

03,08

## Особенности высокочастотной ЭПР/ЭСЭ/ОДМР спектроскопии NV-дефектов в алмазе

© Р.А. Бабунц, Д.Д. Крамущенко, А.С. Гурин, А.П. Бундакова, М.В. Музафарова,  
А.Г. Бадалян, Н.Г. Романов, П.Г. Баранов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: roman.babunts@gmail.com

Поступила в Редакцию 20 июня 2020 г.

В окончательной редакции 20 июня 2020 г.

Принята к печати 30 июня 2020 г.

Методы высокочастотного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), электронного спинового эха (ЭСЭ) и оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) использованы для исследования уникальных свойств азотно-вакансионных дефектов (nitrogen-vacancy NV center) в алмазе в сильных магнитных полях. Показано, что в сильных магнитных полях ( $\sim 3-5$  Т) происходит эффективное оптически индуцированное выстраивание населенностей спиновых уровней, с заполнением уровня  $M_S = 0$  и опустошением уровней  $M_S = \pm 1$ , что позволило регистрировать ОДМР по изменению интенсивности фотолюминесценции, достигающим 10% в момент резонанса. Продемонстрировано, что эта эффективность имеет тот же порядок, что и в нулевых и низких магнитных полях. Образцы предварительно исследовались методом ОДМР в нулевых магнитных полях, что позволило точно определить основные параметры тонкой структуры и сверхтонкие взаимодействия с ядрами азота, а также диполь-дипольные взаимодействия между NV-центром и глубокими донорами азота в виде атома азота, замещающего углерод,  $N^0$ . В спектрах высокочастотного ОДМР наблюдались сверхтонкие взаимодействия с ближайшими атомами углерода (изотоп  $^{13}\text{C}$ ), что открывает возможности для измерения оптическими методами процессов динамической поляризации ядер углерода в сильных магнитных полях. Предполагается, что узкие линии ОДМР в сильных магнитных полях могут быть использованы для измерения этих полей с субмикронным пространственным разрешением. Разработан новый метод регистрации ОДМР NV-центров с модуляцией микроволновой частоты, упрощающий технику измерения высоких магнитных полей. Продемонстрировано значительное увеличение интенсивности сигнала ОДМР при ориентации сильного магнитного поля вдоль оси симметрии NV-центра.

**Ключевые слова:** электронный парамагнитный резонанс, оптически детектируемый магнитный резонанс, спектрометр ЭПР, алмаз, NV-дефект.

DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50101.137

### 1. Введение

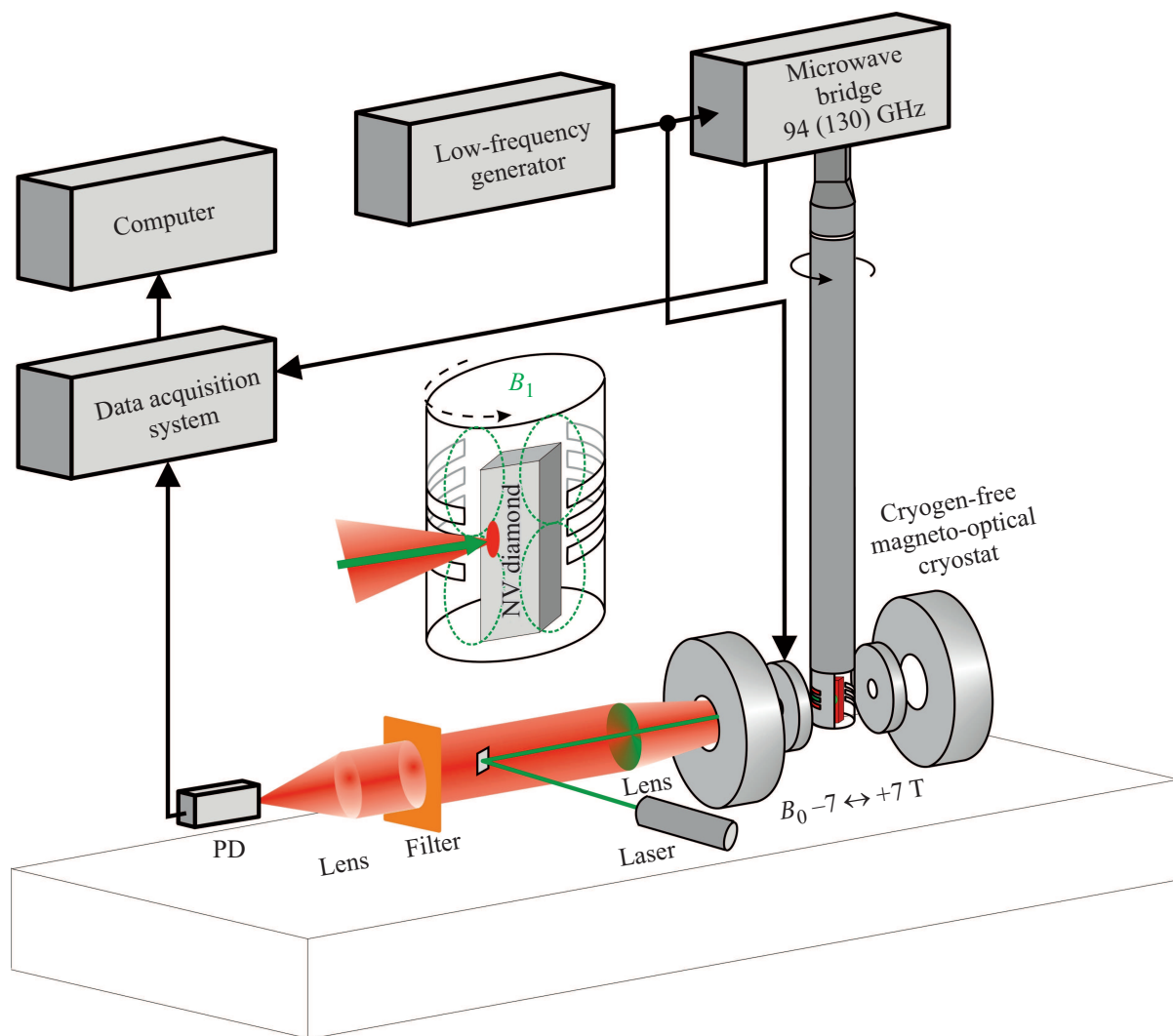
Азотно-вакансионный (nitrogen-vacancy, NV) дефект в алмазе представляет собой пару из атома азота и вакансии углерода, при этом, азот замещает один из четырех ближайших к вакансии атомов углерода [1]. NV-центр в алмазе существует в двух зарядовых состояниях: нейтральном зарядовом состоянии  $NV^0$  со спином  $S = 1/2$  и отрицательно-заряженном состоянии  $NV^-$  со спином  $S = 1$ .  $NV^-$ -центр в алмазе является одним из наиболее изученных дефектов в полупроводниках и наиболее важным дефектом для применений, что обусловлено существованием уникального механизма оптически индуцированного выстраивания населенностей спиновых уровней в широком диапазоне температур, вплоть до комнатной температуры и выше. На  $NV^-$ -центре в алмазе была впервые реализована схема по манипуляции спинами одиночного центра при комнатной температуре [2-4]. Эти фундаментальные свойства были использованы для создания нового поколения квантовых сенсоров магнитного поля [5-7], включая биологические сенсоры [8-10] с субмикронным

