易受应变和电场影响的二维材料中的平面缺陷自旋传感器

P. Udvarhelyi, [1,2] T. Clua-Provost, [3] A. Durand, [3] J. Li, [4]J. H. Edgar, [4] B. Gil, [3] G. Cassabois, [3] V. Jacques, [3] 以及 A. Gali[1,2]1 *Wigner Research Centre for Physics、 P.O. Box 49、 H-1525 Budapest、 Hungary*2 *Budapest University of Technology and Economics、 Institute of Physics、 Department of Atomic Physics、 Műegyetem rakpart 3.、 1111 Budapest、 Hungary*
[3] *Laboratoire Charles Coulomb、 Université de Montpellier and CNRS、 34095 Montpellier、 France*
[4] *Tim Taylor Department of Chemical Engineering、 Kansas State University、 Kansas 66506、 USA*

六方氮化硼（hBN）中的硼空位自旋缺陷（V^-_B）作为二维材料中的量子传感器具有巨大潜力，能够直接探测与量子传感层处于原子尺度近邻位置的各种外部扰动。在此，我们应用第一性原理计算，确定 V^-_B 电子自旋与应变和电场之间的耦合。我们的研究揭示了局域压电效应和弹性效应之间的相互作用，这些效应共同决定了对电场的最终响应。随后，我们利用理论预测分析了在含有不同密度 V^-_B 中心的六方氮化硼晶体上记录的光探测磁共振（ODMR）谱。我们证明，正交零场分裂参数源于周围电荷缺陷产生的局域电场。通过提供自旋-应变耦合和自旋-电场耦合的计算结果，本工作为 V^-_B 中心在定量电场成像以及压力下量子传感中的应用铺平了道路。

arXiv:2304.00492v1 [quant-ph] 2 Apr 2023

I. 引言

电场和应变场效应是严格控制用于量子技术应用的固态自旋缺陷的重要因素。准确了解这些微扰与缺陷之间的耦合，既可主动利用，例如调节缺陷的磁光性质；也可被动利用，例如探测其周围环境。目前，人们尤其关注嵌入二维范德华材料中的自旋缺陷 [1–4]。二维宿主材料的主要优势在于量子缺陷靠近表面，这既提高了其光学效率 [5] ，也提升了其传感能力 [4]。六方氮化硼（hBN）是这类二维材料之一，可剥离至单层极限，同时不损害其化学稳定性 [6, 7]。由于具有较大的光学带隙（~ 6.0 eV [8]），hBN能够容纳波长范围广泛的光活性点缺陷。将 hBN 中的缺陷分离至单个尺度后，研究人员首先将其作为单光子发射体进行研究；这类发射体具有窄且可调谐的发射线、高亮度和出色的光稳定性 [9–17]。此外，近期研究表明，可通过光探测磁共振（ODMR）方法推断某些缺陷的电子自旋共振频率，为量子传感应用提供了核心资源 [18–24]。

迄今，带负电的硼空位中心（V^-_B）是六方氮化硼中唯一一种其微观结构已得到明确鉴定且具有光探测磁共振响应的点缺陷 [24–27]。这种缺陷可通过辐照、离子注入和激光写入技术轻易产生 [28–32], ，近期已被用于传感磁场 [33–37], 、应变 [38, 39],和温度 [33, 37, 40]。在此背景下，本研究旨在准确描述六方氮化硼中 V^-_B 中心与应变和电场的耦合。

在光学照明下，V^-_B 中心在近红外区域呈现出极宽的发射谱 [24]。尽管一项实验工作曾报告在 773 nm 处存在零声子线（ZPL） [41], ，近期一项理论研究却指出，全部发射均由声子辅助，因为电子态之间的光学跃迁是禁戒的 [42]。因此，这种光学发射本质上很弱，迄今为止，只有高密度的 V^-_B 中心系综才能在实验中被探测到。理论研究还确认，V^-_B 中心具有自旋三重基态（$S = 1$），并具有 D_{3h} 对称性 [26]。在不存在外部扰动时，基态自旋哈密顿量仅包含自旋-自旋相互作用，其形式为

$$\hat{H}_{\mathrm{SS}} = D\left(\hat{S}_z^2 - \frac{S(S+1)}{3}\right) . \tag{1}$$

轴向零场分裂（ZFS）参数 D 将 $m_S = 0$ 和 $m_S = \pm 1$ 自旋子能级区分开来，符号 m_S 表示沿 hBN 晶体 c 轴（z）方向的自旋投影。有趣的是，对 V^-_B 中心系综记录的光探测磁共振（ODMR）谱通常显示频率为 $D \pm E$ 的两个磁共振，其中$D \sim 3.47$ GHz 和 $E \sim 50$ MHz [24]。因此，这些测量揭示了 $m_S = \pm 1$ 能级存在额外的正交晶系分裂（E），这与 V^-_B 中心的 D_{3h} 对称性相矛盾。最初，这种分裂被归因于 hBN 晶体中的应变效应导致缺陷 [24, 31],对称性降低；近期一项研究则指出，它实际上源于与局域电场的相互作用 [43]。然而，目前尚无微观图像可用于解释这些结果。更普遍地说，亟需理解应变和电场与 V^-_B的耦合

缺陷自旋；它是范德华材料中一种典型的量子传感器。

本文中，我们采用第一性原理模拟，确定外加电场和应变场对六方氮化硼中 V^-_B 中心基态电子自旋结构的影响。我们表明，在大多数实验条件下，缺陷会经历涨落电场，从而使在零外加磁场下记录的光探测磁共振谱出现正交晶系分裂。我们确定了这一效应的微观起源，并测定了自旋-应变耦合参数和自旋-电场耦合参数。随后，我们将这些结果与中子辐照 hBN 晶体的实验光探测磁共振谱进行比较；这些晶体含有不同密度的 V^-_B 中心。我们的研究证明，正交晶系零场分裂由涨落电场引起，并表明 V^-_B 中心与应变场和电场的耦合强度，与金刚石中的氮-空位（NV^-）中心相当 [44, 45]。

