

Vilniaus universitetas

Fizikos fakultetas

Paulius Rindzevičius

**SPALVINIŲ CENTRŲ SPEKTROSKOPINIAI YPATUMAI DEIMANTO KRISTALŲ
STRUKTŪROSE**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Cheminės fizikos

studijų programa

Studentas

Paulius Rindzevičius

Leista ginti

2026-05-20

Darbo vadovė

dr. Renata Karpič

Vilnius 2026

Turinys

Įvadas.....	3
1. Teorinė apžvalga.....	5
1.1. Pagrindinės deimanto savybės	5
1.2. Optinės kristalografinių defektų savybės.....	7
1.3. NV centras	12
1.4. SiV centras	13
1.5. Deimanto spalvinių centrų panaudojimas optiniuose ir kvantiniuose jutikliuose	14
1.6. Koherentinė anti-Stokso Ramano sklaida.....	16
1.7. Plazmoninis elektromagnetinio lauko stiprinimas	18
2. Tyrimo metodika	20
2.1. Bandinių paruošimas.....	20
2.2. Fluorescencijos matavimai	22
2.3. KARS matavimai	24
3. Rezultatai ir jų aptarimas.....	26
3.1. Deimantinių mikroadatų fluorescencijos matavimai	26
3.2. Deimantinių mikroadatų fluorescencijos priklausomybė nuo temperatūros	31
3.3. Deimantinės plokštelės fluorescencijos matavimai	35
3.4. Deimantinės plokštelės fluorescencijos priklausomybė nuo temperatūros	37
3.5. Deimantinių bandinių KARS matavimai	38
Pagrindiniai rezultatai ir išvados	43
Santrauka	44
Abstract.....	44
Literatūros sąrašas	45
Priedas Nr. 1	50
Priedas Nr. 2	52
Priedas Nr. 3	53
Priedas Nr. 4	56
Priedas Nr. 5	57

Ivadas

Deimantiniai dariniai, tokie kaip nanodeimantai ar monokristalinės mikroadatos, yra labai patrauklūs kvantinių biojutiklių srityje dėl jų netoksiškumo ir nesudėtingo funkcionalizavimo [ZHANG, J. et al., 2025]. Pastaraisiais metais daroma didelė pažanga nanotechnologijų srityje reikalauja naujų metodų tiksliam įvairių parametru vaizdinimui nanometriniu tikslumu [BERNARDI, E. et al., 2017]. Deimante esantys spalviniai centrai gali būti panaudojami magnetinių laukų, elektrinių laukų, temperatūros ir kitų fizikinių dydžių matavimams. Deimanto NV centrai gali būti pritaikomi magnetinių ir elektrinių laukų matavimams bei vaizdinimui [DOLDE, F. et al., 2011; PHAM, L. M., 2011], o SiV ir GeV centrai gali būti pritaikomi temperatūros matavimams optiniu būdu [NGUYEN, C. T. et al., 2018; FAN, J.-W. et al., 2018; IWASAKI, S., 2015]. Deimante aptinkama ir daugybė kitų spalvinių centrų, kurie dar nėra pakankamai ištirti, todėl reikalingi tiek tolimesni fundamentiniai deimanto tyrimai, tiek tyrimai siekiant optimizuoti labiau ištirtų spalvinių centrų panaudojimą [MZYK, A. et al., 2022]. Be šių savybių, deimantas turi ir kitų ypatingų optinių savybių – deimantas pasižymi stipriu rezonansiniu virpesiniu atsaku su būdinga juosta ties 1332 cm^{-1} , todėl tai yra svarbi modelinė medžiaga virpesinėje spektroskopijoje [PRAWER, S. et al., 2004]. Vienas iš virpesinės mikrospektroskopijos metodų yra koherentinė anti-Stokso Ramano sklaida (KARS), kuri gali būti naudojama deimanto kristalų tyrimuose [DEMENTJEV, A. et al., 2024]. Virpesinio signalo stiprinimo tyrimuose deimantas gali būti naudojamas kaip matuojamą signalą generuojanti medžiaga. Darbo metu buvo tęsiami ir išplėtoti dviejų ankstesnių mokslo tiriamųjų darbų metu pradėti tyrimai, todėl darbe šie rezultatai taip pat pateikiami apibendrintai.

Šio darbo tikslas yra naudojant optinės spektroskopijos metodus ištirti cheminio garų nusodinimo būdu pagamintus deimantinius monokristalinius ir polikristalinius bandinius. Atliepiant tyrimo tikslą keliama šie darbo uždaviniai:

1. Charakterizuoti deimantinius bandinius fluorescencijos spektroskopijos metodais žadinant 375 nm ir 470 nm bangos ilgių spinduliuote.
2. Nustatyti temperatūros įtaką deimantinių bandinių fluorescencinėms savybėms biologiniame temperatūrų intervale.
3. Nustatyti, kokie spalviniai centrai bei jų spektroskopiniai nuo temperatūros priklausantys parametrai galėtų būti tinkami pritaikymui optinėje termometrijoje.
4. Ištirti polikristalinius deimantinius bandinius su metalinėmis nanostruktūromis KARS mikrospektroskopijos metodais.

Darbo metu atlikti tyrimai dalimis buvo pristatyti nacionalinėse ir tarptautinėse konferencijose. Dalies tyrimų rezultatų pagrindu paruoštas mokslinis straipsnis (P. Rindzevičius, M. Maku Quarshie, R. Karpicz., P. Kuzhir, S. Malykhin, „Microdiamond Films Decorated with Metal Nanostructures for Enhanced CARS Response“) pateiktas į recenzuojamą žurnalą *Optical Materials Express* (Manuscript ID: 596427). Pilnas publikacijų sąrašas pateiktas priede Nr. 1.

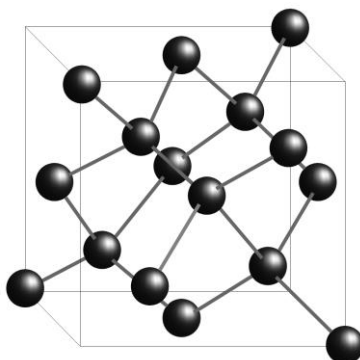
Atlikti tyrimai buvo dalinai finansuoti Lietuvos mokslo tarybos (Nr. S-QUANTERA-24-1) ir Horizon Europe MSCA FLORIN (Nr. 101086142).

Autorius dėkoja baigiamojo darbo vadovei dr. Renatai Karpič ir mokslo tiriamojo darbo vadovui dr. Andrej Dementjev už vertingas konsultacijas ir mokslines diskusijas. Autorius taip pat dėkoja Rytų Suomijos universiteto tyrėjams prof. dr. Polina Kuzhir ir dr. Sergei Malykhin už bandinių paruošimą ir naudingas diskusijas, bei FTMC Molekulinių darinių fizikos skyriui už suteiktas sąlygas atlikti eksperimentus.

1. Teorinė apžvalga

1.1. Pagrindinės deimanto savybės

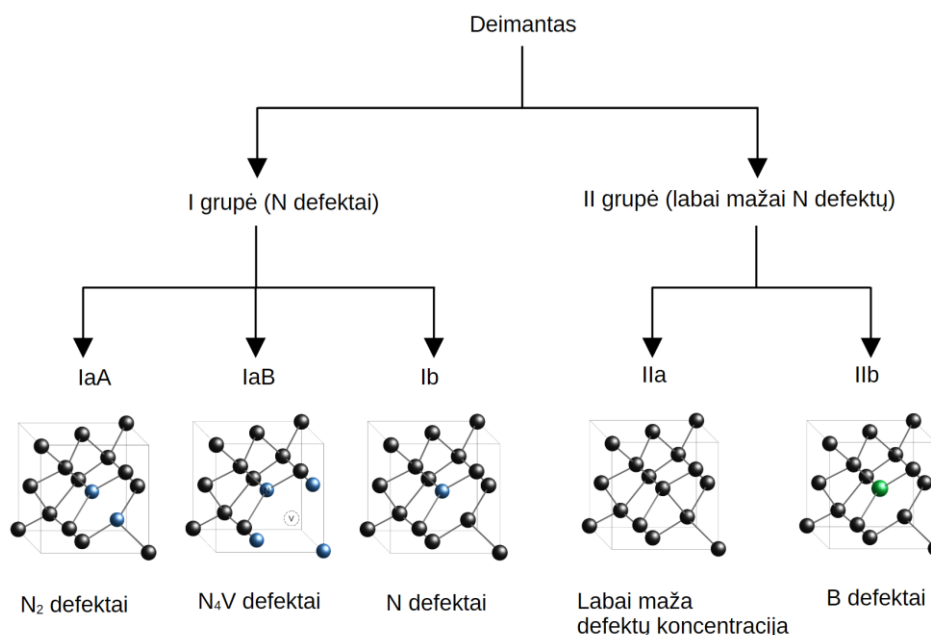
Deimantas yra sp^3 hibridizacijos anglies atmaina, kuriai būdinga deimanto FCC (angl. *face centered cubic*) gardelė. Deimanto kristalinė gardelė pavaizduota 1 pav. Tokios gardelės bazę sudaro du anglies atomai, kurių koordinatės yra $(0, 0, 0)$ ir $(1/4, 1/4, 1/4)$. Kitas deimanto gardelės apibūdinimas – tai yra sudėtos dvi FCC gardelės, kurios pastumtos viena kitos atžvilgiu per $[1/4, 1/4, 1/4]$. Deimanto gardelėje kiekvienas anglies atomas sudaro keturis viengubus kovalentinius ryšius su gretimais anglies atomais, išsidėsčiusius tetraedriškai (kampas tarp ryšių lygus $109,47^\circ$). Deimanto koordinacinis skaičius yra 4, o gardelės konstanta lygi $3,57 \text{ \AA}$. Deimantas gali būti klasifikuojamas kaip ypač plačios draustinės juostos puslaidininkis, kuris kambario temperatūroje veikia kaip izoliatorius. Deimanto draustinės juostos tarpas lygus $5,5 \text{ eV}$ [SASLOW, W. et al., 1966]. Plati draustinė juosta lemia tai, kad deimanto kristalas nesugeria šviesos ir yra skaidrus UV srityje nuo 225 nm , regimojoje bei IR srityse. Grynas deimantas taip pat nėra luminescuojantis. Deimanto kristalui būdingas anglies atomų virpesių dažnis yra 1332 cm^{-1} , kuris eksperimentiškai pirmą kartą buvo pastebėtas 1930 m. mokslininko Ramaswamy matuojant deimanto Ramano spektrus. Tai yra dviejų persiklojančių FCC gardelių virpesių viena kitos atžvilgiu fundamentalus dažnis.



1 pav. Deimanto kristalinė gardelė (juoda spalva pažymėti anglies atomai, pagaliukai žymi kovalentinius ryšius)

Deimantui, kaip ir kitiems kristalams, būdingi įvairūs kristalografiniai defektai. Įvairūs defektai gali lemti lokalizuotų elektroninių būsenų atsiradimą draustinėje juostoje. Taškiniai defektai, pasižymintys optinės sugerties ir emisijos savybėmis, vadinami spalviniais centrais. Skirtingi defektai pasižymi skirtingomis sugerties ir luminescencijos savybėmis, o skirtingų defektų paplitimas natūraliuose deimantuose lemia didelę deimanto rūšių įvairovę (2 pav.). Pagal paplitusius defektus deimantai dažnai skirstomi į I tipo deimantus, kuriems būdingi azoto turintys defektai ir II tipo deimantus, kuriuose nėra azoto turinčių defektų [BREEDING, C. M. et al., 2009]. Ia tipo deimantams būdingi defektai, sudaryti iš keleto azoto atomų (azoto atomų agregacija). IaA tipo deimantams būdingi A-centrai (N_2 defektai), o IaB tipo deimantams – B-centrai (N_4V defektai). Ib tipo

deimantams būdingi izoliuoti azoto atomai deimanto kristalinėje gardelėje. Dėl didelio natūralaus azoto paplitimo bei panašaus azoto ir anglies atomų spindulio dauguma natūralių deimantų turi azoto priemaišų. 98 % natūralių deimantų yra Ia tipo [BREEDING, C. M. et al., 2020]. Azoto priemaišos gali suteikti deimantui geltoną ar oranžinį atspalvį, tačiau tai priklauso nuo defektų rūšies ir koncentracijos. Galima išskirti 4 pagrindinius mechanizmus, suteikiančius deimantui geltoną ar oranžinį atspalvį: izoliuoti azoto atomai, H3 (NVN) defektai, 480 nm sugerties juosta (šių defektų struktūra nėra ištirta) ir agreguotų N atomų turintys defektai (angl. *cape defects*), pvz. N₃V [BREEDING, C. M. et al., 2020]. IIa tipo deimantai yra ypač grynai deimantai, kuriuose beveik nėra azoto ar boro priemaišų (su defektais susijusios IR sugerties juostos nėra užregistruojamos). IIb tipo deimantams būdingi boro turintys defektai ir mėlynas atspalvis. Boro priemaišų turintys IIb tipo deimantai yra p tipo puslaidininkiai. Natūraliuose ir sintetiniuose deimantuose atrasta arba teoriškai aprašyta ir daugybė kitų, įvairių elementų turinčių spalvinių centrų. Geriausiai ištirti ir svarbiausi praktiniams pritaikymams yra spalviniai centrai, turintys azoto, silicio, germanio ir alavo [MZYK, A. et al., 2022]. Dėl didžiulės deimanto spalvinių centrų įvairovės tolimesniuose skyriuose detaliau aptariami tik keli geriausiai ištirti spalviniai centrai bei jų pritaikymai – NV ir SiV centrai kaip modelinės sistemos.



2 pav. Deimantų klasifikacijos sistema pagal spalvinių centrų koncentraciją (mėlyna spalva žymi azoto atomus, žalia spalva žymi boro atomą, raide V pažymėta vakancija)

1.2. Optinės kristalografinių defektų savybės

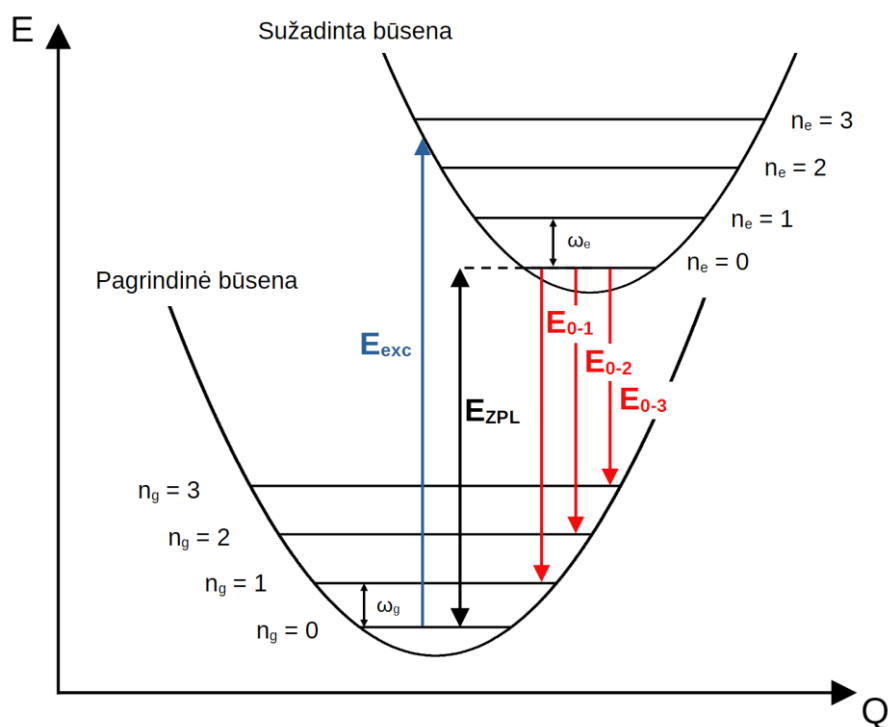
1.2.1. Fotoluminescencija

Norint detaliau suprasti spalvinius centrus deimante ir jų potencialius taikymus svarbu išsiaiškinti pagrindinius defektų kristalinėse gardelėse sąveikos su šviesa dėsningumus. Bendri optinės sugerties ir fotoluminescencijos dėsningumai yra labai panašūs tiek molekulių, tiek defektų kristaluose atveju. Vienas iš svarbiausių artinių, kuris kvantinėje mechanikoje leidžia atskirai nagrinėti elektronines, virpesines ir rotacines būsenas, yra Borno-Openheimerio artinys, kuris remiasi tuo, kad branduolių judėjimas yra daug lėtesnis, nei elektronų. Molekulių spektroskopijoje išskiriami rotaciniai energijos lygmenys kieto kūno atveju paprastai nenagrinėjami, nes dėl gardelės standumo tokie judesiai yra apriboti. Kieto kūno atveju nagrinėjamos elektroninės būsenos ir atomų branduolių virpesiai (fononai). Virpesinės būsenos pakankamai žemose temperatūrose gali būti aprašomos naudojant kvantinio harmoninio osciliatoriaus artinį. Tokiu atveju potencinės funkcijos pagrindinėje ir sužadintoje elektroninėse būsenose įgyja parabolės pavidalą. Svarbu paminėti, kad virpesinių būsenų užpilda apibūdinama Bolcmano pasiskirstymu, o kambario temperatūroje dauguma sistemų užima žemiausią virpesinį lygmenį. Supaprastinta defekto (arba molekulės) elektroninė struktūra pavaizduota 3 pav. Medžiagą apšvietus tam tikro bangos ilgio šviesa, gali įvykti fotonų sugertis, kurios metu sistema pereina į sužadintą elektroninę būseną (3 pav. pažymėta mėlyna rodykle). Sugertis gali vykti iš pagrindinės elektroninės būsenos žemiausio virpesinio lygmens į bet kuriuos sužadintos elektroninės būsenos virpesinius lygmenis, jei jų banginės funkcijos susikloja [GULBINAS, V., 2008]. Pirmas procesas po sužadinimo yra virpesinė relaksacija – sistema atiduodama energiją aplinkai nespinduliniu būdu relaksuoja į sužadintos elektroninės būsenos žemiausią virpesinį lygmenį (laikome, kad temperatūra yra pakankamai žema). Vėliau spindulinės relaksacijos metu sistema gali pereiti iš sužadintos elektroninės būsenos į pagrindinės elektroninės būsenos įvairius virpesinius lygmenis išspinduliuodama atitinkamos energijos šviesos kvantus – toks procesas vadinamas fotoluminescencija (3 pav. pažymėta raudonomis rodyklėmis). Elektroniniai šuoliai, kuomet keičiasi sistemos virpesinė būsena, vadinami vibroniniais šuoliais. Vibroninių šuolių tikimybę apibūdina Franko-Kondono principas, kuris remiasi tuo, kad elektroniniai šuoliai vyksta daug greičiau, nei molekulės (ar gardelės) virpesiai. Franko-Kondono principas teigia, kad šuolio tikimybės amplitudė yra proporcinga virpesinių banginių funkcijų sužadintoje ir nesužadintoje elektroninėse būsenose sanklotos integralui [GULBINAS, V., 2008]:

$$P = \langle \psi' | \mu | \psi \rangle = \int \psi'^* \mu \psi d\tau \quad (1)$$

Čia ir ψ' ir ψ - banginės funkcijos atitinkamai sužadintoje ir nesužadintoje būsenose, μ - šuolio dipolinis momentas. Šios priežastys lemia tai, kad išspinduliuotų fotonų energija paprastai yra

mažesnė, nei sugertų, o fotoluminescencijos spektrai yra pasislinkę į raudonąją pusę sugerties spektrų atžvilgiu – tai vadinama Stokso poslinkiu. Fotoluminescenciją galima išskirti į fluorescenciją, kurios metu nepasikeičia sistemos sukininė būsena bei fosforescenciją, kurios metu pasikeičia sistemos sukininė būsena. Fluorescencija yra palyginus greitas procesas, kurio trukmės paprastai yra nanosekundžių arba mikrosekundžių eilės, o fosforescencija paprastai yra lėtesnis procesas, kurio charakteringos trukmės siekia nuo mikrosekundžių iki sekundžių [MCGOWN, L. B. et al., 2007]. Fosforescencija gali būti stebima tuomet, kai įvyksta interkombinacinė konversija, t. y. kuomet sistema sužadintoje būsenoje pakeičia sukinių multiplietiškumą. Kitas galimas sistemos relaksacijos būdas – nespindulinė relaksacija, kuomet energija prarandama kitais būdais (pvz. fononų pavidalu). Nespindulinė relaksacija optinėje spektroskopijoje paprastai pasireiškia kaip fotoluminescencijos intensyvumo sumažėjimas.



3 pav. Diagrama, vaizduojanti pagrindinės ir sužadintos būsenos potencinius paviršius, virpesinius energijos lygmenis, sugertį ir liuminescenciją

Aprašyti dėsningumai galioja tiek molekulių, tiek kristalinių defektų atveju, tačiau defektų atveju sistemos hamiltoniane kristalinis laukas atsiranda kaip papildomas narys [HOLLIDAY et al., 2017]. Kristalinis laukas susideda iš dviejų dalių: statinio ir dinaminio lauko. Statinis kristalinis laukas atsiranda dėl šalia esančių atomų poveikio ir sąlygoja energijos lygmenų poslinkius bei išsigimusių energijos lygmenų išsiskyrimą (Zėmano ir Starko efektai). Dinaminis kristalinis laukas susijęs su atomų virpesiais ir sąlygoja emisijos juostų praplatėjimą. Tiek statinis, tiek dinaminis laukas įtakoja šuolio dipolinį momentą ir fluorescencijos gyvavimo trukmę. 3 pav. matome, kad

tikimybė, kad įvyks šuolis iš sužadintos elektroninės būsenos į pagrindinės elektroninės būsenos žemiausią virpesinį lygmenį (pažymėta E_{ZPL}) pagal Franko-Kondono principą yra palyginus maža. Todėl molekulių atveju liuminescencijos maksimumas paprastai stebimas ties didesniais bangos ilgiais, nei E_{ZPL} . Tačiau kristalų atveju kiekvienas atskiras defektas yra šiek tiek skirtingoje aplinkoje – tai lemia skirtingus osciliatorių dažnius ir emisijos juostų praplatėjimą (angl. *inhomoneneous broadening*). Dėl skirtingų gardelės virpesinių modų superpozicijos liuminescencijos spektruose paprastai stebima siaura nulinė fononų linija (ZPL, angl. *zero phonon line*), kuri atitinka elektroninius šuolius be sąveikos su fononais (nepasikeičia sistemos virpesinė būsena) bei į raudonąją pusę pasislinkusi plati fononų šoninė juosta (PSB, angl. *phonon sideband*), kuri atitinka elektroninius šuolius vykstant sąveikai su skirtingų dažnių fononais. ZPL ir PSB santykinius intensyvumus lemia Huang-Rhys faktorius S , apibūdinantis, kaip stipriai vyksta sąveika su gardelės fononais [ZAITSEV, A., 2000]:

$$S = a \int_0^{\omega_{max}} \frac{g(\omega)}{\omega^2} [2n(\omega) + 1] d\omega \quad (2)$$

Čia $n(\omega)$ – fononų populiacijos faktorius, $g(\omega)$ – fononų būsenų tankis, ω – fononų dažnis. Huang-Rhys faktorius susijęs su ZPL intensyvumu pagal formulę

$$S = \ln \frac{I_{total}}{I_{ZPL}} \quad (3)$$

Čia I_{ZPL} – ZPL intensyvumas, I_{total} – suminis vibroninės juostos intensyvumas.

1.2.2. Fotoluminescencijos kinetika

Daug papildomos informacijos apie sužadintoje būsenoje vykstančius procesus gali suteikti kinetinė spektroskopija. Vidutinis sužadintos būsenos gyvavimo laikas vadinamas vidutine fluorescencijos gyvavimo trukme. Paprasčiausiu atveju (dviejų elektroninių energijos lygmenų sistemoje) po sužadinimo ultratrumpu lazerio impulsu fluorescencijos kinetiką galima aprašyti tokia diferencialine lygtimi:

$$\frac{dn_e}{dt} = -(k_r + k_{nr})n_e \quad (4)$$

Čia n_e – sužadintos elektroninės būsenos užpilda praėjus laikui t po sužadinimo, k_r ir k_{nr} – konstantos, apibūdinančios fluoroformo molekulių (ar defektų) atitinkamai spindulinės ir nespindulinės relaksacijos kelius. Iš čia galima gauti sužadintos būsenos užpildos priklausomybę nuo laiko t po sužadinimo:

$$n_e(t) = n_e(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5)$$

Čia $n_e(0)$ – sužadintų molekulių skaičius pradinių laiko momentu, $\tau = (k_r + k_{nr})^{-1}$ – vidutinė fluorescencijos gyvavimo trukmė. Fluorescencijos intensyvumas yra proporcingas sužadinto elektroninio lygmens užpildai ($I \propto n_e$), todėl galima užrašyti, kad

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6)$$

Čia I_0 – fluorescencijos intensyvumas iš karto po sužadinimo ($t = 0$). Vieneksponentiniu atveju fluorescencijos kvantinis našumas gali būti apskaičiuojamas pagal formulę

$$\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (7)$$

Jei egzistuoja kelios sužadintos būsenos su skirtingomis gyvavimo trukmėmis, sužadintos būsenos užpildas ir analogiškai fluorescencijos intensyvumo priklausomybę nuo laiko galima aprašyti daugiaeksponentine funkcija:

$$I(t) = I_0 \sum_{i=1}^N A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (8)$$

Čia τ_i – i-osios komponentės gyvavimo trukmė su A_i statistiniu svoriu, N – komponentių skaičius.

