

# КВАНТОВЫЕ СЕНСОРЫ НА БАЗЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В АЛМАЗЕ



**Алексей Акимов,**  
руководитель группы «Квантовые симуляторы» Российского квантового центра, старший научный сотрудник Физического института им. П. Н. Лебедева, научный руководитель ООО «Сенсор Спин Технолоджис», кандидат физико-математических наук

Квантовые сенсоры и метрология — одно из важных направлений в развитии квантовых технологий будущего. Сенсоры используют квантовые объекты и алгоритмы для достижения рекордных показателей чувствительности, пространственного разрешения и других характеристик. Одним из популярных векторов стали изыскания на базе центров окраски в алмазе.

Внимание исследователей привлекают квантовые вычисления, обещающие решить все сложные для классического компьютера задачи, а также линии связи, которые предлагают новый и удобный метод надежно защищенной передачи данных. В ходе развития квантовых вычислений, однако, много проблем, связанных с тем, что единичные квантовые объекты, используемые в качестве элементарных битов информации — кубитов, — оказываются крайне чувствительными к различным внешним факторам и легко теряют полезную информацию из-за взаимодействия с внешним миром. Здесь и появляется идея квантовых сенсоров. А что, если развернуть задачу и использовать чувствительность кубитов к внешним воздействиям и, собственно, измерять их за счет оценки состояния кубита? Эта простая на первый взгляд идея оказалась очень эффективной. Следуя данному подходу, ученые разных стран разработали множество сенсоров, обладающих высокой точностью, малым дрейфом, высоким пространственным разрешением, которые уже начали внедрять в коммерческие продукты. Часто для измерения тех или иных величин применяют последовательности измерения, очень близкие к традиционно разработанным для квантовых вычислений, и по возникающим в этих последовательностях ошибкам делается вывод. Такой подход используется и в метрологии, в частности при определении времени. Однако было бы странно остановиться только на алгоритмах для вычислений: в конце концов, квантовая механика — наука о единичных объектах, фактически о шумах, позволяющая понять пределы, достижимые в точности измерений, и преодолеть многие, казалось бы, фундаментальные шумы в процессе измерения. Остановимся лишь на некоторых ярких примерах развития квантовых сенсоров, в основном фокусируясь на использовании центров окраски в прозрачных кристаллах.

## Сенсоры на базе центров окраски в алмазе

Центры окраски получили свое название благодаря тому, что придают кристаллам цвет. По сути же, это дефекты специального вида в структуре кристалла. Чистый алмаз прозрачен, однако при добавлении примесей он может стать практически любого цвета. Эта особенность активно используется ювелирной индустрией, но в рамках статьи ограничимся

описанием наиболее полезных центров окраски. Самый известный из них – азот-вакансия. Азот – самая распространенная примесь как в естественном, так и в искусственном алмазе, прежде всего потому, что его очень много в атмосфере Земли. Азот-вакансия представляет собой дефект в кристаллической решетке алмаза, в котором один атом углерода замещен азотом, а еще один, соседний с азотом атом углерода, отсутствует. Такой дефект должен быть электрически нейтральным, но если ему удастся захватить электрон, то такой заряженный вариант оказывается энергетически более выгодным. Именно отрицательно заряженный центр и используется в сенсорных приложениях, поэтому далее мы будем называть центром азот-вакансия (NV-центр) такую его версию. Основная его особенность – зависимость свечения от направления электронного спина. Линия, соединяющая положение азота и отсутствующего атома азота-вакансии, определяет выделенное направление, или ось центра. Суммарный собственный механический момент или спин всех электронов, имеющих в центре окраски, составляет 1, но вектор спина может иметь разные проекции на ось, а именно  $-1$ ,  $0$ ,  $1$ . Эти выделенные состояния обладают существенно разной светимостью: если облучить зеленым одиночный центр окраски азот-вакансия с проекцией спина  $0$ , он будет примерно на 30% ярче, чем центр с проекциями  $+1$  или  $-1$ . Более того, если NV-центр подвергнуть облучению зеленого света (чаще всего используется длина волны 532 нм), то спин электрона поляризуется перпендикулярно оси. Эти два свойства оказываются ключевыми в приложениях NV-центров. Если поляризованный с помощью зеленого света NV-центр подвергнуть облучению микроволн на частоте, соответствующей разнице частот уровней энергии, сообразных проекциям спина, то он перевернется, и свечение центра упадет. В результате в спектре свечения NV-центра при сканировании частоты прилагаемых к нему микроволн возникнет провал, получивший название оптически детектируемого магнитного резонанса.

