



## Mini-review on fabrication of nitrogen vacancy center in diamond and its application to NMR

Sangwon Oh\*

Ultra-low Magnetic Field Team, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 34113, Republic of Korea

Received Sep 17, 2019; Revised Sep 18, 2019; Accepted Sep 18, 2019

**Abstract** Nitrogen-vacancy (NV) is one of the most popular solid-state spin systems for quantum sensing. NV has been used for vector magnetometry with nanometer spatial resolution and sensors for nuclear magnetic resonance (NMR) in samples with small volume, less than 10 pL. Various studies are in progress to make NV a complementary sensor for current NMR technique. Fabricating and improving diamond itself are one of the research topics. This mini-review contains recent develops in diamond fabrication and treatment for higher NV yield. Additionally, we briefly introduce the development status of NV in NMR.

**Keywords** ultra-low field NMR, portable NMR, T<sub>1</sub> contrast, prostate cancer

### 1. 서론

다이아몬드에 존재하는 불순물 중 하나인 질소-빈자리(nitrogen-vacancy, NV)는 광학적 자기공명(optical detected magnetic resonance, ODMR)이 1997년에 발견된 이후, 그 불순물의 원자 크기를 기반으로 나노미터 공간 분해능을 갖는 벡터 자력계, 극미량 (125 nm<sup>3</sup>) 자기공명 등에 사용되어왔다.<sup>1-4</sup> 이에 관한 보다 자세한 내용은 Doherty et al. 및 Rondin et al. 의 리뷰 논문에서 확인할 수 있다.<sup>5,6</sup> 근래에는 NV의

자기장 민감도를 증가시키기 위해 앙상블 NV(ensemble NV)에 관한 연구가 활발히 진행 중이다. 앙상블 NV에서의 주된 문제는 높아진 NV 밀도에 따라 자기장 민감도가 이론으로 예상했던 민감도에 수십 또는 수백 배 가량 미치지 못한다는 점이다. 이는 주변 불순물 및 NV 간의 작용으로 인한 것으로 자세한 내용은 Barry et al. 의 논문에서 찾을 수 있다.<sup>7</sup> 본 리뷰는 다이아몬드 종류 및 불순물에 관한 소개와 NV센터(NV<sup>-</sup>, NV<sup>0</sup> 등등) 제작 효율을 높이는 방법에 관해 논의한다. 그리고 NV-센터 기반 NMR에 관해서 간략히 논의 한다. 섹션 2 는 다이아몬드의 종류, 섹션 3은 다이아몬드 내 불순물에 관해 논의 한다. 섹션 4는 NV-센터의 효율적인 제작법 그리고 섹션 5는 NV-센터의 NMR로의 활용을 다룬다.

### 2. 다이아몬드의 종류

다이아몬드는 내부의 질소 농도에 따라 대략 5 ppm 이상이면 type I, 그 이하이면 type II 로 크게 구분한다.<sup>8</sup> Type I 경우 질소 원자가 집합체(aggregated N)로 존재하는 경우 type Ia, 단일 치환 질소(single substitutional N, N<sub>s</sub>)가 존재하면 type Ib 로 좀 더 세분화한다. 이와는 반대로 질소 농도가 낮은 type II의 경우

\* Address correspondence to: Sangwon Oh, Ultra-low Magnetic Field Team, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 34113, Republic of Korea, Tel: 82-42-604-1117; E-mail: sangwon.oh@kriss.re.kr

질소가 일반적인 불순물일 경우 type IIa, 보론(B)이 일반적인 불순물일 경우 type IIb 로 분류한다. 위 다이아몬드의 분류는 아래 표1에 정리되어 있다.

표 1.

