

学号 2020302192129

密级 _____

武汉大学本科毕业论文

金刚石氮-空位色心的 电荷态调控和性质表征

院（系）名 称：弘毅学堂

专业 名 称：微电子科学与工程

学生 姓 名：邹迪玮

指导 教 师：周利 副教授；孙启超 研究员

二〇二四年五月

郑 重 声 明

本人呈交的学位论文，是在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果，所有数据、图片资料真实可靠。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确的方式标明。本学位论文的知识产权归属于培养单位。

本人签名：_____ 日期：_____

摘要

论文的摘要是对论文研究内容和成果的高度概括。摘要应对论文所研究的问题及其研究目的进行描述，对研究方法和过程进行简单介绍，对研究成果和所得结论进行概括。摘要应具有独立性和自明性，其内容应包含与论文全文同等量的主要信息。使读者即使不阅读全文，通过摘要就能了解论文的总体内容和主要成果。

论文摘要的书写应力求精确、简明。切忌写成对论文书写内容进行提要的形式，尤其要避免“第 1 章……；第 2 章……；……”这种或类似的陈述方式。

关键词是为了文献标引工作、用以表示全文主要内容信息的单词或术语。关键词不超过 5 个，每个关键词中间用分号分隔。

关键词：关键词 1；关键词 2；关键词 3；关键词 4；一个非常非常，非常非常长——的关键词 5

ABSTRACT

An abstract of a dissertation is a summary and extraction of research work and contributions. Included in an abstract should be description of research topic and research objective, brief introduction to methodology and research process, and summary of conclusion and contributions of the research. An abstract should be characterized by independence and clarity and carry identical information with the dissertation. It should be such that the general idea and major contributions of the dissertation are conveyed without reading the dissertation.

An abstract should be concise and to the point. It is a misunderstanding to make an abstract an outline of the dissertation and words “the first chapter”, “the second chapter” and the like should be avoided in the abstract.

Keywords are terms used in a dissertation for indexing, reflecting core information of the dissertation. An abstract may contain a maximum of 5 keywords, with semi-colons used in between to separate one another.

Key words: key word 1; key word 2; key word 3; key word 4; and a very very, very very long key word—the key word 5

目 录

1 金刚石中的氮-空位色心 (NV Center)	1
1.1 金刚石材料	1
1.1.1 人工合成生长金刚石	2
1.1.2 金刚石晶体结构	3
1.1.3 金刚石中的色心	3
1.2 NV Center 的结构和性质	6
1.2.1 NV Center 的晶体结构	6
1.2.2 NV Center 的电子能级结构	8
1.2.3 NV Center 的光学和自旋性质	12
1.3 NV Center 电子自旋的调控	13
1.3.1 NV Center 的哈密顿量	14
1.3.2 光探测磁共振	14
1.3.3 NV Center 电子自旋的拉比振荡	17
1.3.4 NV Center 电子自旋的自由感应衰减	20
1.3.5 NV Center 电子自旋的自旋-回波和动力学解耦序列	22
1.4 共聚焦显微镜系统实验平台的设计与搭建	27
1.4.1 共聚焦显微镜的基本原理	27
1.4.2 共聚焦显微镜的搭建	28
1.4.3 金刚石样品	31
1.5 测量过程的设计	32
1.5.1 数据的采集过程	32
1.5.2 测量序列的设置和数据的处理	33
参考文献	35

图片索引

1.1 金刚石及其晶胞结构	4
1.2 电子辐照的 type Ia 型金刚石样品显微图片	5
1.3 含有缺陷的金刚石晶体的电子能级结构	5
1.4 金刚石中 NV Center 的结构	6
1.5 金刚石的 C_{3v} 对称性群结构	7
1.6 基态 NV^- 的自旋密度和带隙中各个缺陷能级的电荷密度分布	7
1.7 NV Center 在不同电荷态的时候的光谱图象	9
1.8 NV^- 的电子能级结构示意图	10
1.9 NV^- 和 NV^0 的电子能级结构对比	11
1.10 NV Center 的电子能级结构和光学激发性质	12
1.11 CW-ODMR 的测量序列	15
1.12 CW-ODMR 的测量结果	15
1.13 Pulsed ODMR 的测量序列	16
1.14 Pulsed ODMR 的测量读出	17
1.15 Pulsed ODMR 的测量结果	18
1.16 Rabi Oscillation 示意图	19
1.17 Rabi Oscillation 测试结果图	20
1.18 Ramsey 序列测试 FID 的过程	21
1.19 FID 测试结果	22
1.20 FID 相干性衰减曲线	23
1.21 Hahn-echo 序列	24
1.22 Hahn-echo 序列作用下的相干性衰减曲线	25
1.23 XY8 序列作用下的相干性衰减曲线和相干时间	26
1.24 共聚焦显微镜平台	28
1.25 Confocal 显微镜的扫描和 Auto Optimize 功能	29
1.26 共聚焦显微镜光路简图	30
1.27 594 nm 光纤光束准直	30
1.28 金刚石样品和微波天线结构	31
1.29 CW 和 Pulsed 测量序列简图	33

表格索引

1 金刚石中的氮-空位色心 (NV Center)

1.1 金刚石材料

金刚石是碳元素的一种常见的同素异形体，在晶体结构上，每一个碳原子被周围的四个碳原子包围并与之形成共价键，从而形成四面体的面心立方结构的晶体。金刚石中的碳原子紧密结合在一起，这样特殊的晶体结构和原子之间稳定的键合方式使得金刚石拥有很多物理和化学上的优异性质，如高硬度、高热导率、高折射率、高抗压强度、高化学稳定性、高电阻率、低热膨胀系数、低摩擦系数、低表面粗糙度、低吸附性等。这些优异的性质使得金刚石在很多领域都有着广泛的应用，如磨料、切割工具、磨料涂层、磁头、光学窗口、高功率激光器件、高频电子器件、生物医学器件等。

金刚石是最坚硬的天然形成的物质，其机械硬度高达 10000 kg mm^{-2} ，德拜温度高达 1860 K ，它的杨氏模量为 1050 GPa ，有着 $22 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 的热导率、较低的热展宽系数、较高的击穿电场强度 ($> 10 \text{ MV cm}^{-1}$)，以及较强的载流子迁移率 (对于电子为 $4500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ ，对于空穴为 $3800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$)。对于纯净的金刚石而言，其密度为 $\rho = 3.52 \text{ g cm}^{-3}$ ，折射率 $n = 2.39$ ，同时有 5.47 eV 的较宽带隙，这使其投射光谱范围非常广，从紫外波段 (Ultraviolet, UV) 到近红外波段 (Near Infrared, IR) 都可以覆盖到，外观高度透明纯净，拥有极高的透光率^[1, 2]。

金刚石在结构上的稳定性使得其化学性质非常的不活跃，因此它几乎不能和大部分化学物质发生反应。所以金刚石有着极低的细胞毒性，使得其在生物、医学领域有着广泛的应用^[3, 4]。同时，金刚石的化学稳定性也使得其在高温、高压、强腐蚀性环境下有着很好的稳定性，因此金刚石也被广泛应用于高温、高压、强腐蚀性环境下的传感器、探测器等器件中^[5, 6]。

由于金刚石晶体的结构非常的整齐和规则，在自然情况下，只有很少一部分的杂质会存在于金刚石晶体中，并参与形成晶格结构。自然界中常见的最主要的金刚石中的杂质是氮和硼元素，因此金刚石可以根据杂质的种类和含量分为不同的类型，主要有两种大类：type I 和 type II，在其中又可以分为四个子类：type Ia、type Ib、type IIa、type IIb^[7]。在这些分类中，type I 型的金刚石中主要含有氮元素杂质，type Ia 型金刚石中的氮元素含量较高，最多有 3000 ppm (parts per million,

即百万分之一)；而 type Ib 型金刚石中的氮元素含量稍低，一般情况下不到 500 ppm。由于空气中广泛存在的氮气和土壤中各种各样的氮元素，在自然界中形成的金刚石通常为 type Ia 或者 Ib。对于 type II 型的金刚石而言，氮元素的含量远远小于 type I 型金刚石，通常低于 20 ppm。其中，type IIb 型金刚石中的硼元素杂质含量要高于 type IIa 型。Type II 型金刚石的含量极其稀少，而且很少能在自然界中被发现。在科学的研究中，type II 型金刚石由于其晶体纯净的性质，有着各种各样独特的应用场景。对于科学的研究而言，为了保证金刚石样品性质的一致性和实验的可重复性，高纯度和可控掺杂的人造金刚石生长合成技术应运而生^[8-10]。

1.1.1 人工合成生长金刚石

目前主流的人造金刚石样品合成技术主要分为两种，一种是高温高压方法 (High Pressure High Temperature, HPHT) 和化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)。对于 HPHT 方法而言，其原理主要是模仿天然金刚石在地壳中的形成过程，将碳元素另一种常见的同素异形体石墨的晶体结构在极端的超高温超高压环境下 (温度在 1400 °C 左右，压强在 5.5 GPa 左右)，通过金属触媒粉的催化作用，转换成具有 sp^3 杂化轨道的金刚石晶体结构^[11]。HPHT 方法使得人类可以在工业上大规模高效率地生产 type I 型金刚石，但是由于空气中大量的氮气存在，HPHT 方法难以生产高纯度低杂质含量的 type II 型金刚石。由此，为了制备高纯度和可控掺杂的实验级金刚石样品，化学气相沉积的方法逐渐受到科学家们的关注和广泛使用。

CVD 方法是一种铜质外延的生长过程，需要在金刚石晶种基面上生长新的金刚石^[12, 13]。因此，对于生长出来的晶体，其质量主要取决于晶种的种类和取向，而在非金刚石晶种表面生长会导致生长出有许多单晶金刚石各向同性紧密结合形成的多晶金刚石晶体^[1, 13]。如果想要形成科学实验中可用的单晶金刚石，就必须用单晶金刚石作为晶种来进行 CVD 生长。在实际生长的过程中，科学家们通常用 100 取向的晶种衬底来保证尽可能少的生长缺陷^[14]。

在 CVD 方法生长金刚石的过程中，除了晶种之外，碳元素源也是比较重要的一个因素。通常情况下，碳元素主要来自于烃类气体，甲烷 CH₄ 和氢气 H₂ 的混合气体就是在实验合成的过程中较为理想易得的碳源。对于 CVD 生长金刚石的过程而言，这些碳源气体需要通过不同的方法来激活，常见的方法有通过热丝 (hot filament) 或者微波等离子体 (microwave plasma)，其中微波等离子体气相沉积

(Microwave Plasma Chemical Deposition, MPCVD) 的方法是生长 type II 型金刚石最有效的方法^[15, 16]。在微波等离子体激活后，碳源气体内部形成许多高度反应性的自由基 (reactive radicals)，活跃的氢自由基 ($\text{H}\cdot$) 有两个重要的功能，一个是终止了已经生长的金刚石表面，从而防止具有 sp^2 杂化轨道的石墨碳原子；其次氢原子可以刻蚀掉已经生成的具有 sp^2 杂化轨道的石墨碳原子，从而在晶种沉底表面上提供悬垂的 sp^3 化学键，使其能够和已经极化的甲基自由基 ($\text{CH}_3\cdot$) 轻松结合，使得单晶金刚石能在沉底表面逐渐生长^[17]。在生长的过程中，各种参数同样十分重要，例如生长腔内压强、温度、气体流速、微波功率等因素决定了生长出来的金刚石的各种性质，使其适用于不同的应用场景。本人于 2021 年的时候提出了一种 n 型共掺杂金刚石半导体材料制备的多尺度耦合仿真方法，通过宏观-介观-微观三个尺度的相互耦合，调整 MPCVD 方法生长金刚石过程中的各种参数，来提高特定用途金刚石的生长合成效率^[18]。

1.1.2 金刚石晶体结构

金刚石晶体是由每个碳原子和周围四个相邻的碳原子结合，生成四个共价键组成的正四面体结构，其晶格常数为 $a_0 = 3.567 \text{ \AA}$ 。金刚石晶体可以看成是两个面心立方晶体的嵌套，其中一个面心立方晶体在三维空间的三个轴上相对于另一个移动了 $\frac{a_0}{4}$ ，原点从 $(0, 0, 0)$ 移动到了 $(\frac{a_0}{4}, \frac{a_0}{4}, \frac{a_0}{4})$ 。这样的晶体结构使得金刚石非常的坚硬，每一个晶胞中包含着 8 个碳原子，每一个碳原子的核外电子都呈现 sp^3 杂化轨道结构，和相邻的四个碳原子形成长度为 1.44 \AA 的共价键，它的晶体结构见图 1.1 所示。

然而，在金刚石晶体合成或生长的过程中，晶格缺陷会不可避免的出现，它们会对金刚石的性质产生各种各样的影响，尤其是电子结构产生较大的影响^[20, 21]。金刚石晶体中最常见的晶格缺陷是空位 (vacancy)，这是一种本征晶格缺陷，源于金刚石中的单个碳原子在其原本的晶格结构上的缺失，每一个孤立的空位可以吸收 741 nm 的光子，有着高浓度空位的金刚石在一定条件下会呈现蓝绿色的色调，因此金刚石晶体结构中的空位缺陷也被称为色心 (color centers)，如图 1.2 所示^[22, 23]。

1.1.3 金刚石中的色心

金刚石是一种宽禁带半导体，实验上测得其价带 (valence band, VB) 和导带 (conduction band, CB) 之间的带隙宽度大约为 5.5 eV ^[1, 24, 25]。尽管纯净的金刚石

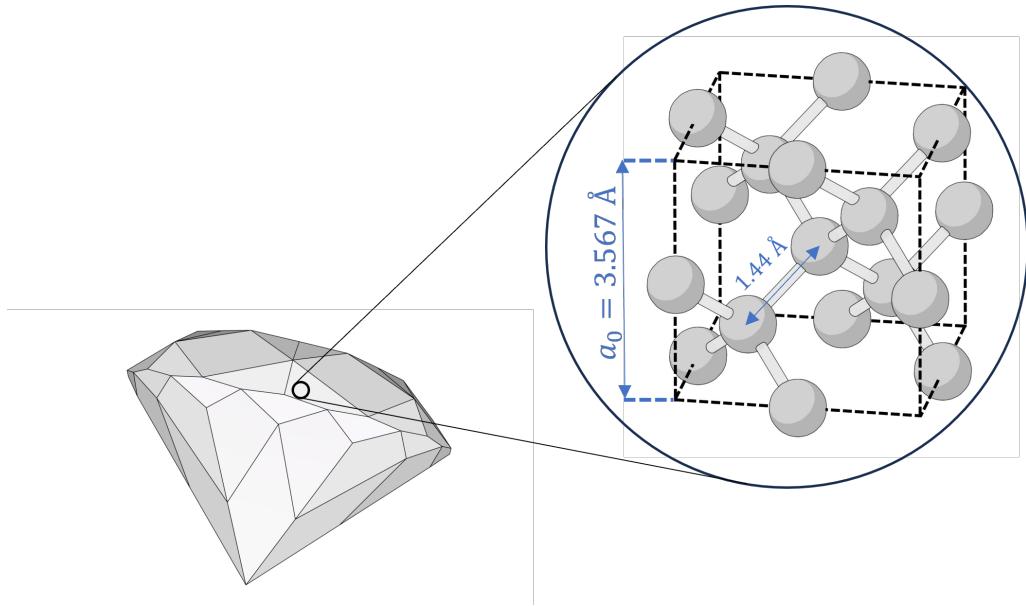


图 1.1 金刚石及其晶胞结构^[19]

呈现无色透明的质地，可以透过的波长范围从 UV 到 IR，但是由于晶格中存在的缺陷或者杂质，使得金刚石体系的带隙之中会出现额外的能级结构，其中的一些能级结构具有活跃的光学性质。因此，这些缺陷结构可以吸收可见光，并在缺陷浓度足够高的时候，使得金刚石材料呈现出特定的颜色，比如高浓度的硼元素会使金刚石呈现蓝色，镍元素相关的缺陷会让金刚石呈现棕色。目前人类已知金刚石中的涉及到光学跃迁性质的荧光缺陷有超过 100 种，这些缺陷都可以被称为色心^[20, 26]。许多的色心都和氮元素杂质有关，因为氮元素是金刚石中最常见的元素，高浓度的氮元素掺杂会使得金刚石呈现黄色的色泽^[27, 28]。

金刚石色心种的缺陷能级和电子结构之间的光学跃迁过程可以被人为地进行激光调控，在这个过程中会有不同的激发机理，取决于色心相关的缺陷能级的性质，如图 1.3 所示。比如，激光的光子可以将缺陷能级的电子激发到导带之中（见图 1.3a I 所示），或者将电子从价带激发到缺陷能级见图 1.3a II 所示。另一种常见的情况是在带隙中有多个缺陷能级的情况下，激光可以将电子从一个缺陷能级激发到另一个缺陷能级（见图 1.3b 所示），这种跃迁的方式相较于电子在缺陷能级和导带（或价带）之间相互跃迁能为高效和可控^[29, 30]。在各种各样的色心之中，氮-空位色心（Nitrogen-Vacancy Center）在近些年来被许多科学家所广泛研究，其在 532 nm 激光的激发下会发出红色的荧光，以此为特征对它的性质进行观测和表征^[31]。

