



# Optically Detected Magnetic Resonance with Nitrogen-Vacancy Spin Ensemble in Diamond

Hyun Joon Lee<sup>1</sup> and Jeong Hyun Shim<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 34113, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Medical Physics, University of Science and Technology, Daejeon 34113, Republic of Korea

Received May 15, 2018; Revised May 28, 2018; Accepted Jun 10, 2018

**Abstract** We report Optically-Detected Magnetic Resonance (ODMR) study on Nitrogen-Vacancy (NV) centers in diamond. The experiment can easily be conducted with basic optics and microwave components. A diamond crystal having a high-density NV center is suitable for the ODMR study. The magnetic field dependence of ODMR spectrum allowed us to determine the orientation of the diamond crystal. In addition, we measured the variation of the ODMR spectrum as a function of the excitation laser power. Thermal heating induced by optical absorption caused the monotonic decrease of zero field splitting. The contrast of the ODMR peak, however, increased and, then, began to decrease, indicating the optimal laser power for recording the ODMR spectrum.

**Keywords** Optically-detected magnetic resonance, Nitrogen-Vacancy centers, Diamond crystal

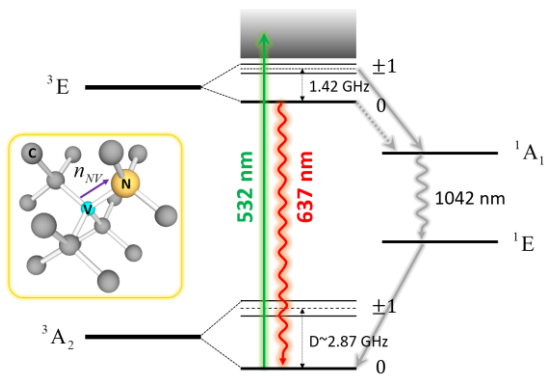
## 서문

질소-빈자리 중심(Nitrogen-Vacancy center; NV 센터)은 다이아몬드 결정 내에 존재하는 색중심(color center)의 한 종류로, 음전하로 대전된 NV<sup>-</sup>를 일반적으로 NV 센터라고 칭한다. NV 센터는 스핀(S=1)을

가지고 있는데, 녹색의 532 nm 레이저를 쏘아주면 NV 스핀의 분극을 1에 가깝게 되도록 높힐 수 있다. 또한, 스핀 분극의 정도를 NV 센터가 발생시키는 형광의 양으로 측정할 수도 있다<sup>1</sup>. 이러한 NV 센터 고유의 물리적 특성은 다양한 분야에서 매우 유용하게 활용될 수 있다. 자기공명에서 NV 스핀이 활용 될 수 있는 연구 주제 중의 하나가 초분극(hyperpolarization)이다.<sup>2</sup> 초분극은 상온 열평형 상태에서 핵스핀이 갖는 낮은 분극의 한계를 극복하는 방법으로, 전자스핀<sup>2</sup> 또는 상수소(para hydrogen)<sup>3</sup>와 같이 높은 스핀 분극을 갖는 대상에서 측정하고자 하는 핵스핀으로 스핀 분극을 전이 시키는 과정을 통해서 얻어진다. 따라서 다이아몬드의 NV 센터는 매우 훌륭한 스핀 분극의 원천이 되는데<sup>4</sup>, 낮은 온도를 만들기 위한 액체 헬륨 용 냉동 기기들 없이 오직 532 nm 레이저만으로 이상적인 스핀 분극을 달성할 수 있기 때문이다. 다이아몬드 결정<sup>5,6</sup>뿐만 아니라 최근에는 다이아몬드 마이크로 파우더<sup>7</sup> 내부에서도 NV 센터들을 이용하여 <sup>13</sup>C 핵스핀에 초분극 상태를 유도하는 것이 가능하다는 연구 결과들이 발표되고 있다.

초분극을 발생시키는 과정에서 NV 스핀을

\* Correspondence to: Jeong Hyun Shim, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 34113, South Korea, Tel: 82-42-604-1038; E-mail: jhshim@kriss.re.kr



**Figure 1.** Energy level scheme of the NV center in diamond. Green arrow marks the excitation by a 532 nm laser beam, the red arrow represents the optical transitions involved in the zero phonon line (637 nm), the black dashed arrow indicates the MW transitions, while the gray arrows symbolize the intersystem transitions (non-radiative transition except 1042 nm).