Оказывается, что в отсутствие внешних полей и напряжений в алмазе разными энергиями обладают только проекции спина  $0$  и  $\pm 1$ , а проекции  $\pm 1$  оказываются вырождены. Однако при приложении внешнего магнитного поля они расщепляются, позволяя независимо управлять микроволновым полем состояниями с проекциями спина  $+1$  и  $-1$ , а следовательно, кубитами на переходах  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  и  $|0\rangle \rightarrow |-1\rangle$ . Время когерентности таких кубитов определяется взаимодействием спина электрона

с окружением. Он обладает магнитным моментом, а потому крайне чувствителен к полям, создаваемым другими парамагнитными примесями в алмазе. Для устранения этого влияния были разработаны сложные последовательности, самая простая из которых – Хан-эхо – представляет собой очень близкую к эхо-последовательности, привычной в области электронного парамагнитного резонанса, что позволяет за счет переворота кубита посередине ее в существенной степени учесть влияние внешнего магнитного поля на состояние кубита, поскольку во второй половине последовательности кубит будет подвержен той же динамике, но с обратным знаком.

В 2008 г. группа Михаила Лукина в Гарварде предложила использовать эхо-последовательность с обратной целью – для измерения магнитного поля [1]. Если оно прикладывается на той же частоте, что и эхо-последовательность, то есть меняет знак в тот же момент, когда эхо-последовательность переворачивает спин, то последовательность не сработает и сигнал когерентности упадет по величине. Сравнительная оценка влияния поля на частоте с сигналом измерения когерентности в отсутствие поля, можно определить его величину. Такой метод очень похож на синхронное детектирование. Оценки, приведенные в оригинальной работе, были очень оптимистичны, обещая с помощью ансамбля NV-центров достичь чувствительности в единицы фемтотесла (фТл) (сопоставимой с наиболее сенсорными из промышленно доступных магнитометров) сверхпроводящих квантовых интерферометров СКВИД. Важная особенность предложенного магнитометра – высокое пространственное разрешение, ведь сенсором может являться одиночный центр окраски, а методы его наблюдения уже были разработаны! По сути, разрешение ограничивается лишь тем, насколько близко можно подойти к NV-центру, что в ряде случаев составляет единицы нанометров, и при этом обладать чувствительностью, достаточной для измерения как спина единичного электрона, так и единичного ядерного спина с гораздо меньшим магнитным моментом. В той же работе указывалось, что возможно измерение и постоянного поля, хотя при этом должны быть задействованы другие последовательности.

С момента появления первого предложения измерение магнитного поля на базе NV-центров в алмазе активно развивалось. Электронный парамагнитный резонанс и ядерный магнитный резонанс, более известный как магнитный резонанс, получили распространение в ряде областей, включая медицину. В частности, широко известна повсе-



местно распространенная МРТ. В традиционной реализации, однако, эти методы часто используют огромные магнитные поля, создаваемые сверхпроводящими магнитами, или сверхпроводящие сенсоры СКВИД. Обычно их пространственное разрешение не велико и требует относительно большого объема материала для измерений.

Более компактные сенсоры на базе алмазов быстро привлекли внимание биологов и материаловедов. Чувствительность сенсоров на базе NV-центров еще не достигла первоначально предсказанного предела, и пока рекордное измерение позволило достигнуть лишь  $70 \text{ фТл}/\sqrt{\text{Гц}}$  по переменному полю на частоте  $0,35 \text{ МГц}$  [2] и  $195 \text{ фТл}/\sqrt{\text{Гц}}$  [3] по постоянному полю за счет применения ферритных концентраторов магнитного поля на алмазе. Тем не менее даже реализации в 100–1000 раз меньшей чувствительности, чем теоретический предел, уже хватило для привлечения индустрии и создания целого семейства молодых компаний.

