

金刚石纳米颗粒中氮空位色心的电子自旋研究*

刘东奇 常彦春 刘刚钦 潘新宇†

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2013年4月16日收到; 2013年4月24日收到修改稿)

通过电子注入的方法制备了含氮空位色心单光子源的金刚石荧光纳米颗粒. 自旋回声测试结果表明, 纳米颗粒中氮空位色心的相干时间 T_2 很短, 介于 $0.86\ \mu\text{s}$ 至 $5.6\ \mu\text{s}$ 之间. Ramsey 干涉条纹测试结果表明, 氮空位色心 NV1 点的退相干时间 T_2^* 最大, 为 $0.7\ \mu\text{s}$, 其电子自旋共振谱可分辨的最小线宽为 $1.05\ \text{MHz}$. 并且 NV1 点的电子自旋共振谱可分辨氮空位色心本身的 ^{14}N 核自旋与氮空位色心电子自旋之间的 $2.2\ \text{MHz}$ 超精细相互作用, 这对于在金刚石纳米颗粒中实现核自旋的操控和多个量子比特的门操作具有重要意义.

关键词: 纳米颗粒, 氮空位色心, 电子自旋

PACS: 42.50.-p, 76.30.-v, 76.30.Mi

DOI: 10.7498/aps.62.164208

1 引言

近年来, 含氮空位 (nitrogen vacancy, NV) 色心的金刚石荧光纳米颗粒已经广泛用于磁探测、生物荧光标记和量子信息处理等领域^[1,2]. 室温下, 荧光纳米颗粒中的 NV 色心具有很好的光学稳定性, 并且金刚石纳米颗粒本身无毒, 又具有很高的生物相容性, 表面经过化学处理后可以通过静电吸附或共价键相互作用与蛋白质、DNA、酶等结合在一起, 因此含 NV 色心的金刚石纳米颗粒可以用于生物标记、荧光成像等^[3-5]. NV 色心电子自旋还可以实现光学极化和自旋态的读出, 同时纳米颗粒本身尺寸很小, 可以附着在原子力显微镜的针尖上, 使得 NV 色心和样品的距离在纳米量级, 进而可以实现纳米尺度范围内高分辨率的磁探测和磁成像^[6-9]. 在量子信息领域, NV 色心作为量子信息处理的实验平台已经实现了简化的 Deutsch-Jozsa 算法^[10]、量子相位克隆^[11,12] 等实验. 含 NV 色心的纳米颗粒的另一个优势是它可以方便地与其他体系实现集成和耦合, 例如纳米线^[13]、光纤^[14] 和超导磁通量子比特^[15] 等. 另外, 相对于低产量且价格

昂贵的高纯金刚石单晶块材, 金刚石纳米颗粒的产量很高且生产成本很低, 这使得金刚石纳米颗粒具有很大的价格优势^[16]. 本文利用 Ramsey 干涉和自旋回声技术研究了金刚石纳米颗粒中 NV 色心的电子自旋特性, 发现相对于 IIa 型高纯金刚石块材, 纳米颗粒中的 NV 电子自旋退相干时间 T_2^* 和相干时间 T_2 都很短. 然而, 即使在相干时间很短的纳米颗粒中, 我们仍可以分辨 NV 本身 ^{14}N 核自旋与电子自旋相互作用引起的超精细能级结构. 这意味着在纳米颗粒中可以引入 ^{14}N 核自旋量子比特来构成多量子比特系统, 进而实现核自旋的操控和门操作, 这对于金刚石纳米颗粒在量子信息处理和磁性探测领域的应用具有重要意义.

