

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРА ОПТИЧЕСКИ ДЕТЕКТИРУЕМОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ОДИНОЧНОГО NV-ДЕФЕКТА В АЛМАЗЕ В КВАНТОВОЙ СЕНСОРИКЕ СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

Н. С. Кукин<sup>1,2\*</sup>, А. Р. Мурадова<sup>1,2</sup>, А. К. Никитин<sup>1,2</sup>, А. А. Бухтияров<sup>1</sup>, А. П. Низовцев<sup>2,3</sup>,  
П. А. Семенов<sup>2</sup>, А. Н. Васильев<sup>2</sup>, Н. И. Каргин<sup>2</sup>, М. О. Смирнова<sup>2</sup>

УДК 543.422.25

<sup>1</sup> АНО “Институт инженерной физики”, Серпухов Московской обл., Россия;

e-mail: n.s.kukin@mail.ru

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

<sup>3</sup> Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

(Поступила 6 сентября 2023)

Изучена возможность использования для измерения магнитного поля NV-дефектов в алмазе при комнатной температуре на нанометровых масштабах. Для этих целей обычно применяют образцы с высокой концентрацией NV-центров, что повышает уровень сигнала, но препятствует измерению неоднородного поля в масштабах молекул или наноструктур. Измерены параметры слабого магнитного поля с учетом поля Земли посредством измерения сверхтонкой структуры спектра оптически детектируемого магнитного резонанса для калибровки и определения разрешения датчика магнитного поля на одиночном NV-дефекте.

**Ключевые слова:** NV-центр, CVD-алмаз, оптически детектируемый магнитный резонанс, сверхтонкое взаимодействие, квантовая сенсорика.

The possibility of using NV-defects in a diamond at room temperature on nanometer spatial scales to measure the magnetic field has been studied. For these purposes, samples with a high concentration of NV-centers are usually used, which increases the signal level but prevents the measurement of an inhomogeneous field in the scale of molecules or nanostructures. The parameters of a weak magnetic field have been measured taking into account the Earth's field by measuring the ultrafine structure of the optically detected magnetic resonance spectrum to calibrate and determine the resolution of a magnetic field sensor on a single NV-defect.

**Keywords:** NV-center, CVD-diamond, optically detected magnetic resonance, hyperfine interaction, quantum sensing.

**Введение.** Одна из наиболее активно развивающихся областей квантовой сенсорики — магнитометрия, в которой используются принципы квантовой механики для создания высокочувствительных прецизионных датчиков (магнитометров), способных измерять характеристики слабых магнитных полей. Это направление является мощным инструментом для применения в различных областях от фундаментальных исследований до практических приложений, включая медицину и биологию. Одним из примеров использования магнитометров служит магнитоэнцефалография (МЭГ) [1] — метод нейрофизиологического исследования, основанный на измерении параметров крайне слабых магнитных полей, генерируемых электрической активностью нейронов в мозге, где датчики помога-

## USE OF ULTRA-FINE STRUCTURE OF THE OPTICALLY DETECTED MAGNETIC RESONANCE SPECTRUM OF A SINGLE NV-DEFECT IN A DIAMOND IN QUANTUM SENSORICS OF WEAK MAGNETIC FIELDS

N. S. Kukin<sup>1,2\*</sup>, A. R. Muradova<sup>1,2</sup>, A. K. Nikitin<sup>1,2</sup>, A. A. Buhtijarov<sup>1</sup>, A. P. Nizovtsev<sup>2,3</sup>, P. A. Semenov<sup>2</sup>, A. N. Vasiliev<sup>2</sup>, N. I. Kargin<sup>2</sup>, M. O. Smirnova<sup>2</sup> (<sup>1</sup> АНО “Institute of Engineering Physics”, Serpukhov, Moscow region, Russia; e-mail: n.s.kukin@mail.ru; <sup>2</sup> National Research Nuclear University “MEPhI”, Moscow, Russia; <sup>3</sup> B. I. Stepanov Institute Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus)

