiamond thin-films on glass fibers

PAULINA CZARNECKA,¹ MONA JANI,^{1,4}  SARAVANAN SENGOTTUVEL,¹ MARIUSZ MRÓZEK,¹ PAWEŁ DĄBCZYŃSKI,¹ ADAM FILIPKOWSKI,^{2,3} IRENEUSZ KUJAWA,³ DARIUSZ PYSZ,³ WOJCIECH GAWLIK,¹ AND ADAM M. WOJCIECHOWSKI^{1,5}

¹*Institute of Physics, Jagiellonian University, Łojasiewicza, 11, 30-348 Kraków, Poland*

²*Faculty of Physics, University of Warsaw, Pasteura 5, Warsaw, 02-093, Poland*

³*Łukasiewicz Research Network - Institute of Microelectronics and Photonics, Al. Lotników 32/46, Warsaw, 02-668, Poland*

⁴*mona.jani@uj.edu.pl*

⁵*a.wojciechowski@uj.edu.pl*

Abstract: By assembling 140 nm-sized fluorescent nanodiamonds (FNDs) in a thin-film on (3-aminopropyl) triethoxysilane functionalized glass surface, we prepare magnetically-sensitive FND-fiber probes for endoscopy. The obtained FND layers show good uniformity over large surfaces and are characterized using confocal, fluorescence, and atomic force microscopes. Further, FNDs are assembled on single large-core multimode optical fibers and imaging fiber bundles end face to detect optically detectable magnetic resonance (ODMR) signals. The ODMR signals are recorded through the fiber's far end in magnetic fields between 0 to 2.5 mT. A multi-channel sensor is demonstrated with the capability of parallel-in-time mapping and instantaneous readout from individual pixel and enabling magnetic mapping at high spatial resolution. Results of this study are promising for early stage detection in bio-diagnostic applications.

© 2022 Optica Publishing Group under the terms of the [Optica Open Access Publishing Agreement](#)

1. Introduction

The quantum spin properties of fluorescent nanodiamonds (FNDs) that contain negatively charged nitrogen-vacancy colour centers (NV) can be controlled by applying direct current (DC), microwaves (MW), magnetic fields and light, which enables applications for imaging with high contrast and sensitivity [1–3]. The NV's spin properties can be coherently manipulated by optically detectable magnetic resonance (ODMR) technique that is applicable for sensing and quantifying the local magnetic fields [3]. In addition, FNDs with NV's are effective alternatives to standard fluorescent markers as photostable and biocompatible theranostic nanoparticles that can be used for controlled delivery/actuation as imagers and probes [4–6]. Intriguing avenues using FNDs as magnetically sensitive probes in 'smart' fiber-optic flexible endoscope systems can be realized [7,8]. Fibers are fabricated mostly using silica glass, due to its availability and excellent optical performance in the visible/near-infrared regions. Several nontrivial multicomponent glasses are accessible e.g.: soda-lime-silicate glass, niobium-lanthanum-borosilicate glass, etc. [9]. In such systems, FNDs can provide accurate physiological sensing capabilities during detection and ablation. To achieve FND-based fiber-optic detection with nanoscale detection volume, the development of practical methods to assemble FNDs as a uniform thin-film/layer on the fiber tip (end face) is essential.

Surface assembly of the FNDs can be achieved by the physical attachment yielding a multilayer of particles or a thin film, and/or the chemical attachment by plating the substrate with linker molecules yielding organized layers. The known physical approaches to immobilize FND thin-films are chemical vapor deposition (CVD) [10] and liquid-phase pulsed laser ablation

[11]. Despite the proven usefulness of these methods on various types of flat substrates with subsequent pre- and post- annealing treatments, their potential remains hindered as the scalability and usefulness are limited for coating FNDs on long fiber sections. In addition, the post-annealing treatment may change the specific properties of the FND-fiber interface. On the other hand, the techniques of spin coating, dip-coating, and spray pyrolysis are based on electrostatic or van der Waals interactions that are fragile and may not produce uniform films which severely hinders uniform assembling of FNDs on the fiber tips. Mixing FNDs with an optical adhesive has been recently used for physicochemical attachment to the fiber tip, albeit as a thicker multilayer [12].

The chemical attachment can be thought of as a convenient alternative where a cross-linking reagent can bind one end to the substrate, and the other is ready to bind to FNDs forming the immobilized layer. The previous studies have proven that a variety of nanoparticles can be self-assembled from a solution onto a functionalized glass surface via various cross-linking reagents [13,14], known as ‘the silanization method’. Organofunctional silanes have been commonly used to obtain amine-functionalised layers on nonmetal surfaces for such attachment, whereas the positively charged top amine group of silane is more suitable in attracting negatively charged nanoparticles. The silanization method is facile, straightforward, environment-friendly, relatively inexpensive, and above all it is easily transferable from the laboratory to a mass-production scale.

In this article, we implement the surface chemical approach of the silanization method to covalently anchor carboxylated FNDs on glass surface. Here, we use (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES), arguably the best-known coupling agent to form silanated glass surfaces, and a diamine using carbodiimide as a cross-linker. Silanization method is used in recent works for assembling FNDs on glass surface [15], here this method is used as a new strategy to assemble FNDs onto the tip of fibers which are only a few micrometer in diameters and have different types of glass materials/compositions. We also demonstrate recording of fluorescence and ODMR signals from NV centers in the FNDs anchored to the distal end of single large-core multimode optical fiber (LCF) and imaging fiber bundles (IFB). Signals recorded in the presence of applied magnetic fields are presented. The potential impact of this work is demonstration of a multi-channel sensor capable of instantaneous and simultaneous parallel-in time and magnetic field mapping from individual and multiple pixels of IFB with assembled FNDs.

2. Experimental set up

2.1. Chemicals

A carboxylated slurry of FNDs with the average size of 140 nm having 1.5 ppm concentration of NV centres dispersed in deionized (DI) water, were purchased from Adamas nanotechnologies. APTES, 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide, HCl (EDAC), ethylenediamine (EDA), toluene, potassium chloride, acetone, and isopropyl alcohol (IPA) were purchased from Sigma-Aldrich in their highest purity form. DI water (18.2 M Ω ·cm) was used for the preparation of the solutions, synthesis and cleaning glass substrates/fibers. All other chemicals were used without further purification.

2.2. Types of fibers and glasses

The glass substrates for the FND immobilization were microscopic slides (VWR, Leuven) made of soda-lime glass and cut into the 0.5 × 0.5 cm squares. For LCF, the core was made of niobium-lanthanum-borosilicate glass with refractive index of $n_d = 1.7295$ (labelled SEL101 or LBS-23), and cladding was made of sodium-potassium-borosilicate glasses (labelled SP27 or CG22) with a refractive index of $n_d = 1.5192$. For the IFB, the cores were made of a soda-lime-silicate glass (labelled SK222) with a refractive index of $n_d = 1.522$ while the cladding was made of barium-zirconia-borosilicate glass (labelled Zr3/XV) with $n_d = 1.611$ [16,17]. For

LCF the core/clad diameter (d) was 80/125 μm and for IFB each pixel is $d = 3 \mu\text{m}$ with core/clad $d = 586/629 \mu\text{m}$, respectively.

2.3. Thin-film covalent assembly of FNDs on APTES-functionalized glass substrates and fibers

To covalently assemble the FNDs on a glass substrate and the fiber's tip silanization method was followed [13,15,18]. Glass surfaces were sonicated with DI, acetone, and IPA for 20 min each and dried at room temperature before the silanization process. For the silanization, the glass surfaces were hydroxylated with ozone (Osilla UV Ozone cleaner) for 30 min (254 nm output intensity, 20 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ at a distance of 1 cm). Afterward, the glass substrates and one end of glass fiber tips were immediately immersed in the 0.01% (v/v) solution of APTES in toluene for 30 min under room temperature to crosslink the APTES layer and form the APTES functionalized glass surface. Next, the APTES functionalized glass surfaces were sonicated with toluene for 5 min to remove any physisorbed APTES molecules. To prepare the amine-reactive O-acylisourea, (1 mg/ml) FND-COOH aqueous solution was dispersed in 1:1 (v/v) ratio with 0.3 mg/ml EDAC in 2 mM (pH 6.5) KCL buffer solution for 30 min at room temperature. As-prepared APTES functionalized glass surfaces were immersed in a solution containing amine-reactive O-acylisourea form of FND-COOH for 30 min. Thus, the first cycle to form a single layer of FNDs on the glass substrate and one face of fiber was complete. For increasing the FND-COOH concentrations to form dense coverage minimum of two to a maximum of seven regeneration coating cycles were done and a fresh FND-COOH suspension was used for every regeneration cycle. The FND covered on the glass substrate and one side of fiber ends were regenerated by treatment with dipping in KCl for 2 min, EDA for 30 mins, and DI for 2 min followed by the amine-reactive O-acylisourea steps. Finally, the prepared FND assembled samples were rinsed with DI water, naturally dried and stored in a desiccator until further use.

2.4. Characterizations

Optical microscopy images were acquired in reflection mode using a laboratory microscope equipped with a Motic 3 + digital camera. Fluorescence images were acquired using a home-made confocal microscope. Optical excitation of FNDs were achieved using a 532 nm laser (Sprout G, Lighthouse Photonics) with around 1 mW of power. To illuminate and collect fluorescence from the sample, an oil-immersion objective (100x/1.3, UPLFLN Olympus) was used and the samples were scanned by a piezo-nanopositioning stage (Nano-LP200, Mad City Labs) controlled by a computer with the Qudi software [19]. Detection of the emitted fluorescence was performed by a single photon counting module (SPCM-AQRH-14-FC, Excelitas Technologies). The confocal pinhole placed just before the fiber connected to the SPCM eliminated the fluorescence emitted out of the focal place by spatial filtering.

Atomic force microscopy (AFM) was performed for FND-coated glass samples using a NanoSurf FlexAFM C3000 atomic force microscope with Accurion Nano 20 vibration isolation stage. Four spots on the sample (size: $4 \times 4 \mu\text{m}$) were scanned to ensure representative areas. All scans were done in the tapping mode. AFM images were leveled by mean plane subtraction, corrected for horizontal scars and aligned rows with the median method, using the Gwyddion package [20]. Grains on the image were masked and their area surface was calculated using Mark Grains by Threshold tool and statistical functions. The degree of surface coverage with FNDs was determined as the ratio of the all grain surface area to the total surface area of the scan.

ODMR signals were recorded using a home-made wide-field microscopy set-up with MW frequency around 2.87 GHz, delivered through a planar-ring inductor or microstrip line. The glass substrate and FND coated fiber's tip were positioned near (0.5 mm) the MW inductor or microstrip line [7]. Figure 1 shows the schematic representation of the ODMR set-up. The FND's were continuously excited by a focused 530 nm LED with optical power below 70 mW. LED

was preferred over laser due to its compactness, high-enough output power, good stability and the lack of interference patterns (or speckles). The beam was focused by a microscope objective (40x, NA = 0.60, WD = 4 mm Olympus) and for the fibers on the side without FND coating. The emitted red fluorescence light (~ 600 - 800 nm) from the glass substrate and the fiber's non-coated side was transmitted by the same confocal lens system as the green exciting beam and spectrally filtered by the dichroic mirror, optical long pass filter and recorded by a CMOS camera. For magnetic field-induced ODMR signals, an external permanent magnet was placed at different positions near the microscope to create a static magnetic field with a varied strength between $B = 0$ to 2.5 mT. Further, the ODMR data was instantaneously collected from various pixels of fibers tip using an in-house developed Python script and processed in MATLAB [21] environment.

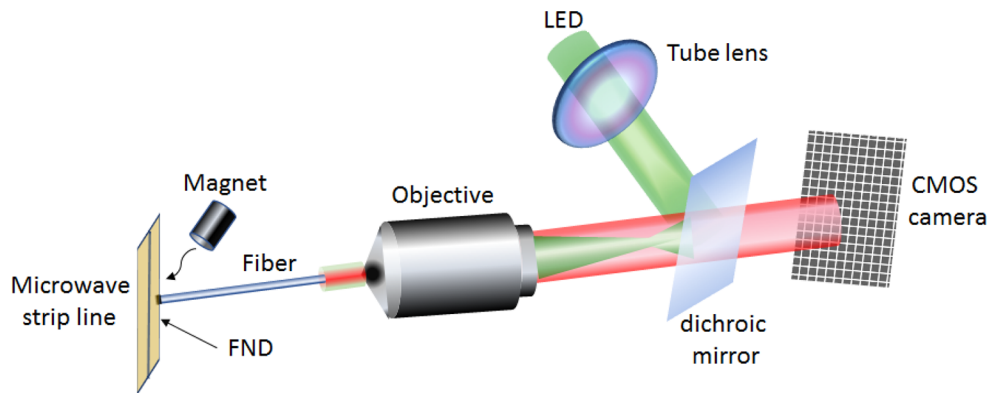


Fig. 1. Schematic representation of the ODMR set-up. The sketch represents the assembly of the optical imaging system used for collecting the ODMR signals through the fibers.

3. Results and discussion

3.1. Thin-film assembly of FNDs on glass substrates

The thin-film assembly was carried out using carbodiimide as a mediator between carboxylated FNDs and EDA on APTES-functionalized glass surfaces. Figure 2 shows microscopy images of polycrystalline FNDs thin-film assembled by directed covalent deposition on a glass substrate with two Fig. 2(a-c) and seven Fig. 2(e-f) regeneration (repetition) cycles.

Figure 2(a) shows the image of the FNDs assembled glass substrate with two regeneration cycles obtained from the wide-field microscope. The two regeneration cycles allowed to form a denser coverage on the glass substrate. The image showed that the substrate was covered with FNDs over the aminosilane treated glass surface and evenly spread over a large area up to few millimeter scale (Fig. S1). No cracking on the films was observed after drying them but it was noticed that the FND films were soft and prone to tweezer scratching while handling the substrates during immobilization. Figure 2(b) shows the fluorescence map acquired by scanning the FND-covered surface. It demonstrates that FNDs uniformly assembled over the whole substrate emit fluorescence intensity at 18 kc/s photon count level while having the background level of about 8-10 kc/s rate. The measured signal was emitted from the NV centers in FND assembled on the glass substrate, as the glass substrate did not fluoresce. Figure 2(a and b) depicts that the thin film assembly represents the Volmer-Weber island-type mode as reported in [15,22], which is characteristic for the particle-particle cohesive force that is stronger than the particle-surface adhesive force [23]. Metwalli et al. [24], examined the island formation processes for APTES by changing the silanization conditions such as temperature, concentration, solvents,

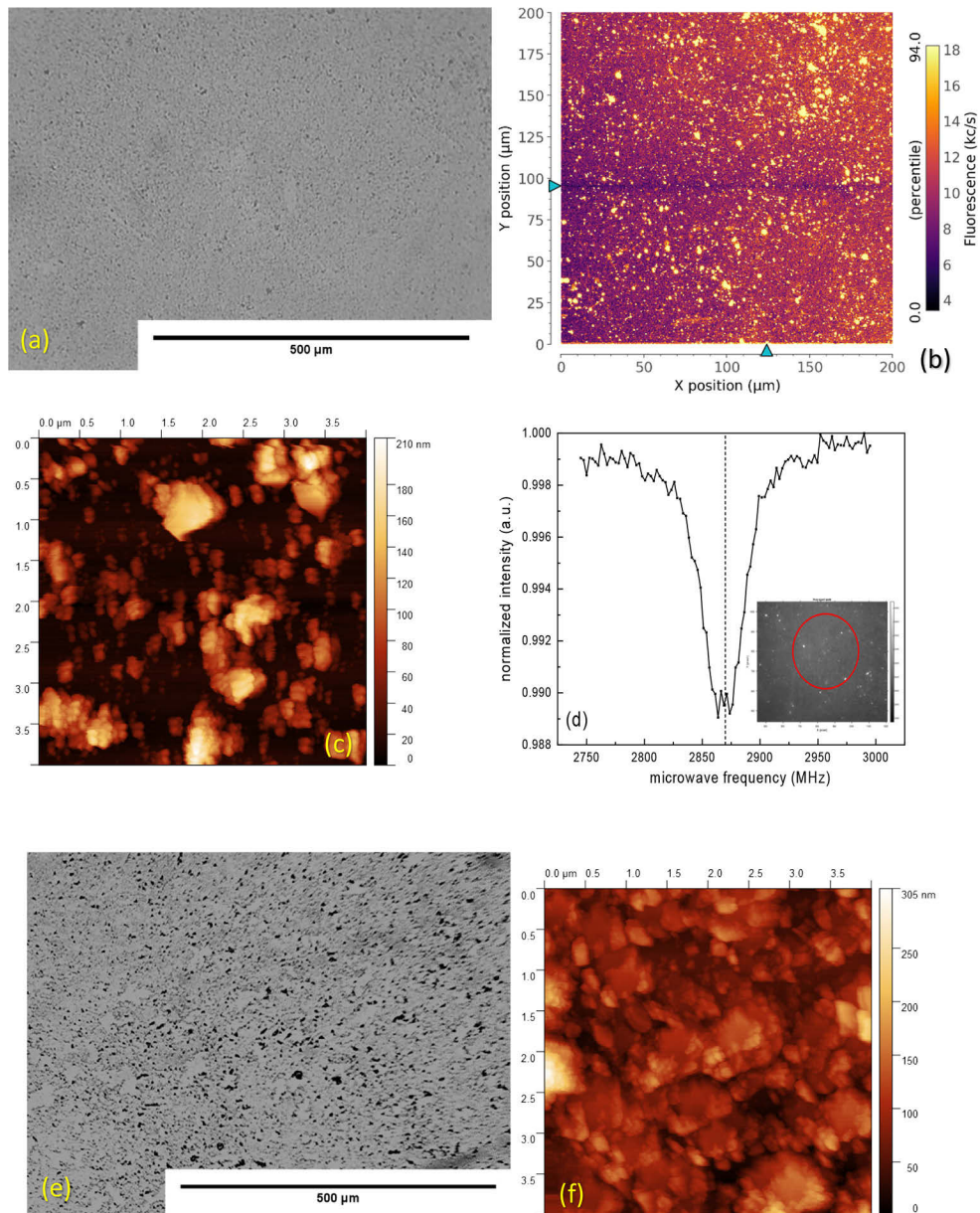


Fig. 2. 140 nm sized FND covalently assembled (two regeneration cycles) in thin film form on glass substrates: (a) Wide field microscopy images, (b) Fluorescence image, (c) AFM image FND assembled on glass substrates (d) averaged ODMR spectrum as shown in inset (red circle area) (e) Wide field optical microscope image and (f) AFM image for seven regeneration cycles.

hydration, reaction time, and the pre- and post-treatments on glass substrates. It was found that the island-type mode of thin-film assembly, besides the strong particle-particle cohesive force, can also be attributed to the non-uniform multilayer organosilane deposition (island formation) during silanization of the substrates [24].

To get more insight into the film growth mechanism, AFM imaging was performed. Figure 2(c) presents the AFM image of FNDs deposited on the glass substrate which demonstrates about 50% coverage. The disordered stack-like assembly of FND aggregates re-confirms the Volmer-Weber mode (island-type) of the surface thin-film assembly [15,22]. Full description of the AFM data processing and the determination of the coverage degree can be found in the experimental section. After uniform fluorescence signals from FND layers on glass substrates were identified, we recorded ODMR signals associated with NV^- color centers in diamond using a wide-field detection set-up (as shown in Fig. 1). Figure 2(d) shows the signal averaged over a selected area of 0.05 mm^2 of the FND-film on the glass substrate. The ODMR spectra consist of two branches characteristic for the NV diamond zero-field splitting of 2870 MHz at room temperature [25] and corresponding to MW transitions between states $m_S = 0$ and $m_S = \pm 1$ spin states of NV^- , which are degenerate in zero magnetic field, B , but split when $B \neq 0$, which enables magnetometric applications. The fluorescence intensity is normalised to the off-resonance value to obtain the ODMR contrast spectrum. The contrast of the ODMR signal determined as the percentage ratio between the maximum and minimum fluorescence intensity for a selected area of FND-film has reached the value of $\sim 1\%$. Some background is coming from glass, and that reduces the contrast. In addition, the contrast was lower than $\sim 4\%$ value observed for the 140 nm FND powder at $B = 0$ (not shown here), due to the thin-layer assembly of the FNDs. When assembling FNDs on the fiber's tip, higher signal contrast values were required which was achieved by deposition of four to seven regeneration cycles to get denser coverage of FND.

Figure 2(e and f) shows the wide-field optical and AFM images acquired for the substrate subjected to seven regeneration cycles for growth and density comparison. With more deposition cycles, the formed FND films were spread all over the surface of the glass much denser than with two cycles at approximately 87% of coverage. The film morphology still looks like Volmer-Weber mode assembly, albeit a densely covered one. With more cycles, amine groups on the islands have higher exposure to the environment than the rest of the surface which results in a higher probability of FND attachment. The orientation of APTES molecules on the glass surface plays an important role for the interfacing of FNDs. Different orientations of APTES molecules on glass substrate and thermal treatments affect the surface silanol coverage, and thus the organization of FNDs on APTES-functionalized glass substrate. In our case, at higher deposition cycles observed surface morphology depends on the size distribution of initial FNDs utilized along with the formed APTES molecules, although we could see that the FNDs assembled are densely covered throughout the glass substrate with higher deposition cycles.

