

**ПРИМЕНЕНИЯ ЛАЗЕРОВ И ДРУГИЕ ВОПРОСЫ КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ****Оптическое детектирование ансамбля С-центров в алмазе и когерентное управление им с помощью ансамбля NV-центров****О.Р.Рубинас, В.В.Сошенко, С.В.Большедворский, И.С.Кожокару, А.И.Зеленев, В.В.Воробьев, В.Н.Сорокин, В.Г.Винс, А.Н.Смолянинов, А.В.Акимов**

*Детально исследована природа декогерентности в наиболее оптимальной с точки зрения магнитометрии алмазной пластине, а именно в пластине с компромиссными значениями концентрации и времени когерентности NV-центров. В этой пластине измерена концентрация С-центров, являющихся донорами для формирования NV-центров и в то же время ограничивающих их время когерентности. Ансамбль NV-центров в алмазе был использован в качестве чувствительного элемента, позволяющего регистрировать динамику когерентности и концентрацию С-центров. Для регистрации применялся метод оптического двойного электрон-электронного резонанса. Его существенным преимуществом перед методом ИК спектроскопии, которым измеряется некоторая средняя концентрация дефектов в алмазной пластине, является возможность локального измерения концентрации С-центров. Предложенным нами методом определена концентрация С-центров, составившая  $50.1 \pm 1.4$  ppm, что уточняет результат измерений методом ИК спектроскопии, равный  $57.5 \pm 4.8$  ppm.*

**Ключевые слова:** NV-центр, С-центр, алмаз, оптически детектируемый магнитный резонанс, спин-эхо, осцилляции Раби, двойной электрон-электронный резонанс.

**1. Введение**

NV-центр в алмазе [1] – один из важнейших дефектов кристаллической решетки, нашедших свое применение в разных областях науки. На рис.1,а показана структура этого центра в кристаллической решетке алмаза. NV-

центры в алмазе часто используются для детектирования магнитного и электрического полей. При этом впечатляющие результаты достигнуты в различных специфических направлениях магнитометрии, таких как магнитометрия высокого пространственного разрешения [2], обнаружение малых магнитных полей [3], магнитное сканирование в биологических объектах [4], магнитно-резонансная томография (МРТ) [5], а также детектирование внешних спинов [6].

С точки зрения использования в высокоточной магнитометрии одними из лучших известных на сегодняшний день пластин являются выращенные при высоких температуре и давлении алмазные пластины с концентрацией азотосодержащих дефектов  $\sim 80$  ppm, из которых  $\sim 14$  ppm составляет концентрация NV-центров [7]. Более глубокое понимание ограничений магнитной чувствительности этих пластин требует развития методов измерений парамагнитных примесей, ограничивающих время когерентности NV-центров. Ранее парамагнитные дефекты изучались методом ИК спектроскопии [7–9], позволяющим детектировать широкий класс дефектов, но обладающим заметными ограничениями по точности и абсолютной калибровке измерений.

Для задачи детектирования внешних спинов также может быть использован сам ансамбль NV-центров. К методам такого детектирования относится метод двойного электрон-электронного резонанса (ДЭЭР) [10], в котором используется влияние поля внешних спинов на ансамбль NV-центров. Техника метода ДЭЭР обычно базируется на методе классического электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В настоящей работе применялся оптический вариант метода ДЭЭР, основанный на свойствах оптически регистрируемого состояния NV-центров, взаимодействующего с С-центрами, состояние которых оптически не регистрируется. С-центр (также часто именуемый р1-центром) представляет собой донорный атом азота, замещающий атом углерода в алмазе. На рис.1,б

**О.Р.Рубинас.** Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Россия, Московская обл., 141701 Долгопрудный, Институтский пер., 9; Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Российский квантовый центр, Россия, 143025 Москва, Сколково, ул. Новая, 100А; ООО «Сенсор Спин Техноложис», Россия, 121205 Москва, Сколково, ул. Нобеля, 7; e-mail: rubinas@phystech.edu

**В.В.Сошенко, С.В.Большедворский.** Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; ООО «Сенсор Спин Техноложис», Россия, 121205 Москва, Сколково, ул. Нобеля, 7

**И.С.Кожокару.** Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Российский квантовый центр, Россия, 143025 Москва, Сколково, ул. Новая, 100А

**А.И.Зеленев.** Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Россия, Московская обл., 141701 Долгопрудный, Институтский пер., 9

**V.V.Vorobyov.** The University of Stuttgart, Keplerstraße 7, Stuttgart 70049, Germany

**В.Н.Сорокин.** Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Россия, Московская обл., 141701 Долгопрудный, Институтский пер., 9

**В.Г.Винс.** ООО «Велман», Россия, 630060 Новосибирск, ул. Зеленая Горка, 1/3

**А.Н.Смолянинов.** ООО «Сенсор Спин Техноложис», Россия, 121205 Москва, Сколково, ул. Нобеля, 7

**А.В.Акимов.** Texas A&M University, 4242 TAMU, College Station, USA; ООО «Сенсор Спин Техноложис», Россия, 121205 Москва, Сколково, ул. Нобеля, 7; Российский квантовый центр, Россия, 143025 Москва, Сколково, ул. Новая, 100А

