

УДК 538.915

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ КРАМЕРСОВО-ВЫРОЖДЕННОЙ СИСТЕМЫ $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ В МАГНИТНОМ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

А.Т. Салказанов^{1*}, С.С. Вергелес¹, А.С. Гусев¹, М.М. Калошин¹, Н.С. Кукин¹,
Р.Е. Маргушин¹, Н.И. Каргин¹, А.П. Низовцев^{1,2}

¹Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, 115409, Россия

²Институт физики НАН Беларуси, Минск, 220072, Беларусь

*email: atsalkazanov@mephi.ru

Поступила в редакцию: 16.07. 2024

После доработки: 27.07. 2024

Принята к публикации: 30.07. 2024

В данной работе проводится исследование трехспиновой системы $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$, которая включает электронный спин NV-центра и ядерные спины атомов ^{13}C и ^{14}N . В этой системе наблюдается двукратное вырождение энергетических уровней в нулевом магнитном поле (вырождение Крамерса) из-за инвариантности спинового гамильтониана к обращению времени. Для исследования влияния магнитного и электрического поля на энергетические уровни системы было проведено моделирование спектров оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) этой гибридной квантовой системы в рамках метода спин-гамильтониана при одновременном воздействии на систему магнитного и электрического или внутрикристаллического поля. Построенная модель хорошо согласуется с экспериментальным спектром ОДМР одиночного комплекса $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$, локализованном в образце сверхчистого алмаза с помощью конфокального микроскопа. По расщеплению спектра ОДМР в нулевом магнитном поле и по данным квантово-химического моделирования было определено, что атом ^{13}C расположен в третьей координационной сфере NV-центра, и соответствующий этому положению тензор сверхтонкого взаимодействия электронного спина NV-центра и ядерного спина изотопа углерода ^{13}C использовался в модели. В результате численные расчеты показали, что вырождение снимается только магнитным полем, независимо от наличия какого-либо электрического (кристаллического) поля, что делает данную квантовую систему перспективной для магнитометрии.

Ключевые слова: NV-центр, изотоп ^{13}C , алмаз, вырождение Крамерса, магнитометрия.

DOI: 10.26583/vestnik.2024.346

EDN FJRWRD

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается большой прогресс в области применения одиночных NV-центров (центр азот-вакансия) в алмазе и их комплексов с ядерными спинами в качестве квантовых сенсоров с нанометровым пространственным разрешением [1]. Измерения проводятся путем анализа спектров оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР), поскольку резонансные частоты чувствительны к магнитным и электрическим полям, а также к температуре и давлению. На данный момент наибольшее развитие получила магнитометрия с помощью NV-центров [2, 3].

Одной из проблем магнитометрии на основе NV-центров в алмазе является необходимость учитывать влияние на NV-сенсоры электрического внутрикристаллического поля, которое в

реальных кристаллах алмаза может быть довольно сильным вследствие наличия дефектов кристаллической структуры, приводящих к появлению напряжений в кристалле [4]. В этой связи актуальной является проблема различения вкладов магнитного и электрического полей при анализе спектров ОДМР NV-центра, используемого в качестве сенсора. Для этой цели в качестве сенсоров в работах [5, 6] было предложено использовать крамерсово-вырожденные спиновые системы [7], т.е. системы с полужелтым спином, состояния которых являются дважды вырожденными в присутствии электрического/кристаллического поля, и это вырождение снимается только магнитным полем. Одной из таких систем является гибридная квантовая система $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$, которая представляет собой NV-центр со спином $S = 1$, сверхтонко связанный с изотопом ^{13}C (с ядерным спином

первый элемент – это электронный спин NV-центра – m_S ; второй элемент – ядерный спин ^{14}N – $m_I^{14}\text{N}$; третий элемент – это спин ^{13}C – $m_I^{13}\text{C}$.

