

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
1.3 各节一级标题	12
1.3.1 各节二级标题	12
1.4 字体样式	12
参考文献	13

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

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

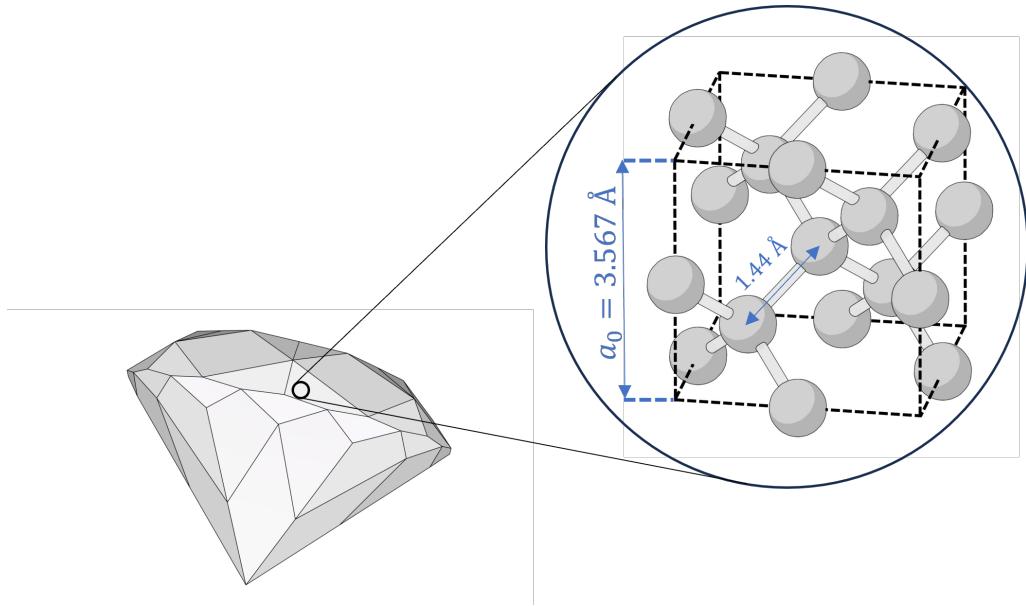


图 1.1 金刚石及其晶胞结构^[19]

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]。

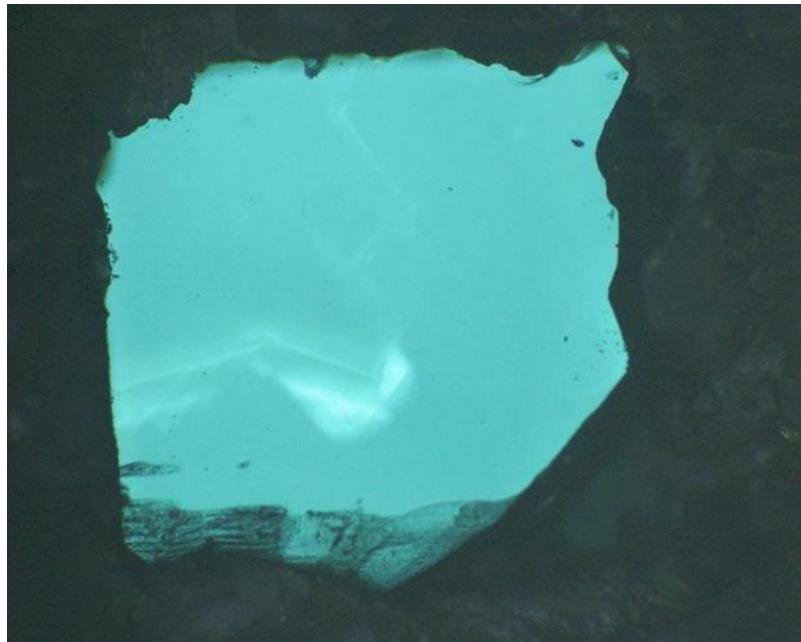


图 1.2 电子辐照的 type Ia 型金刚石样品显微图片。浅色区域的空位和氮浓度较低，样品尺寸为 $1 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}^3$ ^[23]。

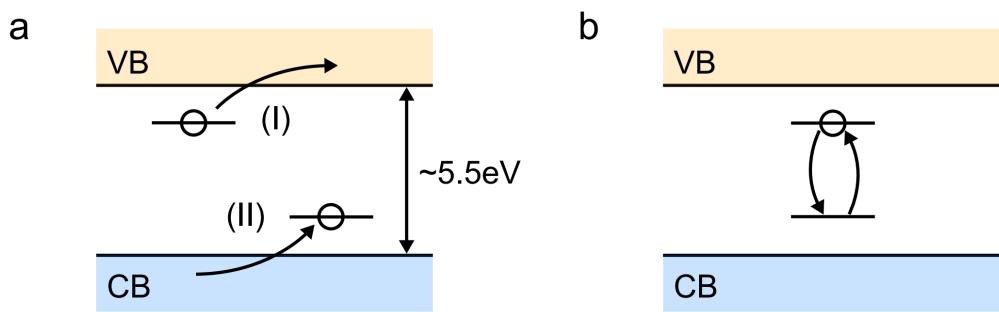


图 1.3 含有缺陷的金刚石晶体的电子能级结构。(a) 带隙之间的施主和受主能级会使电子发生在价带和缺陷能级(I)或缺陷能级和导带(II)之间的光学跃迁。(b) 电子在施主和受主能级之间的光学跃迁^[19]。

