



## ESR detection of optically-induced hyperpolarization of nitrogen vacancy centers in diamond

Min-Gi An<sup>1,†</sup>, Jeong Hyun Shim<sup>2,3,†</sup>, Kiwoong Kim<sup>2,3</sup>, Sangwon Oh<sup>2\*</sup>, and Keunhong Jeong<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Korea Military Academy, Seoul 01805, Republic of Korea

<sup>2</sup>Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 34113, Republic of Korea

<sup>3</sup>Department of Medical Physics, University of Science and Technology, Daejeon 34113, Republic of Korea

Received Mar 16, 2020; Revised Mar 17, 2020; Accepted Mar 17, 2020

**Abstract** Nitrogen vacancy center (NV center) in diamond has recently been appeared as a promising candidate for hyperpolarization applications due to its optical pumping property by laser. Optically Detected Magnetic Resonance (ODMR) has been used as a conventional method to obtain the resonance spectrum of NV centers. ODMR, however, has a shortcoming of sensitivity and a limitation of subjects, such that the degree of hyperpolarization can hardly be estimated, and that the spins other than NV centers are invisible. In contrast, Electron Spin Resonance (ESR) spectroscopy is known to proportionally reflect the degree of spin polarization. In this work, we successfully observed the optically-induced hyperpolarization of NV spins in diamond through CW-ESR spectroscopy with an X-band system. All the NV peaks were identified by calculating the eigenvalues of NV spin Hamiltonian. The intensities of NV peaks were enhanced over 240 times after optical pumping. The enhanced peaks corresponding to the transition from  $|m_s=0\rangle$  to  $|m_s=-1\rangle$  revealed inverted phases, while other peaks remained in-phase. The optically-induced hyperpolarization on NV spins can be a useful polarization source, leading to  $^{13}\text{C}$  nuclear hyperpolarization in diamond.

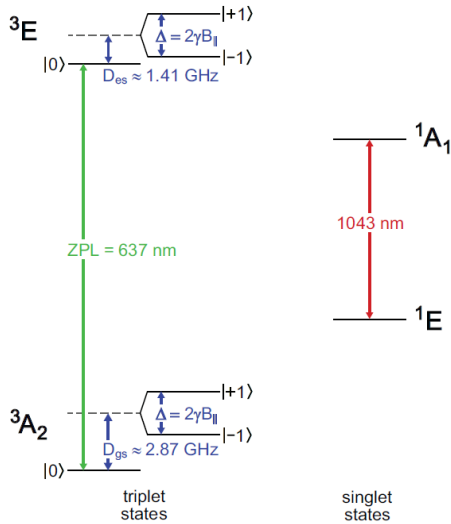
**Keywords** Nitrogen vacancy center, electron spin resonance, hyperpolarization, optical pumping

### 서문

NV center는 다이아몬드 내 안정된 상태로 존재하는 결함의 한 종류로, 질소(N) 원자와 탄소 공백(V)이 인접하여 위치하는 구조를 가진다. 다이아몬드 결정 구조에서 질소 원자와 공백이 이루는 방향은  $[111]$ 을 포함,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$ 의 4 가지가 존재한다. 이 4가지 종류의 NV center는 일반적으로 거의 동일한 확률로 분포한다.<sup>1</sup> NV center는 다양한 과정을 거쳐서 만들어 질 수 있다. 우선 다이아몬드는 HPHT (High Pressure High Temperature) 방식으로 합성할 수 있는데, 이는 50,000 bar 이상의 압력과 1,400 °C 이상의 고온고압 환경에서 탄소를 이용하여 대량으로 고품질의 다이아몬드를 낮은 비용으로 제조할 수 있는 방법이다. HPHT 합성법에서는 비교적 다량의 질소가 불순물로 포함된 다이아몬드 결정이 얻어진다. 질소 불순물이 격자내 탄소를 대체하는 경우 P1 center라고 한다. 고에너지 전자빔을 질소 불순물이 있는 다이아몬드에 가하게 되면 결정 구조 사이에 공백을 형성할 수 있다. 이후

