

**А. П. Низовцев<sup>1</sup>, С. Я. Килин<sup>1</sup>, А. Л. Пушкарчук<sup>2</sup>, С. А. Кутень<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь

<sup>3</sup>НИИ ядерных проблем БГУ, Минск, Беларусь

## **NV ЦЕНТРЫ В АЛМАЗЕ ДЛЯ КВАНТОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ**

### **Введение**

Возможность создавать, контролировать и считывать когерентные состояния многоспиновых систем в твердых телах принципиально важна для создания масштабируемых приложений для квантовой обработки информации, квантовой магнитометрии, метрологии и т. п. (см., например, [1, 2]). Для этих целей особенно перспективными являются системы взаимодействующих электронных и ядерных спинов, в которых электроны играют роль «быстрых» кубит и могут использоваться в качестве интерфейсов с «летающими» кубитами – фотонами, а ядерные спины («медленные» кубиты) могут хранить квантовую информацию в течение долгого времени благодаря их исключительно высокой изоляции от окружения.

Наиболее успешным представителем таких систем является отрицательно заряженный центр окраски «азот-вакансия» (NV-центр) в алмазе (см., например, обзоры [3, 4]), электронный спин  $S=1$  которого

в основном триплетном электронном состоянии сверхтонко взаимодействует с ядерным спином  $I^{(N)}=1$  атома  $^{14}\text{N}$ , принадлежащего данному NV центру, и, потенциально, с соседними ядерными спинами  $I^{(C)}=1/2$  изотопических атомов  $^{13}\text{C}$ , распределенных случайно в решетке алмаза и замещающих бесспиновые атомы  $^{12}\text{C}$  с вероятностью 1,1%. Возможность детектирования индивидуальных ядерных спинов в алмазе на основе использования явления оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) была продемонстрирована еще в 2004 году [5] для ядерных спинов атомов  $^{13}\text{C}$ , которые были расположены в ближайших к вакансии узлах решетки алмаза. Позже благодаря разработке динамических методов подавления дефазировки электронного спина NV центра, вызванной стохастической динамикой спинового окружения (см., например, [6]), стало возможным наблюдать электронно-ядерные спиновые системы NV- $^{13}\text{C}$ , в которые входили достаточно удаленные от NV центра одиночные ядерные спины  $^{13}\text{C}$  (см., в частности, работы [7–12]), связанные с ним сравнительно слабым сверхтонким взаимодействием (СТВ). В настоящее время можно считать хорошо отработанными методы инициализации, когерентного манипулирования и измерения состояний электронно-ядерных спиновых систем  $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$  с целью их использования в качестве квантовых регистров и квантовой памяти, а также для реализации квантовой коррекции ошибок, квантовой метрологии и т.п. Для всех этих приложений необходимо детально знать характеристики СТВ и понимать динамику электронно-ядерных спиновых систем NV- $^{13}\text{C}$  под действием как СТВ, так и под влиянием внешних воздействий, которыми обычно являются импульсные микроволновые и радиочастотными поля, с помощью которых реализуется когерентное манипулирование состояниями электронного и ядерных спинов.

В экспериментах с одиночными спиновыми системами  $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}$  стандартно используются методы ОДМР, обеспечивающие повышение чувствительности на 7 порядков по сравнению с обычным методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Альтернативным способом определения характеристик СТВ является использование современных методов компьютерного моделирования, позволяющих рассчитать пространственные, электронные и спиновые характеристики наноразмерных кластеров или суперячеек алмаза, содержащих NV центры, и, в частности, найти характеристики СТВ для различных систем NV- $^{13}\text{C}$ , отличающихся взаимным расположением электронного и ядерного спинов. Недавно такой систематический расчет полных матриц  $A_{KL}$ , описывающих СТВ электронного спина NV центра с раз-

личным образом расположенными ядерными спинами  $^{13}\text{C}$ , был выполнен в наших работах [13, 14] посредством моделирования методом функционала плотности пассивированных водородом кластеров алмаза  $\text{C}_{291}[\text{NV}]\text{-H}_{172}$  и  $\text{C}_{510}[\text{NV}]\text{-H}_{252}$ , содержащих NV центр. Используя полученные расчетные данные в спин-гамильтонианах конкретных систем  $\text{NV-}^{13}\text{C}$ , можно рассчитать практически без подгоночных параметров различные экспериментально наблюдаемые характеристики и зависимости, а также предсказывать оптимальные условия для получения нужных результатов при постановке планируемых экспериментов.