Спектр исследований с использованием NV-центров в качестве магнитометров крайне широк. Совершенствуются интегральные версии, в которых все микроволновое управление, фотодетектор и сам алмаз умещаются в один чип [4], по размерам не превышающий обычный операционный усилитель. Его точность пока невелика, но исследования находят лишь в начале пути.

Получили развитие сканирующие устройства, похожие на атомно-силовой или магнитно-силовой микроскоп, в которых щупом выступает выполненный из алмаза параллелепипед с небольшим чувствительным цилиндром, также из алмаза, содержащего NV-центры. Такие устройства сочетают большое пространственное разрешение с хорошей чувствительностью к магнитному полю и уже используются для анализа дефектов в микросхемах и биологических исследованиях [5].

Продолжают совершенствоваться сканирующие микроскопы с алмазным щупом. Рассматривая кубит NV-центра на вершине щупа как диполь, ученые реализовали ближнепольную передачу энергии между молекулами на поверхности благодаря методу диагностики молекул FRET. Он используется для изучения биомолекулярной динамики, включающей изменение структуры молекул. В сочетании с пространственным разрешением NV-центров он теперь может применяться для контроля излучения единичных молекул аналогично тому, как это было продемонстрировано для плазмонных щупов. Интересно отметить, что ближнепольному взаимодействию подвержены только центры окраски

на самой вершине в нескольких последних нанометрах цилиндрической части щупа, в то время как весь цилиндр составляет в высоту около 1 мкм, поэтому с помощью остальных NV-центров, лежавших выше над поверхностью, можно по-прежнему изменять магнитное поле. И хотя разрешение в таком приборе несколько ниже, возможность одновременного измерения, безусловно, представляет существенный интерес.

Все более и более активное развитие получает применение наноалмазов в биологии. Химически и биологически они инертны, поэтому могут относительно легко быть внедрены в клетки. В идеальном случае алмазы могут служить сенсорами, однако профессор Куан Ли из Китая использует магнитометрию на алмазах в специально приложенном внешнем поле для определения ориентации и положения самого алмаза, внедренного в клетку, измеряя тем самым ее внутреннюю динамику. Сочетая такой сенсор с алмазным щупом, который в данном случае служит также для деформации стенки клетки, оцениваются ее эластичные свойства и влияние деформаций на внутреннюю динамику [6].

Волоконные магнитометры, которые хотя и уступают по чувствительности магнитометрам на основе больших алмазных пластин, благодаря гибкости волокна могут быть полезны во многих областях медицины и биологии, в частности для измерения магнитных полей в головном мозге или сердце [7].

Двигаясь в сторону практических приложений, группа профессора Рональда Валсворта разработала обеспечивающие широкопольное изображение магнитных полей над поверхностью алмазной пластины устройство, достаточно удобное для применения. Оно было использовано как для фундаментальных целей, таких как измерение распределения токов в графене, так и для более практических, а именно детектирования отдельных молекул в растворе. При этом они не обязательно должны быть магнитными. Данный метод опирается на два типа магнитных частиц, покрытых антителами, которые адресно прикрепляются к исходной молекуле. Магнитометр на NV-центрах последовательно опрашивает каждый тип частиц и определяет количество искомым молекул по числу совпадений двух магнитных частиц, приклеившихся друг к другу через молекулу и свое покрытие из антител. Метод позволяет детектировать десятки пикомоль вещества и постоянно развивается [8].