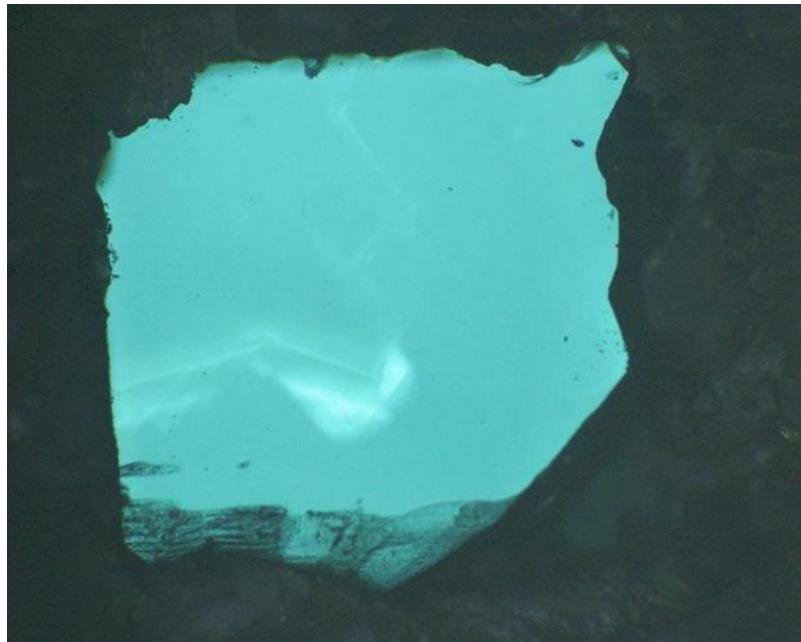


图 1.2 电子辐照的 type Ia 型金刚石样品显微图片。浅色区域的空位和氮浓度较低，样品尺寸为 $1 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}^3$ ^[23]。

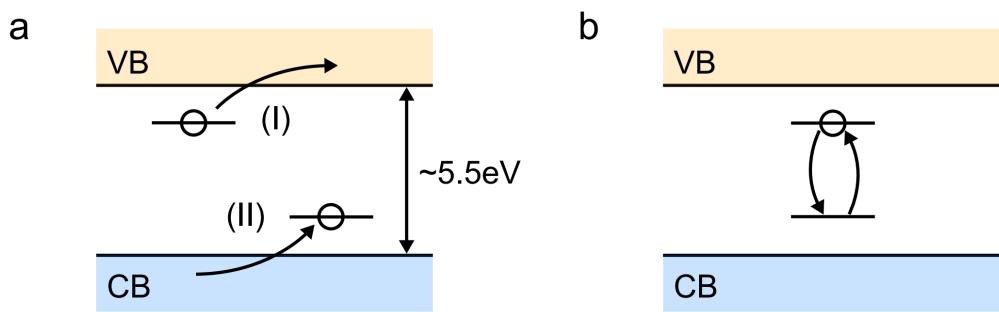


图 1.3 含有缺陷的金刚石晶体的电子能级结构。(a) 带隙之间的施主和受主能级会使电子发生在价带和缺陷能级(I)或缺陷能级和导带(II)之间的光学跃迁。(b) 电子在施主和受主能级之间的光学跃迁^[19]。

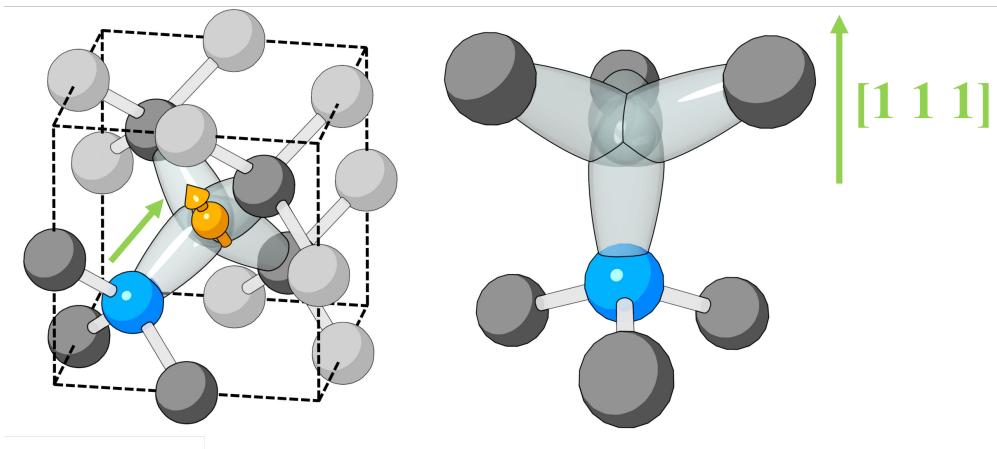


图 1.4 金刚石中 NV Center 的结构，其中深蓝色的原子为氮原子，橙色的电子自旋标识符处为空位，围绕在 NV Center 周围的碳原子为深灰色^[19]。

1.2 NV Center 的结构和性质

由于本文主要是围绕金刚石中氮-空位色心的各种性质进行讨论，并结合实验对其进行表征，因此本节将对其结构和性质进行详细的介绍。氮-空位色心不仅仅存在于金刚石中，还可能存在于其他的半导体晶体如碳化硅（SiC）之中，而本文所有的讨论和实验都是基于金刚石中的氮-空位色心，出于方便起见，后文叙述中所有的“NV 色心”和“NV Center”都是指金刚石中的氮-空位色心^[32, 33]。

1.2.1 NV Center 的晶体结构

NV Center 是金刚石中最常见的色心之一，其结构如图 1.4 所示，它是由一个氮原子替位原本的碳原子和邻近的一个空位缺陷组成的复合缺陷结构，其晶格结构中的空位缺陷是金刚石晶格中最常见的缺陷，而氮原子是金刚石中最常见的杂质之一，因此 NV Center 是金刚石中最常见的色心之一。我们定义 NV Center 的轴向为氮原子和空位中心的连线，也就是晶胞的 [111] 轴向。氮原子和围绕空位的三个碳原子形成了高度对称的 C_{3v} 对称性结构，这种结构使得 NV Center 的晶体结构具有很高的对称性（其结构对称性见图 1.5），从而使得 NV Center 的电子结构和光学性质具有很高的稳定性。

近十几年来，随着半导体的工艺进步和计算机的广泛运用，人们开发了许多强有力科学计算工具，通过基于密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）第一性原理（First-principles），利用 HSE 杂化泛函 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) 算法可以较为准确地得到 NV Center 的自旋密度（Spin Density）和带隙中各能级

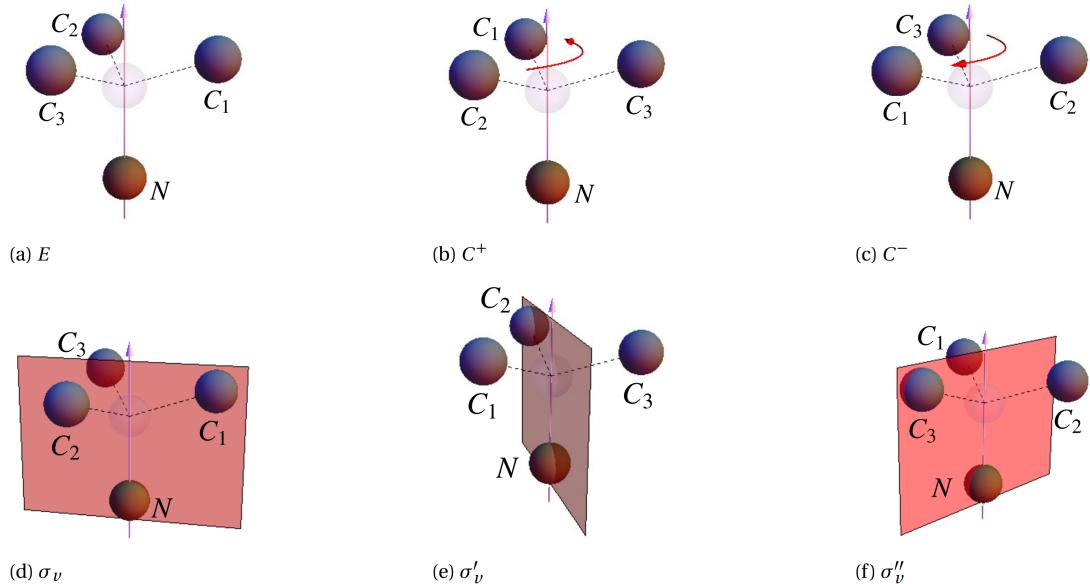


图 1.5 金刚石的 C_{3v} 对称性群结构，氮原子和围绕空位（中心半透明标识）的三个碳原子沿着 [111] 轴旋转对称，同时也沿着每个碳原子分别和空位、氮原子组成的平面镜像对称^[31]。

的电荷密度 (Charge Density)，如图 1.6 所示，可以看到 NV^- 的自旋密度和带隙中各个缺陷能级的电荷密度都是围绕 C_{3v} 旋转对称^[34]。

由于氮元素是元素周期表上第五主族的元素，所以其外围电子层中有五个价电子，其中三个电子和周围三个碳原子结合形成共价键，剩余两个电子和空位周围的三个碳原子上剩余的一个电子共五个电子形成了中性的 NV Center NV^0 ，因此五个电子形成的自旋系统有一个孤立的电子自旋，所以 NV^0 的电子自旋量子数 $S = \frac{1}{2}$ 。在实验上已经发现的 NV Center 的两种稳定的电荷态，中性的 NV^0 和带负

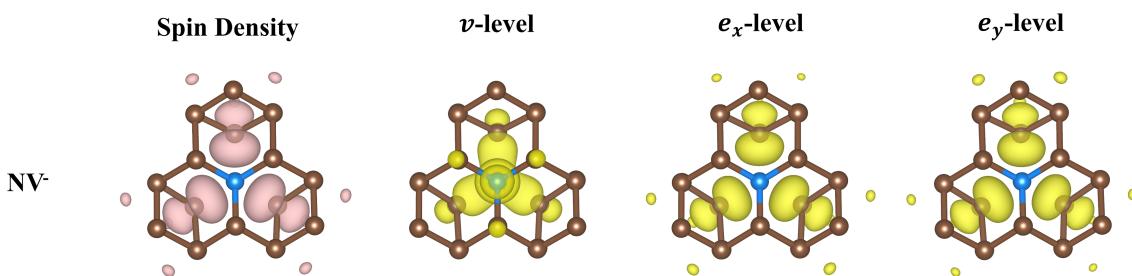


图 1.6 基态 NV^- 的自旋密度和带隙中各个缺陷能级的电荷密度分布，其中蓝色的原子为氮原子，棕色的原子为碳原子，视角沿 C_{3v} 轴的 [-1 -1 -1] 方向，粉红色的区域为自旋密度分布，淡黄色的区域为电荷密度分布，绘图参数 isovalue 的值设置为 0.0078 e/a_0^3 ^[34]。

电的 NV⁻，其中 NV⁻ 的电子自旋量子数 $S = 1$ ^[35-37]。NV Center 的电荷态取决于其周围的环境状态，比如附近存在的杂质、缺陷、电场，或者周围的施主、受主能级等，更进一步地，取决于整个金刚石体系的费米能级（Fermi Level, E_F ）^[31]。在金刚石中，NV Center 的电荷态可以通过光学方法进行调控，比如通过激光光子的吸收和发射，可以使 NV Center 的电荷态在 NV⁰ 和 NV⁻ 之间进行转换^[38-40]。通常情况下，NV Center 可能并不会处于某种特定单一的状态，而是在两个电荷态之间不断地切换。在 NV Center 的电荷态切换的过程中，其电子自旋态也会发生变化，这种变化可以通过光学方法进行探测和读出，从而可以对 NV Center 的电荷态进行探测，这也是本文主要聚焦的问题。

对于 NV Center 的两种电荷态 NV⁰ 和 NV⁻ 而言，我们最主要的区别方式就是其光谱特征的不同，两种电荷态在零声子线处（zero phonon line, ZPL）都有较为强烈的光学跃迁现象。零声子线是指在光谱中的一种特殊峰值或能级跃迁，其特点是在跃迁过程中不伴随着声子（晶格振动）的吸收或发射，此状态下的能级跃迁是非常干净和锐利的，不受热振动的影响，通常情况下接近绝对零度的时候，声子的振动作用极其微弱，晶体的大部分光学跃迁都接近于 ZPL 的波长。零声子线通常表示了一个非常纯净的能级跃迁，因为它不受晶格振动引起的能级展宽的影响。如图 1.7 所示，NV⁻ 的零声子线位于 637 nm 处，而 NV⁰ 的零声子线位于 575 nm 处。在室温条件下，由于声子振动不可避免的影响，零声子线总会伴随着较强的声子边带（phonon sidebands, PSB）效应，导致 NV Center 的光谱出现展宽现象，而不是在 ZPL 处出现极其尖锐突出的峰值。

1.2.2 NV Center 的电子能级结构

1.2.2.1 NV⁻ 的电子能级结构

对于我们最为关注的 NV⁻ 而言，其电子的能级结构可以用几个简单的三能级系统模型来描述，这个模型包括基态（ground state, GS）三重态（triplet） 3A_2 （如图 1.8a）、激发态（excited state, ES）三重态 3E （如图 1.8b）和中间自旋单态（singlet state）。NV Center 的负电荷状态 NV⁻ 是中性的 NV⁰ 捕获了一个电子形成的一个六电子缺陷能级结构，电子自旋量子数 $S = 1$ 的体系，这个结构可以通过各种方式在理论上进行模拟和验证，包括密度泛函理论、群论等方法^[42-46]。其中群论是一个非常强大且实用的工具，A. Ienef 和 S. C. Rand 在 1996 年的时候就通过群论预测了 NV Center 中的电子能级结构，其中较低的两个能级 ($a_1(1), a_2(2)$) 有 a_1 对称

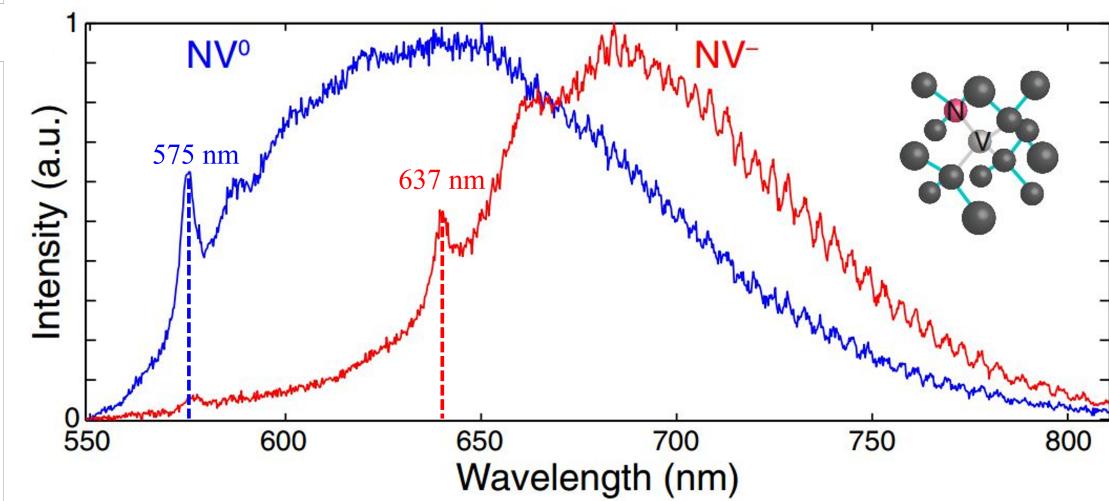


图 1.7 NV Center 在不同电荷态的时候的光谱图象，其中红色的线为 NV^- 的光谱，蓝色的线为 NV^0 的光谱， NV^- 的零声子线位于 637 nm 处， NV^0 的零声子线位于 575 nm 处^[41]。

性，较高的两个能级 (e_x, e_y) 则在能量上退化兼并到关于 e 对称^[42]。这些结论在后来人们拥有了超级计算机进行大规模密度泛函理论从头算 (ab initio) 的模拟的各项研究中被反复广泛的验证其可靠性和准确性^[34, 46]。

在 GS 和 ES 的时候，三重态能级会发生零场劈裂 (zero field splitting, ZFS) 的现象，出现两个可以分辨的自旋能级 $m_s = 0$ 和 $m_s = \pm 1$ ，其中 m_s 为电子磁量子数。在 GS 的时候，其 GS-ZFS 的劈裂宽度大约为 2870 MHz，这使得其基态的自旋状态可以被微波 (microwave, MW) 所调控；而在 ES 的时候，其 ES-ZFS 约为 GS-ZFS 的一半，大概为 1420 MHz^[47, 48]。

对于 NV^- 而言，缺陷能级中一共有六个价电子，在 3A_2 基态的时候， $a_1(1), a_2(2)$ 能级都是被电子完全占据的，剩下的两个电子分别占据了 e_x, e_y 这两个能量较高的能级，便构成了 $S = 1$ 的自旋三重态。在 3A_2 和 3E 能级之间，电子可以发生较为明显的 ZPL 偶极跃迁，其在室温条件下， $a_2(2)$ 能级中自旋向下的电子吸收 532 nm 的绿光光子跃迁到被激发到 e_x 能级，然后退激发释放 637 nm (1.945 eV) 的红光光子从而回到 3A_2 基态，如图 1.8c 所示。值得注意的是，在室温条件下，电子从 3E 能级退激发到基态的过程中，有一部分情况会不可避免的和晶体声子产生相互作用，通过系统间交叉 (intersystem crossing, ISC)，从自旋单态的退激发到 3A_2 ，这个过程中不会辐射出可见光，如图 1.8c 所示。