2 实验

我们首先将金刚石纳米颗粒进行电子辐照^[17], 辐照能量为 $6\ \text{MeV}$, 注入剂量为 $4.8 \times 10^{15}\ \text{e/cm}^2$. 再将辐照后的纳米颗粒于真空下 $800\ ^\circ\text{C}$ 高温退火 $2\ \text{h}$, 晶格中的空位发生迁移. 当晶格中的一个氮原子与一个空位相结合, 并从周围捕获一个电子时, 就会形成一个 NV 色心. 然后在空气气氛

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2009CB929103) 和国家自然科学基金 (批准号: 10974251) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xypan@aphy.iphy.ac.cn

下 550 °C 热氧化处理 1 h, 以便去除高能电子注入和高温退火过程中在金刚石纳米颗粒表面所形成的石墨、无定形碳等电子损耗层. 最后将热氧化处理后的纳米颗粒 1 mg 放入 1 mL 去离子水中, 超声 1 h 后, 加入体积百分比为 0.3% 的聚乙烯醇混合均匀, 将所形成的悬浊液 5000 r/min 离心 10 min, 取其上层清液 50 μ L 旋涂在载有共面波导天线的石英衬底上, 就可得到实验所需的样品. 利用我们搭建的激光扫描共聚焦荧光显微镜系统^[18], 可以探测样品的荧光图, 如图 1(a) 所示, 其中红色圆环内的荧光亮点为 NV 色心单光子源.

3 结果与讨论

NV 色心电子自旋 $S = 1$ 的基态和光学激发态均为自旋三重态, 且基态子能级 $m_s = 0$ 和 $m_s = \pm 1$ 之间有 $D = 2.87$ GHz 微波频段的零场劈裂^[19]. 由于 NV 色心的能级结构中存在两个亚稳单态, 它会将激发态 $m_s = \pm 1$ 态上的电子布局数转移到基态

$m_s = 0$ 态上. 因此, 在激光激发下, $m_s = \pm 1$ 态上的电子布局数将通过亚稳单态回到 $m_s = 0$ 态, NV 电子自旋态将实现光学极化, 初始化态为 $m_s = 0$ 态. 在跃迁过程中, $m_s = \pm 1$ 态发射的荧光光子数要比 $m_s = 0$ 态发射的荧光光子数少约 30%. 当施加恒定功率的激光和微波, 改变微波频率, 就会得到如图 1(b) 所示的电子自旋共振谱. 从图中可以看到, 在外磁场为 0 Gauss 时, 子能级 $m_s = \pm 1$ 之间有 $E = 10$ MHz 的劈裂, 这是由金刚石晶格内 NV 色心受到的局部应力效应所造成的^[19]. 在我们测试的所有纳米颗粒 NV 色心单光子源样品中, E 值的范围在 0—30 MHz 之间. 为了避免非共振效应^[20], 施加了一个约 37 Gauss 的外磁场, 磁场方向沿 NV 轴向, 使得 $m_s = +1$ 和 $m_s = -1$ 之间的塞曼能级劈裂达到 219 MHz. 选取基态子能级 $m_s = 0$ 和 $m_s = -1$ 组成一个有效二能级系统, 通过改变二能级跃迁的共振微波脉冲的长度, 并测量 $m_s = 0$ 态的布局数, 得到二能级系统的 Rabi 振荡^[21]. Rabi 周期为 35 ns, 频率为 28.6 MHz, 如图 1(c) 所示.

