

固态单量子体系的调控与应用专题编者按

Preface to the special topic: Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 060101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.060101

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.060101>

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

机器学习与物理专题编者按

Preface to the special topic: Machine learning and physics

物理学报. 2021, 70(14): 140101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.140101>

柔性电子专题编者按

Preface to the special topic: Flexible electronics

物理学报. 2020, 69(17): 170101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.170101>

百岁铁电: 新材料、新应用专题编者按

Preface to the special topic—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

物理学报. 2020, 69(21): 210101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.210101>

光学超构材料专题编者按

Preface to the special topic: Optical metamaterials

物理学报. 2020, 69(15): 150101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.150101>

电介质材料和物理专题编者按

Preface to the special topic: Dielectric materials and physics

物理学报. 2020, 69(12): 120101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.120101>

太赫兹自旋光电子专题编者按

Preface to the special topic: Terahertz spintronic optoelectronics

物理学报. 2020, 69(20): 200101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.200101>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

固态单量子体系的调控与应用专题编者按

DOI: 10.7498/aps.71.060101

近年来,随着量子信息科学与技术的进一步发展,人们对量子信息处理中最基本的信息单元——单量子体系——的操控与探测提出了更高的要求,例如更高保真度的调控、更长的退相干时间以及更高精度的探测等.虽然不同体系中单量子态的操控已经取得了很好的进展,但是离实际应用还有差距,因此研究不同固态体系中单量子态的操控以及探索其在可扩展化量子信息处理中的应用仍然是目前该领域的重要研究方向.单量子体系的操控及其与微腔的相互作用为可扩展化的量子调控提供了有效手段,这对实现未来大规模量子器件及量子信息处理具有重要的意义.固态单量子体系主要包括单超导比特、单量子点、单缺陷、掺杂单原子以及单分子等体系.每种体系都有不同的优缺点,例如基于半导体量子点的单量子体系易于利用微腔耦合进行调控,可以用超快光学的方法操控,但是可扩展性差;金刚石色心是常温下比较稳定的单量子体系,但是金刚石的掺杂和加工都非常困难;单分子量子体系利用扫描隧道显微镜可以得到高分辨率成像,但是其调控和与其他物质相互作用比较困难等.

为进一步促进国内同行的交流,在《物理学报》编辑部的组织下,我们邀请了部分活跃在“固态单量子体系的调控与应用研究”领域的中青年专家学者,组织了本期的专题.本期专题文章大致分为如下几方面:在半导体量子点方面,窦秀明和孙宝权报道了金纳米颗粒调控量子点激子自发辐射速率;魏红介绍了单个金属纳米颗粒和纳米间隙结构与量子发光体的强耦合的动态调控,并展望了该领域的研究前景;林星和方伟介绍了基于开放式法布里-珀罗微腔的腔量子电动力学系统的基本特性、制备方法,以及与固态单量子系统相互作用的研究工作;张国峰和肖连团综述了单量子点光谱与激子动力学近期的相关研究进展和单量子点光谱未来可能的发展趋势;许秀来报道了具有反常抗磁行为的量子点荧光的手性传输,为可扩展化手性量子器件奠定了基础.在金刚石氮-空位(NV)色心体系方面,孔熙和石发展利用单个NV色心成功探测到金刚石表面纳米尺度水分子分别在固态和液态条件下的核磁信号和固-液相变;孙方稳介绍了金刚石NV色心的温度特性、测温原理及其在相关领域的应用;许金时和李传锋理论计算和分析了耦合碳化硅薄膜的光纤腔的性质和特征以及光纤腔耦合色心的增强效果;荣星综述了金刚石NV色心体系在量子物理领域取得的重要进展;刘刚钦介绍了低温、高温、零场、强磁场以及高压强等极端条件下金刚石NV中心的光学性质和自旋量子传感的进展.在单分子量子器件与单分子光谱成像方面,刘俊扬和洪文晶介绍了量子干涉效应的相关理论与预测、实验观测与证实,以及其在不同单分子器件上的调控作用;张杨和董振超报道了单个茈四甲酸二酐分子的电致发光特性以及相应的电子-振动跃迁的实空间荧光成像;赵爱迪综述了基于扫描隧道显微学技术的表面吸附单分子及其相关结构中的量子态研究现状.在其他单量子体系或者潜在的单体体系方面,陈宇辉和张向东介绍了掺铟晶体在量子调控方面的应用进展;孙力玲、宋友和宋凤麒报道了石墨烯中选择性增强Kane-Mele型自旋-轨道相互作用;彭其明和王建浦介绍了有机半导体和卤化物钙钛矿在磁场下的电致发光和光致发光变化,即发光材料的磁场效应;丁帅帅和胡文平综述了有机自旋阀中自旋界面的研究进展与问题,并对有机自旋界面的识别和可控利用进行了展望.

本专题从不同方面描述了固态单量子体系的调控与应用研究的进展,反映了此领域的一些前沿问题与未来展望,希望对读者了解此方向有所帮助.通过本专题,希望在未来的固态单量子体系调控与应用方向取长补短,实现优势互补,促进固态单量子体系领域的蓬勃发展.

(客座编辑:许秀来 北京大学;梁文杰 中国科学院物理研究所;孙方稳 中国科学技术大学)

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Preface to the special topic: Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

DOI: 10.7498/aps.71.060101



开放式法布里-珀罗光学微腔中光与单量子系统的相互作用

裴思辉 宋子旋 林星 方伟

Interaction between light and single quantum-emitter in open Fabry-Perot microcavity

Pei Si-Hui Song Zi-Xuan Lin Xing Fang Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 060201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211970

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211970>

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

等效零折射率材料微腔中均匀化腔场作用下的简正模劈裂现象

Normal-mode splitting induced by homogeneous electromagnetic fields in cavities filled with effective zero-index metamaterials

物理学报. 2018, 67(2): 024210 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171880>

铅卤钙钛矿法布里-珀罗谐振腔激光器

Lead halide perovskites Fabry-Pérot resonant cavity laser

物理学报. 2021, 70(5): 054205 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201302>

芯内双微孔复合腔结构的光纤法布里-珀罗传感器研究

Dual micro-holes-based in-fiber Fabry-Perot interferometer sensor

物理学报. 2018, 67(20): 204203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180528>

微纳光子结构中光子和激子相互作用

Interactions between photons and excitons in micro-nano photonic structures

物理学报. 2019, 68(14): 144201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190269>

基于 α -MoO₃ 的可调谐法布里-珀罗谐振腔比色生物传感器

α -MoO₃ based tunable Fabry-Pérot cavity colorimetric biosensor

物理学报. 2021, 70(4): 048701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201548>

磁-腔量子电动力学系统中压缩驱动导致的两体与三体纠缠

Bipartite and tripartite entanglement caused by squeezed drive in magnetic-cavity quantum electrodynamics system

物理学报. 2020, 69(22): 220301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200838>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

开放式法布里-珀罗光学微腔中光与单量子系统的相互作用*

裴思辉^{1) #} 宋子旋^{2) #} 林星^{2) †} 方伟^{1) ‡}

1) (浙江大学光电科学与工程学院, 现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310058)

2) (浙江大学信息与电子工程学院, 杭州 310058)

(2021年10月23日收到; 2021年11月26日收到修改稿)

光与物质相互作用的过程具有丰富的物理内涵, 不仅有助于理解光的本质, 更可以提供一种有效操控物质的手段. 开放式光学微腔具有光场强局域性、频率域和空间域的可调谐性以及光纤可集成性等特点, 为研究微腔内的光与物质相互作用提供了一个理想平台. 本文首先介绍基于开放式法布里-珀罗微腔的腔量子电动力学系统的基本特性, 然后介绍开放式法布里-珀罗微腔结构的制备方法, 进而从弱耦合、强耦合和差发射体三方面着重介绍近年来开放式微腔与固态单量子系统相互作用的研究工作, 最后进行了总结与展望.

关键词: 法布里-珀罗微腔, 开放腔, 固态单量子体系, 腔量子电动力学

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

DOI: 10.7498/aps.71.20211970

1 引言

腔量子电动力学 (cavity quantum electrodynamics, CQED) 研究的是光学腔内光与物质的相互作用. 由于对光场存在三维约束, 光学腔内部电磁场的态密度分布与自由空间中不同. 当光学腔的尺寸与波长的量级相同时, 腔内电磁场态密度的分布会变得离散化、集中化, 从而使谐振模场与物质相互作用得到大幅加强. 根据微腔内光场与物质相互作用的强弱, CQED 又可以分为弱耦合领域和强耦合领域^[1,2]. Purcell 效应是弱耦合领域的典型代表^[3], 即与腔模产生共振的二能级系统 (two-level system, TLS) 的自发辐射速率会得到提升. 该效应在高效率单光子源^[4,5]、极低阈值激光^[6]、高

速光调制器或高频光信号发生器^[7,8]等领域有广泛的应用. 在强耦合领域, 主要现象为腔内光子与 TLS 之间不断交换能量并形成一种被称为极化基元的量子态, 在光谱上表现为明显的劈裂峰, 即拉比劈裂. 强耦合的典型例子包括原子-原子纠缠系统^[9]、极化基元激光器^[10]、光阻塞器件^[11]等, 有望应用于量子信息和量子计算上.

常见的基于电介质的光学微腔分为法布里-珀罗 (Fabry-Perot, FP) 微腔、光子晶体微腔、回音壁谐振腔^[1]等. 这 3 种微腔中, 回音壁谐振腔拥有最高的品质因子 (quality factor), 但一般模式体积 (V) 较大且较难实现光场的有效耦合输出; 光子晶体微腔具有最小的 V , 但实现单个 TLS 与微腔的有效耦合的制备工艺较为繁复; FP 微腔虽不具最佳的 Q 值或 V , 但其近高斯模式的光场输出能

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB2200404)、国家自然科学基金 (批准号: 62035013, 61635009, 62075192) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2021QNA5006).

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: lxing@zju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wfang08@zju.edu.cn

够实现与光纤的高效耦合,为器件的应用提供了极大的便利.因此涉及 FP 微腔——从封闭式微柱腔到开放式 FP 微腔——与单个固态量子系统及原子相互作用的相关研究受到广泛青睐.

构建一个好的 CQED 系统的关键在于实现腔和量子体系的相互作用的最大化,即将单量子体系与某一腔模共振,同时将该单量子体系置于该模式的光场极强处.为了实现这一个目标,往往需要对单量子体系进行精确定位然后套刻微腔结构、或将微腔结构制备好后在精确转移单量子系统(需要利用复杂微纳制备或操控的技术手段),并结合温度、电场、磁场、应力场等辅助方法实现频率调谐功能,实验要求非常高.相对而言,开放式可调 FP 微腔^[12,13]仅需通过对端镜位置的控制,即可实现单量子体系与腔场在空间位置及频率上的重合,从而简化了微腔制备要求.基于其强大的可调节性、优质的光场输出与收集及便捷的制备工艺等独特优点,开放式 FP 腔成为 CQED 研究领域的有力工具.

