

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

Дмитриев Александр Константинович

**Многочастотное возбуждение оптически детектируемого магнитного
резонанса в центрах окраски в алмазе**

01.04.04 – Физическая электроника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н. Вершовский Антон Константинович

Санкт-Петербург

2021

Оглавление

Введение.....	4
1. Обзор литературы.....	12
1.1. Историческая справка.....	12
1.2. Метод ОДМР.....	14
1.3. Физическая структура и свойства NV центра.....	16
1.4. Электронная структура.....	24
1.5. ОДМР в NV центре.....	28
1.6. Спиновое окружение NV центра в алмазе.....	43
1.7. Характерные времена.....	49
1.8. Магнитометрия на основе NV центра.....	50
1.9. Схемы магнитометрических датчиков на NV центрах.....	52
1.10. Достижения последних лет.....	57
2. Экспериментальная установка и метод исследования.....	64
2.1. Экспериментальная установка.....	64
2.2. Исследуемый образец.....	66
2.3. Источник лазерного излучения.....	66
2.4. Оптическая схема.....	67
2.5. Схема создания магнитных полей.....	69
2.6. Электроника.....	71
3. Микроразмерный векторный магнитометрический датчик слабого поля.....	73
3.1. Концепция микроразмерного векторного магнитометрического датчика на основе NV центра в алмазе.....	73
3.2. Методика комбинированного возбуждения ОДМР в NV центрах в кристалле алмаза для прецизионного измерения компонент вектора магнитного поля.....	79
3.3. Принципиальная возможность реализации магнитометрического датчика в слабых полях.....	82
3.4. Выводы.....	87
4. ОДМР в алмазе при возбуждении ВЧ полем.....	89
4.1. Ультразвук ядерный спиновый резонанс.....	89

4.2. Выводы	93
5. Двухчастотное возбуждение (СВЧ+ВЧ) ОДМР	94
5.1. Энергетическая структура основного состояния NV центра в нулевых и слабых магнитных полях	94
5.2. Экспериментальная реализация	95
5.3. Теоретическое обоснование	101
5.4. Двухчастотное возбуждение ОДМР в применении к схемам стандартов частоты	104
5.5. Выводы	106
6. Датчик слабого магнитного поля, не использующий СВЧ излучение	108
6.1. Эффект магнитоиндуцированного поглощения радиочастотного ВЧ излучения	108
6.2. Выводы	114
Заключение	115
Список сокращений	117
Благодарности	118
Список публикаций автора	119
Список литературы	120

Введение

Актуальность

Азотно-вакансионный центр окраски в алмазе, или NV центр, является объектом, уникальные свойства которого позволили успешно распространить применение методик оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) на квантовые объекты в твердом теле при комнатной температуре. Среди особенностей NV центра – интенсивные спектральные полосы оптического поглощения и фотолюминесценции (ФЛ), наличие электронных спиновых состояний с большими временами когерентности, возможность эффективной оптической накачки этих состояний широкополосным видимым светом и высокая фотостабильность. Совокупность этих свойств обуславливает выбор NV центра в качестве наиболее перспективного объекта для решения многих задач квантовой оптики и информатики. В частности, в сочетании с такими свойствами алмаза, как оптическая прозрачность, химическая инертность (и, как следствие, низкая цитотоксичность) и механическая прочность, она позволяет распространить сферу применения квантовой магнитометрии на области биологии и биофизики, требующие микро- и нанометрового пространственного разрешения.

Развитие биологии и медицины поставило перед физиками задачу прецизионного измерения магнитных полей малых биологических объектов; решение этой задачи возможно только с применением новых квантовых методов измерения магнитного поля, в том числе и основанных на уникальных свойствах NV центров. Анализ требований, предъявляемых к датчикам магнитного поля в задачах магнитометрии биологических объектов, показывает, что пространственное разрешение таких датчиков должно соответствовать размерам исследуемых объектов (обычно лежащим в пределах 1 – 100 мкм для микробиологических объектов и 0.1 – 10 мм для задач магнитокардиографии и магнитоэнцефалографии), а полоса регистрируемых частот должна включать в себя диапазон 0 – 100 Гц. Этим требованиям соответствуют магнитометрические схемы, использующие непрерывное возбуждение ОДМР и реализованные на кристаллах с высокой концентрацией NV центров.

Теоретические оценки и экспериментальные измерения параметров квантовых магнитометров на основе NV центров демонстрируют принципиальные преимущества этих устройств даже в сравнении с такими устройствами, как сверхпроводящие датчики СКВИД (сверхпроводящий квантовый интерферометр) и квантовые атомные магнитометры; по приведенной чувствительности, которая для атомных магнитометрических датчиков

определяется, как отношение чувствительности к корню из объема, векторные магнитометры на NV центрах уже превосходят векторные квантовые магнитометры на парах щелочных металлов.

Цель работы

Исследование существующих методов непрерывного возбуждения ОДМР в центрах окраски в алмазе и разработка новых, обеспечивающих максимальную чувствительность магнитометрического датчика на основе азотно-вакансионного (NV) центра к постоянным и медленно (до 100 Гц) меняющимся магнитным полям. Рассмотрение возможности создания на базе NV центра в алмазе стабильных эталонов частоты и времени.

Задачи работы

- Создание экспериментальной установки для исследования ОДМР в ансамбле NV центров в кристалле алмаза, отвечающей следующим требованиям: эффективная оптическая накачка NV центров; эффективная регистрация люминесценции; регистрация сигнала люминесценции с подавлением флуктуаций, вносимых шумами лазерного излучения; возможность создания в области локализации образца необходимых сверхвысокочастотных (СВЧ) и высокочастотных (ВЧ) полей, а также однородного постоянного магнитного поля, модуль и направление которого могут варьироваться в широких пределах.
- Поиск новых методов одночастотного и многочастотного возбуждения непрерывного ОДМР в центрах окраски в алмазе, и применение этих методов для экспериментальных исследований центров окраски в алмазе.

Объект, предмет и методы исследования

В качестве объекта исследования в работе используются центры окраски в кристалле алмаза, а именно – отрицательно заряженные азотно-вакансионные (далее – NV^- , или просто NV) центры.

Предметом исследования являются физические свойства NV центров в кристалле алмаза, а именно – особенности их взаимодействия с различными вариантами оптического и радиочастотного (СВЧ и ВЧ) возбуждения.

Основным методом, используемым в данной работе, является оптически детектируемый магнитный резонанс, позволяющий оптическими методами создавать неравновесные распределения населенностей уровней в электронных и ядерных спиновых структурах и регистрировать переходы между этими уровнями. ОДМР является основным инструментом

таких областей физики, как прецизионная квантовая магнитометрия, квантовая информатика и квантовая криптография. В работе применяются различные модификации метода ОДМР, использующие одночастотное и многочастотное СВЧ и ВЧ возбуждение.

Научная новизна

Предложенные в данной работе идеи, полученные результаты, а также предложенные методы исследования характеризуются несомненной новизной. В частности, в данной работе впервые для NV центра был реализован метод комбинированного возбуждения, позволивший в три раза увеличить чувствительность магнитометрического датчика к отдельной компоненте вектора магнитного поля; также с использованием ВЧ возбуждения ОДМР был экспериментально обнаружен резонанс, соответствующий переходам с изменением ядерного момента NV центра; экспериментально были обнаружены высококонтрастные магнитонезависимые двухчастотные резонансы, обусловленные расщеплением Ауслера-Таунса в нулевом магнитном поле; был обнаружен и исследован эффект магнитозависимого поглощения радиочастотного ВЧ излучения.

Теоретическое и прикладное значение

Результаты, полученные методами непрерывного возбуждения ансамблей NV центров в кристалле алмаза при комнатной температуре в слабых и нулевых магнитных полях, позволяют углубить понимание механизмов, лежащих в основе этих методов, и расширить возможности их применения. В частности, в рамках данной работы:

1. Предложена методика повышения чувствительности магнитометрического датчика на основе NV центров в кристалле алмаза. Этот результат имеет важное значение в контексте разработки магнитометрических методов высокого пространственного разрешения для применения в медицине и биологии.
2. Обнаружен ультраузкий ОДМР резонанс, наблюдаемый при одночастотном ВЧ возбуждении. Данный результат демонстрирует возможность создания и детектирования ядерной ориентации посредством оптической накачки без использования СВЧ поля, что имеет важное значение для задач управления ядерным спином с целью использования метода в квантовых вычислениях.
3. Обнаружены высококонтрастные магнитонезависимые ОДМР резонансы, наблюдаемые при двухчастотном СВЧ+ВЧ возбуждении. Уникальные свойства этих резонансов, такие как сочетание малой ширины с высоким контрастом и отсутствием зависимости частоты от

индукции магнитного поля, позволяют использовать их для решения одной из наиболее актуальных задач метрологии, а именно – для построения сверхкомпактного, устойчивого к ускорениям и вибрациям стандарта частоты.

4. Проведены экспериментальные исследования ОДМР спектров, наблюдаемых при двухчастотном СВЧ+ВЧ возбуждении. Численное моделирование, проведенное на основе полученных в данной работе экспериментальных данных теоретической группой университета Корнелла, показало, что наблюдаемые спектры обусловлены взаимодействием таких квантовых эффектов, как расщепление энергетических уровней под воздействием сильного поля (расщепление Аутлера-Таунса) и туннельные переходы Ландау-Зенера, возникающие в условиях антипересечения уровней в нулевом магнитном поле. Результаты теоретической интерпретации полученных экспериментальных данных позволили улучшить понимание процессов, происходящих в энергетической структуре NV центра в нулевых и слабых полях.

5. Обнаружен и исследован эффект квазирезонансного магнитозависимого поглощения радиочастотного высокочастотного излучения, регистрируемого методом ОДМР. Параметры данного эффекта позволяют реализовать на его основе субмиллиметровый магнитометр слабого магнитного поля, не использующий СВЧ поля, и тем самым решить одну из наиболее актуальных задач в диагностической медицине и биологии.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Направленная многочастотная модуляция магнитного поля позволяет выборочно подавить в спектре ОДМР в кристалле алмаза с высокой концентрацией NV центров отклики, соответствующие различным ориентациям NV центров, и таким образом реализовать датчик компонент вектора магнитного поля, характеризующийся отсутствием «мертвых» угловых зон, возникающих вследствие перекрытия любых двух или трех контуров сигналов ОДМР.

2. Одновременное возбуждение всех трех компонент триплета в сверхтонкой структуре основного состояния NV центра в алмазе (комбинированное сверхтонкое возбуждение) приводит к существенному (примерно в три раза) увеличению контраста центрального резонанса в спектральном триplete ОДМР, что позволяет пропорционально увеличить чувствительность магнитометрического датчика на основе NV центров.

3. В образце алмаза с высокой концентрацией NV центров при комнатной температуре оптическая накачка способна, помимо электронной спиновой, создавать ядерную спиновую ориентацию, которая при возбуждении радиочастотного ОДМР на частоте ядерного спинового перехода проявляется в виде ультразвукового (с шириной порядка нескольких килогерц)

резонанса. Данный эффект свидетельствует о возможности управлять ядерной ориентацией оптическими методами без возбуждения электронных спиновых переходов.

4. В условиях антипересечения уровней основного состояния NV центров в слабом магнитном поле двухчастотное СВЧ+ВЧ возбуждение при комнатной температуре способно привести к появлению в спектре ОДМР магнитонезависимых резонансов, обусловленных туннельными переходами Ландау-Зенера в структуре уровней, расщепленных вследствие эффекта Ауслера-Таунса. Контраст этих резонансов существенно превышает контраст обычных резонансов ОДМР, что в сочетании с малой шириной и отсутствием зависимости частоты от магнитного поля позволяет использовать их для задач стабилизации частоты на уровне 10^{-9} Гц^{-1/2} в сверхкомпактной, устойчивой к ускорениям и вибрациям схеме.

5. При ВЧ возбуждении NV центров в алмазе при комнатной температуре наблюдается регистрируемый методом ОДМР эффект магнитозависимого поглощения высокочастотного излучения. Обнаруженный эффект позволяет реализовать на основе кристалла алмаза с высокой концентрацией NV центров субмиллиметровый магнитометрический датчик, работоспособный в нулевом и слабых магнитных полях и не использующий СВЧ излучение, что принципиально при исследовании биологических объектов.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием широко применимого метода ОДМР, а также реализацией как новых, так и уже зарекомендовавших себя методик возбуждения и регистрации магнитного резонанса. В работе использовался образец алмаза с исследованными в рамках проведенной ранее бакалаврской дипломной работы люминесцентными характеристиками. Вся обработка экспериментальных данных проводилась с использованием стандартных математических алгоритмов. Также достоверность подтверждается согласием результатов эксперимента и численного моделирования (в том числе – проведенного другими исследователями), сопоставлением с теоретическими и экспериментальными результатами, полученными другими исследователями. Все представленные в работе результаты опубликованы в реферируемых научных журналах и были представлены на российских и международных конференциях.

Апробация результатов работы

Основные результаты исследования докладывались на конференциях:

1. Международная молодежная конференция «Физика.СПб», Санкт-Петербург, 26-29 октября, 2015, стендовый доклад: «Способы возбуждения и регистрации ОДМР азотно-вакансионных центров в алмазе в схеме микроразмерного квантового магнитометра».
2. 13th International Youth School-Conference “Magnetic resonance and its applications”, Saint Petersburg, Russia, November 20-26, 2016, poster presentation: “Microscale vector magnetic field sensor based on NV centers in diamond for biology and medicine applications”.
3. Международная молодежная конференция «Физика.СПб/2017», Санкт-Петербург, 24-26 октября, 2017, устный доклад: «Комбинированное возбуждение оптически детектируемого магнитного резонанса в азотно-вакансионных центрах в кристалле алмаза в широком диапазоне значений внешнего магнитного поля».
4. 15th International School-Conference Spinus 2018: Magnetic resonance and its applications, Saint Petersburg, Russia, April 1-6, 2018, poster presentation: “Ultra-narrow low-field nuclear spin resonance in NV centers in bulk diamond crystal”.
5. Международная конференция «Физика.СПб/2018», Санкт-Петербург, 23-25 октября, 2018, стендовый доклад: «Многочастотный оптически детектируемый магнитный резонанс нулевого поля в азотно-вакансионных центрах в кристалле алмаза».
6. 16th International School-Conference Spinus 2019: Magnetic resonance and its applications, Saint Petersburg, Russia, March 31- April 5, 2019, poster presentation: “Two-quantum optically detected resonances in NV centers in diamond in zero magnetic field”.
7. 7th annual workshop on optically-pumped magnetometers, Mainz, Germany, August 14-16, 2019, poster presentation: «Weak magnetic field NV diamond sensor».

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, разработке, создании и усовершенствовании экспериментальной установки, написании программ автоматизации, проведении эксперимента и обработке полученных в эксперименте данных. Также автор принимал участие в интерпретации полученных экспериментальных данных.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений, списка публикаций автора [A1–A7] и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 134 страницы, включая 58 рисунков и 10 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 121

источник. По результатам диссертации опубликовано 7 работ в российских и зарубежных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science.

Содержание работы

Во введении сформулированы цели и задачи диссертационной работы, обоснована её актуальность. Представлены объект, предмет и метод исследования. Отмечены научная новизна, теоретическое и прикладное значение работы, достоверность полученных результатов. Сформированы основные положения, выносимые на защиту, а также приведены сведения о структуре диссертации, её объеме и апробации.

В первой главе представлен обзор литературы, посвященный NV центру в алмазе: его физической структуре, электронной структуре и основным свойствам. Изложены принципы и особенности метода ОДМР в применении к NV центру. Дан обзор перспектив использования NV центра в магнитометрических схемах. Представлены основные достижения, связанные с NV центром за последние годы.

Во второй главе описана экспериментальная установка, использовавшаяся в работе.

Третья глава посвящена созданию микроразмерного квантового магнитометрического датчика на ансамбле NV центров в алмазе. Рассмотрена возможность измерения с его помощью направления магнитного поля за счет реализации разработанной методики, позволяющей исключить области «мертвых» угловых зон датчика, возникающих в случае перекрытия двух и даже трех резонансных линий. Также в данной главе рассмотрено применение методики комбинированного возбуждения ОДМР для прецизионного измерения компонент вектора магнитного поля, оценена принципиальная возможность реализации магнитометрического датчика в слабых полях в данной конфигурации.

В четвертой главе представлена реализация одночастотного ВЧ возбуждения ОДМР в алмазе. Проведено исследование наблюдаемого ультразвукового ядерного спинового резонанса.

Пятая глава посвящена двухчастотному возбуждению (СВЧ+ВЧ) ОДМР в алмазе. Описаны и исследованы высококонтрастные магнитонезависимые ОДМР резонансы, которые могут быть использованы для задач метрологии. Также кратко представлены результаты численного моделирования, проведенного теоретической группой университета Корнелла по результатам данного эксперимента, и дано теоретическое обоснование полученных результатов.

В шестой главе представлено исследование эффекта магнитоиндуцированного поглощения радиочастотного ВЧ излучения при одночастотном возбуждении ОДМР в алмазе. Предложена концепция датчика слабого магнитного поля, основанная на данном эффекте.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

1. Обзор литературы

1.1. Историческая справка

Оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР, англ. ODMR – Optically Detected Magnetic Resonance) является основным инструментом таких областей физики, как прецизионная квантовая магнитометрия, квантовая криптография, квантовая информатика и т.д. Данный метод позволяет регистрировать переходы между спиновыми состояниями в электронных и ядерных структурах оптическими методами. Первоначально в качестве рабочей среды ОДМР использовались атомы в газовой фазе; еще в 1925 году Ферми и Разетти были опубликованы первые результаты экспериментов по ОДМР в парах ртути [1]. В дальнейшем эта методика была развита Биттером в 1949 г. [2]. В начале 1950-х годов Бросселем, Биттером и др. были проведены эксперименты сначала с парами ртути, а затем с различными парами щелочных металлов [3]. К твердым телам, а именно – ионам Cr^{+3} в Al_2O_3 (рубин) техника ОДМР впервые была применена двумя исследовательскими группами в 1959 г. [4,5]. В настоящее время благодаря появлению высококачественных источников света, в том числе современных диодных и твердотельных лазеров с диодной накачкой, разновидности метода оптического магнитного резонанса применяются к самым разнообразным средам в многочисленных приложениях, начиная от квантовой информатики и заканчивая космическими технологиями.

До изобретения метода ОДМР электронный спиновый парамагнитный резонанс (ЭПР) в твердых телах регистрировался по поглощению или отражению радиоволн СВЧ диапазона. Первые такие исследования были сделаны Завойским в 1944 году [6], а уже в 1950-х годах этим методом было выявлено наличие парамагнитных центров в облученных нейтронами алмазах [7]. Первым, обнаруженным с помощью ЭПР в 1959 году, дефектом в алмазе был одиночный азотный центр замещения (P1 центр или, в других обозначениях, N_S центр) [8]. Несмотря на то, что на сегодняшний день ЭПР продолжает оставаться мощным инструментом для исследования объемных образцов, всё больше при работе с твердыми телами используются оптические методы, что объясняется такими их преимуществами по отношению к ЭПР, как лучшая чувствительность и пространственная селективность.

Оптические переходы в алмазе известны на протяжении веков. Встречающиеся в природе алмазы имеют разные цвета и оттенки, что обусловлено наличием различных точечных дефектов, называемых центрами окраски (Рис. 1.1). Существенную роль в исследовании этих

центров сыграло появление методов выращивания искусственных алмазов: 1) метод высокого давления и высокотемпературного синтеза (англ. HPHT – high-pressure-high-temperature) имитирующий условия, при которых алмазы образуются в природе, и 2) разработанный позднее метод химического осаждения из газовой фазы (англ. CVD – chemical vapor deposition), позволяющий лучше контролировать состав и свойства поверхности. Более чем 600 различных оптических линий в спектре алмаза были описаны и охарактеризованы в работе [9]. В качестве примера на Рис. 1.1 показано изображение монокристаллического HPHT алмаза, полученного с помощью микроскопа: (а) после первоначального роста, (b) после облучения электронами высокой энергии, и (с) после отжига.

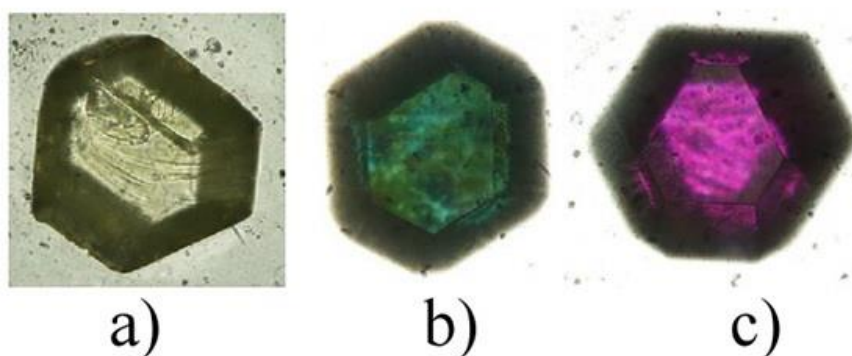


Рис. 1.1 Изображения монокристалла алмаза размером ~ 100 мкм, полученные с помощью оптического микроскопа: (а) после первоначального роста, (b) после облучения электронами высокой энергии, и (с) после отжига при температуре 800 °С в течение 2 часов [10].

В 1978 году Лоубзером и ван Виком были идентифицированы особенно сильно люминесцирующие центры, образованные замещающим атомом азота, расположенным рядом с вакансией углерода (NV центры) [11]. Тогда же были предложены первые модели для центра с участием шести валентных электронов. В конце 1980-х годов ОДМР наблюдали при высокой плотности азота в электронно-облученных алмазах. Было установлено, что исследуемый центр является отрицательно заряженным азотно-вакансионным (NV⁻) центром, характеризующимся бесфононной линией оптического поглощения на длине волны 637 нм и сильными радиочастотными (точнее – СВЧ) переходами в основном триплетном состоянии [10,12].

Оптическое детектирование одиночных квантовых систем впервые было реализовано в 1980 году, когда Демельт и его коллеги наблюдали флуоресценцию одного иона Ba^{+} в ловушке [13]. Затем, уже в 1993 году, сразу в двух лабораториях был реализован ОДМР на одном излучающем центре с использованием охлажденной молекулы пентацена, замороженной в

твердое тело [14,15]. С этого момента начались поиски системы, подходящей для работы при комнатной температуре. В 1997 году Йорг Врахтруп и его коллеги нашли такую систему, зарегистрировав ОДМР при 300 К на одном NV центре в алмазе [16]. Также было отмечено, что помимо парамагнитного основного состояния и эффективного механизма оптической накачки, NV центры в объемных алмазах обладают еще одним важным достоинством – стабильным сигналом флуоресценции, который (в отличие от сигнала в большинстве центров окраски органических молекул и полупроводниковых квантовых точек) не выцветает и не мерцает. Эта особенность в сочетании с низкой цитотоксичностью кристалла алмаза делает NV центры в алмазе идеальными кандидатами для флуоресцентных маркеров в биологических системах [17].

В течение следующего десятилетия были достигнуты определенные успехи в оптическом и радиочастотном управлении электронными и ядерными степенями свободы NV центра и окружающих его ядерных спинов. Этот прогресс в сочетании с реализацией долгоживущей по стандартам конденсированного вещества электронно-спиновой когерентности ($T_2 > 1$ мс для изотопно-чистого алмаза), быстро сделал NV центр основным кандидатом на роль кубита для оптического квантового компьютера [18].

Также стало ясно, что перечисленные свойства делают NV центр идеальным кандидатом для оптической магнитометрии [19]. Первая реализация магнитометра на одиночном спине была одновременно осуществлена двумя исследовательскими группами: в Гарварде [20] и в Штутгарте [21]. В последующие годы еще несколькими группами были разработаны NV магнитометры, использующие одиночные спины в объеме алмаза [19], спины в наноалмазах на сканирующем острие [21], а также ансамбли спинов в устройствах микронных размеров [22].

1.2. Метод ОДМР

Оптически детектируемый магнитный резонанс представляет собой разновидность метода двойного резонанса, сочетающую оптические измерения (флуоресценция, фосфоресценция, поглощение) и спектроскопию электронного спинового резонанса. В основе метода ОДМР лежат три основных процесса: 1) оптическая накачка, то есть создание неравновесной заселенности уровней исследуемого вещества при воздействии оптического излучения; 2) магнитный резонанс, то есть резонансное взаимодействие неравновесно заселенных магнитозависимых уровней с резонансным электромагнитным (ВЧ, СВЧ или оптическим) излучением, и 3) оптическое детектирование, то есть регистрация изменения распределения заселенностей оптическими методами.

Метод ОДМР, как и метод ЭПР, может быть успешно использован для исследования сдвигов и расщеплений спектральных линий при воздействии магнитных и электрических полей (эффекты Зеемана и Штарка); в обоих случаях переходы между энергетическими уровнями рассматриваемой системы происходят согласно правилам отбора для спинового резонанса. Оба метода используются для работы с парамагнитными центрами. Существенное отличие между методами ЭПР и ОДМР заключается в используемых способах регистрации и накачки.

Рассмотрим простейшую спиновую систему с эффективным спином $S = 1/2$. В присутствии внешнего магнитного поля \vec{B} проекция спина на ось квантования, определяемую этим магнитным полем, примет одно из двух возможных значений, которым соответствуют энергетические уровни $M_S = +1/2, -1/2$. Величина энергетического интервала между этими двумя уровнями зависит от значения индукции магнитного поля. Если ансамбль таких спинов каким-то образом вывести из состояния термодинамического равновесия (например – поместив его в сильное постоянное магнитное поле), а затем воздействовать на него микроволновым излучением с энергией кванта, равной энергетическому интервалу между магнитными уровнями, то можно вызвать спин-резонансный переход, причем такой переход возможен как с поглощением, так и с излучением микроволновых квантов. В обычном ЭПР поглощение микроволновых квантов регистрируется по изменению мощности микроволнового излучения. В ОДМР вместо этого регистрируется оптический отклик системы, вызванный спиновым резонансом. Таким образом, спиновые переходы, индуцированные микроволновым излучением, могут быть обнаружены по изменениям в интенсивности или поляризации фотолюминесценции (ФЛ).

Следует отметить основные преимущества метода ОДМР над методом ЭПР: во-первых, в соответствии с законом теплового распределения Больцмана, создание заметной неравновесной спиновой поляризации требует охлаждения зондируемой среды и помещения ее в сильные магнитные поля. Например, даже в магнитном поле с величиной индукции 10 Тл требуется охлаждение среды до 12 К, чтобы получить 75% свободных электронов в состоянии с определенным положением спина. Для сравнения – используя метод оптической накачки, при комнатной температуре и в слабом магнитном поле можно поляризовать (т.е. привести в состояние с единым направлением спина) более 99% атомных спинов [23]. Во-вторых, энергия квантов СВЧ крайне мала по сравнению с энергией оптического кванта, что обуславливает сложность их детектирования; на сегодняшний день не существует СВЧ детектора, квантовая

эффективность которого хотя бы была близка к эффективности обычного кремниевого фотодиода.

Для метода ОДМР также характерны некоторые ограничения [24]: для его применения в исследуемой структуре должна быть возможность осуществления оптической накачки; необходимо наличие эффективных спин-зависимых каналов, приводящих к изменению оптических свойств системы при выполнении условия магнитного резонанса.

1.3. Физическая структура и свойства NV центра

Азотно-вакансионный центр в алмазе является точечным дефектом, состоящим из замещающего атома азота в узле кристаллической решетки и вакансии в соседнем узле. NV центр имеет симметрию C_{3v} и его ось проходит вдоль триагонали кубической ячейки кристаллической решетки алмаза, поэтому возможны четыре различных ориентации оси NV центра в кристалле: $\langle 111 \rangle$, $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$, $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$, $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ (Рис. 1.2). Для достижения высокой концентрации таких центров необходимо создать в алмазе с высоким содержанием азота вакансии, используя электронное или ионное облучение, а затем отжечь его при температуре выше 800°C . В процессе отжига атомы азота и вакансии в решетке принимают наиболее энергетически выгодное положение в соседних узлах решетки, тем самым образуя NV центр. Концентрация дефектов может быть увеличена посредством имплантации ионов азота или добавления азота в процессе роста алмаза.

Были выявлены два типа таких центров: нейтральный NV^0 центр и отрицательно заряженный NV^- центр (как правило, называемый просто NV центром). Именно NV^- центр представляет особый интерес, поскольку он имеет основное состояние, характеризующееся единичным спином с большим временем спиновой когерентности. В настоящее время считается, что NV^- центр образует связи с шестью электронами, причем три электрона наследуются из оборванных связей, соединяющих вакантный узел с тремя ближайшими соседями атома углерода, два от оборванных связей атома азота, а еще один электрон захватывается из внешнего окружения.

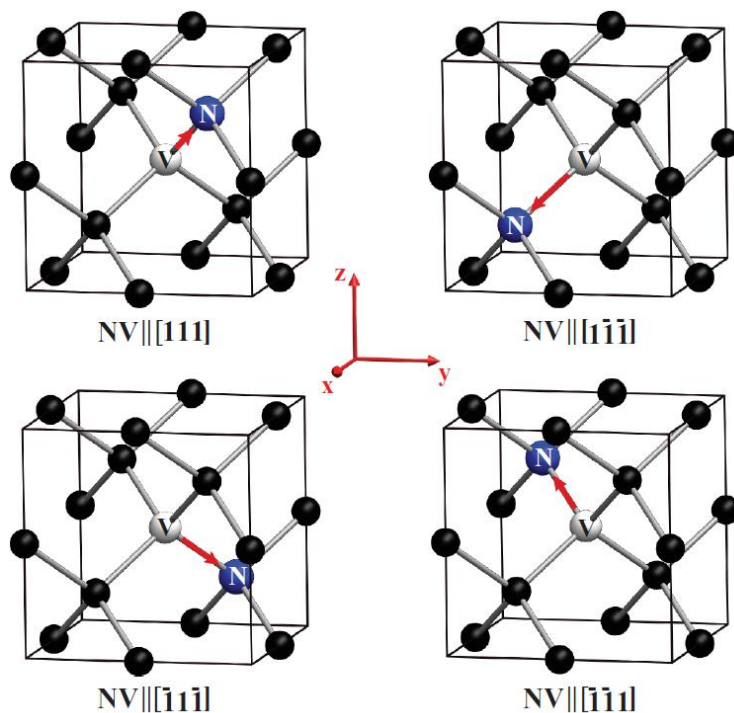


Рис. 1.2 Возможные ориентации азотно-вакансионного (NV) центра в алмазе. Атомы углерода – черный цвет, атомы азота (N) – синий, вакансия (V) – белый. Направление оси симметрии NV центра обозначено красной стрелкой [25].

1.3.1. Теория групп и элементарных орбиталей

Чтобы понять основные симметрии и физику электронных уровней, нужно обратиться к качественной картине, которую дает теория групп. Атомные орбитали NV центра могут быть помечены как $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_N\}$, где $\sigma_{1,2,3}$ представляет sp^3 гибридизацию орбиталей атомов углерода, и σ_N – sp^3 гибридизацию орбитали атома азота. Орбитальная часть волновой функции NV центра может быть определена через проекции атомных орбиталей углерода и азота на неприводимое представление NV C_{3v} . Таким образом, можно построить набор из четырех молекулярных орбиталей (МО) [26,27]:

$$\begin{cases} a_n = \sigma_N \\ a_c = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \\ e_x = 2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 \\ e_y = \sigma_2 - \sigma_3 \end{cases} \quad (1.1)$$

(нормирующие константы опущены). Видно, что орбитали a_n и a_c инвариантны относительно всех операций симметрии C_{3v} и, следовательно, преобразуются как неприводимое представление A_1 . Молекулярные орбитали e_x и e_y преобразуются как неприводимое представление второго порядка E . Кулоновское взаимодействие между электронами связывает

a_n и a_c и приводит к новому базису МО: $\{a'_1, a_1, e_x, e_y\}$, где порядок диктуется симметрией и кулоновским взаимодействием [27]. Схематическое изображение трех МО в области вакансии и результирующее упорядочение орбиталей для основного (e^2) и возбужденного (a_1e) состояний показано на Рис. 1.3. В базисе C_{3v} молекулярные орбитали описываются следующими выражениями:

$$e_x = \frac{2\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{\sqrt{6}} \quad e_y = \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{\sqrt{2}} \quad (1.2)$$

$$a_1 = V\sigma_N + V' \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} \quad a'_1 = V \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} + V'\sigma_N,$$

где термы V и V' связаны с энергией кулоновского взаимодействия между электронами на разных молекулярных орбиталях. Вывод этих выражений полностью приведен в работе Мэйза [26].

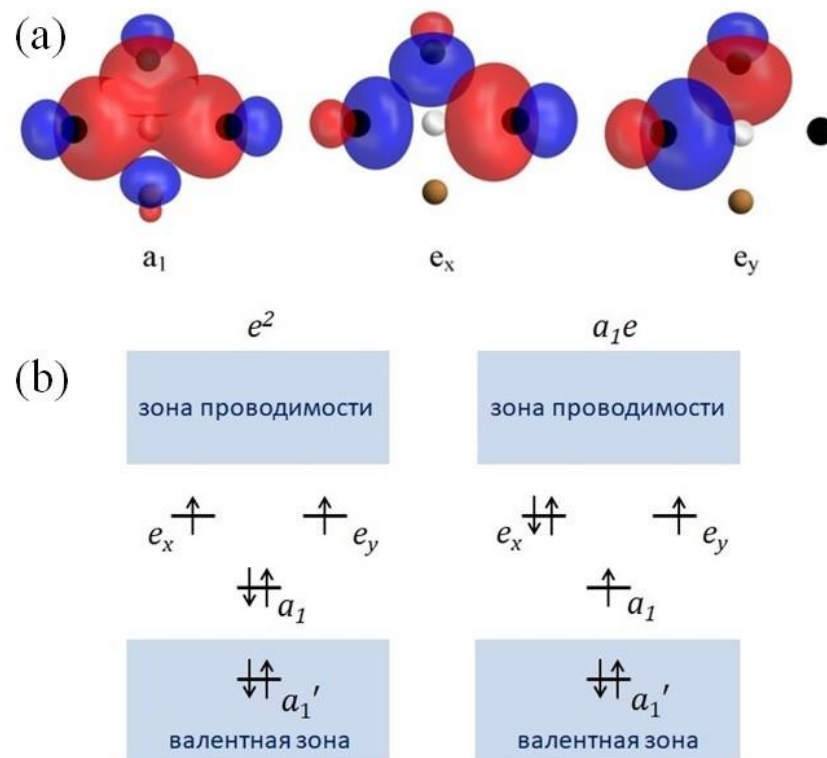


Рис. 1.3 (a) Схематическое изображение МО NV центра: красный и синий цвета отражают положительный и отрицательный вклады в МО; сфера белого цвета обозначает вакансию, сфера коричневого цвета – азот, сферы черного цвета – углерод [27]. (b) Конфигурация основного (e^2) и возбужденного (a_1e) состояний NV центра.

Молекулярные орбитали заполнены согласно первому правилу Хунда, которое гласит, что наиболее стабильной конфигурацией состояния является то, которое имеет наибольшую спиновую мультиплетность. Когда электроны распределены по разным орбиталям, электронное экранирование от ядра уменьшается, создавая более стабильную конфигурацию. Помимо представленных на Рис. 1.3(b) основного (e^2) и первого возбужденного (a_1e) состояний, возбужденные состояния высшего порядка теоретически возможны, но до сих пор, насколько известно, в экспериментах не наблюдались [28]. Из конфигураций заполнения молекулярных орбиталей на Рис. 1.3(b) видно, что плотность электронов в основном состоянии является наибольшей на орбиталях e_x и e_y , тогда как возбужденное состояние характеризуется наибольшей плотностью электронов на орбиталях a_1 , e_x или e_y . Это обуславливает разницу между величинами сверхтонкого взаимодействия $NV^- - {}^{14}\text{N}$ в основном и возбужденном состояниях. Поскольку орбиталь a_1 частично локализована на атоме азота, в то время как орбитали e_x и e_y не перекрываются с атомом азота, можно ожидать, что сверхтонкая связь в возбужденном состоянии будет характеризоваться большей энергией; это действительно наблюдалось в [29].

Общие электронные волновые функции связанной электронной системы получены путем построения соответствующих комбинаций МО с помощью определителя Слейтера [27]. Результирующие состояния представлены в Табл. 1.1(a), где опущено спин-орбитальное взаимодействие, которое, как правило, невелико для NV центров в присутствии типичных полей деформации кристалла.

1.3.2. Правила отбора

Правила отбора для оптического возбуждения могут быть определены путем рассмотрения соответствующих матричных элементов:

$$\langle \psi_f | \vec{d} \cdot \vec{E} | \psi_i \rangle \neq 0, \quad (1.3)$$

где ψ_i и ψ_f соответственно, начальная и конечная электронные волновые функции, d – электрический дипольный момент, а E – электрическое поле. Первое правило отбора, которое следует из (1.3), заключается в том, что ψ_i и ψ_f должны принадлежать различным электронным конфигурациям (т.е. $e^2 \leftrightarrow a_1e$). Это правило отбора может быть нарушено при наличии электронно-колебательного или спин-орбитального взаимодействий [27].

Согласно второму правилу отбора, электронный спин S и его проекция на ось квантования m_s в отсутствие спин-орбитального взаимодействия должны сохраняться. В NV центре спин-орбитальное взаимодействие расщепляет 3E уровни на ~ 5 ГГц, так что при низкой температуре и в отсутствие деформации оптические переходы с $m_s = \pm 1$ оказываются разрешены [30]; однако в большинстве случаев величина спин-орбитального взаимодействия оказывается меньше, чем фононное уширение возбужденной орбитали 3E , либо чем деформационные уширения и сдвиги уровней локальным окружением центра. В результате вероятность переходов с $\Delta m_s = \pm 1$, как правило, составляет менее 1% от вероятности разрешенных переходов [30].

Существует еще один способ возбудить переходы с несохранением спина – использовать магнитные поля, в которых происходит пересечение магнитных подуровней либо в основном состоянии [31], либо в возбужденном состоянии [32].

В работе [33] методами теории групп оценивается, какие из остальных матричных элементов удовлетворяют выражению (1.3). Пусть $d \cdot E$, ψ_i и ψ_f преобразуются как C_{3v} неприводимые представления F, G и H соответственно. Тогда выражение (1.3) будет выполнено, если тензорное произведение $F \otimes G \otimes H$ включает в себя симметричное представление A_1 . На качественном уровне это можно объяснить следующим образом: если скалярное произведение является нечетной функцией, то интегрирование по всему пространству даст нулевой вклад. При симметрии C_{3v} оператор положения \hat{z} преобразуется как A_1 , а $\{\hat{x}, \hat{y}\}$ преобразуются как $E_{x,y}$. Табл. 1.1(b) отображает оптические правила отбора для разных поляризаций света для каждого из возможных C_{3v} термов, $\{A_1, A_2, E_{x,y}\}$. В Табл. 1.1(c) показана матрица перемножения, использованная при расчетах.

Табл. 1.1 (а) Электронные уровни NV центра в основном (e^2) и первом возбужденном (a_1e) состояниях. (b) Оптические правила отбора для разных поляризаций. (c) Матрица перемножения для группы симметрии C_{3v} [33].

(a)					
Конфигурация	C_{3v} терм	Спин, S	Орбита	m_s	Волновая функция
e^2	3A_2	1	Синглет	0	$ e_x\bar{e}_y\rangle + \bar{e}_xe_y\rangle$
				-1	$ \bar{e}_x\bar{e}_y\rangle$
				+1	$ e_xe_y\rangle$
1E	0	X	Y	0	$ e_x\bar{e}_x\rangle - e_y\bar{e}_y\rangle$
				0	$ \bar{e}_xe_y\rangle - e_x\bar{e}_y\rangle$
1A_1	0	Синглет		0	$ e_x\bar{e}_x\rangle + e_y\bar{e}_y\rangle$
a_1e	3E	1	X	0	$ a_1\bar{e}_x\rangle + \bar{a}_1e_x\rangle$
				-1	$ \bar{a}_1\bar{e}_x\rangle$
				+1	$ a_1e_x\rangle$
	Y	0	$ a_1\bar{e}_y\rangle + \bar{a}_1e_y\rangle$		
		-1	$ \bar{a}_1\bar{e}_y\rangle$		
+1		$ a_1e_y\rangle$			
1E	0	X	Y	0	$ a_1\bar{e}_x\rangle - \bar{a}_1e_x\rangle$
				0	$ a_1\bar{e}_y\rangle - \bar{a}_1e_y\rangle$
(b)					
	A_1	A_2	E_x	E_y	
A_1			\hat{x}	\hat{y}	
A_2			\hat{x}	\hat{y}	
E_x	\hat{x}	\hat{x}	\hat{x}, \hat{z}	$\hat{x} + \hat{y}$	
E_y	\hat{y}	\hat{y}	$\hat{x} + \hat{y}$	\hat{y}, \hat{z}	
(c)					
	A_1	A_2	E		
A_1	A_1	A_2	E		
A_2	A_2	A_1	E		
E	E	E	$A_1 + A_2 + E$		

1.3.3. Оптические свойства

Ранее рассматривались только излучательные оптические переходы. Оказывается, что электрон-фононная связь также играет важную роль в спиновой динамике NV центра. Наиболее очевидными примерами являются спектры поглощения и флуоресценции, показанные на Рис. 1.4(b). На Рис. 1.4 спектр представлен в единицах энергии фотонов; чтобы перевести длину волны фотона в энергию фотона, достаточно воспользоваться выражением $\lambda E = hc$, где произведение постоянной Планка на скорость света $hc \approx 1240$ эВ · нм. Достоверно установлено, что основным состоянием NV центра является состояние ${}^3A_2(e^2)$ [34]. В соответствии с правилами отбора разрешенным оптическим переходом является переход из основного состояния в ${}^3E(a_1e)$. Для возбуждения этого перехода необходим резонансный свет с длиной волны 637 нм [35], но оказывается, что при комнатной температуре эффективнее использовать зеленый или даже белый свет.

Оптические спектры поглощения и излучения, представленные на Рис. 1.4(b), можно объяснить, представляя модели 3A_2 и 3E уровней, как гармонические потенциалы с дискретными колебательными уровнями (Рис. 1.4(a)) [33]. В тепловом равновесии при комнатной температуре около 90% NV центров находятся на низших колебательных уровнях с эффективным расстоянием между ними ~ 50 мэВ. В соответствии с принципом Франка-Кондона, вероятность перехода пропорциональна квадрату интеграла перекрытия между колебательной волновой функцией основного состояния и колебательной волновой функцией возбужденного состояния, а потому наиболее вероятны вертикальные переходы в поворотную точку в потенциале, соответствующем уровню 3E , что соответствует изменению колебательной энергии примерно на 4 колебательных кванта (~ 0.2 эВ). Такой сдвиг обусловлен тем, что e^2 и a_1e конфигурации имеют существенно различные ядерные координаты. Этим объясняется широкий пик в спектре поглощения на Рис. 1.4(b) около 560 нм. Этот широкий пик известен как боковая фононная полоса (БФП, или англ. PSB - phonon sideband), или полоса фононного повторения. После оптического возбуждения NV центр безызлучательно релаксирует на основной колебательный уровень в 3E . Аналогичная ситуация имеет место и для излучения: максимальная флуоресценция создается на БФП при ~ 700 нм. Резонансный переход, называемый бесфононной линией (БФЛ, или англ. ZPL – zero-phonon line), происходит при 637 нм между нижними колебательными уровнями в обоих состояниях 3A_2 и 3E (для NV⁰ центра характерна ZPL при 575 нм).

