

基于金刚石固态单自旋的纳米尺度零场探测

赵鹏举 孔飞 李瑞 石发展 杜江峰

Nanoscale zero-field detection based on single solid-state spins in diamond

Zhao Peng-Ju Kong Fei Li Rui Shi Fa-Zhan Du Jiang-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 213301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211363

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211363>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金刚石氮-空位色心的原子自旋声子耦合机理

Atomic spin and phonon coupling mechanism of nitrogen-vacancy center

物理学报. 2021, 70(6): 068501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201848>

基于金刚石NV色心的纳米尺度磁场测量和成像技术

Nanoscale magnetic field sensing and imaging based on nitrogen-vacancy center in diamond

物理学报. 2018, 67(13): 130701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180243>

基于金刚石体系中氮-空位色心的固态量子传感

Solid quantum sensor based on nitrogen-vacancy center in diamond

物理学报. 2018, 67(16): 160301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180788>

基于金刚石氮-空位色心的精密磁测量

High-resolution magnetometry based on nitrogen-vacancy centers in diamond

物理学报. 2018, 67(16): 167601 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181084>

利用金刚石氮-空位色心精确测量弱磁场的探索

Measurement of weak static magnetic field with nitrogen-vacancy color center

物理学报. 2017, 66(23): 230601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.230601>

基于金刚石氮-空位色心自旋系综与超导量子电路混合系统的量子节点纠缠

Entanglement of quantum node based on hybrid system of diamond nitrogen-vacancy center spin ensembles and superconducting quantum circuits

物理学报. 2018, 67(7): 070302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172634>

专题: 量子计算与量子信息

基于金刚石固态单自旋的纳米尺度零场探测*

赵鹏举¹⁾²⁾³⁾ 孔飞¹⁾²⁾³⁾ 李瑞¹⁾²⁾³⁾ 石发展^{1)2)3)†} 杜江峰¹⁾²⁾³⁾

1) (中国科学技术大学近代物理系, 中国科学院微观磁共振重点实验室, 合肥 230026)

2) (中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)

3) (中国科学技术大学, 量子信息与量子科技前沿协同创新中心, 合肥 230026)

(2021 年 7 月 23 日收到; 2021 年 9 月 6 日收到修改稿)

在单分子层面对物质的特性进行表征在当今科学发展中有着重要意义, 例如生物、化学、材料科学等. 通用纳米尺度传感器的到来有望实现物质科学的一个长远目标——室温大气环境下的单分子结构解析. 近些年来, 金刚石中氮-空位 (NV) 色心作为一种固态单自旋逐渐发展成兼具高空间分辨率和高探测灵敏度的纳米尺度传感器. 由于其无损、非侵入的特性, 在单分子测量方面具有非常出色的表现. 到目前为止, NV 传感器已经实现了对磁场、电场、温度等诸多物理量的高灵敏度探测, 是一种潜在的多元化量子传感器. 结合多角度的交叉测量, 有助于提升对新物质、新材料、新现象的认识与理解. 本文从 NV 传感器的微观结构出发, 简要介绍了在零场这一特殊磁场条件下的几篇探测工作, 包括零场的顺磁共振探测和电场探测.

关键词: 氮-空位色心, 单自旋, 零场顺磁共振, 电场探测**PACS:** 33.35.+r, 07.55.Ge, 07.50.Ls, 03.65.-w**DOI:** 10.7498/aps.70.20211363

1 引言

随着物质科学的发展, 人们愈发重视微观结构和宏观物性的联系, 相应的各种纳米尺度的检测手段层出不穷, 如 X 射线晶体衍射^[1]、扫描探针显微镜^[2]以及能够突破光学衍射极限的超分辨光学方法^[3,4]等. 金刚石中氮-空位 (NV) 色心是最近十几年新兴的纳米尺度量子传感器^[5], 在量子信息^[6-8]和量子度量学^[9-11]中有着重要的应用. NV 色心是金刚石中的顺磁点缺陷, 电子密度高度局域化, 在室温下能达到毫秒级别的相干时间. NV 色心本身的原子尺寸大小使其具有纳米空间分辨率的潜力. 另外, NV 色心具有自旋依赖的荧光性质, 利用光探测磁共振技术能够对其初始化和读出. 这些优异

的性质都促使 NV 在室温下成为高灵敏度的量子传感器. 在 2008 年, 德国和美国的两个研究小组分别验证了 NV 具有测量纳米尺度弱磁信号的能力^[12,13]. 之后基于 NV 色心的量子传感技术迅猛发展, 分别在 2015 年和 2016 年实现了对单个蛋白分子的顺磁共振探测^[14]和核磁共振探测^[15]. 当然不仅是磁信号, 根据 NV 色心的哈密顿量形式, 对其他物理参数, 例如电场^[16]、应力^[17]、温度^[18]等, NV 也表现出高灵敏度的特性. 研究表明, NV 具有探测单个电荷的能力^[19]. 而且金刚石本身没有生物毒性以及非侵入的探测方式, NV 能够实现神经电位探测^[20]和活体细胞内温度检测^[18,21,22]. 综上, NV 是一个非常优异并且少数能够实现多元化检测的量子传感器, 由于其具有生物兼容性, 在生命科学领域具有重要的潜在应用.

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0306600, 2016YFA0502400)、国家自然科学基金 (批准号: 81788101, T2125011, 31971156)、中国科学院 (批准号: GJJSTD20170001, QYZDY-SSW-SLH004, YIPA2015370)、安徽量子信息技术引导专项 (批准号: AHY050000) 和统筹推进世界一流大学和一流学科建设专项资金 (批准号: YD2340002004) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fzshi@ustc.edu.cn

利用 NV 的探测实验中, 通常需要施加偏置磁场, 使微波能够独立地操控 NV 的子能级 [23]. 外磁场的加入会将目标样品的能级重新排布, 使探测变得复杂甚至不可探测, 例如自旋系统的各向异性超精细耦合 [24]、磁滞回线、亦或是屏蔽室内测量等. 另外, 这样的测量方式只对磁场敏感, 对于电场探测将很难适用, 因此有必要发展零场的探测方法 [25]. 同时零场有助于仪器小型化, 能够进一步提升 NV 的应用价值. 本文第 2 节会简单介绍 NV 的基本结构和哈密顿量. 第 3 节和第 4 节主要介绍 NV 在零场下的应用, 主要包括作者最近的几项工作, 零场顺磁共振 [26,27] 和纳米尺度的电场探测 [28]. 最后对全文进行总结和展望.