Далее рассчитываются вероятности переходов, между различными состояниями $|\Psi_\alpha\rangle$ индуцируемые СВЧ магнитным полем. Вероятность магнитного дипольного перехода между этими состояниями определяется следующим выражением:

$$P_{if} \sim \left| \langle \Psi_i | H_{\text{СВЧ}} | \Psi_f \rangle \right|^2. \quad (4)$$

Данные переходы можно описать кривой Лоренца, приняв амплитуду равной P_{if} и ширину линий равной σ , которая определяется условиями эксперимента (качество алмаза, мощность лазера и СВЧ-излучения и т.д.) [8]. Таким образом, зависящая от частоты амплитуда перехода между состоянием $|\Psi_i\rangle$ и состоянием $|\Psi_f\rangle$, индуцируемая СВЧ-полем с частотой ν , равна:

$$P_{i,f}(\nu) = \frac{P_{i,f} \sigma^2}{4 \left[(\nu - |\nu_f - \nu_i|)^2 + \frac{\sigma^2}{4} \right]}. \quad (5)$$

Результирующая вероятность перехода на определенной частоте СВЧ-поля получается суммированием вероятностей всех возможных переходов, рассчитанных на этой частоте $T(\nu) = \sum_{i,f} T_{i,f}(\nu)$. Поскольку состояния $m_S = \pm 1$ и $m_S = 0$ демонстрируют различные интенсивности флуоресценции, вероятность P_{if} пропорциональна контрасту ОДМР.

Для теоретического анализа использована система, которая была нами экспериментально исследована в работе [9], где измерения проводились в условиях магнитного поля Земли 0.5 Гс на широте Москвы и Московской области [10]. К сожалению, обсуждаемые здесь эффекты тогда не могли быть исследованы вследствие невысокого спектрального разрешения в ОДМР, обусловленного качеством использованного образца алмаза.

Экспериментально измеренный спектр ОДМР демонстрирует сверхтонкое расщепление ~ 12 МГц состояний с проекцией $m_S = \pm 1$, которое согласно базе данных из работы [11] соответствует расположению ^{13}C в третьей координатной сфере вакансии, имеющей оди-

наковые характеристики сверхтонкого взаимодействия.

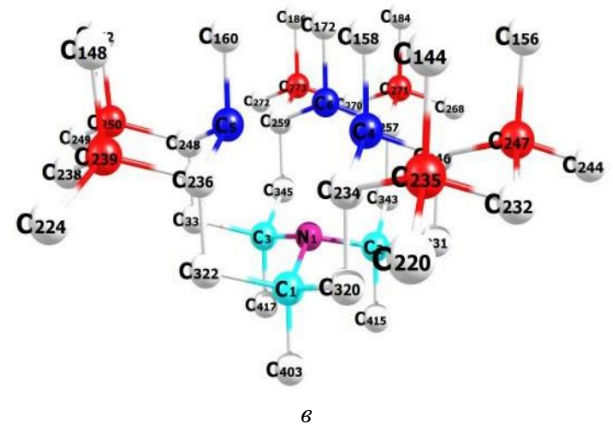
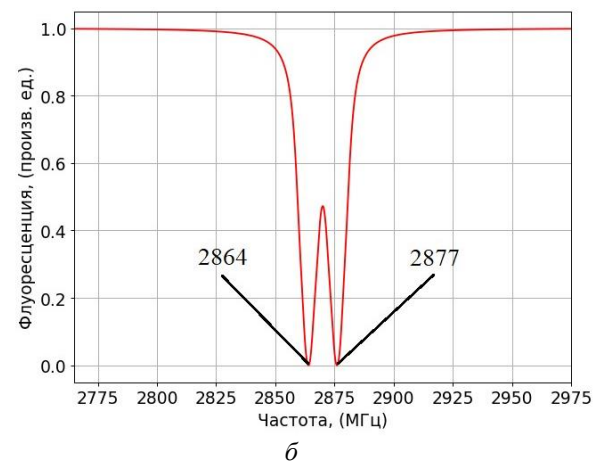
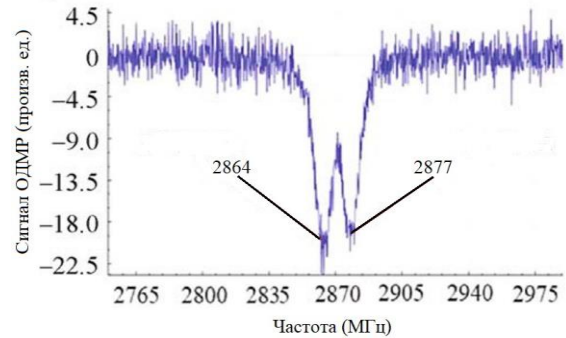


Рис. 1. Экспериментальный спектр ОДМР в поле Земли 0.5 Гс (а); моделирование эксперимента (б); фрагмент изученного в [11] кластера $\text{C}_{510}[\text{NV}]\text{H}_{252}$ (в), в котором третьи соседи вакансии C_{235} , C_{239} , C_{247} , C_{250} , C_{271} и C_{273} выделены красным цветом, атом азота N_1 NV-центра обозначен фиолетовым цветом, ближайшие к нему атомы C_1 , C_2 , C_3 – голубым, а ближайшие к вакансии NV-центра атомы углерода C_4 , C_5 , C_6 – синим