3.2. Thin-film assembly of FNDs on the fiber end-face

For achieving covalent assembly of FND-films on the end facets of a LCF and IFB, we firstly gently sonicated sections of the fragile glass fibers to achieve a clean surface. Next, we placed the fibers horizontally on the tray of an ozone cleaner to hydroxylate the entire fiber section. Then the complete deposition procedure was skillfully performed with only one end of the fiber dipped in the solutions (as described in the Experimental Set-up Section). For that purpose, a small amount of each solution was pipetted into Eppendorf tubes that allowed us to place fibers vertically such that only one end of the fiber was exposed for assembling the FNDs.

The number of coating cycles was decided based on the diameter of the fiber core(s). For LCF we deposited FNDs with four cycles while seven cycles were performed for the IFB, which required a denser coverage to record signals from an individual, much smaller pixel (core). The FND films obtained at fibers' end-face were observed to be very similar to those for the glass substrate. Figure 3 shows the optical microscope images of the FND coated (right side) and uncoated (left side) sides of LCF and IFB. It can be seen that the degree and evenness of fiber coverage are close to those for the FND thin-film coating on the glass substrates. While we have not measured the film thickness on the fiber end-faces, the same two cycles deposition procedure

carried out on a glass substrate resulted in a film thickness of less than 200 nm (measured using Bruker DektakXT stylus profilometer), which corresponds to a single, not fully covered layer of 140 nm FND particles. Similar film-formation mechanism has been observed in Ref. [15]. Surface roughness after four and seven regeneration cycles has been shown in Fig. 2(c and f), respectively. It matches the film thickness measured using the stylus profilometer. Since the film is not uniform, only an effective thickness can be estimated and in the case of fibers shown in Fig. 3 we estimate it to be around 200-300 nm.

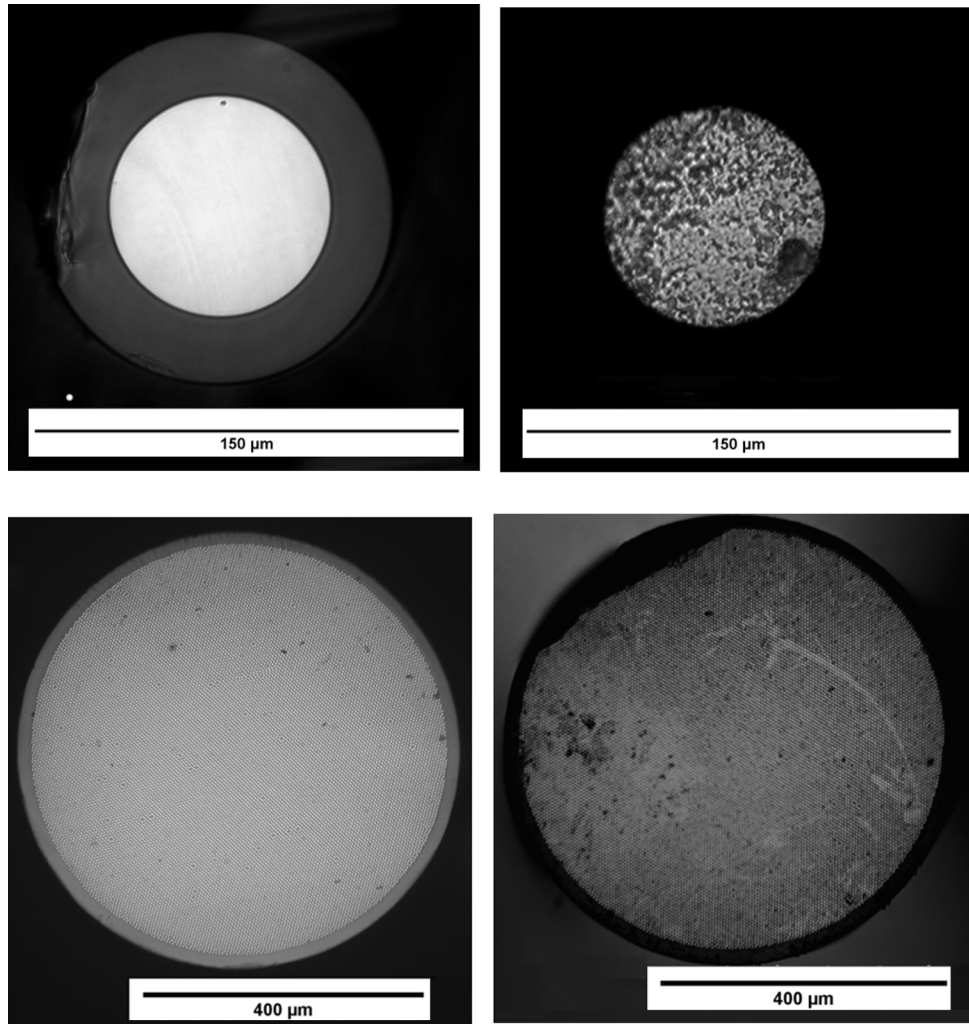


Fig. 3. Microscope images without coatings (left side) and with thin film covalent FND coating (right side) on LCF (four regeneration cycles) and IFB (seven regeneration cycles). The LCF has core diameter (d) $80\ \mu\text{m}$ and cladding diameter $d = 125\ \mu\text{m}$. The IFB has core $d = 586\ \mu\text{m}$ and clad $d = 629\ \mu\text{m}$ with individual pixel $d = 3\ \mu\text{m}$.

The surface properties and structure of mono-aminosilane treated glass surfaces for different types of glasses (silica, soda-lime, borosilicate, and synthesized fused silica) were examined by Metwalli et al. in Ref. [24] (and the citations therein). Their results proved that regardless of the exact glass chemistries, the silanization with APTES produced roughly a monolayer of silane coatings. Our results, confirmed by optical images, prove that the silane-based coatings can be

utilized on many types of glass material and with multicomponent types of glasses as substrates and can be used to evenly immobilize FNDs.

3.3. ODMR detection through the fiber

For recording the ODMR signals remotely, the changes in the fluorescence intensity were detected and collected through the non-coated side of the fiber, which we call as proximal end. The lengths of the LCF and IFB sections were 3.4 cm and 1.5 cm, respectively. The NV centers were optically excited and pumped into the $m_S = 0$ spin sublevel by the green light and a spin-dependent fluorescence light from the NV^- center was collected through the high NA microscope objective on the proximal end of the fiber. On the other hand, the MWs were delivered directly to the distal end of the fiber (fiber tip) that was coated with FNDs.

A resonant MW field drives transitions between the $m_S = 0$ and $m_S = \pm 1$ spin sublevels of the NV^- spin triplet ground state modulating the observed fluorescence level. Figures 4 and 5 illustrate the ODMR spectra acquired without and with externally applied magnetic field. The magnetic field originated from a permanent magnet and its strength was controlled by adjusting the relative distance from the fiber (using a translation stage) in-plane with the end-face. The magnetic field value at the sample surface is measured using a Gauss meter.

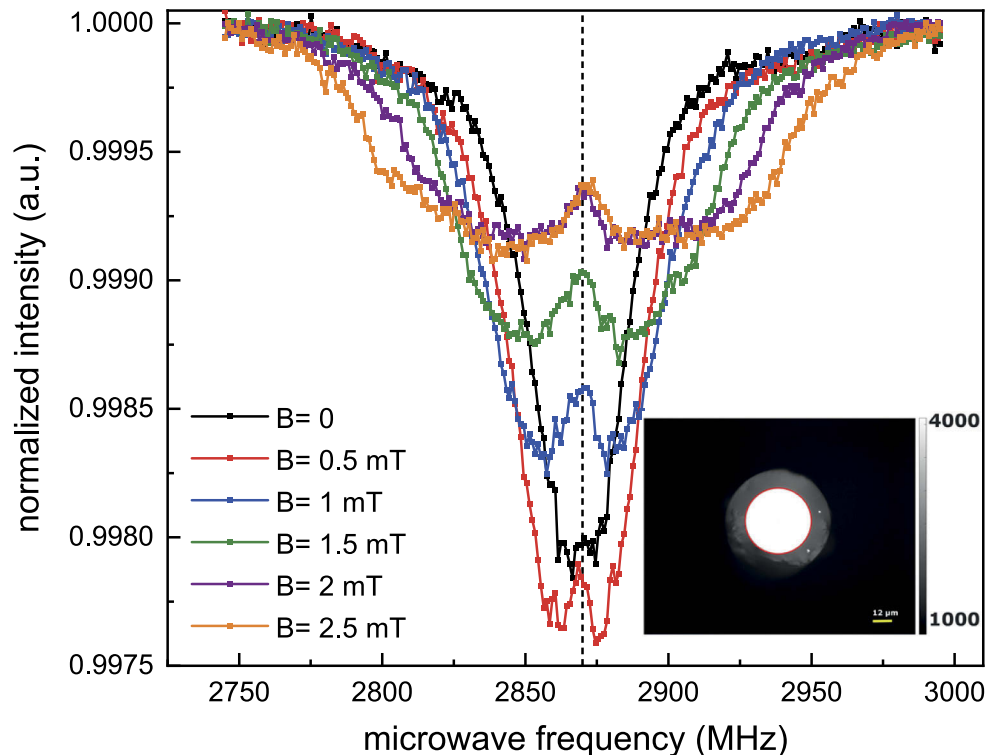


Fig. 4. ODMR recorded through the LCF without and with applied magnetic fields $B = 0$, 0.5, 1, 1.5, 2, and 2.5 mT (inset: inside red circle area). MW field is applied at FND coated side and the ODMR signals are recorded from non-coated side (far end) of the fiber. Vertical line indicates the symmetry frequency for the zero field. The visible broadening of a signal is caused by an increase in the applied magnetic field.

Figure 4 corresponding to LCF shows that the ODMR signal exhibits a drop in the luminescence intensity at resonance frequency of 2870 MHz (the zero-field splitting). The inset shows the non-coated side of the LCF employed for this measurement, having a single core and cladding

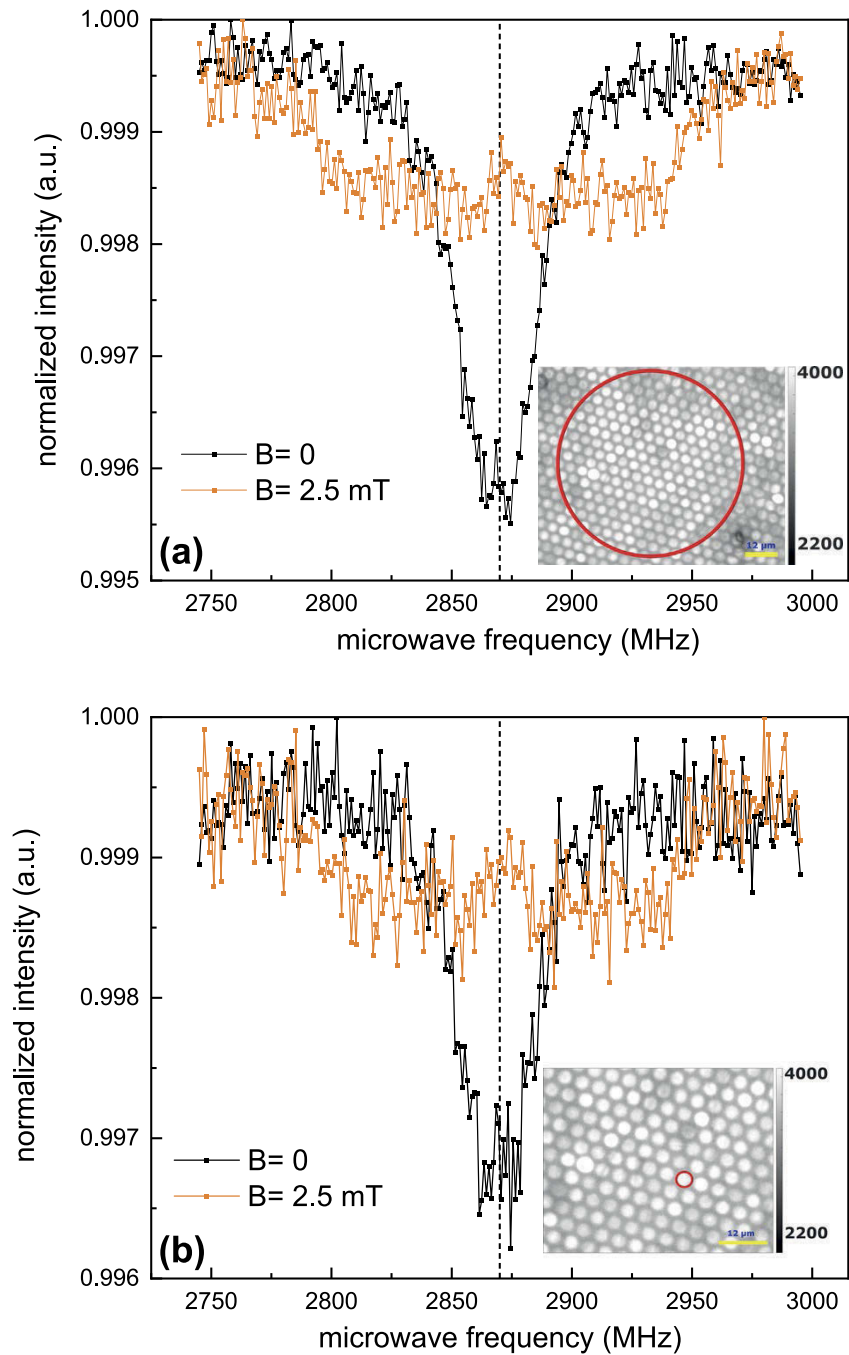


Fig. 5. ODMR recorded through IFB without and with applied magnetic fields $B = 0$ and 2.5 mT. MW field is applied at FND coated side and the ODMR signals are recorded from non-coated side (far end) of the fiber. Vertical line indicates the symmetry frequency for the zero field. The visible broadening of a signal is caused by an increase in the applied magnetic field. (a) average signal recorded (inside the red circle area) and (b) signal recorded from individual core 3 μm , as shown in the respective insets.

with the core diameter being 80 μm . The ODMR signals were collected from the core of the fiber (area within the red circle). The magnetic fields were varied between $B = 0$ to 2.5 mT. With applied magnetic field we observed an increase in the splitting of the ODMR peaks associated with the separation of the $m_S = \pm 1$ spin states caused by the Zeeman effect. In addition to the splitting, the broadening of the resonance and its contrast reduction is seen which we associate with different Zeeman splitting in the randomly oriented FNDs, resulting in a continuous range of possible values of field projections on the NV^- axis. The overall shape of observed magnetic resonance spectra, collected without and with magnetic field, is consistent with previously reported ODMR signals [26]. By differentiation of the ODMR resonance shapes with respect to the MW frequency, one can retrieve values of the local magnetic field intensity which is relevant for sensorics and magnetometry as shown in Ref. [7]. The magnetic field sensitivity can be estimated using the observed ODMR fluorescence contrast and the photon flux coming from the fiber core. For the LFC, this results in the magnetic sensitivity of approximately $15 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ at the bias field of $B = 1$ mT, while the temperature sensitivity (at $B = 0$) is around $3.8 \text{ K}/\sqrt{\text{Hz}}$.

Analogous to the case of LCF, Fig. 5 shows the ODMR spectra for the IFB without ($B = 0$) and with applied magnetic field $B = 2.5$ mT. The insets show the wide-field fluorescence image observed on the proximal side of the IFB and the red circles mark areas from which ODMR spectra were extracted. In Fig. 5(a), the red circle encompasses area of 0.03 mm^2 which includes several individual fibers (pixels). Here, the corresponding ODMR signal represents spatially averaged fluorescence inside the circle of an individual fiber core with no contribution from the spacing between the individual cores (claddings). Figure 5(b) depicts a spectrum obtained from an individual fiber in the bundle that exhibits decreased signal-to-noise ratio. The main difference between the signal amplitudes in Fig. 4 and Fig. 5 comes from the significant variation in the corresponding diameters, i.e. areas from which the ODMR signals are recorded. While the individual fiber in the bundle has a $3 \mu\text{m}$ core size, the LCF had a much larger core of $80 \mu\text{m}$ diameter and therefore, the fluorescence level was higher due to much larger number of contributing FNDs per core. Additionally, fluorescence contrast is lowered by the autofluorescence of the core glass used for the bundle preparation, which is why short fiber section has been used. However, the spectra shape, position, and splitting between lines are all consistent with the measurements performed on glass substrates and show that there is good randomization of FND orientations.

Observation of high quality ODMR signals through the fibers was possible thanks to the high numerical apertures of around 0.5. To achieve such high numerical apertures for the fibers, careful selection of the glass components and glass fabrication skills are crucial [17]. These results demonstrate that the fluorescence and ODMR signals can be effectively collected through the fiber enabling endoscopic applications in which the thin-film assembled with FNDs can be used as a single or multi-channel sensing probe.

3.4. Multi-channel readout for high-spatial resolution

Successful covalent assembly of uniform FND coatings on optical fibers and detection of the ODMR spectra through the individual fibers of the IFB enables construction of a multi-channel NV sensing platform which can be used for temperature or magnetic-field mapping with a high spatial resolution governed by the spacing of pixels (fibers) in the bundle. Below, we demonstrate the parallel readout of ODMR signals (Fig. 6) that can be used to perform wide-field sensing. Briefly, to achieve good mapping of magnetic fields (or other modality) at high spatial resolution and sensitivity, it is essential to have an imaging system that collects many photons, i.e. a sensor which is capable of recording most of the incoming photons during a single exposure. Since NV ensembles exhibit a fluorescence contrast typically of just a few percent, for the IFB ODMR-based magnetometry, we used a sensitive industrial CMOS camera (IDS UI-3240CP-NIR-GL). The camera's global shutter mode allows all the pixel rows to reset and

then be exposed simultaneously, which offers a ‘freeze frame’ style of capturing images. With such a sensor type, a sub-micrometer spatial resolution and a magnetic field sensitivity of up to $7.9 \mu\text{T}$ per single pixel and frame can be achieved [27], provided the sensor receives enough fluorescence light. The parallel readout of multiple pixels enables simultaneous mapping of the magnetic field by precision ODMR detection in each fiber core. Figure 6(a) depicts a single MW-frequency fluorescence image. For each of the fibers an ODMR spectrum can be retrieved from a stack of such images taken while sweeping the MW frequency.

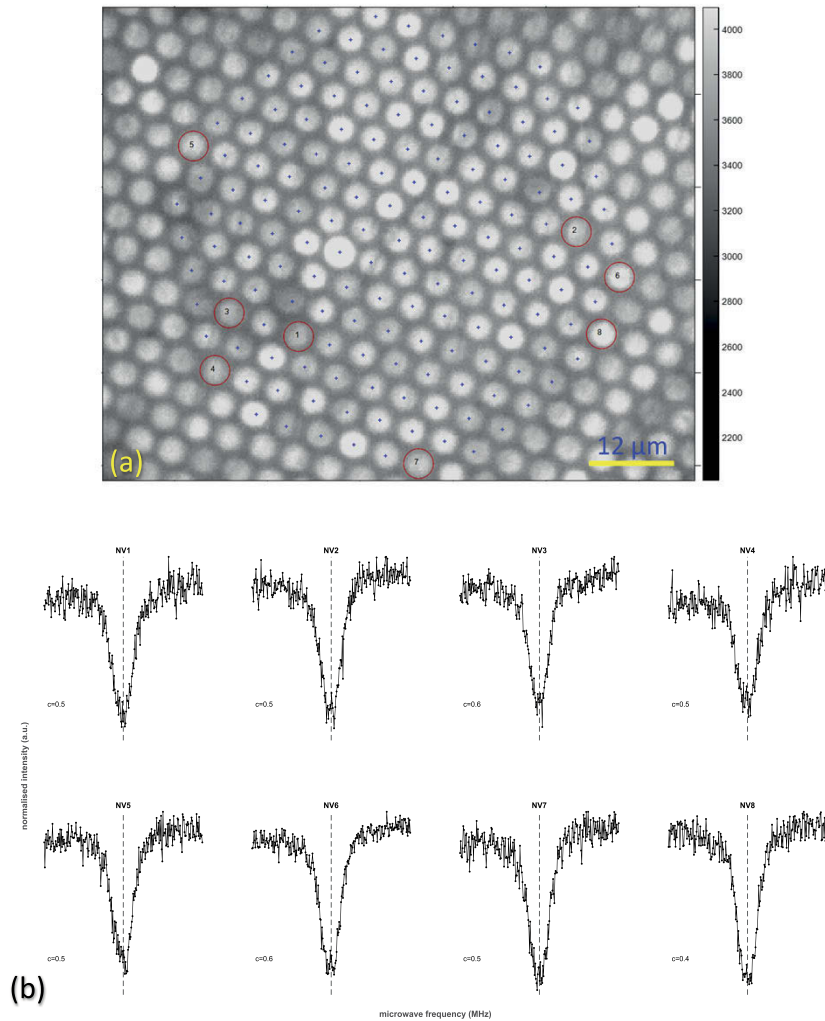


Fig. 6. (a) The x and y pixel positions (+) of all the bright spots identified in a circular region-of-interest taken from a single exposure image of the camera. Randomly selected bright spots (red circles) within the selected region-of-interest. (b) Reconstructed ODMR spectra for the randomly selected bright spots.