2 NV 色心简介

金刚石晶格中一个氮原子取代了碳原子同时捕获一个碳空位, 就形成了氮-空位色心, 简称 NV 色心, 结构如图 1(a) 所示. NV 色心有 6 个电子, 其中 2 个来源于氮原子, 3 个来源于碳空位上的悬空键, 最后 1 个电子来自周围环境的施主杂质. 根据群理论和第一性原理计算, 能够确定 NV 的基态 3A_2 和第一激发态 3E 的能级结构 [5,29], 如图 1(b) 所示. 第一激发态位于基态上方 1.945 eV 的位置, 两个都是自旋为 1 的三重态. 基态和激发态由于电偶极相互作用能够发生辐射跃迁. 由于 NV 基态的电子云主要是垂直于 NV 轴 (氮-空位主轴) 分布, 因此平行于 NV 轴的激光激发效率最高. 当 NV 吸收一个 637 nm (能量为 1.945 eV) 的光子, 电子从基态跃迁到激发态. 反之, 从激发态回落到基态, 会放出一个 637 nm 的光子. 室温下, 由于存在很强的声子边带 [30], 会观测到比较宽的吸收谱和荧光发射谱. 因此实验中常用 532 nm 激光进行非共振激发.

NV 能够被激光初始化和读出, 主要是存在具有自旋选择性的非辐射过程. 该过程会经历两个自旋单态 (1A_1 和 1E), 被称为 ISC (inter-system crossing) 过程. 图 1(b) 给出了 NV 电子受到激发后的动态过程. 绿光将 NV 从基态泵浦到激发态后, 自旋 $|m_s = 0\rangle$ 的激发态主要通过辐射跃迁直接回落到基态, 释放出光子. 相应的 ISC 过程被强烈抑制. 而自旋 $|m_s = \pm 1\rangle$ 的激发态, 会以较大概率经历 ISC 过程, 再回到 $|m_s = 0\rangle$ 的基态. 这个过程并

没有光子释放, 因此 $|m_s = 1\rangle$ 的自旋态相对 $|m_s = 0\rangle$ 的自旋态更暗. 实验中可以通过荧光的亮暗来区分 NV 的自旋态. 需要注意的是, 读出过程中, $|m_s = \pm 1\rangle$ 的布居会向 $|m_s = 0\rangle$ 转移, 即 NV 被极化. 激发态的寿命通常为 10 ns [31], 暂稳态 $1E$ 的寿命大约 300 ns [32]. 用 200 μW 的激光功率, NV 的读出窗口一般只有 300 ns 左右. 为了保证 NV 被充分极化, 通常的极化时间为 1 μs 左右.

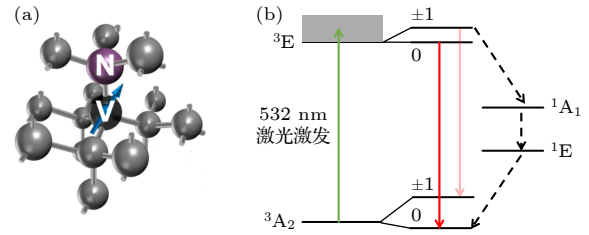


图 1 (a) 金刚石的晶格结构; (b) NV 色心的能级结构和光跃迁过程

Fig. 1. (a) Crystal lattice structure of diamond; (b) energy level structure and optical transition processes of NV color centers.

基于 NV 的探测实验本质上是待测物理量和 NV 的相互作用过程. 大多数探测实验中, 只有基态参与了演化过程. 因此这里不考虑激发态的过程, 只写出 NV 基态的哈密顿量 [33,34], 主要有 3 部分构成:

$$\begin{aligned} H_{NV} &= H_{ZS} + H_{Zeeman} + H_E \\ &= DS_z^2 + \gamma \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + [d_{//} E_z S_z^2 - d_{\perp} E_x (S_x^2 - S_y^2) \\ &\quad + d_{\perp} E_y (S_x S_y + S_y S_x)], \end{aligned} \quad (1)$$

右边第一项 $H_{ZS} = DS_z^2$ 是 NV 的零场劈裂, $D = 2870$ MHz 是 NV 的零场劈裂常数, $\mathbf{S}$ 是 NV 的自旋算符. 第二项 $H_{Zeeman} = \gamma \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$ 是外磁场 $\mathbf{B}$ 导致的塞曼劈裂, 其中 $\gamma = 2.803$ MHz·G⁻¹ 为 NV 的旋磁比. 第三项 $H_E = d_{//} E_z S_z^2 - d_{\perp} E_x (S_x^2 - S_y^2) + d_{\perp} E_y (S_x S_y + S_y S_x)$ 是电场 $\mathbf{E}$ 和 NV 的相互作用项, 其中, $d_{//} = (0.35 \pm 0.02)$ Hz·cm·V⁻¹ 和 $d_{\perp} = (17 \pm 3)$ Hz·cm·V⁻¹ 分别是 NV 色心轴向和垂直轴向的电偶极矩常数. NV 和应力的相互作用形式和电场情况相同 [35,36], 而温度对 NV 的影响则类似于电场的轴向相互作用 [18,37], 这里就不过多叙述. 从哈密顿量形式上可以看出, 当磁场和电场均为零时, NV 自旋态 $|m_s = \pm 1\rangle$ 是简并的. 当存在一个较大磁场时 (通常平行于 NV 轴方向), $|m_s = \pm 1\rangle$ 去

简并, 此时 $m_s = 0, \pm 1$ 是好量子数. 这也是大多数测磁的常用条件. 但是横向电场作用在 NV 自旋态 $|m_s = \pm 1\rangle$ 的非对角项, 将会被磁场强烈压制. 注意到 NV 的横向电偶极矩常数是纵向的大约 50 倍, 想要高效率地探测电场, 就需要最大限度地保留横向电场的相互作用. 综合来看, 零磁场可以满足同时探测磁场和电场. 不仅如此, 零场条件下对于 NV 通过磁偶相互作用测量自旋系统, 解析其能级结构具有天然优势. 当然 NV 会受到本身氮核自旋的作用 (没有在 (1) 式中写出) 和剩磁的影响, 很难将磁场真正调零. 测量电场仍会受到一定影响 (尤其是弱电场情况), 因此需要一定的辅助手段或者特殊序列来抑制磁场作用. 这在下文会详细说明.

3 纳米尺度零场顺磁共振

目前 NV 量子传感器应用最为广泛的是磁信号测量, 其中一个重要的方向就是自旋信号的探测 [38], 即磁共振检测. 磁共振根据有无电子自旋的参与分为顺磁共振和核磁共振. 传统的核磁共振已经是结构生物学的重要方法之一 [39], 而顺磁共振相对于核磁共振的特点是能够解析生物大分子的长程结构和快动力学信息 [40]. 这些信息能够从电子的精细和超精细相互作用中提取出来, 但谱线的展宽则影响了最终得到超精细相互作用的精度. 对样品本身而言, 决定谱线展宽的因素有两种: 一种是外磁场作用下引起的非均匀展宽, 另外一种则是电子本身自旋态退相干时间限制.