Для определенности можно рассмотреть положение C_{239} в алмазном кластере $\text{C}_{510}[\text{NV}]\text{H}_{252}$ (рис. 1,в). В работе [11] тензора СТВ рассчитывались в одной системе координат, где ось Z

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ КРАМЕРСОВО-ВЫРОЖДЕННОЙ СИСТЕМЫ $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ В МАГНИТНОМ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

совпадает с осью квантования NV-центра, а X и Y брались произвольно. Поэтому для исследования комплекса $\text{NV}-^{13}\text{C}$ в магнитном и электрическом поле, необходимо соответствующий тензор СТВ для положения C_{239} преобразовать в систему координат, где ось Z совпадает с направлением оси квантования NV-центра, а оси X и Y выбраны так, чтобы плоскость XZ проходила через ось NV-центра и через атом ^{13}C . Преобразованная матрица имеет вид

$$A_{\text{KL}}^{(239)} = \begin{bmatrix} 15.755 & -0.97454 & -1.1264 \\ -0.97454 & 12.373 & 0.4052 \\ -1.1264 & 0.4052 & 12.374 \end{bmatrix} \quad (6)$$

Данный тензор использовался в качестве $A_{\text{KL}}^{13\text{C}}$ в (1). В результате, как можно видеть из рис. 1, б, модель хорошо описывает эксперимент. И далее для теоретического анализа будет использоваться этот же тензор СТВ.

КОМПЛЕКС $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Для анализа можно рассмотреть влияние магнитного и электрического поля на энергетические уровни комплекса $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$.

На рис. 2 приведена зависимость энергетических уровней при $m_s = \pm 1$ в зависимости от осевого магнитного поля и при наличии не осевого электрического поля 300 кВ/см. Энергетические уровни дважды вырождены, и это вырождение снимается только магнитным полем, вне зависимости от приложенного поперечного электрического поля, что согласуется с теоремой Крамерса.

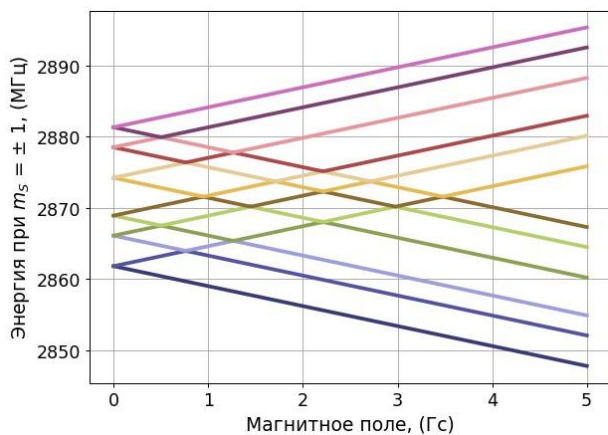


Рис. 2. Зависимость энергетических уровней комплекса $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ в зависимости от магнитного поля B_{\parallel} и электрического поля $E_{\perp} = 300$ кВ/см

На рис. 3 приведены теоретически рассчитанные спектры ОДМР при трех различных осевых магнитных полях и при наличии поперечного электрического поля. На спектрах видно, что уже слабое магнитное поле Земли (типично ~ 0.5 Гс) приводит к расщеплению резонансных линий ОДМР, что можно использовать для его измерения, предварительно отградуировав датчик на влияние внутрикристаллических полей.