ют раскрывать связи между мозговой активностью и психофизиологическими процессами, а также способствуют диагностике неврологических расстройств и мониторингу эффективности терапевтических вмешательств. Магнитометры играют существенную роль в биологических исследованиях, включая изучение различных свойств молекул и белков [2]. Примером может служить спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), которая позволяет анализировать структуру и взаимодействие молекул. В данном случае измерения параметров магнитных полей с высокой точностью, обеспечиваемые датчиками, позволяют получать информацию о молекулярной структуре и динамике, что имеет важное значение для понимания биологических процессов и разработки новых лекарственных препаратов, при этом к техническим характеристикам прецизионных датчиков предъявляются высокие требования. Важный параметр этих устройств — чувствительность, влияющая на способность регистрации слабых магнитных полей, характерных для биологических микрообъектов. Пространственное разрешение играет существенную роль, особенно в медицинских исследованиях, где точное определение источника сигнала критически важно. Работа при комнатной или близкой к комнатной температуре становится неотъемлемым условием, упрощает эксплуатацию и расширяет область применения этих датчиков.

В настоящее время предлагается множество вариантов исполнения датчиков для измерения параметров слабых магнитных полей: сверхпроводниковые (SQUID) [3], протонные, атомные [4], магнитометр с оптической накачкой [5] и др. Они обладают высокой чувствительностью к слабым магнитным полям. В работе [6] представлена реализация SQUID-магнитометра с чувствительностью  $3.0 \text{ фТл/Гц}^{1/2}$ , в [7] для магнитометра с оптической накачкой получено  $8.1 \text{ пТл/Гц}^{1/2}$ . Однако перечисленные датчики имеют ряд существенных недостатков: для обеспечения работоспособности сверхпроводящего и атомного магнитометров необходима сверхнизкая температура, что в свою очередь усложняет их использование и обслуживание и требует больших затрат. Оптические магнитометры позволяют проводить измерения с высокой пространственной разрешающей способностью, однако часто требуют дополнительного сложного оптического оборудования. Протонные магнитометры, хотя и относительно просты в использовании, могут быть менее точными по сравнению с датчиками других типов. В качестве чувствительного элемента магнитометра рассматриваются центры окраски азот-вакансия (NV) в алмазе [8].

NV-центр в алмазе — точечный дефект в кристаллической решетке алмаза, состоящий из атома азота в позиции замещения и соседней с ним вакансии. Система обладает уникальными оптическими и спиновыми свойствами, которые сохраняются при комнатной температуре [9—11]. NV-центр имеет набор дискретных энергетических уровней с эффективными переходами в видимом диапазоне спектра, которыми можно управлять посредством оптического и СВЧ-воздействия. В основе принципа работы магнитометра с NV-центром лежит эффект Зеемана — расщепление энергетических подуровней электронного спина в присутствии внешних источников магнитного поля, где величина расщепления прямо пропорциональна модулю вектора индукции внешнего магнитного поля. Как показывают эксперименты, даже очень слабые изменения внешнего магнитного поля приводят к заметным изменениям оптических свойств дефекта, которые проявляются в виде сдвига спектральных линий, соответствующих различным спиновым состояниям электрона в центре. Сдвиги регистрируются методом оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) [12], что позволяет определять параметры магнитного поля с высокой точностью. В этом проявляется одно из ключевых преимуществ NV-центра в качестве датчика — высокая чувствительность к изменениям магнитного поля, что особенно важно для биологического зондирования [13—15].

Пространственное разрешение датчика на основе одиночного NV-центра определяется в первую очередь размерами самого дефекта и составляет  $<1 \text{ нм}$  [16], что намного больше по сравнению с магнитометрами других типов. Это позволяет выполнять измерения на наномасштабных расстояниях, что делает его потенциально полезным инструментом для исследований электромагнитных свойств наноструктур. Отметим, что NV-центры в алмазе представляют собой перспективную и высокоэффективную платформу для разработки квантовых магнитометров с высокой чувствительностью к параметрам магнитного поля и хорошим пространственным разрешением в нанометровом масштабе. Потенциал их применения охватывает множество областей от фундаментальных исследований в физике и материаловедении до практических приложений в биологии, медицине и нанотехнологиях.

В настоящей работе изучены возможности создания магнитометра и определения его чувствительности измерения параметров слабых магнитных полей в нанометровых масштабах. В качестве образцов взяты искусственные алмазы с NV-центрами [16]. Дополнительное преимущество магнито-

метров с использованием одиночных NV-центров — возможность работы в нормальных условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении). Как отмечено выше, основными характеристиками магнитометров являются чувствительность и пространственное разрешение. При выборе метода необходимо подбирать наилучшее сочетание этих параметров. Ансамбль NV-центров дает большую чувствительность, но гораздо худшее пространственное разрешение по сравнению с одиночным NV-центром. Выбор одиночного NV-центра направлен на получение наилучшего пространственного разрешения, определяемого размером NV-центра (доли нанометра).

