

基于金刚石体系中氮-空位色心的固态量子传感

董杨 杜博 张少春 陈向东 孙方稳

Solid quantum sensor based on nitrogen-vacancy center in diamond

Dong Yang Du Bo Zhang Shao-Chun Chen Xiang-Dong Sun Fang-Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 160301 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180788

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180788>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[级联光束分离器的纠缠特性及其应用](#)

Entanglement properties of multi-cascaded beamsplitter and its applications

物理学报.2018, 67(15): 150301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180362>

[噪声对一种三粒子量子探针态的影响](#)

Influence of noise on tripartite quantum probe state

物理学报.2018, 67(14): 140302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180040>

[具有 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用的 XY 模型的量子相干性](#)

Quantum coherence of XY model with Dzyaloshinskii-Moriya interaction

物理学报.2018, 67(14): 140303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172755>

[量子计算与量子模拟](#)

Quantum computation and quantum simulation

物理学报.2018, 67(12): 120301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180710>

[基于自发参量下转换源二阶激发过程产生四光子超纠缠态](#)

Generation of four-photon hyperentangled state using spontaneous parametric down-conversion source with the second-order term

物理学报.2018, 67(6): 060302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172230>

专题: 精密测量物理

编者按 精密测量物理是现代物理学发展的基础、着力点和前沿,是物理科学问题探索和精密测量技术相互融合的结果,也是解决相关精密测量国家重大需求的基础.为实现精密测量物理领域“迎头赶上、适时超越、支撑未来”的战略目标,国家自然科学基金委员会于2013年启动了“精密测量物理”重大研究计划.该研究计划旨在针对特定的精密测量物理研究对象,以原子分子、光子为主线,构建高稳定度的精密测量新体系,探索精密测量物理新概念与新原理,发展更高精度的测量方法与技术,提高基本物理学常数的测量精度,在更高精度上检验基本物理定律的适用范围.

为向广大科学工作者汇报“精密测量物理”重大研究计划执行至今所取得的一些进步和成果,本专题汇选出14篇综述论文.这些论文涵盖了在光频精密测量、基本常数测量、基本物理规律检验和精密测量新体系、新方法等方面我国科学家所取得的最新进展.编者期望通过这个专题能帮助读者了解精密测量物理领域的现状与发展趋势,更期望学术界能进一步关注精密测量物理学科的发展并给予批评、指导.

本专题在《物理学报》编辑部的精心组织下完成,得到了各位论文作者的积极配合,谨此一并致谢!

(客座编辑 中国科学院武汉物理与数学研究所 叶朝辉)

基于金刚石体系中氮-空位色心的固态量子传感*

董杨 杜博 张少春 陈向东 孙方稳†

(中国科学技术大学,中国科学院量子信息重点实验室,合肥 230026)

(2018年4月24日收到;2018年5月21日收到修改稿)

在室温下,金刚石中的氮-空位(NV)色心具有荧光强度稳定、电子自旋相干时间长以及与生俱来的原子尺寸的特点,是优良的纳米量子传感器.在成像领域中,将各种超分辨成像显微技术应用于NV色心体系,发展出多种高空间纳米分辨率的成像方法.此外,NV色心作为固态量子比特可以通过光学方法对其进行初始化和读取.NV色心电子自旋量子态还可以与电磁场、应力等进行相干耦合.基于这些耦合,科研人员在实验上实现了对相关物理量纳米级空间分辨率的高灵敏表征.目前这些量子传感技术可以应用在新材料、单个蛋白质核自旋、活体神经元等方面的测量中.本综述主要介绍金刚石中NV色心纳米量子传感器件的工作原理、实验实现和优化以及在相关领域的应用.

关键词: 氮-空位色心, 纳米尺度, 室温量子传感, 量子增强

PACS: 03.67.-a, 42.50.Dv, 76.30.Mi, 32.80.Fb

DOI: 10.7498/aps.67.20180788

1 引言

量子传感就是利用量子力学属性去实现对物理量的高精度测量,已经成为当代量子信息技术领域中一个快速发展的重要方向.常用的实验物理

体系包括光子、原子(囚禁离子)、色心以及超导等.这些物理体系在不同尺度、不同温度下可以实现极高灵敏度和精确度的测量.而金刚石氮-空位色心(NV色心)一直是量子传感的代表性体系.自从20世纪末德国科学家完成对NV色心单电子自旋量子态的光学探测磁共振技术(ODMR)以来,基于该

* 国家自然科学基金(批准号: 91536219, 61522508, 11504363)和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2017YFA0304504)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fwsun@ustc.edu.cn

体系的量子传感得到了快速发展^[1]. 金刚石中的NV色心在室温下具有得天独厚的属性: 稳定的荧光发射、超长的电子自旋相干时间、良好的可拓展性、成熟的微波操作技术以及简易的光学读出手段. 当前, NV色心已经成为室温固态量子传感的最具有前景的实验体系之一^[2]. 近年来, NV色心的量子态调控技术在实验上取得了很大进展, 这使得以NV色心为实验载体实现固态量子信息处理成为可能, 并为提高室温固态量子传感的性能提供了良好的理论基础与实验保证^[3]. 此外, NV色心的电子云在空间上居于纳米尺度范围内, 基于这一特点, NV色心可以作为纳米分辨率探针进行纳米级空间分辨率的物理量探测与成像^[4].

本文主要回顾以NV色心为实验载体的固态量子传感进展, 包括以下内容: NV色心系统简介; 单个NV色心量子传感原理; 基于NV色心的高空空间分辨率传感; NV色心量子传感指标的提升.

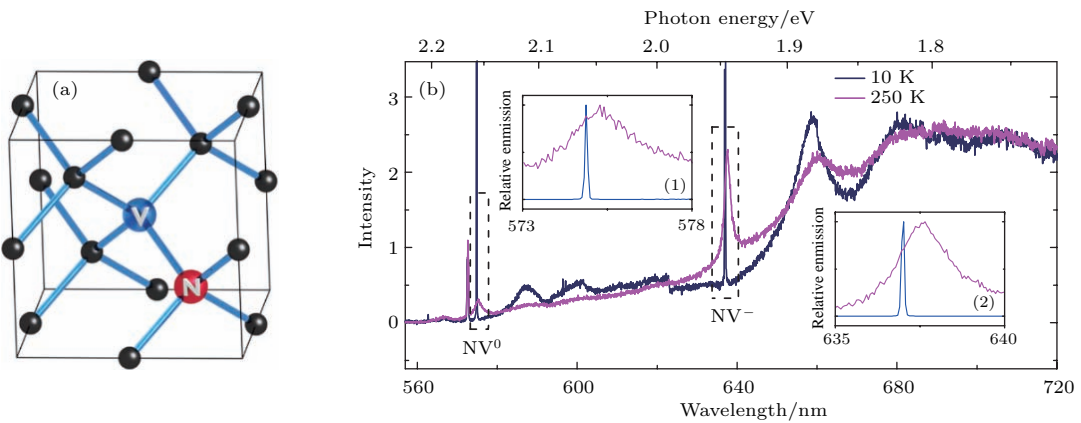


图1 金刚石NV色心介绍^[6] (a) 金刚石中的NV色心原子结构; (b) NV⁻和NV⁰的光谱

Fig. 1. Introduction of the NV center in diamond^[6]: (a) Schematic of the NV center structure in diamond; (b) the spectrum of NV⁻ and NV⁰.

2.2 NV色心能级与初始化

图2所示为NV色心的电子能级: 它的基态³A₂与激发态³E都是电子自旋三重态, 亚稳态¹A₁是电子自旋单态. 基态由于零场劈裂, $m_s = \pm 1$ 和 $m_s = 0$ 能级非简并, 劈裂值为 $D = 2.87$ GHz. 这也是用于判定NV色心的方法之一. 借助于NV色心亚稳态跃迁的自旋选择特性, 实验上通常用激光极化NV色心的量子状态. 由于NV色心的荧光强度依赖电子自旋状态, 这使得可以利用自发辐射荧光强度变化读出其电子自旋状态. 例如实验上利用1 mW的532 nm激光极化抽运几微秒, 就可以有效地把NV色心初始到 $m_s = 0$ 状态,

2 NV色心系统简介

2.1 NV色心结构与电荷态

金刚石中的单个NV色心是由一个氮杂质和邻近的一个空位组成, 如图1所示. 这种缺陷存在于金刚石晶体中, 具有C_{3v}对称性, 对称轴方向称为NV色心的轴向. NV色心可以通过氮离子注入高纯金刚石晶体中生成. 金刚石中的NV色心有多种电荷态, 常见的有: 带负电电荷状态NV⁻, 电中性状态NV⁰^[5]. 这两种电荷态对应不同的光致发光光谱, 实验上以滤波的手段可加以区分, 如图1所示. 由于NV⁻自旋能级跃迁能够通过光探测磁共振(ODMR)信号测量, 而NV⁰没有, 这使得科学家有丰富而成熟的方法去控制NV⁻, 从而使其得到了快速的发展与应用. 下文中如无特殊说明, NV色心即为带负电的状态(NV⁻).

极化率高达92%.

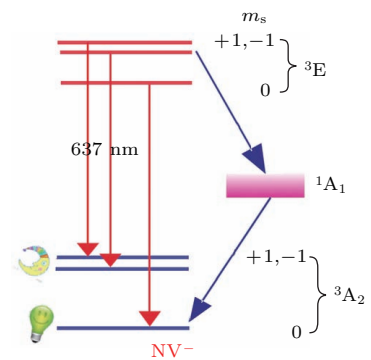


图2 NV色心的能级示意图

Fig. 2. Energy level diagram of NV⁻.

2.3 NV 色心哈密顿量

NV 色心电子自旋基态 3A_2 的哈密顿量为

$$H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + \gamma_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \sum_i \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{I}_i, \quad (1)$$

其中 z 方向是 NV 色心的轴向, $D = 2.87$ GHz 是零场劈裂并且随着温度的变化而变化. 第二项表示水平应力或者施加电场 (E) 后产生的相互作用项. 第三项是磁场的塞曼效应项, 用于描述 NV 色心电子自旋与矢量磁场的相互作用, 这使得 NV 色心可以成为一种磁力计 [5]. 最后一项描述 NV 色心与周围的核自旋相互作用, 其中, $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$ 是电子自旋矢量, \mathbf{A}_i 为电子自旋与核自旋的耦合精细张量, \mathbf{I}_i 是核自旋矢量. 因此, 通过合理地操控电子自旋可有效地控制核自旋的状态, 进而为探测核自旋提供理论保障. 此外, 温度和压力也可以调节 NV 色心的能级. 因此, 可以利用 NV 色心去测量电磁场、温度和压力等, 实现多功能的量子传感器. 表 1 列举了 NV 色心实现各种物理场探测的性能 [7].

表 1 NV 色心探测不同的物理场中性能

Table 1. The performance of sensor based on NV center in different physical fields.

物理场	耦合系数	灵敏度
磁场	28 GHz/T	0.01 $\mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ [8]
电场	0.17 Hz/(V/m)	5.8 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}/\sqrt{\text{Hz}}$
应力	10^{11} Hz/(\delta L/L)	$10^{-7}/\sqrt{\text{Hz}}$
方位	100 kHz/($^\circ$)	0.1 ($^\circ$)/ $\sqrt{\text{Hz}}$
温度场	74 kHz/K	0.13 $\text{K}/\sqrt{\text{Hz}}$
压力场	1.5 kHz/bar	6.8 $\text{bar}/\sqrt{\text{Hz}}$

3 单个 NV 色心纳米尺度量子传感原理与进展

3.1 单个 NV 色心直流 (DC) 磁力计基本原理

当对 NV 色心只施加 DC 磁场时, 体系的哈密顿量 (1) 可以简化为

$$H = DS_z^2 + \gamma_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}, \quad (2)$$

这里引入 $B_{\text{NV}} = B_z$ 对应磁场在 NV 色心轴向上的投影. 理论上通过计算哈密顿量 (2) 的本征值 v_{\pm} 可

以反推矢量磁场 \mathbf{B} . 具体而言, 自旋为 1 的体系的自旋角动量算符为

$$S_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix},$$

$$S_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

对应系统的本征值方程 (采用自然单位制 $\hbar = 1$)

$$E^3 - 2DE^2 + (D^2 - \beta^2)E + \gamma_e^2 |B_{\perp}|^2 D = 0, \quad (4)$$

其中 $\beta = \gamma_e \sqrt{B_x^2 + B_y^2 + B_z^2}$. 这个方程求解繁琐, 可以利用计算机数值求解, 结果如图 3 所示.