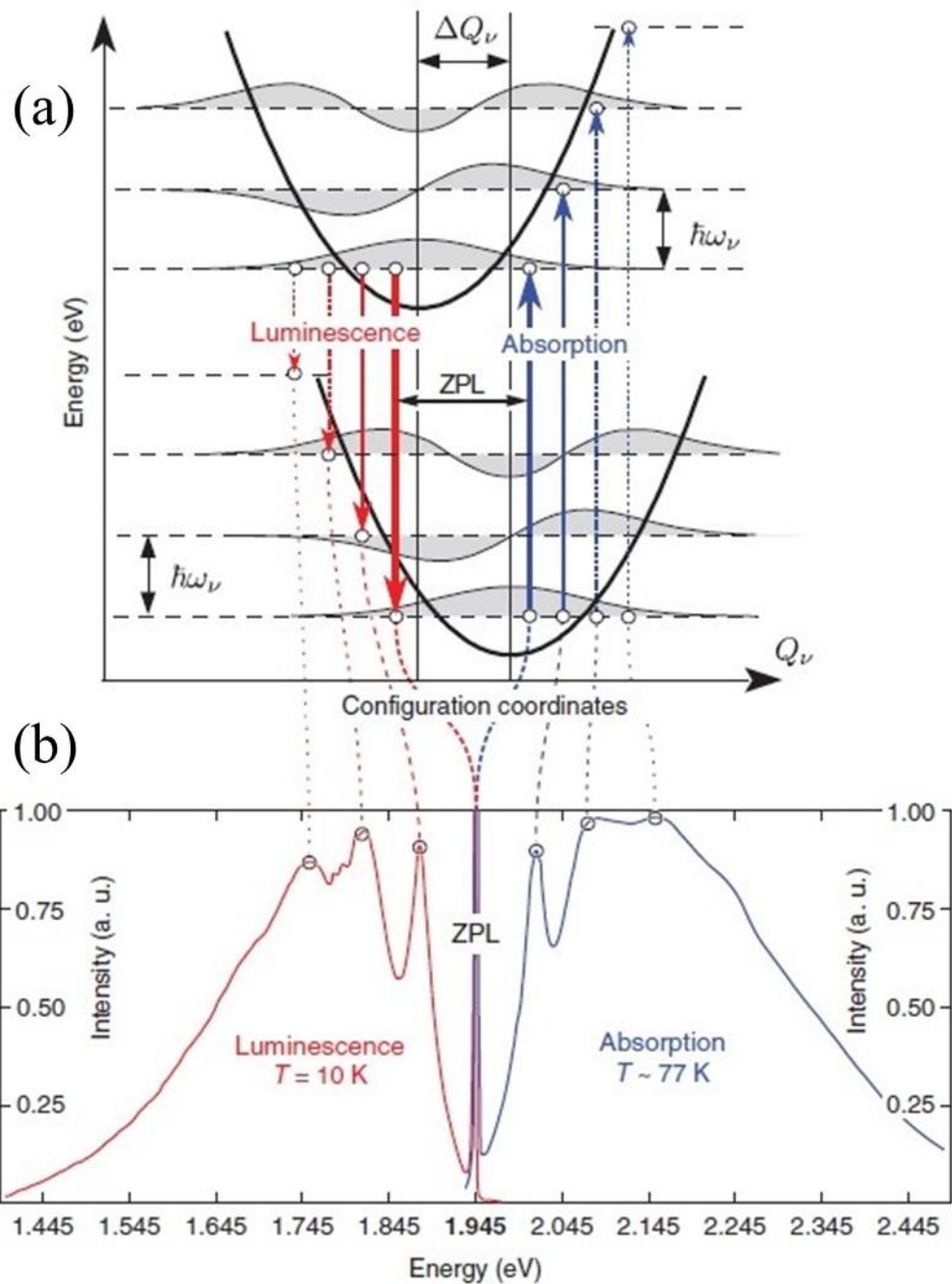


Рис. 1.4 (а) Схематическая иллюстрация принципа Франка – Кондона для поглощения и флуоресценции на основном оптическом переходе, ${}^3A_2 \leftrightarrow {}^3E$. (б) Спектр оптических поглощения и флуоресценции [36].

Другая важная оптическая особенность NV центра, связанная с оптической стабильностью и локализованным характером волновой функции, заключается в том, что его линия БФЛ характеризуется необычно малой шириной. Это объясняется тем, что энергетические уровни NV центра, оптический переход между которыми образует БФЛ,

расположены в запрещенной зоне алмаза, – что ограничивает возмущающее взаимодействие этих уровней с валентной зоной и зоной проводимости алмаза [37]. Однако такое взаимодействие все же проявляется, в частности, в процессах взаимопревращения NV^- и NV^0 центров, которое, как полагают, становится возможным благодаря относительной близости энергетических уровней парамагнитного азота (N_S) к уровням NV дефектов в запрещенной зоне [38].

1.4. Электронная структура

Для полного понимания структуры и динамики NV центра очень важно понять, как учитывать орбитальную и спиновую части волновой функции, чтобы получить наблюдаемые собственные состояния в основном и возбужденном состояниях. Описание орбитальной части для каждой конфигурации электронов дает информацию о распределении электронной плотности между азотом, углеродом и вакансией в основном и возбужденном состояниях NV центра. Это распределение и его связь со спиновой частью волновой функции центра имеют важное значение для определения энергии сверхтонкой связи, коэффициентов интеркомбинационного перехода, правил отбора и скоростей реполяризации центра.

1.4.1. Полная волновая функция

Начать рассмотрение электронной структуры стоит для случая низких температур < 150 К. Полная электронная волновая функция, представленная в форме, показанной в Табл. 1.1 и Табл. 1.3, строится с учетом орбитальной и спиновой частей и учета соответствующих симметричных комбинаций. Структуры основного и возбужденного состояний триплета показаны на Рис. 1.5 и Рис. 1.6. Символы A, E показывают, как конкретное состояние преобразуется в C_{3v} . Следует обратить внимание на то, что ${}^3A_{20}, {}^3A_{2+}, {}^3A_{2-}$, указанные в таблицах, в дальнейшем будут отображаться их спиновыми состояниями $m_s = 0, m_s = +1, m_s = -1$. Тот факт, что информация о симметрии состояния позволяет определить, какие члены в данном гамильтониане будут на него влиять, значительно упрощает расчеты.

Табл. 1.2 Основное состояние NV⁻ центра [39].

$$|\alpha\beta\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle$$

Угловой момент	Полная волновая функция	Состояние	Симметрия состояния
$L = 0, S = 1$	$ e_x e_y - e_y e_x\rangle \otimes \alpha\alpha\rangle$	${}^3A_{2+}$	$E_1 + E_2$
	$ e_x e_y - e_y e_x\rangle \otimes \beta\beta\rangle$	${}^3A_{2-}$	$E_1 - E_2$
	$ e_x e_y - e_y e_x\rangle \otimes \alpha\beta + \beta\alpha\rangle$	${}^3A_{20}$	A_1
$L = 1, S = 0$	$ e_x e_x - e_y e_y\rangle \otimes \alpha\beta - \beta\alpha\rangle$	1E_1	E_1
	$ e_x e_y + e_y e_x\rangle \otimes \alpha\beta - \beta\alpha\rangle$	1E_2	E_2
	$ e_x e_x - e_y e_y\rangle \otimes \alpha\beta - \beta\alpha\rangle$	1A_1	A_1

Табл. 1.3 Возбужденное состояние NV⁻ центра. [39]

$$|E_{\pm}\rangle = |a_1 e_{\pm} - e_{\pm}\rangle, e_{\pm} = \mp(e_x \pm i e_y), |\alpha\beta\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle$$

Угловой момент	Полная волновая функция	Состояние	Симметрия состояния
$L = 0, S = 1$	$ E_{-}\rangle \otimes \alpha\alpha\rangle - E_{+}\rangle \otimes \beta\beta\rangle$	A_1	A_1
	$ E_{-}\rangle \otimes \alpha\alpha\rangle + E_{+}\rangle \otimes \beta\beta\rangle$	A_2	A_2
	$ E_{-}\rangle \otimes \beta\beta\rangle - E_{+}\rangle \otimes \alpha\alpha\rangle$	E_1	E_1
	$ E_{-}\rangle \otimes \beta\beta\rangle + E_{+}\rangle \otimes \alpha\alpha\rangle$	E_2	E_2
	$(E_{-}\rangle + E_{+}\rangle)/2 \otimes \alpha\beta + \beta\alpha\rangle$	E_y	E_1
	$(E_{-}\rangle - E_{+}\rangle)/2 \otimes \alpha\beta + \beta\alpha\rangle$	E_x	E_2
$L = 1, S = 0$	$ a_1 e_x + e_x a_1\rangle \otimes \alpha\beta - \beta\alpha\rangle$	1E_x	E_1
	$ a_1 e_y + e_y a_1\rangle \otimes \alpha\beta - \beta\alpha\rangle$	1E_y	E_2

1.4.2. Спин-орбитальное взаимодействие

Спин-орбитальное взаимодействие приводит к снятию вырождения ненулевых спиновых состояний. Оно также проявляется в смешивании спиновых состояний посредством спин-орбитальной связи. Степень смешивания зависит от силы спин-орбитального взаимодействия, а также от разности энергий взаимодействующих состояний. Спин-орбитальный гамильтониан в терминах операторов углового момента записывается в следующем виде [40]:

$$H_{SO} = L \cdot S = \sum_i \lambda_{xy} (l_i^x s_i^x + l_i^y s_i^y) + \lambda_z l_i^z s_i^z, \quad (1.4)$$

где i это i -й электрон, λ_{xy} – не осевая и λ_z – осевая силы спин-орбитального взаимодействия, s_i и l_i – соответствующие операторы спина и орбитального углового момента для каждого электрона. Осевое спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению спинового триплета 3E на три двукратно вырожденных состояния, $\{A_1, A_2\}, \{E_x, E_y\}, \{E_1, E_2\}$ по λ_z . Как показано на Рис. 1.5, оно связывает следующие состояния: $A_1(ae) \leftrightarrow^1 A_1(e^2)$, $E_{1,2}(ae) \leftrightarrow^1 E_{1,2}(e^2)$, $E_{x,y}(ae) \leftrightarrow^1 E_{x,y}(ae)$. λ_z связывает состояния с нулевой проекцией спина с состояниями с такой же электронной конфигурацией и проекцией спина, в то время как λ_{xy} связывает состояния с ненулевой проекцией спина с синглетными состояниями в разных электронных конфигурациях. Это можно увидеть более отчетливо, если взглянуть на неосевую часть спин-орбитального взаимодействия: $\lambda_{xy}(L_+S_- + L_-S_+)$. Этот член будет смешивать состояния только с различными электронными конфигурациями из-за присутствия операторов L_+ и L_- (Рис. 1.7). Спин-орбитальное взаимодействие позволяет осуществлять переходы с несохранением спина (интеркомбинационные переходы). Это важное свойство точечного дефекта необходимо для возможности считывания спинового состояния и оптической поляризации NV центра.

1.4.3. Спин-спиновое взаимодействие

Спин-спиновое взаимодействие представляет собой дипольную связь между двумя неспаренными электронами NV⁻ центра. Общий спин-спиновый гамильтониан можно записать в виде:

$$H_{SS} = -\frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{16\pi^3} [3(S_1 \cdot \hat{r})(S_2 \cdot \hat{r}) - (S_1 \cdot S_2)], \quad (1.5)$$

где μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, γ – гиромагнитное отношение рассматриваемого спина, r – расстояние между спинами 1 и 2. Спин-спиновое взаимодействие приводит к

расщеплению основных состояний ${}^3A_{20}$ и ${}^3A_{2\pm}$ на параметр D_{gs} , известный как параметр продольного расщепления в нулевом поле (англ. ZFS – zero field splitting). В возбужденном состоянии спин-спиновое взаимодействие разделяет состояния $\{E_x, E_y\}$ и $\{A_1, A_2\}, \{E_1, E_2\}$ на D_{es} , смешивая следующие состояния $\{E_x, E_y\} \leftrightarrow \{E_1, E_2\}$, и расщепляя состояния $\{A_1, A_2\}$ на Δ' (смотри Рис. 1.5) В дальнейшем символом D без индексов будет обозначаться параметр продольного расщепления в нулевом поле в основном состоянии.

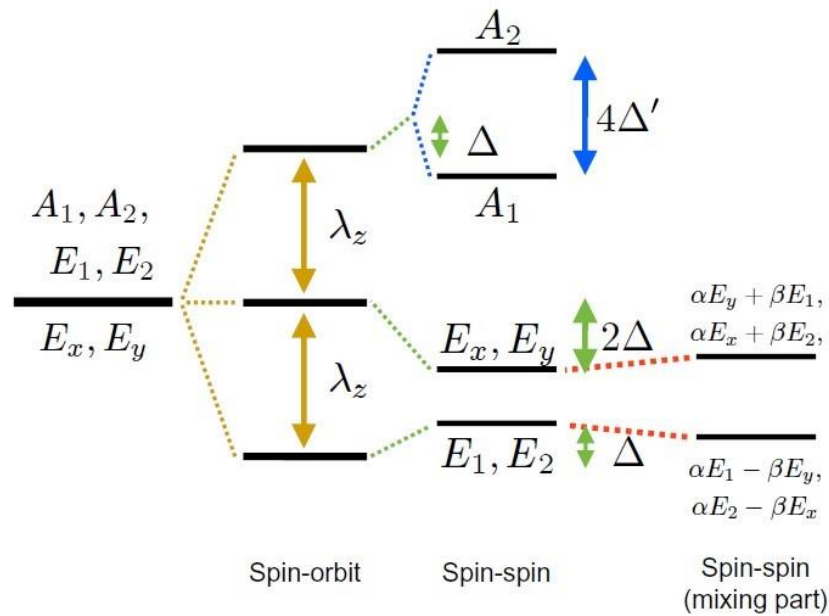


Рис. 1.5 Структура возбужденного триплетного состояния (на рисунке $\Delta = D_{es}/3$) [26].

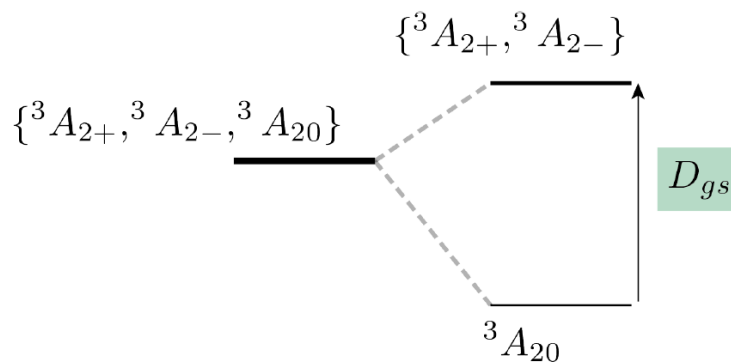


Рис. 1.6 Структура основного триплетного состояния [39].

1.4.4. Орбитальное усреднение

До сих пор электронная структура NV центра описывалась для случая низких температур. При температурах выше 150 К исчезает большая часть сложной тонкой структуры

в возбужденном состоянии. При более высоких температурах ширина нулевой фононной линии центра увеличивается от десятков ГГц до тысяч ГГц, поскольку оптические переходы смешиваются с колебаниями решетки с немного различающимися энергиями. Поскольку колебания взаимодействуют с электронными орбитами, а не с электронным спином, повышение температуры приводит к усреднению орбитальных частей волновой функции, что проявляется в гашении осевого спин-орбитального взаимодействия λ_z , также как и Δ' спин-спинового термина, который расщепляет уровни A_1 и A_2 [41]. При низких температурах возбужденное состояние представляет собой орбитальный дублет, а при более высоких температурах его можно рассматривать как орбитальный синглет. Любое расщепление, связанное с орбитальным взаимодействием, усредняется и поэтому остается только один D_{es} спин-спиновый терм, который расщепляет состояния с нулевым и не нулевым спинами на 1.42 ГГц в возбужденном состоянии, как показано на Рис. 1.7.

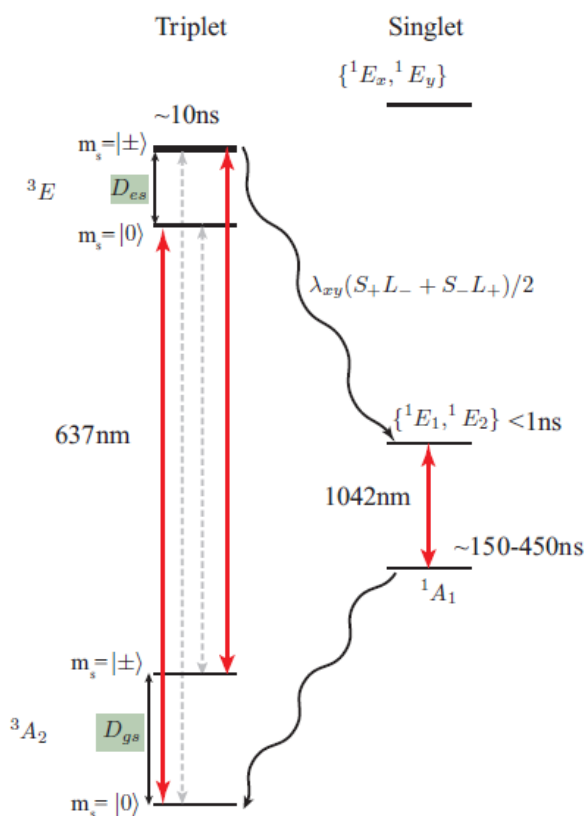


Рис. 1.7 Диаграмма уровней NV центра [39].

1.5. ОДМР в NV центре

Как отмечалось выше, возможность оптического считывания спинового состояния NV центра в сочетании с высокой эффективностью его оптической накачки в состояние $m_s = 0$

имеет решающее значение для использования этого дефекта в ряде задач метрологии и квантовой информатики.

1.5.1. Интеркомбинационный переход и оптическая накачка

Одной из важнейших особенностей NV центров является возможность оптической накачки и детектирования резонанса в них с использованием света в широком диапазоне длин волн (480–640 нм). Поскольку оператор электрического дипольного момента действует не на спин, а на орбитальную компоненту, то спиновое состояние центра будет сохраняться при оптическом возбуждении. Однако, находясь в возбужденном состоянии, NV центр в состояниях $m_s = 1$ и $m_s = -1$ будет с некоторой вероятностью релаксировать по безызлучательному каналу в основное синглетное состояние ${}^1A_2, m_s = 0$ (Рис. 1.7). Благодаря этому свойству NV центр проявляет спин-зависимую флуоресценцию и может быть методами оптической накачки переведен в спиновое состояние $m_s = 0$ так, что после последовательности оптических циклов населенность этого состояния может достигать 80% [42].

Этот триплет-синглетный интеркомбинационный переход (ИКП, или англ. ISC – intersystem crossing) возникает из-за того, что неаксиальная часть спин-орбитального взаимодействия связывает ${}^3E, m_s = \pm 1$ состояния с 1E синглетным состоянием. Спин-орбитальное взаимодействие связывает синглетное и триплетное состояния с одинаковой симметрией: предполагается, что состояние 1E смешивается с ${}^3E, m_s = \pm 1$. При переходе электронного спина из состояния 3E в состояние 1E должна происходить фононная эмиссия в соответствии с законом сохранения энергии, поэтому данный переход считается опосредованным однофононным спин-орбитальным взаимодействием. Если бы это был единственный механизм, управляющий триплет-синглетным переходом, можно было бы ожидать 100%-й оптической накачки в состояние $m_s = 0$, которая, однако, не наблюдается, так как неосевая спин-орбитальная связь слабо смешивает состояния $m_s = 0$ и $m_s = \pm 1$, разрешая переходы из ${}^3A_2, m_s = 0$ в ${}^3E, m_s = \pm 1$ [43].

Скорости оптического перехода и времена жизни состояний показаны на Рис. 1.7 и в Табл. 1.4. Значения скоростей взяты из работы [43]. С учетом данных в таблице скоростей переходов можно рассчитать ожидаемое поведение излучения флуоресценции ансамбля NV центров.

Табл. 1.4 Скорости перехода. [33]

Константа скорости	Значение (10^6 с^{-1})
$k_{0 \rightarrow 0'} = k_{\pm \rightarrow \pm'}$	77
$k_{0' \rightarrow s} = k_{\pm' \rightarrow s}$	30
$k_{0' \rightarrow s}$	0
$k_{s \rightarrow 0}$	3.3
$k_{s \rightarrow \pm}$	0
$k_{0 \rightarrow \pm'} = k_{\pm \rightarrow 0'}$	1.5

В течение первых нескольких микросекунд (зависит от интенсивности излучения лазера накачки) лазерного облучения преимущественно заполняется спиновое состояние $m_s = 0$ и наблюдается увеличение излучения флуоресценции. Следующее после увеличения излучения затухание происходит из-за того, что синглетное состояние тоже приобретает некую заселенность, уменьшая наблюдаемое излучение (Рис. 1.8). Другие причины спада излучения с течением времени могут быть связаны с фотоионизацией NV^- в NV^0 .

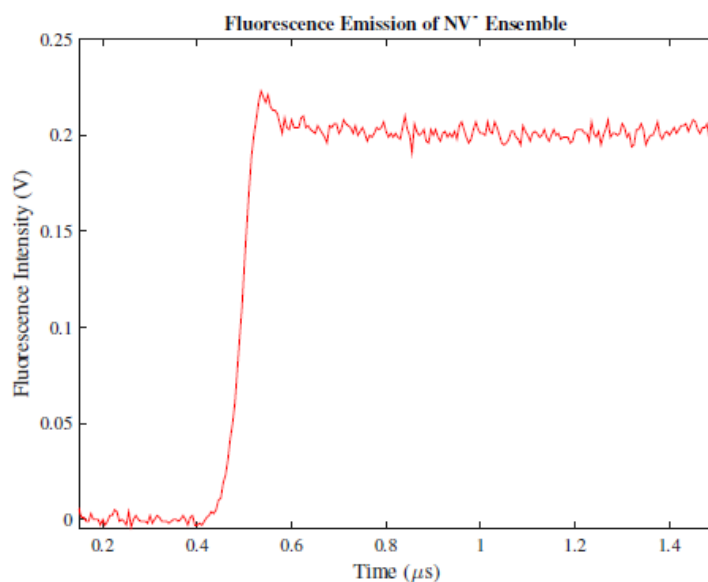


Рис. 1.8 Излучение флуоресценции в течение импульса облучения на длине волны 532 нм [39].

1.5.2. Структура уровней основного состояния

Структура уровней в основном состоянии 3A_2 определяется гамильтонианом $H_{tot} = H_S + H_{SI} + H_I$, где H_S описывает только электронный спин ($S=1$), H_{SI} описывает сверхтонкое взаимодействие с ядром азота ($I = 1$ для ${}^{14}\text{N}$) и H_I – ядерный спин.

Эти термы можно записать в следующем виде:

$$\begin{cases} H_S = D_{g_S} S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + g_S \mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} \\ H_{SI} = A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \\ H_I = P I_z^2 - g_I \mu_N \vec{B} \cdot \vec{I} \end{cases}, \quad (1.6)$$

где μ_B – магнетон Бора, μ_N – ядерный магнетон, а другие величины представлены в Табл. 1.5 вместе с их экспериментальными значениями. Рис. 1.9(a) отображает тонкую и сверхтонкую структуры (СТС) основного состояния 3A_2 . Основное состояние расщепляется на $D_{g_S} = 2.87$ ГГц из-за спин-спинового взаимодействия неспаренных электронов [44]. Когда к центру прикладывается небольшое магнитное поле $B_z \ll D_{g_S}/(g_S \mu_B)$, приложенное вдоль его оси, вырождение подуровней $m_s = \pm 1$ снимается, и каждый из них сдвигается на $\Delta E = m_s g_S \mu_B B_z$. Дополнительная структура возникает вследствие взаимодействия со спином ядра ${}^{14}\text{N}$, причем уровень $m_I = 0$ отстоит от уровня $m_I = \pm 1$ на величину $\Delta E_i = P \pm A_{\perp}$.

Для магнитодипольных переходов справедливы следующие правила отбора: $\Delta m_s = \pm 1$ и $\Delta m_I = 0$. Эти переходы могут вызываться переменным магнитным полем, направленным перпендикулярно к оси NV. Для одного NV центра существует шесть разрешенных переходов, как показано на Рис. 1.9(a). Ансамбли NV центров включают в себя центры с четырьмя различными ориентациями осей. Поскольку на частоту магнитоинвариантного перехода влияет не модуль магнитного поля $B = |\mathbf{B}|$, а проекция поля B_z на ось NV центра, при осреднении по ансамблю возникают четыре копии исходного спектра, сдвинутые друг относительно друга. Существуют особые ориентации магнитного поля (вдоль направления ортов кристаллической решетки кристалла алмаза $\langle 100 \rangle, \langle 010 \rangle, \langle 001 \rangle$), при которых B_z является одинаковым для всех четырех направлений осей NV центров, и спектр состоит только из шести резонансов. Однако, для большинства направлений поля величины проекций B_z отличаются для каждой ориентации NV, и, следовательно, возбуждаются 24 различных резонанса. Эта особенность делает магнитометры на алмазе принципиально векторными магнитными датчиками, что позволяет измерять не только величину, но и направление внешнего магнитного поля [19].

Табл. 1.5 Коэффициенты взаимодействия для гамильтониана основного состояния (1.6) с полученными в эксперименте значениями. [33]

Коэффициент	Описание	Значение
D_{gs}	параметр продольного ZFS	2.87 ГГц
E	параметр поперечного ZFS	кГц – МГц
g_s	g - фактор электронного спина	2.003
$A_{ }$	константа продольного сверхтонкого расщепления	-2.16 МГц
A_{\perp}	константа поперечного сверхтонкого расщепления	-2.7 МГц
P	параметр квадрупольного расщепления	-4.95 МГц
g_I	g - фактор ядерного спина	0.403

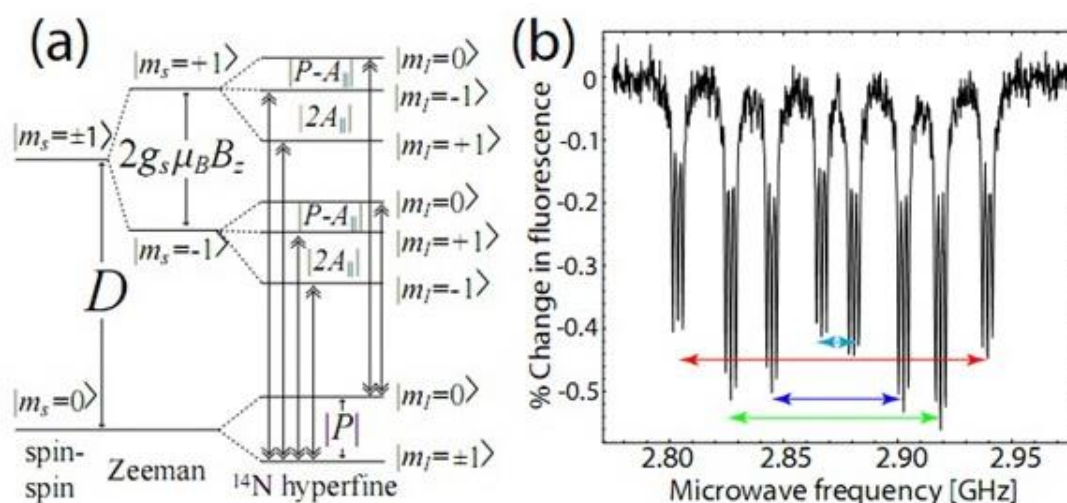


Рис. 1.9 (а) Структура уровней основного состояния NV центра в слабом магнитном поле; допустимые дипольные переходы показаны двойными стрелками. Значения для сверхтонкого расщепления, вызванного взаимодействием с ядром ^{14}N , показаны в Табл. 1.5. (б) ОДМР спектр CVD алмаза с низкой дефектной плотностью при возбуждении на длине волны 532 нм: 24 разрешенных резонансных линии относятся к двум разным переходам $|\Delta m_s| = \pm 1$, четырем разным ориентациям NV центра и трем разным m_I подуровням ^{14}N . Спектр для каждой конкретной ориентации смещен соответствующей проекцией внешнего магнитного поля $B \approx 50$ Гс на ось центра [33].

ОДМР спектр NV центра регистрируется сканированием частоты приложенного микроволнового излучения при непрерывном лазерном облучении. Когда частота СВЧ отстроена от резонанса, свет накачки преимущественно вызывает оптические переходы $|^3A_2, m_s = 0\rangle \leftrightarrow |^3E, m_s = 0\rangle$, и наблюдается флуоресценция с максимальной интенсивностью. Когда частота СВЧ настроена в резонанс, происходит переход с подуровня $m_s = 0$ на подуровни $m_s = \pm 1$ в основном состоянии, что приводит к увеличению количества безызлучательных ИКП и, следовательно, к уменьшению интенсивности флуоресценции (которое в дальнейшем будет называться сигналом ОДМР). Спектр центра в магнитном поле Земли представлен на Рис. 1.10; член гамильтониана, отражающий напряжения (strain) в кристалле, расщепляет спиновые подуровни $m_s = +1$ и $m_s = -1$ на $2E$ в нулевом поле, и вызывает перемешивание этих двух состояний. В случае ансамбля NV центров наблюдаются спектры, представленные на Рис. 1.9(b) (случай разрешенного сверхтонкого триплета) и Рис. 1.11. Интересной особенностью спектров, приведенных на Рис. 1.11, является то, что величины сигналов ОДМР оказываются различны для разных ориентаций NV центров. Это можно объяснить тем, что степень взаимодействия каждого центра с излучением накачки зависит от его ориентации по отношению к поляризации входящего света: максимальное поглощение света NV центром происходит, когда электрическая компонента электромагнитной волны параллельна дипольному моменту центра, который, в свою очередь, направлен вдоль оси центра. Влияние поляризации облучающего света на спектр ОДМР проиллюстрировано на Рис. 1.12. Стоит отметить, что очень сильное внутреннее отражение в кристалле алмаза, как правило, приводит к частичной деполяризации накачки, в связи с этим, чтобы получить поляризованный свет, необходимо использовать специальные средства, например просветление граней. Интенсивность возбуждения магнитного резонанса резонансным СВЧ полем B_1 также зависит от направления магнитной компоненты этого поля относительно центра, поэтому контраст наблюдаемых резонансов ОДМР зависит от ориентации центра относительно поляризации лазерного излучения и направления B_1 .

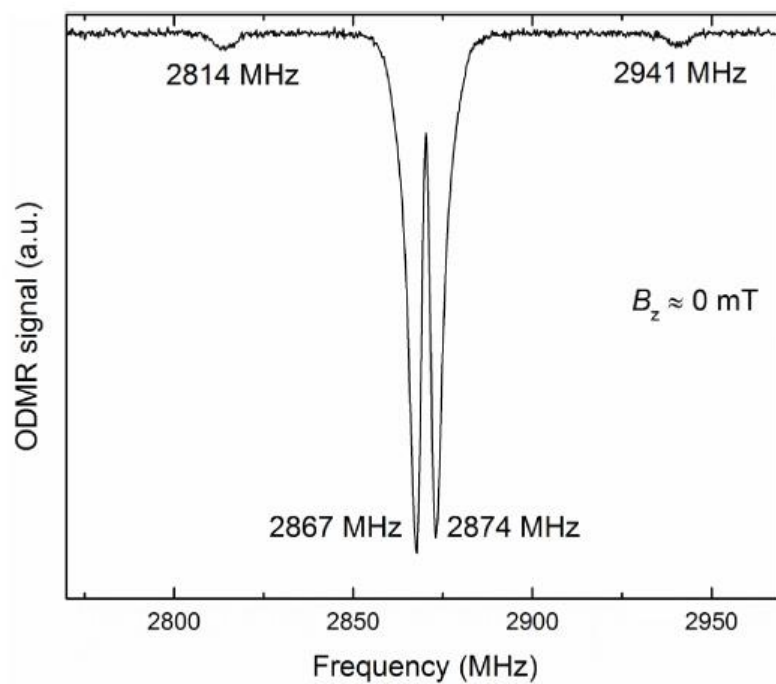


Рис. 1.10 Спектр ОДМР в земном поле [39].

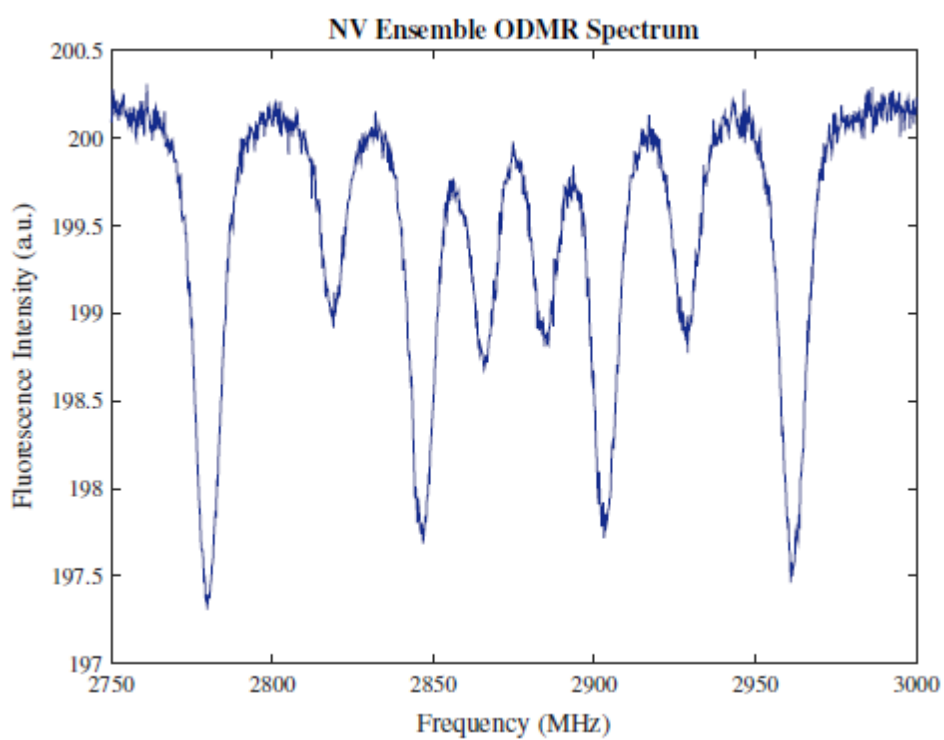


Рис. 1.11 Спектр ОДМР в поле 50 Гс [39].

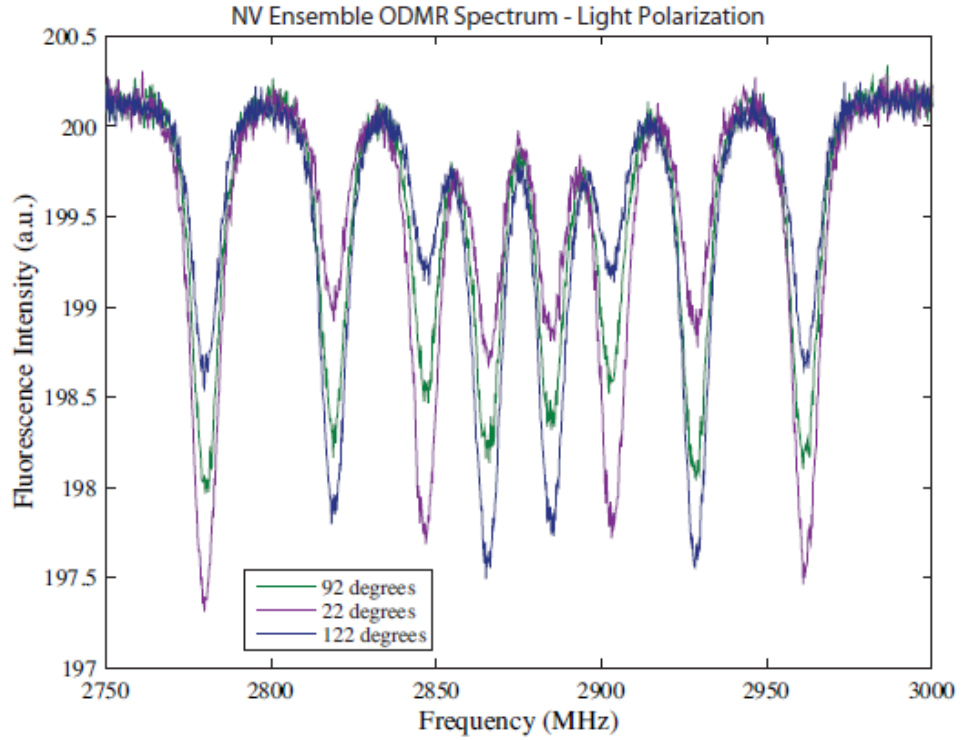


Рис. 1.12 Влияние поляризации света излучения на спектр ОДМР [39].

Как видно из Табл. 1.5, наибольший член в гамильтониане задается продольным параметром расщепления в нулевом поле, D_{gs} . Ранее упоминалось, что происхождение D_{gs} обусловлено наличием дипольного спин-спинового взаимодействия между двумя неспаренными электронами, образующими центр:

$$D_{gs} \propto \langle (r_{12}^2 - 3z_{12}^2)/r_{12}^5 \rangle, \quad (1.7)$$

где r_{12} – смещение между двумя спинами, и z_{12} – компонента r_{12} вдоль оси симметрии NV.

Наличие ненулевого параметра поперечного расщепления E (в дальнейшем E_{gs} – поперечное расщепление в основном состоянии, E_{es} – поперечное расщепление в возбужденном состоянии), является еще одним фактором, требующим учета при работе с NV центром. Данный параметр возникает из-за взаимодействия с блуждающими электрическими полями в решетке. Небольшое подмешивание возбужденных орбиталей E_x и E_y к основному состоянию вызывает поперечный дипольный момент порядка 10 Гц/(В/см). Пренебрегая взаимодействием с ядрами азота и диагонализировав H_S в небольшом осевом магнитном поле B_z , можно получить выражение для разрешенных частот СВЧ перехода ν_{\pm} :

$$v_{\pm} = D_{gs} \pm \sqrt{E^2 + (g_s \mu_B B_z)^2}, \quad (1.8)$$

Из этого уравнения видно, что при $|B_z| \leq E/(g_s \mu_B)$ зависимость частот переходов от магнитного поля является квадратичной.

1.5.3. Эффекты электрического поля

Для простоты рассмотрим только электронную спиновую часть гамильтониана с приложенным продольным магнитным полем B_z [39]:

$$H_{NV} = (D_{gs} + d_{gs}^{\parallel} \varepsilon_z) S_z^2 + (E_{gs} + d_{gs}^{\perp} \varepsilon_x) (S_x^2 - S_y^2) + \gamma_e B_z, \quad (1.9)$$

где d_{gs}^{\perp} и d_{gs}^{\parallel} – константы связи электрического поля и NV центра, приведенные в Табл. 1.7 для основного состояния центра, ε_x и ε_z – электрические поля вдоль соответствующих направлений, где z определяется осью NV центра. В Табл. 1.6 приведены константы связи для возбужденного состояния центра. Спин-орбитальные значения и пьезоэлектрическая константа в Табл. 1.6 являются расчетными. Значения продольного и поперечного напряжений в Табл. 1.7 были измерены экспериментально.

Табл. 1.6 Константы связи возбужденного состояния. [26,39,45,46]

Описание	Символ	Значение
Продольное SO	λ_z	5.5 ГГц
Поперечное SO	λ_{xy}	7.3 ГГц
Продольный ZFS	D_{es}	1.42 ГГц
Поперечное ε - поле	d_{es}^{\perp}	$600 \text{ кГц (В/см)}^{-1}$
Поперечное напряжение	$\tilde{d}_{es}^{\perp} = d_{es}^{\perp} / g_{\parallel, \perp}$	$2.5 \times 10^3 \text{ ТГц}$
Пьезоэлектрическая константа	$g_{\parallel, \perp} = \partial \epsilon_{\parallel, \perp} / \partial E_{\parallel, \perp}$	$2.4 \times 10^{-10} \text{ (В/см)}^{-1}$

Табл. 1.7 Константы связи основного состояния центра. [26,46,47,48,49]

Описание	Символ	Значение
Продольное ε - поле	d_{gs}^{\parallel}	$0.35 \text{ Гц (В/см)}^{-1}$
Поперечное ε - поле	d_{gs}^{\perp}	$17 \text{ Гц (В/см)}^{-1}$
Продольное напряжение	$\tilde{d}_{gs}^{\parallel}$	5.46 ГГц
Поперечное напряжение	\tilde{d}_{gs}^{\perp}	19.63 ГГц
Пьезоэлектрическая константа	$g_{\parallel,\perp} = \partial \epsilon_{\parallel,\perp} / \partial E_{\parallel,\perp}$	$2.4 \times 10^{-10} \text{ (В/см)}^{-1}$
Влияние температуры на ZFS	$dD(T)/dT$	-78.6 кГц/К
Влияние продольного давления на ZFS	$dD(P)/dT$	14.58 МГц/ГПа

Для получения матричной формы гамильтониана из (1.9) рассмотрим матричный вид компонент оператора спина S_x, S_y, S_z для спина 1 в базисе $m_s = 1, 0, -1$:

$$S_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, S_y = \frac{1}{\sqrt{2}i} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, S_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.10)$$

В этом базисе гамильтониан примет следующий вид:

$$H_{NV} = \begin{pmatrix} D_{gs} + d_{gs}^{\parallel} \varepsilon_z + B_z & 0 & E_{gs} + d_{gs}^{\perp} \varepsilon_x \\ 0 & 0 & 0 \\ E_{gs} + d_{gs}^{\perp} \varepsilon_x & 0 & D_{gs} + d_{gs}^{\parallel} \varepsilon_z + B_z \end{pmatrix}, \quad (1.11)$$

из чего видно, что продольное электрическое поле изменяет распределение по энергии между состояниями $|0\rangle$ и $|\pm 1\rangle$ на $\pm d_{gs}^{\parallel} \varepsilon_z$, а поперечное электрическое поле действует подобно напряжениям в кристалле, смешивая состояния $|+1\rangle$ и $|-1\rangle$ и дополнительно увеличивая их расщепление в нулевом поле на $\pm (d_{gs}^{\perp} \varepsilon_x)^2 / (\gamma_e B_z)$. В спектре ОДМР наблюдается сдвиг центральной частоты спектра и дополнительное расщепление по энергии между резонансами $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ и $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$. Подробный анализ влияния электрического поля на NV центр представлен в [27].

1.5.4. Температурный эффект

В дополнение к уже упомянутым эффектам орбитального усреднения существует еще влияние изменения температуры на параметр продольного расщепления D с коэффициентом $dD/dT = -78.6$ кГц/К, связанное с расширением кристаллической решетки [47]:

$$\frac{1}{D} \frac{dD}{dT} \approx \frac{1}{D} \frac{d((r_{12}^2 - 3z_{12}^2)/r_{12}^5)}{dR} \frac{dR}{dT}, \quad (1.12)$$

где r_{12} – расстояние между двумя спинами, z_{12} это компонента r_{12} вдоль оси симметрии центра, а R расстояние между ядрами углерода в алмазе. Связь изменения константы спин-спинового взаимодействия D с температурой послужила основой для ряда приложений термометрии [48], где как сообщалось, чувствительность к температуре с использованием одиночных дефектов может составлять 5 мК/Гц^{1/2} при низкочастотном измерении < 1 Гц.

1.5.5. Эффекты давления

Деформация в условиях симметрии C_{3v} преобразуется таким же образом, как и электрическое поле, и поэтому оказывает аналогичное влияние на электронную структуру центра. Повышение давления приведет к линейным сдвигам центральной частоты спектра ОДМР, причем $dD(P)/dT = 14.58$ МГц/ГПа связано с повышенной локализацией молекулярных орбиталей центра и изменением спиновой плотности электронов около вакансии. Этот эффект был смоделирован Доэрти в [49]. Давление смещает центр спектра ОДМР выше по частоте, а также реализует эффект синего смещения бесфононной линии. При давлении 60 ГПа NV центр не может быть больше возбужден светом 532 нм.

1.5.6. Эффект антипересечения в слабом поперечном магнитном поле

Помимо антипересечения спиновых уровней $|0\rangle$ и $|-1\rangle$ в больших магнитных полях в возбужденном (в поле 0.05 Тл) или в основном (в поле 0.1 Тл) состоянии [50,51,52,53], в NV центрах реализуется антипересечение уровней в полях, близких к нулевому. В контексте данной работы особый интерес представляет наблюдение антипересечения в слабом поперечном поле [54].