Группа работает над повышением чувствительности, включая разработку способов поляризации обладающих ядерным спином примесей в алмазе

(в первую очередь 13-го изотопа углерода). Не менее важная задача – совершенствование методов ядерного магнитного резонанса, который позволяет анализировать химический состав окружения алмаза [9]. Повышение чувствительности магнитометров возможно за счет нескольких подходов. Прежде всего могут быть оптимизированы сами алмазные пластины, а также алгоритмы считывания магнитного поля. С точки зрения алмазных пластин важными параметрами являются время когерентности, концентрация NV-центров и доля поглощения излучения накачки ими. Увы, в современных алмазах, даже искусственно выращенных для приложений в магнитометрии, только малая доля их поглощения (часто менее 1%!) приходится на NV-центры, поэтому активно ведутся исследования по увеличению этого коэффициента, в частности повышению конверсии содержащегося в алмазе азота в полезные NV-центры. Достигнут рекорд конверсии азота в NV-центры в 37% [10].

Азот необходим в алмазе как источник электронов для NV-центров, но в то же время он – один из основных источников декогерентности, а следовательно, ограничивает чувствительность магнитометров. Поэтому методы диагностики и минимизации содержания бесполезного для измерений азота активно развиваются. В частности, недавно предложен способ внедрения в алмаз фосфора для выполнения зарядовой функции азота с надеждой увеличить время когерентности NV-центров и повысить конверсию азота в полезные NV-центры [11].

Исходное предложение магнитометрии с NV-центрами ограничивалось лишь постоянным полем и полем на частоте в несколько кГц. Однако на практике интерес могут представлять и большие частоты. Совершенствование методов измерения позволило расширить диапазон детектируемых магнитных полей сначала на диапазон до 10 МГц благодаря более сложным последовательностям динамической отвязки окружения (CPMG), а также на диапазон 1–10 ГГц за счет измерения времени продольной релаксации. Недавно был перекрыт и диапазон 10 МГц–1 ГГц за счет применения самого NV-центра как миксера частот, гетеродинирующего входящую частоту к частотам, удобным NV-центру как сенсору магнитного поля [12].

Магнитометры на NV-центрах применяют и в ряде других направлений научных исследований, в частности для детектирования намагниченности антиферромагнитных материалов и необычных магнитных состояний – скирмионов. Из интересных приложений магнитометров на NV-центрах

следует упомянуть измерение намагниченности метеоритов и других геологических образцов, которое может пролить свет на историю развития нашей планеты. Имеются предложения об использовании сенсоров на базе алмаза в составе детекторов темной материи [13].

Однако измерение магнитного поля – далеко не единственное применение NV-центров в алмазе. Той же группой Михаила Лукина в 2013 г. было предложено с помощью NV-центра измерять температуру в живых клетках. Метод совершенствовался для термометрии как внутри клетки, так и в ее окрестностях. С помощью NV-центров был получен новый результат в биологии, объясняющий процессы термочувствительности змей, активации нейронов и других связанных вопросов [14]. Несмотря на колоссальный успех NV-центров, их приложения в термометрии живых систем имеют сложности, связанные с необходимостью использования микроволнового излучения, близкого по частоте к показателю обычной микроволновой печи, для работы сенсора. Этот недостаток требует большой осторожности от исследователей, которым приходится ломать голову над тем, как при этом не поджарить клетку. Для устранения данного недостатка учеными из Техасского университета и Гарварда почти одновременно были предложены новые сенсоры на основе других кандидатов в кубиты – центров окраски *германий-вакансия* и *кремний-вакансия*. Позже к ним присоединились центры *олово-вакансия*. На их основе удалось реализовать полностью оптические сенсоры температуры, позволяющие измерять ее с высоким разрешением и чувствительностью около  $0.3 \text{ K}/\sqrt{\text{Гц}}$ . Эти сенсоры также были реализованы в волоконном варианте и сегодня используются в исследованиях мозга и клеток [15].