第一个问题的主要原因是分子内部存在各向异性的超精细相互作用. 外磁场大小以及和分子主轴的夹角共同决定了谱峰的位置, 如图 2(a) 所示. 通常情况, 分子主轴的方向是随机无法确定的. 对于传统顺磁共振, 解决非均匀展宽的策略是尽可能地加高磁场, 利用 g 因子的各向异性, 将不同方向的分子信号在谱线上拉开, 达到类似准晶的效果, 从而降低非均匀展宽. 但是高场设备往往昂贵而复杂, 具有很高的技术壁垒. 相对而言, 零场是一个解决问题的好方法. 当塞曼劈裂项消失, 分子的能级结构可以在主轴坐标系下完全定义, 不再受主轴方向的影响, 达到类似晶体的效果 (图 2(b)). 因此零场对于解析分子内部相互作用有着先天优势.

当解决了非均匀展宽或者是对于某些单分子情况, 第二个因素变得尤为重要 [41]. 它源于和周围环境自旋的相互耦合, 并且缺乏有效手段主动提升目标自旋的退相位时间. 此时, 一种简单而有效的策略就是利用一些特殊自旋态天然的对外界噪声不敏感的特性, 这是由分子本身能级结构决定的. 这些现象称为 clock transitions, 广泛地存在于许多物理体系中, 例如离子阱体系 [42]、磷硅体系 [43] 以及核磁共振 [44] 等体系当中. 这种跃迁一般发生在特殊磁场条件下, 例如零场环境. 简而言之, 零场是提升谱线分辨率的有效方法之一.

传统的零场顺磁共振很早就有记录 [45], 同时也能够观测到这种谱线窄化的现象 [46,47], 但是其探测灵敏度依赖自旋的热极化率, 实验测量中往往需要大量的样品 (厘米量级). 这也限制了零场顺磁共振的实际应用, 是几十年来零场顺磁鲜有耳闻的

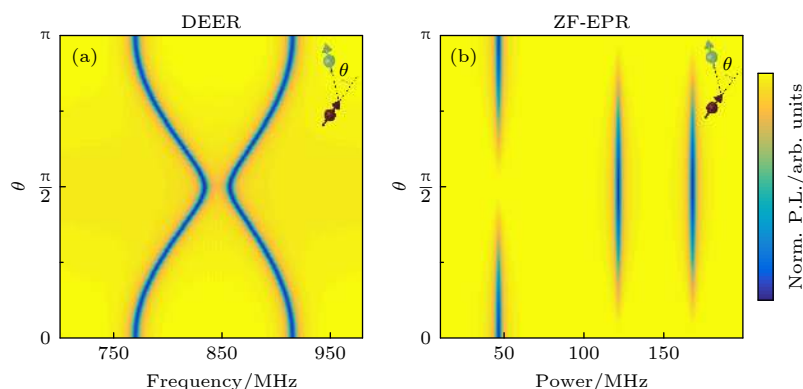


图 2 非零场 (a) 和零场 (b) 方法对比. θ 是分子主轴和外磁场的夹角. 非零场下, 谱峰位置随角度变化, 但是零场谱位置始终保持不变

Fig. 2. Comparison of non-zero-field (a) and zero-field (b) methods. θ is the angle between the principle axis of the molecule and the external magnetic field. The position of the spectral peak varies with the angle in the non-zero field, but is always constant in the zero field.

重要原因. 而 NV 量子传感器由于探测原理不同, 测量灵敏度并不受磁场的影响. 如今, 基于 NV 的顺磁共振技术已经能够实现单个自旋^[48]乃至体外单分子^[14]的探测. 因此理论上 NV 同样适用零场顺磁共振探测, 同时保持纳米尺度的分辨率.

3.1 目标自旋系统

本节将从目标自旋哈密顿量出发, 介绍如何从零场谱中直接得到超精细相互作用以及如何抑制噪声. 3.2 节和 3.3 节将用实验说明零场条件下 NV 具有测量电子, 并获得高分辨顺磁共振谱的能力.

考虑到目标自旋需要满足 clock transition 的特性, 这样的自旋体系可以是一个电子自旋 ($S = 1/2$) 和任意半整数核自旋 ($I = n/2$) 的耦合体系. 简单起见, 这里以 $S = 1/2$, $I = 1/2$ 为例. 这样的耦合系统, 零场下的哈密顿量完全由电子和核的超精细耦合相互作用决定^[45]:

$$H_0 = A_{\perp}(S_{x,T}I_x + S_{y,T}I_y) + A_{\parallel}S_{z,T}I_z, \quad (2)$$

其中, $A_{\perp}$ 和 $A_{\parallel}$ 是超精细耦合常数, S_T 和 I 分别是电子和核自旋操作算符. 本征态分别是总量子数 $F = 0$ 的自旋单态 $|S_0\rangle$

$$|S_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad (3)$$

以及量子数 $F = 1$ 的自旋三重态 $|T_0\rangle$ 和 $|T_{\pm 1}\rangle$

$$\begin{aligned} |T_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \\ |T_{+1}\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle, \\ |T_{-1}\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

相应的本征能量分别是 $\omega_{S_0} = -\frac{A_{\perp}}{2} - \frac{A_{\parallel}}{4}$, $\omega_{T_0} = \frac{A_{\perp}}{2} - \frac{A_{\parallel}}{4}$, $\omega_{T_{\pm 1}} = \frac{A_{\perp}}{4}$, 其中 $|T_{\pm 1}\rangle$ 简并. 因此在零场下, 可以得到 3 个跃迁, 位置是由超精细耦合决定的. 反之, 可以通过零场谱来计算相应的耦合常数. 需要注意的是, 这里的哈密顿量采用的是分子主轴坐标系, 变换到实验室坐标系时, 只需整体做一个旋转, 并不影响最终的能级结构.

当存在一个磁噪声 $\delta\mathbf{b}$ 时, 目标自旋的能量会发生扰动 (图 3), 导致谱线变宽. 这里忽略了对核自旋的影响. 其微扰的哈密顿量为

$$\delta H = \sum_{j=x,y,z} \delta_j S_{j,T}, \quad (5)$$

其中 $\delta_j = \gamma_e \cdot \delta b_j$, γ_e 是电子自旋的旋磁比. 根据微扰理论, 系统能级的偏移可以简化成

$$\begin{aligned} \delta\omega_{S_0} &\approx -\frac{\delta_x^2 + \delta_y^2}{2(A_{\parallel} + A_{\perp})} - \frac{\delta_z^2}{4A_{\parallel}}, \\ \delta\omega_{T_0} &\approx -\frac{\delta_x^2 + \delta_y^2}{2(A_{\parallel} - A_{\perp})} + \frac{\delta_z^2}{4A_{\parallel}}, \\ \delta\omega_{T_{\pm 1}} &\approx \frac{\delta_z^2}{2}. \end{aligned} \quad (6)$$

可以看到, 能级 $|S_0\rangle$, $|T_0\rangle$ 关于磁场的一阶项消失, 磁场对跃迁频率的扰动降至 δ^2/A . 因此, 零场下将会出现谱线窄化的现象.