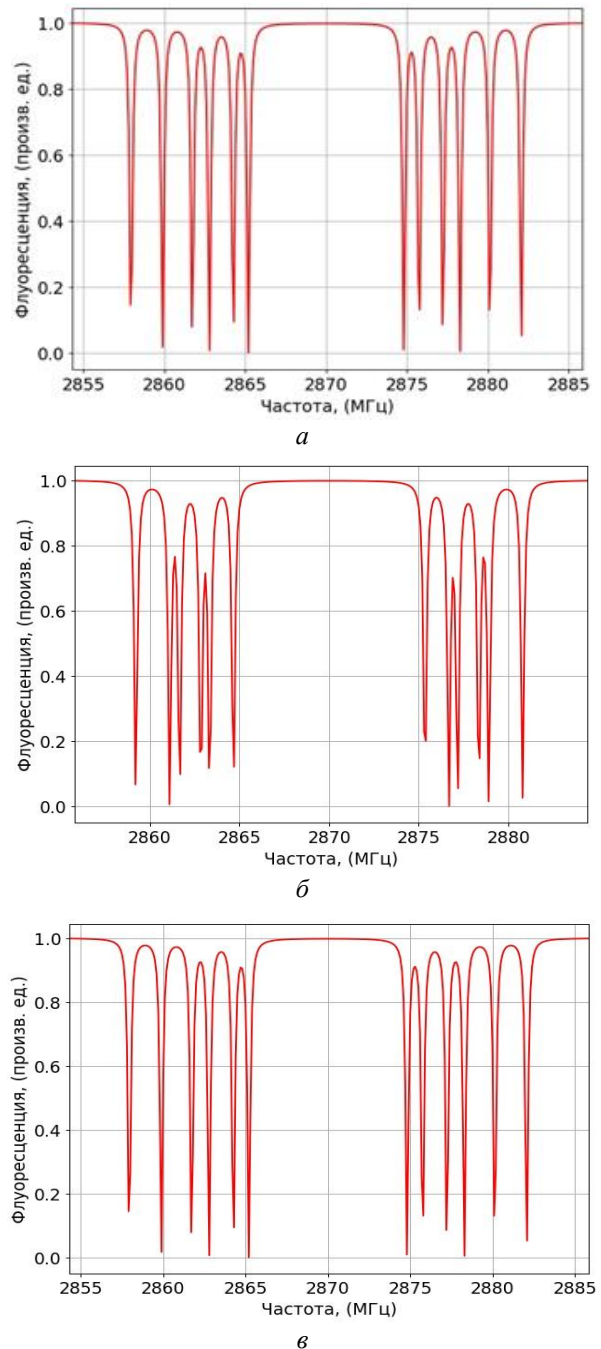


Рис. 3. Спектры ОДМР при трех различных магнитных полях и поперечном электрическом поле $E_{\perp} = 300$ кВ/см: а) $B_{\parallel} = 0$; б) $B_{\parallel} = 0.5$ Гс; в) $B_{\parallel} = 1$ Гс

Непосредственно для измерения магнитного поля можно использовать теоретически рассчитанные резонансные частоты ОДМР и экспериментально измеренный спектр. Для этого можно применять итерационный алгоритм и функционал [12]:

$$Q(B) = \sum_i |v_{i_T} - v_{i_E}|,$$

где измеряемое магнитное поле является параметром аппроксимации B ; v_{i_T} – теоретически рассчитанная резонансная частота; v_{i_E} – экспериментально измеренная резонансная частота. Перебирая в модели различные значения B , можно подогнать расчетные спектры под эксперимент, и найти искомую величину магнитного поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, численные расчеты показали, что комплекс $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ позволяет разделять эффекты от магнитного и электрического поля. Измерив для некоторого определенного центра спектры ОДМР, при наличии известного магнитного поля и проинтерпретировав их теоретически, можно найти компоненты действующих на этот центр внутрикристаллических полей которые далее можно использовать для измерения неизвестного магнитного поля с использованием модели и итерационного алгоритма.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение о предоставлении из федерального бюджета гранта на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития № 075-15-2024-556 от «25» апреля 2024 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Du J. Shi F., Kong X., Jelezko F., Wrachtrup J. Single-molecule scale magnetic resonance spectroscopy using quantum diamond sensors // *Reviews of Modern Physics*, 2024. V. 96. № 2. Article ID 025001.
2. Barry J.F., Schloss J.M., Bauch E., Turner M.J., Hart C.A., Pham L.M., Walsworth R.L. Sensitivity Optimization for NV-Diamond Magnetometry // *Reviews*

of Modern Physics, 2020. V. 92. № 1. Article ID 015004.

3. Stürner F.M., Brenneis A., Buck T., Kassel J., Rölver R., Fuchs T., Savitsky A., Suter D., Grimmel J., Hengesbach S., Förtsch M., Nakamura K., Sumiya H., Onoda S., Isoya J., Jelezko F. Integrated and Portable Magnetometer Based on Nitrogen-Vacancy Ensembles in Diamond // *Advanced Quantum Technologies*, 2021. V. 4. Article ID 2000111.

4. Udvarhelyi P., Shkolnikov V.O., Gali A., Burkard G., Pályi A. Spin-strain interaction in nitrogen-vacancy centers in diamond // *Physical Review B*, 2018. V. 98. Article ID 075201.