\* Correspondence to: Sangwon Oh and Keunhong Jeong, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 34113, Republic of Korea, Tel: 82-42-868-1117; E-mail: sangwon.oh@kriss.re.kr / Department of Chemistry, Korea Military Academy, 01805, Republic of Korea, Tel: 82-2-2197-2823; E-mail: doas1mind@kma.ac.kr, <sup>†</sup>Equally contributed to this work

600 °C 이상의 온도에서 열처리 과정을 거치면 공백의 이동이 가능해져 인접한 질소 원자 주변에 위치해 최종적으로 NV center가 만들어진다.<sup>2,3</sup> (Figure 3)



**Figure 1.** Schematic diagram of the electron energy level structure of NV center. Electron transition between the ground  $^3A$  state and excited  $^3E$  state corresponds to a fluorescence of 637 nm in wavelength, which is produced by optical pumping of 532 nm laser.

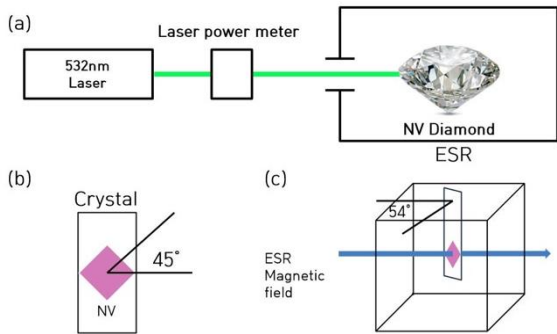
그림 1은 NV center의 에너지 준위 구조와 광학적 전이를 보여준다.  $^3A_2$   $|m_s=0\rangle$  인 상태에서 532 nm의 파장을 흡수하게 되면  $^3E$   $|m_s=0\rangle$  상태로 들뜬 후 637 nm 파장의 형광을 방출하며 바닥상태로 돌아가게 된다. 하지만  $|m_s=\pm 1\rangle$  상태의 경우 들뜬 상태에서 ( $^3E$ ) 붉은색 형광 파장을 방출하지 않고 1040 nm 파장을 방출하는 비발광성 감쇠 (nonradiative decay) 과정을 통해 바닥상태  $|m_s=0\rangle$ 로 돌아간다. 따라서 NV center에 532 nm의 레이저를 조사하면  $|m_s=\pm 1\rangle$ 도  $|m_s=0\rangle$ 로 모이게 되므로,  $|m_s=0\rangle$  상태의 모집단(population)이 열평형보다 매우 증가된 초분극 상태를 만들 수 있다.<sup>4</sup>

초분극 정도 또는 NV 전자 스핀의 공명선을 측정하기 위해서 ODMR (Optically Detected

Magnetic Resonance) 방법을 사용할 수 있다.<sup>4</sup> 532 nm 레이저하에서  $|m_s=0\rangle$  상태로 분극된 NV center에 공명 마이크로파를 가해주면  $|m_s=0\rangle$  상태의 모집단 변화가 발행하고, 637 nm 형광량의 감소로 이어진다. 마이크로파의 주파수 변화에 따른 발광량의 변화를 측정하는 것이 ODMR 기법이다. ODMR은 초분극 상태의 상대적인 변화를 측정하기에는 매우 유용하지만, 절대적인 값을 얻을 수 없다는 단점이 있다. 또한 정확한 형광량을 측정하기 위해서는 암막 상태가 필요하므로, 주변환경의 통제도 필요하다. ODMR의 대안으로 제안할 수 있는 방법은 ESR (Electron Spin Resonance) spectroscopy를 이용하여 접적인 전자 초분극 상태를 측정하는 방법일 것이다.<sup>5</sup> 본 연구에서는 이와 같은 NV center의 특성을 이용하여 실온에서 532 nm 레이저를 NV 다이아몬드에 조사하여 초분극 상태를 만들었을 경우 ESR spectroscopy 상에서 얼마나 NV의 peak이 증가하는지 그 변화를 직접 관찰하였다.