1.2.3. Fotoluminescencijos spektroskopija su laikine skiriamąja geba

Vienas iš dažniausiai naudojamų fluorescencijos spektroskopijos su laikine skyra metodų yra laike koreliuoto pavienių fotonų skaičiavimo metodas (TCSPC, angl. *time-correlated single photon counting*) [MCGOWN, L. B. et al., 2007]. TCSPC eksperimento metu žadinančio lazerio impulsas įjungia signalą „start“, o po šio signalo detektavus fluorescencijos metu išspinduliuotą fotoną sistemai duodamas signalas „stop“. Užfiksuojamas vieno fotono detektavimo laikas žadinimo impulso atžvilgiu. Matuojant daugelio pavienių fotonų detektavimo laikus brėžiama histograma, kuri ir yra išmatuota fluorescencijos kinetika [RONDA, C. S. et al., 2008]. Svarbu, kad tikimybė, kad vienas fotonas pasieks detektorių tarp dviejų lazerio impulsų būtų daug mažesnė, nei 1 – kitu atveju išmatuotos gyvavimo trukmės bus mažesnės, nei tikrosios.

Eksperimentiškai nustatant fluorescencijos gyvavimo trukmes susiduriama su problema, kad išmatuojama žadinančio lazerio impulso trukmė dažnai būna palyginama su fluorescencijos gyvavimo trukme. Ši problema gali būti sprendžiama išmatuojant prietaiso atsako funkciją (IRF, angl. *instrument response function*) ir atliekant išmatuotos kinetikos dekonvoliuciją. Prietaiso atsako funkcijos plotį ir formą lemia žadinančios spinduliuotės impulso trukmė ir kontūras, detektoriaus atsakas, elektroninis triukšmas bei lazerio impulso išplitimas laike dėl sąveikos su optiniais komponentais [MESCHÉDE, D., 2004]. Išmatuota intensyvumo priklausomybė nuo laiko lygi tikrosios intensyvumo priklausomybės ir IRF konvoliucijai:

$$f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(t')h(t-t')dt' \equiv (g * h)(t) \quad (9)$$

Čia $f(t)$ ir $g(t)$ – atitinkamai išmatuota ir tikroji PL intensyvumo priklausomybės nuo laiko, $h(t)$ – IRF. Norint gauti $g(t)$ reikia atlikti dekonvoliuciją:

$$G(\omega) = \frac{F(\omega)}{H(\omega)} \quad (10)$$

Čia $F(\omega)$, $G(\omega)$ ir $H(\omega)$ – atitinkamai $f(t)$, $g(t)$ ir $h(t)$ Furjė transformacijos.

1.2.4. Temperatūros įtaka fotoluminescencijai

Norint pritaikyti deimanto spalvinius centrus optiniuose temperatūros jutikliuose svarbu suprasti temperatūros įtaką fotoluminescencijai. Kristalų defektų atveju ypatingai žemose temperatūrose dominuoja spindulinė relaksacija, o nespindulinės relaksacijos indėlis yra nykstamai mažas. Aukštesnėse temperatūrose tampa svarbi elektronų-fononų sąveika ir kristalinės gardelės šiluminis plėtimasis [DONG, B. et al., 2021]. Didėjant bandinio temperatūrai, fluorescencijos spektruose įprastai stebimas intensyvumo mažėjimas, juostų puspločio didėjimas, juostų padėties poslinkis į raudonąją pusę, bei fluorescencijos gyvavimo trukmės mažėjimas. Šie pokyčiai susiję su nespindulinės relaksacijos spartėjimu didėjant temperatūrai. Dėl to bendru atveju fluorescencijos gyvavimo trukmės priklausomybę nuo temperatūros galima apibūdinti lygtimi

$$\tau(T) = \frac{1}{k_r + k_{nr}(T)} \quad (11)$$

Remiantis tuo, kad fluorescencijos intensyvumas yra proporcingas kvantiniam našumui iš (7) lygties galima gauti fluorescencijos intensyvumo priklausomybės nuo temperatūros išraišką:

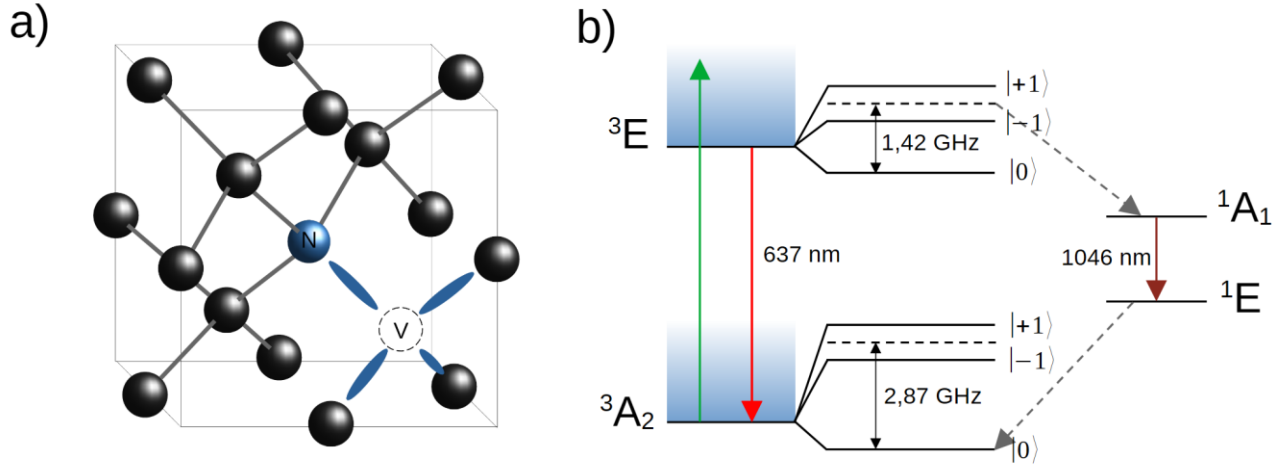
$$I(T) = \frac{I_0 k_r}{k_r + k_{nr}(T)} \quad (12)$$

Čia I_0 – fluorescencijos intensyvumas esant 0 K temperatūrai. Toliau svarbu išsiaiškinti, kas lemia nespindulinės relaksacijos spartėjimą didėjant temperatūrai. Paprasčiausias modelis remiasi tuo, kad esant aukštesnėms temperatūroms gali būti sužadinas aukščiau esantis papildomas energijos lygmuo, iš kurio vyksta nespindulinė relaksacija. Tokio lygmens teorinis paaiškinimas gali būti toks, kad pagrindinės ir sužadintos elektroninių būsenų potencialiai paviršiai susikerta ties tokia energijos verte, kuri yra pasiekama dėl aukštos temperatūros, ir atsiveria kelias šiluminiams fluorescencijos gesinimui [RONDA, C. R. et al., 2008]. Sakykime, kad nespindulinės relaksacijos aktyvacijos energija lygi E_a . Tuomet nespindulinės relaksacijos greičio konstantos priklausomybė nuo temperatūros gali būti aprašoma Arenijaus lygtimi:

$$k_{nr}(T) = C \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (13)$$

Čia k_B – Bolcmano konstanta, C – daugiklis prieš eksponentę. Šią išraišką galime įstatyti į (11) ir (12) lygtis. Tokiu atveju fluorescencijos intensyvumo priklausomybę nuo temperatūros patogiau pavaizduoti kaip $\ln\left(\frac{I_0}{I} - 1\right)$ priklausomybę nuo $1/T$. Jei galioja Areniaus elgsenos prielaidos, tokia priklausomybė turėtų būti tiesinė. Aukštos temperatūros gali vykti ir šiluminė jonizacija, kuri taip pat lemia Areniaus tipo elgseną [RESHCHIKOV, M. A. et al., 2014].

1.3. NV centras

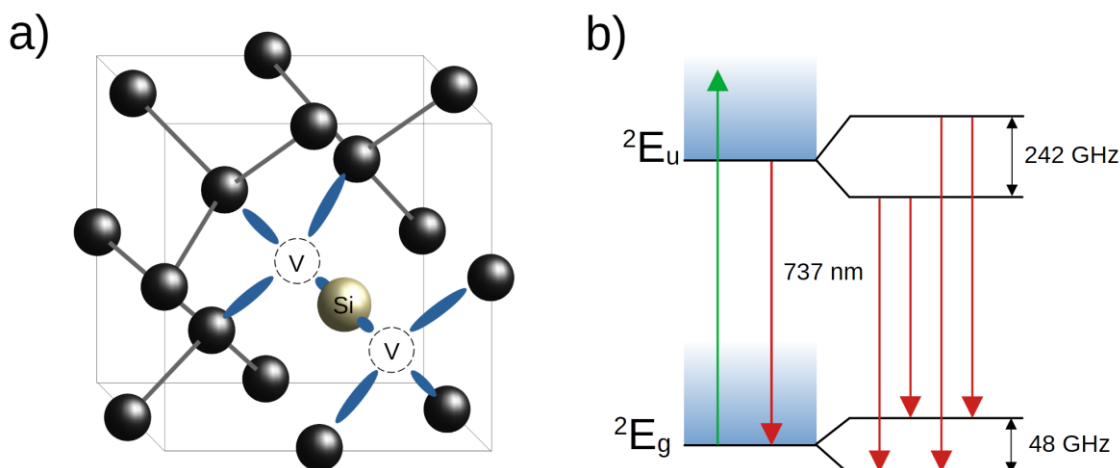


4 pav. (a) NV centras deimanto kristalinėje gardelėje (V pažymėta vakancija, mėlynos elipsės aplink vakanciją žymi lokalizuotus elektronus), (b) NV⁻ centro elektroninė struktūra

Vieni iš svarbiausių spalvinių centrų praktiniams pritaikymams ir geriausiai ištirti yra azoto-vakancijos (NV) centrai (4 pav.). NV centras yra sudarytas iš N atomo, kuris pakeitęs gardelinį C atomą ir šalia esančios vakancijos. NV centrui būdinga C_{3v} simetrija. Dėl didelės praktinių taikymų perspektyvos geriausiai ištirtas neigiamą krūvį turintis NV⁻ centras. NV⁻ centro fluorescencijos spektruose stebima ZPL ties 637 nm ir didelio intensyvumo plati fononų šoninė juosta [THIERING, G. et al., 2024]. NV⁻ centras yra tripletinis pagrindinėje (3A_2) ir sužadintoje (3E) elektroninėse būsenose, o galimos elektronų sistemos sukininės būsenos $m_S = |\pm 1\rangle$ ir $m_S = |0\rangle$. Dėl sukinių sąveikos $m_S = |\pm 1\rangle$ ir $m_S = |0\rangle$ energijos lygmenys išsiskiria 2,87 GHz pagrindinėje būsenoje ir 1,42 GHz sužadintoje būsenoje esant nuliniam išoriniam laukui. Be šių elektroninių būsenų, NV⁻ centrui būdingos tarpinės singletinės būsenos 1E ir 1A_1 , per kurias gali vykti relaksacija iš $m_S = |\pm 1\rangle$ sužadintos būsenos į $m_S = |0\rangle$ nesužadintą būseną išspinduliuojant 1046 nm kvantus. Tokia relaksacija stebima kaip fluorescencijos intensyvumo sumažėjimas, kuomet sistema yra $m_S = |\pm 1\rangle$ būsenoje. Unikali NV⁻ centro elektroninė struktūra leidžia optiniu būdu kontroliuoti ir nuskaityti sistemos sukininę būseną, todėl šis centras yra ypatingai svarbus kvantinių jutiklių ir kvantinės kompiuterijos srityse [DOLDE, F. et al., 2011].

Neutraliame NV^0 centre vienas iš azoto atomo elektronų yra nesuporuotas, todėl tokios sistemos sukinys yra $1/2$. NV^0 centro fluorescencijos spektruose stebima ZPL ties 575 nm ir didelio intensyvumo plati fononų šoninė juosta [THIERING, G. et al., 2024]. NV^0 centrui būdinga 2E pagrindinė ir 2A_2 sužadinta elektroninės būsenos, kurių energijų tarpas atitinka stebimą ZPL. NV^0 centrui taip pat būdinga tarpinė metastabili 4A_2 būsena. Nors NV^0 centras neturi tokių išskirtinių sukininių savybių kaip NV^- centras [LI, Y. et al., 2025], jis taip pat galėtų būti pritaikomas, pavyzdžiui, kaip kvantinis bitas [THIERING, G. et al., 2024] ar lazerių srityje [FRACZEK, E. et al., 2017]. NV centro krūvis gali būti keičiamas įvairiais būdais, pavyzdžiui, literatūroje aprašyti įvairūs fotojonizacijos procesai [THIERING, G. et al., 2024] bei elektrinio lauko poveikis panaudojant Šotkio diodą [SCHREYVOGEL, C. et al., 2016]. Taip pat egzistuoja ir teigiamai įkrautas NV^+ centras, tačiau jis yra optiškai neaktyvus ir jo tyrinėjimui reikalingi kitokie metodai. Dėl įvairių galimų fotojonizacijos procesų net ir NV^- spalvinio centro praktiniam pritaikymui svarbu tyrinėti NV^0 bei NV^+ centrų savybes [THIERING, G. et al., 2024; LI, Y. et al., 2025].

1.4. SiV centras



5 pav. (a) SiV centras deimanto kristalinėje gardelėje, (b) SiV⁻ centro elektroninė struktūra

SiV centras yra dvi vakancijos deimanto kristalinėje gardelėje, tarp kurių įsiterpęs silicio atomas. SiV centro struktūra pavaizduota 5 pav. a. Šiam defektui būdinga D_{3d} simetrija dėl tarp dviejų vakancijų esančio Si atomo, o simetrijos ašis nukreipta išilgai deimanto gardelės $\langle 111 \rangle$ kristalografinės ašies [BECKER, J. N. et al., 2020]. Neigiamai įkrautas SiV⁻ centras pirmą kartą eksperimentiškai stebėtas 1980 m. [VAVILOV et al., 1980]. SiV⁻ centro liuminescencijai būdinga didelio intensyvumo siaura ZPL ties 737 nm ir palyginus nedidelio intensyvumo fononų šoninė juosta. 70 % SiV⁻ liuminescencijos sudaro ZPL ir tik 30 % sudaro fononų šoninė juosta [DIETRICH, A. et al., 2014]. SiV⁻ centro elektroninė struktūra pavaizduota 5 pav. b. Tokios sistemos sukinys yra $1/2$. Sistemai būdingos dubletinės pagrindinė ir sužadinta elektroninės būsenos, kurių simetrija yra

atitinkamai E_g ir E_u . Esant tokiai simetrijai elektronų sistema turi nenulinį judesio kiekio momentą, todėl tampa svarbi sukinio-orbitos sąveika [BECKER, J. N. et al., 2020]. Dėl sukinio-orbitos sąveikos pagrindinės ir sužadintos būsenos lygmenys išsiskiria (atitinkamai 48 GHz ir 242 GHz), o vietoje vienos ZPL liuminescencijos spektruose žemose temperatūrose stebima atitinkama keturių juostų struktūra (5 pav. b), kuri leidžia identifikuoti ir tirti SiV centrus. Neutralus SiV⁰ centras pirmą kartą identifikuotas 2011 m. [D'HAENENS-JOHANSSON et al., 2011]. SiV⁰ centro sukinys yra 1. Šiam centrui būdinga siaura ZPL ties 946 nm ir palyginus mažo intensyvumo fononų šoninė juosta. SiV centrai yra labai patrauklūs optinės termometrijos srityje dėl didelio intensyvumo ir siauros ZPL [PEZZAGNA, S. et al., 2011].

1.5. Deimanto spalvinių centrų panaudojimas optiniuose ir kvantiniuose jutikliuose

Toliau aptariamas deimanto spalvinių centrų pritaikymas jutikliuose. Tokius jutiklius galima suskirstyti į dvi pagrindines grupes – kvantinius jutiklius, kuriuose manipuluojama sistemos sukinine būsena naudojant mikrobangų impulsus, bei optinius jutiklius, kuriuose gali būti matuojami spektrinių juostų poslinkiai, gyvavimo trukmės bei kiti optiniai parametrai.

Norint suprasti, kaip veikia kvantiniai jutikliai naudinga išsiaiškinti, nuo ko priklauso sistemos sukininis hamiltonianas. NV⁻ centro pagrindinės būsenos sukininį hamiltonianą galima užrašyti tokiu pavidalu [ESMAEILI, S. et al., 2024]:

$$H_g = D_g \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + \gamma_e \vec{B} \cdot \vec{S} + E_g (S_x^2 - S_y^2) + \sum_k \vec{S} \mathbf{A}_k \vec{I}_k \quad (14)$$

Čia D_g – energijos lygmenų išsiskyrimas dėl sukinių sąveikos (2,87 GHz), γ_e – elektrono giromagnetinis santykis, $\vec{B}$ – išorinio magnetinio lauko indukcija, E_g – narys, atsirandantis dėl gardelės įtempimų (angl. *spin-strain splitting*), $\vec{I}_k$ – gretimų sąveikaujančių branduolių sukinio operatoriai, $\mathbf{A}_k$ – hipersmulkiają sąveiką apibūdinantis tenzorius, $\vec{S} = (S_x, S_y, S_z)$ – elektronų sukinio operatorius. Antrasis narys šioje išraiškoje apibūdina Zėmano efektą, kuris gali būti naudojamas magnetometrijoje. Magnetinių laukų matavimai ir vaizdinimas naudojant NV⁻ centrus remiasi optiškai detektuojamu magnetiniu rezonansu (ODMR). ODMR naudojami mikrobangų impulsai leidžia vykdyti šuolius tarp sukininių būsenų, kurių rezonansiniai dažniai apibūdinami formule [ESMAEILI, S. et al., 2024]

$$\nu_{\pm} = D_g \pm \sqrt{E_g^2 + (\gamma_e B_0)^2} \quad (15)$$

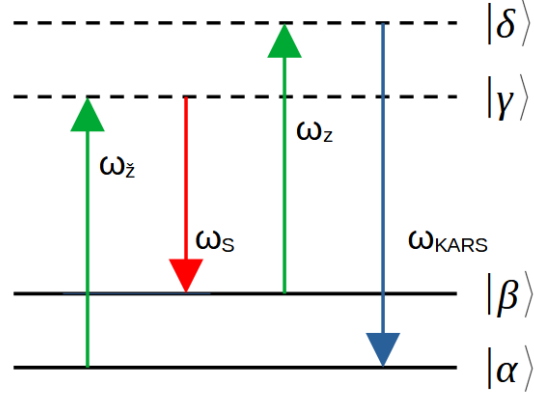
Čia B_0 – išorinio magnetinio lauko indukcija. Sukininės būsenos nuskaitymas optiniu būdu įmanomas dėl anksčiau minėto relaksacijos kelio per tarpines singletines būsenas ir dėl to stebimo mažesnio fluorescencijos intensyvumo, kuomet sistema yra $m_S = |\pm 1\rangle$ būsenoje (4 pav.). Taigi, ieškomi

mikrobangų dažniai, kuriems esant fluorescencijos intensyvumas sumažėja, o dažnių skirtumas yra proporcingas išorinio magnetinio lauko indukcijai. Esant NV^- sukinių ansambliai magnetiniame lauke bendru atveju gali būti stebimi 8 rezonansiniai dažniai dėl 4 skirtingų NV^- centro kristalografinių krypčių [SEWANI, V. K. et al., 2020]. Panašiu principu yra pagrįstas ir elektrinių laukų matavimas bei vaizdinimas naudojant NV^- centrus – naudojant ODMR stebimi energijos lygmenų pokyčiai [DOLDE, F. et al., 2011; BIAN, K. et al., 2021]. ODMR taip pat gali būti panaudojamas NV^- termometrijoje – gali būti stebima nulinio lauko sukininių būsenų energijų išsiskyrimo priklausomybė nuo temperatūros [LIU et al., 2023]. Vienas iš tokių kvantinių jutiklių trūkumų – tokiems jutikliams reikalinga mikrobangų kontrolė, todėl atlikti matavimus yra sudėtingiau, be to, sudėtinga pagaminti mažesnius prietaisus. Dėl to atliekami tyrimai siekiant sukurti optinius jutiklius, kuriuose užtektų tik optinio signalo registravimo siekiant nustatyti tam tikrus aplinkos parametrus (angl. *all-optical sensing*).

Unikali NV^- centro elektroninė struktūra leidžia išmatuoti sukinio-gardelės relaksacijos trukmę (T_1) tik optiniu būdu [SEWANI, V. K. et al., 2020]. Toks matavimas remiasi tuo, kad $m_S = |0\rangle$ būseną gali būti inicializuojama optiniu būdu apšviečiant bandinį lazerine spinduliuote (paprastai 532 nm). Sistemos būseną po tam tikro vėlinimo gali būti tiriama apšviečiant medžiagą tokiu pačiu lazerio impulsu ir matuojant fluorescencijos intensyvumą. Keičiant vėlinimą gali būti stebima sukinių ansamblio relaksacija bei nustatoma T_1 . Tokie T_1 matavimai galėtų būti pritaikomi magnetinių fluktuacijų matavimams siekiant aptikti mažas paramagnetines molekules biologinėse terpėse [SUSHKOV, A. O. et al., 2014]. Temperatūros matavimai taip pat gali būti atliekami tik optiniu būdu. Tam gali būti panaudojama NV ir SiV spalvinių centrų ZPL padėties bei puspločio, taip pat fluorescencijos gyvavimo trukmės priklausomybės nuo temperatūros [DONG, B. et al., 2021; GOLUBEWA, L. et al., 2022]. Nustatyta, kad didėjant temperatūrai (nuo 293 K iki 861 K) SiV^- ZPL slenka į raudonąją pusę, padidėja juostos pusplotis, o fluorescencijos intensyvumo mažėjimas esant aukštomis temperatūroms pasižymi Arenijaus elgsena [FENG, T. et al., 1993, LAGOMARSINO, S. et al., 2015]. Šiuo atveju stebimas fluorescencijos gesinimas nulemiamas papildomo sužadinto elektroninio lygmens (angl. *shelving state*), kurio aktyvacijos energija 180 meV, užpildos padidėjimo esant aukštesnei temperatūrai [LAGOMARSINO, S. et al., 2015]. Nustatyta, kad germanio-vakancijos (GeV) spalvinių centrų fluorescencijos juostos ties 602 nm kambario temperatūroje padėtis ir pusplotis priklauso nuo temperatūros dėl sužadintos būsenos sąveikos su gardelės fononais, o ši priklausomybė taip pat gali būti panaudojama temperatūros jutikliuose [FAN, J.-W. et al., 2018]. Nors daugiausia tyrimų yra skiriama būtent šiems spalviniams centrams, yra ir kitų spalvinių centrų, pasižyminčių panašiomis savybėmis, pavyzdžiui, TR12 spalvinis centras [FOGLSZINGER, J. et al.,

2022]. Šiame darbe tiriama ir eksperimentiškai pastebėti bei mažiau ištirti 389 nm ir 468 nm spalviniai centrai [FILONENKO, E. et al., 2025].