**Эксперимент.** Экспериментальная установка включает в себя конфокальный микроскоп (НТ-МДТ, Россия), в которой сформирован оптический тракт для детектирования излучения, испускаемого одиночным NV-центром. Возбуждение осуществляется источником лазерного излучения с длиной волны 532 нм. Использован монокристалл алмаза, состоящий из эпитаксиальной пленки, полученной методом газозаимного осаждения из паровой среды (CVD), и подложки, выращенной методом температурного градиента при высоком давлении (HPHT). Рост образца осуществлялся в ФГБНУ ТИСНУМ. Поперечные размеры образца 4×4 мм, толщина пленки 20 мкм, подложки 300 мкм. Возможность оптического считывания спинового состояния NV-центра в сочетании с высокой эффективностью его оптической накачки в состояние  $m_s = 0$  имеет решающее значение для использования этого дефекта в магнитометрии на основе NV-центра.

Начальный этап исследований — поиск и отбор одиночного NV-центра, для которого измерена автокорреляционная функция второго порядка  $g^{(2)}$  фотонов. Характерный вид полученного распределения (рис. 1) позволяет однозначно идентифицировать источник света как одиночный NV-центр.

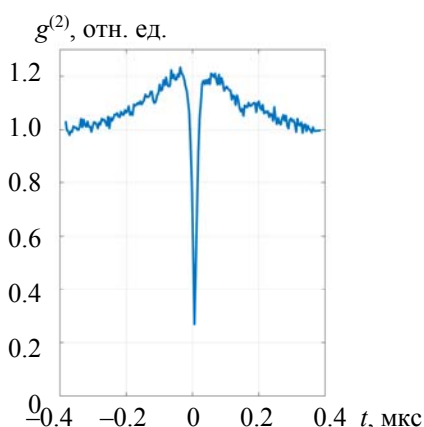


Рис. 1. Автокорреляционная функция второго порядка  $g^{(2)}$  одиночного NV-центра в исследуемом образце

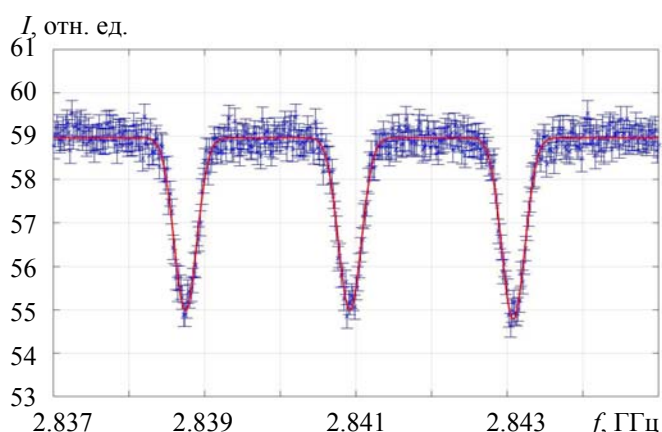


Рис. 2. Фрагмент спектра ОДМР исследуемого одиночного NV-центра

Для определения максимального разрешения получен спектр ОДМР (рис. 2). Относительная ошибка измерения интенсивности люминесценции 0.5 %, результатом фитирования является значение  $\chi^2 = 0.5$  на степень свободы. Видны три характерных пика, соответствующих сверхтонкому взаимодействию спинов электронов NV-центра со спином  $I = 1$  ядра азота  $^{14}\text{N}$ , входящего в состав NV-центра. Аппроксимирующая кривая описывается функцией:

$$f(\nu) = f_0 - C_1 \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_1)^2}{w_1^2}\right) - C_2 \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_2)^2}{w_2^2}\right) - C_3 \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_3)^2}{w_3^2}\right), \quad (1)$$

где  $C_1, C_2, C_3$  — свободные коэффициенты;  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  — центральные положения резонансных частот;  $w_1, w_2, w_3$  — полная ширина на полувысоте пиков поглощения.