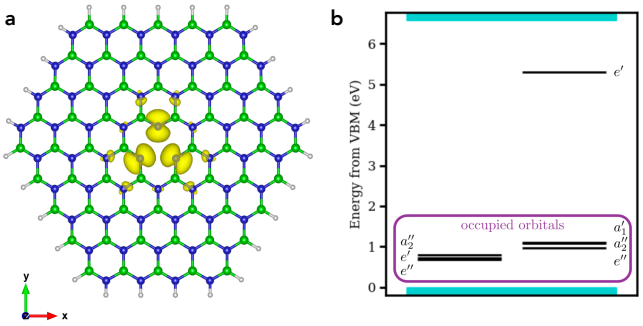


图 1. 六方氮化硼中 $V^-_{硼}$中心的几何结构和电子结构。**a** 计算所用单层薄片模型中 $V^-_{硼}$中心及其基态电子自旋密度（黄色）的可视化。绿色、蓝色和白色球分别表示硼、氮和氢原子。**b** 采用 PBE0泛函计算得到的缺陷 Kohn-Sham能级结构。轨道根据 D_{3h} 点群对称性下的不可约表示进行标记。图中标出了占据轨道子空间。由于这些轨道能级彼此接近，其标签按能量从低到高自下而上排列。三重态基态的自旋密度源于未占据的双重简并 e' 轨道。

II. 结果

A. 缺陷结构与自旋-自旋相互作用

hBN 中的 V^-_B 中心是负电荷态下硼位点的单空位，具有 D_{3h} 点群对称性（图 1a）。下文中，我们采用大型氢封端单层薄片模型计算 V^-_B 中心的自旋性质（见方法部分）。坐标系定义为 $\{x, y\}$ span hBN 层所在平面，x 和 y 分别沿六方晶格的锯齿方向和扶手椅方向。自旋极化计算得到的 Kohn-Sham 能级绘于图 1b，显示附近存在二重简并的 e' 和 e''能级，以及非简并的 a'_1 和 a''_2 能级，使自旋少数通道的 e' 轨道留下两个空穴。这构成了 V^-_B 中心的 $^3A'_2$ 自旋三重基态，与先前的计算结果一致 [25, 26, 46]。值得注意的是，自旋密度主要局域在面内，分布于相邻氮原子的三个悬挂键上（图 1a）；近期的脉冲电子-核双共振实验技术也证实了这一点 [47]。

从未受扰动的 D_{3h} 对称性出发，单层薄片模型得到轴向 ZFS 参数 $D = 3263$ 兆赫兹 [（见式 (1)）], , 与实验结果 $D \approx 3470$ 兆赫兹相当吻合。补充说明 1 表明，单层薄片模型能够很好地表征缺陷周围的体相环境，因为自旋密度完全局域于

六方氮化硼平面。尽管我们采用理论方法获得的 D 参数与实验数据的绝对值相差约 6%，但由于偏导数中的数值误差会相互抵消，因此仍能可靠地获得零场分裂参数随外部扰动的变化。

在接下来的章节中，我们将计算 V^-_B 中心与应变和电场的耦合系数。我们假设这些场的强度远小于电子间的库仑相互作用，因此可以将应变和电场视为微扰。我们将分析这些相互作用如何导致正交晶系零场分裂参数，并在轴对称性破缺时使$m_S = \pm 1$ 能级发生分裂。

B. 应变场相互作用

我们从应变场的情况开始分析外部扰动。我们参照此前对具有 C_{3v} 对称性 [48]的金刚石中 NV^- 中心所做的计算，构造相互作用哈密顿量。在此线性近似下，外部应变二阶张量的双线性形式与 $S \circ S$ 二阶张量的双线性形式通过标量耦合系数 g相联系。我们采用对称性适配形式来保留线性独立的耦合，也就是说，根据应变张量和自旋张量的分量构造 D_{3h} 对称性下的不可约表示基。这些分量的变换方式与二次空间坐标相同，例如 zz 和 $xx + yy$ 都属于全对称 A'_1 不可约表示。相互作用哈密顿量是全对称的，因此只有应变和自旋的相同不可约表示的乘积才是有效组合。

根据不变量理论，描述 V^-_B 中心与应变相互作用的哈密顿量

可表述为

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{strain}} &= (\varepsilon_{xx}+\varepsilon_{yy})\, g_1 \hat{S}_z^2 \\ &+ (\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy}) \left[g_2 \left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right) + g_2' \left(\hat{S}_x \hat{S}_y + \hat{S}_y \hat{S}_x \right) \right] \\ &+ (\varepsilon_{xy}+\varepsilon_{yx}) \left[g_3 \left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right) + g_3' \left(\hat{S}_x \hat{S}_y + \hat{S}_y \hat{S}_x \right) \right] \quad (2)\end{aligned}$$

其中， g_i 是应变矩阵元的双线性ˆ形式与 S 反映 $A_1' \times A_1' + E' \times E'$对称性适配形式的自旋投影算符双线性形式之间的耦合系数。请注意，由于我们考虑的是单层薄片模型，哈密顿量中未包含面外应变分量 $\{\varepsilon_{zx}, \varepsilon_{zy}, \varepsilon_{zz}\}$ 。不过，对于体模型，这些耦合的影响预计也很小，因为面外（z）形变对含有 V^-_B 中心自旋密度的面内六方氮化硼结构影响较小（见补充说明 2）。

为计算耦合系数 g_i，我们在每次计算中指定应变张量中单个分量的均匀应变，并将其施加于模型（见方法）。我们对式（2）中的每个对称非等价分量都这样处理，即 ε_{xx} 和 ε_{xy}。随后计算所得的轴向和正交晶系零场分裂参数（见图 2a、b中的红色数据），并将耦合系数 g_i 作为偏导数求得

$$g_1 = \frac{\partial D}{\partial \varepsilon_{xx}} = (-19.2 \pm 0.2)\ \frac{\text{GHz}}{\text{strain}}\ , \quad (3)$$

$$g_2 = \frac{\partial (D_{xx} - D_{yy})/2}{\partial \varepsilon_{xx}} = (2.6 \pm 0.8)\ \frac{\text{GHz}}{\text{strain}}\ , \quad (4)$$

$$g_2' = \frac{\partial (D_{xy} + D_{yx})/2}{\partial \varepsilon_{xx}} = 0\ , \quad (5)$$

$$g_3 = \frac{\partial (D_{xx} - D_{yy})/2}{\partial \varepsilon_{xy}} \approx 0\ , \quad (6)$$

$$g_3' = \frac{\partial (D_{xy} + D_{yx})/2}{\partial \varepsilon_{xy}} = (5.8 \pm 0.1)\ \frac{\text{GHz}}{\text{strain}}\ , \quad (7)$$