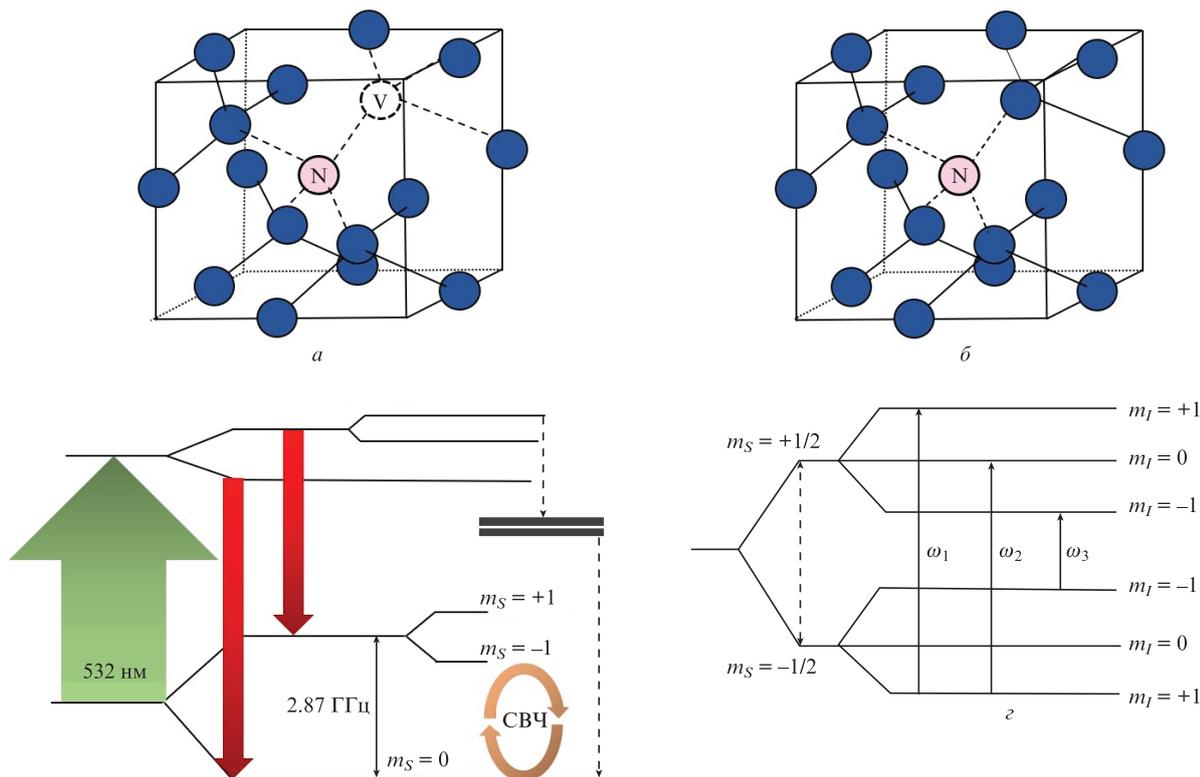


Рис.1. Положение NV-центра в кристаллической решетке алмаза: один атом углерода замещен атомом азота (N), соседний с ним – отсутствует (V) (а); положение С-центра в кристаллической решетке алмаза: один атом углерода замещен атомом азота (N) (б); система энергетических уровней NV-центра во внешнем постоянном магнитном поле: круглые стрелки – переход, управляемый СВЧ полем, сплошная стрелка (2.87 ГГц) – расщепление подуровней NV-центра в нулевом магнитном поле, зеленая стрелка – накачка лазерным излучением верхних энергетических уровней, красные стрелки – радиационные переходы из возбужденного состояния в основное, штриховые стрелки – нерadiационные переходы в основное состояние с нулевой проекцией электронного спина (в); система энергетических уровней С-центра во внешнем постоянном магнитном поле: штриховая стрелка – расщепление Зеемана,  $m_S$  и  $m_I$  – проекции электронного и ядерного спинов С-центра, сплошные стрелки – разрешенные переходы с частотами  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  и  $\omega_3$  (г).

показана структура С-центра в кристаллической решетке алмаза.

Возможность применения NV-центров в качестве сенсоров поля спиновых дефектов в алмазе тесно связана со свойствами самого NV-центра. NV-центры в алмазе являются люминесцирующими дефектами, при этом они позволяют оптически считывать состояние их электронного спина. Более того, имеется возможность управлять состоянием NV-центра с помощью комбинации электромагнитных полей в оптическом и СВЧ диапазонах [11]. Реализация ДЭЭР на базе NV-центров в алмазе основана на использовании так называемой последовательности спинового эха [12]. Сигнал спинового эха чувствителен к переменным магнитным полям при совпадении их полу-периода с периодом эхо-последовательности. Поскольку прецессирующие во внешнем постоянном магнитном поле спины С-центров в алмазе создают переменное во времени поле, эти центры можно обнаружить по их влиянию на сигнал спинового эха NV-центра [13].

Использование NV-центра в качестве сенсора магнитного поля напрямую связано с его спиновыми свойствами, такими как время когерентности и ширина так называемого оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) [14]. Когерентные свойства NV-центра в существенной мере определяются его окружением: электронными и ядерными спинами, присутствующими в алмазе. Многие из дефектов, имеющих спины, не люминесцируют при нормальных условиях и потому считаются «тем-

ными» или «неизлучающими». К основным таким примесям в алмазе относится С-центр – один из самых распространенных дефектов в алмазе, наличие которых неизбежно при формировании NV-центров.

С-центры обладают электронным спином  $S = 1/2$  и образуют «электронную спиновую ванну» [15], в которой находятся NV-центры, влияющую на их когерентность. К настоящему времени продемонстрировано непосредственное влияние концентрации С-центров на время когерентности NV-центров [14], обуславливающее существенное снижение достижимой чувствительности сенсора магнитного поля на базе NV-центра. Возможным решением данной проблемы является снижение общей концентрации азота в алмазе, однако это приводит к уменьшению концентрации полезных NV-центров [16]. Таким образом, необходимо уменьшить концентрацию С-центров по отношению к NV-центрам. При этом возникает задача параллельного измерения концентраций С-центров.

Измерение концентрации С-центров в алмазе принято осуществлять двумя методами – ЭПР-спектроскопии [17] и ИК спектроскопии [9]. Однако оба метода применимы только при большом общем числе дефектов в образце, тогда как для многих приложений важна возможность проведения измерений в относительно небольших образцах алмазов с малой концентрацией дефектов и соответственно их малым общим числом. Интересна также возможность оперативного измерения концентрации, не требующего применения большого числа различных

устройств. В настоящей работе мы экспериментально продемонстрируем возможность измерения концентрации С-центров с использованием самого ансамбля NV-центров.

## 2. Результаты

### 2.1. Основы оптического считывания состояния NV-центра

Как уже упоминалось, сигнал спинового эха на ансамбле NV-центров чувствителен к наведенным на него переменным магнитным полям. Основное состояние NV-центра (рис.1,б) имеет полный электронный спин  $S = 1$  и расщепляется в постоянном магнитном поле, образуя триплет. Естественной осью квантования состояний NV-центра является ось, соединяющая атом азота и вакансию. Проекция электронного спина на эту ось оказываются «хорошими» квантовыми числами. NV-центр под действием лазерного излучения с длиной волны 532 нм частично поляризуется в состояние с проекцией спина  $m_S = 0$  [1] благодаря наличию метастабильных синглетных уровней, через которые происходит нерadiационный распад возбужденного состояния NV-центра в основное состояние с проекцией электронного спина  $m_S = 0$ . При небольшом внешнем магнитном поле ( $\sim 10$  Гс) создается достаточное (2.8 МГц/Гс) расщепление состояний с проекциями электронного спина  $m_S = +1$  и  $-1$  на ось NV-центра, позволяющее манипулировать парами с проекциями 0,  $-1$  и  $+1$ , как двухуровневыми системами. В настоящей работе использовался переход  $|m_S = 0\rangle \leftrightarrow |m_S = -1\rangle$ . Эхо-последовательность [12] для NV-центров представляет собой последовательность СВЧ импульсов с периодом  $\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \pi/2$  на резонансной частоте перехода

$|m_S = 0\rangle \leftrightarrow |m_S = -1\rangle$  основного состояния NV-центра, прикладываемых после поляризации электронного состояния  $|m_S = 0\rangle$ . Первый  $\pi/2$ -импульс в составе эхо-последовательности переводит NV-центр в суперпозиционное состояние  $(1/\sqrt{2})|m_S = 0\rangle + (1/\sqrt{2})|m_S = -1\rangle$ , фаза которого чувствительна к магнитному полю и накапливается за время  $\tau$ . После приложения  $\pi$ -импульса направление прецессии электронных спинов NV-центров в суперпозиционном состоянии меняется на противоположное, что позволяет устранить влияние постоянных полей на фазу этого состояния. Однако фаза переменного магнитного поля, полупериод которого совпадает с периодом эхо-последовательности, сдвинется на половину периода, и его влияние не будет устранено. Таким образом, эхо-последовательность может рассматриваться как своеобразный синхронный детектор для переменного магнитного поля. Свободная прецессия спинов С-центров не синхронна и создает случайное поле на NV-центре. Если же контролируемо управлять спинами С-центров, что можно сделать, приложив резонансное радиочастотное поле (рис.1,з) на частоте перехода  $|m_S = -1/2\rangle \leftrightarrow |m_S = +1/2\rangle$ , то поле этих спинов на NV-центре будет когерентным, и его влияние может быть измерено.