1.6. Koherentinė anti-Stokso Ramano sklaida



6 pav. KARS Jablonskio diagrama

Koherentinė anti-Stokso Ramano sklaida (KARS, angl. *coherent anti-Stokes Raman scattering*) yra trečios eilės netiesinis procesas, kurio metu trys elektromagnetiniai laukai sąveikauja su medžiaga ir generuojamas ketvirtasis laukas, pasislinkęs į mėlynąją pusę (6 pav.) [MUKAMEL, S., 1995]. Netiesiniai procesai pasireiškia tik esant dideliame šviesos intensyvumui, todėl KARS eksperimentuose naudojami impulsiniai lazeriai. Medžiaga bendru atveju apšviečiama trimis lazerio impulsais: žadinimo spinduliuote (angl. *pump beam*), Stokso spinduliuote (angl. *Stokes beam*), bei zondavimo spinduliuote (angl. *probe beam*), kurių kampiniai dažniai ω_z , ω_S ir ω_z atitinkamai. Šie elektromagnetiniai laukai sąveikauja su medžiaga sukurdami trečios eilės netiesinę poliarizaciją, kuri bendru atveju išreiškiama taip [VOLKMER, A., 2005]:

$$\vec{P}^{(3)} = \vec{P}_{nr}^{(3)} + \sum_r \vec{P}_r^{(3)} = \left(\chi_{nr}^{(3)} + \sum_r \chi_r^{(3)} \right) \vec{E}_z \vec{E}_z \vec{E}_S \quad (16)$$

Čia $\vec{P}_{nr}^{(3)}$ ir $\vec{P}_r^{(3)}$ – netiesinės poliarizacijos atitinkamai nerezonansinė ir rezonansinė dalys, $\vec{E}_z$, $\vec{E}_z$ ir $\vec{E}_S$ – atitinkamai žadinimo, zondavimo ir Stokso bangų elektrinio lauko amplitudės. $\chi_r^{(3)}$ yra rezonansinė netiesinės elektrinės jutos dalis, kuri yra kompleksinė: $\chi_r^{(3)} = \chi_r^{(3)'} + i\chi_r^{(3)''}$, o $\chi_{nr}^{(3)}$ – nerezonansinė netiesinės elektrinės jutos dalis. Ši trečios eilės netiesinė poliarizacija generuoja elektromagnetinį lauką, kurio kampinis dažnis

$$\omega = \omega_z + \omega_z - \omega_S \quad (17)$$

KARS mikrospektroskopijoje dažnai naudojami dviejų bangos ilgių lazeriai – žadinimo ir zondavimo impulsų dažniai sutampa ($\omega_z = \omega_z$). Tuomet galima užrašyti, kad

$$\omega = 2\omega_z - \omega_S \quad (18)$$

$\vec{P}_r^{(3)}$ yra rezonansiškai sustiprinama tuomet, kai dviejų elektromagnetinių bangų dažnių skirtumas atitinka tam tikros Ramano juostos dažnį:

$$\Omega_j = \omega_z - \omega_S \quad (19)$$

Čia Ω_j – j-osios Ramano juostos kampinis dažnis. Iš čia matome, kad KARS leidžia tyrinėti molekulių arba kristalinių gardelių virpesius – keičiant vienos iš elektromagnetinių bangų dažnį galima ieškoti rezonansų su virpesiniais energijos lygmenimis. Atrankos taisyklės KARS atveju yra tokios pačios, kaip ir spontaninės Ramano sklaidos, tačiau KARS signalas yra keliomis eilėmis intensyvesnis, nei spontaninė Ramano sklaida [POTMA, E. O. et al., 2004; GULBINAS, V., 2008]. KARS intensyvumo priklausomybė nuo žadinančios, zondavimo ir Stokso spinduliuotės intensyvumų apibūdinama lygtimi

$$I_{KARS} \propto |\chi^{(3)}|^2 I_z I_S \quad (20)$$

Čia $\chi^{(3)} = \chi_{nr}^{(3)} + \sum_r \chi_r^{(3)}$, I_z , I_z ir I_S – atitinkamai žadinimo, zondavimo ir Stokso spinduliuotės intensyvumai. Dažniausiai laikoma, kad nerezonansinė elektrinės jutos dalis yra konstanta (nepriklauso nuo dažnio) [VOLKMER, A., 2001]. Dėl rezonansinio (virpesinio) signalo ir nerezonansinio fono superpozicijos atsirandantys interferencijos efektai lemia tai, kad KARS spektruose įprastai stebimos asimetrinės juostos (Fano juostų profilis). Kitas aspektas yra tai, kad efektyvų KARS signalo generavimą tam tikrame bandinio tūryje lemia konstruktyvi visų KARS signalo dedamųjų, generuojamų iš skirtingų erdvės vietų, interferencija. Todėl efektyviam KARS signalo generavimui turi galioti fazių derinimo sąlyga:

$$\vec{k} = \vec{k}_z + \vec{k}_z - \vec{k}_S \quad (21)$$

Čia $\vec{k}_z$, $\vec{k}_z$ ir $\vec{k}_S$ – atitinkamai žadinimo, zondavimo ir Stokso bangos vektoriai. Ši lygybė išreiškia impulso tvermės dėsni keturiems procese dalyvaujantiems fotonams. Tai lemia KARS signalo kryptingumą, kuris leidžia paprasčiau surinkti registruojamą šviesą. Bangos vektorių nederinimas, išreiškiamas kaip $\Delta \vec{k} = \vec{k}_z + \vec{k}_z - \vec{k}_S - \vec{k}$, turi indėlį bendresnėje KARS signalo intensyvumo išraiškoje [EL-DIASTY, 2011]:

$$I_{KARS} = \frac{\omega^2 N^2}{16 \varepsilon_0^2 c^4} |\chi^{(3)}|^2 I_z I_S L^2 \frac{\sin^2\left(\frac{L \Delta k}{2}\right)}{\left(\frac{L \Delta k}{2}\right)^2} \quad (22)$$

Čia N – molekulių tankis, L – optinio kelio ilgis, ε_0 – dielektrinė konstanta, c – šviesos greitis.

KARS signalas yra kryptingas ir didelio intensyvumo palyginus su spontanine Ramano sklaida, todėl yra tinkamas sparčiam chemiškai specifiniam įvairių bandinių vaizdinimui. KARS mikroskopija gali būti naudojama įvairių biologinių objektų, anglies nanovamzdelių, plazmos ir kitokių bandinių tyrimuose [JONES, R. R. et al., 2019; PADDUBSKAYA, A. et al., 2018;

MCCULLAGH, E. A. et al., 2022; ROY, S. et al., 2010]. Iš kitos pusės, KARS yra netiesinis procesas, todėl reikalinga didelio intensyvumo impulsinė lazerinė spinduliuotė, kuri gali pažeisti tiriamus bandinius (ypač biologinius). Lazerio intensyvumo sumažinimas leidžia išvengti bandinių degradavimo, tačiau tampa nepakankamas metodo jautrumas, ypač tyrinėjant molekules mažose koncentracijose [PETROV, G. I. et al., 2007; STEUWE, C. et al., 2011]. Todėl reikalingi metodai, kurie leistų gauti išmatuojamą KARS signalą naudojant mažesnes lazerio galias.

1.7. Plazmoninis elektromagnetinio lauko stiprinimas

Vienas iš potencialių metodų, kuris leistų padidinti KARS metodo jautrumą, yra nanostruktūruotų metalų naudojimas siekiant sustiprinti signalą. Tai vadinama paviršiaus sustiprinta KARS, arba SECARS (angl. *surface-enhanced coherent anti-Stokes Raman scattering*). Šiuo atveju elektromagnetinį signalą sustiprinantys mechanizmai yra labai panašūs, kaip ir paviršiaus sustiprintos Ramano sklaidos (SERS) atveju. Tai yra elektromagnetinis signalo stiprinimas, susijęs su lokalizuotų paviršiaus plazmonų (LSP, angl. *localized surface plasmon*) rezonansais bei cheminis signalo stiprinimas, kuris siejamas su tuo, kad tiriamosios molekulės gali prisijungti elektronus į pagrindines ar sužadintas būsenas, tam tikrais atvejais ir suformuojant cheminę ryšį [LANGER, J. et al., 2020] IR ir regimojoje srityje geriausiomis plazmoninėmis savybėmis pasižymi auksas, sidabras ir varis – dėl to šie metalai dažniausiai naudojami SERS spektroskopijoje [WANG, Y. et al., 2010]. Plazmoninio stiprinimo atveju Ramano sklaidos stiprinimo faktorius priklauso nuo lazerio (žadinimo) spinduliuotės ir išsklaidytos (Stokso arba anti-Stokso) šviesos laukų stiprinimo:

$$G_{SERS} = g_z^2 g_{S/as}^2 \quad (23)$$

Čia $g = \frac{E}{E_0}$ – elektrinio lauko tam tikrame erdvės taške stiprinimo faktorius. Kvadratai išraiškoje atsiranda dėl to, kad intensyvumas proporcingas elektrinio lauko stiprio kvadratui. Paviršiaus sustiprintos KARS atveju signalo stiprinimo faktorius priklauso nuo visų procese dalyvaujančių elektromagnetinių laukų stiprinimo [STEUWE, C. et al., 2011]:

$$G_{SECARS} = g_z^2 g_z^2 g_s^2 g_{as}^2 \quad (24)$$

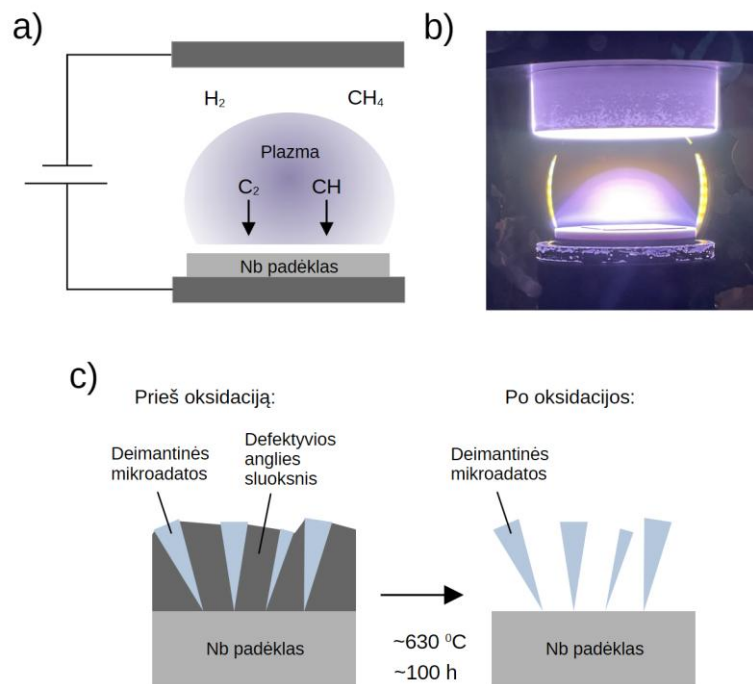
Teoriškai paviršiaus sustiprintos KARS eksperimentų metu būtų galima pasiekti net didesnius stiprinimo faktorius, nei SERS atveju, tačiau tai pasiekti eksperimentiškai yra labai sudėtinga. Tai susiję su tuo, kad norint pasiekti efektyvų signalo stiprinimą visi keturi elektromagnetiniai laukai turi būti sustiprinami toje pačioje erdvės vietoje [STEUWE, C. et al., 2011]. Įprastos nanodalelių suspensijos, paprastai naudojamos SERS spektroskopijoje, pasižymi plačiu LSP rezonansų spektru. Tačiau skirtingų dažnių elektromagnetinių laukų stiprinimas yra nehomogeninis ir tam tikroje erdvės vietoje nėra efektyviai sustiprinami visi KARS procese dalyvaujantys elektromagnetiniai laukai. Kitas paaiškinimas yra toks, kad plazmonų rezonansai ne tik sustiprina elektromagnetinių laukų

amplitudes, bet ir įtakoja jų fazes [KNEIPP, J. et al., 2024]. Tai nėra svarbu spontaninės Ramano sklaidos stiprinime, bet tampa svarbu koherentiniuose procesuose, tokiuose kaip KARS. Todėl norint pasiekti efektyvų KARS signalo stiprinimą reikia paruošti substratus su tinkamai parinkta nanostruktūrų geometrija ir medžiagomis. Šio darbo metu tiriamos skirtingų metalų nanostruktūros ant deimanto paviršiaus nebuvo optimizuotos gauti kuo didesnį KARS signalo stiprinimo faktorių, o buvo pagamintos siekiant nustatyti, kurių metalų ir kokios nanostruktūros galėtų būti tinkamesnės tokiam pritaikymui.

2. Tyrimo metodika

2.1. Bandinių paruošimas

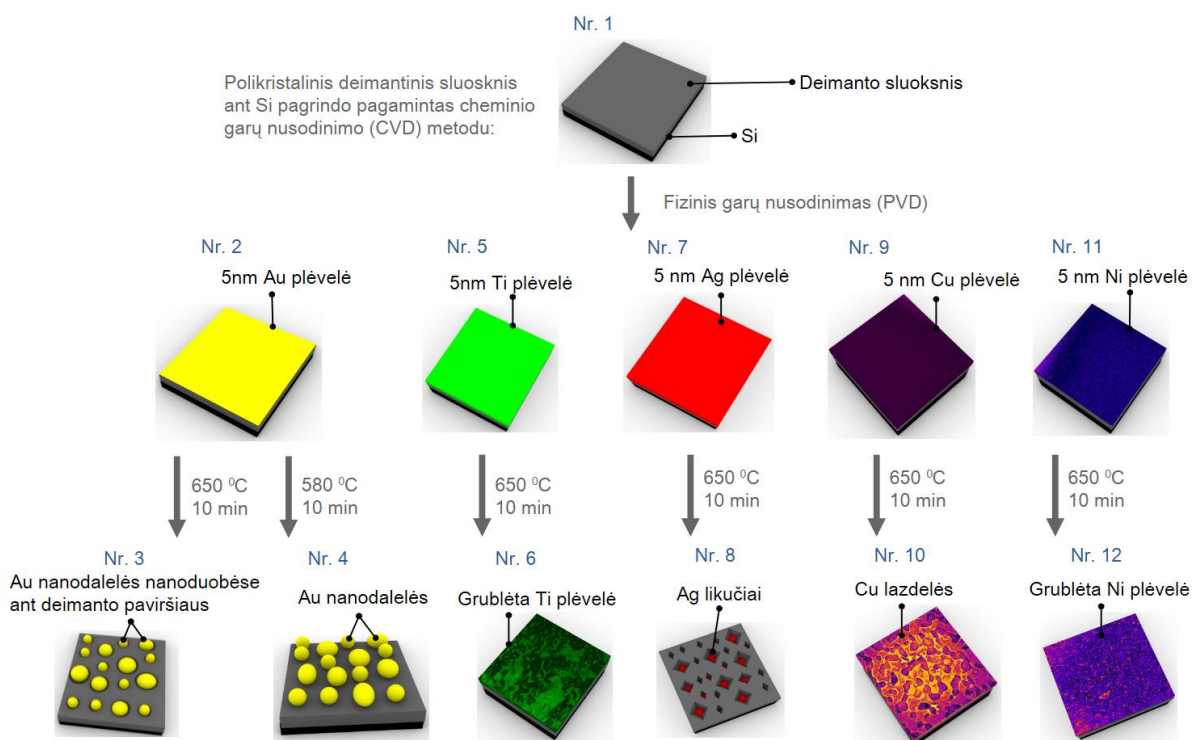
Deimantinių mikroadatų bandinys pagamintas Rytų Suomijos universitete. Deimantinės mikroadatos pagamintos plazma sustiprinto cheminio garų nusodinimo (PE-CVD, angl. *plasma-enhanced chemical vapor deposition*) ir terminės oksidacijos būdu. Deimantinės struktūros buvo auginamos PE-CVD reaktoriuje ant niobio (Nb) pagrindo vandenilio (H_2) ir metano (CH_4) dujų atmosferoje. Plazmoje vykstančių reakcijų metu susiformuoja C_2 ir CH , kurie nusėda ant substrato formuodami deimanto gardeles. PE-CVD schema pavaizduota 7 pav. Tokiu būdu pagaminamas polikristalinis deimantinis sluoksnis. Tarp deimanto kristalų susiformavęs defektyvios anglies sluoksnis vėliau pašalinamas terminės oksidacijos metu (7 pav. c). Šio proceso metu defektyvi anglis oksiduojasi ir pašalinama CO ir CO_2 pavidalu. Šio darbo metu tirtos mikroadatos buvo gaminamos naudojant dujų mišinį, kuriame metano molinė dalis dujų mišinyje lygi 2,3 %. Sintezė vykdėta 55,5 h, 98 mbar slėgyje. Terminė oksidacija vykdėta ~100 h, 630 °C temperatūroje. Azoto patekimas iš aplinkos lemia NV ir kitų azoto turinčių spalvinių centrų susiformavimą. Toks deimantinių nanostruktūrų ir mikrostruktūrų gamybos metodas plačiau aprašytas [MALYKHIN, S. et al., 2022]. KARS mikroskopijos tyrimų metu nustatyta, kad tokiu būdu pagamintos mikroadatos yra monokristalinės [DEMENTJEV, A. et al., 2024]. Po oksidacijos adatos pašalintos nuo Nb substrato naudojant izopropanolį bei perkeltos ant silicio (Si) padėklo.



7 pav. (a) PE-CVD proceso schema, (b) PE-CVD proceso metu susidaranti plazma, kurioje jonizuojamas metanas, ant substrato nusėda C atomai ir formuojasi polikristalinis deimanto sluoksnis, (c) oksidacijos procesas, naudojamas siekiant pašalinti defektyvios anglies sluoksnį ir atskirti deimantines mikroadatas

Kitas darbo metu tirtas bandinys yra CVD būdu pagaminta deimantinė plokštelė (pagaminta Element Six, De Beers Group). Deimantinės plokštelės matmenys 6,0 mm x 6,0 mm x 1,2 mm. Deimantinėse mikroadatose ir deimantinėje plokštelėje esantys spalviniai centrai buvo tiriami fotoluminescencijos spektroskopijos metodais.

KARS tyrimams pagaminti polikristaliniai deimantiniai bandiniai buvo gaminami panašiu principu, kaip ir deimantinės mikroadatos, tačiau šiuo atveju deimantinės mikroadatos buvo auginamos ant silicio (Si) substratų bei nebuvo atliekama terminė oksidacija. Pagaminti polikristaliniai deimantiniai sluoksniai ant Si plokštelių. Dalis bandinių buvo toliau modifikuojami fizinio garų nusodinimo (PVD, angl. *physical vapor deposition*) būdu padengiant deimanto kristalus įvairių metalų (Au, Ti, Cu, Ni, Ag) sluoksniais. Tam buvo naudojama Q300TT Plus (Quorum) PVD sistema. Iš pradžių į vakuumo kamerą įleidžiamos argono (Ar) dujos, kurios jonizuojamos naudojant radijo dažnio kintamą elektrinį lauką. Plazma susideda iš Ar^+ jonų ir elektronų. Ar^+ jonai bombarduoja neigiamai įkrautą metalinį taikinį ir išmuša metalo atomus (plazminis dulkinimas). Išmušti metalo atomai nusėda ant deimanto paviršiaus, formuodami lygų metalo sluoksnį. Lygiais metalo sluoksniais padengti bandiniai vėliau buvo kaitinami oro atmosferoje 10 min siekiant suformuoti nanostruktūruotą metalų paviršių. Šių metalų sluoksniais padengti bandiniai kaitinti 650 °C temperatūroje. Vienas iš Au sluoksniu padengtų bandinių buvo kaitinamas 580 °C temperatūroje. Polikristalinių deimantinių bandinių paruošimo schema pavaizduota 8 pav., o skenuojančio elektroninio mikroskopo (SEM) nuotraukos pateiktos priede Nr. 4, 29 pav.



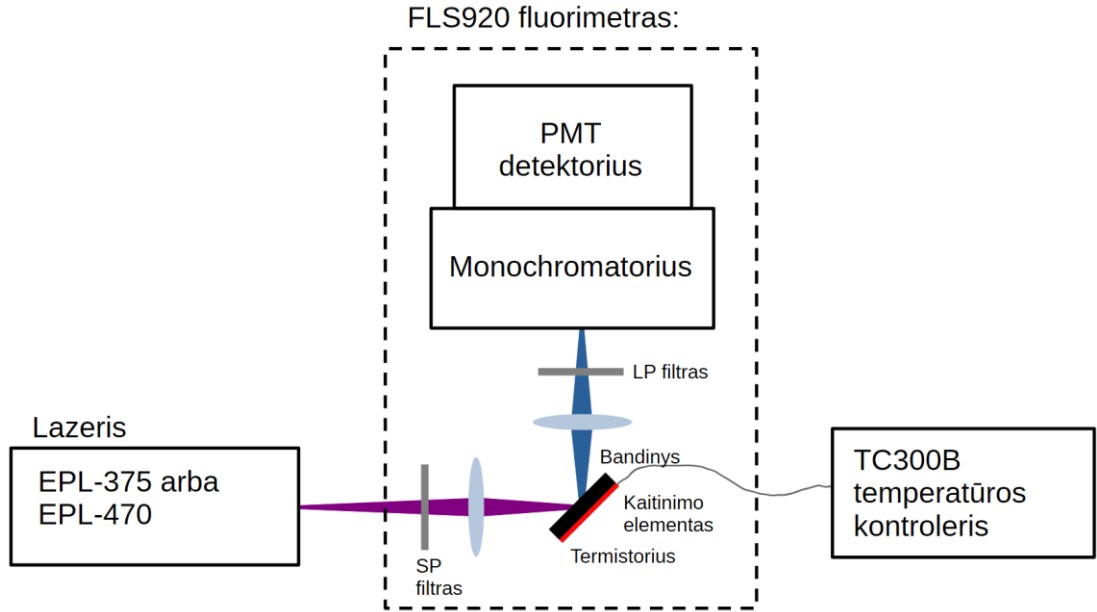
8 pav. Polikristalinių deimantinių bandinių su metalinėmis nanostruktūromis paruošimo schema

2.2. Fluorescencijos matavimai

Fluorescencijos eksperimentų metu buvo naudojamas fluorimetras FLS920 (Edinburgh). Fotonų registravimui naudotas fotodaugintuvinis detektorius (PMT, angl. *photomultiplier tube*). Žadinimui buvo naudojamas 375 nm ir 470 nm bangos ilgių diodiniai pikosekundiniai lazeriai (atitinkamai EPL-375 ir EPL-470). Pasirinktas lazerio impulsų pasikartojimų dažnis 5 MHz siekiant palikti pakankamai laiko (200 ns) sistemos relaksacijai matuojant fluorescencijos kinetikas. Siekiant, kad į detektorių nepatektų pašalinė lazerio spinduliuotė buvo naudojami filtrai. Naudojant 375 nm žadinimo spinduliuotę naudoti 400 nm SP (angl. *short-pass*) ir 400 nm LP (angl. *long-pass*) filtrai, o naudojant 470 nm žadinimo spinduliuotę naudoti 500 nm SP ir 495 nm LP filtrai. Fluorimetru buvo matuojami fluorescencijos nuostovieji spektrai bei fluorescencijos kinetikos naudojant TCSPC metodą. Norint tiksliai aproksimuoti fluorescencijos kinetikas ir nustatyti fluorescencijos gyvavimo trukmes buvo išmatuotos prietaiso atsako funkcijos (IRF). Fluorescencijos priklausomybės nuo temperatūros tyrime reikalinga temperatūra buvo nustatoma ir matuojama naudojant TC300B temperatūros kontrolerį su HT10K kaitinimo elementu ir 10 k Ω varžos kambario temperatūroje (25 $^{\circ}$ C) NTC termistoriumi (Thorlabs). Šio termistoriaus varžos temperatūrinė priklausomybė

$$R_T = 10\,000 \exp\left(\beta\left(\frac{1}{T + 273} - \frac{1}{298}\right)\right) \quad (25)$$

Čia R_T – termistoriaus varža, T – termistoriaus temperatūra (išreikšta $^{\circ}$ C). Prietaisai buvo sukalibruoti ir temperatūros valdymas atliekamas naudojantis TC300B programine įranga. Atliekant matavimus fluorescencijos spektrai ir kinetikos ties pasirinktais bangos ilgiais buvo matuojami tame pačiame bandinio taške temperatūrai nusistovėjus. Pirmi matavimai atlikti kambario temperatūroje (25 $^{\circ}$ C), o vėliau bandinys buvo kaitinamas palaipsniui, matavimus atliekant nusistovėjus reikiamoms temperatūroms 0,01 $^{\circ}$ C tikslumu. Fluorescencijos matavimų biologinių temperatūrų intervale schema pavaizduota 9 pav.



9 pav. deimantinių bandinių fluorescencijos priklausomybės nuo temperatūros matavimų schema

Išmatuotos fluorescencijos kinetikos buvo aproksimuojamos atliekant dekonvoliuciją su išmatuotomis prietaiso atsako funkcijomis. Tam buvo naudojama spektrometro FLS920 (Edinburgh) programinė įranga. Kinetikos buvo aproksimuojamos pradedant nuo paprasčiausio modelio (viena eksponentė), vėliau pritaikant didesnę skaičių eksponenčių kol pasiekiamas pakankamai geras modelis:

$$I(t) = I_0 \sum_{i=1}^N A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (26)$$

Čia $I(t)$ – fluorescencijos intensyvumo priklausomybė nuo laiko t , I_0 – pradinis FL intensyvumas po sužadavimo, τ_i – i -osios komponentės gyvavimo trukmė su A_i statistiniu svoriu, N – komponentių skaičius. Vidutinė fluorescencijos gyvavimo trukmė apskaičiuojama pagal formulę

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N A_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^N A_i \tau_i} \quad (27)$$

Modelio tikslumas įvertintas naudojant chi kvadrato testą. Vidutinės fluorescencijos gyvavimo trukmės standartinis nuokrypis apskaičiuojamas įvertinant atskirų laikinių komponentių standartinį nuokrypį pagal formulę

$$\sigma_{\langle \tau \rangle} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\frac{A_i (2\tau_i A - B)}{A^2} \right]^2 \sigma_{\tau_i}^2} \quad (28)$$

Čia, $A = \sum_{i=1}^N A_i \tau_i$, $B = \sum_{i=1}^N A_i \tau_i^2$, σ_{τ_i} – komponentės τ_i standartinis nuokrypis. Įvertinant fluorescencijos intensyvumo priklausomybę nuo temperatūros taip pat įvertintos paklaidos dėl šratinio triukšmo, kuris atsiranda dėl detektuojamų fotonų diskrečios prigimties [RIEKE, G., 2003].