本文总结了近些年开放式 FP 腔及其在 CQED 领域的研究进展,首先介绍开放式 FP 微腔系统的基本性质、微腔的结构和制备方法,继而从弱耦合、强耦合以及差发射体区域 (bad-emitter regime)^[14]三方面分别介绍开放式 FP 微腔与固态单量子体系的相互作用及其应用,最后对 CQED 领域进行展望.

2 开放式 FP 微腔系统的基本性质

开放式 FP 微腔一般是指由两面相互独立的反射镜构成的光学微腔.通过对其中一面反射镜的控制,腔模光场的空间位置及谐振频率能被精确调节,实现某一 TLS 与微腔的有效耦合.而对反射镜进行大范围扫描,则可实现谐振腔分别与不同的 TLS 的耦合.因此开放式 FP 微腔为 CQED 研究带来了很大便利.

2.1 开放式微腔的基本参数

本节主要介绍与 CQED 密切相关的 3 个微腔的基本参数,即品质因子 Q 、精细度 F 与模式体积 V .

微腔 Q 值是反映腔内存储能量时间长短的参数. Q 值可定义为

$$Q = 2\pi \frac{E}{TP} = \omega \frac{E}{P} = \omega \tau_R, \quad (1)$$

式中, E 为储存在腔内的总能量, P 为单位时间内能量的平均损耗量, T 是电磁场谐振周期, ω 是腔共振所对应的角频率, τ_R 是腔内光子平均寿命.由 (1) 式可以看出,对于特定共振频率的腔, Q 值越大,腔内光子寿命越长,腔内光子与物质相互作用时间越长.因此,高 Q 值对增强腔与物质相互作用非常重要.在实验测量中, Q 值一般可以通过探测微腔的共振谱半高全宽 $\Delta\nu_{\text{FWHM}}$ 获得,两者满足以下关系^[2]:

$$Q = \frac{\nu}{\Delta\nu_{\text{FWHM}}}, \quad (2)$$

其中, ν 是腔的共振频率. Q 值通常通过减小小腔镜表面缺陷、增大腔镜反射率的方式以实现更小的腔镜散射和透射损耗来提高,同时可以通过增大腔长来提升.在腔镜上镀金属膜或者多层 DBR 结构可提高腔镜反射率,这一部分将会在后续章节 (3.2.4 节) 进行阐述.

精细度 F 是与 Q 值类似的参数,但其与腔长无关,能够更精确地反映腔内损耗情况. F 数定义为光学谐振腔中自由光谱范围 ν_f (即相邻纵模之间的频率间隔) 与 $\Delta\nu_{\text{FWHM}}$ 的比值,即^[2]:

$$F = \frac{\nu_f}{\Delta\nu_{\text{FWHM}}}, \quad (3)$$

在不考虑反射镜相移的平面 FP 腔中有^[2]: $\nu = m\nu_f$, $\nu_f = \frac{c}{2n_r L}$, $\nu = \frac{c}{\lambda}$, 其中 m 为纵模阶数, c 为真空中光速, n_r 为腔内介质折射率, L 为光学腔长, λ 为真空中波长,则有

$$F = Q \frac{\nu_f}{\nu} = \frac{Q}{m} = \frac{Q\lambda}{2n_r L}. \quad (4)$$

模式体积 V 是影响微腔与物质相互作用强度的另一个重要参数,其定义为^[15,16]

$$V = \frac{\int_{V_{\text{in}}} \epsilon_r(r) |E(r)|^2 d^3r}{\max(\epsilon_r(r) |E(r)|^2)}, \quad (5)$$

式中 V_{in} 定义腔内空间, $E(r)$ 为电场强度, ϵ_r 为谐振腔内介质的相对介电常数. V 越小,腔对该模式的约束能力越强,光场的空间分布越集中,因此腔与物质的相互作用也越强.

对于 FP 腔而言,若只考虑最低阶横模时, V 可以近似表达为^[17]

$$V \approx \frac{\pi}{4} w_0^2 L, \quad (6)$$

式中 w_0 为基模的束腰半径^[17],

$$w_0 \approx \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \left(L \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad (7)$$

其中 R_1, R_2 为微腔两面反射镜的曲率半径. 对于常见的平凹腔结构, 其中一面腔镜的曲率半径为 ∞ , 此时^[17]:

$$w_0 \approx \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} (L R_1)^{\frac{1}{4}}. \quad (8)$$

因此当腔镜曲率半径越小, 腔长越短时, V 越小.

2.2 单量子体系与微腔的耦合理论

基于不同的微腔参数, 当 TLS 与微腔共振时, 其相互作用可能会呈现出弱耦合、强耦合等不同的物理现象. 如图 1 所示, 弱耦合与强耦合可以通过耦合因子 g , TLS 的非共振自发辐射速率 γ 以及微腔损耗速率 κ 间的大小进行区分. 耦合因子 g 由 $\hbar g = |\langle \mathbf{d} \cdot \mathbf{E} \rangle|$ 来定义, 其中 \mathbf{d} 为 TLS 的电偶极矩, \mathbf{E} 为量子化的腔模电场. 当 TLS 与腔模交换光子的速率比系统光子损耗速率更大时, TLS 所辐射的光子会在从腔中耗散之前被其自身重新吸收. 此时腔对系统能量进行调制, 使原先简并的能级发生劈裂, 系统处于强耦合区域. 相反, 如果 TLS 辐射光子不会被其再次吸收, 那么作用效果会更接近于自由空间中的自发辐射. 此时 TLS 的辐射速率会受到腔的影响, 系统处于弱耦合区域.

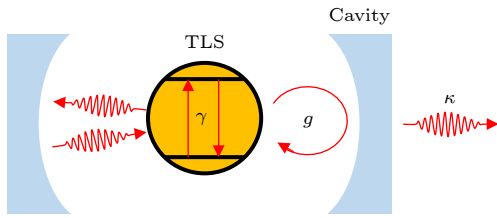


图 1 腔与 TLS 耦合的原理图. 该系统可通过 3 个参数进行描述: g, κ 和 γ , 它们分别量化了 TLS 与腔的耦合、腔损耗速率以及 TLS 的非共振自发辐射

Fig. 1. Schematic diagram of the operational principle for TLS coupling to the cavity. The system is described by three parameters: g, κ , and γ which quantify the cavity-TLS coupling, the photon decay from the cavity, and the non-resonant spontaneous emission of the TLS, respectively.

当腔与 TLS 相互作用较弱, 即系统处于弱耦合状态时, 可以通过微扰理论中的费米黄金定则计

算腔对物质自发辐射的影响. 通过理论计算可以得到与单腔模 μ 耦合的 r_1 位置处的 TLS 自发辐射率为^[18]

$$\gamma_{\text{SE}} = \frac{8\pi Q_\mu}{\hbar} \frac{|\mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\alpha}_\mu(r_1)|^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{(\gamma_{c,\mu}/2)^2}{(\omega_0 - \omega_\mu)^2 - (\gamma_{c,\mu}/2)^2}, \quad (9)$$

式中 Q_μ 是腔模品质因子, $\boldsymbol{\alpha}_\mu(r)$ 为归一化的矢量函数, $\epsilon_0 (\epsilon_r)$ 为真空 (相对) 介电常数, \mathbf{d} 为 TLS 的电偶极矩, ω_0 为 TLS 对应角频率, ω_μ 为腔模 μ 对应角频率, $\gamma_{c,\mu} = \omega_\mu/Q_\mu$ 是腔模角频率半高全宽 (FWHM).

在共振条件下, 假设 TLS 的辐射场与腔模具有相同的偏振方向, 那么其自发辐射速率为

$$\gamma_{\text{SE}} = \frac{8\pi Q_\mu}{\hbar} \frac{d^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} |\boldsymbol{\alpha}_\mu(r_1)|^2 = F_\mu \gamma_0, \quad (10)$$

式中 γ_0 为自由空间中 TLS 自发辐射速率^[18],

$$\gamma_0 = \frac{4}{3} \frac{n_r}{4\pi\epsilon_0} \frac{d^2 \omega_0^3}{\hbar c^3}, \quad (11)$$

其中 $n_r = \sqrt{\epsilon_r}$ 是腔内介质折射率. F_μ 表示增强因子或衰减因子 (Purcell 因子), 即 TLS 在腔内的辐射速率与在自由空间辐射速率之比, 并有

$$F_\mu = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{\lambda}{n_r} \right)^3 Q_\mu |\boldsymbol{\alpha}_\mu(r_1)|^2, \quad (12)$$

假设 TLS 被放置在腔内电场最强处, 则有

$$|\boldsymbol{\alpha}_\mu(r_1)|^2 = \frac{1}{V}, \quad (13)$$

代入 (12) 式得到 F_μ 的常见表达形式^[19,20]:

$$F_\mu = \frac{3}{4\pi^2} \frac{\lambda^3 Q_\mu}{n_r^3 V}. \quad (14)$$

(14) 式反映了腔内最大的 Purcell 因子, 可以看出, 腔内最大 Purcell 因子只与腔本身的特性相关.

随着腔与 TLS 的相互作用强度增强, 即进入强耦合领域内时, 微扰理论不再适用, 此时需要利用 Jaynes-Cummings (JC) 模型进行描述^[21,22]. 经过旋波近似, 耦合到腔模的 TLS 哈密顿量可以表达为^[21,23]

$$H = \hbar\omega_0 \hat{\sigma}_3 + \hbar\omega_\mu \left(\hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\mu + \frac{1}{2} \right) + i\hbar g (\hat{\sigma}_- \hat{a}_\mu^\dagger - \hat{\sigma}_+ \hat{a}_\mu), \quad (15)$$

其中, $\hat{\sigma}_+$ ($\hat{\sigma}_-$), $\hat{\sigma}_3$ 分别是 TLS 上 (下) 跃迁算符和泡利算符, \hat{a}_μ^\dagger (\hat{a}_μ) 为频率为 ω_μ 的腔模 μ 的产生 (湮

灭)算符. (15)式右侧第3项描述了 TLS 与空腔的相互作用. 该复合系统本征态由基态 $|\psi_g, 0\rangle$ 和双峰阶梯 $|\psi_g, n\rangle|\psi_e, n+1\rangle, n=0, 1, 2, \dots$ 组成, 其中 n 为该模式内的光子数, $\psi_e(\psi_g)$ 表示 TLS 处在激发态(基态), 如图2所示. 当 TLS 的本征能量逐渐与微腔本征能量接近时, 系统本征能量会受到强耦合作用影响, 发生分裂, 也就是 Rabi 劈裂. 耦合后的本征态也被称作缀饰态. 当 TLS 与腔模恰好共振时, 两个对应缀饰态能级劈裂量为 $2\hbar g\sqrt{n+1}$, 其中 $n=0$ 时发生的能级劈裂被称作真空 Rabi 劈裂^[24]. 这些双峰的能量阶梯被称为 JC 阶梯, 因此 n 也被称为 JC 阶梯的阶数.