需要注意的一点是，图 1.8 中所展示的 NV Center 的电子能级结构仅仅是一个简单的示意图，更加详细的细节，比如自旋单态 ISC 过程的能级结构、电子和氮

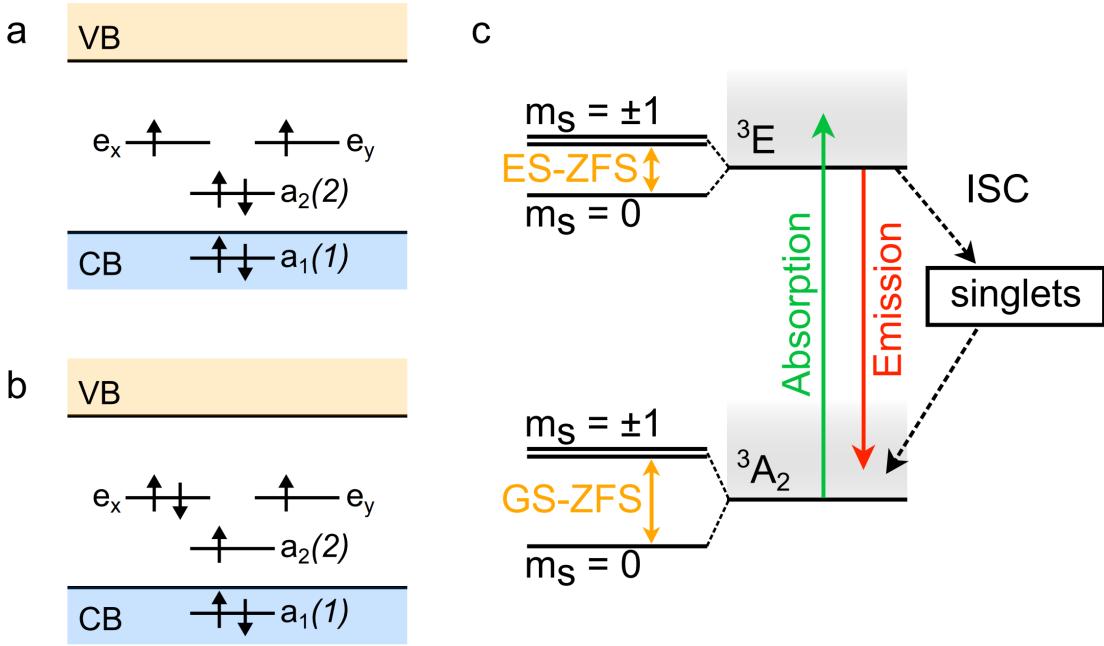


图 1.8 NV⁻ 的电子能级结构示意图，展示了带隙中间的缺陷能级：(a) 3A_2 基态；(b) 3E 激发态；(c) 自旋三重态和 ZPL 跃迁过程，以及在自旋单态下的 ISC 作用^[19]。

核自旋之间超精细相互作用 (hyperfine interaction) 在这里并没有详细的给出，这些内容会在后续的章节中有所涉及。

因为金刚石中电子的自旋-翻转作用需要通过金刚石晶体中的声子的释放来进行能量交换，所以 NV 自旋态之间的弛豫时间 T_1 与声子态密度有关。由于金刚石的德拜温度 (Debye temperature) 较高，所以声子态密度在环境室温的情况下较小，因此 NV Center 有着较低的电子-声子耦合性，从而有着较长的 T_1 弛豫时间^[26]。较长的 T_1 时间与金刚石中较弱的自旋-轨道作用密切相关，其使得 NV 自旋态之间产生微小的混合状态，这些自旋态又与电子-声子相互作用发生耦合，从而使得 NV 自旋态发生弛豫。另外，因为金刚石较宽的带隙，所以 NV Center 存在于带隙中的缺陷能级受到外界环境的干扰较小，因此有着较高的稳定性。金刚石的这些独特的性质使得其在室温条件下，对于缺陷能级的跃迁效应不会有额外的影响，让 NV Center 的量子效应在室温情况下仍然可以被观测到并可以被用于量子信息、量子精密测量等领域，这一点相比于其他的量子体系，比如超导量子比特 (superconducting qubit)、离子阱 (trapped ions) 等体系，有着非常大的优势^[49, 50]。

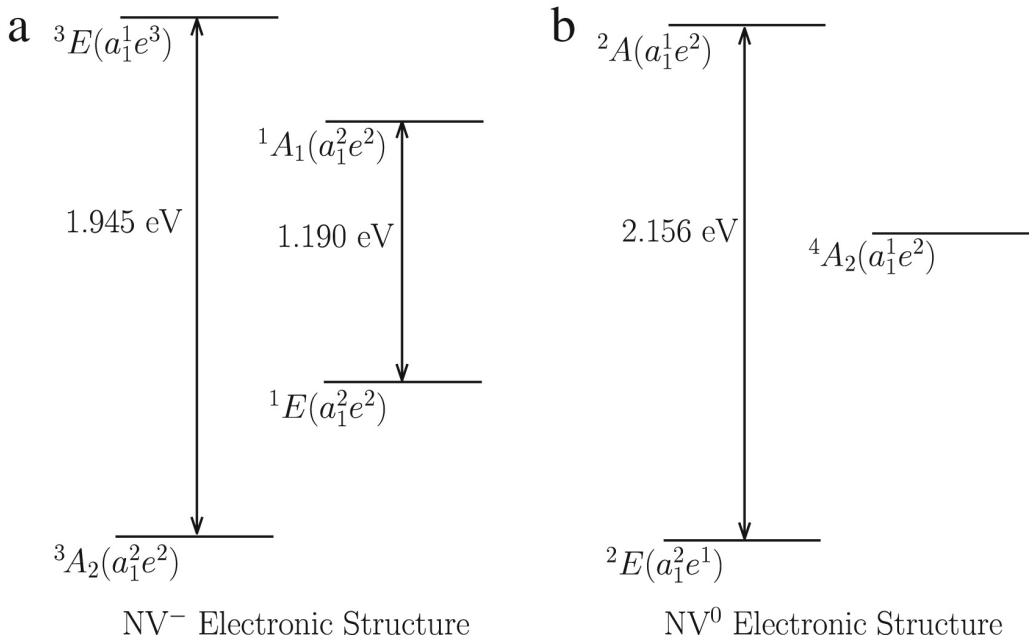


图 1.9 NV⁻ 和 NV⁰ 的电子能级结构对比, a 图和 b 图分别展示了 NV⁻ 和 NV⁰ 的基态、激发态、自旋单态的能级结构。图中分别 NV⁻ 和 NV⁰ 的 ZPL 能量, 分别为 1.945 eV (637 nm) 和 2.156 ev (575 nm), 其中对于 NV⁻ 而言, 自旋单态 ISC 过程的基态和激发态之间的能量差为 1.190 eV (1041 nm)^[31]。

1.2.2.2 NV⁰ 的电子能级结构

对于 NV⁰ 而言, 其电子能级结构和 NV⁻ 有所不同, 如图 1.9 所示。相对于有两个额外的未成对电子组成电子自旋量子数 $S = 1$ 的 NV⁻, NV⁰ 的外部仅有一个额外的未成对电子, 在光学激发的情况下, NV⁰ 的能级结构可能是自旋量子数为 $S = \frac{1}{2}$ 的自旋二重态 (spin doublet) 或 $S = \frac{3}{2}$ 的自旋四重态 (spin quadruplet state)。由于电子顺磁共振 (electron paramagnetic resonance, EPR) 实验过程中的干扰, Jahn-Teller 畸变的效应对于 NV⁰ 的自旋二重态的影响较大, 因此中性电荷态的 NV Center 并不适合各种各样基于电子自旋相关的测量, 所以绝大部分的研究都是基于 NV⁻ 的电子自旋态进行的^[51]。然而, NV⁰ 的电子能级结构对于 NV⁻ 的电子能级结构的理解和研究仍然有着重要的意义, 比如在 NV⁻ 的电子自旋态和氮核自旋态之间的超精细相互作用的研究中, NV⁰ 的电子能级结构可以作为 NV⁻ 的电子能级结构的参考, 从而可以更好地理解 NV⁻ 的电子能级结构^[51]。

本文的工作和研究主要依靠 NV⁻ 的基态和激发态自旋三重态, 以及 NV⁰ 的基态和激发态的自旋双重态, 包括他们的能级跃迁过程, 因为这些决定了我们可以观测到的荧光效应, 并由此来表征 NV Center 的各种性质。除此之外, 这些荧光效应是光子激发电离过程的基础, 因为它们在双光子激发自旋三重态和双重态的

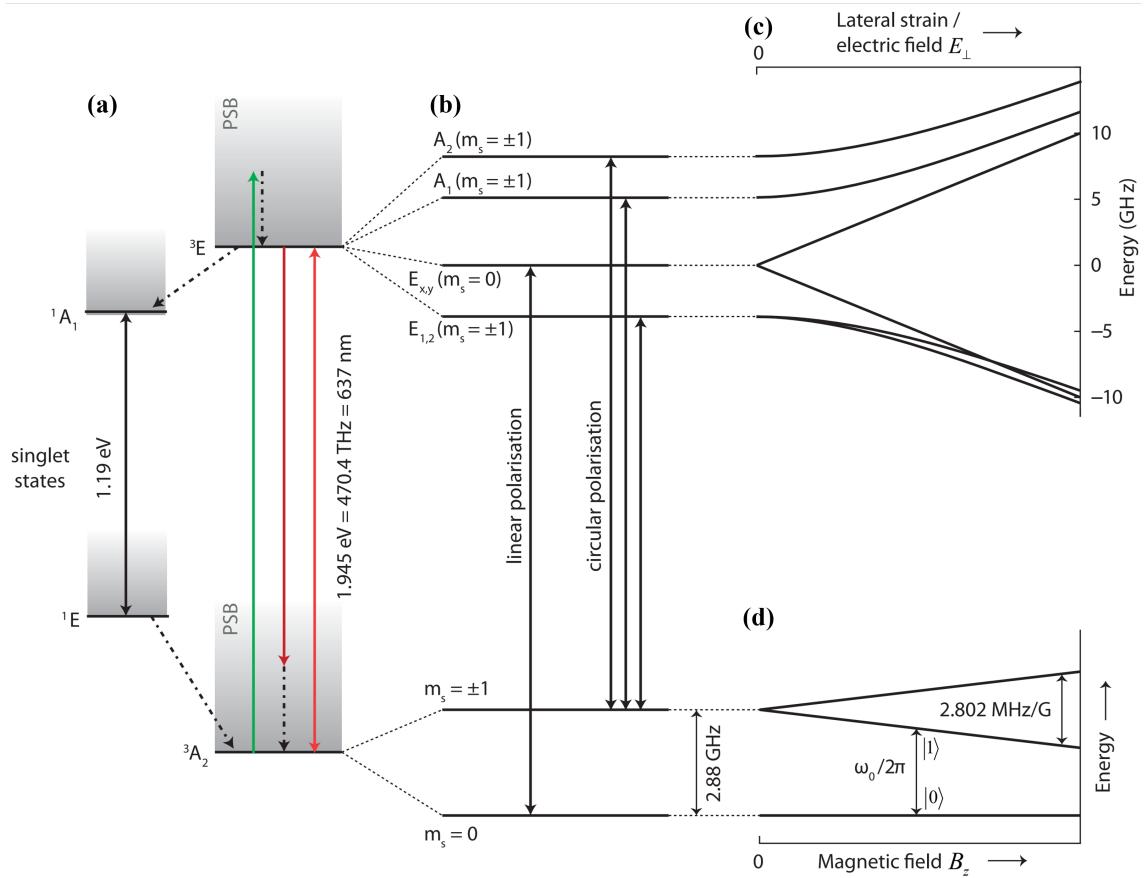


图 1.10 NV Center 的电子能级结构和光学激发性质。(a) NV⁻ 的基态具有沿着轨道 A_2 对称的自旋三重态，在光学跃迁激发的过程中，有一定概率会从自旋单态的亚稳态从激发态回到基态；(b) 零外场的情况下，自旋-自旋（spin-spin）和自旋-轨道（spin-orbit）各自之间的相互作用使得基态和激发态出现了精细结构（fine structure）；(c)(d) 激发态和基态中简并的能级在外磁场的作用下发生劈裂。

过程中，使得金刚石导带和价带的电子产生交换关联的效应，从而让荧光现象有着可观测的规律来让人们进行研究和应用^[36]。需要提到的一点是，对于 ISC 过程而言，也就是 NV⁰ 的自旋四重态和 NV⁻ 的自旋单态，在本文所研究的电荷态动力学这一关注点之下是可以忽略的，因为在目前的科学的研究之中，这些状态时不参与 NV Center 的光致发光和光子激发电离的过程的。

1.2.3 NV Center 的光学和自旋性质

对于单个 NV Center 而言，其光致发光的特性可以通过激光光子的吸收和发射来进行调控，在室温条件下作为一个在可见光波段的稳定的单光子发射源，这一点在量子信息和量子通信领域有着广泛的应用。NV Center 的能级结构的一个重要的特征是其可以进行光学极化（optical polarization），也就是控制电子在不同的特定能级的分布率，如图 1.10 所示。

图 (a) 中, 基态的电子可以通过非共振激发 (光子的波长小于 637 nm 的 ZPL 波长) 或者共振激发 (光子的波长为 637 nm 的 ZPL 波长) 被激发到激发态的三重态上, 激发态的自旋三重态由于轨道双重态的作用, 使得激发态存在六个能级。在室温下, 通常利用 532 nm 的绿色激光将电子从基态激发到激发态六个能级的其中一个, 这个过程是通过声子边带 (phonon-sideband, PSB) 非共振激发。由于自旋守恒跃迁 (spin-conserving transitions) 的效应, 基态 $m_s = \pm 1$ 能级的电子会被激发到激发态的 $m_s = \pm 1$ 能级, 这些电子会倾向于产生 Intersystem Crossing (ISC) 现象, 由 1A_1 和 1E 的自旋单态亚稳态能级回到 $m_s = 0$ 的基态, 这个过程不会发射可见光, 单光子计数器的计数率会下降, 这也是利用 532 nm 的激光对 NV Center 自旋状态进行读出和初始化的原理。图 (b) 中, 零场状态下, 基态的三重态分裂成 $m_s = 0$ 能级和两个简并的能量相同的 $m_s = \pm 1$ 能级, 它们之间的能量差是 2.88 GHz, 因此可以利用微波进行对 NV Center 的自旋态进行调控。图 (c) 和 (d) 中, NV 的 C_{3v} 轴向外磁场的作用下, 基态和激发态的能级都会发生劈裂, 这个劈裂的宽度和沿轴向的外磁场强度成正比, 这也是利用 NV Center 进行磁场测量的原理。如果外磁场方向不呈 NV 的 C_{3v} 轴向, 那么基态 NV Center 的自旋态会出现基态能级反交叉 (ground-state level anticrossing) 效应, 使得荧光计数率的下降, 在实验上通常利用这个效应来判断该亮点是否为 NV Center。

就 ISC 效应而言, 需要补充说明的一点是, 在激发的时候, 基态自旋状态为 $m_s = 0$ 的电子会被激发到激发态的 $m_s = 0$ 状态, 这个时候不会倾向于产生 ISC 效应经过自旋单态, 电子会从激发态的自旋三重态直接退激发回到基态的自旋三重态, 在这个过程中会发射红光光子。总而言之, NV Center 基态的自旋三重态可以被 532 nm 的绿色激光极化, 并通过退激发所发出的红光进行读出。对于 NV Center 基态的自旋状态而言, 我们可以通过特定频率的微波进行调控, 也就是单电子自旋共振 (Electron Spin Resonance, ESR) 技术。

1.3 NV Center 电子自旋的调控

NV Center 电子自旋的调控方式 ESR 的原理类似于核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR), 即只是将关注的实验对象从原子核换成了电子, 所以绝大部分理论和方法都是共通的。其中, 区别最大的地方就是电子自旋的旋磁比 (gyromagnetic ratio) 为 $\gamma_e = 2.8 \text{ MHz/G}$, 比核自旋旋磁比大三个数量级, 所以电子自旋更容易收到外界环境的影响, 比如外界的磁噪音, 从而发生退相干, 丢失其携带的量子信

息。当然，当 NV Center 作为传感用途的时候，其电子自旋态对于环境的敏感性也使得它成为一种灵敏度极高的量子精密测量器件。

1.3.1 NV Center 的哈密顿量

正如前文所提到的，在 NV Center 处于基态的时候，其电子自旋并没有非常明显的自旋轨道耦合效应（spin-orbit coupling），因此其自旋动力学基本上是由其零场劈裂（zero-field splitting, ZFS）、电子 Zeeman 项、电子自旋和氮核自旋的超精细相互（hyperfine interaction）作用等因素所影响的，其哈密顿可以写成这样的形式：

$$\mathcal{H}_{NV} = \mathcal{H}_{ZFS} + \mathcal{H}_{eZ} + \mathcal{H}_{hf} \quad (1.1)$$