Spectra were recorded by sweeping the MW frequency over a 125 MHz range, centered at 2870 GHz, in 1 MHz steps. The camera captured image for each MW frequency at a rate of 64 frames (frequencies) per second, with a single-frame exposure time of 200 ms. Exposure of the current image and readout/transfer of the previous image were performed simultaneously. A few (3 to 5) sweep repetitions and denser FNDs assembly were applied to achieve a typical

contrast of 1% with sufficient signal-to-noise ratio per pixel resulting in the entire measurement time of around 3 minutes. The captured images were appended in the PC memory to form a 3D volumetric data giving the luminescence value for each pixel coordinates of the camera and MW frequency value. The recorded image frames (typically a few hundreds) were processed using in-house developed MATLAB [21] routines. Each of the individual fluorescent fiber cores is automatically identified by the algorithm from a user-selected region-of-interest or from the full field-of-view. Such identification is visible in Fig. 6(a) by small blue markings in many core centers in the centrally located circular region of the image. The ODMR signals were subsequently extracted by averaging the pixel intensities within individual cores of the fiber. As an example, zero-field ODMR spectra for eight arbitrarily selected cores (encircled in red and numbered) are plotted in Fig. 6(b). Such signals from a single measurement, allow for a truly instantaneous parallel spatial mapping of magnetic field or temperature using the IFB.

The demonstrated multi-channel ODMR readout Fig. 6 (Fig. S2 and S3) is fast, reliable, sensitive, and accurate due to the remarkable NV spin properties and nanoscale size of the FNDs. This opens up several opportunities not only for nano-thermometry and nano-magnetometry, but finds marvellous opportunities in the field of biomedicine, especially for endoscopy, or even for collecting information from far-away places where most of the sensors might not reach. The described sensor may easily be adapted to measure also the temperature and pressure changes (physical stress) via the exact shape of the ODMR signals [28,29]. Such information can be collected through the fibers. These FND-fiber based multichannel sensor should not age for much longer time scales due to the NV centers photostability [30]. We expect our multi-channel sensor to provide improved long-term stability over other sensors that show a noticeable decrease in sensitivity over a time frame of multiple months of use. In addition, this multi-channel sensor can enable magnetic mapping at high spatial resolution. Work on this current multichannel sensor is limited to high MW powers, spin relaxations, size, agglomeration, number of NV centers, whereas they do not show any severe constraint on the FND based fiber applications in materials sciences or device physics. We attempt to improve the magnetic signals by increasing the NA of the fibers to collect more light and are working on possibly increasing the working length of such a device.

4. Conclusions

In conclusion, we show the surface structure of thin film assembled FNDs on amino silane treated glass substrate and fiber tips using confocal, fluorescence and AFM microscopy. Even though the coatings were prepared on several glass types with different composition, the chemical method implemented allowed us to assemble FNDs uniformly over small to large glass surface areas. From the microscopic images we observe that the FNDs immobilized have a Volmer Weber type of growth mode that is dependent on the formed silane structure on the glass surfaces. AFM images show 56% and 87% degree of coverage with increasing regeneration cycles from two to seven. The formed FND layers are thinly covered and this is reflected in the ODMR signals showing relatively low contrast values, around 1%, limited by the glass autofluorescence. Further, we have successfully demonstrated recording of ODMR signals through the short sections of high-NA fibers, with the optical excitation and detection from the non-coated side, and only MWs delivered to the FND-coated end. The ODMR spectra shapes are consistent with previous reports on FND suspensions and powders. The ODMR contrast here was limited by the glass autofluorescence and, hence, short fiber sections have been used. However, we expect novel glass types to be developed with better optical properties, enabling the true endoscopic use of such a sensing platform.

Moreover, we have demonstrated a multichannel sensor with instantaneous readout capability for the parallel in-time mapping and to readout information from multiple pixels with high

spatial resolution. We envision that this multi-channel sensor can be extended to include instant quantitative ODMR's based on the shape of the signals in bio-diagnostic applications.

Funding. Fundacja na rzecz Nauki Polskiej (TEAM NET POIR.04.04.00-00-1644/18).

Acknowledgement. This work was supported by the Foundation for Polish Science in scope of the TEAM NET POIR.04.04.00-00-1644/18.

Credit authorship contribution statement: Paulina Czarnecka and Mona Jani equally contributed to the experiments carried out in scope of this work and are the first authors. Conceptualization - AW; formal analysis - MJ, PC, SS, MM, PD; funding acquisition - WG; investigation - PC, MJ; methodology - PC, MJ, AW; resources - AF, IK, DP, PD; software - SS; supervision - WG, AW; validation - MJ, PC, MM, WG, AW; writing original draft - MJ; writing-review & editing - MJ, MM, AW, WG, SS, PC.

Disclosures. The authors declare no conflicts of interest.

Data availability. Data underlying the results presented in this paper are not publicly available at this time but may be obtained from the authors upon reasonable request.

Supplemental document. See [Supplement 1](#) for supporting content.

References

1. D. E. J. Waddington, M. Sarracanie, H. Zhang, N. Salameh, D. R. Glenn, E. Rej, T. Gaebel, T. Boele, R. L. Walsworth, D. J. Reilly, and M. S. Rosen, "Nanodiamond-enhanced MRI via in situ hyperpolarization," *Nat. Commun.* **8**(1), 15118 (2017).
2. B. S. Miller, L. Bezinge, H. D. Gliddon, D. Huang, G. Dold, E. R. Gray, J. Heaney, P. J. Dobson, E. Nastouli, J. J. L. Morton, and R. A. McKendry, "Spin-enhanced nanodiamond biosensing for ultrasensitive diagnostics," *Nature* **587**(7835), 588–593 (2020).
3. E. V. Levine, M. J. Turner, P. Kehayias, C. A. Hart, N. Langellier, R. Trubko, D. R. Glenn, R. R. Fu, and R. L. Walsworth, "Principles and techniques of the quantum diamond microscope," *Nanophotonics* **8**(11), 1945–1973 (2019).
4. J. Vavra, I. Rehor, T. Rendler, M. Jani, J. Bednar, M. M. Baksh, A. Zappe, J. Wrachtrup, and P. Cigler, "Supported lipid bilayers on fluorescent nanodiamonds: a structurally defined and versatile coating for bioapplications," *Adv. Funct. Mater.* **28**(45), 1803406 (2018).
5. Y.-Y. Liu, B.-M. Chang, and H.-C. Chang, "Nanodiamond-enabled biomedical imaging," *Nanomed.* **15**(16), 1599–1616 (2020).
6. E. Perevedntseva, Y.-C. Lin, M. Jani, and C.-L. Cheng, "Biomedical applications of nanodiamonds in imaging and therapy," *Nanomed.* **8**(12), 2041–2060 (2013).
7. A. M. Wojciechowski, P. N. M. Mrózek, K. Sycz, A. Kruk, M. Ficek, M. Głowacki, R. Bogdanowicz, and W. Gawlik, "Optical magnetometry based on nanodiamonds with nitrogen-vacancy color centers," *Materials* **12**(18), E2951 (2019).
8. D. Duan, V. K. Kavatamane, S. R. Arumugam, Y.-K. Tzeng, H.-C. Chang, and G. Balasubramanian, "Tapered ultra-high numerical aperture optical fiber tip for nitrogen vacancy ensembles based endoscope in a fluidic environment," *Appl. Phys. Lett.* **116**(11), 113701 (2020).
9. J. Cimek, R. Stępień, G. Stępniewski, B. Siwicki, P. Stafiej, M. Klimczak, D. Pysz, and R. Buczyński, "High contrast glasses for all-solid fibers fabrication," *Opt. Mater.* **62**, 159–163 (2016).
10. J. R. Rabeau, A. Stacey, A. Rabeau, S. Praver, F. Jelezko, I. Mirza, and J. Wrachtrup, "Single nitrogen vacancy centers in chemical vapor deposited diamond nanocrystals," *Nano Lett.* **7**(11), 3433–3437 (2007).
11. C.-H. Nee, S.-L. Yap, T.-Y. Tou, H.-C. Chang, and S.-S. Yap, "Direct synthesis of nanodiamonds by femtosecond laser irradiation of ethanol," *Sci. Rep.* **6**(1), 33966 (2016).
12. C. Bian, M. Li, W. Cao, M. Hu, Z. Chu, and R. Wang, "Robust integration of nitrogen-vacancy centers in nanodiamonds to optical fiber and its application in all-optical thermometry," *Chin. Opt. Lett.* **19**(12), 120601 (2021).
13. H. H. Kyaw, S. H. Al-Harhi, A. Sellai, and J. Dutta, "Self-organization of gold nanoparticles on silanated surfaces," *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**(1), 2345–2353 (2015).
14. Q. Zhu, F. Teng, Z. Wang, Y. Wang, and N. Lu, "Superhydrophobic glass substrates coated with fluorosilane-coated silica nanoparticles and silver nanoparticles for surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry," *ACS Appl. Nano Mater.* **2**(6), 3813–3818 (2019).
15. N. H. Patoary, A. Rai, K. P. Patel, A. Rebecca, W. Zhang, A. J. Ulrich, M. Galib, T. Desai, S. Zivanovic, M. Yousufuddin, A. L. Moore, and A. D. Radadia, "Directed covalent assembly of nanodiamonds into thin films," *Diam. Relat. Mater.* **101**, 107605 (2020).
16. R. Stepein, J. Cimek, D. Pysz, I. Kujawa, M. Klimczak, and R. Buczyński, "Soft glasses for photonic crystal fibers and microstructured optical components," *Opt. Eng.* **53**(7), 071815 (2014).
17. B. Morova, N. Bavili, O. Yaman, B. Yigit, M. Zeybel, M. Aydın, B. Dogan, R. Kasztelanic, D. Pysz, R. Buczyński, and A. Kiraz, "Fabrication and characterization of large numerical aperture, high-resolution optical fiber bundles based on high-contrast pairs of soft glasses for fluorescence imaging," *Opt. Express* **27**(7), 9502–9515 (2019).

18. J. W. Grate, M. G. Warner, J. W. Pittman, K. J. Dehoff, T. W. Wietsma, C. Zhang, and M. Oostrom, "Silane modification of glass and silica surfaces to obtain equally oil-wet surfaces in glass-covered silicon micromodel applications," *Water Resour. Res.* **49**(8), 4724–4729 (2013).
19. J. M. Binder, A. Stark, N. Tomek, J. Scheuer, F. Frank, K. D. Jahnke, C. Müller, S. Schmitt, M. H. Metsch, T. Unden, T. Gehring, A. Huck, U. L. Andersen, L. J. Rogers, and F. Jelezko, "Qudi: A modular python suite for experiment control and data processing," *SoftwareX* **6**, 85–90 (2017).
20. D. Nečas and P. Klapetek, "Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis," *Open Phys.* **10**(1), 181 (2012).
21. "MathWorks - Makers of MATLAB and Simulink," <https://www.mathworks.com/>.
22. A. Jolly, A. Uday, S. C. Gurumurthy, M. P. Shilpa, S. Surabhi, S. Mundinamani, K. Ramam, M. Gedda, M. S. Murari, and J.-R. Jeong, "Effect of silane/amine-based dopants on polymer-metal interaction of sub-surface silver nanoparticulate films," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **32**(3), 2719–2730 (2021).
23. C. Musumeci, C. Cascio, A. Scandurra, G. F. Indelli, C. Bongiorno, S. Ravasi, and B. Pignataro, "Surface effects on the growth of solution processed pentacene thin films," *Surf. Sci.* **602**(4), 993–1005 (2008).
24. E. Metwalli, D. Haines, O. Becker, S. Conzone, and C. G. Pantano, "Surface characterizations of mono-, di-, and tri-aminosilane treated glass substrates," *J. Colloid Interface Sci.* **298**(2), 825–831 (2006).
25. J. H. N. Loubser and J. A. van Wyk, "Electron spin resonance in the study of diamond," *Rep. Prog. Phys.* **41**(8), 1201–1248 (1978).
26. I. V. Fedotov, L. V. Doronina-Amitonova, D. A. Sidorov-Biryukov, N. A. Safronov, A. O. Levchenko, S. A. Zibrov, S. Blakley, H. Perez, A. V. Akimov, A. B. Fedotov, P. Hemmer, K. Sakoda, V. L. Velichansky, M. O. Scully, and A. M. Zheltikov, "Fiber-optic magnetometry with randomly oriented spins," *Opt. Lett.* **39**(23), 6755–6758 (2014).
27. A. M. Wojciechowski, M. Karadas, A. Huck, C. Osterkamp, S. Jankuhn, J. Meijer, F. Jelezko, and U. L. Andersen, "Contributed Review: Camera-limits for wide-field magnetic resonance imaging with a nitrogen-vacancy spin sensor," *Rev. Sci. Instrum.* **89**(3), 031501 (2018).
28. Y. Nishimura, K. Oshimi, Y. Umehara, Y. Kumon, K. Miyaji, H. Yukawa, Y. Shikano, T. Matsubara, M. Fujiwara, Y. Baba, and Y. Teki, "Wide-field fluorescent nanodiamond spin measurements toward real-time large-area intracellular thermometry," *Sci. Rep.* **11**(1), 4248 (2021).
29. S. Hsieh, P. Bhattacharyya, C. Zu, T. Mittiga, T. J. Smart, F. Machado, B. Kobrin, T. O. Höhn, N. Z. Rui, M. Kamrani, S. Chatterjee, S. Choi, M. Zaletel, V. V. Struzhkin, J. E. Moore, V. I. Levitas, R. Jeanloz, and N. Y. Yao, "Imaging stress and magnetism at high pressures using a nanoscale quantum sensor," *Science* **366**(6471), 1349–1354 (2019).
30. I. Aharonovich, S. Castelletto, D. A. Simpson, C.-H. Su, A. D. Greentree, and S. Prawer, "Diamond-based single-photon emitters," *Rep. Prog. Phys.* **74**(7), 076501 (2011).

Sensing of Magnetic-Field Gradients with Nanodiamonds on Optical Glass-Fiber Facets

Mona Jani,* Paulina Czarnecka, Zuzanna Orzechowska, Mariusz Mrózek, Wojciech Gawlik, and Adam M. Wojciechowski*



Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsnm.3c00887>



Read Online

ACCESS |



Metrics & More



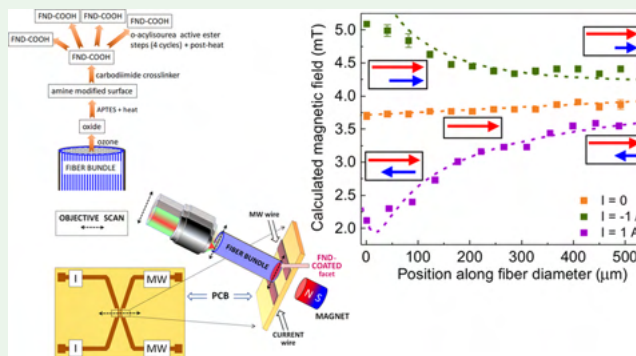
Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: We demonstrate a photonic sensor of the magnetic field and its gradients with remote readout. The sensor is based on optically detected magnetic resonance (ODMR) in nanodiamonds with nitrogen-vacancy color centers that are covalently attached as a thin film on one facet of an optical fiber bundle. By measuring ODMR signals from a group of individual fibers in an ~ 0.5 -mm-wide imaging bundle, differences of local magnetic field strengths and magnetic field gradients are determined across the plane of the bundle facet. The measured gradients are created by direct electric currents flowing in a wire placed near the nanodiamond film. The measurement enabled the determination of the net magnetic field corresponding to various current directions and their corresponding magnetic field gradients. This demonstration opens up a perspective for compact fiber-based endoscopy, with additional avenues for remote and sensitive magnetic field detection with submicrometer spatial resolution under ambient conditions.

KEYWORDS: nanodiamond, photonic sensor, ODMR, nitrogen-vacancy, fluorescence, magnetic field gradients



1. INTRODUCTION

Integration of fluorescent nanodiamonds (FNDs) containing negatively charged nitrogen-vacancy (NV) centers with optical glass fibers is a crucial area of research for remote nanoscale magnetometry^{1–4} and thermometry.^{5,6} Electronic spin states of NVs can be manipulated using microwave (MW) fields, and the change of their state can be read out using the optically detected magnetic resonance technique. As NV centers are sensitive to their environment, FNDs have been used to measure parameters such as local magnetic field,⁷ temperature,⁸ and concentration of: spin labels,⁹ ions in solution,¹⁰ and free radicals (iron-containing proteins).¹¹ They have also been useful for the development of relaxometry methods, e.g., ref 11. The use of optical fibers allows the development of a compact endoscopy approach, where NV centers can be excited and their emission can be collected along the same fiber from remote distances.^{2,4,12} Integration of FND with fibers has been demonstrated by coupling FNDs with single-mode fibers,¹³ photonic crystal fibers,¹⁴ and fiber tapers.¹⁵ To date, detection of local magnetic fields by side excitation and longitudinal collection has been performed using the ODMR technique with FND and microdiamonds doped in tellurite,^{2,16} and lead silicate glass fibers.¹⁷ In addition, an MW-free detection mode was demonstrated in ref 12 where it was shown with submicrometer diamond particles embedded in 60 cm long lead silicate glass fiber that the fluorescence level can

be related to the magnetic field value in a broad dynamic range of 0–35 mT. Furthermore, a multichannel fiber sensor capable of parallel-in-time mapping and instantaneous readout of individual pixels was demonstrated and allowed magnetic mapping with high spatial resolution using the FND-coated fiber facet.⁴ Despite these efforts, FND-fiber sensors have not yet reached the level of traditional optical platforms, and further development is needed to achieve sensitive measurements of magnetic field distributions with high spatial resolution and real-time readout over remote distances.

Here, we present our attempt to solve this task with a surface-chemical approach by covalently anchoring carboxylated FNDs in a thin film on a facet of a glass imaging fiber bundle (IFB) that is surface-functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES), following Patoary et al. who prepared the nanodiamond thin films on plain-glass substrate.¹⁸ With this approach, we managed to procure robust FND thin films with high interface quality. NV fluorescence from the appropriately coated IFB front facet and its

Received: February 27, 2023

Accepted: May 30, 2023

propagation through the IFB were detected using wide-field microscopy and confocal microscopy. Variations of the magnetic field strength occurring at one facet of the FND-anchored fiber are simultaneously read as the fluorescence variation through the other end facet of the same fiber. In our previous article,⁴ we reported observation of ODMR signals from FNDs through single cores of IFB, albeit with a low signal-to-noise ratio, which hindered practical magnetic field measurements. In a related work,¹⁹ it was observed that the ODMR signals became very noisy due to background fluorescence when the region of interest decreased. To mitigate such a problem, in this work, we applied an improved camera system and imaging protocol, which have resulted in great enhancement in the signal-to-noise ratio of the recorded ODMR signals, thus enabling precise detection of magnetic field gradients.

In the following, we describe an application of an IFB appropriately coated with FND for monitoring magnetic field variations. This proof-of-principle experiment demonstrates sensitive mapping with a high spatial resolution of the magnetic fields around a micrometer-thin current-conducting wire near the FND film. We hope that it enables a significant step toward the development of nanosensing technology by remote and instantaneous mapping of the magnetic field gradients under ambient conditions.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Chemical Thin-Film Assembly of FNDs on the Facet of a Fiber Bundle. Conventional approaches for the integration of FNDs in optical fibers include embedding FNDs in molten glass during the direct fiber fabrication process,^{2,12,20,21} attaching them by fusing,²² gluing,²³ or depositing on the fiber facet.^{24,25} However, these standard methods limit the selection of applicable fiber types, hinder optical readout sensitivities, or are overly complex. An alternative approach, which we applied in this study, is the use of a silanization method, to covalently attach FNDs to the chosen glass fiber. We followed a deposition protocol laid out in ref 18, where the authors describe in detail the formation of a covalently bonded nanodiamond network, its spectroscopic characterizations, and surface morphology on glass substrates. We were able to form uniform and thin layers of FND having the Volmer–Weber type of growth over large surface areas on glass substrates and on fibers with very specific glass compositions.⁴ The silanization method used for covalently assembling FNDs on glass is sensitive to parameters such as concentrations, solvent quality, temperature, and reaction times. Variations in these parameters can negatively impact the adhesion of the film. A high-density silanization of the glass surface with APTES is crucial in the creation of the thin film because it determines the efficiency of the covalent bonding of the FNDs with the surface-terminating amino groups. APTES is currently one of the most widely used organosilane agents for the preparation of amino-functionalized organic thin films,²⁶ for the chemical incorporation of nanoparticles,²⁷ proteins,²⁸ and DNA²⁶ in substrates. Several studies suggested that heat treatments densify the modified APTES layers by horizontal heat-enhanced polymerization,^{29,30} reduce the thickness of an APTES film, and crosslink silane molecules on the surface by eliminating H₂O molecules, forming a more robust silane layer.³¹ Curing functionalized APTES substrates between 70 and 150 °C eliminates a substantial amount of loosely bound APTES containing protonated amino groups from the surface by evaporation or condensation.²⁹ Moreover, most ethoxy groups are removed, and the surface is covered with a new class of well-ordered neutral amino groups that are more reactive than the protonated buried and/or randomly oriented amino groups of the film before heat treatment. Furthermore, the amino-functionalized layer is more hydrolytically stable in an aqueous solution than the layers prior to curing and exhibits a strong antigen-binding capacity.³²

We modified our previous deposition protocol,⁴ which lacked heat treatments, by incorporating intermediate heating steps in the procedure to obtain an APTES monolayer coating at the glass interface that is chemically, mechanically, and hydrolytically stable in an aqueous solution with a high number of accessible reactive amino groups well ordered at the interface. The developed procedure resulted in a dense coverage with good homogeneity of the deposited thin films of FND on the optical glass-fiber facet (shown in Figure 3b in Section 3.1) relative to the simple drop-drying deposition of FNDs. Furthermore, whereas previously, the FNDs uniformly assembled on APTES-functionalized glass surfaces were very prone to detach; we noticed that heat treatments did not remove the physisorbed molecules, but enhanced the crosslinking reaction of the silane layer, thus improving the bond stability at the glass interface.^{29,33}

A suspension of carboxylated FNDs (FND-COOH) with a size of 140 nm and 1.5 ppm concentration of NV centers was obtained from Adamas Nanotechnologies. The spectroscopic properties of these FNDs have been previously characterized in ref 34. The imaging fiber bundle (IFB) had cladding made of soda-lime-silicate glass (SK222) with a refractive index of $n_d = 1.522$ and the cores were made of barium–zirconia–borosilicate glass (Zr3/XV) with $n_d = 1.611$.^{35,36} Individual pixels in the bundle had a diameter of 2.8 μm , while the entire bundle had core and clad diameters of 0.532 and 0.550 mm, respectively.