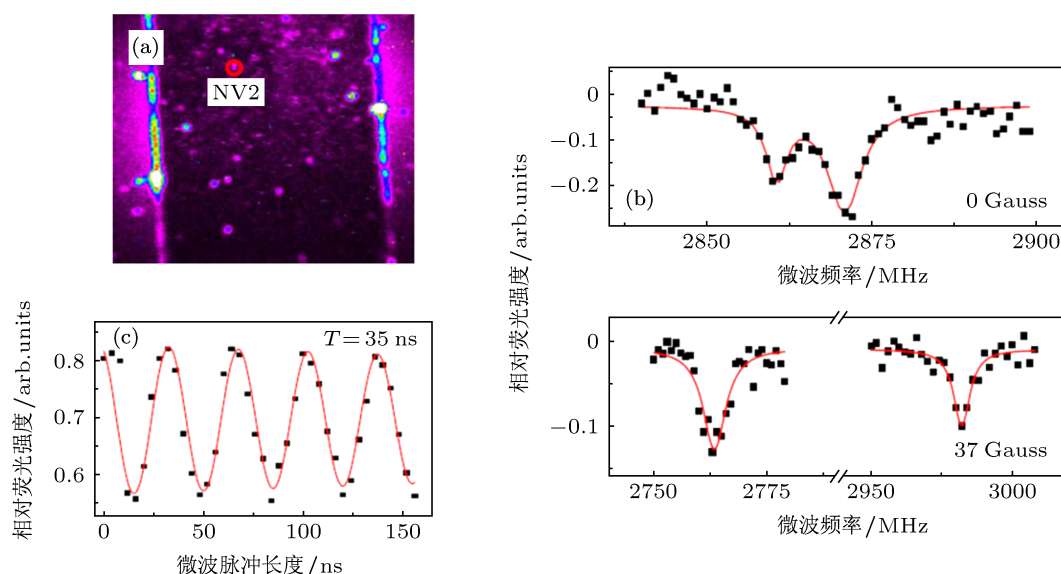


图 1 NV 色心量子比特的探测和操控 (a) 金刚石纳米颗粒的荧光扫描图, 其中荧光亮点 NV2 为单光子源; (b) NV2 点在 0 Gauss (右上图) 和 37 Gauss (右下图) 外磁场下的电子自旋共振谱, 实线为洛伦兹型拟合曲线; (c) NV2 点的 Rabi 振荡, 实线为带指数衰减的余弦拟合曲线

为了研究纳米颗粒中 NV 色心的电子自旋特性, 首先测试了 8 个 NV 色心单光子源的 Ramsey 干涉条纹^[22]. 发现所有 NV 色心的退相干时间 T_2^* 都小于 1 μ s, 并且其中有 7 个 NV 色心电子自旋的退相干时间 T_2^* 在 0.1—0.4 μ s 之间, 而另一个 NV 色心 NV1 的退相干时间 $T_2^* = 0.7$ μ s, 如图 2(a). 而在氮浓度小于 5 ppb 的高纯金刚石单晶块材样品

中 NV 色心的退相干时间要大于纳米颗粒中 NV 色心的退相干时间, 前者典型值一般为几个微秒^[23]. 这是因为前者主要处于 ^{13}C 核自旋构成的自旋环境中, 而金刚石纳米颗粒尺寸很小, 且一般氮浓度有几百 ppm (1 ppm = 10^{-6}) 甚至上千 ppm^[24–26], 局域在氮原子附近的电子自旋和纳米颗粒表面的电子自旋会形成一个有效的随机波动的磁场, 通过磁

偶极子相互作用作用于 NV 色心电子自旋上. 此时, 后者主要受到周围电子自旋的作用. 在中心极限定理和平均场近似下, 这个有效磁场是一个高斯型随机磁场, 它所产生的非均匀线宽可以由退相干时间 T_2^* 来表征^[27,28]. 对获得的 Ramsey 干涉条纹进行傅里叶变换, 得到 NV1 点的非均匀线宽 Γ_2^* 为 1.05 MHz, 如图 2(a) 内插图所示. 这说明去除微波功率展宽效应和激光功率展宽效应后, 电子自旋共振谱可以达到的最小线宽为 1.05 MHz. 降低微波功率和激光功率, 对 NV1 点的 $m_s = 0$ 态和 $m_s = -1$ 态之间的跃迁共振峰做进一步精细扫描 (步长 0.2 MHz), 可以看到 $m_s = 0$ 态和 $m_s = -1$ 态之间的跃迁共振峰劈裂为间隔 2.2 MHz 的三个超精细共振峰, 如图 2(c). 间隔 2.2 MHz 的超精细能级结构是由 NV 色心本身的 ^{14}N 核自旋与 NV 色心电子自旋之间的超精细相互作用造成的^[29]. 随后我们对另外 7 个 NV 色心进行了 Ramsey 测试, 以 NV2 点为例, 我们将微波频率相对于 $m_s = 0$ 态和 $m_s = -1$ 态之间的跃迁共振峰偏移 8.5 MHz, 得到 NV2 点的 Ramsey 干涉条纹, 如图 2(b). 经傅里叶变换后发现,