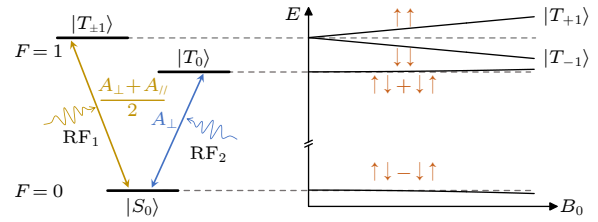


图 3 1/2 核自旋和电子自旋耦合系统能级示意图

Fig. 3. Energy levels of 1/2 nuclear spin and 1/2 electron spin coupled system.

3.2 纳米尺度零场顺磁共振谱

利用 NV 测量自旋信号, 本质上仍是测量自旋在 NV 位置产生的局域磁场. 通过设计特定的序列, 让 NV 的能级在目标自旋的作用下产生偏移, 然后将其转化到布居数上, 通过 NV 的荧光读取出来. 目前有两种常用的测量电子的方法, 一种是双电子共振序列 (DEER)^[14], 另外一种交叉极化的方式^[49]. DEER 是一种经典的测量双电子耦合的序列, 通过微波和射频分别精准地操控 NV 和目标电子, 使电子能够持续地在 NV 上积累相位. 而交叉极化则是通过调控 NV 或者目标电子的能级, 使两者达到 Hartmann-Hahn 的共振条件^[50], 从而发生能量交换的过程. 这种能量交换可以发生在实验室坐标系下, 也可发生在旋转坐标系下. 原则上两种方式都能直接应用于零场条件, 不过极化转移相对 DEER 方式一个明显的好处就是可以减少微波或者射频的操控, 从而降低了实验的复杂度. 因此, 为了首次演示纳米尺度的零场顺磁共振谱, 本文采用极化转移的方式.

零场下只能通过微波在缀饰态下调控能级结构. 当一束共振的微波连续驱动 NV, NV 会在 $|m_s=0\rangle$ 和 $|m_s=\pm 1\rangle$ 之间做 Rabi 振荡. 此时如图 4

所示, 在缀饰态下, NV 的 3 个能级完全去简并. 当 NV 缀饰态能级和目标自旋能级发生匹配时, 在偶极耦合作用下, 就会发生自旋翻转的现象. 共振条件是

$$\Omega = 2\omega_{ij}, \quad (7)$$

Ω 为 NV 的 Rabi 频率, ω_{ij} 为目标自旋的能级差.

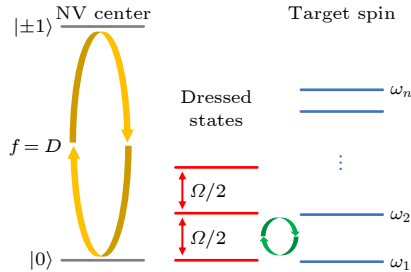


图 4 微波驱动下, NV 缀饰态能级和目标电子发生共振. 当目标自旋能级差 $\Delta\omega = \Omega/2$ 时, 就会和 NV 之间发生极化转移

Fig. 4. NV is driven by microwaves, and the dressed state energy levels resonate with the target spin. When the target spin energy level difference $\Delta\omega = \Omega/2$, then polarization transfer between NV and target spin occurs.

选用金刚石中的 ^{15}N -P1 中心作为目标自旋. P1 中心是金刚石中的氮缺陷, 是一个电子和氮核的耦合体系, 哈密顿量形式和常见的氮氧自由基非常类似. 采用序列是 spin-locking, 通过锁定 NV 的自旋态, 从而稳定地发生极化转移. 零场顺磁共振谱可以通过扫描驱动 NV 的微波功率得到. 图 5 所示为最终的测试结果, 给出了 3 组明显的共振峰位置, 分别对应 3 种不同跃迁 (图 3). 值得注意的是, 除了 ^{15}N -P1 的 3 个共振峰外, 似乎还有其他的共

振峰, 分别在大约 75 和 125 MHz 的位置 (图 5). 尚不清楚这些多余信号的来源, 可能是金刚石中其他未知的缺陷. 另外, 可以发现零场谱的展宽在 5—10 MHz, 主要是由 NV 的电场噪声、微波功率波动以及目标自旋的退相位时间引起的, 想要进一步提升谱线分辨率, 就必须破除这些限制因素.

3.3 高分辨顺磁共振谱

首先需要消除 NV 传感器本身对谱宽的限制. 假设目标电子的退相位时间为 $10^0 \mu\text{s}$, 超精细耦合常数为 100 MHz, 因此预计 $|S_0\rangle$ 和 $|T_0\rangle$ 的退相位时间在 $10^2 \mu\text{s}$, 大致和 NV 的 $T_{1\rho}$ 在同一量级, 对应跃迁的谱线展宽大约为 10 kHz. 想要测到如此窄的磁共振谱, 正如前面所说, 是不能用微波驱动的方式. 同时 DEER 的探测方法也不适用, 因为近表面 NV 的 T_2 一般为 $10 \mu\text{s}$. 为了解决这些问题, 仿照核磁关联谱序列, 发展出一套适用于零场顺磁的关联谱探测序列, 将探针的自旋态寿命限制提升到 spin-locking 弛豫时间 $T_{1\rho}$. 对浅 NV 来说, $T_{1\rho}$ 要远大于 NV 的 T_2 .

图 6 给出了测量序列, 由两个 DEER 探测窗口和中间一段 spin-locking 序列组成. 在第一个 DEER 序列的演化过程中, 目标自旋和 NV 相互作用会产生一个相位 ϕ_1 . 此后在微波的驱动下 NV 的自旋态会被锁定, 积累的相位信息 ϕ_1 被存储在 NV 的自旋态上, 持续存储的特征时间为 NV 的 $T_{1\rho}$. 在此期间可以对目标自旋施加任意操控, 这会导致在第二个 DEER 测量中积累一个 ϕ_2 的相位. 因此最终会得到两个相位信息的关联:

$$S_{\text{corr}} = \frac{1}{2}(1 + \langle \cos 2\phi_1 \cos 2\phi_2 \rangle), \quad (8)$$

其中尖括号代表统计平均.