На Рис. 1.13 представлены численно рассчитанные структура электронного триплета основного состояния и сверхтонкие энергетические уровни $^{14}\text{N} - |m_s, m_I\rangle$. Вызываемые смешением состояний антипересечения наблюдаются, когда «одетые» состояния (черные линии) не следуют своим собственным значениям в сильном осевом поле (сплошные и

пунктирные линии). При добавлении слабого (< 3 Гс) аксиального магнитного поля наблюдается смешивание и «пересечение» энергетических уровней за счет недиагональных членов в H_{gs} в базисе $|m_s, m_I\rangle$. Антипересечения с двойным перевертотом электронного спина происходят следующим образом: уровни $m_s = 1$ сближаются с уровнями $m_s = -1$, характеризующимися такими же значениями ядерного спина, например $|1, 0\rangle$ и $|-1, 0\rangle$. Поперечное магнитное поле приводит к смешиванию второго порядка состояний $m_s = \pm 1$. Энергия E_g этих антипересечений квадратична по отношению к приложенному поперечному магнитному полю (см. [55]).

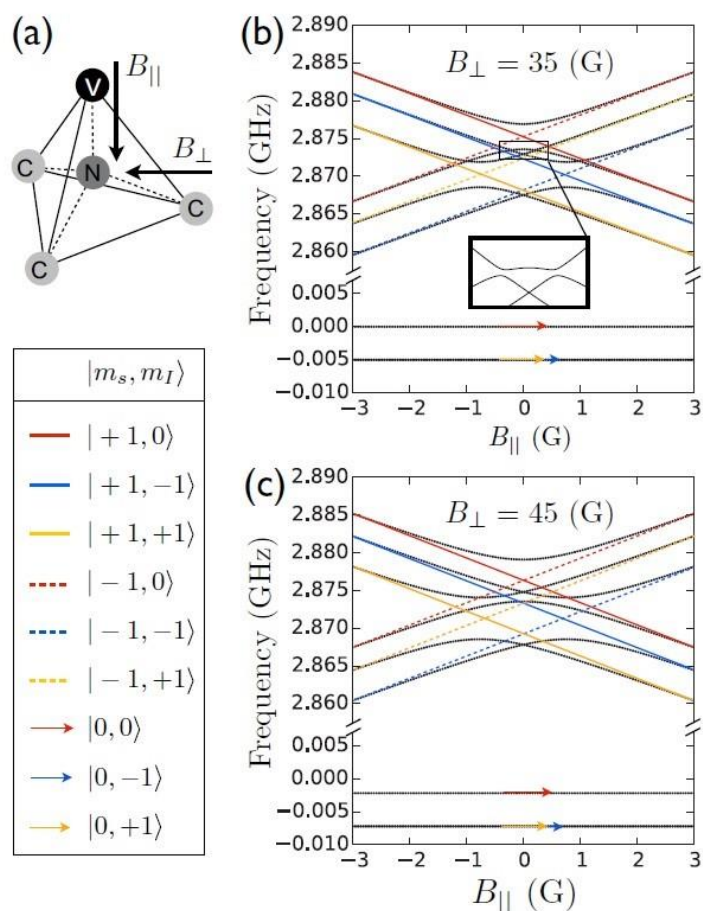


Рис. 1.13 (a) Продольное и поперечное направления магнитного поля по отношению к оси NV центра. (b) и (c) зависимость энергий уровней (в шкале частот) основного состояния NV центра от продольного магнитного поля при фиксированных значениях поперечного магнитного поля $B_{\perp} = 35$ Гс и $B_{\perp} = 45$ Гс соответственно. «Одетым» состояниям соответствуют черные линии, «чистым» - цветные [54].

В поперечных магнитных полях до ~ 40 Гс, как показано на Рис. 1.13, возникает дополнительное антипересечение уровней. «Одетые» уровни $m_I = 0$ (черные линии, примерно совпадающие с красными пунктирными и сплошными линиями) сближаются с «одетыми» уровнями $m_I = \pm 1$ (примерно совпадающими с синими и желтыми пунктирными и сплошными линиями), что приводит к дальнейшему смешиванию состояний и антипересечению с изменением электронных и ядерных спинов. В поперечных магнитных полях, больших ~ 40 Гс, энергетический сдвиг уровней увеличивается, поэтому дополнительного антипересечения не наблюдается.

1.5.7. Многочастотное возбуждение ОДМР

Для исследования сверхтонкой структуры основного состояния может использоваться одновременное возбуждение электронных спиновых переходов слабым микроволновым полем и возбуждение электронных спиновых переходов сильным радиочастотным полем [56]. При этом могут наблюдаться особенности, характерные для сильных полей: многофотонные резонансы и когерентное разрушение туннелирования (coherent destruction of tunneling)[57].

Значения энергий сверхтонкого взаимодействия для ядерных спинов, расположенных вблизи от NV центра, обычно составляют несколько мегагерц (например, 2.2 МГц для ^{14}N , 3 МГц для ^{15}N [58]); следовательно, комбинация возбуждающих полей в несколько гигагерц и несколько мегагерц может одновременно воздействовать на оба спина. Из-за малых значений ядерных гиромагнитных отношений амплитуда осциллирующего ВЧ поля должна превышать амплитуду СВЧ поля на 1–3 порядка, чтобы обеспечить ядерные спиновые переходы на микросекундных масштабах времени. Существуют исследования и с противоположным соотношением мощностей [59,60].

На Рис. 1.14(b) показан типичный многочастотный спектр NV центра в алмазе в продольном магнитном поле 45 Гс. Геометрия эксперимента из [57], в рамках которого был получен этот спектр, представлена на Рис. 1.14(a): одиночный NV центр с осью, перпендикулярной поверхности, был расположен в нескольких микрометрах от (111) (здесь и далее круглыми скобками обозначаются поверхности, в отличие от обозначенных угловыми скобками направлений) поверхности алмаза; осциллирующие поля создавались под углом к оси NV центра медным проводником диаметром 25 мкм, нанесенным на поверхность. Интенсивность флуоресценции (темный цвет указывает на более низкую флуоресценцию) регистрируется как функция ВЧ и СВЧ частот; более темные области указывают на то, что

населенности частично переведены из состояния $m_s = 0$ в состояние $m_s = -1$. В отсутствие ВЧ возбуждения в спектре можно увидеть три сверхтонкие линии от трех проекций спина ядра $I = 1$ ^{14}N ; средняя частота триплета составляет примерно 2.737 ГГц. При включении ВЧ поля появляются три важных особенности: при низких ВЧ частотах спектр расщепляется на 24 МГц; для $\omega_{rf} \geq (2\pi)5$ МГц возникают многофотонные явления; при средних радиочастотах структура становится сложной (вставка на Рис. 1.14) из-за перекрытия сверхтонких линий, многофотонных переходов и «пропущенных» резонансов, таких как резонанс, возникающий вблизи $\omega_{rf} = (2\pi)5.5$ МГц, $\omega_{rf} = (2\pi)2.737$ МГц.

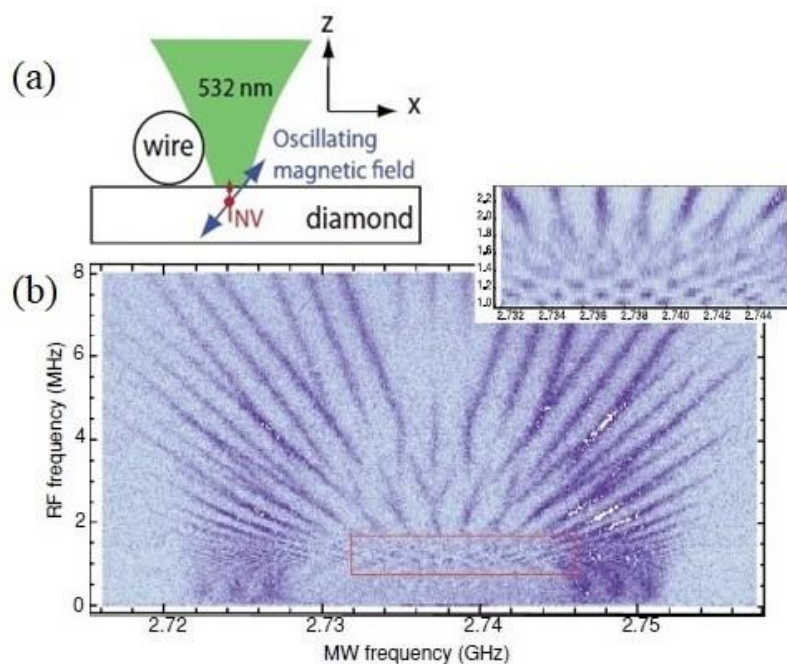


Рис. 1.14 (a) Геометрия эксперимента. (b) Возбуждение многочастотным непрерывным излучением в слабом магнитном поле. Вставка: область выделенная рамкой в увеличенном масштабе. Каждая горизонтальная развертка по СВЧ частоте нормализована её средним значением для компенсации медленных колебаний интенсивности флуоресценции из-за дрейфа параметров образца, поскольку данные снимались в течение нескольких дней [57].

Понять происхождение наблюдаемых особенностей можно, промоделировав динамику спина NV центра. В [57] рассматривается эволюция двухуровневой системы, образованной спиновыми подуровнями $m_s = 0$ и $m_s = -1$, гамильтониан которой описывается выражением:

$$\hat{H} = \frac{\Delta}{2} \sigma_z + \boldsymbol{\sigma} \cdot [\boldsymbol{\Omega}_{\text{MW}} \cos(\omega_{\text{MW}} t) + \boldsymbol{\Omega}_{\text{rf}} \cos(\omega_{\text{rf}} t + \phi)], \quad (1.13)$$

где $\hbar = 1$, $\sigma = \{\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}$ – матрицы Паули для псевдоспина $-1/2$, Ω_{MW} и Ω_{rf} – векторы, параллельные направлению магнитных составляющих СВЧ и ВЧ полей соответственно.

Численное моделирование показывает, что только одна компонента каждого вектора отвечает за наблюдаемые резонансы. На Рис. 1.15 показаны расчеты усредненной по времени заселенности подуровня $m_s = 0$ (система изначально была поляризована в состоянии $m_s = 0$) в соответствии с (1.13) для трех ориентаций Ω_{MW} и Ω_{rf} . Особенности, наблюдаемые в эксперименте, возникают исключительно в результате воздействия перпендикулярной к оси центра (\hat{x}) компоненты Ω_{MW} и \hat{z} компоненты Ω_{rf} . Качественное объяснение зависимости от ориентации Ω_{MW} и Ω_{rf} и аналитическую теорию см. в работе [57].

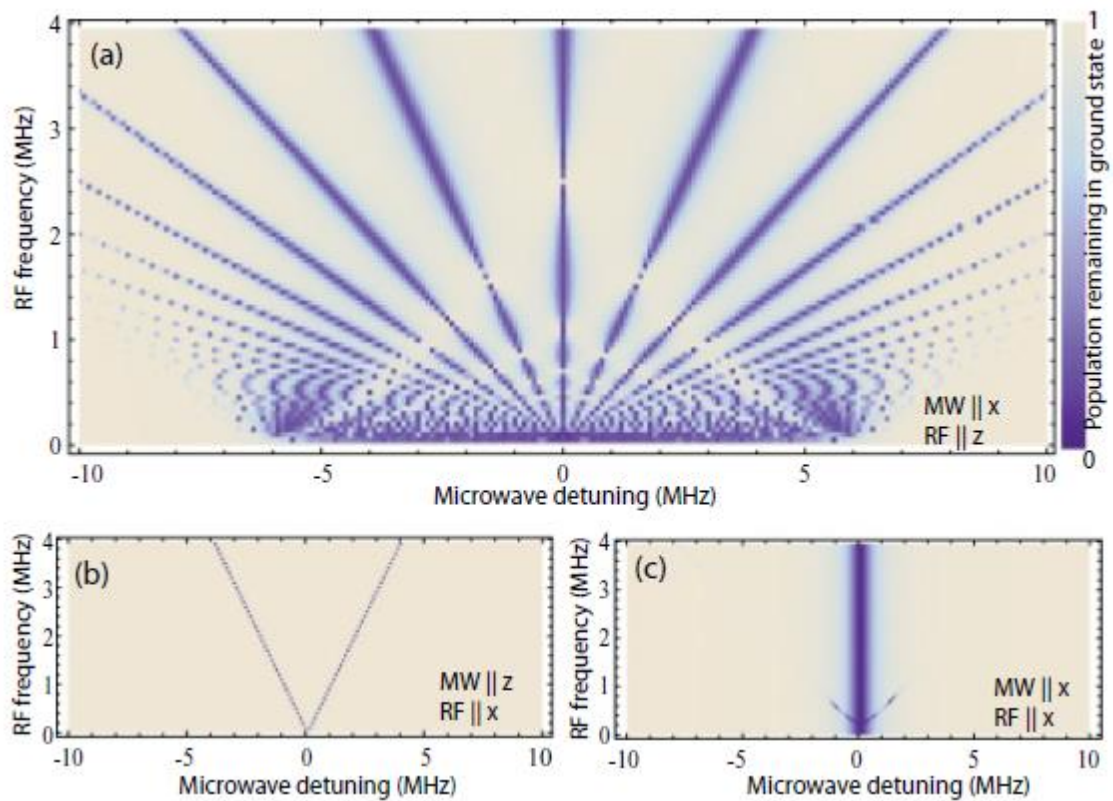


Рис. 1.15 Численное моделирование непрерывной многочастотного возбуждения ОДМР.

Средняя заселенность $m_s = 0$ показана на цветовой шкале (более темный цвет указывает на более низкую заселенность). (a) $\Omega_{\text{MW}} \parallel \hat{x}$ и $\Omega_{\text{rf}} \parallel \hat{z}$. (b) $\Omega_{\text{MW}} \parallel \hat{z}$ и $\Omega_{\text{rf}} \parallel \hat{x}$. (c) $\Omega_{\text{MW}} \parallel \hat{x}$ и $\Omega_{\text{rf}} \parallel \hat{x}$. Спиновые переходы не происходят, если оба осциллирующих магнитных поля ориентированы вдоль \hat{z} [57].

1.6. Спиновое окружение NV центра в алмазе

В алмазе существует ряд объектов с ненулевыми электронными и ядерными спинами, которые могут взаимодействовать с NV центром и оказывать влияние на наблюдаемый ОДМР спектр и спиновую динамику.

1.6.1. Ядро атома азота (^{14}N)

Рассмотрим члены гамильтониана центра, относящиеся к ядру ^{14}N :

$$H = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} + Q \cdot [(I_z)^2 - (\mathbf{I})^2/3] + \gamma_{^{14}\text{N}} \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}, \quad (1.14)$$

где \mathbf{I} – ядерный спин ^{14}N , $\gamma_{^{14}\text{N}}$ – гиромагнитное отношение ядер ^{14}N , \mathbf{A} – тензор сверхтонкого расщепления, Q – квадрупольный член. Продольная часть сверхтонкой связи может быть разрешена в ОДМР спектре центра, как показано на Рис. 1.16. Поскольку расщепление в нулевом поле велико, то непродольная часть сверхтонкой связи исключается. Точные значения для параметров сверхтонкого расщепления были определены в [58] с помощью ЭПР измерений. Фелтон и другие определили следующую форму для тензора сверхтонкого взаимодействия, приведенную к единицам частоты (МГц):

$$A = \begin{pmatrix} 2.3 & 0 & 0 \\ 0 & 2.3 & 0 \\ 0 & 0 & 2.1 \end{pmatrix}. \quad (1.15)$$

Член продольного квадрупольного расщепления также был определен в [58] и составил – 5.01(6) МГц.

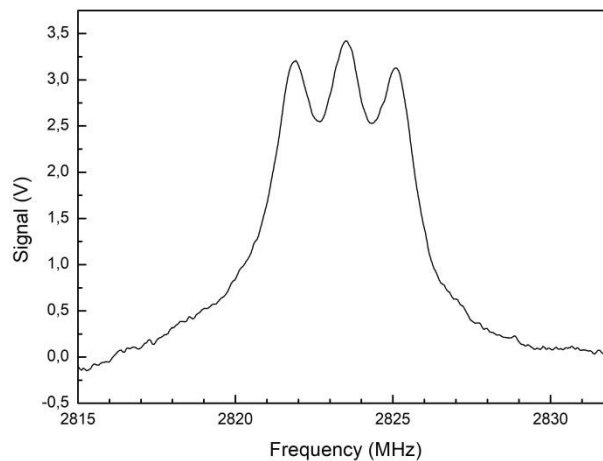


Рис. 1.16 Сверхтонкое взаимодействие между спином электрона центра и ядерным спином ^{14}N (график инвертирован).

Связь $NV^- - {}^{14}N$ помимо проявления в спектре ОДМР, может также наблюдаться в измерениях модуляции огибающей спинового эха (англ. ESEEM – Electron Spin Echo Envelope Modulation). Квадрупольное взаимодействие проявляется как модуляция на вершине кривой затухания когерентности в случае применения магнитного поля, поперечного оси квантования центра.

1.6.2. Ядро атома углерода (${}^{13}C$)

NV^- связывается с ядерными спинами ${}^{13}C$ через сверхтонкое взаимодействие, при этом взаимодействие масштабируется с приближением ядер ${}^{13}C$ к центру. В решетке алмаза 1.1% ядер углерода составляют ядра ${}^{13}C$, которые могут взаимодействовать с электронным спином центра; это значение соответствует концентрации ${}^{13}C$ 10^4 ppm. Это значит, что $> 96\%$ NV^- центров не имеют ${}^{13}C$ в качестве прямого соседа, то есть в пределах первой оболочки. В данном случае под оболочками подразумеваются эквидистантные области вокруг NV^- центра в кристаллической структуре алмаза, в пределах которых располагаются атомы ${}^{13}C$. Чаще всего рассматривается только ${}^{13}C$ в первой оболочке, так как сверхтонкое расщепление ~ 130 МГц, возникающее из-за наличия ${}^{13}C$ в качестве ближайшего соседа, легко наблюдается в спектрах ОДМР (Рис. 1.10). Табл. 1.8 с данными по сверхтонкому взаимодействию в основном состоянии взята из работы Дрю и др. [61], где были исследованы 400 одиночных NV^- дефектов, и зарегистрированы наблюдаемые сверхтонкие расщепления ${}^{13}C$ в ОДМР спектре. Следует обратить внимание на то, что заглавные буквы А-О относятся к позициям ${}^{13}C$ в решетке относительно NV^- центра. Из работы [62] следует, что сверхтонким расщеплениям, для которых $A_C > 2$ МГц, соответствуют возможные узлы в решетке алмаза, выведенные из расчетов *ab initio* и обозначенные литерами от А до Н на Рис. 1.17. Для меньших сверхтонких расщеплений, условно обозначенных литерами от I до О, в данный момент не найдено соответствий с конкретными узлами кристаллической решетки алмаза.

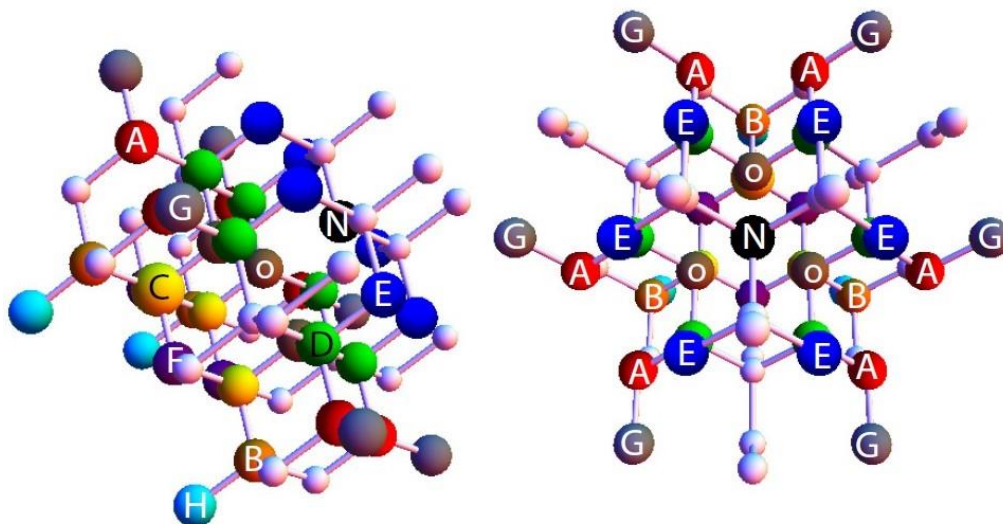


Рис. 1.17 Два вида геометрии NV центра. Узлы решетки, где располагаются спины ядер ^{13}C , помечены литерами от А до Н в соответствии с Табл. 1.8. Азот обозначен «N». Узлы, обозначенные «0», являются ближайшими соседями к вакансии [62].

Табл. 1.8 Сверхтонкое взаимодействие [61], см. пояснения в тексте.

^{13}C символ	A_C^{20} [МГц]	A_C^{510} [МГц]	P [%]
A	13.78	13.69	52 (20)
B	12.8	12.73	53 (13)
C	-9.0	-8.9	-56 (8)
D	-6.6	-6.55	-65 (10)
E, F	4.12	4.21	43 (6)
G	2.55	2.54	34 (6)
H	2.09	2.15	54 (4)
I	1.13	1.20	0 (1)
J	-1.03	-0.99	-3 (1)
K	0.95	0.92	60 (8)
L	0.85	0.86	1 (1)
M	-0.70	-0.69	-4 (4)
N	0.56	0.52	2 (4)
O	0.43	0.40	13 (7)

Первый столбец в таблице указывает узел решетки, в котором находится соответствующий углерод ^{13}C . Столбец 2 показывает измеренное сверхтонкое взаимодействие при 20 Гс, где $A_C^{20} = \sqrt{A_{xz}^2 + A_{yz}^2 + A_{zz}^2}$ (эффект Зеемана для ядер не учитывается). Третий столбец показывает сверхтонкое взаимодействие при 510 Гс с учетом влияния магнитного поля, где $A_C^{510} = \sqrt{A_{xz}^2 + A_{yz}^2 + (A_{zz} - \gamma_{14N}B)^2} + \gamma_{14N}B$. В последнем столбце дана оценка поляризации ядерных спинов в конкретном узле решетки при пересечении уровней в возбужденном состоянии в магнитном поле 510 Гс, в скобках указано стандартное отклонение от среднего значения. Подробности об измерении поляризации можно найти в работе [61].

Гамильтониан сверхтонкого взаимодействия NV – ^{13}C имеет вид:

$$H_{HF} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}'' \cdot \mathbf{K} + \gamma_{13C} \mathbf{B} \cdot \mathbf{K}, \quad (1.16)$$

где \mathbf{K} – ядерный спин ^{13}C ($K = 1/2$), γ_{13C} – гиромагнитное отношение ядер углерода 13 и \mathbf{A}'' тензор сверхтонкого взаимодействия ^{13}C в первой оболочке NV центра. Тензор сверхтонкого взаимодействия в единицах МГц выражается следующим образом:

$$\mathbf{A}'' = \begin{pmatrix} 123 & 0 & 0 \\ 0 & 123 & 0 \\ 0 & 0 & 205 \end{pmatrix}. \quad (1.17)$$

Поскольку ^{13}C не лежит на продолжении оси NV центра, вычисление собственных состояний гамильтониана потребует преобразования тензора сверхтонкого взаимодействия в систему координат центра (где ось центра – это ось z). Используемое преобразование будет зависеть от того, в какой углеродной оболочке находится ^{13}C по отношению к системе NV центра. Например, для первой оболочки из [63] разделение между двумя резонансами, связанными с ^{13}C , должно быть отделено от основного перехода $m_s = 0 \leftrightarrow m_s = \pm 1$ на - 56.9(1) МГц и 127.6(2) МГц, где асимметрия относительно основного резонанса центра обусловлена анизотропными членами сверхтонкого взаимодействия.

Особенности сверхтонкого взаимодействия с ^{13}C могут наблюдаться в ОДМР по затуханию когерентности, как показано на Рис. 1.18. Частота восстановления когерентности центра на Рис. 1.18 соответствует частоте прецессии (ларморовской частоте) ядер ^{13}C .

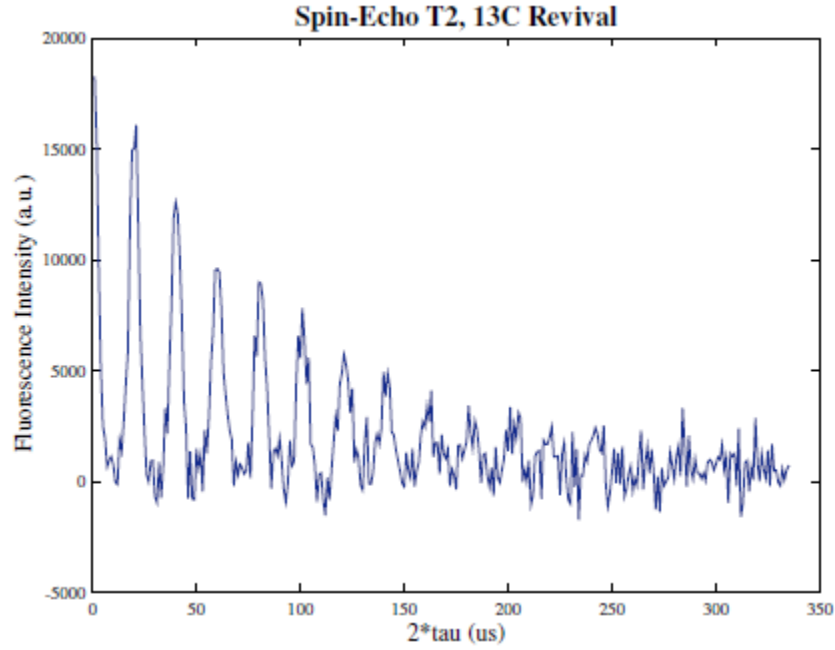


Рис. 1.18 Модуляция огибающей сигнала электронного спинового эха [39].

Сверхтонкая связь NV центра с ядрами ^{13}C может быть использована для переноса поляризации между спиновой системой электронов центра и спиновой системой ядер ^{13}C , что представляет особый интерес для задач квантовой информации и ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

1.6.3. N_S центр

В I-b алмазах, характеризующихся высокой концентрацией азота ~ 100 ppm, азотный N_S центр является основным дефектом. Это нейтральный дефект азота, образующийся замещением атома углерода на атом азота в решетке алмаза. Как и NV центр, он также имеет четыре возможных ориентации из-за статического искажения Яна-Теллера от T_d к C_{3v} симметрии [64].

В основном электронном состоянии со спином $1/2$ гамильтониан N_S центра определяется как [39]:

$$H_{N_S} = \gamma_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}' + \mathbf{S}' \cdot \mathbf{A}' \cdot \mathbf{I}' - \gamma_{^{14}\text{N}} \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}' + Q' \cdot [(I'_z)^2 - (\mathbf{I}')^2/3], \quad (1.18)$$

где \mathbf{S}' – спин электрона N_S центра ($S' = 1/2$), \mathbf{I}' – ядерный спин ^{14}N ($I' = 1$) с ядерным гиромагнитным отношением $\gamma_{^{14}\text{N}}$, \mathbf{A}' тензор сверхтонкого взаимодействия, представленный его продольной ($A'_{\parallel} = 113.982$ МГц) и поперечной ($A'_{\perp} = 81.345$ МГц) компонентами, и $Q' = -3.971$ МГц параметр квадрупольной связи. Здесь рассматривается только изотоп ^{14}N , поскольку в природе содержание ^{14}N и ^{15}N составляет 99.634% и 0.366% соответственно.

N_S центр может возмущать ОДМР спектр NV центра несколькими способами. В работе [63] Симановская и другие наблюдали боковые резонансы, которые были смещены от невозмущенного NV резонанса на величину, соответствующую энергиям переходов внутри N_S центра. Появление этих резонансов можно понять, рассматривая магнитное диполь-дипольное взаимодействие между центрами NV и N_S . Это взаимодействие смешивает собственные состояния центров и приводит к одновременным изменениям электронного спина, что затем приводит к наблюдаемым сдвигам в резонансе NV центра. В земном поле состояния N_S двукратно вырождены и расщеплены на $\{18.4, 130.2, 148.2\}$ МГц, расчет был произведен с использованием спинового гамильтониана из выражения (1.18) в [63]. Измерения, выполненные в работе [63], показали, что боковые полосы разделены интервалами $\{36 \pm 2, 258 \pm 2, 296 \pm 2\}$ МГц, что согласуется с расчетными значениями (выполненными в работе Авалос [39]). Также Авалос в своей работе наблюдала, что сверхтонкая структура N_S центра может быть определена путем наблюдения ОДМР спектра NV центра на радиочастотах. Радиочастотное излучение, применяемое на частотах перехода N_S , вызывает изменение его спина, которое косвенно влияет на NV центр по механизму кросс-релаксации.

N_S центр также может существенно влиять на время жизни когерентности NV центра. Из-за высокой вероятности изменения спина в малых магнитных полях ансамбль N_S в решетке алмаза создает флуктуирующее магнитное поле, которое может нарушить когерентность NV центра. Однако при увеличении магнитного поля вероятность изменения спина уменьшается (поскольку эффективность смешивания состояний обратно пропорциональна квадрату разницы энергии между состояниями). Это приводит к увеличению времени когерентности NV центра.

1.6.4. NV^0 центр

Электронная структура NV^0 центра менее изучена, чем структура NV^- или N_S центров. Предполагаемое основное состояние 2E со спином 1/2 не наблюдалось средствами ЭПР, возможно потому, что оно либо скрыто другими парамагнитными дефектами, либо уширено динамическим искажением Яна-Теллера. Недавний эксперимент с оптическим возбуждением ЭПР связал наблюдаемые переходы тригонального азотсодержащего дефекта в алмазе с возбужденным состоянием 4A_2 NV^0 центра со спином 3/2, которое должно иметь относительно низкую энергию и длительное время жизни.

Гамильтониан NV^0 центра выглядит следующим образом [65]:

$$H_{NV^0} = D^0 \cdot (S_z^0)^2 + \gamma_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}^0 + \mathbf{S}^0 \cdot \mathbf{A}^0 \cdot \mathbf{I}^0 - \gamma_{^{14}\text{N}} \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}^0 + Q^0 \cdot [(I_z^0)^2 - (\mathbf{I}^0)^2/3], \quad (1.19)$$

где D^0 – параметр продольного расщепления в нулевом поле со значением, определенным как $D^0 \approx 1685(5)$ МГц, \mathbf{S}^0 – спин электрона NV^0 центра ($S^0 = 3/2$), \mathbf{I}^0 – спин ядра ^{14}N ($I^0 = 1$), \mathbf{A}^0 – тензор сверхтонкого взаимодействия, представленный продольной ($A_{\parallel}^0 = -35.7$ МГц) и поперечной ($A_{\perp}^0 = -23.8$ МГц) компонентами, $Q^0 = -4.654$ МГц параметр квадрупольной связи.

Влияние NV^0 центра на ОДМР спектр проявляется в уменьшении контраста ОДМР спектра NV^- центра. Поскольку NV^0 центр также флуоресцирует, он может вносить нежелательный вклад в фоновую флуоресценцию сигнала ОДМР. Этот вклад можно уменьшить, используя длиннопроходной или полосовой фильтр, который исключает нулевую фононную линию NV^0 центра и фононную полосу. Кроме того, NV^- центры часто деионизируются в зарядовое состояние NV^0 центра в процессе экспериментов с ОДМР. Аслам и другие недавно обнаружили, что при непрерывном лазерном облучении в диапазоне 450 – 610 нм достигается стационарная концентрация NV^- центров, меньшая или равная 75%. Они также обнаружили, что наибольший процент NV^- центров в стационарном состоянии достигается при лазерном облучении в диапазоне 510 – 540 нм, а самый низкий при лазерном облучении 593 нм. Эти измерения имеют важное значение для оценки сечения поглощения NV^- центра в зависимости от длины волны, фактически Аслам и другие отметили, что интенсивность насыщения для NV^- центра не обратно пропорциональна сечению поглощения NV^- , и зависит от интенсивности насыщения NV^0 центра и его сечения поглощения – что приводит к новому выражению для интенсивности насыщения NV^- , показанному в приложении А к статье [66].

1.7. Характерные времена

Спиновая динамика NV^- центра включает в себя переходы между спиновыми подуровнями триплетного состояния, приводящие к выравниванию населенностей между участвующими уровнями, и дефазировку спиновых состояний, обусловленную флуктуирующими взаимодействиями. Эти два различных процесса характеризуются скоростями спиновой релаксации $1/T_1$ и однородной спиновой дефазировки $1/T_2$ соответственно. Ситуация усложняется при рассмотрении ансамбля центров, находящихся в различных условиях; при этом ожидаемые значения измеряемых величин должны быть усреднены по соответствующему распределению условий. Это приводит к неоднородной спиновой дефазировке, характеризующейся скоростью $1/T_2^*$, такой, что $T_2^* \leq T_2$. Скорости

спиновой релаксации и дефазировки чувствительны к различным факторам, включая плотность и типы парамагнитных примесей, находящихся рядом с NV центром, приложенные магнитные, электрические и деформационные поля, а также электрон-фононные взаимодействия и температуру.

Спиновая динамика центра, характеризующаяся временами релаксации T_1, T_2, T_2^* , на данный момент достаточно хорошо изучена [67]. Разрушение населенности (постоянная времени T_1) в основном обусловлено взаимодействием с фононами решетки. Основными причинами разрушения когерентности, характеризующейся временами T_2 и T_2^* , является его взаимодействие со спинами парамагнитных примесных центров: электронных оболочек и ядер азота, ядер углерода ^{13}C [19,47]. В большинстве случаев для NV центра $T_1 \geq T_2 \geq T_2^*$, что резко контрастирует с ситуацией в плотных щелочных парах, где эти времена обычно почти равны.

1.8. Магнитометрия на основе NV центра

1.8.1. Сравнение магнитометрических методов на основе NV центров с традиционными магнитометрическими методами

На данный момент существует большое количество различных магнитометрических систем. Квантовые магнитометры, основанные на измерениях состояния спина, занимают значительную нишу в современной науке и технике. Одной из характеристик таких магнитометров является предельная чувствительность, ограниченная принципиально неустранимыми квантовыми (а именно – проекционными) шумами, численно равная минимальному детектируемому магнитному полю. Для образца со спиновой плотностью n в объеме V предельная чувствительность равна [68]:

$$\delta B_{PN} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{1}{\left(\frac{S}{N \cdot \Gamma}\right)} \cong \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{1}{\sqrt{nVt_m T_2^*}}, \quad (1.20)$$

где γ – гиромагнитное отношение спина, T_2^* – время неоднородной спиновой дефазировки, и $t_m > T_2^*$ – время измерения. Индекс PN означает проекционный шум (projection noise).

На Рис. 1.19 сравниваются прогнозируемые чувствительности и характерные линейные размеры следующих типов датчиков: датчики на NV центрах в кристалле алмаза (одиночный центр и ансамбль NV центров в объемном кристалле); магнитометры на парах щелочных атомов; силовые микроскопы на эффекте магнитного резонанса (MPCМ, англ. MRFM – Magnetic Resonance Force Microscopy); магнитометр на Бозе-Эйнштейновском конденсате

(BEC); магнитометры на эффекте Холла; а также СКВИД-ы. Штриховые линии single electron и single proton на Рис. 1.19 обозначают поля, создаваемые отдельным электроном и отдельным протоном соответственно.

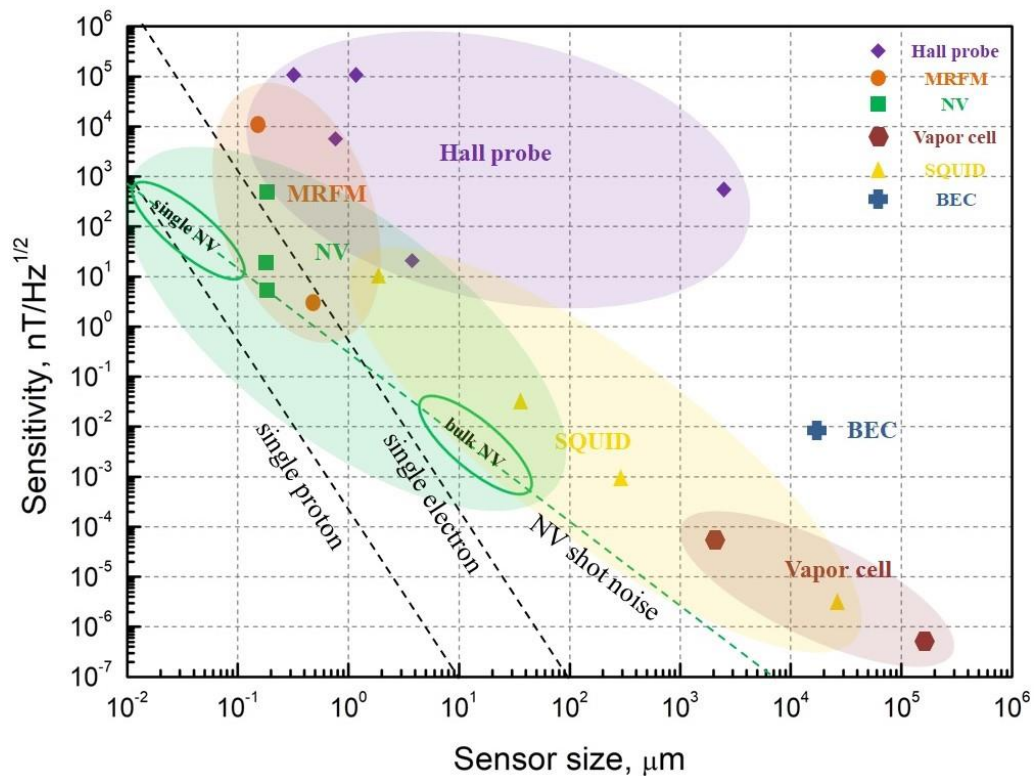


Рис. 1.19 Сравнение наиболее чувствительных магнитометрических методов (по материалам [69]).

На сантиметровых и больших масштабах пространственных вариаций атомные магнитометры являются в настоящее время наиболее чувствительными приборами, но существенное уменьшение размеров таких датчиков не представляется возможным из-за ограничений на концентрацию атомарных паров, лимитирующих чувствительность компактных датчиков; так, из выражения (1.20) следует, что предельная чувствительность магнитометра при постоянной концентрации носителей пропорциональна корню квадратному из объема его рабочей среды. Для компенсации этого эффекта при уменьшении объема необходимо повышать концентрацию носителей. Однако процессы спин-обменного взаимодействия, начиная с некоторого значения концентрации приводят к пропорциональному уменьшению времени спиновой релаксации, также входящего в (1.20). Таким образом, уменьшение линейных размеров КМОН неизбежно приводит к снижению чувствительности магнитометра. Возможно создание атомных магнитометров на парах металла с миллиметровым и даже

субмиллиметровым пространственным разрешением за счет использования буферных инертных газов с высокой плотностью, но, несмотря на впечатляющие результаты для миллиметровой шкалы, чувствительность атомных магнитометров для этого пространственного разрешения уступает прогнозируемой чувствительности датчика на основе алмаза. Кроме того, для оптимальной работы атомного магнитометра сверх-миниатюрная ячейка с парами должна быть нагрета до полутора-двухсот градусов, что ограничивает область применения этих устройств. [10]

В случае датчиков СКВИД пространственное разрешение значительно выше, но работают они при очень низких температурах, что также ограничивает область их применения. В ряде экспериментов алюминиевый нано-СКВИД был размещен на сканирующем наконечнике и зонд диаметром ~ 180 нм показал чувствительность ~ 100 нТл/ $\sqrt{\text{Гц}}$ [70]. Датчик на основе алмаза обещает лучшее пространственное разрешение и сопоставимую магнитную чувствительность без криогенного охлаждения. Силовые микроскопы на эффекте магнитного резонанса (МРСМ) и магнитометры на Бозе-Эйнштейновском конденсате (БЕС) также обеспечивают впечатляющее пространственное разрешение и магнитную чувствительность, однако большие градиенты магнитного поля, используемые в МРСМ (приближающиеся к 10^6 Тл/м [71,72]) и крайне низкие температуры для БЕС и МРСМ непрактичны для многих приложений.

Таким образом, перспектива разработки надежных, осуществимых в самых разных масштабах твердотельных систем с широким диапазоном рабочих температур (от 0 К до температур, превышающих комнатную) кажется очень многообещающей.

1.9. Схемы магнитометрических датчиков на NV центрах

Квантовые датчики на основе NV центров можно разделить на две категории в зависимости от частотного диапазона их чувствительности (см. Табл. 1.9): схемы, чувствительные к постоянным, медленно меняющимся или широкополосным сигналам (DC схемы), и схемы, чувствительные к узкополосным, изменяющимся во времени сигналам на частотах до 10 МГц (AC схемы) [73], хотя также были продемонстрированы эксперименты по AC детектированию сигналов порядка 100 МГц [74].

Рассмотрим особенности применения ансамблей NV центров к магнитометрическим задачам. Как DC, так и AC датчики, использующие ансамбли NV центров, обладают чувствительностью, ограниченной соответствующими временами релаксации спина NV центра.

DC чувствительность ограничена временем неоднородной дефазировки ансамбля T_2^* , которое в большинстве случаев составляет значения порядка микросекунд. AC чувствительность ограничена временем когерентности T_2 , которое обычно на один-два порядка больше, чем T_2^* [75], и может быть увеличено за счет протоколов динамической развязки. Кроме того, существуют альтернативные AC методы, ограниченные временем T_1 , такие как T_1 – релаксометрия, позволяющие обнаруживать нечувствительные к фазе сигналы на частотах в гигагерцовом диапазоне [76].

Несмотря на сочетание пространственного разрешения и широкой полосы измерений, реализуемое в магнитометрии с использованием ансамблей NV центров, для многих задач превалирующим методом является ближнепольное сканирование с использованием одиночных NV центров. Например, наноалмаз с одиночным центром можно закрепить на конце датчика атомно-силового микроскопа (АСМ) и контролировать резонансную частоту (или, при измерении переменных полей, амплитуду спинового эха) с помощью методов ОДМР. Такой зонд способен сканировать образец, создавая многомерную карту магнитного поля, создаваемого спинами в образце. Такая система называется «ближнепольной», так как её пространственное разрешение ограничено только расстоянием между центром и исследуемым объектом. Одной из основных задач сканирующих ближнепольных зондов является обнаружение сигнала от небольшого ансамбля ядерных или электронных спинов в образце. Конечной целью является обнаружение сигнала от одного электронного спина, или даже одного ядерного спина [19].

Табл. 1.9 Характеристика DC и AC протоколов квантового детектирования с использованием ансамблей NV центров. [77]

	DC детектирование	AC детектирование
Методы	Рамзей, непрерывный ОДМР (англ. continuous wave (CW) – непрерывной волны), импульсный ОДМР	Эхо Хана, динамическая развязка
Релаксация	Неоднородная спиновая дефазировка (T_2^*)	Однородная спиновая декогеренция (T_2) и продольная релаксация (T_1)
Частота/полоса пропускания	0 – ~100 кГц (импульсный), 0 – ~10 кГц (CW)	Центральная частота: ~1 кГц – ~10 МГц; полоса пропускания: $\lesssim 100$ кГц
Примеры применения	Детектирование биотоков, отслеживание магнитных частиц, магнитная томография горных пород и метеоритов, визуализация магнитных наночастиц в биологических системах, магнитная томография протекания электрического тока в материалах, обнаружение магнитных аномалий, навигация, магнитоэнцефалография.	Детектирование одиночных биомолекул и белка, ядерный магнитный резонанс с нанометровым разрешением, ЭПР с нанометровым разрешением, магнитно-резонансные явления в материалах, шумовая спектроскопия.