对于外加磁场相对零场劈裂值 (1000 Gauss) 小, 且垂直于 NV 色心轴向的分量可以忽略的情况下 ($\gamma_e B_{\perp} \ll D$), ODMR 的共振峰位一阶修正可以表示为

$$v_{\pm} = D \pm \gamma_e B_{\text{NV}}. \quad (5)$$

考虑磁场的垂直分量后, 二阶修正的结果为

$$v_{\pm} = D \pm \gamma_e B_{\text{NV}} + \frac{3}{2} \frac{\gamma_e^2 |B_{\perp}|^2}{D}. \quad (6)$$

从 (6) 式中可以看见: 在弱磁场情况下, 垂直 NV 轴向的磁场对能级移动的贡献要比轴向磁场的贡献小得多, 结果被零场劈裂抑制. 在有沿轴向的外磁场情况下, 原本简并的两个能级 $m_s = \pm 1$ 产生了劈裂. 而垂直于 NV 轴向的磁场把 $m_s = \pm 1$ 与 $m_s = 0$ 之间的能级间距被拉大.

由于沿轴方向的磁场引起的哈密顿量变化只有对角项, 不会改变自旋的本征态; 而垂直于 NV 轴方向的磁场引起的哈密顿量变化有非对角项, 系统的本征态不再是自旋 $m_s = 0, \pm 1$, 而是它们的叠加态. 这样激光对自旋的极化作用将会降低, 在实验中可以观察到 NV 的荧光光强会受到磁场的大小和方向的影响. 在图 4 中, 用电磁铁产生了磁场, 磁场与 NV 轴向之间的角度约为 87° . 磁场增强时, 可以看到荧光强度下降, 说明自旋不再是被初始化到 $m_s = 0$. 因此通过加磁场的方法, 可以研究 NV 色心不同自旋对光学跃迁过程的影响, 例如测量了在有磁场的条件下 NV 的激发态寿命. 可以看到加磁场后, 荧光衰减变快, 这说明自旋为 $m_s = \pm 1$ 激发态比 $m_s = 0$ 的激发态寿命短.

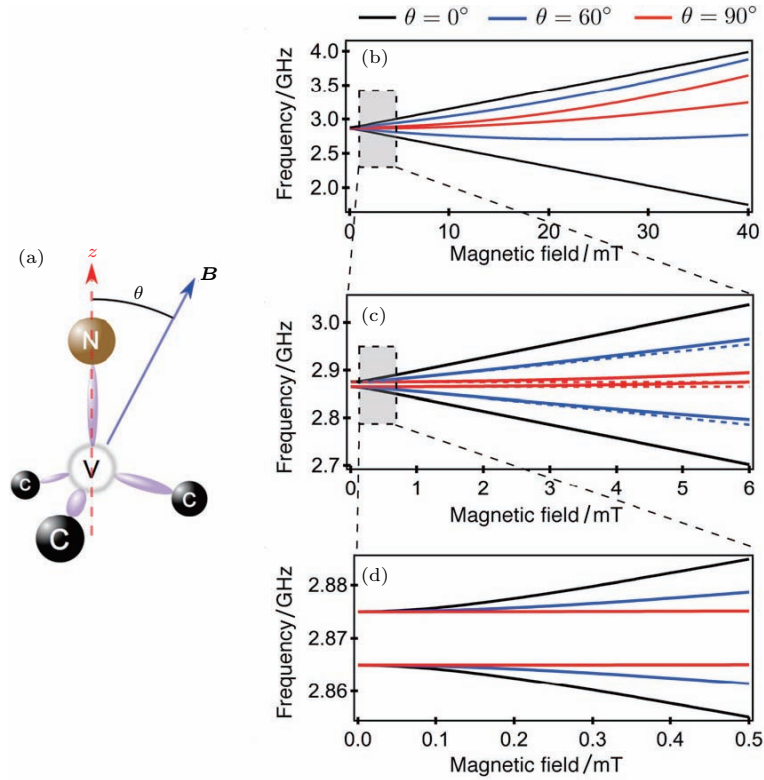


图3 (a) 磁场 B 的方向与 NV 色心的轴向有的夹角; (b) 不同的夹角 θ 下的电子自旋共振谱 (ESR) ν_{\pm} 与所加磁场 B 的关系^[9]
 Fig. 3. (a) A magnetic field B is applied with an angle θ with respect to the NV defect axis z ; (b)–(d) ESR frequencies ν_{\pm} as a function of the magnetic field amplitude $B = \|B\|$ for different angles θ ^[9].

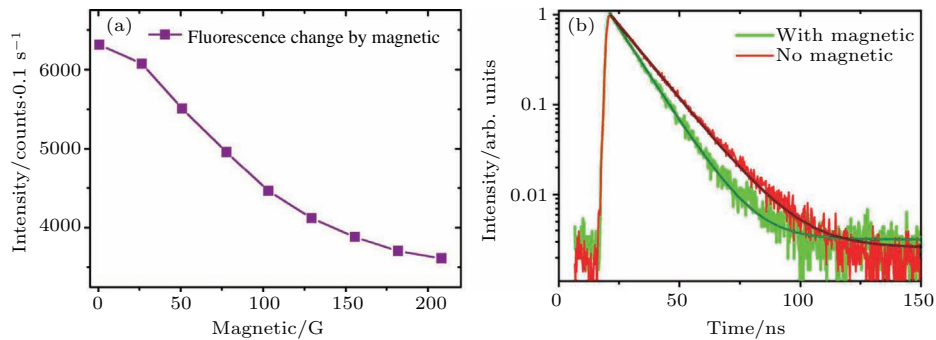


图4 (a) 荧光与磁场的关系, 磁场与 NV 色心轴向夹角为 87° ; (b) 磁场影响激发态寿命^[10]
 Fig. 4. (a) The fluorescence intensity at different amplitude of the magnetic field with an angle 87° with respect to the NV defect axis z ; (b) the magnetic field influences the lifetimes of single NV centers^[10].

3.2 频域法

实验上可以通过 ODMR 信号得到, 而探测 NV 色心 ODMR 信号的实验大致分为两种: 一种是连续波探测, 一种是脉冲探测. 前者操作简单, 但是后者避免了前者的激光与微波的退极化效应, 提高了探测灵敏度、测量精度; 并且随着电子学同步技术在科研领域的广泛应用, 后者越来越广泛地应用于具体实验中. 因此, 这里重点介绍后者, 脉冲序列如图 5 (a).

量子传感实验最佳测量点是 NV 色心的荧光随微波驱动频率变化最陡峭处. 假定 NV 色心轴向磁场变化有限值 δB , NV 色心的荧光对应变化为

$$\Delta n_0 = \left(\frac{\partial I_0}{\partial B} \right) \delta B \Delta t, \quad (7)$$

这里 I_0 是 NV 色心在测量时间 Δt 范围内的荧光光子收集速率. 因此光子散粒噪声限制的测量 DC 磁场灵敏度极限为

$$\eta_{dc} = \delta B \sqrt{\Delta t} = \frac{\sqrt{I_0}}{(\partial I_0 / \partial B)} \approx \frac{\Delta v}{\gamma_e C \sqrt{I_0}}, \quad (8)$$

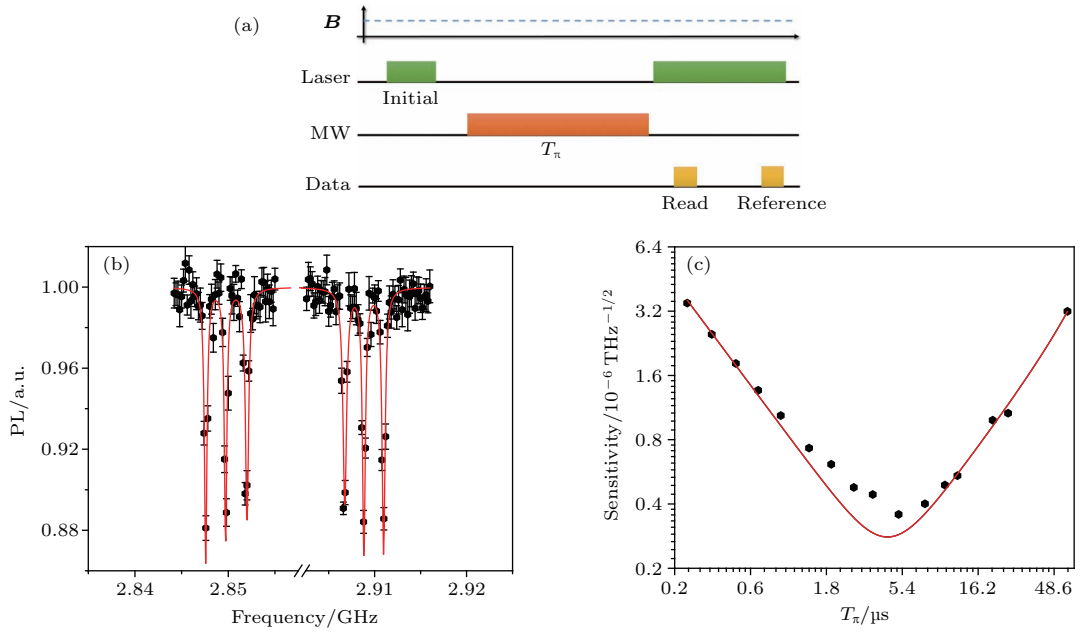


图5 (a), (b) 频域脉冲 ODMR 方法测量直流磁场; (c) 利用连续微波和脉冲微波测量直流磁场的灵敏度对比
 Fig. 5. (a), (b) DC magnetometry using a single resonant MW π -pulse on the NV spin; (c) comparison of the sensitivity to dc magnetic field operating either in continuous or pulsed MW.

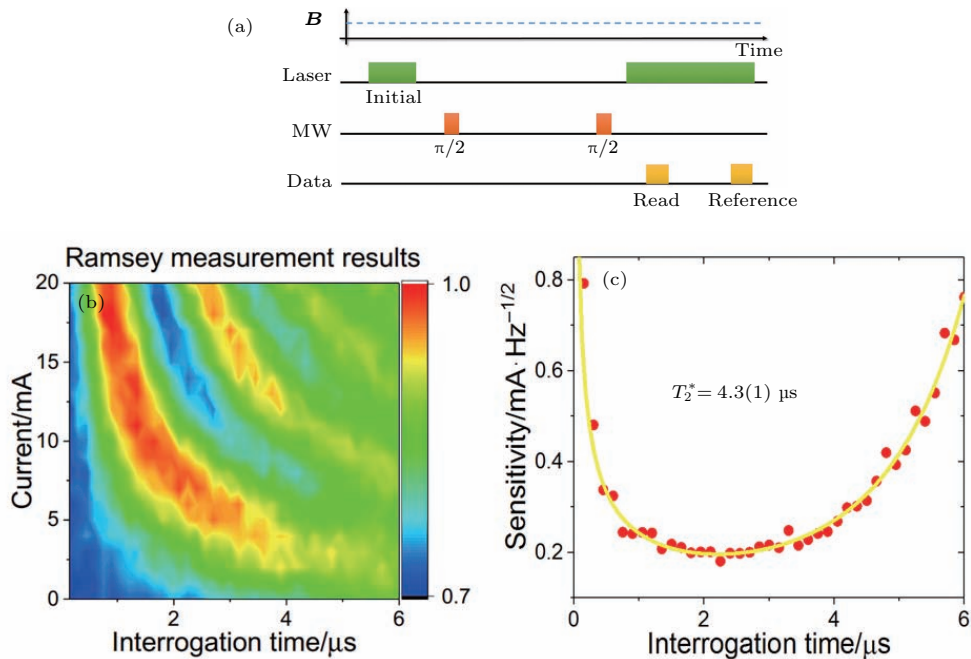


图6 (a), (b) Ramsey 脉冲序列测量直流磁场; (c) Ramsey 脉冲序列测量磁场的灵敏度
 Fig. 6. (a) DC magnetometry using Ramsey sequence; (b) DC magnetometry sensitivity as a function of interrogation time.