### 2.2. Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки представлена на рис.2,а. В качестве источника излучения использовался лазер, генерирующий на длине волны 532 нм (Compass, Coherent Inc.). Акустооптический модулятор (АОМ) позволяет управлять излучением лазера, отключая его на время манипуляций с состоянием электронного спина. Лазерный пучок фокусируется собирающей линзой с фо-

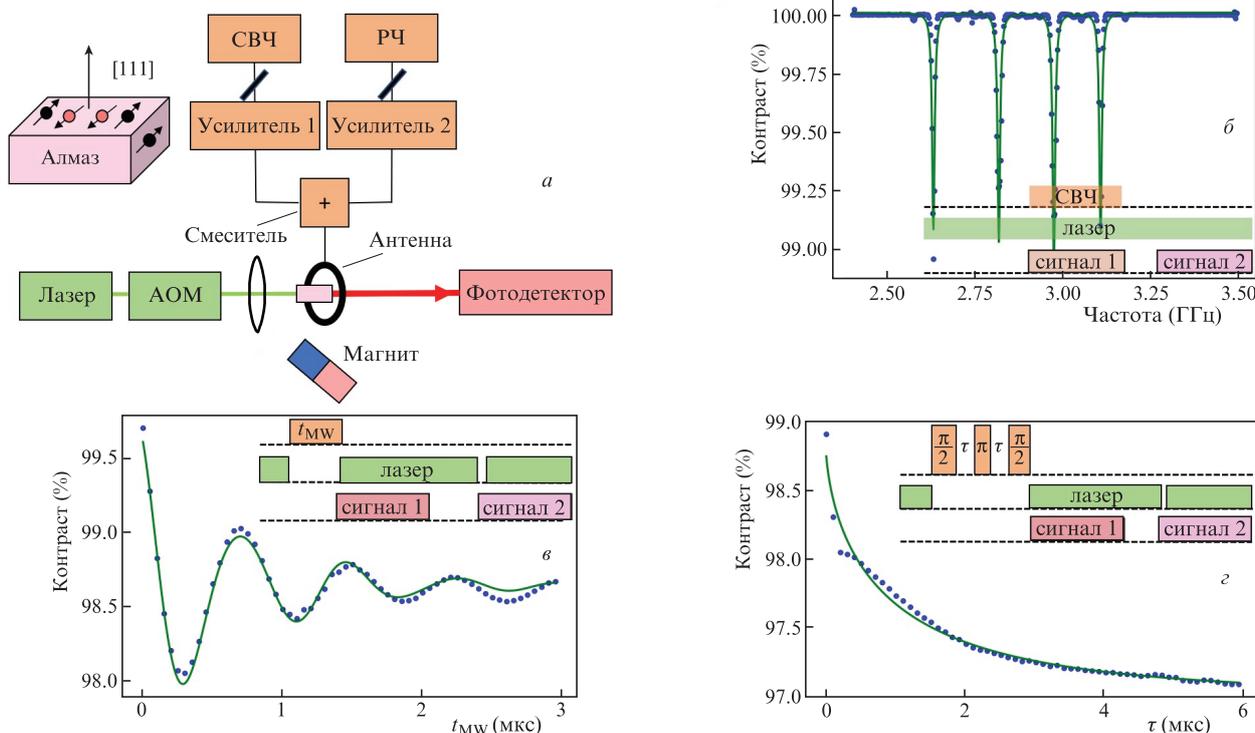


Рис.2. Схема установки: ось [111] параллельна направлению постоянного магнитного поля (а), спектр сигнала ОДМР NV-центра в алмазе (б), осцилляции Раби NV-центра (в) и сигнал спинового эха NV-центра (г). На рис.2,б – г по оси ординат отложено отношение измеренных фотодетектором сигнала 1 к сигналу 2 (контраст) и представлены также схемы импульсов, управляющих состояниями ансамбля NV-центров и регистрирующих их. Точки – эксперимент, кривые – аппроксимация.

кусным расстоянием 3.5 см на исследуемый алмазный образец в фокальное пятно радиусом  $\sim 7.5$  мкм. Мощность лазерного излучения перед образцом составляет 43 мВт. Сигнал флуоресценции NV-центров собирается системой из двух параболических концентраторов и через фильтр, пропускающий длины волн более 650 нм, попадает на фотодетектор.

Схема управления состояниями электронного спина рассматриваемых дефектов состоит из двух частей – СВЧ части (рис.2,а) для манипулирования состоянием NV-центров и радиочастотной части (РЧ на рис.2,а) для манипулирования состояниями С-центров. Каждая часть содержит генератор, управляемый ключ, соединенный с платой формирования импульсов, и усилитель импульсов в соответствующем диапазоне частот. Выходы обоих усилителей соединены с частотным смесителем, передающим сигнал на антенну, внутри которой находится образец. Антенна состоит из одного витка диаметром  $\sim 5$  мм. Образец алмаза расположен внутри антенны так, что кристаллографическая ось алмаза [111] перпендикулярна оси витка.

В настоящей работе использовался алмаз с высокой начальной концентрацией донорного азота ( $\sim 80$  ppm), выращенный методом HPHT [9] и обработанный электронным пучком с плотностью числа электронов  $15 \times 10^{17}$  см $^{-2}$  с последующим отжигом при температуре 800°C для формирования NV-центров [9]. Расщепление магнитных подуровней  $|m_S = -1\rangle$  и  $|m_S = +1\rangle$  обеспечивается постоянным магнитом, расположенным так, чтобы направление магнитного поля, являющееся осью квантования для центров окраски, совпадало с направлением кристаллографической оси алмазной пластины [111].

### 2.3. Метод регистрации примесей

Для определения резонансной частоты перехода  $|m_S = 0\rangle \rightarrow |m_S = -1\rangle$ , необходимой для реализации эхо-последовательности на NV-центре, измерялся спектр сигнала ОДМР (рис.2,б) [18]. Оси NV-центров могут быть ориентированы в кристаллической решетке алмаза по четырем возможным направлениям, одно из которых совпадает с осью [111] и, следовательно, с направлением магнитного поля. Проекция магнитного поля на соосное с ним направление кристаллической решетки максимальна, а на оставшиеся три направления – одинакова ввиду симметрии кристалла. Соосному с направлением магнитного поля ансамблю NV-центров соответствуют максимальные расщепления вырожденных магнитных подуровней  $|m_S = -1\rangle$  и  $|m_S = +1\rangle$ , а именно частоты 2.63 и 3.11 ГГц. Ансамблю NV-центров, расположенных вдоль трех несоосных направлений, соответствуют меньшие расщепления подуровней из-за меньшей проекции магнитного поля, а именно частоты 2.82 и 2.97 ГГц. В настоящей работе за несущую частоту для  $\pi$ -импульсов принималась центральная частота резонанса 2.63 ГГц. Кроме того, на основе измеренной частоты определялась величина магнитного поля  $B$ , приложенного к алмазу:

$$B = \frac{f_{m_S=+1} - f_{m_S=-1}}{2\gamma} = 85 \pm 3 \text{ Гс}, \quad (1)$$

где  $\gamma = 2.8$  МГц/Гс – гиромагнитное отношение;  $f_{m_S=\pm 1}$  – частоты, отвечающие двум проекциям электронного спина NV-центров, соосных с магнитным полем.