Fluorescencijos spektrai ir kinetikos nubraižyti ir apdoroti naudojantis programa Origin. Dalis skaičiavimų atlikta naudojantis Excel. Darbe paveikslėliuose pateikti fluorescencijos spektrai buvo papildomai apdoroti naudojant Savitzky-Golay filtrą siekiant pašalinti nereikalingą triukšmą, tačiau analizei naudoti neapdoroti duomenys siekiant neiškraipyti tyrimo rezultatų. Naudojant Savitzky-Golay filtrą pasirinktas polinomo laipsnis 2, o langelio plotis nuo 5 nm iki 9 nm priklausomai nuo analizuojamo spektro, siekiant neiškraipyti spektruose stebimų juostų.

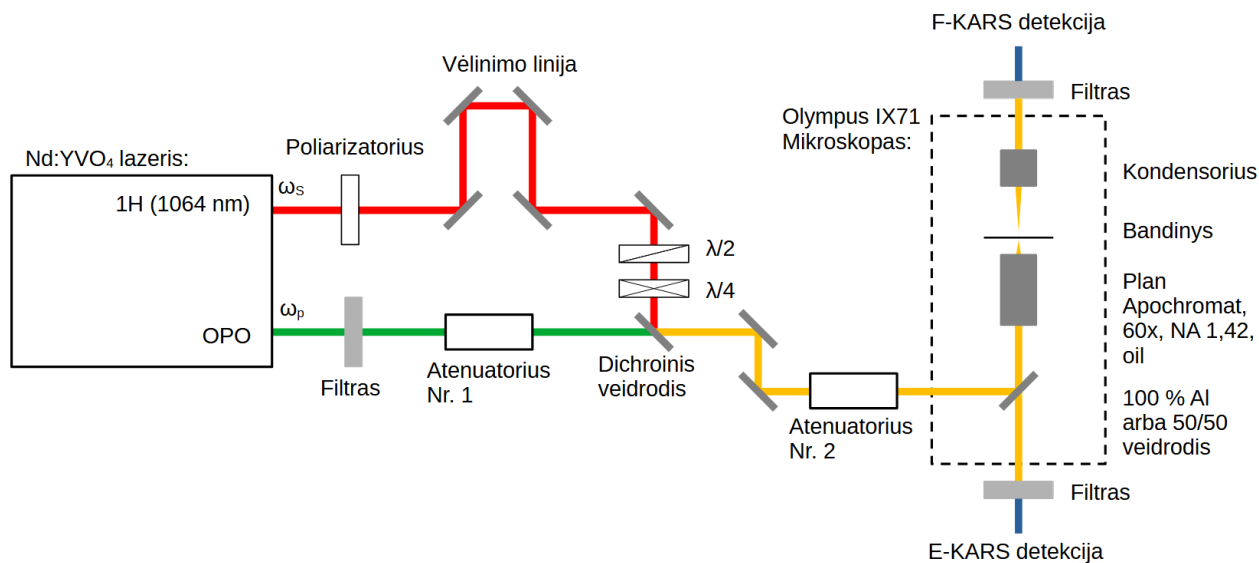
2.3. KARS matavimai

2.3.1. KARS mikroskopas

Darbo metu naudoto KARS mikroskopo schema pavaizduota 10 pav. Naudojamas neodimiu legiruoto itrio ortovanadato (Nd:YVO_4) pikosekundinis lazeris, pagamintas įmonės Ekspla. Lazerio pagrindinė spinduliuotė (1064 nm) naudojama kaip Stokso spinduliuotė. Optinis parametrinis osciliatorius (OPO) generuoja signalinę (angl. *signal*) ir šalutinę (angl. *idler*) bangas naudodamas antros harmonikos (532 nm) spinduliuotę. Signalinė banga, kurios bangos ilgis gali būti keičiamas nuo 750 nm iki 970 nm, naudojama kaip žadinimo spinduliuotė. Lazerio impulsų pasikartojimo dažnis ~ 1 MHz, o impulso trukmė ~ 10 ps.

Siekiant pašalinti nereikalingą spinduliuotę (antros harmonikos ir šalutinę bangas) naudojama filtrų sistema. OPO generuoja skirtingo intensyvumo signalinę bangą ties skirtingais bangos ilgiais, todėl siekiant tinkamai išmatuoti KARS spektrus atliekamas kalibravimas. Tam naudojamas atenuatorius (Nr. 1), kuris susideda iš $\lambda/2$ fazinės plokštelės, leidžiančios pasukti šviesos poliarizacijos plokštumą, bei poliarizatoriaus, kuris praleidžia tik tam tikros poliarizacijos šviesą. Kalibravimo metu išmatuojamas stiklo plokštelės generuojamas KARS signalas ties skirtingais žadinimo spinduliuotės bangos ilgiais. Žinoma, kad stiklo plokštelės KARS atsakas naudojamame dažnių diapazone yra pastovus dydis, todėl naudojama programa nustato, kaip reikia pasukti $\lambda/2$ plokštelę ties kiekvienu bangos ilgiu, kad registruojami spektrai atitiktų tikruosius. Norint gauti KARS signalą svarbus laikinis ir erdvinis žadinimo ir Stokso impulsų sutapimas. Laikinis impulsų sutapimas reguliuojamas naudojant vėlinimo liniją, o erdvinis impulsų sutapimas reguliuojamas naudojant lęšių ir veidrodžių sistemą. Dėl šviesos sąveikos su optiniais elementais Stokso spinduliuotės poliarizacija tampa šiek tiek elipsinė, todėl siekiant grąžinti tiesinę poliarizaciją naudojama $\lambda/2$ ir $\lambda/4$ fazinių plokštelių sistema.

Matavimai buvo atliekami esant skirtingoms lazerio spinduliuotės galioms siekiant nustatyti stebimo signalo prigimtį ir kitus efektus. Suminė lazerio spinduliuotės galia keičiama naudojant atenuatorių (Nr. 2), susidedantį iš besisukančios $\lambda/2$ plokštelės ir fiksuoto poliarizatoriaus. Naudojama $\lambda/2$ plokštelė yra achromatinė, todėl Stokso ir žadinimo spinduliuočių galių santykis buvo išlaikomas pastovus.



10 pav. Supaprastinta KARS mikroskopo schema

2.3.2. KARS matavimai ir duomenų analizė

KARS vaizdinimo eksperimentų metu pasirinktas skenuojamas plotas $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$, erdvinė skyra 5 pikseliai/ μm . Kiekvienas pikselis buvo kaupinamas iš 2000 lazerio impulsų. Naudotas žadinimo spinduliuotės bangos ilgis 931,3 nm atitinka deimanto gardelės C-C ryšių fundamentalų virpesių dažnį ($1332\ \text{cm}^{-1}$). Spektrai matuoti intervale nuo $1260\ \text{cm}^{-1}$ iki $1420\ \text{cm}^{-1}$ siekiant atskirti deimanto rezonansinį KARS atsaką nuo nerezonansinio fono. Spektrai matuoti su $3\ \text{cm}^{-1}$ žingsniu, o kiekvienas spektro taškas buvo kaupiamas iš 500 000 lazerio impulsų. KARS vaizdai ir spektrai išmatuoti naudojant 5 skirtingas lazerio galias, pradedant nuo mažiausios siekiant išvengti ankstyvo bandinių degradavimo. Spektrai matuoti atlikus KARS vaizdinimą pasirinktuose skenuojamos bandinio vietos taškuose.

Tirti bandiniai yra neskaidrūs, todėl KARS matavimų metu matuotas atgal išsklaidytas KARS signalas (E-KARS). Esant tokiai šviesos surinkimo geometrijai, gali būti efektyviai registruojamas ne tik KARS signalas, bet ir kitos prigimtios signalai, todėl registruojamo signalo priklausomybė nuo lazerio spinduliuotės galios naudota KARS signalo atskyrimui.

Išmatuoti KARS vaizdai analizuoti naudojantis programa ImageJ, o KARS spektrai analizuoti naudojantis programa Origin.

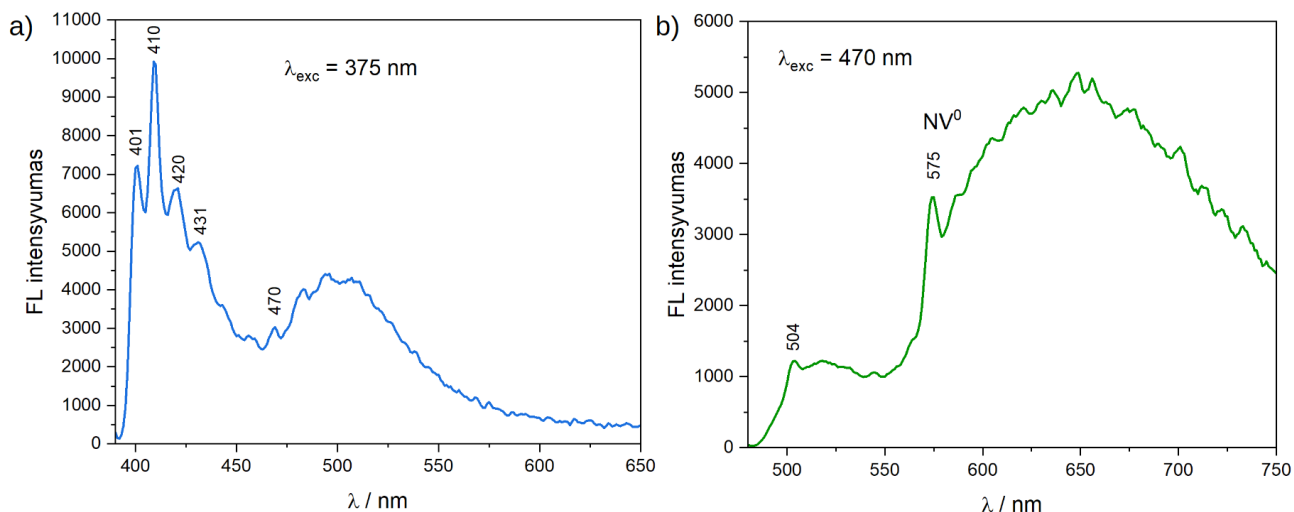
3. Rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Deimantinių mikroadatų fluorescencijos matavimai

Išmatuoti deimantinių mikroadatų fluorescencijos spektrai kambario temperatūroje žadinant 375 nm ir 470 nm lazerine spinduliuote pateikti 11 pav. Esant 375 nm žadinimui stebime juostas ties 401 nm, 410 nm, 420 nm ir 431 nm. Šios juostos yra susijusios su spalviniu centru, kurio ZPL yra ties 389 nm [FILONENKO, E. et al., 2025]. Šio darbo metu išmatuotuose spektruose 389 nm ZPL nesimato dėl labai artimo žadinimo bangos ilgio ir naudoto filtro (400 nm LP) siekiant pašalinti nereikalingą lazerio spinduliuotę, tačiau matomos juostos, kurios atsiranda dėl spalvinio centro sąveikos su fononais. 389 nm spalvinis centras yra stebėtas azoto turinčiuose CVD deimantuose ir, tikėtina, yra susijęs su azoto atomais [MARTINEAU, P. M. et al., 2004]. Galimas 389 nm spalvinio centro modelis yra pakaitinis azoto atomas, prisijungęs prie tarpgardelinio anglies atomo išilgai $\langle 100 \rangle$ kristalografinės ašies [ZAITSEV, A., 2000].

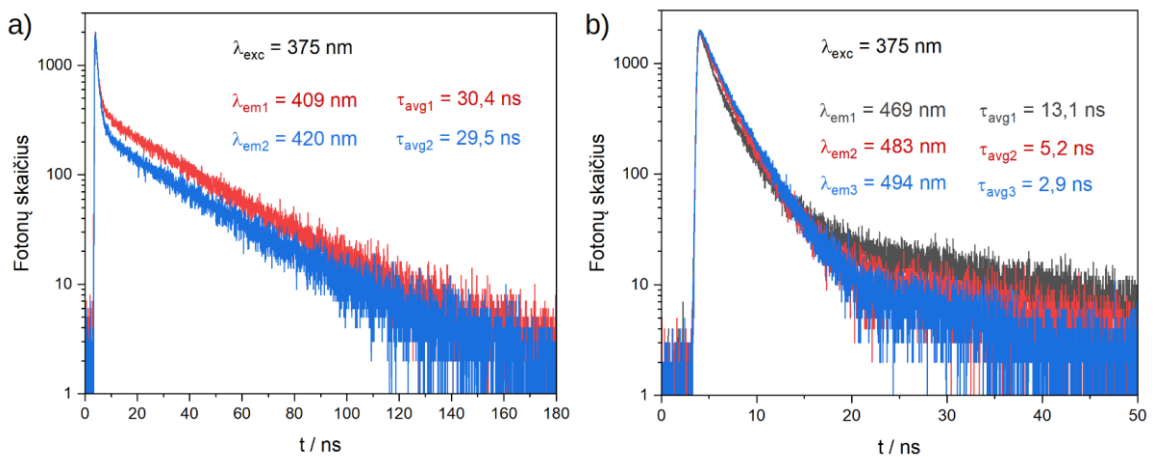
Fluorescencijos spektre taip pat stebimas spalvinis centras su ZPL ties 470 nm ir jo fononų šoninė juosta. Deimanto defektų su ZPL ties 468 nm fluorescencija deimantinėse mikroadatose aprašyta [FILONENKO, E. et al., 2025]. Tai gali būti defektai, susiję su azoto atomais, tarpgardeliniais atomais arba vakancijų klasteriais [TSAI, T. et al., 2024]. Zaitsev et al. (2021), atlikę išsamią eksperimentinių duomenų analizę, teigia, kad tai yra savasis defektas (neturintis priemaišinių atomų), turintis neigiamą krūvį [ZAITSEV et al., 2021]. Fononų šoninėje juostoje matomi trys maksimumai ties 483 nm, 495 nm ir 510 nm atskleidžia sąveiką su gardelės virpesiais. Apskaičiuota vidutinė virpesių energija lygi 71 meV. Tai maždaug atitinka Zaitsev et al. (2021) minimą 73 meV vertę. Mažesnės energijos, nei 80 meV fononų tankis deimanto gardelėje yra labai mažas, todėl tikėtina, kad šiuo atveju vyksta sąveika su kvazilokaliais virpesiais [ZAITSEV et al., 2021].

2025 m. publikuotų DFT (angl. *density functional theory*) teorinių modeliavimų metu nustatyta, kad ruduose deimantuose eksperimentiškai stebimos juostos su ZPL ties 389 nm ir 469 nm galėtų atitikti kubinės ir heksagoninės deimanto gardelių sandūroje esančio N_3V spalvinio centro spektrus [ABDALGHAFAR, K. A. et al., 2025]. Toks N_3V spalvinis centras gali būti C_{3v} arba C_{1h} simetrijos. Nors įprastoje deimanto FCC gardelėje esančio N_3V spalvinio centro ZPL yra 415 nm, teoriškai nustatyta, kad gardelių sandūroje esančių C_{3v} simetrijos spalvinis centras atitinka ZPL ties 389 nm, o C_{1h} simetrijos spalvinis centras atitinka ZPL ties 468 nm. Iš kitos pusės, vien DFT skaičiavimų nepakanka norint susieti stebimus spalvinius centrus su konkrečia siūloma geometrija, todėl labiau tikėtinas stebimų spalvinių centrų modelis yra pasiūlytas Zaitsev et al. (2021), paremtas išsamesne eksperimentinių tyrimų analize [ZAITSEV et al., 2021].



11 pav. Išmatuoti deimantinių mikroadatų fluorescencijos spektrai (a) esant 375 nm žadinimui, (b) esant 470 nm žadinimui

Išmatuotos deimantinių mikroadatų bandinio fluorescencijos kinetikos esant 375 nm žadinimui pateiktos 12 pav., o nustatytos fluorescencijos gyvavimo trukmės pateiktos 1 lentelėje. Kinetikos buvo aproksimuotos 2 arba 3 eksponentėmis. Aproksimuojant 3 eksponentėmis, viena iš komponentių yra palyginus nedidelės trukmės (< 1 ns), o jos indėlis palyginus mažas ($< 10\%$), todėl tikėtina, kad ji susijusi ne su bandiniu, o su spektrometro IRF. 389 nm spalvinio centro fononų šoninėje juostoje ties skirtingais bangos ilgiais išmatuotos gyvavimo trukmės beveik nesiskiria (30,4 ns ties 409 nm ir 29,5 ns ties 420 nm). Tai patvirtina, kad stebima fluorescencija yra iš to paties spalvinio centro. Išmatuota 468 nm spalvinio centro fluorescencijos vidutinė gyvavimo trukmė didesnė ties ZPL (13,1 ns), nei fononų šoninėje juostoje (5,2 ns ties 483 nm ir 2,9 ns ties 494 nm). Tokią gyvavimo trukmės priklausomybę nuo bangos ilgio galima paaiškinti remiantis tuo, kad dalis šioje srityje stebimos fluorescencijos yra 389 nm spalvinio centro fononų šoninės juostos emisija. Arčiau ZPL didesnė dalis stebimos fluorescencijos yra iš 389 nm spalvinio centro, todėl jo ilgesnės gyvavimo trukmės indėlis yra didesnis. Siekiant tiksliau nustatyti 468 nm spalvinio centro fluorescencijos gyvavimo trukmę, buvo atlikti papildomi fluorescencijos kinetikų aproksimavimai laikant, kad 389 nm spalvinio centro PSB komponentė (30 ns) yra pastovios trukmės. Šie rezultatai pateikti 2 lentelėje. Matome, kad 30 ns indėlis A_3 yra mažesnis esant didesniam emisijos bangos ilgiui, o trumpesnė komponentė, susijusi su 468 nm spalviniu centru, išlieka beveik pastovios trukmės (2,9 ns). Taigi, išanalizavus TCSPC rezultatus nustatyta, kad 389 nm spalvinio centro fotoluminescencijos gyvavimo trukmė yra ~ 30 ns, o 468 nm spalvinio centro fotoluminescencijos gyvavimo trukmė lygi $\sim 2,9$ ns.

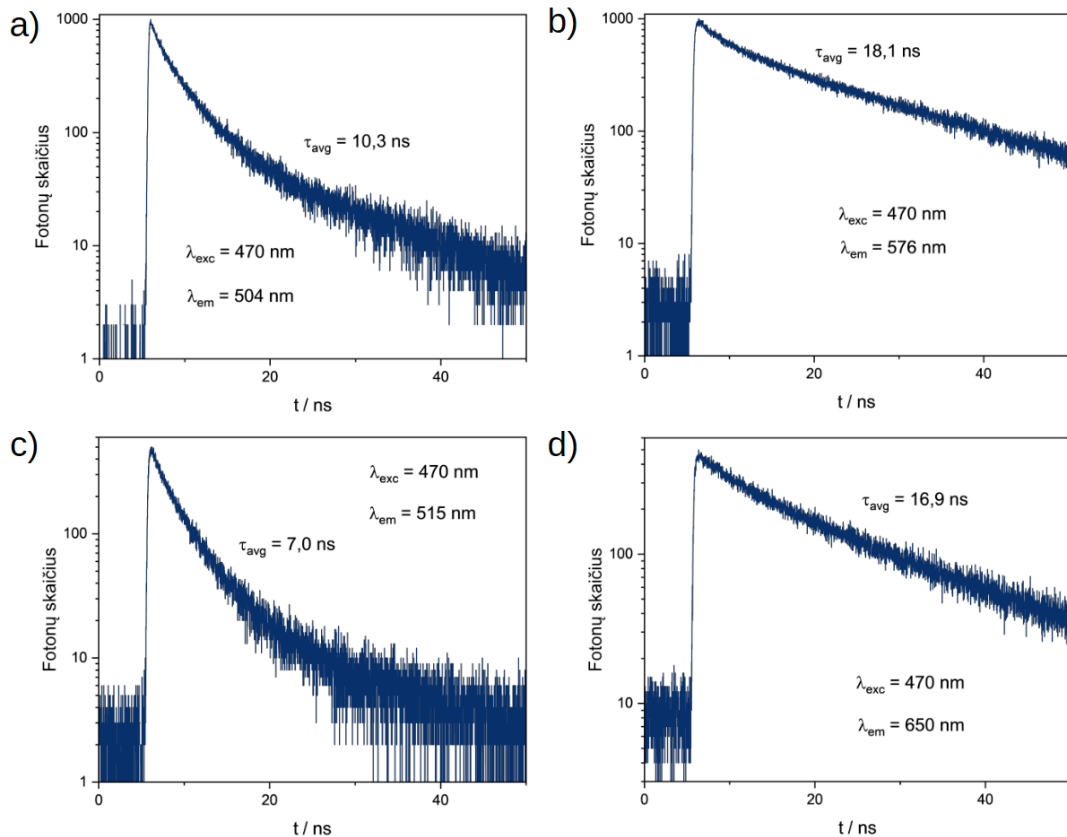


12 pav. Išmatuotos deimantinių mikroadatų fluorescencijos kinetikos esant 375 nm žadinimui

Fluorescencijos spektrai, išmatuoti esant 470 nm žadinimo spinduliuotei, pateikti 11 pav. Stebima ZPL ties 575 nm ir plati didelio intensyvumo fononų šoninė juosta, susiję su NV^0 spalviniu centru. NV^- centro ZPL turėtų būti ties 637 nm, tačiau tirtose mikroadatose šio centro nematome. Nors bandinio gamybos metu NV^- spalviniai centrai turėjo susiformuoti, šiuo atveju jų nestebime dėl to, kad žadinimui naudoti 470 nm kvantai turi pakankamai energijos NV^- centro jonizacijai (2,6 eV) [THIERING, G. et al., 2024]. Todėl deimanto gamybos metu susiformavusius NV^- centrus šiuo atveju stebime kaip NV^0 centrus. Juostų, susijusių su SiV^- spalviniu centru (ZPL ties 737 nm) spektruose nematome. Deimantinės mikroadatos buvo gaminamos ant Nb pagrindo, todėl SiV spalviniai centrai nesusiformavo. Išmatuotos deimantinių mikroadatų fluorescencijos kinetikos esant 470 nm žadinimui pateiktos 13 pav. Nustatytos fluorescencijos gyvavimo trukmės pateiktos 1 lentelėje. Nors literatūroje pateikiamos skirtingos eksperimentinės NV^0 centrų fluorescencijos gyvavimo trukmės, šio darbo metu nustatytos gyvavimo trukmės paklaidų ribose sutampa su Golubewa et al. (2022) tyrimo metu nustatytomis gyvavimo trukmėmis deimantinėse mikroadatose [GOLUBEWA, L. et al., 2022].

Esant 470 nm žadinimui Deimantinių mikroadatų fluorescencijos spektruose stebime maksimumą ties 504 nm. 470 nm lazerio spinduliuotė turėtų efektyviai sužadinti ir 468 nm spalvinį centrą, todėl dalis šioje srityje stebimos fluorescencijos turėtų būti 468 nm spalvinio centro fononų šoninės juostos dalis. Taip pat reikia įvertinti, kad esant 470 nm žadinimui deimanto Ramano juosta (1332 cm^{-1}) turėtų būti ties 501 nm – tai yra labai arti 504 nm. Užregistruotos spinduliuotės šioje srityje charakterizavimą apsunkina ir tai, kad ZPL maždaug ties stebimu bangos ilgiu būdinga keletui skirtingų spalvinių centrų, aprašytų [ZAITSEV, A., 2000]. ZPL ties 503 nm būdinga deimanto H3 spalviniui centrui, kuris yra NVN^0 (C_{2v} simetrijos) [LIN, C.-K. et al., 2009] arba VNNV kompleksas (A-centras su 2 vakansijoms, kuriam būdinga C_{2h} simetrija) [ZAITSEV, A., 2000]. ZPL ties 503 nm taip pat būdinga 3H spalviniui centrui, kurio struktūra nėra iki galo iširta, tačiau jis siejamas su

dviem įterptiniais anglies atomais, išsidėsčiusiais išilgai $\langle 100 \rangle$ kristalografinės ašies (angl. *split self-interstitial*) [STEEDS, J. W. et al., 1999]. Įprastai 3H spalviniai centrai susiformuoja po deimanto apšvitinimo didelės energijos dalelėmis [STEEDS, J. W. et al., 1999]. Šio darbo metu tirti bandiniai nebuvo paveikti tokiu būdu, todėl tikėtina, kad 3H centrų bandinyje nėra. 470 nm spinduliuotė efektyviai sužadina 468 nm spalvinius centrus, todėl ties 504 nm ir 515 nm išmatuotose kinetikose vieną iš dedamųjų galima susieti su šiuo spalviniu centru (tai yra ~ 3 ns trukmės komponentė). Be šios komponentės, stebima ilgesnės trukmės komponentė (12,61 ns ties 504 nm ir 9,60 ns ties 515 nm) leidžia manyti, kad šioje srityje yra dar vienas fluorescuojantis defektas. Literatūroje pateikiamos H3 spalvinio centro gyvavimo trukmės yra ilgesnės, nei nustatyta šio darbo metu – 21,8 ns nanodeimantuose [NUNN, N. et al., 2019] ir 16 ns didesniuose deimanto kristaluose [RAND, S. C. et al., 1985]. Dėl persiklojančių skirtingų spalvinių centrų ir Ramano juostos spinduliuotės charakterizavimas šioje srityje yra sudėtingas, o vien fotoluminescencijos spektrų ir kinetikų matavimai neleidžia vienareikšmiškai išskirti konkrečių spalvinių centrų. Dėl to šiuo atveju sritis nuo 500 nm iki 550 nm nėra optimali galimiems pritaikymams optinių jutiklių srityje. Deimantinėse mikroadatose identifikuoti spalviniai centrai apibendrintai pateikti 3 lentelėje.