这里 $\Delta\nu$ 是电子自旋共振谱 (ESR) 线宽; C 是对比度, 对于单个 NV 色心 $C \approx 20\%$. 磁场探测的灵敏度受限于 ESR 线宽 $\Delta\nu$ 与荧光光子收集效率 [9]. 前者的基本极限是由 NV 色心的非均匀展宽决定的, 即 $\Delta\nu \sim 1/T_2^*$, 因此利用脉冲微波探测 (如图 6), T_π 选取的时间为 T_2^* 时测量灵敏度最大, 并且也可

以清楚地看到精细 ODMR 谱.

3.3 时域法

然而实验上达到灵敏度探测极限对激光与微波的功率都有要求 [11]. 对应的解决方案就是时域探测手段——Ramsey 探测序列 [12], 如图 6 (a).

步骤 1 初始量子传感器 NV 色心状态为 $|0\rangle$.

步骤 2 施加一个 $\pi/2$ 微波脉冲, 把量子传感器制备到叠加态,

$$|\psi\rangle = |+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |0\rangle), \quad (9)$$

这里的 $|0\rangle, |1\rangle$ 分别指的是 $m_s = 0, m_s = 1$.

步骤 3 将此状态放入磁场中演化时间 τ . 如果忽略全局相位, 叠加态就会累计相位 $\phi = \gamma_e B_{NV} t$, 因此演化之后变为

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-i\phi}|1\rangle + |0\rangle). \quad (10)$$

步骤 4 施加第二个 $\frac{\pi}{2}$ 微波脉冲, 把上面的演化结果转化为测量状态:

$$|\varphi\rangle = \frac{1}{2}(1 + e^{-i\phi})|0\rangle + \frac{1}{2}(1 - e^{-i\phi})|1\rangle. \quad (11)$$

步骤 5 利用 532 nm 激光对量子态塌缩测量, 读出结果

$$p = 1 - |\langle 0|\varphi\rangle|^2 = \frac{1}{2}[1 - \cos\phi], \quad (12)$$

通过记录 p 作为演化时间的函数, 可以得到振荡频率与外部磁场强度的关系.

由于 NV 色心与周围的环境热库相互作用, 使得演化时间不能任意长, 演化振荡幅度衰减的时间常数为 T_2^* . 时域法完全避免了对激光与微波功率限制, 并且和频域法相比, 它给出了较好的灵敏度结果. 这样沿着 NV 色心轴向的磁场分量测量就可以完成.

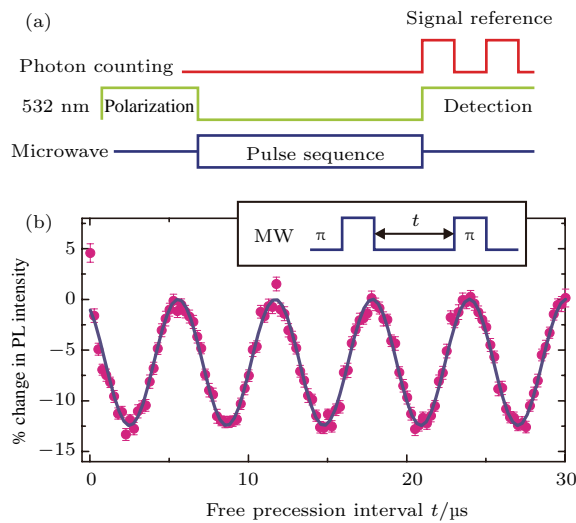


图 7 (a), (b) 利用 ^{15}N 拉莫尔进动测量矢量磁场脉冲序列与结果 [13]

Fig. 7. (a) Pulse sequence in the experiment; (b) ^{15}N nuclear spin precession [13].

然而物理磁场是一个三维矢量, 如果要测量垂直于轴向的分量, 上述方法是不够充分的. 实验上解决上述的方法有: 1) 采用多个不同轴向的 NV 色心进行测量 [14]; 2) 采用核自旋辅助的方法进行测量 [13]. 对于第一种方法显而易见: 不同的轴向 NV 色心, 可以给出磁场在它们轴向上的分量, 结合矢量合成法则, 就可以得到矢量磁场全貌, 但是测量过程对空间分辨与时间分辨都会产生限制. 后面一种方法不会有这样的问题. 当磁场施加在 NV 色心上后, 主核 ^{15}N 会在矢量磁场的作用下进行拉莫尔进动, 拉莫尔进动的频率正比于磁场强度, 而氮核的状态可以通过 NV 色心的电子自旋间接读出, 从而测量出矢量磁场的所有信息, 如图 7 所示.

3.4 单个 NV 色心交流 (AC) 磁力计

如果待测物理磁场是随时间变化的, 可对待测信号进行傅里叶级数分解 [12]:

$$B(t) = \frac{B_0}{2} + \sum_{n=1}^N B_n \sin(n\omega t + \theta_n). \quad (13)$$

如果能测量出随时间变化磁场的傅里叶分量, 实验上就能对原信号进行重建. 因此, 测量随时间变化的磁场的问题就简化为探测振幅不变的交流磁场. 此时, 系统的哈密顿量可以写为

$$H = DS_z^2 + \gamma_e B \cos(\omega t) S_z. \quad (14)$$

显然 DC 磁场探测中提到频域脉冲 ODMR 方法和 Ramsey 序列方法都会失效, 因为若 AC 磁场对时间做连续积分, 相位累积就会抵消. 因此必须调整探测序列, 避免交流磁场相位累积抵消. 这里可以借鉴物理电子学领域中的二极管对交流电整流过程, 对待测交流磁场也进行相应的量子整流——自旋锁相, 如图 8.

相对于 DC 磁场中时域 Ramsey 序列方法就是在磁场的方向改变时, 量子传感器 NV 色心的状态也做了对应的调整——施加 π 微波脉冲 (Hahn-echo sequence), 以交换叠加态不同基矢之间的相位,

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-i\varphi}|1\rangle + |0\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + e^{-i\varphi}|0\rangle), \quad (15)$$

接着再演化,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + e^{-i\varphi}|0\rangle) \\ & \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{i\varphi}|1\rangle + e^{-i\varphi}|0\rangle), \end{aligned} \quad (16)$$

这样含有磁场强度的量子相位会累积下来, 从而实现 AC 磁场探测. 与此同时缓变自旋退相干环境噪声也会被有效地过滤掉一部分, 增加了探针的相干时间 (T_2) [16], 因此测量 AC 磁场灵敏为

$$\eta_{ac} = \eta_{dc} \sqrt{T_2^*/T_2}. \quad (17)$$

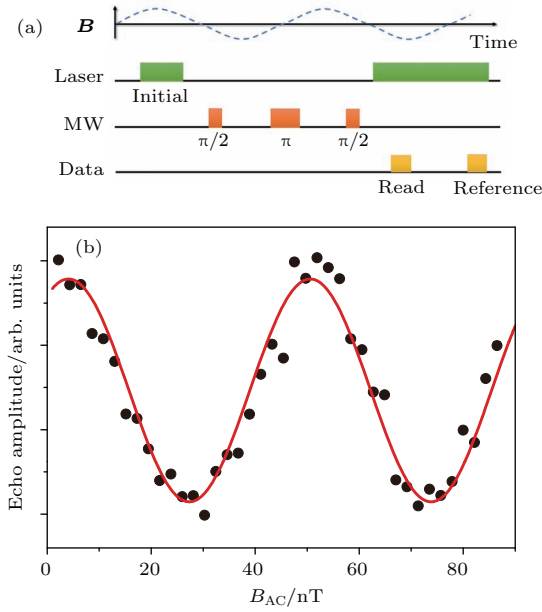


图 8 (a) 利用 Hahn-echo 脉冲序列的方法测量 AC 磁场; (b) 实验中测得的 AC 磁场 [15]
Fig. 8. (a) AC magnetometry using a Hahn-echo sequence; (b) experimental results for AC magnetometry [15].

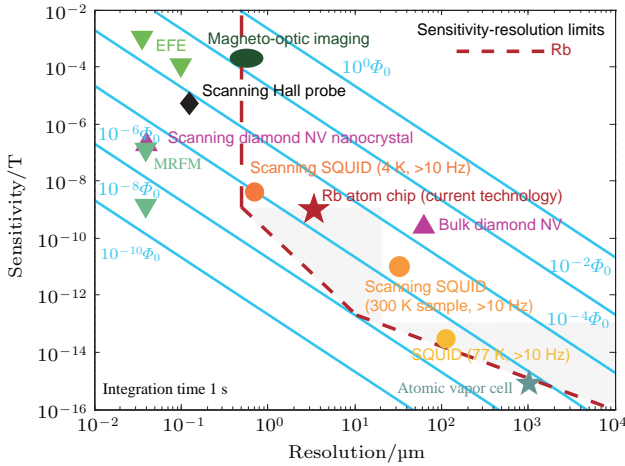


图 9 利用各种方法测量磁场的灵敏度以及分辨率的对比 [18]
Fig. 9. Field sensitivity and spatial resolution for different magnetometers [18].

最新的实验结果表明: 室温下 NV 色心探针的相干时间 T_2 可以长达 2 ms [8], 因此单个 NV 色心探测的灵敏度上限是 $\eta_B \sim 10 \text{ nT} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ [15]. 这种室温下纳米尺度的探针提供的优秀探测性能足以

完成世界上十分微弱信号的检出——单个蛋白质核自旋的磁信号 [17]. 图 9 为目前主要的顶级磁探测器性能与尺度汇总 [18]. 可以看出: 基于 NV 色心的磁力计在纳米尺度的测量中具有很大优势; 而且在现代谱学研究中, NV 色心已经在弱磁场信号检出中取得了具有里程碑意义的进展.

3.5 单个 NV 色心纳米温度计

NV 色心的能级不仅对磁场灵敏, 其固有的零场劈裂随着温度的变化也有十分显著的变化. 图 10 展示了不同的样品在室温到低温的 ODMR 信号. 对每个测量的 ODMR 谱, 可以用洛伦兹拟合得到共振频率 [6]. 对于 IIa 样品, ODMR 测量到三个共振频率, 用 ν_1 和 ν_3 的平均值来表示零场劈裂 D ; 对于 Ib 样品, 有两个共振频率, 可以用 ν_1 和 ν_2 的平均值表示 D .

实验上改变温度, 测量了 ODMR 信号中峰位的变化, 从 5—295 K 到可以看到共振信号随温度呈现非线性的变化. 图 10 中, 白色虚线表示零场劈裂的 D 值, 为了定量地描述 D 随温度 T 的变化, 可以用五次多项式 (或者修订的瓦施尼公式) 表示:

$$D(T) = \sum_{n=0}^5 d_n T^n. \quad (18)$$

从对温度的导数看出, 在室温下 dD/dT 达到 74 kHz/K, 而在 5 K 左右时为 5 kHz/K. 直接测量共振频率的改变进行温度传感的探测方法可以参考磁场测量方面的技术. 进一步提高温度传感灵敏度, 可以通过时域法进行测量 [19], 如图 11.

步骤 1, 2, 3 与时域法测磁场相同.

步骤 4 施加一个 3π 微波脉冲, 交换量子相位:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{-i\varphi} | -1 \rangle + | 0 \rangle) \\ & \xrightarrow{\pi_{-1}} \frac{1}{\sqrt{2}} (| -1 \rangle + e^{-i\varphi} | 0 \rangle) \\ & \xrightarrow{\pi_{+1}} \frac{1}{\sqrt{2}} (| -1 \rangle + e^{-i\varphi} | 1 \rangle) \\ & \xrightarrow{\pi_{-1}} \frac{1}{\sqrt{2}} (| 0 \rangle + e^{-i\varphi} | 1 \rangle), \end{aligned} \quad (19)$$

这里的 $| 0 \rangle, | \pm 1 \rangle$ 指的是 $m_s = 0, m_s = \pm 1$.