In our approach, IFB was first hydroxylated with ozone for 30 min (Ossila UV Ozone Cleaner) and then immediately immersed in a 0.01% (v/v) solution of APTES in toluene for 30 min. This resulted in covalent interactions between the hydroxyl groups present on the surface and the hydrolyzed silane molecules *via* hydrogen bonds. One end of IFB facet was then sonicated in toluene for 5 min to remove any physisorbed APTES molecules and heated at 150 °C for 10 min on a heating plate to evaporate excess molecules that were not bound to the surface. The procedure resulted in a well-anchored and stable cross-linked layer of APTES.

Separately, an amine-reactive *O*-acylisourea solution of FND-COOH was prepared by mixing 1 mg/mL FND-COOH in a 1:1 ratio (v/v) with 0.3 mg/mL 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide hydrochloride in a buffer solution of 2 mM potassium chloride (pH 6.5). The APTES-functionalized IFB facet was then immersed in this solution for 30 min to complete the first cycle of formation of a thin layer of FNDs on the glass surface. Four additional cycles of regeneration were carried out using a cyclic procedure involving ethylenediamine followed by amine-reactive *O*-acylisourea steps to increase the density of the FND thin-film layers. The resulting covalently thin-film assembled FND on the IFB facet was then rinsed with deionized water, naturally dried, and post-heated at 150 °C for 15 min. Post-heating provided a great improvement in the anchoring and bond strength of the FND film on glass surfaces, including its robustness and quality. The FND thin film was stable in general handling throughout our experiments and, in particular, remained less scratched compared to the physically deposited FNDs in our previous attempts.³⁷ Finally, we washed the formed FND film with deionized water and dried it in argon. In Figure 1, we illustrate schematically the applied chemical technology. As not all diamonds had equal sizes and shapes,³⁸ FNDs were not uniformly attached to the silanized surface, and therefore it was not easy to obtain quantitative information on the attachment strength of FNDs. However, we could observe that the thin film of FNDs attached on the IFB was stable and resistant to scratches. In particular, it worked efficiently for more than 5 months despite frequent contacts with the antenna board.

2.2. Fluorescence Microscopy and ODMR Setups. In our work, two imaging methods have been used: wide-field microscopy and confocal fluorescence microscopy. They are based on two separate but complementary setups that work in the epifluorescence mode. Although the confocal fluorescence setup has a high resolution and a different technique for excitation than the wide-field technique, the latter is very suitable for imaging large areas.

The wide-field fluorescence microscopy images were acquired using a Motic BA210E microscope operating in the epifluorescence mode. A green LED light source was used to excite the FNDs assembled on

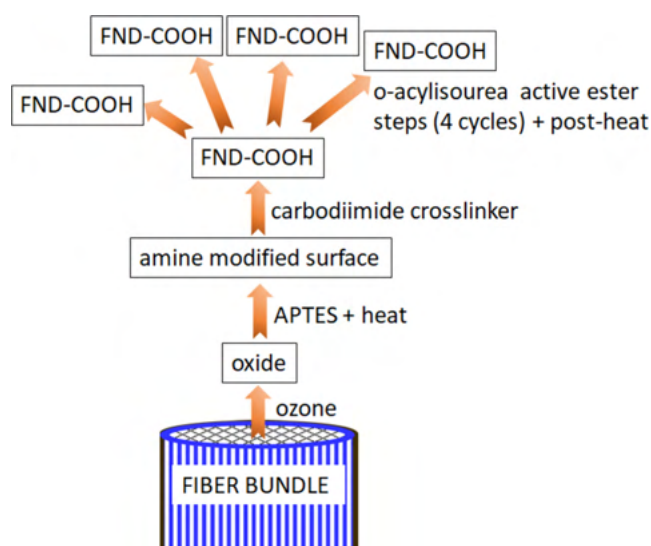


Figure 1. Schematic diagram to show steps followed to covalently anchoring carboxylated FNDs in a thin film on a facet of a glass imaging fiber bundle (IFB) that is surface-functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES).

the fiber facet, and the images were taken with $40\times/0.65$ (LUCPLFLN, Olympus) objective captured with a digital camera (Moticam3+).

The confocal images were acquired using a home-built microscopy setup with an oil-immersion objective ($100\times/1.3$, UPLFLN Olympus) and a 532 nm laser (Sprout G, Lighthouse Photonics, attenuated to ~ 1 mW). After laser excitation of FNDs, their backward-emitted fluorescence was separated by a dichroic mirror and filtered spatially and spectrally (FELH600, Thorlabs) before being detected by a single-photon counting module (SPCM-AQRH-14-FC, Excelitas Technologies) and the images were collected by scanning the sample above the objective using a piezo-nano-positioning stage (Nano-LP200, Mad City Labs) controlled by a PC with Qudi software.³⁹

The arrangement to collect the ODMR signals through IFB comprises a home-built, wide-field microscopy setup and is shown schematically in Figure 2. Approximately 65 mW of the green laser

power was focused on the back-focal plane of the $40\times/0.6$ objective (LUCPLFLN, Olympus) and transmitted through IFB from its uncoated facet to the one coated with FND. The coated facet of IFB was centered between two parallel copper striplines ($34\ \mu\text{m}$ -high, $170\ \mu\text{m}$ -wide, and $2.4\ \text{mm}$ -long) on a printed circuit board, for brevity called the “antenna”,⁴⁰ and was placed $0.2\ \text{mm}$ above the antenna. The NV fluorescence excited in FND was transmitted backward through IFB and the objective and was detected by a camera.

One of the antenna striplines transmitted the MW signal to manipulate the ground-level spin states of the NV centers. Another stripline, separated by $320\ \mu\text{m}$, conducted a direct electric current from a stable current source to create a given spatial magnetic field distribution. An additional and stronger bias field of $B_0 = 3.8\ \text{mT}$ was applied using a permanent magnet to lift the degeneracy of the $m_s = \pm 1$ states and had a normal direction to the antenna board. The continuous-wave MW field was generated by a signal generator (SG386, Stanford Research Systems), and its frequency was swept around the resonance frequency of the $m_s = 0 - m_s = \pm 1$ transition at $2870\ \text{MHz}$ with steps of $0.5\ \text{MHz}$. The red fluorescence (ca. $600\text{--}800\ \text{nm}$) transmitted through the fiber bundle was captured by the microscope objective, filtered, and projected onto the sCMOS camera (Andor Zyla 5.5). ODMR data collection was performed in LabView software, which controlled the camera, signal generator, and digital pattern generator (Pulse Streamer 8/2, Swabian Instruments). During continuous light illumination, two images were captured with MWs turned on and off for every frequency to subtract the background and calculate the normalized fluorescence contrast, which helped to reduce fluorescence intensity variations due to laser power drifts and improved the overall signal-to-noise ratio.

Images given by the central 704×594 pixels were acquired, corresponding to a full frame (FF) field of view of $205\ \mu\text{m} \times 173\ \mu\text{m}$ and an effective pixel size of $\sim (0.55\ \mu\text{m})^2$. To achieve a high spatial resolution while maintaining a sufficient signal-to-noise ratio, fluorescence from smaller areas of interest (AOIs) was acquired. Each AOI had dimensions of $\sim 15.6\ \mu\text{m} \times 15.6\ \mu\text{m}$, equivalent to 22 individual fibers in the IFB. The fluorescence collected within each AOI was integrated and ascribed to a given position r between the antenna wires. Figure S1 illustrates the selection of individual AOIs and their application to map of the magnetic field distribution near the current-conducting wire along the entire width of the IFB. The dependence of integrated fluorescence intensity on the distance r from the current wire enabled the determination of the spatial distribution of the magnetic field.

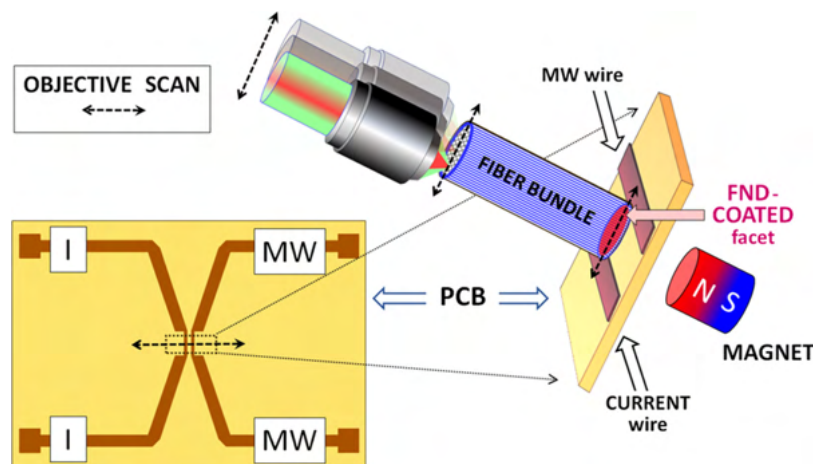


Figure 2. Schematics of the ODMR setup showing the fiber bundle (IFB) with its coated and uncoated facets, the microscope objective, the permanent magnet creating the bias field, and the antenna with two striplines: the MW and current (I) wire. The laser light illuminates the uncoated facet and excites NV centers in FNDs placed on the coated facet. The emitted NV fluorescence, which depends on the local MW and magnetic field strengths, is collected through the fiber bundle and transmitted backward by IFB toward the objective to be detected and yields the ODMR signal. Dashed double-ended arrows indicate the scan direction of: the moving objective, the laser beam focused on the uncoated IFB facet, and the scanned laser beam over the specific spot on the coated IFB surface between the striplines.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Imaging Fluorescence of an FND Film. As described in Section 2.1, to achieve sufficiently dense and uniform films with covalent assemblies of FNDs on an end facet of IFB, four coating cycles followed by thermal treatments were performed. Figure 3a shows the wide-field

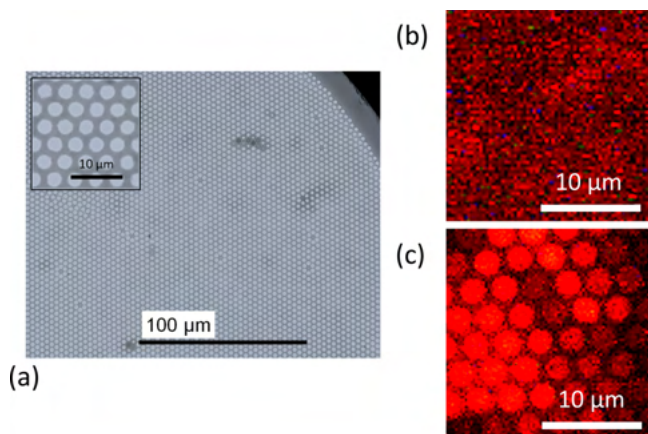


Figure 3. Wide-field microscope images of IFB: (a) fiber structure with individual pixels of $2.8 \mu\text{m}$ diameter; (b) red fluorescence of the IFB facet coated with FND excited by green light; (c) red fluorescence of FNDs seen from the uncoated side of IFB, excited by green light.

microscope image of the clean IFB facet before FND deposition. Individual fibers of the IFB with $2.8 \mu\text{m}$ diameter are easily visible as bright spots due to a relatively high-refractive-index contrast between the fiber core and the fiber cladding that eliminates optical crosstalk between individual fibers. The IFB had a sufficiently high numerical aperture ($\text{NA} > 0.5$) to allow efficient observation of the fluorescence emitted from its coated facet and allow its transmission throughout the bundle. Figure 3b,c presents fluorescence images from an epifluorescence microscope that displays the coated and the uncoated facets of the IFB, respectively. In Figure 3b, the red fluorescence is emitted by the NV centers deposited on the coated IFB surface and shows that the FND film obtained is relatively homogeneous and exhibits a high degree of coverage. When the IFB ends were interchanged to observe the uncoated side, as shown in Figure 3c, each core appeared much brighter than the cladding, due to efficient fluorescence guidance in the individual IFB cores.

To confirm the excitation and distribution of FNDs on the coated IFB facet and efficient propagation of NV fluorescence through the IFB, we have used scanning confocal fluorescence microscopy as schematized in Figure 4 (left). Typical images with confocal fluorescence intensity maps of the $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ region are shown in the top image for the FND-coated IFB facet and in the lower image for the uncoated side. The direct NV emission from the coated facet appears with a higher fluorescence photon count rate of about 250 kc/s, while collecting photons through the other end resulted in lower photon counts of about 65 kc/s. Confocal scanning maps confirm that FNDs are uniformly distributed over the entire fiber facet and show that the NV emission efficiently couples to the guided optical modes of the IFB.

3.2. Detection of Magnetic Field Gradients through the IFB. **3.2.1. ODMR Spectra.** NV magnetometry is a very

successful method of studying bulk diamonds. As shown in our earlier work,³⁷ ODMR can also be very useful with ensembles of arbitrary-oriented FNDs with NV. When there is no magnetic field, the ODMR spectrum exhibits a standard resonance centered at 2870 MHz, as illustrated in Figure 5a. When a sufficiently strong magnetic field is applied, the ODMR resonance in FNDs broadens and loses its contrast, due to averaging over arbitrary orientations of the projections of NV axes of individual particles. Importantly, this broadening is approximately proportional to the magnetic field strength and enables its determination. However, to observe and quantify any sizeable broadening and exploit it for magnetometry, the external field must be sufficiently strong ($\gtrsim 1 \text{ mT}$), as for very weak fields, interactions between $m_s = \pm 1$ spin states due to off-axis strain hinder the observation of any changes in the ODMR spectrum.⁴¹

In the present work, we wanted to obtain the ODMR signals from arbitrary-oriented FND to demonstrate the magnetic sensing capabilities of very small changes δB of the magnetic field, such as those created by electric currents. For this purpose, we used one wire on the described antenna board that carried currents up to $\pm 1 \text{ A}$ placed close to the FND-coated IFB. The current-induced magnetic fields are strongly inhomogeneous and change their intensity with distance r from the wire according to the Biot–Savart law.

Figure 5b depicts the acquired FF field-of-view ODMR spectra of the FND film recorded through the other end of the IFB at three positions between the antenna wires along the diameter of the IFB (double-ended dashed arrow shown in Figure 2) and three applied intensities of the current flowing through the antenna wire: 0, +1 A, and -1 A (negative currents mean a reversal of the polarity of the current source). The plots clearly show that the application of current-created δB indeed shifts the edges of the broadened resonances and enables quantification of this effect for magnetometric purposes. ODMR spectra collected near the current-carrying wire are visibly broader for one current direction ($I = -1 \text{ A}$), which corresponds to a higher value of the net magnetic field $B_0 + \delta B$ than for the reverse direction ($I = +1 \text{ A}$), where δB opposed the bias field and decreased its net strength to $B_0 - \delta B$. The dependence of $\delta B(r)$ on distance r from the current wire is reflected in the curves depicted by various colors in Figure 5b that correspond to different spatial locations. The observed dependences become more pronounced when the signal derivatives are plotted as in Figure 5c rather than the fluorescence intensity.³⁷ Consequently, the ODMR signals presented in Figure 5 illustrate that the NV centers and the IFB can be used successfully to remote sensing the magnetic field distributions.

3.2.2. Demonstration of the Gradiometric Magnetic Field Sensing on Micrometer Scales. To demonstrate in more detail the feasibility of detecting spatial variations in the magnetic field generated by a current-carrying wire with an applied bias field of $B_0 = 3.8 \text{ mT}$, the microscope objective was moved transversely to the IFB and antenna wires. In this way, the distance r of the imaged AOI from the current wire was scanned in small steps moving away from the current wire. For each step, the microscope was refocused on the uncoated IFB facet to correct for residual unevenness of the facet's surface. This allowed us to improve fluorescence collection and record better ODMR signals from individual AOI, and associate them with position r . Figure S1 shows a stitched camera image (as seen from the objective) of the entire diameter of the uncoated

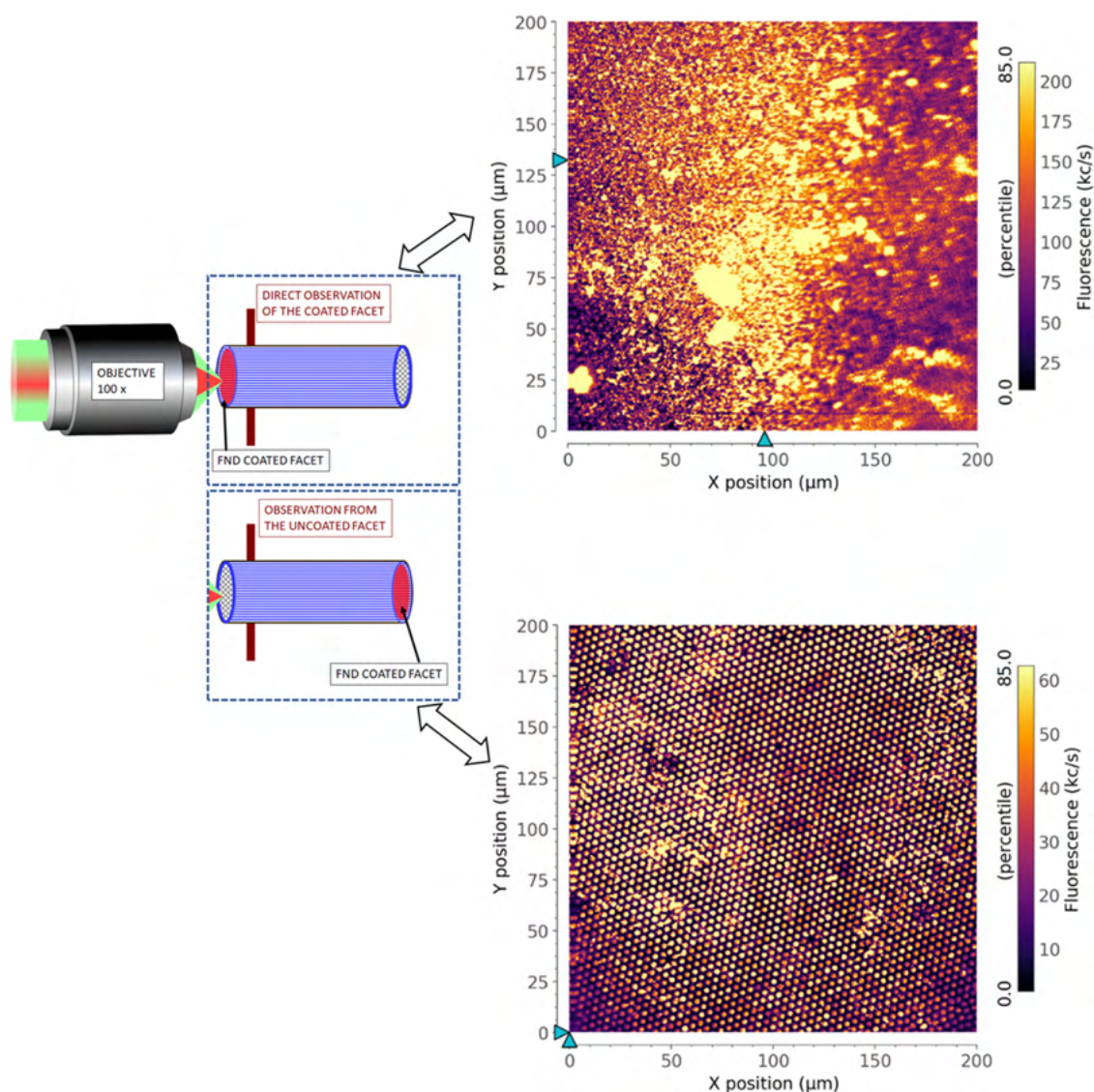


Figure 4. Schematics of confocal microscopy observation of both facets of IFB (left) and confocal maps showing fluorescence from the FND film obtained with four regeneration cycles: the top image directly shows the coated facet, and the lower image shows fluorescence recorded through the IFB, i.e., from the uncoated side.