由本身 ^{14}N 核自旋引入的 2.2 MHz 超精细相互作用和 8.5 MHz 微波频率偏移量造成的 6.3, 8.5, 10.7 MHz 三个频率峰重合在了一起, 无法单独分辨, 如图 2(b) 内插图所示. 降低微波功率和激光功率后, 精细扫描 NV2 点的电子自旋共振谱, 未发现共振峰有 2.2 MHz 的超精细劈裂, 如图 2(d) 所示. 在我们制备的金刚石纳米颗粒样品中, 大部分 NV 色心都无法分辨 2.2 MHz 的超精细能级劈裂, 并且它们的退相干时间 T_2^* 比较短, 但仍存在退相干时间较长且可分辨 2.2 MHz 超精细能级结构的 NV 色心. 对于可以分辨 ^{14}N 核自旋引入的 2.2 MHz 超精细能级结构的金刚石纳米颗粒, 可以通过激发态能级交叉效应来实现 ^{14}N 核自旋的极化和操控^[30,31]. 另外, 利用共面波导传输线施加微波场, NV 色心电子自旋的 Rabi 振荡频率已经可以达到 440 MHz^[32], 这样的 Rabi 频率完全可以在纳米颗粒中的 NV 色心电子自旋退相干之前实现多次量子比特的翻转操作. 因此, 在纳米颗粒中也可以引入核自旋量子比特来进行核自旋的操控和多个量子比特的信息处理.