步骤 5 将此状态放入温度场中演化时间相同的时间, 叠加态就会累积相位, 因此演化之后变为

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{-2i\phi} | 1 \rangle + | 0 \rangle). \quad (20)$$

步骤6 施加第二个 $\pi/2$ 微波脉冲, 把上面的演化结果转化为测量状态:

$$|\phi\rangle = \frac{1}{2}(1 + e^{-2i\varphi})|0\rangle + \frac{1}{2}(1 - e^{-2i\varphi})|1\rangle. \quad (21)$$

步骤7 利用 532 nm 激光对量子态塌缩测量, 读出结果

$$p = \frac{1}{2}[1 - \cos 2\phi], \quad (22)$$

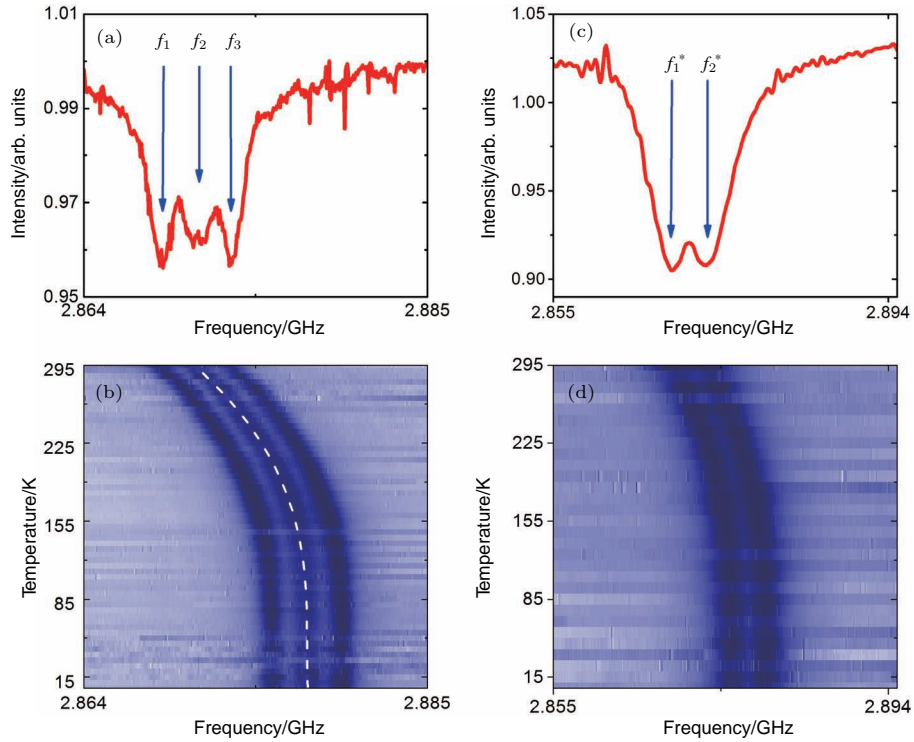


图10 (a), (b) IIa 型金刚石共振频率随温度的变化; (c), (d) IIb 型金刚石共振频率随温度的变化^[6]
 Fig. 10. The ODMR shift ν_{\pm} at different temperature in IIa type diamond (a), (b) and IIb type diamond (c), (d)^[6].

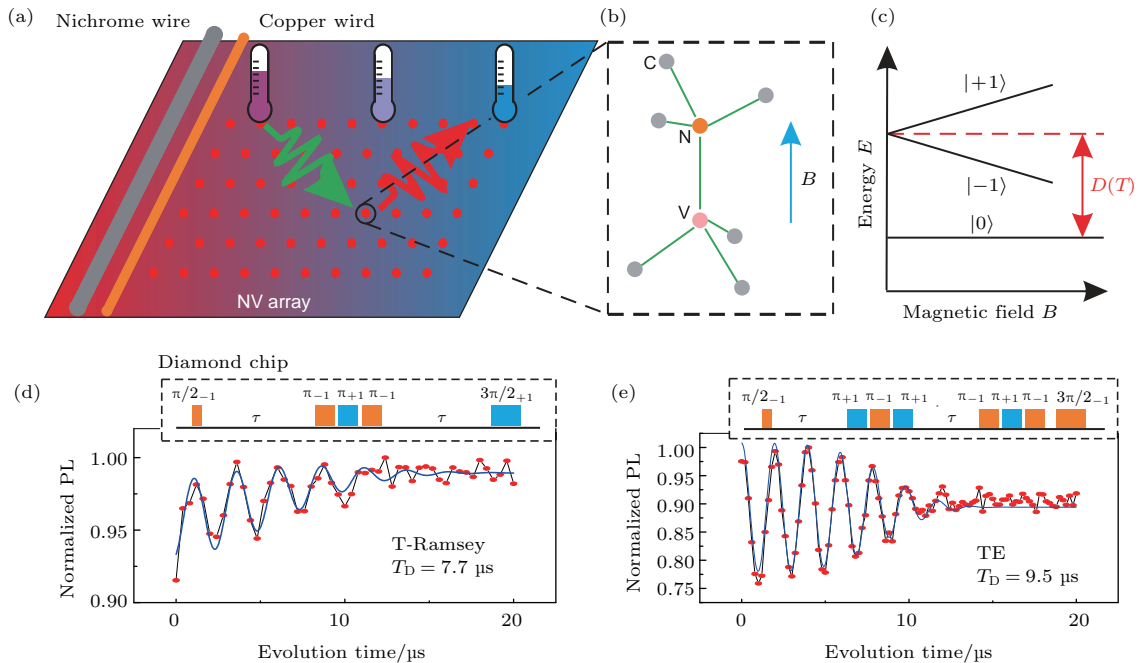


图11 (a), (b) NV 色心阵列纳米温度计实验示意图; (c) NV 色心能级示意图; (d) NV 色心的温度 Ramsey 条纹; (e) 温度自旋回波测量^[19]

Fig. 11. (a), (b) The schematic of the NV center thermometry setup and the thermal pulse sequence measurements; (c) ground state spin energy levels are split in applied axial magnetic field; (d) thermal Ramsey measurement in an axial magnetic field; (e) thermal echo measurement in an axial magnetic field^[19].

这样就可有效过滤掉缓变的磁场噪声, 提高灵敏度.

3.6 单个NV色心纳米压力与电力计

当NV色心处于电场或者应力场中时, 基态的哈密顿量可以写为

$$H = (D + d_{\parallel} \Pi_{\parallel}) S_z^2 - d_{\perp} \Pi_{\perp} (S_x^2 - S_y^2), \quad (23)$$

其中 d ($\sim 0.4 \text{ Hz}\cdot\text{cm}\cdot\text{V}^{-1}$) 是固有电偶极矩, 而 $\Pi = E + \sigma$ 是电场与应力场作用的有效结果. 因此电场与应力场的存在也会改变电子的ODMR共振峰位^[20], 但是由于NV色心的固有电偶极矩比较弱, 产生的能级移动比较小, 一般采用量子锁相的方法进行有效测量.

4 基于NV色心的高分辨率传感

在当今的科学研究中, 尤其是材料科学、生命科学、微纳光学等领域中, 对微纳尺度的物理场测量具有重要意义. 这对传感技术的发展提出了高空间分辨率的要求. NV色心本身为亚纳米尺寸, 然而其光学操控与探测通常是基于光学共聚焦成像系统, 它的空间分辨率受到衍射极限的限制. 为了使用NV色心对纳米结构进行高空间分辨率的物理量测量, 需要使用超衍射极限分辨率的操控与探测手段. 本节首先介绍NV色心的多种高空间分辨率成像方法, 然后介绍基于这些成像方法实现的纳米分辨率量子传感的主要成果, 最后介绍NV色心超衍射极限分辨率成像在生物标记等方面的应用.

4.1 NV色心的高空间分辨率成像方法

为了利用NV色心进行高分辨率的量子传感研究, 不仅需要对NV色心的位置进行超衍射极限分辨率的测定, 更需要在此基础上对其自旋态、电荷态等进行高空间分辨率的操控和探测. 目前, 研究人员主要采取两种方法对NV色心进行高分辨率的成像与探测: 一是使用单个NV色心作为探针的近场扫描显微成像; 二是使用大量的系综NV色心, 通过光学远场成像对不同位置的NV色心进行荧光探测. 这两种方法具有不同的优势, 应用于不同研究领域.

4.1.1 基于扫描探针的成像

扫描探针成像方法使用纳米金刚石作为量子传感的探针, 通过扫描探针的位置实现高空间分辨

率的传感与物理量分布成像^[21-23]. 它将NV色心传感的分辨率提高到数十纳米水平. 基于扫描探针成像的NV色心传感在纳米材料的磁场、温度等测量中得到了广泛应用. 在扫描探针成像中, NV色心与待测样品之间的距离对量子传感的分辨率与灵敏度有很大影响. 为了获得高分辨率与高灵敏度, 一方面NV色心需要生成在距离探针针尖表面数纳米的范围内; 另一方面, 在探针的扫描过程中, 探针与待测样品之间的距离也需要精密控制在一个很小的范围. 这对金刚石探针的制备提出了很高的要求.

在早期的实验中, 研究人员使用原子力显微镜探针黏取金刚石纳米颗粒^[22-23], 这种复合针尖便可用于NV色心的量子传感研究, 如图12所示. 商用的纳米金刚石颗粒可以小到数十纳米, 且通常含有较高浓度的氮杂质, 通过电子束曝光等处理可以获得单个或系综的NV色心. 尽管黏取纳米金刚石颗粒的方法在实验上相对简单, 然而纳米金刚石颗粒中的NV色心相对于块状金刚石中NV色心通常具有较短的自旋相干时间, 影响其传感的灵敏度. 并且由于NV色心在纳米金刚石中的位置分布随机, 其与待测样品之间距离的可控性较差. 另外这种方法还存在着荧光远场收集效率低等缺点.

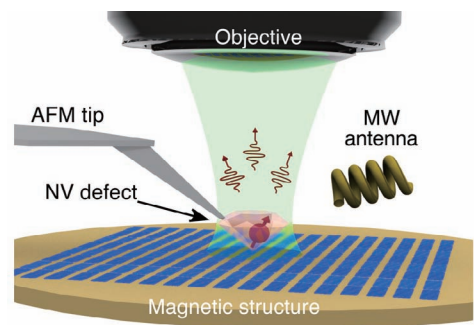


图12 基于扫描探针成像的NV色心局域磁场测量^[22]
Fig. 12. Scheme of the scanning probe microscopy for NV center magnetic field sensing^[22].

为了解决纳米颗粒金刚石作为探针的一些不足, 研究人员使用块状单晶金刚石作为材料, 制备了全金刚石的纳米探针^[21,24]. 并通过低能量的离子束注入, 获得了距离金刚石表面10 nm以内的NV色心. 由于这种探针是使用高纯度的单晶金刚石制备而成, NV色心的自旋相干时间维持较高水平. 另外金刚石探针本身作为一种高折射率的光学波导, 可有效地提高NV色心的荧光收集效率^[25].

为了对扫描探针中的NV色心进行光学操控与探测,需要将扫描探针成像系统与共聚焦成像系统结合,使用长工作距离的物镜收集NV色心的荧光.当NV色心距离待测样品足够近时,样品的局域电磁场会影响NV色心的能级移动,从而通过NV色心的荧光变化推测出局域电磁场的强度,然后移动待测样品完成高空间分辨率的磁场、温度成像.但整个系统较为复杂,需要使用多个位置控制和反馈装置,在某些领域的研究中不太适用.

4.1.2 光学远场超分辨成像

光学远场成像技术也可用于NV色心的高分辨率传感,它需要具有高空间分辨、确定性态操控和探测、低抽运功率的性质.然而,光学远场成像的一个最大不足是其分辨率受到衍射极限的限制.多年来,研究者们提出了数种方法来突破光学衍射极限,大体上可以分为三类:结构光照明成像(SIM)

技术、确定性态操控成像技术以及基于点扩散函数的随机成像技术^[26-27].

SIM技术通过低频结构光照明得到高频物光信息,可以达到约100 nm的成像分辨率^[28].进一步,使用非线性结构光照明,可以提升分辨率至小于40 nm.

1994年, Hell 和 Wichmann 便提出了受激辐射耗尽显微成像(STED)的理论,不久后在实验上得以成功展示,如图13所示. STED显微镜通过叠加一束面包圈光束作为耗尽光来关闭中心点周围的荧光,从而突破衍射极限.对NV色心成像可达到小于10 nm的分辨率^[29-31],结合固体浸没透镜,分辨率甚至可达到2.4 nm^[30].缺点在于使用的耗尽光功率较大,会对一些样品带来光损伤,在一定程度上限制了其在生物成像中的应用.