пространственным разрешением, источников одиночных фотонов [11], элементной базы для квантовых компьютеров [11]. Большие возможности для биологических применений открываются при использовании наночастиц алмаза, содержащих  $NV^-$ -центры [6,9,12,13].

Эффективность процессов оптически индуцированного выстраивания населенностей спиновых уровней доказана многочисленными исследованиями оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) в нулевом, малых и средних магнитных полях, однако нет работ по исследованию ОДМР в сильных магнитных полях и при низких температурах. При этом не очевидно, что в этих условиях ОДМР будет эффективен. Одной из задач настоящей работы было выполнение таких исследований. Исследовались также спектры высокочастотного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и электронного спинового эха (ЭСЭ).

### 2. Методика эксперимента

Исследовались монокристаллы искусственных алмазов, выращенных при высоких давлениях и температу-



**Рис. 1.** Упрощенная схема спектрометра ЭПР/ЭСЭ/ОДМР, работающего в высокочастотных 130 GHz (2 mm) и 94 GHz (3 mm) диапазонах в сильных магнитных полях. На вставке в увеличенном масштабе приведена конструкция оптического возбуждения и регистрации ФЛ в образце, помещенном в микроволновый стакан с прорезью для оптического возбуждения, который используется в диапазонах 2 и 3 mm, т.е. эта конструкция может быть применена при перестройке длины волны в области 2–3 mm.

рах (high-pressure high-temperature growth). Концентрация азота в них составляла  $\sim 50$  ppm. Образцы были облучены быстрыми нейтронами в реакторе с дозой  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  с последующим отжигом ( $\sim 1$  h) в водороде при температуре  $800^\circ\text{C}$ . В результате концентрация NV-центров составляла примерно 2–3 ppm. Образцы контролировались оптическими методами, а также методом ОДМР в нулевом и малых магнитных полях на частотах в диапазоне 2.5–3 GHz и в широком диапазоне температур, включая комнатные и выше комнатной температуры.

Образцы имели размеры  $\sim 3 \times 3 \times 1$  mm и устанавливались таким образом, чтобы можно было вращать их вокруг ребра, совпадающего с одним из направлений  $\langle 110 \rangle$ . Отклонение оси вращения от  $\langle 110 \rangle$  составляло несколько градусов. В работе использовался многоцелевой высокочастотный спектрометр

ЭПР/ЭСЭ/ОДМР [23]. На рис. 1 представлена упрощенная схема спектрометра, работающего в высокочастотных 130 GHz (2 mm) и 94 GHz (3 mm) диапазонах в сильных магнитных полях, созданного в ФТИ им. А.Ф. Иоффе в кооперации с компанией ДОК [14,15,16]. На вставке в увеличенном масштабе показана схема оптического возбуждения и регистрации фотолюминесценции (ФЛ) образца, помещенного в закороченный круглый волновод с прорезями для прохождения света возбуждения и ФЛ. Эта конструкция может быть применена при перестройке длины волны в области 2–3 mm.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение результатов

Образцы предварительно исследовались методом ОДМР в нулевых магнитных полях, что позволило

определить основные параметры тонкой структуры и сверхтонких взаимодействий с ядрами азота, а также диполь-дипольные взаимодействия между NV-центром и глубокими донорами азота  $N^0$ .

На рис. 2 представлены спектры ОДМР NV-центров и пар NV– $N^0$  в нулевом магнитном поле, зарегистрированные при температурах 25 и 260°C в облученном быстрыми нейтронами и отожженным при 800°C монокристалле алмаза. Спектры ЭПР NV-центров описываются спиновым гамильтонианом

$$H = g_e \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + D [\mathbf{S}_z^2 + S(S+1)] + E (\mathbf{S}_x^2 - \mathbf{S}_y^2) + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_N \cdot \mathbf{I}_N + \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{P}_N \cdot \mathbf{I}_N + \sum_i \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_{C13i} \cdot \mathbf{I}_{C13i}. \quad (1)$$