为了将 NV 的自旋态锁定, 这里采用了相位调制的微波序列. 这个序列在电场探测中也会用到, 之后会再次说明. 同样使用 ^{15}N -P1 中心作为待测目标, 并通过亥姆霍兹线圈将剩磁补偿到大约 0.01 G ($1\text{G} = 10^{-4} \text{T}$). 利用关联谱序列, 可以实现对 P1 中心任意自旋态的操控. 为了得到顺磁共振谱, 对其采用 Ramsey 测量. 对于自旋态 $|S_0\rangle$ 和 $|T_{\pm 1}\rangle$ 的跃迁 (简称 $\text{ST}_{\pm 1}$), 相应的操控是扫描两个共振 $\pi/2$ 脉冲的时间间隔 t . 为了避免射频产生的虚假信号, 在整个过程中保持射频的波形不变. 对于自旋态 $|S_0\rangle$ 和 $|T_0\rangle$ 的跃迁 (简称 ST_0), 由于这两个

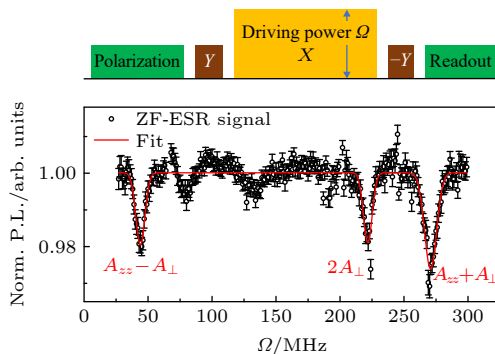


图 5 ^{15}N -P1 中心零场顺磁共振谱 [26]. 上面是 spin-locking 序列, 通过改变驱动功率 Ω 来扫描频率. 下面是实验结果

Fig. 5. Zero-field paramagnetic resonance spectrum of ^{15}N -P1 center. Top, spin-locking sequence, by changing the driving power Ω to scan the frequency. Bottom, the experimental results.

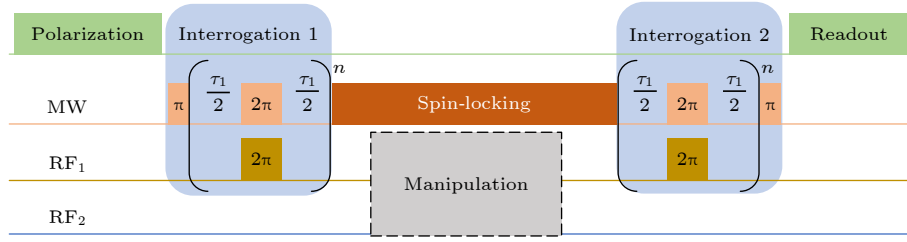


图 6 零场顺磁共振关联谱序列. 虚线方框内表示射频对目标自旋的操控, 决定了最终的关联信号

Fig. 6. Correlation protocol for zero-field paramagnetic resonance measurements. The correlation signal depends on the manipulations on the target spin, which is denoted by the black dashed box.

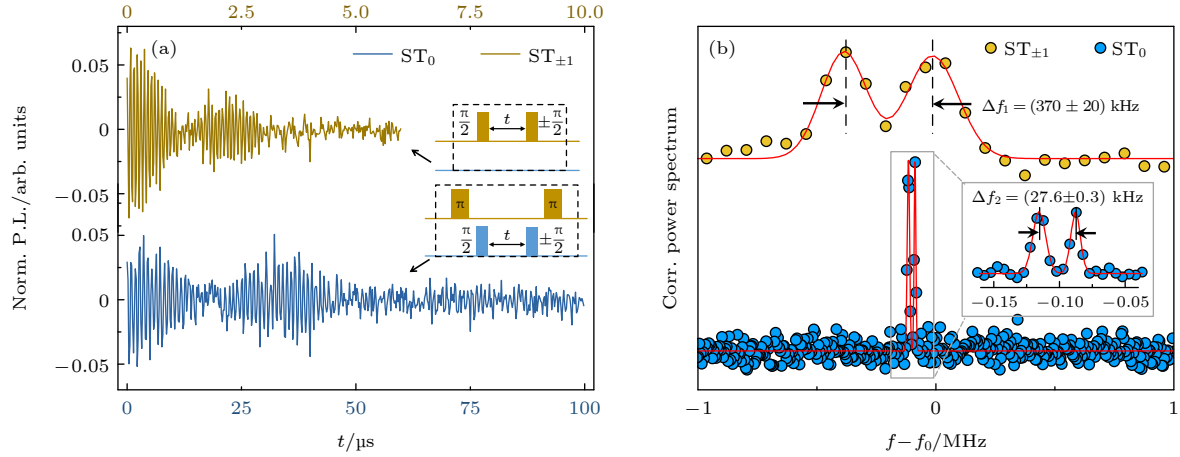


图 7 单个 P1 中心的高分辨顺磁共振谱^[27] (a) 两种跃迁的 Ramsey 实验的关联谱信号; (b) 对图 (a) 中时域信号的傅里叶变换
Fig. 7. High-resolution electron paramagnetic resonance spectroscopy of single P1 centers^[27]: (a) Correlation signals of Ramsey experiments for the two kinds of transitions; (b) Fourier transformations of the time-domain data in panel (a).

自旋态是磁不敏感的, 因此和 NV 的耦合也近似为零. 此时需借助 $ST_{\pm 1}$ 跃迁来辅助测量, 通过前后两个 $ST_{\pm 1}$ 的 π 脉冲将 $|S_0\rangle$ 上的布居变化转移到 $|T_{\pm 1}\rangle$ 上 (图 7(a)). 由此可以得到时域上振荡的信号, 通过傅里叶变换可以得到频谱信息 (图 7(b)). 时域上振荡幅度的衰减反映了自旋退相干过程, 导致了最终频谱信号的展宽. 图 7 给出了两种跃迁的测量结果, 傅里叶变换结果显示了谱线分辨率有 27 倍的提升, 达到了 10 kHz 以下.

一个有意思的现象是两组峰都表现出了劈裂, 劈裂大小的关系远不能满足 (6) 式, 说明产生原因是不一样的. 对于 $ST_{\pm 1}$ 跃迁, 劈裂来源于 P1 和附近 ^{13}C 核自旋的耦合. 对于 ST_0 跃迁, 劈裂则是金刚石内部电场或者应力导致的. 对一块 ^{12}C 核自旋纯化的样品做了对比, 发现 $ST_{\pm 1}$ 的劈裂消失了, 而 ST_0 跃迁的劈裂仍然存在, 这说明金刚石内部的电场或者应力是广泛存在的, 第 4 节的电场测量会再次证明这一点. 而且不同 P1 的劈裂大小不同 (这里并没有展示结果), 反映了局域环境的差异.

如此微弱的非磁相互作用, 用之前的非零场测试是无法解析出来的.