### 실험방법

실험을 수행하기 위하여 약  $5 \times 5 \times 0.5$  mm<sup>3</sup> 크기의 다이아몬드 단결정을 사용하였다. HPHT 방법으로 만들어진 이 결정은 가장 넓은 면이 [100] 결정 방향과 일치하게 절단되었다. 이후 1 MeV 에너지의 전자빔을  $5.00 \times 10^{19}/\text{cm}^2$  밀도로 가한 뒤, 950 °C에서 12시간동안 열처리 과정을 진행하여 다이아몬드에 NV center를 생성하였다. 위와 같은 과정으로 만들어진 NV 샘플을 실온에서 532 nm 레이저 (CNI, MGL-N-532-4W, CNILASER)를 가하여 X-band ESR spectrometer (JES-X310, JEOL)로 변화를 관찰하였다. 레이저 power meter (PM-130D, THOR LAB)를 이용하여 레이저의 출력을 측정하였고, 1.5W부터 0.1W씩 감소하며 실험을 진행하였다 (Figure 2 (a)).



**Figure 2.** ESR spectrometer with hyperpolarized NV center diamond by optical pumping. [111] oriented NV center diamond is mounted in ESR spectroscopy and 532 nm laser is used to excite the electron spin in NV center.

그림 2(b)와 같이 시료를 측정할 때는 단결정 다이아몬드를 45° 만큼 회전하여 접착제로 고정된 후, 그림 2(c)와 같이 ESR 내에서 54° 회전하여 자기장의 방향이 다이아몬드 결정 [111] 방향과 거의 일치하도록 하였다. ESR 측정 조건은 아래 표 1에 정리하였다.

**Table 1.** ESR measurement conditions

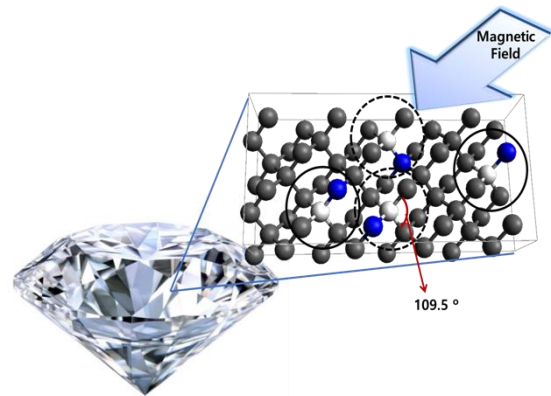
Center field	350 mT
Sweep width	150 mT
Sweep time	4.0 min
Microwave frequency	9445.225 MHz
Microwave power	0.99500 mW
Modulation width	0.2 mT
Time constant	0.03 s
Amplitude	2.50

위 조건을 동일하게 적용하고 레이저 출력을 바꿔가며 초분극된 ESR 신호의 차이점을 관찰하였고, 결과는 Origin 프로그램을 통해 분석하였다.

**실험결과 및 토의**

실온 열평형 상태에서의 초분극 정도를 확인하기 위하여 [111] 방향으로 정렬된 다이아몬드에 대하여 레이저의 조사 없이 ESR의 데이터를 얻었다. 그림 4처럼 P1 center의 ESR peak가 가장 크게 나타났다.