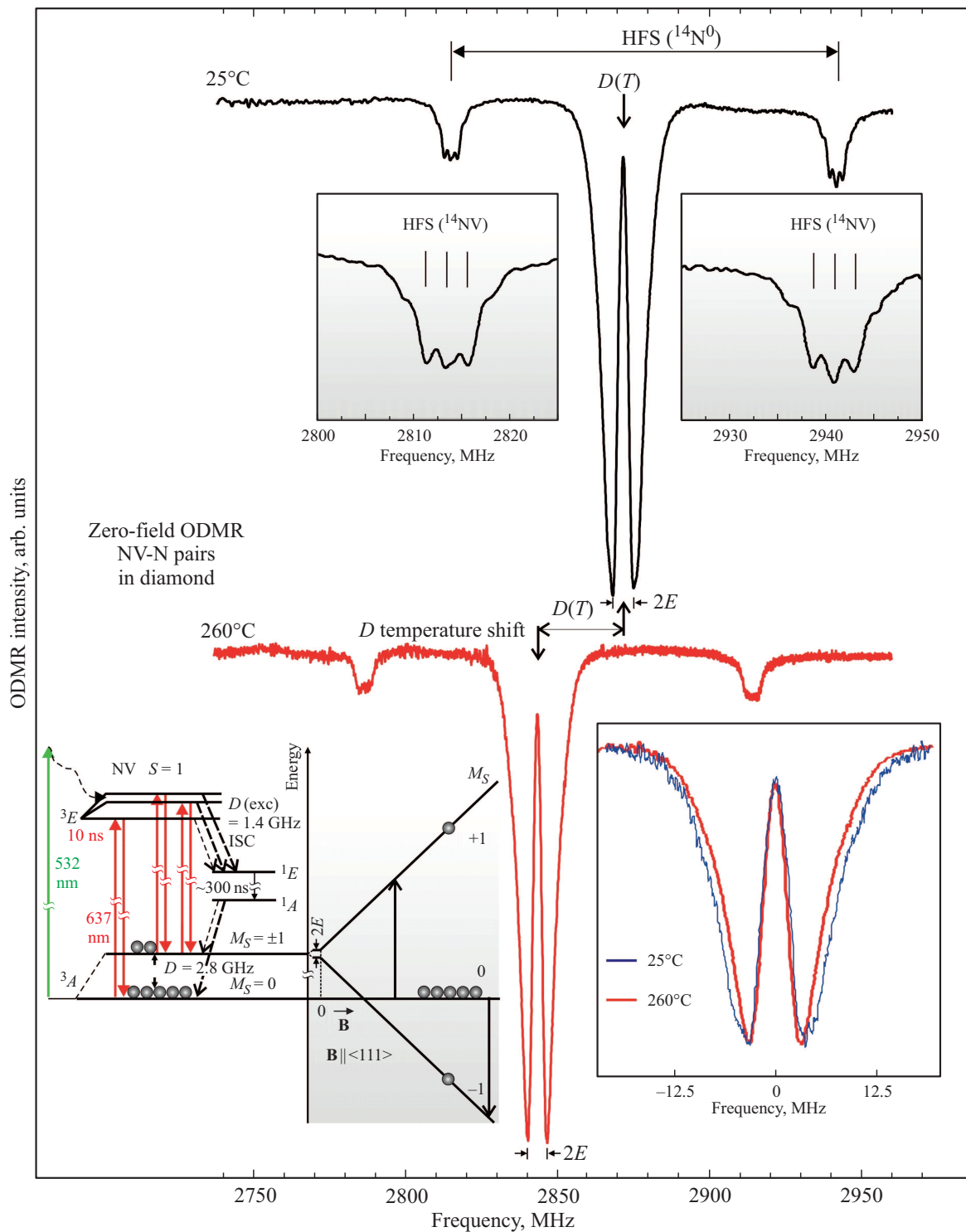
Все члены спинового гамильтониана имеют стандартные обозначения. (i) Первое слагаемое представляет собой зеемановское взаимодействие в магнитном поле  $\mathbf{B}$ , произведение электронного  $g$ -фактора NV-центра ( $g_e = 2.003$ ) на магнетон Бора  $\mu_B$  является гиромагнитным отношением  $\gamma = g\mu_B$ . (ii) Второе и третье слагаемые отражают тонкую структуру, где параметры  $D = 2.87$  GHz и  $E = 3$  GHz (при  $T = 25^\circ\text{C}$ ) соответствуют аксиальной и поперечной составляющим этого взаимодействия. (iii) Четвертое и пятое слагаемые описывают сверхтонкое взаимодействие (СТВ) с атомом азота (изотоп  $^{14}\text{N}$ ,  $I = 1$ ) с анизотропной константой СТВ  $A_{\parallel} = -2.14$  MHz,  $A_{\perp} = -2.70$  MHz и квадрупольное взаимодействие с константой квадрупольного взаимодействия  $P_{\parallel} = -5.01$  MHz, которое аксиально симметрично относительно оси симметрии центра  $C_{3v}$  [17]; (vi) шестое слагаемое отражает анизотропное СТВ с одним ядром  $^{13}\text{C}$ , находящимся в положении одного из трех атомов углерода в ближайшем окружении вакансии. Зеемановские взаимодействия ядер азота и ядер углерода  $^{13}\text{C}$  с магнитным полем опущены в спиновом гамильтониане, так как они примерно на три порядка меньше зеемановского взаимодействия для электронов и практически не проявляются в спектрах ЭПР, однако чрезвычайно важны в экспериментах по двойному электронно-ядерному резонансу (ДЭЯР). Приведенные на рис. 2 спектры ОДМР описываются спиновым гамильтонианом (1) в условиях нулевого магнитного поля  $B = 0$  и позволили нам с большой точностью определить параметры тонкой и сверхтонкой структуры.

Центральная интенсивная линия соответствует расщеплению тонкой структуры  $D$ , дополнительное расщепление этой линии обусловлено напряжениями в кристалле и равно  $2E$ . Верхние вставки демонстрируют представленные в увеличенном масштабе низкополевой и высокополевой сателлиты для спектра, зарегистрированного при 25°C. Видна сверхтонкая структура, соответствующая по величине сверхтонкому взаимодействию с ядром азота в NV-центре. Расщепление сателлитов, показанное вверху стрелкой, по величине примерно соответствует сверхтонкому взаимодействию с ядром азота  $^{14}\text{N}$  в  $N^0$ -центре. Таким образом, сверхтонкие переходы внутри  $N^0$ -центра влияют на интенсивность фотолюминесценции NV-центра, в то время

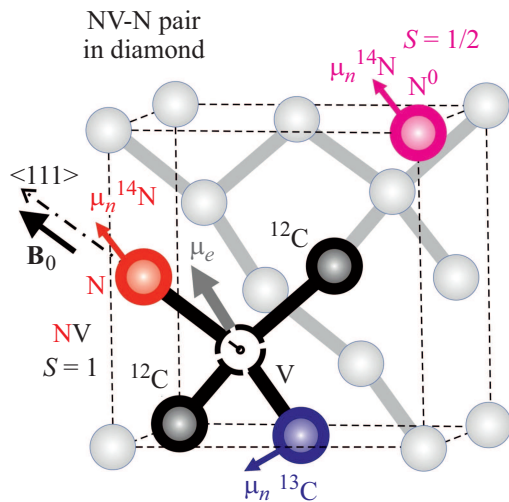
как сверхтонкие переходы внутри NV-центра воздействуют на структуру сателлитов. Свидетельства прямого и обратного переноса сверхтонкого взаимодействия с ядрами азота в связанных NV–N парах в алмазе ранее было продемонстрировано в нашей работе [18]. Показан значительный температурный сдвиг расщепления тонкой структуры  $D$  [18,19], который нашел широкое применение при локальном измерении температур с наноразмерным разрешением [20]. На нижней правой вставке проведено сравнение неаксиального расщепления  $2E$  при комнатной (25°C) и высокой (260°C) температурах, в относительной шкале частот. Видно, что параметр  $E$  уменьшается при увеличении температуры, и линии сужаются, что, по-видимому, обусловлено процессами динамического усреднения напряжений в кристалле вблизи NV-центра, а также усреднению сверхтонких взаимодействий с азотом, входящим в структуру NV-центра.