질소 농도	주요 불순물	종류
[N] > 5 ppm	집합체 질소	Type Ia
	단일 치환 질소	Type Ib
[N] < 5 ppm	질소	Type IIa
	보론	Type IIb

자연계에 존재하는 대부분의 (> 98 %) 다이아몬드는 type I에 속하고, 천연 다이아몬드가 만들어지는 고온고압(high pressure high temperature, HPHT)의 공정을 인위적으로 재현해서 만드는 합성 다이아몬드는 일반적으로 type Ib에 속한다. 일반적인 type Ib 합성 다이아몬드 성장 조건은 5 - 9 GPs 가량의 높은 압력과 1400 - 2200 °C 높은 온도를 동시에 사용한다.<sup>9,10</sup> 그리고 성장 속도를 높이기 위해서 Fe, Ni, Mn 과 같은 전이 금속을 사용하기도 한다.<sup>9</sup> HPHT 제조 방법은 높은 온도를 사용하는 장점을 기반으로 높은 품질의 단결정을 얻을 수 있는 장점이 있다. 전위(dislocation) 농도가 100-1000/cm<sup>2</sup> 이하로 결정의 변위(strain)가 낮은 특성을 갖는다.<sup>11</sup> 하지만 위에서 언급한 전이 금속 사용으로 다이아몬드 내부에 상자성 불순물이 존재할 수 있어, 자기장 측정 등 사용에는 주의가 필요하다. 근래에 낮은 질소 농도(< 10 ppm)를 갖는 HPHT 제조 방법이<sup>12</sup> 선보였으나, 일반적으로 HPHT 다이아몬드는 100 ppm 이상의 높은 질소 농도를 갖고 그 균일도가 높지 않은 단점을 갖는다.

이러한 문제점을 개선하기 위해서 플라즈마 화학 기상증착 방법(PECVD)를 이용해 다이아몬드를 합성한다. 반도체 공정을 이용하는 관계로 5 ppb 이하로 질소 농도

조절이 가능하고, 보론(B) 등 다양한 불순물 주입이 가능하다. 다이아몬드 CVD 성장 온도는 일반적으로 600 - 900 °C 이고 주 사용 가스는 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 이다.<sup>13</sup> CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 비율은 대체적으로 0.01- 4 % 이다.<sup>13</sup> 또 다른 CVD 공법의 장점은 기존 다이아몬드 위에 추가적으로 임의의 질소 농도를 갖는 다이아몬드 층을 증착 할 수 있는 점이다. 이는 다양한 미세구조 제작 등에 활용을 될 수 있다. 하지만 HPHT 제작 기법보다 낮은 증착 온도로 인해 비교적 높은 전위 농도 10<sup>4</sup> - 10<sup>7</sup>/cm<sup>2</sup>를 갖는다.<sup>14</sup> 또한 격자 내부에 존재하는 높은 수소원자가 또 다른 불순물로 작용할 가능성이 높은 단점을 지니고 있다. 하지만 CVD 다이아몬드는 단일 광자 소스 및 양자 컴퓨터 구성에 있어서 매우 중요한 재료로 사용되고 있다.<sup>15,16</sup>

### 3. 다이아몬드 질소 불순물

다이아몬드 내부에는 성장 혹은 외부 주입 등으로 인해 다양한 불순물들이 존재한다. 표 2 에 대표적인 불순물들이 정리 되어있다.

표 2. 다이아몬드 내부 불순물<sup>10,11</sup>

불순물 종류	기저 상태 스핀	설명
Ns <sup>0</sup>	1/2	중성 단일 치환 질소
Ns <sup>+</sup>	0	양성 단일 치환 질소
V <sup>+</sup>	1/2	양성 빈자리
V <sup>0</sup>	0	GR1, ZPL = 741nm
V <sup>-</sup>	3/2	ND1, ZPL = 394 nm
NV <sup>+</sup>	0	양성 질소-빈자리
NV <sup>0</sup>	1/2	ZPL = 574 nm
NV <sup>-</sup>	1	ZPL = 637 nm
NVH <sup>-</sup>	1/2	LVM = 3123 cm <sup>-1</sup>
NVH <sup>0</sup>	0	중성 질소-빈자리-수소
V <sub>n</sub> H	1	다중 빈자리-수소