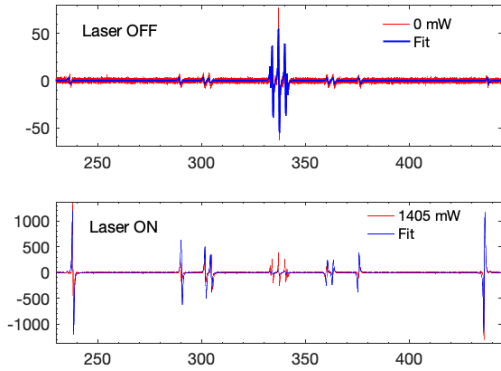
P1 center가 triplet인 이유는 <sup>14</sup>N과의 hyperfine interaction에 의한 신호 갈라짐 때문이다. 그 좌우측 NV center의 ESR peak들은 P1 center보다 작은 것을 볼 수 있다. 이는 P1의 농도보다 NV의 농도가 낮기 때문으로, 처음 HPHT 다이아몬드에 존재했던 질소 불순물이 NV로 변환되는 비율이 수 %정도로 낮은 것이 원인이다.



**Figure 3.** [111]-oriented NV center in diamond lattice. A crystal includes two different orientations of NV center. The first group of NV center indicated by two solid circled lines has an axis parallel to the applied magnetic field (0° orientation). The other represented by two dotted circles is aligned at 109.5° orientation. Therefore, we performed the simulation for both cases.

P1 스펙트럼과 가장 멀리 떨어진 바깥 쪽의 peak들은 자기장방향과 평행한 NV center로부터 생긴 신호이다. P1 center와 NV center의 중간에 위치하는 신호는 다이아몬드 구조상 자기장과 대략 109.5° 를 이루는 NV center에 해당한다. (Figure 3) 자기장이 이상적으로 [111] 방향일 경우, 나머지 세 방향의 NV center들은 모두 같은 peak 위치를 가져야 하지만, 그림 4에서는 약간의 차이를 보이고 있다. 따라서 자기장 방향이 정확히 [111]이 아님을 알 수 있다. 본 연구에서의 신호증폭에 해당하는 신호는 자기장과 같은 방향에 해당하는 NV center에 대하여 집중하였으므로 해당 논의는 제외하였다. 이에 해당하는 신호 위치는 다음의 시뮬레이션의 결과와 일치함을 알 수 있다.

(Figure 5).



**Figure 4.** ESR spectrum of [111] oriented NV center with (B) / without (A) optical pumping by 532 nm laser. After optical pumping, electron hyperpolarization is shown in both oriented structures of NV center to applied magnetic field ( $0^\circ$  and  $109.5^\circ$  orientations)

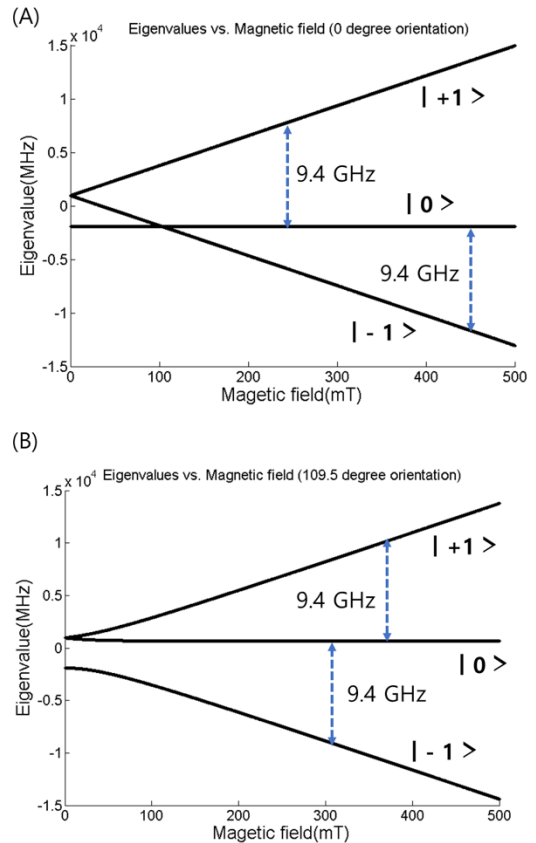
[111] 방향으로 정렬된 다이아몬드에 532 nm 레이저를 조사하면서 실시간으로 ESR 스펙트럼을 측정하는 결과, NV 전자 스핀이 초분극된 것을 관측하였다. 1400 mW의 레이저로 얻은 스펙트럼이 그림 4(B)에 나타나 있는데, 레이저에 의하여 NV center의 전자 스핀 분극이 240 배 이상 증폭된 것을 확인할 수 있다. 그리고 자기장방향과 같은 방향에 해당하는 NV center 뿐 아니라, 대략  $109.5^\circ$  만큼 자기장에 대해 기울어져 있는 NV center도 초분극이 생성되었다. 그러나, 그 정도는 [111] 방향의 1/10 수준으로 낮게 측정되었다.