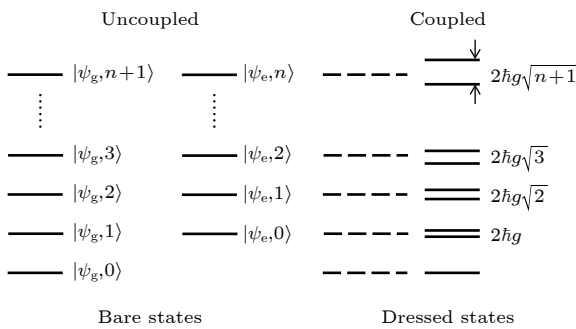


图2 JC模型下腔与 TLS 耦合前后的能级示意图. 当 TLS 与腔内光子共振时, 该系统的能级发生劈裂, 且劈裂量会随着腔内光子数的增大而增大

Fig. 2. States of the cavity-two level system coupled system described by JC model. When the TLS comes into resonance with optical modes of the cavity, a generated energy level of the system will split into two with an energy difference. The magnitude of the splitting increases with the number of photons stored in the cavity.

3 基于开放式 FP 微腔与固态单量子体系的 CQED 系统搭建

综上所述, 为实现开放式 FP 微腔与固态单量子体系的有效耦合, 不仅需要将固态单量子体系与微腔光学模式的频率、偏振以及空间位置对准, 同时还要求 FP 微腔具有高 Q 值和小 V . 本节将着重讨论高 Q 值、小 V 的开放式 FP 微腔的基本结构、制备方法以及其与 TLS 耦合中涉及的相关技术.

3.1 开放式 FP 微腔的基本结构

常见的开放式 FP 微腔具有以下特征: 利用两块凹面反射镜或者一块凹面反射镜和一块平面镜实现对光场的约束; 腔镜通过镀膜实现高反射率; 至少一块腔镜被固定在可作精细移动的平台上来实现腔长的精细调控以及光模场空间位置的调整. 根据凹面镜的基底结构, 微腔可分为基于光纤端面的开放式 FP 微腔和基于芯片端面的开放式 FP 微腔两类, 其基本结构图如图3所示^[17,25,26]. 此外还有基于原子力显微镜悬臂梁的开放式微腔^[27]、基于单一芯片的扣式圆顶开放式微腔^[28]等方案. 出于篇幅考虑, 本文只讨论前面最常见的两种类型.

基于光纤端面的 FP 微腔将光纤端面反射镜与光纤导波有机结合起来, 可以直接通过光纤来实现光场的输入及输出, 从而减小装置的体积, 增大稳定性, 并提高光信号收集效率. 通过对光纤端面凹镜的位置及曲率半径的精确控制, 腔模光场与光

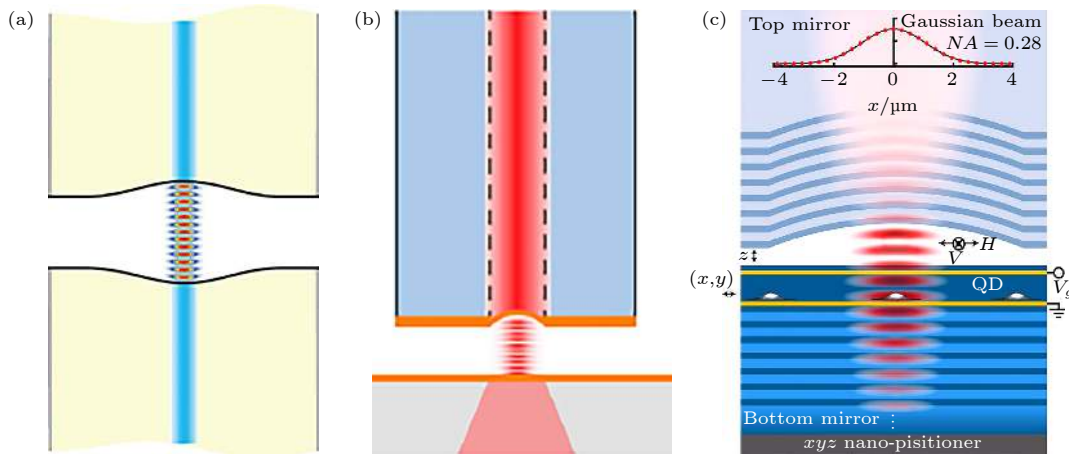


图3 开放式 FP 微腔的基本结构 (a), (b) 基于光纤端面的开放式 FP 微腔, 其中 (a) 光纤-光纤型^[17], (b) 光纤-芯片型^[25]; (c) 基于芯片的开放式 FP 微腔^[26]

Fig. 3. Basic structure of open FP microcavity. (a), (b) Open FP microcavity based on fiber end face: (a) Fiber-fiber type^[17]; (b) fiber-chip type^[25]. (c) chip-based open FP microcavity^[26].

纤导波模式的耦合效率可以达到 90% 以上^[25]. 因此基于光纤的开放式微腔尤其适合于远距离量子系统的搭建^[29,30], 实现微腔系统与其他量子系统的远距离信息传递^[31].

相对而言, 基于芯片的 FP 腔的制备更方便——可利用成熟的片上微纳加工技术 (如聚焦离子束 (focused ion beam, FIB)、光刻等) 加工具有所需面型的微腔^[32,33], 并且可以单次批量制备^[34]. 此外, 在选择腔镜面型参数时只需考虑对空间光的约束能力与收集效率, 而不受微腔模式与光纤导波模式匹配的条件制约^[17,25]. 因此, 基于芯片的 FP 腔的设计和制备具有更高的自由度, 且更容易实现极小 V .

总而言之, 基于光纤的 FP 腔更适合于搭建多量子耦合系统、远距离传输系统, 而基于芯片的 FP 腔更适合于搭建更小 V 、面型更为优化的单个腔-量子耦合体系.

3.2 开放式 FP 微腔的制备

提升开放式 FP 微腔性能的关键在于凹面端镜的制备. 凹面端镜的制备一般涉及两个过程: 首先是在基底上加工出光滑、小曲率半径、近球面的凹面来实现对光场的充分约束从而获得小 V 的腔模, 然后在有初始面型的基底上沉积低损耗、高反射率的膜层来提高腔的 Q 值^[35]. 由于低损耗、高反

射的镀膜技术在多年前已十分成熟, 开放式 FP 微腔近些年的进步主要归功于凹面的制造技术的发展. 下文将介绍在芯片衬底或者光纤端面加工凹面的主要方法, 着重讨论现在常用的两种技术: CO_2 激光烧蚀法和 FIB 刻蚀法. 然后对镀膜工艺进行简单的介绍.

3.2.1 早期的开放式 FP 微腔制备

开放式 FP 微腔的研究源于 2005 年 Trupke 等^[36] 的一项基于光纤端面开放式 FP 腔的工作 (图 4(a)). 他们先在硅衬底上利用光刻技术制备具有保护作用的镂空圆形模板; 再将其浸入 HNO_3 , HF 混合溶液, 利用硅在该溶液中各向同性的腐蚀, 制备一个平均粗糙度约 6 nm 的近球形凹面; 最后在该凹面结构上直接沉积约 98.4% 反射率的介质膜系. 而其光纤端面的平面高反膜系是从特制衬底上转移, 并用折射率匹配胶黏合于光纤端面得到的. 这项工作中所制备的凹坑曲率半径约 185 μm , 可实现的腔长在 20—200 μm 范围内, 微腔 F 数接近 100, Q 值可达 40000. 2006 年, Cui 等^[37] 向熔融的空心管注入氮气使其内部产生气泡 (图 4(b)), 降温固化后切割, 得到基于芯片的开放式 FP 腔. 2006 年, Reichel 团队^[38] 提出利用转移技术将凸型衬底上形成的微凹面薄膜转移到光纤上, 在光纤端面引入高反射率的凹面结构, 并成功搭建 F 数在 1000

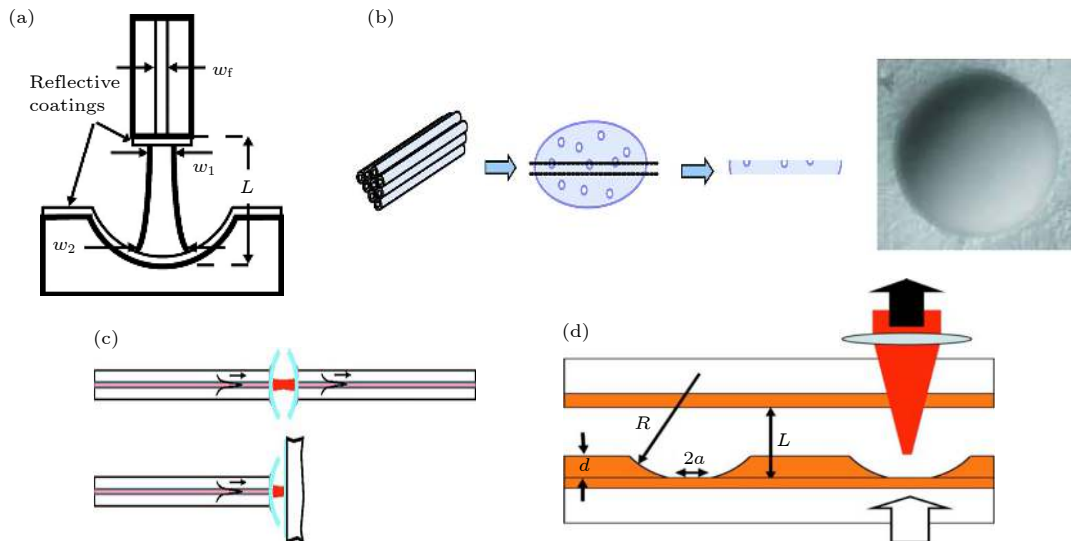


图 4 早期的开放式 FP 微腔结构 (a) 利用湿法刻蚀制备的第一个光纤-芯片型开放式 FP 微腔^[36]; (b) 利用气泡法制备光滑凹面结构^[37]; (c) 利用转移技术制备的光纤型开放式 FP 微腔^[38]; (d) 利用乳胶球辅助电化学沉积技术制备的凹面尺寸可控的微腔^[39]

Fig. 4. Early open FP microcavity structures: (a) The first fiber-chip type open FP microcavity fabricated by wet etching^[36]; (b) preparation of smooth concave structure by bubble method^[37]; (c) fiber type FP microcavity fabricated by transfer technique^[38]; (d) microcavity with controllable concave size prepared by latex ball assisted electrochemical deposition technique^[39].