Длительность  $\pi$ -импульса для перехода  $|m_S = 0\rangle \rightarrow |m_S = -1\rangle$  рассчитывалась, исходя из частоты осцилляций Раби (рис.2,в), измеренных на определенной ранее частоте. Для этого ансамбль NV-центров инициализировался в состояние  $|m_S = 0\rangle$  с помощью импульса лазерного излучения, затем прикладывался СВЧ импульс, а после него еще один импульс лазерного излучения, во время которого сигнал люминесценции NV-центра считывался (сигнал 1 на рис.2). Результирующий сигнал приведен на рис.2,в. Здесь за 100% принят сигнал люминесценции центра в отсутствие СВЧ импульса (сигнал 2 на рис.2). Определенная по измеренному периоду осцилляций длительность  $\pi$ -импульса составила 300 нс при мощности СВЧ поля на выходе смесителя 15.8 Вт.

Полученный аналогичным образом сигнал люминесценции NV-центра после приложения эхо-последовательности  $\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \pi/2$  в зависимости от времени свободной прецессии электронного спина  $\tau$  показан на рис.2,г. Видно, что сигнал спинового эха представляет собой спадающую кривую. Согласно работе [12], форма такого сигнала описывается следующим выражением:

$$F_{\text{echo}} = \alpha e^{-(2\tau/T_2)^2}, \quad (2)$$

где  $\alpha$ ,  $Z$ ,  $T_2$  (время когерентности ансамбля NV-центров) – параметры моделирующей функции.

Для измерения спектра С-центров использовалась последовательность импульсов, представленная на рис.3,в. Поле в радиочастотном диапазоне 100 – 500 МГц прикладывалось в середине эхо-последовательности NV-центра. Этот диапазон перекрывает все ожидаемые частоты расщепления С-центра. Таким образом были получены спектры оптического ДЭЭР для С-центра, приведенные на рис.3,а и б.

Уровни энергии основного состояния С-центра расщепляются в приложенном магнитном поле  $B$ . При этом необходимо учитывать их сверхтонкую структуру. Спиновый гамильтониан С-центра может быть записан как

$$H_C = \mu_B B g S + \mu_I B I + \hbar S A I + \hbar I Q I, \quad (3)$$

где  $\mu_B$  – магнетон Бора;  $\mu_I$  – магнитный момент ядра азота;  $g$ ,  $A$ ,  $Q$  – тензоры g-фактора, сверхтонкого и квадрупольного взаимодействий соответственно;  $I$  – ядерный спин азота.

Ядерный спин азота  $I = 1$  имеет три возможные проекции,  $\mu_I = -1, 0, +1$ , а электронный спин  $S = 1/2$  – две,  $m_S = -1/2, +1/2$ . Таким образом, у С-центра есть два электронных уровня, расщепленные на три сверхтонкие компоненты (рис.1,г). Между этими уровнями в дипольном приближении разрешены три перехода, сохраняющие ядерный спин азота:

$$\begin{aligned} |m_S = -1/2, m_I = 0\rangle &\Leftrightarrow |m_S = +1/2, m_I = 0\rangle, \\ |m_S = -1/2, m_I = -1\rangle &\Leftrightarrow |m_S = +1/2, m_I = -1\rangle, \\ |m_S = -1/2, m_I = +1\rangle &\Leftrightarrow |m_S = +1/2, m_I = +1\rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

С-центр в алмазе имеет такую же симметрию, как и NV-центр, и, благодаря эффекту Яна – Теллера [19], в алмазе присутствуют четыре выделенных направления

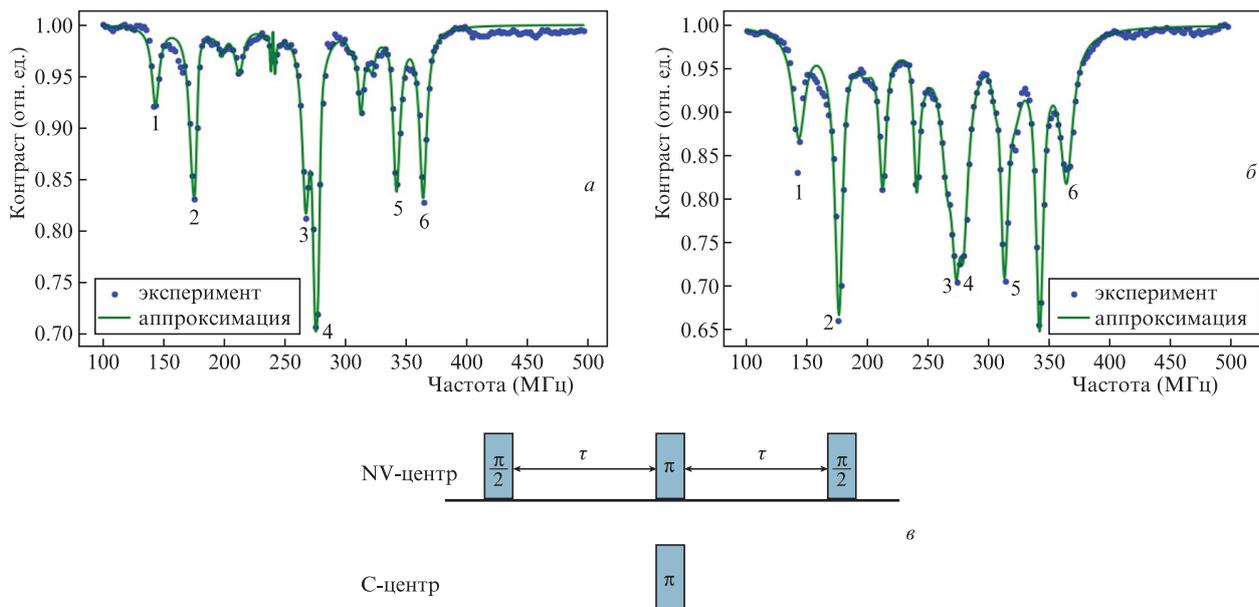


Рис.3. Спектры оптического ДЭЭР ансамбля С-центров в алмазе при радиочастотной мощности 100 (а) и 1000 мВт (б), полученные путем приложения последовательностей импульсов (в). Время  $\tau = 2$  мкс в эхо-последовательности NV-центра зафиксировано, частота радиочастотного импульса, действующего на С-центр, варьируется, длительность  $\pi$ -импульса равна 300 нс; 1 – 6 – номера резонансов.

ориентаций осей С-центров. Таким образом, в спектре С-центра в общем случае должно наблюдаться 12 переходов, т. е. четыре набора переходов, представленные в (4). В магнитном поле, соосном с одной из осей алмаза (в данном эксперименте это ось [111]), существуют два выделенных направления ориентаций С-центров: с осями вдоль магнитного поля и с осями, ориентированными по остальным трем возможным направлениям, симметричным относительно оси [111]. Каждой из этих двух ориентаций соответствуют свои частоты переходов (4), и, следовательно, в резонансном спектре С-центра наблюдаются шесть разрешенных переходов – по три для соосной и остальных симметричных несоосных ориентаций. При магнитном поле порядка 80 Гс переходы, отвечающие уровню с  $m_I = 0$ , для обеих групп имеют близко расположенные резонансы в спектре ДЭЭР для С-центра (рис.3,а). Стоит отметить, что помимо приведенных в (4) переходов в спектре присутствуют переходы, соответствующие изменению ядерного спина азота на единицу, а именно:

$$\begin{aligned}
 |m_S = -1/2, m_I = 0\rangle &\Leftrightarrow |m_S = +1/2, m_I = -1\rangle, \\
 |m_S = -1/2, m_I = -1\rangle &\Leftrightarrow |m_S = +1/2, m_I = 0\rangle, \\
 |m_S = -1/2, m_I = +1\rangle &\Leftrightarrow |m_S = +1/2, m_I = 0\rangle, \\
 |m_S = -1/2, m_I = 0\rangle &\Leftrightarrow |m_S = +1/2, m_I = +1\rangle.
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Интенсивности соответствующих спектральных линий запрещенных переходов (5) существенно увеличиваются с ростом мощности радиочастотного поля (рис.3,б). При этом наблюдается также изменение относительных амплитуд линий разрешенных переходов (4), свидетельствующее о разной интенсивности насыщения различных переходов.