그림 4의 peak들이 NV center의 에너지 상태에서 기인하는지를 확인하기 위하여 자기장세기에 대한 NV center의 해밀토니안을 이용하여 고유치 값을 계산하여 전자의 에너지 레벨을 계산하였으며 해당 해밀토니안은,

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

을 사용하여 수행하였다.<sup>6</sup> 여기에 B는 자기장,  $\gamma$ 은 전자의 자기회전비율 (gyromagnetic ratio, 28GHz/T), D는 영-자기장 분리(Zero

field Splitting, 2.87 GHz)을 각각 의미한다. 해당에너지 해밀토니안에 온도, 외력에 의한 구조의 변화와 주변 핵스핀과의 hyperfine interaction 등은 고려하지 않았다.



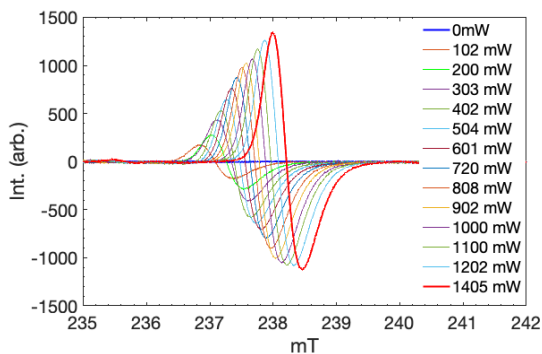
**Figure 5.** Simulation results on Eigenvalue vs. Magnetic field of [1 1 1] oriented NV center in diamond lattice.  $0^\circ$  orientation has two separated transitions for X-band EPR (dotted lines, A). The  $109.5^\circ$  orientation also has two closer two transitions for X-band EPR(dotted lines, B)

그림 5의 결과를 통해서, 그림 4(A)에서 가운데 340 mT에 위치한 P1 triplet을 기준으로 왼쪽 낮은 자기장에서 나타난 NV peak들은  $|m_s=0\rangle \leftrightarrow |m_s=+1\rangle$  전이, 오른쪽 높은 자기장에 위치한 peak들은  $|m_s=0\rangle \leftrightarrow |m_s=-1\rangle$  전이에 해당함을 알 수 있다.

레이저 조사를 통해서 초분극 상태가 유도된 그림 4(B)의 경우,  $|m_s=0\rangle \leftrightarrow |m_s=+1\rangle$

전이 peak 들은 열평형 상태인 그림 4(A)와 비교해서 동일 위상(in-phase)으로 증폭되었으나,  $|m_s=0\rangle \leftrightarrow |m_s=-1\rangle$  전이 peak 들은 반전된 위상(inverted phase)으로 증폭되었다.  $|m_s=0\rangle \leftrightarrow |m_s=-1\rangle$  전이에서 위상반전이 나타나는 이유는, 532 nm 레이저를 조사하면 NV 전자 스핀이  $|m_s=0\rangle$  상태로 초분극 되기 때문이다. 그림 5(A)에서  $|m_s=0\rangle$  상태가 초분극된 경우,  $|m_s=0\rangle$ 에서  $|m_s=+1\rangle$ 로의 전이는 에너지 흡수에 해당하므로 ESR peak는 흡수 곡선을 보이게 되지만,  $|m_s=0\rangle$ 에서  $|m_s=-1\rangle$ 로의 전이는 에너지 방출에 해당하므로 흡수 곡선의 위상이 반전된다. 다이아몬드 NV 센터에서 나타나는 이러한 에너지 방출 특성은 상온 MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) 구현에 이용된 바가 있다.<sup>7</sup>