На нижней левой вставке рис. 2 представлена схема, описывающая цикл оптического возбуждения и излучения NV-центра, где  $^3A$  и  $^3E$  являются триплетным основным и возбужденным состояниями,  $^1A$  и  $^1E$  являются метастабильными состояниями, ISC (inter-system crossing) представляет собой межсистемные переходы в метастабильное состояние. Разрешенные оптические переходы между основным и возбужденным состояниями показаны сплошными линиями, безызлучательные переходы показаны пунктирными линиями. Толщина стрелок условно обозначает скорости перехода между различными состояниями. В зависимости от скорости переходов система релаксирует либо посредством флуоресцентного излучения, либо безызлучательно через ISC в метастабильное состояние. Вследствие разных скоростей переходов сразу после включения возбуждения (532 nm) в течение короткого времени (менее 1  $\mu\text{s}$ ) система населенностей спиновых уровней выстраивается в виде заселения уровня  $M_S = 0$  и опустошения уровней  $M_S = \pm 1$ , условно показанные количеством шаров (рис. 2). Это приводит к отключению безызлучательного канала и увеличению интенсивности ФЛ более чем на 10%. При приложении резонансного микроволнового излучения происходит выравнивание населенностей спиновых уровней в основном состоянии, что приводит снова к включению безызлучательного канала и уменьшению интенсивности ФЛ, то есть к оптическому детектированию магнитного резонанса. В работе [18] показано, что интенсивности сигналов ОДМР существенно увеличиваются при помещении алмаза с NV-центрами в жидкость, например в воду, что обусловлено диэлектрическими свойствами жидкости. Эти исследования открывают возможности по использованию метаматериалов для повышения эффективности сбора ФЛ NV-центров в алмазе.

На рис. 3 показана структура единичной ячейки алмаза с изображением отрицательно заряженного NV-центра со спином  $S = 1$  и удаленного глубокого донора азота  $N^0$  со спином  $S = 1/2$ , представляющего собой атом азота, замещающий углерод. Стрелками



**Рис. 2.** Спектры ОДМР NV-центров и NV–N<sup>0</sup> пар в нулевом магнитном поле, зарегистрированные при температурах 25 и 260 °С в облученном быстрыми нейтронами и отожженном при 800 °С монокристалле алмаза. Верхние вставки демонстрируют представленные в увеличенном масштабе низкополевой и высокополевой сателлиты для спектра, зарегистрированного при 25 °С. На нижней левой вставке представлена схема, описывающая цикл оптического возбуждения и излучения NV-центра, где <sup>3</sup>A и <sup>3</sup>E являются триплетным основным и возбужденным состояниями, <sup>1</sup>A и <sup>1</sup>E являются метастабильными состояниями, ISC представляет собой межсистемные переходы (inter-system crossing — ISC) в метастабильное состояние. Разрешенные оптические переходы между основным состоянием и возбужденным состоянием показаны сплошными линиями, безызлучательные переходы показаны пунктирными линиями. Толщина стрелок условно обозначает скорости перехода между различными состояниями. На нижней правой вставке проведено сравнение неаксиального расщепления 2E при комнатной и высокой температурах, при этом шкала частот соответствует сигналу при 260 °С, масштаб одинаковый для двух температур. Показан также значительный температурный сдвиг расщепления тонкой структуры D(T).



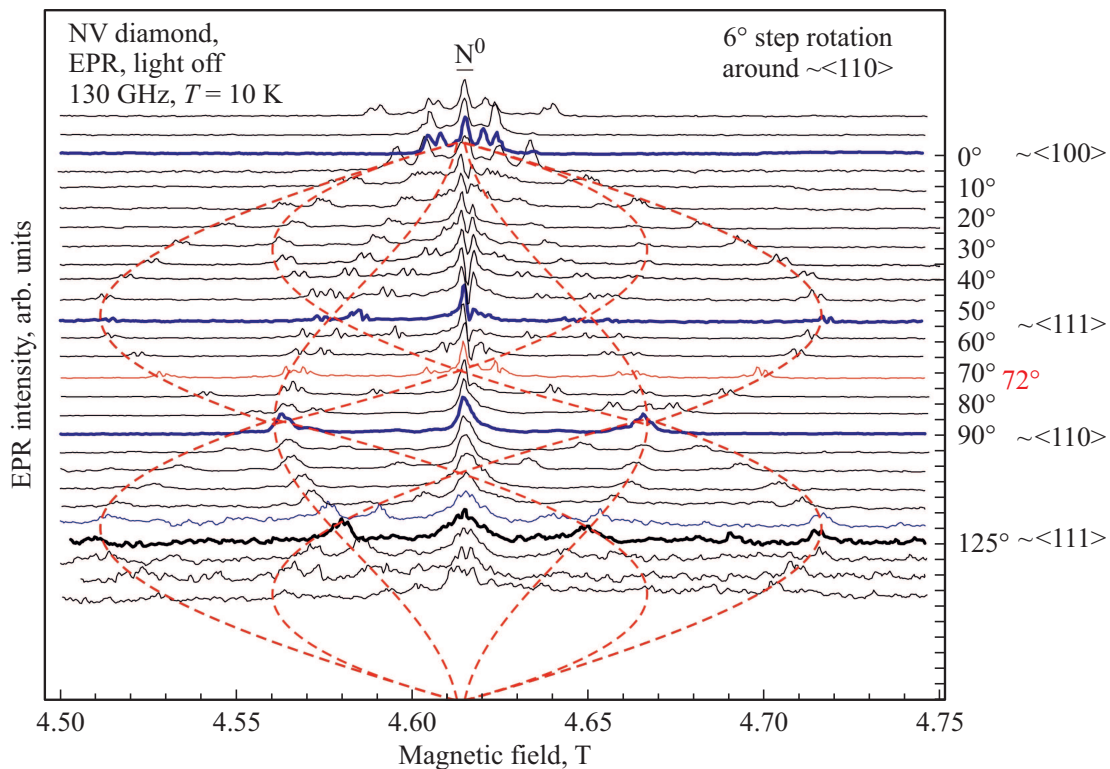
**Рис. 3.** Структура единичной ячейки алмаза с изображением отрицательно заряженного NV-центра со спином  $S = 1$  и удаленного глубокого донора азота  $N^0$  со спином  $S = 1/2$ . Стрелками условно показаны магнитные моменты изотопов азота ( $^{14}\text{N}$ ) и углерода ( $^{13}\text{C}$ ), имеющих ядерные магнитные моменты, при этом выбрана ситуация, когда из трех атомов углерода один атом является изотопом  $^{13}\text{C}$  с ядерным магнитным моментом.