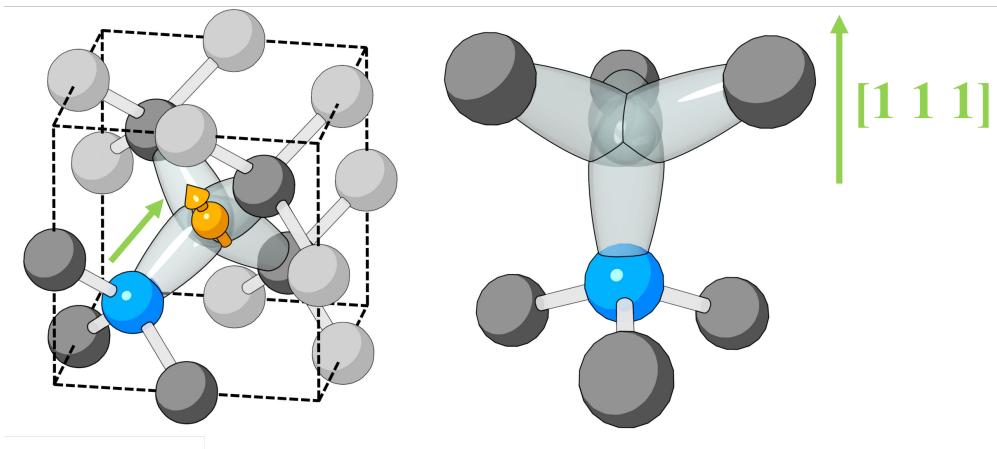


图 1.4 金刚石中 NV Center 的结构，其中深蓝色的原子为氮原子，橙色的电子自旋标识符处为空位，围绕在 NV Center 周围的碳原子为深灰色^[19]。

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的科学计算工具，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）和带隙中各能级的

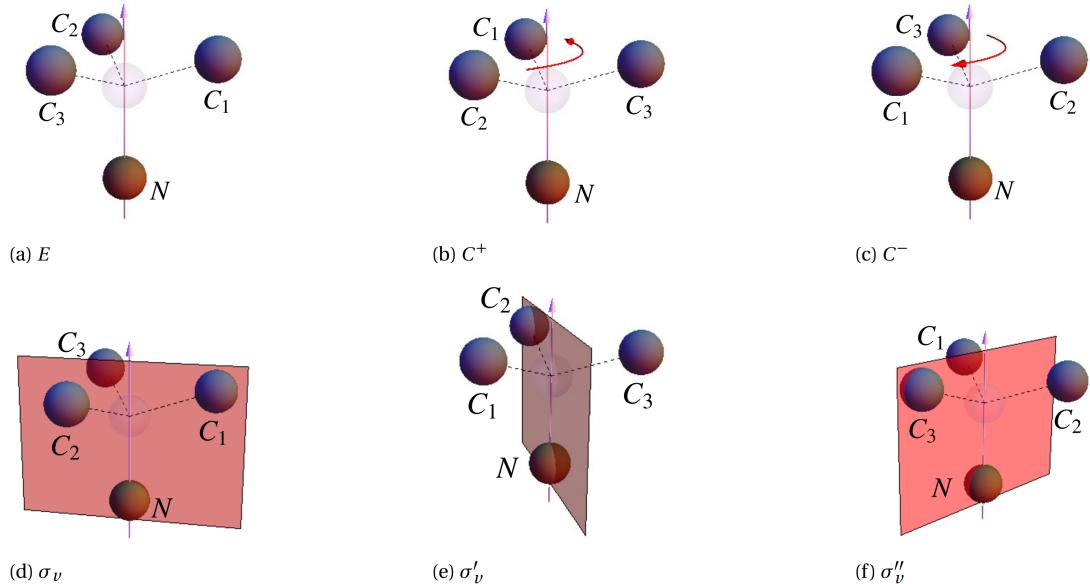


图 1.5 金刚石的 C_{3v} 对称性群结构，氮原子和围绕空位（中心半透明标识）的三个碳原子沿着 [111] 轴旋转对称，同时也沿着每个碳原子分别和空位、氮原子组成的平面镜像对称^[31]。