1.9.1. Принципиальные факторы, определяющие чувствительность

Как говорилось выше, термин «магнитная чувствительность» описывает минимальное изменение в магнитном поле, которое может быть протектировано в полосе измерения шириной 1 Гц. Для времени измерения t_m ширина полосы измерения составляет приблизительно $1/(2t_m)$; точное значение числового коэффициента зависит от условий измерения. Для простоты предположим, что магнитометр имеет 100% рабочий цикл и что чувствительность равна $\delta B \sqrt{t_m}$, где δB – неопределенность измеряемого магнитного поля. Следует обратить внимание, что если измерение повторяется N раз в течение периода времени $T = Nt_m$, неопределенность будет уменьшаться с коэффициентом \sqrt{N} , если шум в N измерениях не коррелирован. Однако, чувствительность не зависит от количества средних значений, так как время измерения соответственно увеличивается.

Чувствительность NV магнитометров ограничена принципиальными квантовыми шумами. Наиболее фундаментальный предел задается шумом проекции спина, связанным с конечным числом опрашиваемых в результате измерения NV центров. Соответствующее выражение для чувствительности, ограниченной проекционным шумом, дано в (1.20). Это ограничение может быть преодолено при использовании «сжатых» квантовых состояний, или квантовой запутанности между опрашиваемыми спинами [78].

Вторым принципиальным фактором, ограничивающим чувствительность к магнитному полю, является дробовой шум света, используемого для считывания спинового состояния центра (фотонный дробовой шум) [79]:

$$\delta B_{SN}\sqrt{t_m} \approx \frac{\Delta\nu}{\gamma C\sqrt{R}}, \quad (1.21)$$

где δB_{SN} – неопределенность измерения магнитного поля, возникающая вследствие фотонного дробового шума (SN – shot noise), R – скорость детектирования фотонов, $\Delta\nu$ – полная ширина на полувысоте (англ. FWHM – full width at half maximum) магнитного резонанса, C – контраст. Полуширина резонанса связана со временем когерентности уравнением $T_2 = 1/(\pi\Delta\nu)$. Скорость детектирования фотонов может быть вычислена из детектируемой мощности $R = P/(hc/\lambda)$, где P – мощность, hc – произведение постоянной Планка и скорости света, λ – длина волны детектируемого излучения. Поскольку общий сигнал S магнитометра линейно увеличивается со скоростью детектируемых фотонов $S \propto R$, а неопределенность ΔS из-за фотонного дробового шума увеличивается как квадратный корень $\Delta S \propto \sqrt{R}$, с увеличением интенсивности света чувствительность улучшается как $\Delta S/S \propto \sqrt{R}/R = 1/\sqrt{R}$ до тех пор, пока не начинает доминировать обусловленная светом релаксация используемых уровней.

Существует несколько способов экспериментальной оценки чувствительности магнитометра. С помощью магнитометра непрерывного действия (CW) можно непрерывно измерять приложенное постоянное поле и вычислять минимальный уровень шума после преобразования Фурье. С помощью импульсного магнитометра, который выдает дискретные значения, можно, приложив постоянное поле, рассчитать стандартное отклонение результирующих значений магнитного поля (нормализовав на ширину полосы 1 Гц). Аналогичный подход заключается в применении слегка отличающихся полей и определении времени их разрешения. На данный момент лучшие чувствительности с использованием ансамблей NV центров составляют 15 пТл/ $\sqrt{\Gamma}$ (DC) и 1 пТл/ $\sqrt{\Gamma}$ (AC) [80,81].

Чувствительность магнитометра в [81] близка к ограничению фотонным дробовым шумом, хотя проекционный спиновый шум составляет ~ 10 фТл/ $\sqrt{\Gamma\text{ц}}$.

1.9.2. Факторы, дополнительно ограничивающие чувствительность

Основными ограничивающими факторами в магнитометрах, использующих излучение флуоресценции, является низкая эффективность ее регистрации и ограниченный контраст сигнала. При контрастности измерения C_{fl} (под контрастностью мы будем понимать относительную разницу значений сигнала при изменении спинового состояния ансамбля), чувствительность при использовании флуоресцентной техники можно оценить [19,22,47], внося изменения в уравнение (1.20): $\delta B_{fl} \approx \delta B_{PN}/(C_{fl}\sqrt{\eta})$, где η – эффективность регистрации флуоресценции. Эксперименты с одиночным центром [20,21] показали, что типичными являются значения $C_{fl} \sim 0.2$ и $\eta \sim 0.001$, что даже при отсутствии избыточного технического шума или других механизмов уширения ограничивает чувствительность на уровне на 2–3 порядка худшем, чем предел, заданный шумом проекции спина. Для ансамблей NV центров контраст оказывается еще хуже ($C_{fl} \sim 0.04$) из-за фоновой флуоресценции центров, находящихся вне резонанса [22]. Контраст ограничивается коэффициентом ветвления при переходах в темные синглетные состояния и из них [28], в то время как эффективность регистрации ограничивается полем зрения детектирующей оптики и неединичной квантовой эффективностью детектора.

На данный момент предложено уже много способов увеличения эффективности регистрации флуоресценции: применение наноразмерных волноводов, использование иммерсионных линз, изготовленных из алмаза, помещение образцов в резонаторы и т.д. Тем не менее, получить результаты близкие к фундаментальным пределам пока не удалось.

Также серьезной проблемой является получение больших времен когерентности для NV центров, расположенных близко к поверхности алмаза. В настоящее время достигнутые значения T_2 в наноалмазах или имплантированных NV центрах в ~ 10 нм от поверхности составляют всего лишь несколько мкс, что сильно ограничивает фундаментальную чувствительность.

Наконец, применение датчиков на основе NV центров сильно ограничено из-за невозможности работать в слабых магнитных полях. Вновь обратимся к теоретическим аспектам NV центра и рассмотрим структуру уровней в основном состоянии 3A_2 , определяемую гамильтонианом (1.6). Как было сказано ранее, для магнитодипольных

переходов справедливы следующие правила отбора: $\Delta m_s = \pm 1$ и $\Delta m_l = 0$. Соответственно, разрешенные частоты СВЧ переходов с уровня $|m_s = 0\rangle$ $\nu_{s,i,j}$ ($m_s = \pm 1, m_l = 0, \pm 1, j = 1..4$) определяются выражением:

$$\nu_{s,i,j} = D + m_s \sqrt{E^2 + (m_l A_{\parallel} - m_l g_l \mu_N B_j + g_s \mu_B B_j)^2} \quad (1.22)$$

где B_j – величина проекции поля \vec{B} на j -ю из четырех возможных ориентаций осей NV центра в кристаллической решетке. Сверхтонкие и ядерные расщепления и сдвиги малы по сравнению с электронными, поэтому в сильных магнитных полях (таких, что $B_j \gg E / (g_s \mu_B)$ для всех j) полный радиочастотный спектр ОДМР основного состояния ансамбля NV центров сгруппирован в восемь сверхтонких триплетов с компонентами, отстоящими друг от друга на величину $\Delta \nu_{HFS} = A_{\parallel} - \gamma_l B_j$, где $\gamma_l = 3.072$ МГц/Тл. В полях, в которых условие $B_j \gg E / (g_s \mu_B)$ не выполняется, зависимость $\Delta \nu_{HFS}(B_j)$ становится нелинейной. Стоит отметить, что в (1.22) не входит величина квадрупольного сдвига P .

Пренебрегая сверхтонкой структурой, получаем:

$$2\pi \cdot f_{\pm} = D \pm [E^2 + (g_s \mu_B B_z)^2]^{\frac{1}{2}} = D \pm [E^2 + (\gamma \cdot B_z)^2]^{\frac{1}{2}}, \quad (1.23)$$

где $\gamma = g_s \mu_B$ – гиромангнитное отношение, а знак \pm – соответствует переходам $|m_s = 0\rangle \leftrightarrow |m_s = \pm 1\rangle$. Отсюда явно видно, что при $E < g_s \mu_B B_z$ зависимость частоты резонанса от магнитного поля становится параболической, и при $B_z = 0$ чувствительность магнитометра обращается в ноль.

1.10. Достижения последних лет

NV центры окраски в алмазе на данный момент всесторонне изучены, однако теоретические, фундаментальные и прикладные исследования не останавливаются, ежегодно появляются новые публикации в передовых научных журналах. В данном параграфе рассмотрены новейшие достижения в области магнитометрии NV центра, а также работы, непосредственно связанные с физикой и применением NV центра.

В первую очередь стоит отметить работу [82] группы Будкера, где исследователи предлагают метод, позволяющий распространить применение магнитометров на основе NV центров на область нулевых полей. Для этой цели авторы используют поляризационно-селективное микроволновое возбуждение в образце с низким содержанием ^{13}C . Циркулярно поляризованное микроволновое излучение позволяет устранить определенные переходы в

спектре ОДМР и довести уровень шума магнитометрических измерений до значения $250 \text{ пТл}/\sqrt{\text{Гц}}$. Авторы предполагают, что данный метод может быть применим для исследования магнитных полей в биологических системах.

Работа [83] Яхаты и др. продолжает развитие еще одной перспективной области NV магнитометрии, в основе которой лежат ансамбли NV центров, – векторной магнитометрии. Проблема низкой контрастности измерений NV центров решается многочастотным управлением центрами. Основная идея заключается в том, что центры всех возможных 4-х ориентаций одновременно контролируются многочастотными СВЧ импульсами. Для этой задачи авторы использовали эхо-импульсы Хана и обнаружили лучшую чувствительность к компонентам вектора внешнего магнитного поля, нежели при одночастотном возбуждении.

Очевидно, что возможности магнитометрии с непрерывным механизмом накачки и считывания ограничены эффективностью регистрации люминесценции NV центра и паразитным фоновым светом. Данный предел можно обойти, используя для детектирования инфракрасный (ИК) оптический переход, связанный с синглетным спиновым состоянием [84]. В этом случае сигнал, зависящий от магнитного поля, не имеет никакого фона, и соответствующая эффективность детектирования фотонов может быть почти идеальной. Тем не менее, малая величина поглощения на частоте ИК – перехода при комнатной температуре даже для плотного ансамбля NV – центров должна быть компенсирована многопроходной конфигурацией. В работе [85] предлагается объединить метод ИК-поглощения и метод лазерной пороговой магнитометрии, используя гибридную лазерную архитектуру, в которой образец алмаза, содержащий NV – центры, помещается в лазер с внешним резонатором. Чувствительность к магнитному полю, ограниченная фотонным дробовым шумом выходного лазерного излучения, оценивается не хуже, чем $1 \text{ пТл}/\sqrt{\text{Гц}}$. В отличие от обычной инфракрасной магнитометрии, этот метод не требует стабилизированного по частоте лазера.

Целый ряд исследовательских групп решает вопросы повышения чувствительности магнитометров на NV центрах в рамках существующих методов детектирования, совершенствуя технические параметры. Например, в [86] авторы предлагают увеличивать эффективность создания NV центров в образцах алмаза за счет одновременного электронного облучения и отжига НРНТ алмазов, тем самым повышая плотность NV центров. Чанг и коллеги в [87], изучив влияние однородности микроволнового поля на работу магнитометрического датчика на NV центрах, теоретически предсказали и экспериментально подтвердили

повышение чувствительности к магнитному полю почти в 7 раз при достижении лучшей однородности СВЧ поля.

Много работ посвящено повышению эффективности ввода излучения в датчик и регистрации флуоресценции. В одной из последних работ [88] авторы, помимо оптоволокна, используют микро-вогнутое зеркало (см. Рис. 1.20), фокусирующее рассеянное лазерное излучение накачки на алмаз, и в то же время, собирающее излучение флуоресценции. В эксперименте им удалось достичь 25-ти кратного улучшения эффективности регистрации ФЛ по сравнению со случаем отсутствия зеркала. Это способствует достижению высокого отношения сигнал/шум ОДМР и следовательно делает такую схему регистрации сигнала достаточно перспективной.

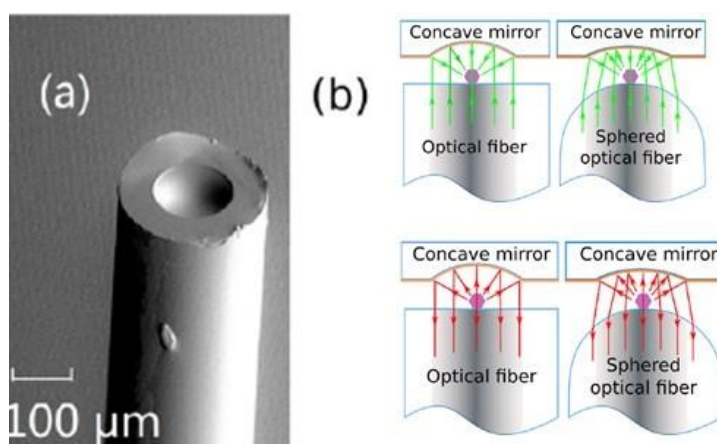


Рис. 1.20 (а) Изображение микро-вогнутого зеркала, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). (b) Схематическая диаграмма использования микро-вогнутого зеркала для возбуждения NV центров и регистрации флуоресценции (зеленый цвет – накачка, красный – флуоресценция) [88].

Некоторого улучшения удастся добиться за счет проектирования СВЧ индукторов: если традиционно они представляют собой виток медного провода, то в [89] авторы демонстрируют симметричную дипольную антенну (см. Рис. 1.21), изготовленную из двух магнитных колец радиусом 4 мм. Использование такого индуктора может увеличить чувствительность датчика и, кроме того, подавить тепловой шум, создаваемый им самим.

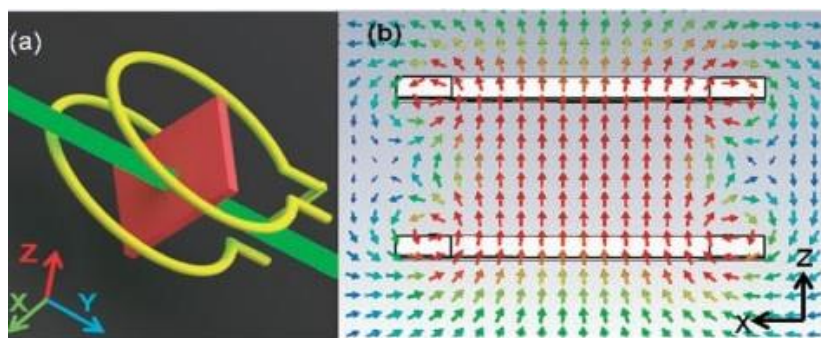


Рис. 1.21 (a) Схематическое изображение антенны (желтый цвет) с алмазом (красный) и лазерным излучением (зеленый). (b) Смоделированное распределение осциллирующего магнитного поля в плоскости xz [89].

Помимо магнитометрии, важной областью применения NV центров в алмазе является прецизионная термометрия. В [90] авторы рассматривают теоретические и экспериментальные аспекты данного направления, демонстрируя детектирование в широком диапазоне температур с точностью 0.2 К, а также возможность создание карты градиента температуры в мостоподобном устройстве длиной в несколько сотен мкм. Также они проводят теоретическое сравнение различных протоколов детектирования и определяют оптимальные параметры.

Уникальные свойства алмаза, такие как химическая инертность, пренебрежимо малая токсичность, универсальность в плане модификации поверхности предопределяют перспективность использования в биологии и медицине устройств на его основе – таких, как магнитометры, термометры и другие варианты биосенсоров. В [91] Чанг и соавторы реализовали детектирование намагниченности магнитосом в чувствительных к магнитному полю бактериях с использованием NV центров в алмазе. Данное исследование открывает возможность использования биомагнитных структур для диагностики рака и для клеточной инженерии.

Отдельная активно развивающаяся в настоящее время большая тема – это детектирование нейронной активности. Нейроны являются специализированными электрически возбудимыми клетками нервной системы, предназначенными для получения, обработки и передачи информации посредством химических и электрических сигналов. Магнитные поля нейронных потенциалов действия (кратковременных изменений мембранного потенциала на небольшом участке нейрона) практически без возмущений проходят через биологическую ткань, позволяя проводить магнитные измерения их динамики внеклеточно и даже вне организма. Однако на сегодняшний день магнитные методы детектирования таких объектов

либо работают в макромасштабе с низким пространственным разрешением, либо ограничиваются возможностью работы лишь с отсеченными образцами, что неприменимо в случае желания сохранить живой организм. В работе [81] реализовано магнитное детектирование потенциалов действия датчиком, основанным на NV центрах, как в случае одного отсеченного нейрона морского червя и кальмара, так и случае без вмешательства в целостность организма на примере непрозрачных морских червей (при этом неблагоприятного влияния на объект замечено не было). Использование NV центров обеспечивает точное измерение сигналов от отдельных нейронов, а также позволяет определить направление распространения потенциалов действия за счет векторной чувствительности ансамблей NV центров. В свою очередь в работе [92] авторы предлагают использовать NV магнитометры для широкополосного детектирования динамики нейронных сетей в срезах мозга.

Термометрия также находит свое применение в биологии. Однако, как и в случае с магнитометрией биологических объектов, существуют некоторые ограничения. Например, NV центр в основном возбуждается зеленым светом, который может вызвать нагрев и фотоповреждение тканей, а также автофлуоресценцию, что также снижает чувствительность. Для преодоления этих нюансов в работе [93] предлагается проводить температурные измерения, возбуждая NV центры длинноволновым красным светом (660 нм). В [94] авторы заявляют, что для практического применения термодатчиков на основе NV центров в биологии необходимо сопряжение алмазных частиц с полимерами, биомолекулами и другими наноматериалами. Наногибрид золото/алмаз является одной из таких комбинаций, которые повышают универсальность температурных измерений.

Также интересной представляется работа [95], где авторы создали микрожидкостной алмазный биосенсор. Алмазная структура состоит из алмазного электрода с высоким содержанием бора, на который нанесен алмазный слой с собственной проводимостью, содержащий NV центры окраски. Устройство встроено в полидиметилсилоксановую (PDMS – Polydimethylsiloxane) микрожидкостную проточную ячейку и покрыто прозрачным электродом с нанесенным на него оксидом индия и олова (ITO – indium tin oxide) (см. Рис. 1.22). Такой датчик работает на принципе спектроскопии электрохимического импеданса и способен обнаружить любую заряженную молекулу, например полимер на ДНК.

Распространение области применения NV центров затронуло и навигационные системы. Так в работе [96] предлагается новый тип гироскопа, основанный на измерении фазы Берри (параметр β в дополнительном геометрическом фазовом факторе $e^{i\beta}$, добавляющемся к

динамическому фазовому фактору волновой функции при прохождении квантовомеханической системой замкнутой траектории в пространстве параметров, когда система подвержена циклическому адиабатическому возмущению), генерируемой в процессе вращения квантовой системы, использующей в своей основе одиночный ядерный спин ^{13}C в сочетании с расположенным рядом NV центром в алмазе. Явными преимуществами такой системы являются компактность, возможность работы при комнатной температуре и отсутствие необходимости в сильном магнитном поле.

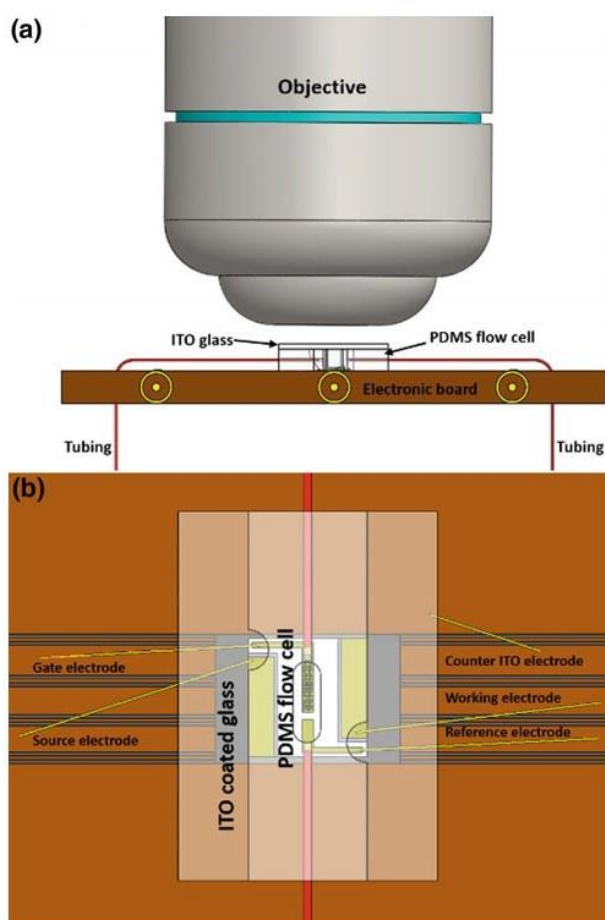


Рис. 1.22 (а) Схема установки. (б) Деталь биосенсора, включающая алмазное устройство, встроенное в электронную плату и покрытое микрожидкостной проточной ячейкой и ITO стеклом. [95]

Наконец, необходимо упомянуть о такой важной области использования NV центров в алмазе, как квантовые вычисления. NV центр является одним из главных кандидатов на роль кубита в квантовом компьютере, чем объясняются активные теоретические и

экспериментальных исследования, как фундаментальной, так и практической направленности. Инициализация набора кубитов в определенное квантовое состояние является основной задачей для физической реализации квантово-информационных протоколов. Так, в [97] обсуждается поляризация электронного и ядерного спинов одиночного NV центра в алмазе. Авторы формулируют модель уравнения скорости, которая объясняет влияние лазерного импульса на спиновую систему, а также анализируют экспериментальные данные для определения скоростей накачки в модели уравнения скорости. Интерес как для области квантовых вычислений, так и для прочих областей, где необходимо моделировать поведение NV центров, представляет работа [98]. Авторы разрабатывают детальную теорию процесса оптической спиновой поляризации, включающей межсистемный переход между синглетным и триплетным состояниями, который оставался не до конца понятным. Предложенная теория объясняет асимметрию между наблюдаемыми спектрами излучения и поглощения в синглетном состоянии. В области непосредственно квантовых вычислений была проведена работа Лю и соавторов [99]. Исследователи предлагают унитарный двухкубитный квантовый логический вентиль, который в сочетании с доступными однокубитными унитарными операциями образует универсальный набор вентилях для квантовых вычислений.

2. Экспериментальная установка и метод исследования

В ходе работы был поставлен ряд экспериментов, каждый из которых требовал определенных изменений состава и компоновки элементов экспериментальной установки. Однако стоит отметить, что большая часть установки: базовая конфигурация оптической схемы, обусловленная методом исследования, объект исследования (обогащенный NV центрами алмаз в составе магнитометрического датчика) и основное оборудование оставались неизменными.

2.1. Экспериментальная установка

Полная схема экспериментальной установки, используемой в работе, представлена на Рис. 2.1; она уже была частично описана в [100,A1,A2,A4,A5]. В её основе лежит метод регистрации сигнала ОДМР по сигналу фотолюминесценции (ФЛ) образца. Для удобства позиционирования и достижения лучшего пространственного разрешения по отношению к исследуемым объектам, кристалл алмаза фиксировался оптически прозрачным клеем на торце кварцевого световода [19], служащего как для накачки, так и для регистрации фотолюминесценции.

Схема датчика представлена на Рис. 2.2(a). Излучение фокусировалось на втором торце световода, с него же снималось излучение ФЛ. Измерения проводились при комнатной температуре.

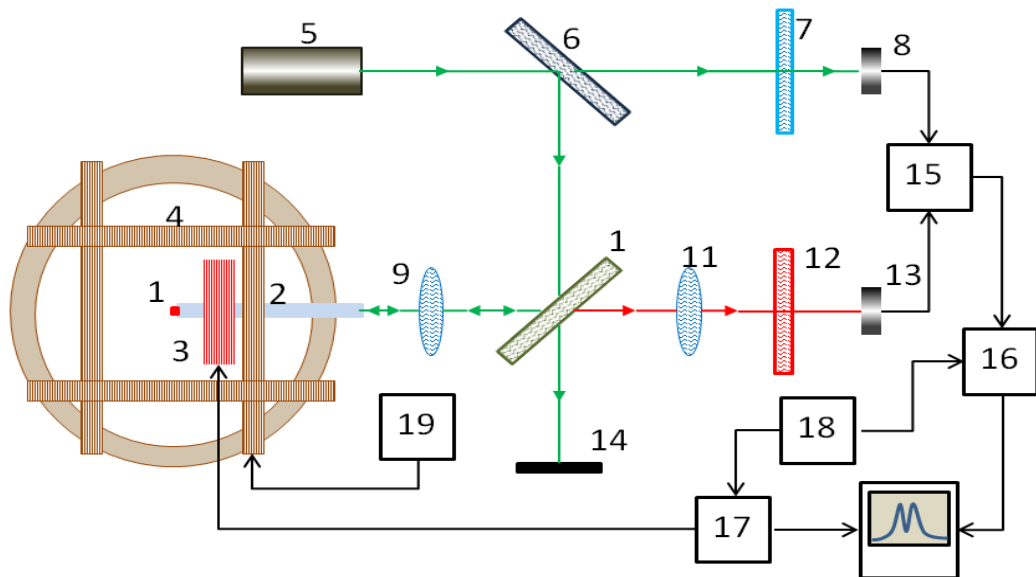


Рис. 2.1 Схема экспериментальной установки: 1 – кристалл алмаза, 2 – оптоволокно, 3 – катушки-индукторы ВЧ или СВЧ поля, 4 – кольца Гельмгольца, 5 – лазер, 6 – полупрозрачное зеркало, 7,12 – цветные светофильтры, 8, 13 – фотоприемники, 9, 11 – фокусирующие линзы, 10 – дихроичное зеркало, 14 – поглотитель лазерного излучения, 15 – балансный (дифференциальный) усилитель, 16 – синхронный детектор, 17 – управляемый СВЧ или ВЧ генератор, 18 – генератор частоты модуляции, 19 – программируемый трехканальный генератор тока. [A7]

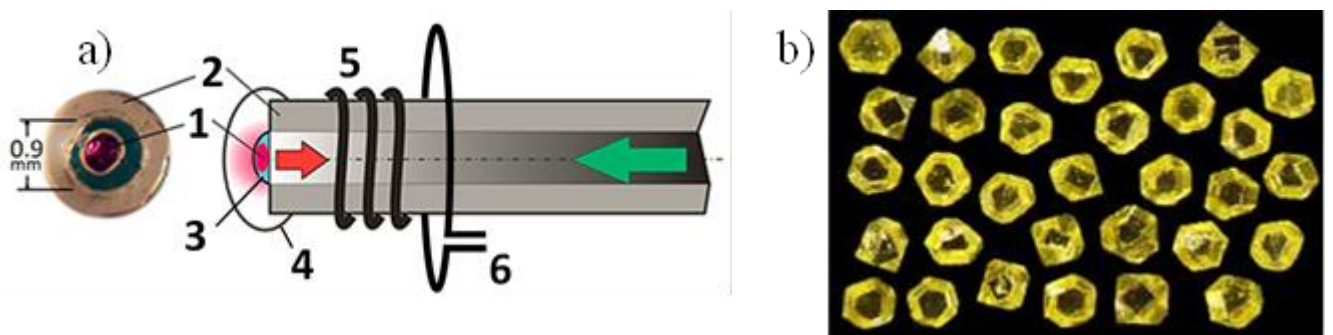


Рис. 2.2 (а) Схема магнитометрического датчика: 1– алмаз, 2 – оптоволокно, 3 – прозрачный клеевой слой, 4 – отражающее покрытие, 5 – СВЧ индуктор, 6 – ВЧ индуктор [A4]. (b) Внешний вид кристаллов алмаза серии SDB1085 (фотография с сайта <http://www.intech-diamond.com>).

2.2. Исследуемый образец

Используемый в работе образец был предоставлен Физическим институтом имени П. Н. Лебедева РАН. Технология приготовления образца включала следующие этапы: облучение электронным пучком интенсивностью 5×10^{18} эл/см² синтетического алмаза марки SDB 1085 60/70 (объем кристалла ~ 0.01 мм³) производства компании Element Six и последующий отжиг в течение двух часов в атмосфере аргона при температуре 800 °С.

Кристаллы алмаза серии SDB1000 синтезированы с применением сплава высокочистого никеля и железа (FeNi). Зерна SDB1085 отличаются высокой прочностью и термостойкостью. Для них отмечается отсутствие включений и преобладание кристаллов кубо-октаэдрической формы. Внешний вид кристаллов до облучения и отжига можно увидеть на Рис. 2.2(b). Готовый кристалл, закрепленный на световоде и используемый в эксперименте, представлен на Рис. 2.2(a).

2.3. Источник лазерного излучения

Оптическая накачка в эксперименте осуществлялась лазерным модулем с выходной мощностью 15 мВт и длиной волны излучения 532 нм, марки DMH532-15. Данный лазерный модуль является представителем группы твердотельных лазеров с диодной накачкой (англ. DPSS – diode-pumped solid-state laser), включает в себя полупроводниковый диод накачки (808 нм), твердотельный кристалл (1064 нм), нелинейный кристалл, преобразующий излучение 1064 нм в 532 нм, драйвер и коллимирующую или фокусирующую оптику. На выходе лазерного модуля установлен фильтр инфракрасного излучения. Принцип работы лазера состоит в следующем: инфракрасным полупроводниковым диодом производится накачка кристалла ортованадата иттрия, легированного неодимом (Nd: YVO₄), в результате чего кристалл излучает свет с длиной волны 1064 нм. Затем, при прохождении излучения через кристалл титанила-фосфата калия (КТiОРО₄, сокращенно КТР), происходит удвоение частоты (1064 нм → 532 нм) и генерируется видимый зеленый свет. Генерация инфракрасного и вывод зеленого излучения обеспечиваются зеркалами, одно из которых полностью отражает излучения с длинами волн 1064 и 532 нм и полностью пропускает излучение накачки 808 нм, а другое полностью отражает излучение 1064 нм, но полностью пропускает 532 нм. Все характеристики лазерного модуля представлены в Табл. 2.1.

Табл. 2.1 Характеристики лазерного модуля. (Таблица с сайта: <http://lascompany.ru/>)

DMH532-15	
Длина волны, нм	532
Выходная оптическая мощность, мВт	15
Вид излучения	Непрерывный (CW)
Модовый состав	Одномодовый (TEM00)
Расходимость, мрад	0.5
Рабочая дистанция, м	50
Кристалл	Nd: YVO ₄ и KTP
Материал линз	Стекло
Рабочий ток, мА	≤ 450
Напряжение питания, В	5
Рабочая температура, °С	+15 ~ +30
Время выхода в режим, мин	< 15
Нестабильность выходной мощности, %	< ±20 при +15 °С ~ + 30 °С
Диаметр апертуры, мм	5
Размеры модуля (diam.*L), мм	20*80
Длина проводов, мм	2*100
Время наработки на отказ, ч	> 5000

2.4. Оптическая схема

Схема экспериментальной установки показана на Рис. 2.1. Луч, сгенерированный лазерным модулем, попадает на зеркало с небольшим коэффициентом пропускания, и прошедшая через зеркало часть излучения поступает на опорный фотодетектор. Отраженная от зеркала часть излучения практически без потерь отражается от дихроичного зеркала (Thorlabs DMLP567) и с помощью короткофокусной линзы фокусируется на торец световода (отрезка

оптоволокну). Световод в установке выполняет две функции: во-первых, прошедшее сквозь него излучение осуществляет оптическую накачку образца, расположенного на другом его торце; во-вторых, часть излучения ФЛ образца попадает в световод, и по нему в обратном направлении передается на дихроичное зеркало, после чего с помощью линзы фокусируется на поверхность регистрирующего фотодетектора. Для достижения максимальной эффективности регистрации ФЛ мы использовали кварцевый световод с диаметром сердцевины 0.9 мм. Поскольку исследуемый кристалл представляет собой пластинку со сторонами $\sim 0.3 \times 0.3$ мм и толщиной ~ 0.1 мм, такой выбор световода обеспечивает близкий к 2π телесный угол регистрации ФЛ. Кристалл укреплен на торце световода прозрачным клеем, что позволяет существенно снизить потери на отражение на границах сред. Негативным следствием превышения диаметра сердцевины над размером кристалла является снижение эффективности накачки; для подавления этого эффекта, а также для повышения эффективности регистрации ФЛ закрепленный образец алмаза был покрыт диэлектрическим светоотражающим покрытием. Заметим, что излучение накачки, прошедшее через многомодовый световод и подвергшееся переотражению от покрытия, может считаться практически неполяризованным; это позволяет обеспечить равные условия накачки для всех четырех возможных ориентаций NV центров. Из сигнала основного фотодетектора, регистрирующего ФЛ, вычитается сигнал с опорного фотодетектора; таким образом реализуется балансная схема регистрации сигнала. Равенство интенсивностей света на двух фотоприемниках достигается с помощью нейтральных светофильтров. Для отсеки паразитной засветки в оптическом тракте перед основным фотодетектором также был установлен дополнительный красный светофильтр. Внешний вид экспериментальной установки представлен на Рис. 2.3.

В процессе работы было использовано несколько излучателей. СВЧ индуктор представляет собой намотанную на световод на расстоянии ~ 2 мм от кристалла катушку из трех витков медного провода диаметром 3 мм с балластным сопротивлением 50 Ом. ВЧ поле подводилось к образцу посредством катушки из медного провода, оптимальное количество витков которой было определено экспериментально.

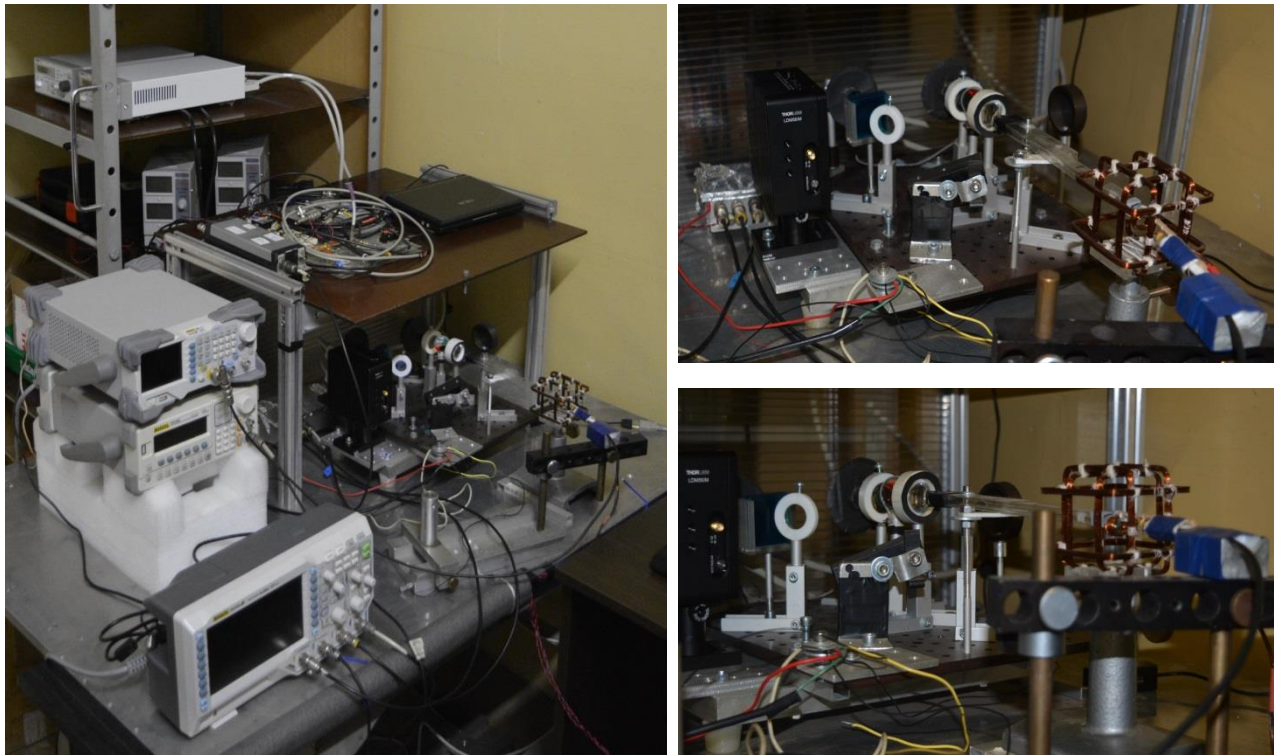


Рис. 2.3 Внешний вид экспериментальной установки.

2.5. Схема создания магнитных полей

На разных этапах работы нами были использованы различные системы создания магнитного поля в области образца. В первых экспериментах в рамках данной работы для создания магнитного поля использовалась магнитная катушка. На тот момент это решение было самым простым и быстрореализуемым, однако, в дальнейшем выявился ряд его серьезных недостатков. Во-первых, изменение направления магнитного поля путем механического изменения положения катушки было невозможно осуществить с необходимой точностью, во-вторых, для компенсации магнитного поля Земли было необходимо добавлять в схему еще одну катушку, что накладывало сильные ограничения на позиционирование основной катушки. В связи с этим была сконструирована и собрана компактная система из трех пар катушек, или магнитных колец Гельмгольца (см. Рис. 2.4). Для новой конструкции были разработаны, намотаны и использованы бескаркасные катушки; каждая из трех пар катушек характеризуется своими размерами, рассчитанными таким образом, чтобы максимально увеличить диапазон пространственных углов доступа к образцу (кристаллу алмаза). Ток в каждой паре катушек создается программируемым источником, что позволяет, сохраняя в процессе проведения эксперимента стационарное положение всех элементов, удаленно контролировать направление магнитного поля в телесном угле 4π , задавая величину его модуля в пределах $0 - 1$ мТл.

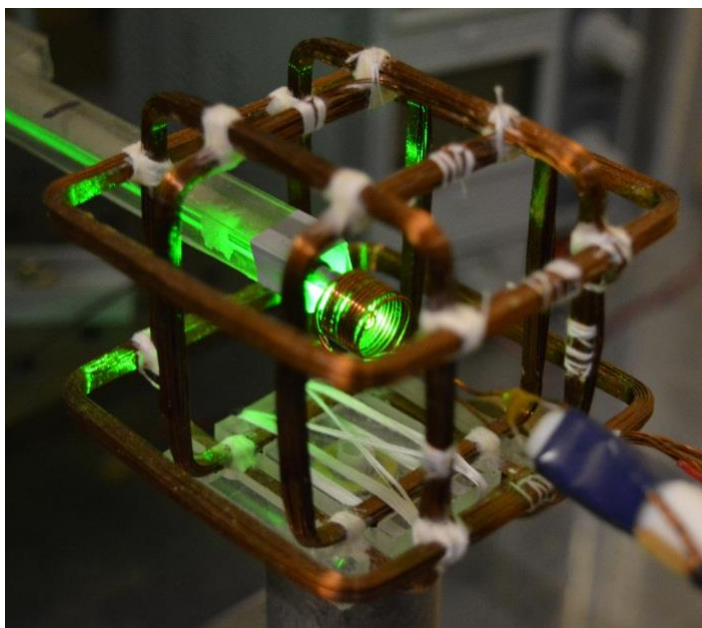


Рис. 2.4 Магнитная система из трёх пар магнитных колец Гельмгольца.

В отдельных экспериментах также были использованы две дополнительные системы создания магнитного поля: первая – это соленоид (см. Рис. 2.5(a)), геометрия которого не позволяла изменять направление магнитного поля относительно образца, но позволяла создавать магнитное поле до 10 мТл, вторая – мини система из двух пар колец Гельмгольца (см. Рис. 2.5(b)). Она использовалась для модуляции магнитного поля в области образца в экспериментах, связанных с экспериментальной проверкой концепции микроразмерного квантового трехкоординатного магнитометра.

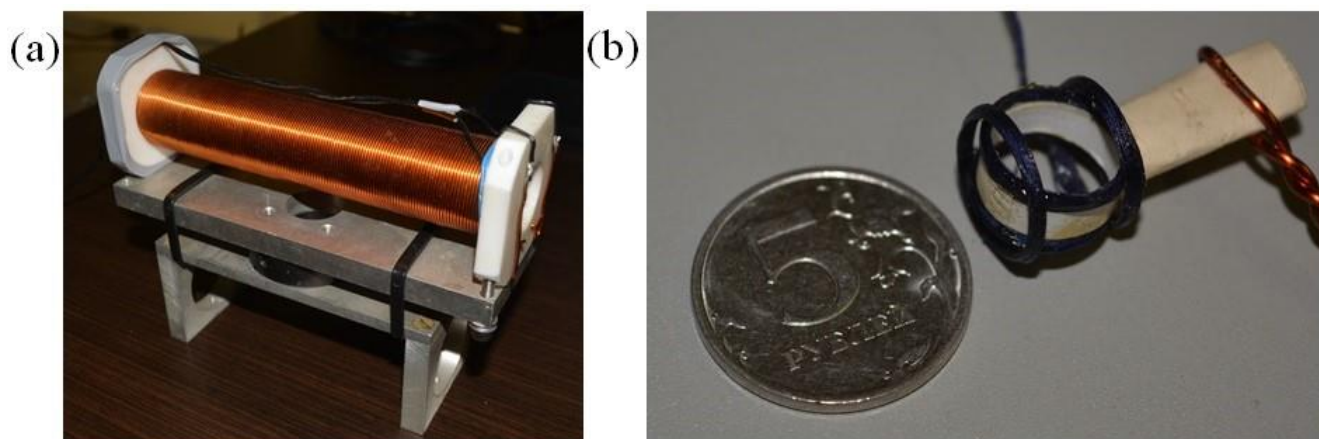


Рис. 2.5 (a) Соленоид; (b) мини система из двух пар магнитных колец Гельмгольца.

2.6. Электроника

В качестве источника СВЧ излучения (2870 МГц) была использована демонстрационная плата к синтезатору Analog Device UG-435 (Evaluation Board for the ADF4351 Fractional-N PLL Frequency Synthesizer), ее выходная мощность была усилена до 12 дБм СВЧ усилителем производства компании Mini-Circuits. Низкочастотная амплитудная модуляция, необходимая для регистрации сигнала ОДМР в некоторых конфигурациях экспериментальной установки, вводилась в СВЧ тракт через смеситель.

Детектирование сигнала осуществлялось фотоприемниками на базе кремниевых фотодиодов с использованием балансной (разностной) схемы. Сигналы с двух идентичных усилителей фототока, собранных на операционном усилителе AD706, вычитались друг из друга, и разностный сигнал подавался на синхронный детектор, на второй вход которого подавался опорный сигнал, модулирующий СВЧ или ВЧ поле.

Синхронное детектирование основано на операции умножения сигналов. Принципиальная схема синхронного детектора представлена на Рис. 2.6(b). Пусть на входы умножителя подаются два гармонических сигнала: так называемый опорный сигнал с постоянными частотой и амплитудой $r(t) = R \sin(\omega_R t)$ и сигнал $s(t) = S \sin(\omega t + \varphi)$. Тогда выходной сигнал умножителя будет иметь вид:

$$x(t) = r(t)s(t) = RS(\cos((\omega - \omega_R)t + \varphi) - \cos((\omega + \omega_R)t + \varphi))/2. \quad (2.1)$$

В синхронном детекторе используется составляющая на разностной частоте. Ее выделяет фильтр низких частот, включенный на выходе умножителя. В случае, когда частота сигнала точно равна опорной частоте, в результате умножения появится составляющая с нулевой разностной частотой, т.е. постоянная составляющая. Для фильтра с коэффициентом передачи в полосе пропускания, равным единице, выходной сигнал будет равен:

$$y_s(t) = \text{const} = RS \cos(\varphi)/2. \quad (2.2)$$

Таким образом, выход синхронного детектора пропорционален амплитуде входного сигнала и зависит от фазового сдвига относительно опорного сигнала [101].

Разработанный нами синхронный детектор с фазовращателем представляет собой макетную плату, расположенную на текстолитовом основании и помещенную в металлический корпус. Принципиальная схема детектора представлена на Рис. 2.6(a). Сигнал с выхода синхронного детектора поступает на осциллограф, связанный с персональным компьютером.