условно показаны магнитные моменты изотопов азота ( $^{14}\text{N}$ ) и углерода ( $^{13}\text{C}$ ), имеющих ядерные магнитные моменты, при этом выбрана ситуация, когда из трех атомов углерода один атом является изотопом  $^{13}\text{C}$  с ядерным магнитным моментом [21]. Изотоп азота  $^{15}\text{N}$  не рассматривался ввиду его очень низкого содержания.

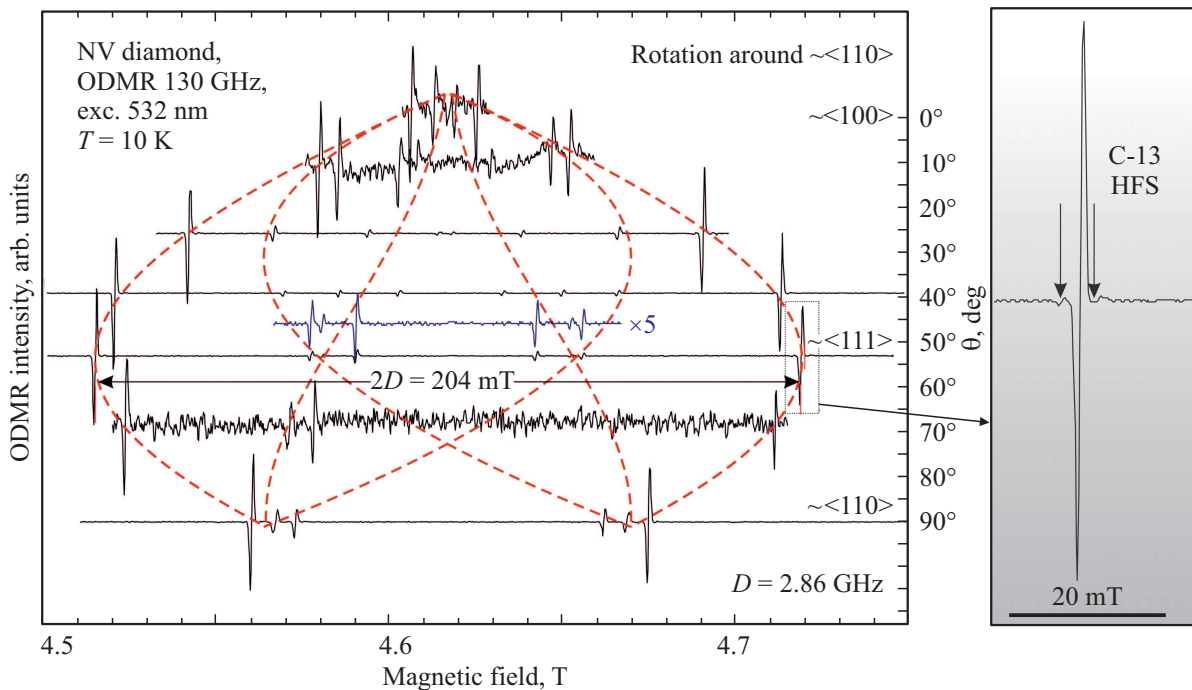
Средние расстояния между дефектами в алмазе непосредственно связаны с их концентрациями. Типичные концентрации NV-центров и замещающих атомов азота  $N^0$  порядка единиц и десятков ppm, соответственно. Согласно работе [22], среднее расстояние оценивается из предположения, что вероятность отсутствия ближайшего дефекта внутри расстояния  $r$  от NV-центра равна  $1/2$

$$\exp[-(4\pi\rho r^3/3)] = 1/2,$$

где  $\rho$  — концентрация дефектов. В результате получаем среднее расстояние  $R = 0.55\rho^{-1/3}$ . При концентрациях  $\rho(NV^-) \approx 2-3$  ppm и  $\rho(N^0) \approx 50$  ppm среднее расстояние между двумя соседними NV-центрами составляет 7–8 nm, а расстояние между NV-центром и соседним  $N^0$ -центром  $R(NV-N^0) \approx 3$  nm. Спектры ОДМР NV– $N^0$  пар представлены на рис. 2. Видно, что для приведенных оценочных расстояний в этих парах (примерно 3 nm)



**Рис. 4.** Ориентационная зависимость спектров ЭПР, зарегистрированных в непрерывном режиме на частоте 130 GHz при температуре 10 K в монокристалле алмаза, содержащем NV-центры и глубокие доноры атомов азота  $N^0$ . Вращение образца осуществлялось вокруг оси  $\langle 110 \rangle$ , совпадающей с ребром кристалла, отклонение от оси  $\langle 110 \rangle$  составляло несколько градусов. Спектры зарегистрированы без оптического возбуждения, то есть в условиях распределения Больцмана для населенностей спиновых уровней в магнитном поле. Частота низкочастотной модуляции магнитного поля составляла 680 Hz, амплитуда модуляции  $\sim 0.1$  mT. Пунктирными линиями обозначены теоретические зависимости положения сигналов ЭПР NV-центров с учетом четырех магнитно-неэквивалентных ориентаций NV-центров вдоль осей  $\langle 111 \rangle$ .



**Рис. 5.** (а) Ориентационная зависимость спектров ОДМР, зарегистрированных на частоте 130 GHz при температуре 10 K в монокристалле алмаза, содержащем NV-центры. Вращение осуществлялось вокруг оси  $\langle 110 \rangle$ , совпадающей с ребром кристалла, отклонение от оси  $\langle 110 \rangle$  составляло несколько градусов. Низкочастотная модуляция магнитного поля осуществлялась на частоте 680 Hz, амплитуда модуляции  $\sim 0.1$  mT. Пунктирными линиями обозначены теоретические зависимости положения сигналов ОДМР NV-центров, с учетом четырех магнитно-неэквивалентных ориентаций NV-центров вдоль осей  $\langle 111 \rangle$ . Фотовозбуждение осуществлялось лазером с длиной волны 532 nm. На вставке — высокопольная линия ОДМР NV-центров с ориентацией магнитного поля вдоль оси  $\langle 111 \rangle$  NV-центра, представленная в увеличенном масштабе, позволяющем идентифицировать сверхтонкие компоненты взаимодействия неспаренных электронов с ядром изотопа  $^{13}\text{C}$ , находящегося в позиции одного из трех ближайших атомов углерода, показанных на рис. 3.