Для определения положений линий ДЭЭР спектр, представленный на рис.3,а, был аппроксимирован функцией

$$f(\omega) = 1 - \sum_{i=1}^N C_i \frac{\Gamma^2}{(\omega - \omega_i)^2 + \Gamma^2},
 \tag{6}$$

где  $\Gamma$  – полуширина контура;  $N$  – число резонансов;  $C_i$  – амплитуда  $i$ -го резонанса;  $\omega_i$  – центральная частота  $i$ -го перехода, полученная на основе решения стационарного уравнения Шредингера с гамильтонианом (3) для переходов (4) и (5). Амплитуды пиков считались свободными параметрами ввиду упомянутого выше эффекта насыщения амплитуд линий при различных мощностях радиочастотного поля. Следует отметить, что амплитуды линий также могут быть восстановлены, если подобрать амплитуды и длительности радиочастотных импульсов для каждого из наблюдаемых переходов такими, чтобы они отвечали  $\pi$ -импульсам соответствующего перехода внутри основного состояния С-центра. В данных условиях контраст сигнала является максимальным и определяется только ориентацией С-центров (см. Приложение 1).

По аналогии с полученными осцилляциями Раби для NV-центров были получены осцилляции населенностей состояний, ответственных за каждый из продемонстрированных разрешенных переходов, отвечающих частотам ДЭЭР. Для этого частота радиочастотного поля совмещалась с частотой соответствующего перехода (1 – 6 на рис.3,а), мощность радиочастотного поля фиксировалась, а длительность импульса варьировалась (рис.4,а). Детектируемой величиной являлся сигнал флуоресценции NV-центров после приложения приведенной последовательности СВЧ импульсов с фиксированным временем  $\tau = 2$  мкс в эхо-последовательности для NV-центра (рис.4,б). Величина этого сигнала зависит от наведенного С-центром магнитного поля, а значит и от населенностей уровней С-центров. Таким образом, осуществляется оптическая регистрация осцилляций Раби между уровнями С-центров.

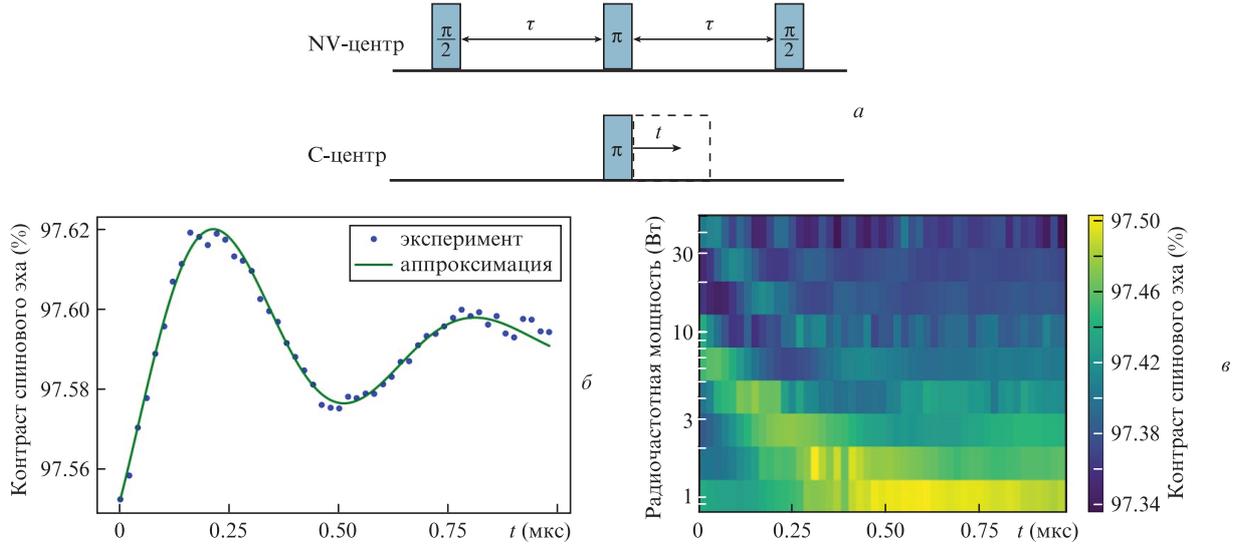


Рис.4. Последовательность импульсов на резонансных частотах переходов 1–6 на рис.3,а для управления состояниями С-центра (время  $\tau = 2$  мкс в эхо-последовательности для NV-центра зафиксировано, длительность радиочастотного импульса  $t$  варьируется в диапазоне 110 – 1000 нс, длительность  $\pi$ -импульса равна 300 нс) (а); осцилляции населенностей (контраста спинового эха) уровней резонансного перехода 1 на рис.3,а, полученные с помощью последовательности импульсов на рис.4,а (б); зависимость осцилляций населенностей уровней перехода 1 (рис.3,а) С-центра от мощности подаваемых радиочастотных импульсов (в).

Осцилляции, представленные на рис.4,б, аппроксимировались функцией

$$f(t) = a + C \cos(2\Omega t + \varphi) e^{-t/T_2}, \quad (7)$$

где  $a, C, \Omega, T_2, \varphi$  – параметры функции. Период  $(2\Omega)^{-1}$  осцилляций функции  $f(t)$  равен удвоенной длительности  $\pi$ -импульса.

Частота осцилляций Раби для С-центров, а следовательно и длительность  $\pi$ -импульса для С-центра, зависит от мощности прикладываемого радиочастотного поля, как показано на рис.4,в. Для дальнейших измерений выбиралась мощность радиочастотного поля, при которой длительность  $\pi$ -импульса для С-центра была равна длительности  $\pi$ -импульса для NV-центра. Данная операция повторялась для каждого разрешенного перехода, и таким образом были получены мощности, приведенные в табл.1.

Для определения концентрации С-центров применялась импульсная последовательность ДЭЭР с изменяющимся временем  $t$  перед приложением радиочастотного  $\pi$ -импульса (рис.5,а). Импульс накачки в момент времени  $t$  инвертирует спины С-центров, изменяя таким образом локальное поле на NV-центрах, вызванное электрон-электронным взаимодействием с энергией, соответствующей частоте [20]

$$\omega_{ec} = \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar^2}{4\pi} \frac{1}{r_{AB}^3} (3 \cos^2 \theta_{AB} - 1) + J, \quad (8)$$

Табл.1. Мощности радиочастотного поля на выходе смесителя  $P_{RF}$ , при которых радиочастотный импульс длительностью 300 нс является  $\pi$ -импульсом для каждого перехода.

Переход	$P_{RF}$ (Вт)	Переход	$P_{RF}$ (Вт)
1	1.6	4	0.8
2	2.5	5	2.5
3	0.8	6	0.6

где  $r_{AB}$  – расстояние между двумя взаимодействующими центрами;  $\theta_{AB}$  – угол между направлением постоянного магнитного поля и направлением радиуса-вектора, соединяющего пару NV- и С-центров;  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  Гн/м – магнитная постоянная;  $J$  – частота, соответствующая энергии обменного взаимодействия.