Важно отметить, что в случае стандартного одночастотного ОДМР минимум сигнала флуоресценции соответствует максимуму сигнала ОДМР. Поэтому на приведенных в данной работе графиках для облегчения восприятия все наблюдаемые спектры были инвертированы, и рост напряжения в канале регистрации на них соответствует увеличению сигнала ОДМР.

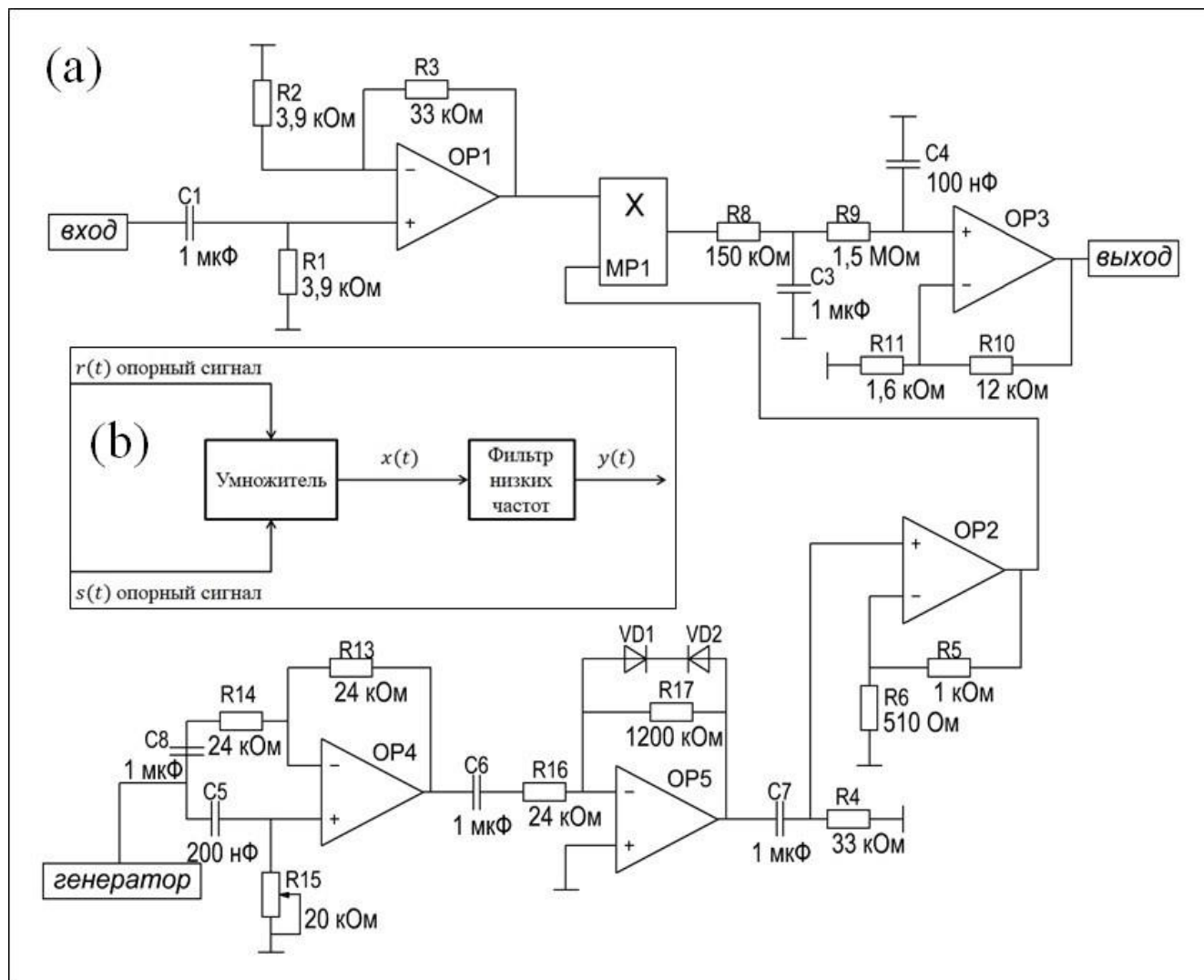


Рис. 2.6 (а) Принципиальная схема синхронного детектора; (б) Блок-схема синхронного детектирования [101].

3. Микроразмерный векторный магнитометрический датчик слабого поля

Определенные шаги на пути к созданию магнитометрического датчика на основе NV центров в алмазе нами уже были сделаны ранее. В работе [100] была представлена схема трехкомпонентного NV-магнитометра постоянного поля и разработана методика, обеспечивающая уверенную идентификацию линий спектра при исключении области «мертвых» угловых зон, возникающих в случае перекрытия двух и даже трех резонансных линий; также была оценена предполагаемая чувствительность к компонентам вектора поля на уровне $\delta B = 76 \text{ нТл} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$. Исследование, представленное в данной главе, является логическим продолжением этой работы.

3.1. Концепция микроразмерного векторного магнитометрического датчика на основе NV центра в алмазе

Как отмечено в Главе 1, с 1960-х годов основным средством квантовой магнитометрии являются квантовые магнитометры с оптической накачкой паров щелочных металлов (КМОН) [10,68], характеризующиеся сантиметровыми размерами датчика. Субмиллиметрового разрешения можно достичь, используя сверхпроводящие магнитометры СКВИД, а также магнитно-резонансные силовые микроскопы. Однако данные системы требуют предельно низких температур, что приводит к значительным ограничениям при их практическом использовании.

В свою очередь, применение методик оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) к азотно-вакансионным (NV) центрам окраски в алмазе [19,22] позволило повысить пространственное разрешение квантовых магнитометров с оптической накачкой (КМОН) до микро- и нанометров, открыв новые возможности, в частности, в исследовании биологических сред [21].

Преимущества NV центров в применении к магнитометрии связаны с их крайне высокой концентрацией ($10^{15} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$) при относительно больших временах релаксации T_1 и T_2 , порядка миллисекунд. К сожалению, линия ОДМР в алмазе также характеризуется неоднородным уширением $T_2^* \approx 0.1 \text{ мкс}$ [47,53], радикально снижающим достижимую чувствительность. Классический метод преодоления этого ограничения, основанный на импульсной эхо-спектроскопии [21,102], не подходит для создания магнитометрического

датчика, чувствительного к постоянному полю и его медленным вариациям (0 – 100 Гц). Причина заключается в высокой избирательности импульсной эхо-спектроскопии по частоте, то есть в отсутствии чувствительности за пределами узкого частотного диапазона.

Чувствительность δB магнитометрической схемы в полосе пропускания Δf можно оценить [103,104], воспользовавшись значением крутизны резонансной линии ds/df , измеренной в центре при оптимальном значении модуляции возбуждающего поля, а также спектральной плотностью шума ρ_N и гиромагнитным отношением γ :

$$\delta B = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\rho_N}{(ds/df)} \cdot \sqrt{\Delta f}. \quad (3.1)$$

В [100] нами была предложена схема трехкомпонентного NV магнитометра постоянного поля, а также методика, обеспечивающая уверенную идентификацию линий спектра при уменьшении области «мертвых» угловых зон. ОДМР спектр, полученный в рамках данного исследования, представлен на Рис. 3.1(а) (отдельные компоненты триплетов характеризуются полушириной (1.9 ± 0.2) МГц). Экспериментальная установка на тот момент позволяла достичь максимального значения величины производной сигнала по частоте на выходе синхронного детектора $ds/df = 320$ мВ/МГц и среднеквадратичной амплитуды шума в полосе 1 Гц (смотри вставку на Рис. 3.4) $\rho_N = 1.03$ мВ. Поскольку величина продольного расщепления D зависит от температуры и давления, в нашей версии NV магнитометрического датчика мы использовали балансную схему с измерением частотной разности $F = f_{i+} - f_{i-}$, характеризующуюся удвоенным значением коэффициента преобразования магнитного поля в измеряемую частоту: $dF/dB = 56$ ГГц/Тл; исходя из этих данных, можно в соответствии с (3.1) дать оценку чувствительности схемы: $\delta B = 57$ нТл·Гц^{-1/2}.

В [A2] исследования в этом направлении были продолжены, и экспериментальная установка претерпела ряд изменений. Помимо уже реализованной в [100] балансной схемы регистрации сигнала, позволяющей подавить влияние амплитудных флуктуаций лазерного излучения, были внесены следующие изменения: 1) была увеличена мощность лазерного излучения с 5 до 15 мВт; 2) для разделения накачки и ФЛ было установлено дихроичное зеркало вместо полупрозрачного; 3) на внешнюю сторону алмаза и на выходной торец оптоволоконка было нанесено диэлектрическое светоотражающее покрытие. Также была проведена дополнительная симметризация балансной схемы фоторегистрации: ее балансировка могла осуществляться оптическими, а не электронными средствами. В результате величина

максимума производной сигнала ОДМР по частоте при использовании частотной модуляции увеличилась на порядок, и составила $ds/df = 3.48$ В/МГц.

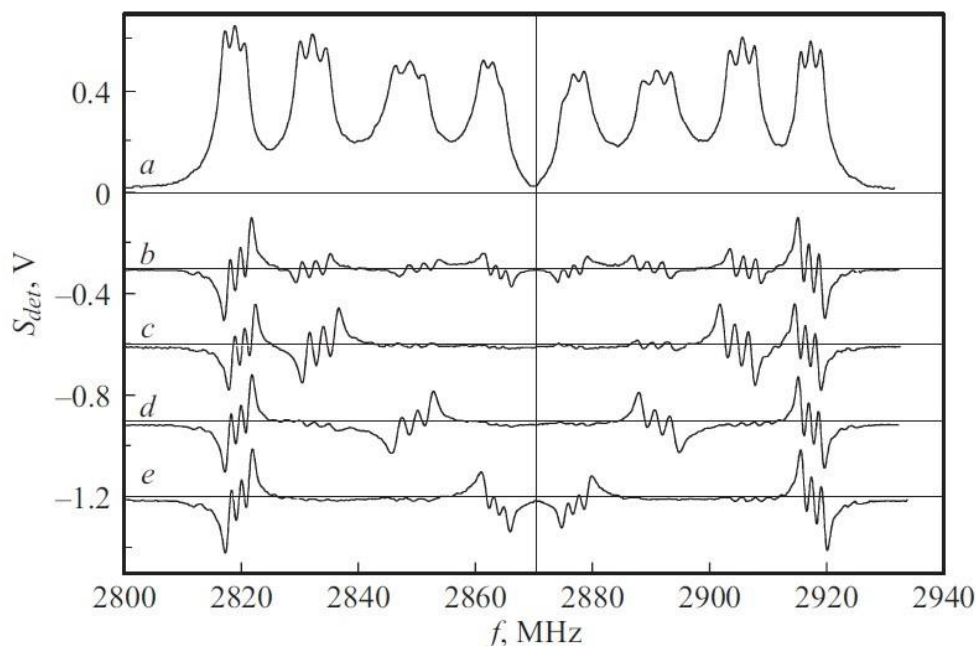


Рис. 3.1 Панорамы спектра ОДМР NV – центров в алмазе при $B=4$ мТл: (а) – амплитудная модуляция СВЧ-поля; (б) – модуляция магнитного поля в направлении $\langle 111 \rangle$; (с) – модуляция магнитного поля в направлениях $\langle 110 \rangle$, $\langle 101 \rangle$, $\langle 011 \rangle$ [100].

Предлагаемый нами в [A2] магнитометрический датчик относится к классу M_z магнитометров [10], детектирующих сигнал разности населенностей и, как правило, использующих частотную модуляцию для привязки радиочастотного (СВЧ) поля к резонансной линии. Недостаток этого метода в применении к спектру ОДМР в алмазе заключается в том, что он не позволяет идентифицировать резонансы в спектре, а в случае их перекрытия оказывается вообще неприменим; для обеспечения работоспособности датчика требуется разработать методы, обеспечивающие эффективное разделение или подавление сигналов ОДМР от центров выбранных ориентаций. С этой целью вместо модуляции частоты СВЧ поля нами была использована модуляция магнитного поля: на измеряемое поле \vec{B} накладывалось слабое переменное поле \vec{B}_{mod} . Согласно (1.23) частоты переходов центра с определенной ориентацией зависят от величины проекции магнитного поля на ось этого центра, следовательно, выбором направления переменного поля можно усиливать или ослаблять отклики ОДМР, соответствующие разным ориентациям NV центров. Так, ориентируя \vec{B}_{mod} в направлении $\langle 111 \rangle$, можно подчеркнуть одну линию из четырех, остальные три при этом

сохраняют значительную амплитуду (Рис. 3.1(b)). Но ориентируя \vec{B}_{mod} в направлениях $\langle 110 \rangle$, $\langle 101 \rangle$, $\langle 011 \rangle$, можно выборочно подавлять два отклика из четырех (Рис. 3.1(c-e)). Соответственно, модулируя разнонаправленные поля на разных частотах, можно организовать несколько независимых петель обратной связи – подобный метод был использован в схеме векторного He – магнитометра [105].

Похожий метод был предложен нами для NV магнитометрического датчика в [100] и развит в [A2]. Использование модулирующих полей, приложенных вдоль диагоналей граней куба, т.е. направлений $\langle 110 \rangle$, $\langle 11\bar{0} \rangle$, $\langle 101 \rangle$, $\langle 10\bar{1} \rangle$, $\langle 011 \rangle$, $\langle 01\bar{1} \rangle$, позволяет исключить области «мертвых» угловых зон, возникающих в случае перекрытия двух и даже трех резонансных линий, что существенно упрощает спектр (Рис. 3.1(b-e)). Информации, содержащейся в регистрируемых сигналах, оказывается достаточно для измерения трех компонент поля во всех случаях, кроме случаев перекрытия четырех резонансных линий, реализующихся, когда вектор \vec{B} направлен вдоль одного из ортов решетки $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$. На Рис. 3.2 представлено угловое распределение (а) чувствительностей NV центров к вектору внешнего поля \mathbf{B} , и (б) зон, возникающих при пересечении двух, трёх и четырех резонансных линий.

Будем считать, что резонансы перекрываются, если расстояние между ними в шкале частот меньше, чем эффективная полуширина резонансного триплета Γ_t , которая, если пренебречь ядерным зеемановским расщеплением, примерно равняется сумме сверхтонкого расщепления $A_{||}$ и собственной полуширины линии $\Gamma = 1/T_2^*$. При этом «мертвые» зоны в угловом пространстве (на условной единичной сфере) представляют собой области, характерный размер которых r определяется отношением Γ_t к величине γB_i зеемановского расщепления: $r = \Gamma_t / (\gamma \cdot B)$.

Далее мы будем считать, что магнитное поле достаточно велико для того, чтобы выполнялось соотношение $r \ll 1$. Соответственно, зоны, возникающие при перекрытии двух резонансных линий, при уменьшении r стремятся к окружностям, а зоны, возникающие при перекрытии трех или четырех резонансных линий – к точкам.

Оценим степень подавления «мертвых» зон в предложенной конфигурации. «Мертвые» зоны в стандартной схеме представляют собой (Рис. 3.2(b)) девять кольцеобразных поясов, соответствующих двойным пересечениям, восемь шестиугольных областей, соответствующих тройным пересечениям, и шесть областей сложной звездообразной формы, соответствующих четверным пересечениям, причем тройные и четверные пересечения являются геометрическими подмножествами двойных.

Учтем конечную ширину $2r$ каждого пояса на единичной сфере. Коэффициент «2» здесь возникает вследствие того, что при пересечении i -го и j -го частота i -го резонанса может быть как меньше, так и больше частоты j -го резонанса. При этом площадь одного «пояса» (области двукратного пересечения) равна $S_2 = 4\pi r$.

Каждая область пересечений более высоких порядков может быть вписана в круг радиусом $\sqrt{2}r$, площадь которого равна $S_{cross} = \pi(\sqrt{2}r)^2 = 2\pi r^2$. Будем считать, что площадь одной области равна S_{cross} (оценка сверху).

Оценим площадь всех областей пересечения, учитывая, что в каждой точке тройного пересечения сходятся 3 пояса, а в каждой точке четверного пересечения – 4: $S_{all} = 9S_2 - 12S_{cross} - 2 \cdot 8S_{cross} - 3 \cdot 6S_{cross} = 9S_2 - 46S_{cross}$.

Оценим площадь всех областей четверных пересечений, которые невозможно устранить предложенным методом: $S_{cross4} = 6S_{cross} = 12\pi r^2$.

Таким образом, уменьшение площади пересечений происходит в k раз, где $k = S_{all}/S_{cross4} = (9S_2 - 46S_{cross})/6S_{cross} = 3/r - 23/3$. При достаточно большом отношении зеемановского расщепления к эффективной ширине триплета ($r \ll 1$) вторым слагаемым можно пренебречь, и тогда:

$$k = \frac{3}{r} = 3 \frac{(\gamma \cdot B)}{\Gamma_t}. \quad (3.2)$$

В пространстве векторов магнитного поля зоны, соответствующие четверным пересечениям, можно аппроксимировать цилиндрами, радиус которых равен Γ_t/γ , а оси проходят через начало координат и направлены вдоль ортов решетки (см. Рис. 3.3). Также к «мертвым» зонам может быть отнесена зона слабого поля, в которой $B \leq E/\gamma$, представляющая собой сферу с центром в начале координат и радиусом $R \approx E/\gamma$ (см. Рис. 3.3). Возможный метод исключения (точнее, смещения) таких зон – добавление постоянного магнитного поля.

Амплитуда модулирующего магнитного поля B_{mod} также является важным параметром в работе такого устройства. Зависимость вида дискриминационных кривых от B_{mod} показана на Рис. 3.4. При больших значениях $B_{mod} > 0.5$ мТл линии триплета не разрешены, при уменьшении B_{mod} до величин < 0.15 мТл триплет становится хорошо разрешен. Отсюда можно сделать вывод, что в первом случае удобно осуществлять поиск резонансной линии и осуществлять привязку частоты СВЧ поля к ее центру, а во втором случае можно переходить к стабилизации по центральной линии триплета.

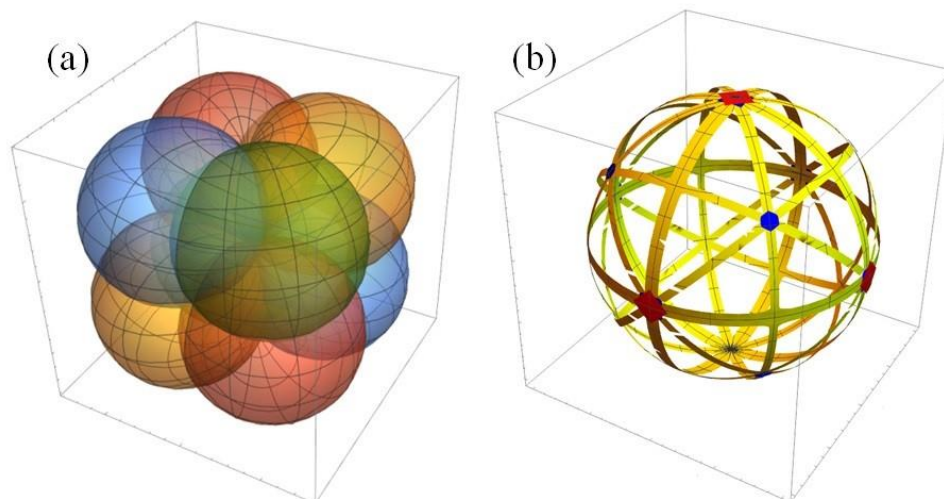


Рис. 3.2 (а) Угловое распределение чувствительностей NV центров к вектору внешнего поля B ; четырьмя цветами обозначены четыре направления осей NV центров. Пересечения поверхностей соответствуют пересечению резонансных линий и «мертвым» зонам. (б) Угловое распределение «мертвых» зон: желтый цвет – пересечение двух резонансных линий, синий цвет – пересечение трех линий, красный цвет – пересечение четырех линий. Все поверхности спроецированы на единичную сферу.

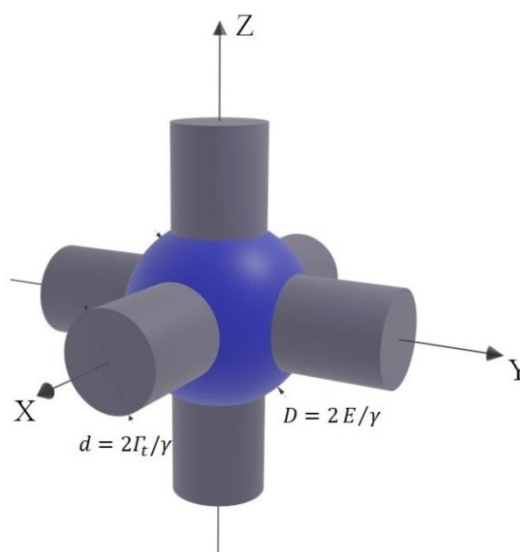


Рис. 3.3 Визуализация «мертвых» зон датчика, т.е. значений вектора магнитного поля, в которых датчик частично или полностью теряет чувствительность к изменениям магнитного поля; $d = 2\Gamma_t/\gamma$ – удвоенное значение полуширины резонансного триплета ОДМР, $D = 2E/\gamma$ – удвоенное значение параметра поперечного расщепления в нулевом поле.

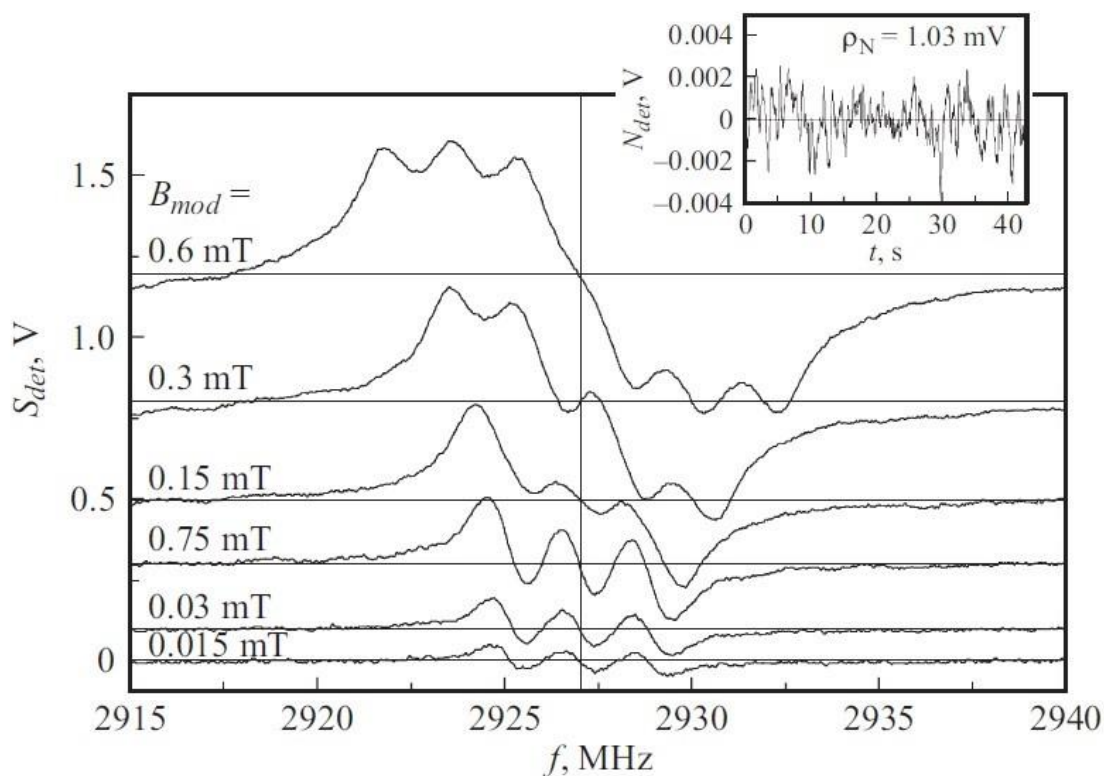


Рис. 3.4 Отклик от одного резонансного триплета при различных значениях амплитуды модулирующего магнитного поля B_{mod} . На вставке – запись шума при отстроенном от резонанса источнике СВЧ – поля, полоса интегрирования 1 Гц [100].

3.2. Методика комбинированного возбуждения ОДМР в NV центрах в кристалле алмаза для прецизионного измерения компонент вектора магнитного поля

На данном этапе мы поставили задачу повышения чувствительности векторного микромагнитометрического датчика постоянного поля до значений, позволяющих ему успешно конкурировать как с NV датчиками переменных полей, так и с микроустройствами, использующими другие принципы измерения магнитного поля.

На Рис. 3.6(a) штрих-пунктирной линией приведена экспериментальная запись триплета, соответствующего переходу $|m_s = 0\rangle \leftrightarrow |m_s = -1\rangle$ в магнитном поле $B = 4$ мТл, ориентированном так, чтобы максимально избежать переналожения линий спектра. Зеемановский сдвиг ядерных уровней в этом поле не превышает 12 кГц. Пунктиром на Рис. 3.6(a) показан результат аппроксимации спектра тремя лоренцевскими контурами; компоненты триплета, характеризующиеся полушириной (1.7 ± 0.1) МГц пронумерованы в соответствии с

Рис. 3.5. Спектральная плотность шума в полосе 1 Гц составила $\rho_N = 0.9$ мВ (Рис. 3.6(с)). Для измерения магнитного поля обычно используется центральная компонента триплета $|m_s = 0\rangle$, $|m_I = 0\rangle \leftrightarrow |m_s = \pm 1\rangle, |m_I = 0\rangle$, так как положение ее вершины не смещается крыльями соседних линий.

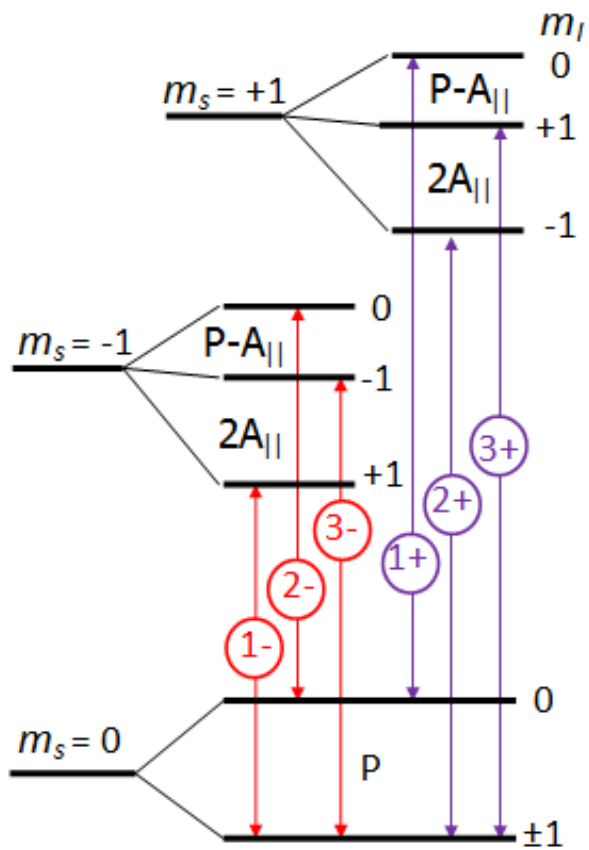


Рис. 3.5 Сверхтонкая структура СВЧ-переходов в основном состоянии NV центра. Компоненты резонансных триплетов 1-, 2-, 3- и 1+, 2+, 3+ пронумерованы в порядке возрастания частоты.

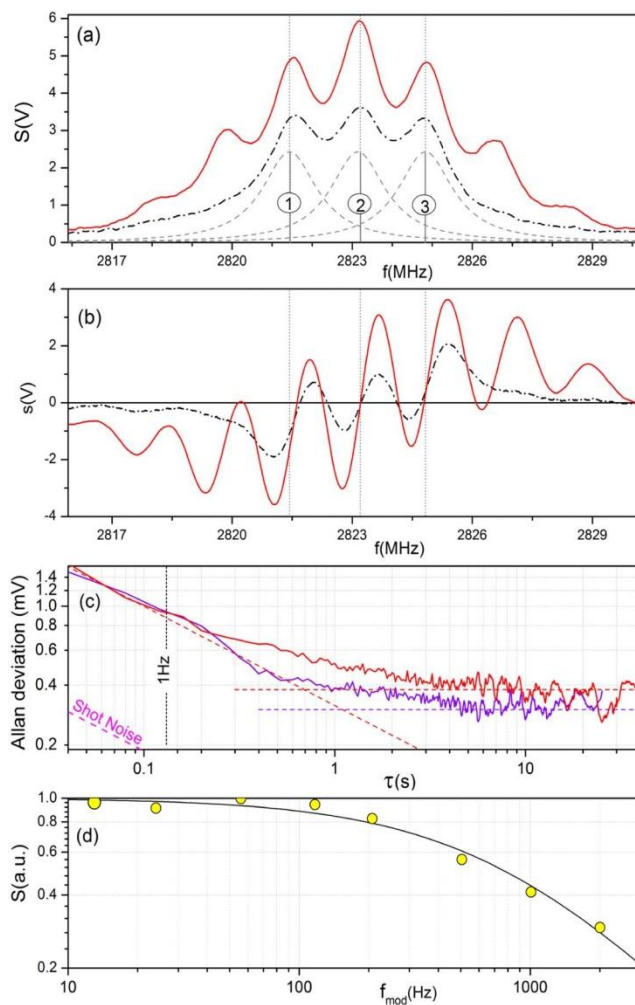


Рис. 3.6 (а) Штрих-пунктир – сигнал ОДМР, соответствующий переходу $|m_s = 0\rangle \leftrightarrow |m_s = -1\rangle$ при амплитудной модуляции резонансного СВЧ поля (эксперимент); пунктирная линия – аппроксимация тремя лоренцевскими контурами; сплошная линия – отклик от одного резонансного сверхтонкого триплета при комбинированном радиочастотном возбуждении всех трех компонент сверхтонкого триплета (эксперимент). (b) То же при частотной модуляции резонансного СВЧ поля. (c) Аллановская диаграмма шумов сигнального канала при отстроенном от резонанса СВЧ поле. (d) Амплитудно-частотная характеристика сигнала ОДМР. [A2]

Приведенные выше значения крутизны резонанса ($ds/df = 3.48 \text{ В/МГц}$) и спектральной плотности шума ($\rho_N = 0.9 \text{ мВ}$) для этой компоненты соответствуют чувствительности в компонентах вектора поля $\delta B = 4.6 \text{ нТл}\cdot\text{Гц}^{-1/2}$.

Здесь учтено, что измерение разности частот переходов $|m_s = 0\rangle \leftrightarrow |m_s = -1\rangle$ и $|m_s = 0\rangle \leftrightarrow |m_s = +1\rangle$ позволяет устранить температурную зависимость частоты резонанса, и вдвое (до $2\gamma_S = 56$ ГГц/Тл) увеличить отношение измеряемой частоты к проекции магнитного поля.

Очевидный недостаток данного метода регистрации – использование только тех NV центров, которые находятся на уровнях $|m_I = 0\rangle$; в отсутствие резонансного СВЧ поля это одна треть от общего количества NV центров. Далее, естественно ожидать, что поле, настроенное в резонанс переходам $|m_s = 0\rangle, |m_I = 0\rangle \leftrightarrow |m_s = \pm 1\rangle |m_I = 0\rangle$, в сочетании с оптической накачкой будет приводить к перекачке NV центров на уровни $|m_s = 0\rangle |m_I = \pm 1\rangle$, выводя их тем самым из процесса регистрации, и уменьшая сигнал.

Дополнительное повышение чувствительности было достигнуто за счет одновременного микроволнового возбуждения всех трех компонент сверхтонкого триплета. Для этого резонансное СВЧ поле было дополнительно модулировано на частоте $\Delta\nu_{HFS}$ и его спектр тем самым расщеплен на три компоненты. Как и ожидалось, это привело к изменению формы наблюдаемых резонансов (сплошная линия на Рис. 3.6(a)), т.к. каждая из трех компонент радиочастотного спектра при сканировании последовательно возбуждает все три компоненты триплета. Суммирование резонансных откликов приводит к росту центрального пика, и к росту общего сигнала за счет вовлечения сверхтонких уровней $|m_I = \pm 1\rangle$ и устранения нежелательного процесса перекачки на эти уровни. Как следствие, в 2.95 раз (до 10.27 В/МГц) была увеличена крутизна сигнала при оптимальных параметрах СВЧ поля (пунктирная и сплошная линии на Рис. 3.6(b)). В результате чувствительность к отдельной компоненте вектора поля достигла $\delta B = 1.5$ нТл·Гц^{-1/2}.

Предельная чувствительность схемы, ограниченная дробовым шумом фототока ($\rho_{ShotN} = 0.12$ мВ при фототоке $I_{ph} = 35$ мкА), составляет $\delta B = 0.3$ нТл·Гц^{-1/2}. Полоса частот $\Delta f = 100$ Гц устройства определяется временем T_1 ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$ с): $\Delta f \ll 1/2\pi \cdot T_1$.

3.3. Принципиальная возможность реализации магнитометрического датчика в слабых полях

Успешная реализация метода комбинированного возбуждения сверхтонких подуровней в случае достаточно больших (по сравнению с земным полем) магнитных полей дала основания полагать, что данный метод может позволить расширить диапазон чувствительности магнитометрического датчика на магнитные поля, сравнимые по величине с магнитным полем

Земли (20 – 70 мкТл). В слабых полях сверхтонкая структура NV центра, в свою очередь, оказывается замаскированной напряжениями и неоднородностями в кристалле алмаза, так что возможность таким образом справиться с падением чувствительность не была очевидной.

В процессе работы были отсняты серии спектров ОДМР для различных значений магнитного поля в диапазоне от 0.1 до 10 Гс для случая одночастотного ОДМР (Рис. 3.7) и с добавлением дополнительной модуляции (Рис. 3.8). Направление поля было выбрано таким образом, чтобы проекции поля на каждую из возможных ориентаций центра были одинаковы. Видно, что действие комбинированного возбуждения проявляется в полях больших, чем характерное земное поле, что говорит о несостоятельности данного метода в случае малых полей.

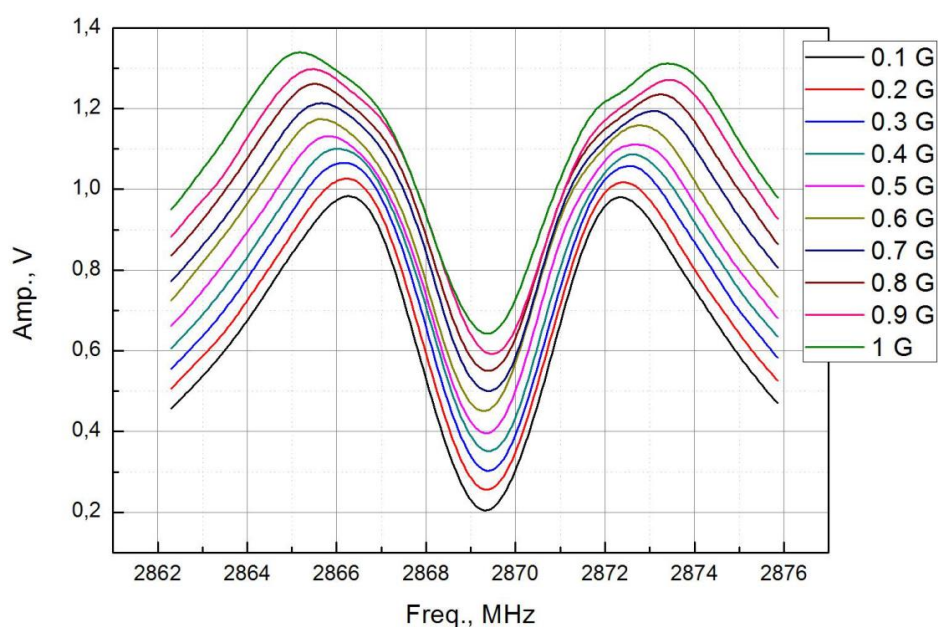


Рис. 3.7 Спектры ОДМР при одночастотном возбуждении для разных магнитных полей.

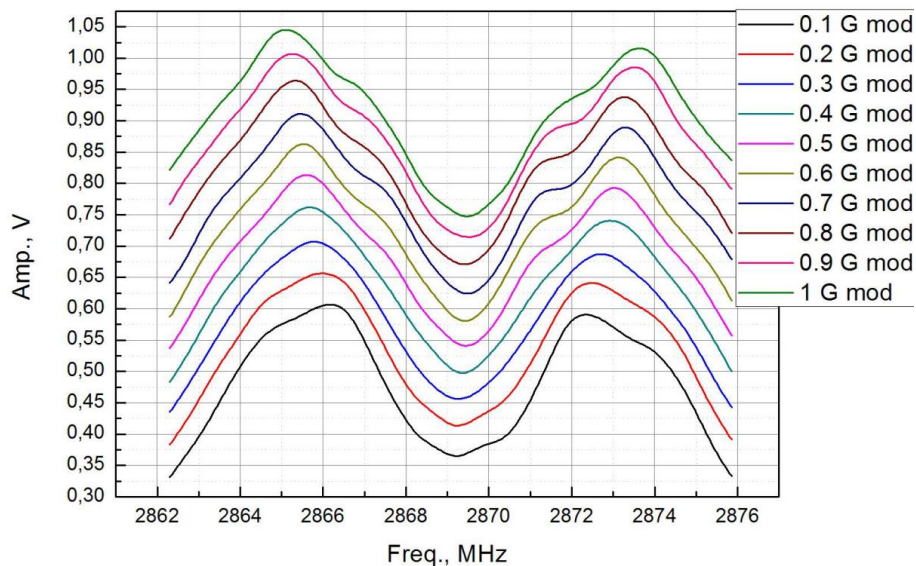


Рис. 3.8 Спектры ОДМР при комбинированном возбуждении для разных магнитных полей.

Чтобы понять, почему применение дополнительной модулирующей частоты оказывается неэффективным в земном поле, рассмотрим теоретически построенную в соответствии с (1.23) зависимость частот переходов (Рис. 3.9). При построении данной зависимости использовалось экспериментально определенное среднее значение параметра поперечного расщепления $E = 1.8$ МГц для используемого образца алмаза. Чтобы получить это значение, была измерена зависимость частоты внешнего пика сверхтонкого триплета от поля (см. черную пунктирную линию на Рис. 3.9). Из Рис. 3.9 следует, что частотный интервал между компонентами сверхтонкого триплета, почти постоянный в сильных магнитных полях, в слабых магнитных полях сильно зависит от величины поля, что в условиях локальной неоднородности приводит к неэффективности описанного ранее метода комбинированного СВЧ возбуждения.

Однако следует обратить внимание, что для каждого отдельного направления один из сверхтонких переходов в нулевом поле сохраняет практически линейную зависимость от величины поля. Это можно использовать, если каким-то образом подавить сигналы ОДМР, соответствующие двум другим сверхтонким переходам. На графике частотной зависимости (Рис. 3.9) видно, что при определенном значении магнитного поля оба перехода, требующие подавления, имеют одну частоту (точка пересечения обведена красным). Поэтому мы предположили, что, воздействуя на кристалл дополнительным СВЧ полем на этой частоте, можно опустошить уровни, соответствующие этим переходам (или, по крайней мере, выровнять населенности этих уровней), и тем самым уменьшить отклик от этих уровней на возбуждение основным СВЧ полем, и увеличить контраст суммарного сигнала ОДМР.

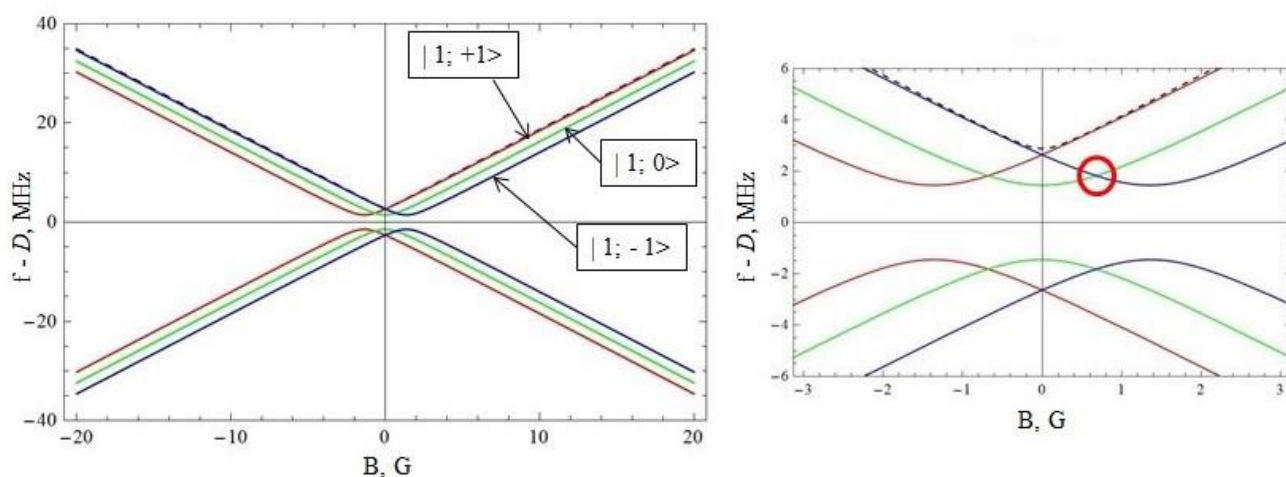


Рис. 3.9 Зависимость частот переходов относительно параметра D между уровнями сверхтонкой структуры от внешнего магнитного поля: красная линия – переход с уровня $m_s = 0, m_l = 1$ на уровень $m_s = \pm 1, m_l = 1$; зеленая линия – переход $|0, 0\rangle \leftrightarrow |\pm 1, 0\rangle$; синяя линия – переход $|0, -1\rangle \leftrightarrow |\pm 1, -1\rangle$; штриховая линия – экспериментально измеренная зависимость.

С целью экспериментальной проверки выдвинутого предположения образец был помещен в магнитное поле 70 мкТл и нами была предпринята попытка использовать сильное дополнительное СВЧ поле на резонансной частоте для двух из трех СТС переходов ($|0, 0\rangle \leftrightarrow |1, 0\rangle$ и $|0, -1\rangle \leftrightarrow |1, -1\rangle$ – красный кружок на Рис. 3.9). Предполагалось, что результатом воздействия сильного СВЧ будет появление провалов в распределении населенностей, и подавление вкладов в сигнал ОДМР от соответствующих переходов. Вторым СВЧ полем предполагалось опрашивать переход $|0, 1\rangle \leftrightarrow |1, 1\rangle$, сохраняющий в нулевом поле линейную зависимость от величины поля. На Рис. 3.10 представлены полученные спектры двух крыльев сигнала ОДМР, соответственно – слева переходы на спиновый подуровень $m_s = -1$, справа $m_s = +1$. Можно заметить, что с увеличением амплитуды выравнивающего поля прослеживается некоторое изменение формы пика, однако оно незначительно: не происходит полного подавления вклада соответствующих переходов. Рис. 3.10 можно сравнить с теоретически рассчитанным спектром: графики на Рис. 3.11 показывают, как предположительно должен выглядеть спектр ОДМР при разной степени подавления нежелательных переходов. Результат оказался существенно слабее ожидаемого; вскоре сходный метод «выжигания», дополненный использованием циркулярно-поляризованного микроволнового излучения и образца алмаза с низким содержанием ^{13}C , был успешно применен в [82], что вынудило нас прекратить работы в этом направлении.