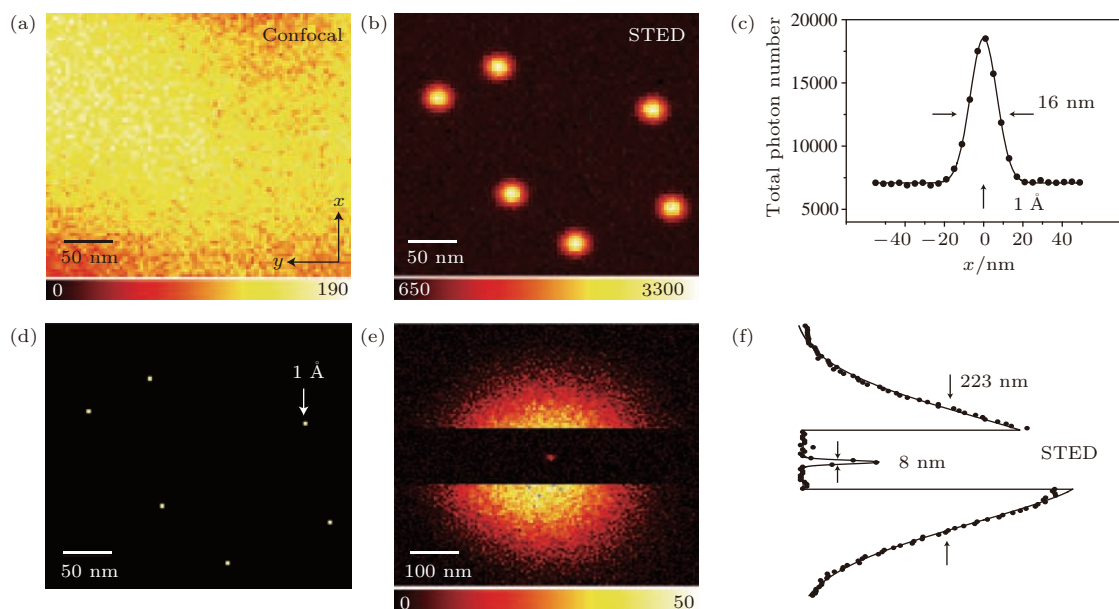


图13 STED超分辨成像NV色心^[29] (a)共聚焦与(b)STED成像NV色心; (c)单个NV色心的点扩散函数; (d)单个色心可实现0.14 nm的定位精度; (e), (f)使用 3.7 GW/cm^2 的STED光强可以将单个NV色心半高全宽减小至8 nm
Fig. 13. Stimulated emission depletion microscopy reveals nitrogen-vacancy centres in diamond^[29]. Confocal (a) and STED (b) images from the same crystal region; (c) the individual centres resolved in b automatically yield the effective PSF of the STED; (d) the coordinate of each centre can be calculated with 0.14 nm precision; (e) and (f) applying $I_{\text{max}} = 3.7 \text{ GW/cm}^2$ shrinks a confocal spot of 223 nm diameter (FWHM) down to 8 nm.

除了在二维平面内进行STED成像,在STED光路中添加一个特殊的相位板调制即可实现对光轴方向分辨率的有效提升从而实现3D-STED技术^[32].席鹏课题组^[33]还通过在样品背面添加反射镜的镜面增强轴向超分辨成像(MEANS)技术成功的实现三维超分辨成像.

基态耗尽(GSD)成像同样也是使用空心光束将荧光团中心点外围的荧光关闭,利用NV长寿命的暗态来实现开关.这项技术使用的激光光强只需STED显微镜的千分之一便可达到10 nm以下的分辨率^[34,35],有效地缓解了光漂白与光损伤.缺点是亚稳态的引入增加了记录所需时间,降低了成像

速度.

除了上述两种, 电荷态耗尽 (CSD) 显微成像在对 NV 色心成像中也取得了系列成果. 由于 NV 色心存在两种电荷态: 电中性的 NV⁰ 态和电负性的 NV⁻ 态, 可由光学读取区分这两种电荷态并且操控其电荷态转换. 如图 14 所示, 通过电荷态转换的操控可以实现 4.1 nm 的成像分辨率 [36]. 使用系统 NV 色心做探针, 用 CSD 纳米显微镜探测可以实现突破衍射极限的光场探测 [37]. 此外, 通过近红外光的辅助, 还能进一步降低使用激光的功率, 更有利

于在生物样品中的应用 [38].

还有一类便是基于点扩散函数的随机成像技术. NV 色心的电荷态在一定波长的激光激发下可相互转换, 这种随机的荧光转换便可用于随机光学重构成像 [39]. 通过对点扩散函数的拟合分析可实现高精度的荧光定位与成像. 随机光学重构成像不需要大功率激光, 且有较好的成像分辨率, 广泛应用于生物成像中. 缺点是其成像需较多帧数, 限制了成像的实时性.

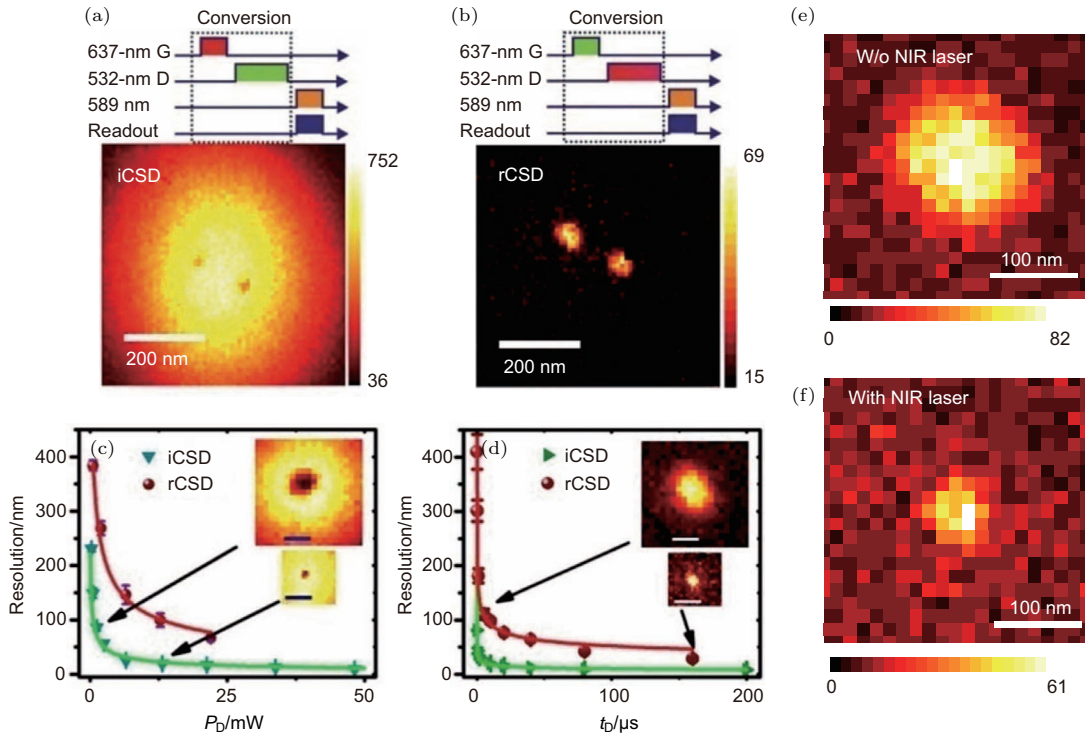


图 14 CSD 显微成像技术示意图 (a) 与 (b) 分别是 iCSD 与 rCSD 的激光序列及成像示意图; (c) 与 (d) 分别是 CSD 成像分辨率随激光功率及时间的变化; (e) 与 (f) CSD 在没有近红外光和有近红外光辅助的成像结果 [36,38]

Fig. 14. (a) and (b) Laser sequences and example images for the high-resolution charge-state ionization and recharging manipulation; (c) and (d) the resolution (presented by FWHM) improved by increasing the doughnut laser power or duration; (e) and (f) the images of CSD nanoscopy pumped by the 637-nm doughnut-shaped laser beam without and with the 780-nm Gaussian-shaped laser beam [36,38].

表 2 基于 NV 色心的各类超分辨成像技术的相关属性

Table 2. Properties of super-resolution imaging techniques based on NV color center.

成像方法	分辨率 /nm	激光	备注
饱和 GSD [35]	7.6	532 nm (105 mW/cm ²)	
STED (SIL) [30]	2.4	775 nm (脉冲光 8 MHz, 3 ns, 5 W)	
基于暗态的 GSD [34]	12	638/647 nm (约 16 mW)	
Spin-RESOLFT [40]	38	532 nm (2 mW)	需要微波
STORM [39]	27	594 nm (极弱)	
DESM [41]	12		需要微波, 无法分辨同轴向 NV
rCSD	28	637 nm (22 mW)	
iCSD [36]	4.1	532 nm (48 mW)	

另一方面基于单光子源的反聚束效应, 一种根据量子统计特性进行成像的方法也得到发展. NV 色心具有良好的单光子辐射特性, 通过探测其单光子计数与符合计数, 达到小于 10 nm 的分辨率 [4], 如图 15 所示. 还可以利用高阶自相关函数 $g^{(k)}$ 实现多个 NV 的高空间分辨率的荧光成像. 随着函数阶数 k 的提高, 分辨率将获得 $1/\sqrt{k}$ 的提升. 量子统计成像的优点在于其不需要复杂的光路与控制系统即可突破衍射极限, 但光子的收集效率限制了它的应用.

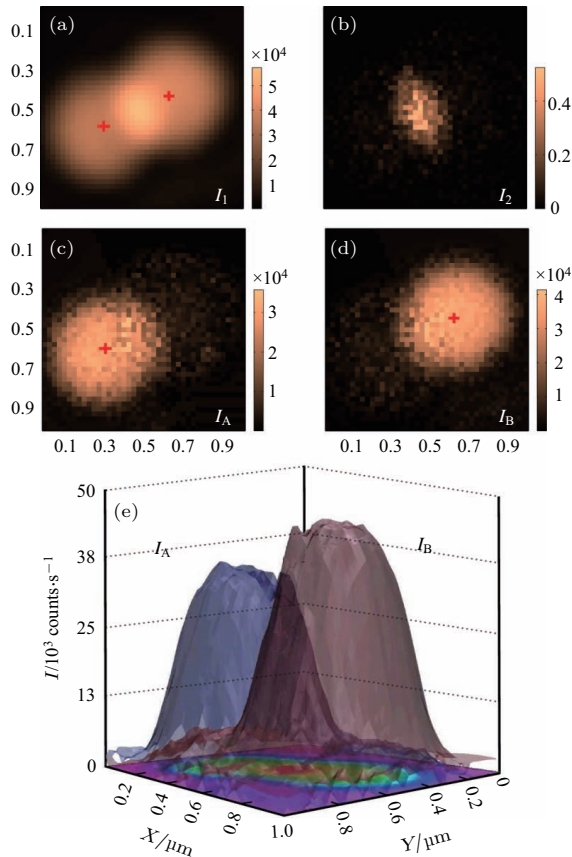


图 15 光学成像单个 NV 色心 (a), (b) I_1 和 I_2 分别是单光子和双光子计数; (c), (d) 每个 NV 色心 (I_A , I_B) 的图像, 红色十字标记 NV 色心的位置, 由 I_A 和 I_B 的 2D 高斯拟合获得; (e) 两个 NV 色心的 3D 图像 [4]

Fig. 15. Optical images of two single NV centers: (a), (b) I_1 and I_2 for the single-photon and two-photon counts; (c), (d) images of each NV center (I_A , I_B), respectively; the red crosses mark the positions of the NV centers, the positions were obtained using a 2D Gaussian fitting of I_A or I_B ; (e) 3D image of the two NV centers [4].

未来, 基于 NV 色心的超分辨成像技术一方面需要深入研究 NV 色心的特性, 提出更为实用便利的成像技术; 另一方面, 将基于 NV 色心的超分辨成像技术用于生物、材料等学科的研究中, 实现其

功能的多学科应用.

4.2 NV 色心高空间分辨量子成像在纳米材料测量中的应用

NV 色心量子传感的高空间分辨率在对纳米材料的研究中具有很大的优势. 其中 NV 色心对纳米磁场测量最为成熟. 在磁场成像方面, 可以进行磁场强度高线测量, 从而加速成像过程. 实验中使用固定频率的微波抽运 NV 色心自旋翻转, 测量 NV 色心的荧光强度, 并扫描 NV 色心与待测样品之间的相对位置. 因此, 最后得到的 NV 色心荧光分布图可表征特定磁场大小的等高线. 改变施加的微波频率, 最终得到不同磁场大小的等高线. 在实际操作中, 为了避免样品本身的光学性质对 NV 色心荧光强度的影响, 可以用没有微波抽运或另一个不同频率的微波抽运得到的荧光信号作为参考信号, 共振频率得到的微波信号与参考信号之间的差表征磁场的分布情况.