$N_nVH$		다중 질소-빈자리-수소
$SiV^-$	1/2	ZPL = 737 nm

단일 치환 질소( $N_s$ )는 일반적인 불순물 중 하나로 대기중에 존재하는 질소 혹은 진공 리크로 인해 다이아몬드 내부에 존재하게 된다. 탄소 빈자리( $V$ )는 다이아몬드 성장 시 발생하거나 임플란트 등을 통한 외부 불순물 주입을 통해 주로 발생한다. 일반적으로 높은 성장속도를 갖는 증착법 또는 질소 농도가 빈자리 불순물의 농도에 큰 영향을 끼치는 것으로 예상된다.<sup>17</sup> 이러한 빈자리 불순물은 클러스터를 형성한 후 전자를 포획하기도 한다. 이는  $NV^-$  센서 생성 효율을 떨어뜨리는 주요한 원인이기도 하다. 또한 중성 다중 빈자리( $V_n^0, n \geq 2$ )를 형성해 자기 잡음의 원인이 되기도 한다. 전자 주입을 통해 빈자리를 형성할 경우, 이중 빈자리를 만들지 않을 3.5 MeV 이하의 에너지 사용이 권고되지만, 4.6 MeV 경우에도 이중 빈자리가 발견되지 않은 보고도 있다.<sup>17,18</sup>

질소-빈자리-수소( $NVH$ ) 복합체는  $NV$  센터 생성을 방해하는 주요한 불순물 중 하나이다. 수소는 CVD 증착법 사용으로 인해 다이아몬드 격자 내부에 존재하고, 그 농도가 1000 ppm 까지 높아지기도 한다.<sup>11</sup>  $NVH$ 는 전하 수용체로  $NV$ 와 경쟁 또는  $NV$ 센터로 사용할  $N_s$ 를 사용함으로써  $NV^-$  센터 생성을 방해한다. 게다가  $NVH$ 는 상자성으로 자기노이즈를 발생시키며  $NVH$  내부의  $H$ 는 고주파수의 전기 자기 잡음을 발생시키기도 한다.<sup>19</sup> CVD 다이아몬드의 경우  $NV^-$  대비 30:1 혹은 7:1로 높은 비율로 존재한다.<sup>10,20</sup> 열 처리시 1600 °C까지 안정적이고 1800 °C 이상(2000 – 2200 °C) 가열 시 사라지지만 다른  $N_2VH^0$  혹은  $N_3VH^0$ 로 변형된다.<sup>10</sup>

#### 4. 다이아몬드 질소 빈자리 센터 제작법

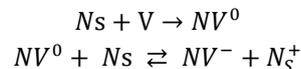
이번 섹션은 다이아몬드  $NV$  센터 형성법에 대해서 보다 자세히 논의할 예정이다. 다이아몬드 성장을 통한 고유  $NV$  센터의 농도는 수십 ppb 정도로 자기장 센서로 활용하기에는 높은 편은 아니다. 이를 개선하기 위해 다양한 원소 혹은 전자 주입 공정이 이루어지는데, 이번 섹션에서는 각 공정이 갖는 의미를 보다 심도 있게 알아본다. 각각의 공정을 설명하기 전에  $NV^-$  센터 생성 비율 ( $E_{conv}$ ) 계산식을 설명한다.<sup>11</sup>

$$E_{conv} \equiv \frac{[NV^-]}{NT}$$

$[N^T] = [N_s^0] + [N_s^+] + [NV^-] + [NV^0] + [NV^+] + [N^{other}]$ 로 표현되며,  $[N^T]$ 는 전체 질소 불순물 농도로 볼 수 있다. 그리고 전체  $NV$ 농도( $[NV^T]$ ) 중  $NV^-$ 만의 비율을 전하 상태 효율 ( $\zeta = [NV^-]/[NV^T]$ )로 정의한다.

##### 4.1 표면 처리 법

$NV^-$  센터를 생성하기 위해서는 2단계의 공정을 거치게 된다. 고온의 어닐링을 통해  $V^0$ 가 질소와 결합해  $NV^0$ 를 형성한다. 전자 도너로 작용할 추가적인  $N_s$ 가 주변에 존재한다면,  $NV^-$  센터를 만들어낼 수 있다.<sup>21</sup> 이를 요약한다면 아래와 같다.



위 식으로부터 우리는  $N_s$ 로부터 만들어낼 수 있는  $NV^-$  센터의 최대 비율은 50%인 것을 알 수 있다.