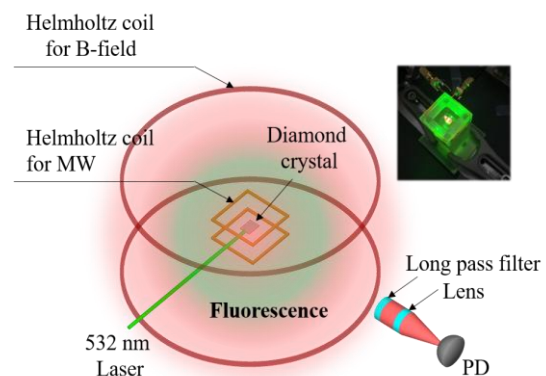
사용하기 위해서는, 외부에서 가해진 자기장 하에서 NV 스핀의 공명 주파수가 얼마인지 정확히 측정하여야 한다. 본 논문에서는 NV 스핀의 공명주파수를 측정할 때 사용되는 광측정자기공명 (Optically Detected Magnetic Resonance; ODMR)의 원리<sup>4</sup> 및 실험 방법을 간단히 소개한다. 그리고 외부 자기장 및 레이저 파워를 변화시켰을 때 나타나는 ODMR 스펙트럼의 변화를 설명할 것이다.

### 실험방법

본 실험에서는 약  $5 \times 5 \times 1.5 \text{ mm}^3$  크기의 단결정 다이아몬드 단결정이 사용되었다. 이 결정은 HPHT (High Temperature High Pressure) 방법으로 제조된 것으로, 100 ppm 정도의 질소 불순물을 가지고 있고 가장 넓은 면이 [111] 결정면을 따라 절단되었다. 샘플에 2 MeV 전자 빔을 조사하여 다이아몬드 결정 내에 탄소 빈자리 (Vacancy)를 생성 시킨 후, 4 시간 동안 800°C에서 열처리를 하여 질소

불순물과 탄소 빈자리가 만나 NV 센터가 생성되도록 한다. 최종적으로 결정 내에 생성된 NV 농도는 대략 1 ppm 정도일 것으로 예상된다.

그림 1은 NV 센터의 에너지 준위의 구조 및 관련 광학적 전이를 나타낸다. 광학적 전이는 NV의 바닥 준위의 스핀 상태에 따라 변한다. 스핀이  $m_s=0$  상태 일 때, 532 nm로 여기된 후 약 637 nm 파장의 형광을 발생하며 다시 바닥상태로 회귀하나,  $m_s=+1$  또는  $-1$ 의 경우, 1042 nm 파장을 발생하는 ISC(inter-system crossing) 과정을 거치므로 637 nm의 붉은색 형광이 발생하지 않는다. 따라서 실험적으로 형광 신호의 변화를 측정함으로써 스핀 분극의 정도를 확인할 수 있다. 또 그 반대로, NV 스핀 상태들 사이의 전이를 유도하는 대략 2.87 GHz의 마이크로파 (MW)를 가해 주었을 때, 형광의 강도의 변화가 나타난다. 이 특성을 이용하여, 시료에 가해주는 CW 형태의 마이크로파 주파수를 변화시키면서 동시에 형광 신호의 변화를 기록하면 NV 센터의 ODMR

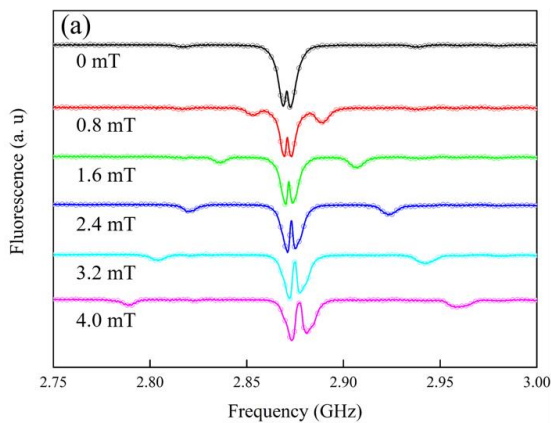


**Figure 2.** Illustration of the setup for ODMR. The inset shows the fluorescence from the diamond crystal under the exposition of 532 nm laser.