左右的基于光纤端面的开放式 FP 微腔 (图 4(c)). 2007 年, Pennington 等^[39]发明了一种乳胶球辅助的电化学沉积法,可在平面衬底产生与乳胶球对应尺寸凹面结构,实现凹面尺寸可控的微腔 (图 4(d)).

然而前述方法或难以产生可控大小的凹面结构,或依赖特制的微球结构而难以继续减小凹面的半径以形成更小体积的微腔,因此逐渐被同期发展的其他方法取代. 这些被更广泛使用的技术包括 CO₂ 烧蚀、聚焦离子束刻蚀等. 这些方法拥有制造更小曲率半径的凹面、稳定控制产生曲面的曲率半径的能力与潜力,受到越来越多研究者的青睐.

3.2.2 CO₂ 激光烧蚀技术

CO₂ 激光器自 1964 年被发明以来^[40]便被应用于材料加工领域^[41],如切割^[42]、钻孔^[43]、焊接^[44]等. 这些工艺使用的激光功率一般比较大,不适合用来加工微米尺度的凹面结构. 2002 年, Markillie 等^[45]利用较短脉冲 CO₂ 激光在 SiO₂ 表面加工出光滑凹面结构,展现了 CO₂ 激光用来加工微凹面的可能性. 2007 年 Reichel 团队^[46]开始将激光烧蚀技术应用用于开放式 FP 腔的制备. 他们用激光烧蚀方法在光纤端面加工微小曲率半径的凹面,成功构建了基于冷原子的强耦合系统. 2010 年, Reichel 团队^[17]更为系统、详细地阐述了他们之前提出的利用激光烧蚀在光纤端面加工光滑曲面的方法. 他们发现使用低功率、短持续时间的 CO₂ 脉冲激光轰击光纤端面 (平均功率 0.3—1.1 W, 持续时间 5—400 ms), 会在光纤端面引起的热蒸发效应,形成一个光滑的凹面结构,见图 5. 利用 CO₂ 激光加工方法,可在光纤表面形成最小曲率半径 40 μm、平均粗糙度优于 0.2 nm、曲面开口直径 10—45 μm 的凹面结构,各项参数全面优于早期加工方法. 他们还设计特制夹具夹持光纤,从而使得在光纤端面沉积介质薄膜成为了可能. 这些改进使得他们构建的微腔的 F 数最高达到 38600. 2012 年, Reichel 团队^[47]通过改变 CO₂ 激光参数使可制备的凹面结构的曲率半径范围进一步扩展到 20—2000 μm.

之后有大量研究对 CO₂ 激光烧蚀技术进行改进. 2013 年 Brandstätter 等^[48]构造出在近 200 nm 腔长下也能有高协同度、高耦合强度的较大尺寸微腔,他们制备的微腔 F 数高达 45000,为实现开放腔与约束离子强耦合提供可能. 2014 年 Greuter 等^[26]则通过合理调节聚焦光斑尺寸,在芯片衬底

上制备出曲率半径小至 5.2 μm 的光滑凹面,其制备的微腔 F 数最大可接近 15000. 2017 年 Najer 等^[49]提出反应离子束刻蚀和 CO₂ 激光烧蚀相结合的方法,在芯片衬底上加工出最小 1.2 μm 曲率半径、凹坑深度近 1 μm 的曲面. 其主要思想在于利用 CO₂ 激光制造光滑曲面,同时利用反应离子束刻蚀方法限制或修正凹坑的横向尺寸,该技术在构建小体积开放式 FP 微腔的道路上迈出了重要一步. 同年中国科技大学的黄运锋、韩永建、李传锋、郭光灿团队^[29]利用空间滤波技术提高 CO₂ 激光光斑的对称性,在光纤端面上制造出球对称性更好的曲面结

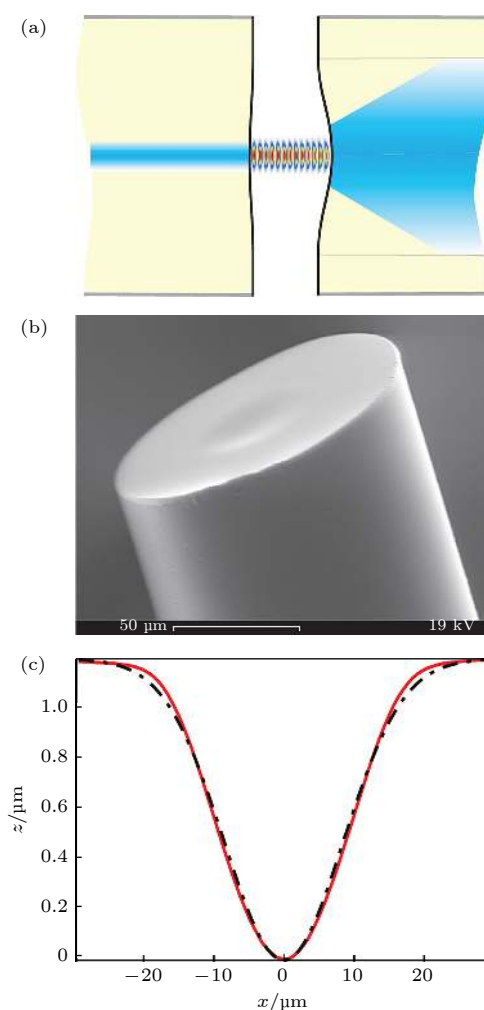


图 5 早期利用 CO₂ 激光烧蚀法构建光纤型 FP 腔的工作^[17] (a) 微腔结构示意图; (b) CO₂ 激光脉冲处理后光纤端面的扫描电子显微镜图; (c) 利用干涉显微镜得到的曲面形貌 (实线) 与理想高斯形貌 (虚线) 的差别

Fig. 5. Early fiber-type FP microcavity made by CO₂ laser ablation method^[17]: (a) Schematic diagram of cavity structure; (b) scanning electron microscope image of fiber end-face after CO₂ laser pulse treatment; (c) surface topography (solid line) obtained by interference microscope and an ideal Gaussian profile (dotted line).

构,同时他们理论上设想了一种基于光纤的开放式 FP 腔与单量子体系相结合的远距离纠缠系统. 2018 年郭光灿团队^[50]利用能够微调 CO₂ 激光光斑位置的装置,成功实现了可控椭圆率的光纤端面微腔的制备,其最大偏振能级劈裂达到 3.19 GHz. 2019 年浙江大学方伟、童利民团队^[25]提出利用湿法刻蚀结合 CO₂ 激光回流的方法实现在光纤纤芯处加工球对称性高、开口宽度接近纤芯直径 4.7 μm、曲率半径精确可控的凹面结构,这为基于光纤的开放式 FP 微腔的小型化打下重要基础.

总的来说,CO₂ 激光烧蚀最大优点在于制备工艺简单且可产生可控、光滑的曲面.如今,利用 CO₂ 激光烧蚀在芯片衬底上亦或是光纤端面上制备小曲率半径、小深度的光滑高斯曲面的技术已经比较成熟.如何进一步缩小曲率半径、如何更精确地加工出不同的面型以及如何将加工重复性提高等是该方向可以继续研究的课题.基于目前技术制备的开放式微腔已基本满足 CQED 研究的需求,后文讨论的开放式腔量子系统的微腔有大半是利用 CO₂ 激光加工技术构建的.

3.2.3 FIB 刻蚀技术

FIB 是利用聚焦至纳米尺寸的高速离子轰击样品表面来实现刻蚀的.控制离子束轰击时间可控制加工深度,再通过程控逐点扫描,便可得到预设的任意曲面. Dolan 等^[34]于 2010 年首次利用 FIB 刻蚀技术实现了对开放式微腔面型加工.他们利用 FIB 刻蚀技术在芯片型衬底上加工出阵列的近球形凹面,经过镀膜后与另一在平面衬底上的反射镜构成微腔结构,其中单个腔 V 为 2.2 μm³, F 数为 460, Q 值为 10000,其腔结构如图 6 所示.

此后, FIB 刻蚀技术被广泛用来加工开放式 FP 微腔以搭建腔量子耦合系统. 2012 年 Di 等^[14]通过对 FIB 技术参数的优化制备曲率半径 7 μm,腔长 1.6 μm, V 为 0.53 μm³ 的开放式 FP 微腔. 2014 年 Albrecht 等^[51]利用 FIB 刻蚀技术在光纤端面刻蚀出粗糙度 0.3 nm、曲率半径 14.1 μm、深度 1.2 μm 的凹面,经过镀膜后与另一面 CO₂ 烧蚀产生的光纤端凹面反射镜形成 V 为 6.1 μm³ 的微腔. 2015 年 Trichet 等^[33]指出在对 FIB 加工的极小型凹面(微米量级曲率半径)结构进行镀膜时,由于不能保证衬底与沉积束流完全垂直,每层膜结构会逐渐偏离原始的凹面几何结构.该偏移量可根

据相关模型对加工参数进行调整而修正,从而保证最终膜层达到理想面型.在这之后 FIB 刻蚀技术趋于成熟,并被用来加工两个空间上并列的腔以研究腔模式的耦合^[32,52]及用来制备各种奇异面型的开放腔^[53].

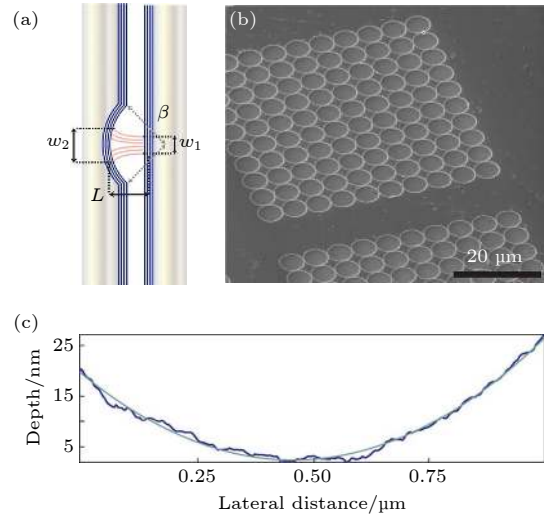


图 6 最早利用 FIB 刻蚀法制备芯片型开放式 FP 微腔的工作^[34] (a) 腔结构示意图; (b) 凹面阵列的扫描电子显微镜照片; (c) 原子力显微镜得到的曲面面型(蓝线)以及拟合的光滑曲面(绿线),面型粗糙度约 0.7 nm

Fig. 6. The earliest chip-type FP microcavity made by FIB etching technique^[34]: (a) Schematic diagram of cavity structure; (b) scanning electron microscope image of the processed concave mirror array; (c) surface profile (blue line) obtained by atomic force microscope and the fitting curve (green line). The surface roughness is 0.7 nm.