4 纳米尺度电场探测

NV 色心也是一种纳米尺度的电场量子传感器. 利用 NV 表征电场性质的研究, 主要是利用电场作用引起 NV 能级的斯塔克偏移. 相对来说, NV 激发态和电场的相互作用要远大于基态 (激发态的电偶极矩是基态的大约 80 倍)^[51], 利用激发态更易实现电场的高灵敏度探测. 但是观测激发态的直流电场斯塔克效应往往需要低温环境^[51], 而且由于光电离过程的参与导致机制复杂^[52], 很难进行真正的电场探测. 基态虽然具有较弱的电感应系数, 仍在 2011 年实现了纳米尺度下的电场矢量测量^[16], 直流电场探测灵敏度达 $891 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$. 利用这样的测量方式能够进行孤立电荷的探测^[19]以及纳米尺度的电场成像^[53], 空间分辨率达到了大约 10 nm. 在第 2 节中提到, 测量电场的关键是

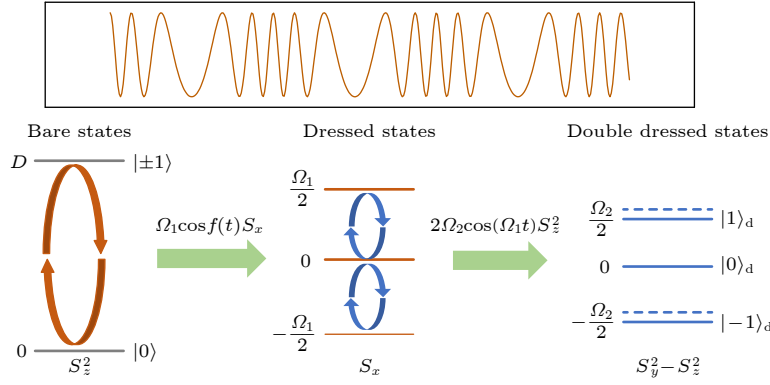


图 8 上方是相位调制微波的波形示意图. 下面是 NV 自旋态在不同表象下的能级结构. 蓝色虚线表示电场作用产生的能量偏移
Fig. 8. Top is a schematic of the waveform of the phase-modulated microwave. Below is the energy structures of the NV center in the different frames by continuous phase-modulated microwave driving. The blue dashed line indicates the energy shift resulting from the electric field effect.

尽量消除 NV 塞曼劈裂的影响, 同时令横向电场的斯塔克效应保留下来. 文献 [16] 的做法是施加一个横向的磁场, 将 NV 的本征态转化为 $|0\rangle$, $|\pm\rangle = (|1\rangle \pm |-1\rangle)/\sqrt{2}$ 来抑制纵向磁场的作用. 由于施加横向磁场有限, 对磁场条件要求较高, 难以应用在 ^{15}NV 色心以及探测本身具有微弱磁场的样品材料. 而且, 即使 ^{14}NV 色心, 也只能应用核自旋为零的跃迁, 一定程度上削弱了测量灵敏度. 针对这个问题, 我们发展了一种利用连续波驱动的电场测量方法.

连续波驱动是一种常见的动力学解耦的方法, 通过抑制磁噪声来达到提升相干时间的目的 [54]. 对于 $S = 1$ 的 NV 体系来说, 零场下同时对三能级进行驱动, 在演化过程中, 电场相互作用保留了下来. 为了消除驱动场波动的影响, 采用相位调制的微波序列, 哈密顿量形式如下:

$$H_1 = (\Omega_1 + \delta\Omega_1) \cos \left[Dt + \frac{2\Omega_2}{\Omega_1} \sin(\Omega_1 t) \right] S_x, \quad (9)$$

其中 $\delta\Omega_1$ 表示驱动场 Ω_1 的波动程度. 结合 (1) 式和 (9) 式, 可以分析微波驱动下的能级结构. 在近似条件 $D \gg \Omega_1$; $\Omega_1 \gg |\gamma B|$, $d_\perp E_\perp$, Ω_2 ; $\Omega_2 \gg \delta\Omega_1$ 下, 总的哈密顿量经过两次旋转变换之后 (见图 8) 简化为

$$H_{\text{II}} = \left(\frac{\Omega_2}{2} + \frac{\Delta^2}{\Omega_2} \right) (S_z^2 - S_y^2) + \left(\frac{1}{2} d_{//} E_z + \frac{3}{2} d_\perp E_x \right) S_x^2, \quad (10)$$

其中 $\Delta = \delta\Omega_1/2$, 而磁场以及某些电场分量则被压制到四阶小量, 可以完全被忽略. 此时系统的本征

态为

$$\begin{aligned} | + 1 \rangle_d &= \frac{1}{2} (| + 1 \rangle + | - 1 \rangle), \\ | 0 \rangle_d &= \frac{1}{2} (| + 1 \rangle - | - 1 \rangle), \\ | - 1 \rangle_d &= | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (11)$$

而电场会引起缀饰态 $|\pm 1\rangle_d$ 的能级发生偏移 $\delta = \pm \frac{1}{2} (d_{//} E_z + 3d_\perp E_x)$. 微波功率的波动被调制频率 Ω_2 压制, 而 Ω_2 的精度取决于任意波发生器的时钟精度, 可以到赫兹级别.

实验中制备缀饰态 $|0\rangle_d$ 和 $|-1\rangle_d$ 的叠加态, 通过测量 Ramsey 振荡来表征电场引起能级移动. 振荡的相对频率大小反映了电场强度, 而振动幅度的衰减速率则说明了电场噪声的强度. 图 9(a) 给出了不同磁场和电场下信号的频率偏移, 可以看到随着磁场增大, 信号频率几乎不变, 但是对于电场, 信号是线性依赖的.

我们也检测了不同介电常数的电介质对金刚石表面电场噪声的抑制作用. 假设电场噪声是准静态的, NV 的退相干速率可以近似写成

$$\frac{1}{T_2^*} \propto \sqrt{\langle E_i^2 \rangle + \left(\frac{\kappa_d + \kappa_{\text{air}}}{\kappa_d + \kappa_{\text{ext}}} \right)^2 \langle E_{\text{s,air}}^2 \rangle}, \quad (12)$$

其中 $\kappa_{\text{d,air,ext}}$ 分别表示金刚石、空气和滴加电介质的介电常数. 电场噪声分为两部分: 金刚石内部电场噪声 $\langle E_i^2 \rangle$ 和表面电场噪声, $\langle E_{\text{s,air}}^2 \rangle$ 表示空气界面时金刚石表面电场噪声. (12) 式能够很好地拟合实验数据 (图 9(c)), 说明了金刚石内部本底电场的存在, 也和上一个工作 [27] 以及其他研究组 [34,55] 得出的结论一致.