其中， D_{ij} 是零场分裂**D**矩阵的分量，该矩阵由相互作用 $H = \mathbf{SDS}$的另一种形式定义。 g_1 的负号意味着，在压缩（拉伸）外部应变下，轴向零场分裂参数 $D = 3D_{zz}/2$ 较大（较小），这与局域自旋密度瓣之间距离减小（增大）相一致。

现在，我们分析缺陷的微观结构如何影响其对应变的响应。为此，我们进行了如下计算：对含缺陷模型的晶格施加应变，但不允许缺陷周围发生任何局部离子弛豫，然后计算零场分裂参数的变化（图 2a、b中的蓝点）。在外加应变下允许局部弛豫后（图 2a、b中的红点），我们可以确定缺陷近邻区域的局部几何变化。局部应变根据由三个相邻氮原子位置构成的三角形的形变来定义。我们在图 2c中绘出了该局部应变随外部 ε_{xx} 应变的变化。我们发现局部应变的同一分量（）大幅

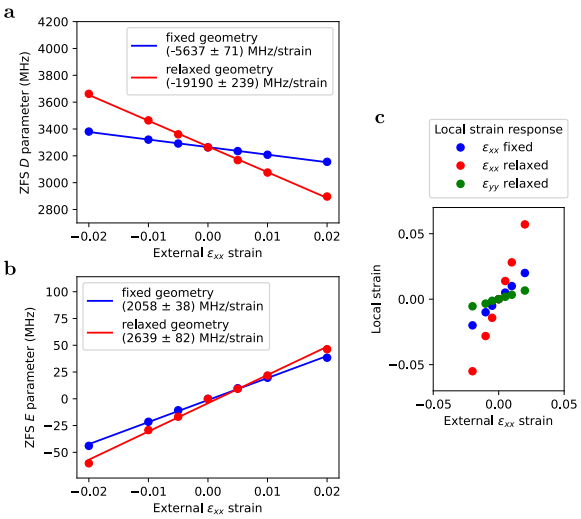


图 2. 对外部应变分量 ε_{xx}的响应。**a** 轴向零场分裂参数 D 随外部应变的变化。**b** 正交晶系零场分裂参数 E 随外部应变的变化。如正文所述，对比了原子位置固定和弛豫两种情况（蓝色和红色数据点）。**c** 对外加应变的局部应变响应。蓝色点表示原子位置不允许弛豫时的一一对应关系。红色和绿色点分别表示允许缺陷近邻区域在施加于晶体的应变下弛豫时，局部 ε_{xx} 应变增强以及局部 ε_{yy} 应变被激活。

增加。此外，弛豫后还激活了另一个分量（ ε_{yy} ）。我们将这一效应归因于断键导致空位位点的局部刚度较低。在外部应变下缺陷发生弛豫时，相较于外加应变，空位位点容纳更大应变在能量上更有利，因此降低了其附近主体材料的应变焓。一般而言，与主体材料中的键相比，具有悬键或较弱键的缺陷也会出现同样的应变增强，使这类量子比特成为更灵敏的应变传感器。弛豫后局部应变的增大也体现为零场分裂应变耦合强度的提高。值得注意的是，在外部剪切应变（ε_{xy}）下弛豫时，零场分裂耦合强度也呈现类似趋势。

最后，我们将应变-自旋耦合强度转换为应力耦合，因为在实验中，应力通常比应变更容易获取和控制。根据块体hBN已知的实验弹性参数$C_{11} = 811$ 吉帕和 $C_{12} = 168$ 吉帕 [49], 我们

将 h_i 应力耦合系数计算为

$$h_1 = \frac{g_1}{C_{11}+C_{12}} = (-19.6 \pm 0.2)\ \frac{\text{MHz}}{\text{GPa}} \tag{8}$$

$$h_2 = \frac{g_2}{C_{11}-C_{12}} = (4.04 \pm 1.2)\ \frac{\text{MHz}}{\text{GPa}}\ , \tag{9}$$

其中， C_{ij} 元素为 Voigt 表示法中的二阶弹性常数（刚度张量）。在线性弹性理论中，应变（ε）与应力（σ）之间的关系可表示为

$$\begin{pmatrix}\sigma_{xx}\\ \sigma_{yy}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}C_{11} & C_{12}\\ C_{12} & C_{11}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\varepsilon_{xx}\\ \varepsilon_{yy}\end{pmatrix}. \tag{10}$$

经过上述转换，哈密顿量采用与式（2）类似的形式，其中使用了应力耦合系数

$$\hat{H}_{\text{stress}} = h_1\left(\sigma_{xx}+\sigma_{yy}\right)\hat{S}_z^2 \tag{11}$$

$$+\, h_2\left(\sigma_{xx}-\sigma_{yy}\right)\left(\hat{S}_x^2-\hat{S}_y^2\right). \tag{12}$$

重要的是，我们的计算已表明$|h_1| > |h_2|$，因此自旋-应力耦合主要导致轴向零场分裂参数 D 发生变化，而不会引起显著的正交晶系分裂。

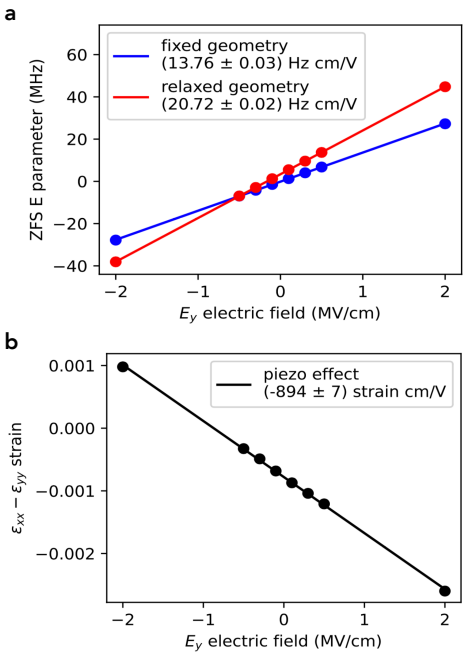


图3. 对外电场分量 $\mathcal{E}_y$ 的响应。**a**正交晶系零场分裂参数 E 随外电场的变化。比较固定和弛豫原子位置的情况（蓝色和红色数据点）。**b** 估算的外电场引起的压电效应所产生的局部应变。