위 과정에서 고려되지 않은 점은 표면에 존재하는 전자를 포획할 수 있는 불순물 들이다. 흑연같은  $sp^2$ -탄소 교잡결합 (hybridized

carbon)된 불순물이 있다면,  $N_S$  로부터 전자를 받지 못해 낮은 NV-센터 생성 효율을 보여준다.<sup>21-23</sup> 또는 수소 단절(terminated)이 되어있는 다이아몬드 표면(p-type)은 전자 밴드 휨으로 인해 표면에 전자들이 감소(depleted)되어있다. 이 또한 NV-의 생성 효율을 낮추는 주요한 원인이다.<sup>24</sup>

표면처리를 위해 일반적으로 강력한 산화제인 황산:질산:과염소산을 1:1:1로 섞은 용액으로 (고온에서 (90-200 °C) 24 시간 또는 1 시간) 표면에 존재하는 흑연 층 또는 불순물 층을 제거한다.<sup>25</sup> 또는 황산과  $KNO_3$  혹은  $NaNO_3$ 를 혼합한 용액을 사용해서 고온에서 30 분 동안 표면에 존재하는 흑연 층을 제거할 수 있다.<sup>26</sup> 추가적으로 산소 플라즈마 혹은 오존 플라즈마를 사용해서 표면의 산소 단절 정도를 개선 시킨다.<sup>21</sup>

#### 4.2 불순물 주입 및 빈자리 제작 법

CVD 혹은 HPHT 성장을 통해 만들어진 다이아몬드들의 고유 빈자리의 농도는 수십 ppb 정도여서, 민감한 자기장 센서로 활용하기 위해서는 추가적인 빈자리 생성이 필요하다. 이는 양성자, 질소(N), 헬륨(He), 중성자, 감마광선, 전자 등 다양한 원소를 사용할 수 있다.

질소 원자 같은 경우  $N_S$  가 부족한 경우 주로 사용되는 방법이다.  $^{14}N$  ( $I = 1$ ) 인 경우 교류 자기장 측정 시 약한 하이퍼-파인 결합을 보여줘  $^{15}N$  ( $I = 1/2$ ) 보다 선호되는 편이다.<sup>26</sup> 양성자, 헬륨 및 중성자 등의 무거운 원소들은 탄소 원자와의 충돌로 인한 다이아몬드 격자 구조에 충격이 큰 관계로 NV 센터에 사용될 빈자리 생성에는 일반적으로 사용되지는 않는다. 감마광선 같은 경우 격자 구조에 대한 충격이 낮은 편이지만, 빈자리 생성 효율이 낮은 관계로 선호되는 방법은 아니다.<sup>28</sup> 전자 주입법이 단일 빈자리를 형성하는데 현재까지 알려진 방법 중 가장 효율적이다.

전자 주입 시 180 keV 이상을 사용할 시 단일 빈자리가 발견된다는 것이 보고되었고, 0.5 – 0.8 MeV 의 에너지를 사용하는 경우 발생하는 빈자리의 대부분이 단일 빈자리로 알려졌다.<sup>29-31</sup> 3 MeV 이상의 높은 에너지를 사용하는 경우 이중 빈자리 및 좀 더 복잡한 다중 빈자리가 발생되기도 한다.<sup>32</sup>

다이아몬드의 두께가 0.5 mm인 경우 1(2) MeV 2 (2.7) vacancies/e/cm가량의 빈자리( $V^0$ )가 생성되는 것으로 이론적으로 계산되어진다.<sup>33</sup> 실험적으로는 2 MeV에너지의 경우 1.3 – 1.5 vacancies/e/cm 정도 생성되어 43% 의  $V^0$ 이 생성되면서 재결합되어 사라지는 것으로 예상된다.<sup>34</sup> 그림 1 은 Schloss 의 학위 논문에서 나온 데이터를 기반으로 재구성한 그림이다. 1 MeV 에너지로  $10^{19}/cm^2$  조사할 경우 약 60 ppm의  $V^0$ 가 발생할 것으로 예상되지만, 실험적으로는 10 ppm의  $V^0$ 이 발생될 것으로 예상된다. 이는 실험 장비의 차이가 존재하는 것으로 예상되어 좀 더 면밀한 비교가 필요하다. 그리고 필요이상의  $V^0$ 의 생성은 NV-센터의 생성 효율을 감소시키는 것으로 확인된다.<sup>35,36</sup> 5 MeV 같은 높은 전자 주입 에너지를 사용할 때 발생하는 빈자리 농도가 낮은 에너지 사용시 발생하는 빈자리 농도보다 매우 낮은 것처럼 보고되는 경우가