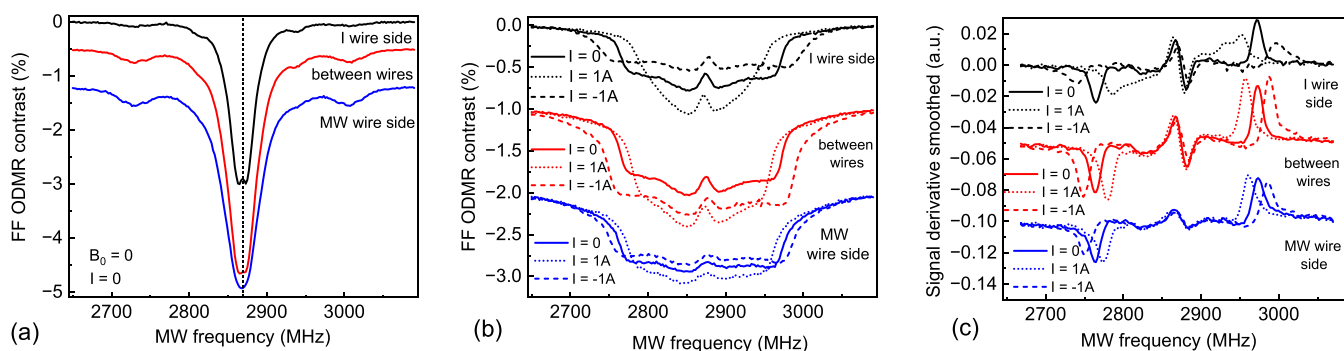


Figure 5. ODMR signals collected through the IFB at different positions between antenna wires along the fiber diameter [direction indicated in Figure 2 by the double-arrived dashed line]. (a) Zero magnetic field, zero current. At $B_0 = 3.8$ mT for different current intensities: (b) regular ODMR signals and (c) derivatives of ODMR signals. The outer peaks in (b, c) correspond to the edges of the ODMR spectrum and clearly shift with magnetic field changes. Only the top curves correspond to the left scales, the other curves are vertically offset to avoid their overlap.

side of the IFB facet positioned between the MW and the current wires over the entire widths of IFB.

Three different current values were applied, $I = 0, \pm 1$ A, and ODMR spectra were acquired from AOIs. Figure 6a–c shows the resulting ODMR resonances recorded for each current

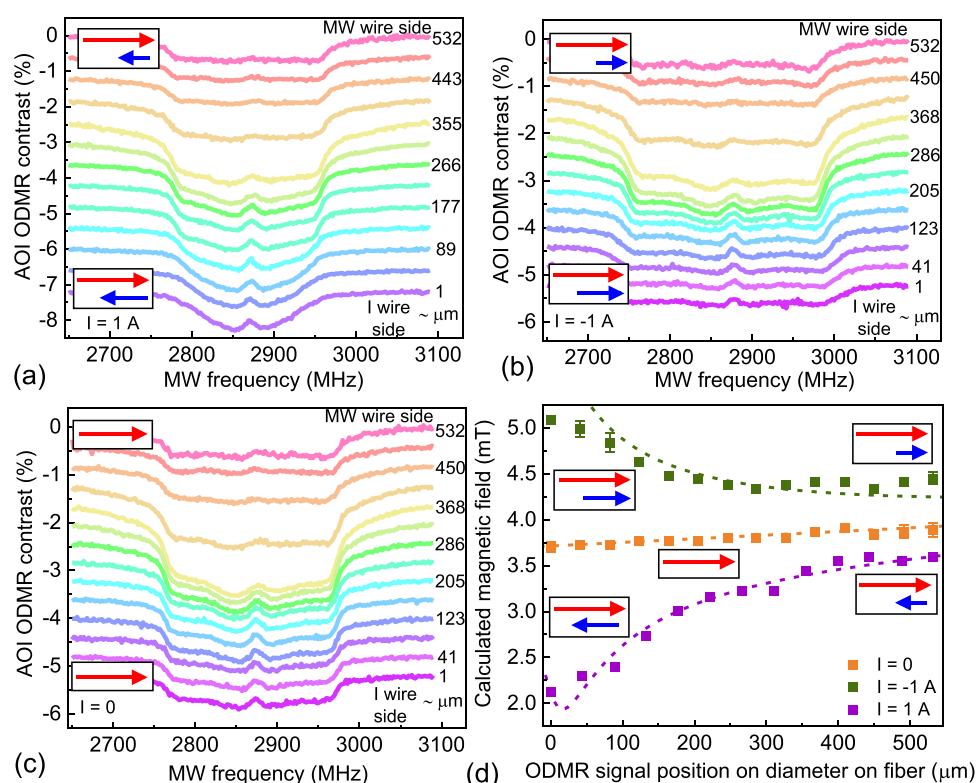


Figure 6. Spatial dependence of ODMR spectra caused by the magnetic field of a current-carrying wire: (a) +1 A current, (b) reversed current direction, -1 A, (c) zero current. For a zero applied current, only a fluorescence contrast value changes spatially due to the distance from the MW line, while the width of the spectrum remains constant and is set by the uniform bias field. Spectra with applied current show gradual narrowing (a) and broadening (b) as a result of vector addition of bias and created fields; (d) calculated magnetic field versus distance from the current-carrying wire. The dashed lines are the simulations for an infinite wire model. In the insets, the red arrows represent the bias magnetic field while the blue arrows show the magnitude and relative orientation of the current-generated field. The length of the arrows indicates the opposing or adding of field from current wire to bias field.

value and a range of distances r , associated with a gradual change in magnetic field strength $\delta B(r)$, averaged over selected AOIs. For one direction of the applied current, $I = +1$ A, the ODMR peak appeared to be broadened and its contrast was reduced when the distance r from the current wire toward the MW wire increased, while for the reverse current direction, $I = -1$ A, the opposite behavior was observed, due to the vector addition of bias B_0 and wire-created δB , as marked schematically in Figure 6d. No substantial changes of spectra were observed with zero applied current; only the fluorescence contrast decreased with increasing r due to a weakening of the MW strength (Figure 6c). The dependences shown in Figure 6a–c enabled systematic determination of the spatial distribution of the magnetic field by analyzing the positions of external edges in the ODMR spectra.³⁷

Figure 6d presents the main result of this work, the spatial dependences of the net magnetic field $B_0 + \delta B$ (colored points) on the position between the wire for different currents, and compares them with the modeling (dashed lines) based on the Biot–Savart law. For the modeling, we took the wire dimensions: $34 \mu\text{m}$ height, $170 \mu\text{m}$ width, but instead of a real length of 2.4 mm, we extended it to infinity to simplify the modeling. The static bias field value of 3.68 mT (at $r = 0$) with an additional small gradient of 0.4 mT/mm was used. As shown, we have a very good accuracy of the two dependencies for most of the scanned distances. The accuracy of the fit is slightly reduced near the edge of the current wire ($r = 0$), due to our simplification of the infinite length of the wire. An

extension of the model to include the exact dimensions of the antenna structure is fairly straightforward; however, more interesting is to note that the good match with the measurements was obtained for a specific, finite height of the NV layer in the FND film: $20 \mu\text{m}$ above the antenna plane. This finding demonstrates that the described method enables a high-resolution precision mapping of inhomogeneous magnetic fields and extending beyond a simple two-dimensional (2D) information.

The magnetic sensitivity of such mapping with FND-coated IFB is proportional to the slope (S) at the edge of the ODMR spectrum and inversely proportional to the square root of the photon number (N).⁴² The value of N can be obtained from a single fluorescence image, while S can be derived from the spectra in Figure 6. On the basis of available experimental data, we estimate that the projected magnetic sensitivity for the fiber probes discussed in this work is around $1.6 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$.

4. CONCLUSIONS

In conclusion, we used the silanization method with intermediate heat treatments to covalently form a robust and uniform thin-film assembly of FNDs on a facet of IFB. Fluorescence wide-field microscopy images and confocal scanning maps confirm that NV fluorescence can be efficiently guided through the individual fiber cores of $2.8 \mu\text{m}$ in diameter in the IFB, allowing remote detection of optical signals. Moreover, each core conveys fluorescence information independently, i.e., from the specific FNDs that cover its

surface, which allows for spatially resolved detection of NV ODMR signals.

From changes of the resonance width in the observed ODMR spectra, we retrieved information on the local magnetic field. With the FND-coated IFB facets acting as a remote sensor and IFB as an image relay, we have detected magnetic field gradients near the current-carrying structure on a scale of a few tens of micrometers. Importantly, the use of the fiber piece allowed us to move the microscope objective away from the location where the magnetic field was measured, thus removing the influence of the objective on the measurement. The improved camera system and imaging protocol allowed us to greatly enhance the signal-to-noise ratio and enabled us to reach the magnetometric sensitivity of $1.6 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$. The very good agreement of the measured and simulated values demonstrated that the nanodiamond films with NV centers and image-transmitting fiber links can be successfully used in remote sensing of three-dimensional magnetic field distributions. This study enables future applications in remote magnetic field sensing and imaging, which require a high spatial resolution. We anticipate that such integrated photonic sensors can be beneficial for high-sensitivity magnetic endoscopy in bio-diagnostics and inspection of integrated electronic circuits.

■ ASSOCIATED CONTENT

SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnm.3c00887>.

Entire fiber facet and exact positions of the selected AOIs relative to the current and microwave wires (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Mona Jani – Marian Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, 30-348 Kraków, Poland;
orcid.org/0000-0001-8289-2804; Email: mona.jani@uj.edu.pl

Adam M. Wojciechowski – Marian Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, 30-348 Kraków, Poland;
orcid.org/0000-0003-1805-6718;
Email: a.wojciechowski@uj.edu.pl

Authors

Paulina Czarnecka – Marian Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, 30-348 Kraków, Poland

Zuzanna Orzechowska – Marian Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, 30-348 Kraków, Poland;
orcid.org/0000-0003-0103-757X

Mariusz Mrózek – Marian Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, 30-348 Kraków, Poland

Wojciech Gawlik – Marian Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, 30-348 Kraków, Poland

Complete contact information is available at:
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnm.3c00887>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Foundation for Polish Science TEAM-NET Programme co-financed by the EU under the

European Regional Development Fund, grant no. POIR.04.04.00-00-1644/18.

■ REFERENCES

- (1) Fedotov, I. V.; Doronina-Amitonova, L. V.; Sidorov-Biryukov, D. A.; Safronov, N. A.; Levchenko, A. O.; Zibrov, S. A.; Blakley, S.; Perez, H.; Akimov, A. V.; Fedotov, A. B.; Hemmer, P.; Sakoda, K.; Velichansky, V. L.; Scully, M. O.; Zheltikov, A. M. Fiber-Optic Magnetometry with Randomly Oriented Spins. *Opt. Lett.* **2014**, *39*, 6755–6758.
- (2) Ruan, Y.; Simpson, D. A.; Jeske, J.; Ebdorff-Heidepriem, H.; Lau, D. W. M.; Ji, H.; Johnson, B. C.; Ohshima, T.; Afshar V, S.; Hollenberg, L.; Greentree, A. D.; Monro, T. M.; Gibson, B. C. Magnetically Sensitive Nanodiamond-Doped Tellurite Glass Fibers. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, No. 1268.
- (3) Blakley, S. M.; Fedotov, I. V.; Kilin, S. Y.; Zheltikov, A. M. Room-Temperature Magnetic Gradiometry with Fiber-Coupled Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond. *Opt. Lett.* **2015**, *40*, 3727–3730.
- (4) Czarnecka, P.; Jani, M.; Sengottuvel, S.; Mrózek, M.; Dąbczyński, P.; Filipkowski, A.; Kujawa, I.; Pysz, D.; Gawlik, W.; Wojciechowski, A. M. Magnetically-Sensitive Nanodiamond Thin-Films on Glass Fibers. *Opt. Mater. Express* **2022**, *12*, 444–457.
- (5) Fedotov, I. V.; Blakley, S.; Serebryannikov, E. E.; Safronov, N. A.; Velichansky, V. L.; Scully, M. O.; Zheltikov, A. M. Fiber-Based Thermometry Using Optically Detected Magnetic Resonance. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, No. 261109.
- (6) Kucsko, G.; Maurer, P. C.; Yao, N. Y.; Kubo, M.; Noh, H. J.; Lo, P. K.; Park, H.; Lukin, M. D. Nanometre-Scale Thermometry in a Living Cell. *Nature* **2013**, *500*, 54–58.
- (7) Tsukamoto, M.; Ito, S.; Ogawa, K.; Ashida, Y.; Sasaki, K.; Kobayashi, K. Accurate Magnetic Field Imaging Using Nanodiamond Quantum Sensors Enhanced by Machine Learning. *Sci. Rep.* **2022**, *12*, No. 13942.
- (8) Wu, Y.; Alam, M. N. A.; Balasubramanian, P.; Ermakova, A.; Fischer, S.; Barth, H.; Wagner, M.; Raabe, M.; Jelezko, F.; Weil, T. Nanodiamond Theranostic for Light-Controlled Intracellular Heating and Nanoscale Temperature Sensing. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 3780–3788.
- (9) Vavra, J.; Rehor, I.; Rendler, T.; Jani, M.; Bednar, J.; Baksh, M. M.; Zappe, A.; Wrachtrup, J.; Cigler, P. Supported Lipid Bilayers on Fluorescent Nanodiamonds: A Structurally Defined and Versatile Coating for Bioapplications. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, No. 1803406.
- (10) Gorrini, F.; Giri, R.; Avalos, C. E.; Tambalo, S.; Mannucci, S.; Basso, L.; Bazzanella, N.; Dorigoni, C.; Cazzanelli, M.; Marzola, P.; Miotello, A.; Bifone, A. Fast and Sensitive Detection of Paramagnetic Species Using Coupled Charge and Spin Dynamics in Strongly Fluorescent Nanodiamonds. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 24412–24422.
- (11) Martínez, F. P.; Nusantara, A. C.; Chipaux, M.; Padamati, S. K.; Schirhagl, R. Nanodiamond Relaxometry-Based Detection of Free-Radical Species When Produced in Chemical Reactions in Biologically Relevant Conditions. *ACS Sens.* **2020**, *5*, 3862–3869.
- (12) Filipkowski, A.; Mrózek, M.; Stepniowski, G.; Kierdaszuk, J.; Drabińska, A.; Karpate, T.; Głowacki, M.; Ficek, M.; Gawlik, W.; Buczyński, R.; Wojciechowski, A.; Bogdanowicz, R.; Klimczak, M. Volumetric Incorporation of NV Diamond Emitters in Nanostructured F2 Glass Magneto-Optical Fiber Probes. *Carbon* **2022**, *196*, 10–19.
- (13) Patel, R. N.; Schröder, T.; Wan, N.; Li, L.; Mouradian, S. L.; Chen, E. H.; Englund, D. R. Efficient Photon Coupling from a Diamond Nitrogen Vacancy Center by Integration with Silica Fiber. *Light Sci. Appl.* **2016**, *5*, e16032.
- (14) Fedotov, I. V.; Safronov, N. A.; Shandarov, Y. A.; Tashchilina, A. Y.; Fedotov, A. B.; Nizovtsev, A. P.; Pustakhod, D. I.; Chizevski, V. N.; Matveeva, T. V.; Sakoda, K.; Kilin, S. Y.; Zheltikov, A. M. Photonic-Crystal-Fiber-Coupled Photoluminescence Interrogation of

Nitrogen Vacancies in Diamond Nanoparticles. *Laser Phys. Lett.* **2012**, *9*, 151–154.

(15) Schröder, T.; Fujiwara, M.; Noda, T.; Zhao, H.-Q.; Benson, O.; Takeuchi, S. A Nanodiamond-Tapered Fiber System with High Single-Mode Coupling Efficiency. *Opt. Express* **2012**, *20*, 10490–10497.

(16) Ruan, Y.; Ji, H.; Johnson, B. C.; Ohshima, T.; Greentree, A. D.; Gibson, B. C.; Monro, T. M.; Ebendorff-Heidepriem, H. Nanodiamond in Tellurite Glass Part II: Practical Nanodiamond-Doped Fibers. *Opt. Mater. Express* **2015**, *5*, 73–87.

(17) Bai, D.; Huynh, M. H.; Simpson, D. A.; Reineck, P.; Vahid, S. A.; Greentree, A. D.; Foster, S.; Ebendorff-Heidepriem, H.; Gibson, B. C. Fluorescent Diamond Microparticle Doped Glass Fiber for Magnetic Field Sensing. *APL Mater.* **2020**, *8*, No. 081102.

(18) Patoary, N. H.; Rai, A.; Patel, K. P.; Rebecca, A.; Zhang, W.; Ulrich, A. J.; Galib, M.; Desai, T.; Zivanovic, S.; Yousufuddin, M.; Moore, A. L.; Radadia, A. D. Directed Covalent Assembly of Nanodiamonds into Thin Films. *Diamond Relat. Mater.* **2020**, *101*, No. 107605.

(19) Nishimura, Y.; Oshimi, K.; Umehara, Y.; Kumon, Y.; Miyaji, K.; Yukawa, H.; Shikano, Y.; Matsubara, T.; Fujiwara, M.; Baba, Y.; Teki, Y. Wide-Field Fluorescent Nanodiamond Spin Measurements toward Real-Time Large-Area Intracellular Thermometry. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, No. 4248.

(20) Liu, X.; Cui, J.; Sun, F.; Song, X.; Feng, F.; Wang, J.; Zhu, W.; Lou, L.; Wang, G. Fiber-Integrated Diamond-Based Magnetometer. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, No. 143105.

(21) Henderson, M. R.; Gibson, B. C.; Ebendorff-Heidepriem, H.; Kuan, K.; Afshar V, S.; Orwa, J. O.; Aharonovich, I.; Tomljenovic-Hanic, S.; Greentree, A. D.; Prawer, S.; Monro, T. M. Diamond in Tellurite Glass: A New Medium for Quantum Information. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2806–2810.

(22) Filipkowski, A.; Mrózek, M.; Stępniewski, G.; Glowacki, M.; Pysz, D.; Gawlik, W.; Buczyński, R.; Klimczak, M.; Wojciechowski, A. Magnetically Sensitive Fiber Probe with Nitrogen-Vacancy Center Nanodiamonds Integrated in a Suspended Core. *Opt. Express* **2022**, *30*, 19573–19581.

(23) Bian, C.; Li, M.; Cao, W.; Hu, M.; Chu, Z.; Wang, R. Robust Integration of Nitrogen-Vacancy Centers in Nanodiamonds to Optical Fiber and Its Application in All-Optical Thermometry. *Chin. Opt. Lett.* **2021**, *19*, No. 120601.

(24) Rabeau, J. R.; Huntington, S. T.; Greentree, A. D.; Prawer, S. Diamond Chemical-Vapor Deposition on Optical Fibers for Fluorescence Waveguiding. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, No. 134104.

(25) Schröder, T.; Schell, A. W.; Kewes, G.; Aichele, T.; Benson, O. Fiber-Integrated Diamond-Based Single Photon Source. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 198–202.

(26) Briand, E.; Humblot, V.; Landoulsi, J.; Petronis, S.; Pradier, C.-M.; Kasemo, B.; Svedhem, S. Chemical Modifications of Au/SiO₂ Template Substrates for Patterned Biofunctional Surfaces. *Langmuir* **2011**, *27*, 678–685.

(27) Klimpovuz, C. R.; Oliveira, M. M. 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) and Heat Treatment: A Novel and Simple Route for Gold Nanoparticles Anchored on Silica Substrate. *Chem. Pap.* **2021**, *75*, 2639–2646.

(28) Kim, J.; Cho, J.; Seidler, P. M.; Kurland, N. E.; Yadavalli, V. K. Investigations of Chemical Modifications of Amino-Terminated Organic Films on Silicon Substrates and Controlled Protein Immobilization. *Langmuir* **2010**, *26*, 2599–2608.

(29) Kim, J.; Hologing, G. J.; Somorjai, G. A. Curing Induced Structural Reorganization and Enhanced Reactivity of Amino-Terminated Organic Thin Films on Solid Substrates: Observations of Two Types of Chemically and Structurally Unique Amino Groups on the Surface. *Langmuir* **2011**, *27*, 5171–5175.

(30) Aissaoui, N.; Bergaoui, L.; Landoulsi, J.; Lambert, J.-F.; Boujday, S. Silane Layers on Silicon Surfaces: Mechanism of Interaction, Stability, and Influence on Protein Adsorption. *Langmuir* **2012**, *28*, 656–665.

(31) Metwalli, E.; Haines, D.; Becker, O.; Conzone, S.; Pantano, C. G. Surface Characterizations of Mono-, Di-, and Tri-Aminosilane Treated Glass Substrates. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *298*, 825–831.

(32) Kim, J.; Seidler, P.; Fill, C.; Wan, L. S. Investigations of the Effect of Curing Conditions on the Structure and Stability of Amino-Functionalized Organic Films on Silicon Substrates by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Ellipsometry, and Fluorescence Microscopy. *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 3323–3330.

(33) Silva, E. A.; Trindade, F. Z.; Reskalla, H. N. J. F.; de Queiroz, J. R. C. Heat Treatment Following Surface Silanization in Rebonded Tribochemical Silica-Coated Ceramic Brackets: Shear Bond Strength Analysis. *J. Appl. Oral Sci.* **2013**, *21*, 335–340.