C. 电场相互作用

电场耦合的哈密顿量按照与应变耦合类似的方式构造如下

$$\hat{H}_{\text{elec}} = d_\perp\left[\mathcal{E}_y\left(\hat{S}_x^2-\hat{S}_y^2\right)+\mathcal{E}_x\left(\hat{S}_x\hat{S}_y+\hat{S}_y\hat{S}_x\right)\right] \tag{13}$$

其中， $d_\perp$ 是电场矢量的 $\mathcal{E}$ 线性形式与自旋投影算符的 S 双线性形式之间的耦合系数，体现了 $E' \times E'$的对称性适配形式。我们注意到，相对于六方氮化硼平面法向量的电场平行分量（$\mathcal{E}_z$）属于 A_2'' 不可约表示，无法与自旋算符的 A_1' 或 E'表示耦合。因此，电场相互作用只会引入正交分裂，而不会导致轴向零场分裂参数 D发生变化。

我们对含缺陷六方氮化硼模型施加均匀电场。耦合系数可通过对零场分裂参数求偏导得到（见图3a）

$$d_\perp = \frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}_y} = (20.72 \pm 0.02)\ \frac{\text{Hz cm}}{\text{V}}\ . \tag{14}$$

我们注意到，近期一项实验工作估算了 E 参数与电场的耦合强度为 $d_\perp = 35\text{Hz cm/V}$ [43], 与我们的第一性原理结果处于同一数量级。

现在，我们分析外加电场下的几何弛豫，方法与上述应变扰动的情况类似。

我们可以识别出伴随的压电效应，分别导致施加 $\mathcal{E}_y$ 和 $\mathcal{E}_x$ 电场时产生 $(\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy})$ 和 $(\varepsilon_{xy}+\varepsilon_{yx})$ 的额外应变。前一种情况的计算结果见图3b。这一效应使与电场的耦合强度提高了 1.5 倍（比较图3a中的蓝点和红点）。

压电增强效应的微观起源可通过以下方式解释：施加外电场时，缺陷附近的静电相互作用会发生变化。根据外电场的相对方向，空位缺陷周围强极化键的部分电荷分布会显著改变。这意味着电场会重新分布电子密度，从而对离子产生量子力学力。以 y 方向上的空位邻近氮原子及其邻近硼原子为例，可以详细说明这一效应的起源。未施加外电场时，硼氮键发生极化，有效偶极矩由氮指向硼。施加正向（或负向）电场会增强（或减弱）原有的电荷分离和有效偶极矩。这会沿硼氮键产生额外的有效吸引力（或排斥力），使氮原子相对于空位位点向外（或向内）弛豫。我们将这种额外弛豫认定为 ε_{yy} 压电响应。因此，氮原子的弛豫方向与电场方向相同

。这最终增强了电场的对称性破缺效应，进而增强了其与 E 参数的耦合。

D. 光探测磁共振模拟

在 V^-_B 中心的实验 ODMR 信号中，尽管这与缺陷对称性相矛盾，仍有研究报告了一个较小的正交劈裂。近期，有研究将这一效应归因于附近带电缺陷产生的局域电场，但未从缺陷的微观图像出发提供论据 [43]。首先，我们模拟了单个 V^-_B缺陷在均匀分布的随机局部应变或给定幅度的电场作用下的零场分裂参数。对于每个给定幅度，我们采样了 1000 个随机构型，并将零场劈裂哈密顿量相应的 $m_S = \pm1$本征值绘制成散点图，以展示其随微扰幅度的变化。根据图 4 所示的模拟结果，我们得出结论：该 E 劈裂只能归因于局域电场，而应变的作用会使信号展宽。尖锐的劈裂源于 D 和E 参数与外场耦合强度的巨大差异。我们可以用耦合强度之比 g_D/g_E 来描述这一点。对于电场， D 参数的耦合受对称性禁止，$g_D/g_E \approx 0$，因此磁共振会出现尖锐劈裂。对于应变场，我们计算得出 $g_D/g_E = 7.38$，这会使 ODMR 信号发生显著位移，同时使积分光谱展宽。值得注意的是，在金刚石中的 NV^- 中心也已观察到并模拟出类似效应 [50]。

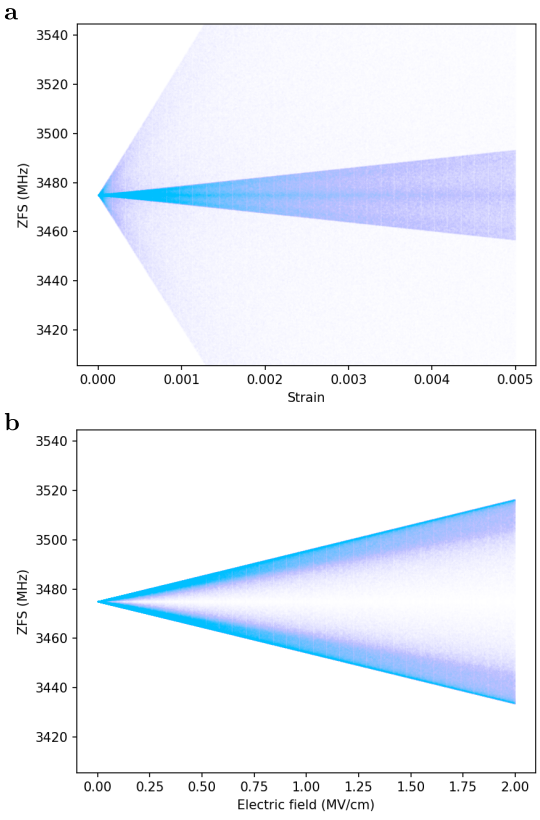


图 4. 随机扰动环境中 V^-_B 中心的 ZFS 模拟结果。**a** ZFS 分布随正应变幅值的变化。**b** ZFS 分布随电场幅值的变化。

现在，我们利用理论预测来分析在零外加磁场下记录的实验光探测磁共振谱。为此，我们采用了三块六方氮化硼晶体（S1、S2 和 S3），其中含有不同密度的由中子辐照产生的 V^-_B 中心。我们使用在室温下、绿光激光照射条件下运行的共聚焦显微镜分析其光学性质（见方法部分）。所有晶体均表现出 V^-_B 中心的特征发射光谱，其近红外区域有一条宽谱线。通过记录光致发光信号随光激发功率的变化 [图 5a]，估算 V^-_B 中心的相对密度。在所考虑的功率范围内，光致发光信号随功率线性增加，其斜率与 V^-_B 中心密度 ρ 成正比。通过分析这些数据，我们得到 $\rho_{S2} \sim 4.8 \times \rho_{S1}$ 和 $\rho_{S3} \sim 8.5 \times \rho_{S1}$。