其中， \mathcal{H}_{ZFS} 为 ZFS 项的哈密顿量， $\mathcal{H}_{eZ} = -\mu_e B$ 为电子 Zeeman 项在外磁场 B 作用下的哈密顿量， \mathcal{H}_{hf} 是电子自旋和氮核自旋相互作用的超精细作用项的哈密顿量。

1.3.2 光探测磁共振

光探测磁共振（Optically Detected Magnetic Resonance, ODMR）技术是指原子、分子的光学频率的共振与射频或微波频率的磁共振同时发生的双共振现象。对于 NV Center 而言，就是利用微波使其电子自旋在 ZFS 劈裂的能级之间进行调控，然后通过读取光子数据在不同微波频率处的对比度来确定共振谱的技术。在实验中，ODMR 又分为连续 ODMR（Continuous Wave-ODMR, CW-ODMR）和脉冲 ODMR（Pulsed ODMR）两种形式，下面进行分别介绍。

1.3.2.1 CW-ODMR

CW-ODMR 是最为基础的序列测量，其基本原理是在持续激发和读出的过程中，施加连续的微波信号，测试不同频率的微波信号激发的情况下，计数率的变化，从而得到 NV Center 在基态的三重态之间的能量差异所导致的共振频率，测量序列如图 1.11 所示。具体来说，在持续的 532 nm 激光的激发下，NV Center 会处一个比较亮的状态，单光子计数器的读数较高，这是因为 532 nm 激光的激发会使得电子的自旋被持续性的初始化到 $m_s = 0$ 的态上，而 $m_s = 0$ 的态在被激发的后，退激发的时候不会发生 ISC 效应，从而会发射红光光子。当受到能量和 $m_s = \pm 1$ 与 $m_s = 0$ 之间能量差值相同的微波的时候，电子自旋会发生共振，也就是布居数分布从 $m_s = 0$ 被翻转到 $m_s = \pm 1$ ，这使得计数率下降。如图 1.12(a) 所示，展示了在零外

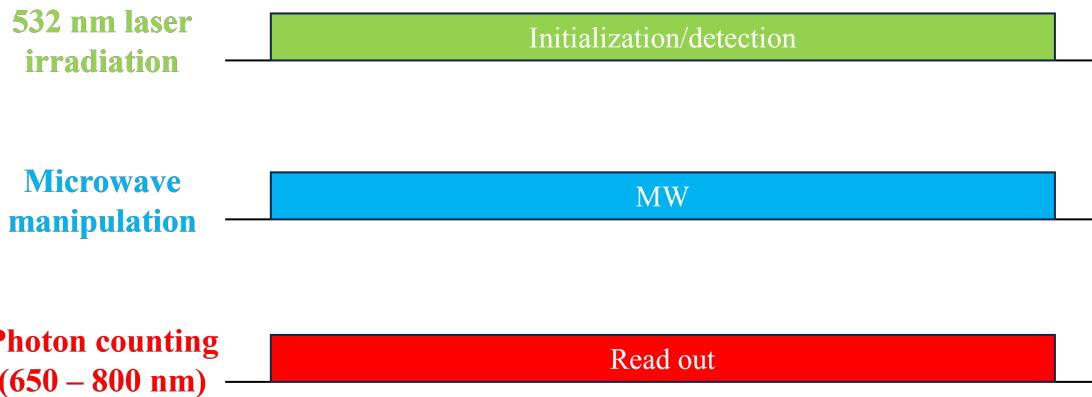


图 1.11 CW-ODMR 的测量序列，532 nm 的激光、微波和单光子计数器读出从始至终一直保持开启的持续状态。

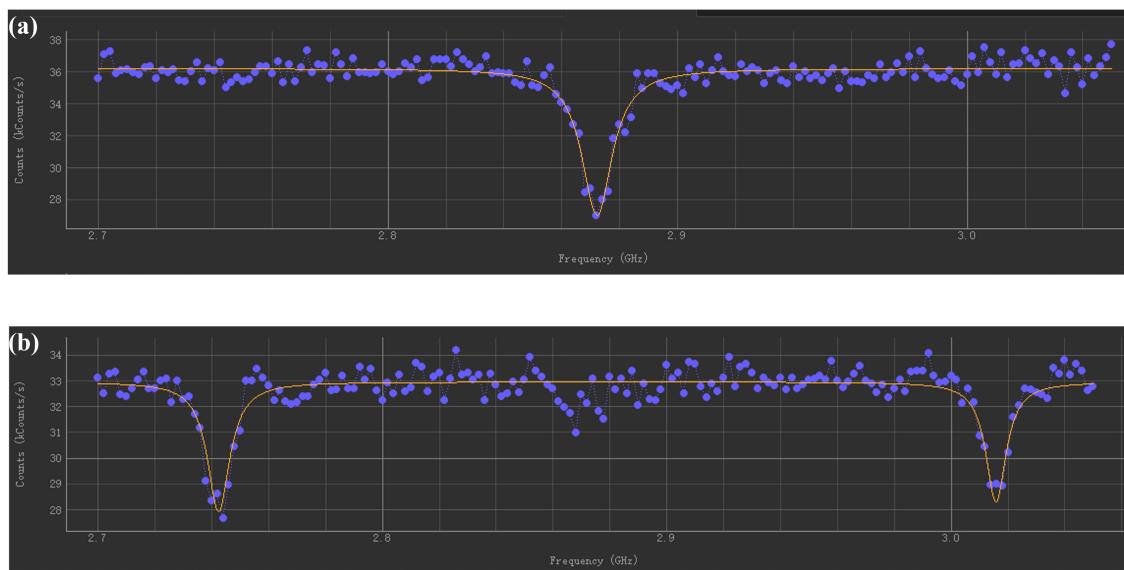


图 1.12 CW-ODMR 的测量结果，(a) 零场状态下 CW-ODMR 的测量结果，dip 的位置在 2.87 GHz 处，对比度约为 25.4 %，为 $m_s = \pm 1$ 的双重简并态；(b) 外磁场沿 NV 轴向的情况下 CW-ODMR 的测量结果，两个 dips 的平均位置大约在 2.87 GHz 处，但是每个峰的对比度变小。

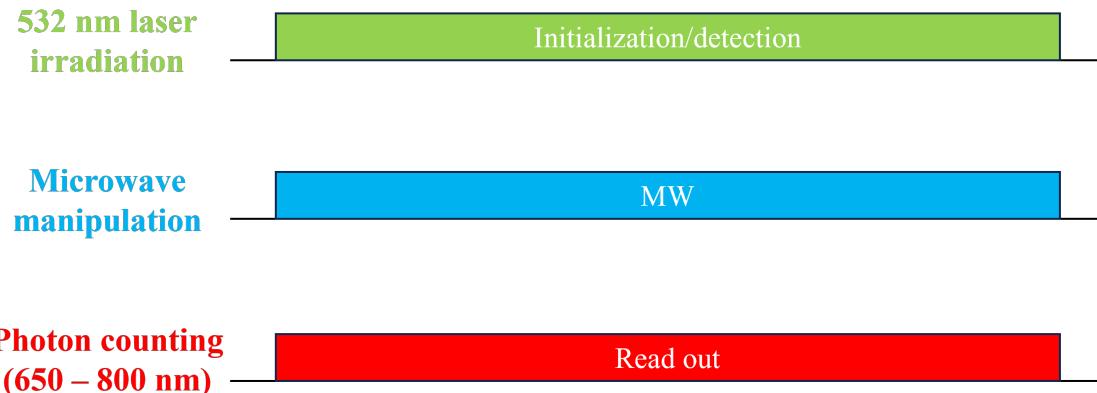


图 1.13 Pulsed ODMR 的测量序列，532 nm 的激光、微波和单光子计数器读出按照时间序列交替进行。

场状态下的 CW-ODMR 的实验结果，可以看到微波频率为 2.87 GHz 处，出现一个对比度约为 25.4 % 的 dip，这是因为 NV Center 的自旋态发生了共振， $m_s = \pm 1$ 态的电子被激发后，退激发的过程中不会发出 650-800 nm 区间的可见光，因此荧光效应在共振频率的时候会减弱。在图 1.12(b) 中，展示了在外磁场沿着 NV 轴向的情况下 CW-ODMR 的实验结果，可以看到在这种情况下，出现了两个 dips，每个 dip 的对比度相较于零外场的情况下变小，这是因为外磁场的作用使得 NV Center 的 $m_s = \pm 1$ 态发生劈裂，从而在微波扫频的过程中出现了两个明显的 dips，dips 之间的距离和沿 NV 轴向的磁场强度成正比，这也是利用 NV Center 进行磁场测量的原理之一。

1.3.2.2 Pulsed ODMR

由于宽频的微波源的精度和稳定性有限，CW-ODMR 的测量精度和分辨率都有限制，因此在实验中通常会使用脉冲 ODMR (Pulsed ODMR) 技术，这种技术可以通过微波源提供一个基础频率，精细的频率调控通过任意波形发射器 (Arbitrary Waveform Generator, AWG) 脉冲序列的方式来进行 NV Center 的自旋态的调控，从而可以得到更高的测量精度和分辨率。脉冲 ODMR 的测量序列如图 1.13 所示。

Pulsed ODMR 测量序列中，先用 532 nm 的激光对 NV Center 进行初始化，将所有的电子自旋都初始化到 $m_s = 0$ 态；然后利用脉冲微波序列对电子的自旋状态进行调控，使得其翻转到指定的状态；最后通过 532 nm 的激光对自旋态进行读出，同时通过 APD 进行计数统计。在这里需要注意一点的是，我们需要选择测量区间和参考区间，通过对两个区间的计数率，可以得到 NV Center 的自旋态的信息，

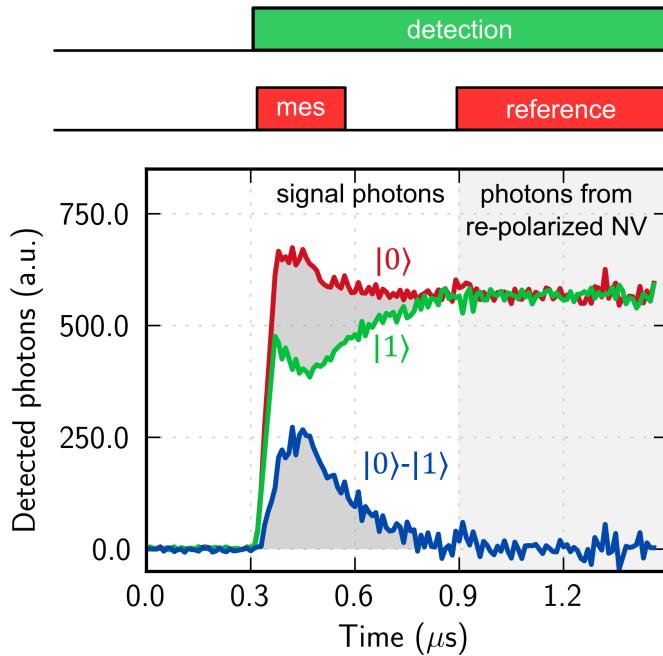


图 1.14 Pulsed ODMR 的测量读出, NV Center 处于 $|0\rangle$ 态的时候, 计数率较高; NV Center 处于 $|1\rangle$ 态的时候, 计数率较低; 最后所有的电子自旋状态都被初始化到 $|0\rangle$ 态^[19]。

如图 1.14 所示。

在 NV Center 经过 Pulsed MW 调控后第一次激发的时候, 处于 $|0\rangle$ 态的电子产生的荧光计数率较高, 而处于 $|1\rangle$ 态的电子产生的荧光计数率较低。对于 NV Center 的电子而言, 每轮的激发和退激发的过程是需要一定的时间, 这也就是测量窗口的时间长度, 超过这个时间之后, 所有的电子都会被初始化到 $|0\rangle$ 态, 荧光计数率恢复到较高的状态。我们需要通过测量窗口 (mes) 内荧光计数率的降低和完全初始化后荧光计数率 (ref) 进行对比, 即可得出 NV Center 的自旋态的信息。通常这个序列会重复多次, 从而降低测量的误差, 得到更加准确的结果。如图 1.15(a) 所示, 可以看到 ^{14}N 的超精细相互作用导致的三个 dips, 相邻的 dips 之间的距离大概是 2 MHz。如图 1.15(b), 展示了该 NV Center 周围存在 ^{13}C 的 spin bath 的情况下的 Pulsed ODMR 的测量结果, ^{13}C spin bath 的存在会导致 ^{14}N 的超精细相互作用的能级发生劈裂, 产生六个能级, 其中有两组重叠了两个能级的状态, 最后测量得到四个 dips, 其中两个有能级重叠的 dips 较宽。

1.3.3 NV Center 电子自旋的拉比振荡

拉比振荡 (Rabi oscillation) 是量子力学中的一种现象, 描述了一个处于两个能级之间的量子系统在外部激励下的振荡行为。这个现象是由 Isidor Rabi 在 20 世

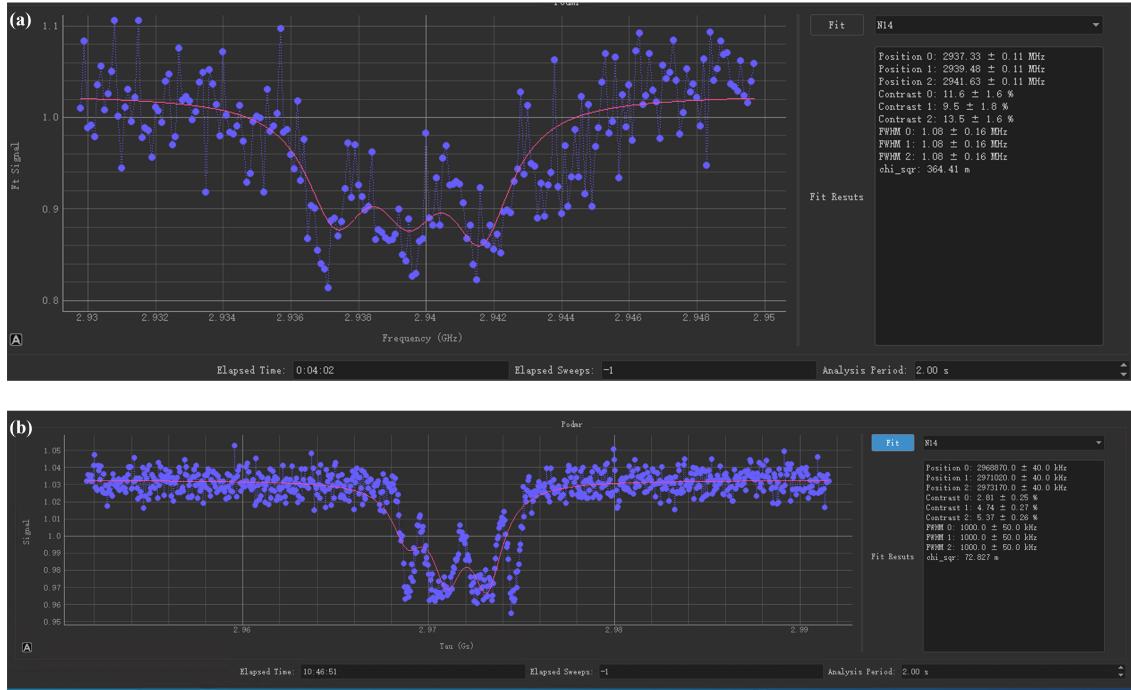


图 1.15 Pulsed ODMR 的测量结果, (a) 零场状态下 Pulsed ODMR 的测量结果, 周围不存在 ^{13}C 的 spin bath 外场, 出现了三个 dips; (b) 周围存在 ^{13}C 的 spin bath 外场作用下的 Pulsed ODMR 的测量结果, 出现了六个 dips, 其中有两组重叠了两个 dips 的较宽的 dips, 最后观测得到的就是 4 个 dips。

纪 30 年代首次提出并研究的, 因此得名。拉比振荡通常发生在一个由两个能级组成的系统中, 例如一个原子或者一个量子比特。这两个能级分别对应于系统的不同的量子态, 在 NV Center 的电子自旋中, 就是基态的 $m_s = 0$ 和 $m_s = \pm 1$ 的两个能级之间。在拉比振荡的过程中, 系统会在这两个能级之间来回转换。拉比振荡的起因是外部激励, 通常是通过一个恒定频率的电磁场(微波源)来实现。当外部电磁场与系统的共振频率匹配时, 能级之间的跃迁会被促发, 导致系统从一个能级跃迁到另一个能级。然而, 由于量子干涉的效应, 系统并不会一直保持在新的能级上, 而是会在不同的能级之间进行振荡。这种振荡行为可以用数学上的波动方程来描述, 通常采用薛定谔方程或者旋转波近似来处理。拉比振荡的频率由外部激励的强度和频率以及系统内部的能级差决定。在实验中, 可以通过改变外部激励的参数来调控拉比振荡的频率和幅度。

如图 1.16 所示, 可以看到在不同的施加时间下, NV Center 的电子自旋在两个能级之间发生了振荡, 对于 NV Center 的电子自旋而言, 可以通过 Pulsed ODMR 测量来使电子在两个能级之间实现 Rabi oscillation, 在改变微波的施加时间的过程中, 记录荧光计数率的变化可以得到 NV Center 的拉比振荡的频率和幅度, 从而得