Наличие ядерного спина у азота, входящего в NV-центр, позволяет еще более расширить его применение в качестве сенсора. В частности, долгое время стоял рекорд чувствительности магнитного поля в субпикотесла (лучше, чем  $10^{-12}$  Тесла), использующий ядерный спин в качестве памяти и таким образом повышающий чувствительность магнитометра [16]. Другим возможным применением ядерного спина является измерение вращения, теоретически предложенное в 2012 г. и экспериментально реализованное российскими [17] а затем и американскими учеными в 2021 г. Идея гироскопа заключается в использовании спина ядра как механического момента, который должен прецессировать при вращении. К сожалению, наличие у элементарных частиц спина сопровождается присут-



ствием магнитного момента. Однако у электрона спин также обладает и механическим моментом, и магнитным, который в  $10^4$  раз больше, чем у ядра. Поэтому можно измерять вращение ядерным спином, компенсируя его чувствительность к магнитному полю за счет параллельного его измерения с помощью электронного спина того же NV-центра. Оказывается, что уровни энергии как электронного, так и ядерного спинов чувствительны к температуре, поэтому первый используется еще и как сенсор температуры. Его преимущество – отсутствие фундаментальных дрейфов базовой линии, так как чувствительность завязана на параметры одиночного атома и, следовательно, не зависит ни от времени, ни от того, какой атом взят. Сегодня она сопоставима с хорошими образцами микроэлектромеханических гироскопов (MEMS), обладающих заметным дрейфом нуля и требующих периодической калибровки.

Одна из проблем современных магнитометров на NV-центрах – неоднородность управляющего микроволнового поля. Есть несколько методов решения этой проблемы: размещение пластины алмаза в ближнем поле микроволновой чип-антенны, которое на несколько порядков снижает необходимое энергопотребление антенны, использование антенн специальной формы или выполненных из диэлектрического резонатора [18]. Последний подход недавно привел к идее нового метода измерения магнитного поля, основанного на наблюдении за дисперсией микроволнового сигнала в диэлектрическом резонаторе, содержащем алмазный образец. Магнитометр тогда еще реализован не был, но первые оценки показывают, что его теоретический предел на 2 порядка лучше, чем первоначальный [19].

Несколько ранее было продемонстрировано измерение вращения на электронном спине. При этом чувствительность оказалась невысокой, однако этот способ получил развитие в качестве метода измерения постоянных магнитных полей. Дело в том, что, как правило, переменное магнитное поле удается измерить заметно точнее, чем постоянное. Вращение же алмаза делает постоянное в лабораторной системе координат поле переменным, таким образом решая вопрос переноса чувствительности переменного поля на постоянное [20]. Пока продемонстрирован лишь тестовый эксперимент, но в ближайшее время можно ожидать реализации подобного устройства уже с рекордной чувствительностью.

Центры окраски в алмазе, главным образом NV-центр, стали основой ряда разнообразных сенсоров магнитного поля, температуры и вращения. Они

широко применяются в исследованиях в физике, химии, биологии, геологии, идет речь об их использовании в астрономии, в частности для поиска темной материи. Возможно, центры окраски будут полезны в инерционной навигации. На их основе уже создаются научные приборы, и весьма вероятно, что очень скоро они найдут себе путь в область бытового приборостроения. ■