总而言之, FIB 刻蚀拥有许多独特的优点:可以精确加工任意曲面、易于精准加工阵列式结构、加工面型重复性好等.这些优点令 FIB 刻蚀技术在构建非球面腔型以及极小体积腔上拥有独特的优势.然而, FIB 这种扫描式、非连续空间的加工模式难以做到 CO₂ 激光加工一体成型那样的极低粗糙度.此外, FIB 设备昂贵,这种逐点扫描式加工的方法耗时较长,使用成本也比较高.

3.2.4 腔镜镀膜技术

提高微腔的 Q 值可大幅增强腔与物质的相互作用,这要求构成微腔的两反射镜的反射率接近 1.芯片、光纤等基质一般是 SiO₂ 材料,折射率只有 1.45,其与真空构成的反射界面的反射率不到 4%,需通过表面沉积薄膜的方式改善反射率.常见的高反射膜层有金属膜层和介质/半导体分布式布拉格反射层 (distributed Bragg reflector, DBR)^[54].

金属反射膜常见材料有金、银、铝等, 介质/半导体 DBR 层常见组合的有 $\text{SiO}_2/\text{TaO}_5$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$, AlAs/GaAs 等. 金属膜一般通过热蒸镀或者溅射方式沉积, 介质/半导体 DBR 一般通过分子束外延或者溅射方法制备. 相比于 DBR 膜系, 金属镀膜因只需要使用一种材料而更容易实现, 且拥有宽波段高反射率特性, 然而金属镀膜反射率一般只能达到 95% 左右 (取决于金属复折射率的虚部). 此外金属对透射光有很强的吸收, 这导致输出信号损耗. 因此在耦合强度要求不高的场景中可以采取金属镀膜. 介质镀膜工艺相对复杂, 但可以在可见、近红外等特定波段实现近 100% 反射, 且几乎无吸收损耗. 半导体 DBR 的优点与介质镀膜类似, 其缺点是薄膜生长速度一般较慢、折射率对比度较低以及容易因晶格失配引起薄膜性能下降. 半导体 DBR 很适合直接与外延生长的半导体量子点体系结合——反射膜层外延生长完成后可直接外延半导体量子点 (如 InAsGa 量子点). 而其他介质薄膜一般要另外生长, 然后将长有

量子点的薄膜半导体转移到 DBR 膜系表面 [55].

除了上述典型方法外, 研究人员还提出了基于 3D 打印技术加工的聚合物-空气间隙 DBR 结构 [56], 这种结构可以通过对 DBR 施加应力灵活地调节腔长, 但尚未在实验中实现, 这里不做展开介绍. 表 1 总结了部分基于不同制备方法获得的开放式 FP 微腔的参数.

3.3 开放式 FP 微腔与 TLS 的耦合

除了微腔本身性质以外, TLS 相对于微腔的位置以及 TLS 的辐射线宽等因素也将影响 TLS 与微腔的耦合强度.

处在腔内不同位置的 TLS 与微腔的耦合强度与该位置腔模的真空场强度成正比, 因此固态单量子体系应放置于腔场的波腹处以达到增强耦合的目的. 对于色心、胶体量子点、单分子等易转移的固态量子系统, 通常可调整膜系设计, 使波腹位于 DBR 最外层与真空界面处, 再在该膜层上通过旋涂 [57]、原子力探针转移 [51] 等方法将固态量子系统

表 1 开放式 FP 微腔的性能比较
Table 1. Performance comparison of open FP microcavities.

制备方法	反射膜层	结构	年份	$L/\mu\text{m}$	$R/\mu\text{m}$	F	文献
湿法刻蚀	Au	光纤型	2005	20—200	185	100	[36]
气泡法	DBR	芯片型	2006	40—60	40—100	200	[37]
转移法	DBR	光纤型	2006	27	1000	1050	[38]
电化学沉积	Au	芯片型	2007	6.5—9.7	10	15	[39]
	DBR	光纤型	2007	38.6	150	37000	[46]
	DBR	光纤型	2010	20—60	40—2000	38600	[17]
	DBR	光纤型	2012	20—2000	20—2000	100000	[47]
	DBR	光纤型	2013	206	209	45000	[48]
CO_2 激光烧蚀	DBR	芯片型	2014	1.34	10	15000	[26]
	DBR	芯片型	2017	1.33	5	25000	[49]
	DBR	光纤型	2017	100	200—360	1300	[29]
	DBR	光纤型	2018	20	66	40000	[50]
	DBR	光纤型	2019	4	43	60	[25]
	DBR	芯片型	2010	3—13	5—25	460	[34]
	DBR	芯片型	2012	1.6	7	1280	[14]
	DBR	光纤型	2014	5.6	14.1	3600	[51]*
FIB刻蚀	DBR	芯片型	2015	1.55	4.3	1000	[33]
	DBR	芯片型	2016	3	6	1000	[32]
	DBR	芯片型	2018	2.2	10	—	[52]
	DBR	芯片型	2021	1	—	2500	[53]

注: 1) 所选取微腔参数范围是对应文献典型微腔的参数, 并非涉及文献中所有微腔; 2) 部分文献未直接给出 F 的值, 这里根据 (3) 式和 (4) 式进行换算; 3) 带*标注是指文献 [51] 引用参数对应微腔一个端镜由 FIB 刻蚀产生, 另一个由 CO_2 激光烧蚀产生; 4) 这里 R 指的是微腔两面端镜的曲率半径中较小的.

放置于其上. 对于外延量子点, 可在设计好的 DBR 上直接进行量子点外延生长^[13], 或在另一个衬底上长出包含量子点的外延片, 再通过范德瓦耳斯力贴附在制备好的 DBR 结构上^[55].

(12)–(14) 式仅适用于 TLS 辐射线宽远小于腔模线宽的情形, 在这种情况下, TLS 与腔模的耦合才能最大化. 而在室温环境下单量子体系的线宽一般大于 1 nm (CdSe/ZnS 量子点谱宽约 14 nm^[14]、SiV 色心的零声子线谱宽约 6 nm^[58]), 通常大于微腔模式线宽. 这将导致单量子体系大部分辐射途径不受腔的影响, 使得总体耦合强度和总体收集效率下降. 实验上一般使用液氦 (4 K) 或液氮 (77 K) 低温恒温器来抑制声子展宽. 然而液氦、液氮低温恒温器内部空间有限, 这对开放式 FP 微腔系统在稳定性及紧凑体积上提出了更高的要求.

此外, 为了增大更多的控制维度, 一些其他技术也被用来调节 CQED 效应: 利用 pn 结产生局域电场和量子限域 Stark 效应调整 TLS 本征能量^[59]; 利用椭圆微腔^[50] 或者双折射腔^[5,60] 使 TLS 的两个正交偏振能级退简并, 实现控制 TLS 发光偏振态的目的等; 利用双腔结构^[61] 使系统产生波长差在若干纳米级别的双模式杂化, 从而对单个发射源的不同跃迁通道同时产生 Purcell 增强效应.

4 开放式 FP 微腔在腔量子系统中的应用

一般而言, 根据微腔与 TLS 耦合强度 g 相对于介质中 TLS 的非共振自发辐射速率 γ 和腔损耗速率 κ 之间的关系, 可以把系统分为弱耦合腔量子系统 ($g \ll \max(\kappa, \gamma)$) 和强耦合腔量子系统 ($g \gg \max(\kappa, \gamma)$)^[2]. TLS 辐射具有一定的展宽, 如果腔模线宽远小于 TLS 线宽, 腔与 TLS 的耦合进入“差发射体区域” (bad-emitter regime)^[14]. 这种情况下, 微腔将选择性地增强共振能级落在腔模带宽范围内的辐射通道的辐射速率, 而对其他非共振的辐射通道的辐射没有增强作用甚至有抑制作用. 接下来将分别从弱耦合、强耦合、“差发射体区域”三方面具体介绍开放式 FP 微腔在构建腔量子系统方面的应用和优缺点.

4.1 开放式 FP 微腔在弱耦合中的应用

在弱耦合范畴, 最重要的效应是 Purcell 效应^[3].

Purcell 效应是指 TLS 自发辐射速率受腔影响而变化的现象. 简单来说, 腔的存在使得腔内电磁场的频域态密度分布发生了变化^[1], 从无腔状态时的连续平缓变化变成含有若干共振峰的准离散分布. 与腔模频率共振的自发辐射过程的速率大幅增大 (辐射寿命缩短), 其他非共振的辐射过程的速率被抑制 (辐射寿命增大). 描述一个腔内 Purcell 效应强弱的参数正是 Purcell 因子 F_μ , 其可通过 (14) 式来计算. 一个高 Q 、小 V 的微腔对实现高的 F_μ 至关重要. 如前文所述, 开放式 FP 微腔容易实现高 Q 、小 V 条件, 在弱耦合研究领域受到研究人员青睐.

2009 年, Muller 等利用转移法在光纤端面制备了镀膜的内面反射镜, 另一平面镜则利用分子外延方法直接在衬底上生长 GaAs/AlAs 半导体 DBR 层, 并在 DBR 最上一层 GaAs 表面外延生长自组装 InAs 量子点^[12]. 在 4 K 条件下得到光纤收集效率 10%、 $g^2(0) < 0.5$ 的单光子源. 2011 年, Barbour 等^[13] 利用激光烧蚀技术构建了基于芯片的高 Q 开放式 FP 腔, 其平面镜结构是 AlGaAs/GaAs 构成的半导体 DBR 层, 在 4 K 环境下得到了 F_μ 为 1.6 的腔量子耦合系统. 2015 年, Greuter 等^[55] 提出了一种有效提高 InGaAs 自组装量子点腔耦合强度的方法, 将预先长好的自组装量子点薄膜贴附在另一个衬底上的 Ta₂O₅/SiO₂ 介质 DBR 上, 以此增大 DBR 中两种材料的折射率差, 进而减小腔场的趋肤深度和模式体积, 将 F_μ 提高到 2.54. 同年, Johnson 等^[62] 利用 FIB 刻蚀构造出基于芯片的开放式 FP 腔, 其 V 被压缩至 1.24 μm^3 , 使得金刚石色心零声子线辐射速率增强了 6.25 倍. 2017 年, Riedel 等^[63] 利用 CO₂ 激光烧蚀加工凹面得到一个良好的基于芯片的开放式 FP 腔结构, 在 4 K 环境下构造出 NV 色心零声子线辐射速率增强倍数大于 30 的结构体系. 2021 年, Tomm 等^[5] 基于量子点外延芯片和特制的微凹面镜搭建了纯度和不可区分度接近理想的高亮度单光子源, 其 F_μ 超过 10; 微腔出射光通过透镜耦合进入光纤, 总收集效率高达 57%. 同时他们利用半导体双折射效应, 通过施加应力引起腔内不同偏振的腔模能量劈裂, 使得量子点与其中一个偏振腔模共振来增强该偏振方向的辐射速率, 而垂直方向的辐射被抑制. 该方案克服了共振激发-偏振消光技术对出射光子有 50% 损耗的缺点. 表 2 总结了近年来在开放式 FP 微腔中实现弱耦合的工作及其 Purcell 因子.

