

## ПРОЯВЛЕНИЯ В ИК-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРОЦЕССОВ КРОСС-РЕЛАКСАЦИИ NV-ЦЕНТРОВ В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Д. С. Филимоненко<sup>1\*</sup>, В. М. Ясинский<sup>1</sup>, А. П. Низовцев<sup>1,2</sup>,  
С. Я. Килин<sup>1</sup>, Ф. Железко<sup>3</sup>

УДК 535.37

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2021-88-6-858-871>

<sup>1</sup> Институт физики НАН Беларусь,  
Минск, Беларусь; e-mail: demonr@tut.by

<sup>2</sup> Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт квантовой оптики Университета Ульма, Ульм, Германия

(Поступила 3 ноября 2021)

Экспериментально и теоретически изучено влияние магнитного поля на флуоресценцию ансамбля NV-центров в алмазе. Обнаружено, что в области нулевого магнитного поля происходит локальное увеличение инфракрасного испускания NV-центров, связанного с синглет-синглетными переходами. Исследовано влияние мощности и поляризации лазерного излучения на амплитуду и форму обнаруженного локального максимума в ИК-люминесценции NV-центров. Построена восьмиуровневая фотофизическая модель NV-центра в присутствии произвольно направленного магнитного поля и на ее основе выполнен расчет интенсивности люминесценции, испускаемой ансамблем NV-центров, как в видимой, так и в инфракрасной областях спектра. Показано, что феноменологический учет в рамках данной модели процессов кросс-релаксации NV-центров между собой и с другими парамагнитными центрами в алмазе позволяет описать экспериментально наблюдаемые особенности флуоресценции ансамбля NV-центров в присутствии слабых магнитных полей.

**Ключевые слова:** алмаз, фотолюминесценция, NV-центры, оптически детектируемый магнитный резонанс, магнитометрия.

We present a combined experimental and theoretical study of the effect of magnetic field on the luminescence from an ensemble of NV centers in diamond. It was found that the intensity of infrared luminescence associated with transitions between singlet levels of NV centers shows a pronounced increase of a near-zero magnetic field. The influence of the power and polarization of laser radiation on the amplitude and shape of the revealed local maximum in IR-luminescence of NV centers is investigated. An eight-level photophysical model of an NV center in the presence of an arbitrarily directed magnetic field has been constructed and on its basis the calculation has been performed of the luminescence intensity emitted by an ensemble of NV center, both in the visible and infrared regions of the spectrum. It is shown that the phenomenological allowance for the cross-relaxation of NV centers between each other and with other paramagnetic centers in a diamond within the framework of this model allows describing the experimentally observed fluorescence features of an ensemble of NV centers in the presence of weak magnetic fields.

**Keywords:** diamond, photoluminescence, NV centers, optically detectable magnetic resonance, magnetometry.

**Введение.** В последнее десятилетие возрос интерес к изучению центров окраски “азот-вакансия” (NV-центров) в алмазе. Основной побудительной причиной исследований является то, что к различным фундаментальным аспектам изучения структуры и свойств NV-центров тесно примыкает об-

## MANIFESTATION IN IR-LUMINESCENCE OF THE CROSS RELAXATION PROCESSES BETWEEN NV CENTERS IN WEAK MAGNETIC FIELDS

D. S. Filimonenko<sup>1\*</sup>, V. M. Yasinskii<sup>1</sup>, A. P. Nizovtsev<sup>1,2</sup>, S. Ya. Kilin<sup>1</sup>, F. Jelezko<sup>3</sup> (<sup>1</sup>B. I. Stepanov

Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: demonr@tut.by;

<sup>2</sup>National Research Nuclear University “MEPhI”, Moscow, Russia; <sup>3</sup>Institute for Quantum Optics, Ulm University, Ulm, Germany)

ширная область их применения — изготовление устройств для квантовой сенсорики, криптографии и информатики [1—4]. Среди наиболее перспективных областей применения NV-центров — создание на их основе высокочувствительных квантовых магнитометров [5].

Уникальные фотокинетические свойства NV-центров обеспечивают возможность их спиновой поляризации в основном триплетном состоянии оптической накачкой при комнатной температуре. При этом степень поляризации, пропорциональная разности населенности спиновых подуровней основного состояния, определяет интенсивность флуоресценции, испускаемой NV-центром. Изменение населенности подуровней, например, в результате поглощения микроволнового излучения, инициирующего резонансные переходы между ними, можно регистрировать непосредственно по изменению сигнала фотолюминесценции (ФЛ), что является основой метода оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР), обеспечивающего увеличение чувствительности на семь порядков по сравнению с обычными методами регистрации магнитного резонанса. Частоты резонансных переходов изменяются в присутствии внешнего магнитного поля вследствие эффекта Зеемана, что позволяет использовать сигнал ОДМР для измерения характеристик сверхслабых магнитных полей.

Несмотря на широкое распространение в квантовой магнитометрии с использованием NV-центров [6, 7], методу ОДМР присущи некоторые недостатки. Так, помимо оптической накачки, к частице алмаза необходимо подводить СВЧ-излучение (как правило, с частотой  $\sim 2.87$  ГГц), что усложняет и удорожает измерительную установку и сужает возможности использования ОДМР-магнитометров. В связи с этим методы детектирования магнитных резонансов в чисто оптическом воплощении (без использования СВЧ-поля) могут стать перспективной альтернативой методу ОДМР. Большинство этих методов основаны на оптическом проявлении физических явлений, связанных с когерентным переносом спин-поляризации (антипересечением энергетических спиновых уровней и эффектами кросс-релаксации). Эти явления проявляются в резко немонотонной зависимости интенсивности ФЛ NV-центров от внешнего магнитного поля, а именно: в строго определенных магнитных полях возникают характерные резонансные особенности, которые в видимой области спектра имеют вид минимумов лоренцевой формы (провалов) [8—11]. Такие резонансы несут информацию о квантовомеханическом взаимодействии NV-центров с окружением, позволяя выявлять и изучать распределение различных парамагнитных дефектов в кристалле алмаза, измерять параметры процессов кросс-релаксации, осуществлять точную ориентацию кристалла в магнитном поле.

В ряде работ (см., например, [12—14]) экспериментально продемонстрирована также возможность использования наблюдаемых резонансов для целей квантовой магнитометрии. В [12, 13] предложены способы скалярной и векторной магнитометрии, основанные на использовании линии антипересечения подуровней основного триплетного состояния NV-центра  $m_s = -1$  и 0 (линии GSLAC), которая проявляется в резком уменьшении интенсивности ФЛ NV-центров при наложении магнитного поля 1024 Гс. В присутствии дополнительного слабого измеряемого магнитного поля, снимающего вырождение подуровней  $m_s = -1$  и 0, условия антипересечения нарушаются. Это приводит к изменению сигнала ФЛ. Таким образом, чувствительность данного способа магнитометрии определяется в основном крутизной лоренцевой кривой, описывающей поведение ФЛ в точке  $B = 1024$  Гс.

Данный принцип детектирования магнитного поля успешно распространен и на другие ярко выраженные резонансы на зависимости интенсивности люминесценции от магнитного поля  $I(B)$  [14]. Недостаток использования резонансных линий в сильных магнитных полях — необходимость приложения к алмазному образцу дополнительного постоянного магнитного поля, формирующего условия для их возникновения. Кроме того, указанные резонансные особенности имеют ярко выраженную ориентационную зависимость. Они наблюдаются только в случае точного совпадения направления приложенного магнитного поля с осью симметрии какой-либо группы NV-центров. Даже при малом отклонении (на  $1\text{--}2^\circ$ ) от данной ориентации происходит резкое уширение резонансных линий вплоть до их полного исчезновения. Это подразумевает необходимость в предварительной прецизионной ориентации кристалла алмаза в магнитном поле [12]. В связи с этим перспективным может стать использование резонансной особенности в области слабых магнитных полей (так называемой линии антипересечения уровней в нулевом магнитном поле — ZFLAC), где зависимость  $I(B)$  также имеет существенно нелинейный характер [15—17]. Причины возникновения данного резонанса не ясны. Предположительно, он обусловлен кросс-релаксационными процессами между разными ориентационными группами NV-центров. Тем не менее детальное теоретическое описание линии ZFLAC в настоящее время отсутствует [18]. Отличительное свойство линии ZFLAC — чрезвычайно слабая зависимость ее амплитуды от ориентации кристалла алмаза в магнитном поле. Это позволяет не толь-

ко обойтись без приложения дополнительного магнитного поля [19], но и применять для измерения характеристик магнитного поля поликристаллические алмазы, содержащие NV-центры со случайной ориентацией кристаллографических осей [20].