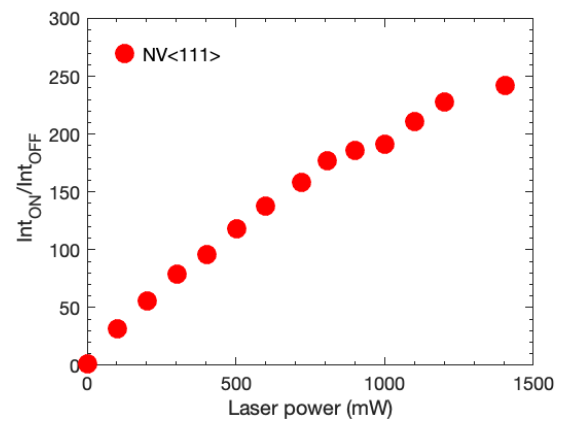
동일한 샘플에 대하여 레이저의 세기를 바꿔가며 해당 NV 스핀 초분극 정도의 변화를 관측하였다. 아래의 그림 6과 7에서 보듯이 레이저의 세기가 증가함에 따라 초분극의 정도가 증가하는 경향이 관측되었으며, 1400 mW의 파워에서 240 배로 증폭된 ESR peak를 얻었다. 0.34 T 자기장, 300 K의 열평형 상태에서 전자 스핀 분극이 대략 0.08% 이므로, 1400 mW 레이저로 생성된 NV 스핀 초분극이 19.2%에 달하는 것을 알 수 있다.



**Figure 6.** Hyperpolarized ESR signal from NV center in diamond. Its intensity is increasing with higher laser intensity and its signal is shifted to higher magnetic fields with increasing laser power, which is well explained with the additional thermal term of NV center Hamiltonian.

그림 6은 238 mT에 위치한 NV peak의

변화를 확대한 것이다. 레이저 세기에 따라 peak 크기뿐만 아니라 위치까지 변화하는 경향이 관측되었다. 이것은 레이저의 세기 증가 따른 온도 증가가 나타난 결과로, 이전에 보고된 결과와 일치한다.<sup>8,9,10</sup> 식 (1)의 영자기장분리  $D$ 는  $-74.2$  kHz/K 온도 의존성<sup>11</sup>이 있으므로, 그림 6에서 관측된  $+1.2$  mT 자기장 이동은 대략  $370^\circ$  C 정도의 온도 상승에 해당된다.



**Figure 7.** The peak intensity ratio of NV along the  $\langle 111 \rangle$  axis in the optically pumped states. The ratio was found by dividing the peak intensity in the optically pumped state with that in the thermally equilibrium state. The ratio increases up to 240 for NV as the power gets stronger.

**고찰**

본 연구는 광펌핑에 의하여 다이아몬드내 NV center 가 초분극되는 것을 직접 관찰하기 위하여 X-band ESR 에 단결정 다이아몬드를 설치하고 532 nm 레이저를 직접 조사하였다. 이를 위해 레이저 조사 장치를 ESR 장비에 추가하였으며, 레이저의 강도에 따라 증폭하는 NV 전자 스핀의 초분극을 관측하였다. 또한 해당 초분극 신호의 검증을 위하여 에너지 레벨을 계산하는 시뮬레이션을 실시하여 NV center 내 전자의 초분극임을 증명하였다. 해당 레이저의 세기에 따른 초분극정도를 그래프로 나타낸 결과 신호의 크기에 따른 비교로 상온에서 약 240 배이상의 전자 초분극을 관측할 수 있었으며 강한 레이저를 조사함에 따라 초분극 정도가 포화되는 경향을 볼 때,