为了对 NV 色心纳米尺度磁场成像进行验证, 研究人员对硬盘的微纳磁场进行了成像. 在室温下, Rondin 等使用针尖黏取纳米金刚石的方法对硬盘磁场进行了测量, 而 Maletinsky 等使用全金刚石探针测硬盘的磁场比特进行了成像, 如图 16. 在 6 K 的低温下, 研究人员也利用扫描探针成像方法对磁性材料的涡旋磁场进行了研究. 另外基于光学远场成像系统, 也实现了对硬盘这类微纳磁场的光学宽场测量 [42]. 但由于没有使用光学超分辨成像技术对 NV 进行探测和操控, 通过光学远场成像得到的磁场测量空间分辨率受到衍射极限的限制.

基于 NV 色心高空间分辨率磁场测量, Tetienne 等 [43,44] 使用扫描探针成像技术研究了纳米级厚度的铁磁性材料畴壁, 观察到了不同材料的不同类型的畴壁结构. 在近期的实验中, 研究人员使用 NV 色心的扫描探针传感技术对磁性斯格明子进行了表征 [45], 为高密度磁信息存储的研究提供了一种工具.

通过对电流产生局域磁场的测量, NV 色心量子传感也被用于纳米尺度电流分布成像. Tetienne 等 [46] 和 Chang 等 [47] 分别采用了单个 NV 色心的扫描探针成像方法与系综 NV 色心的光学远场成像方法对纳米线和石墨烯电流进行了测量. 其中利用扫描探针成像的方法在 22 nm 的分辨率下成功地测量到了 3 μ A 的电流.

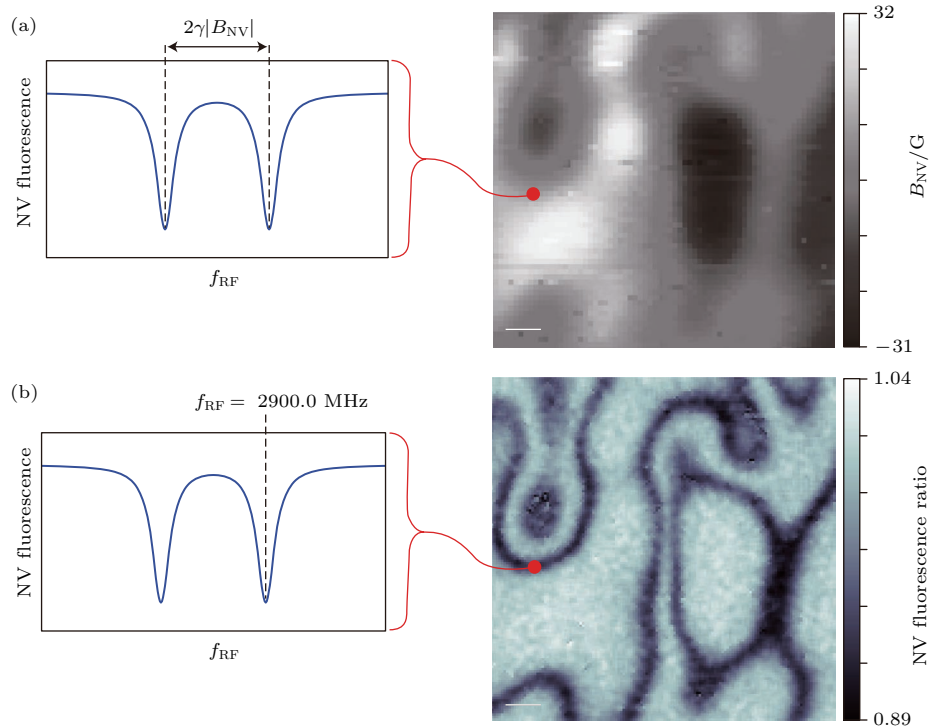


图 16 (a) 扫描微波频率对磁场绝对强度成像; (b) 固定微波频率对磁场等高线成像 [42]

Fig. 16. (a) A full ESR curve is acquired at each position in the scan by measuring the NV fluorescence as a function of RF excitation frequency, the ESR spectrum at the position of the red dot is shown on the left; (b) the image obtained when the field is on resonance with a fixed RF excitation frequency, the relative change in NV fluorescence as a result of the RF drive is plotted [42].

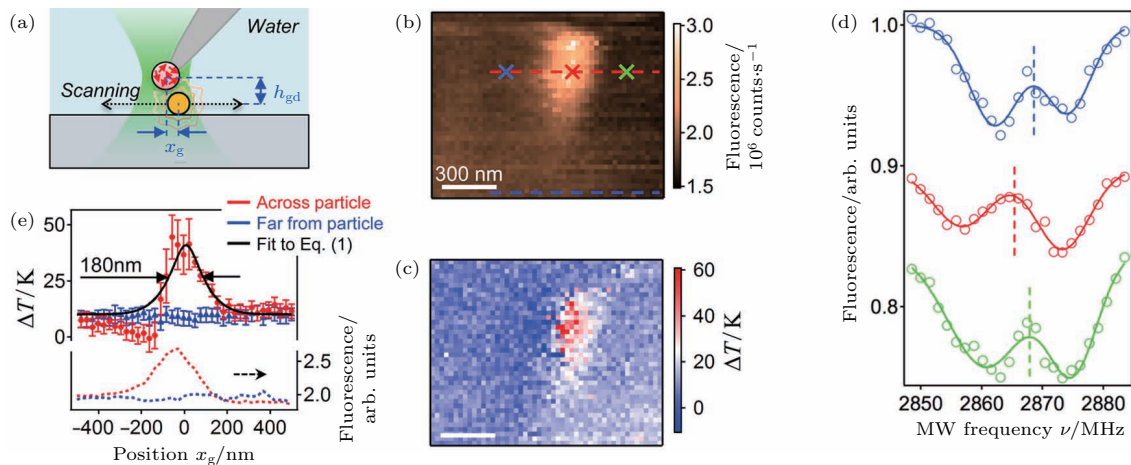


图 17 NV 色心纳米探针对温度的高空间分辨率成像 [49] (a) 实验示意图; (b), (c) 分别是扫描金颗粒得到的荧光成像与温度成像图; (d) 光学探测自旋共振对应 (b) 中三个不同位置

Fig. 17. Thermal imaging of a photoheated gold nanoparticle [49]: (a) Schematic of the experiment; (b), (c) fluorescence image (b) and temperature map (c) obtained simultaneously by scanning a 40 nm gold particle relative to the nanodiamond probe and its excitation laser; (d) optically detected spin resonance spectra corresponding to three different pixels of the scan, located as indicated by the crosses in (b) with matching colors.

利用 NV 色心的自旋能级的零场劈裂随温度漂移, 可以实现对温度的测量. 如图 17 所示, 将金刚石纳米颗粒黏附到一个热传导探针上, 构成了一个纳米尺度的温度传感器. 使用扫描探针方法, 研究人员对材料的纳米尺度热传导、光热效应等进行

了高分辨率成像 [48].

另外, 使用 NV 色心扫描探针技术, 研究人员还对微纳结构的光学性质进行了高空间分辨率表征, 对金属纳米天线的光场态密度进行了百纳米以下分辨率的成像 [50]; 研发了基于 NV 色心的近场光

学扫描显微镜^[51]. 可以看到在对纳米材料进行高分辨率的量子传感研究中, 扫描探针成像的方法具有分辨率高的优点, 被广泛地用于磁场、温度、光场等成像. 而基于远场成像的NV色心传感仍受到衍射极限的限制, 这在未来是一个需要解决的问题.

4.3 NV色心高空间分辨率传感与成像在生命科学中的应用

远场超分辨成像一直是生命科学的重要手段, 在生物细胞的传感与成像中, 扫描探针方法因其侵入性等缺点无法适用. 而远场光学成像可以实现非侵入式的成像与测量同时具有很好的空间分辨率, 使其成为细胞学研究的重要手段.

常用于细胞追踪的有机染料与荧光蛋白易漂白与闪烁, 限制了对细胞的长期追踪. 荧光纳米金刚石(FND)与生物细胞组织等具有良好的相容性且无毒, 可以对FND表面官能化处理以适应不同的生物标记需求. NV的荧光与细胞自发荧光光谱相区分, 且荧光明亮, 可穿透一定厚度的细胞、组织. 综合上述良好的性质, FND是用于细胞追踪与成像的良好媒介^[52,53].

研究人员将FND导入线虫体内进行研究, 发现纳米金刚石对细胞增殖分化、胚胎发育没有任何影响, 具有良好的生物相容性, 同时不会使生物机体产生应激反应^[54]. 除此之外FND还可用于肿瘤细胞定位标记或者药物基因等载体, 其表面官能化可用于不同药物运输与释放, 可探测的荧光便于监控其运输路径, 实现对药品运输能力以及对药品释放的控制力^[55]. 我国台湾的Chang研究组^[56]将纳米金刚石导入HeLa细胞内部, 并由STED显微镜成像, 达到了约40 nm的横向分辨率.

除此之外, 通过FND-Au复合多功能粒子用于光学成像与电镜成像. Au粒子表面的等离激元共振可增强NV色心荧光从而降低激发光功率, 减小对细胞的损害; 其次, 这种复合粒子还可以使TEM成像FND的对比度增强^[57].

除了作为细胞活动的标记, NV色心还可用于对生物磁场的探测, 如: 离子通道探测、神经网络成像以及检测胚胎发育等. 如图18所示, 使用块状金刚石对神经元磁场进行成像, 将神经元培养在金刚石基片上, 由于神经活动产生跨膜电位, 进而产生

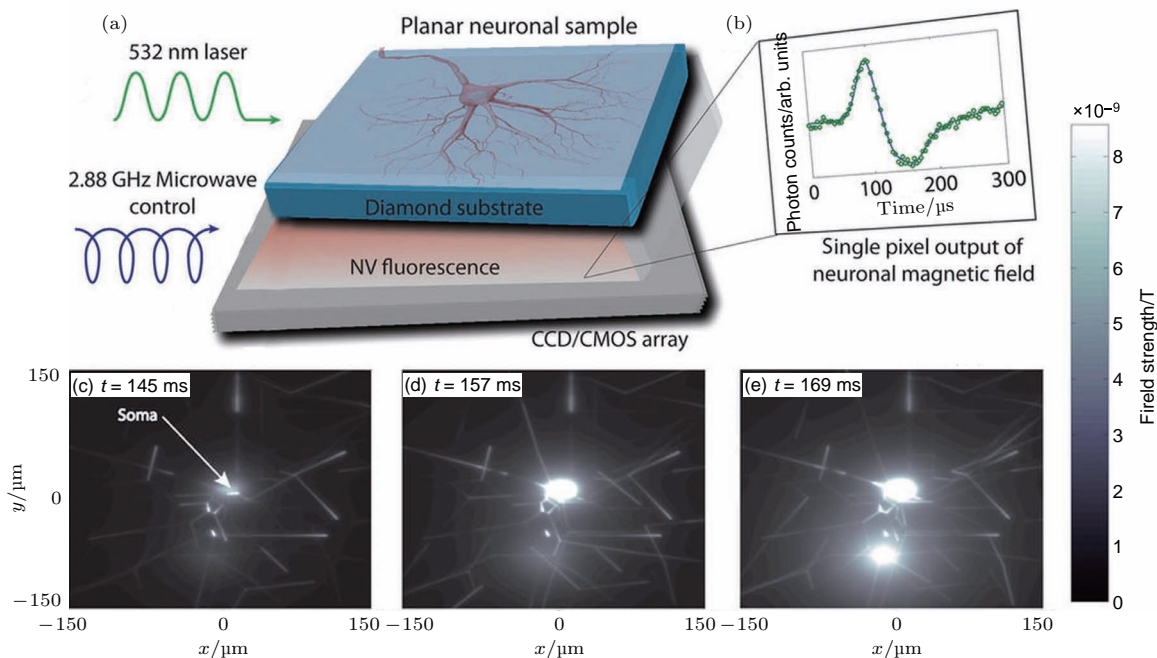


图 18 NV色心成像神经网络^[60] (a) 实验示意图, NV色心由532 nm激光激发, 量子态可以通过2.88 GHz的微波辐射来控制; (b) 来自单个CMOS像素的模拟动态输出; (c)–(e) 磁场强度在100 nm间隔的放大图, 显示了中心体和下面树突区的反应动力学的积分和点火效应

Fig. 18. Schematic of the NV center in diamond neuron detection system^[60]: (a) The NV centers are excited by green laser and been controlled via 2.88 GHz microwave radiation; (b) simulated dynamic output from a single CMOS pixel; (c)–(e) zoomed plots of magnetic field strength at 100 nm standoff showing the integrate and fire effect of the central soma and the reactionary dynamics in the dendritic region below^[60].