В частности, в [13] было показано, что вследствие симметрии центра в кластерах имеются «семейства» эквивалентных положений атомов  $^{13}\text{C}$ , содержащие 3 или 6 таких положений, демонстрирующие практически одинаковые характеристики СТВ. Используя метод спин-гамильтониана, мы рассчитали величину связанного с СТВ расщепления состояний с проекциями электронного спина  $m_s = \pm 1$  для всех возможных систем  $\text{NV-}^{13}\text{C}$  в кластере. Следует отметить, что эти величины, измеряемые экспериментально, являются характерными для каждого семейства и поэтому могут использоваться для идентификации систем  $\text{NV-}^{13}\text{C}$ . В [13] было показано, что такой подход позволяет количественно (и практически без подгоночных параметров) описать экспериментальные данные работы [8], где были систематически измерены величины СТВ расщеплений для 400 различных систем  $\text{NV-}^{13}\text{C}$ , а также промоделировать различные наблюдаемые спектры ОДМР в присутствии внешнего магнитного поля различной величины для одной из таких систем.

Для большинства приложений желательно использовать системы  $\text{NV-}^{13}\text{C}$ , в которых ядерные спины имеют максимально большое время когерентности. Одним из важных механизмов нарушения когерентности ядерных спинов (особенно в изотопически чистом алмазе) являются их стохастические перевороты, инициируемые анизотропной составляющей СТВ, описываемой недиагональными элементами матрицы  $A_{\text{KL}}$  СТВ. Такие чрезвычайно стабильные спиновые системы  $\text{NV-}^{13}\text{C}$  были обнаружены недавно экспериментально в работах [9, 10] в результате рутинного перебора огромного количества различных систем  $\text{NV-}^{13}\text{C}$  (например, в работе [9] было исследовано около 3300 различных систем  $\text{NV-}^{13}\text{C}$  в изотопически чистом алмазе с содержанием 0,2%  $^{13}\text{C}$ , в результате чего были найдены всего лишь две различные стабильные системы  $\text{NV-}^{13}\text{C}$ , в которых вероятности переворотов ядерного спина  $^{13}\text{C}$  были достаточно малы). До недавнего

времени считалось, что стабильными являются только NV-<sup>13</sup>C системы с расположением ядерного спина <sup>13</sup>C на оси симметрии C<sub>3v</sub>NV центра, поскольку их матрица СТВ является диагональной и ось квантования ядерного спина всегда параллельна оси NV центра. В [14] на основе выполненного систематического расчета индуцированных СТВ скоростей переворотов ядерных спинов в кластере C<sub>510</sub>[NV]-H<sub>252</sub> было предсказано наличие большого количества «неосевых» стабильных систем NV-<sup>13</sup>C, в которых ядерные спины <sup>13</sup>C расположены в бислое алмаза, перпендикулярном оси NV центра. Для одной из таких систем сделанные предсказания о ее характеристиках были подтверждены экспериментально [14]. Следует отметить, что в настоящее время уже апробированы методы выращивания слоистых алмазных структур, содержащих NV центры и тонкие слои изотопического углерода <sup>13</sup>C [15].