13 pav. Išmatuotos deimantinių mikroadatų fluorescencijos kinetikos esant 470 nm žadinimui

1 lentelė – nustatytos deimantinių mikroadatų fluorescencijos gyvavimo trukmės.

$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	τ_1 / ns	$A_1 / \%$	τ_2 / ns	$A_2 / \%$	τ_3 / ns	$A_3 / \%$	χ^2	τ / ns
375	409	0,90	11	4,11	4	30,65	85	1,074	30,37
375	420	0,92	16	3,88	6	29,94	78	1,042	29,50
375	469	0,67	27	2,50	57	18,90	16	1,141	13,14
375	483	0,80	22	2,62	72	12,67	6	1,195	5,21
375	494	1,19	37	3,23	63	-	-	1,160	2,86
470	504	0,29	6	2,93	54	12,61	40	1,055	10,27
470	515	0,22	8	2,85	62	9,60	30	1,115	7,01
470	576	2,88	10	18,41	90	-	-	1,011	18,14
470	650	2,72	7	17,08	93	-	-	1,078	16,91

2 lentelė – nustatytos deimantinių mikroadatų fluorescencijos gyvavimo trukmės su pastovia 30 ns komponente siekiant atskirti 389 nm spalvinio centro fluorescencijos indėlį

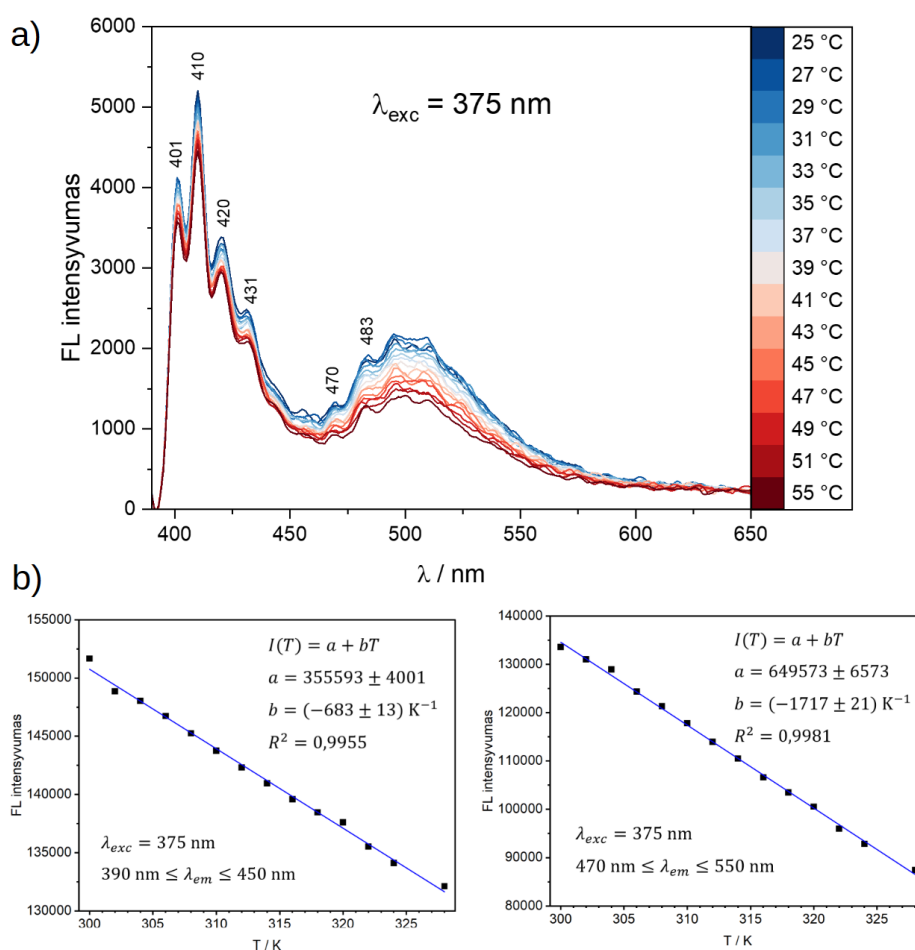
$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	τ_1 / ns	$A_1 / \%$	τ_2 / ns	$A_2 / \%$	τ_3 / ns	$A_3 / \%$	χ^2	τ / ns
375	469	0,81	29	2,84	55	30	16	1,352	22,53
375	483	0,96	25	2,86	69	30	6	1,359	14,92
375	494	0,99	21	2,86	75	30	4	1,267	11,92

3 lentelė – deimantinių mikroadatų fluorescencijos spektruose identifikuoti spalviniai centrai

ZPL	Spalvinio centro struktūra	Išmatuotuose spektruose stebimos juostos
389 nm	Pakaitinis N atomas, prisijungęs prie tarpgardelinio C atomo išilgai $\langle 100 \rangle$ kristalografinės ašies [ZAITSEV, A., 2000]	PSB (401 nm, 410 nm, 420 nm ir 431 nm)
468 nm	Susiję su N atomais, tarpgardeliniais atomais arba vakancijų klasteriais [ZAITSEV A., 2000; TSAI, T. et al., 2024]; savasis neigiamo krūvio defektas [ZAITSEV, A., 2021]	ZPL ties 469 nm ir PSB
576 nm	NV ⁰	ZPL ties 575 nm ir PSB

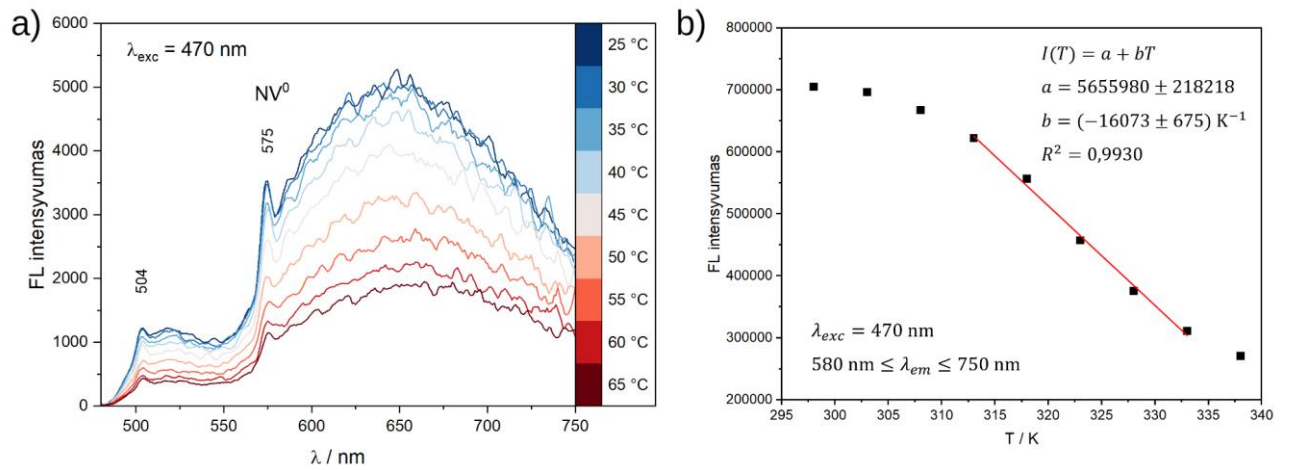
3.2. Deimantinių mikroadatų fluorescencijos priklausomybė nuo temperatūros

Išmatuoti deimantinių mikroadatų fluorescencijos spektrai skirtingose temperatūrose esant 375 nm žadinimui pavaizduoti 14 pav. a. Tirtame temperatūrų intervale stebime fluorescencijos intensyvumo mažėjimą didėjant temperatūrai visame tirtame bangos ilgių intervale. Siekiant nustatyti fluorescencijos intensyvumo priklausomybę nuo temperatūros buvo pasirinkti tam tikri bangos ilgių intervalai, atitinkantys stebimų spalvinių centrų fononų šonines juostas ir skaičiuojamas integruotas fluorescencijos intensyvumas. Toks metodas leidžia santykinai sumažinti triukšmo poveikį. Tokiu būdu nustatytos 389 nm ir 468 nm spalvinių centrų fluorescencijos intensyvumo nuo temperatūros priklausomybės pateiktos 14 pav. b. Stebime tiesinę priklausomybę tirtame temperatūrų intervale. Bangos ilgių intervaluose nuo 390 nm iki 450 nm (389 nm spalvinio centro PSB) ir nuo 470 nm iki 550 nm (468 nm spalvinio centro PSB) nustatytas parametras b , nusakantis fluorescencijos intensyvumo kitimo spartą didėjant temperatūrai – jis lygus $(-683 \pm 13) \text{ K}^{-1}$ ir $(-1717 \pm 21) \text{ K}^{-1}$ atitinkamuose intervaluose.



14 pav. (a) išmatuoti deimantinių mikroadatų bandinio fluorescencijos spektrai skirtingose temperatūrose esant 375 nm žadinimui, (b) integruotų fluorescencijos intensyvumų ties 389 nm ir 468 nm spalvinių centrų fononų šoninėmis juostomis priklausomybės nuo temperatūros (juodi kvadratai žymi eksperimentinius taškus, mėlynos tiesės – tiesinė aproksimacija)

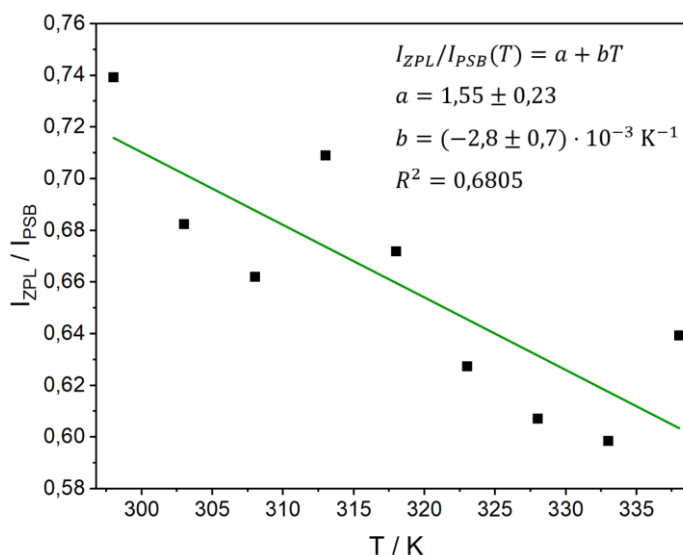
15 pav. pateikti išmatuoti deimantinių mikroadatų spektrai žadinant 470 nm spinduliuote esant skirtingoms bandinio temperatūroms. NV⁰ centro atveju stebime netiesinę integruoto fluorescencijos intensyvumo fononų šoninėje juostoje priklausomybę nuo temperatūros. Siekiant palyginti skirtingų spalvinių centrų fluorescencijos intensyvumo priklausomybę nuo temperatūros buvo pasirinktas tiesinės priklausomybės intervalas, kuris šiuo atveju yra maždaug nuo 40 °C iki 60 °C. Nustatytas parametras, apibūdinantis intensyvumo kitimą didėjant temperatūrai, lygus $(-16073 \pm 675) \text{ K}^{-1}$. Lyginant skirtingus spalvinius centrus svarbu įvertinti, kad dėl skirtingų jų koncentracijų ir kvantinių našumų fluorescencijos intensyvumas yra skirtingas, todėl siekiant juos tinkamai palyginti parametrai b buvo normalizuoti (padalinti iš integruoto fluorescencijos intensyvumo vertės kambario temperatūroje). Normalizuoti jautrumą apibūdinantys parametrai pateikti 4 lentelėje.



15 pav. (a) Išmatuoti deimantinių mikroadatų skirtingose temperatūrose spektrai esant 470 nm žadinimui, (b) fluorescencijos intensyvumo priklausomybė nuo temperatūros

Absoliutinis fluorescencijos intensyvumas nėra optimalus parametras optinėje termometrijoje, nes intensyvumas gali fliukuoti dėl kitų veiksnių (tokių kaip lazerio veikimo nepastovumas ar bandinio judėjimas). Siekiant pašalinti šį apribojimą buvo nustatyta ZPL intensyvumo ir fononų šoninės juostos intensyvumo santykio priklausomybė nuo temperatūros 468 nm ir NV⁰ spalvinių centrų atveju. NV⁰ centro I_{ZPL}/I_{PSB} santykio priklausomybė nuo temperatūros pavaizduota 16 pav. Stebima priklausomybė yra triukšminga, nes skaičiavimams naudoti intensyvumai pavieniuose ZPL ir PSB taškuose, kurie yra jautrūs detektoriaus triukšmui. Tiesinė aproksimacija atlikta siekiant įvertinti šio parametro temperatūrinį jautrumą. I_{ZPL}/I_{PSB} santykis mažėja didėjant temperatūrai. Tai galima sieti su tuo, kad aukštesnėse temperatūrose būdingos didesnės fononų populiacijos, didesnė dalis elektroninių šuolių vyksta sąveikaujant su fononais, tuo tarpu žemesnėse temperatūrose yra labiau tikėtini elektroniniai šuoliai be sąveikos su fononais (atitinkantys ZPL). I_{ZPL}/I_{PSB} santykis yra vienas iš parametru, kuris būtų tinkamas optiniuose temperatūros

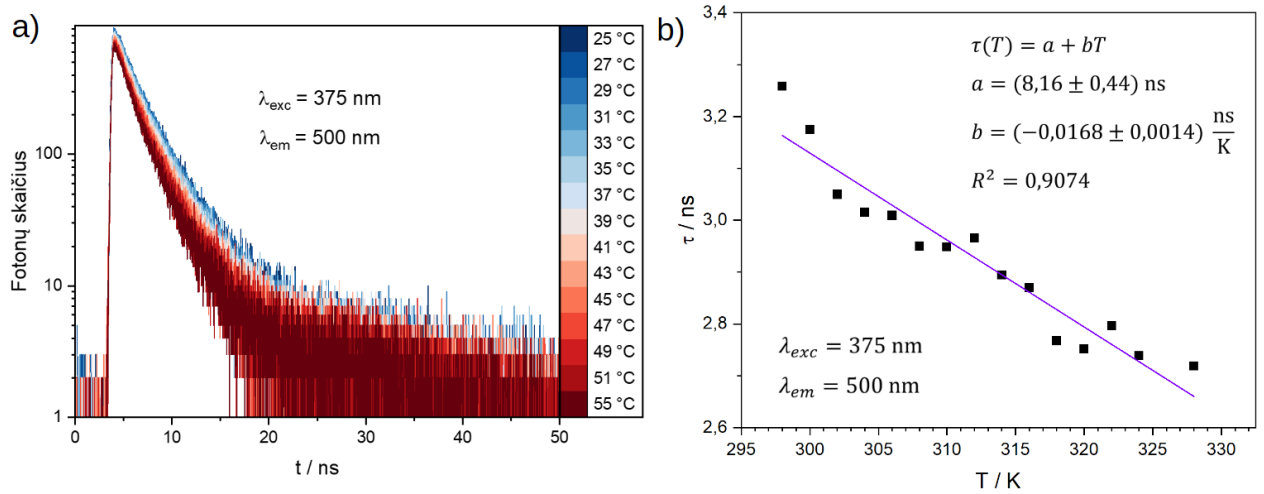
jutikliuose. 468 nm spalvinio centro atveju esant 375 nm žadinimui dalis fluorescencijos patenka iš 389 nm spalvinio centro fononų šoninės juostos, todėl ties 469 nm užregistruotas šviesos intensyvumas nėra tik 468 nm spalvinio centro ZPL. Be to, fononų šoninės juostos taip pat persikloja. Nustatytas 468 nm spalvinio centro I_{ZPL}/I_{PSB} santykis didėja didėjant temperatūrai. Tokios priklausomybės priežastis šiuo atveju, tikėtina, yra persiklojanti dviejų spalvinių centrų fluorescencija, todėl siekiant geriau ištirti tikrąjį 468 nm spalvinio centro I_{ZPL}/I_{PSB} santykį reikia atlikti tolimesnius tyrimus naudojant kitokio bangos ilgio žadinimo spinduliuotę, kuri nesužadintų 389 nm spalvinio centro. Optinėje termometrijoje kiti tinkami parametrai yra juostų puspločių arba juostų padėčių pokyčiai, tačiau šiame darbe išmatuotuose spektruose tokių pokyčių nestebime dėl ribotos spektrinės skyros.



16 pav. NV^0 spalvinio centro ZPL ir PSB intensyvumų santykio priklausomybė nuo temperatūros ir tiesinė aproksimacija siekiant įvertinti jutiklio jautrumą

Kitas tinkamas parametras temperatūros jutikliuose yra fluorescencijos vidutinė gyvavimo trukmė. 17 pav. a pateiktos išmatuotos deimantinių mikroadatų fluorescencijos kinetikos ties 500 nm esant 375 nm žadinimui ir skirtingoms temperatūroms, o 17 pav. b pateiktos nustatytos fluorescencijos vidutinės gyvavimo trukmės priklausomybė nuo temperatūros. Išmatuotos fluorescencijos kinetikos ties kitais bangos ilgiais (410 nm, 615 nm ir 650 nm) pateiktos priede Nr. 2 (25-27 pav.). Nustatytos gyvavimo trukmės pateiktos priede Nr. 3 (6-9 lentelės). Nustatyta, kad 468 nm spalvinio centro fononų šoninė linija pasižymi tiesine fluorescencijos gyvavimo trukmės priklausomybe intervale nuo 298 K iki 328 K, o tai galėtų būti panaudojama optiniuose temperatūros jutikliuose. Nustatytas tiesės krypties koeficientas $b = (-0,0168 \pm 0,0014) \frac{ns}{K}$. Tiesinė priklausomybė būtų patogi optiniuose temperatūros jutikliuose dėl paprastesnio prietaiso kalibravimo, taip pat nereikia sudėtingo matematinio duomenų apdorojimo. Kitų spalvinių centrų

atveju nepastebėta reikšmingos fluorescencijos vidutinės gyvavimo trukmės priklausomybės nuo temperatūros.



17 pav. (a) deimantinių mikroadatų bandinio fluorescencijos kinetikos ties 500 nm esant 375 nm žadinimui skirtingose temperatūrose, (b) fluorescencijos vidutinės gyvavimo trukmės priklausomybė nuo temperatūros (juodi kvadratai žymi eksperimentiškai nustatytas vertes, violetinė tiesė – tiesinė aproksimacija)

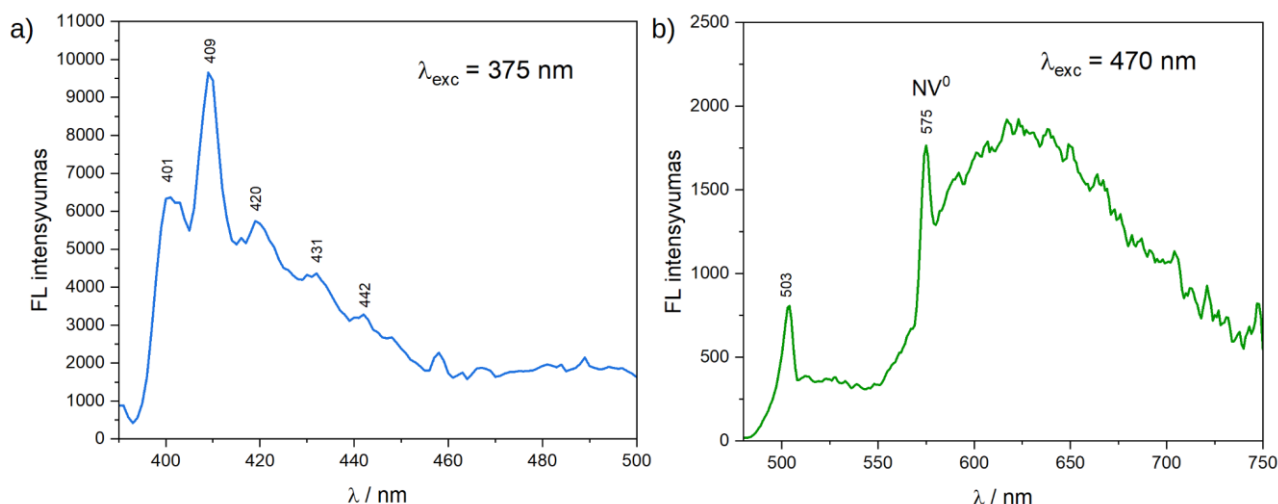
Nustatyti skirtingų spalvinių centrų liuminescencijos priklausomybės nuo temperatūros parametrai apibendrintai pateikti 4 lentelėje. Nors integruoto PSB intensyvumo priklausomybės nuo temperatūros yra palyginus mažiausiai triukšmingos, o 389 nm ir 468 nm spalviniams centrams nustatyta tiesinė priklausomybė, šio parametro tinkamumą riboja tai, kad intensyvumas eksperimento metu gali kisti dėl kitų veiksnių. Todėl nors kitų nustatytų parametrų temperatūrinės priklausomybės yra triukšmingesnės, jie laikomi tinkamesniais dėl mažesnės kitų veiksnių įtakos. Nustatytos NV⁰ centro ZPL ir PSB intensyvumų santykio temperatūrinė priklausomybė bei 468 nm spalvinio centro fluorescencijos gyvavimo trukmės temperatūrinė priklausomybė galėtų būti pritaikoma optinėje termometrijoje.

4 lentelė – nustatyti spalvinių centrų fluorescencijos priklausomybės nuo temperatūros parametrai

Spalvinis centras	Matuojamas parametras, priklausantis nuo bandinio temperatūros	Nustatytas temperatūrinį jautrumą apibūdinantis parametras
389 nm	Integruotas PSB intensyvumas	$-0,004 \text{ K}^{-1}$
468 nm	Integruotas PSB intensyvumas	$-0,022 \text{ K}^{-1}$
NV ⁰	Integruotas PSB intensyvumas	$-0,023 \text{ K}^{-1}$
468 nm	Vidutinė fluorescencijos gyvavimo trukmė ties 500 nm	$-0,017 \frac{\text{ns}}{\text{K}}$
NV ⁰	ZPL ir PSB intensyvumų santykis	$-2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

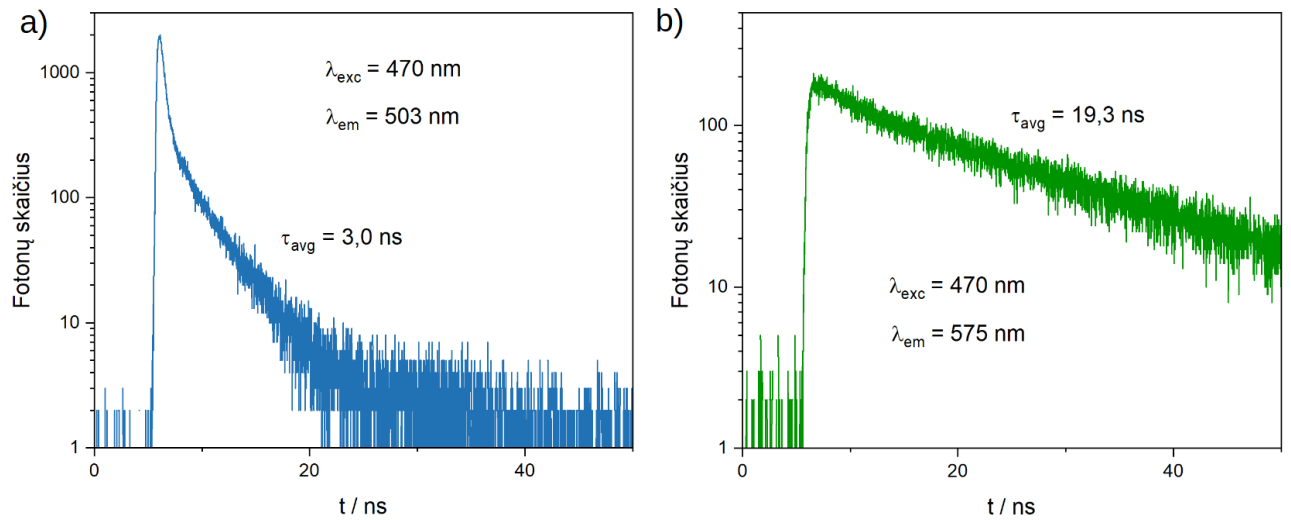
3.3. Deimantinės plokštelės fluorescencijos matavimai

Išmatuoti deimantinės plokštelės fluorescencijos spektrai kambario temperatūroje pateikti 18 pav. Deimantinėje plokštelėje esant 375 nm žadinimui matomos juostos, susijusios su 389 nm spalviniu centru. Spektre stebimos juostos ties 401 nm, 409 nm, 420 nm, 431 nm ir 442 nm atskleidžia šio spalvinio centro vibroninę struktūrą. Deimantinėje plokštelėje, priešingai, nei deimantinėse mikroadatose, nėra stebimas 468 nm spalvinis centras. Esant 470 nm žadinimui stebima siaura didelio intensyvumo juosta ties 503 nm. Deimantinėje plokštelėje nestebime 468 nm spalvinio centro, todėl spinduliuotė šioje srityje neturėtų būti susijusi su šiuo spalviniu centru. Ši juosta galėtų būti siejama su anksčiau minėtu H3 (NVN⁰) centru arba kitais spalviniais centrais, aprašytais [ZAITSEV, A., 2000]. Iš kitos pusės, tai taip pat gali būti deimanto Ramano juosta (1332 cm^{-1}), kuri esant 470 nm žadinimui turėtų būti ties 501 nm.