(34) Jani, M.; Mrózek, M.; Nowakowska, A. M.; Leszczenko, P.; Gawlik, W.; Wojciechowski, A. M. Role of High Nitrogen-Vacancy Concentration on the Photoluminescence and Raman Spectra of Diamond. *Phys. Status Solidi (a)* **2023**, *220*, No. 2200299.

(35) Stepien, R.; Cimek, J.; Pysz, D.; Kujawa, I.; Klimczak, M.; Buczyński, R. Soft Glasses for Photonic Crystal Fibers and Microstructured Optical Components. *Opt. Eng.* **2014**, *53*, No. 071815.

(36) Morova, B.; Bavili, N.; Yaman, O.; Yigit, B.; Zeybel, M.; Aydin, M.; Dogan, B.; Kasztelan, R.; Pysz, D.; Buczyński, R.; Kiraz, A. Fabrication and Characterization of Large Numerical Aperture, High-Resolution Optical Fiber Bundles Based on High-Contrast Pairs of Soft Glasses for Fluorescence Imaging. *Opt. Express* **2019**, *27*, 9502–9515.

(37) Wojciechowski, A. M.; Mrózek, P. N. M.; Sycz, K.; Kruk, A.; Ficek, M.; Glowacki, M.; Bogdanowicz, R.; Gawlik, W. Optical Magnetometry Based on Nanodiamonds with Nitrogen-Vacancy Color Centers. *Materials* **2019**, *12*, No. E2951.

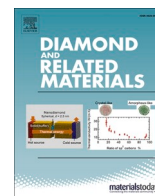
(38) Reineck, P.; Trindade, L. F.; Havlik, J.; Stursa, J.; Heffernan, A.; Elbourne, A.; Orth, A.; Capelli, M.; Cigler, P.; Simpson, D. A.; Gibson, B. C. Not All Fluorescent Nanodiamonds Are Created Equal: A Comparative Study. *Part. Part. Syst. Charact.* **2019**, *36*, No. 1900009.

(39) Binder, J. M.; Stark, A.; Tomek, N.; Scheuer, J.; Frank, F.; Jahnke, K. D.; Müller, C.; Schmitt, S.; Metsch, M. H.; Unden, T.; Gehring, T.; Huck, A.; Andersen, U. L.; Rogers, L. J.; Jelezko, F. Qudi: A Modular Python Suite for Experiment Control and Data Processing. *SoftwareX* **2017**, *6*, 85–90.

(40) Mrózek, M.; Mlynarczyk, J.; Rudnicki, D. S.; Gawlik, W. Circularly Polarized Microwaves for Magnetic Resonance Study in the GHz Range: Application to Nitrogen-Vacancy in Diamonds. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, No. 013505.

(41) Rondin, L.; Tetienne, J.-P.; Hingant, T.; Roch, J.-F.; Maletinsky, P.; Jacques, V. Magnetometry with Nitrogen-Vacancy Defects in Diamond. *Rep. Prog. Phys.* **2014**, *77*, No. 056503.

(42) Dréau, A.; Lesik, M.; Rondin, L.; Spinicelli, P.; Arcizet, O.; Roch, J.-F.; Jacques, V. Avoiding Power Broadening in Optically Detected Magnetic Resonance of Single NV Defects for Enhanced DC Magnetic Field Sensitivity. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, No. 195204.



Self-assembled concentric stripes of diamond particles by a pinning-depinning mechanism

Paulina Czarnecka-Trela^{a,*}, Adam M. Wojciechowski^a, Mariusz Mrózek^a, Maciej J. Głowacki^b, Robert Bogdanowicz^b, Wojciech Gawlik^{a,*}

^a Institute of Physics, Jagiellonian University, Lojasiewicza 11, 30-348 Krakow, Poland

^b Department of Metrology and Optoelectronics, Faculty of Electronics, Telecommunications and Informatics, Gdansk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Microdiamonds
Self-assembling
Pinning-depinning mechanism
Self-organized deposits
Evaporation-related patterns

ABSTRACT

We describe the novel mechanism of spontaneous formation of the concentric stripe patterns of microdiamonds via gradual solvent evaporation from a suspension confined in a teardrop well. The self-organized patterns exhibit a series of arcs with regular spacings varying between hundreds of micrometers and millimeters. They result from an interplay between the directional forced circulation of the solvent and a stick-slip movement of its contact line during the gradual drying of the suspension. We reveal the mechanism of the phenomenon and discuss the effects of various parameters on the obtained structures.

1. Introduction

Numerous studies over the last decades have focused on the interplay between evaporation and particle deposition. Evaporation as a method to control small particle assemblies (from molecules to colloids) appears to be a promising and rather simple technique for the fabrication of regular patterns of deposited particles [1–6].

Evaporation-related patterns are useful as an efficient and economical method for self-assembly techniques [7] and the construction of device-oriented structures [8,9]. They are also important for the reduction of print and coating inhomogeneities [8,10,11] and for the production and control of specific structures that allow controlled surface functionalization [12]. The latter also includes the self-assembly during the evaporation of liquid suspensions. In these processes, the capillary bridge [13,14] creates a meniscus at the contact line, and a stick-slip motion of its interface produces regular quasi-periodic stripe patterns [7] like the concentric ring patterns reported in many studies [1,14–16].

Well-known examples of such patterns are *coffee rings* which arise due to capillary and Marangoni flows in freely evaporating suspensions of insoluble particles [17–20]. They have a powerful impact on the spatial distributions and properties of the nanoparticle deposits obtained

[7,14,16,21–25].

The colloidal behavior of diamond particles (DPs) depends not only on the properties of the particles but also on the chemical composition and pH of the dispersion medium [26]. The discovery of spontaneous self-assembly of the DPs has shed new light on the colloidal properties of these particles. One of the factors inducing or preventing the self-assembly of DPs is their surface moieties. Jirásek et al. [27] found that hydrogenated detonation nanodiamonds (DNDs) functionalized with reactive oxygen species tend to self-assemble into chain-like structures after deposition on Si substrates, contrary to non-functionalized hydrogenated DNDs. Chang et al. [28] reported that DNDs suspended in water without any surfactants tend to dynamically form lace-like networks rather than remain single particles. Yoshikawa et al. [29] proved that this self-assembly could be prevented by coating the particles with polyglycerol and increasing the ionic strength of the dispersion medium. El-Demrashed et al. [30] showed that the sizes and shapes of agglomerates spontaneously self-assembled from DNDs in water are significantly affected by the concentration of the diamond particles, while the salt content (NaCl) in the range of 0.005–1 mM has a negligible influence. Opletal et al. [31] applied molecular dynamics simulations to verify the impact of the morphologies, polydispersity, and surface potentials of the DPs on the outcomes of the self-assembly of the particles in a vacuum.

Abbreviations: DPs, diamond particles; NV, nitrogen vacancy; IPA, isopropanol; DNDs, detonation nanodiamonds; PSD, Particle size distribution; DLS, dynamic light scattering.

* Corresponding authors.

E-mail addresses: paulina.n.czarnecka@doctoral.uj.edu.pl (P. Czarnecka-Trela), wojciech.gawlik@uj.edu.pl (W. Gawlik).

<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110783>

Received 4 July 2023; Received in revised form 29 November 2023; Accepted 29 December 2023

Available online 3 January 2024

0925-9635/© 2024 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

In many cases, self-assembly of the DPs is specifically engineered and deliberately induced to develop controllable arrangements of the particles or to create novel hybrid particles. Shulevitz et al. [32] trapped 40 nm-sized, nitrogen vacancy (NV) centers-containing DPs from an aqueous suspension in cylindrical traps manufactured in a polymer template via electron beam lithography. The removal of the template has left an array of evenly distributed diamond particles, enabling automated characterization of the optical properties of the NV centers. Li et al. [33] used self-assembling to integrate combretastatin A4 with DPs functionalized by protamine sulfate. The resulting biocompatible complexes enabled the combination of anti-angiogenesis therapy with photothermal therapy against liver cancer. Hybridization of complementary sequences of DNA was used by both Liang et al. [34] and Schmidheini et al. [35] to create conjugates of gold nanoparticles and fluorescent DPs via self-assembling with the aim of enhancing the emission dynamics of NV centers through the localized surface plasmon resonance of gold.

The present paper deals with the mechanism for the formation of diamond micro- and nanocrystal patterns generated through the evaporation of liquid confined within a “teardrop” microslide cavity. The coverslip eliminated the evaporation above the cavity wall, thus the process occurred only at its edge from a thin layer of liquid between glass surfaces. After evaporation of the solvent, specific patterns were present at the bottom of the cavity. We analyze their characteristics for different solvents. The observed patterns depend on various parameters, such as the size of the diamond, solvent, and cavity geometry. This paper describes the novel mechanism that leads to the formation of the stripe patterns and discusses the dependence of their properties (number of stripes, length, and spacings) on various factors. It resembles the arrangement utilizing a capillary bridge described in [13] yet with several important differences: in our setup, we have an opposite geometry to that of [13,14], the evaporation rate is not regular, and most importantly, the dynamics of the process is controlled by a directional geometry-determined suspension circulation, which dominates other flows in the liquid.

Our study elucidates a direct correlation between the unique surface chemistry and the behavior of diamonds and its impact on material properties. The microcrystalline diamond particles analyzed here display stochastic morphologies, a direct result of the ball milling process. This contrasts with other nanoparticles, often characterized by uniform shapes conducive to isotropic self-assembly processes, both chemical and physical, which are less prevalent in diamond structures. Central to our investigation is the observation of the dynamic surface modifications in diamond particles. These modifications are attributed to oxidation and deprotonation processes, markedly altering the stability and zeta potential. Such alterations significantly impact the assembly behavior of these particles, a phenomenon intrinsically associated with distinct diamond’s characteristics [36–39].

2. Materials and methods

We used sub-micrometer DPs suspensions made in-house from particles obtained by disintegration of fluorescent diamond powder (MDNVN1umHi, Adamas Nanotechnologies Inc.) with a dominant particle size fraction equal to 700–750 nm. The ultrasonic disintegration of diamonds in the solvents was carried out using a Bandelin Sonopuls HD 4200 homogenizer (Berlin, Germany). No abrasive has been used in the process, allowing particles to be crushed only as a result of collisions between them. The suspensions were prepared by 20 min long high-power pulsed ultrasound sonication (50 % duty cycle), which disintegrated the DPs aggregates while having a marginal effect on the mean grain size.

The suspensions were prepared using four different solvents: methanol (purity: ≥ 99.9 % A.C.S grade), isopropanol (purity: ≥ 99.9 % A.C.S grade), ethanol (purity: 96 %, ethanol-water solution) and deionized water. Each suspension that we used had an DPs mass concentration of

0.1 %. Although we mainly worked with sub-micrometer DPs, we also used the 140-nm size suspension (NDNV140nmMd-1.5 ppm-10 ml, Adamas Nanotechnologies Inc., Raleigh, NC, USA) to verify the effect of the diamond size on the results of the experiment.

Particle size distribution (PSD) in each suspension used in this study was measured via dynamic light scattering (DLS) with the Zetasizer Nano ZS particle analyzer (Malvern Panalytical, UK) equipped with a 633 nm laser. The analyzer is suitable to measure size distributions for particles with diameters in the range of 0.3 nm–10 μ m [40]. Each suspension was measured in the backscatter configuration (light collected at an angle of 173°) and measurements were repeated 3 times. The Zetasizer Nano ZS has also been used to evaluate zeta potentials of the diamond particles dispersed in different liquids. For that purpose the suspensions were placed in standard, disposable folded capillary cells (DTS1070).

A microscope glass slide (25 \times 76 mm in size and 1 mm in thickness) with a spherical cap cavity with a diameter of 15 mm and a depth equal to 0.41 ± 0.01 mm was filled with 40 μ l of suspension. To confine the liquid, the standard 22 \times 22 mm coverslip of 0.13–0.17 mm thickness was pulled over the well, taking care to avoid trapping air bubbles. Since the cover glass did not perfectly seal the cavity, the evaporation was confined but not eliminated and proceeded with a low rate determined by the imperfections of the glass surface contact (Suppl. Mater. Video 1 – Preparation).

The deposited patterns were observed with optical microscopy with white-light illumination (DNT DigiMicro Profi USB 5 Mpx) and scanning electron microscopy (SEM) (HITACHI S-4700 microscope with the NORAN Vantage microanalysis system). Due to relatively low deposit density, the light intensity scattered off the diamond particles can be taken as the measure of the scatterer’s density, that is, in the first approximation, they represent the particle density. The dewetting and pattern formation processes were also recorded by the microscope camera (Moticam 2) and the recorded images and movies were analyzed with image analysis software (ImageJ). Experiments were carried out in air at room temperature (around 22 °C).

3. Results

The most important stages of the sample evolution on a time scale of minutes to hours are described below.

3.1. Mechanisms of the pattern formation

The main steps of pattern formation are schematically illustrated in Fig. 1. The liquid trapped in sealed well evaporates slowly at the edge of the cavity. Since the glass surfaces of a coverslip and a microslide are not perfectly flat and well-matching, the capillary force at the edge of the well has different values depending on the size of these imperfections. Small air bubbles enter the well at the spot where the capillary forces are the weakest, breaking the rotational symmetry around the edge of the cavity. The position of the bubble stream entrance spot is specific for each sample and generally remains stable over the entire evaporation cycle (except for <5 % of cases). The air-bubble stream moves DPs from the bottom of the well creating the inlet channel – a straight line region without DPs. Circulation forced by the directional air-bubble stream along the inlet channel moves DPs towards the tip of the contact angle shown by the arrow in Fig. 1b, where they accumulate and pin the contact liquid-air line. Simultaneously, the solvent evaporates and the central bubble keeps expanding. Since its contact line is pinned, the DPs are further deposited at the tip of the meniscus wetting angle and form a ring/arc-shape “rib” (Suppl. Mater. Video 2 – Inlet channel). Generally, the first rib constitutes a nearly full ring, since it is caused by a complete circumfluence of the big central bubble by the small-bubble flow. Eventually, the forces on the contact line overcome the pinning force, and the contact line jumps abruptly to the next equilibrium position placed closer to the perimeter of the well (Fig. 1c).

After the formation of the first rib, the phenomenon exhibits regular repetitive dynamics with the key role played by the pinning-depinning, or the stick-and-slip mechanism, similar to that observed in other studies, e.g. [1,4,22,25,41]. This dynamics is determined by the competition between the forces on the contact line of the liquid ring around the central bubble and the pinning force, or by the properties of the so-called capillary bridge [13]. Each repetition of this mechanism creates another rib in the observed pattern (Fig. 1c).

Fig. 2(a) depicts a photograph of a typical pattern that appears during the evaporation of DPs suspension in isopropanol (IPA) and exhibits features related to all the stages discussed above. More details are visible in the attached movies. Fig. 2(b) and (c) shows the SEM image and the fluorescence scan image, respectively, of an expanded section of the stripe pattern depicted in Fig. 2(a).

3.2. Pinning-depinning (stick & slip) mechanism

The observations described above are manifestations of a special type of capillary effect, the capillary bridge that is described by the Laplace equation [42–44]. For the capillary bridge, it can be assumed that the stick-slip motion emerges from a competition between the force generated by the Laplace pressure and the anchoring friction force caused by the defects of the solid surface [45], in particular, the DPs deposit as in our case. The contact line pinning depends on the local concentration of the suspension the evaporation conditions and the particular influx rate of small air bubbles [46]. While the above references describe the salient features of the effect [42–45], in this work we focus on the qualitative description of the effect, with a particular emphasis on general pattern symmetry and morphology described in Section 3.3 and critical parameters such as particle size and solvent colloidal stability (Sections 3.3.2 and 3.3.3).

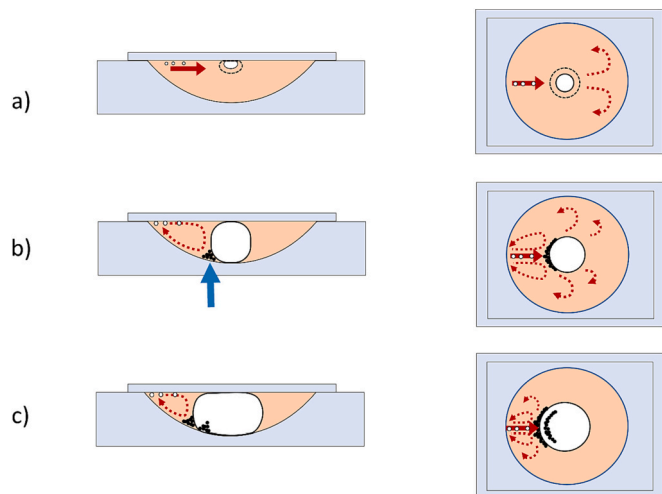


Fig. 1. Schematic of various stages of the solvent evaporation and formation of the DPs patterns. The left column shows cross-sections through the cavity and the cover slip; right – the top view. The orange color marks the liquid. Red arrows indicate liquid circulation within the cavity forced by air bubble stream, white dots symbolize air bubbles, and black dots the DPs deposit.

(a) small air bubbles (white dots) stream along the inlet channel towards the center of the cavity as shown by the red arrow and the central air bubble increases.

(b) after the central air bubble touches the bottom of the cavity, the air-liquid meniscus is formed. Air bubbles streaming towards the center create directional flow in the liquid that deposits DPs (black dots) at the tip of the wetting angle of the meniscus (shown by blue solid arrow).

(c) the stick and slip movement: the deposited DPs pin the liquid to the cavity bottom, yet the volume of the air bubble and strength of the capillary force keep increasing until the contact line of the expanding central bubble jumps to a new position where it is pinned again.

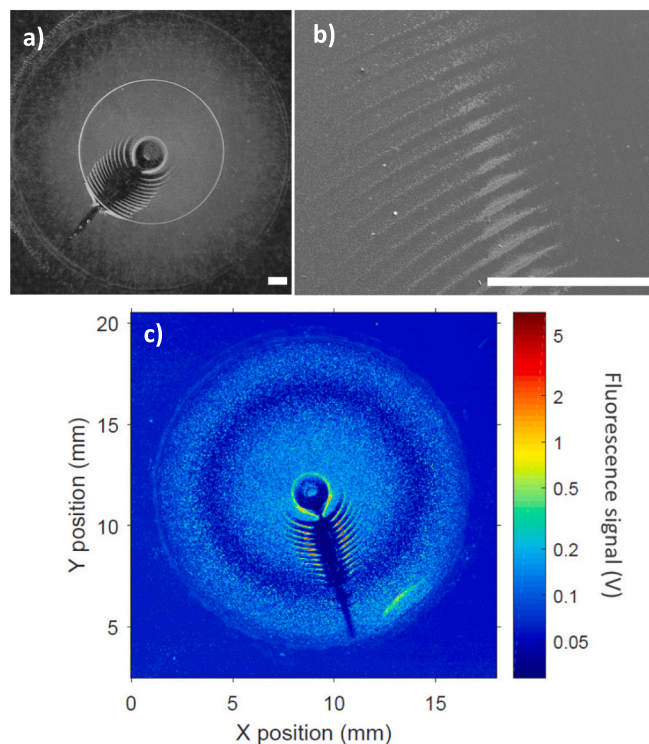


Fig. 2. Typical example of incomplete evaporation of DPs suspension in IPA: a) photograph illustrating the main stages of the evaporation patterns. Well-visible are: an inlet channel with individual small bubbles, the central air bubble, the developed rib structure, and a significant broadening of the inlet channel around the skeleton; b) SEM image with typical example of concentric stripe-patterns of diamonds; c) fluorescence scan image recorder on a confocal optical microscope setup. The size of the scale bar (white line) is 1 mm.

The evaporation of the solvent and the influx of small air bubbles into the cavity result in the expansion of the central bubble. Such an expansion moves the DPs deposit on the bottom of the well, the so-called, plough effect. It is associated with an increase in friction force on the contact line between three phases: air, DPs suspension, and glass well surface. The contact line moves slowly, slips, and the wetting angle at the contact line increases. Eventually, all forces are balanced and the contact line becomes stick or pinned by the diamond deposit at the bottom of the well. After pinning, the air-bubble pressure keeps increasing, and at some point the pinned contact line exerts a fast slip movement to a new equilibrium position, where it may be pinned again. Thus, the observed phenomenon results from a competition of all relevant forces: the capillary force, air pressure, and friction which lead to a repeated sequence of slip and stick movement that create the observed self-organized patterns of DPs deposit.

Thus, two kinds of slips may occur, the slow one, when the contact line is not pinned, or the rapid one, otherwise (Fig. 3). They both have been observed in our experiments: the slow slip is conveniently visible when the influx rate is low (Suppl. Mater. Video 3 – Slow slip) and one observes a systematic slow increase of the central bubble size without substantial change of the DPs distribution in the cavity, that is almost no rib movement. On the other hand, the quick slip (Suppl. Mater. Video 4 – Quick slip) occurs when a larger portion of air bubbles is injected into the central bubble. It is associated with an abrupt jump-like increase of the central bubble, vigorous rearranging of the DPs distribution, and formation of a new rib (Suppl. Mater. Video 4 – Quick slip).