스펙트럼을 얻게 된다.

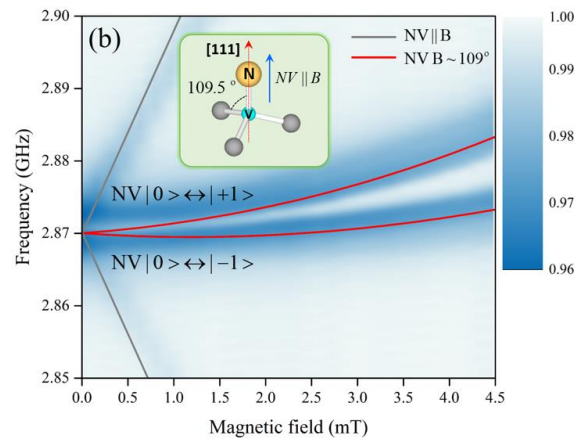
그림 2 는 ODMR 실험 장치의 레이아웃으로, 다이아몬드에 마이크로파를 가해주는 헬름홀츠 코일, 자기장을 가해주는 헬름홀츠 코일이 나타나 있다. 그리고 형광 신호를 포집하기 위한 렌즈 및 532 nm 배경 신호를 제거하는 long-pass 필터, 그리고 형광을 측정하는 photo-diode로 구성된다. NV 센터 바닥 준위의 스핀 상태들 사이의 전이를 유도하기 위해, MW 필드가 헬름홀츠 코일에 의해 NV 앙상블에 공간적으로 균일하게 적용되었고, 샘플은 코일의 중간에 위치하였다. MW를 가해주는 헬름홀츠 코일은 주파수 튜닝 그리고 임피던스 매칭을 하지 않은, untuned 상태로 사용되었다. Untuned 상태에서는 코일 임피던스로 인하여 상당한 MW 파워가 반사되는 손실이 있으나, 넓은 주파수 영역을 빠르게 측정할 수 있고, 간단히 제작할 수 있다는 장점이 있다.