18 pav. Išmatuoti deimantinės plokštelės fluorescencijos spektrai naudojant 375 nm ir 470 nm žadinimo spinduliuotę

Išmatuotos deimantinės plokštelės fluorescencijos kinetikos pateiktos 19 pav., o nustatytos fluorescencijos gyvavimo trukmės pateiktos 5 lentelėje. Nustatyta fluorescencijos vidutinė gyvavimo trukmė ties 503 nm patvirtina, kad yra stebimas dar vienas spalvinis centras (kaip ir deimantinių mikroadatų atveju), tačiau tiksliam jo charakterizavimui reikalingi papildomi tyrimai. Labai trumpa fluorescencijos gyvavimo trukmės komponentė (0,24 ns) gali būti siejama su Ramano juosta, kuri deimantinėje plokštelėje gali būti santykinai labiau išreikšta, nes bendras spalvinių centrų fluorescencijos intensyvumas yra žymiai mažesnis, nei deimantinėse mikroadatose. Nustatyta NV⁰ spalvinio centro fluorescencijos vidutinė gyvavimo trukmė lygi 19,3 ns.



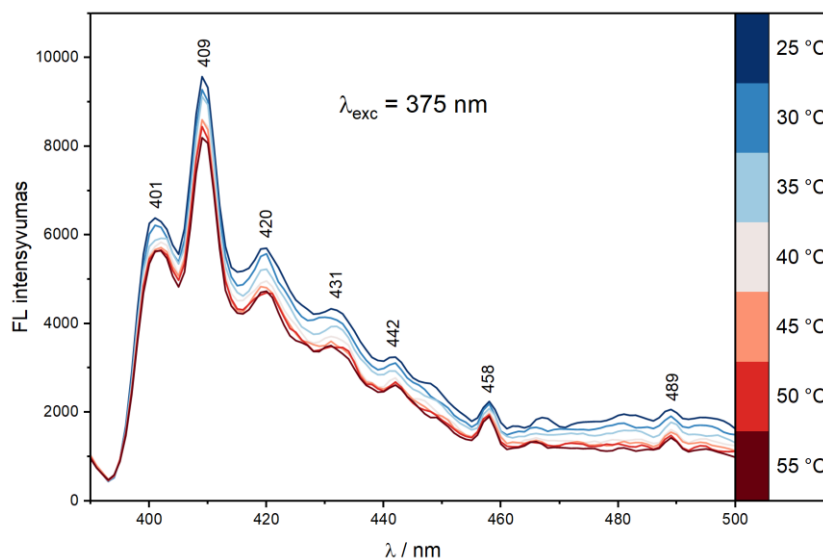
19 pav. Deimantinės plokštelės fluorescencijos kinetikos esant 470 nm žadinimui

5 lentelė – nustatytos deimantinės plokštelės spalvinių centrų fluorescencijos gyvavimo trukmės

λ_{exc} / nm	λ_{em} / nm	τ_1 / ns	A_1 / %	τ_2 / ns	A_2 / %	χ^2	τ / ns
470	503	0,24	58	3,28	42	0,871	3,00
470	575	3,20	6	19,44	94	0,965	19,27

3.4. Deimantinės plokštelės fluorescencijos priklausomybė nuo temperatūros

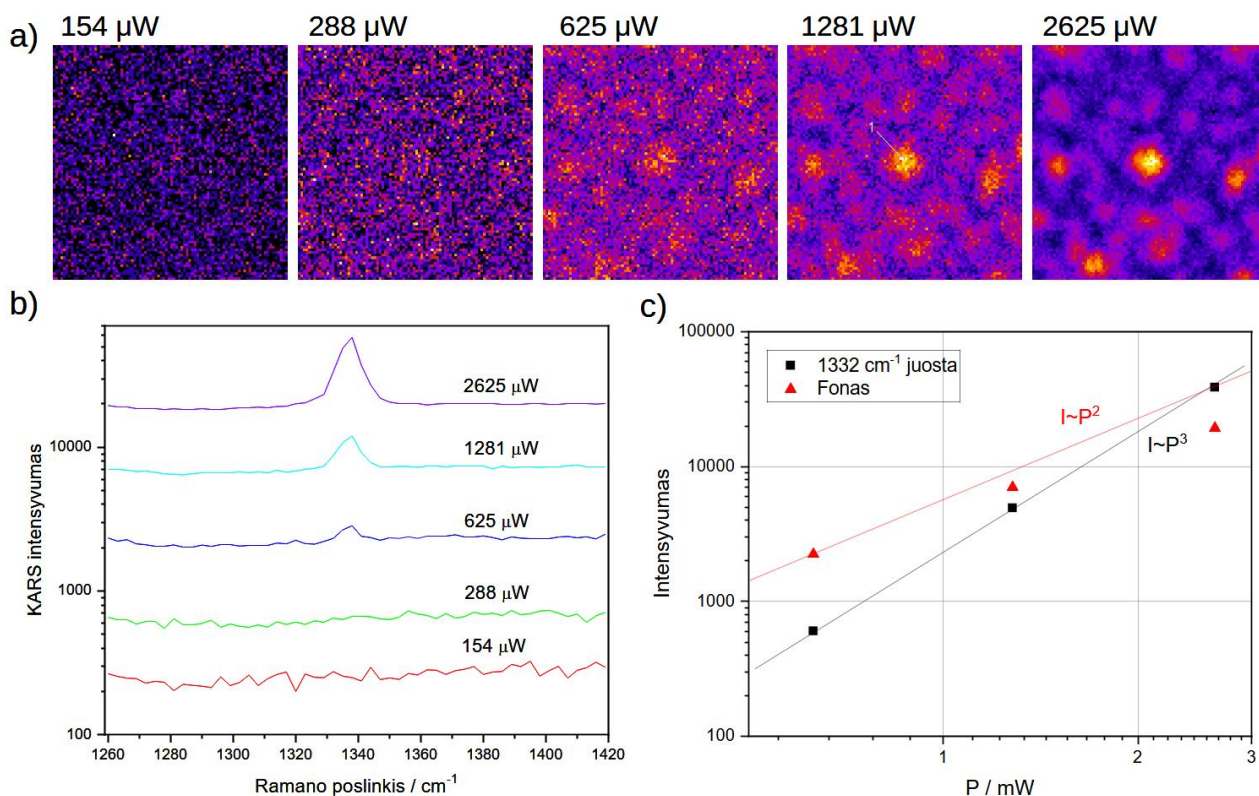
20 pav. pavaizduoti išmatuoti deimantinės plokštelės fluorescencijos spektrai žadinant 375 nm spinduliuote esant skirtingoms temperatūroms. Skirtingose temperatūrose išmatuoti spektrai leidžia įtarti, kad juose stebima juosta ties 458 nm gali būti išsklaidytos pašalinės šviesos rezultatas, nes užregistruotos spinduliuotės intensyvumas (atėmus 389 nm spalvinio centro fononų šoninės juostos fluorescenciją) šioje srityje nepriklauso nuo temperatūros. Išmatuotuose spektruose, priešingai, nei deimantinių mikroadatų atveju, stebime netiesinį fluorescencijos intensyvumo kitimą didėjant temperatūrai. Kitokia fluorescencijos intensyvumo priklausomybė nuo temperatūros gali būti siejama su tuo, kad tie patys spalviniai centrai deimantinėse mikroadatose ir deimantinėje plokštelėje yra skirtingose kristalinėse aplinkose. Deimanto mikrostruktūrų atveju yra didesnis paviršiaus ploto ir tūrio santykis, todėl svarbesni tampa paviršiaus efektai. Nors pavienio spalvinio centro fluorescencijos intensyvumo temperatūrinė priklausomybė gali būti netiesinė, spalvinių centrų ansamblui esant skirtingose kristalinėse aplinkose gali būti efektyviai sukurama tiesinė priklausomybė, kokia ir stebima deimantinėse mikroadatose. Deimantinėje plokštelėje tuo tarpu stebime deimanto tūryje esančius defektus, mažiau įtakojamus skirtingo kristalinio lauko aplinkų. Išmatuotos deimantinės plokštelės fluorescencijos kinetikos ties 410 nm naudojant 375 nm žadinimo spinduliuotę bandiniui esant skirtingose temperatūrose pateiktos priede Nr. 2 (28 pav.). Dėl mažo fluorescencijos intensyvumo buvo pasirinktas palyginus didelis plyšio plotis (10 nm). Stebimas neekspponentinis fluorescencijos gesinimas, kurio nepavyko aproksimuoti naudojant daugiaekspponentinio gesimo modelį. Deimantinės plokštelės fluorescencijos spektrai ir kinetikos esant 470 nm žadinimui skirtingose temperatūrose nebuvo išmatuoti dėl palyginus labai mažo fluorescencijos intensyvumo.



20 pav. Išmatuoti deimantinės plokštelės skirtingose temperatūrose spektrai esant 375 nm žadinimui

3.5. Deimantinių bandinių KARS matavimai

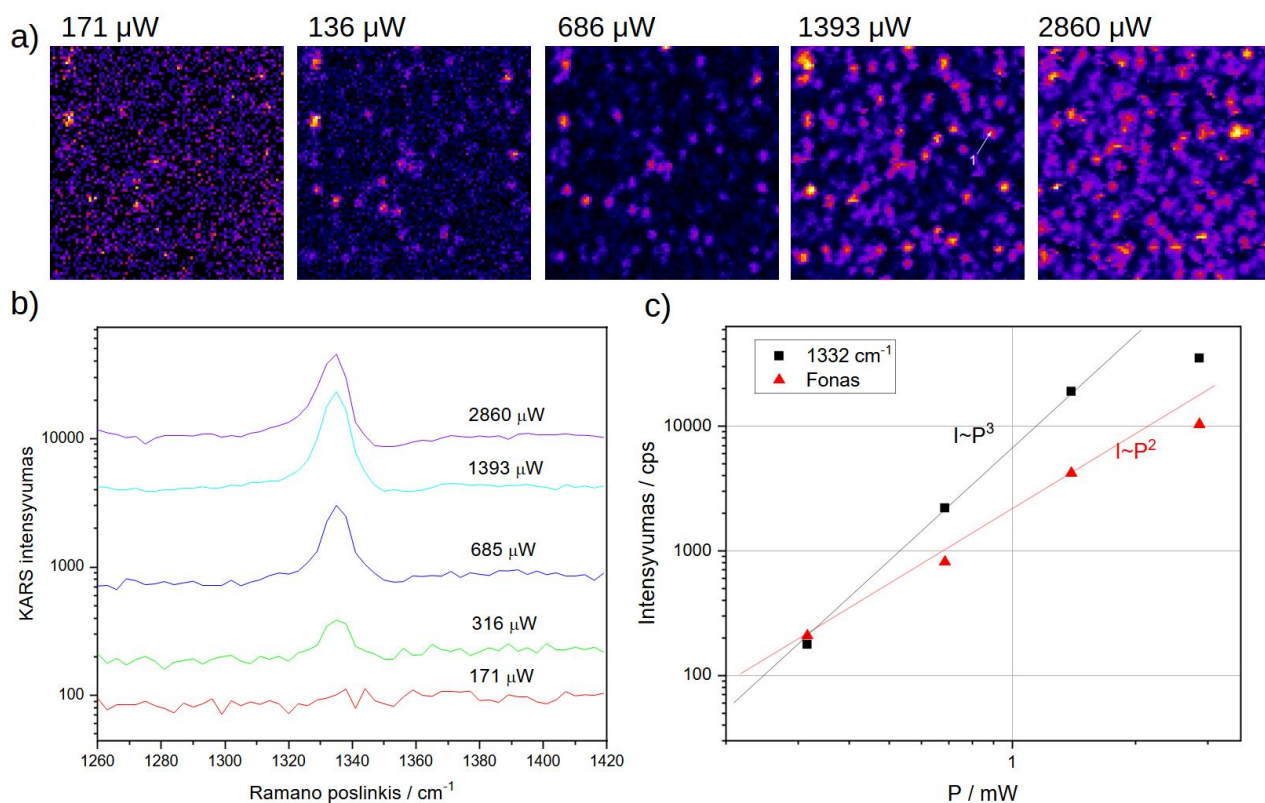
Deimantinio polikristalinio bandinio (Nr. 1) KARS nuotraukos, spektrai bei deimanto Ramano juostos ir fono priklausomybė nuo lazerio galios pavaizduoti 21 pav. KARS nuotraukose stebime deimantinių kristalų struktūras esant 625 μW arba didesnei lazerio spinduliuotės galiai. Išmatuotuose KARS spektruose stebime juostą ties 1332 cm^{-1} ties trimis skirtingomis lazerio galiomis. Esant mažesnėms lazerio galioms ši juosta nėra stebima. Išmatuota 1332 cm^{-1} juostos intensyvumo priklausomybė nuo lazerio galios yra kubinė, o tai patvirtina, kad vyksta trečios eilės netiesinis procesas – KARS. Stebimas fonas nepriklauso nuo žadinimo lazerio bangos ilgio, o fono intensyvumo priklausomybė nuo lazerio galios yra tarp tiesinės ir kvadratinės. Tai rodo, kad vyksta kiti, tiesiniai arba antros eilės procesai. Tai gali būti tiesinė šviesos sklaida arba dviejų fotonų sužadavimo fluorescencija (TPEF), kuri gali vykti dėl bandiniuose esančių spalvinių centrų. Naudojama 1064 nm ir OPO spinduliuotė tokiu būdu gali efektyviai sužadinti NV ir SiV centrus. Šis bandinys buvo naudojamas kaip palyginamasis bandinys siekiant ištirti metalinių nanostruktūrų poveikį deimanto generuojamam KARS signalui.



21 pav. (a) Polikristalinio deimantinio bandinio KARS vaizdai ties 1332 cm^{-1} naudojant skirtingas lazerio galias, (b) KARS spektrai taške 1 naudojant skirtingas lazerio galias, (c) deimanto KARS juostos (1332 cm^{-1}) intensyvumo ir fono intensyvumo priklausomybė nuo lazerio galios

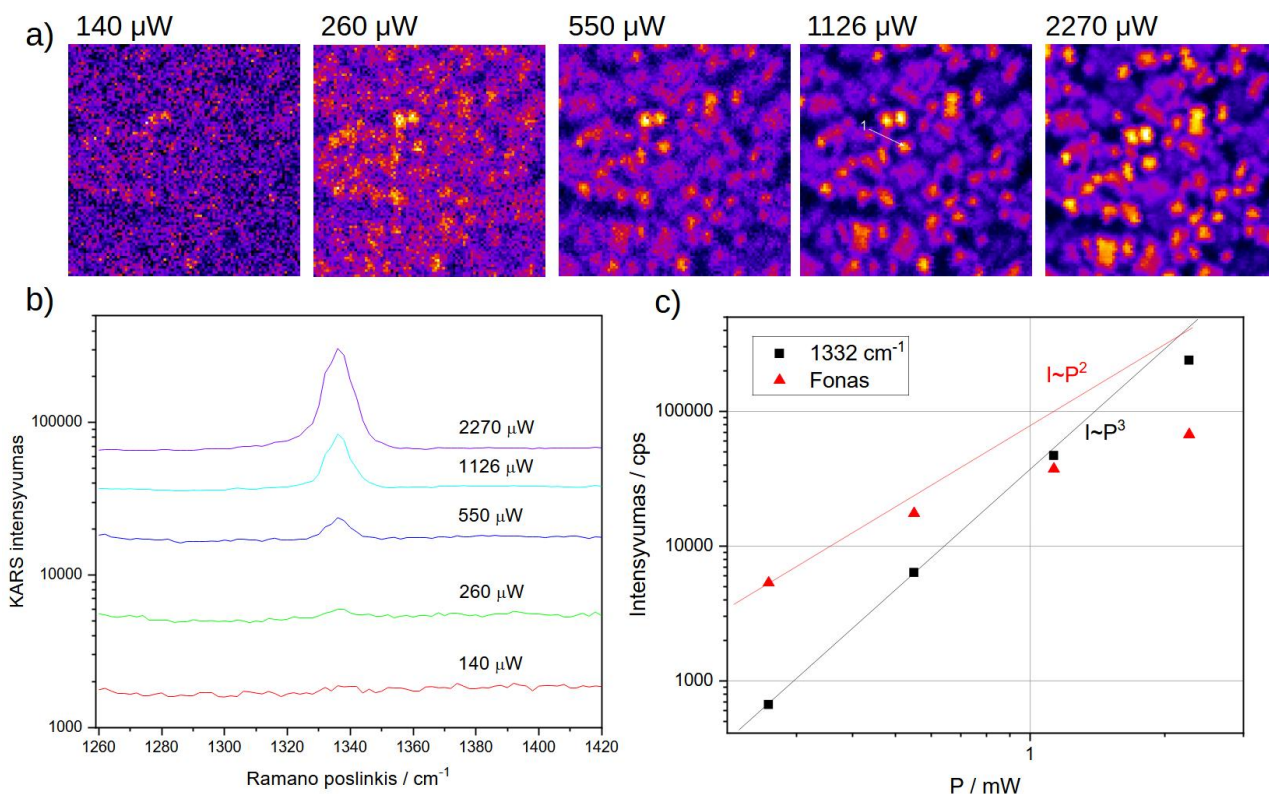
Bandinio Nr. 2, padengto lygia Au plėvele KARS nuotraukose ir spektruose (priedas Nr. 5, 30 pav.) stebimas stiprus fonas, tačiau nesimato deimanto Ramano juostų. Tai galima paaiškinti

taip, kad Au plėvelė ant deimanto paviršiaus ekranuoja lazerio spinduliuotę. Bandinio su Au nanodalelėmis ant lygaus deimanto paviršiaus (bandinys Nr. 4) KARS nuotraukose stebima bandinio struktūra, tačiau ne visuose taškuose stebima deimanto Ramano juosta, be to, nėra stebimas Ramano signalo sustiprinimas (priedas Nr. 5, 31-32 pav.). Tuo tarpu bandinys su Au nanodalelėmis, esančiomis nanoduobėse ant deimanto paviršiaus (bandinys Nr. 3), pasižymėjo stipresniu deimanto rezonansiniu virpesiniu atsaku, kuris buvo aptinkamas naudojant dvigubai mažesnę lazerio galią, nei bandinio be metalinių nanostruktūrų atveju (22 pav.). Signalų stiprinimas gali būti paaiškinamas remiantis plazmoniniu stiprinimo mechanizmu, kuris plačiai pritaikomas SERS spektroskopijoje [AROCA, R., 2006; STEUVE, C. et al., 2011]. Skirtingas Au nanodalelių poveikis KARS signalui gali būti paaiškinamas kaip skirtingos Au ir deimanto paviršiaus morfologijos rezultatas. Sferinių nanodalelių atveju stipriausias plazmoninis elektromagnetinio lauko stiprinimas vyksta lygiagrečiai elektrinio lauko vektoriui kryptimi [ETCHEGOIN, P. G. et al., 2010], todėl nanodalelės esant nanoduobėse ant deimanto paviršiaus tikimybė, kad deimantas bus pakankamai didelio stiprinimo faktoriaus vietose yra didesnė, nei lygaus deimanto paviršiaus atveju.



22 pav. (a) Polikristalinio deimantinio bandinio su Au nanodalelėmis, esančiomis deimanto nanoduobėse, KARS vaizdai ties 1332 cm⁻¹ naudojant skirtingas lazerio galias, (b) KARS spektrai taške 1 naudojant skirtingas lazerio galias, (c) deimanto KARS juostos (1332 cm⁻¹) intensyvumo ir fono intensyvumo priklausomybė nuo lazerio galios

Naudojant lygią Ti plėvelę ant deimanto paviršiaus (bandinys Nr. 5), priešingai, nei Au plėvelės atveju, KARS spektruose stebima deimanto juosta, kurios intensyvumas yra mažesnis, nei bandinio Nr. 1 atveju. Šis intensyvumo sumažėjimas gali būti siejamas su šviesos sugertimi metale. Bandinio, padengto grublėta Ti plėvelė, spektruose stebimas KARS signalo intensyvumas ties 1332 cm^{-1} yra maždaug eile didesnis, nei bandinio be metalinių struktūrų atveju, o deimanto KARS signalas gali būti stebimas naudojant dvigubai mažesnę lazerio galią ($260\text{ }\mu\text{W}$). Ti nėra plačiai naudojamas SERS spektroskopijoje ir panašiose srityse, todėl signalo stiprinimo mechanizmas šiuo atveju kol kas nėra aiškus.

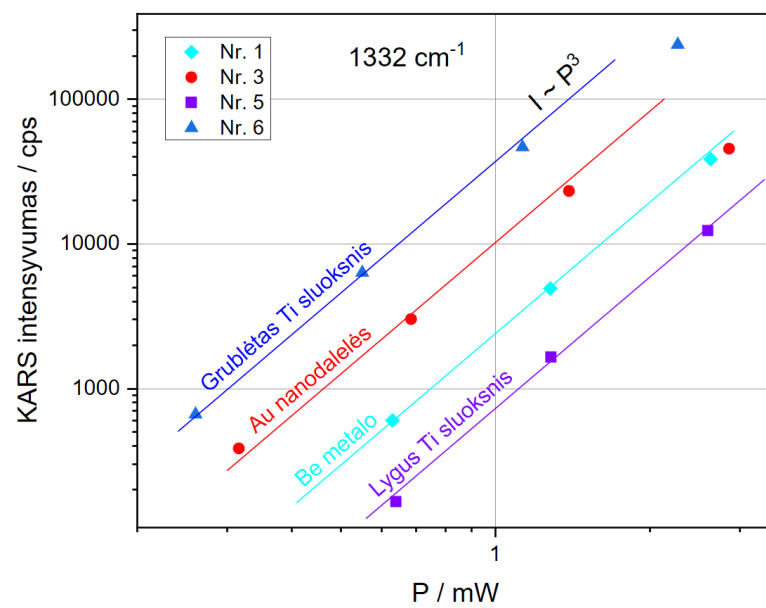


23 pav. (a) Polikristalinio deimantinio bandinio su grublėtais Ti sluoksniais KARS vaizdai ties 1332 cm^{-1} naudojant skirtingas lazerio galias, (b) KARS spektrai taške 1 naudojant skirtingas lazerio galias, (c) deimanto KARS juostos (1332 cm^{-1}) intensyvumo ir fono intensyvumo priklausomybė nuo lazerio galios

Kitas stebimas efektas tiek bandinių su Au nanodalelėmis, tiek su Ti sluoksniais atveju yra signalo įsisotinimas esant didžiausiai lazerio galiai (22 pav. c, 23 pav. c). Signalų įsisotinimas gali būti paaiškinamas remiantis gausiniu lazerio impulsų profiliu. Esant mažesnei lazerio galiai, efektyviam netiesiniam KARS procesui vykti elektromagnetinės spinduliuotės intensyvumas yra pakankamas tik palyginus nedideliame tūryje. Tuo tarpu esant didesnei lazerio galiai, efektyvus KARS signalas yra generuojamas didesniame bandinio tūryje, todėl yra didesnė tikimybė, kad dalyje šio tūrio nevyks efektyvus KARS signalo stiprinimas. Kita priežastis, lemianti signalo įsisotinimą yra bandinių degradavimas – dėl intensyvios lazerio spinduliuotės metalinės nanostruktūros gali pradėti

lydytis. Bandinių degradavimas taip pat stebimas ir KARS nuotraukose – matome, kad jis labiau išreikštas bandiniuose su Au struktūromis (22 pav. a) palyginus su Ti padengtais bandiniais (23 pav. a). Be to, lygindami bandinius su Au struktūromis, stebime labiau išreikštą bandinio degradavimą esant lygiam deimanto paviršiui palyginus su nanoduobėmis. Tai galima paaiškinti remiantis tuo, kad Au nanodalelės, esančios nanoduobėse, turi didesnę sąlyčio plotą su deimanto paviršiumi, o tai lemia spartesnę šilumos atidavimą deimantui, nei lygaus deimanto paviršiaus atveju. Taigi, Au nanodalelėms esant nanoduobėse ant deimanto paviršiaus stebimas ne tik efektyvesnis KARS signalo sustiprinimas, bet ir didesnis metalinių nanostruktūrų atsparumas esant dideliems lazerio spinduliuotės intensyvumams.