взаимодействия между NV- и  $\text{N}^0$ -центрами достаточно сильное, чтобы привести к интенсивным спутникам в спектрах ОДМР, отношение интенсивности центральной линии к интенсивности спутника равно примерно 6.5. Мы считаем, что возможно проведение калибровки отношения амплитуды центральной линии ОДМР к амплитуде спутников для определения расстояния между NV-центром и донором азота  $\text{N}^0$ . Эта информация чрезвычайно важна для создания материалов на основе так называемого NV алмаза (NV diamond), так как непосредственно по спектрам ОДМР позволит определить расстояние между NV-центром и донором азота, что определяет когерентные спиновые свойства NV-центров.

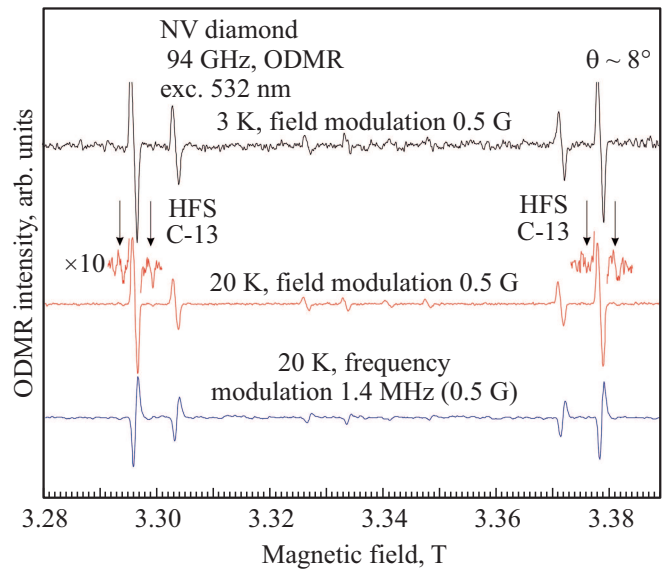
На рис. 4 показана ориентационная зависимость спектров ЭПР, зарегистрированных в непрерывном режиме в диапазоне 130 GHz при температуре 10 K в монокристалле алмаза, содержащем NV-центры и глубокие доноры азота  $\text{N}^0$  (спектры ОДМР этого кристалла в нулевом магнитном поле представлены на рис. 2). Вращение образца осуществлялось вокруг оси, близкой к направлению  $\langle 110 \rangle$ , совпадающему с ребром кристалла. Отклонение от оси вращения  $\langle 110 \rangle$  составляло несколько градусов. Спектры зарегистрированы без оптического возбуждения, т. е. в условиях распределения Больцмана для

населенностей спиновых уровней, поэтому нарушается симметрия интенсивностей сигналов ЭПР относительно  $g \approx 2.0$ . Частота низкочастотной модуляции магнитного поля составляла 680 Hz, амплитуда модуляции — 0.1 mT. Пунктирными линиями обозначены теоретические зависимости положения сигналов ЭПР NV-центров, с учетом четырех магнитно-неэквивалентных ориентаций NV-центров вдоль осей  $\langle 111 \rangle$ . Двойные линии на экспериментальных спектрах обусловлены как неточностью установки ориентации, так и возможным влиянием большого размера кристалла сравнимого с рабочей длиной волны 2 mm (130 GHz). Эти расщепления полностью исчезают в спектрах ОДМР, зарегистрированных при тех же условиях вращения кристалла, поскольку в ОДМР выделяется малая область кристалла с субмиллиметровыми размерами.

На рис. 5,а показана ориентационная зависимость спектров ОДМР, зарегистрированных на частоте 130 GHz при температуре 10 K в том же монокристалле алмаза, что и на рис. 4, содержащем NV-центры. Фотолюминесценция возбуждалась лазером с длиной волны 532 nm. Вращение образца в магнитном поле также осуществлялось вокруг оси, отклонение от  $\langle 110 \rangle$  составляло несколько градусов. Частота низкочастот-

ной модуляции магнитного поля 680 Hz, амплитуда модуляции  $\sim 0.1$  mT. Пунктирными линиями обозначены теоретические зависимости положения сигналов ОДМР NV-центров, с учетом четырех магнитно-неэквивалентных ориентаций NV-центров вдоль осей  $\langle 111 \rangle$ . На вставке показана высокопольная линия ОДМР NV-центров с ориентаций магнитного поля вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ , представленная в увеличенном масштабе. Стрелками отмечены две сверхтонкие компоненты, обусловленные взаимодействием неспаренных электронов с одним ядром изотопа  $^{13}\text{C}$ , находящемся в позиции одного из трех ближайших атомов углерода, показанных на рис. 3. Направление на эти атомы углерода от центра вакансии углерода составляют  $70^\circ$  с осью выбранного NV-центра. Имеются литературные данные по величинам упомянутых сверхтонких взаимодействий:  $A_{\parallel} = 198$  MHz (70.8 G);  $A_{\perp} = 121$  MHz (43.2 G);  $A(70^\circ) = 132$  MHz (47.2 G). Вероятность нахождения изотопа  $^{13}\text{C}$  в ближайшем окружении вакансии повышается в три раза, поскольку все три атома углерода для рассматриваемой ориентации являются эквивалентными. Природное содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  составляет 1.1%, т.е. соотношение интенсивностей центральной линии к спутникам теоретически составляет 66. В ОДМР, как правило, относительная амплитуда сверхтонких спутников несколько возрастает по сравнению со спектрами традиционного ЭПР.