실험결과

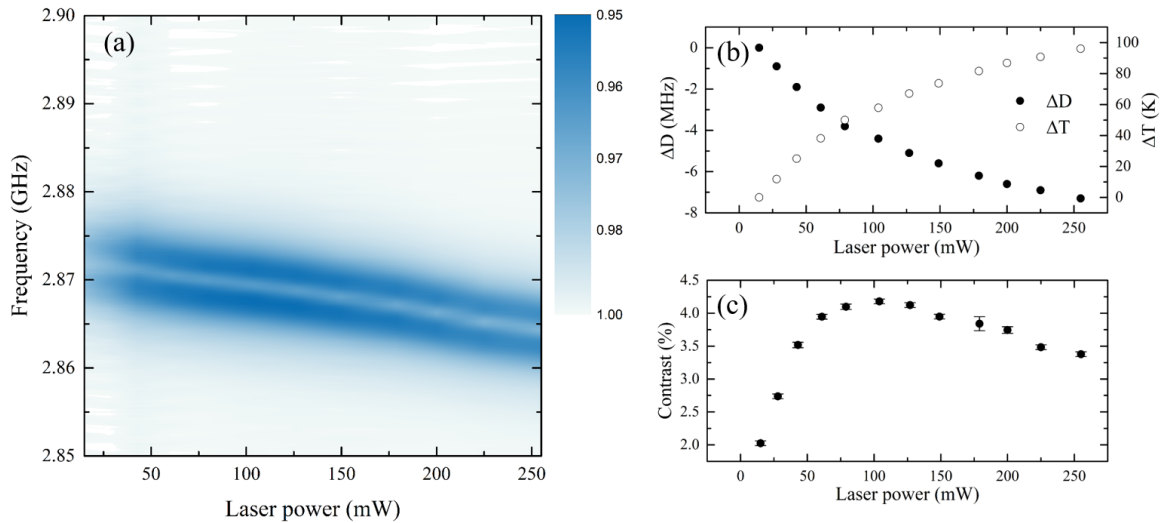


자기장에 따른 ODMR 변화

다이아몬드 NV 센터 탄소 빈자리와 인접한 치환 질소 원자 (N)로 구성되어 있으며  $C_{3v}$  대칭의 스핀 파동함수를 갖는다. 자기장이 없는 상태에서 NV 센터의 바닥준위는  $^3A_2$ 의 삼중항 상태이지만, 격자 내부에서 서로 인접한 전자의 스핀-스핀 상호작용에 의해 자기 부준위  $m_s=0$ 의 단일항 상태와  $m_s=\pm 1$ 의 이중항 상태로 분리되어 있다. 이는 영-자기장 분리(zero-field splitting; ZFS)라 하며 ZFS 매개변수  $D=2.87$  GHz 만큼 분리된다. 그림 3(a)는 외부 자기장의 세기에 따른 ODMR 신호를 보여준다. 그림 1의 헬름홀츠 코일을 통해 공간적으로 균일한 외부자기장을 다이아몬드 결정의 [111] 방향으로 걸어주었다. NV 센터의 주파수는 NV 센터의 축 방향과 자기장의 방향에 따라 서로 다른 경향을 갖는다. NV 센터의 축 방향은 다이아몬드 결정의 네 개의 [111] 결정 방위 중 하나와 평행하다. 따라서 그림 3(b)의 삽화에서 보여주듯이 [111] 방향의 외부 자기장에 대해, 네 개의 NV 축 방향들 중 하나의 NV는 자기장의 방향에 평행하고 나머지 세 개는 자기장과 대략  $109.5^\circ$ 를



**Figure 3.** (a) An example ODMR spectra for different values of the magnetic field, set in the crystallographic direction [111]. (b) Contour plot of a series of ODMR spectra as a function of the magnetic field B applied along [111] direction for single crystal diamond with a laser power of 50 mW and a microwave power of 40 dBm. Data were fitted with calculated transition frequencies between magnetic sublevels of NV<sup>-</sup> centers as a function of magnetic field along the [111] direction (gray solid lines) and at  $\approx 109^\circ$  (red solid lines).



**Figure 4.** (a) A plot of ODMR spectra obtained with different laser powers and an exposure time of 60 s. (b) Difference  $\Delta D$  between the measured axial zero-field splitting parameter and its reference value (2.87 GHz) with increasing temperature.  $\Delta T$  was converted through  $\Delta D/\Delta T \sim 0.076$  MHz/K<sup>8</sup>. (c) Contrasts of normalized ODMR signal after 60 s of 532 nm laser light exposure. Laser intensities of 45–225 mW were applied. Error bars in contrasts are the standard deviation of three measurements due to the fluctuations of laser power.

이른다. 자기장을 0 mT 에서 4.5 mT 로 증가시키에 따라, 자기장의 방향에 대해 0° 와 109° 로 정렬된 두 종류의 NV 센터들이 보이는 ODMR 스펙트럼의 차이는 더욱 뚜렷해진다.

그림 3(b)는 자기장에 따른 연속적인 ODMR 신호의 윤곽선을 보여준다. 이 때, ODMR 신호의 최대값은 1로 규격화 되었으며 윤곽선들의 값은 최대값 1에 대한 상대적인 신호의 대조를 나타낸다. 스핀 1 시스템에서  $m_s=0$  과  $\pm 1$  사이의 스핀 전이의 공명 주파수를 통해 로컬 자기장의 세기와 NV 대칭축 사이의 각도를 정성적으로 계산할 수 있으며, 실험 결과가 비교할 수 있다.

본 실험에서는 다이아몬드 결정 내에서 다양한 방향의 대칭축을 갖는 NV 앙상블에 대해, 결정의 [111] 방향으로 외부 자기장을 걸어주었다. 그리고 광학적으로 검출된 ODMR 신호는 마이크로파의 주파수를 스위핑함으로써 기록되었다.