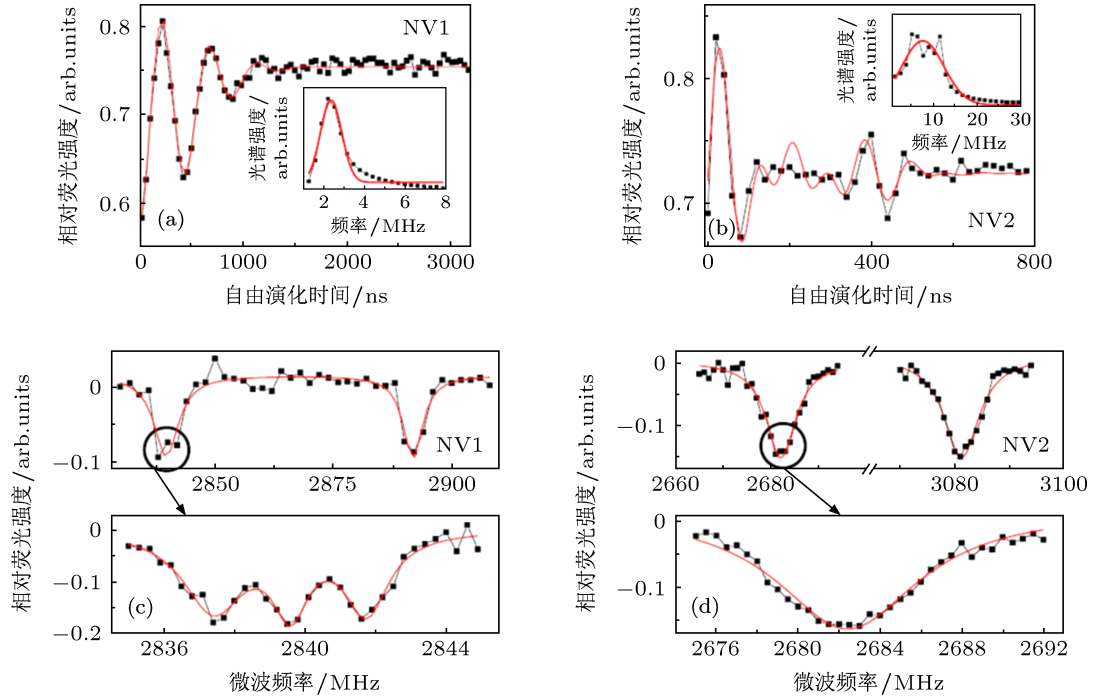


图2 NV 色心 Ramsey 干涉条纹和超精细电子自旋共振谱 (a) 和 (b) 分别为 NV1 点和 NV2 点的 Ramsey 干涉条纹, 实线为拟合曲线, 拟合方程为 $\exp[-(t/T_2^*)^2] \sum_{i=1}^3 \cos(2\pi f_i t)$, 其中 f_i 为微波频率失谐量, 内插图是 Ramsey 干涉条纹的傅里叶变换频谱图, 实线为高斯型拟合曲线; (c) 和 (d) 分别为 NV1 点和 NV2 点的电子自旋共振谱, 其中下图为 $m_s = 0$ 态和 $m_s = -1$ 态之间共振峰的精细扫描图, 实线为洛伦兹拟合曲线

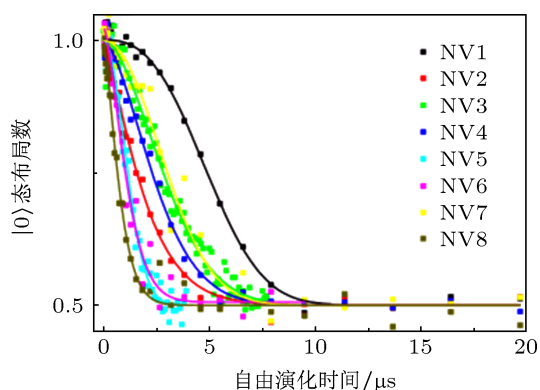


图3 不同 NV 色心的自旋回声, 曲线拟合方程为 $\exp[-(t/T_2)^n]$

为了消除 NV 色心周围自旋环境的缓慢变化所引起的磁场波动, 我们利用自旋回声脉冲技术^[33]测试了纳米颗粒中 NV 色心的相干时间. 所测试的 8 个金刚石纳米颗粒中 NV 色心单光子源的相干时间 T_2 在 $0.86\text{--}5.6\text{ }\mu\text{s}$ 之间, 如图 3 所示, 这与 Ib 块材单晶样品中 NV 色心的相干时间一致^[34], 但是远小于已报道的高纯金刚石块材样品中 NV 色心的相干时间典型值 $T_2 = 242\text{ }\mu\text{s}$ ^[35]. 这是因为在金刚石纳米颗粒中, NV 色心电子自旋与环境电子自旋之间存在着很强的长程偶极子相互作用, 其作用强度可以达到兆赫兹量级^[34], 这使得 NV 色心电子自旋会快速退相干. 同时, 可以看到 NV1 点的相干时间 $T_2 = 5.6\text{ }\mu\text{s}$ 要大于其他 NV 色心的相干时间, 这与 Ramsey 干涉条纹的测试结果一致. 这说明 NV1 点的环境电子自旋与 NV 色心电子自旋之间的相互

作用强度在测试的 NV 色心当中是最小的. 如何减小纳米颗粒中 NV 色心电子自旋与环境自旋的耦合强度以便延长 NV 色心的相干时间是金刚石纳米颗粒应用于多量子比特操控和量子信息处理的障碍. 我们注意到, 在高纯多晶样品中, NV 色心的相干时间可以达到近 2 ms ^[36], 如果对其进行电子注入以产生大量 NV 色心, 再通过高能研磨微晶颗粒的方式^[37]产生纳米颗粒, 则很有可能得到 NV 色心电子自旋相干时间很长的荧光纳米颗粒.