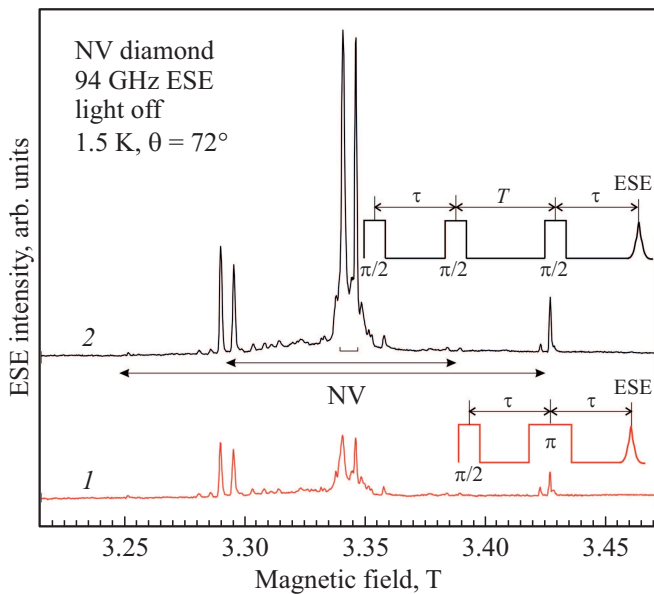
Рассмотрим спектр ОДМР в ориентации, когда магнитное поле направлено вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ , совпадающей с осью симметрии одного из четырех NV-центров, для трех других центров ориентации составляют примерно  $70^\circ$ . В идеальном случае сигналы ОДМР от этих трех NV-центров совпадают, и наблюдается только пара линий (см. теоретические зависимости), в реальном случае нашего эксперимента из-за неточности установки ориентации кристалла спектры ОДМР расщепляются на несколько пар линий. Теоретически интенсивности всех линий ЭПР не должны меняться с изменением ориентации магнитного поля в кристалле, однако наши эксперименты показывают, что интенсивности линий ОДМР для ориентации  $\theta = 0^\circ$ , намного выше, чем интенсивности линий ОДМР для  $\theta \approx 70^\circ$ . Этот результат может быть обусловлен зависимостью динамических процессов, происходящих при регистрации спектров ОДМР, от ориентации магнитного поля относительно оси симметрии NV-центров. Эти переходные процессы включают динамику оптически-индуцированного выстраивания населенностей спиновых уровней в больших магнитных полях, при этом населяется уровень  $M_S = 0$  и опустошаются уровни  $M_S = \pm 1$ . Резонансное поглощение (излучение) высокочастотных квантов между уровнем  $M_S = 0$  и уровнями  $M_S = \pm 1$  изменяет населенности спиновых уровней, что, в свою очередь, приводит к сильному (до 10%) изменению интенсивности фотолюминесценции в момент магнитного резонанса. Таким образом, отклонение магнитного поля от оси NV-центра приводит к существенному уменьшению изменения интенсивности фотолюминесценции в момент магнитного резонанса,



**Рис. 6.** Спектры ОДМР, зарегистрированные на частоте 94 GHz в монокристалле алмаза, содержащем NV-центры, в ориентации магнитного поля относительно оси с кристалла  $\theta = 8^\circ$  (близкой к ориентации  $\langle 100 \rangle$ ) при температурах 3 и 20 K в условиях низкочастотной модуляции магнитного поля с амплитудой 0.05 mT. Внизу показан спектр ОДМР, зарегистрированный с низкочастотной модуляцией рабочей частоты 94 GHz с амплитудой 1.4 MHz, соответствующей амплитуде модуляции магнитного поля 0.05 mT (1 mT соответствует 28 MHz). Частота низкочастотной модуляции магнитного поля и рабочей частоты составляла 680 Hz. Фотовозбуждение осуществлялось лазером с длиной волны 532 nm.

что следует учитывать при работе с NV-центрами в сильных магнитных полях. Одной из возможных причин уменьшения интенсивности сигнала ОДМР является зависимость спин-решеточной релаксации от ориентации магнитного поля.

Рис. 6 показывает спектры ОДМР, зарегистрированные на частоте 94 GHz в монокристалле алмаза, содержащего NV-центры, при ориентации магнитного поля относительно оси NV-центра кристалла  $\theta \sim 8^\circ$  (близкой к ориентации  $\langle 100 \rangle$ ) монокристалла алмаза). Фотовозбуждение осуществлялось лазером с длиной волны 532 nm. Спектры измерены при температурах 3 и 20 K в условиях низкочастотной модуляции магнитного поля с амплитудой  $\sim 0.05$  mT. Внизу показан спектр ОДМР, зарегистрированный с низкочастотной модуляцией рабочей частоты 94 GHz с амплитудой 1.4 MHz, соответствующей амплитуде модуляции магнитного поля 0.05 mT (1 mT соответствует 28 MHz) [23]. Частота модуляции магнитного поля и рабочей частоты составляла 680 Гц. Наблюдаются сигналы ОДМР NV-центров, с учетом четырех магнитно-неэквивалентных ориентаций NV-центров вдоль осей  $\langle 111 \rangle$ . В этом эксперименте впервые продемонстрирована новая модуляционная методика регистрации спектров ОДМР NV-центров с низкочастотной модуляцией мик-



**Рис. 7.** Спектры электронного спинового эха, зарегистрированные на частоте 94 GHz в монокристалле алмаза, содержащем NV-центры, в ориентации магнитного поля относительно оси с кристалла  $\theta = 72^\circ$  (ориентация между  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$ , см. рис. 2) при температуре 1.5 K. Использовались стандартная двухимпульсная схема  $\pi/2 = 28.8$  ns,  $\tau = 211.2$  ns,  $\pi = 57.6$  ns (1) и трехимпульсная схема  $\pi/2 = 28.8$  ns,  $\tau = 211.2$  ns,  $\pi/2 = 28.8$  ns,  $T = 400$  ns,  $\pi/2 = 28.8$  ns (2). Наблюдаются сигналы ОДМР NV-центров, с учетом четырех магнитно-неэквивалентных ориентаций NV-центров вдоль осей  $\langle 111 \rangle$ .

роволновой частоты. Такая методика не требует использования модуляционных катушек, которые в сильных магнитных полях создают дополнительные шумы из-за вибраций.

На рис. 7 представлены спектры электронного спинового эха, зарегистрированные на частоте 94 GHz в монокристалле алмаза, содержащем NV-центры, в ориентации магнитного поля относительно оси с кристалла  $\theta \approx 72^\circ$  (ориентация между  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$ , см. рис. 4) при температуре 1.5 K. Использовались стандартные двух- (1) и трехимпульсная последовательности (2) [24]. Наблюдается несколько линий ЭСЭ NV-центров в связи с наличием четырех магнитно-неэквивалентных ориентаций NV-центров вдоль осей  $\langle 111 \rangle$  (см. рис. 4). В области  $g = 2$  регистрируется также сигнал доноров азота. Отметим, что при использовании трех-импульсной схемы регистрации интенсивность сигнала доноров азота увеличивается. Так как оптическое возбуждение отсутствует, интенсивности сигналов NV-центров определяются распределением Больцмана, при этом, в зависимости от угла между осью центра и магнитным полем, большую интенсивность имеет либо высокопольная линия, либо низкопольная с учетом четырех магнитно-неэквивалентных NV-центров. Наблюдается также серия линий ЭСЭ малой интенсивности в диапазоне магнит-

ных полей 3.28–3.32 T, идентификация которых требует дополнительных исследований.