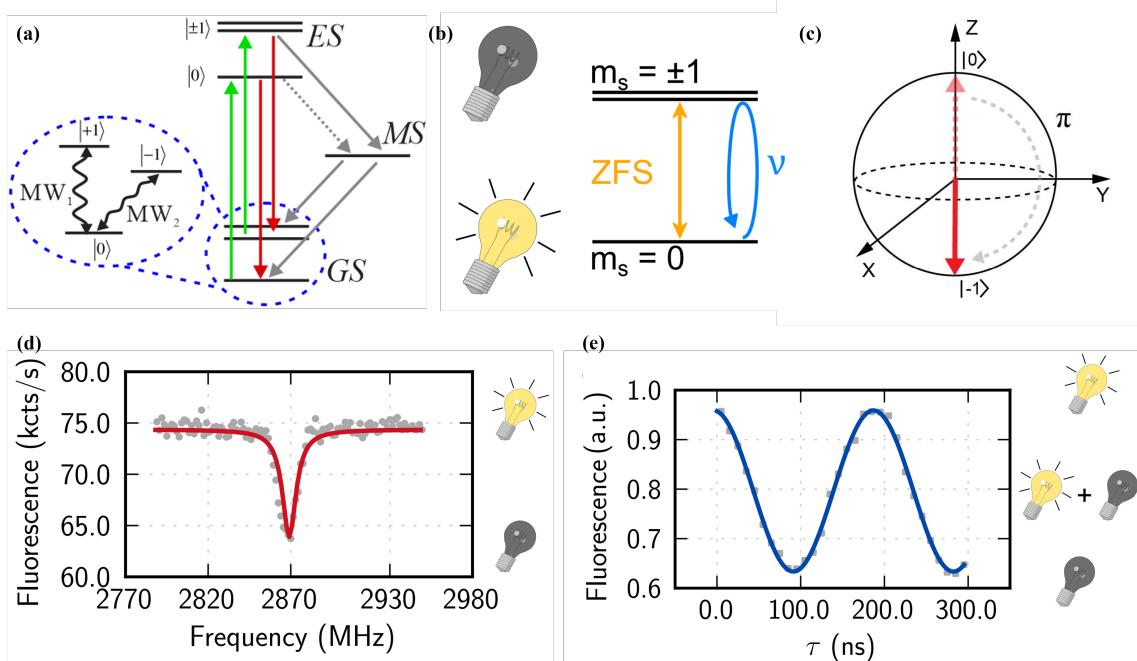


图 1.16 Rabi Oscillation 示意图。(a) NV Center 基态 (Ground State, GS) 和激发态 (Excited State, ES) 的自旋三重态和亚稳态 (Metastable State, MS) 及其跃迁过程和微波调控调控的示意图。(b) NV Center 电子自旋三重态和读出发光的情况。(c) NV Center 电子自旋量子态在 Bloch Sphere 中的表现形式，北极为 $m_s = 0$ 态，南极为 $m_s = \pm 1$ 态，通过 π_x 或 π_y 微波脉冲可以将矢量指向翻转 180° ，在 $m_s = 0$ 和 $m_s = \pm 1$ 之间转换。(d) 连续微波 CW-ODMR 测量结果。(e) NV Center 电子自旋的 Rabi Oscillation 曲线。

到特定微波功率下电子自旋 π -pulse 的长度，也就是在 Bloch Sphere 之中，自旋矢量旋转 π 所需施加微波时间，用于精确地调控电子自旋。

图 1.16 (a) 和 (b) 中可以看到，NV Center 被激光激发后，自旋处于 $m_s = 0$ 状态的电子回到基态的时候会发射可见光，被单光子计数器探测到发光现象；而自旋处于 $m_s = \pm 1$ 状态的电子会经过 MS 回到基态，在这个过程中不会发射可见光光子，从而处于黑暗的状态。图 1.16 (d) 中展示了连续微波 CW-ODMR 的测量结果，当微波频率和零场劈裂的频率 2.87 GHz 相同时，电子自旋会发生共振，自旋状态从 $m_s = 0$ 被翻转到 $m_s = \pm 1$ ，这时候用激光去激发，会检测到计数率下降，产生了 dip。图 1.16 (e) 中展示了 NV Center 电子自旋的 Rabi Oscillation 曲线，可以看到在不同的微波施加时间下，NV Center 的电子自旋在两个能级之间发生了振荡，通过改变微波的持续时间，可以使 Bloch Sphere 中的自旋矢量翻转不同的角度，从而使得计数率随时间的变化出现正弦曲线的形状，每个周期的长度就是微波将自旋矢量翻转 360° (2π) 所需要的时间，通过 Rabi Oscillation 的测试

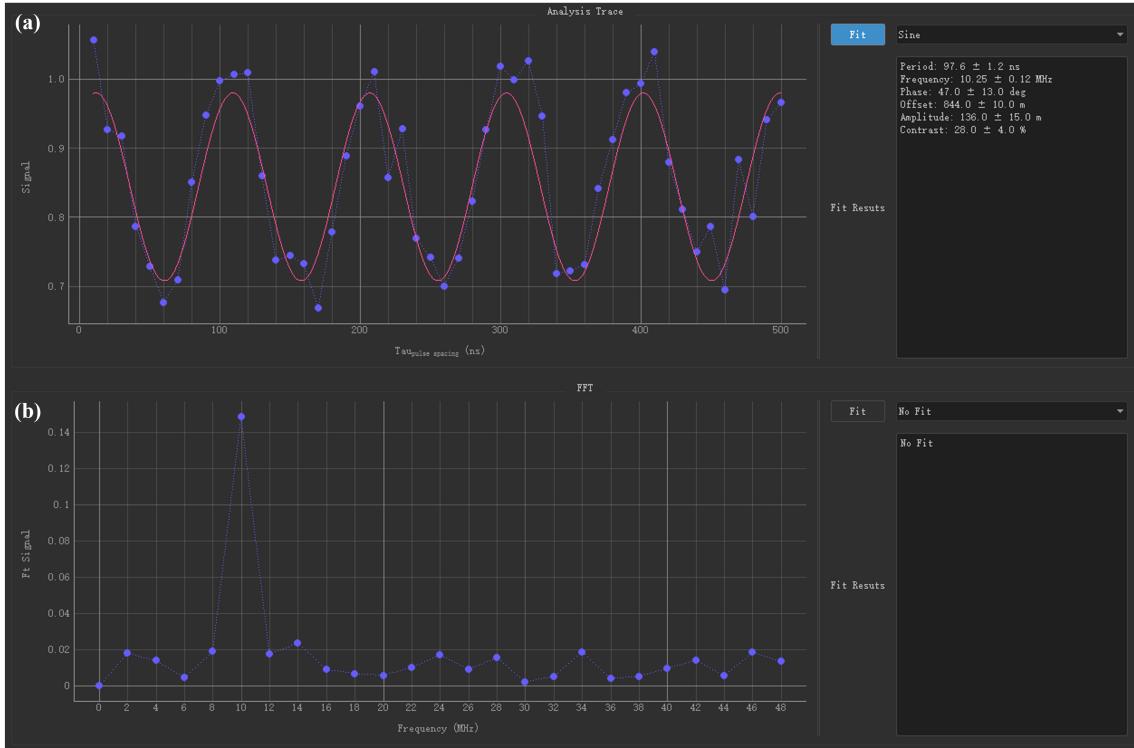


图 1.17 Rabi Oscillation 测试结果图。(a) 计数率随着连续共振微波持续时间变化曲线和拟合结果; (b) 曲线数据进行快速傅里叶变换的结果。

可以得到当前 NV Center 在特定功率微波下 π -pulse 的长度, 用于精确地调控电子自旋。实际在 10 dBm 微波功率下测试 Rabi Oscillation 的结果如图 1.17 所示, (a) 图展示了单光子计数器的计数率随着共振微波持续时间变化曲线和拟合结果, 可以看到 Rabi Oscillation 的 2π 周期在 97.6 ± 1.2 ns, (b) 图展示了曲线数据进行快速傅里叶变换 (Fast Fourier Transformation, FFT) 的结果, 可以看到仅在 10 MHz 附近出现一个比较明显的频率峰, 这也是 Rabi Oscillation 的频率。需要注意的一点是, 由于我们在进行微波调控的时候一般只会利用到 $0 - 2\pi$ 的范围, 所以我们也会关注拟合出的正弦曲线的相位信息, 用于控制自旋态翻转到特定的位置。

1.3.4 NV Center 电子自旋的自由感应衰减

NV Center 的电子自旋态作为一种量子比特 (qubit), 其携带有量子信息的相干态会不可避免的受到环境噪声的影响, 比如外界的磁场或温度的变化、内部同位素原子核 (通常情况为金刚石中自然丰度为 1.1 % 的 ^{13}C) 的自旋浴 (Spin Bath) 作用、声子对电子自旋的影响等等。通常情况下, 由于晶格振动产生的声子对电子自旋产生纵向弛豫 (T_1 , 10^3 s), 由于核自旋感应产生的使 NV 发生退相干效应为横向弛豫 (T_2^* , μs)。在低温的环境下, $T_1 \gg T_2^*$, 因此我们主要考虑的是 T_2^* 的影

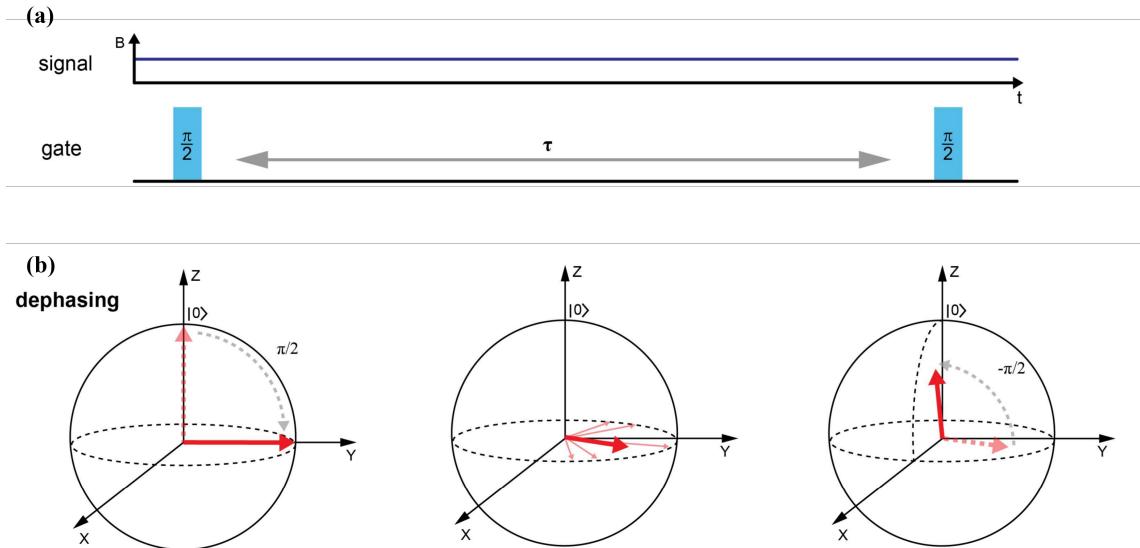


图 1.18 Ramsey 序列测试 FID 的过程, (a) 微波序列的构成; (b) 自旋状态矢量受到 Ramsey 序列的调控在 Bloch Sphere 上的变化过程^[52]。

响。在实验中, 我们通常会通过自由感应衰减 (Free Induction Decay, FID) 来表示 NV Center 电子自旋的 T_2^* 时间, 其测量序列也被称为 Ramsey 序列, 如图 1.18 所示, 通过施加两个 $\frac{\pi}{2}$ 脉冲, 然后在两个脉冲之间施加不同的等待时间 τ , 最后通过读出激光和单光子计数器来得到 NV Center 电子自旋的自由感应衰减曲线。

Ramsey 序列调控单 NV 电子自旋的主要的原理是, 在利用连续的 532 nm 绿色激光将 NV Center 的电子自旋初始化到 $m_s = 0$ 态后断开激光, 先利用 $\frac{\pi}{2}$ 的微波脉冲将电子从 $|0\rangle$ 翻转到 $\frac{|0\rangle+|1\rangle}{\sqrt{2}}$ 的叠加态, 然后弛豫 τ 的时间使其自由演化。然后再利用 $\frac{\pi}{2}$ 或 $\frac{3\pi}{2}$ 的微波脉冲 (通常情况我们同时使用这两种脉冲, 将测量的数据相减来降低误差) 将剩余的有效相位信息转化为荧光强度的布居数来读出。

如图 1.19 所示, 为 Ramsey 序列测量 FID 的结果, 由图中信息可以看到曲线有振荡失谐的现象产生, 这是由于 NV Center 中的同位素氮原子核 ^{14}N 或 ^{15}N 与电子之间的超精细相互作用 (Hyperfine Interaction) 导致的。当我们考虑准静态相互作用过程的时候, 核自旋 spin bath 的哈密顿量为:

$$H_{bath} = \beta S_z \quad (1.2)$$

$$\beta = \sum_i^n A_{\parallel}^i$$

因此, FID 的衰减函数可以写成:

$$f_{\beta}(t) \approx \langle S_x(t) \rangle_{\beta} \approx \frac{1}{2} e^{-\frac{1}{2} b^2 t^2} \quad (1.3)$$

$$b = \sqrt{\sum_i^n (A_{\parallel}^i)^2}$$

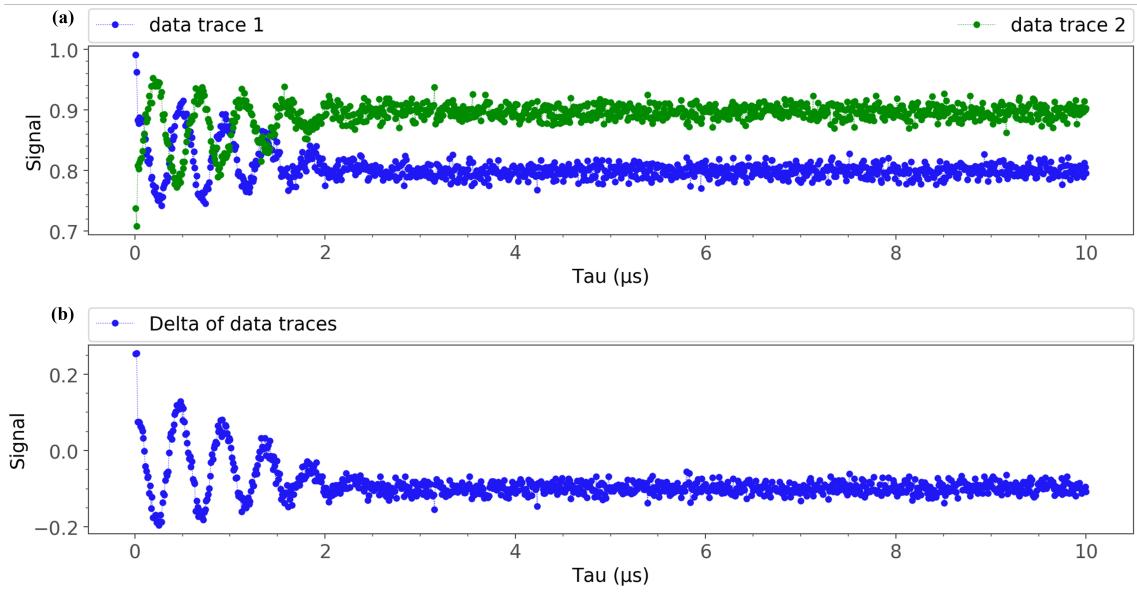


图 1.19 FID 测试结果, (a) Ramsey 序列作用下, 读出荧光计数率随着弛豫时间的变化, 两条曲线为读出前翻转 $\frac{\pi}{2}$ 和 $\frac{3\pi}{2}$ 的测量结果; (b) 将翻转 $\frac{\pi}{2}$ 和 $\frac{3\pi}{2}$ 的测量结果作差得到的结果。

当考虑考虑噪声关联函数的时候:

$$C(s) = b^2 \exp\left(-\frac{|s|}{t_c}\right) \quad (1.4)$$

这个时候 FID 的衰减函数可以写成如下形式:

$$f(t) = \exp\left[-b^2 t_c^2 \left(\frac{t}{t_c} + e^{-\frac{t}{t_c}} - 1\right)\right] \quad (1.5)$$

在准静态过程中, 噪音的变化很慢 ($t \ll t_c$), 也就是说在相干时间的尺度内基本不会发生变化, 那么如图 1.20 (a) 所示, FID 的衰减曲线呈高斯衰减的趋势, 相干时间为 $T_2 = \sqrt{2/b^2}$, 其中 b 定义为 spin-bath 相互作用强度, t_c 量化了核自旋的翻转效率 (flip-flop rates), 也就代表着噪音相关时间。与之相反的, 在考虑噪音变化较快的情况下 ($t \gg t_c$), FID 的衰减曲线呈指数衰减的趋势, 如图 1.20 (b) 所示, 这种情况下, 相干时间为 $T_2 = 1/b^2 t_c$, 也就是说在这种情况下, NV Center 的电子自旋的相干时间主要受到 spin-bath 噪音的影响较大, 退相干的速度较快。

1.3.5 NV Center 电子自旋的自旋-回波和动力学解耦序列

为了提高 NV Center 电子自旋的相干性, 延长相干时间, 提高读出和门操作的保真度, 我们会运用动力学解耦序列 (Dynamical Decoupling Sequence) 来操控电子自旋实现特定的翻转。最常见的 Dynamical Decoupling 序列就是自旋-回波 (Spin-echo) 序列, 也被成为 Hahn-echo 序列, 由 Erwin Hahn 在 1950 年首次提出^[53]。其