表 2 开放式 FP 微腔在弱耦合中的典型应用
Table 2. Typical applications of open FP microcavity in weak coupling regime.

年份	结构	加工方法	量子体系	F_{μ}	文献
2009	光纤型	转移法	InAs量子点	—	[12]
2011	芯片型	激光烧蚀	AlGaAs量子点	1.6	[13]
2015	芯片型	FIB刻蚀	InGaAs量子点	2.54	[55]
2015	芯片型	FIB刻蚀	NV色心	6.25*	[62]
2017	芯片型	激光烧蚀	NV色心	>30*	[63]
2021	芯片型	激光烧蚀	InGaAs量子点	12	[5]

注: 针对NV色心零声子线辐射速率的增强倍率.

在上述实例中, 开放式 FP 腔在实现弱耦合方面有以下独特优势:

1) 可调节性. 为了达到有效耦合, TLS 需要在空间中位于腔模电场最大处, 且在频率上与腔模共振. 对于开放式微腔, 其腔模的空间和频率调谐均可通过调节凹面腔镜的位置实现. 这种便捷的可调节性意味着同一套实验装置可针对不同的量子系统个体做单独优化, 实现耦合强度最大化.

2) 开放存取性. 开放式 FP 腔内部不是封闭的, 其他物质可以便捷地被置入、取出, 这使得该系统可以研究更广泛类型的量子系统, 如胶体量子点^[14]、冷原子^[46]、俘获离子^[64]等.

3) 光纤兼容性. 开放式 FP 微腔可由一面或两面光纤端镜构建, 因此其结构天然与光纤兼容. 采用合适的参数设计, FP 腔的腔模与光纤导波模可实现高度匹配, 因而可以实现高效的经由光纤的光输入输出. 这一特点意味着光纤开放式微腔在搭建基于光纤的量子通信网络中具有很大的应用潜力.

与非开放的 FP 微腔相比, 开放式 FP 微腔也存在一些缺点, 如固定和调节装置结构比较大、稳定性欠佳等, 这些都是实现一个实用的开放式 FP 微腔系统需要解决的重要问题. 前述 FP 腔在弱耦合应用中体现的优缺点在强耦合和“差发射体”应用中也是适用的.

4.2 开放式 FP 微腔在强耦合中的应用

CQED 中一个最吸引人的现象就是单 TLS 和单模腔之间的强耦合^[65–67]. 强耦合场景下的光与物质相互作用在量子信息处理技术中有巨大的应用价值, 典型的例子包括量子网络^[68]中建立远程量子比特纠缠^[69,70], 以及实现单光子非线性现象的光子阻塞^[11,71]——这是实现单光子晶体管的核

心^[72,73].

实现强耦合要求 $g \gg \max(\kappa, \gamma)$, 即系统协同参数 ($C = 2g^2/\kappa\gamma$) 远大于 1. 此时激发态-基态跃迁释放的光子在微腔内被约束的时间足够长, 以至于可以再次触发基态-激发态跃迁, 体系能量以腔光子或激发态的形式不断相干交换, 并形成新的本征态, 被称为“激子极化基元”, 也称为极化子 (exciton-polariton).

目前多种类型的 TLS 与腔的耦合系统都已达到了 $C \gg 1$ 的条件, 例如 FP 腔^[11,74,75]或片上微环腔^[76]与单原子耦合的系统、微波域工作的共面波导谐振腔中的超导量子比特^[77]、光子晶体等半导体微腔与单量子点耦合的系统^[67,78,79]等. 其中在量子点等全固态 TLS 中实现强耦合是一件很有挑战的事, 因为这不仅需要量子点与微腔在空间和频率上实现匹配, 同时对微腔的 Q 和 V 均有较高的要求. 随着高精细度的 FP 腔的实现和微镜制造工艺的快速发展^[46], 开放式微腔的性能被不断提高并逐渐发展成为一种研究强耦合机制的通用平台, 极大地促进了新型固态腔量子实验的发展.

2013 年, Miguel-Sánchez 等^[80]提出了量子点-微腔结构实现了单个自组装 InGaAs 量子点和外部光纤微腔之间的强耦合, 其系统结构图如图 7(a) 所示. 该研究组利用中等模体积、高 Q 值的微腔实现了较高的协同参数, $C \approx 2.0 \pm 1.3$. 他们将量子点嵌入在 p-i-n 结构中: 通过 p 层和 n 层施加栅极电压, 实现了量子点的带电态控制 (图 7(b)). 随后通过在该系统中观察如图 7(c) 所示的共振透射光谱谱线反交叉特征, 判断出在其系统结构下腔与发射体已经实现了强耦合. 该平台同时实现了腔长和量子点的能量可调谐性, 确保了腔模和发射体之间的空间和光谱重叠.

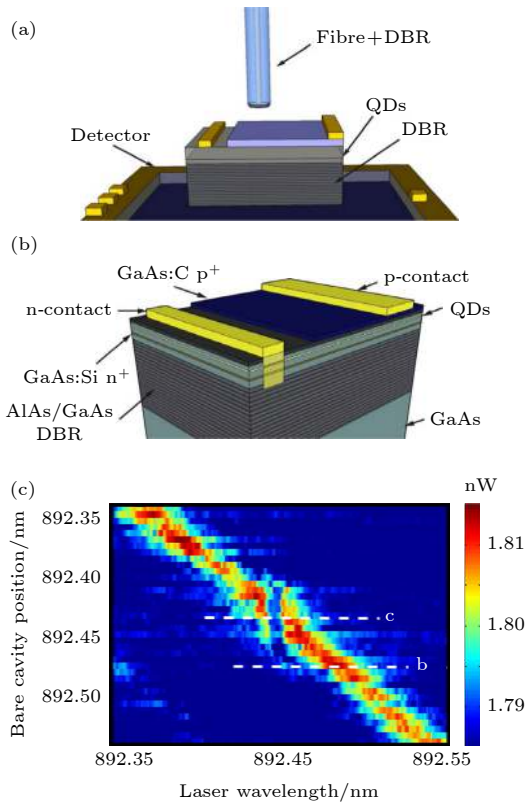


图 7 可实现强耦合的典型量子点-腔系统^[80] (a) 量子点-腔系统结构; (b) 为了控制量子点的电荷, 量子点层下面的 n 掺杂 GaAs 层与其上面的 p 掺杂 GaAs 层一起形成 p-i-n 二极管结构; (c) 通过调节腔长优化量子点和腔之间的耦合, 基于该平台得到了具有反交叉特征的共振透射光谱

Fig. 7. Typical quantum dot (QD)-cavity system in which the strong coupling could be observed^[80]: (a) Setup of the QD-cavity system; (b) the n-doped GaAs layer below the QD layer and the p-doped GaAs layer above forming a p-i-n diode structure, which is used to control the charge state of the QDs; (c) the cavity length is adjusted to optimize the coupling between the QD and the cavity, an anti-crossing in resonant transmission spectroscopy is observed.

2015 年, Greuter 等^[81]用暗场激光光谱法研究了单个自组装 InGaAs 量子点与可调谐 FP 腔的强耦合系统, 实现了极高的光谱分辨率、高灵敏度、高对比度和良好的模式匹配, 该系统的协同参数达到了 5.5. 其实验结果表明在微腔条件相同的

情况下, 通过抑制发射体的线宽能够将协同参数由 5.5 提高到 9.

半导体腔的小型化通常会引入电荷噪声和散射损耗, 如何消除其影响从而提高系统的协同参数是一直以来亟待解决的难题. 2019 年, Najer 等^[59]通过半导体栅极控制量子点电荷及其共振频率, 实现了一种门控、超低损耗、频率可调的微腔器件. 该研究组通过用几纳米厚的氧化铝层对 GaAs 表面进行钝化, 以降低与表面相关的噪声, 在腔中获得窄的量子点线宽, 并抑制表面吸收. 该结构可通过 Stark 效应调整量子点激发态能量, 并通过库仑阻塞确保量子点始终处于特定的电荷状态. 实验测得协同参数 C 达到 150, 观察到了量子点和腔之间的时域能量交换 (真空拉比振荡), 证明了该量子点-腔耦合系统中发射光子的相干性.

同年, Wang 等^[31]利用小 $V(2.1 \mu\text{m}^3)$ 、高 Q 值 (120000)、低损耗的开放式 FP 微腔, 构建出 $C = 12.7$ 的腔量子耦合系统, 用于研究嵌在特定膜层中的 DBT 单分子有机物. 他们在实验中观察到明显的拉比劈裂, 并在极低功率下观测到了腔内单分子的非线性响应. 此外, 他们还实验演示了将其他实验室产生的单光子信号通过光纤传输写入单个 DBT 中的操作. 这充分展现了光纤开放式 FP 腔在远距离量子通信网络系统中的应用潜力. 基于同一系统, 该研究组于 2021 年将协同参数进一步提高到了 45, 并对分子与腔耦合系统中的四波混频等非线性相互作用进行了研究^[82]. 表 3 总结了近年来在开放式 FP 微腔中实现强耦合的工作.

4.3 开放式 FP 微腔在差发射体方面的应用

为有效抑制声子展宽, 大部分基于固态 TLS 的 CQED 实验都是在低温下进行的. 然而庞大的制冷设备的高造价及使用不便限制了该领域的实用化进展. 因此室温下宽发射谱的 TLS 与微腔耦合研究也引起关注, 尤其是在室温单光子源方向.

表 3 开放式 FP 微腔在强耦合中的典型应用

Table 3. Typical applications of open FP microcavity in strong coupling regime.