Оптическое детектирование магнитного поля с помощью NV-центров может осуществляться не только в видимом, но и в ближнем ИК-диапазоне, где находится область наибольшей прозрачности биологических тканей и систем. Известно, что в NV-центре основной оптический переход, сопровождаемый испусканием кванта “красного” излучения, происходит между возбужденным  $^3E$  и основным  $^3A$  триплетными состояниями. При этом триплетные состояния связаны интеркомбинационными переходами с минимум двумя синглетными состояниями, между которыми при непрерывном возбуждении центра излучением “зеленого” лазера могут происходить излучательные переходы с длиной волны бесфононной линии 1042 нм [21].

Основным ограничивающим фактором использования люминесценции в синглет-синглетном канале является то, что вследствие наличия конкурирующих безызлучательных переходов ее интенсивность на три порядка меньше интенсивности люминесценции в видимой области. Поэтому схемы ИК-магнитометрии, как правило, базируются на использовании метода ОДМР с оптической накачкой NV-центров в видимом диапазоне (532 нм). При этом для повышения соотношения сигнал-шум детектирование магнитного резонанса осуществляется по сигналу поглощения излучения дополнительного лазерного зондирующего источника с длиной волны, соответствующей синглет-синглетному переходу (1042 нм) [21, 22].

Принципиальная возможность использования сигнала ФЛ в ИК-области для детектирования приложенного магнитного поля продемонстрирована в [23]. Интересной особенностью полученных экспериментальных зависимостей  $I(B)$  в видимом (615 нм) и ИК (1042 нм) диапазонах является их противофазный характер: при уменьшении интенсивности ФЛ в видимом диапазоне под действием магнитного поля интенсивность ФЛ в ИК-диапазоне увеличивается, и наоборот. Таким образом, резонансным минимумам в видимой области спектра соответствуют резонансные максимумы в ИК-области. При этом на зависимостях не обнаруживается резонанс в области слабых магнитных полей [23]. Насколько нам известно, сведения о наличии такого резонанса в ИК-области в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — детальное изучение характера ИК-люминесценции NV-центров в области слабых магнитных полей.

**Эксперимент.** Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Микрокристалл алмаза объемом  $\sim 1 \text{ мм}^3$  синтезирован методом НРНТ. NV-центры в образце сформированы облучением высокоенергетическими частицами с последующим отжигом. Возбуждение ФЛ NV-центров в алмазе обеспечивал непрерывный YAG:Nd-лазер, генерировавший линейно поляризованное излучение с  $\lambda = 532 \text{ нм}$ . Мощность излучения 30 мВт. Лазерный луч фокусировался линзой на поверхности образца в пятно диаметром 0.3 мм. Сбор люминесценции осуществлялся оптоволоконным световодом.

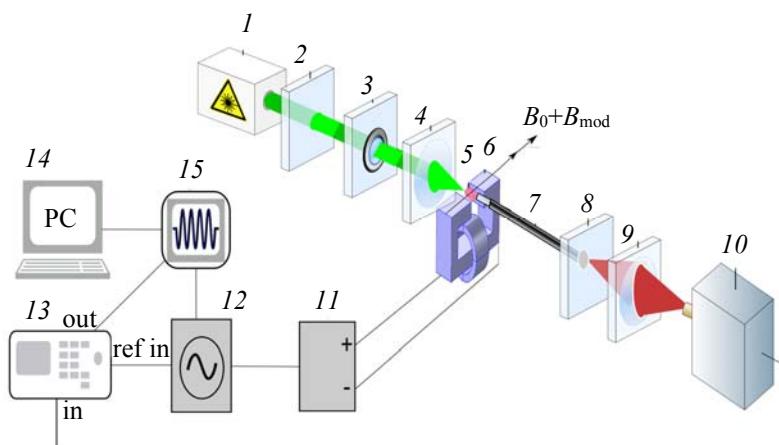


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — лазер, 2 — четвертьвольновая пластинка, 3 — поляризатор, 4 — линза, 5 — алмаз, 6 — электромагнит, 7 — оптоволоконный световод, 8 — фильтр, 9 — объектив, 10 — фотодетектор, 11 — блок питания электромагнита с усилителем мощности, 12 — генератор сигналов, 13 — синхронный усилитель, 14 — компьютер, 15 — осциллограф

Для исследования влияния поляризации лазерного излучения на интенсивность люминесценции  $NV$ -центров дополнительно использовалась четвертьволновая пластина, которая преобразовывала линейно поляризованное излучение в циркулярно поляризованное, после чего направление поляризации падающего на образец света контролировалось с помощью линейного поляризатора.

Магнитное поле создавалось с помощью электромагнита, сердечник которого изготовлен из трансформаторной стали. Ширина зазора магнитопровода 15 мм, длина 30 мм. В зазор помещался исследуемый образец алмаза. Напряженность магнитного поля в центре зазора от тока, питающего электромагнит, имела линейную зависимость.

В качестве фотоприемника использован PIN-фотодиод на основе InGaAs с высокой чувствительностью в ИК-диапазоне. Перед фотоприемником устанавливался фильтр, пропускавший ИК-излучение с  $\lambda > 1$  мкм и задерживавший видимое излучение. Оптический сигнал на выходе оптоволокна фокусировался на светочувствительную площадку фотодиода с помощью микрообъектива.

Поскольку сигналы фотодетектора достаточно слабы, использовалась модуляционная методика измерения. На катушку электромагнита от генератора через усилитель мощности подавалось медленно изменяющееся напряжение развертки частотой 0.01 Гц, которое обеспечивало изменение магнитного поля  $B_0$  в зазоре электромагнита в диапазоне от -500 до 500 Гс с переходом через нуль. Одновременно с напряжением развертки на катушку электромагнита подавалось переменное синусоидальное напряжение с частотой  $f = 1$  кГц, которое приводило к небольшой (с амплитудой  $B_{\text{mod}} \approx 0.7$  Гс) модуляции приложенного к образцу магнитного поля  $B_0$  и, соответственно, к слабой модуляции оптического сигнала, которая регистрировалась с помощью фотоприемника и синхронного усилителя SR830. Сигнал с синхронного усилителя поступал на вход цифрового осциллографа, на другой вход которого подавался медленно сканируемый сигнал развертки, пропорциональный величине приложенного магнитного поля. Таким образом проводилась запись сигнала модуляции тока фотодетектора на частоте  $f$  при плавном изменении поля  $B_0$ , т. е. выходной сигнал синхронного усилителя в данном случае пропорционален производной от интенсивности люминесценции образца как функции магнитного поля.

Как видно на рис. 2, зависимости выходного сигнала синхронного усилителя от величины магнитного поля при люминесценции в ИК-диапазоне и видимой области спектра имеют противофазный характер. Особенностью является наличие ярко выраженных резонансов в области нулевого магнитного поля с шириной от пика до пика в обоих случаях  $\sim 10$  Гс. Отметим, что кривые на рис. 2 проходят через нуль при одном значении магнитного поля  $B$ .

Изменение амплитуды нулевого резонанса  $H$  в ИК-области спектра при росте оптического возбуждения  $P$  показано на рис. 3. Видно, что первоначальный рост амплитуды  $H$ , нормированной к мощности возбуждающего оптического излучения  $P$ , демонстрирует тенденцию к насыщению при достаточно высоких  $P$ .