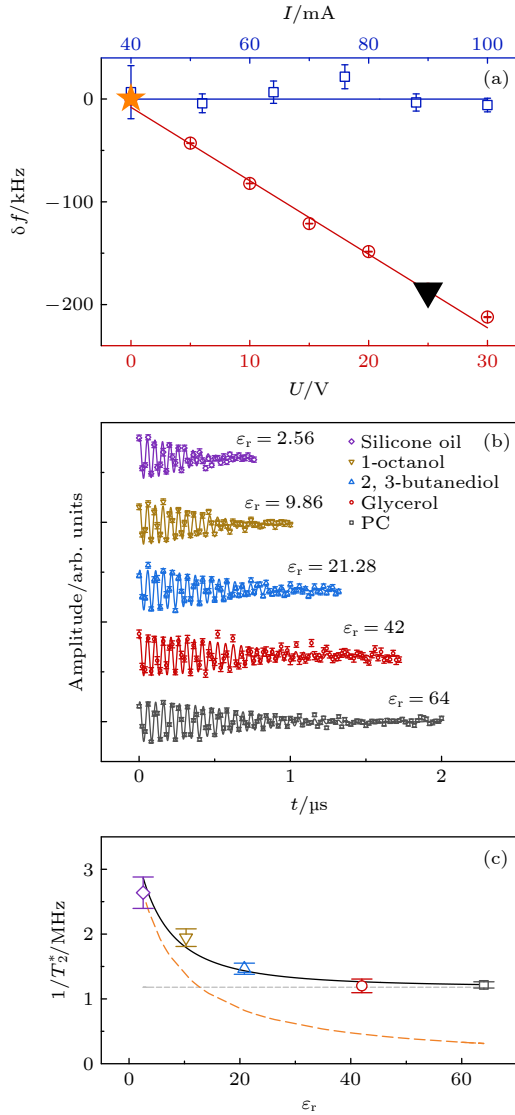


图9 (a) 频率偏移量随着亥姆霍兹线圈电流和电极电压的变化^[28]; (b) 不同电介质覆盖下, NV 缀饰态的 Ramsey 振荡衰减^[28]; (c) 图 (b) 中曲线的拟合的衰减速率, 黑色实线表示 (12) 式的拟合曲线, 橙色虚线示意反比的关系^[28]

Fig. 9. (a) Variation of frequency shift with Helmholtz coil current and electrode voltage^[28]. (b) Decay of Ramsey oscillations in the NV dressed states with different dielectric coverings^[28]. (c) Decay rate of the fitted curve in panel (b). The solid black line indicates the fitted curve of Eq. (12), and the dashed orange line shows the inverse relationship^[28].

5 总结和展望

本文主要介绍了 NV 量子传感器在零场下的几个应用, 包括自旋磁共振探测和电场探测等. 零场是磁共振技术的一个重要研究方向, 具有廉价、便携以及谱线分辨率更高的特点. 但相对来说, 只有零场核磁共振发展比较成熟, 但也需要自旋预极化和输送样品等复杂技术^[56]. 而 NV 色心则提供

了一种另外可能, 尤其是零场顺磁共振, 这将对解析分子结构有着重要的意义^[45]. 而且, 零场下高谱线分辨率允许测到更远距离电子对的耦合. 而对于电场探测, NV 是一个能够室温下实现单电荷探测的高灵敏度传感器^[19]. 连续波驱动的探测方式, 能够有效抑制磁场对 NV 的塞曼作用, 特别适用于探测磁场非均匀的弱磁环境, 例如多铁材料^[57,58]等. 当然, 这些都只是对 NV 测量方法上的验证, 实际应用仍会遇到一些技术上的阻力. 例如如何分散生物大分子令其与 NV 靠得更近^[24], 活体细胞兼容性问题^[21,22], 及金刚石表面电屏蔽问题^[59], 甚至还有近表面色心不稳定的问题^[60,61]等. 但这些都不是原理上的限制, 而且都已经有了相应的解决方案. 相信随着技术的提升, 这些问题都会被解决. NV 作为一种优质的量子传感器, 真正应用在各行各业.

参考文献

- [1] Mino L, Borfecchia E, Segura-Ruiz J, Giannini C, Martinez-Criado G, Lamberti C 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 025007
- [2] Bian K, Gerber C, Heinrich A J, Müller D J, Scheuring S, Jiang Y 2021 *Nat. Rev. Methods Primers* **1** 36
- [3] Xu K, Babcock H P, Zhuang X 2012 *Nat. Methods* **9** 185
- [4] Göttfert F, Wurm C A, Mueller V, Berning S, Cordes V C, Honigsmann A, Hell S W 2013 *Biophys. J.* **105** L01
- [5] Doherty M W, Manson N B, Delaney P, Jelezko F, Wrachtrup J, Hollenberg L C 2013 *Phys. Rep.* **528** 1
- [6] Dutt M G, Childress L, Jiang L, Togan E, Maze J, Jelezko F, Zibrov A, Hemmer P, Lukin M 2007 *Science* **316** 1312
- [7] Waldherr G, Wang Y, Zaiser S, et al. 2014 *Nature* **506** 204
- [8] Ruf M, Wan N H, Choi H, Englund D, Hanson R 2021 *J. Appl. Phys.* **130** 070901
- [9] Degen C L, Reinhard F, Cappellaro P 2017 *Rev. Mod. Phys.* **89** 035002
- [10] Barry J F, Schloss J M, Bauch E, Turner M J, Hart C A, Pham L M, Walsworth R L 2020 *Rev. Mod. Phys.* **92** 015004
- [11] Mitchell M W, Alvarez S P 2020 *Rev. Mod. Phys.* **92** 021001
- [12] Balasubramanian G, Chan I, Kolesov R, et al. 2008 *Nature* **455** 648
- [13] Maze J R, Stanwix P L, Hodges J S, et al. 2008 *Nature* **455** 644
- [14] Shi F, Zhang Q, Wang P, et al. 2015 *Science* **347** 1135
- [15] Lovchinsky I, Sushkov A, Urbach E, et al. 2016 *Science* **351** 836
- [16] Dolde F, Fedder H, Doherty M W, et al. 2011 *Nat. Phys.* **7** 459
- [17] Barson M S, Peddibhotla P, Ovartchaiyapong P, et al. 2017 *Nano Lett.* **17** 1496
- [18] 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
- [19] Dolde F, Doherty M W, Michl J, et al. 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 097603
- [20] Barry J F, Turner M J, Schloss J M, Glenn D R, Song Y,