자기장 세기의 함수로서 전자 스핀 전이

주파수를 측정한 후에, 스핀 해밀토니안의 고유 에너지와 일치하는 데이터를 통해 각도  $\theta$ 를 추출할 수 있다 (그림 3(b)). C3v 대칭의 스핀 S=1 시스템에서 자기장에 대한 에너지의 값은 다음과 같은 해밀토니안으로 표현할 수 있다.<sup>4</sup>

$$H/\eta = \gamma B \cdot S + D(S_z^2 - S(S+1)/3)$$

여기서 D는 ZFS, S=1,  $\gamma/\hbar = 28$  GHz/T 자기회전비, 그리고 B는 외부 자기장이며, 에너지 상태는 지만 갈라짐과 스핀-스핀 상호작용에 의한 영-자기장 갈라짐으로 설명할 수 있다. 이 식에서 외력에 의한 부피의 변화 효과와 전자와 인접한 핵 스핀과의 초미세 상호작용은 무시하였다. 그림 3(b)의 회색 실선은 NV 중심의 축이 자기장과 평행한 경우이며, 빨간 실선은 NV 중심의 축이 자기장에 대략 109°를 이룰 경우이다.

그림 3(b)에 묘사된 ODMR 신호는 ODMR의

대비(contrast)를 추정하는 데에도 사용할 수 있다. 자기장의 방향이 NV 축과 평행에 가까울 수록, 양자화 축은 NV 축에 고정되고, 대략 4 %의 ODMR 신호의 대비가 관찰된다. 반대로, 자기장의 방향이 NV 축에 수직에 근접할 수록 양자화 축은 걸어준 자기장에 의해 결정된다. 그 결과, 광학적으로 유도된 스핀 분극과 NV 결합의 스핀에 따른 발광은 비효율적이게 되며, 신호의 대비는 점점 사라지게 될 것이다. 실험적으로 NV 축의 방향이 자기장에 대해  $109^\circ$  일때, 자기장이 0 mT 에서 4.5 mT 로 증가함에 따라 신호의 대비는 4%에서 2%로 감소 하였다. 따라서 ODMR 을 통한 자기장 이미징은 자기장의 방향이 NV 축에서 멀어질 수록 비효율적이다.

#### 레이저 파워에 따른 ODMR 변화

그림 4(a)는 레이저 파워에 따른 ZFS 매개 변수 D 의 변화를 보여준다. ZFS 의 크기의 변화는 Acosta 등이 다이아몬드 결정의 온도를 증가시켰을 때 관측되었던 현상과 동일하다.<sup>8</sup> 온도가 증가할 경우, 공간적 열적 팽창으로 전자와 전자 간의 상호작용의 변화가 일어나고, 이는 ZFS 크기의 감소로 이어진다. 즉, ODMR 측정을 위해 가해진 532 nm 레이저의 파워를 일부 다이아몬드 결정이 흡수하여 결정의 온도가 증가하게 된다고 볼 수 있다.

레이저의 파워를 45 mW 에서 255 mW 로 증가시키며 ODMR 신호를 관측하였다. 이 때, 시료의 노출 시간은 매 파워에 대해 각각 60 s 이다. ZFS 매개 변수 D 는 레이저 파워에 따라 비선형적으로 변화한다. 레이저의 파워가 255 mW 일 때 최대  $\Delta D \sim 7$  MHz 로 측정되었다. Acosta 등 측정한 D 의 온도 의존성 값을 이용하여, 시료 레이저 파워에 따른 결정의 온도 변화의 경향성을 그림 4(b)에 표시하였다.

추가적으로 그림 4 (c)에 나타난 것 처럼,

레이저 파워에 따른 ODMR 신호의 대비(contrast)를 측정하였다. Pulse 기법이 아닌, CW 로 측정하는 ODMR 스펙트럼의 경우, 피크 위치에서의 대비는 레이저와 MW 의 크기 모두에 의존한다.<sup>9</sup> 그림 4(c)에서, 레이저 파워가 45 mW 에서 100 mW 로 증가함에 따라 신호의 대비는 2 %에서 4%로 증가하지만 파워를 250 mW 까지 증가시키면 신호의 대비는 3.5 %로 오히려 감소한다.