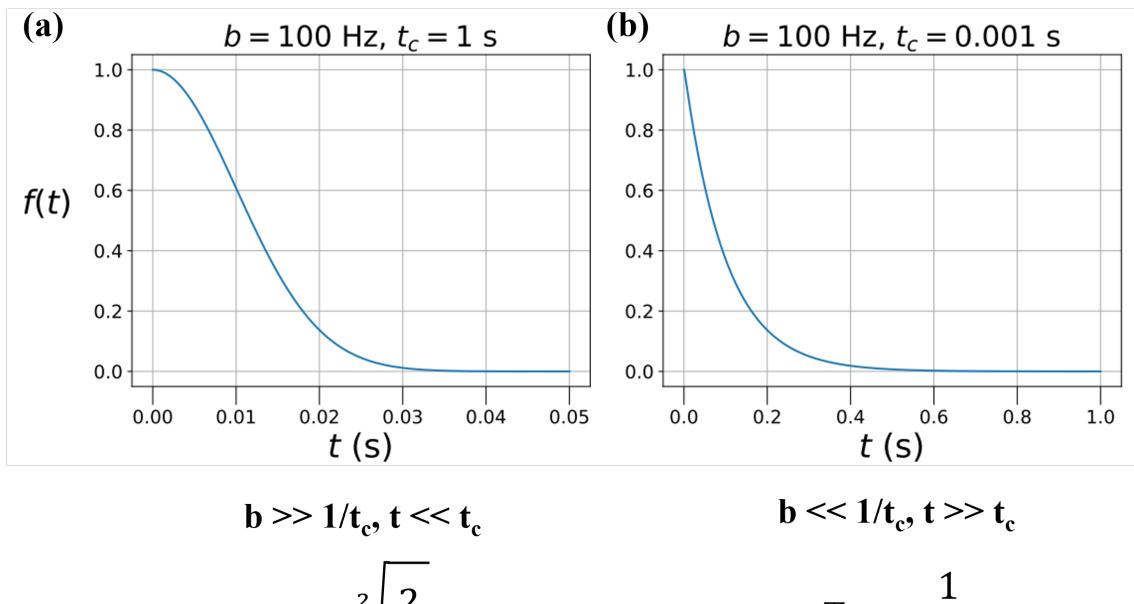


图 1.20 FID 相干性衰减曲线，两个图展示了不同情况下的计数率变化曲线，将翻转 $\frac{\pi}{2}$ 和 $\frac{3\pi}{2}$ 的测量结果作差得到的结果。(a) 准静态过程中，噪音关联时间远大于相干时间尺度 ($t \ll t_c$)，噪音的作用强度较强 ($b \gg 1/t_c$)；(b) 噪音快速变化的环境下，噪音关联时间远小于相干时间的尺度 ($t \gg t_c$)，噪音的作用强度较弱 ($b \ll 1/t_c$)。

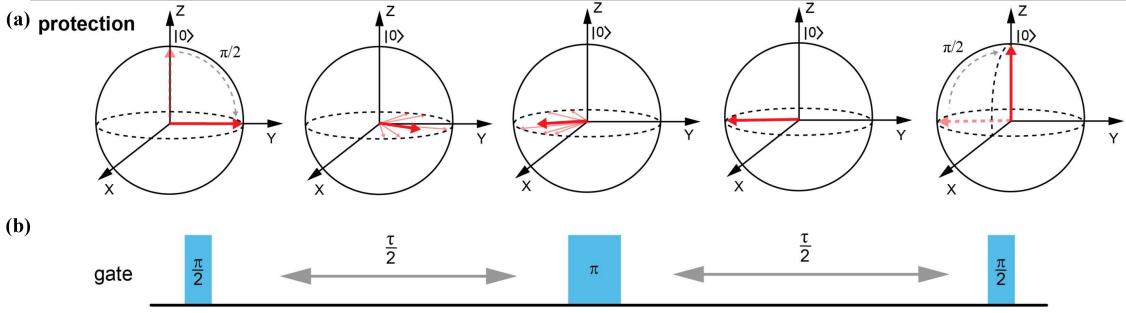


图 1.21 Hahn-echo 序列, (a) 在 Hahn-echo 序列作用下, 电子自旋矢量在布洛赫球中的变化; (b) Hahn-echo 序列的微波示意图, 在中间 $\tau/2$ 的位置插入了一个 π 脉冲。^[52]

基本原理如图1.21, 在电子自旋自由演化一段时间后, 产生了退相干的相位, 然后施加一个 π 脉冲, 对相位在时间尺度上进行反演操作, 从而使得之前产生的相位被抵消, 恢复自旋相干性, 延长相干时间。

在应用自旋-回波序列之后, 退相干函数中加入了一项滤波项:

$$\xi_{echo}(t) = \begin{cases} +1 & t \in [0, \tau] \\ -1 & t \in [\tau, 2\tau] \end{cases} \quad (1.6)$$

因此, 退相干衰减函数的表达形式可以写为:

$$f(t) = \exp[-b^2 t_c^2 (\frac{t}{t_c} + 4e^{-\frac{t}{2t_c}} - e^{-\frac{t}{t_c}} - 3)] \quad (1.7)$$

自旋-回波序列的前提使环境噪声是准静态变化的, 也就是噪声变化的时间尺度要大于序列操控的时间 τ , 自旋-回波序列才能对相干时间起到较好的提升作用。为了区分 FID 自由演化下的相干时间, 经过 Dynamical Decoupling 序列处理后的相干时间定义为 T_2^* 。如图 1.22 (a) 中的曲线所示, 在准静态过程中, 噪音关联时间远大于相干时间尺度 ($t \ll t_c$), 其衰减函数可以简化为 $f(t) = \exp(-\frac{b^2 t^3}{12t_c})$, 因此相干时间 $T_2^* = \sqrt[3]{\frac{12t_c}{b^2}}$, 其相干时间明显长于同等情况下 T_2 。然而对于快速变化的噪声环境, 如图 1.22 (b) 中的曲线所示, 噪音关联时间远小于相干时间的尺度 ($t \gg t_c$), 其衰减函数可以简化为 $f(t) = \exp(-b^2 t_c t)$, 因此相干时间 $T_2^* = (b^2 t_c)^{-1} \sim T_2$, 其相干时间和同等情况下的 T_2 相近, 也是就自旋回波序列无法让相干时间实现较为明显的提升。除此之外, 我们还可以通过其他的 Dynamical Decoupling 序列来提高 NV Center 电子自旋的相干时间, 比如 Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) 序列、Uhrig Dynamical Decoupling (UDD) 序列、XY8 序列等等, 这些序列的原理和应用类似于 Hahn-echo, 本质上是不断地快速重复 Hahn-echo 序列, 使其在间隔的退相干尺度 τ 时间减小, 尽可能地小于噪音环境的变化尺度, 可以尽量接近准静态

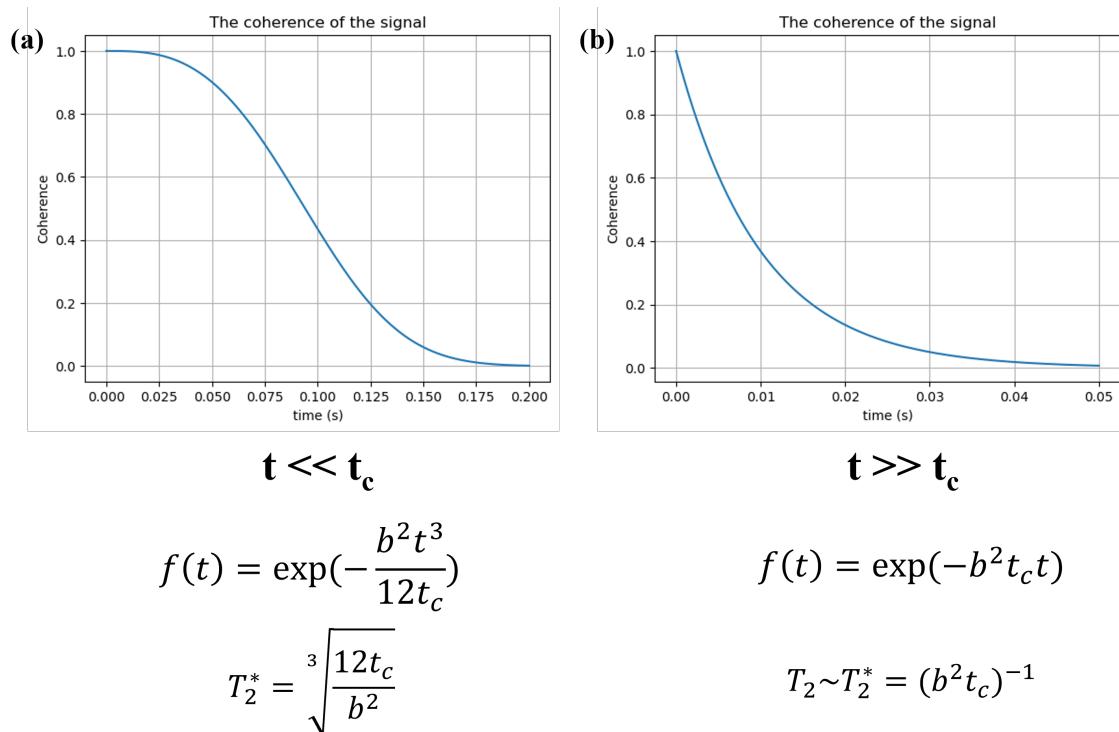


图 1.22 Hahn-echo 序列作用下的相干性衰减曲线，两个图展示了不同情况下的计数率变化曲线，将翻转 $\frac{\pi}{2}$ 和 $\frac{3\pi}{2}$ 的测量结果作差得到的结果。(a) 准静态过程中，噪音关联时间远大于相干时间尺度 ($t \ll t_c$)，噪音的作用强度较强 ($b \gg 1/t_c$)；(b) 噪音快速变化的环境下，噪音关联时间远小于相干时间的尺度 ($t \gg t_c$)，噪音的作用强度较弱 ($b \ll 1/t_c$)。

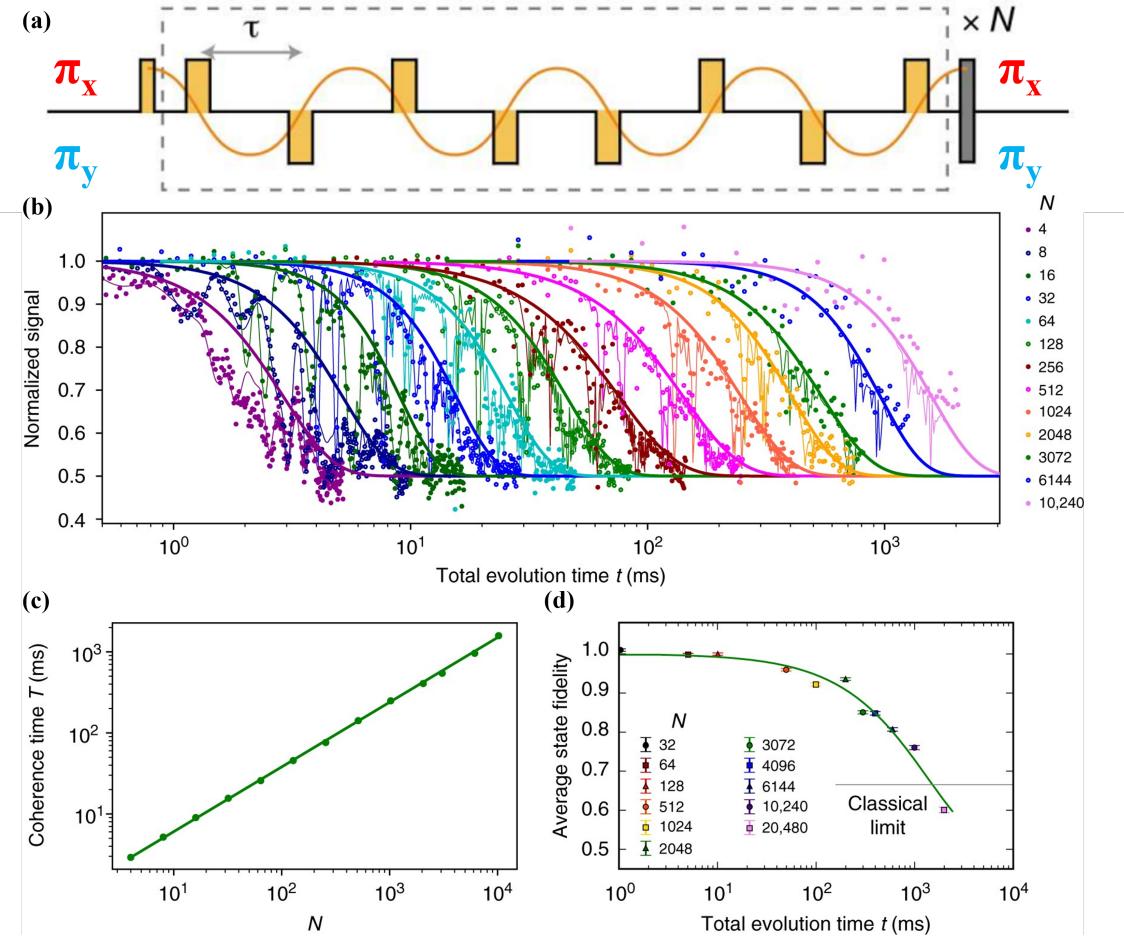


图 1.23 XY8 序列作用下的相干性衰减曲线和相干时间。(a) XY8 序列微波操控示意图; (b) 不同的序列重复次数 N 的 XY8 序列下, 观测到的信号强度随着时间的变化; (c) 相干时间和序列重复次数 N 之间的关系; (d) 演化时间和状态保真度之间的变化关系。^[54]

噪声的过程, 从而提高 NV Center 电子自旋的相干时间。在这些重复序列中, 退相干函数可以粗略地写成 $f(t) = \exp[-\frac{1}{N^2}(\frac{t}{T_2})^3]$, 相干时间和 $N^{2/3}$ 成正相关的关系, 也就是说通过增加序列的重复次数, 可以提高 NV Center 电子自旋的相干时间。如图 1.23 所示, 可以看到 XY8 序列重复次数 N 越大, 其保持高信号强度的时间越长, 相干时间也就越长。除此之外, XY8 序列通过交替施加 π_x 和 π_y , 修正了微波脉冲的在 S_x 和 S_y 方向可能存在的轻微失相, 进一步地延长了相干时间。但是 π pulse 重复次数 N 不可能无限制的增大, 因为在间隔时间 τ 逐渐减小的时候, π pulse 的持续时间相对于间隔的演化时间 τ 就不可忽略, 所以其状态的保真度会降低, 如图 1.23 (d) 所示。同时, N 的选取也要尽量避免其频率和周围核自旋的 Lamor 频率接近, 使得核自旋被共振驱动, 对 spin bath 产生额外的影响。QuTech 的研究人员通过 XY8 序列将 NV Center 的电子自旋时间提高了近三个数量级^[54]。

1.4 共聚焦显微镜系统实验平台的设计与搭建

1.4.1 共聚焦显微镜的基本原理

实验室中常见的光学显微镜是通过光源发出自然光（白光）投射到被测样品上，样品的反射或透射光被物镜聚焦到目镜上，通过目镜观察到被测样品的图像。这种显微镜的分辨率受到可见光的波长的限制，通常在 $0.2 \mu\text{m}$ 左右。为了提高显微镜的分辨率，人们提出了共聚焦显微镜（Confocal Microscopy）的概念，通过在显微镜中加入共聚焦系统，可以使得显微镜的分辨率提高到 $0.1 \mu\text{m}$ 以下。共聚焦显微镜的基本原理是通过激光光源发出的激光束照射到样品上，样品的受到激光的激发后，在退激发的过程中会产生荧光效应释放出光子，被物镜聚焦到探测器上，并将信息传回到电脑。共聚焦显微镜的分辨率受到激光波长和物镜规格的限制，通常能在 $0.1 \mu\text{m}$ 以下。共聚焦显微镜的优点是可以观察到样品的表面形貌和内部结构，实现三维的成像，非接触式无损的高分辨率、高灵敏度、高对比度的观察。

对于 NV Center 而言，由于基态能级结构的电子能被绿光激发，并在退激发的过程中发射声子边带的红光光子，所以共聚焦显微镜的原理可以用于对金刚石中的 NV Center 进行表征和检测，通过激光的聚焦和荧光的检测，可以实现对不同深度 NV Center 的三维定位和成像。一般来说，共聚焦显微镜有以下几个主要的部分：激光光源、激光束聚焦系统、样品台、物镜、探测器、数据采集系统等等。平台的构建也有多种方案，通过镜头的放置方式和扫描的运行方式来区分。如图 1.24 所示，我们采用的方案是镜头倒置，通过纳米压电位移台移动镜头对样品表面进行扫描的方案。压电位移台为 XYZ 三轴位移台，移动范围均为 $100 \mu\text{m}$ ，精度和稳定性为 10 nm 的量级，可以实现亚微米级别的扫描和定位。如图 1.25 所示，展示了 Confocal 显微镜的 Optimize 图像，左图为 XY 方向二维扫描的图像，用于确定 NV Center 在二维平面的位置；右图为 Z 方向扫描在不同深度的计数率，用于确定 NV Center 的深度。我们通过使用的德国 Ulm University 科研人员开发的基于 Python 的开源软件 Qudi 来对整套共聚焦系统进行控制，其中的 Optimize 功能能够在指定范围内自动寻找计数率高的位置来聚焦寻找 NV Center，即图 1.25 所示效果^[55]。用于测试的样品的 NV Center 是通过在 Element Six 公司生产的电子级金刚石表面注入 ^{14}N 离子形成的，所以 NV Center 的位置大部分在离表面 $5 \mu\text{m}$ 内的浅层位置，使其发射的荧光光子能够尽可能多的被物镜所接收，提高实验数据和结