在零外加磁场下记录的光探测磁共振谱如图 5b 所示。对于这三种晶体，我们探测到 V^-_B中心的两个特征磁共振，其频率为 $D \pm E$。值得注意的是，所有光谱中的 D 参数都相同，而 E 劈裂随 V^-_B 中心密度的增加而增大。为理解这些结果，我们采用了一种微观电荷模型，该模型起源于——最初为金刚石中的 NV^- 缺陷引入 [50]。我们认为，带负电的 V^-_B 中心与带正电的缺陷相关联，以确保 hBN 晶体的电荷中性。这些电荷会产生局域电场，其大小取决于电荷密度 ρ_c。根据公式 (1) 和 (13)，利用计算得到的耦合系数 $d_\perp$，构建描述中心 V^-_B 中心与该电场相互作用的哈密顿量。此外，我们还纳入了来自最近邻 ^{14}N 核自旋的超精细分裂，耦合强度为 47 兆赫兹 [26, 51]。根据所得结果，外电场对超精细参数的影响可以忽略，因此我们在模拟中将该值固定。我们注意到，超精细常数对晶格应变敏感（见补充说明 3）。对于电荷环境的微观模型，我们在 hBN 的原子位点上、半径为 10 nm 的模拟区域内放置特定数量的基本点电荷，这对应于模拟球体中的平均电荷密度 ρ_c。这些点电荷相对于球心原点处 V^-_B 缺陷的位置矢量从标准正态分布中随机采样。将原点处得到的总电场作为有效外电场输入

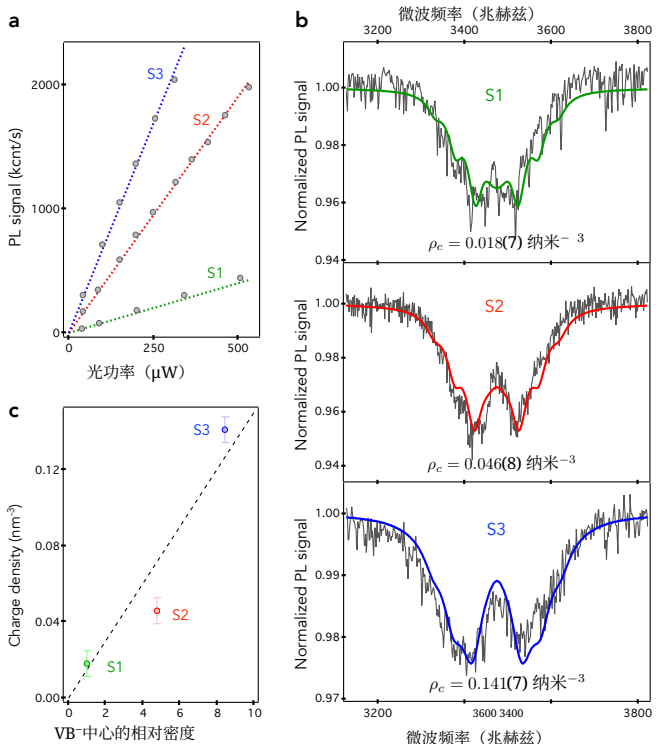


图 5. 不同 V^-_B 中心浓度的hBN晶体的光致发光特性和光探测磁共振谱。**a** 三种hBN晶体（S1、S2和S3）的光致发光信号随光激发功率的变化。虚线为线性拟合。**b**自上而下分别为S1、S2和S3晶体测得的光探测磁共振谱。实线为基于正文所述微观电荷模型进行拟合的结果，由此提取出电荷密度 ρ_c。**c** 电荷密度 ρ_c 随hBN晶体中V^-_B 中心相对密度的变化。虚线为线性拟合。

哈密顿量。针对 10^4 种不同的随机电荷构型收集所得光谱。随后，我们优化电荷密度和光探测磁共振对比度，以拟合实验光谱。

如图 5b所示，所有光探测磁共振谱均可由该微观电荷模型很好地拟合，得到的电荷密度分别为$\rho_{c,\ S1} = 0.018(3)$ nm^{-3}、 $\rho_{c,\ S2} = 0.046(4)$ nm^{-3}和$\rho_{c,\ S3} = 0.141(8)$ nm^{-3}。这些结果表明，电荷密度随hBN晶体中V^-_B 中心的密度线性增加（图 5c），这与微观电荷模型的预期一致。

III. 讨论

我们基于第一性原理计算了二维hBN中V^-_B 缺陷的零场分裂参数与应变和电场的对称性适配分量之间的耦合强度。为了将这些数值置于更广泛的背景中，我们简要地将其与金刚石中广为人知的NV^- 缺陷进行比较。计算和实验所得的应力耦合系数.....

NV^- 中心轴向零场分裂参数的实验应力耦合值为 -5.17 兆赫兹/吉帕 [48]和 -4.4MHz/GPa [44]，，分别。其数值弱于V^-_B 中心的结果，即 $h_1 = -19.6$ MHz/GPa。另一方面，据报道，NV^- 中心的实验垂直电场耦合 $d_\perp$ 为17 Hzcm/V，这与我们计算所得的hBN中V^-_B 中心约21 Hz cm/V的结果接近。

对于应变扰动，与轴向零场分裂参数 D 的耦合占主导地位，而在电场扰动下，这种耦合因对称性而被禁止。因此，我们将电场扰动确定为光探测磁共振实验中导致对称性破缺的正交分裂的来源。基于计算所得耦合的数值模拟，能够准确模拟块体六方氮化硼主体晶格位置上的点电荷所引起的电场扰动存在时的实验光探测磁共振信号。此外，我们发现，中子辐照产生的缺陷密度与模拟得到的点电荷密度相关，并最终与光探测磁共振信号中的有效 E 分裂相关。

此外，我们的密度泛函理论计算揭示，应变和电场的耦合强度均存在局域增强效应。前者是缺陷空位特性的结果。后者则归因于局域压电效应，即外电场作用下伴随产生的应变响应。换言之，局域压电效应增强了零场分裂对外电场的响应，这一效应相当显著，约为50%。值得注意的是，这与一种三维量子比特系统——4H碳化硅中的双空位量子比特——所呈现的效应相反 [52]。在该系统中，局域压电效应反而会在离子上产生量子力学力，以抵消外电场的作用，并使自旋-电场耦合降低约10%。