Достигнутое разрешение по частоте составило  $\sigma = 180$  кГц [16]. Экспериментальная установка для измерения спектров ОДМР дополнена электромагнитом со стабилизацией тока на уровне  $10^{-4}$  для калибровки и привязки данной величины разрешения к параметрам магнитного поля. Влияние магнитного поля Земли на сверхтонкое взаимодействие спинов электронов NV-центра со спином ядра азота проявляется в спектрах ОДМР в виде дополнительного расщепления каждого из трех пиков (рис. 2) за счет эффекта Зеемана. Компенсируя это расщепление полем электромагнита, определяем

параметры электромагнитного поля Земли в точке выполнения экспериментов. Спектры ОДМР, полученные при разных токах электромагнита, представлены на рис. 3.

**Результаты и их обсуждение.** Разность частот между центральными положениями пиков резонансного поглощения, соответствующих сверхтонкому взаимодействию спина электрона NV-центра со спином ядра азота того же центра, составляет  $\sim 2.14$  МГц и не зависит от влияния внешнего магнитного поля. С учетом расстояния можно идентифицировать все центральные положения пиков в спектре ОДМР и определять их смещения в результате влияния внешнего магнитного поля.

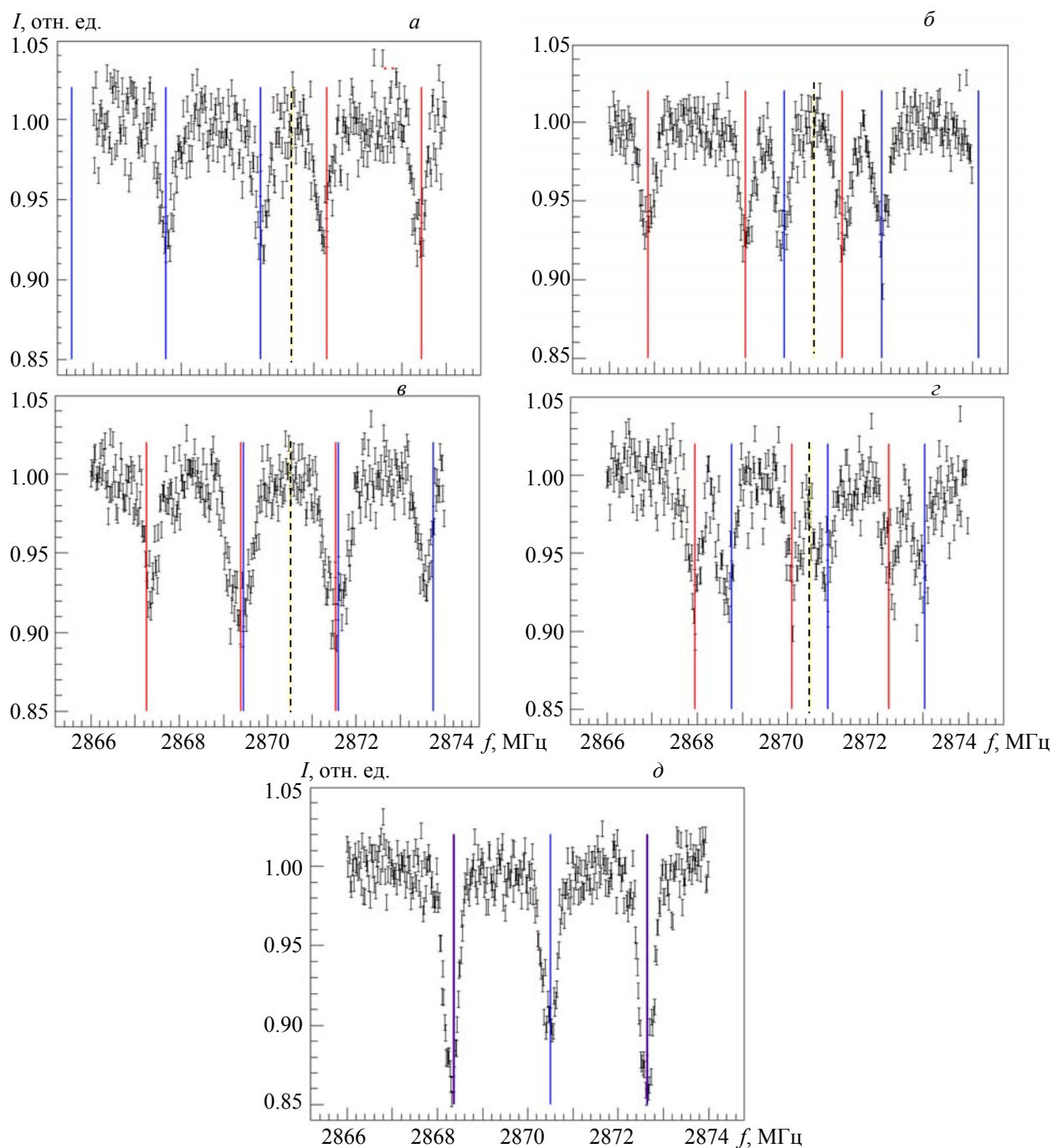


Рис. 3. Спектр ОДМР, полученный при токах электромагнита 0 (а), 70 (б), 60 (в), 50 (г) и 45 мА (д); вертикальными красными линиями отмечены положения центров пиков, соответствующих проекции спина на направление магнитного поля электромагнита  $m_s = +1$ , синими —  $m_s = -1$ , штрихпунктир — положение центрального пика поглощения

В отсутствие внешнего магнитного поля положение центрального пика поглощения спектра ОДМР 2870 МГц [17], однако в нашем эксперименте оно немного смещено вследствие зависимости от температуры окружающей среды —  $2871 \pm 1$  МГц. Эффект Зеемана в поле Земли характеризуется симметричным расщеплением энергетических переходов относительно этой частоты.

В настоящем эксперименте реализована идея компенсировать поле Земли воздействием внешнего магнитного поля, создаваемого электромагнитом. Разница по частоте в спектре ОДМР должна достичь нуля и в спектре ОДМР вместо шести пиков поглощения должно появиться три с характерной шириной  $\leq 180$  кГц. Для подтверждения данного предположения проведены измерения для тока электромагнита 50, 60 и 70 мА и зарегистрированы спектры ОДМР (рис. 3, *a—z*).