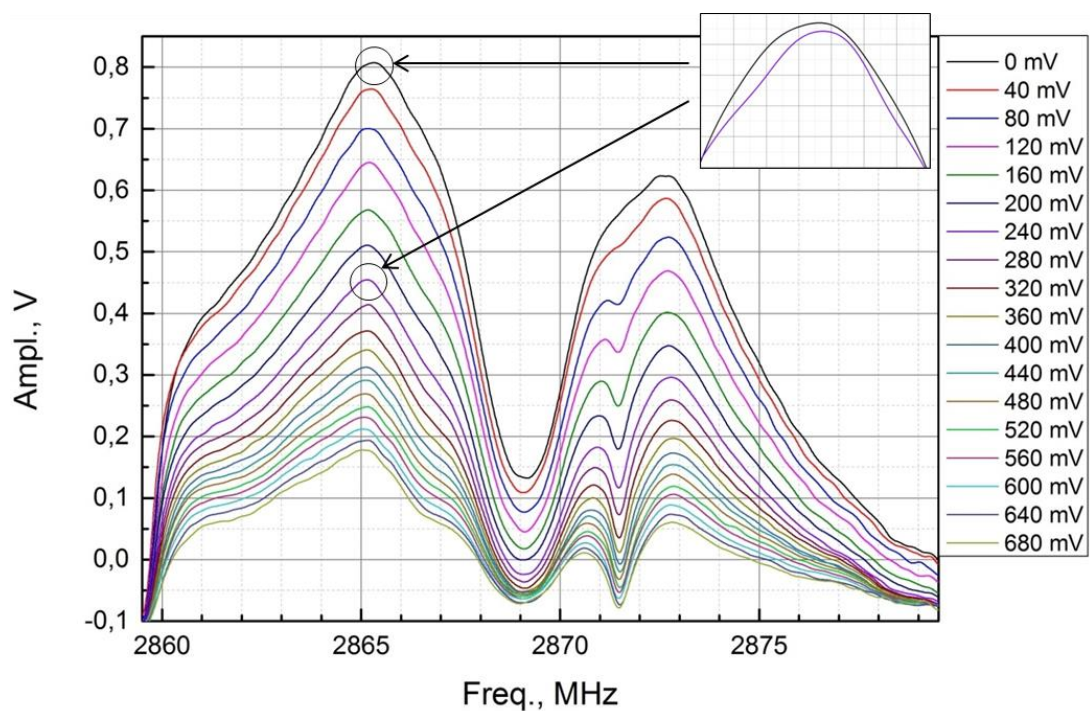


Рис. 3.10 Спектры ОДМР образца в магнитном поле для разных значений амплитуды «выжигающей» частоты. Магнитное поле $B = 0.7$ Гс приложено в направлении $[100]$ кристаллической решетки.

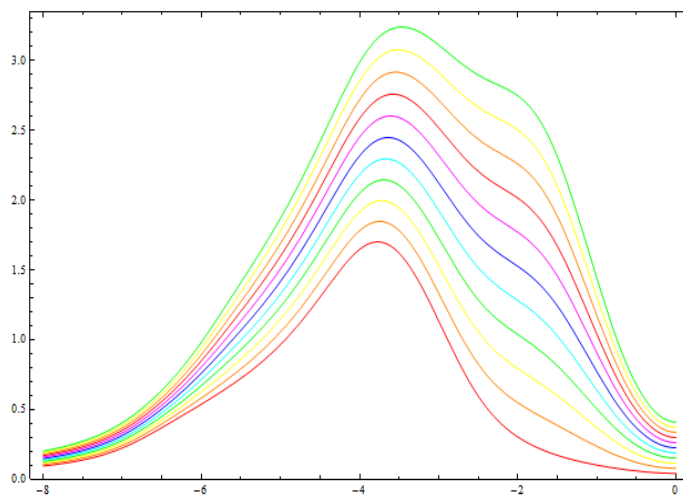


Рис. 3.11 Теоретические спектры ОДМР в магнитном поле для разных значений амплитуды второго СВЧ поля (частота 2871.5 МГц).

Спектры на Рис. 3.11 были получены в рамках проведенного численного моделирования ОДМР спектров. Наша модель учитывает, что спектр ОДМР однонаправленных NV центров представляет собой сумму шести неоднородно уширенных контуров, центральные частоты которых задаются выражением (1.23). Сравнение модели с экспериментом, представленное на

Рис. 3.12, подтверждает её работоспособность, она может быть полезна в случае численного моделирования спектров для полей выше земного. Для численного моделирования поведения NV центра в нулевых и малых (порядка земного) магнитных полях необходима более сложная теоретическая модель.

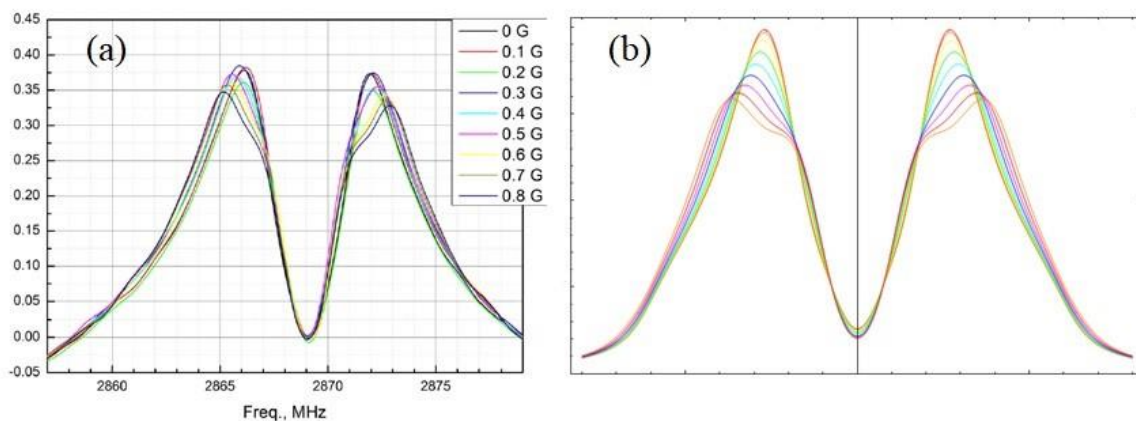


Рис. 3.12 Спектры ОДМР для разных значений магнитного поля: а) полученные в эксперименте, б) построенные теоретически с учетом однородного и неоднородного уширений.

3.4. Выводы

В результате данного исследования была разработана схема макета трехкомпонентного квантового магнитометра сверхвысокого разрешения, использующая:

1. балансную схему с одновременным опросом магнитных переходов $|m_s = 0\rangle \leftrightarrow |m_s = -1\rangle$ и $|m_s = 0\rangle \leftrightarrow |m_s = +1\rangle$ и вычислением разности их частот, позволяющую исключить температурную зависимость показаний датчика;
2. векторную многочастотную модуляцию магнитных полей, обеспечивающую максимально уверенную идентификацию резонансных линий и исключение области «мертвых» угловых зон сенсора, возникающих в случае перекрытия двух и даже трех резонансных линий;
3. методику комбинированного СТС-возбуждения ОДМР, позволяющую втрое увеличить контраст центрального резонанса в сверхтонком триплете, и выделить его на фоне расположенных на расстоянии ~ 2.2 МГц соседних резонансов, а в сверхслабых полях – на фоне широкой подложки.

В результате в кристалле объемом $\sim 0.01 \text{ мм}^3$, укрепленном на торце оптоволокна, в частотном диапазоне $0 \div 100 \text{ Гц}$ впервые была продемонстрирована чувствительность к компонентам вектора поля на уровне $1.5 \text{ нТл} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$.

Для квантовых дискриминаторов при прочих постоянных факторах чувствительность δB обратно пропорциональна корню из объема V [19], что позволяет для сравнения параметров использовать приведенную чувствительность $\delta B_V = \delta B \cdot V^{1/2}$. Для нашего NV магнитометрического датчика $\delta B_V = 5 \cdot 10^{-12} \text{ Тл} \cdot \text{см}^{3/2} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$; по этому критерию он почти на два порядка превосходит векторный КМОН [106] и приближается к параметрам скалярных КМОН [104], существенно превосходя как первые, так и вторые по критерию пространственного разрешения.

Следует также отметить, что сочетание достигнутой в рамках данного проекта магнитометрической чувствительности с линейным разрешением порядка 0.1 мм и полосой частот $(0 \div 100) \text{ Гц}$ позволяет говорить о целесообразности использования векторного NV магнитометрического датчика, в частности, в задачах медицины и микробиологии.

4. ОДМР в алмазе при возбуждении ВЧ полем

В связи с особым интересом к применению квантовой магнитометрии в биологии и медицине встал вопрос о возможности исключения СВЧ поля из схемы магнитометрического датчика. На данном этапе работы был исследован отклик NV центра на одночастотное ВЧ возбуждение ОДМР в алмазе [A4]. В результате нам удалось зарегистрировать ультразвукий (~7 кГц) резонанс, который возбуждается и оптически детектируется в объемном образце алмаза в слабых (0 – 10 мТл) магнитных полях с использованием единственного ВЧ поля.

4.1. Ультразукий ядерный спиновый резонанс

Как упоминалось ранее, структура уровней основного состояния NV центра 3A_2 определяется гамильтонианом (1.6); как было отмечено выше, значение параметра поперечного расщепления в нулевом поле для используемого нами образца алмаза равно $E = 1.8$ МГц. На Рис. 4.1 представлены рассчитанные исходя из (1.6) частоты ядерных переходов для алмаза с известным параметром E . Все эти переходы, за исключением двух чисто ядерных $|0, 0\rangle \leftrightarrow |0, \pm 1\rangle$, сильно зависят от магнитного поля и поэтому должны уширяться неоднородным магнитным полем в кристалле.

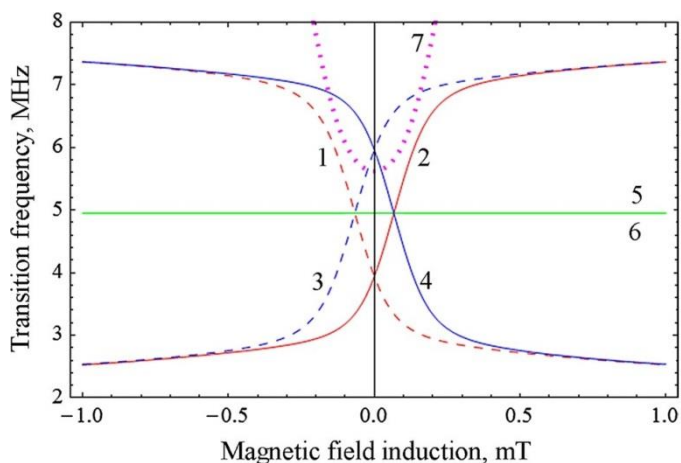


Рис. 4.1 Расчетные частоты ядерных переходов в кристалле алмаза с $E = 1.8$ МГц. **1, 2** – $|1, 1\rangle \leftrightarrow |1, 0\rangle$ и $|1, 0\rangle \leftrightarrow |1, -1\rangle$ переходы; **3, 4** – $|-1, 1\rangle \leftrightarrow |-1, 0\rangle$ и $|-1, 0\rangle \leftrightarrow |-1, -1\rangle$; **5, 6** – $|0, 0\rangle \leftrightarrow |0, \pm 1\rangle$; **7** – электронно-ядерный переход с изменением спина $|1, -1\rangle \leftrightarrow |-1, 1\rangle$. [A4]

Совершенно не очевидно, что эти резонансы могут наблюдаться в спектре ОДМР при ВЧ возбуждении без управляющего СВЧ поля: для этого необходимо, чтобы оптическая накачка создавала разность населенностей не только между электронными, но и между ядерными

(точнее, сверхтонкими) $|0, 0\rangle$ и $|0, \pm 1\rangle$ уровнями. Возможность того, что оптическое излучение приводит к изменению населенностей уровней, соответствующих разным ориентациям ядерного спина, неочевидна; однако в других веществах уже наблюдались соответствующие спектры, например см. [107].

Для проверки этого предположения в схеме экспериментальной установки были произведены изменения: СВЧ тракт отключен, а образец помещен в ВЧ катушку. На спектрах, полученных в первых экспериментах, не было никаких признаков резонанса, соответствующего ядерному переходу $|0, 0\rangle$ и $|0, \pm 1\rangle$. Однако после многократного замедления скорости сканирования частоты ВЧ поля ситуация кардинально изменилась: в ОДМР спектре, полученном в нулевом магнитном поле (Рис. 4.2) были обнаружены как 1) широкий провал на частоте ~ 5.6 МГц, который в соответствии с Рис. 4.1 можно с большой долей вероятности сопоставить с электронно-ядерным переходом с изменением спина $|1, -1\rangle \leftrightarrow |-1, 1\rangle$, так и 2) узкий пик на частоте 4.95 МГц, относящийся к ядерному переходу $|0, 0\rangle$ и $|0, \pm 1\rangle$.

Зависимость ширины резонансной линии $\Gamma/2\pi$ от амплитуды ВЧ поля E_{RF} (Рис. 4.3) записывалась в поле 1 мТл, так как в меньших полях амплитуда сигнала падает (Рис. 4.4(а, с)), а в больших полях наблюдается расщепление резонансной линии вследствие эффекта Зеемана (Рис. 4.4 (а)). В предположении, что резонанс может быть описан уравнениями Блоха [108], была произведена аппроксимация полученной зависимости функцией $\Gamma = (\Gamma_0^2 + V^2)^{1/2}$, где $V = \Omega \cdot (T_1/T_2)$, и $\Omega \sim E_{RF}$ – частота Раби. Экстраполированная (после вычитания радиочастотного уширения) к нулю амплитуды ВЧ поля ширина линии резонанса составила 6.8 кГц, что соответствует времени поперечной релаксации $T_2^* = 23$ мкс. Частота среза сигнала ОДМР $f_{cut} = 220$ Гц ограничена временем продольной релаксации $T_1 \geq 1/(2\pi \cdot f_{cut}) = 720$ мкс.

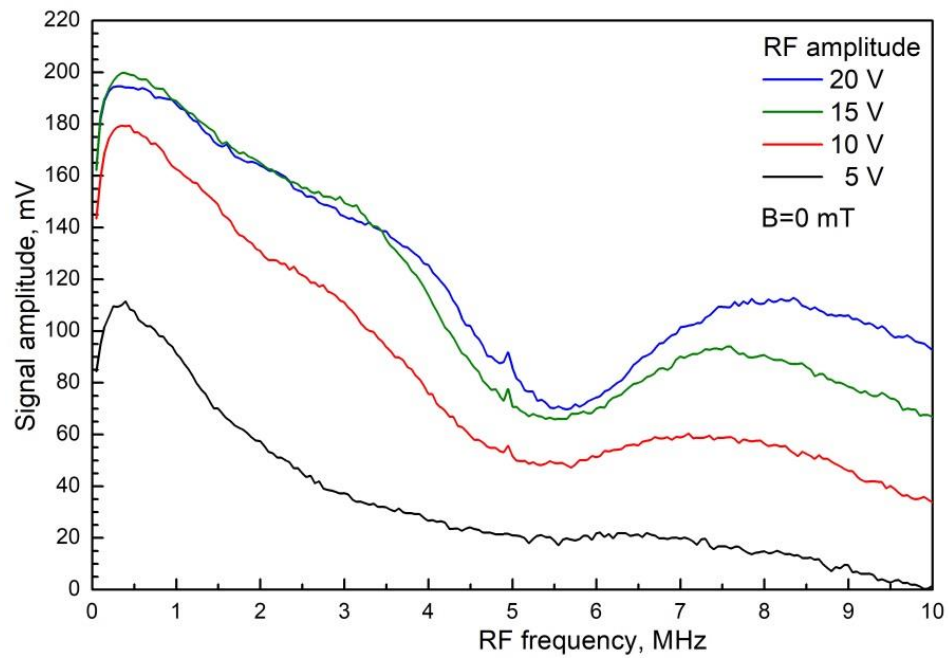


Рис. 4.2 ВЧ ОДМР спектры в нулевом магнитном поле, записанные при разных значениях амплитуды ВЧ поля. [A4]

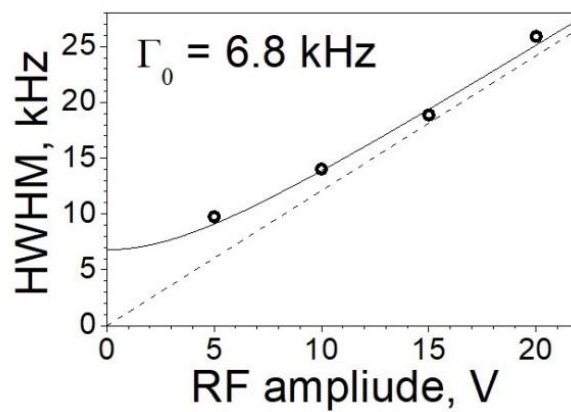


Рис. 4.3 Зависимость ширины резонанса от амплитуды ВЧ поля при $B = 1$ мТл. [A4]

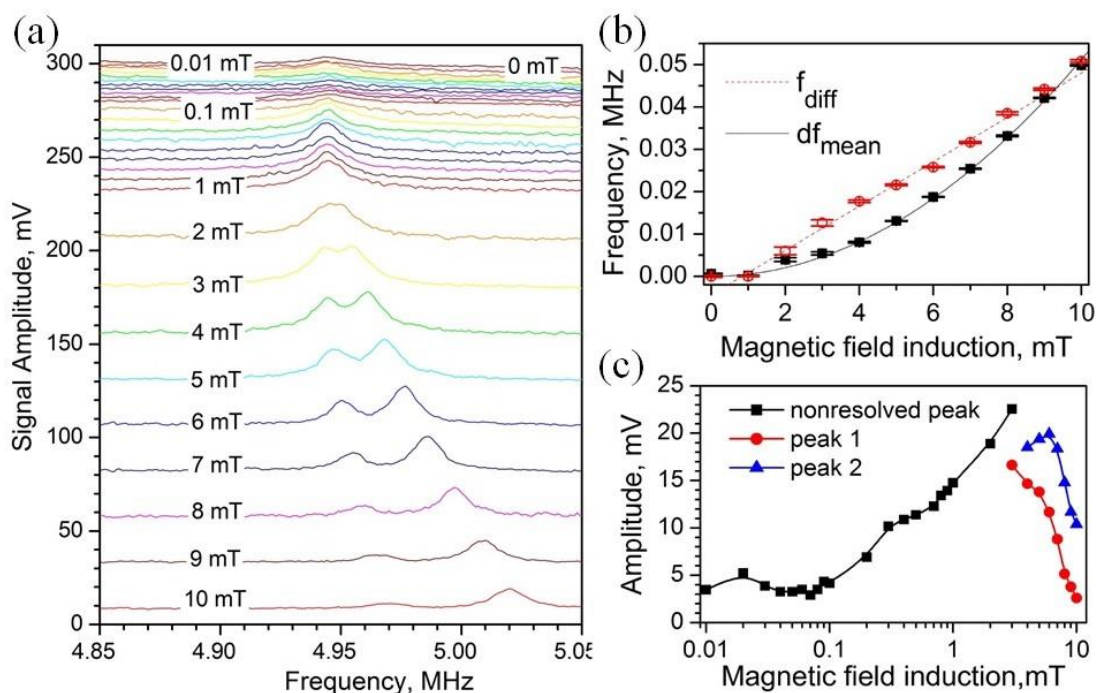


Рис. 4.4 (a) ВЧ ОДМР спектры, записанные при разных значениях магнитного поля; (b) Разница частот между двумя резонансами $f_{diff} = f_2 - f_1$ и сдвиг средней частоты резонансов $df_{mean} = (f_2 + f_1)/2 - P_0$ ($P_0 = 4.9447$ МГц); (c) зависимость амплитуды от магнитного поля. [A4]

Для проверки предположения о том, что наблюдаемые резонансы действительно соответствуют ядерному переходу $|0, 0\rangle \leftrightarrow |0, \pm 1\rangle$, ОДМР спектр был снят при значениях внешнего магнитного поля от 0 до 10 мТл (Рис. 4.4). Направление магнитного поля было ограничено геометрическими особенностями соленоида, необходимого для создания магнитных полей от 2 до 10 мТл. В результате вектор поля был отклонен на несколько градусов от направления одного из ортов кристаллической решетки алмаза и, следовательно, регистрируемый сигнал включал в себя отклики от всех возможных NV центров в образце, независимо от их ориентации. Отношение сигнал/шум, во-первых, было ограничено шумами лазерного модуля, а во-вторых, низкой амплитудой ВЧ, выбранной таким образом, чтобы предотвратить уширение резонансной линии.

Как следует из Рис. 4.4(b), расщепление резонансной линии линейно растет с ростом магнитного поля. Значение расщепления f_{diff}/dB соотносится с гироманнитным отношением $\gamma/2\pi = (2.6 \pm 0.4)$ кГц/мТл и соответствует значению ядерного g -фактора $g_N = (0.34 \pm 0.05)$, которое на 15% меньше ожидаемого. Расхождение, предположительно связанное с неточностью расчета величины магнитного поля в соленоиде, лежит в пределах экспериментальной ошибки, что позволяет сопоставить резонансы с переходом $|0, 0\rangle \leftrightarrow |0, \pm 1\rangle$. Помимо расщепления

резонансных линий магнитное поле также и сдвигает их, в результате чего зависимость квадрупольного расщепления от магнитного поля оказывается параболической: $P = P_0 + P_2 \cdot B^2$, где $P_0 = (4.9447 \pm 0.0002)$ МГц (что хорошо согласуется с [56,109]), и $P_2 = (512 \pm 6)$ Гц/мТл². Квадратичный сдвиг еще требует теоретического и экспериментального объяснения, как и асимметрия в амплитуде резонансов (Рис. 4.4(а,с)). Однако, исходя из особенностей взаимодействия центра с ядрами ¹³С (см. Главу 1), можно сделать предположение, что оно оказывает влияние на наблюдаемые особенности спектра. Данное предположение требует дополнительного исследования.

4.2. Выводы

Данный эксперимент демонстрирует возможность создания и детектирования ядерной ориентации чисто оптическими методами без использования СВЧ поля; при этом неожиданной оказалась возможность осуществлять сверхтонкую накачку (иначе говоря, оптическими средствами ориентировать момент ядра) в состоянии с нулевой проекцией спина электрона ($S = 0$). Ультразвуковые резонансы могут наблюдаться в ОДМР сигнале при комнатной температуре и в слабых магнитных полях. Это может быть важным шагом к созданию простой и компактной схемы управления ядерным спином с целью квантовых вычислений, а также к разработке новых магнитометрических схем, не использующих СВЧ поля, для применения в биологии и медицине. Чувствительность таких схем еще только предстоит оценить: ядерное гироманнитное отношение почти на четыре порядка меньше электронного, но это может быть частично компенсировано более (на три порядка) узкими резонансными линиями. Простота ЯМР спектра и нечувствительность резонансных частот к направлению вектора магнитного поля также служат преимуществами в ряде магнитометрических приложений. Улучшение отношения сигнал/шум для наблюдаемых резонансов также остается предметом дальнейшей работы. В первую очередь, необходимо увеличить и стабилизировать мощность лазерного излучения, и оптимизировать параметры ВЧ антенны.

Прямые измерения магнитного поля посредством детектирования ядерного зеемановского расщепления возможны только в сильных магнитных полях, достаточных для разрешения резонансов (≥ 3 мТл в нашем случае). Данную проблему можно попытаться решить использованием более чувствительных методов детектирования, например когерентного пленения населенностей [50], в Λ – схеме, включающей $|0, 0\rangle$ и $|0, \pm 1\rangle$ ядерные подуровни.

5. Двухчастотное возбуждение (СВЧ+ВЧ) ОДМР

На данный момент существуют различные методы управления спиновыми состояниями отрицательно заряженных азотно-вакансионных центров, в том числе использующие сочетание СВЧ или ВЧ полей [56, 57, 109] для возбуждения электронных спиновых переходов и ВЧ полей для возбуждения ядерных спиновых переходов – как магнитозависимых, так и магнитонезависимых. Эти методы уже находят применение в метрологии магнитного поля и времени. Надо заметить, что упомянутые выше методы особенно эффективны в сильных магнитных полях, где происходит антипересечение уровней $|0\rangle$ и $|-1\rangle$ в возбужденном (в поле 0.05 Тл) или в основном (в поле 0.1 Тл) состоянии [51,52,53,57]. В то же время антипересечение в слабом [54] и нулевом магнитных полях также может быть использовано для управления спиновыми состояниями, также как и для возбуждения узких резонансов для метрологических приложений. На данном этапе работы осуществлялось двухчастотное (СВЧ+ВЧ) резонансное возбуждение ОДМР в NV центрах в алмазе в нулевом магнитном поле.

5.1. Энергетическая структура основного состояния NV центра в нулевых и слабых магнитных полях

Энергетическая структура NV центра в нулевом и ультраслабых магнитных полях гораздо сложнее, чем в сильных (Рис. 5.1), она содержит как пересечения, так и антипересечения уровней, частично замаскированные неоднородностью внутренних полей в кристалле. Каждый NV центр в объемном образце подвергается влиянию локального магнитного поля B_L , поперечная компонента этого поля вместе с напряжениями в кристалле вызывает эффект антипересечения уровней. Таким образом, чистые энергетические состояния $|\pm 1, 0\rangle$ при $B \approx 0$ смешиваются в суперпозиции:

$$\begin{aligned} |a\rangle &= a^- \cdot |-1, 0\rangle + a^+ \cdot |+1, 0\rangle \\ |b\rangle &= b^- \cdot |+1, 0\rangle + b^+ \cdot |-1, 0\rangle \end{aligned} \tag{5.1}$$

и чистые энергетические состояния $|\pm 1, \pm 1\rangle$ в суперпозиции:

$$\begin{aligned} |c\rangle &= c^- \cdot |-1, -1\rangle + c^+ \cdot |+1, -1\rangle \\ |d\rangle &= d^- \cdot |+1, -1\rangle + d^+ \cdot |-1, -1\rangle \\ |e\rangle &= e^- \cdot |-1, +1\rangle + e^+ \cdot |+1, +1\rangle \\ |f\rangle &= f^- \cdot |+1, +1\rangle + f^+ \cdot |-1, +1\rangle \end{aligned} \tag{5.2}$$

Зависимость уровней энергии и соответствующих частот от магнитного поля в слабых полях нелинейна. Данная структура детально была исследована в [54].

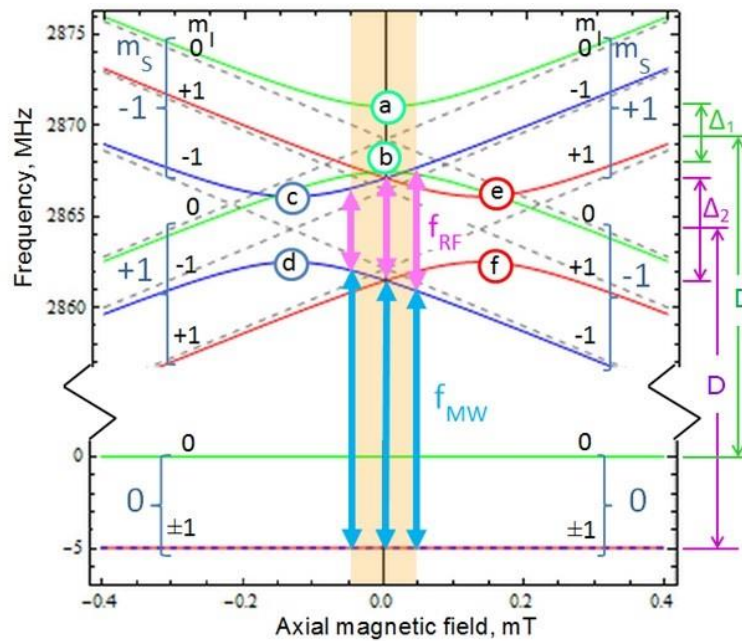


Рис. 5.1 Зависимость частот уровней основного состояния NV центра от внешнего магнитного поля при параметре поперечного расщепления $E=1.8$ МГц. Пунктирные линии – чистые квантовые состояния, сплошные линии – смешанные состояния. Стрелки отражают СВЧ и ВЧ управляющие поля. Закрашенная область – диапазон магнитного поля, где наблюдаются резонансы. [A3]

5.2. Экспериментальная реализация

В серии экспериментов возбуждался многочастотный ОДМР с использованием управляющего СВЧ поля f_{MW} в комбинации с дополнительным ВЧ полем f_{RF} . Чтобы выделить сигнал на фоне флуоресцентной подложки, была использована низкочастотная амплитудная модуляция СВЧ поля и синхронное детектирование на частоте модуляции. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

В результате первой серии экспериментов были получены спектры, представленные на Рис. 5.2, где явно можно выделить симметричные резонансы шириной около 0.5 МГц при минимальной интенсивности ВЧ поля, имеющие обратную по отношению к обычным резонансам ОДМР полярность, и появляющиеся при выполнении следующих условий [A3]:

$$f_{RF} \approx \Delta,$$

$$f_{MW} \pm \frac{1}{2}f_{RF} = D, \quad (5.3)$$

где $\Delta = (5.62 \pm 0.2)$ МГц. Ширины огибающей резонанса (Рис. 5.2(b)) по отношению к СВЧ и ВЧ полям равны $\Gamma_{MW}/2\pi = (0.7 \pm 0.1)$ МГц и $\Gamma_{RF}/2\pi = (1.4 \pm 0.2)$ МГц соответственно. Частоты этих резонансов оказались нечувствительны к магнитному полю.

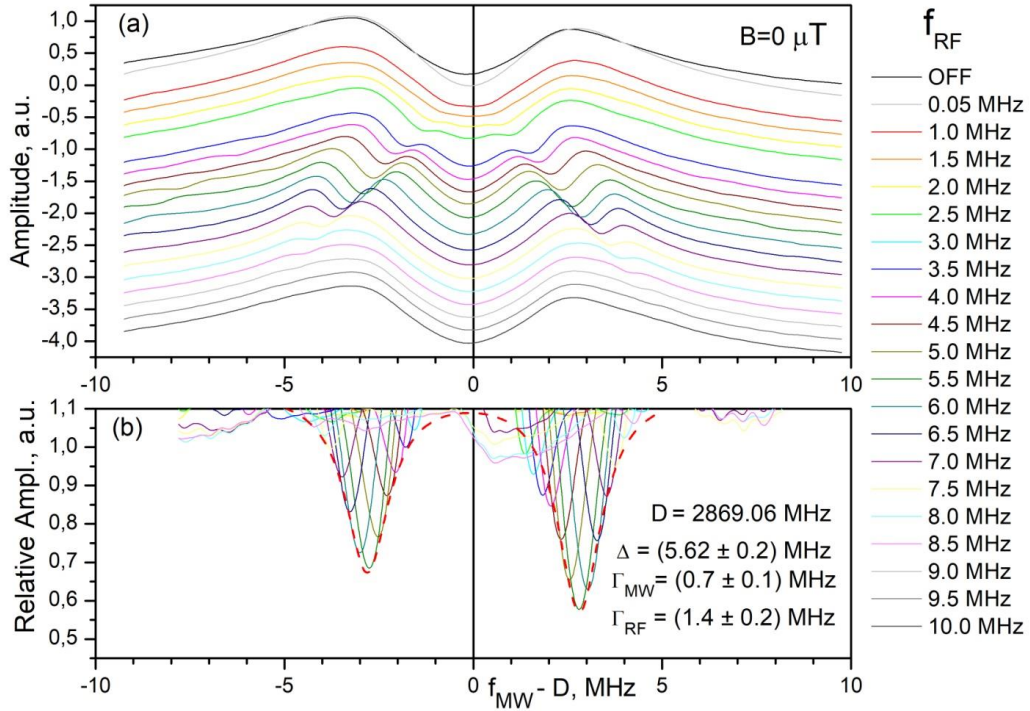


Рис. 5.2 (а) ОДМР спектры, записанные в нулевом магнитном поле при разных значениях f_{RF} ; верхняя кривая – нормальный сигнал ОДМР, два симметричных провала – наблюдаемые резонансы. (b) Огибающая наблюдаемых резонансов. [A3]

Опираясь на расчетную зависимость частот переходов (Рис. 5.1), было установлено, что Δ соответствует расщеплению между уровнями $|c\rangle, |e\rangle$ и $|d\rangle, |f\rangle$ при $B_L = 0$. Это означает, что наблюдаемые резонансы соответствуют переходам $|0, -1\rangle \leftrightarrow |d\rangle \leftrightarrow |c\rangle$ или $|0, +1\rangle \leftrightarrow |f\rangle \leftrightarrow |e\rangle$.

Многообразие подобных многочастотных резонансов, возникающих при антипересечении уровней в возбужденном состоянии в сильном магнитном поле (51 мТл) уже изучалось в [57]. Тем не менее, обнаруженные в рамках этой работы в нулевом поле резонансы имели некоторые особенности: знак резонансов был отличен от ожидаемого, механизм оставался не до конца понятен.

В следующих экспериментах модуляция из СВЧ канала была переведена в ВЧ канал, что привело к радикальному изменению формы резонансов (Рис. 5.3, Рис. 5.4 (красный пунктир)) [110].

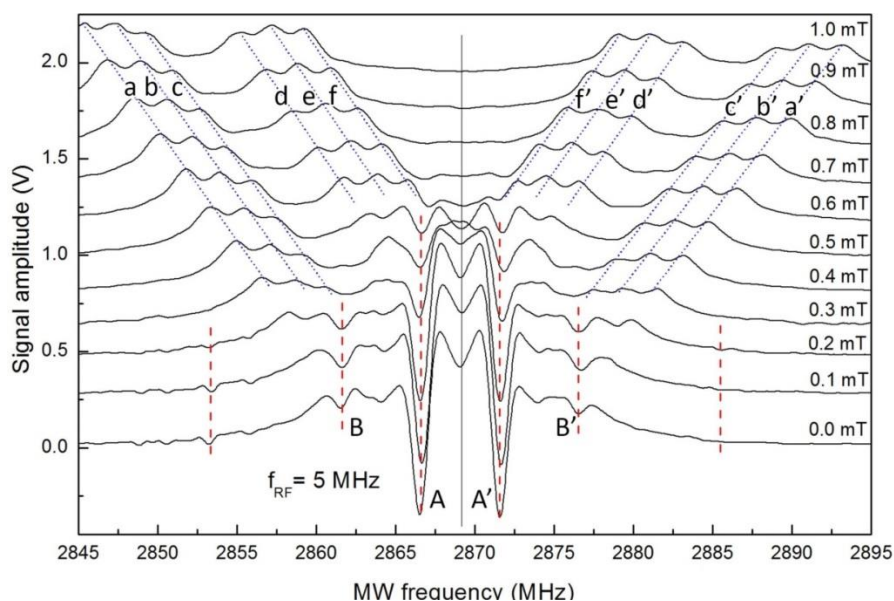


Рис. 5.3 ОДМР спектры, записанные во внешнем магнитном поле $B=(0 - 1)$ мТл, приложенном вдоль направления (100) кристалла алмаза, с дополнительным ВЧ возбуждением на частоте 5 МГц. [A6]

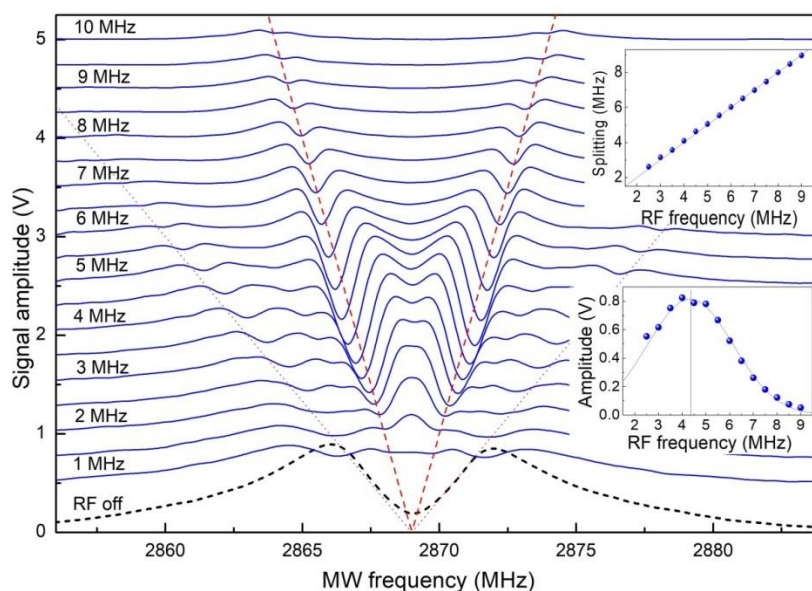


Рис. 5.4 ОДМР спектры, записанные в нулевом внешнем магнитном поле при разных значениях частоты ВЧ поля; черная пунктирная кривая – нормальный сигнал ОДМР. Вставки: зависимость расстояния между резонансами и амплитудами резонансов от частоты ВЧ поля. [A6]

Условия возникновения резонансов стало возможно уточнить:

$$f_{MW} \pm \frac{1}{2} n f_{RF} = D, \quad (5.4)$$

$$\nu_0 - \Delta < 2|f_{MW} - D| < \nu_0 + \Delta \text{ или}$$

$$\nu_0 - \Delta < f_{RF} < \nu_0 + \Delta,$$

где n – порядок резонансов, $\nu_0 = (4.34 \pm 0.02)$ МГц – центральная частота огибающей резонансов в шкале ВЧ и $\Delta = (2.14 \pm 0.04)$ МГц полуширина огибающей.

На Рис. 5.5 представлено сравнение спектров, полученных при амплитудной модуляции СВЧ и ВЧ поля, со спектром нормального ОДМР. Оказалось, что использование модуляции в ВЧ канале позволяет исключить из спектра подставку, вызванную сигналом нормального ОДМР, то есть вычесть из спектра с СВЧ модуляцией спектр нормального ОДМР.

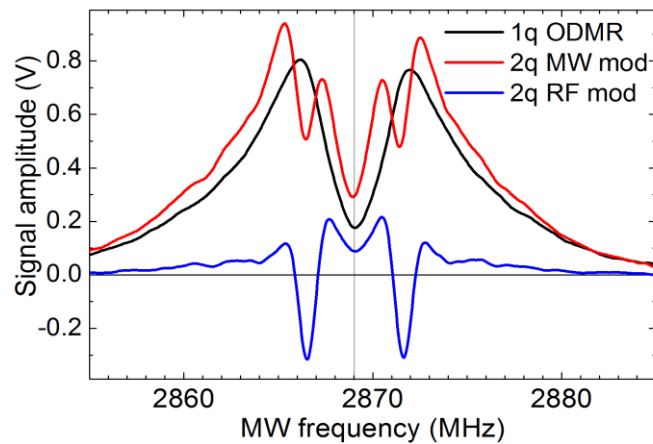


Рис. 5.5 ОДМР спектры, снятые в нулевом внешнем магнитном поле, при разных параметрах возбуждения. Черная линия – нормальный сигнал ОДМР; красная линия – сигнал ОДМР при добавлении ВЧ поля, модуляция в канале СВЧ; синяя линия – сигнал ОДМР при добавлении ВЧ поля, модуляция в канале ВЧ.

Дальнейшая работа, связанная с исследованием наблюдаемых резонансов, проводилась нами в сотрудничестве с теоретиками из группы Грегори Фукса (Gregory D. Fuchs) из Корнеллского университета, Итака, США. На тот момент ими уже была разработана численная модель отклика NV центра на многочастотные возбуждения, с помощью которой можно было интерпретировать наблюдаемые резонансы.

Чтобы выяснить происхождение наблюдаемых особенностей в спектре ОДМР, были проведены эксперименты как в нулевом, так и в слабом (< 1 мТл) магнитных полях. В первую очередь была исследована возможная зависимость наблюдаемого расщепления от магнитного

поля: спектр ОДМР был прописан при изменении внешнего магнитного поля $B = (0 - 1)$ мТл, направленного вдоль кристаллической оси $\langle 111 \rangle$ алмаза (Рис. 5.6(a)), частота управляющего ВЧ поля оставалась неизменной и была равна 5 МГц. По мере увеличения B резонансы постепенно затухают, а расстояние между ними остается равным частоте приложенного ВЧ поля и не зависит от B .

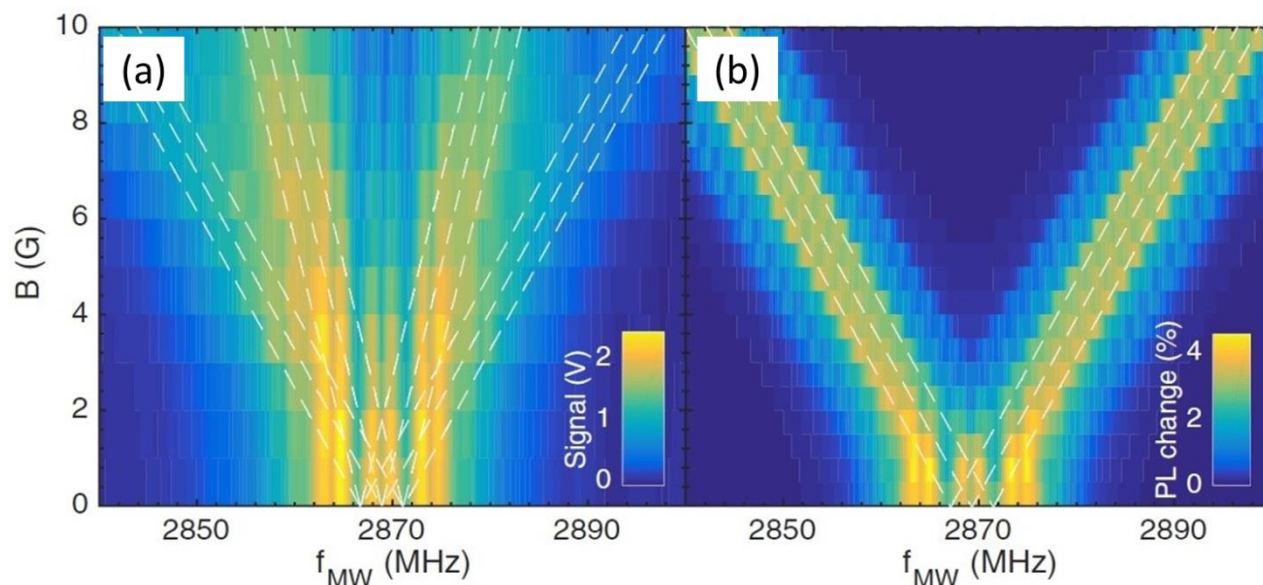


Рис. 5.6 (a) ОДМР спектры, записанные при внешнем магнитном поле $B = (0 - 1)$ мТл вдоль направления $\langle 111 \rangle$ кристаллической решетки с приложенным ВЧ полем на частоте $f_{RF} = 5$ МГц и с амплитудой 15 В. (b) Результаты численного моделирования для NV центров, ориентированных вдоль направления $\langle 111 \rangle$ в (a). [A5]

После исключения влияния магнитного поля работа была сосредоточена на исследовании в нулевом поле. При фиксированной амплитуде ВЧ поля варьировалась его частота от 0.5 до 10 МГц. Полученные спектры приведены на Рис. 5.7. Чтобы подчеркнуть эффект воздействия ВЧ поля, на Рис. 5.7(b) представлен спектр после вычитания спектров на Рис. 5.7(a) из нормальных спектров ОДМР без ВЧ – поля. Из наблюдаемых результатов можно констатировать следующее: 1) расщепление происходит в диапазоне ВЧ частот (0.5 – 10 МГц); 2) величина этого расщепления растет линейно с увеличением частоты ВЧ поля.