3.3. Morphology of the deposited patterns

3.3.1. General pattern symmetry

The mechanisms discussed above are responsible for the specific fish

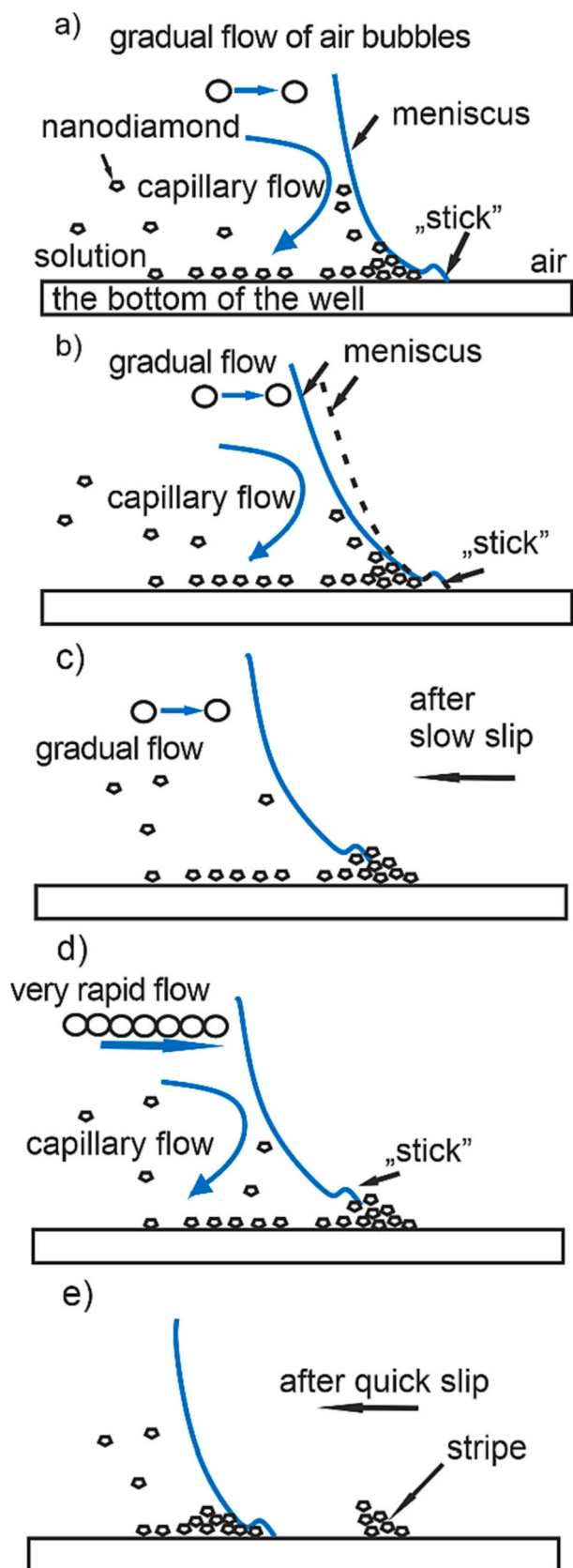


Fig. 3. Stick-slip movement of the contact line. Scenario for the stripe pattern formation similar to that described by Chen et al. [46]

skeleton-like appearance of the DPs patterns obtained after complete evaporation. The deposited pattern depends on many parameters, some well controlled, like the organized geometry, size of the DPs, and the kind of the solvent, but others are rather erratic in the experiment performed where the uncontrolled evaporation rate seems to be the most relevant factor. Despite the irregularity of the evaporation rate, >70 % of about 70 investigated samples characteristic structures with specific symmetry are well visible and characterized by three elements:

- i) a straight, empty line determined by the directional flow of air bubbles and the forced circulation of the suspension particles in the inlet channel that constitutes the skeleton's "spine";
- ii) arched stripes, which form the ribs of the skeleton. They are the result of the deposition of DPs and the stick-slip mechanisms discussed above (see Fig. 2(b));
- iii) a "head" formed by the circumfluence of the first central air bubble, according to Fig. 1(b).

3.3.2. Typical evaporation patterns and solvent effect

Once established, the directional flow remained stable for the entire evaporation cycle except for a few cases (<5 %) when a change in the entrance position of the inlet channel was observed (Fig. 4). The inlet channel (the skeleton's spine) was broadened by the backward circulation (recoil) from the central bubble (Suppl. Mater. Video 5 – Circulation) with a broadening degree strongly dependent on the kind of solvents: isopropanol, methanol, ethanol, and water. As seen in Fig. 5, the observed patterns demonstrated a strong dependence of their morphology on the type of solvent.

Qualitatively, the structures observed with isopropanol (IPA) (Fig. 5 (a)) had regular shapes of repetitive symmetrical arched skeleton ribs and were most stable and reproducible. They illustrated the mechanisms discussed above (Sections 3.1, 3.2) with the highest accuracy.

The patterns obtained with methanol (Fig. 5(b)) also exhibited a distinct fish skeleton-like structure with the spine and ribs, but the ribs were wider and less regular than those of IPA, and had irregular broken ends and visible gaps. Most likely, this resulted from a more dynamic recoil effect of the central bubble after a quick slip. Its consequence was a significant broadening of the input channel and a barely visible rib structure around the center of the well. The ends of the ribs are broadened by pushing the deposit through the slipping interface (a "plough effect" - Suppl. Mater. Video 5 – Circulation). The ribs that were more distant from the center were less distorted by the recoil effects and better visible.

The most characteristic feature of the ethanol patterns (Fig. 5(c)) were the ribs in the form of regular concentric rings broken by a well-visible, regular spine without DPs. The almost perfect circular stripes demonstrated that, in ethanol, the DPs completely circumfluent the central bubble. Moreover, there is a visible modulation of the amplitude of the stripes, which may be caused by some liquid oscillations before complete evaporation.

The patterns seen with the water suspensions (Fig. 5(d,e)) differed most strongly from the other ones. In particular, they did not show regular and symmetric patterns similar to those of fish skeleton-like structures. Instead, they had rather a chaotic shape. The patterns recorded with sub-micron DPs suspension exhibited some repeatability, but those seen with 140 nm DPs showed just a single ring with short fingers or spokes, similar to that described in Weon and Je [47]

Fig. 6 presents two typical rib profiles measured with IPA. The depicted profiles represent the distribution of the scattered light intensity with white-light illumination. They were measured along the broken lines marked in the insets to indicate the highest fringe (rib) contrast. As seen in both plots, the fringe contrast reaches nearly 100 %, which demonstrates very efficient modulation of the DPs density by the revealed mechanisms.

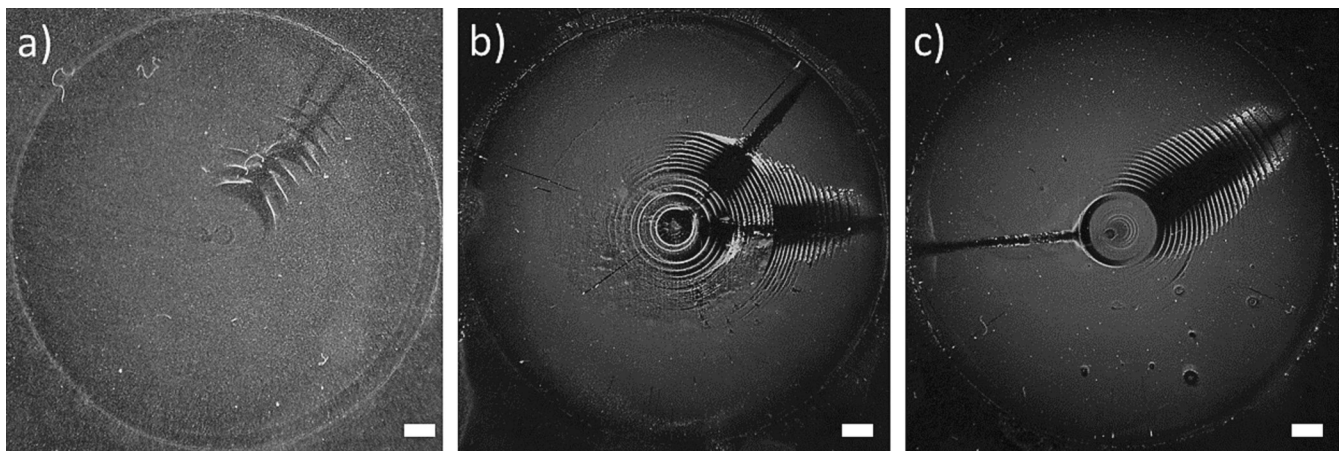


Fig. 4. Examples of changing the inlet channel during evaporation (observed with IPA). Panel (b) depicts an interesting event of a change of the inlet channel followed by a return to the initial one. The size of the scale bar (white line) is 1 mm.

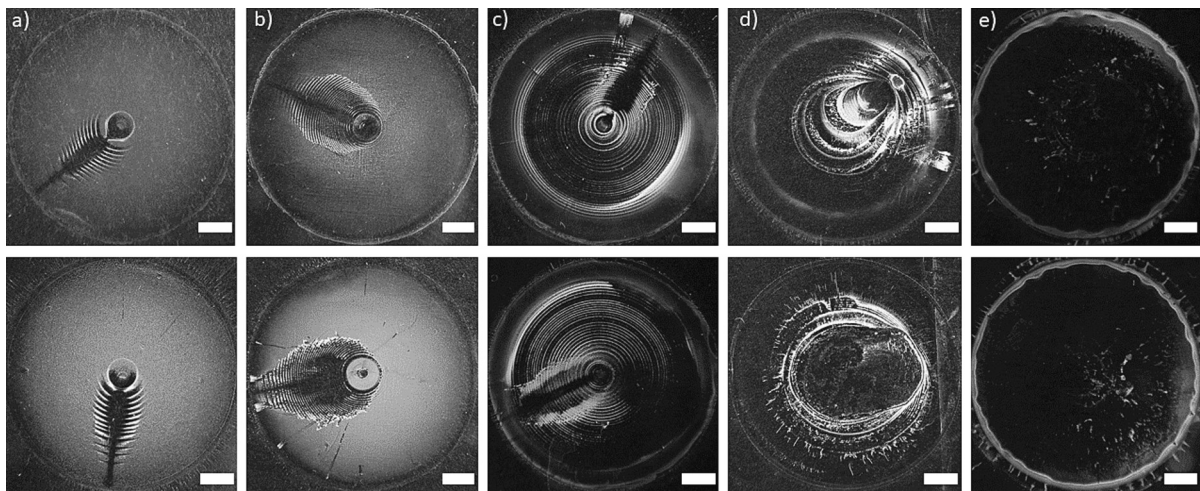


Fig. 5. Typical evaporation patterns obtained with various solvents: (a) isopropanol, (b) methanol, (c) ethanol (d), and (e) water. The suspensions were prepared with sub-micron DPs, except for (e) which was measured with 140 nm DPs. For each solution two representative patterns are presented. The size of the scale bar is 2 mm (white lines).

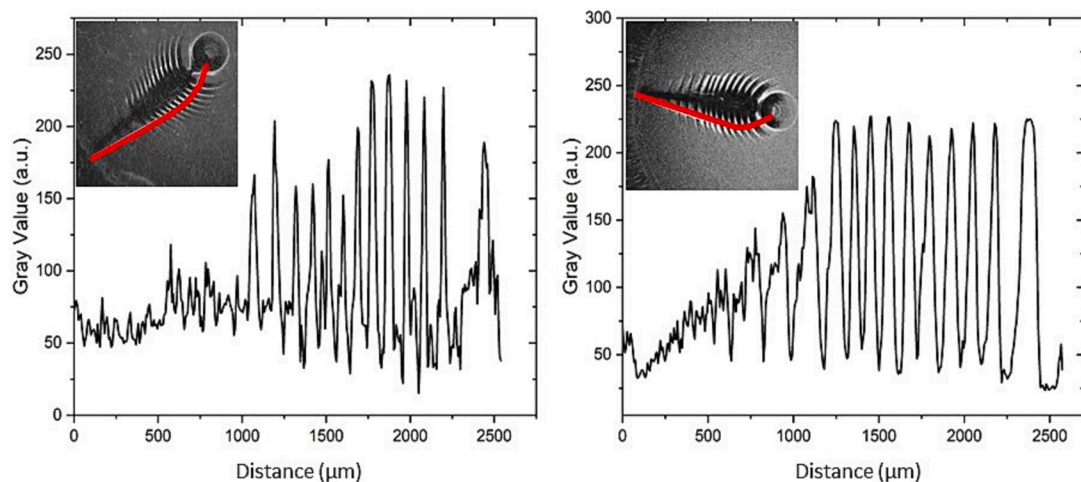


Fig. 6. Rib density profiles of DP-deposit patterns that occur with isopropanol and are presented in Fig. 5(a). The red lines in the insets depict the contours of a maximum modulation.

3.3.3. Impact of colloidal stability

On the basis of the investigated mechanism of the pattern development and structures obtained from the suspensions in different solvents, it may be stated that the colloidal properties of the diamond suspensions

affect the deposition of diamond particles in the stripes form. The dispersion media affect the tendency of DPs to flocculate and sediment, which impacts their accumulation at the tip of the contact angle of the bottom liquid-air meniscus, and the formation of the ribs. Varied

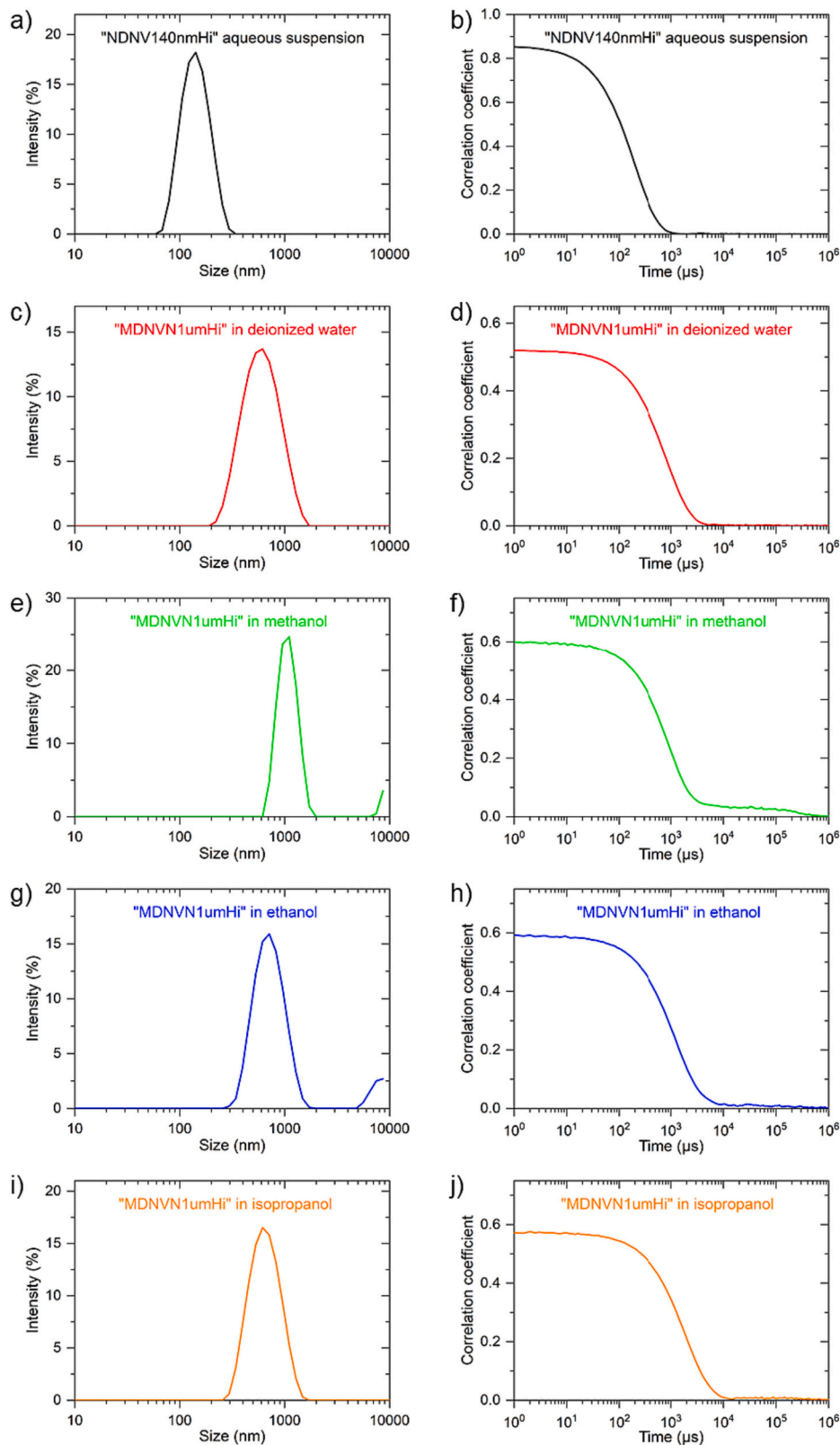


Fig. 7. Results of DLS measurements: particle size distributions (a, c, e, g, i) and correlograms (b, d, f, h, j) for aqueous suspension of “NDNV140nmHi” (a–b), and powdered “MDNVN1umHi” suspended in deionized water (c–d), methanol (e–f), ethanol (g–h), and isopropanol (i–j).

colloidal behavior of diamond particles dispersed in different media is visible in the results of dynamic light scattering (DLS) shown in Fig. 7.

The zeta potentials of the diamond particles along with the dynamic viscosities of their respective dispersion media are presented in Table 1. The vapor pressures of the solvents are also included in the table, as they serve as good indicators of the evaporation rate – a liquid characterized by a higher value of the vapor pressure evaporates more easily due to weak intermolecular forces [48]. Due to the presence of carboxyl moieties on their surfaces, non-modified diamond particles exhibit a negative zeta potential after being dispersed in liquids [49]. Diamonds suspended in deionized water are characterized by the zeta potentials of the highest magnitude. The values obtained for both the 140 nm-sized particles (−44.0 mV) and 700 nm-sized particles (−41.0 mV) indicate a high colloidal stability, confirmed in DLS measurements, which have yielded very repeatable results. The baselines of the correlograms in Fig. 7(b,d) are flat, which confirms that there should be no larger particles and/or agglomerates. Moreover, among the samples prepared from the “MDNVN1umHi” diamonds, the aqueous suspension is characterized by the smallest mean peak size of particles (Fig. 7(c)). Highly stable particles are not expected to sediment and accumulate at the bottom of the cavities. As water is assigned with the lowest vapor pressure among the investigated liquids, it is expected to evaporate relatively slowly. Expansion of the central air bubble in aqueous suspensions may be too slow to create a flow rate high enough to induce directional movement of the diamond particles. Therefore, ribs have not been formed in these cases and the chaotic structures probably result solely from the slow evaporation of water.

Of all the solvents used in the study, methanol is characterized by the lowest dynamic viscosity and the highest volatility due to the largest value of its vapor pressure. Both these properties facilitate fluctuations of the central air bubble and make DPs suspension prone to the recoil effect, resulting in irregularity of the deposited patterns. The DPs suspended in methanol are also characterized by the lowest absolute value of the zeta potential (−27.4 mV), and therefore the lowest colloidal stability among the investigated samples. The instability is further confirmed by the results of DLS measurements (Fig. 7(e,f)). The baseline in the correlogram in Fig. 7(f) is far from flat, with the correlation coefficient not reaching zero until very late, which indicates flocculation of DPs. The particle size distribution (Fig. 7(e)) reveals the presence of a larger fraction of the particles, which due to their size must undergo sedimentation. This fraction starts at $\approx 6.5 \mu\text{m}$ and extends beyond the detection limit ($10 \mu\text{m}$). The DPs suspended in methanol are expected to aggregate and flocculate rapidly throughout the liquid in its entire volume, additionally disturbing the orderliness/regularity of the fish skeleton-like patterns.

Because of its high dynamic viscosity, isopropanol is less prone to fluctuations and the recoil effect. Assessed by the value of the zeta potential (−29.0 mV), the stability of DPs dispersed in isopropanol is slightly higher compared to methanol, though the particles still show a tendency to sediment as displayed by the baseline of the correlogram

Table 1

Zeta potentials of diamond particles suspended in methanol, ethanol, isopropanol, and deionized water along with selected physical properties of the solvents.

	Zeta potential (mV)	Dynamic viscosity (cP) of solvent in 25 °C [50]	Vapor pressure (kPa) of solvent at 25 °C [50]
“MDNVN1umHi” powder suspended in			
Methanol	−27.4	0.544	16.9
Ethanol	−35.9	1.074	7.87
Isopropanol	−29.0	2.038	6.02
Deionized water	−41.0	0.89	3.169
“NDNV140nmHi” aqueous suspension	−44.0	0.89	3.169

(Fig. 7(j)) being noisy in comparison to the aqueous suspension. The diamond particles may accumulate at the tip of the contact angle of the bottom liquid-air meniscus, but their flocculation may occur less rapidly, enabling one to create regular patterns. At the same time, isopropanol does not evaporate as easily as methanol and ethanol (with a smaller value of the vapor pressure), which makes this colloidal system more stable and provides enough time for patterns to form.