总之，我们确定了六方氮化硼中 V^-_B 中心的自旋-应变耦合和自旋-电场耦合。我们证明，V^-_B 自旋周围的涨落电场是零外加磁场下 V^-_B 中心系综的光探测磁共振谱中常见正交晶系分裂的成因。我们表明，压电效应对自旋-电场耦合参数的影响很强，这一结论或可推广到六方氮化硼中的其他空位型缺陷。本研究或可为六方氮化硼中 V^-_B 中心的未来应用提供指引，例如高压下的量子传感和电场测量。

IV. 方法

A. 密度泛函理论计算

计算中采用的纳米薄片模型是一层氢封端的六方氮化硼单层，其范围延伸至硼空位缺陷周围第四圈六元环邻近原子，

总计包含147个原子。采用密度泛函理论（DFT），使用PBE0泛函 [53] 和Karlsruhe分裂价极化基组（def2-SVP） [54], ，并通过ORCA程序 [55]计算其电子结构。利用单占据非限制自然轨道得到的受限自旋密度，计算自旋-自旋零场分裂张量 [56]。在外部应变作用下弛豫缺陷结构时，将外侧六方氮化硼六元环固定在与作用于模型内部区域的应变环境相对应的原子位置上。

B. 数值模拟

在自行编写的 Python代码中，计算缺陷在外部应变和电场扰动下的零场分裂（ZFS）模拟。我们在模拟范围内将微扰幅度分为 1000 步进行迭代。每次迭代中，我们根据微扰幅度进行缩放，自适应采样用于正应变和电场的有效扰动矢量 $\varepsilon = (\varepsilon_{xx},\ \varepsilon_{yy})$ 和 $\mathcal{E} = (\mathcal{E}_x,\ \mathcal{E}_y)$ 的随机构型。各分量按照均匀随机分布采样，并将矢量归一化。在光探测磁共振模拟中，我们在一个球体内均匀随机采样位置，以表示目标硼空位缺陷周围的寄生带电缺陷。为此，我们从标准正态分布中采样位置矢量的各个元素，并乘以 $d = r\sqrt[3]{x}$ 随机距离，其中 x 从均匀归一化随机分布中采样，r 为模拟球体的半径。随后，我们定义块体六方氮化硼的底层晶格，并将这些位置投影到最近的晶格位点。我们优化电荷密度和光探测磁共振对比度这两个参数，以拟合实验光谱。优化采用最小二乘法，并在二维参数网格上使用并行化暴力搜索法，通过连续三轮优化逐步细化参数网格。

C. 六方氮化硼晶体

本研究使用的三块六方氮化硼晶体采用文献 [57], 所述的金属熔剂生长法合成，并在俄亥俄州立大学研究反应堆进行辐照；该反应堆产生的热中子通量为 10^{12} $\mathrm{cm^{-2}s^{-1}}$。晶体 S1 经同位素纯化，含有 ^{11}B（99.4%），并接受了剂量为 $2.6\times10^{17}\,\mathrm{cm^{-2}}$ 的中子辐照。另两块晶体 S2 和 S3 经纯化，含有 ^{10}B（99.2%），接受的辐照剂量分别为 $2.6\times10^{16}\ \mathrm{cm^{-2}}$ 和 $2.6\times10^{17}\ \mathrm{cm^{-2}}$。中子辐照通过以下两种途径产生 V^-_B 中心：（i）中子在晶体中散射造成损伤；（ii）中子吸收引发核嬗变掺杂。后一过程强烈依赖六方氮化硼晶体的同位素含量，因为 ^{10}B 的中子俘获截面比 ^{11}B 大几个数量级。因此，对于以 ^{10}B 同位素富集的六方氮化硼晶体，中子辐照能更有效地产生 V^-_B 中心。

D. 实验细节

在环境条件下，使用共聚焦显微镜研究六方氮化硼晶体的光学性质。采用数值孔径较大的显微镜物镜（NA=0.95），将532 nm激光激发聚焦到样品上。光致发光信号由同一物镜收集，并传输至在单光子计数模式下工作的硅雪崩光电二极管。通过监测光致发光信号，同时扫描经沉积在六方氮化硼晶体表面的铜微线施加的微波场频率，记录光探测磁共振谱。

声明

•数据可用性 作者声明，支持本研究结论的主要数据均可在本文及其补充文件中获取。部分源数据随本文一并提供。合理请求时，可向通讯作者获取支持本研究结论的数据。

•代码可用性 本研究所用代码可向通讯作者索取。

• **致谢** 本研究得到国家卓越计划“量子相干材料”项目（NKFIH Grant No. KKP129866）、匈牙利文化与创新部及国家研究、开发与创新办公室在匈牙利量子信息国家实验室项目（Grant No. 2022-2.1.1-NL-2022-00004）下的支持，法国国家研究署 ESR/EquipEx 项目（grant number ANR-21-ESRE- 0025）、奥克西塔尼量子技术研究所 BONIQs 和 Qfoil 项目也提供了支持。六方氮化硼晶体的生长工作得到海军研究办公室资助，资助编号为 N00014- 22-1-2582 和 N00014-20-1-2474。中子辐照工作由美国能源部核能办公室通过美国能源部爱达荷运营办公室合同 DE-AC07- 051D14517 资助，并作为核科学用户设施的一项实验开展。我们感谢俄亥俄州立大学核反应堆实验室的支持，以及 Susan M. White、Lei Raymond

Cao、Andrew Kauffman 和 Kevin Herminghuy- sen 提供的辐照服务。我们感谢匈牙利信息技术发展政府机构 KIFU 提供的高性能计算资¨源。

• **资助** 开放获取出版费用由 ELKH Wigner 物理研究中心提供。

•作者贡献 PU 在 AG 的指导下进行了密度泛函理论计算并分析了结果。TCP、AD、BG、GC 和 VJ 进行了实验。JL 和 JHE 提供了中子辐照 hBN 晶体。PU、VJ 和 AG 撰写了论文。所有作者均参与讨论并对稿件提出了意见。AG 构思并领导了整个科研项目。