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

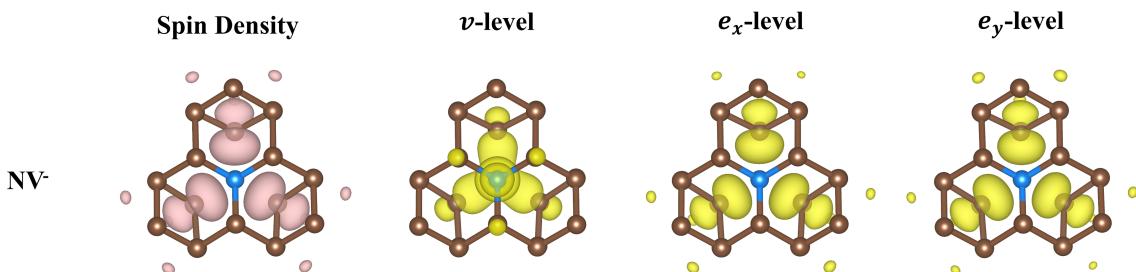


图 1.6 基态 NV^- 的自旋密度和带隙中各个缺陷能级的电荷密度分布，其中蓝色的原子为氮原子，棕色的原子为碳原子，视角沿 C_{3v} 轴的 [-1 -1 -1] 方向，粉红色的区域为自旋密度分布，淡黄色的区域为电荷密度分布，绘图参数 isovalue 的值设置为 0.0078 e/a_0^3 ^[34]。

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

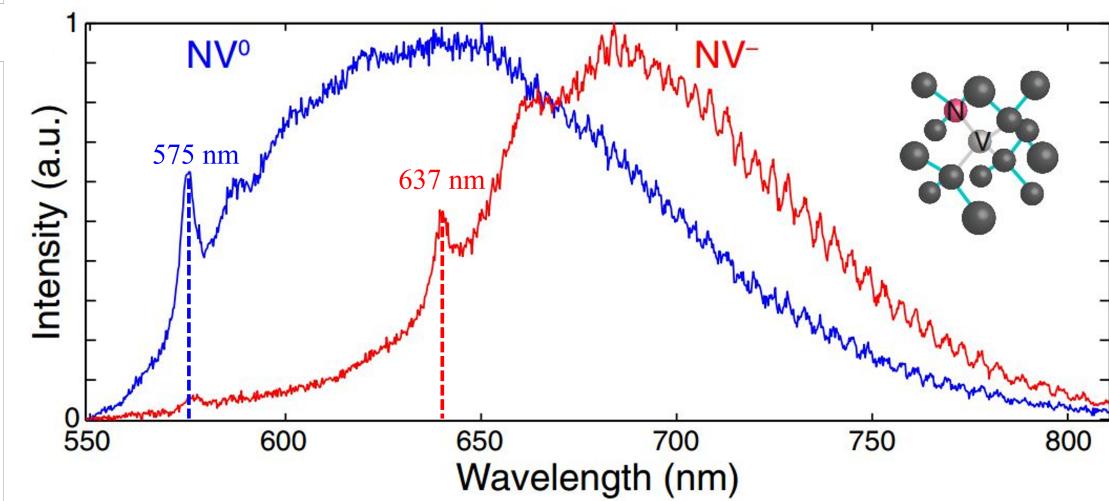


图 1.7 NV Center 在不同电荷态的时候的光谱图象，其中红色的线为 NV^- 的光谱，蓝色的线为 NV^0 的光谱， NV^- 的零声子线位于 637 nm 处， NV^0 的零声子线位于 575 nm 处^[41]。

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)，从自旋单态的声子边带退激发到 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