Влияние поляризации лазерного излучения на выходной сигнал синхронного усилителя иллюстрируется рис. 4. Видно, что когда направление колебаний вектора напряженности электрического поля  $\mathbf{E}$  в лазерном луче перпендикулярно направлению приложенного магнитного поля  $\mathbf{B}$ , помимо

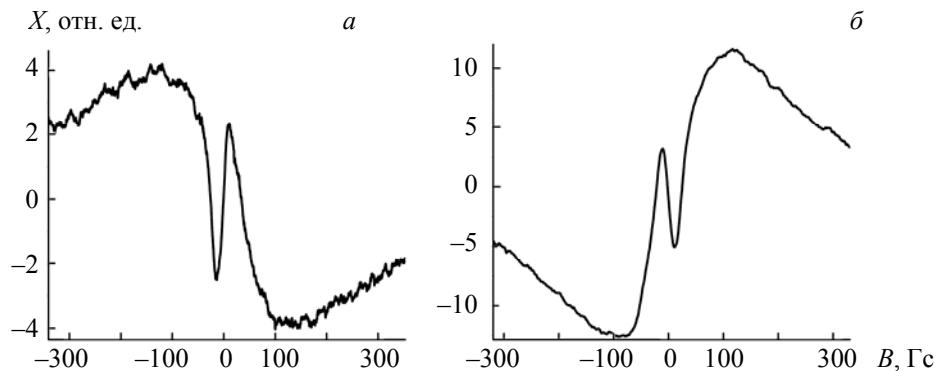


Рис. 2. Зависимость выходного сигнала синхронного усилителя  $X$  от величины магнитного поля  $B$  для ИК (а) и видимой областей спектра (б)

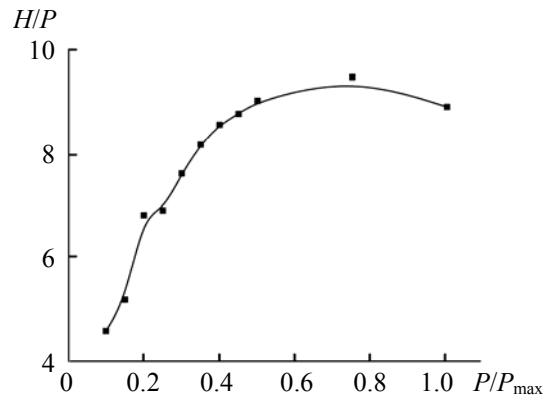


Рис. 3. Зависимость амплитуды нулевого резонанса  $H$ , нормированной к мощности возбуждающего оптического излучения  $P$ , от  $P/P_{\max}$

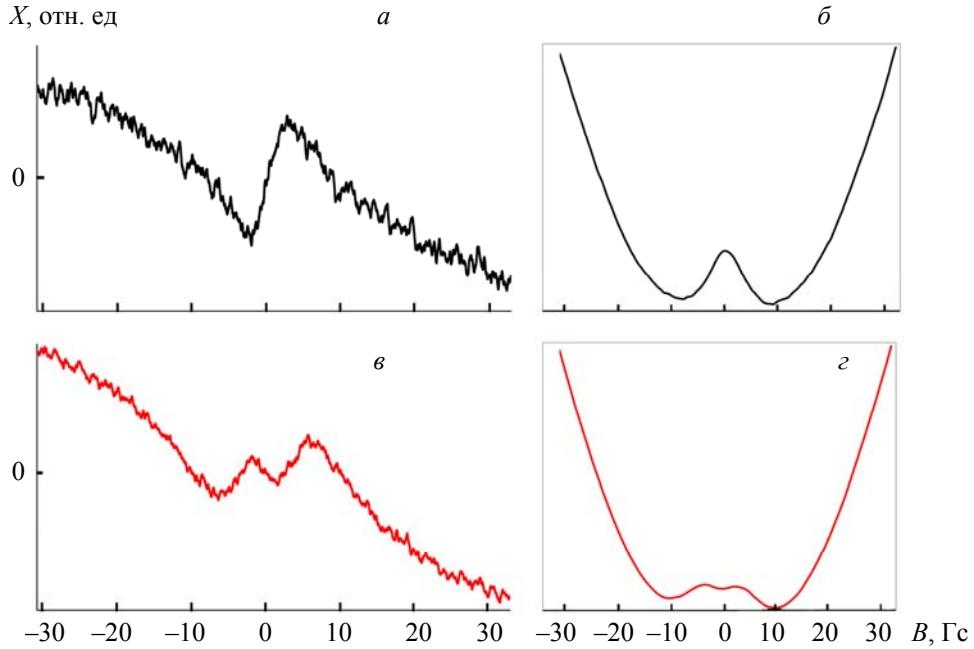


Рис. 4. Выходной сигнал синхронного усилителя до ( $a, \delta$ ) и после ( $\delta, \gamma$ ) интегрирования и инвертирования при параллельной ( $a, \delta$ ) и взаимно перпендикулярной ( $\delta, \gamma$ ) ориентации векторов  $E$  и  $B$

резонанса шириной  $\sim 10$  Гс, в области нулевого магнитного поля возникает второй, более узкий резонанс шириной  $\sim 2$  Гс. При отклонении от взаимно перпендикулярной ориентации векторов  $E$  и  $B$  амплитуда более узкого резонанса уменьшается и становится практически равной нулю для случая, когда они параллельны друг другу. При аналогичных условиях второй, более узкий резонанс наблюдается и в видимой области спектра [17].

Для восстановления хода зависимости  $I(B)$  кривые на рис. 4,  $a$  и  $\delta$  проинтегрированы и инвертированы. Необходимость инвертирования обусловлена формированием сигнала отрицательной полярности на выходе фотодиода. Результат представлен на рис. 4,  $\delta$  и  $\gamma$ . Видно, что наличие более узкого резонанса определяет существование диапазона магнитных полей  $0 < B < 2$  Гс, в котором увеличение магнитного поля приводит к локальному росту ФЛ. Наличие более широкого резонанса отвечает локальному уменьшению ФЛ в диапазоне  $0 < B < 10$  Гс.

Как отмечено выше, техника синхронного детектирования в режиме развертки с модуляцией магнитного поля обеспечивает регистрацию производной люминесценции образца  $I$  от приложенного магнитного поля  $B_0$ . Недостатком модуляции поля  $B_0$  является необходимость восстановления ис-

ходных зависимостей  $I(B_0)$  интегрированием. При этом точность восстановления определяется амплитудой модуляции  $B_{\text{mod}}$ : чтобы избежать искажения зависимости, глубина модуляции должна быть как можно меньше. В то же время регистрируемый сигнал пропорционален амплитуде модуляции, что налагает ограничение на ее минимальное значение и приводит к погрешностям при определении абсолютной величины изменения люминесценции, обусловленного резонансными кривыми.

С учетом вышеизложенного для экспериментальной регистрации абсолютного изменения оптического сигнала в магнитном поле схема измерения (рис. 1) несколько изменена. Вместо магнитного поля модулировалась интенсивность света, падающего на образец. Для этого на пути лазерного луча размещен механический прерыватель, который модулирует лазерное излучение с частотой 950 Гц. Синхронизирующие импульсы, формируемые оптопарой, подавались на опорный канал синхронного усилителя. Одновременно на синхронный усилитель поступал сигнал люминесценции с выхода фотодетектора.

Полученная зависимость интенсивности люминесценции, испускаемой образцом алмаза с NV-центрами в ИК-области, от приложенного магнитного поля представлена на рис. 5, б. Кривая нормирована к величине люминесценции в магнитном поле 390 Гс. На рис. 5, а приведена та же зависимость для видимой области спектра, при этом нормировка осуществлялась к люминесценции в нулевом магнитном поле. Как видно из рис. 5, б, высота локального пика в диапазоне слабых магнитных полей ( $B < 10$  Гс) составляет ~9 % от общего изменения ИК-люминесценции в диапазоне магнитных полей 0—390 Гс, что несколько больше, чем глубина провала, регистрируемого в видимой области спектра, по отношению к изменению видимой люминесценции в том же диапазоне магнитных полей (~6 %). В свою очередь интенсивность люминесценции в видимой области спектра убывает на 10 % при увеличении магнитного поля от 0 до 390 Гс, а при уменьшении магнитного поля от 390 до 0 Гс падает на 60 %.

В настоящей работе все зависимости получены при поперечном относительно распространения света направлении магнитного поля. При продольном направлении магнитного поля, создававшемся с помощью двух соосных катушек Гельмгольца, положение выявленных резонансов и их полуширина не изменялись.