•利益冲突 作者声明不存在任何利益冲突。

•通信作者 通信请联系 A.G.（电子邮箱：gali.adam@wigner.hu）。

[1] M. Toth 和 I. Aharonovich, 《物理化学年度评论》70, 123（2019）。[2] C. Chakraborty、N. Vamivakas 和 D. Englund, 《纳米光子学》8，2017（2019）。[3] M. Ye、H. Seo 和 G. Galli，npj Computational Materials 5，44（2019）。[4] S. Vaidya、X. Gao、S. Dikshit、I. Aharonovich 和 T. Li，“六方氮化硼中自旋缺陷的量子传感与成像”（2023），arXiv:2302.11169。[5] X. Li、R. A. Scully、K. Shayan、Y. Luo 和 S. Strauf, 《ACS纳米》13，6992（2019）。[6] L. Song、L. Ci、H. Lu、P. B. Sorokin、C. Jin、J. Ni、A. G. Kvashnin、D. G. Kvashnin、J. Lou、B. I. Yakobson 和 P. M. Ajayan, 《纳米快报》10，3209（2010）。[7] J.-H. Park、J. C. Park、S. J. Yun、H. Kim、D. H. Luong、S. M. Kim、S. H. Choi、W. Yang、J. Kong、K. K. Kim 和 Y. H. Lee, 《ACS纳米》8，8520（2014）。[8] G. Cassabois、P. Valvin 和 B. Gil, 《自然·光子学》10，262（2016）。[9] T. T. Tran、C. Zachreson、A. M. Berhane、K. Bray、R. G. Sandstrom、L. H. Li、T. Taniguchi、K. Watanabe、I. Aharonovich 和 M. Toth, 《物理评论应用》5，034005（2016）。[10] L. J. Martínez、T. Pelini、V. Waselowski、J. R. Maze、B. Gil、G. Cassabois 和 V. Jacques, 《物理评论B辑》94，121405（2016）。[11] T. Vogl、G. Campbell、B. C. Buchler、Y. Lu 和 P. K. Lam, 《ACS光子学》5，2305（2018）。[12] S. Li、A. Pershin、G. Thiering、P. Udvarhelyi 和 A. Gali, 《物理化学快报》13，3150（2022）。[13] N. R. Jungwirth、B. Calderon、Y. Ji、M. G. Spencer、M. E. Flatte 和 G. D. Fuchs, 《纳米快报》16，6052（2016）。[14] G. Grosso、H. Moon、B. Lienhard、S. Ali、D. K. Efetov、M. M. Furchi、P. Jarillo-Herrero、M. J. Ford、I. Aharonovich 和 D. Englund，Nature Communications 8，705（2017）。[15] G. Noh、D. Choi、J.-H. Kim、D.-G. Im、Y.-H. Kim、H. Seo 和 J. Lee, 《纳米快报》18，4710（2018）。[16] N. Mendelson、M. Doherty、M. Toth、I. Aharonovich 和 T. T. Tran, 《先进材料》32，1908316（2020）。[17] A. Sajid、M. J. Ford 和 J. R. Reimers, 《物理学进展报告》83，044501（2020）。[18] N. Chejanovsky、A. Mukherjee、J. Geng、Y.-C. Chen、Y. Kim、A. Denisenko、A. Finkler、T. Taniguchi, K. Watanabe, D. B. R. Dasari, P. Auburger, A. Gali, J. H. Smet, 和 J. Wrachtrup, 《自然材料》20, 1079 2021( ). [19] H. L. Stern, Q. Gu, J. Jarman, S. Eizagirre Barker, N. Mendelson, D. Chugh, S. Schott, H. H. Tan, H. Sir- ringhaus, I. Aharonovich, 和 M. Atat¨ure, 《自然·通讯》13, 618 (2022). [20] A. Sajid, J. R. Reimers, 和 M. J. Ford, 《物理评论B辑》97, 064101 (2018年). [21] L. Weston, D. Wickramaratne, M. Mackoit, A. Alka- uskas, 和 C. G. Van de Walle, 《物理评论B辑》97, 214104 (2018年). [22] A. Sajid, J. R. Reimers, R. Kobayashi, 和 M. J. Ford, 《物理评论B辑》102, 144104 (2020年). [23] P. Auburger 和 A. Gali, 《物理评论B辑》104, 075410 (2021). [24] A. Gottscholl, M. Kianinia, V. Soltamov, S. Orlin- skii, G. Mamin, C. Bradac, C. Kasper, K. Krambrock, A. Sperlich, M. Toth, I. Aharonovich, 和 V. Dyakonov, 《自然材料》19, 540 (2020年). [25] M. Abdi, J.-P. Chou, A. Gali, 和 M. B. Plenio, 《ACS光子学》5, 1967 (2018年). [26] V. Iv´ady, G. Barcza, G. Thiering, S. Li, H. Hamdi, J.- P. Chou, ¨O. Legeza, 和 A. Gali, 《npj计算材料》6, 41 (2020). [27] A. Haykal, R. Tanos, N. Minotto, A. Durand, F. Fabre, J. Li, J. H. Edgar, V. Iv´ady, A. Gali, T. Michel, A. Dr´eau, B. Gil, G. Cassabois, 和 V. Jacques, 《自然·通讯》13, 4347 (2022年). [28] J. Li, E. R. Glaser, C. Elias, G. Ye, D. Evans, L. Xue, S. Liu, G. Cassabois, B. Gil, P. Valvin, T. Pelini, A. L. Yeats, R. He, B. Liu, 和 J. H. Edgar, 《材料化学》33, 9231 (2021). [29] F. F. Murzakhanov, B. V. Yavkin, G. V. Mamin, S. B. Orlinskii, I. E. Mumdzhi, I. N. Gracheva, B. F. Gab- basov, A. N. S mirnov, V. Y. Davydov, 和 V. A. Solta- mov, 《纳米材料》11 (2021), 10.3390/nano11061373. [30] M. Kianinia, S. White, J. E. Fr¨och, C. Bradac, 和 I. Aharonovich, 《ACS光子学》7, 2147 (2020年). [31] N.-J. Guo, W. Liu, Z.-P. Li, Y.-Z. Yang, S. Yu, Y. Meng, Z.-A. Wang, X.-D. Zeng, F.-F. Yan, Q. Li, J.-F. Wang, J.-S. Xu, Y.-T. Wang, J.-S. Tang, C.-F. Li, 和 G.-C. Guo, 《ACS Omega》7, 1733 (2022年). [32] X. Gao, S. Pandey, M. Kianinia, J. Ahn, P. Ju, I. Aharonovich, N. Shivaram, 和 T. Li, 《ACS光子学》8, 994 (2021).