## 4. Заключение

Продемонстрированы возможности многоцелевого высокочастотного спектрометра магнитного резонанса при исследовании алмаза, содержащего NV-центры: зарегистрирован высокочастотный ЭПР NV-центров в непрерывном и импульсном режимах, одновременно получены спектры ОДМР с возможностью регистрации сигнала магнитного резонанса с синхронным детектированием на низкой частоте с модуляцией магнитного поля и модуляцией рабочей частоты. Зарегистрированы спектры ЭСЭ с использованием двухимпульсной и трехимпульсных схем. В спектрах ОДМР получены сигналы на сверхтонких компонентах на ядрах углерода  $^{13}\text{C}$ , что потенциально позволяет изучать оптически ЯМР, а также получать информацию о возможной поляризации ядер при насыщении ядерных переходов на двойных частотах. Показано, что в условиях сильных магнитных полей и широком диапазоне температур, сохраняются все процессы оптически-индуцированного выстраивания спиновых уровней и резонансного микроволнового воздействия на интенсивность ФЛ, наблюдавшиеся ранее для нулевых и малых магнитных полей. Наблюдение сильных ОДМР сигналов в высоких магнитных полях, отличающихся чрезвычайно узкими линиями, дают возможность использовать эти линии, как и в случае малых магнитных полей, для измерения магнитных полей и их пространственного распределения. Обнаружено влияние ориентации сильного магнитного поля относительно оси NV-центра на интенсивность сигнала ОДМР в пределах одного порядка, при этом максимальный ОДМР сигнал регистрируется для ориентации магнитного поля вдоль оси NV-центра.

## Финансирование работы

Работа поддержана РФФИ, грант № 19-52-12058 и ДФГ, Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) в рамках ICRC project TRR 160.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] G. Davies, M.F. Hamer. Proc. R. Soc. Lond. A **348**, 285 (1976).
- [2] A. Gruber, A. Dr'abenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski. Science **276**, 2012 (1997).
- [3] F. Jelezko, I. Popa, A. Gruber, C. Tietz, J. Wrachtrup, A. Nizovtsev, S. Kilin. Appl. Phys. Lett. **81**, 2160 (2002).
- [4] A.P. Nizovtsev, S.Ya. Kilin, F. Jelezko, I. Popa, A. Gruber, J. Wrachtrup. Phys. B: Condens. Matter **340–342**, 106 (2003).



- [5] J.R. Maze, P.L. Stanwix, J.S. Hodges, S. Hong, J.M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M.V. Gurudev Dutt, E. Togan, A.S. Zibrov, A. Yacoby, R.L. Walsworth, M.D. Lukin. *Nature* **455**, 644 (2008).
- [6] J.M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P.R. Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth, M.D. Lukin. *Nature Phys.* **4**, 810 (2008).
- [7] G. Balasubramanian, I.Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P.R. Hemmer, A. Krueger, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, F. Jelezko, J. Wrachtrup. *Nature Lett.* **455**, 648 (2008).
- [8] P.-H. Chung, E. Perevedentseva, J.-S. Tu, C.C. Chang, C.-L. Cheng. *Diamond Rel.Mater.* **15**, 622 (2006).
- [9] Y.-R. Chang, H.-Y. Lee, K. Chen, C.-C. Chang, D.-S. Tsai, C.-C. Fu, T.-S. Lim, Y.-K. Tzeng, C.-Y. Fang, C.-C. Han, H.-C. Chang, W. Fann. *Nature Nanotechnol.* **3**, 284 (2008).
- [10] S.J. Yu, M.W. Kang, H.C. Chang, K.M. Chen, Y.C. Yu. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17604 (2005).
- [11] T.M. Babinec, B.J.M. Hausmann, M. Khan, Y. Zhang, J.R. Maze, P.R. Hemmer, M. Loncar. *Nature Nanotechnol.* **5**, 195 (2010).
- [12] P.G. Baranov, A.A. Soltamova, D.O. Tolmachev, N.G. Romanov, R.A. Babunts, F.M. Shakhov, S.V. Kidalov, A.Y. Vul', G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, N.I. Silkin. *Small* **7**, 1533 (2011).
- [13] J. Wrachtrup, F. Jelezko. *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 807 (2006).
- [14] Е.В. Единач, Ю.А. Успенская, А.С. Гурин, Р.А. Бабунц, Х.Р. Асатрян, Н.Г. Романов, А.Г. Бадалян, П.Г. Баранов. *ФТТ* **61**, 1864 (2019) [*Phys. Solid State* **61**, 10 (2019)].
- [15] E.V. Edinach, Yu.A. Uspenskaya, A.S. Gurin, R.A. Babunts, H.R. Asatryan, N.G. Romanov, A.G. Badalyan, P.G. Baranov. *Phys. Rev. B* **100**, 104435 (2019).
- [16] Р.А. Бабунц, А.Г. Бадалян, Е.В. Единач, А.С. Гурин, Н.Г. Романов, П.Г. Баранов. Высокочастотный спектрометр электронного парамагнитного резонанса. Патент РФ № 2711345 от 16 января 2020 г.
- [17] S. Felton, A.M. Edmonds, M.E. Newton, P.M. Martineau, D. Fisher, D.J. Twitchen, J.M. Baker. *Phys. Rev. B* **79**, 075203 (2009).
- [18] R.A. Babunts, A.A. Soltamova, D.O. Tolmachev, V.A. Soltamov, A.S. Gurin, A.N. Anisimov, V.L. Preobrazhenskii, P.G. Baranov. *JETP Lett.* **95**, 429 (2012).
- [19] V.M. Acosta, E. Bauch, M.P. Ledbetter, A. Waxman, L.S. Bouchard, D. Budker, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 070801 (2010).
- [20] P. Neumann, I. Jakobi, F. Dolde, C. Burk, R. Reuter, Waldherr, J. Honert, T. Wolf, A. Brunner, J.H. Shim, D. Suter, H. Sumiya, J. Isoya, J. Wrachtrup. *Nano Lett.* **13**, 2738 (2013).
- [21] P.G. Baranov, H.J. von Bardeleben, F. Jelezko, J. Wrachtrup. *Magnetic Resonance of Semiconductors and Their Nanostructures: Basic and Advanced Applications: Ser. Mater. Sci. Springer.* V. 253. (2017).
- [22] M.J.R. Hoch, E.C. Reynhardt. Nuclear-spin-lattice relaxation of dilute spins in semiconducting diamond. *Phys. Rev. B* **37**, 9222 (1988).
- [23] Р.А. Бабунц, А.Г. Бадалян, Ю.А. Успенская, А.С. Гурин, Н.Г. Романов, П.Г. Баранов. Высокочастотный спектрометр электронного парамагнитного резонанса. Патент РФ № 2711228 от 15 января 2020 г.
- [24] A. Schweiger, G. Jeschke. *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance.* Oxford University Press (2001).

Редактор Е.В.Емцев