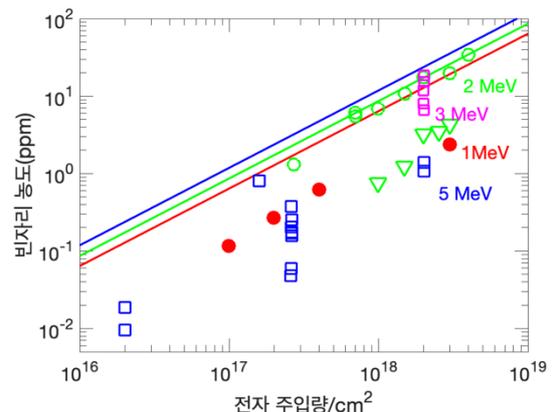


Figure 1. 전자 주입량에 따른 발생하는 빈자리 농도의 이론 및 실험결과를 비교한 그래프.<sup>11</sup>

있다. 이는 장비의 차이 혹은 GR1 또는 ND1의 흡수선 비율을 계산에서 발생하는 오차에서 기인할 수도 있다.<sup>11</sup>

#### 4.3 열처리 방법

NV<sup>-</sup> 센터를 만들기 위해서 N<sub>S</sub>와 V<sup>0</sup>의 결합이 필요하다. N<sub>S</sub>의 높은 활성화 에너지로 인해 상대적으로 낮은 활성화 에너지를 갖는 V<sup>0</sup>이 높은 온도에서의 확산을 통해 NV<sup>-</sup> 센터를 만들어 낸다. V<sup>0</sup>은 600 °C 가량에서 확산이 시작되는 것으로 알려져 있고, 실험적으로 750 °C 에서 열확산 계수는 ~1.1 nm<sup>2</sup>/s 로 측정된다.<sup>36</sup> 일반적으로 다이아몬드 표면에 생성될 수 있는 흑연 형성을 막기위해서 아르곤, 질소 가스 등과 함께 어닐링 하거나, 10<sup>-6</sup> Torr 이하의 진공도에서 어닐링을 진행한다.<sup>11</sup>

현재 일반적으로 사용하는 어닐링 방법은 다이아몬드 격자간 탄소(interstitial carbon)를 제거하기위해 400 °C 에서 4시간 가량 어닐링 후, NV<sup>-</sup> 형성을 위해 800 °C에서 4시간 어닐링을 실시한다[27]. 위에 언급한 어닐링은 일반적으로 5 % 이하의 E<sub>conv</sub>을 보여준다.<sup>34</sup>

800 °C에서의 어닐링은 효율적인 방법이지만 NV 보다 전자 친화도가 높은 이중 빈자리(divacancy, V<sub>2</sub><sup>0</sup>)등을 발생 시켜서 E<sub>conv</sub>을 낮추는 단점을 갖고 있다. 이를 해결 하고자 좀 더 높은 온도(800 - 1400 °C)에서 어닐링 연구가 진행되었다. 어닐링 온도를 높일 수록 V<sub>2</sub><sup>0</sup>, V<sub>3</sub><sup>0</sup>, V<sub>4</sub><sup>0</sup> 등의 비교적 짧은 체인을 갖는 빈자리 불순물의 농도는 감소했지만, 좀 더 긴 체인의 불순물들이 새롭게 발생하는 것을 발견하였다.<sup>38</sup> 전체 불순물의 농도는 약 1150 - 1250 °C 에서 최소가 되었다.<sup>38,39</sup> 이러한 특성을 바탕으로 어닐링을 1200 °C 에서 진행함에 따라 E<sub>conv</sub>의 비율을 14% 까지 개선 하였다.<sup>40</sup> 또한 800 °C 이상의 고온에서의 어닐링은 결맞음 시간(spin-spin relaxation time, T<sub>2</sub>)을 개선하는 것으로 보고된다.<sup>26,39</sup>