Kitų bandinių su Cu, Ni, Ag metalais (Nr. 7 – 12) išmatuotuose spektruose nėra stebimos deimanto 1332 cm^{-1} juostos. Šių bandinių KARS nuotraukos pateiktos priede Nr. 5, 33 pav. KARS nuotraukose stebimos bandinių struktūros, o esant dideliems lazerio spinduliuotės intensyvumams stebimas ir bandinių degradavimas. Ypatingai degraduoja bandiniai su sidabro metalu (Nr. 7 ir Nr. 8), kuomet deimanto paviršius padengtas atitinkamai 5 nm Ag plėvele ir porėta Ag plėvele. Dėl Ag nanostruktūrų lydymosi spektrų matavimų metu išmatuoti signalo pokyčiai yra ne dažnio funkcija, o sunkiai nuspėjamo bandinių degradavimo rezultatas. Bandiniai su Cu ir Ni metalais (Nr. 9 – 12) degraduoja ne taip sparčiai, tačiau jų spektruose taip pat nėra stebimos deimanto juostos, kas gali būti siejama su tuo, kad metalinės struktūros sugeria šviesą ir spinduliuotė nepasiekia deimanto. Apibendrintai KARS spektruose matomų deimanto juostų intensyvumo priklausomybės nuo lazerio galios pateiktos 24 pav. Iš šių duomenų matome, kad Au nanodalelės, esančios nanoduobėse ant deimanto paviršiaus bei Ti nanostruktūros gali sustiprinti KARS signalą. Taip pat matome, kad Au ir Ti nanostruktūros leidžia aptikti deimanto KARS signalą naudojant mažesnes lazerio galias, o tai atveria kelią tolimesniems tyrimams siekiant padidinti KARS metodo jautrumą.



24 pav. Skirtingų bandinių deimanto KARS juostos (1332 cm^{-1}) intensyvumo priklausomybės nuo lazerio galios

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Deimantiniai bandiniai buvo charakterizuoti fluorescencijos spektroskopijos metodais. Bandiniuose identifikuoti 389 nm, 468 nm ir NV⁰ spalviniai centrai bei nustatytos jų vidutinės fluorescencijos gyvavimo trukmės.
2. Išmatuoti deimantinių bandinių fluorescencijos spektrai ir kinetikos biologiniame temperatūrų intervale. Nustatyta, kad tirtame temperatūrų intervale deimantinėse mikroadatose esančių 389 nm ir 468 nm spalvinių centrų fluorescencijos intensyvumas tiesiškai mažėja didėjant temperatūrai, o NV⁰ centro atveju stebima netiesinė priklausomybė. Nustatyta, kad 468 nm spalvinio centro fluorescencijos gyvavimo trukmė tiesiškai mažėja didėjant temperatūrai.
3. Nustatytos 468 nm spalvinio centro fluorescencijos gyvavimo trukmių bei NV⁰ spalvinio centro ZPL ir PSB intensyvumų santykio temperatūrinės priklausomybės galėtų būti pritaikomos optinėje termometrijoje.
4. Polikristaliniai deimantiniai bandiniai ištirti KARS mikrospektroskopijos metodu. KARS leidžia identifikuoti deimantines struktūras ir nustatyti jų morfologiją mikrometriniu tikslumu. Nustatyta, kad Au ir Ti nanostruktūros gali sustiprinti deimanto generuojamą rezonansinį KARS signalą įgalinant deimanto Ramano juostos aptikimą naudojant dvigubai mažesnę lazerio galią, nei bandinio be metalinių nanostruktūrų atveju.

Santrauka

Deimantinės struktūros, turinčios spalvinių centrų, yra labai patrauklios kvantinių jutiklių srityje. NV, SiV ir GeV spalviniai centrai gali būti panaudojami magnetinių, elektrinių laukų, temperatūros matavimams bei vaizdinimui. Deimanto biologinis suderinamumas ir lengvas funkcionalizavimas daro šią medžiagą patraukia biologiniams jutikliams. Šio tyrimo metu optinės spektroskopijos metodais buvo tiriami cheminio garų nusodinimo būdu pagaminti deimantiniai bandiniai. Išmatuoti fluorescencijos spektrai ir kinetikos žadinant 375 nm ir 470 nm bangos ilgio spinduliuote atskleidė bandiniuose esančių 389 nm, 468 nm ir NV⁰ spalvinių centrų optines savybes. Nustatyta šių spalvinių centrų fluorescencijos priklausomybė nuo temperatūros biologiniame temperatūrų intervale. Stebimas temperatūros poveikis fluorescencijai susijęs su elektronų-fononų sąveika ir didėjančia nespindulinės relaksacijos sparta didėjant temperatūrai. Fluorescencijos gyvavimo trukmių bei ZPL ir PSB intensyvumų santykio priklausomybės nuo temperatūros galėtų būti panaudojamos optinėje termometrijoje. Deimantiniai bandiniai buvo ištirti KARS mikrospektroskopijos metodu, kuris yra tinkamas kristalinių bandinių vaizdinimui. Buvo nustatyta, kad tam tikros metalinės (aukso ir titano) nanostruktūros gali sustiprinti deimanto generuojamą rezonansinį KARS signalą.

Abstract

Diamond structures containing color centers are very promising in quantum sensing. NV, SiV and GeV color centers can be used for magnetic, electric fields and temperature sensing and imaging. Diamond's biological compatibility and easy functionalization makes this material promising in quantum biosensing. In this work, diamond samples fabricated using chemical vapor deposition method were investigated using optical spectroscopy techniques. Measured fluorescence spectra and kinetics with 375 nm and 470 nm excitation revealed the optical properties of observed 389 nm, 468 nm and NV⁰ color centers. The fluorescence dependence on temperature was investigated in the biological temperature range. The observed changes in fluorescence can be explained as a result of electron-phonon coupling and increased non-radiative relaxation processes at higher temperatures. Fluorescence lifetime and ZPL and PSB intensity ratio dependences on temperature could be applied in all-optical thermometry. Diamond samples were investigated using CARS microspectroscopy techniques. CARS microspectroscopy is useful for imaging of crystal materials. It was found that certain metallic (gold and titanium) nanostructures can enhance resonant Diamond CARS signal.

Literatūros sąrašas

- ABDELGHAFAR, K. A., CHOI, D. S., ASKAR, K. Modelling of blue luminescent color centers in brown diamond: A density functional theory study. *Diamond & Related Materials*, 2025, Vol. 158, 9 p.
- AROCA, R. Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy. Wiley-VCH, 2006.
- BECKER, J. N., NEU, E. The silicon vacancy center in diamond. *Semiconductors and Semimetals*. 2020, Vol. 103, p. 201-235.
- BERNARDI, E., NELZ, R., SONUSEN, S. et al. Nanoscale Sensing Using Point Defects in Single-Crystal Diamond: Recent Progress on Nitrogen Vacancy Center-Based Sensors. *Crystals*. 2017, vol. 7, no. 124, 21 p.
- BIAN, K., ZHENG, W., ZENG, X. Nanoscale electric-field imaging based on a quantum sensor and its charge-state control under ambient condition. *Nature Communications*, 2021, vol. 12, 9 p.
- BREEDING, C. M., EATON-MAGANA, S., SHIGLEY, J. E. Naturally Colored Yellow and Orange Gem Diamonds: The Nitrogen Factor. *Gems & Gemology*. 2020, p. 194-219.
- BREEDING, C. M., SHIGLEY, J. E. The “Type” Classification System of Diamonds and Its Importance in Gemology. *Gems & Gemology*, 2009, p. 96-111.
- DEMENTJEV, A., KARPICZ, R., XU, B. et al. Polarization CARS microscopy of diamond needles. *Applied Physics Letters*, 2024, vol. 124. DOI: 10.1063/5.0202820.
- DIETRICH, A., JAHNKE, K. D., BINDER, J. M. et al. Isotopically varying spectral features of silicon vacancy in diamond. *New Journal of Physics*, 2014, vol. 16.
- DOLDE, F., FEDDER, H., DOHERTY, M. W. et al. Electric-field sensing using single diamond spins. *Nature Physics*. 2011. vol. 7, p. 459–463.
- DONG, B., SHI, C., XU, Z. et al. Temperature dependence of optical centers in Ib diamond characterized by photoluminescence spectra. *Diamond & Related Materials*, 2021, vol. 116, 10 p.
- D'HAENENS-JOHANSSON, U. F. S., EDMONDS, A. M., GREEN, B. L. et al. Optical properties of the neutral silicon split-vacancy center in diamond. *Physical Review B*. 2011, vol. 84, 14 p.
- EL-DIASTY, F. Coherent anti-Stokes Raman scattering: Spectroscopy and microscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 2011, vol. 55, p. 1-35. DOI: 10.1016/j.vibspec.2010.09.008.
- ESMAEILI, S., SCHMALENBERG, P., WU, S. et al. Evolution of quantum spin sensing: From bench-scale ODMR to compact integrations. *APL Materials*, 2024, vol. 12, 12 p.

- ETCHEGOIN, P. G., LE RU, E. C. *Basic Electromagnetic Theory of SERS. Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications*. Wiley-VCH, 2010.
- FAN, J.-W., COJOCARU, I., BECKER, J. et al. Germanium-Vacancy Color Center in Diamond as a Temperature Sensor. *ACS Photonics*. 2018. vol. 5, p. 765-770.
- FENG, T., SCHWARTZ, B. D. Characteristics and origin of the 1.681 eV luminescence center in chemical vapor deposited diamond films. *J. Appl. Phys*, 1993, vol. 73, p. 1415-1425.
- FILONENKO, E. KUZHIR, P., MALYKHIN, S. Fluorescence dynamics of color centers in diamond needles. *Nanotechnology*, 2025, vol. 36, 8 pp.
- FOGLSZINGER, J., DENISENKO, A., KORNER, T. et al. TR12 centers in diamond as a room temperature atomic scale vector magnetometer. *npj Quantum Information*, 2022, vol. 65, 7 p.
- FRACZEK, E., SAVITSKI, V. G., DALE, M. et al. Laser spectroscopy of NV⁻ and NV⁰ color centres in synthetic diamond. *Optical Materials Express*. 2017, vol. 7, no. 7, p. 2571-2585.
- GOLUBEWA, L., PADREZ, Y., MALYKHIN, S. et al., All-Optical Thermometry with NV and SiV Color Centers in Biocompatible Diamond Microneedles. *Advanced Optical Materials*, 2022, vol. 10, no. 15, 13 p.
- GULBINAS, V. *Šviesos sukelti molekuliniai vyksmai ir jų lazerinė spektroskopija*. Vilnius, 2008, 167 p.
- HOLLIDAY, K. Luminescence Spectroscopy, Inorganic Condensed Matter Applications. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 2017, vol. 3, p. 627-635.
- IWASAKI, S., ISHIBASHI, F., MIYAMOTO, Y. et al. Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, 7 p.
- JONES, R. R., HOOPER, D. C., ZHANG, L. et al. Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers. *Nanoscale Research Letters*, 2019, vol. 14, 34 p. DOI: 10.1186/s11671-019-3039-2.
- KNEIPP, J., KNEIPP, K., Surface Enhanced Nonlinear Raman Processes for Advanced Vibrational Probing. *ACS Nano*, 2024, vol. 18, no. 32, p. 20851-20860.
- LANGER, J., DE ABERASTURI, D. J., AIZPURUA, J. et al. Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering. *ACS Nano*, 2020, vol. 14, p. 28-117. DOI: 10.1021/acsnano.9b04224.
- LAGOMARSINO, S, GORELLI, F., SANTORO, M. et al. Robust luminescence of the silicon-vacancy center in diamond at high temperatures. *AIP Advances*, 2015, vol. 5, 6 p.
- LI, Y., LI, H., YI, T. et al. A review of the study of diamond NV color centers: fabrication, application and challenge. *Functional Diamond*, 2025, vol. 5, no. 1, 19 p.

- LIN, C.-K., CHANG, H.-C., HAYASHI, M. et al. Excitation properties of the H3 defect center in diamond: A theoretical study. *Chemical Physics Letters*, 2009, vol. 475, p. 68-72.
- LIU, G.-Q., LIU, R.-B., LI, QUAN., Nanothermometry with Enhanced Sensitivity and Enlarged Working Range Using Diamond Sensors. *Accounts of Chemical Research*, 2023, vol. 56, p. 95-105.
- MALYKHIN, S., MINDARAVA, Y., ISMAGILOV, R. et al. Control of NV, SiV and GeV centers formation in single crystal diamond needles. *Diamond & Related Materials*, 2022, vol. 125, 9 p.
- MARTINEAU, P. M., LAWSON, S. C., TAYLOR, A. J. et al. Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD). *Gems & Gemology*, 2004, 25 p.
- MCCULLAGH, E. A., POLEG, S., STICH, D. et al., Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS) Application for Imaging Myelination in Brain Slices, *Neuroscience*, 2022. DOI: 10.3791/64013.
- MCGOWN, L. B., NITHIPATIKOM, K. Molecular fluorescence and phosphorescence. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2007, vol. 34, p. 353-393.
- MESCHEDE, D. *Optics, Light and Lasers: The Practical Approach to Modern Aspects of Photonics and Laser Physics*, Weinheim, 2004, 2 leidimas.
- MUKAMEL, S., *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press. 1995.
- MZYK, A., ONG, Y., ORTIZ MORENO, A. R. et al. Diamond Color Centers in Diamonds for Chemical and Biochemical Analysis and Visualization. *Anal. Chem*, 2022, vol. 94, p. 225-249.
- NGUYEN, C. T., EVANS, R. E., SIPAHIGIL, A. et al. All-optical nanoscale thermometry with silicon-vacancy centers in diamond. *Appl. Phys. Lett*, 2018. vol. 112.
- NUNN, N., PRABHAKAR, N., REINECK, P. et al. Brilliant blue, green, yellow, and red fluorescent diamond particles: synthesis, characterization, and multiplex imaging demonstrations. *Nanoscale*, 2019, vol. 24.
- PADDUBSKAYA, A., DEMENTJEV, A., DEVIŽIS, A. et al. Coherent anti-Stokes Raman scattering as an effective tool for visualization of single-wall carbon nanotubes. *Optics Express*. 2018, vol. 26, no. 8, p. 10527-10534. DOI: 10.1364/OE.26.010527.
- PETROV, G. I., ARORA, R., YAKOVLEV, V. V. et al. Comparison of coherent and spontaneous Raman microspectroscopies for noninvasive detection of single bacterial endospores. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, vol. 104, no. 19, p. 7776-7779.

- PEZZAGNA, S., ROGALLA, D., WILDANGER, J. et al. Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission – overview and critical remarks. *New J. Physics*, 2011, vol. 13, 28 p.
- PHAM, L. M., LE SAGE, D., STANWIX, P. L. et al. Magnetic field imaging with nitrogen-vacancy ensembles. *New Journal of Physics*, 2011, vol. 13, 13 p.
- POTMA, E. O., XIE, X. S. CARS Microscopy for Biology and Medicine. *Optics & Photonics News*, 2004, p. 40-45.
- PRAWER, S., NEMANICH, R. J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2004, vol. 362, p. 2537-2565.
- RAND, S. C., DESHAZER, L. G. Visible color-center laser in diamond. *Optics Letters*, 1985, vol. 10, no. 10, p. 481-483.
- RESHCHIKOV, M. A. Temperature dependence of defect-related photoluminescence in III-V and II-VI semiconductors. *J. Appl. Phys*, 2014, vol. 115, 15 p.
- RIEKE, G. *Detection of light: From the Ultraviolet to the Submillimeter*. Cambridge, 2004, 2 leidimas.
- RONDA, C. R., DUGGAL, A., JUSTEL, T. et al. *Luminescence: From Theory to Applications*. Weinheim, 2008.
- ROY, S., GORD, J. R., PATNAIK, A. K. Recent advances in coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy: Fundamental developments and applications in reacting flows. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, vol. 36, p. 280-306. DOI: 10.1016/j.pecs.2009.11.001.
- SASLOW, W., BERGSTRESSER, T. K., COHEN, M. L. Band structure and optical properties of diamond. *Phys. Rev. Lett*, 1966, vol. 16, no. 9, p. 354-356.
- SCHREYVOGEL, C., POLYAKOV, V., BURK, S. et al. Active and fast charge-state switching of single NV centres in diamond by in-plane Al-Schottky junctions. *Beilstein J. Nanotechnol*, 2016, vol. 7, p. 1727-1735.
- SEWANI, V. K., VALLABHAPURAPU, H. H., YANG, Y. et al. Coherent control of NV– centers in diamond in a quantum teaching lab. *Am. J. Phys*, 2020, vol. 88, p. 1156–1169.
- SUSHKOV, A. O., CHISHOLM, N., LOVCHINSKY, I. et al. All-Optical Sensing of a Single-Molecule Electron Spin. *Nano Letters*, 2014, vol. 14, p. 6443–6448.
- STEEDS, J. W., DAVIS, T. J., CHARLES, S. J. et al. 3H luminescence in electron-irradiated diamond samples and its relationship to self-interstitials. *Diamond and Related Materials*, 1999, vol. 8, p. 1847–1852.

- STEUWE, C., KAMINSKI, C. F., BAUMBERG, J. J., Surface Enhanced Coherent Anti-Stokes Raman Scattering on Nanostructured Gold Surfaces. *Nano letters*, 2011, vol. 11, p. 5339–5343.
- THIERING, G., GALI, A. Photoexcitation and recombination processes of the neutral nitrogen-vacancy center in diamond from first principles. *J. Appl. Phys*, 2024, vol. 136, 14 p.
- TSAI, T., D’HAENENS-JOHANSSON, U. F. S., SMITH, T. et al. Multi-excitation photoluminescence spectroscopy system for gemstone analysis. *Optics Express*, 2024, vol. 32, no. 14, p. 24839-24855.
- VAVILOV, V., GIPPIUS, A., ZAITSEV, A. et al. Investigation of the cathodoluminescence of epitaxial diamond films. *Soviet Physics Semiconductors*, 1980, vol. 14, no. 9, p. 1078-1079.
- VOLKMER, A. Vibrational imaging and microspectroscopies based on coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, vol. 38, p. R59–R81.
- ZAITSEV, A. M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. 2000, 486 p.
- ZAITSEV, A. M., KAZUCHITS, N. M., MOE, K. S. et al. Luminescence of brown CVD diamond: 468 nm luminescence center. *Diamond & Related Materials*, 2021, vol. 112, 7 p.
- ZHANG, J., MA, L., HOU, Y. et al. Nanodiamond-Based Sensing: A revolution for biosensors in capturing elusive bio-signals in living cells. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2025, vol. 221, 16 p.
- WANG, Y., WANG, E. Nanoparticle SERS substrates. Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications. *Wiley-VCH*, 2010.

Priedas Nr. 1

Pirmojo autoriaus mokslinės publikacijos (šiuo metu recenzuojama):

RINDZEVIČIUS, P., QUARSHIE, M. M., KARPICZ, R., MALYKHIN, S., KUZHIR, P. Microdiamond Films Decorated with Metal Nanostructures for Enhanced CARS Response. *Optica Open* (preprint), 2026. DOI: 10.1364/opticaopen.31400127. Manuscript under review.

Pirmojo autoriaus konferencijų publikacijos:

RINDZEVIČIUS, P., MALYKHIN, S., KUZHIR, P., KARPICZ, R. Temperature-dependent fluorescence of nitrogen-related color centers in diamond microneedles, *Open Readings*, Vilnius, Lietuva, 2026. (Stendinis pranešimas)

RINDZEVIČIUS, P., QUARSHIE, M. M., MALYKHIN, S., DEMENTJEV, A. Prospects of CVD diamond-based substrates: E-CARS spectroscopy and imaging, *Open Readings*, Vilnius, Lietuva, 2025, p. 242. (Stendinis pranešimas)

RINDZEVIČIUS, P., HALIMSKI, I. Spectroscopic insights into van der Waals interaction between resveratrol and hexagonal boron nitride, *Mokslo vasara su LMT*, Ežeraičių km., Lietuva, 2025, pp. 196-197. (Stendinis pranešimas)

RINDZEVIČIUS, P., TALAIKIS, M., DEMENTJEV, A., LAMBERTI, P., CHMELIOV, J., SHUNDALAU, M., HALIMSKI, I., KARPICZ, R. Spectroscopic investigation of van der Waals interaction between resveratrol and hexagonal boron nitride, *Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija*, Kaunas, Lietuva, 2025, p. 119. (Stendinis pranešimas)

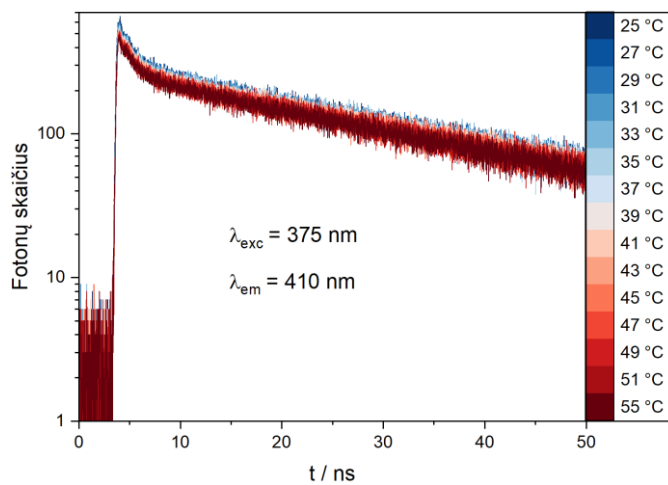
RINDZEVIČIUS, P., QUARSHIE, M. M., MALYKHIN, S., KUZHIR, P., KARPICZ, R., DEMENTJEV, A. Deimantinių adatų su metalinėmis nanostruktūromis KARS mikrospektroskopija, *Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija*, Kaunas, Lietuva, 2025, p. 44. (Žodinis pranešimas)

Konferencijų publikacijos, kuriose esu bendraautorius:

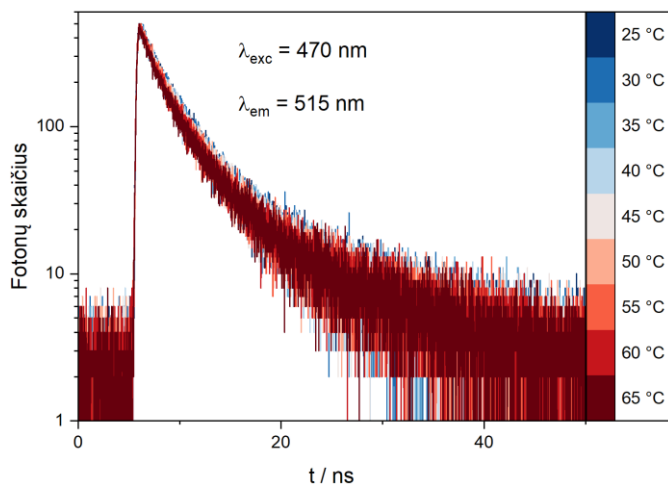
HALIMSKI, I., RINDZEVIČIUS, P., FEDOTOVA, J., STRECKAITĖ, S., TALAIKIS, M., DEMENTJEV, A., GELZINIS, A., ROBERT, B., LAMBERTI, P., ABRAMAVICIUS, D., VALKUNAS, L., SHUNDALAU, M., KARPICZ, R., CHMELIOV, J. Is fluorescence decay kinetics an effective tool to analyze the origin of fluorescence quenching and the manifestation of van der Waals interaction?, *Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija*, Kaunas, Lietuva, 2025, p. 43. (Žodinis pranešimas)

- GOLUBEWA, L., PADREZ, Y., DEMENTJEV, A., RINDZEVIČIUS, P., GELZINIS, A. Machine learning based analysis of hyperspectral images of diatoms, *49th FEBS Congress conference*, Stambulas, Turkija, 2025, pp. 117-118. (Stendinis pranešimas)
- HALIMSKI, I., RINDZEVIČIUS, P., PASHNEV, D., DEMENTJEV, A., TALAIKIS, M., KAŠALYNAS, I., LAMBERTI, P., ABRAMAVICIUS, D., VALKUNAS, L., MACERNIS, M., SHUNDALAU, M., KARPICZ, R., CHMELIOV, J. Optical properties of trans-stilbene under various conditions, *6th EuroCC Vilnius Workshop on using HPC*, Vilnius, Lietuva, 2026, p. 23. (Stendinis pranešimas)
- DEMENTJEV, A., RINDZEVIČIUS, P., MALYKHIN, S., SVIRKO, Y., KUZHIR, P., KARPICZ, R. Chemical imaging of microcrystals by means of CARS microscopy, *Grotthuss 2025 Conference*, 2025, Vilnius, Lietuva, 2025. (Stendinis pranešimas)
- DEMENTJEV, A., HALIMSKI, I., RINDZEVIČIUS, P., MALYKHIN, S., VALKUNAS, L., KARPICZ, R. Application of CARS microscopy to chemical structural imaging of micro- and nanocrystals, *Nineteenth, Nanotechnology based innovation for the environment, energy, and health*, Salerno, Italija, 2025. (Stendinis pranešimas)