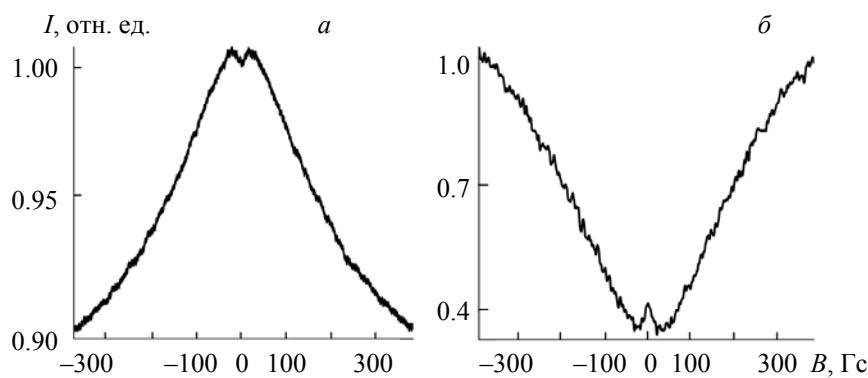


Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции  $I$ , испускаемой образцом алмаза с NV-центрами, в видимой (а) и ИК-области (б) от приложенного магнитного поля  $B$

**Теория.** Экспериментальные результаты получены на стандартных образцах алмаза, содержащих большое количество NV-центров, а также примесных атомов азота, концентрации которых не контролировались. Как известно, в решетке алмаза NV-центры ориентированы четырьмя различными способами, так что углы между осями NV-центров, принадлежащих различным ориентационным группам (далее центры NV1—NV4), равны тетраэдрическому углу  $\theta_0 = \arccos(1/\sqrt{3}) \approx 109.47^\circ$  решетки алмаза. На образцы действовало магнитное поле  $\mathbf{B}$ , направление которого относительно кристаллографических осей образца алмаза неизвестно, т. е. вектор  $\mathbf{B}$  образует в общем случае различные углы с группами центров NV1—NV4. При построении теории, описывающей экспериментальную зависимость интенсивности люминесценции, испускаемой образцом при его возбуждении излучением лазера, от внешнего магнитного поля, рассмотрим люминесценцию одиночного NV-центра, принад-

лежащего, например, группе NV1, в присутствии постоянного внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}$ , произвольно направленного по отношению к его оси. Используем полученные результаты для расчета вклада в люминесценцию остальных трех групп NV2–NV4 с учетом их ориентаций относительно  $\mathbf{B}$ . В качестве системы координат выберем систему, в которой ось  $Z_1$  совпадает с направлением оси  $C_{3V}$  симметрии рассматриваемого NV1-центра, а ось  $X_1$  лежит в плоскости, проходящей через ось  $Z_1$  и, например, ось симметрии центров группы NV2.

Как известно [24], оптический переход в NV-центре происходит между триплетными состояниями  $^3A$  и  $^3E$  (электронный спин  $S = 1$ ), каждое из которых имеет три магнитных подуровня  $g\alpha$  и  $e\beta$  ( $\alpha, \beta = 0, \pm$ ), соответствующих проекциям электронного спина центра  $m_S = 0$  и  $\pm 1$  и расщепленных кристаллическим полем алмаза на синглеты  $m_S = 0$  и дублеты  $m_S = \pm 1$  так, что расстояния между ними в отсутствие внешнего магнитного поля в основном ( $g$ ) и возбужденном ( $e$ ) состояниях центра  $D_g = 2870$  МГц и  $D_e = 1420$  МГц (рис. 6, *a*).

Возбуждающее образец нерезонансное переходу  $^3A \rightarrow ^3E$  “зеленое” излучение лазера и последующая внутренняя конверсия по колебательным подуровням состояния  $^3E$  переводят центр из основного состояния  $^3A$  на бесфононный колебательный подуровень состояния  $^3E$ . В отсутствие внешнего магнитного поля оптические переходы происходят без изменения проекции электронного спина центра ( $\Delta m_S = 0$ , рис. 6, *a*) и описываются вероятностью возбуждения  $B_{g,e}^0$ , одинаковой для всех трех возможных оптических переходов между состояниями  $^3A$  и  $^3E$  и зависящей от интенсивности лазерного излучения. Со спиновых подуровней  $m_S = 0, \pm 1$  возбужденного состояния  $^3E$  центр может вернуться в основное состояние  $^3A$  за счет спонтанных переходов, также происходящих без изменения проекции спина и описываемых вероятностью спонтанного перехода  $A_{e,g}^0$ , равной  $\sim 13$  МГц. Кроме того, из состояния  $^3E$  центр может уйти в синглетные состояния ( $^1A$  и  $^1E$ , рис. 6) при интеркомбинационных переходах (ИП)  $^3E \rightarrow ^1A$ , скорости которых существенно зависят от проекции электронного спина так, что скорости ИП  $k_{e\pm S}^0$  с подуровней  $m_S = \pm 1$  состояния  $^3E$  достаточно велики ( $k_{e\pm S}^0 \sim A_{e,g}^0 / 2$ ), а скорость ИП  $k_{e0,S}^0$  с подуровнем  $m_S = 0$  гораздо меньше ( $k_{e0,S}^0 \sim A_{e,g}^0 / 25$ ) [25]. Далее из синглетного состояния  $^1A$  происходит быстрый излучательный/безызлучательный переход ( $\lambda \sim 1042$  нм) в нижнее синглетное состояние  $^1E$ . Наконец, из состояния  $^1E$  центр возвращается в основное триплетное состояние  $^3A$  со скоростями  $k_{S,g\pm 0}^0$ , большими для перехода в состояние с проекцией  $m_S = 0$  по сравнению с переходами в состояния  $m_S = \pm 1$ . Результатом такой спин-селективности ИП являются меньшая (на  $\sim 30\%$ ) интенсивность люминесценции, испускаемой NV-центром с подуровнем  $m_S = \pm 1$  состояния  $^3E$  по сравнению с подуровнем  $m_S = 0$ , и почти полная ориентация центра возбуждающим оптическим излучением в основное состояние с проекцией  $m_S = 0$ .

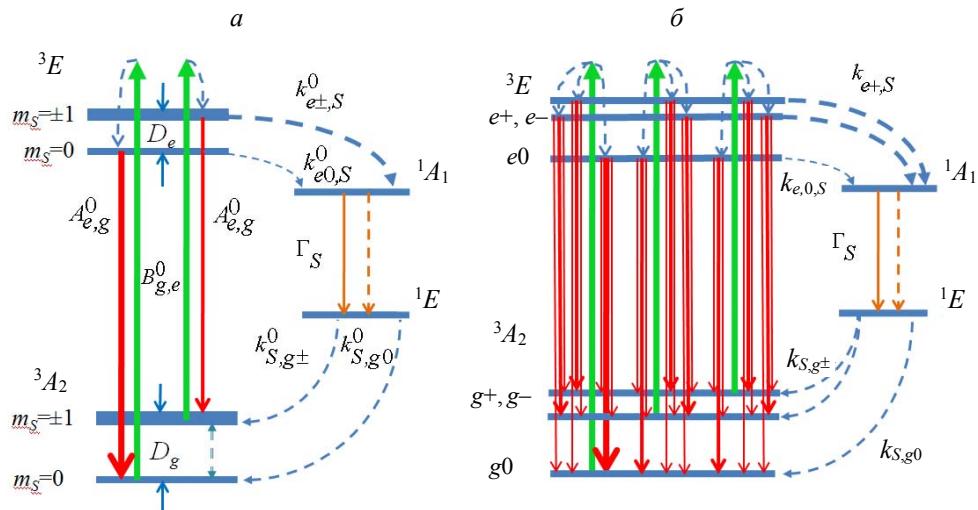


Рис. 6. Восьмиуровневая фотофизическая модель NV-центра и переходы между ее уровнями в отсутствие (*a*) и при наличии магнитного поля (*b*)

Картина переходов в NV-центре изменяется при воздействии на него внешнего магнитного поля **B**, которое не только снимает вырождение с подуровней с проекциями  $m_S = \pm 1$  за счет эффекта Зеемана, но и перемешивает магнитные подуровни с различными проекциями  $m_S$  как основного, так и возбужденного состояния центра, в результате чего изменяются вероятности оптических переходов между различными подуровнями состояний  $^3A$  и  $^3E$  и становятся возможными переходы, запрещенные правилами отбора  $\Delta m_S = 0$  при  $B = 0$ , как показано на рис. 6, б дополнительными стрелками. Количественно эти изменения описываются спин-гамильтонианами

$$H_{g/e}^{NV} = D_{g/e} \left[ S_Z^2 - S(S+1)/3 \right] + E_{g/e} (S_X^2 - S_Y^2) + \gamma_{g/e}^{NV} (B_X S_X + B_Y S_Y + B_Z S_Z), \quad (1)$$

где  $g$  и  $e$  — основное и возбужденное состояния NV-центра;  $D_g$  и  $D_e$  — величины тонкого расщепления (в нулевом магнитном поле) основного и возбужденного электронных состояний NV-центра (2870 и 1420 МГц);  $S_i$  — стандартные операторы спина  $S = 1$  в представлении циклического базиса [26];  $E_{g/e}$  — параметры, описывающие отклонения NV-центра от симметрии  $C_{3v}$  за счет локальных искажений решетки алмаза и типично равные нескольким МГц;  $B_i$  — компоненты вектора внешнего магнитного поля **B** в месте расположения NV-центра;  $\gamma_{g/e}^{NV} = 2.8032$  МГц/Гс — гиромагнитное отношение для электронного спина NV-центра. В гамильтонианах (1) не учитываем сверхтонкие взаимодействия, связанные с наличием ядерного спина  $I = 1$  у атома азота, входящего в состав NV-центра, поскольку в обсуждаемых экспериментах соответствующая сверхтонкая структура не разрешалась.