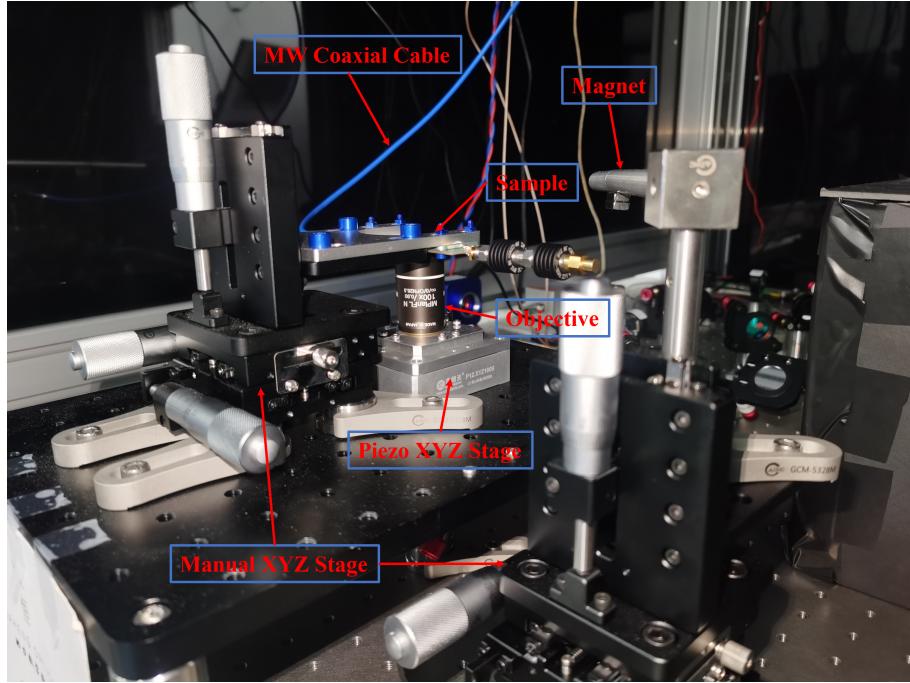


图 1.24 共聚焦显微镜平台，样品放置于手动 XYZ 三轴位移台上进行粗调节和聚焦，显微物镜倒置放置于压电纳米 XYZ 三轴位移台上进行精细扫描和聚焦。微波利用同轴线缆传递到样品表面，磁体也通过三轴手动位移台调节与样品的相对位置。

果的对比度。

1.4.2 共聚焦显微镜的搭建

如图 1.26展示了实验中的光路简图，其中画出了主要元件，一些用于微调调整光路的普通透镜、反射镜、光阑等原件并未画出。对于 532 nm 的绿光光路而言，激光器产生的激光在出口处耦合进通过光纤输出，光纤用法兰连接光纤声光调制器（Acousto-Optic Modulator, AOM），经过 AOM 后在通过光纤输出，并在光纤末端用准直器将激光聚焦为高斯光束。AOM 是一种通过压电声学效应改变晶体衍射效应，从而对光信号进行调制的器件。我们使用的 AOM 的驱动器有模拟和数字两个输入口，通过模拟信号输入不同的电压（0-5 V），可以对光强大小进行无级调节；而利用任意波形发生器（Arbitrary Waveform Generator, AWG）产生高频的高低电平，输入给 AOM 驱动器的数字接口，则可以实现对激光的快速开关，实现特定序列的脉冲测量，其上升沿和下降沿大约为 400 ns。激光输出后，通过一个 9:1 的消偏振分光棱镜（Non-Polarizing Beam Splitter, NPBS），将透射光和反射光的光强分为 9:1 的两份，且没有改变偏振方向。经过 NPBS 后，90 % 的透射光透过 NPBS 继续在光路中传播，而剩下 10 % 的反射光则被光电二极管（Photodiode，

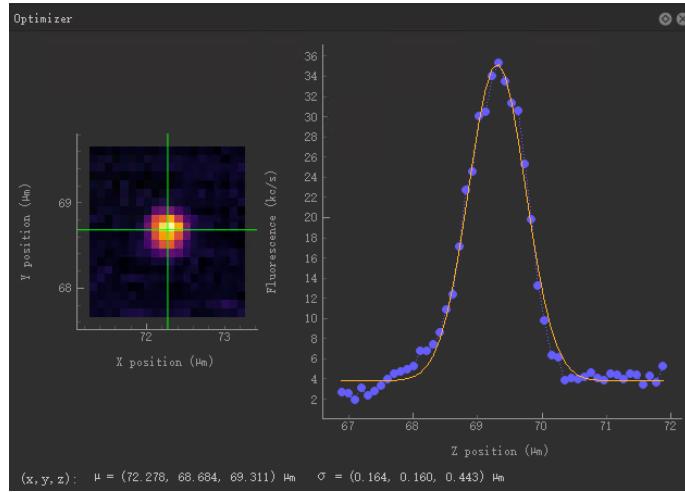


图 1.25 Confocal 显微镜的扫描和 Auto Optimize 功能。

PD) 收集，将光强成比例地转化为电流通过一个定值电阻，通过测量其两端的电压来实时监测光强的大小。经过 NPBS 的透射光继续传播，穿过 550 nm 和 600 nm 截止波长的两个低通二项色镜 (Low Pass Dichroic Mirror, LP DM)，通过压电位移台设计的孔洞中进入物镜，聚焦于样品表面。前文中有提到过 NV Center 会受到 532 nm 的绿光激发后，退激发的过程中发出 637 nm 的 ZPL 和波长更长的 PSB，这些荧光被同一个物镜收集并原路返回，这些荧光在遇到 600 nm LP DM 后被反射向左，经过一个 663-800 nm 的带通滤波片 (Band Pass Filter, BP Filter) 后，大部分 PSB 进入单光子雪崩二极管 (Avalanche Photodiode, APD) 收集，每次收集到一个光子后就会形成脉冲信号，并将数字信号传递给电脑。

对于 594 nm 的橙光光路而言，大部分的设计与 532 nm 的绿光光路相似，有一点不同的是这个光路中应用的 AOM 是空间 AOM，激光以空间光的形式，通过一个透镜聚焦进入 AOM，在出口处相同位置处放置一个相同焦距的透镜来将光束准直。激光经过空间 AOM 后，会形成多级衍射光斑，其中一级和负一级衍射光斑是可以通过控制 AOM 来进行调制的，因此我们利用光阑过滤掉了其他光斑，仅留下了一级衍射光斑在光路中继续传播。由于高斯光束在经过 AOM 后的形状会变得畸形，所以通过物镜耦合进入光纤传递来进行整形，再通过物镜和五维光纤调整架进行准直。如图 1.27 所示，通过调整光纤头的位置，对准物镜的出口，准直的高斯光束会从物镜入口处反向射出。由于 594 nm 的橙光和 532 nm 的波长不同，导致相差的微小差异，这套装置实际上相当一个可调焦距的准直镜头，将两束激光聚焦于同一平面内。随后，594 nm 的橙光通过 550 nm LP DM 和 532 nm 的绿光耦合到一起共轴共线，进入显微物镜从而聚焦于样品表面。

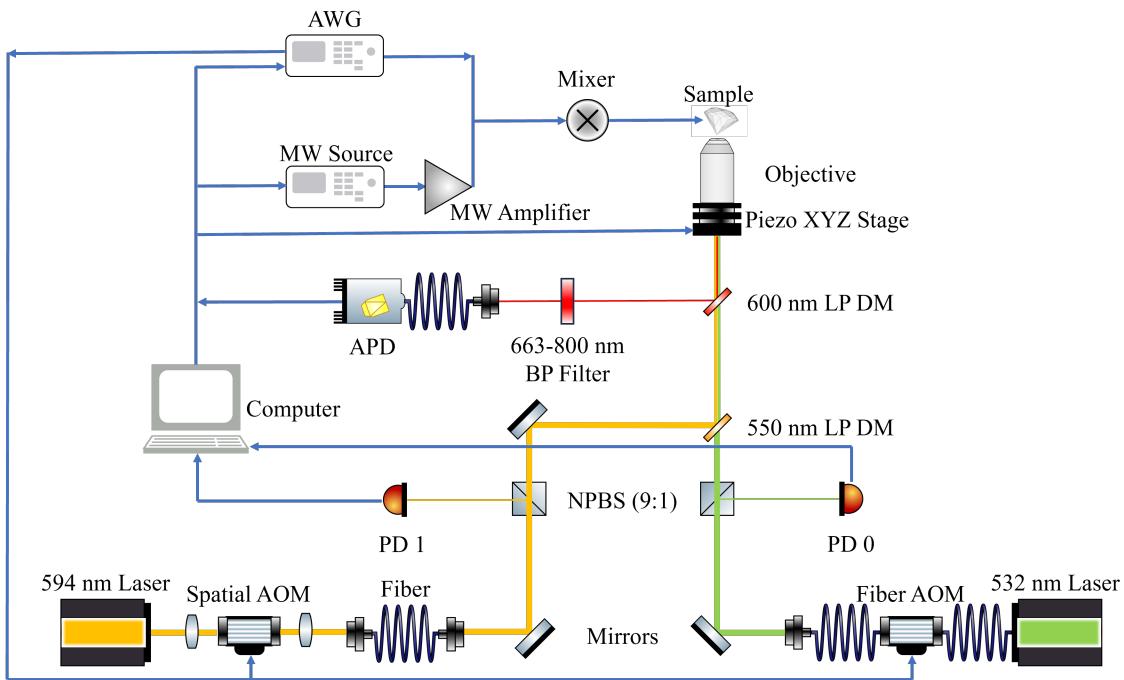


图 1.26 共聚焦显微镜光路简图。

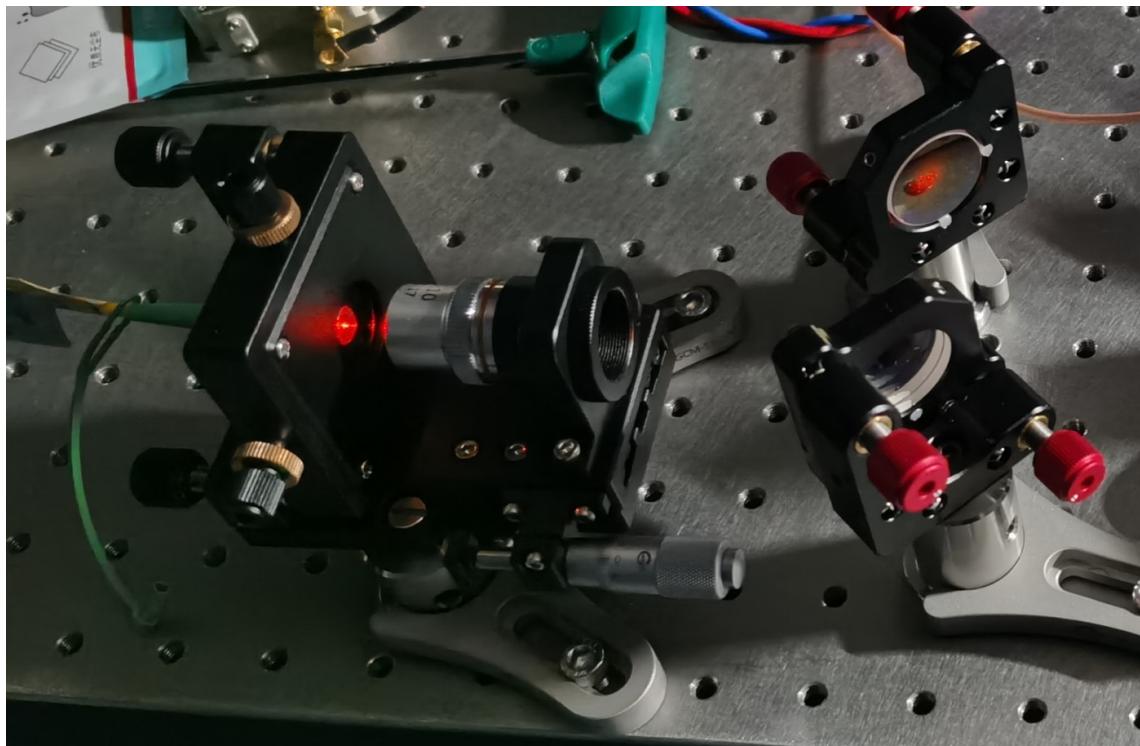


图 1.27 594 nm 光纤光束准直，通过物镜和五维光纤调整架对激光进行准直。

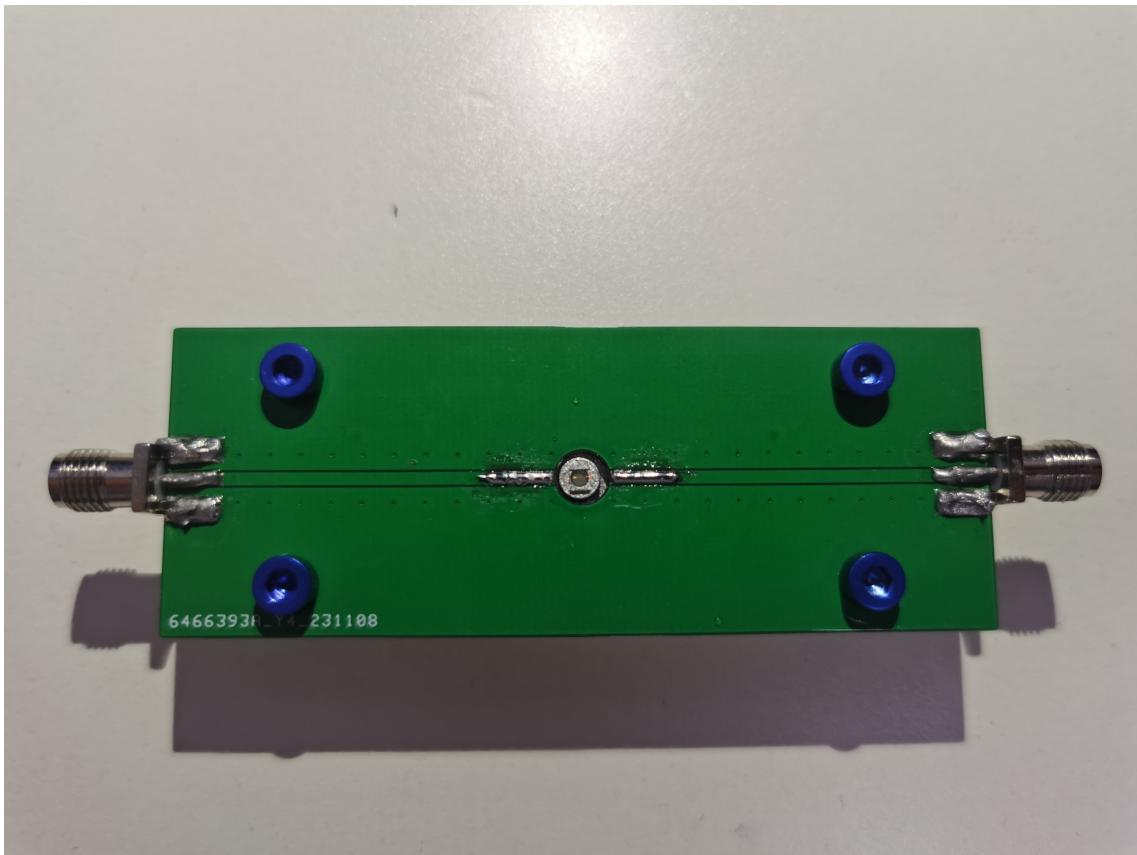


图 1.28 金刚石样品和微波天线结构。

1.4.3 金刚石样品

如图 1.28 所示，样品被粘在铝合金转接板上，转接板和电路板通过蓝色的铝合金螺丝固定，放置铁磁性材料的磁场干扰，或者再施加磁场的过程中受力而发生位移。电路板两头为 SMA 射频连接头，一头连接混频器发射的微波信号，另一头连接 50Ω 的阻抗衰减。中间贯穿的条带为导线，两侧铺铜接地隔离将电磁场束缚在中心，中间部分焊接一根 $50 \mu m$ 粗的铜线作为微波天线，紧贴样品表面使微波在样品表面辐射。微波源（Microwave Source, MW Source）的信号经过放大器，通过混频器（Mixer）和 AWG 的信号混合后，通向样品电路板的 SMA 射频连接头。混合 AWG 信号的目的是在原有设置的恒定的 GHz 量级的微波信号基础上，加上一个 MHz 量级的射频信号，从而实现更精细的 Pulsed ODMR 测量。图中在混频器后省略了微波开关，其功能是通过 AWG 控制微波的通断来进行特定的序列测量，比如 FID、Rabi Oscillation、Hahn-echo Sequence 等。