В результате электрон-электронного взаимодействия NV-центров с С-центрами в момент формирования спинового эха, ансамбль NV-центров набирает дополнительную фазу  $\Delta\varphi = \omega_{ec}t$  [20]. Таким образом, частоту  $\omega_{ec}$  можно определить, наблюдая за амплитудой спинового эха как функцией времени  $t$ . Поскольку длительность последовательности фиксирована, на изменение амплитуды эхо-сигнала не влияет поперечная релаксация. Амплитуда спинового эха для каждой изолированной пары центров изменяется по закону [20]  $V \propto \cos(\omega_{ec}t)$ . Для ансамбля С- и NV-центров необходимо провести усреднение по этому ансамблю, которое было выполнено в работе [20] для случая равномерного распределения С-центров в алмазе в пренебрежении обменным взаимодействием и дало

$$V(t) \propto e^{-knF_B t} = e^{-t/T_D}, \quad (9)$$

$$k = \frac{2\pi\mu_0\mu_B^2 g_C g_{NV}}{9\sqrt{3}\hbar},$$

где  $n$  – концентрация С-центров в образце;  $F_B$  – доля возбужденных радиочастотным  $\pi$ -импульсом С-центров;  $t$  – время приложения радиочастотного  $\pi$ -импульса для С-центра в последовательности на рис.5,а;  $g_C$  – g-фактор С-центра;  $g_{NV}$  – g-фактор NV-центра;  $T_D = 1/(knF_B)$  – параметр, полученный из экспериментальных данных, приведенных на рис.5,б.

Определение концентрации  $n$  требует также знания коэффициента  $F_B$ . Доля возбужденных радиочастотным  $\pi$ -импульсом С-центров находится следующим образом [20]:

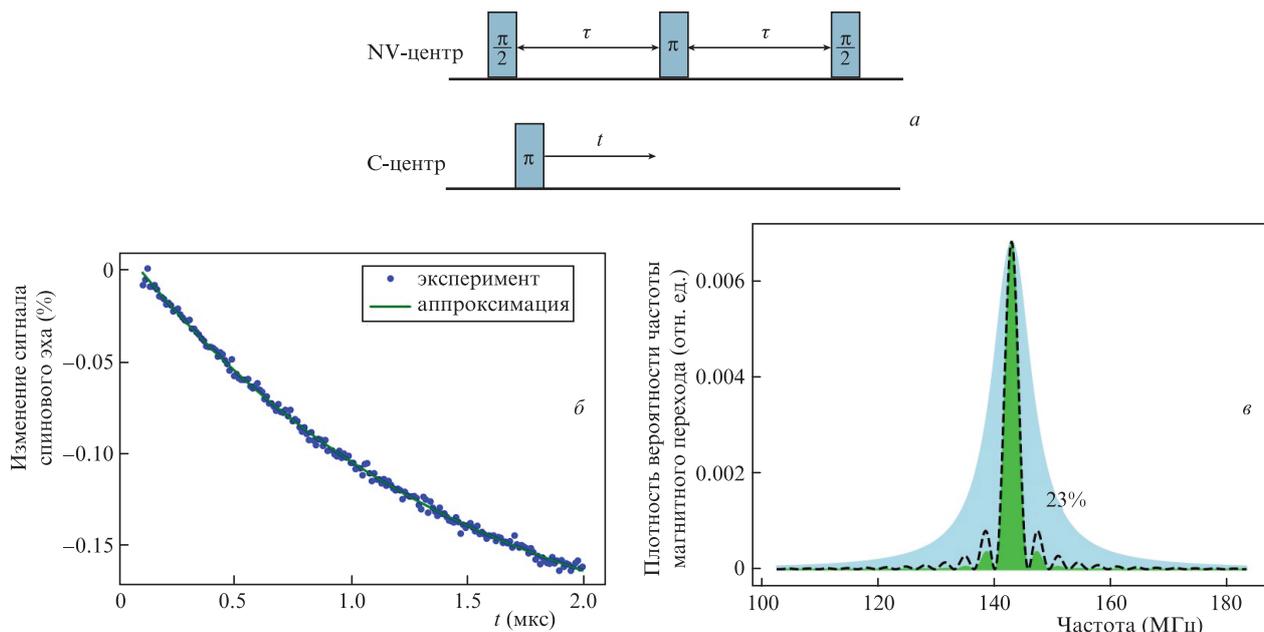


Рис.5. Последовательность импульсов для управления переворотом спинов С-центров с помощью приложения к ним  $\pi$ -импульса в заданный момент времени  $t$  на промежутке от 0 до  $\tau$ : время  $\tau = 2$  мкс в эхо-последовательности для NV-центров зафиксировано, последовательность прикладывается для каждого резонансного перехода отдельно (а); затухание сигнала в результате применения последовательности на рис.5.а в зависимости от времени ее приложения (б); плотность вероятности частоты магнитного перехода в С-центре: голубой цвет – однородно уширенная (лоренцевская) линия рассматриваемых переходов, штриховая кривая – вероятность того, что переход на заданной частоте будет совершен в С-центре после приложения радиочастотного  $\pi$ -импульса, зеленый цвет – распределение С-центров, совершивших переход на заданной частоте после приложения радиочастотного  $\pi$ -импульса; приведен пример для первого резонансного перехода, доля возбужденных С-центров в котором составила 23% (в).

$$F_B = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Omega^2}{\Omega^2 + (x - \omega_{RF})^2} \sin^2\left(\sqrt{\Omega^2 + (x - \omega_{RF})^2} \frac{t_p}{2}\right) L(x) dx, \tag{10}$$

$$L(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega}{\Delta\omega^2 + (\omega - \omega_{RF})^2},$$

где  $\Omega$  – частота осцилляций населенностей уровней С-центра;  $\omega_{RF}$  – резонансная частота для каждого из шести переходов, относящихся к С-центру, на которой подается  $\pi$ -импульс;  $t_p$  – длительность  $\pi$ -импульса;  $L(x)$  – контур линии перехода;  $\Delta\omega$  – полуширина контура линии на полувысоте ДЭЭР (рис.3.а).

Значения функции  $F_B$  были получены нами численным интегрированием (10) для каждой отдельной резонансной частоты переходов 1–6 в спектре на рис.3.а. В качестве  $\Omega$ ,  $t_p$  и  $\omega_{RF}$  использовались определенные выше значения частот Раби, длительности  $\pi$ -импульса и каждой резонансной частоты. Значение  $\Delta\omega$  также находилось индивидуально для каждого резонанса по спектру ДЭЭР, полученному при приложении  $\pi$ -импульса (см. Приложение 1).

Концентрация С-центров была рассчитана для каждого из разрешенных резонансов по формуле

$$n_i = \frac{1}{kT_D F_B}, i = 1, \dots, 6. \tag{11}$$

Как обсуждалось выше, каждый разрешенный резонанс соответствует определенной ориентации С-центров по отношению к оси [111] и определенной проекции ядерного спина азота на ось центра. Поэтому общая концентрация  $n_{tot}$  была найдена как сумма концентраций, отвечающих каждому резонансу:

$$n_{tot} = \sum_{i=1}^6 n_i, \tag{12}$$

и составила  $50.1 \pm 1.4$  ppm, что близко к результату измерения концентрации С-центров в этой алмазной пластине методом ИК спектроскопии, равному  $57.5 \pm 4.8$  ppm (см. Приложение 2) в пределах погрешности эксперимента (см. Приложение 3).