- Lukin M D, Park H, Walsworth R L 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113** 14133
- [21] Choi J, Zhou H, Landig R, et al. 2020 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **117** 14636
- [22] Fujiwara M, Sun S, Dohms A, et al. 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba9636
- [23] Rondin L, Tetienne J P, Hingant T, Roch J F, Maletinsky P, Jacques V 2014 *Rep. Prog. Phys.* **77** 056503
- [24] Shi F, Kong F, Zhao P, et al. 2018 *Nat. Methods* **15** 697
- [25] Zheng H, Xu J, Iwata G Z, et al. 2019 *Phys. Rev. Appl.* **11** 064068
- [26] Kong F, Zhao P, Ye X, Wang Z, Qin Z, Yu P, Su J, Shi F, Du J 2018 *Nat. Commun.* **9** 1563
- [27] Kong F, Zhao P, Yu P, Qin Z, Huang Z, Wang Z, Wang M, Shi F, Du J 2020 *Sci. Adv.* **6** eaaz8244
- [28] Li R, Kong F, Zhao P, et al. 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 247701
- [29] Doherty M W, Manson N B, Delaney P, Hollenberg L C 2011 *New J. Phys.* **13** 025019
- [30] Gali A, Simon T, Lowther J 2011 *New J. Phys.* **13** 025016
- [31] Batalov A, Zierl C, Gaebel T, Neumann P, Chan I Y, Balasubramanian G, Hemmer P, Jelezko F, Wrachtrup J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 077401
- [32] Manson N, Harrison J, Sellars M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 104303
- [33] Van Oort E, Glasbeek M 1990 *Chem. Phys. Lett.* **168** 529
- [34] Mittiga T, Hsieh S, Zu C, et al. 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 246402
- [35] Broadway D A, Johnson B, Barson M, et al. 2019 *Nano Lett.* **19** 4543
- [36] Hsieh S, Bhattacharyya P, Zu C, et al. 2019 *Science* **366** 1349
- [37] Toyli D M, Charles F, Christle D J, Dobrovitski V V, Awschalom D D 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110** 8417
- [38] Wrachtrup J, Finkler A 2016 *J. Magn. Reson.* **269** 225
- [39] Clore G M, Gronenborn A M 1991 *Science* **252** 1390
- [40] Borbat P, Costa-Filho A, Earle K, Moscicki J, Freed J 2001 *Science* **291** 266
- [41] Sarkar R, Ahuja P, Vasos P R, Bodenhausen G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 053001
- [42] Harty T, Allcock D, Ballance C J, Guidoni L, Janacek H, Linke N, Stacey D, Lucas D 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 220501
- [43] Wolfowicz G, Tyryshkin A M, George R E, Riemann H, Abrosimov N V, Becker P, Pohl H J, Thewalt M L, Lyon S A, Morton J J 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 561
- [44] Emondts M, Ledbetter M P, Pustelny S, Theis T, Patton B, Blanchard J W, Butler M C, Budker D, Pines A 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 077601
- [45] McConnell H, Thompson D, Fessenden R W 1959 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **45** 1600
- [46] Cole T, Kushida T, Heller H C 1963 *J. Chem. Phys.* **38** 2915
- [47] Erickson L E 1966 *Phys. Rev.* **143** 295
- [48] Neumann P, Kolesov R, Naydenov B, et al. 2010 *Nat. Phys.* **6** 249
- [49] Belthangady C, Bar-Gill N, Pham L M, Arai K, Le Sage D, Cappellaro P, Walsworth R L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 157601
- [50] Hartmann S, Hahn E 1962 *Phys. Rev.* **128** 2042
- [51] Tamarat P, Gaebel T, Rabeau J, et al. 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 083002
- [52] Acosta V, Santori C, Faraon A, et al. 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 206401
- [53] Bian K, Zheng W, Zeng X, Chen X, Stöhr R, Denisenko A, Yang S, Wrachtrup J, Jiang Y 2021 *Nat. Commun.* **12** 2457
- [54] Xu X, Wang Z, Duan C, et al. 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 070502
- [55] Broadway D A, Donschuk N, Tsai A, et al. 2018 *Nat. Electron.* **1** 502
- [56] Jiang M, Wu T, Blanchard J W, Feng G, Peng X, Budker D 2018 *Sci. Adv.* **4** eaar6327
- [57] Gross I, Akhtar W, Garcia V, et al. 2017 *Nature* **549** 252
- [58] Cheong S W, Mostovoy M 2007 *Nat. Mater.* **6** 13
- [59] Oberg L M, de Vries M O, Hanlon L, Strazdins K, Barson M S, Doherty M, Wrachtrup J 2020 *Phys. Rev. Appl.* **14** 014085
- [60] Ofori-Okai B, Pezzagna S, Chang K, Loretz M, Schirhagl R, Tao Y, Moores B, Groot-Berning K, Meijer J, Degen C 2012 *Phys. Rev. B* **86** 081406
- [61] Sangtawesin S, Dwyer B L, Srinivasan S, et al. 2019 *Phys. Rev. X* **9** 031052

SPECIAL TOPIC—Quantum computation and quantum information

Nanoscale zero-field detection based on single solid-state spins in diamond*

Zhao Peng-Ju¹⁾²⁾³⁾ Kong Fei¹⁾²⁾³⁾ Li Rui¹⁾²⁾³⁾Shi Fa-Zhan¹⁾²⁾³⁾† Du Jiang-Feng¹⁾²⁾³⁾

1) (CAS Key Laboratory of Microscale Magnetic Resonance, Department of Modern Physics,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

2) (Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of
Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

3) (Synergetic Innovation Center of Quantum Information and Quantum Physics,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 23 July 2021; revised manuscript received 6 September 2021)

Abstract

Characterizing the properties of matter at a single-molecule level is highly significant in today's science, such as biology, chemistry, and materials science. The advent of generalized nanoscale sensors promises to achieve a long-term goal of material science, which is the analysis of single-molecule structures in ambient environments. In recent years, the nitrogen-vacancy (NV) color centers in diamond as solid-state spins have gradually developed as nanoscale sensors with both high spatial resolution and high detection sensitivity. Owing to the nondestructive and non-invasive properties, the NV color centers have excellent performance in single-molecule measurements. So far, the NV centers have achieved high sensitivity in the detection of many physical quantities such as magnetic field, electric field, and temperature, showing their potential applications in versatile quantum sensors. The combination with the cross measurements from multiple perspectives is conducive to deepening the knowledge and understanding the new substances, materials, and phenomena. Starting from the microstructure of NV sensors, several detections under the special magnetic field condition of zero field, including zero-field paramagnetic resonance detection and electric field detection, are introduced in this work.

Keywords: nitrogen-vacancy color center, single spin, zero-field paramagnetic resonance, electric field detection

PACS: 33.35.+r, 07.55.Ge, 07.50.Ls, 03.65.-w

DOI: 10.7498/aps.70.20211363

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2018YFA0306600, 2016YFA0502400), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 81788101, T2125011, 31971156), the Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. GJJSTD20170001, QYZDY-SSW-SLH004, YIPA2015370), the Initiative in Quantum Information Technologies of Anhui Province, China (Grant No. AHY050000), and the USTC Research Funds of the Double First-Class Initiative, China (Grant No. YD2340002004).

† Corresponding author. E-mail: fzshi@ustc.edu.cn