5. Nizovtsev A.P., Kilin S.Ya., Pushkarchuk A.L., Pushkarchuk V.L., Kutsen S. Kramers Degenerated Spin Systems «NV Center+Few Proximal ^{13}C Nuclei» in Diamond for Single-Spin Magnetometry // *Nonlinear Phenomena in Complex Systems*, 2011. V. 14. P. 319.

6. Nizovtsev A.P., Kilin S.Ya., Pushkarchuk A.L., Kuten S.A. Kramers-degenerated NV+ ^{13}C spin systems in diamond: analytical description // *Proc. SPIE 8699, Saratov Fall Meeting 2012: Optical Technologies in Biophysics and Medicine XIV; and Laser Physics and Photonics XIV*, 86990T (26 February 2013).

7. Kramers H.A. General theory of paramagnetic rotation in crystals // *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 1930. V. 33. P. 959.

8. Dréau A., Lesik M., Rondin L., Spinicelli P., Arcizet O., Roch J.-F., Jacques V. Avoiding power broadening in optically detected magnetic resonance of single NV defects for enhanced DC-magnetic field sensitivity // *Physical Review B*, 2011. V. 84. № 19. Article ID 195204.

9. Низовцев А.П., Кукин Н.С., Мурадова А.Р., Семенов П.А., Салказанов А.Т., Смирнова М.О., Пушкарчук А.Л., Васильев А.Н., Каргин Н.И., Кулин С.Я. Векторная магнитометрия с помощью одиночного комплекса NV- ^{13}C в алмазе // *Журнал прикладной спектроскопии*, 2022. Т. 89. № 6. С. 807.

10. Кукин Н.С., Мурадова А.Р., Никитин А.К., Бухтияров А.А., Низовцев А.П., Семенов П.А., Васильев А.Н., Каргин Н.И., Смирнова М.О. Использование сверхтонкой структуры спектра оптически детектируемого магнитного резонанса одиночного NV-дефекта в алмазе в квантовой сенсорике слабых магнитных полей // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2023. Т. 90. № 6. С. 850–855.

11. Nizovtsev A.P., Kilin S.Ya., Pushkarchuk A.L., Pushkarchuk V.A., Kuten S.A., Zhikol O.A., Schmitt S., Uden T., Jelezko F. Non-flipping ^{13}C spins near an NV center in diamond: hyperfine and spatial characteristics by density functional theory simulation of the C510[NV]H252 // *New Journal of Physics*, 2018. V. 20. № 2. Article ID 023022.

12. Jiang F.-J., Ye J.-F., Jiao Z., Huang Z.-Y., Lv H.-J. Estimation of vector static magnetic field by a nitrogen-vacancy center with a single first-shell ^{13}C nuclear (NV- ^{13}C) spin in diamond // *Chinese Physics B*, 2018. V. 27. № 5. Article ID 057601.

INVESTIGATION OF THE ENERGY LEVELS OF THE KRAMERS DEGENERATE $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ SYSTEM IN A MAGNETIC AND ELECTRIC FIELD

A.T. Salkazanov^{1*}, S.S. Vergeles¹, A.S. Gusev¹, M.M. Kaloshin¹, N.S. Kukin¹,
R.E. Margushin¹, N.I. Kargin¹, A.P. Nizovtsev^{1,2}

¹National Research Nuclear University «MEPhI», Moscow, 115409, Russia

²Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus

*email: atsalkazanov@mephi.ru

Received July 16, 2024; revised July 27, 2024; accepted July 30, 2024

This work investigates the three-spin system $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$, which includes the electronic spin of the NV center and the nuclear spins of the ^{13}C and ^{14}N atoms. In this system, a twofold degeneracy of the energy levels is observed in zero magnetic field (Kramers' degeneracy) due to the time-reversal symmetry of the spin Hamiltonian. To study the influence of magnetic and electric fields on the energy levels of the system, optically detected magnetic resonance (ODMR) spectra of this hybrid quantum system were simulated within the framework of the spin Hamiltonian method under the simultaneous influence of magnetic and electric or intracrystalline fields. The constructed model agrees well with the experimental ODMR spectrum of a single $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$ complex localized in an ultrapure diamond sample using a confocal microscope. Based on the ODMR spectrum splitting in zero magnetic field and quantum chemical modeling data, it was determined that the ^{13}C atom is located in the third coordination sphere of the NV center. The corresponding hyperfine interaction tensor between the electronic spin of the NV center and the nuclear spin of the ^{13}C isotope was used in the model. As a result, numerical calculations showed that the degeneracy is lifted only by the magnetic field, regardless of the presence of any electric (crystalline) field, making this quantum system promising for magnetometry.