年份	结构	加工方法	量子体系	协同参数 C	Q	文献
2013	光纤型	激光烧蚀	InGaAs量子点	2.0 ± 1.3	30000	[80]
2015	光纤型	激光烧蚀	InAs量子点	5.5	60000	[81]
2019	芯片型	激光烧蚀	InAs量子点	150	170000	[59]
2019	光纤型	FIB刻蚀	DBT分子	12.7	120000	[31]
2021	光纤型	FIB刻蚀	DBT分子	45	120000	[82]

宽谱发射的 TLS 耦合到窄微腔模式中时,其发射的光子将具有腔模的光谱和空间特性^[83],对应着腔与 TLS 耦合中的“差发射体区域”.此时 Purcell 因子的表达式 (14 式) 依然成立,但式中的 Q_{μ} 应为腔与 TLS 的耦合后的有效 Q 值而不是空腔的 Q 值.有效 Q 值定义为: $Q_{\text{eff}} = \lambda_{\text{peak}} / (\Delta\lambda_{\text{cav}} + \Delta\lambda_{\text{TLS}})$, 式中 $\Delta\lambda_{\text{cav}}$ 和 $\Delta\lambda_{\text{TLS}}$ 分别是腔模和 TLS 谱线的线宽.对于室温中的量子点来说,其增强的电子跃迁相移和光谱漂移会使跃迁谱线线宽远大于腔模线宽,因此空腔 Q 值提升对提升 Purcell 因子并无帮助.通常在这种情况下只有通过尽可能缩小模式体积才能实现可观的 Purcell 效应.

2012 年,英国牛津大学的 Smith 研究组^[14]在对室温下可调谐光学微腔中的 CdSe/ZnS 量子点自发辐射效率的研究中,构建了 Q_{eff} 为 45 的室温腔量子耦合系统,在实验上观察到 $V = 0.53 \mu\text{m}^3$ 时,量子点自发辐射速率提升至 1.75 倍,其利用 Q_{eff} 计算的 Purcell 因子与实验数据相当吻合(见图 8).他们提出在差发射体区域下的激子寿命将直接受 V 影响, Q_{eff} 将主要由量子点而不是腔决定.其 FDTD 仿真结果指出,在腔镜曲率半径约为 $3 \mu\text{m}$ 的微腔中, $V = 0.1 \mu\text{m}^3$, 从而得到更高的耦合强度,而这受限于当时的微腔制造工艺而无法实现.2017 年,该研究组^[57]将单个金刚石硅-空位 (SiV) 色心耦合到高 Q 的微腔中,在室温下实现了高效率、亮度和光谱纯度的单光子光源.该单光子源具有高耦合效率 (90%)、更高的发射速率和更窄

的线宽 (21 GHz).这项工作使用了一个模式体积为 $3.4\lambda^3$ 、 Q 为 19000 的光纤微腔,其有效的 Purcell 因子达到了 9.2.2018 年,该研究组^[84]对基于开放式光学微腔耦合的纳米金刚石中氮-空位 (NV) 色心实现室温下的触发式单光子源进行了实验研究.该系统产生的单光子谱线线宽 1 nm,中心波长在 640—700 nm 范围内可调谐.他们利用脉冲 Hanbury-Brown-Twiss 干涉测量验证了光谱密度的增大可以提高单光子纯度.在其实验研究中通过优化 NV 色心与开放式微腔的耦合,将光学态密度提高了 30 倍,单光子纯度超过 96%.这表明了差发射体机制在实现可调谐室温单光子源方面可以发挥的重要作用.

5 总结和展望

本文讨论了开放式 FP 微腔的基本性质,综述了开放式 FP 光学微腔的制备方法,并总结了近些年来利用开放式光学微腔研究固态单量子体系的工作.需要强调的是由于在使用上的灵活性,开放式 FP 微腔不仅可以与上文提到的量子点、色心、有机单分子等固态单量子体系构成各种腔量子系统,同时适用于同冷原子^[46]、离子群^[85]、二维材料^[86]等多量子体系构建腔量子系统.

开放式 FP 微腔端镜曲面的两种主流制备方式—— CO_2 激光烧蚀技术、FIB 刻蚀,各有优劣: CO_2 激光烧蚀技术制备的曲面十分光滑、设备简单,但其稳定性欠缺、定位精度稍差;FIB 刻蚀重复性好、可精确加工任意曲面,但其粗糙度稍差、单个曲面制备时间略长、设备昂贵.虽然这两种技术制备的微腔已可以满足当下的 CQED 实验需要,但微腔质量的提升有助于实现更高的 Purcell 因子及协同参数,进一步推动 CQED 实验技术进步. CO_2 激光烧蚀技术可以通过增大激光光强监测和闭环反馈调节来提高加工的稳定性,通过增大高稳定的指示光来提高加工定位精度;FIB 刻蚀可以通过提高某个抛光工艺(如 CO_2 激光回流)来提高光滑程度,通过在其他工艺制备的初步模版基础上进行聚焦离子束精加工来缩减凹面结构的制备时间.

现阶段基于开放式 FP 腔与单量子体系的耦合实验已经有诸多报道.弱耦合方面,腔量子系统的 Purcell 因子最好已可以超过 30.强耦合方面,

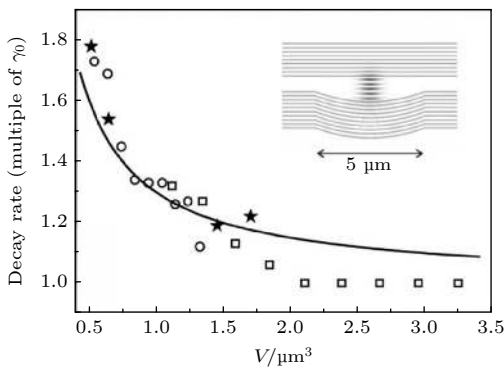


图 8 差发射体区域 Purcell 因子与模式体积的关系^[14],其中离散点为实验数据,实线是将有效 Q 值代入 (14) 式计算得到

Fig. 8. Purcell enhancement as a function of mode volume in bad emitter regime^[14]. The discrete points are derived from the experimental data, and the solid line is calculated by substituting the effective Q value into Eq.(14).

腔量子系统的协同参数 C 最好已经达到 150, 实验中也能观察到明显的 Rabi 劈裂并利用该系统观测到单光子非线性效应. 相对来说, 强耦合实验难度较大, 报道较少. 强耦合系统对微腔与量子体系的频率和空间位置对准要求更高, 对系统机械稳定性也提出了更高的要求. 随着开放式 FP 微腔腔镜制备过程的两个关键技术——加工微小曲率半径、光滑凹面以及高反射率、低损耗的膜层结构沉积——不断发展和成熟, 以及装置在小型化、集成化的道路上不断深入, 我们相信便捷、可调、稳定的腔量子系统便能逐渐成为现实. 这将为量子通信、量子计算和量子精密测量等相关技术走向实用化奠定基础.

参考文献

- [1] Vahala K J 2003 *Nature* **424** 839
- [2] Bitarafan M, DeCorby R 2017 *Sensors* **17** 1748
- [3] Purcell E 1946 *Phys. Rev.* **69** 681
- [4] Wang H, He Y M, Chung T H, Hu H, Yu Y, Chen S, Ding X, Chen M C, Qin J, Yang X, Liu R Z, Duan Z C, Li J P, Gerhardt S, Winkler K, Jurkat J, Wang L J, Gregersen N, Huo Y H, Dai Q, Yu S, Höfling S, Lu C Y, Pan J W 2019 *Nat. Photonics* **13** 770
- [5] Tomm N, Javadi A, Antoniadis N O, Najer D, Lobl M C, Korsch A R, Schott R, Valentin S R, Wieck A D, Ludwig A, Warburton R J 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 399
- [6] Baba T, Sano D 2003 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **9** 1340
- [7] Altug H, Englund D, Vučković J 2006 *Nat. Phys.* **2** 484
- [8] Li X, Gu Q 2019 *Adv. Phys. X* **4** 1658541
- [9] Walther H, Varcoe B T H, Englert B G, Becker T 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 1325
- [10] Bajoni D, Senellart P, Wertz E, Sagnes I, Miard A, Lemaitre A, Bloch J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 047401
- [11] Birnbaum K M, Boca A, Miller R, Boozer A D, Northup T E, Kimble H J 2005 *Nature* **436** 87
- [12] Muller A, Flagg E B, Metcalfe M, Lawall J, Solomon G S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 173101
- [13] Barbour R J, Dalgarno P A, Curran A, Nowak K M, Baker H J, Hall D R, Stoltz N G, Petroff P M, Warburton R J 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 053107
- [14] Di Z, Jones H V, Dolan P R, Fairclough S M, Wincott M B, Fill J, Hughes G M, Smith J M 2012 *New J. Phys.* **14** 103048
- [15] Muljarov E A, Langbein W 2016 *Phys. Rev. B* **94** 235438
- [16] Cocioli R, Boroditsky M, Yablonovitch E, Rahmat-Samii Y, Kim K W 1998 *IEE Proc.-Optoelectron.* **145** 391
- [17] Hunger D, Steinmetz T, Colombe Y, Deutsch C, Hänsch T W, Reichel J 2010 *New J. Phys.* **12** 065038
- [18] Andreani L C, Panzarini G, Gérard J M 1999 *Phys. Rev. B* **60** 13276
- [19] Bitarafan M H, DeCorby R G 2017 *Appl. Opt.* **56** 9992
- [20] Wang D 2021 *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **54** 133001
- [21] Gerry C C, Knight P L 2005 *Introductory Quantum Optics* (New York: Cambridge University Press)
- [22] Raserio D A, Portacio A A, Villamil P E, Rodríguez B A 2021 *Physica E* **129** 114645
- [23] Harder M, Hu C M 2018 *Solid State Phys.* **69** 47
- [24] Fox M 2006 *Quantum Optics* (Oxford: Oxford University Press)
- [25] Qing P, Gong J, Lin X, Yao N, Shen W, Rahimi-Iman A, Fang W, Tong L 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 021106
- [26] Greuter L, Starosielec S, Najer D, Ludwig A, Duempelmann L, Rohner D, Warburton R J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 121105
- [27] Kelkar H, Wang D, Martín-Cano D, Hoffmann B, Christiansen S, Göttinger S, Sandoghdar V 2015 *Phys. Rev. Appl.* **4** 054010
- [28] Potts C A, Melnyk A, Ramp H, Bitarafan M H, Vick D, LeBlanc L J, Davis J P, DeCorby R G 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 041103
- [29] Zhou K, Cui J M, Huang Y F, Wang Z, Qian Z H, Wu Q M, Wang J, He R, Lv W M, Hu C K, Han Y J, Li C F, Guo G C 2017 *Chin. Phys. Lett.* **34** 013701
- [30] Yokoshi N, Imamura H, Kosaka H 2013 *Phys. Rev. B* **88** 155321
- [31] Wang D, Kelkar H, Martín-Cano D, Rattenbacher D, Shkarin A, Utikal T, Göttinger S, Sandoghdar V 2019 *Nat. Phys.* **15** 483
- [32] Flatten L C, Trichet A A P, Smith J M 2016 *Laser Photonics Rev.* **10** 257
- [33] Trichet A A, Dolan P R, Coles D M, Hughes G M, Smith J M 2015 *Opt. Express* **23** 17205
- [34] Dolan P R, Hughes G M, Grazioso F, Patton B R, Smith J M 2010 *Opt. Lett.* **35** 3556
- [35] Li F, Li Y, Cai Y, Li P, Tang H, Zhang Y 2019 *Adv. Quantum Technol.* **2** 1900060
- [36] Trupke M, Hinds E A, Eriksson S, Curtis E A, Maktadir Z, Kukharenka E, Kraft M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 211106
- [37] Cui G, Hannigan J M, Loeckenhoff R, Matinaga F M, Raymer M G, Bhongale S, Holland M, Mosor S, Chatterjee S, Gibbs H M, Khitrova G 2006 *Opt. Express* **14** 2289
- [38] Steinmetz T, Colombe Y, Hunger D, Hänsch T W, Balocchi A, Warburton R J, Reichel J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 111110
- [39] Pennington R C, D'Alessandro G, Baumberg J J, Kaczmarek M 2007 *Opt. Lett.* **32** 3131
- [40] Patel C K N 1964 *Phys. Rev.* **136** A1187
- [41] Lai M H, Lim K S, Gunawardana D S, Lee Y S, Ahmad H 2017 *IEEE Sens. J.* **17** 2961
- [42] Madić M, Radovanović M, Manić M, Trajanović M 2014 *Tribol. Ind.* **36** 236
- [43] Bharatish A, Narasimha Murthy H N, Anand B, Madhusoodana C D, Praveena G S, Krishna M 2013 *Opt. Laser Technol.* **53** 22
- [44] Benyounis K Y, Olabi A G, Hashmi M S J 2005 *J. Mater. Process. Technol.* **164-165** 978
- [45] Markillie G A J, Baker H J, Villarreal F J, Hall D R 2002 *Appl. Opt.* **41** 5660
- [46] Colombe Y, Steinmetz T, Dubois G, Linke F, Hunger D, Reichel J 2007 *Nature* **450** 272
- [47] Hunger D, Deutsch C, Barbour R J, Warburton R J, Reichel J 2012 *AIP Adv.* **2** 012119
- [48] Brandstatter B, McClung A, Schuppert K, Casabone B, Friebe K, Stute A, Schmidt P O, Deutsch C, Reichel J, Blatt R, Northup T E 2013 *Rev. Sci. Instrum.* **84** 123104
- [49] Najer D, Renggli M, Riedel D, Starosielec S, Warburton R J 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 011101
- [50] Cui J M, Zhou K, Zhao M S, Ai M Z, Hu C K, Li Q, Liu B H, Peng J L, Huang Y F, Li C F, Guo G C 2018 *Appl. Phys.*