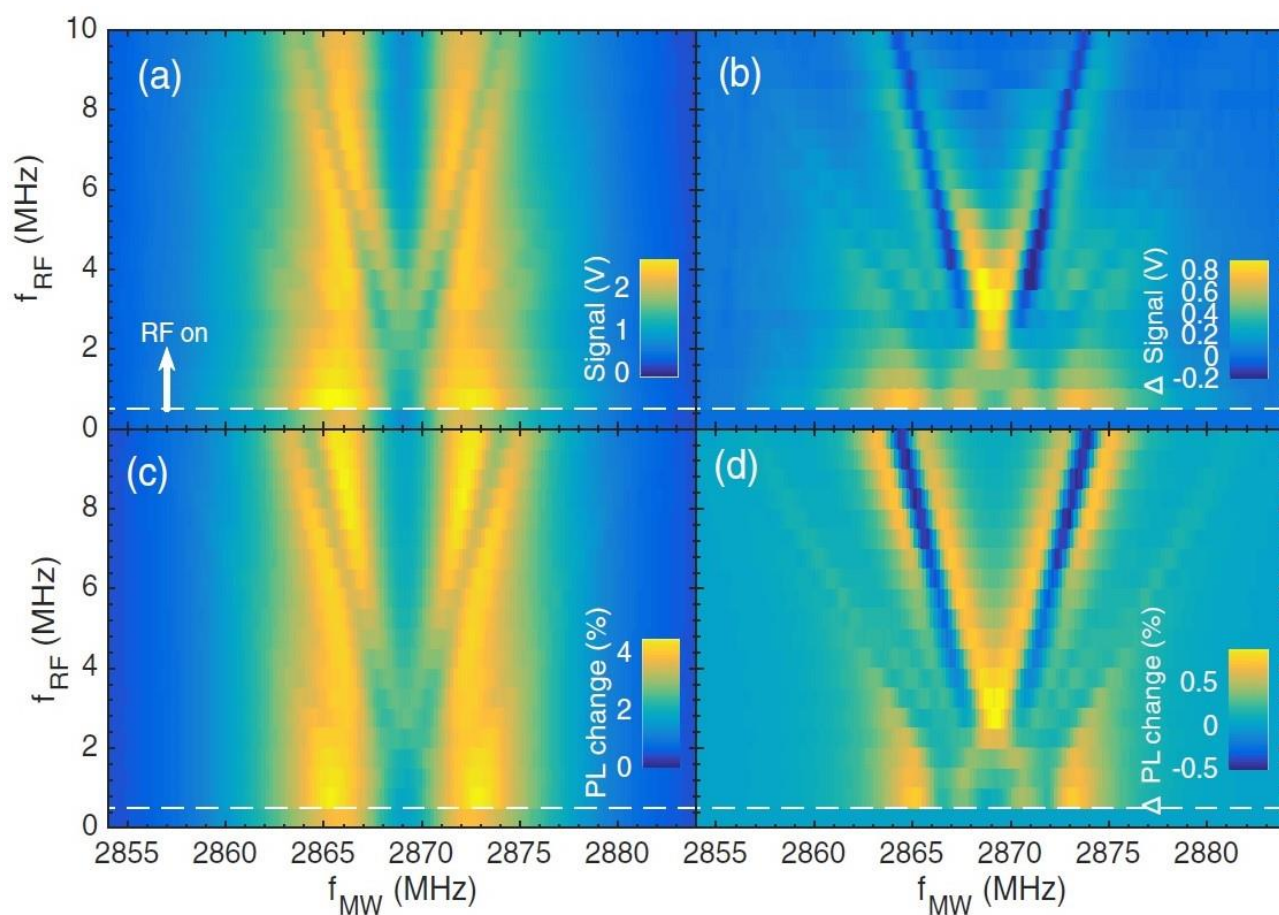


Рис. 5.7 (а) ОДМР спектры записанные в нулевом магнитном поле при различных значениях частоты ВЧ поля f_{RF} и фиксированной амплитуде 6 В (1 В соответствует $(2\pi)0.23(3)$ МГц в терминах частоты Раби); нижняя часть графика при нулевой частоте – это сигнал ОДМР без ВЧ поля. (b) Результат вычитания спектров ОДМР на (а) из спектров нормального ОДМР при выключенном ВЧ поле. (c) и (d) результаты численного моделирования эксперимента, согласующиеся с экспериментальными данными. [A5]

В последнем эксперименте частота ВЧ поля сохранялась фиксированной на уровне 5 МГц, спектры ОДМР записывались для разных значений амплитуды ВЧ поля (Рис. 5.8). Из Рис. 5.8 видно, что расщепление сначала возрастает линейно, а затем сублинейно с увеличением амплитуды приложенного высокочастотного поля.

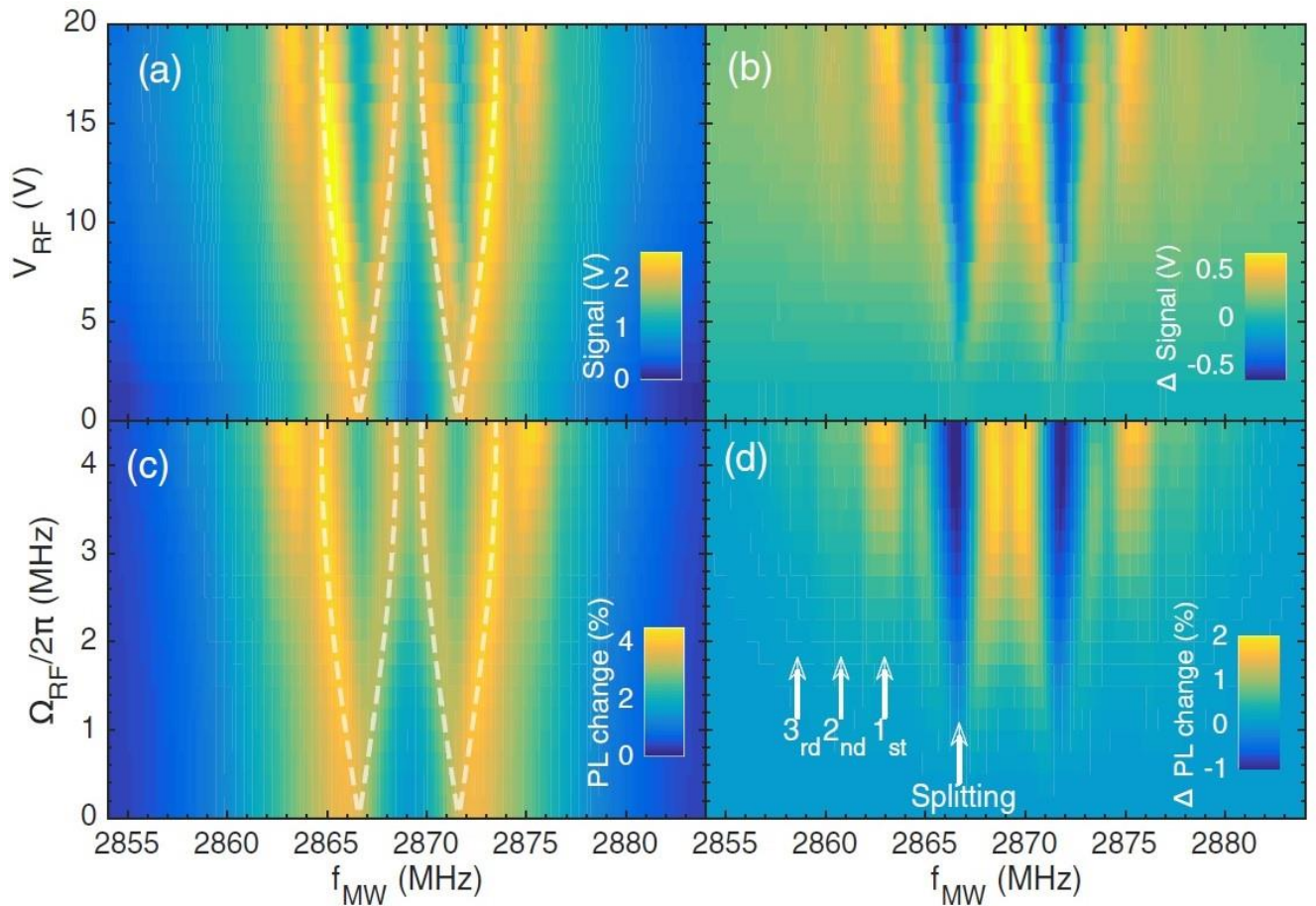


Рис. 5.8 (a) ОДМР спектр записанный при различных значениях амплитуды ВЧ поля и фиксированной частоте $f_{RF} = 5$ МГц. (b) Результат вычитания спектров ОДМР на (a) из спектров нормального ОДМР при выключенном ВЧ поле. (c) и (d) результаты численного моделирования эксперимента. Белые пунктирные линии – результат теоретического расчета, выполненного в соответствии с (5.6) в предположении, что $E = (2\pi)2$ МГц. [A5]

5.3. Теоретическое обоснование

Как упоминалось ранее, теоретическая трактовка данных результатов была осуществлена группой Г. Фукса из Корнелльского университета, Итака, США на основе наших экспериментальных данных [A5].

Чтобы интерпретировать результаты эксперимента, ими было проведено численное моделирование с использованием гамильтониана 19×19 , включающего 9 сверхтонких подуровней в основных состояниях, 9 сверхтонких подуровней в возбужденных состояниях и синглетный уровень, связь с которым была доступна через межсистемный переход. Изначально матрица плотности системы была инициализирована в неполяризованном основном спиновом

состоянии, дальнейшая эволюция системы происходила в соответствии с производящим уравнением Линдблада. Флуоресценция NV центров рассчитывалась через населенности девяти возбужденных сверхтонких состояний, распадающихся непосредственно в соответствующие основные состояния с сохранением электронного или ядерного спина. Учитывая неоднородность напряжений (или электрических полей) в образце, были смоделированы двухчастотные ОДМР спектры для NV центров с различными значениями параметра поперечного расщепления в нулевом поле $E = 0 - (2\pi)15$ МГц, а затем усреднены по нормальному распределению напряжений $p(E)$. Используя частоту Раби СВЧ поля $(2\pi)0.5$ МГц и оптическую частоту Раби лазерного излучения $(2\pi)2$ МГц, удалось достичь результатов моделирования, находящихся в прекрасном соответствии с экспериментальными данными (Рис. 5.7(c) и (d), Рис. 5.8(c) и (d)).

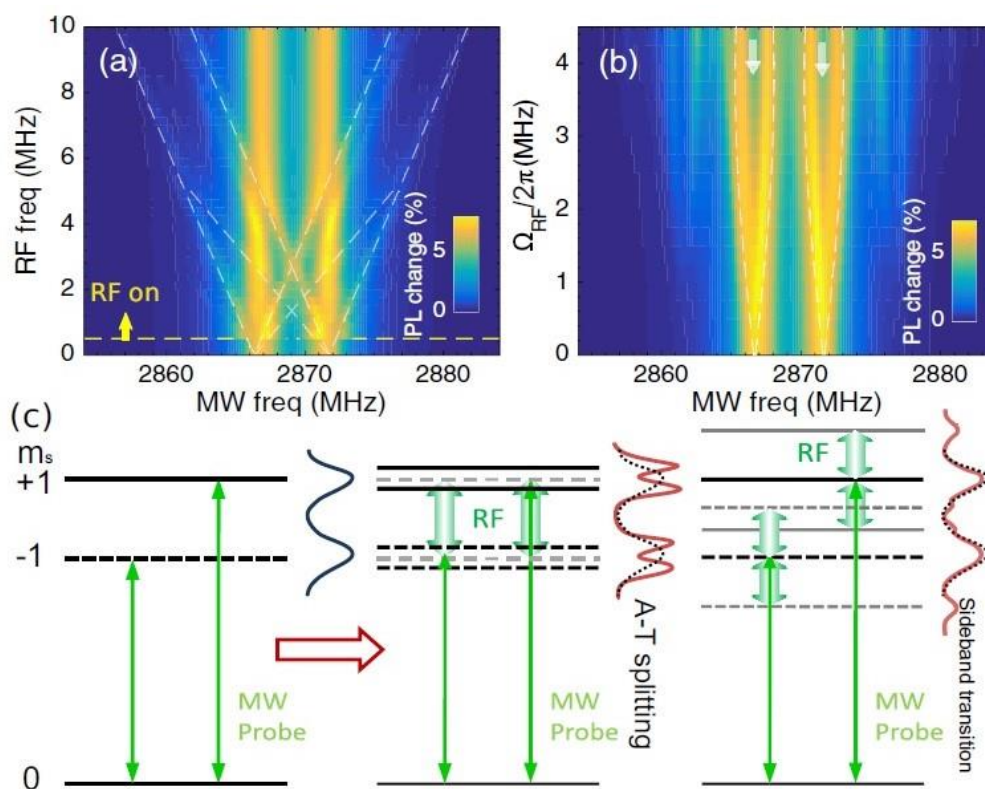


Рис. 5.9 Численное моделирование двухчастотных ОДМР спектров для одиночного NV центра с параметром поперечного расщепления $E = (2\pi)2$ МГц. Частота ВЧ поля равна $\Omega_{rf} = (2\pi)2$ МГц в (a) и $f_{RF} = 5$ МГц в (b). Белые пунктирные линии в (a) и стрелки в (b) указывают на многофотонные переходы и расщепление АТ соответственно. (c) Диаграмма уровней «одетых» спиновых состояний (под воздействием ВЧ поля), демонстрирующая эффект расщепления АТ и многофотонные переходы (sideband transitions) [A5].

Рассмотрим механизм расщепления и образования многофотонных переходов в проведенных экспериментах. Для простоты можно ограничиться базисом $\{|-1, +1\rangle, |+1, +1\rangle\}$ для одиночного NV центра. На Рис. 5.9 показаны численно смоделированные двухчастотные спектры ОДМР для одиночного NV центра с параметром поперечного расщепления $E = (2\pi)2$ МГц. Во вращающейся системе координат, связанной с СВЧ полем, и в отсутствие внешнего магнитного поля гамильтониан выбранных состояний можно представить в следующем виде:

$$H = \begin{pmatrix} -A_{\parallel} + \Omega_{rf} \cos(2\pi f_{rf} t) & E \\ E & A_{\parallel} - \Omega_{rf} \cos(2\pi f_{rf} t) \end{pmatrix}. \quad (5.5)$$

где Ω_{rf} и f_{rf} – амплитуда и частота ВЧ поля соответственно. Два уровня связаны поперечным полем напряжений E . Радиочастотное магнитное поле модулирует энергию двух уровней посредством продольной зеемановской связи. Когда $\Omega_{rf} - A_{\parallel} > E$ и два уровня адиабатически (то есть не адиабатически) приближаются друг к другу, переходы между ними могут происходить по механизму туннелирования Ландау-Зенера (LZT) [111,112,113] с вероятностью около $1 - e^{-E^2/f_{rf}\Omega_{rf}}$, как показано в [114,115] для уровней $|+1, 0\rangle$ и $|0, 0\rangle$ одиночного NV центра в конечном поле. В нашем эксперименте ансамбль NV центров характеризуется параметром поперечного расщепления E в диапазоне от 0 до $(2\pi)15$ МГц и усредненным значением $(2\pi)2$ МГц. Для ВЧ поля с $\Omega_{rf} > A_{\parallel}$ и $2\pi f_{rf} > E$ требование адиабатичности всегда выполняется для части NV центров в ансамбле. Следовательно, используемые в эксперименте параметры ВЧ поля удовлетворяют условиям возникновения LZT. Детальное исследование гамильтониана из (5.5) можно найти в [116,117]. Чтобы объяснить расщепление, необходимо применить поляронное преобразование, так что эффективный гамильтониан приобретает форму [116,118]:

$$H' = \begin{pmatrix} -2\pi f_{rf} + \Delta & \tilde{\Omega}^{\dagger} \\ \tilde{\Omega} & -\Delta \end{pmatrix}, \quad (5.6)$$

$$\tilde{\Omega} = -\Omega_{rf} \sin 2\theta \sum_n J_n \left(2 \frac{\Omega_{rf}}{2\pi f_{rf}} \cos 2\theta \right) e^{in2\pi f_{rf} t},$$

где $\tan 2\theta = -E/A_{\parallel}$, $\Delta^2 = A_{\parallel}^2 + E^2$. J_n – функция Бесселя первого рода. Когда частота ВЧ поля удовлетворяет условию $2\pi f_{rf} = 2\Delta$, происходит LZT спиновый переход. Когда амплитуда ВЧ поля достаточно велика, система хорошо описывается в терминах одетых состояний, где ВЧ поле приводит к расщеплению $2\tilde{\Omega}$ в спектрах ОДМР (белая пунктирная линия на Рис. 5.8).

Принимая во внимание спиновое состояние $|m_s = 0\rangle$, мы имеем трехуровневую систему со спиновыми состояниями $|m_s = \pm 1\rangle$, связанными через поперечное напряжение и ВЧ поле, опрашиваемую СВЧ полем переходами из состояния $|m_s = 0\rangle$. В режиме сильного ВЧ воздействия возникает так называемая структура Ауслера-Таунса. Из-за продольной ВЧ модуляции спиновых состояний в спектрах также появляются многофотонные переходы, о которых сообщалось в [57]. Переходя во вращающуюся систему координат и применяя приближение вращающейся волны [117] (или Флокет теорию [119]), получаем H следующего вида:

$$H_{RWA} = \begin{pmatrix} -A_{\parallel} & EJ_n \left(\frac{\Omega_{rf}}{2\pi f_{rf}} \right) \\ EJ_n \left(\frac{\Omega_{rf}}{2\pi f_{rf}} \right) & A_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (5.7)$$

Многофотонные переходы порядка n возникают на расстоянии $n f_{rf}$ от частоты невозмущенного перехода. Другие источники расщепления (паразитное поперечное магнитное поле, внешнее магнитное поле, ВЧ возбуждение ядерных спиновых переходов, и т.д.) не учитывались, так как они не могут вызывать переходы между $|-1, m_I\rangle$ и $|+1, m_I\rangle$ состояниями. Более того, однофотонный переход между этими уровнями запрещен, но эффект Ландау-Зенера в условиях антипересечения смешанных состояний снимает этот запрет.

5.4. Двухчастотное возбуждение ОДМР в применении к схемам стандартов частоты

Факт того, что комбинация вызывающих резонансный отклик СВЧ и ВЧ частот зависит только от параметра продольного расщепления D и не зависит от магнитного поля, делает наблюдаемые пики пригодными для задачи стабилизации частоты. Использование стандартного ОДМР в NV центрах для этой задачи уже было предложено в [120], мы же предлагаем применить для этой цели обнаруженные нами двухчастотные провалы [Аб]. Предлагаемая схема предполагает стабилизацию частоты СВЧ генератора по центру провала A или A' (смотри Рис. 5.3) при синтезе ВЧ частоты из СВЧ частоты и ее модуляции (в реальной схеме амплитудная модуляция должна быть заменена частотной). Очевидно, что схема может быть модифицирована для одновременного использования обоих провалов A и A' , в этом случае необходимо синтезировать две СВЧ частоты $f_{MW} = D \pm 1/2 \cdot f_{RF}$.

Можно оценить чувствительность этой схемы по параметрам, реализованным в эксперименте [А6]: амплитуды пиков в оптимуме достигают 1.4 В, что соответствует изменению фототока $\Delta I_{ph} = 1.2$ мкА и относительному изменению сигнала флуоресценции в центре резонансов $\Delta I_{ph}/I_{ph} = 0.027$. Уровень дробового шума, соответствующий $I_{ph} = 44$ мкА, составляет $I_{shot} = 3.75$ пА·Гц^{-1/2}.

Таким образом, достижимое в этой конфигурации отношение сигнал/шум, ограниченное дробовым шумом в полосе 1 Гц соответствует $\Delta I_{ph}/I_{shot} = 3.2 \cdot 10^5$ или 110 дБ, а полуширина резонанса 1.1 МГц. Отсюда следует, что подавив лазерный и технический шумы до уровня дробового шума, можно получить [120] относительную чувствительность к изменениям СВЧ частоты равную $1.2 \cdot 10^{-9}$ Гц^{-1/2}. При использовании обоих провалов можно достичь значения стабильности около $0.85 \cdot 10^{-9}$ Гц^{-1/2}, что очень близко к возможностям кварцевого резонатора аналогичного размера; однако спиновая природа наблюдаемых резонансов принципиально отлична от пьезо-механической природы резонансов в кварце, что позволяет рассчитывать на существенно большую устойчивость данных резонансов к механическим воздействиям (ускорениям и вибрациям). Необходимо учесть, что реальный уровень шума в нашей схеме превышает дробовый в четыре раза, о чем упоминалось ранее. Это может быть обусловлено неоптимальным выбором операционных усилителей, используемых для преобразования фототока в напряжение, а также с остаточным шумом интенсивности лазера, появляющимся в результате дисбаланса схемы детектирования люминесценции. Достижимая кратковременная стабильность может быть дополнительно увеличена путем увеличения размеров кристаллов и интенсивности накачки.

Согласно оценкам, приведенным в [120], для образца размером 1 мм³ можно достичь значений относительного отклонения частоты $2 \cdot 10^{-13}/\sqrt{\tau}$ – для импульсных схем и $2 \cdot 10^{-9}/\sqrt{\tau}$ – для СВ схем. Благодаря применению обнаруженных нами двухчастотных резонансов мы демонстрируем возможность достижения стабильности лучше, чем 10^{-9} Гц^{-1/2} для очень простой СВ схемы с использованием образца объемом всего 0.01 мм³.

Как известно, частоты всех СВЧ переходов в спектрах ОДМР основного состояния зависят от продольного расщепления в нулевом поле и, следовательно, они варьируются в зависимости от температуры, давления и деформации кристалла. Ожидаемая долговременная стабильность в значительной степени ограничена температурным сдвигом параметра D , равным -72.4 кГц/К [44]. Этот эффект показан на вставке на Рис. 5.10(b): дрейф усредненной

резонансной частоты в ходе эксперимента соответствует нагреву кристалла лазерным излучением примерно на 1 °С. Тем не менее, из-за предположительно довольно высокой кратковременной чувствительности, достижимой в небольшом объеме, эти резонансы могут широко использоваться в схемах стабилизации частоты в качестве задающего СВЧ генератора, характеризующегося высокой кратковременной стабильностью. Параметрические зависимости и ограничения долговременной стабильности схем на основе ОДМР были подробно исследованы в [44] и [120]; в частности Ходжес и другие в [120] предложили компенсировать изменения температуры в параметре ZFS контролируемой деформацией: в их схеме кристалл помещается в оправку, параметры температурного расширения которой подобраны так, чтобы температурные сдвиги параметра продольного расщепления компенсировались сдвигами, создаваемыми давлением оправки на кристалл. Этот и другие методы применимы и к предложенной здесь схеме. При этом предлагаемые нами резонансы при прочих равных имеют многократное преимущество вследствие своей малой ширины и высокого контраста.

5.5. Выводы

В данной работе с применением методов двухчастотной спектроскопии спинового резонанса на NV центрах в алмазе с использованием комбинации СВЧ и ВЧ полей в нулевом и слабом магнитных полях были обнаружены не наблюдавшиеся ранее высококонтрастные магнитонезависимые резонансы, обусловленные расщеплением Ауллера-Таунса. Численное моделирование показало, что эти резонансы обусловлены сильным туннелированием Ландау-Зинера между состояниями $| -1, m_I \rangle$ и $| +1, m_I \rangle$, возникающим в условиях антипересечения этих уровней в нулевом поле. Этот переход, запрещенный в обычных условиях, демонстрирует альтернативный механизм манипулирования спиновыми состояниями NV центра.

Также в данной работе было предложено использование наблюдаемых высококонтрастных магнито-независимых двухчастотных резонансов в спектрах ОДМР для построения на их основе схем стабилизации частоты, требующих компактности и устойчивости к механическим воздействиям. Это объясняется сочетанием работоспособности в нулевом магнитном поле и конкурентно способными показателями относительной кратковременной стабильности на уровне 10^{-9} в полосе 1 Гц в образце объемом 0.01 мм^3 .

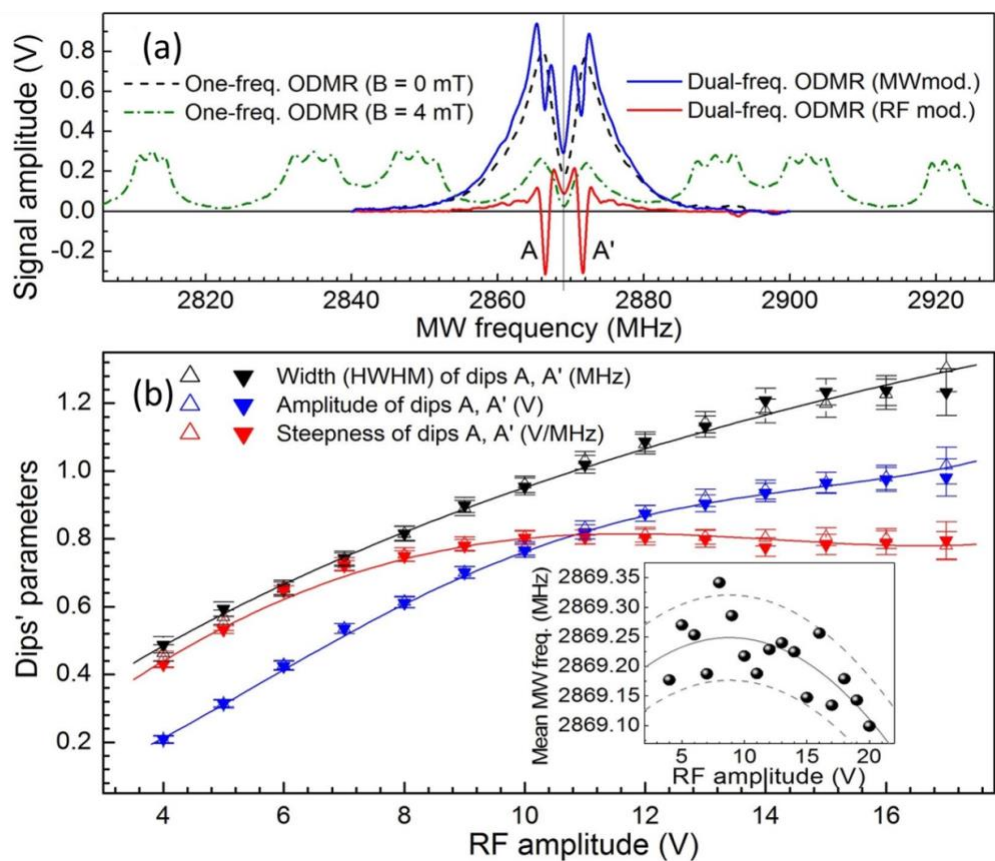


Рис. 5.10 (а) Двухчастотные резонансы при ВЧ и СВЧ амплитудной модуляции в сравнении с нормальным сигналом ОДМР в случае неразрешенного спектра (нулевое магнитное поле) и разрешенного спектра. (б) Зависимости параметров провалов A и A' (ширина, амплитуда, крутизна) от амплитуды ВЧ поля (1 В соответствует $(2\pi)0.23(3)$ МГц в терминах частоты Раби).

Вставка: зависимость средней частоты провалов A и A' от амплитуды ВЧ поля; сплошная кривая – представлена в качестве ориентира, пунктирные кривые – показывают доверительные интервалы. [A6]

6. Датчик слабого магнитного поля, не использующий СВЧ излучение

Перечисленные в Главе 1 ограничения, свойственные датчикам на основе NV центров в алмазе, существенно сужают область их применения в медицине и биологии. Можно выделить два ограничения, наиболее существенных при исследовании биологических объектов: необходимость использования интенсивного СВЧ поля и потеря магнитометрической чувствительности в слабых (< 0.1 мТл) магнитных полях. Одновременное устранение этих ограничивающих факторов при достижении характерных для таких датчиков значений чувствительности позволило бы расширить сферу применения NV магнитометров на решение задач инвазивной магнитоэнцефалографии. При сохранении возможности субмиллиметрового позиционирования такие датчики не имели бы себе равных.

6.1. Эффект магнитоинвариантного поглощения радиочастотного ВЧ излучения

В главе 4 были описаны эксперименты с одночастотным ВЧ возбуждением ОДМР в алмазе, но был исследован только узкий резонанс, соответствующий ядерным переходам в энергетической структуре NV центра. Однако полученные в этой работе спектры ВЧ ОДМР (Рис. 4.2) характеризуются рядом других особенностей, среди которых можно выделить, во-первых, резкий спад амплитуды сигнала при уменьшении частоты ВЧ от сотен килогерц до нуля (этот спад имеет техническое происхождение – он обусловлен конечной полосой пропускания синхронного детектора), и, во-вторых, широкий квазирезонансный сигнал (провал) в области 5 МГц, на фоне которого можно выделить упомянутый ранее узкий пик. В данной работе было проведено исследование этого квазирезонансного сигнала [A7]. Все измерения производились при комнатной температуре, частота ВЧ поля варьировалась в диапазоне $f_{RF} = 0.1 - 10$ МГц.

Главной целью данного исследования была проверка возможности использования данного сигнала для магнитометрии слабых и нулевых полей. В первую очередь нами были записаны спектры ВЧ ОДМР для разных значений внешнего магнитного поля, направленного вдоль кристаллической оси $\langle 111 \rangle$. Полученные спектры представлены на Рис. 6.1(а). Видно, что сигналы ОДМР характеризуются явно выраженной зависимостью от магнитного поля, причем максимальная чувствительность к изменению магнитного поля достигается в диапазоне частот ВЧ поля $f_{RF} = 4 - 5$ МГц. Особенность на частоте 4.95 МГц связана с сигналом резонанса

прецессии ядерного спина (глава 4, [A4]). На Рис. 6.1(b,c) представлены аналогичные зависимости для других направлений внешнего поля. Качественно поведение сигналов схоже для различных направлений магнитного поля, однако, прослеживаются некоторые различия.

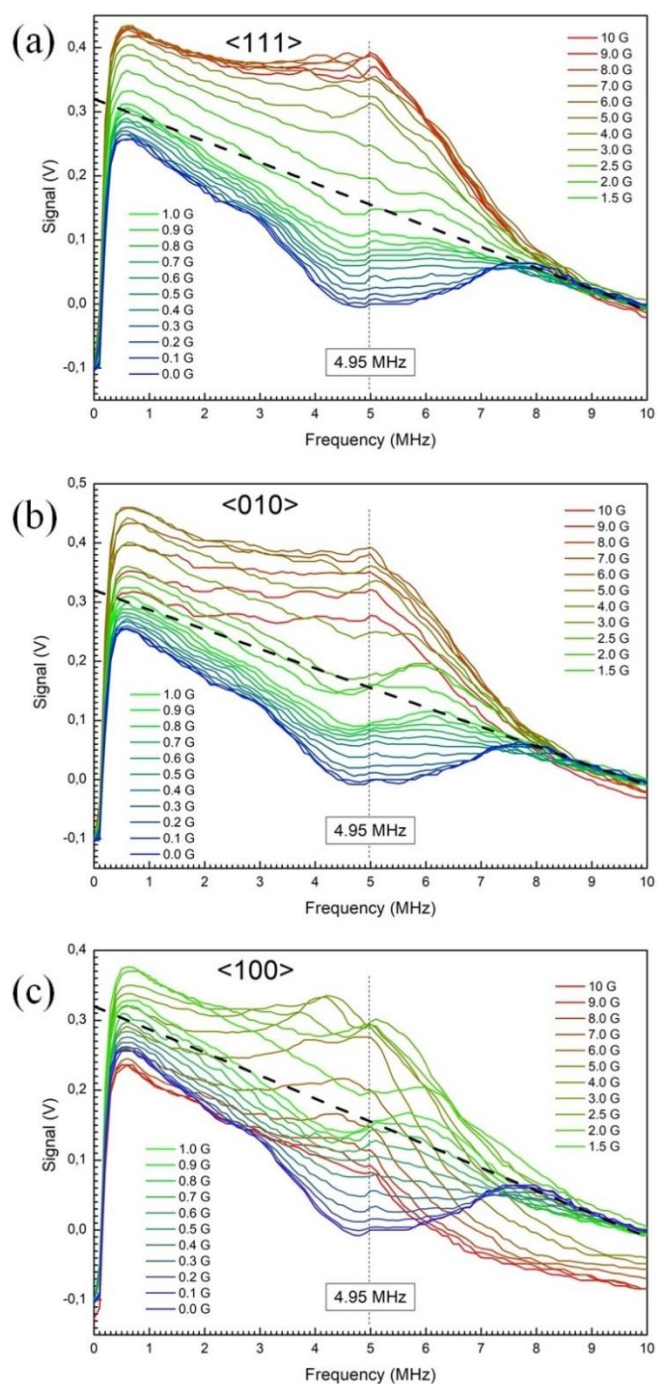


Рис. 6.1 (а) Спектры радиочастотного ОДМР, полученные в магнитном поле, направленном вдоль кристаллической оси $\langle 111 \rangle$ алмаза, при различных величинах индукции магнитного поля. [A7] (b) Магнитное поле вдоль кристаллической оси $\langle 010 \rangle$ алмаза. (c) Магнитное поле вдоль кристаллической оси $\langle 100 \rangle$ алмаза.

В дальнейшем для получения зависимости от магнитного поля в явном виде учитывались лишь значения амплитуды в частотном диапазоне от 4 – 5 МГц: для каждого значения магнитного поля либо фиксировалась амплитуда сигнала на определенной частоте из этого диапазона, либо прописывался полный спектр и рассчитывалось среднее значение амплитуды в данном диапазоне частот. На Рис. 6.2 представлены полученные при возбуждении ВЧ полем с частотой 4.5 МГц сигналы ВЧ ОДМР в зависимости от внешнего магнитного поля. Разброс экспериментальных данных является следствием вариаций магнитного поля в лаборатории, т.к. в конструкцию установки не входил магнитный экран.

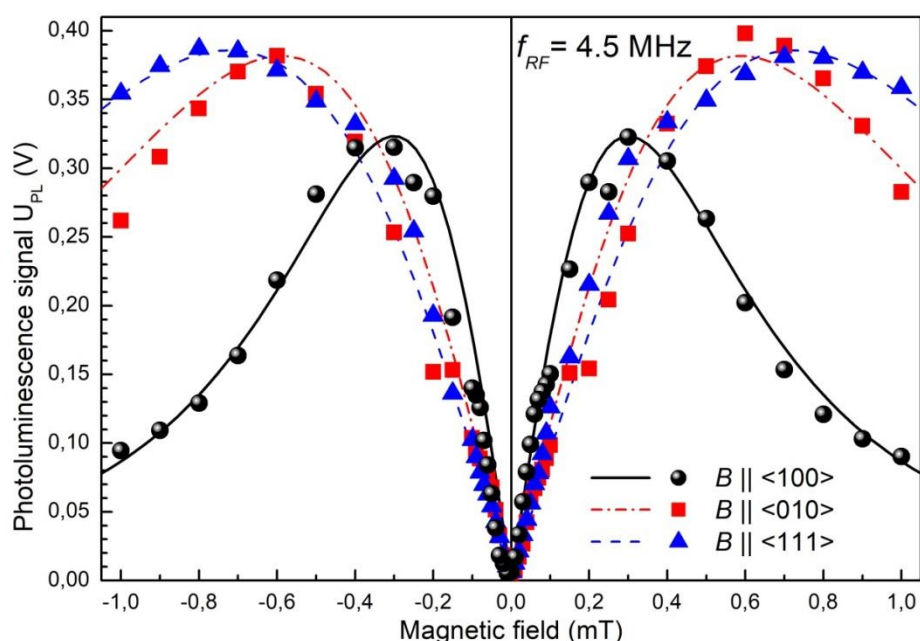


Рис. 6.2 Сигналы ОДМР при возбуждении амплитудно модулированным ВЧ полем с частотой 4.5 МГц в зависимости от величины внешнего магнитного поля. Внешнее поле приложено в трех направлениях относительно кристаллической решетки. Линии проведены для облегчения восприятия. [A7]

Форма наблюдаемых сигналов в первом приближении может быть описана модулем дисперсионной функции $|F(B)| = A \cdot |B| / (B^2 + \Delta^2)^2$, где Δ – характеристика резонансного контура, наименьшее значение которой ($\Delta = 0.52$ мТл) реализуется при направлении внешнего поля \mathbf{B} вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$. Из графика следует, что в области нулевого магнитного поля ($B \approx 0$) наблюдается резкий симметричный провал, при этом его форма и ширина слабо зависят от направления внешнего магнитного поля. В нашем эксперименте полуширина на полувысоте (англ. ESEEM – half width at half maximum) составляет ~ 0.087 мТл. Характеристики этого провала, а именно – ширина в сочетании с

относительно высоким отношением сигнал/шум позволяют использовать его в магнитометрических скалярных (т.е. нечувствительных к направлению вектора поля) схемах на NV центрах, работоспособных в области нулевых и слабых магнитных полей. Для повышения линейности отклика в диапазоне $|B| < 0.1$ мТл амплитудная модуляция ВЧ поля может быть заменена низкочастотной модуляцией внешнего поля B . При такой схеме частотная зависимость сигнала ОДМР из симметричной преобразуется в антисимметричную, и сигнал принимает нулевое значение при нулевом значении модуля внешнего поля (Рис. 6.3).

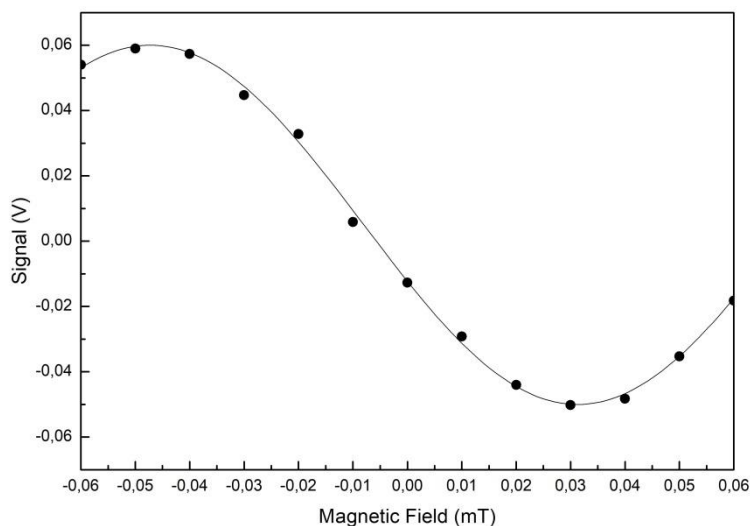


Рис. 6.3 Сигнал при $B \parallel \langle 100 \rangle$ и модуляции магнитного поля. [A7]

Предельную чувствительность схемы можно оценить, сравнивая крутизну резонанса, то есть производную амплитуды сигнала ОДМР по величине поля, со среднеквадратичной амплитудой дробового шума фототока в канале регистрации, однозначно определяемой величиной фототока. Рассчитанная таким образом минимальная флуктуация поля δB , которая может быть разрешена на фоне дробового шума, определяется выражением:

$$\delta B = \frac{U_{SN}}{dU_{SD}/dB}, \quad (6.1)$$

где U_{SN} – среднеквадратичная амплитуда дробового шума в пересчете в напряжение на выходе электронного тракта, dU_{SD}/dB – максимальная производная сигнала по величине магнитного поля. В нашем эксперименте полный коэффициент преобразования электронного тракта, включающего синхронный детектор, составляет $k = U_{SD}/I_{ph} = 1.5$ В/мкА. Фототок, регистрируемый на сигнальном фотоприемнике, составляет $I_{ph} = 40$ мкА. Соответствующая среднеквадратичная амплитуда дробового шума равна $I_{SN} = 3.6$ пА/ $\sqrt{\Gamma}$ ц, что в пересчете в

напряжение на выходе электронного тракта составляет $U_{SN} = k \cdot I_{SN} = 5.4 \text{ мкВ}/\sqrt{\text{Гц}}$. Отношение сигнала к дробовому шуму для $B \parallel \langle 100 \rangle$ составляет $\sim 6.4 \cdot 10^3$. Максимальная производная сигнала по величине магнитного поля равна $dU_{SD}/dB = 1.5 \text{ В/мТл}$. Следовательно, предельная чувствительность $\delta B = 3.6 \text{ нТл}/\sqrt{\text{Гц}}$. Однако на данный момент реальный уровень шума лазерного излучения в нашей экспериментальной установке превышает уровень дробового шума в 4 – 5 раз; причина этого – технические шумы лазерного модуля и неидеальность балансной схемы.

Дальнейшее увеличение чувствительности может быть обеспечено несколькими методами. Во-первых, замена твердотельного лазера на диодный с системой контроля тока и температуры может подавить технические шумы. Во-вторых, на данный момент мощность накачки далека от значения насыщения для используемого образца. Использование более мощного источника излучения может дополнительно повысить чувствительность схемы. В-третьих, увеличение эффективности регистрации фотолюминесценции также положительно скажется на чувствительности. И наконец, чувствительность может быть увеличена увеличением объема кристалла, что, однако, потребует пропорционального увеличения мощности оптической накачки.

На Рис. 6.2 видно, что в области $|B| \geq 0.4 \text{ мТл}$ поведение сигнала начинает явно зависеть от направления магнитного поля. Для исследования этого эффекта было произведено построение зависимости сигнала от направления магнитного поля $B = 1 \text{ мТл}$ в соответствии со схемой, представленной на Рис. 6.4(a). В пространстве кристаллической решетки алмаза были выделены 8 полуплоскостей, угол направления магнитного поля изменялся с шагом 10° для каждой плоскости. Итоговый спектр представлен на Рис. 6.4(b). Разброс экспериментальных данных также, как и в предыдущих измерениях достаточно силен, однако общие закономерности прослеживаются. Минимум сигнала соответствует направлениям поля \mathbf{B} вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, по мере роста вклада отдельных центров – амплитуда сигнала растет. Сделать вывод о наличии преобладающего влияния отдельных направлений NV центра в реализуемый механизм возбуждения из проведенного эксперимента нельзя. Для этого необходимо устранить влияние шумов магнитного поля, например установкой магнитного экрана.

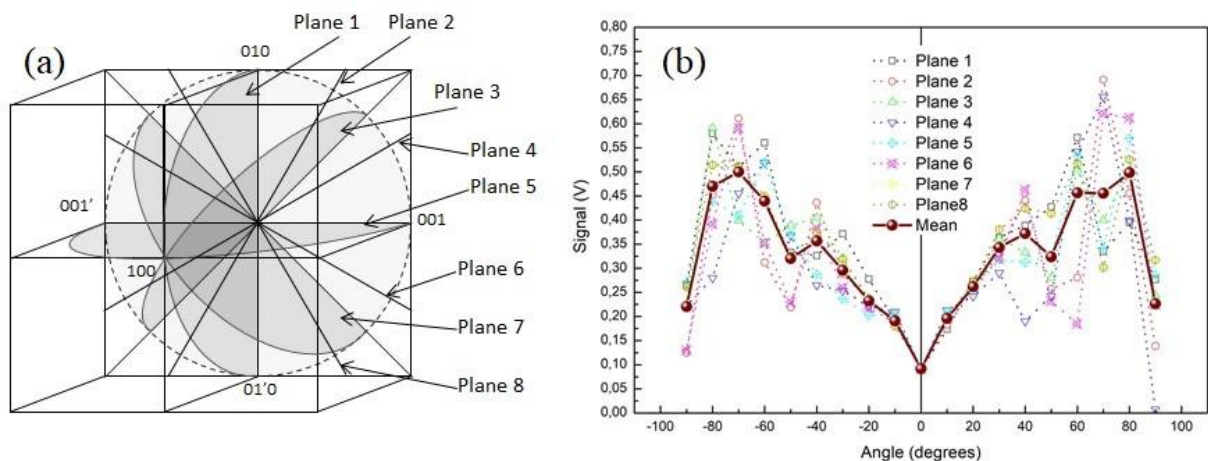


Рис. 6.4 (а) Схема, отображающая плоскости изменения направления магнитного поля. (б) Спектры зависимости амплитуды сигнала от угла для каждой плоскости.

Возможным объяснением наблюдаемого эффекта слабрезонансного магнитозависимого поглощения ВЧ излучения может быть действие эффекта антипересечения уровней $|-1, m_l\rangle$ и $|+1, m_l\rangle$ в нулевых и слабых полях (Рис. 5.1) и тот факт, что резонансное ВЧ поле может вызывать запрещенные в стационарном случае переходы по механизму Ландау-Зенера между смешанными уровнями $|\pm 1, m_l\rangle$ [A5,114]. Действие этого механизма было описано в главе 5. Данный вывод основан на следующих особенностях полученных спектральных зависимостей:

1. Наблюдаемый сигнал ВЧ ОДМР регистрируется только в диапазоне частот до 10 МГц. Это значение совпадает с шириной распределения расщепления $2E$ в исследуемом кристалле.
2. Максимум зависимости от магнитного поля реализуется в интервале частот (4 – 5) МГц, что согласуется со средней величиной расщепления $2E = 4.4$ МГц, измеренной для используемого в эксперименте кристалла в [A5].
3. Сигнал ВЧ ОДМР проявляется только в диапазоне магнитных полей до нескольких мТл, соответствующему диапазону антипересечения уровней.