В сферической системе координат проекции вектора **B** имеют вид:

$$B_{X1} = B \cos \varphi_1 \sin \theta_1, \quad B_{Y1} = B \sin \varphi_1 \sin \theta_1, \quad B_{Z1} = B \cos \theta_1, \quad (2)$$

где  $\theta_1$  и  $\varphi_1$  — полярный и азимутальный углы, определяющие направление вектора поля **B** относительно осей  $Z_1$  и  $X_1$ . Соответственно, матрицы операторов  $H_{g/e}$  в данной системе координат:

$$H_{g/e} = \begin{pmatrix} D_{g/e}/3 + \bar{B} \cos \theta_1 & \bar{B} \sin \theta_1 e^{-i\varphi_1} / \sqrt{2} & E_{g/e} \\ \bar{B} \sin \theta_1 e^{+i\varphi_1} / \sqrt{2} & -2D_{g/e}/3 & \bar{B} \sin \theta_1 e^{-i\varphi_1} / \sqrt{2} \\ E_{g/e} & \bar{B} \sin \theta_1 e^{+i\varphi_1} / \sqrt{2} & D_{g/e}/3 - \bar{B} \cos \theta_1 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где  $\bar{B} = \gamma^{NV} B$ . Условие  $\text{Sp} H_{g/e}^{NV} = 0$  дает равенство нулю суммы собственных значений матрицы (3):  $x_0 + x_{-1} + x_{+1} = 0$ . Эти собственные значения удовлетворят характеристическому уравнению [27]:

$$x^3 + ax + b = 0, \quad (4)$$

где

$$a = -\left( D_{g/e}^2/3 + \bar{B}^2 + E_{g/e}^2 \right),$$

$$b = -\left( D_{g/e} \cos 2\theta_1 + 2E_{g/e} \cos 2\varphi_1 \sin^2 \theta_1 \right) / 2 - D_{g/e} \left( 4E_{g/e}^2 + \bar{B}^2 \right) / 6 + 2D_{g/e}^3 / 27,$$

из которого следует, что вследствие условия  $D_{g/e} \gg E_{g/e}$  энергии  $x_0$ ,  $x_-$  и  $x_+$  уровней NV-центра в магнитном поле **B** слабо зависят от угла  $\varphi_1$ , а для идеально симметричного NV-центра ( $E = 0$ ) такая зависимость вообще отсутствует. Корни  $x_0$ ,  $x_-$  и  $x_+$  уравнения (4) можно выразить через экспериментально измеряемые (в основном электронном состоянии  $^3A$ ) методом ОДМР частоты переходов  $\omega_+ = x_+ - x_0$  и  $\omega_- = x_- - x_0$  между собственными состояниями  $|\Psi_{\pm}^g\rangle$  и  $|\Psi_0^g\rangle$  гамильтониана  $H_g$ , соответствующими собственным значениям  $x_{\pm}$  и  $x_0$ :  $x_0 = -(\omega_+ + \omega_-)/3$ ,  $x_{\pm} = -\tilde{\omega}_0 / 2 \pm \sqrt{\tilde{\omega}_0^2 / 4 - (a + x_0^2)}$ , и найти величину  $B$  и направление  $\theta_1$  действующего на центр магнитного поля [27].

Рассчитаем в рамках модели интенсивности люминесценции, испускаемой одиночным NV-центром при оптических ( $^3E \rightarrow ^3A$ ) и ИК-переходах ( $^1A \rightarrow ^1E$ ) в присутствии произвольно направленного внешнего магнитного поля. Очевидно, они определяются стационарными заселенностями подуровней возбужденных состояний  $^3E$  и  $^1A$  центра, которые являются решениями системы балансных уравнений, описывающей кинетику модельной восьмиуровневой системы с учетом всех возможных оптических, интеркомбинационных и ИК-переходов в системе и влияния на их скорости внешнего магнитного поля (рис. 6, б). Для описания последнего собственные спиновые функции  $|\Psi_0^{g/e}\rangle$ ,  $|\Psi_+^{g/e}\rangle$

и  $|\Psi_{\gamma}^{g/e}\rangle$  гамильтонианов (1), соответствующие корням  $x_0$ ,  $x_-$  и  $x_+$ , представим в виде линейных комбинаций:

$$|\Psi_{\gamma}^{g/e}\rangle = c_{\gamma+}^{g/e}|m_S=+1\rangle + c_{\gamma 0}^{g/e}|m_S=0\rangle + c_{\gamma-}^{g/e}|m_S=-1\rangle, \quad \gamma=\pm, 0, \quad (5)$$

собственных функций  $|m_S=\pm 1, 0\rangle$  оператора  $S_z$ , коэффициенты  $c_{\gamma\pm/0}^{g/e}$  которых выдаются пакетом MATLAB в виде элементов соответствующих столбцов в матрице собственных функций гамильтонианов (1). С учетом (5) для вероятностей электродипольных оптических переходов с подуровней  $g\alpha$  основного состояния  $^3A$  NV-центра на подуровни  $e\beta$  возбужденного состояния  $^3E$  в магнитном поле получаем:

$$B_{g\alpha,e\beta}B_{g\alpha,e\beta} = B_{g,e}^0 \left| \langle \Psi_{\beta}^e | \Psi_{\alpha}^g \rangle \right|^2 = B_{g,e}^0 \left| \sum_{\gamma=\pm,0} (c_{\beta\gamma}^e)^* c_{\alpha\gamma}^g \right|^2, \quad (6)$$

где  $B_{g,e}^0 \sim |p_{g,e}|^2 I_{\text{laser}}$  — вероятности оптических переходов в отсутствие магнитного поля, пропорциональные интенсивности возбуждающего лазерного излучения и квадрату матричного элемента  $p_{ge}$  дипольного перехода между электронными состояниями NV-центра, которые считаем одинаковыми для всех переходов с  $\Delta m_S = 0$ . Аналогичное выражение

$$A_{e\beta,g\alpha} = A_{e,g}^0 \left| \langle \Psi_{\beta}^e | \Psi_{\alpha}^g \rangle \right|^2 = A_{e,g}^0 \left| \sum_{\gamma=\pm,0} (c_{\beta\gamma}^e)^* c_{\alpha\gamma}^g \right|^2 \quad (7)$$

имеет место для вероятностей оптических переходов  $e\beta \rightarrow g\alpha$  с испусканием фотонов, здесь  $A_{e,g}^0$  — вероятности спонтанных переходов в отсутствие магнитного поля. Предполагая, что перемешивание магнитным полем спиновых подуровней возбужденного и основного состояний NV-центра является единственной причиной его влияния на скорости ИП  $^3E \rightarrow ^1A$  и  $^1E \rightarrow ^3A_2$ , с учетом весов  $|c_{\gamma\pm/0}^{e/g}|^2$  вкладов подуровней с  $m_S=\pm, 0$  в состояния  $\langle \Psi_{\gamma}^{e/g} \rangle$ , для измененных магнитным полем скоростей ИП получаем:

$$k_{e\beta,S} = \sum_{\gamma=\pm,0} |c_{\beta\gamma}^e|^2 k_{e\gamma,S}^0, \quad k_{S,g\alpha} = \sum_{\gamma=\pm,0} |c_{\alpha\gamma}^g|^2 k_{S,g\gamma}^0, \quad (8)$$

где  $k_{e\gamma,S}^0$ ,  $k_{S,g\gamma}^0$  — скорости соответствующих ИП в отсутствие магнитного поля. Отметим, что физическая природа взаимодействий, ответственных за ИП в NV-центре, детально не изучена. Предположительно, они являются результатом спин-орбитального взаимодействия с участием фононов [28]. Кроме указанных выше переходов, в модели будем учитывать происходящие со скоростями  $\Gamma_1 = 1/T_1$  переходы между подуровнями  $g\alpha$  основного состояния  $^3A$  центра, обусловленные взаимодействием центра с окружением, в частности, переходы, являющиеся результатом спин-решеточной релаксации электронного спина NV-центра или его кросс-релаксации с другими электронными спинами в алмазе.