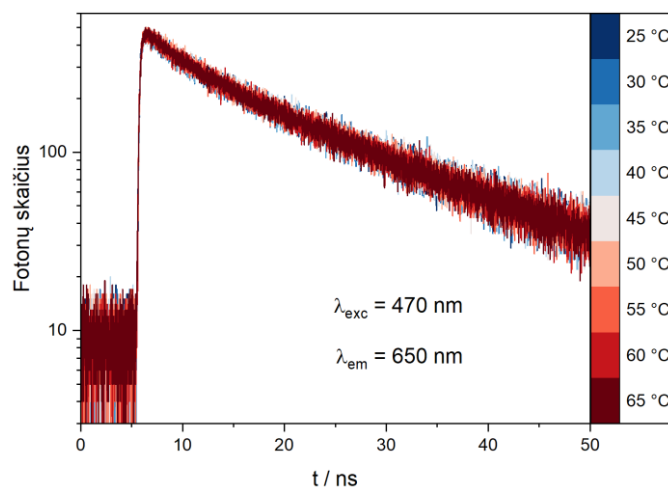
Priedas Nr. 2



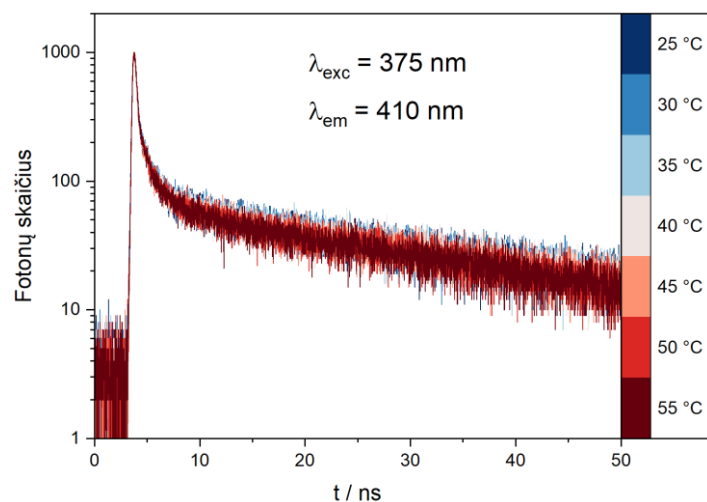
25 pav. Deimantinių mikroadatų fluorescencijos kinetikos ties 410 nm žadinant 375 nm spinduliuote esant skirtingoms bandinio temperatūroms



26 pav. Deimantinių mikroadatų fluorescencijos kinetikos ties 515 nm žadinant 470 nm spinduliuote esant skirtingoms bandinio temperatūroms



27 pav. Deimantinių mikroadatų fluorescencijos kinetikos ties 650 nm žadinant 470 nm spinduliuote esant skirtingoms bandinio temperatūroms



28 pav. Deimantinės plokštelės fluorescencijos kinetikos ties 410 nm žadinant 375 nm spinduliuote esant skirtingoms bandinio temperatūroms

Priedas Nr. 3

6 lentelė – nustatytos deimantinių mikroadatų fluorescencijos ties 410 nm gyvavimo trukmės žadinant 375 nm spinduliuote, esant skirtingoms temperatūroms

T / °C	τ_1 / ns	A ₁ / %	τ_2 / ns	A ₂ / %	χ^2	τ / ns
25	1,12	6	28,89	94	1,093	28,821
27	1,19	5	29,16	95	1,110	29,100
29	1,11	5	29,11	95	1,093	29,054
31	1,11	5	29,11	95	1,093	29,054
33	1,14	5	29,18	95	1,094	29,122
35	1,11	5	28,96	95	1,070	28,904
37	1,15	5	29,36	95	1,072	29,302
39	1,17	5	29,42	95	1,086	29,361
41	1,14	5	29,29	95	1,091	29,232
43	1,13	5	29,27	95	1,081	29,213
45	1,12	5	29,35	95	1,061	29,293
47	1,09	5	29,02	95	1,086	28,965
49	1,14	5	29,36	95	1,151	29,302
51	1,14	5	28,95	95	1,035	28,892
55	1,08	5	29,00	95	1,107	28,945

7 lentelė – nustatytos deimantinių mikroadatų fluorescencijos ties 500 nm gyvavimo trukmės žadinant 375 nm spinduliuote, esant skirtingoms temperatūroms

T / °C	τ_1 / ns	A ₁ / %	τ_2 / ns	A ₂ / %	χ^2	τ / ns
25	1,78	53	4,00	47	1,044	3,258
27	1,79	56	3,97	44	1,047	3,175
29	1,59	45	3,58	55	1,062	3,050
31	1,56	45	3,54	55	1,022	3,015
33	1,58	48	3,59	52	1,048	3,009
35	1,54	47	3,50	53	1,025	2,950
37	1,57	52	3,60	48	0,954	2,949
39	1,61	57	3,74	43	0,954	2,966
41	1,57	55	3,60	45	0,981	2,894
43	1,64	60	3,69	40	0,945	2,870
45	1,43	50	3,34	50	0,957	2,767
47	1,45	52	3,36	48	0,921	2,752
49	1,60	66	3,78	34	0,948	2,797
51	1,46	58	3,48	42	0,952	2,739
55	1,48	64	3,62	36	0,903	2,719

8 lentelė – nustatytos deimantinių mikroadatų fluorescencijos ties 515 nm gyvavimo trukmės žadinant 470 nm spinduliuote, esant skirtingoms temperatūroms

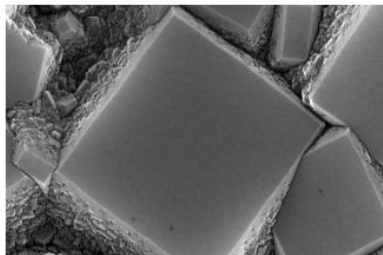
T / °C	τ_1 / ns	A ₁ / %	τ_2 / ns	A ₂ / %	τ_3 / ns	A ₃ / %	χ^2	τ / ns
25	0,22	8	2,85	62	9,60	30	1,115	7,01
30	0,15	7	2,65	59	8,88	34	1,130	6,74
35	0,15	8	2,57	56	8,41	36	1,063	6,51
40	0,25	8	2,75	60	9,12	32	1,088	6,79
45	0,18	8	2,64	60	9,24	32	1,100	6,92
50	0,15	8	2,58	59	9,18	33	1,054	6,95
55	0,21	8	2,58	59	9,40	33	1,072	7,13
60	0,20	9	2,54	57	8,97	34	1,075	6,87
65	0,19	9	2,47	56	8,75	35	1,120	6,77

9 lentelė – nustatytos deimantinių mikroadatų fluorescencijos ties 650 nm gyvavimo trukmės žadinant 470 nm spinduliuote, esant skirtingoms temperatūroms

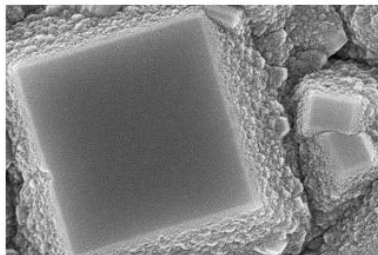
T / °C	τ_1 / ns	A ₁ / %	τ_2 / ns	A ₂ / %	χ^2	τ / ns
25	2,72	7	17,08	93	1,078	16,91
30	2,65	7	17,02	93	1,068	16,85
35	2,46	7	16,86	93	1,109	16,70
40	2,99	7	17,00	93	1,074	16,82
45	3,07	8	17,09	92	1,131	16,87
50	2,98	8	16,89	92	1,039	16,68
55	2,42	7	16,51	93	1,102	16,36
60	2,86	8	16,99	92	1,127	16,79
65	2,54	7	16,61	93	1,054	16,45

Priedas Nr. 4

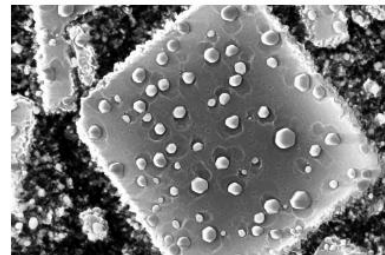
1 – be metalo



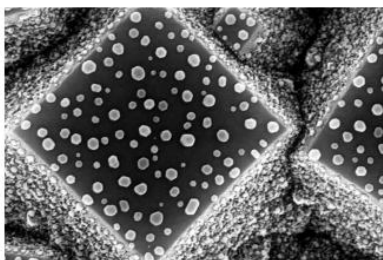
2 – 5 nm Au sluoksnis



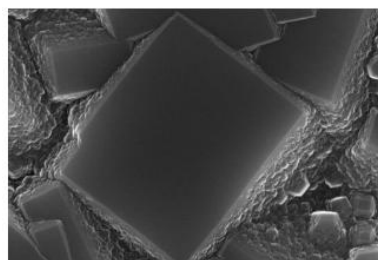
3 – Au nanodalelės



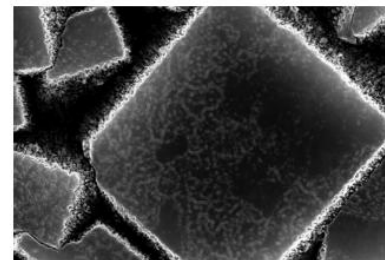
4 – Au nanodalelės



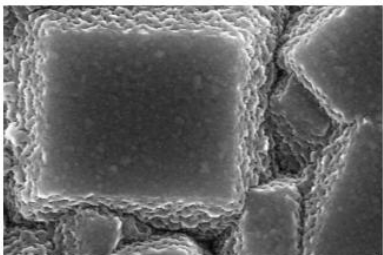
5 – 5 nm Ti sluoksnis



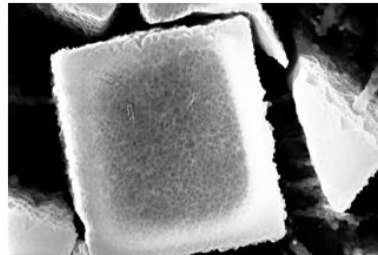
6 – grublėtas Ti sluoksnis



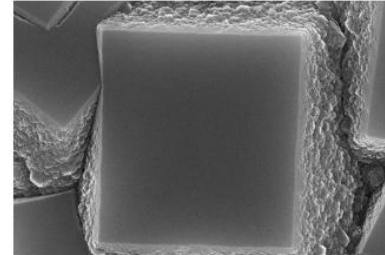
7 – 5 nm Ag sluoksnis



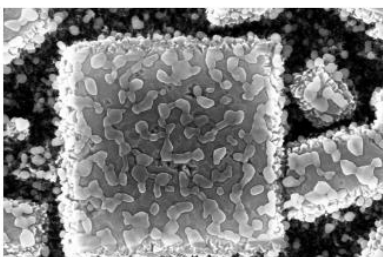
8 – Ag nanostruktūros



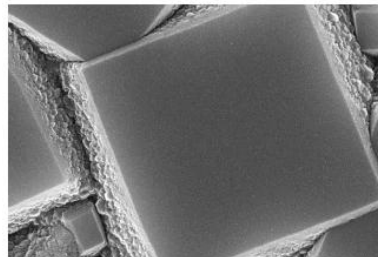
9 – 5 nm Cu sluoksnis



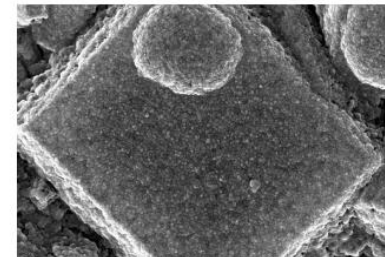
10 – Cu nanolazdelės



11 – 5 nm Ni sluoksnis



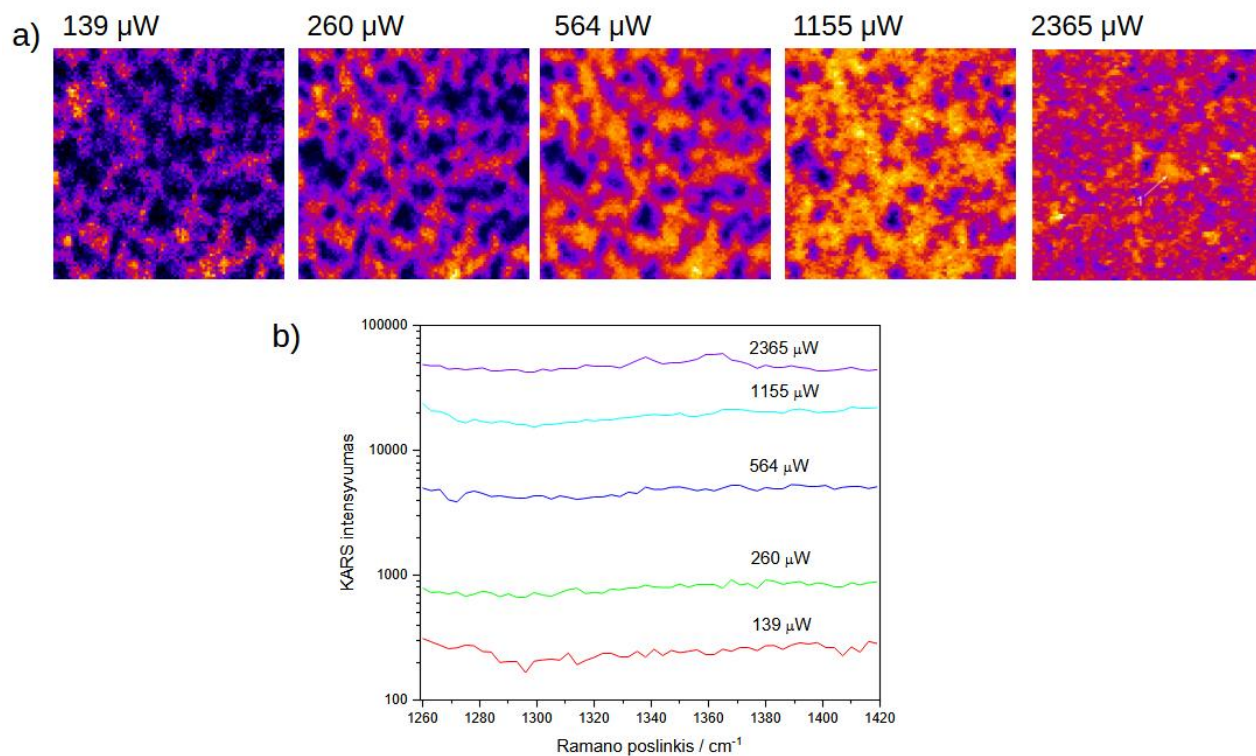
12 – nelygus Ni sluoksnis



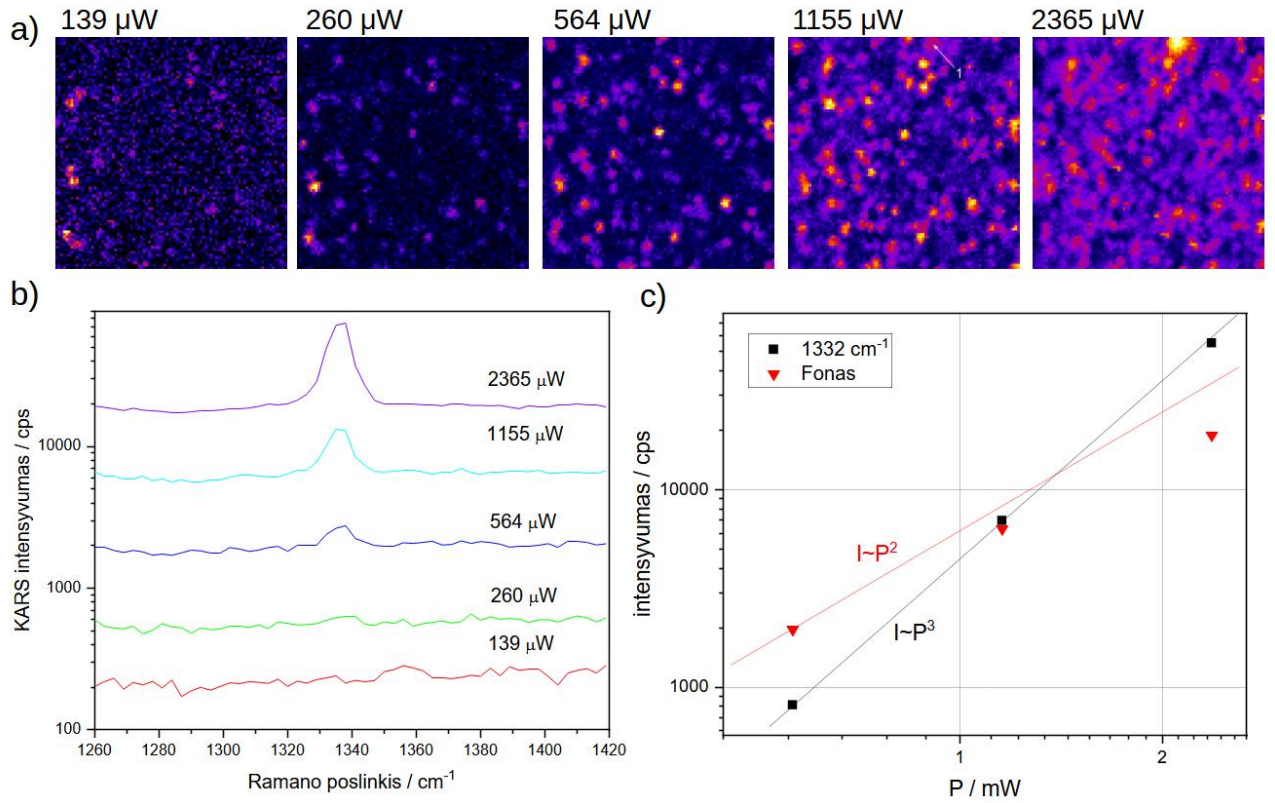
500 nm
└───┘

29 pav. Polikristalinių deimantinių bandinių su metalinėmis nanostruktūromis SEM nuotraukos

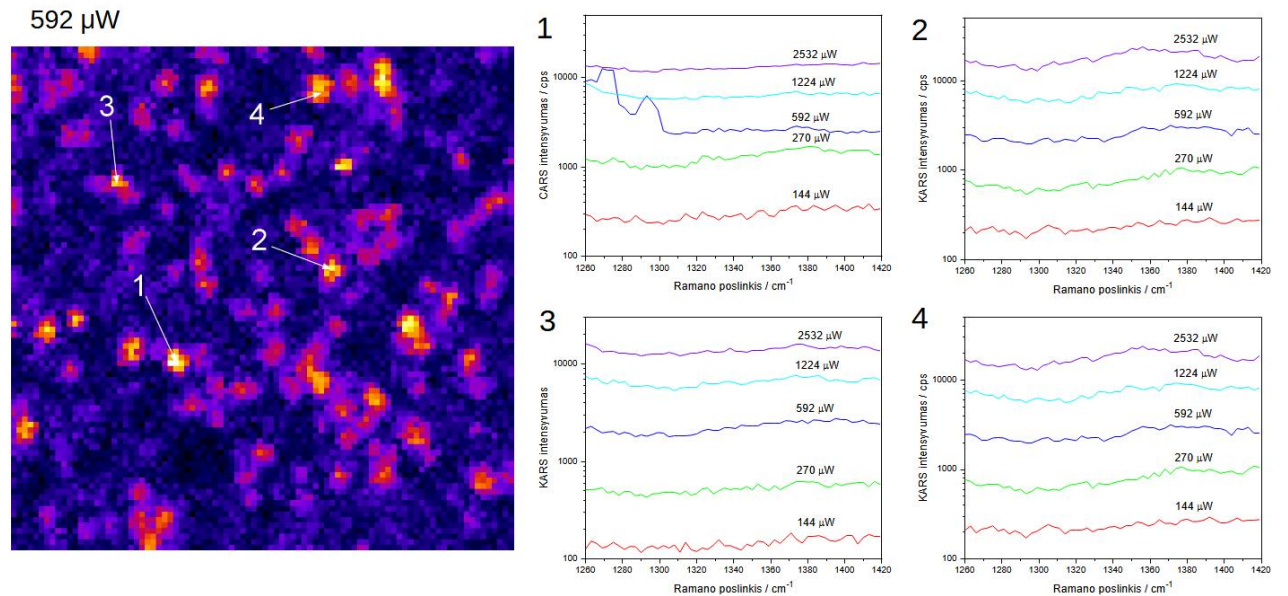
Priedas Nr. 5



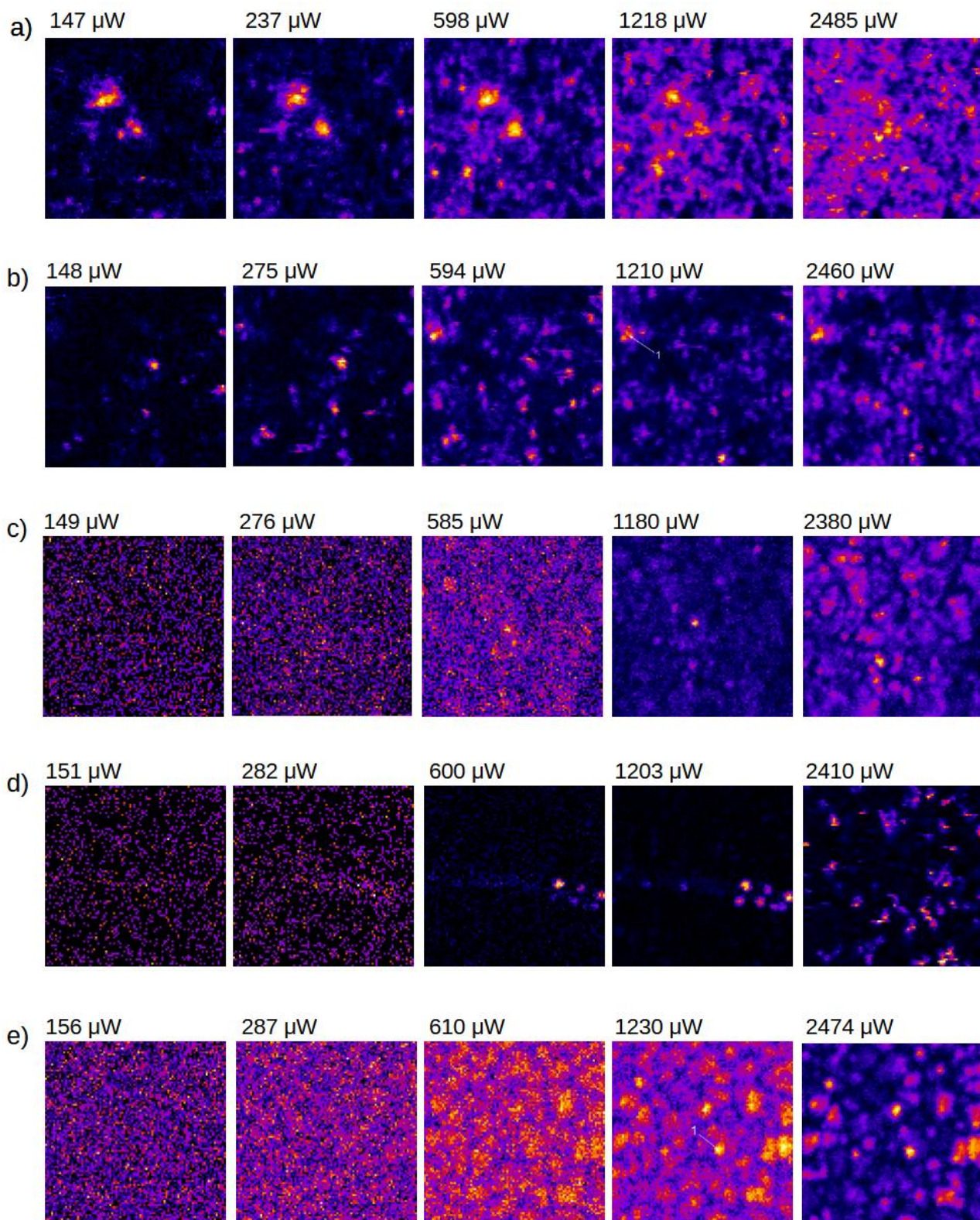
30 pav. (a) Polikristalinio deimantinio bandinio su lygiu Au sluoksniu ant deimanto paviršiaus KARS vaizdai ties 1332 cm^{-1} naudojant skirtingas lazerio galias, (b) KARS spektrai taške 1 naudojant skirtingas lazerio galias



31 pav. (a) Polikristalinio deimantinio bandinio su Au nanodalelėmis ant lygaus deimanto paviršiaus KARS vaizdai ties 1332 cm^{-1} naudojant skirtingas lazerio galias, (b) KARS spektrai taške 1 naudojant skirtingas lazerio galias, (c) deimanto KARS juostos (1332 cm^{-1}) intensyvumo ir fono intensyvumo priklausomybė nuo lazerio galios



32 pav. Polikristalinio deimantinio bandinio Nr. 3 (su Au nanodalelėmis ant lygaus deimanto paviršiaus) KARS vaizdas ties 1332 cm^{-1} ir KARS spektrai, kuriuose nesimato deimanto Ramano juostos



33 pav. Bandinių KARS nuotraukos naudojant skirtingas lazerio galias: (a) Nr. 7, (b) Nr. 8, (c) Nr. 10 (d) Nr. 11, (e) Nr. 12 (visų šių bandinių išmatuoti KARS spektrai yra tušti – nėra stebima deimanto rezonansinė juosta)