4 结论

通过电子注入方式可以在金刚石纳米颗粒中有效产生 NV 色心. 所产生的 NV 色心的退相干时间 T_2^* 介于 $0.1\text{--}0.7\text{ }\mu\text{s}$ 之间, 并且 Ramsey 干涉条纹可以用来确定消除微波功率和激光功率的展宽效应后, 电子自旋共振谱所能达到的最小线宽. 在我们制备的纳米颗粒样品中, NV1 点得到的最小线宽为 1.05 MHz . 并且 NV1 点的电子自旋共振谱可分辨 NV 色心本身的 ^{14}N 核自旋与 NV 色心电子自旋之间的 2.2 MHz 超精细能级结构, 这对于核自旋的操控和多个量子比特的门操作在纳米颗粒中的实现具有重要意义. 自旋回声测试结果表明, 环境中的电子自旋通过长程偶极子相互作用使得 NV 色心电子自旋快速退相干, NV1 点的相干时间 T_2 最长, 为 $5.6\text{ }\mu\text{s}$.

- [1] Aharonovich I, Castelletto S, Simpson D A, Su C, Greentree A D, Praver S 2011 *Rep. Prog. Phys.* **74** 076501
- [2] Chen Q, Feng M, Du J F, Hai W H 2011 *Chin. Phys. B* **20** 010308
- [3] Puzyr A P, Baron A V, Purto V, Bortnikov E V, Skobelev N N, Moginaya O A, Bondar V S 2007 *Diamond Relat. Mater.* **16** 2124
- [4] Hartl A, Schmich E, Garrido J A, Hernando J, Catharino S C R, Walter S, Feulner P, Kromka A, Steinmuller D, Stutzmann M 2004 *Nat. Mater.* **3** 736
- [5] Krueger A 2008 *Chem. Eur. J.* **14** 1382
- [6] Maze J R, Stanwix P L, Hodges J S, Hong S, Taylor J M, Cappellaro P, Jiang L, Gurudev Dutt M V, Togan E, Zibrov A S, Yacoby A, Walsworth R L, Lukin M D 2008 *Nature* **455** 644
- [7] Balasubramanian G, Chan I Y, Kolesov R, Al-Hmoud M, Tisler J, Shin C, Kim C, Wojcik A, Hemmer P R, Krueger A, Hanke T, Leitenstorfer A, Bratschkis R, Jelezko F, Wrachtrup J 2008 *Nature* **455** 648
- [8] Taylor J M, Cappellaro P, Childress L, Jiang L, Budker D, Hemmer P R, Yacoby A, Walsworth R, Lukin M D 2008 *Nat. Phys.* **4** 810
- [9] Rondin L, Tetienne J P, Spinicelli P, Dal Savio C, Karrai K, Dantelle G, Thiaville A, Rohart S, Roch J F, Jacques V 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 153118
- [10] Shi F, Rong X, Xu N, Wang Y, Wu J, Chong B, Peng X H, Kniepert J, Schoenfeld R S, Harneit W, Feng M, Du J F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 040504
- [11] Pan X Y, Liu G Q, Yang L L, Fan H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 051113
- [12] Chang Y C, Liu G Q, Liu D Q, Fan H, Pan X Y 2013 *Sci. Rep.* **3** 1498
- [13] Kolesov R, Grotz B, Balasubramanian G, Stohr R J, Nicolet A A L, Hemmer P R, Jelezko F, Wrachtrup J 2009 *Nat. Phys.* **5** 470
- [14] Lassen E A, Simpson D A, Gibson B C, Trpkovski S, Hossain F M, Huntington S T, Ganesan K, Hollenberg L C, Praver S 2011 *Opt. Express* **17** 9588
- [15] Marcos D, Wubs M, Taylor J M, Aguado R, Lukin M D, Sorensen A S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 210501
- [16] Schrand A M, Hens S A C, Shenderova O A 2009 *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **34** 18
- [17] Wang K Y, Li Z H, Gao K, Zhu Y M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 097803 (in Chinese) [王凯悦, 李志宏, 高凯, 朱玉梅 2012 物理学报 **61** 097803]
- [18] Hu X, Liu D Q, Pan X Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 117801