Также стоит отметить, что сигнал ВЧ ОДМР симметричен по отношению к величине поля и равен нулю в нулевом поле. Эти особенности можно объяснить, если предположить, что уровни, энергия которых возрастает с модулем поля (например, $|-1, 0\rangle$ при $B < 0$ и $|+1, 0\rangle$ при $B > 0$), в слабых полях заселены иначе, чем уровни, энергия которых уменьшается с модулем поля (то есть $|+1, 0\rangle$ при $B < 0$ и $|-1, 0\rangle$ при $B > 0$). На данный момент, на сколько нам известно, этот вопрос пока не исследован ни теоретически, ни экспериментально.

6.2. Выводы

В результате проведенной работы был исследован обнаруженный нами эффект слаборезонансного магнитозависимого поглощения ВЧ излучения, регистрируемого методом ОДМР. На данный момент исчерпывающего объяснения эффекта нет, но мы полагаем, что он обусловлен антипересечением уровней $| -1, m_I \rangle$ и $| +1, m_I \rangle$ в нулевых и слабых полях, при котором резонансное ВЧ поле вызывает между этими уровнями запрещенные переходы по механизму Ландау-Зенера. Проведенные эксперименты показывают, что на основе эффекта ВЧ ОДМР можно реализовать скалярный магнитометрический датчик слабого (< 0.1 мТл) поля, в условиях нашего эксперимента характеризующийся чувствительностью 3.6 нТл/ $\sqrt{\text{Гц}}$ при объеме чувствительного элемента 0.01 мм³, и потенциально способный обеспечить примерно на порядок лучшую чувствительность.

Среди областей возможной применимости такого датчика следует выделить задачи биофизики и биомедицины. В случае работы объектами субмиллиметровых размеров, приближение субмиллиметрового датчика на миллиметровое расстояние позволяет существенно увеличить амплитуды измеряемых сигналов и снизить требования к чувствительности датчика. Например, датчик, размещенный на расстоянии 0.1 мм от активного нейрона может иметь в 10^6 раз худшую чувствительность, чем датчик, находящийся на расстоянии 1 см. Если в схеме стандартного магнитоэнцефалографа от датчиков требуется чувствительность на уровне единиц фемтотесла в полосе 1 Гц (см. [121]), то от инвазивного датчика с характерным линейным размером 0.1 мм потребуется чувствительность порядка единиц нанотесла. С учетом отличной биосовместимости алмаза, предложенная схема является перспективной для решения многих магнитометрических задач, требующих использования компактного датчика с высоким пространственным разрешением.

Заключение

В диссертации получены следующие основные результаты:

1. Разработан лабораторный прототип трехкомпонентного квантового магнитометра сверхвысокого разрешения. В процессе выполнения этой работы предложен метод разрешения перекрывающихся резонансных линий, использующий векторную многочастотную модуляцию магнитных полей и позволяющий исключить области «мертвых» угловых зон сенсора, возникающих в случае перекрытия двух и даже трех резонансных линий. Также впервые применена методика комбинированного СТС возбуждения ОДМР, позволяющая втрое увеличить контраст центрального резонанса в сверхтонком триplete. Сочетание достигнутой в рамках проекта магнитометрической чувствительности к компонентам вектора поля на уровне $1.5 \text{ нТл} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$ с линейным разрешением порядка 0.1 мм и полосой частот ($0 - 100$) Гц позволяет говорить о целесообразности использования NV магнитометра, в частности, в задачах медицины и микробиологии.
2. Обнаружен и исследован ультраузкий ($\sim 7 \text{ кГц}$) резонанс, который возбуждается и оптически детектируется в объемном образце алмаза в слабых ($0 - 10 \text{ мТл}$) магнитных полях с использованием только ВЧ поля. Данный результат демонстрирует возможность ориентации ядерных спинов методом оптической накачки без использования СВЧ поля. Этот механизм может быть использован при создании простой и компактной схемы управления ядерным спином в задачах квантовых вычислений, а также при разработке новых магнитометрических схем, не использующих СВЧ поля, что существенно в задачах биологии и медицины.
3. Обнаружены и исследованы высококонтрастные магнитонезависимые ОДМР резонансы, наблюдаемые при двухчастотном СВЧ+ВЧ возбуждении. Исследование этих резонансов позволило распространить теорию взаимодействия NV центра с резонансными электромагнитными излучениями на нулевые и слабые магнитные поля: численное моделирование, проведенное в университете Корнелла на основе полученных данных, показало, что наблюдаемые спектры обусловлены взаимодействием таких квантовых эффектов, как расщепление энергетических уровней под воздействием сильного поля (расщепление Аулера-Таунса) и туннельные переходы Ландау-Зенера, возникающие в условиях антипересечения уровней в нулевом магнитном поле, что позволило улучшить понимание процессов происходящих в энергетической структуре NV центра в нулевых и слабых полях.

4. Предложено использование наблюдаемых высококонтрастных магнитонезависимых двухчастотных резонансов в спектрах ОДМР в схемах стабилизации частоты, требующих компактности и устойчивости к механическим воздействиям. Такие схемы будут иметь преимущество работоспособности в нулевом магнитном поле, и относительную кратковременную стабильность на уровне 10^{-9} в полосе 1 Гц при использовании образца объемом 0.01 мм^3 .

5. Обнаружен и исследован эффект магнитоиндуцированного поглощения высокочастотного излучения, регистрируемого методом ОДМР. Из данных эксперимента следует, что на основе эффекта ВЧ ОДМР может быть создан скалярный магнитометрический датчик слабого ($< 0.1 \text{ мТл}$) поля, характеризующийся чувствительностью $3.6 \text{ нТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ при мощности накачки $\sim 15 \text{ мВт}$ и объеме чувствительного элемента 0.01 мм^3 , и потенциально способный обеспечить примерно на порядок лучшую чувствительность. Способность такого датчика функционировать без применения СВЧ полей обуславливает перспективность его применения в биологии и медицине.

Список сокращений

ОДМР – оптически детектируемый магнитный резонанс (англ. ODMR – Optically Detected Magnetic Resonance);

ФЛ – фотолюминесценция;

СКВИД – сверхпроводящий квантовый интерферометр (англ. SQUID - Superconducting Quantum Interference Device);

ВЧ – высокая частота;

СВЧ – сверхвысокая частота;

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;

НРНТ – метод высокого давления и высокотемпературного синтеза (high pressure high temperature);

CVD – метод химического осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition);

БФП – боковая фононная полоса (англ. PSB – phonon sideband);

БФЛ – бесфононная линия (англ. ZPL – zero-phonon line);

ZFS – расщепление в нулевом поле (zero field splitting);

ИКП – интеркомбинационный переход (англ. ISC – intersystem crossing);

СТС – сверхтонкая структура;

ESEEM – модуляции огибающей спинового эха (Electron Spin Echo Envelope Modulation);

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

БЕС – магнитометр на Бозе-Эйнштейновском конденсате (Bose-Einstein Condensate);

МРСМ – магнитно-резонансный силовой микроскоп (англ. MRFM – Magnetic Resonance Force Microscopy);

КМОН – квантовый магнитометр с оптической накачкой;

СВ – непрерывная волна (сигнал) (continuous wave);

АСМ – атомно-силовой микроскоп;

FWHM – полная ширина на полувысоте (full width at half maximum);

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп;

LZT – переход Ландау-Зенера (Landau-Zener transition);

НWHM – полуширина на полувысоте (half width at half maximum).

Благодарности

Выражаю глубокую признательность и благодарность своему научному руководителю – Вершовскому Антону Константиновичу за предоставленные возможности, идеи, советы и полезные дискуссии во время выполнения данной работы, а также за чуткое руководство мной как своим учеником на протяжении уже десяти лет. Разносторонние интересы, этические нормы и жизненные взгляды Антона Константиновича сформировали во мне представление о том, к чему надо стремиться и как надо работать над собой и в профессиональной деятельности.

Выражаю благодарность коллективу лаборатории Атомной радиоспектроскопии и ее руководителю Александрову Евгению Борисовичу.

Отдельно выражаю благодарность сотруднику Физического института им. П.Н. Лебедева Величанскому В.Л. за предоставленные образцы.

Также я очень благодарен своим друзьям и родственникам, особенно дяде, который помогает мне словом и делом с самого начала моей научной деятельности, и бабушке, которая верила в меня и пыталась во всём помочь до последнего своего вдоха.

Огромную благодарность выражаю своим родителям: папе и особенно маме, которая скоропостижно скончалась и не дожила до этого момента. Спасибо за вашу веру в меня и за то, кем я стал.

Список публикаций автора

Публикации в журналах, индексируемых в базе данных Web of Science:

- [A1] Vershovskii A. K., Dmitriev A. K. Combined excitation of an optically detected magnetic resonance in nitrogen-vacancy centers in diamond for precision measurement of the components of a magnetic field vector / A. K. Vershovskii, A. K. Dmitriev // *Technical Physics Letters*. – 2015. – Vol. 41. – P. 1026-1029. – DOI: 10.1134/S1063785015110115.
- [A2] Dmitriev A. K., Vershovskii A. K. Concept of a microscale vector magnetic field sensor based on nitrogen-vacancy centers in diamond // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2016. – Vol. 33. – P. B1-B4. – DOI: 10.1364/JOSAB.33.0000B1.
- [A3] Dmitriev A. K., Vershovskii A. K. Multi-frequency ODMR of Nitrogen-Vacancy Color Centers in Diamond Crystals in zero magnetic fields // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1135. – P. 012051. – DOI: 10.1088/1742-6596/1135/1/012051.
- [A4] Dmitriev A. K., Vershovskii A. K. Ultra-Narrow Low-Field Nuclear Spin Resonance in NV Centers in Bulk Diamond Crystal // *Applied Magnetic Resonance*. – 2019. – Vol. 50. – No. 4. – P. 599-604. – DOI: 10.1007/s00723-018-1075-1.
- [A5] Dmitriev A. K., Chen H. Y., Fuchs G. D., Vershovskii A. K. Dual-frequency spin-resonance spectroscopy of diamond nitrogen-vacancy centers in zero magnetic field // *Physical Review A*. – 2019. – Vol. 100. – P. 011801. – DOI: 10.1103/PhysRevA.100.011801.
- [A6] Dmitriev A. K., Vershovskii A. K. High-Contrast Two-Frequency Optically Detected Resonances in Diamond Nitrogen-Vacancy Centers for Timekeeping Schemes // *IEEE Sensors Letters*. – 2020. – Vol. 4. – No. 1. – P. 1-4. – DOI: 10.1109/LSENS.2019.2957328.
- [A7] Dmitriev A. K., Vershovskii A. K. Weak magnetic field sensor based on nitrogen-vacancy color centers in a diamond crystal // *Technical Physics*. – 2020. – Vol. 65. – No. 8. – P. 1301-1306. – DOI: 10.1134/S1063784220080216.

Список литературы

- [1] Fermi, E. Über den Einfluß eines wechselnden magnetischen Feldes auf die Polarisation der Resonanzstrahlung / E. Fermi, F. Rasetti // Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. – 1925. – Vol. 33. – P. 246.
- [2] Bitter F. The Optical Detection of Radiofrequency Resonance // Physical Review. – 1949. – Vol. 76. – P. 833. – DOI: 10.1103/PhysRev.76.833.
- [3] Brossel J., Bitter F. A New "Double Resonance" Method for Investigating Atomic Energy Levels. Application to Hg 3P_1 // Physical Review. – 1952. – Vol. 86. – P. 308. – DOI: 10.1103/PhysRev.86.308.
- [4] Geschwind S., Collins R. J., Schawlow A. L. Optical Detection of Paramagnetic Resonance in an Excited State of Cr $^{3+}$ in Al $_2$ O $_3$ // Physical Review Letters. – 1959. – Vol. 3. – P. 545. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.3.545.
- [5] Wieder I. Optical Detection of Paramagnetic Resonance Saturation in Ruby // Physical Review Letters. – 1959. – Vol. 3. – P. 468. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.3.468.
- [6] Zavoisky, Y. K. Spin-magnetic resonance in paramagnetics / Y. K. Zavoisky // Journal of Physics USSR. – 1945. – Vol. 9. – P. 245.
- [7] Griffiths J. H. E., Owen J., Ward I. M. Paramagnetic Resonance in Neutron-Irradiated Diamond and Smoky Quartz // Nature. – 1954. – Vol. 173. – P. 439. – DOI: 10.1038/173439a0.
- [8] Smith W. V., Sorokin P. P., Gelles I. L., Lasher G. J. Electron-Spin Resonance of Nitrogen Donors in Diamond / W. V. Smith, P. P. Sorokin, I. L. Gelles, G. J. Lasher // Physical Review. – 1959. – Vol. 115. – P. 1546. – DOI: 10.1103/PhysRev.115.1546.
- [9] Zaitsev A. M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook / Berlin: Springer-Verlag, 2001. – DOI: 10.1007/978-3-662-04548-0.

- [10] Budker D., Jackson Kimball D. F. *Optical Magnetometry* / Cambridge: Cambridge University Press, 2013. – DOI: 10.1017/CBO9780511846380.
- [11] Loubser J., van Wyk J. A. *Electron spin resonance in the study of diamond* // *Reports on Progress in Physics*. – 1978. – Vol. 41. – P. 1201. – DOI: 10.1088/0034-4885/41/8/002.
- [12] Davies G., Hamer M. F. *Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond* // *Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 1976. – Vol. 348. – P. 285. – DOI: 10.1098/rspa.1976.0039.
- [13] Neuhauser W., Hohenstatt M., Toschek P. E., Dehmelt H. *Localized visible Ba⁺ mono-ion oscillator* // *Physical Review A*. – 1980. – Vol. 22. – P. 1137. – DOI: 10.1103/PhysRevA.22.1137.
- [14] Wrachtrup J., von Borczyskowski C., Bernard J., Orrit M., Brown R. *Optical detection of magnetic resonance in a single molecule* // *Nature*. – 1993. – Vol. 363. – P. 244. – DOI: 10.1038/363244a0.
- [15] Kohler J., Disselhorst J. A. J. M., Donckers M. C. J. M., Groenen E. J. J., Schmidt J., Moerner W. E. *Magnetic resonance of a single molecular spin* // *Nature*. – 1993. – Vol. 363. – P. 242. – DOI: 10.1038/363242a0.
- [16] Gruber A., Dräbenstedt A., Tietz C., Fleury L., Wrachtrup J., von Borczyskowski C. *Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers* // *Science*. – 1997. – Vol. 276. – P. 2012. – DOI: 10.1126/science.276.5321.2012.
- [17] Smith B. R., Inglis D. W., Sandnes B., Rabeau J. R., Zvyagin A. V., Gruber D., Noble C. J., Vogel R., Osawa E., Plakhotnik T. *Five-nanometer diamond with luminescent nitrogen-vacancy defect centers* // *Small*. – 2009. – Vol. 5. – P. 1649. – DOI: 10.1002/smll.200801802.
- [18] Hemmer P., Wrachtrup J. *Where Is My Quantum Computer?* // *Science*. – 2009. – Vol. 324. – P. 473. – DOI: 10.1126/science.1170912.

- [19] Taylor J. M., Cappellaro P., Childress L., Jiang L., Budker D., Hemmer P. R., Yacoby A., Walsworth R., Lukin M. D. High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution // *Nature Physics*. – 2008. – Vol. 4. – P. 810. – DOI: 10.1038/nphys1075.
- [20] Maze J. R., Stanwix P. L., Hodges J. S., Hong S., Taylor J. M., Cappellaro P., Jiang L., Gurudev Dutt M. V., Togan E., Zibrov A. S., Yacoby A., Walsworth R. L., Lukin M. D. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond // *Nature*. – 2008. – Vol. 455. – P. 644. – DOI: 10.1038/nature07279.
- [21] Balasubramanian G., Chan I. Y., Kolesov R., Al-Hmoud M., Tisler J., Shin C., Kim C., Wojcik A., Hemmer P. R., Krueger A., Hanke T., Leitenstorfer A., Bratschitsch R., Jelezko F., Wrachtrup J. Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions // *Nature*. – 2008. – Vol. 455. – P. 648. – DOI: 10.1038/nature07278.
- [22] Acosta V. M., Bauch E., Jarmola A., Zipp L. J., Ledbetter M. P., Budker D. Broadband magnetometry by infrared-absorption detection of nitrogen-vacancy ensembles in diamond // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 97. – P. 174104. – DOI: 10.1063/1.3507884.
- [23] Happer W. Optical Pumping // *Reviews of Modern Physics*. – 1972. – Vol. 44. – P. 169. – DOI: 10.1103/RevModPhys.44.169.
- [24] Lund A., Shiotani M. *EPR of Free Radicals in Solids: Trends in Methods and Applications* / Springer-Science+Business Media, B.V., 2003. – DOI: 10.1007/978-1-4757-5166-6.
- [25] Pham L. M., Bar-Gill N., Le Sage D., Belthangady C., Stacey A., Markham M., Twitchen D. J., Lukin M. D., Walsworth R. L. Enhanced metrology using preferential orientation of nitrogen-vacancy centers in diamond // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 86. – P. 121202(R). – DOI: 10.1103/PhysRevB.86.121202.
- [26] Maze J., Gali A., Togan E., Chu Y., Trifonov A., Kaxiras E., Lukin M. D. Properties of nitrogen-vacancy centers in diamond: the group theoretic approach // *New Journal of Physics*. – 2011. – Vol. 13. – P. 025025. – DOI: 10.1088/1367-2630/13/2/025025.

- [27] Doherty M. W., Manson N. B., Delaney P., Hollenberg L. C. L. The negatively charged nitrogen-vacancy centre in diamond: the electronic solution // *New Journal of Physics*. – 2011. – Vol. 13. – P. 025019. – DOI: 10.1088/1367-2630/13/2/025019.
- [28] Acosta V. M., Jarmola A., Bauch E., Budker D. Optical properties of the nitrogen-vacancy singlet levels in diamond // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82. – P. 201202. – DOI: 10.1103/PhysRevB.82.201202.
- [29] Fuchs G. D., Dobrovitski V. V., Hanson R., Batra A., Weis C. D., Schenkel T., Awschalom D. D. Excited-State Spectroscopy Using Single Spin Manipulation in Diamond // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 101. – P. 117601. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.117601.
- [30] Togan E., Chu Y., Trifonov A. S., Jiang L., Maze J., Childress L., Gurudev Dutt M. V., Sørensen A. S., Hemmer P. R., Zibrov A. S., Lukin M. D. Quantum entanglement between an optical photon and a solid-state spin qubit // *Nature*. – 2010. – Vol. 466. – P. 730. – DOI: 10.1038/nature09256.
- [31] Hemmer P. R., Turukhin A. V., Shahriar M. S., Musser J. A. Raman-excited spin coherences in nitrogen-vacancy color centers in diamond // *Optics Letters*. – 2001. – Vol. 26. – P. 361. – DOI: 10.1364/OL.26.000361.
- [32] Santori C., Tamarat P., Neumann P., Wrachtrup J., Fattal D., Beausoleil R. G., Rabeau J., Olivero P., Greentree A. D., Praver S., Jelezko F., Hemmer P. Coherent Population Trapping of Single Spins in Diamond under Optical Excitation // *Physical Review Letters*. – 2006. – Vol. 97. – P. 247401. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.247401.
- [33] Acosta V. M. *Optical Magnetometry with Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Doctoral Theses / University of California, Berkeley, 2011.*
- [34] Reddy N. R. S., Manson N. B., Krausz E. R. Two-laser spectral hole burning in a colour centre in diamond // *Journal of Luminescence*. – 1987. – Vol. 38. – P. 46. – DOI: 10.1016/0022-2313(87)90057-3.

- [35] Davies G., Hamer M. F. Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond // Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 1976. – Vol. 348. – P. 285. – DOI: 10.1098/rspa.1976.0039.
- [36] Gali A. Ab initio theory of the nitrogen-vacancy center in diamond // Nanophotonics. – 2019. – Vol. 8. – No. 11. – P. 1907-1943. – DOI: 10.1515/nanoph-2019-0154.
- [37] Loubser J., van Wyk J. Electron spin resonance in the study of diamond // Reports on Progress in Physics. – 1978. – Vol. 41. – P. 1201. – DOI: 10.1088/0034-4885/41/8/002.
- [38] Dyer H., du Preez L. Irradiation damage in type I diamond / H. Dyer, L. Du Preez // The Journal of Chemical Physics. – 1965. – Vol. 42. – P. 1898-1906. – DOI: 10.1063/1.1696224.
- [39] Avalos C. E. Detection and Polarization of Nuclear and Electron Spins using Nitrogen-Vacancy Centers: Doctoral Theses / University of California, Berkeley, 2014.
- [40] Stoneham A. M. Theory of Defects in Solids: Electronic Structure of Defects in Insulators and Semiconductors / Oxford: Clarendon Press, 2001. – DOI: 10.1093/acprof:oso/9780198507802.001.0001.
- [41] Rogers L. J., McMurtrie R. L., Sellars M. J., Manson N. B. Time-averaging within the excited state of the nitrogen-vacancy centre in diamond // New Journal of Physics. – 2009. – Vol. 11. – P. 063007. – DOI: 10.1088/1367-2630/11/6/063007.
- [42] Harrison J., Sellars M. J., Manson N. B. Measurement of the optically induced spin polarisation of N-V centres in diamond // Diamond and Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 586. – DOI: 10.1016/j.diamond.2005.12.027.
- [43] Manson N. B., Harrison J. P., Sellars M. J. Nitrogen-vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics // Physical Review B. – 2006. – Vol. 74. – P. 104303. – DOI: 10.1103/PhysRevB.74.104303.

- [44] Acosta V. M., Bauch E., Ledbetter M. P., Waxman A., Bouchard L.-S., Budker D. Temperature Dependence of the Nitrogen-Vacancy Magnetic Resonance in Diamond // *Physical Review Letters*. – 2010. – Vol. 104. – P. 070801. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.070801.
- [45] Batalov A., Jacques V., Kaiser F., Siyushev P., Neumann P., Rogers L. J., McMurtrie R. L., Manson N. B., Jelezko F., Wrachtrup J. Low Temperature Studies of the Excited-State Structure of Negatively Charged Nitrogen-Vacancy Color Centers in Diamond // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 102. – P. 195506. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.195506.
- [46] Teissier J., Barfuss A., Appel P., Neu E., Maletinsky P. Strain Coupling of a Nitrogen-Vacancy Center Spin to a Diamond Mechanical Oscillator // *Physical Review Letters*. – 2014. – Vol. 113. – P. 020503. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.020503.
- [47] 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. Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80. – P. 115202. – DOI: 10.1103/PhysRevB.80.115202.
- [48] Neumann P., Jakobi I., Dolde F., Burk C., Reuter R., Waldherr G., Honert J., Wolf T., Brunner A., Shim J. H., Suter D., Sumiya H., Isoya J., Wrachtrup J. High-precision nanoscale temperature sensing using single defects in diamond // *Nano Letters*. – 2013. – Vol. 13. – P. 2738-2742. – DOI: 10.1021/nl401216y.
- [49] Doherty M. W., Struzhkin V. V., Simpson D. A., McGuinness L. P., Meng Y., Stacey A., Karle T. J., Hemley R. J., Manson N. B., Hollenberg L. C. L., Prawer S. Electronic Properties and Metrology Applications of the Diamond NV- Center under Pressure // *Physical Review Letters*. – 2014. – Vol. 112. – P. 047601. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.047601.
- [50] Arimondo E., Orriols G. Nonabsorbing atomic coherences by coherent two-photon transitions in a three-level optical pumping // *Lettere al Nuovo Cimento*. – 1976. – Vol. 17. – P. 333-338. – DOI: 10.1007/BF02746514.

- [51] Jelezko F., Gaebel T., Popa I., Domhan M., Gruber A., Wrachtrup J. Observation of Coherent Oscillation of a Single Nuclear Spin and Realization of a Two-Qubit Conditional Quantum Gate // *Physical Review Letters*. – 2004. – Vol. 93. – P. 130501. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.130501.
- [52] Jacques V., Neumann P., Beck J., Markham M., Twitchen D., Meijer J., Kaiser F., Balasubramanian G., Jelezko F., Wrachtrup J. Dynamic Polarization of Single Nuclear Spins by Optical Pumping of Nitrogen-Vacancy Color Centers in Diamond at Room Temperature // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 102. – P. 057403. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.057403.
- [53] Kehayias P., Mrózek M., Acosta V. M., Jarmola A., Rudnicki D. S., Folman R., Gawlik W., Budker D. Microwave saturation spectroscopy of nitrogen-vacancy ensembles in diamond // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 89. – P. 245202. – DOI: 10.1103/PhysRevB.89.245202.
- [54] Clevenson H., Chen E. H., Dolde F., Teale C., Englund D., Braje D. Diamond-nitrogen-vacancy electronic and nuclear spin-state anticrossings under weak transverse magnetic fields // *Physical Review A*. – 2016. – Vol. 94. – P. 021401. – DOI: 10.1103/PhysRevA.94.021401.
- [55] Doherty M. W., Dolde F., Fedder H., Jelezko F., Wrachtrup J., Manson N. B., Hollenberg L. C. L. Theory of the ground-state spin of the NV^- center in diamond // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 85. – P. 205203. – DOI: 10.1103/PhysRevB.85.205203.
- [56] Smeltzer B., McIntyre J., Childress L. Robust control of individual nuclear spins in diamond // *Physical Review A*. – 2009. – Vol. 80. – P. 050302(R). – DOI: 10.1103/PhysRevA.80.050302.
- [57] Childress L., McIntyre J. Multifrequency spin resonance in diamond // *Physical Review A*. – 2010. – Vol. 82. – P. 033839. – DOI: 10.1103/PhysRevA.82.033839.
- [58] Felton S., Edmonds A. M., Newton M. E., Martineau P. M., Fisher D., Twitchen D. J., Baker J. M. Hyperfine interaction in the ground state of the negatively charged nitrogen vacancy center in diamond // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79. – P. 075203. – DOI: 10.1103/PhysRevB.79.075203.

- [59] Holstrom S., Wei C., Windsor A. S. M., Manson N. B., Martin J. P. D., Glasbeek M. Spin Echo at the Rabi Frequency in Solids // *Physical Review Letters*. – 1997. – Vol. 78. – P. 302. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.302.
- [60] Holstrom S., Windsor A. S. M., Wei C., Martin J. P. D., Manson N. B. Coherent transients at the Rabi frequency / S. Holstrom, A. Windsor, C. Wei et al. // *Journal of Luminescence*. – 1998. – Vol. 76-77. – P. 38-42. – DOI: 10.1016/S0022-2313(97)00140-3.
- [61] Dreau A., Maze J.-R., Lesik M., Roch J.-F., Jacques V. High-resolution spectroscopy of single NV defects coupled with nearby ^{13}C nuclear spins in diamond // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 85. – P. 134107. – DOI: 10.1103/PhysRevB.85.134107.
- [62] Smeltzer B., Childress L., Gali A. ^{13}C hyperfine interactions in the nitrogen-vacancy centre in diamond // *New Journal of Physics*. – 2011. – Vol. 13. – P. 025021. – DOI: 10.1088/1367-2630/13/2/025021.
- [63] Simanovskaia M., Jensen K., Jarmola A., Aulenbacher K., Manson N., Budker D. Sidebands in optically detected magnetic resonance signals of nitrogen vacancy centers in diamond // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 87. – P. 224106. – DOI: 10.1103/PhysRevB.87.224106.
- [64] Abragam A., Bleaney B., *Electron paramagnetic resonance of transition ions* / Oxford: Clarendon Press, 1970.
- [65] Felton S., Edmonds A. M., Newton M. E., Martineau P. M., Fisher D., Twitchen D. J. Electron paramagnetic resonance studies of the neutral nitrogen vacancy in diamond // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 77. – P. 081201. – DOI: 10.1103/PhysRevB.77.081201.
- [66] Aslam N., Waldherr G., Neumann P., Jelezko F., Wrachtrup J. Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection // *New Journal of Physics*. – 2013. – Vol. 15. – P. 013064. – DOI: 10.1088/1367-2630/15/1/013064.

- [67] Doherty M. W., Manson N. B., Delaney P., Jelezko F., Wrachtrup J., Hollenberg L. C. L. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond // *Physics Reports*. – 2013. – Vol. 528. – P. 1-45. – DOI: 10.1016/j.physrep.2013.02.001.
- [68] Budker D., Romalis M. Optical magnetometry // *Nature Physics*. – 2007. – Vol. 3. – P. 227-234. – DOI: 10.1038/nphys566.
- [69] Kim C. Ultrasensitive magnetometry and imaging with nv diamond: Doctoral Theses / Texas A&M University, College Station, 2010.
- [70] Finkler A., Segev Y., Myasoedov Y., Rappaport M. L., Ne'eman L., Vasyukov D., Zeldov E., Huber M. E., Martin J., Yacoby A. Self-aligned nanoscale SQUID on a tip // *Nano Letters*. – 2010. – Vol. 10. – P. 1046. – DOI: 10.1021/nl100009r.
- [71] Rugar D., Budakian R., Mamin H. J., Chui B. W. Single spin detection by magnetic resonance force microscopy // *Nature*. – 2004. – Vol. 430. – P. 329. – DOI: 10.1038/nature02658.
- [72] Degen C. L., Poggio M., Mamin H. J., Rettner C. T., Rugar D. Nanoscale magnetic resonance imaging // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2009. – Vol. 106. – P. 1313. – DOI: 10.1073/pnas.0812068106.
- [73] Boss J. M., Cujia K. S., Zopes J., Degen C. L. Quantum sensing with arbitrary frequency resolution / J. M. Boss, K. S. Cujia, J. Zopes, C. L. Degen // *Science*. – 2017. – Vol. 356. – No. 6340. – P. 837. – DOI: 10.1126/science.aam7009.
- [74] Aslam N., Pfender M., Neumann P., Reuter R., Zappe A., de Oliveira F. F., Denisenko A., Sumiya H., Onoda S., Isoya J., Wrachtrup J. Nanoscale nuclear magnetic resonance with chemical resolution // *Science*. – 2017. – Vol. 357. – No. 6346. – P. 67. – DOI: 10.1126/science.aam8697.
- [75] de Lange G., Wang Z. H., Risté D., Dobrovitski V. V., Hanson R. Universal Dynamical Decoupling of a Single Solid-State Spin from a Spin Bath // *Science*. – 2010. – Vol. 330. – No. 6000. – P. 60-63. – DOI: 10.1126/science.1192739.

- [76] Casola F., van der Sar T., Yacoby A. Probing condensed matter physics with magnetometry based on nitrogen-vacancy centres in diamond // *Nature Reviews Materials*. – 2018. – Vol. 3. – P. 17088. – DOI: 10.1038/natrevmats.2017.88.
- [77] Barry J. F., Schloss J. M., Bauch E., Turner M. J., Hart C. A., Pham L. M., Walsworth R. L. Sensitivity optimization for NV-diamond magnetometry // *Reviews of Modern Physics*. – 2020. – Vol. 92. – P. 015004. – DOI: 10.1103/RevModPhys.92.015004.
- [78] Wasilewski W., Jensen K., Krauter H., Renema J. J., Balabas M. V., Polzik E. S. Quantum Noise Limited and Entanglement-Assisted Magnetometry // *Physical Review Letters*. – 2010. – Vol. 104. – P. 133601. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.133601.
- [79] Grosz A., Haji-Sheikh M. J., Mukhopadhyay S. C. *High Sensitivity Magnetometers* / Switzerland: Springer International Publishing AG Switzerland, 2017. – DOI: 10.1007/978-3-319-34070-8.
- [80] Wolf T., Neumann P., Nakamura K., Sumiya H., Ohshima T., Isoya J., Wrachtrup J. Subpicotesla Diamond Magnetometry // *Physical Review X*. – 2015. – Vol. 5. – P. 041001. – DOI: 10.1103/PhysRevX.5.041001.
- [81] Barry J. F., Turner M. J., Schloss J. M., Glenn D. R., Song Y., Lukin M. D., Park H., Walsworth R. L. Optical magnetic detection of single-neuron action potentials using quantum defects in diamond // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2016. – Vol. 113. – No. 49. – P. 14133-14138. – DOI: 10.1073/pnas.1601513113.
- [82] Zheng H., Xu J., Iwata G. Z., Lenz T., Michl J., Yavkin B., Nakamura K., Sumiya H., Ohshima T., Isoya J., Wrachtrup J., Wickenbrock A., Budker D. Zero-Field Magnetometry Based on Nitrogen-Vacancy Ensembles in Diamond // *Physical Review Applied*. – 2019. – Vol. 11. – P. 064068. – DOI: 10.1103/PhysRevApplied.11.064068.
- [83] Yahata K., Matsuzaki Y., Saito S., Watanabe H., Ishi-Hayase J. Demonstration of vector magnetic field sensing by simultaneous control of nitrogen-vacancy centers in diamond using

- multi-frequency microwave pulses // *Applied Physics Letters*. – 2019. – Vol. 114. – P. 022404. – DOI: 10.1063/1.5079925.
- [84] Acosta V. M., Bauch E., Jarmola A., Zipp L. J., Ledbetter M. P., Budker D. Broadband magnetometry by infrared-absorption detection of nitrogen-vacancy ensembles in diamond // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 97. – P. 174104. – DOI: 10.1063/1.3507884.
- [85] Dumeige Y., Roch J.-F., Bretenaker F., Debuisschert T., Acosta V., Becher C., Chatzidrosos G., Wickenbrock A., Bougas L., Wilzewski A., Budker D. Infrared laser threshold magnetometry with a NV doped diamond intracavity etalon // *Optics Express*. – 2019. – Vol. 27. – No. 2. – P. 1706-1717. – DOI: 10.1364/OE.27.001706.
- [86] Capelli M., Heffernan A.H., Ohshima T., Abe H., Jeske J., Hope A., Greentree A. D., Reineck P., Gibson B. C. Increased nitrogen-vacancy centre creation yield in diamond through electron beam irradiation at high temperature // *Carbon*. – 2019. – Vol. 143. – P. 714-719. – DOI: 10.1016/j.carbon.2018.11.051.
- [87] Zhang N., Yuan H., Zhang C., Xu L., Zhang J., Bian G., Fan P., Yuan H., Fang J. Microwave Field Uniformity Impact on DC Magnetic Sensing With NV Ensembles in Diamond // *IEEE Sensors Journal*. – 2019. – Vol. 19. – P. 451-456. – DOI: 10.1109/JSEN.2018.2878220.
- [88] Duan D., Kavatamane V. K., Arumugam S. R., Rahane G., Tzeng Y.-K., Chang H.-C., Sumiya H., Onoda S., Isoya J., Balasubramanian G. Enhancing fluorescence excitation and collection from the nitrogen-vacancy center in diamond through a micro-concave mirror // *Applied Physics Letters*. – 2018. – Vol. 113. – P. 041107. – DOI: 10.1063/1.5037807.
- [89] Chen Y., Guo H., Li W., Wu D., Zhu Q., Zhao B., Wang L., Zhang Y., Zhao R., Liu W., Du F., Tang J., Liu J. Large-area, tridimensional uniform microwave antenna for quantum sensing based on nitrogen-vacancy centers in diamond // *Applied Physics Express*. – 2018. – Vol. 11. – P. 123001. – DOI: 10.7567/APEX.11.123001.

- [90] Choe S., Yoon J., Lee M., Oh J., Lee D., Kang H., Lee C.-H., Lee D. Precise temperature sensing with nanoscale thermal sensors based on diamond NV centers // *Current Applied Physics*. – 2018. – Vol. 18. – P. 1066-1070. – DOI: 10.1016/j.cap.2018.06.002.
- [91] Zhang N., Zhang C., Xu L., Bian G., Yuan H., Lisha Z. Magnetic Sensing of Magnetization in Magnetotactic Bacteria with Nitrogen Vacancy Centers in Dimond // *2017 5th International Conference on Enterprise Systems*. – 2017. – P. 18-21. – DOI: 10.1109/ES.2017.10.
- [92] Karadas M., Wojciechowski A. M., Huck A., Dalby N. O., Andersen U. L., Thielscher A. Feasibility and resolution limits of opto-magnetic imaging of neural network activity in brain slices using color centers in diamond // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8. – P. 4503. – DOI: 10.1038/s41598-018-22793-w.
- [93] Alkahtani M. H., Alghannam F., Jiang L., Rampersaud A. A., Brick R., Gomes C. L., Scully M. O., Hemmer P. R. Fluorescent nanodiamonds for luminescent thermometry in the biological transparency window // *Optics Letters*. – 2018. – Vol. 43. – No. 14. – P. 3317-3320. – DOI: 10.1364/OL.43.003317.
- [94] Sotoma S., Epperla C. P., Chang H.-C. Diamond Nanothermometry // *ChemNanoMat*. – 2018. – Vol. 2. – P. 15-27. – DOI: 10.1002/cnma.201700257.
- [95] Lhotska L., Sukupova L., Lackovic I., Ibbott G. S. *World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering 2018 / Prague: Springer, 2019*. – DOI: 10.1007/978-981-10-9038-7.
- [96] Song X., Wang L., Feng F., Lou L., Diao W., Duan C. Nanoscale quantum gyroscope using a single ^{13}C nuclear spin coupled with a nearby NV center in diamond // *Journal of Applied Physics*. – 2018. – Vol. 123. – P. 114301. – DOI: 10.1063/1.5000787.
- [97] Chakraborty T., Zhang J., Suter D. Polarizing the electronic and nuclear spin of the NV-center in diamond in arbitrary magnetic fields: analysis of the optical pumping process // *New Journal of Physics*. – 2017. – Vol. 19. – P. 073030. – DOI: 10.1088/1367-2630/aa7727.

- [98] Thiering G., Gali A. Theory of the optical spin-polarization loop of the nitrogen-vacancy center in diamond // *Physical Review B*. – 2018. – Vol. 98. – P. 085207. – DOI: 10.1103/PhysRevB.98.085207.
- [99] Liu C., Gurudev Dutt M. V., Pekker D. Single-photon heralded two-qubit unitary gates for pairs of nitrogen-vacancy centers in diamond // *Physical Review A*. – 2018. – Vol. 98. – P. 052342. – DOI: 10.1103/PhysRevA.98.052342.
- [100] Vershovskii A. K., Dmitriev A. K. Micro-scale three-component quantum magnetometer based on nitrogen-vacancy color centers in diamond crystal // *Technical Physics Letters*. – 2015. – Vol. 41. – No. 4. – P. 393-396. – DOI: 10.1134/S1063785015040306.
- [101] Степанов, А. В. Практикум кафедры физики колебаний / А. В. Степанов. – Москва: МГУ, 1997.
- [102] Hahn E. L. Spin Echoes // *Physical Review*. – 1950. – Vol. 80. – P. 580-594. – DOI: 10.1103/PhysRev.80.580.
- [103] Bloom A. L. Principles of operation of the rubidium vapour magnetometer // *Applied Optics*. – 1962. – Vol. 1. – P. 61-68. – DOI: 10.1364/AO.1.000061.
- [104] Alexandrov E. B., Balabas M. V., Pasgalev A. S., Vershovskii A. K., Yakobson N. N. Double-Resonance Atomic Magnetometers: from Gas Discharge to Laser Pumping // *Laser Physics*. – 1996. – Vol. 6. – No. 2. – P. 244-251.
- [105] Gravrand O., Khokhlov A., Le Mouél J. L., Léger J. M. On the calibration of a vectorial ^4He pumped magnetometer // *Earth, Planets and Space*. – 2001. – Vol. 53. – P. 949-958. – DOI: 10.1186/BF03351692.
- [106] Alexandrov E. B., Balabas M. V., Kulyasov V. N., Ivanov A. E., Pasgalev A. S., Rasyon J. L., Vershovskii A. K., Yakobson N. N. Three-component variometer based on a scalar potassium sensor // *Measurement Science and Technology*. – 2004. – Vol. 15. – P. 918-922. – DOI: 10.1088/0957-0233/15/5/020.

- [107] Hofmann D. M., Romanov N. G., Spaeth J. -M. Optical detection of impurity NMR in the magnetic circular dichroism of F centres in alkali halide crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1992. – Vol. 4. – P. 6845-6850. – DOI: 10.1088/0953-8984/4/32/018.
- [108] Bloch F. Nuclear Induction // *Physical Review*. – 1946. – Vol. 70. – P. 460. – DOI: 10.1103/PhysRev.70.460.
- [109] Gurudev Dutt M. V., Childress L., Jiang L., Togan E., Maze J., Jelezko F., Zibrov A. S., Hemmer P. R., Lukin M. D. Quantum register based on individual electronic and nuclear spin qubits in diamond // *Science*. – 2007. – Vol. 316. – P. 1312. – DOI: 10.1126/science.1139831.
- [110] Dmitriev A. K., Vershovskii A. K. High-contrast two-quantum optically detected resonances in NV centers in diamond in zero magnetic field // arXiv:1902.10481 (2019).
- [111] Landau L. D. Zur Theorie Der Energieübertragung Bei Stößen // *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*. – 1932. – Vol. 1. – P. 88.
- [112] Zener C. Non-Adiabatic Crossing of Energy Levels // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*. – 1932. – Vol. 137. – P. 696. – DOI: 10.1098/rspa.1932.0165.
- [113] Stückelberg, E. C. G. Theory of Inelastic Collisions between Atoms / E. C. G. Stückelberg // *Helvetica Physica Acta*. – 1932. – Vol. 5. – P. 369.
- [114] Fuchs G. D., Burkard G., Klimov P. V., Awschalom D. D. A quantum memory intrinsic to single nitrogen–vacancy centres in diamond // *Nature Physics*. – 2011. – Vol. 7. – P. 789. – DOI: 10.1038/nphys2026.
- [115] Huang P., Zhou J., Fang F., Kong X., Xu X., Ju C., Du J. Landau-Zener-Stückelberg Interferometry of a Single Electronic Spin in a Noisy Environment // *Physical Review X*. – 2011. – Vol. 1. – P. 011003. – DOI: 10.1103/PhysRevX.1.011003.

- [116] Ashhab S., Johansson J. R., Zagoskin A. M., Nori F. Two-level systems driven by large-amplitude fields // *Physical Review A*. – 2007. – Vol. 75. – P. 063414. – DOI: 10.1103/PhysRevA.75.063414.
- [117] Oliver W. D., Yu Y., Lee J. C., Berggren K. K., Levitov L. S., Orlando T. P. Mach-Zehnder Interferometry in a Strongly Driven Superconducting Qubit // *Science*. – 2005. – Vol. 310. – P. 1653. – DOI: 10.1126/science.1119678.
- [118] Chen H. Y., MacQuarrie E. R., Fuchs G. D. Orbital State Manipulation of a Diamond Nitrogen-Vacancy Center Using a Mechanical Resonator // *Physical Review Letters*. – 2018. – Vol. 120. – P. 167401. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.167401.
- [119] Son S.-K., Han S., Chu S.-I. Floquet formulation for the investigation of multiphoton quantum interference in a superconducting qubit driven by a strong ac field // *Physical Review A*. – 2009. – Vol. 79. – P. 032301. – DOI: 10.1103/PhysRevA.79.032301.
- [120] Hodges J. S., Yao N. Y., Maclaurin D., Rastogi C., Lukin M. D., Englund D. Timekeeping with electron spin states in diamond // *Physical Review A*. – 2013. – Vol. 87. – No. 3. – P. 032118. – DOI: 10.1103/PhysRevA.87.032118.
- [121] Boto E., Meyer S. S., Shah V., Alem O., Knappe S., Kruger P., Fromhold T. M., Lim M., Glover P. M., Morris P. G., Bowtell R., Barnes G. R., Brookes M. J. A new generation of magnetoencephalography: Room temperature measurements using optically-pumped magnetometers // *NeuroImage*. – 2017. – Vol. 149. – P. 404-414. – DOI: 10.1016/j.neuroimage.2017.01.034.