На рис. 3, *a* ширина частотного диапазона составляет 8 МГц, центральная частота, относительно которой наблюдается сверхтонкое расщепление в результате взаимодействия спинов электрона одиночного NV-центра и ядра азота, 2.870 МГц; видны четыре пика из шести возможных. На рис. 3, *b* видны пять пиков из шести; шестой пик частично просматривается справа. На рис. 3, *в* видны все шесть характерных пиков, но два пика попарно перекрывают друг друга, в результате чего их ширина больше ширины одиночных пиков. На рис. 3, *г* видны все характерные расщепленные состояния с  $m_s = +1$  и  $m_s = -1$ , обусловленные влиянием магнитного поля Земли. На рис. 3, *д* видны только три пика: центральный пик смещен из-за влияния температурного фактора на 2877 МГц, а два других располагаются симметрично относительно центрального на расстоянии 2.14 МГц.

Определение тока, компенсирующего внешнее магнитное поле, осуществлялось следующим образом. Для токов 50, 60, 70 мА разность центральных положений частот соответствующих пиков поглощения в спектре ОДМР  $\eta = -0.8, -2.2, -3$  МГц. Отрицательный знак  $\eta$  соответствует дополнительному магнитному полю, противоположному по направлению к полю Земли и большему по напряженности. Решая систему линейных уравнений, получаем зависимость  $\eta(I) = 0.13I + 5.75$ , где разность центральных положений частот пиков поглощения в спектре ОДМР составляет 130 кГц для тока 1 мА. Установлено, что при токе электромагнита 0 мА модуль вектора магнитной индукции поля Земли на широте Москвы и Московской обл. составляет  $\sim 50$  мкТл. Разность по частотам в спектре ОДМР в два раза больше полученной в [18], что вызвано, по-видимому, разными направлениями осей NV-центра относительно поля Земли. Видно, что влияние магнитного поля Земли на измерения полностью компенсируется при токе  $\sim 45$  мА (рис. 3, *д*). Полученное разрешение в спектре ОДМР 180 кГц соответствует 1 мА при данном положении магнита. Такой ток можно достаточно легко стабилизировать в несколько процентов.