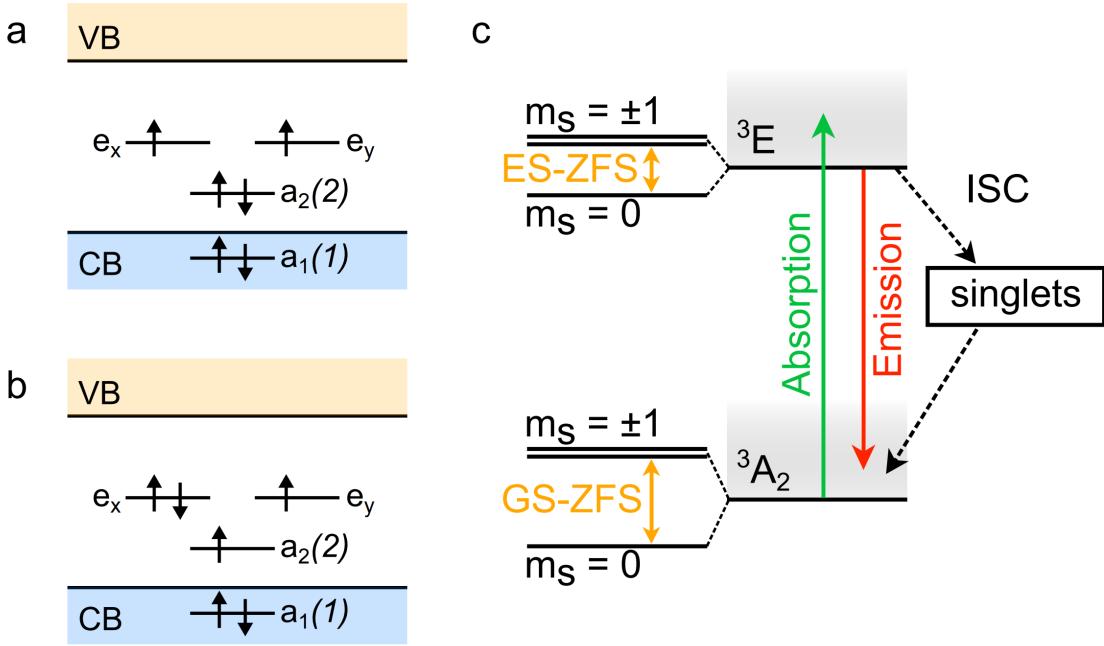


图 1.8 NV⁻ 的电子能级结构示意图，展示了带隙中间的缺陷能级：(a) ³A₂ 基态；(b) ³E 激发态；(c) 自旋三重态和 ZPL 跃迁过程，以及在自旋单态下的声子边带的 ISC 作用^[19]。

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]。

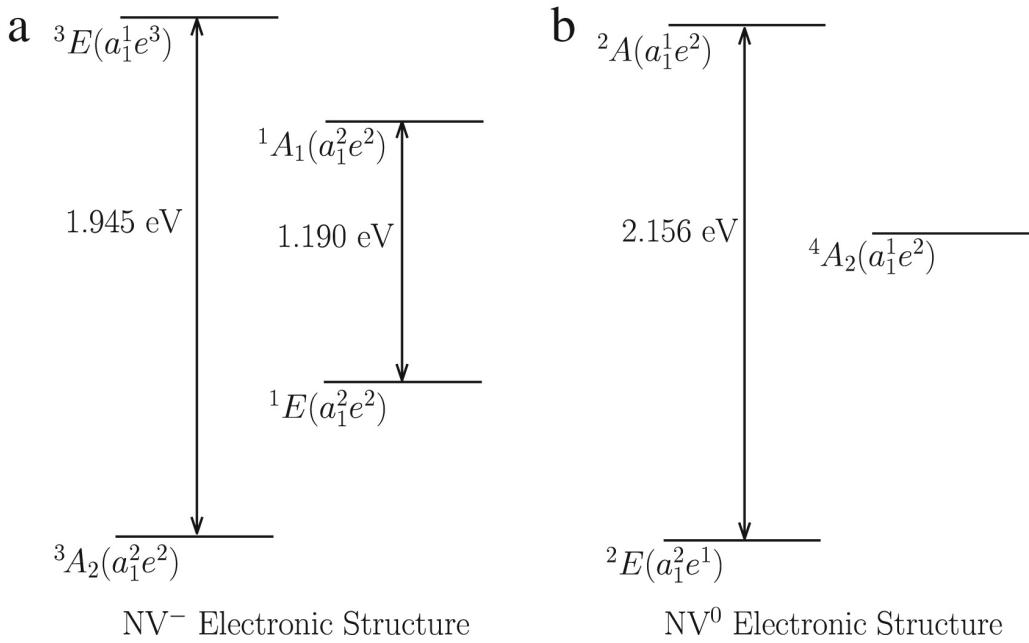


图 1.9 NV⁻ 和 NV⁰ 的电子能级结构对比, a 图和 b 图分别展示了 NV⁻ 和 NV⁰ 的基态、激发态、声子边带的能级结构。图中分别 NV⁻ 和 NV⁰ 的 ZPL 能量, 分别为 1.945 eV (637 nm) 和 2.156 ev (575 nm), 其中对于 NV⁻ 而言, 声子边带的基态和激发态之间的能量差为 1.190 eV (1041 nm)^[31]。

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

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。

1.3 各节一级标题

我是内容

1.3.1 各节二级标题

你是内容

1.3.1.1 各节三级标题

他是内容

(1) 四级标题

内容内容

① 五级标题

内容内容

1.4 字体样式

宋体 **粗体** 斜体 **粗斜体**。

黑体 **粗体** 斜体 **粗斜体**。

仿宋 **粗体** 斜体 **粗斜体**。

楷书 **粗体** 斜体 **粗斜体**。

Serif *Italic* **Bold** ***BoldItalic***

Sans *Italic* **Bold** ***BoldItalic***

Mono *Italic* **Bold** ***BoldItalic***

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.