Согласно сделанным в [14] предсказаниям, для большинства систем в кластере C<sub>510</sub>[NV]-H<sub>252</sub> анизотропная составляющая СТВ, описываемая недиагональными элементами матрицы СТВ A<sub>KL</sub>, не является малой. Это обстоятельство можно использовать для более быстрого когерентного манипулирования состояниями ядерных спинов <sup>13</sup>C в системах NV-<sup>13</sup>C, в которых обычно манипулирование электронным спином NV центра осуществляется с помощью коротких импульсов микроволнового излучения (~2-3 ГГц), а ядерным спином <sup>13</sup>C – с помощью радиочастотных импульсов, имеющих существенно большую длительность вследствие малости магнито-дипольного переходного момента для ядерного спина. В [16, 17] на основе численного моделирования нестационарной динамики систем NV-<sup>13</sup>C под действием микроволновых импульсов было показано, что можно эффективно манипулировать ядерными состояниями системы, используя только импульсные микроволны, обладающие характеристиками (отстройка частоты и частота Раби), при которых имеют место резонансы в спиновой системе, «одетой» микроволнами. Используя рассчитанные матрицы СТВ, мы численно проанализировали динамику ряда конкретных спиновых систем NV-<sup>13</sup>C и нашли оптимальные характеристики микроволнового импульса, реализующего с высокой вероятностью (~ 1) переворот ядерного спина <sup>13</sup>C. Показано, что численные результаты хорошо коррелируют с полученными аналитическими формулами.

Недавно была предложена [18, 19] и, отчасти, реализована [20] идея получения наноразмерных алмазов с NV центрами, в которых в качестве затравки в процессе роста алмаза используются молекулы

азаадамантиана  $C_9H_{15}N$ , получающиеся из молекул адамантана  $C_{10}H_{16}$  замещением одного из атомов углерода атомом азота, или молекулы метил-азаадамантиана, в которых метильная группа  $CH_3$  может присоединяться к различным атомам углерода азаадамантиана. Химическими методами можно создавать такие прекурсоры с замещением в них в определенных позициях обычных бесспиновых атомов  $^{12}C$  изотопическим углеродом  $^{13}C$ . Реализация этой идеи позволит выращивать нанокристаллы алмаза, содержащие спиновые системы  $NV-^{13}C$  с заданным расположением ядерных спинов  $^{13}C$  относительно  $NV$  центра. Контролировать результаты такого роста и устанавливать корреляции полученных спиновых систем  $NV-^{13}C$  с исходным прекурсором можно посредством измерения спектров ОДМР. При этом в качестве индикатора для идентификации различных систем  $NV-^{13}C$  может использоваться величина индуцированного СТВ расщепления подуровней  $m_S = \pm 1$   $NV$  центра в нулевом магнитном поле, которая зависит от взаимного расположения атома  $^{13}C$  и атома  $N$  в использованном прекурсором. Очевидно, для этих целей желательно знать эти величины заранее. Такой предсказательный расчет характерных величин индуцированного СТВ расщепления подуровней  $m_S = \pm 1$   $NV$  центра в нулевом магнитном поле выполнен нами недавно [21, 22] на основе использования расчетных данных о характеристиках СТВ, полученных в [14] для кластера  $C_{510}[NV]H_{252}$ .

### Заключение

Представлен краткий обзор результатов систематического компьютерного моделирования характеристик сверхтонких взаимодействий между электронным спином центра окраски «азот-вакансия» в алмазе и ядерными спинами  $^{13}C$  (квантовой памятью), произвольным образом расположенными в пассивированных водородом кластерах алмаза  $C_{291}[NV]H_{172}$  и  $C_{510}[NV]H_{252}$ . Полученные расчетные данные использованы для описания широкого круга имеющихся экспериментов, а также предсказания характеристик электронно-ядерных спиновых систем  $NV-^{13}C$ , представляющих особый интерес для разрабатываемых квантовых технологий на основе алмаза.

### Литература

1. Quantum Spintronics: Engineering and Manipulating Atom-Like Spins in Semiconductors / D. D. Awschalom [et al.] // Science. – 2013. – Vol. 339. – P. 1174.