낮은 레이저 파워에서 ODMR 대비의 증가는 레이저로 인한 NV 스핀 분극의 증가에 기인한다. 파워가 높아질수록 광학적으로 유도된 NV 스핀 분극의 정도도 점점 증가하므로, ODMR 신호의 대비가 역시 증가한다. 그러나, 일정 파워 이상에서는 MW 가 발생하는 스핀 전이 효과를 레이저 분극 과정이 잠식하게 되어 스핀 상태간의 전이 정도가 감소하게 된다. 따라서, ODMR 의 대비가 역시 감소하게 되는 것이다. 앞서 언급된, 레이저 흡수로 인한 온도 상승 효과에 의한 영향을 고려해 볼 수 있으나, Toyli 등의 실험 결과에 의하면 550 K 이하에서 ODMR 대비의 감소는 거의 일어나지 않는다.<sup>10</sup> 또한, 4(c)와 유사한 결과가 이미 관측된 바가 있으나, 온도에 의한 영향은 고려되지 않았다. 따라서, 결정 온도와 ODMR 대비와의 상관관계를 찾기 위해서는 추가적인 분석이 필요할 것이다.

#### 결론

본 논문에서는 다이아몬드 결정 내부에 생성된 NV 센터 스핀들의 ODMR 스펙트럼 측정의 원리 및 방법을 소개하였다. 1 ppm 이상의 고농도의 경우, 고가의 광학 장비를 사용하지 않고 기본적인 광학 및 마이크로파 장치만으로도 비교적 손쉽게 ODMR 스펙트럼을 측정할 수 있다. 스핀 해밀토니안을 이용하여 자기장에 따른 ODMR

스펙트럼의 변화를 분석하면, 다이아몬드 결정의 방향을 알 수 있다. NV 센터가 발생하는 형광을 높이기 위해서 532 nm 레이저의 파워를 증가시키면 열적 흡수로 인해 다이아몬드의 결정의 온도가 증가하게 된다. NV 스핀의 영자기장분리(ZFS) 값의

변화량으로부터 다이아몬드 결정 온도의 변화를 측정할 수 있다. 레이저 파워는 ODMR 피크의 대비에도 영향을 주며, 가해진 MW 파워에 대하여 상대적으로 최적의 대비를 보여주는 레이저 파워가 존재한다.

### 감사의 글

This research was supported by World Class Laboratory (WCL) grant and Development of Platform Technology for Innovative Medical Measurements from Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS).

### References

1. M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, and L. C. L. Hollenberg, *Phys. Rep.* **528**, 1 (2013)
2. H. J. Ko, G. H. Gong, G. J. Jeong, I. J. Choi, H. L. Seo, and Y. B. Lee, *J. Kor. Magn. Reson. Soc.* **19**, 124 (2015)
3. J. Shim and K. Jeong, *J. Kor. Magn. Reson. Soc.* **22**, 1 (2018)
4. J. W. Jeong, H. J. Kim, S. M. Kim, H. June, J. H. Yang, and Y. H. Choe, *J. Kor. Magn. Reson. Soc.* **20**, 114 (2016)
5. J. P. King, K. H. Jeong, C. C. Vassiliou, C. S. Shin, R. H. Page, C. E. Avalos, H. J. Wang, and A. Pines, *Nat. Comm.* **6:8965**, 9965 (2015)
6. G. A. Álvarez, C. O. Bretschneider, R. Fischer, P. London, H. Kanda, S. Onoda, J. Isoya, D. Gershoni, and L. Frydman, *Nat. Comm.* **6:8456**, 9456 (2015)
7. A. Ajoy, K. Liu, R. Nazaryan, X. Lv, P. R. Zangara, B. Safvati, G. Wang, D. Arnold, G. Li, A. Lin, P. Raghavan, E. Druga, S. Dhomkar, D. Pagliero, J. A. Reimer, D. Suter, C. A. Meriles, and A. Pines, *Sci. Adv.* **4**, 5492 (2018)
8. V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, A. Waxman, L. S. Bouchard, and D. Budker, *Phys. Rev. Lett.* **104(7)**, 070801 (2010)
9. A. Dréau, M. Lesik, L. Rondin, P. Spinicelli, O. Arcizet, J. F. Roch, and V. Jacques, *Phys. Rev. B* **84**, 195204 (2011)
10. D. M. Toyli, D. J. Christle, A. Alkauskas, B. B. Buckley, C. G. Van de Walle, and D. D. Awschalom, *Phys. Rev. X* **2**, 031001 (2012)
11. E. Bourgeois, A. Jarmola, P. Siyushev, M. Gulka, J. Hruby, F. Jelezko, D. Budker, and M. Nesladek, *Nat. Comm.* **6:8577**, 9577 (2015)