E<sub>conv</sub>을 높일 수 있는 알려진 또다른 방법 중 하나는 CVD 다이아몬드인 경우 전자 주입 전 고온 열처리를 하는 방법이다.<sup>11</sup> CVD로 제작된 다이아몬드를 1500 °C 에서 120 시간 열처리를 통해 전자 조사 전에 실시하여 다이아몬드 내부의 단일 빈자리 및 빈자리 클러스터를 제거한다. 이후 전자 조사 및 800°C 어닐링을 통해서 E<sub>conv</sub> = 30% 을 달성 하였다.<sup>11</sup>

#### 5. NMR 센서로의 응용

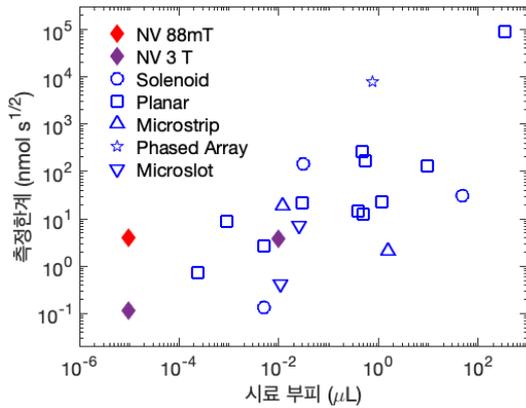
지금 까지 설명한 NV-센터는 벡터 자기장 측정 및 자기공명 측정에 매우 높은 활용성을 보여 준다. 이와 관련된 다양한 리뷰가 존재하는 관계로 자세한 내용은 해당 리뷰를 참고 바란다.<sup>5,6</sup> 이 섹션에서는 자기공명으로의 응용이 어떻게 진행되었는지에 대해서 간략히 설명하고자 한다.

NV-센터는 1997년 Gruber et al. 의 논문에서 광학기반으로 자기공명이 가능하다는 것이 처음 소개되었다.<sup>1</sup> 그 이후 2005년 Chernobrod와 Berman이 NV<sup>-</sup> 기반 자기장 측정 방법을 제안했다.<sup>41</sup> Balasubramanian et al., Talyor et al, Maze et al. 등 이 NV<sup>-</sup> 기반 나노미터 크기 공간 분해능으로 교류 자기장 측정이 가능함을 실험적으로 증명했다.<sup>2,3,42</sup>

자기장 측정 뿐만 아니라 다이아몬드 외부에 존재하는 원자핵 기반 NMR 측정 노력 또한 계속 되어오고 있다.

Mamin et al. 이 2013년에 PMMA에 존재하는 양성자 기반으로 79.5 mT에서 선폭 20 kHz 수준의 NMR 측정이 가능 함을 선보였다. 이는 기존 NMR 기술에 비해 낮은 수준의 신호대 잡음 비와 열화된 선폭을 보였지만, 나노미터 크기의 샘플을 NV 기반 NMR으로 측정이 가능함을 최초로 증명한 실험이다.<sup>43</sup> Staudacher

et al. 은 동시에  $10^4$  핵스핀만을 가지고 NV 기반 NMR을 측정(PMMA 기준 선폭 46 kHz)했다. 외부자기장은 26 mT 수준이고 XY-8 시퀀스를 이용해  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR 측정했다.<sup>4</sup>



**Figure 2.** 센서에 따른 핵자기공명 측정 한계 비교. Glenn et al. 의 Extended Data Figure 8로부터 재구성함.

위 언급한 자기공명 측정은 단일 NV를 이용하는 것으로 극미량의 시료를 측정할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 측정 시간이 매우 길고, 액체 시료를 측정하기 매우 어려운 단점을 지니고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 NV집합체(ensemble NV)를 이용한다. Glenn et al. 은 10  $\mu\text{m}$ 이상의 두꺼운 수준의 NV센터가 형성된 다이아몬드 기반으로, 10 pL의 시료로부터 NV로 측정하는 NMR을 실증했다. 1 Hz 수준의 핵자기공명 선폭을 외부자기장 88 mT에서 확보해서, NV 기반 핵자기공명이 실질적으로 사용 가능함을