**Закключение.** Определена чувствительность измерения слабых магнитных полей на нанометровых размерах пространства при комнатной температуре с помощью уникальных свойств NV-центров в искусственных алмазах, созданных в России. Верхний предел точности измерений модуля вектора магнитной индукции магнитного поля составляет  $\sim 1/16$  от поля Земли (50 мкТл на широте Москвы и Московской обл.), или  $\sim 3$  мкТл. Полученная чувствительность магнитометра на основе одиночного NV-центра в алмазе заметно уступает чувствительности атомных магнитометров, работающих как минимум на сантиметровых и на больших масштабах пространства. Также она уступает чувствительности магнитометров, работающих с использованием громоздкой криогеники при очень низких температурах. Преимущество данного магнитометра на основе одиночного NV-центра в твердотельном алмазе состоит в том, что он работает на нанометровых масштабах пространства при комнатной температуре, что требуется для медицины и биологии. В спектре оптически детектируемого магнитного резонанса использован только один из трех пиков поглощения. Использование параметров всех трех пиков сверхтонкого взаимодействия спина электрона со спином ядра азота позволяет повысить точность измерения.

Работа выполнена в АНО “Институт инженерной физики” (Серпухов Московской обл., Россия). Авторы благодарны руководству Института А. Н. Царькову, С. В. Смурову и А. И. Алатарцеву за поддержку работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-42-04416).

[1] M. W. Dale, G. W. Morley. arXiv preprint arXiv:1705.01994 (2017)

[2] F. Shi, Q. Zhang, P. Wang, H. Sun, J. Wang, X. Rong, M. Chen, C. Ju, F. Reinhard, H. Chen, J. Wrachtrup, J. Wang, J. Du. Science, **347**, N 6226 (2015) 1135—1138

[3] H. Weinstock. SQUID Sensors: Fundamentals, Fabrication and Applications, Springer Dordrecht (2012) 179—235

- 
- [4] J. Kitching, E. A. Donley. *IEEE Sens. J.*, **11**, N 9 (2011) 1749—1758
- [5] T. Tierney, N. Holmes, S. Mellor, J. D. López, G. Roberts, R. M. Hill, E. Boto, J. Leggett, V. Shah, M. J. Brookes, R. Bowtell, G. R. Barnes. *NeuroImage*, **199** (2019) 598—608
- [6] D. Drung, C. Abmann, J. Beyer, A. Kirste, M. Peters, F. Ruede, Th. Schurig. *IEEE Transact. Appl. Supercond.*, **17**, N 2 (2007) 699—704
- [7] Y. Kim, I. Savukov. *Sci. Rep.*, **6**, N 1 (2016) 24773
- [8] 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**, N 7213 (2008) 648—651
- [9] А. П. Низовцев, С. Я. Килин, F. Jelezko, I. Popa, A. Gruber, C. Tietz, J. Wrachtrup. *Опт. и спектр.*, **94**, № 6 (2003) 910—920
- [10] А. П. Низовцев, С. Я. Килин, F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, J. Wrachtrup. *Опт. и спектр.*, **99**, № 2 (2005) 248—260
- [11] J. Wrachtrup, F. Jelezko. *J. Phys.: Cond. Matter*, **18**, N 21 (2006) 807
- [12] J. L. Webb, J. D. Clement, L. Troise, S. Ahmadi, G. J. Johansen, A. Huck, U. L. Andersen. *Appl. Phys. Lett.*, **114**, N 23 (2019) 231103
- [13] I. V. Fedotov, L. V. Doronina-Amitonova, D. A. Sidorov-Biryukov, A. B. Fedotov, K. V. Anokhin, S. Ya. Kilin, K. Sakoda, A. M. Zheltikov. *Appl. Phys. Lett.*, **104** (2014) 083702
- [14] S. M. Blakley, I. V. Fedotov, S. Ya. Kilin, A. M. Zheltikov. *Opt. Lett.*, **40**, N 16 (2015) 3727—3730
- [15] S. M. Blakley, I. V. Fedotov, L. V. Amitonova, E. E. Serebryannikov, H. Perez, S. Ya. Kilin, A. M. Zheltikov. *Opt. Lett.*, **41**, N 9 (2016) 2057—2060
- [16] Н. С. Кукин, А. Р. Мурадова, А. К. Никитин, А. А. Бухтияров, П. А. Семенов, А. Н. Васильев, Н. И. Каргин, М. О. Смирнова, С. А. Терентьев, С. А. Тарелкин, Н. В. Корнилов. *ЖЭТФ*, **164**, № 6 (2023) 1—10
- [17] J. H. N. Loubser, J. A. van Wyk. *Rep. Progress Phys.*, **41**, N 8 (1978) 1201—1248
- [18] L. Robledo, L. Childress, H. Bernien, B. Hensen, P. F. A. Alkemade, R. Hanson. *Nature*, **477**, N 7366 (2011) 574—578