### 3. Заключение

В настоящей работе была уточнена концентрация С-центров в алмазной пластине, представляющей интерес с точки зрения магнитометрии из-за оптимального соотношения контраста и ширины линии ОДМР. В качестве чувствительного сенсора, позволяющего регистрировать когерентную динамику и концентрацию С-центров в этой пластине, использовался ансамбль NV-центров. Регистрация осуществлялась методом оптического ДЭЭР, с помощью которого была определена концентрация С-центров, составившая  $50.1 \pm 1.4$  ppm и уточняющая результат измерения методом ИК спектроскопии, равный  $57.5 \pm 4.8$  ppm. Следует отметить, что применяемый метод позволяет измерять концентрацию локально, в то время как метод ИК спектроскопии дает возможность измерить лишь усредненное по всему алмазу значение. С-центры являются одним из основных источников декогерентности NV-центров, и прямое измерение их концентрации, а также возможность управления состоянием ансамбля С-центров – важные шаги в исследованиях, направленных на разработку сенсоров на базе NV-центров в алмазе.

Метод измерения концентрации С-центров в алмазе разработан при поддержке РФФИ (грант №20-32-90025

Аспиранты). Спектроскопия спиновой ванны в алмазе и когерентное управление ею выполнены при поддержке РФФИ (грант № 21-42-04407).

### Приложение 1. Спектр ДЭЭР, полученный с помощью индивидуальных $\pi$ -импульсов

Для нахождения «истинных» соотношений амплитуд разрешенных линий ДЭЭР были зарегистрированы спектры в окрестности каждого резонанса с использованием  $\pi$ -импульсов, соответствующих каждому из них. Полученный таким образом спектр представлен на рис.1П.1. Для сравнения там же приведен спектр, построенный по формуле (6). В нее были подставлены положения резонансов, рассчитанные на основе формулы (3) с помощью пакета QuTiP для языка Python. При расчете магнитное поле было принято соосным с ориентацией [111] и равным 85 Гс. Как и в работе [14], коэффициенты  $C_i$  в формуле (6) считались равными 1/12 для всех переходов. Полуширина  $\Gamma$  резонанса в (6) выбиралась как средняя полуширина резонансов, равная 3.65 МГц. Видно, что соотношения амплитуд экспериментальных спектров не совпадают с теоретической оценкой, но имеют схожее поведение. Возможной причиной расхождения является предположение о равенстве амплитуд всех резонансов, которое, однако, не исследовалось детально в настоящей работе.

### Приложение 2. Контрольное измерение концентрации С-центров в образце

Инфракрасный спектр поглощения исследуемой алмазной пластины приведен на рис.1П.2.

Концентрация С-центров связана с коэффициентом поглощения  $\mu_{1130}$  в максимуме полосы поглощения С-центра соотношением [9]

$$n = (25 \pm 2)\mu_{1130}, \tag{П2.1}$$

где коэффициент  $25 \pm 2$  ppm·см получен экспериментально в работе [9]. Помимо указанной погрешности учиты-

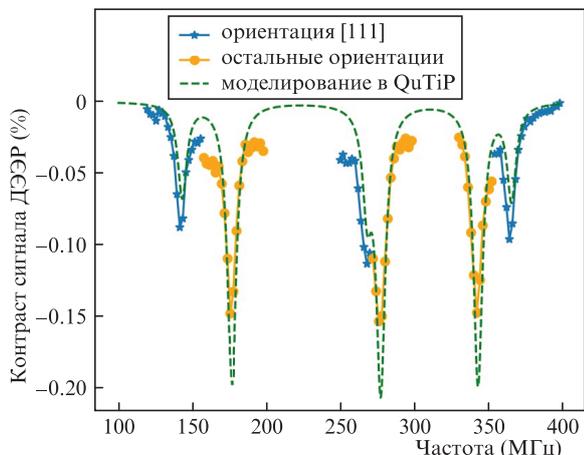


Рис. 1П.1. Спектр ДЭЭР всех разрешенных переходов С-центра, полученный в результате приложения к нему  $\pi$ -импульсов, соответствующих каждому из шести резонансов. Голубой цвет – резонансный триплет соосного с ориентацией [111] ансамбля, желтый цвет – триплет трех остальных ансамблей, штриховая зеленая кривая – огибающая всех смоделированных резонансов на двенадцати разрешенных переходах.

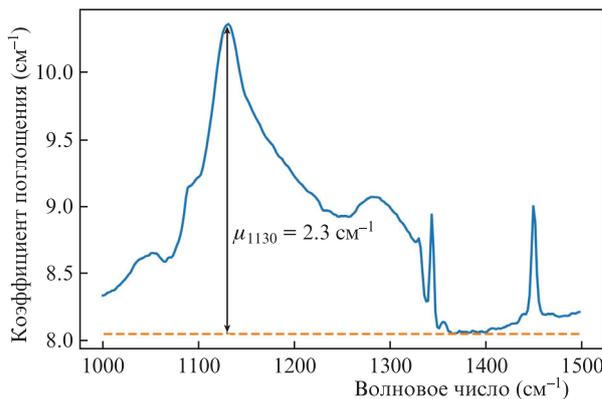


Рис.1П.2. ИК спектр поглощения исследуемой алмазной пластины. Штриховая линия соответствует коэффициенту поглощения этой пластины в отсутствие примесей.

валась зашумленность спектра, вклад которой в общую погрешность составил 0.16 ppm. Таким образом, в исследуемом образце рассчитанная концентрация С-центров  $n = 57.5 \pm 4.8$  ppm.

### Приложение 3. Оценка погрешностей расчета концентрации

Концентрация С-центров  $n$  вычисляется из аппроксимации затухания по формуле (11) и зависит от параметра затухания сигнала ДЭЭР  $T_D$  и рассчитанной доли возбужденных радиочастотным полем С-центров  $F_B$ . Исходя из этого, погрешность определения концентрации С-центров  $n_{tot}$  можно оценить как погрешность сложной функции:

$$\delta n_{tot} = \sqrt{\sum_{i=1}^6 \delta n_i^2}, \tag{П3.1}$$

$$\delta n_i = \sqrt{\left(\frac{\partial n_i}{\partial T_D} \delta T_{Di}\right)^2 + \left(\frac{\partial n_i}{\partial F_{Bi}} \delta F_{Bi}\right)^2}.$$

Здесь индекс  $i$  нумерует величины, относящиеся к  $i$ -му разрешенному резонансу. При этом величина  $\delta T_D$  была оценена как точность аппроксимации методом наименьших квадратов затухания сигнала ДЭЭР и указана в табл.1П.3 для каждого из шести резонансов, а доля возбужденных радиочастотным полем С-центров  $F_B$  также является сложной функцией параметров  $\omega_i, \Delta\omega_i, \Omega_i$  (см. формулу (10)). Однако нетрудно показать, что

$$\frac{\partial F_{Bi}}{\partial \omega_i} = 0, \quad \frac{\partial F_{Bi}}{\partial \Omega_i} = 0. \tag{П3.2}$$

Поэтому основной вклад в погрешность определения  $F_{Bi}$  дает погрешность, связанная с определением  $\Delta\omega_i$ , и, следовательно, важными оказываются погрешности второго порядка, которые были рассчитаны по общей формуле стандартного отклонения:

$$\begin{aligned} \delta F_{B\Omega i} &= \sqrt{\langle F_{Bi}^2 \rangle_{\Omega} - \langle F_{Bi/\Omega} \rangle^2}, \\ \delta F_{B\omega i} &= \sqrt{\langle F_{Bi}^2 \rangle_{\omega} - \langle F_{Bi/\omega} \rangle^2}, \\ \delta F_{B\Delta\omega i} &= \sqrt{\langle F_{Bi}^2 \rangle_{\Delta\omega} - \langle F_{Bi/\Delta\omega} \rangle^2}, \end{aligned} \tag{П3.3}$$

Табл. 1П.3. Погрешности измеренных параметров.