보여줬다.<sup>44</sup> Smits et al.의 경우는 위 NMR 측정을 2차원까지 확대하였다.<sup>45</sup>

그림 2는 NV 기반 NMR과 일반적인 NMR 간의 시료 부피와 측정한계를 비교한다. 일반적인 NMR의 기준은 외부 자기장 14 T 기준이고 최소 측정 시료의 기준은 신호대 잡음비가 1 초 동안의 측정시 3이 되는 것을 기준으로 한다. NV 기반 NMR 데이터 중 3 T는 88 mT에서 측정된 값에 기반 예측치이고, 시료 부피가 10 nL 및 10 pL 두가지를 보여준다. 그림 2에서 알 수 있듯이 NV 기반 NMR은 극미량의 시료를 측정할 수 있어, 다량의 시료를 준비하기 어려운 신약연구 등에 큰 도움이 될 수 있을 것으로 예상된다.

## 6. 결론

이 리뷰 논문에서 다이아몬드 내부의 NV 관련 불순물에 관한 간략한 리뷰와 다양한 NV-센터의 효율적인 생성 방법에 관해 논의하였다. NV의 이론적인  $E_{\text{conv}} = 50\%$  이지만, 현실적으로 최대 30% 가량의 전환율을 보이는 것을 확인 하였다. 이는 다양한 불순물(NVH 및  $V_n^0$ )들의 존재로 인한 것을 확인하였고, 단순한 불순물들은 1200  $^{\circ}\text{C}$  이상의 열처리로 사라지지만 좀 더 복잡한 구조로 변하는 것을 확인하였다. 그리고 NV-센터 기반 NMR의 활용을 간략히 살펴 보았다. 고자장 기반 또는 다양한 핵자화를 이용한 NV-센터 NMR의 뛰어난 가능성을 확인하였다.

## Acknowledgements

This work was supported by 4-3-2 grant from Korea Research Institute of Standards and Science.