С учетом отмеченного выше для описания кинетики возбуждаемого “зеленым” лазером одиночного центра NV1 в присутствии внешнего произвольно направленного магнитного поля построены балансные уравнения для заселенностей уровней модельной системы (рис. 6) и написана программа в пакете MATLAB для ее численного решения и расчета интенсивности люминесценции в видимой и ИК-областях. Однако для адекватного сравнения с экспериментальными результатами (рис. 5) программу необходимо трансформировать на предмет учета в ней различных вкладов в люминесценцию образца четырех групп NV-центров, по-разному ориентированных относительно действующего на образец магнитного поля. В решетке алмаза, которую для простоты считаем идеальной, орты  $e_i$ , определяющие четыре тетраэдрических направления в кристалле алмаза, совпадающих с направлениями осей ориентационных групп NV1—NV4 центров, жестко связаны друг с другом и в выбранной ранее системе координат  $X_1, Y_1, Z_1$  их координаты имеют вид:

$$\begin{aligned} e_1 &= (0 \ 0 \ 1), \quad e_2 = (2\sqrt{2}/3 \ 0 \ -1/3), \\ e_3 &= (-\sqrt{2}/3 \ \sqrt{2}/\sqrt{3} \ -1/3), \quad e_4 = (-\sqrt{2}/3 \ -\sqrt{2}/\sqrt{3} \ -1/3). \end{aligned} \quad (9)$$

Пренебрегая зависимостью фотокинетики NV-центров от полярных углов  $\phi_i$  (полагая их равными нулю), нетрудно определить полярные углы  $\theta_i = \arccos(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{B}/B)$ ,  $i = 2, 3, 4$ , которые образуют оси остальных трех ориентационных групп NV2, NV3, NV4 центров окраски в исследуемом образце алмаза с вектором  $\mathbf{B}$  магнитного поля, и выразить их через угол  $\theta_1$ :

$$\theta_2 = \arccos \left[ \left( 2\sqrt{2} \sin \theta_1 - \cos \theta_1 \right) / 3 \right], \quad \theta_3 = \theta_4 = \arccos \left[ - \left( \sqrt{2} \sin \theta_1 + \cos \theta_1 \right) / 3 \right]. \quad (10)$$

Используя в упомянутой выше программе вместо  $\theta_1$  углы (10), можно численно рассчитать парциальные вклады групп NV2—NV4 в суммарную люминесценцию образца, величины которых, очевидно, будут зависеть от направления магнитного поля относительно кристаллографических осей кристалла алмаза. Например, если магнитное поле **B** параллельно оси симметрии одной из ориентационных групп NV-центров, то на ее люминесценцию такое магнитное поле влиять не будет, поскольку отсутствует перемешивание магнитных подуровней с разными значениями проекции электронного спина  $m_S$  как в основном, так и в возбужденном состоянии [29]. Однако в таком случае поле **B** направлено под углом  $\sim 109.47^\circ$  к осям NV-центров, относящихся к другим трем ориентационным группам NV2—NV4, и для них перемешивание будет иметь место и, соответственно, испускаемая ими парциальная люминесценция изменяется при изменении напряженности поля **B**. В случаях, когда поле **B** не совпадает по направлению с осью симметрии какой-либо группы NV-центров, все четыре группы вносят различные вклады в зависимость люминесценции от величины магнитного поля.

На рис. 7 в качестве примера представлены результаты численного моделирования нормированных интенсивностей люминесценции в магнитных полях различных напряженностей в диапазоне 0—400 Гс, направленных под углами  $\theta_1 = 0^\circ$  и  $109.47^\circ/2$ . (Отметим, что второй случай соответствует ориентации поля по кристаллографическому направлению [100] в решетке алмаза, при котором все четыре возможные ориентации NV-центров составляют с полем одинаковый угол.) Как видно, в данном диапазоне напряженностей магнитного поля, в котором отсутствуют пересечения энергетических уровней NV-центра в основном и возбужденном триплетных состояниях, имеют место монотонное убывание люминесценции в видимой области и увеличение интенсивности ИК-испускания в синглет-синглетном переходе. При построении рис. 7, *a* выполнен поиск оптимальных значений фотофизических параметров модельной системы, обеспечивающих наилучшее соответствие экспериментальным данным на рис. 5, особенно в отношении соответствия экспериментальным долям убывания интенсивностей люминесценции как в оптическом, так и в ИК-каналах при увеличении напряженности магнитного поля до 400 Гс. Параметры модели  $A_{e,g}^0, k_{eB,S}^0, k_{S,ga}^0$  частично взяты из выполненных ранее экспериментов [33] и частично получены прямым подбором значений. Для скорости оптического возбуждения NV-центра выбрано значение  $B_{g,e}^0 = A_{g,e}^0 / 20$ , которое соответствует экспериментально реализованному режиму отсутствия насыщения при оптическом возбуждении образца.

Отметим, что значения фотофизических параметров NV-центров, используемые при численных расчетах и указанные в подписи к рис. 7, подлежат уточнению, поскольку в эксперименте ориентация магнитного поля относительно кристаллографических направлений образца алмаза не контролировалась, а из рис. 7 видно, что она влияет на результаты измерения зависимости люминесценции от напряженности поля. Наименее контрастная картина изменений интенсивности люминесценции с увеличением напряженности магнитного поля имеет место при его ориентации параллельно одному из кристаллографических направлений в алмазе, совпадающему с осью симметрии одной из ориентационных групп NV-центров, что можно использовать для получения необходимой ориентации исследуемого образца относительно магнита, задающего направление внешнего поля (рис. 7, *a* и *б*).

Описанная восьмиуровневая модель NV-центра с учетом влияния магнитного поля на ее фотофизические параметры, а также вкладов в люминесценцию всех ориентационных групп NV-центров вполне удовлетворительно описывает основные экспериментально наблюдаемые изменения люминесценции при увеличении напряженности магнитного поля свыше  $\sim 30$  Гс.

Существенной особенностью представленных на рис. 5 экспериментальных зависимостей интенсивностей  $I_{\text{опт}}(B)$  и  $I_{\text{ик}}(B)$  люминесценции ансамбля NV-центров от напряженности магнитного поля является наличие структуры (локального провала в  $I_{\text{опт}}(B)$  и локального пика в  $I_{\text{ик}}(B)$ ) в области малых магнитных полей  $B < 20$  Гс, отсутствующей на теоретических зависимостях, полученных в рамках описанной выше модели. Аналогичный эффект при малых магнитных полях недавно описан в работах [30, 34], где изучалась зависимость скорости  $1/T_1$  спин-решеточной релаксации электронного спина NV-центров (скорости индуцируемых взаимодействием с фононами и другими примесями в решетке переходов между подуровнями основного электронного состояния NV-центра с проекциями  $m_S = \pm 1$  и 0) от магнитного поля в образцах алмаза с различным содержанием NV-центров и замещающего азота. Полученные результаты демонстрируют существенное увеличение скорости  $1/T_1$  в области малых магнитных полей для образцов с высоким содержанием NV-центров, а также

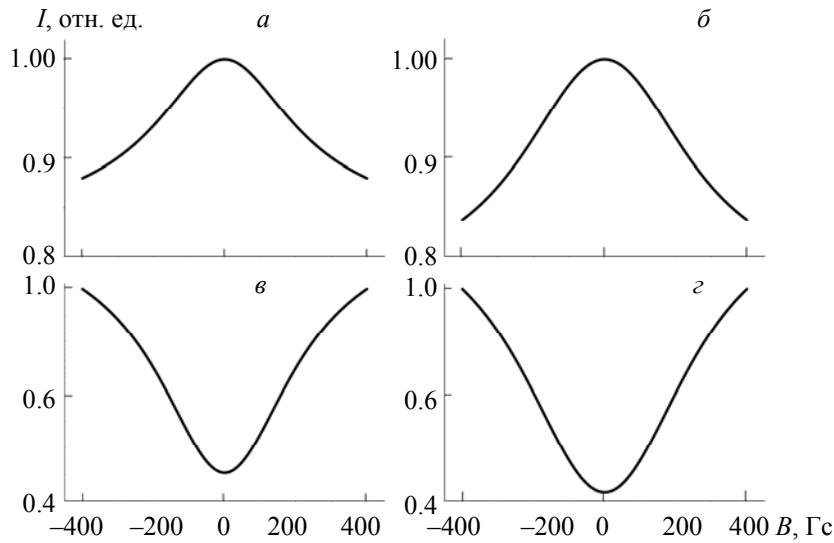


Рис. 7. Зависимости нормированной интенсивности люминесценции в видимой (*а, б*) и ИК (*в, г*) областях, рассчитанные на основе восьмиуровневой модели для ансамбля NV-центров в присутствии магнитного поля, направленного под углами  $\theta_1 = 0$  (*а, в*) и  $109.47/2$  (*б, г*) к оси симметрии одной из ориентационных групп NV-центров при фиксированном времени спин-решеточной релаксации