3.3.4. Control experiments

We performed three control experiments and each of these measurements included three samples. In the first one, pure isopropanol was evaporated from a cavity slide sealed by a coverslip glass. This did not result in a formation of any fish-skeleton like deposit on the bottom of the well. A very thin and faint organic deposit from solvent was observed only along the edge of the cavity, and it did not show any fluorescence under excitation with 532-nm-wavelength light. The second control experiment included the evaporation of a diamond suspension in isopropanol from an uncovered well. Unconstrained evaporation from the whole cavity surface left a deposit with evenly distributed DPs. In the third control experiment, the slide well was filled halfway with DPs suspension in IPA and sealed with a glass coverslip. The obtained deposit also did not reproduce the regular and symmetric patterns of the fish skeleton-like structure.

4. Discussion

The main result of this work is the identification of mechanisms responsible for the development of structures deposited during confined evaporation of DPs suspensions with various solvents. These structures are the result of the interplay of several factors. Some are well known from other observations, like the Marangoni effect or coffee-ring, but some are novel caused by the specific conditions of the described experiment, like the confined evaporation in a specific well geometry, and/or directional air bubble flow. Although we managed to identify the basic mechanism, the phenomenon is very complex with the contribution of several synergistic mechanisms that were difficult to estimate quantitatively in the described experiments. For example, we observed oscillations of the liquid-air interface that could contribute to the overall dynamics. In our studies, we were focusing on diamond particles because of unique surface chemistry affecting assembly behavior, but we hope that the described mechanism of the pattern formation is a general one and can also occur in other cases.

In contrast to earlier observations, where the radially isotropic Marangoni flows were the main driving force, the effects analyzed here are mainly caused by gradual, confined evaporation and the directional flow of small air bubbles. Stimulated bubble and DPs flows appear to be the most relevant mechanisms that determine the properties of the deposited patterns. Although the flow starts stochastically from a random local leak in the liquid film between two glass surfaces, it determines a regular directional flow to the cavity center and the orientation of the final structure of the deposited pattern.

This study reveals that the orderliness and the regularity of the deposited patterns depend on a combination of several factors, among which there are zeta potential of the particles as well as dynamic viscosity and evaporation rate of the dispersion media. Terminal sedimentation velocity of particles suspended in liquids is directly proportional to their size and inversely proportional to the viscosity of the solvent [29]. Therefore, larger and/or aggregated diamonds are expected to flocculate more rapidly than well-dispersed particles. The size of the particles suspended in liquids is influenced by the zeta potential. Generally speaking, the higher the magnitude of the zeta potential, the stronger the electrostatic repulsion between the particles, and the more well-dispersed they stay. It should also be pointed out that the mathematics used by particle analyzers like the Zetasizer Nano ZS to determine zeta potential of the particles takes into consideration dynamic viscosity of the liquids. According to the equation used, the zeta

potential is directly proportional to the dynamic viscosity of the colloidal system [51]. The evaporation rate of the liquid impacts the inflow of air bubbles along the inlet channel and the expansion of the central air bubble, which results in the directional flow positioning the sedimenting particles at the bottom of the cavity.

The self-assembled patterns described in this study exhibit high spatial density modulation with the contrast reaching 100 % and reveal their potential for application. In particular, they could serve as substrates for selective-area nucleation and growth of diamond crystals using chemical vapor deposition. Moreover, if the observed mechanism of formation could be reproduced with electrically conductive diamond particles (e.g. boron-doped diamonds), the stripes might potentially be used as interdigitated electrodes.

5. Summary & conclusions

In summary, we have demonstrated the formation of concentric stripe patterns through a confined evaporation of an DPs suspension from a spherical cavity slide. A small bubble influx and strong, directional liquid circulation produced a residue with a periodic stripe pattern of diamond particles resembling a fish skeleton. These patterns were formed during the continuous and oscillatory motion of the liquid-air contact line due to the pinning-depinning (or stick and slip) mechanism.

The exact shape of the formed deposit strongly depends on the kind of solvent used. We observed the thinnest spine gap and the highest structure reproducibility with isopropanol, while the most characteristic feature of the ethanol patterns (Fig. 5(c)) were the ribs in the form of regular concentric rings broken by a well-visible regular spine without DPs. The patterns obtained with methanol also exhibited a distinct fish skeleton-like structure with a visible spine and ribs, but the ribs were wider and less regular than those of IPA and had irregular broken ends and visible gaps. These differences are attributed to the better colloidal stability of DPs dispersed in isopropyl alcohol. Unlike alcohols, water suspensions of sub-micron particles and 140 nm DPs did not result in regular and symmetric fish skeleton-like patterns. We have attributed this to a fairly good stability of diamond particles in water since these are not expected to sediment and accumulate at the bottom of the cavity.

The self-assembling processes of creating specific patterns of other particle types are still an open question. In our experiments, the critical parameters turned out to be the particle size and the kind of solvent. Although in our studies the choice of DPs was important because of two reasons: our future applications and the diamond particles' unique surface chemistry impacting its assembly behavior, we believe that the described mechanism of the self-assembling process under conditions of constrained evaporation is to a large extent universal. Thus, we expect that sub-micrometer particles with a density close to that of diamond (3.5 g/cm^3), matched with a proper solvent, ensuring colloidal stability, could produce patterns similar to the ones discussed here. Specifically, interesting candidates could be particles of magnetite (Fe_3O_4 , $d = 5.1 \text{ g/cm}^3$), alumina (Al_2O_3 , 4.0 g/cm^3), rutile (TiO_2 , $d = 4.26 \text{ g/cm}^3$), or zirconia (ZrO_2 , $d = 5.68 \text{ g/cm}^3$). Understanding the mechanism of formation of such a structure may also contribute to understanding of the processes of surface modification through the solvent.

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110783>.

CRedit authorship contribution statement

Paulina Czarnecka-Trela: Conceptualization, Formal analysis, Investigation, Validation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Adam M. Wojciechowski:** Formal analysis, Supervision, Validation, Writing – review & editing. **Mariusz Mrózek:** Conceptualization, Formal analysis, Validation, Writing – review & editing. **Maciej J. Głowacki:** Formal analysis, Investigation, Methodology, Resources, Validation, Writing – review & editing. **Robert Bogdanowicz:** Formal

analysis, Resources, Supervision, Validation, Writing – review & editing. **Wojciech Gawlik:** Formal analysis, Funding acquisition, Methodology, Resources, Validation, Writing – original draft, Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

We declare that we do not have any commercial or associative interest that represents a conflict of interest in connection with the work submitted.

Data availability

The data generated or analyzed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

Acknowledgement

This work is financially supported by the TEAM NET program of the Foundation for Polish Science co-financed by the European Union under the European Regional Development Fund, project POIR.04.04.00-00-1644/18.

References

- [1] Y.J. Chen, K. Suzuki, H. Mahara, T. Yamaguchi, Quasi-logarithmic spacing law in dewetting patterns from the drying meniscus of a polymer solution, *Chem. Phys. Lett.* 529 (2012) 74–78, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.01.046>.
- [2] N.J. Suematsu, Y. Ogawa, Y. Yamamoto, T. Yamaguchi, Dewetting self-assembly of nanoparticles into hexagonal array of nanorings, *J. Colloid Interface Sci.* 310 (2) (2007) 648–652, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.037>.
- [3] R.A. Farrell, N. Kehagias, M.T. Shaw, V. Reboud, M. Zelsmann, J.D. Holmes, C.M. S. Torres, M.A. Morris, Surface-directed dewetting of a block copolymer for fabricating highly uniform nanostructured microdroplets and concentric nanorings, *ACS Nano* 5 (2) (2011) 1073–1085, <https://doi.org/10.1021/nn102720m>.
- [4] Kuniaki Nagayama Eiki Adachi ASD, Stripe patterns formed on a glass surface during droplet evaporation, *Langmuir* 11 (1995) 1057–1060.
- [5] O. Karthaus, L. Gråsjö, N. Maruyama, M. Shimomura, Formation of ordered mesoscopic polymer arrays by dewetting, *Chaos* 9 (2) (1999) 308–314, <https://doi.org/10.1063/1.166407>.
- [6] B.M. Weon, J.H. Je, Capillary force repels coffee-ring effect, *Phys. Rev. E Stat. Nonlinear Soft Matter Phys.* 82 (1) (2010) 1–4, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.015305>.
- [7] Y.J. Chen, K. Suzuki, H. Mahara, K. Yoshikawa, T. Yamaguchi, Self-organized Archimedean spiral pattern: regular bundling of fullerene through solvent evaporation, *Appl. Phys. Lett.* 102 (4) (2013) 1–15, <https://doi.org/10.1063/1.4789906>.
- [8] J. Lian, L. Wang, X. Sun, Q. Yu, R.C. Ewing, Patterning metallic nanostructures by ion-beam-induced dewetting and Rayleigh instability, *Nano Lett.* 6 (11) (2006) 2637, <https://doi.org/10.1021/nl068002q>.
- [9] Y. Lin, Z. Su, E. Balizan, Z. Niu, Q. Wang, Controlled assembly of protein in glass capillary, *Langmuir* 26 (15) (2010) 12803–12809, <https://doi.org/10.1021/la1017888>.
- [10] K. Kolegov, L. Barash, Applying droplets and films in evaporative lithography, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 285 (2020) 102271, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102271>.
- [11] H. Wei, X. Zhao, Y. Wei, H. Ma, D. Li, G. Chen, H. Lin, S. Fan, K. Jiang, Flash-evaporation printing methodology for perovskite thin films, *NPG Asia Mater.* 9 (6) (2017) e395, <https://doi.org/10.1038/am.2017.91>.
- [12] S. Lone, J. Zhang, I.U. Vakarelski, E. Li, S.T. Thoroddsen, Evaporative lithography in open microfluidic channel networks, *Langmuir* (2017), <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03304>.
- [13] P. Kralchevsky, K. Nagayama, Capillary bridges and capillary-bridge forces, in: *Studies in Interface Science* 10, 2001, pp. 469–502, [https://doi.org/10.1016/S1383-7303\(01\)80052-1](https://doi.org/10.1016/S1383-7303(01)80052-1).
- [14] J. Xu, J. Xia, S.W. Hong, Z. Lin, F. Qiu, Y. Yang, Self-assembly of gradient concentric rings via solvent evaporation from a capillary bridge, *Phys. Rev. Lett.* 96 (6) (2006) 66104, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.066104>.
- [15] S. Ogoshi, M. Ueta, T. Arai, H. Kurosawa, AlMe₃-promoted oxidative cyclization of η²-alkene and η²-ketone on nickel(0). Observation of intermediate in methyl transfer process, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (37) (2005) 12810–12811, <https://doi.org/10.1021/ja0542486>.
- [16] W.K. Park, T. Kim, H. Kim, Y. Kim, T.T. Tung, Z. Lin, A.R. Jang, H.S. Shin, J.H. Han, D.H. Yoon, W.S. Yang, Large-scale patterning by the roll-based evaporation-induced self-assembly, *J. Mater. Chem.* 22 (43) (2012) 22844–22847, <https://doi.org/10.1039/C2JM34212J>.

- [17] H. Hu, R.G. Larson, Evaporation of a sessile droplet on a substrate, *J. Phys. Chem. B* 106 (6) (2002) 1334–1344, <https://doi.org/10.1021/jp0118322>.
- [18] H. Hu, R.G. Larson, Marangoni effect reverses coffee-ring depositions, *J. Phys. Chem. B* 110 (14) (2006) 7090–7094, <https://doi.org/10.1021/jp0609232>.
- [19] W.D. Ristenpart, P.G. Kim, C. Domingues, J. Wan, H.A. Stone, Influence of substrate conductivity on circulation reversal in evaporating drops, *Phys. Rev. Lett.* 99 (23) (2007) 234502, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.234502>.
- [20] B. Rajneesh, F. Xiaohua, A. Daniel, Pattern Formation during the Evaporation of a Colloidal Nanoliter Drop: A Numerical and Experimental Study. 11 (2009). <http://arxiv.org/pdf/1010.2560.pdf%0Ahttp://stacks.iop.org/1367-2630/11/i=7/a=075020>.
- [21] M. Wu, X. Man, M. Doi, Multi-ring deposition pattern of drying droplets, *Langmuir* 34(32):9572–9578 (2018), <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01655>.
- [22] D. Mampallil, H.B. Eral, A review on suppression and utilization of the coffee-ring effect, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 252 (2018) 38–54, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.12.008>.
- [23] H. Kim, F. Boulogne, E. Um, I. Jacobi, E. Button, H.A. Stone, Controlled uniform coating from the interplay of Marangoni flows and surface-adsorbed macromolecules, *Phys. Rev. Lett.* 116 (12) (2016) 124501, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.124501>.
- [24] H. Huang, L. Dai, D.H. Wang, L.S. Tan, E. Osawa, Large-scale self-assembly of dispersed nanodiamonds, *J. Mater. Chem.* 18 (12) (2008) 1347–1352, <https://doi.org/10.1039/B716676A>.
- [25] C. Seo, D. Jang, J. Chae, S. Shin, Altering the coffee-ring effect by adding a surfactant-like viscous polymer solution, *Sci. Rep.* 7 (1) (2017) 500, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00497-x>.
- [26] M.J. Glowacki, M. Ficek, M. Sawczak, A. Wcisło, R. Bogdanowicz, Fluorescence of nanodiamond cocktails: pH-induced effects through interactions with comestible liquids, *Food Chem.* 381 (2022) 132206, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132206>.
- [27] V. Jirásek, Š. Stehlik, P. Štenclová, A. Artemenko, B. Rezek, A. Kromka, Hydroxylation and self-assembly of colloidal hydrogenated nanodiamonds by aqueous oxygen radicals from atmospheric pressure plasma jet, *RSC Adv.* 8 (66) (2018) 37681–37692, <https://doi.org/10.1039/c8ra07873d>.
- [28] S.L.Y. Chang, P. Reineck, D. Williams, G. Bryant, G. Opletal, S.A. El-Demrardash, P. L. Chiu, E. Osawa, A.S. Barnard, C. Dwyer, Dynamic self-assembly of detonation nanodiamond in water, *Nanoscale* 12 (9) (2020) 5363–5367, <https://doi.org/10.1039/c9nr08984e>.
- [29] T. Yoshikawa, M. Liu, S.L.Y. Chang, I.C. Kuschnerus, Y. Makino, A. Tsurui, T. Mahiko, M. Nishikawa, Steric interaction of polyglycerol-functionalized detonation nanodiamonds, *Langmuir* 38 (2) (2022) 661–669, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02283>.
- [30] S.A. El-Demrardash, R. Nixon-Luke, L. Thomsen, A. Tadich, D.W.M. Lau, S.L. Y. Chang, T.L. Greaves, G. Bryant, P. Reineck, The effect of salt and particle concentration on the dynamic self-assembly of detonation nanodiamonds in water, *Nanoscale* 13 (33) (2021) 14110–14118, <https://doi.org/10.1039/d1nr04847c>.
- [31] G. Opletal, S.L. Chang, A.S. Barnard, Simulating facet-dependent aggregation and assembly of distributions of polyhedral nanoparticles, *Nanoscale* 12 (38) (2020) 19870–19879, <https://doi.org/10.1039/d0nr03470c>.
- [32] H.J. Shulevitz, T.Y. Huang, J. Xu, S.J. Neuhaus, R.N. Patel, Y.C. Choi, L.C. Bassett, C.R. Kagan, Template-assisted self-assembly of fluorescent nanodiamonds for scalable quantum technologies, *ACS Nano* 16 (2) (2022) 1847–1856, <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c09839>.
- [33] Y. Li, J. Lu, X. Deng, X. Wang, F. Jia, S. Zhong, X. Cui, Z. Pan, L. Shao, Y. Wu, Self-assembling combretastatin A4 incorporated protamine/nanodiamond hybrids for combined anti-angiogenesis and mild photothermal therapy in liver cancer, *Nanotechnology* 32 (46) (2021) 465101, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac1be0>.
- [34] L. Liang, P. Zheng, S. Jia, K. Ray, Y. Chen, I. Barman, DNA Self-Assembled Plasmonic Nanodiamonds for Biological Sensing. *bioRxiv*, November 11, 2021, <https://doi.org/10.1101/2021.11.09.467982> (2021.11.09.467982).
- [35] L. Schmidheini, R.F. Tiefenauer, V. Gatterdam, A. Frutiger, T. Sannomiya, M. Aramesh, Self-assembly of nanodiamonds and plasmonic nanoparticles for nanoscopy, *Biosensors* 12 (3) (2022) 148, <https://doi.org/10.3390/bios12030148>.
- [36] N.M. Kuznetsov, A.Y. Vdovichenko, A.V. Bakirov, S.I. Belousov, R.A. Kamyshevsky, A.L. Vasiliev, E.S. Kulikova, R.D. Svetogorov, S.N. Chvalun, E.B. Yudina, A.Y. Vul', The size effect of faceted detonation nanodiamond particles on electrorheological behavior of suspensions in mineral oil, *Diam. Relat. Mater.* 125 (2022) 108967, <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2022.108967>.
- [37] I.C. Kuschnerus, H. Wen, X. Zeng, Y.Y. Khine, J. Ruan, C.J. Su, U.S. Jeng, H. A. Desai, J.C. Arnault, E. Osawa, O. Shenderova, V.N. Mochalin, M. Liu, M. Nishikawa, S.L.Y. Chang, Fabrication process independent and robust aggregation of detonation nanodiamonds in aqueous media, *Diam. Relat. Mater.* 139 (2023) 110199, <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2023.110199>.
- [38] K. Kolarova, I. Bydzovska, O. Romanyuk, E. Shagieva, E. Ukraintsev, A. Kromka, B. Rezek, S. Stehlik, Hydrogenation of HPHT nanodiamonds and their nanoscale interaction with chitosan, *Diam. Relat. Mater.* 134 (2023) 109754, <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2023.109754>.
- [39] N.H. Patoary, A. Rai, K.P. Patel, A. Rebecca, W. Zhang, A.J. Ulrich, M. Galib, T. Desai, S. Zivanovic, M. Yousufuddin, A.L. Moore, A.D. Radadia, Directed covalent assembly of nanodiamonds into thin films, *Diam. Relat. Mater.* 101 (2020) 107605, <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2019.107605>.
- [40] Zetasizer Nano user manual (English) | Malvern Panalytical. <https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/user-manuals/man0485en>. (Accessed 23 October 2022).
- [41] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature* 389 (6653) (1997) 827–829, <https://doi.org/10.1038/39827>.
- [42] C. Cohen, F. Restagno, C. Poulard, L. Léger, Wetting and dewetting transition: an efficient toolbox for characterizing low-energy surfaces, *Langmuir* 26 (19) (2010) 15345–15349, https://doi.org/10.1021/LA102545Z/ASSET/IMAGES/MEDIUM/LA-2010-02545Z_0005.GIF.
- [43] F. Restagno, C. Poulard, C. Cohen, L. Vagharchakian, L. Léger, Contact angle and contact angle hysteresis measurements using the capillary bridge technique, *Langmuir* 25 (18) (2009) 11188–11196, https://doi.org/10.1021/LA901616X/ASSET/IMAGES/MEDIUM/LA-2009-01616X_0014.GIF.
- [44] P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, Capillarity and wetting phenomena, in: *Capillarity and Wetting Phenomena*, 2004, <https://doi.org/10.1007/978-0-387-21656-0>.
- [45] S. Wu, Y. He, Q. Zheng, M. Ma, Oscillating friction of nanoscale capillary bridge, *Friction* 10 (2) (2022) 200–208, <https://doi.org/10.1007/S40544-020-0396-X/METRICS>.
- [46] Y.J. Chen, K. Suzuki, K. Yoshikawa, Self-organized target and spiral patterns through the “coffee ring” effect, *J. Chem. Phys.* 143 (8) (2015), <https://doi.org/10.1063/1.4929341>.
- [47] B.M. Weon, J.H. Je, Fingering inside the coffee ring, *Phys. Rev. E* 87 (1) (2013) 13003, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.013003>.
- [48] D. Mackay, I. Van Wesenbeeck, Correlation of chemical evaporation rate with vapor pressure, *Environ. Sci. Technol.* 48 (17) (2014) 10259–10263, https://doi.org/10.1021/ES5029074/ASSET/IMAGES/MEDIUM/ES-2014-029074_0005.GIF.
- [49] M. Janik, M.J. Glowacki, M. Sawczak, A. Wcisło, P. Niedziałkowski, K. Jurak, M. Ficek, R. Bogdanowicz, Poly-L-lysine-functionalized fluorescent diamond particles: pH triggered fluorescence enhancement via surface charge modulation, *MRS Bull.* 47 (10) (2022) 1011–1022, <https://doi.org/10.1557/S43577-022-00326-1/METRICS>.
- [50] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th ed Editor-in-Chief: David R. Lide (National Institute of Standards and Technology), CRC Press/Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, 2006, <https://doi.org/10.1021/ja069813z> (2608 pp. 139.95. ISBN 0-8493-0487-3. *J Am Chem Soc.* 2007;129(3):724).
- [51] G.V. Lowry, R.J. Hill, S. Harper, A.F. Rawle, C.O. Hendren, F. Klaessig, U. Nobbmann, P. Sayre, J. Rumble, Guidance to improve the scientific value of zeta-potential measurements in nanoEHS, *Environ. Sci. Nano* 3 (5) (2016) 953–965, <https://doi.org/10.1039/C6EN00136J>.