2. Morton, J. J. L. Hybrid Solid-State Qubits: The Powerful Role of Electron Spins / J. J. L. Morton, B. W. Lovett // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* – 2011. – Vol. 2. – P. 189.
3. The nitrogen-vacancy color centre in diamond / M. W. Doherty [et al.] // *Physics Reports.* – 2013. – Vol. 528. – P. 1.
4. Control over Single Spins in Diamond / V. V. Dobrovitski [et al.] // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* – 2013. – Vol. 4. – P. 23.
5. Observation of coherent oscillation of a single nuclear spin and realization of a two-qubit conditional quantum gate / F. Jelezko [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 93. – P. 130501.
6. Souza, A. M. Robust dynamical decoupling. / A. M. Souza, G. A. Alvarez, D. Suter // *Phil. Trans. R. Soc. A.* – 2012. – Vol. 370. – P. 4748–4769.
7. Smeltzer, B.  $^{13}\text{C}$  hyperfine interactions in the nitrogen-vacancy centre in diamond / B. Smeltzer, L. Childress, A. Gali // *New J. Phys.* – 2011. – Vol. 13. – P. 025021.
8. High-resolution spectroscopy of single NV defects coupled with nearby  $^{13}\text{C}$  nuclear spins in diamond / A. Driřau [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 85. – P. 134107.
9. Quantum error correction in a solid-state hybrid spin register / G. Waldherr [et al.] // *Nature.* – 2014. – Vol. 506. – P. 204–207.
10. Enhancing quantum sensing sensitivity by a quantum memory / S. Zaiser [et al.] // *Nat. Commun.* – 2016. – Vol. 7. – P. 12279.
11. Sasaki, K. Determination of the position of a single nuclear spin from free nuclear precessions detected by a solid-state quantum sensor / K. Sasaki, K. M. Itoh, E. Abe // *Phys. Rev. B.* – 2018. – Vol. 98. – P. 121405.
12. Atomic-scale imaging of a 27-nuclear-spin cluster using a single-spin quantum sensor / M. H. Abobeih [et al.] // *Nature.* – 2019. – Vol. 576. – P. 411.
13. Theoretical study of hyperfine interactions and optically detected magnetic resonance spectra by simulation of the  $\text{C}_{291}[\text{NV}]\text{H}_{172}$  diamond cluster hosting NV center / A. P. Nizovtsev [et al.] // *New J. Phys.* – 2014. – Vol. 16. – P. 083014.
14. Non-flipping  $^{13}\text{C}$  spins near NV center in diamond: Hyperfine and Spatial Characteristics by Density Functional Theory Simulation of the  $\text{C}_{510}[\text{NV}]\text{H}_{252}$  Cluster / A. P. Nizovtsev [et al.] // *New J. Phys.* – 2018. – Vol. 20. – P. 023022.
15. Coherent control of solid state nuclear spin nano-ensembles / T. Uden [et al.] // *NPJ Quantum Inf.* – 2018. – Vol. 4. – P. 39.

16. Nizovtsev, A. P. Engineered microwaves to manipulate  $^{13}\text{C}$  nuclear spins in hyperfine-coupled NV- $^{13}\text{C}$  complexes in diamond / A. P. Nizovtsev, S. Ya. Kilin // ЖПС. – 2017. – Т. 17. – С. 378.

17. Низовцев, А. П. Микроволны для эффективного манипулирования ядерными спинами в системах NV- $^{13}\text{C}$  в алмазе / А. П. Низовцев, С. Я. Килин // Известия РАН, серия физическая. – 2020. – Т. 84, №3. – С. 310–316.

18. Organic nanodiamonds / T. Zapata [et al.] // arXiv:1702.06854. – 2017.

19. High-pressure synthesis of nanodiamond from adamantane: Myth or reality? / E. A. Ekimov [et al.] // Chem. Nano. Mat. – 2017. – Vol. 4. – P. 269.

20. Growth of high-purity low-strain fluorescent nanodiamonds / M. Alkahtani [et al.] // ACS Photonics. – 2019. – Vol. 6. – P. 1266.

21. Characteristics of Quantum Registers NV- $^{13}\text{C}$  in Diamond Nanocrystals Formed by Seeding Approach from Isotopic Aza-Adamantane and Methyl-Aza-Adamantane / A. P. Nizovtsev [et al.] // Semiconductors. – 2020. – Vol. 54, № 12. – P. 1689–1691.

22. Hyperfine interactions in the NV- $^{13}\text{C}$  quantum registers in diamond grown from the azaadamantane seed / A. P. Nizovtsev [et al.] // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11. – P. 1303. Режим доступа: <https://doi.org/10.3390/nano11051303>.