$T_1 = 2.9$  мкс (при 296 К) [30] и параметрах восьмиуровневой модели:  $A_{e,g}^0 = 13.7$  МГц [31],

$$B_{g,e}^0 = A_{g,e}^0 / 20, k_{e\pm,S}^0 = A_{e,g}^0 / 2, k_{e0,S}^0 = A_{e,g}^0 / 25, k_{S,g0}^0 = 10 \text{ МГц}, k_{S,g\pm}^0 = 0.1 \text{ МГц}, \Gamma_S = 159 \text{ МГц} [32]$$

замещающего азота. Важно, что такой локальный рост скорости  $1/T_1$  имел место при комнатной температуре, т. е. температуре, при которой получены экспериментальные результаты, представленные на рис. 5. В работах [30, 34] сделан вывод, что локальное увеличение скорости спин-решеточной релаксации при наличии слабого ( $B < 20$  Гс) магнитного поля обусловлено кросс-релаксацией NV-центров с другими электронными спинами, присутствующими в решетке алмаза. В частности, такими спинами могут быть электронные спины  $S_{NV} = 1$  других NV-центров в алмазе или электронные спины  $S_N = 1/2$  замещающих атомов азота Ns (P1-центров), которые хорошо изучены методами электронного парамагнитного резонанса [35—41] и квантовой химии [42—44]. Физическим механизмом, обеспечивающим квазирезонансный обмен энергией между различными электронными спинами, является взаимодействие их магнитодипольных моментов, зависящее от расстояния ( $\sim 1/R_{ij}^3$ ) между спинами и их взаимной ориентации.

Используя стандартные спин-гамильтонианы NV- и P1-центров [29, 35, 45] с учетом входящих в них параметров, нетрудно рассчитать зависимости энергетических уровней NV- и P1-центров от внешнего магнитного поля при различной их ориентации. В области малых магнитных полей частоты переходов между уровнями тонкой структуры NV- и P1-центров могут иметь близкие значения, что является достаточным условием кросс-релаксации между ними, инициирующей в NV-центре переходы между состояниями с проекциями спина  $m_S = -1$  и  $+1$ . В [45] показано, что такая кросс-релаксация, наряду с приводящей к переходам между состояниями с проекциями спина  $m_S = \pm 1$  и 0, вызывает уменьшение интенсивности люминесценции, испускаемой NV-центром.

Для детального описания влияния магнитного поля на люминесценцию ансамбля NV-центров с учетом описанных выше процессов кросс-релаксации вместо спин-гамильтонианов (1) необходимо рассматривать соответствующие спин-гамильтонианы систем электронных спинов NV-NV или NV-Ns, связанных диполь-дипольным взаимодействием, как в работах [11, 15], где экспериментально наблюдалась кросс-релаксационные переходы в ансамблях NV-центров, в том числе при воздействии на них слабого магнитного поля. С точки зрения рассматриваемой нами восьмиуровневой модели это означает добавление дополнительных уровней для учета наличия иных парамагнитных примесей, а также дополнительных членов, описывающих взаимодействие этих примесей с внешним магнитным полем и их кросс-релаксацию с NV-центрами. После расчета на основе такой расширенной модели интенсивности стационарной люминесценции, испускаемой конкретной группой NV-центров, взаим-

модействующих с конкретной группой иных парамагнитных центров, полученный результат необходимо усреднить (с соответствующими весами) по всем возможным реализациям таких групп, например по взаимным ориентациям взаимодействующих парамагнитных центров, расстояниям между ними, различным окружениям NV-центров, приводящим к разбросу параметров  $D$  и  $E$  в спин-гамильтониане NV-центров и т. д. Реализация такого подхода представляется довольно затруднительной. Поэтому для простоты воспользуемся тем, что процессы кросс-релаксации эффективно дают вклад в скорость спин-решеточной релаксации [30, 34]. Соответственно, в балансные уравнения, полученные нами в рамках восьмиуровневой фотофизической модели NV-центра, введем дополнительные члены, описывающие зависящую от магнитного поля составляющую  $\Gamma_{CR}(B)$  спин-решеточной релаксации в основном электронном состоянии NV-центра:

$$\Gamma_1 = 1/T_1 = \Gamma_0 + \Gamma_{CR}(B) = \Gamma_0 + \Gamma_B \frac{\Gamma_{CR}^2}{\Gamma_{CR}^2 + B^2} \frac{1}{\pi}. \quad (11)$$

Здесь  $\Gamma_0$  — не зависящая от магнитного поля составляющая скорости индуцированной фононами спин-решеточной релаксации между подуровнями  $m_S = 0$  и  $\pm 1$  при комнатной температуре, которая учитывалась в обсуждаемой ранее модели, а второй член феноменологически учитывает кросс-релаксацию с другими парамагнитными примесями и ее зависимость от магнитного поля, которую для простоты считаем лоренцевой. С использованием модифицированных таким образом балансных уравнений рассчитана интенсивность люминесценции, испускаемой четырьмя группами NV-центров при различных напряженностях действующего на них магнитного поля. Результаты расчетов, выполненных для ориентаций магнитного поля  $\theta_1 = 0^\circ$  и  $109.47^\circ$  после оптимизации параметров  $\Gamma_B$  и  $\Gamma_{CR}$ , показаны на рис. 8. Очевидно, что представленные результаты моделирования зависимости люминесценции, испускаемой ансамблем NV-центров, описывают все детали соответствующих экспериментальных зависимостей (рис. 5).

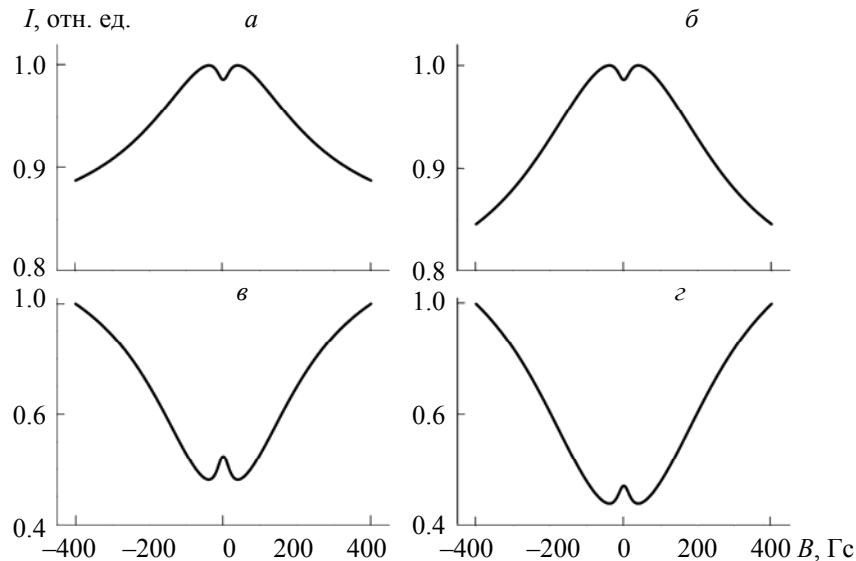


Рис. 8. Зависимости нормированной интенсивности люминесценции  $I$  в оптической ( $a, b$ ) и ИК ( $c, d$ ) областях, численно рассчитанные на основе модифицированных балансных уравнений восьмиуровневой модели для ансамбля NV-центров в присутствии магнитного поля, направленного под углами  $\theta_1 = 0$  ( $a, c$ ) и  $109.47^\circ/2$  ( $b, d$ ) к оси симметрии одной из ориентационных групп NV-центров, при феноменологическом учете кросс-релаксации (11) с параметрами  $\Gamma_0 = 300$  Гц [30],  $\Gamma_B = 5$  кГц,  $\Gamma_{CR} = 10$  Гц; остальные параметры модели те же, что и для рис. 7

**Заключение.** Экспериментально исследована зависимость интенсивности ИК-люминесценции ансамбля NV-центров в алмазе от напряженности магнитного поля. Выявлен нелинейный характер зависимости в области слабых магнитных полей, в частности, в диапазоне магнитных полей  $-10 < B < 10$  Гц обнаружен локальный максимум (пик) сигнала ИК-люминесценции. Изучено влияние мощности и поляризации лазерного излучения на величину и форму данного максимума. На основе

построенной восьмиуровневой фотофизической модели NV-центра выполнен численный анализ влияния внешнего магнитного поля на интенсивность люминесценции, испускаемой ансамблем NV-центров. Продемонстрирована адекватность предложенной модели для описания указанных особенностей люминесценции ансамбля NV-центров вблизи нулевого магнитного поля при феноменологическом учете кросс-релаксации NV-центров между собой, а также с другими парамагнитными центрами в алмазе. Полученные результаты важны для разработки и создания чисто оптических реализаций квантовых магнитометров на основе ансамбля NV-центров в алмазе.