磁场, 使用NV作纳米尺度的测磁仪监控神经元平面上的磁场活动即可近乎实时地模拟出神经元轴突与树突之间的神经活动^[58]. 离子信道控制着各类离子跨膜运输的行为, 当信道有离子通过时便会在信道产生电位梯度. 纳米金刚石颗粒可以作为AFM的探针用于无创式的离子信道监控^[59].

由于温度的感应和控制对生物研究中的基因表达、肿瘤的新陈代谢、细胞选择治疗疾病等都有重要意义, NV色心在微观尺度温度测量中发挥了巨大优势, Lukin研究组^[58]将纳米金刚石颗粒人体胚胎成纤维细胞中对细胞内局域温度场进行测量, 同时在细胞中导入纳米金颗粒激发进行局部热调控, 进一步地扩展了NV色心的生物学应用.

5 室温NV色心纳米传感器性能的提升

5.1 室温单个NV色心纳米传感器性能的提升

从探测DC或者AC物理场(磁场)的结果可以看出: 光子探测计数率、相干时间、对比度是制约单个NV色心传感性能核心因素. 因此, 可以围绕着这些因素做出相应的提高, 进而实现其传感性能的提升.

提高光子探测计数率有两种途径: 第一, 实验常用于单个NV色心的控制与应用的光路是共聚焦光路, 但是金刚石材料具有2.4的大折射率, 光子经过金刚石表面会发生全发射, 最终只有少部分光子从金刚石中发射出来并经过自由空间传播被探测器探测到^[61]. 因此, 实验可以做出一些微纳光学结构比如牛眼结构、固态浸入透镜、纳米金刚石立柱^[62]等有效解决这一问题. 如图19所示, 立柱结构能有效地提高单个NV色心光子探测计数率, 而不显著改变单个NV色心自旋性质. 第二种方法是减小NV色心的激发态寿命, 实验中行之有效的方法就是制备一些光学微环谐振腔、光子晶体腔、银纳米线, 光纤谐振腔. 但是由于加工难度比较大, 取得的效果没有第一种好, 仍有很大的提升余地.

当然, 也可以从提高室温NV色心的相干时间入手. NV色心电子自旋的退相干行为主要与金刚石晶格中的¹³C和注入产生NV色心所需的¹⁴N有关. 相同距离下, 由于电子与核自旋之间的相互作用强度是核自旋之间相互作用的1000倍, 因此电

子与核自旋相互作用时, 可以认为核自旋在电子自旋处产生等效噪声磁场是准静态或者是缓变的. 因此利用自旋回波技术可以抵消这种静态噪声, 进而提高电子自旋的相干时间. 具体实验中基于这个原理逐步发展出了一套成熟的理论与实验操作手段——动力学解耦^[63-66], 如图20所示.

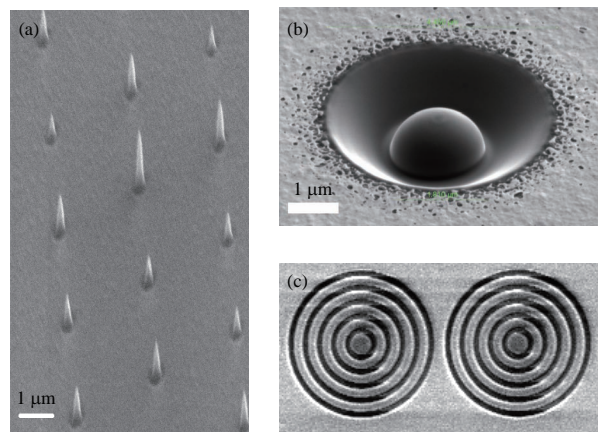


图19 常用提升光子计数的微纳结构^[62]: 立柱、固态浸入透镜、牛眼

Fig. 19. The micro-nano structure using to increase the detection efficiency in the confocal experiment^[62]: Nanopillars, solid immersion lens, bull's eye structure.

在实验上可直接减小与NV色心电子自旋相互作用的核自旋数量, 来提高电子自旋的相干时间. 在实验上可通过提高N离子注入生成NV色心的效率, ¹²C纯化微波等离子辅助CVD生长金刚石, 结果见表3. 这两种方法提升电子自旋相干时间最终将受制于纵向电子弛豫时间 $T_1 \sim 10$ ms. 而 T_1 过程是声子相互作用决定的, 与温度密切相关. 目前实验表明在温度为50 mK时 T_1 可以延长到8 h, 因此低温下NV色心的传感性能将会得到极大提升, 但是也限制了其适用范围.

表3 不同类型的金刚石中相干时间和磁场探测灵敏度的比较

Table 3. Coherence times of single NV defect electron spins hosted in different types of diamond crystals at room temperature with the corresponding magnetic field sensitivities.

样品制备类型	¹³ C 浓度/%	$T_2^*/\mu\text{s}$	灵敏度 $\eta/n\text{T}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$	
			直流	交流
HPHT ^[67]	1.1	0.1	1500	500
CVD ^[68]	1.1	3	300	30
¹² C 纯化制备 ^[8]	<0.01	100	50	10

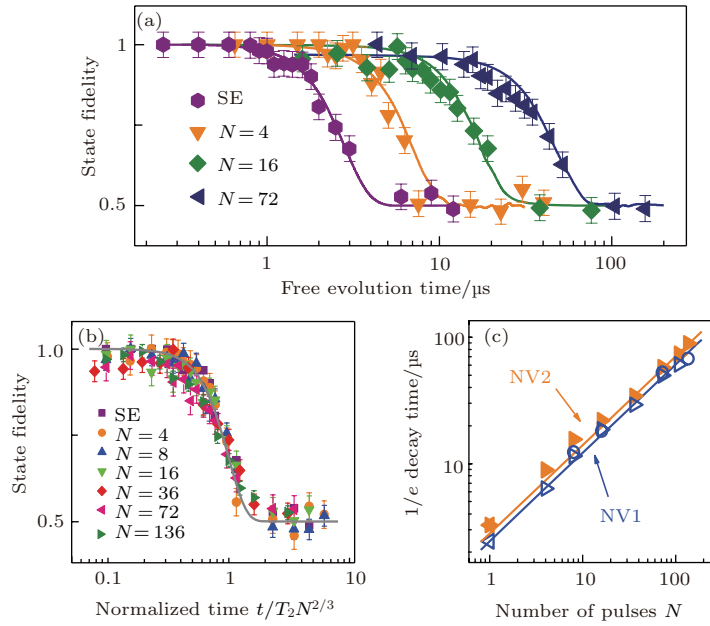


图20 (a)—(c) 动力学去耦的结果与施加不同数量的控制脉冲的关系

 Fig. 20. (a)–(c) Scaling of the coherence enhancement with number of control pulses^[65].

5.2 利用量子纠缠提升多个NV色心纳米传感器性能

如果在实验上扩展到多个NV色心,就可以利用量子关联资源提升NV传感灵敏度. 实验上利用量子关联资源,原则上可以到海森伯量子探测极限,即测量精度反比于粒子数(N);而不利用量子关联资源只能到达经典量子极限,即测量精度反比于粒子数的平方根($N^{1/2}$).可以看出参与的粒子数越多,量子关联资源的优越性越能体现出来^[69].

但是实际利用量子关联资源过程往往也伴随噪声,使其不能达到量子海森伯探测极限.研究表明,如果环境是马尔可夫类型的或者记忆时间十分短,那么利用多粒子量子关联态相对于经典独立多次重复实验,在测量结果精度方面不会有质的提升.但是对于NV色心而言,环境噪声主要来源于组成金刚石晶格 ^{13}C .对于实验上常用的自然丰度的金刚石, ^{13}C 的浓度为1.1%.由于NV色心的零场劈裂比较大,在久期近似下,NV色心的电子自旋与核自旋相互作用形式可简化为

$$H_{\text{int}} = A_{||} S_z I_z. \quad (24)$$

因此,当NV色心处于测量物理场的过程中,这种相互作用只引起相位消相干.但是由于 ^{13}C 数

量有限,它们之间的相互作用较弱,故NV色心的电子自旋相干信息回流到 ^{13}C 原子内,但是不会传播出去.由于相互作用的形式(24)式具有关于时间反演对称性,如果调整电子自旋演化方向,电子自旋的相干信息就会回流回来.这种准静态的噪声在频域上分布决定了信息回流强度,结合现有的动力学去耦手段可以使其性能得到很好的抑制,进而提高传感器性能.理论研究发现^[69]:如果噪声的频谱是Gauss线型,两阶动力学去耦序列就可以使量子传感海森伯测量极限恢复至反比于粒子数的 $N^{11/12}$;如果噪声的频谱是洛伦兹线型,一阶动力学去耦就可以使量子关联态的测量精度恢复至反比于粒子数的 $N^{5/6}$.总之,抑制非马尔可夫的环境噪声后,就可以极大提高NV色心测量物理场的灵敏度,如图21,并且这种提高灵敏度的方法可以通过超导量子器和NV色心组成的混合量子器件进行展示^[69].

除了利用上述方法外,随着量子容错操作技术的到来,还可以利用量子纠错技术提高测量物理场的灵敏度^[70].因为量子退相干原则上可以按照退相干通道分解,一旦量子纠错技术实施,上述各种退相干通道都可以有效地被抑制,可根本上解决量子噪声问题,提高NV色心在量子传感测量中的灵敏度与分辨率.

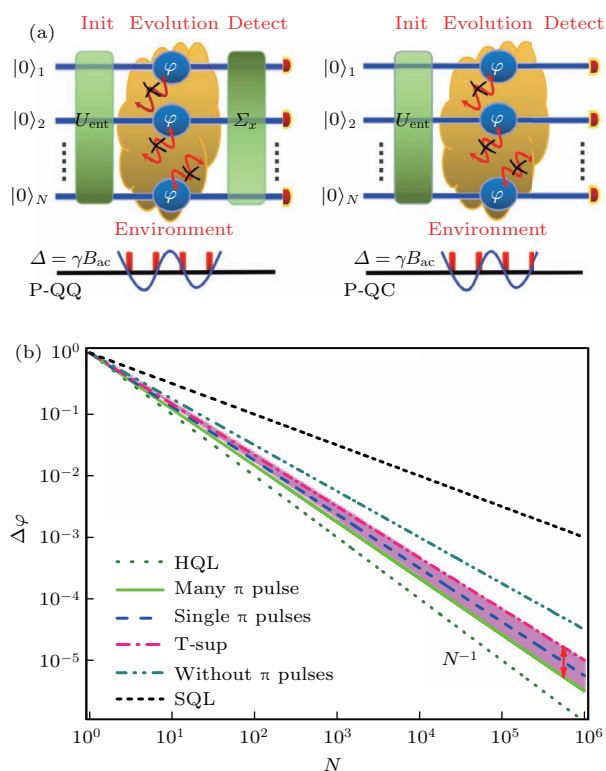


图 21 (a), (b) 结合动态去耦技术利用环境的非马尔可夫特性, 提高多比特量子关联态测量磁场精度 [69]

Fig. 21. (a), (b) Enhance the precision of entangle magnetic field probe in non-Markovian environment by DD method [69].

6 结 论

目前, 在室温下具有激光高效极化、长消相干时间、高保真度操作与光学读出特性的 NV 色心已经在微纳尺度量子传感方面取得了重大、突出的进展. 利用 ODMR, Ramsey 条纹、量子自旋锁相技术使 NV 色心可以探测直流与时变的交流磁场 (0—10 GHz). 结合样品自旋浴池纯化技术与浅层 NV 色心注入技术, NV 色心可探测的信号强度由系统核自旋信号减少到单个, 由金刚石体内信号延伸外部核子信号; 再结合已有的纳米机械移动技术, 逐步走向实用化、商用化、通用化道路. 但是当前实验需要的积分时间过长, 这对于以后的推广应用极其不利. 通过增加 NV 探针的数量, 利用量子关联是解决这一问题的有效方法. 因此, 在不久的将来, 随着量子关联资源的应用, 多 NV 探针在微纳尺度的量子计量会进入一个崭新的时代.