Keywords: NV-center, ^{13}C isotope, diamond, Kramers degeneracy, magnetometry.

REFERENCES

1. Du J. Shi F., Kong X., Jelezko F., Wrachtrup J. Single-molecule scale magnetic resonance spectroscopy using quantum diamond sensors. *Reviews of Modern Physics*, 2024. Vol. 96. No. 2. Article ID 025001.
2. Barry J.F., Schloss J.M., Bauch E., Turner M.J., Hart C.A., Pham L.M., Walsworth R.L. Sensitivity Optimization for NV-Diamond Magnetometry. *Reviews of Modern Physics*, 2020. Vol. 92. No. 1. Article ID 015004.
3. Stürner F.M., Brenneis A., Buck T., Kassel J., Röfver R., Fuchs T., Savitsky A., Suter D., Grimm J., Hengesbach S., Förtsch M., Nakamura K., Sumiya H., Onoda S., Isoya J., Jelezko F. Integrated and Portable Magnetometer Based on Nitrogen-Vacancy Ensembles in Diamond. *Advanced Quantum Technologies*, 2021. Vol. 4. Article ID 2000111.
4. Udvarhelyi P., Shkolnikov V.O., Gali A., Burkard G., Pályi A. Spin-strain interaction in nitrogen-vacancy centers in diamond. *Physical Review B*, 2018. Vol. 98. Article ID 075201.
5. Nizovtsev A.P., Kilin S.Ya., Pushkarchuk A.L., Pushkarchuk V.L., Kutsen S. Kramers Degenerated Spin Systems «NV Center+Few Proximal ^{13}C Nuclei» in Diamond for Single-Spin Magnetometry. *Nonlinear Phenomena in Complex Systems*, 2011. Vol. 14. P. 319.
6. Nizovtsev A.P., Kilin S.Ya., Pushkarchuk A.L., Kuten S.A. Kramers-degenerated NV+ ^{13}C spin systems in diamond: analytical description. *Proc. SPIE 8699, Saratov Fall Meeting 2012: Optical Technologies in Biophysics and Medicine XIV; and Laser Physics and Photonics XIV*, 86990T (26 February 2013).
7. Kramers H.A. General theory of paramagnetic rotation in crystals. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 1930. Vol. 33. P. 959.
8. Dréau A., Lesik M., Rondin L., Spinicelli P., Arcizet O., Roch J.-F., Jacques V. Avoiding power broadening in optically detected magnetic resonance of single NV defects for enhanced DC-magnetic field sensitivity. *Physical Review B*, 2011. Vol. 84. No.19. Article ID 195204.
9. Nizovtsev A.P., Kukin N.S., Muradova A.R., Semenov P.A., Salkazanov A.T., Smirnova M.O., Pushkarchuk A.L., Vasiliev A.N., Kargin N.I., Kilin S.Ya. Vector Magnetometry Using a Single NV- ^{13}C Complex in Diamond. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2022. Vol. 89. No. 6. P. 807.

10. *Kukin N.S., Muradova A.R., Nikitin A.K., Bukhtiyarov A.A., Nizovtsev A.P., Semenov P.A., Vasiliev A.N., Kargin N.I., Smirnova M.O.* Utilization of the Hyperfine Structure of the Optically Detected Magnetic Resonance Spectrum of a Single NV Defect in Diamond for Quantum Sensing of Weak Magnetic Fields. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2023. Vol. 90. No. 6. Pp. 850–855.

11. *Nizovtsev A.P., Kilin S.Ya., Pushkarchuk A.L., Pushkarchuk V.A., Kuten S.A., Zhikol O.A., Schmitt S.,*

Unden T., Jelezko F. Non-flipping ^{13}C spins near an NV center in diamond: hyperfine and spatial characteristics by density functional theory simulation of the C510[NV]H252. *New Journal of Physics*, 2018. Vol. 20. No. 2. Article ID 023022.

12. *Jiang F.-J., Ye J.-F., Jiao Z., Huang Z.-Y., Lv H.-J.* Estimation of vector static magnetic field by a nitrogen-vacancy center with a single first-shell ^{13}C nuclear (NV- ^{13}C) spin in diamond. *Chinese Physics B*, 2018. Vol. 27. No. 5. Article ID 057601.