Работа поддержана грантом №21-42-04407  
Российского научного фонда.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. J.R. Maze. Nanoscale Magnetic Sensing with an Individual Electronic Spin in Diamond / J.R. Maze [et al.] // *Nature*. 2008. №455. P. 644.
2. Y. Silani. Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy with a Femtotesla Diamond Magnetometer / Y. Silani [et al.] // *Sci Adv*. 2023. №9. P.21.
3. Y. Xie. A Hybrid Magnetometer towards Femtotesla Sensitivity under Ambient Conditions / Y. Xie [et al.] // *Sci Bull (Beijing)*. 2021. №66. P. 127.
4. D. Kim. A CMOS-Integrated Quantum Sensor Based on Nitrogen–Vacancy Centres / D. Kim [et al.] // *Nat Electron*. 2019. №2. P. 284.
5. Y. Ninio. High-Sensitivity, High-Resolution Detection of Reactive Oxygen Species Concentration Using NV Centers / Y. Ninio [et al.] // *ACS Photonics*. 2021. №8. P. 1917.
6. K. Xia. Nanometer-Precision Non-Local Deformation Reconstruction Using Nanodiamond Sensing / K. Xia [et al.] // *Nature Communications*. 2019. №10. P. 1.
7. S. Blakley. Vectorial Magnetic Field Sensing with a Dual-Core Photonic-Crystal Fiber: Toward Fiber-Optic Stereomagnetometry / S. Blakley [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. 2018 Vol. 1936 (American Institute of Physics Inc., 2018).
8. N. Aslam. Quantum Sensors for Biomedical Applications / N. Aslam [et al.] // *Nature Reviews Physics*. 2023. №5. P. 157.
9. N. Arunkumar. Micron-Scale NV-NMR Spectroscopy with Signal Amplification by Reversible Exchange / N. Arunkumar [et al.] // *PRX Quantum*. 2021. №2. P. 010305.
10. S.V. Bolshedvorskii. The Study of the Efficiency of Nitrogen to Nitrogen-Vacancy (NV)-Center Conversion in High-Nitrogen Content Samples, *Physica Status Solidi (RRL)* / S.V. Bolshedvorskii [et al.] // *Rapid Research Letters*. 2023. №17. P. 2200415.
11. J. Geng. Dopant-Assisted Stabilization of Negatively Charged Single Nitrogen-Vacancy Centers in Phosphorus-Doped Diamond at Low Temperatures / J. Geng [et al.] // *Cornell University*. 2023. 2305.15160v1.
12. G. Wang. Sensing of Arbitrary-Frequency Fields Using a Quantum Mixer / G. Wang, Y.X. Liu, J.M. Schloss, S.T. Alsid, D.A. Braje, P. Cappellaro // *Phys Rev*. 2022. №12. P. 021061.
13. S. Baum. Mineral Detection of Neutrinos and Dark Matter. A Whitepaper / S. Baum [et al.] // *Physics of the Dark Universe*. 2023. №41. P. 101245.
14. Y.G. Ermakova. Thermogenetic Neurostimulation with Single-Cell Resolution / Y.G. Ermakova [et al.] // *Nat Commun*. 2017. №8. P. 15362.
15. I.V. Fedotov. All-Optical Brain Thermometry in Freely Moving Animals / I.V. Fedotov, M.A. Solotenko, M.S. Pochechuev, O.I. Ivashkina, S.Ya. Kilin, K.V. Anokhin, A.M. Zheltikov // *ACS Photonics*. 2020. №7. P. 3353.
16. T. Wolf. Subpicotesla Diamond Magnetometry / T. Wolf, P. Neumann, K. Nakamura, H. Sumiya, T. Ohshima, J. Isoya, J. Wrachtrup // *Phys Rev*. 2015. №5. P. 041001.
17. V.V. Soshenko. Nuclear Spin Gyroscope Based on the Nitrogen Vacancy Center in Diamond / V.V. Soshenko, S.V. Bolshedvorskii, O. Rubinas, V.N. Sorokin, A.N. Smolyaninov, V.V. Vorobyov, A.V. Akimov // *Phys Rev Lett*. 2021. №126. P.197702.
18. P. Kapitanova. 3D Uniform Manipulation of NV Centers in Diamond Using a Dielectric Resonator Antenna / P. Kapitanova, V.V. Soshenko, V.V. Vorobyov, D. Dobrykh, S.V. Bolshedvorskii, V.N. Sorokin, A.V. Akimov // *JETP Lett*. 2018. №108. P. 588.
19. J. Ebel. Dispersive Readout of Room-Temperature Ensemble Spin Sensors / J. Ebel, T. Joas, M. Schalk, P. Weinbrenner, A. Angerer, J. Majer, and F. Reinhard // *Quantum Sci Technol*. 2021. №6, 03LT01.
20. A. Wood. DC Magnetometry below the Ramsey Limit with Rapidly Rotating Diamonds / A. Wood, A. Stacey, A. Martin // *Bulletin of the American Physical Society*. 2023.