Погрешность	Номер резонанса					
	1	2	3	4	5	6
$ \partial F_{Bi}/\partial \Delta\omega_i $ (МГц <sup>-1</sup> )	0.005	0.012	0	0	0.003	0.002
$\delta\omega_i$ (МГц)	0.33	0.21	0.27	0.12	0.26	0.20
$\delta\Omega_i$ (МГц)	0.02	0.02	0.04	0.01	0.06	0.03
$\delta\Delta\omega_i$ (МГц)	0.54	0.27	0.75	0.36	0.79	0.39
$\delta F_{B\Omega_i}$	0	0.001	0.002	0	0.003	0.001
$\delta F_{B\omega_i}$	$10^{-6}$	$8 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7}$
$\delta F_{B\Delta\omega_i}$	0.027	0.008	0.011	0.009	0.014	0.007
$\delta F_{Bi}$	0.027	0.008	0.011	0.009	0.014	0.007
$\delta T_{Di}$ (мкс)	0.21	0.03	0.34	0.05	0.07	0.08
$ \partial n_i/\partial T_{Di} $ (ppm·мкс <sup>-1</sup> )	393216.1	1932815.9	1558195.7	11522535.9	2683562.3	1532906.2
$ \partial n_i/\partial F_{Bi} $ (ppm)	1.72	3.18	8.82	120.16	4.50	13.30
$\delta n_i$ (ppm)	0.083	0.061	0.53	0.576	0.190	0.124

где  $\langle F_{Bi} \rangle_{\Omega}$ ,  $\langle F_{Bi} \rangle_{\omega}$  и  $\langle F_{Bi} \rangle_{\Delta\omega}$  означают усреднения по  $\Omega_i$ ,  $\omega_i$  и  $\Delta\omega_i$  соответственно. Предполагая величины  $\Omega_i$ ,  $\omega_i$  и  $\Delta\omega_i$  нормально распределенными по закону

$$N_0(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_{av}}{\sigma}\right)^2\right], \quad (П3.4)$$

где  $x_{av}$  и  $\sigma$  – среднее значение и стандартное отклонение соответствующей величины, получаем стандартные формулы для вычисления среднего:

$$\begin{aligned} \langle F_{Bi} \rangle_h &= \int F_{Bi} N_0(x) dh, \\ \langle F_{Bi}^2 \rangle_h &= \int F_{Bi}^2 N_0(x) dh, \\ h &= \Omega_i, \omega_i, \Delta\omega_i. \end{aligned} \quad (П3.5)$$

В качестве среднего значения параметров  $\Omega_i$ ,  $\omega_i$ ,  $\Delta\omega_i$  и их стандартного отклонения были взяты значения соответствующих параметров в аппроксимирующей экспериментальные данные функции и погрешность их аппроксимации. В случае  $\Delta\omega_i$  использовался резонанс, полученный с помощью приложения радиочастотного  $\pi$ -импульса. Таким образом, суммарная погрешность определения  $F_{Bi}$  для каждого из разрешенных резонансов

$$\delta F_{Bi} = \sqrt{\delta F_{B\Omega_i}^2 + \delta F_{B\omega_i}^2 + \delta F_{B\Delta\omega_i}^2}, \quad (П3.6)$$

и результирующая погрешность определения концентрации составила 1.4 ppm.

- Doherty M.W., Dolde F., Fedder H., Jelezko F., Wrachtrup J., Manson N.B., Hollenberg L.C.L. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **85**, 1 (2012).
- Simpson D.A., Ryan R.G., Hall L.T., Panchenko E., Drew S.C., Petrou S., Donnelly P.S., Mulvaney P., Hollenberg L.C.L. *Nat. Commun.*, **8**, 458 (2017).

- Fang K., Acosta V.M., Santori C., Huang Z., Itoh K.M., Watanabe H., Shikata S., Beausoleil R.G. *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 130802 (2013).
- Kucsko G., Maurer P.C., Yao N.Y., Kubo M., Noh H.J., Lo P.K., Park H., Lukin M.D. *Nature*, **500**, 54 (2013)
- Acosta V.M., Budker D., Hemmer P.R., Maze J.R., Walsworth R.L. *Opt. Magnetometry*, **8**, 142 (2011).
- Steinert S., Ziem F., Hall L.T., Zappe A., Schweikert M., Götz N., Aird A., Balasubramanian G., Hollenberg L., Wrachtrup J. *Nat. Commun.*, **4**, 1607 (2013).
- Rubinas O.R., Vorobyov V.V., Soshenko V.V., Bolshedvorskii S.V., Sorokin V.N., Smolyaninov A.N., Vins V.G., Yelissev A.P., Akimov A.V. *J. Phys. Commun.*, **2**, 115003 (2018).
- Yelissev A., Babich Y., Nadolinny V., Fisher D., Feigelson B. *Diamond Relat. Mater.*, **11**, 22 (2002).
- Dobrinets I.A., Vins V.G., Zaitsev A.M. *HPHT-Treated Diamonds* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2013).
- Ajoy A., Bissbort U., Lukin M.D., Walsworth R.L., Cappellaro P. *Phys. Rev. X*, **5**, 011001 (2015).
- Childress L.I. *PhD Thesis* (Cambridge: Harvard University, 2007).
- Hahn E.L. *Phys. Rev.*, **80**, 580 (1950).
- De Lange G., van der Sar T., Blok M., Wang Z.-H., Dobrovitski V., Hanson R. *Sci. Rep.*, **2**, 382 (2012).
- Bauch E., Hart C.A., Schloss J.M., Turner M.J., Barry J.F., Kehayias P., Singh S., Walsworth R.L. *Phys. Rev. X*, **8**, 031025 (2018).
- Xing J., Chang Y.C., Wang N., Liu G.Q., Pan X.Y. *Chin. Phys. Lett.*, **33** (10), 107601 (2016).
- Wolf T., Neumann P., Isoya J., Wrachtrup J. *Phys. Rev. X*, **5**, 041001 (2014).
- Rubinas O.R., Soshenko V.V., Bolshedvorskii S.V., Zelenev A.I., Galkin A.S., Tarelkin S.A., Troschiev S.Y., Vorobyov V.V., Sorokin V.N., Sukhanov A.A., Vins V.G., Smolyaninov A.N., Akimov A.V. *Results Phys.*, **21**, 103845 (2021).
- Acosta V.M., Bauch E., Ledbetter M.P., Santori C., Fu K.M.C., Barclay P.E., Beausoleil R.G., Linget H., Roch J.F., Treussart F., Chemerisov S., Gawlik W., Budker D. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **80**, 1 (2009).
- Stoneham A.M. *Mater. Sci. Eng. B*, **11**, 211 (1992).
- Schweiger A., Jeschke G. *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance* (Oxford University Press, 2001).