- [19] Gruber A, Drabenstedt A, Tietz C, Fleury L, Wrachtrup J, von Borczyskowski C 1997 *Science* **276** 2012
- [20] Vandersypen L M K, Chuang I L 2005 *Rev. Mod. Phys.* **76** 1037
- [21] Cui J M, Chen X D, Fan L L, Gong Z J, Zou C W, Sun F W, Han Z F, Guo G C 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 036103
- [22] Scully M O, Zubairy M S 1997 *Quantum Optics* (UK, Cambridge: Cambridge University Press)
- [23] Ryan C A, Hodges J S, Cory D G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 200402
- [24] Rondin L, Dantelle G, Slablab A, Grosshans F, Treussart F, Bergonzo P, Perruchas S, Gacoin T, Chaigneau M, Chang H C, Jacques V, Roch J F 2010 *Phys. Rev. B* **82** 115449
- [25] Tisler J, Balasubramanian G, Naydenov B, Kolesov R, Grotz B, Reuter R, Boudou J P, Curmi P A, Sennour M, Thorel A, Borsch M, Aulenbacher K, Erdmann R, Hemmer P R, Jelezko F, Wrachtrup J 2009 *ACS Nano* **3** 1959
- [26] Laraoui A, Hodges J S, Meriles C A 2012 *Nano Lett.* **12** 3477
- [27] Hanson R, Dobrovitski V V, Feiguin A E, Gywat O, Awschalom D D 2008 *Science* **320** 352
- [28] Dreau A, Lesik M, Rondin L, Spinicelli P, Arcizet O, Roch J F, Jacques V 2011 *Phys. Rev. B* **84** 195204
- [29] Rabeau J R, Reichart P, Wrachtrup J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 023113
- [30] Smeltzer B, Childress L, Gali A 2011 *New J. Phys.* **13** 025021
- [31] Steiner M, Neumann P, Beck J, Jelezko F, Wrachtrup J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 035205
- [32] Fuchs G D, Dobrovitski V V, Toyli D M, Heremans F J, Awschalom D D 2009 *Science* **326** 1520
- [33] Hahn E L 1950 *Phys. Rev.* **80** 580
- [34] Lange G D, Wang Z, Riste D, Dobrovitski V, Hanson R 2010 *Science* **330** 60
- [35] Childress L, Gurudev Dutt M V, Taylor J M, Zibrov A S, Jelezko F, Wrachtrup J, Hemmer P R, Lukin M D 2006 *Science* **314** 281
- [36] Jahnke K D, Naydenov B, Teraji T, Koizumi S, Umeda T, Isoya J, Jelezko F 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 012405
- [37] Boudou J, Curmi P, Jelezko F, Wrachtrup J, Aubert P, Sennour M, Balasubramanian G, Reuter R, Thorel A, Gaffet E 2009 *Nanotechnology* **20** 235602

Electron spin studies of nitrogen vacancy centers in nanodiamonds *

Liu Dong-Qi Chang Yan-Chun Liu Gang-Qin Pan Xin-Yu[†]

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 16 April 2013; revised manuscript received 24 April 2013)

Abstract

Fluorescent nanodiamonds containing nitrogen vacancy centers are created by electron irradiation. The values of spin echo coherence time T_2 of nitrogen vacancy centers in nanodiamonds are very small, which are between 0.86 μs and 5.6 μs . The results of Ramsey interference fringes show that the values of dephasing time T_2^* differ from each other and the T_2^* of nitrogen vacancy center NV1 is biggest (0.7 μs). Its inhomogeneous linewidth obtained from Fourier transform frequency spectrum of Ramsey interference fringes is 1.05 MHz. The hyperfine structure for the nitrogen vacancy center electron spin coupled to the host nitrogen-14 nuclear spin can be detected by the electron spin resonance spectrum in nitrogen vacancy center NV1. It is important for the realization of the manipulation of nuclear spins and quantum gates of multiqubit in nanodiamonds.

Keywords: nanodiamond, nitrogen vacancy center, electron spin

PACS: 42.50.-p, 76.30.-v, 76.30.Mi

DOI: 10.7498/aps.62.164208

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2009CB929103) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974251).

[†] Corresponding author. E-mail: xypan@aphy.iphy.ac.cn