参考文献

[1] Wrachtrup J, von Borczyskowski C, Bernard J, Orrit M, Brown R 1993 *Nature* **363** 244

[2] Taylor J M, Cappellaro P, Childress L, Jiang L, Budker D, Hemmer P R, Lukin M D 2008 *Nat. Phys.* **4** 810

[3] Zhou J W, Wang P F, Shi F Z, Huang P, Kong X, Xu X K, Du J F 2014 *Fron. Phys.* **9** 587

[4] Cui J M, Sun F W, Chen X D, Gong Z J, Guo G C 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 153901

[5] Doherty M W, Manson N B, Delaney P, Jelezko F, Wrachtrup J, Hollenberg L C 2013 *Phys. Rep.* **528** 1

[6] Chen X D, Dong C H, Sun F W, Zou C L, Cui J M, Han Z F, Guo G C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 161903

[7] Schirhagl R, Chang K, Loretz M, Degen C L 2014 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65** 83

[8] Ishikawa T, Fu K M C, Santori C, Acosta V M, Beauroleil R G, Watanabe H, Itoh K M 2012 *Nano Lett.* **12** 2083

[9] Rondin L, Tetienne J P, Hingant T, Roch J F, Maletinsky P, Jacques V 2014 *Rep. Prog. Phys.* **77** 056503

[10] Chen X D 2014 *Study of the Photochromism of Nitrogen Vacancy Center in Diamond* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [陈向东 2014 金刚石中 NV 色心光致变色的研究 (合肥: 中国科学技术大学)]

[11] Dréau A, Lesik M, Rondin L, Spinicelli P, Arcizet O, Roch J F, Jacques V 2011 *Phys. Rev. B* **84** 195204

[12] Degen C L, Reinhard F, Cappellaro P 2017 *Rev. Mod. Phys.* **89** 035002

[13] Chen X D, Sun F W, Zou C L, Cui J M, Zhou L M, Guo G C 2013 *EPL* **101** 67003

[14] Maertz B J, Wijnheijmer A P, Fuchs G D, Nowakowski M E, Awschalom D D 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 092504

[15] Balasubramanian G, Neumann P, Twitchen D, Markham M, Kolesov R, Mizuochi N, Jacques V 2009 *Nat. Mater.* **8** 383

[16] Taylor J M, Cappellaro P, Childress L, Jiang L, Budker D, Hemmer P R, Lukin M D 2008 *Nat. Phys.* **4** 810

[17] Staudacher T, Shi F, Pezzagna S, Meijer J, Du J, Meriles C A, Wrachtrup J 2013 *Science* **339** 561

[18] Matthew Naides https://levlab.stanford.edu/sites/default/files/NaidesThesisFinal_augmented.pdf [2018-3-26]

[19] Wang J, Feng F, Zhang J, Chen J, Zheng Z, Guo L, Zou C 2015 *Phys. Rev. B* **91** 155404

[20] Lee D, Lee K W, Cady J V, Ovarthaiyapong P, Jayich A C B 2017 *J. Opt.* **19** 033001

[21] Maletinsky P, Hong S, Grinolds M S, Hausmann B, Lukin M D, Walsworth R L, Loncar M, Yacoby A 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 320

[22] 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

[23] 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, Bratschitsch R, Jelezko F, Wrachtrup J 2008 *Nature* **455** 648

[24] Grinolds M S, Hong S, Maletinsky P, Luan L, Lukin M D, Walsworth R L, Yacoby A 2013 *Nat. Phys.* **9** 215

- [25] Babinec T M, Hausmann B J M, Khan M, Zhang Y, Maze J R, Hemmer P R, Loncar M 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 195
- [26] Leung B O, Chou K C 2011 *Appl. Spectros.* **65** 967
- [27] Heilemann M 2010 *J. Biotechnol.* **149** 243
- [28] Schermelleh L, Carlton P M, Haase S, Shao L, Winoto L, Kner P, Leonhardt H 2008 *Science* **320** 1332
- [29] Rittweger E, Han K Y, Irvine S E, Eggeling C, Hell S W 2009 *Nat. Photon.* **3** 144
- [30] Wildanger D, Patton B R, Schill H, Marseglia L, Had-den J P, Knauer S, Schönle A, Rarity J G, O'Brien J L, Hell S W, Smith J M 2012 *Adv. Mater.* **24** 309
- [31] Arroyo-Camejo S, Adam M P, Besbes M, Hugonin J P, Jacques V, Greffet J J, Treussart F 2013 *ACS Nano.* **7** 10912
- [32] Osseforth C, Moffitt J R, Schermelleh L, Michaelis J 2014 *Opt. Express* **22** 7028
- [33] Yang X, Xie H, Alonas E, Liu Y J, Chen X Z, Santangelo P J, Ren Q S, Xi P, Jin D Y 2016 *Light-Sci. Appl.* **5** e16134
- [34] Han K Y, Kim S K, Eggeling C, Hell S W 2010 *Nano Lett.* **10** 3199
- [35] Rittweger E, Wildanger D, Hell S W 2009 *EPL* **86** 14001
- [36] Chen X D, Zou C L, Gong Z J, Dong C H, Guo G C, Sun F W 2015 *Light-Sci. Appl.* **4** e230
- [37] Li S, Chen X D, Zhao B W, Dong Y, Zou C W, Guo G C, Sun F W 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 111107
- [38] Chen X D, Li S, Shen A, Dong Y, Dong C H, Guo G C, Sun F W 2017 *Phys. Rev. Appl.* **7** 014008
- [39] Maurer P C, Maze J R, Stanwix P L, Jiang L, Gorshkov A V, Zibrov A A, Harke B, Hodges J S, Zibrov A S, Yacoby A, Twitchen D, Hell S W, Walsworth R L, Lukin M D 2010 *Nat. Phys.* **6** 912
- [40] Pfender M, Aslam N, Waldherr G, Neumann P, Wrachtrup J 2014 *PNAS* **111** 14669
- [41] Chen E H, Gaathon O, Trusheim M E, Englund D 2013 *Nano Lett.* **13** 2073
- [42] Simpson D A, Tetienne J P, McCoe J M, Ganesan K, Hall L T, Petrou S, Scholten R E, Hollenberg L C L 2016 *Sci. Rep.* **6** 22797
- [43] Tetienne J P, Hingant T, Kim J V, Diez L H, Adam J P, Garcia K, Roch J F, Rohart S, Thiaville A, Ravelosona D, Jacques V 2014 *Science* **344** 1366
- [44] Tetienne J P, Hingant T, Martinez L J, Rohart S, Thiaville A, Diez L H, Garcia K, Adam J P, Kim J V, Roch J F, Miron I M, Gaudin G, Vila L, Ocker B, Ravelosona D, Jacques V 2015 *Nat. Commun.* **6** 6733
- [45] Dovzhenko Y, Casola F, Schlotter S, Zhou T X, Büttner F, Walsworth R L, Beach G S D, Yacoby A 2018 *Nat. Commun.* **9** 2712
- [46] Tetienne J P, Dontschuk N, Broadway D A, Stacey A, Simpson D A, Hollenberg L C L 2017 *Sci. Adv.* **3** e1602429
- [47] Chang K, Eichler A, Rhensius J, Lorenzelli L, Degen C L 2017 *Nano Lett.* **17** 2367
- [48] Laraoui A, Aycock-Rizzo H, Gao Y, Lu X, Riedo E, Meriles C A 2015 *Nat. Commun.* **6** 8954
- [49] Tetienne J P, Lombard A, Simpson D A, Ritchie C, Lu J N, Mulvaney P, Hollenberg L C L 2016 *Nano Lett.* **16** 326
- [50] Beams R, Smith D, Johnson T W, Oh S H, Novotny L, Vamivakas A N 2013 *Nano Lett.* **13** 3807
- [51] Cuche A, Drezet A, Sonnefraud Y, Faklaris O, Treussart F, Roch J F, Huan S 2009 *Opt. Express* **17** 19969
- [52] Merchant K, Sarkar S K 2016 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **22** 235
- [53] Hsiao W W, Hui Y Y, Tsai P C, Chang H C 2016 *Acc. Chem. Res.* **49** 400
- [54] Mohan N, Chen C S, Hsieh H H, Wu Y C, Chang H C 2010 *Nano Lett.* **10** 3692
- [55] Wu Y Z, Jelezko F, Plenio M B, Weil T 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 6586
- [56] Tzeng Y K, Faklaris O, Chang B M, Kuo Y, Hsu J H, Chang H C 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 2262
- [57] Liu W, Naydenov B, Chakraborty S, Wuensch B, Humer K, Ritz S, Leiter R 2016 *Nano Lett.* **16** 6236
- [58] Kucsko G, Maurer P C, Yao N Y, Kubo M, Noh H J, Lo P K, Park H, Lukin M D 2013 *Nature* **500** 54
- [59] Hall L T, Simpson D A, Hollenberg L C L 2013 *MRS Bull.* **38**
- [60] Hall L T, Beart G C G, Thomas E A, Simpson D A, McGuinness L P, Cole J H, Manton H, Scholten R E, Jelezko F, Wrachtrup J, Petrou S, Hollenberg L C L 2012 *Sci. Rep.* **2** 401
- [61] Le Sage D, Pham L M, Bar-Gill N, Belthangady C, Lukin M D, Yacoby A, Walsworth R L 2012 *Phys. Rev. B* **85** 121202
- [62] Li S, Li C H, Zhao B W, Dong Y, Li C C, Chen X D, Sun F W 2017 *Chin. Phys. Lett.* **34** 096101
- [63] Du J, Rong X, Zhao N, Wang Y, Yang J, Liu R B 2009 *Nature* **461** 126
- [64] Ryan C A, Hodges J S, Cory D G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 200402
- [65] de Lange G, Wang Z H, Riste D, Dobrovitski V V, Hanson R 2010 *Science* **330** 60
- [66] Zhao N, Ho S W, Liu R B 2012 *Phys. Rev. B* **85** 115303
- [67] Bundy F P, Hall H T, Strong H M, Jun R W 1955 *Nature* **176** 51
- [68] Markham M L, Dodson J M, Scarsbrook G A, Twitchen D J, Balasubramanian G, Jelezko F, Wrachtrup J 2011 *Diam. Relat. Mater.* **20** 134
- [69] Dong Y, Chen X D, Guo G C, Sun F W 2016 *Phys. Rev. A* **94** 05232
- [70] Degen C L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 243111

SPECIAL TOPIC — Physics in precise measurements

Solid quantum sensor based on nitrogen-vacancy center in diamond*

Dong Yang Du Bo Zhang Shao-Chun Chen Xiang-Dong Sun Fang-Wen[†]

(Chinese Academy of Sciences Key Laboratory of Quantum Information, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 24 April 2018; revised manuscript received 21 May 2018)

Abstract

Solid-state electronic spin system of the nitrogen-vacancy (NV) center in diamond is attractive as a nanoscale quantum sensor under room-temperature due to its unique characteristics such as stable fluorescence, long coherent time, and near-atomic size under ambient conditions. Nowadays, the NV center plays a significant role in super-resolution microscopies. Different super-resolution microscopies have been used on NV center to achieve nanoscale spatial resolution. Moreover, the spin state in NV center can be regarded as a solid-state qubit, which can be optically polarized and read out. The spin state can couple with electromagnetic fields and strain, which enables the NV center to be an excellent quantum sensor with high spatial resolution and high sensitivity. Such an NV-center based quantum sensing technique is being developed for applications in new materials, single protein nuclear spin dynamic field, life science, etc. This review will introduce the basic principle of such a nanoscale quantum sensor, the experimental realization, methods of enhancing the sensitivity, and some applications in high-spatial-resolution and high-sensitivity sensing.

Keywords: nitrogen-vacancy center, nanoscale, quantum sensor at room temperature, quantum enhancement

PACS: 03.67.-a, 42.50.Dv, 76.30.Mi, 32.80.Fb

DOI: 10.7498/aps.67.20180788

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91536219, 61522508, 11504363) and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFA0304504).

[†] Corresponding author. E-mail: fwsun@ustc.edu.cn