1.5 测量过程的设计

1.5.1 数据的采集过程

在测量的过程中，我们选取了两个序列，分别为连续波序列（Continuous Wave, CW）和脉冲序列（Pulsed）两种形式，CW Measurement 的目的是为了检测 NV Center 的电荷态动态平衡分布情况，而 Pulsed Measurement 的目的是为了将调控电荷的分布并且将自选转化为电荷态进行表征。在整个过程中，我们需要记录的数据只有时间尺度下的荧光发射光子数。在这个过程中，我们利用了时间标记器（Time Tagger, TT），也就是一种基于 Opal Kelly FPGA 板卡编程设计和开发的时间数字转换器（Time-to-Digital Converter, TDC），可以记录 ns 级分辨精度的数字信号数据，用于将左右设备的时序逻辑同步对应。我们将 AWG 和 APD 的输出都接入到 TT 上，通过 AWG 输出序列来控制 TT 的计数器触发和记录序列，TT 接收到高电平的触发信号后，在设定的记录序列接口处于高电平状态的时候就会持续记录数据。与此同时，将 AWG 连接控制 532 nm 绿光和 594 nm 的橙光 AOM 驱动器，以及微波开关，由此可以通过 AWG 控制生成的序列来控制激光快速精准的通断和微波的脉冲。这样我们就可以通过控制 AWG 的输出信号来实现对 NV Center 的操控和测量。

在准备阶段，我们可以在启动 TT 的时候设置每一轮测量的最长时间分辨率和整体的时间尺度，以及与物理接口所对应的信号收集通道、触发接口通道和测量脉冲序列通道。在后续的测量过程中，我们设置的最长时间尺度时间窗口（time bins）的分辨率为 $10 \mu s$ ，每一轮测试为 10^6 个 time bins，也就是每一轮序列测试是可以持续采集 10 s 的数据，并将原始数据输出为.npy 格式的数组保存。在整个测量过程中，我们需要保证样品表面的温度和湿度保持稳定，以及尽可能的减少外部的振动和磁场干扰，以保证测量的准确性和稳定性。由于受到环境变化的干扰，比如温度、湿度、振动等，已经聚焦好的点位会有轻微的漂移现象，所以我们在会对该点进行定时的重新 Optimize。我们设置 180 轮序列测试为一个循环，在一个循环后序列会自动停止，然后 click 一次 Optimize，重新寻找最佳的聚焦点位，然后再次开始下一个循环，并将所有的 180 个数据保存到本地文件中。通过设置不同的循环次数，我们能够定制不同的数据累积时间，从而保证不同情况下数据量尽可能地归一性。

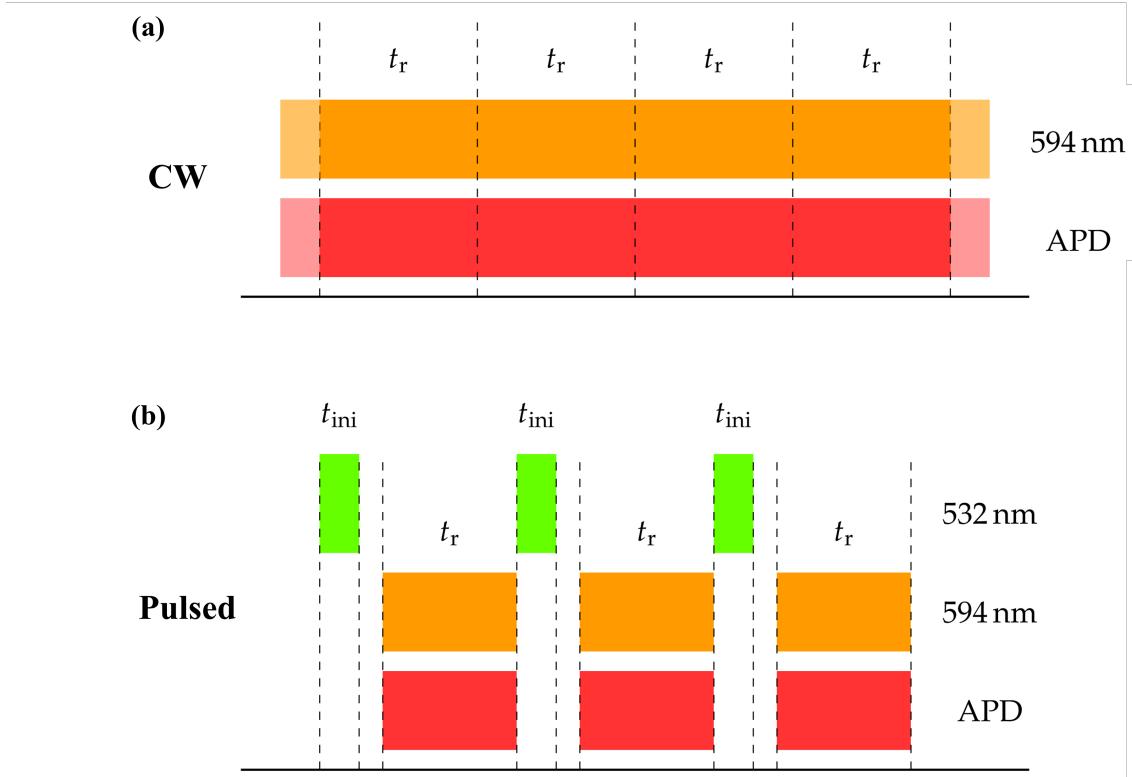


图 1.29 CW 和 Pulsed 测量序列简图, t_r 为读出时间窗口, t_{ini} 为初始化时间长度。

1.5.2 测量序列的设置和数据的处理

如图 1.29 所示, (a) 图为 CW 测量序列, (b) 图为 Pulsed 测量序列。

对于 (a) 图中 CW 序列而言, 在每一轮 10 s 的测试过程中, 594 nm 的橙光持续保持开启的状态。由于 AOM 的开启存在上升沿和稳定性的问题, 每次 TT 计数器的触发接口在开启橙光后 10 μs 后, 施加一个 50 ns 的高电平脉冲, 使计数器启动。随后 TT 计数器的测量脉冲序列通道保持 10 s 的高电平状态, 在这个过程中, TT 以 10 μs 为时间分辨率窗口进行持续地记录数据。序列结束的时候, 保持橙光持续开启 2 μs , 以确保测量序列末端的光强稳定。因为是连续测量, 所以在设置不同的读出时间 t_r 的时候, 只需要间隔不同数量的相邻 time bins 进行合并, 即可得到不同的 t_r , 即 $t_r = n_{merge} \times 10 \mu s$, 然后将结果归一化, 利用 Python 中的 *Matplotlib* 包绘制以对数坐标为纵轴概率, 以每个 t_r 内的光子数为横轴事件的概率分布直方图。

对于 (b) 图中的 Pulsed 序列而言, 每次用 532 nm 的绿光初始化序列长度为 $t_{ini} = 3 \mu s$, 随后有一段长为 $t_{wait} = 1 \mu s$ 的间隔, 使电荷态充分转换并稳定, 最后是利用 594 nm 的橙光进行读出, TT 计数器也同时启动, 记录 APD 接受光子生成的脉冲序列。数据后处理和绘图的方式和 CW 序列相同。

在数据拟合的过程中，我们应用了 *SciPy* 中的 “*curve_fit*” 函数，根据第二章中的理论模型，拟合出最合适的参数，并确定拟合的标准差（Standard Deviation, STD）。同时通过改变 n_{merge} 的值来改变 t_r ，使得最后的 STD 尽可能的小。 t_r 过大的时候，大量的 time bins 合并在一起，使数据的密度过大，从而难以得到合理的分布规律；而较小的 t_r 会使得数据的密度过小，可能出现的情况较少，可用于拟合的数据点不足，难以得到合理的拟合结果。

参考文献

- [1] MILDREN R, RABEAU J. Optical engineering of diamond[M]. John Wiley & Sons, 2013.
- [2] LONČAR M, FARAON A. Quantum photonic networks in diamond[J]. MRS bulletin, 2013, 38(2): 144-148.
- [3] SCHIRHAGL R, CHANG K, LORETZ M, et al. Nitrogen-vacancy centers in diamond: nanoscale sensors for physics and biology[J]. Annual review of physical chemistry, 2014, 65: 83-105.
- [4] WU Y, JELEZKO F, PLENIO M B, et al. Diamond quantum devices in biology[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(23): 6586-6598.
- [5] UMEZAWA H, NAGASE M, KATO Y, et al. High temperature application of diamond power device[J]. Diamond and related materials, 2012, 24: 201-205.
- [6] JAYARAMAN A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations[J]. Reviews of Modern Physics, 1983, 55(1): 65.
- [7] BREEDING C M, SHIGLEY J E. The “type” classification system of diamonds and its importance in gemology[J]. Gems Gemol, 2009, 45(2): 96-111.
- [8] SUMIYA H, TODA N, NISHIBAYASHI Y, et al. Crystalline perfection of high purity synthetic diamond crystal[J]. Journal of crystal growth, 1997, 178(4): 485-494.
- [9] SPITSYN B, BOUILOV L, DERJAGUIN B. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces[J]. Journal of Crystal Growth, 1981, 52: 219-226.
- [10] GRACIO J, FAN Q, MADALENO J. Diamond growth by chemical vapour deposition[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, 43(37): 374017.
- [11] DOSSA S S, PONOMAREV I, FEIGELSON B N, et al. Analysis of the high-pressure high-temperature (hpht) growth of single crystal diamond[J]. Journal of Crystal Growth, 2023, 609: 127150.
- [12] ISBERG J, HAMMERSBERG J, JOHANSSON E, et al. High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond[J]. Science, 2002, 297(5587): 1670-1672.
- [13] JAHNKE K, NAYDENOV B, TERAJI T, et al. Long coherence time of spin qubits

- in 12c enriched polycrystalline chemical vapor deposition diamond[J]. Applied physics letters, 2012, 101(1).
- [14] GICQUEL A, HASSOUNI K, SILVA F, et al. Cvd diamond films: from growth to applications[J]. Current Applied Physics, 2001, 1(6): 479-496.
- [15] ROBINS L H, FARABAUGH E N, FELDMAN A. Line shape analysis of the raman spectrum of diamond films grown by hot-filament and microwave-plasma chemical vapor deposition[J]. Journal of Materials Research, 1990, 5(11): 2456-2468.
- [16] NEMANICH R J, CARLISLE J A, HIRATA A, et al. Cvd diamond—research, applications, and challenges[J]. Mrs Bulletin, 2014, 39(6): 490-494.
- [17] DENISENKO A, ROMANYUK A, PIETZKA C, et al. Surface damages in diamond by ar/o₂ plasma and their effect on the electrical and electrochemical characteristics of boron-doped layers[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(7).
- [18] 李辉, 刘胜, 申胜男, 邹迪玮, 沈威. n型共掺杂金刚石半导体材料制备的多尺度耦合仿真方法[M]. ZL202110646664.5. 2021.
- [19] STAUDACHER T. Nuclear magnetic resonance spectroscopy on a nanoscopic sample volume[M]. Verlag Dr. Hut, 2015.
- [20] JELEZKO F, WRACHTRUP J. Single defect centres in diamond: A review[J]. physica status solidi (a), 2006, 203(13): 3207-3225.
- [21] NEBEL C E. Electronic properties of cvd diamond[J]. Semiconductor Science and Technology, 2003, 18(3): S1.
- [22] WALDERMANN F, OLIVERO P, NUNN J, et al. Creating diamond color centers for quantum optical applications[J]. Diamond and Related Materials, 2007, 16(11): 1887-1895.
- [23] KIFLAWI I, COLLINS A, IAKOUBOVSKII K, et al. Electron irradiation and the formation of vacancy–interstitial pairs in diamond[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, 19(4): 046216.
- [24] CHENG L, ZHU S, OUYANG X, et al. Bandgap evolution of diamond[J]. Diamond and Related Materials, 2023, 132: 109638.
- [25] WORT C J, BALMER R S. Diamond as an electronic material[J]. Materials today, 2008, 11(1-2): 22-28.
- [26] KOIZUMI S, NEBEL C, NESLADEK M. Physics and applications of cvd diamond

- [M]. John Wiley & Sons, 2008.
- [27] BREEDING C M, EATON-MAGAÑA S, SHIGLEY J E. Naturally colored yellow and orange gem diamonds: The nitrogen factor.[J]. *Gems & Gemology*, 2020, 56(2).
- [28] ZAITSEV A, WANG W, MOE K, et al. Spectroscopic studies of yellow nitrogen-doped cvd diamonds[J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 68: 51-61.
- [29] GALI A. Time-dependent density functional study on the excitation spectrum of point defects in semiconductors[J]. *physica status solidi (b)*, 2011, 248(6): 1337-1346.
- [30] GALI A. Excitation spectrum of point defects in semiconductors studied by time-dependent density functional theory[J]. *Journal of Materials Research*, 2012, 27(6): 897-909.
- [31] DOHERTY M W, MANSON N B, DELANEY P, et al. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond[J]. *Physics Reports*, 2013, 528(1): 1-45.
- [32] VON BARDELEBEN H, CANTIN J, RAULS E, et al. Identification and magneto-optical properties of the nv center in 4 h- sic[J]. *Physical Review B*, 2015, 92(6): 064104.
- [33] CSÓRÉ A, VON BARDELEBEN H, CANTIN J L, et al. Characterization and formation of nv centers in 3 c, 4 h, and 6 h sic: An ab initio study[J]. *Physical Review B*, 2017, 96(8): 085204.
- [34] ZOU D, SHEN S, LI L, et al. Influence of phosphorus donor on the nv center: A first-principles study[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2023: 415614.
- [35] WALDHERR G, BECK J, STEINER M, et al. Dark states of single nitrogen-vacancy centers in diamond unraveled by single shot nmr[J]. *Physical review letters*, 2011, 106(15): 157601.
- [36] ASLAM N, WALDHERR G, NEUMANN P, et al. Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection[J]. *New Journal of Physics*, 2013, 15(1): 013064.
- [37] DOLDE F, DOHERTY M W, MICHL J, et al. Nanoscale detection of a single fundamental charge in ambient conditions using the nv- center in diamond[J]. *Physical review letters*, 2014, 112(9): 097603.

- [38] DOI Y, FUKUI T, KATO H, et al. Pure negatively charged state of the nv center in n-type diamond[J]. Physical Review B, 2016, 93(8): 081203.
- [39] SIYUSHEV P, PINTO H, VÖRÖS M, et al. Optically controlled switching of the charge state of a single nitrogen-vacancy center in diamond at cryogenic temperatures[J]. Physical review letters, 2013, 110(16): 167402.
- [40] SHIELDS B J, UNTERREITHMEIER Q P, DE LEON N P, et al. Efficient readout of a single spin state in diamond via spin-to-charge conversion[J]. Physical review letters, 2015, 114(13): 136402.
- [41] KARAVELIS S, GAATHON O, WOLCOTT A, et al. Modulation of nitrogen vacancy charge state and fluorescence in nanodiamonds using electrochemical potential[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 113(15): 3938-3943.
- [42] LENEF A, RAND S. Electronic structure of the n-v center in diamond: Theory[J]. Physical Review B, 1996, 53(20): 13441.
- [43] GOSS J, JONES R, BRIDDON P, et al. Comment on “electronic structure of the n-v center in diamond: Theory” [J]. Physical Review B, 1997, 56(24): 16031.
- [44] MAZE J R, GALI A, TOGAN E, et al. Properties of nitrogen-vacancy centers in diamond: the group theoretic approach[J]. New Journal of Physics, 2011, 13(2): 025025.
- [45] HOSSAIN F M, DOHERTY M W, WILSON H F, et al. Ab initio electronic and optical properties of the n- v- center in diamond[J]. Physical review letters, 2008, 101(22): 226403.
- [46] GALI A, JANZÉN E, DEÁK P, et al. Theory of spin-conserving excitation of the n- v- center in diamond[J]. Physical review letters, 2009, 103(18): 186404.
- [47] GRUBER A, DRABENSTEDT A, TIETZ C, et al. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers[J]. Science, 1997, 276 (5321): 2012-2014.
- [48] NEUMANN P, KOLESOV R, JACQUES V, et al. Excited-state spectroscopy of single nv defects in diamond using optically detected magnetic resonance[J]. New Journal of Physics, 2009, 11(1): 013017.
- [49] HU X M, GUO Y, LIU B H, et al. Progress in quantum teleportation[J]. Nature Reviews Physics, 2023: 1-15.

- [50] ACOSTA V, HEMMER P. Nitrogen-vacancy centers: Physics and applications[J]. MRS bulletin, 2013, 38(2): 127-130.
- [51] GALI A. Theory of the neutral nitrogen-vacancy center in diamond and its application to the realization of a qubit[J]. Physical Review B, 2009, 79(23): 235210.
- [52] 边珂. 新型扫描量子传感显微镜系统的研发与应用[D]. 北京大学, 2020.
- [53] HAHN E L. Spin echoes[J]. Physical review, 1950, 80(4): 580.
- [54] ABOBEIH M H, CRAMER J, BAKKER M A, et al. One-second coherence for a single electron spin coupled to a multi-qubit nuclear-spin environment[J]. Nature communications, 2018, 9(1): 2552.
- [55] BINDER J M, STARK A, TOMEK N, et al. Qudi: A modular python suite for experiment control and data processing[J]. SoftwareX, 2017, 6: 85-90.