이론적으로는 해당 조건 및 상온에서 1400 mW 이상의 레이저를 조사할 경우 전자의 분극이 1 에 도달함을 유추할 수 있다. 또한 다이아몬드의 격자와 자기장의 방향에 따라 초분극 되는 정도가 다른 결과를 얻을 수 있었다. 이는 NV 축방향에서 기울어진 자기장으로 인하여 식(1) Hamiltonian 의 스핀 고유 상태가 순수한  $|m_s=0\rangle$ 이 아닌  $|m_s=0\rangle$ 과  $|m_s=\pm 1\rangle$ 의 중첩으로 존재하기 때문이다. 고유 상태가 중첩되어 있을 경우,  $|m_s=0\rangle$  상태의 기여 정도에 따라서 초분극 정도가 달라지게 된다. (Figure 7)

### 결론

NV center 를 이용하여 전자의 초분극을 얻어내는 광펌핑의 과정은 다른 초분극의

방법에 비하여 상대적으로 간단하고 상온에서 이뤄지는 장점이 있다. 이를 ODMR 로 관찰하는 연구에서는 통상적으로 실시해왔던 광학장비 및 필터 설치 등을 통해 광발광 신호를 이용하여 초분극 신호를 얻어냈기 때문에 암막 상태에 따라 신호의 세기가 변하는 단점이 있었다. 반면 해당 ESR 을 이용하는 방법은 특별한 광학 및 암막장치 설치 없이 간단히, 직접적인 초분극 신호 측정으로 실시간 초분극의 신호를 얻을 수 있어, 앞으로 NV center 를 이용한 초분극 전달 및 물리화학적 초분극 현상을 측정하는 관련 NV center 초분극 연구분야에 기초자료 및 기초 데이터로서 사용될 수 있을 것이다. 또한 시뮬레이션 및 외부자기장과 격자의 방향에 따른 분극의 차이에 대한 결과는 앞으로 NV center 기반의 초분극 분야<sup>12,13</sup> 에 폭넓게 이용될 것으로 기대된다.

### 감사의 글

본 논문은 육군사관학교 인턴십 보조와 한국표준과학연구원 1-4-03 연구비에 의해 지원되었다.

### References

1. M. Pham, N. Bar-Gill, D. Le Sage, C. Belthangady, A. Stacey, M. Markham, D. J. Twitchen, M. D. Lukin, and R. L. Walsworth, *Phys. Rev. B* **86**, 121202 (2012)
2. K. Jeong, *J. Kor. Magn. Reson. Soc.* **20**, 114 (2016)
3. S. Oh, *J. Kor. Magn. Reson. Soc.* **23**, 73 (2019)
4. H. J. Lee and J. H. Shim, *J. Kor. Magn. Reson. Soc.* **22**, 40(2018)
5. R. Schirhagl, K. Chang, M. Loretz, and C. L. Degen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65**, 83 (2014)
6. B. Fortman and S. Takahashi, *J. Phys. Chem. A* **123**, 6350 (2019)
7. J. D. Breeze, E. Salvadori, J. Sathian, N. M. Alford, and C. W. M. Kay, *Nature* **555**, 493 (2018)
8. 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)
9. X. D. Chen, C. H. Dong, F. W. Sun, C. L. Zou, J. M. Cui, Z. F. Han, and G. C. Guo, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 161903 (2011)
10. M. Yang, Q. Yuan, J. Gao, S. Shu, F. Chen, H. Sun, K. Nishimura, S. Wang, J. Yi, C. Lin, and N. Jiang, *Nanomaterials* **9**, 1576 (2019)
11. V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, A. Waxman, L.-S. Bouchard, and D. Budker, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 070801 (2011)
12. G. A. Álvarez, C. O. Bretschneider, R. Fischer, P. London, H. Kanda, S. Onoda, J. Isoya, D. Gershoni, and L. Frydman, *Nat. Comm.* **6**, 9456 (2015)

13. 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)