[33] A. Gottscholl, M. Diez, V. Soltamov, C. Kasper, D. Krauße, A. Sperlich, M. Kianinia, C. Bradac, I. Aharonovich, 和 V. Dyakonov, 《自然·通讯》12, 4480 (2021年). [34] X. Gao, B. Jiang, A. E. Llacsahuanga Allcca, K. Shen, M. A. Sadi, A. B. Solanki, P. Ju, Z. Xu, P. Upadhyaya, Y. P. Chen, S. A. Bhave, 和 T. Li, 《纳米快报》21, 7708 2021( ). [35] M. Huang, J. Zhou, D. Chen, H. Lu, N. J. McLaughlin, S. Li, M. Alghamdi, D. Djugba, J. Shi, H. Wang, 和 C. R. Du, 《自然·通讯》13, 5369 (2022年). [36] P. Kumar, F. Fabre, A. Durand, T. Clua-Provost, J. Li, J. Edgar, N. Rougemaille, J. Coraux, X. Marie, P. Renucci, C. Robert, I. Robert-Philip, B. Gil, G. Cass- abois, A. Finco, 和 V. Jacques, 《物理评论应用》18, L061002 (2022). [37] A. J. Healey, S. C. Scholten, T. Yang, J. A. Scott, G. J. Abrahams, I. O. Robertson, X. F. Hou, Y. F. Guo, S. Rahman, Y. Lu, M. Kianinia, I. Aharonovich, 和 J.-P. Tetienne, 《自然·物理》19, 87 (2023年). [38] T. Yang, N. Mendelson, C. Li, A. Gottscholl, J. Scott, M. Kianinia, V. Dyakonov, M. Toth, 和 I. Aharonovich, 《纳米尺度》14, 5239 (2022). [39] X. Lyu, Q. Tan, L. Wu, C. Zhang, Z. Zhang, Z. Mu, J. Z ´ ˜ ´ **22**, 6553 2022

uniga-Perez, H. Cai, 和 W. Gao, 《纳米快报》( ). [40] W. Liu, Z.-P. Li, Y.-Z. Yang, S. Yu, Y. Meng, Z.-A. Wang, Z.-C. Li, N.-J. Guo, F.-F. Yan, Q. Li, J.-F. Wang, J.-S. Xu, Y.-T. Wang, J.-S. Tang, C.-F. Li, 和 G.-C. Guo, 《ACS光子学》8, 1889 (2021年). [41] C. Qian, V. Villafa˜ne, M. Schalk, G. V. Astakhov, U. Kentsch, M. Helm, P. Soubelet, N. P. Wilson, R. Riz- zato, S. Mohr, A. W. Holleitner, D. B. Bucher, A. V. Stier, 和 J. J. Finley, 《纳米快报》22, 5137 (2022). [42] F. Libbi, P. M. M. C. de Melo, Z. Zanolli, M. J. Ver- straete, 和 N. Marzari, 《物理评论快报》128, 167401 (2022). [43] R. Gong, G. He, X. Gao, P. Ju, Z. Liu, B. Ye, E. A. Henriksen, T. Li, 和 C. Zu, "六方氮化硼中强相互作用电子自旋缺陷的相干动力学, " (2022), arXiv:2210.11485 [量子物理]. [44] M. S. J. Barson, P. Peddibhotla, P. Ovartchaiyapong, K. Ganesan、R. L. Taylor、M. Gebert、Z. Mielens、B. Koslowski、D. A. Simpson、L. P. McGuinness、J. Mc- Callum、S. Prawer、S. Onoda、T. Ohshima、A. C. Bleszynski Jayich、F. Jelezko、N. B. Manson 和 M. W. Doherty, 《纳米快报》17，1496（2017年）。[45] E. Van Oort 和 M. Glasbeek, 《化学物理快报》168，529（1990年）。[46] A. Sajid、K. S. Thygesen、J. R. Reimers 和 M. J. Ford, 《通讯物理》3，153（2020年）。[47] I. N. Gracheva、F. F. Murzakhanov、G. V. Mamin、M. A. Sadovnikova、B. F. Gabbasov、E. N. Mokhov 和 M. R. Gafurov, 《物理化学杂志C辑》127，3634（2023年）。[48] P. Udvarhelyi、V. O. Shkolnikov、A. Gali、G. Burkard 和 A. P ´alyi, 《物理评论B辑》98，075201（2018年）。[49] A. Bosak、J. Serrano、M. Krisch、K. Watanabe、T. Taniguchi 和 H. Kanda, 《物理评论B辑》73，041402（2006年）。[50] T. Mittiga、S. Hsieh、C. Zu、B. Kobrin、F. Machado、P. Bhattacharyya、N. Z. Rui、A. Jarmola、S. Choi、D. Budker 和 N. Y. Yao, 《物理评论快报》121，246402（2018年）。[51] W. Liu、V. Iv ´ady、Z.-P. Li、Y.-Z. Yang、S. Yu、Y. Meng、Z.-A. Wang、N.-J. Guo、F.-F. Yan、Q. Li、J.-F. Wang、J.-S. Xu、X. Liu、Z.-Q. Zhou、Y. Dong、X.-D. Chen、F.- W. Sun、Y.-T. Wang、J.-S. Tang、A. Gali、C.-F. Li 和 G.-C. Guo, 《自然·通讯》13，5713（2022年）。[52] A. L. Falk、P. V. Klimov、B. B. Buckley、V. Iv ´ady、I. A. Abrikosov、G. Calusine、W. F. Koehl、A. Gali 和 D. D. Awschalom, 《物理评论快报》112，187601（2014年）。[53] C. Adamo 和 V. Barone, 《化学物理学杂志》110，6158（1999年）。[54] F. Weigend 和 R. Ahlrichs, 《物理化学杂志: 物理化学》7，3297（2005年）。[55] F. Neese, WIREs计算分子科学 2，73（2012年）。[56] S. Sinnecker 和 F. Neese, 《物理化学杂志A辑》110，12267（2006年）。[57] S. Liu、R. He、L. Xue、J. Li、B. Liu 和 J. H. Edgar, 《化学材料》30，6222（2018年）。