## References

1. A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. Borczyskowski, *Science* **276**, 2012 (1997)

2. G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, and C. Shin, *Nature* **455**, 648 (2008)
3. J. Taylor, P. Capellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, and P. Hemmer, *Nat. Phys.* **4**, 810 (2008)
4. T. Staudacher, F. Shi, S. Pezzagna, J. Meijer, J. Du, and C. A. Meriles, *Science* **339**, 561 (2013)
5. M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, and L. C. L. Hollenberg, *Phys. Rep.* **528**, 1 (2013)
6. L. Rondin, J. Tetienne, T. Hingant, J. Roch, P. Maletinsky, and V. Jacques, *Rep. Prog. Phys.* **77**, 056503 (2014)
7. J. Barry, J. Schloss, E. Bauch, M. Turner, C. Hart, and L. Pham, *arXiv:1903.08176v1*
8. “The element six cvd diamond handbook”, Elementsix, <https://www.e6.com>
9. “High pressure high temperature method”, Tairus, <https://www.tairus-gems.com/technologies/hpht-method>
10. C.B. Hartland, Ph. D dissertation, University of Warwick (2014)
11. J. M. Schloss, Ph. D dissertation, Massachusetts Insititute of Technology (2019)
12. A. Tallaire, V. Mille, O. Brinza, T. Thi, J. Brom, and Y. Loguinov, *Diam. Relat. Mater.* **77**, 146 (2017)
13. T. Chakraborty, F. Lehmann, J. Zhang, S. Borgsdorf, N. Wöhr, R. Remfort, V. Buck, U. Köhler, and D. Suter, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 065205 (2019)
14. J. Achard, A. Tallaire, V. Mille, M. Naamoun, O. Brinza, and A. Boussadi, *Phys. Status Solidi. A* **211**, 2264 (2014)
15. C. E. Bradley, J. Randall, M. H. Abobeih, R. C. Berrevoets, M. J. Degen, and M. A. Bakker, *arXiv:1905.02094v2*
16. B. Rose, D. Huang, Z. Zhang, P. Stevenson, and A. Tyryshkin, *Science* **361**, 60 (2018)
17. S. Dannefaer, P. Mascher, and D. Kerr, *Diam. Relat. Mater.* **1**, 407 (1992)
18. J. Barry, M. J. Turner, J. M. Schloss, D. Glenn, Y. Song, and M. D. Lukin, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **113**, 14133 (2016)
19. A. M. Edmonds, Ph.D dissertation, University of Warwick (2008)
20. A. M. Edmonds, U. D’Haenens-Johansson, R. J. Cruddace, M. Newton, K. Fu, and C. Santori, *Phys. Rev. B.* **86**, 035201 (2012)
21. L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab, F. Grosshans, F. Treussart, and B. Bergonzo, *Phys. Rev. B.* **82**, 115449 (2010)
22. K. Fu, C. Santori, P. Barclay, and R. Beausoleil, *App. Phys. Lett.* **96**, 121907 (2010)
23. Y. Chu, N. de Leon, B. Shields, B. Hausmann, R. Evans, and E. Togan, *Nano. Lett.* **14**, 1982 (2014)
24. M. Hauf, B. Grotz, B. Naydenov, M. Dankerl, S. Pezzagna, and J. Meijer, *Phys. Rev. B.* **83**, 081304 (2011)
25. J. Tisler, G. Balasubramanian, B. Naydenov, R. Kolesov, B. GrotzKorringa, and R. Reuter, *ACS. Nano* **3**, 1959 (2009)
26. J. Tetienne, R. de Gille, D. Broadway, T. Teraji, S. Lillie, and J. McCoe, *Phys. Rev. B.* **97**, 085402 (2018)
27. D. Bucher, D. Craik, M. Backlund, M. Turner, O. Dor, and D. Glenn, *Nat. Protoc.* **14**, 2707 (2019)
28. A. Collins, *New. Diam. Front. C. Tec.* **17**, 47 (2007)
29. J. Loubser J and J. Wyk, *Rep. Prog. Phys.* **41**, 1201 (1978)
30. F. Oliveira, D. Antonov, Y. Wang, P. Neumann, S. Momenzadeh, and T. Häußermann, *Nat. Commun.* **8**, 15409 (2017)
31. J. Koike, D. Parkin, and T. Mitchell, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1450 (1992)
32. D. Twitchen, S. Geoghegan, and N. Perkins, Patent WO149775, 12 29 (2010)
33. B. Campbell and A. Mainwood, *Phys. Stat. Sol.* **181**, 99 (2000)
34. V. Acosta, E. Bauch, M. Ledbetter, C. Santori, K. Fu, and P. Barclay, *Phys. Rev. B.* **80**, 115202 (2009)
35. Y. Mita, *Phys. Rev. B.* **53**, 11360 (1996)
36. S. Alsid, J. Barry, L. Pham, J. Schloss, M. O’Keeffe, and P. Cappellaro, *arXiv:1906.11406v1*

37. P. Baranov, H. Bardeleben, F. Jelezko, and J. Wrachtrup “Retrospective: Magnetic resonance studies of intrinsic defects in semiconductors”, pp. 179-211, Vienna: Springer (2017)
38. J. Lomer and A. Wild, *Radiation Effects* **17**, 37 (1973)
39. T. Yamamoto, T. Umeda, K. Watanabe, S. Onoda, M. Markham, and D. Twitchen, *Phys. Rev. B.* **88**, 075206 (2013)
40. E. Fraczek, V. Savitski, M. Dale, B. Breeze, P. Diggle, and M. Markham, *Opt. Mater. Express.* **7**, 2571 (2017)
41. B. Chernbrod and G. Berman, *J. Appl. Phys.* **97**, 014903 (2005)
42. J. Maze, P. Stanwix, J. Hodges, S. Hong, J. Taylor, and P. Cappellaro, *Nature* **455**, 644 (2008)
43. H. Mamin, M. Kim, M. Sherwood, C. Rettner, K. Ohno, and D. Awschalom, *Science* **339**, 557 (2013)
44. D. Glenn, D. Bucher, J. Lee, M. Lukin, H. Park, and R. Walsworth, *Nature* **555**, 351 (2018)
45. J. Smits, J. Damron, P. Kehayias, A. McDowell, N. Mosavian, and I. Fescenko, *Sci. Adv.* **5**, 7895 (2019)