Работа выполнена в рамках задания 3.01.1 государственной программы научных исследований “Конвергенция-2025” (подпрограмма “Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии”) и в части разработки фотофизической модели NV-центра в алмазе в присутствии произвольно направленного магнитного поля — проекта РНФ-DFG 21-42-04416.

- [1] P. C. Maurer, G. Kucsko, C. Latta, L. Jiang, N. Y. Yao, S. D. Bennett, F. Pastawski, D. Hunger, N. Chisholm, M. Markham, D. J. Twitchen, J. I. Cirac, M. D. Lukin. *Science*, **336** (2012) 1283—1286
- [2] E. Rittweger, K. Y. Han, S. E. Irvine, C. Eggeling, S. W. Hell. *Nat. Photon.*, **3** (2009) 144—147
- [3] F. Dolde, H. Fedder, M. W. Doherty, T. Nobauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L. C. L. Hollenberg, F. Jelezko, J. Wrachtrup. *Nat. Phys.*, **7** (2011) 459—463
- [4] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat, P. Grangier. *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002) 187901
- [5] J. F. Barry, J. M. Schloss, E. Bauch, M. J. Turner, C. A. Hart, L. M. Pham, R. L. Walsworth. *Rev. Mod. Phys.*, **92** (2020) 015004
- [6] E. van Oort, P. Stroomer, M. Glasbeek. *Phys. Rev. B*, **42** (1990) 8605—8608
- [7] J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P. R. Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth, M. D. Lukin. *Nat. Phys.*, **4** (2008) 810—816
- [8] E. van Oort, M. Glasbeek. *Phys. Rev. B* **40** (1989) 6509—6517
- [9] R. J. Epstein, F. M. Mendoza, Y. K. Kato, D. D. Awschalom. *Nat. Phys.*, **1** (2005) 94—98
- [10] S. Armstrong, L. J. Rogers, R. L. McMurtrie, N. B. Manson. *Physics Procedia*, **3**, N 4 (2010) 1569—1575
- [11] S. V. Anishchik, K. L. Ivanov. *Phys. Rev. B*, **96** (2017) 115142
- [12] A. Wickenbrock, H. Zheng, L. Bougas, N. Leefer, S. Afach, A. Jarmola, V. M. Acosta, D. Budker. *Appl. Phys. Lett.*, **109** (2016) 053505
- [13] H. Zheng, Z. Sun, G. Chatzidrosos, C. Zhang, K. Nakamura, H. Sumiya, T. Ohshima, J. Isoya, J. Wrachtrup, A. Wickenbrock, D. Budker. *Phys. Rev. Appl.*, **13**, N 4 (2020) 044023
- [14] X. Zhang, G. Chatzidrosos, Y. Hu, H. Zheng, A. Wickenbrock, A. Jerschow, D. Budker. *Appl. Sci.*, **11** (2021) 3069
- [15] S. V. Anishchik, V. G. Vins, A. P. Yelisseyev, N. N. Lukzen, N. L. Lavrik, V. A. Bagryansky. *New J. Phys.*, **17** (2015) 023040
- [16] D. S. Filimonenko, V. M. Yasinskii, A. P. Nizovtsev, S. Ya. Kilin. *Semiconductors*, **52**, N 14 (2018) 1865—1867
- [17] D. S. Filimonenko, V. M. Yasinskii, A. P. Nizovtsev, S. Ya. Kilin, F. Jelezko. *Semiconductors*, **54**, N 12 (2020) 1730—1733
- [18] R. Wunderlich, R. Staacke, W. Knolle, B. Abel, J. Meijer. *J. Appl. Phys.*, **130** (2021) 124901
- [19] R. Ahmedzhanov, L. Gushchin, N. Nizov, V. Nizov, D. Sobgayda, I. Zelensky, P. Hemmer. *Phys. Rev. A*, **100** (2019) 043844
- [20] Р. А. Ахмеджанов, Л. А. Гущин, И. В. Зеленский, В. А. Низов, Н. А. Низов, Д. А. Собгайда. *Квант. электр.*, **48**, № 10 (2018) 912—915
- [21] V. M. Acosta, E. Bauch, A. Jarmola, L. J. Zipp, M. P. Ledbetter, D. Budker. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, N 17 (2010) 174104
- [22] Y. Dumeige, M. Chipaux, V. Jacques, F. Treussart, J.-F. Roch, T. Debuisschert, V. M. Acosta, A. Jarmola, K. Jensen, P. Kehayias, D. Budker. *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 155202
- [23] L. J. Rogers, S. Armstrong, M. J. Sellars, N. B. Manson. *New J. Phys.*, **10** (2008) 103024
- [24] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, L. C. L. Hollenberg. *Phys. Rep.*, **528** (2013) 1—45
- [25] A. P. Nizovtsev, S. Ya. Kilin, F. Jelezko, I. Popa, A. Gruber, C. Tietz, J. Wrachtrup. *Opt. Spectr.*, **94** (2003) 848—858

- [26] Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский. Квантовая теория углового момента, Ленинград, Наука (1975) 42
- [27] 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*, **455** (2008) 648—651
- [28] M. L. Goldman, A. Sipahigil, M. W. Doherty, N. Y. Yao, S. D. Bennett, M. Markham, D. J. Twitchen, N. B. Manson, A. Kubanek, M. D. Lukin. *Phys. Rev. Lett.*, **114** (2015) 145502
- [29] A. P. Nizovtsev, S. Ya. Kilin, A. L. Pushkarchuk, V. A. Pushkarchuk, S. A. Kuten, O. A. Zhikol, S. Schmitt, T. Unden, F. Jelezko. *New J. Phys.*, **20** (2018) 023022
- [30] A. Jarmola, V. M. Acosta, K. Jensen, S. Chemerisov, D. Budker. *Phys. Rev. Lett.*, **108** (2012) 197601
- [31] A. T. Collins, M. F. Thomaz, M. I. B. Jorge. *J. Phys. C*, **16** (1983) 2177—2181
- [32] O. Gazzano, C. Becher. *Phys. Rev. B*, **95** (2017) 115312
- [33] H. Duarte, H. T. Dinani, V. Jacques, J. R. Maze. *Phys. Rev. B*, **103** (2021) 195443
- [34] M. Mrozek, D. Rudnicki, P. Kehayas, A. Jarmola, D. Budker, W. Gawlik. *EPJ Quantum Technology*, **2**, N 22 (2015) 1—11
- [35] W. V. Smith, P. P. Sorokin, I. L. Gelles, G. J. Lasher. *Phys. Rev.*, **115** (1959) 1546—1553
- [36] J. H. N. Loubser, L. Du Preez. *Br. J. Appl. Phys.*, **16**, N 4 (1965) 457—462
- [37] A. Cox, M. E. Newton, J. M. Baker. *J. Phys. Condens. Matter*, **6** (1994) 551—563
- [38] R. C. Barklie, J. Guven. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **14** (1981) 3621—3631
- [39] H. J. Bower, M. C. R. Symons. *Nature*, **210** (1966) 1037—1038
- [40] P. R. Briddon, R. Jones. *Physica B*, **185** (1993) 179—189
- [41] A. Mainwood. *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 7934—7940
- [42] E.B. Lombardi, A. Mainwood, K. Osuch, E.C. Reynhardt. *J. Phys. Condens. Matter*, **15** (2003) 3135—3149
- [43] C. V. Peaker, M. K. Atumi, J. P. Goss, P. R. Briddon, A. B. Horsfall, M. J. Raysona, R. Jones. *Diam. Relat. Mater.*, **70** (2016) 118—123
- [44] A. M. Ferrari, S. Salustro, F. S. Gentile, W. C. Mackrodt, R. Dovesi. *Carbon*, **134** (2018) 354—365
- [45] H. J. Wang, Ch. S. Shin, S. J. Seltzer, C. E. Avalos, A. Pines, V. S. Bajaj. *Nat. Commun.*, **5** (2014) 4135