- Lett.* **112** 171105
- [51] Albrecht R, Bommer A, Pauly C, Mücklich F, Schell A W, Engel P, Schröder T, Benson O, Reichel J, Becher C 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 073113
- [52] Trichet A A P, Dolan P R, Smith J M 2018 *J. Opt.* **20** 035402
- [53] Walker B T, Ash B J, Trichet A A P, Smith J M, Nyman R A 2021 *Opt. Express* **29** 10800
- [54] Macleod H A 2001 *Thin-Film Optical Filters* (3rd Ed.) (Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing)
- [55] Greuter L, Najer D, Kuhlmann A V, Valentin S R, Ludwig A, Wieck A D, Starosielec S, Warburton R J 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 075705
- [56] Palekar C C, Rahimi-Iman A 2021 *Phys. Status Solidi-R.* **15** 2100182
- [57] Benedikter J, Kaupp H, Hümmer T, Liang Y, Bommer A, Becher C, Krueger A, Smith J M, Hänsch T W, Hunger D 2017 *Phys. Rev. Appl.* **7** 024031
- [58] Romshin A M, Kudryavtsev O S, Pasternak D G, Ekimov E A, Vlasov I I 2020 *J. Phys.: Conf. Ser.* **1461** 012142
- [59] Najer D, Sollner I, Sekatski P, Dolique V, Lobl M C, Riedel D, Schott R, Starosielec S, Valentin S R, Wieck A D, Sangouard N, Ludwig A, Warburton R J 2019 *Nature* **575** 622
- [60] Tomm N, Korsch A R, Javadi A, Najer D, Schott R, Valentin S R, Wieck A D, Ludwig A, Warburton R J 2021 *Phys. Rev. Appl.* **15** 054061
- [61] Herzog T, Böhrkircher S, Both S, Fischer M, Sittig R, Jetter M, Portalupi S L, Weiss T, Michler P 2020 *Phys. Rev. B* **102** 235306
- [62] Johnson S, Dolan P R, Grange T, Trichet A A P, Hornecker G, Chen Y C, Weng L, Hughes G M, Watt A A R, Auffèves A, Smith J M 2015 *New J. Phys.* **17** 122003
- [63] Riedel D, Söllner I, Shields B J, Starosielec S, Appel P, Neu E, Maletinsky P, Warburton R J 2017 *Phys. Rev. X* **7** 031040
- [64] Steiner M, Meyer H M, Deutsch C, Reichel J, Kohl M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 043003
- [65] Peter E, Senellart P, Martrou D, Lemaitre A, Hours J, Gerard J M, Bloch J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 067401
- [66] Srinivasan K, Michael C P, Perahia R, Painter O 2008 *Phys. Rev. A* **78** 033839
- [67] Yoshie T, Scherer A, Hendrickson J, Khitrova G, Gibbs H M, Rupper G, Ell C, Shchekin O B, Deppe D G 2004 *Nature* **432** 200
- [68] Kimble H J 2008 *Nature* **453** 1023
- [69] Plenio M B, Huelga S F, Beige A, Knight P L 1999 *Phys. Rev. A* **59** 2468
- [70] Wilk T, Webster S C, Kuhn A, Rempe G 2007 *Science* **317** 488
- [71] Reinhard A, Volz T, Winger M, Badolato A, Hennessy K J, Hu E L, Imamoglu A 2012 *Nat. Photonics* **6** 93
- [72] Chang D E, Sørensen A S, Demler E A, Lukin M D 2007 *Nat. Phys.* **3** 807
- [73] Volz T, Reinhard A, Winger M, Badolato A, Hennessy K J, Hu E L, Imamoglu A 2012 *Nat. Photonics* **6** 605
- [74] Koch M, Sames C, Balbach M, Chibani H, Kubanek A, Murr K, Wilk T, Rempe G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 023601
- [75] Tanji-Suzuki H, Chen W, Landig R, Simon J, Vuletic V 2011 *Science* **333** 1266
- [76] Dayan B, Parkins A S, Aoki T, Ostby E P, Vahala K J, Kimble H J 2008 *Science* **319** 1062
- [77] Wallraff A, Schuster D I, Blais A, Frunzio L, Huang R, Majer J, Kumar S, Girvin S M, Schoelkopf R J 2004 *Nature* **431** 162
- [78] Reithmaier J P, Sek G, Löffler A, Hofmann C, Kuhn S, Reitzenstein S, Keldysh L V, Kulakovskii V D, Reinecke T L, Forchel A 2004 *Nature* **432** 197
- [79] Ota Y, Takamiya D, Ohta R, Takagi H, Kumagai N, Iwamoto S, Arakawa Y 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 093101
- [80] Miguel-Sánchez J, Reinhard A, Togan E, Volz T, Imamoglu A, Besga B, Reichel J, Estève J 2013 *New J. Phys.* **15** 045002
- [81] Greuter L, Starosielec S, Kuhlmann A V, Warburton R J 2015 *Phys. Rev. B* **92** 045302
- [82] Pscherer A, Meierhofer M, Wang D, Kelkar H, Martin-Cano D, Utikal T, Gotzinger S, Sandoghdar V 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 133603
- [83] Dumeige Y, Alléaume R, Grangier P, Treussart F, Roch J F 2011 *New J. Phys.* **13** 025015
- [84] Dolan P R, Adekanye S, Trichet A A P, Johnson S, Flatten L C, Chen Y C, Weng L, Hunger D, Chang H C, Castelletto S, Smith J M 2018 *Opt. Express* **26** 7056
- [85] Casabone B, Deshmukh C, Liu S, Serrano D, Ferrier A, Hummer T, Goldner P, Hunger D, de Riedmatten H 2021 *Nat. Commun.* **12** 3570
- [86] Vadia S, Scherzer J, Thierschmann H, Schäfermeier C, Dal Savio C, Taniguchi T, Watanabe K, Hunger D, Karraï K, Högele A 2021 *PRX Quantum* **2** 040318

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Interaction between light and single quantum-emitter in open Fabry-Perot microcavity*

Pei Si-Hui^{1) #} Song Zi-Xuan^{2) #} Lin Xing^{2) †} Fang Wei^{1) ‡}

1) (*State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China*)

2) (*College of Information Science & Electronic Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China*)

(Received 23 October 2021; revised manuscript received 26 November 2021)

Abstract

The interaction between light and matter has attracted much attention not only for fundamental research but also for applications. The open Fabry-Perot cavity provides an excellent platform for such a study due to strong optical confinement, spectral and spatial tunability, and the feasibility of optical fiber integration. In this review, first, the basic properties of open Fabry-Perot cavities and the fabrication techniques are introduced. Then recent progress of weak coupling, strong coupling and bad emitter regimes is discussed. Finally, the challenges to and perspectives in this respect are presented.

Keywords: Fabry-Perot microcavity, open cavity, solid-state single quantum system, cavity quantum electrodynamics

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

DOI: [10.7498/aps.71.20211970](https://doi.org/10.7498/aps.71.20211970)

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFB2200404), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62035013, 61635009, 62075192), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2021QNA5006).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: lxing@zju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wfang08@zju.edu.cn



基于金刚石氮-空位色心的温度传感

林豪彬 张少春 董杨 郑瑜 陈向东 孙方稳

Temperature sensing with nitrogen vacancy center in diamond

Lin Hao-Bin Zhang Shao-Chun Dong Yang Zheng Yu Chen Xiang-Dong Sun Fang-Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 060302 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211822

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211822>

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

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>

金刚石氮空位中心自旋量子调控

Quantum control of nitrogen-vacancy center in diamond

物理学报. 2018, 67(12): 120302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180755>

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>

固态金刚石氮空位色心光学调控优化

Optimization of optical control of nitrogen vacancy centers in solid diamond

物理学报. 2020, 69(14): 147601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200072>

金刚石氮空位色心耦合机械振子和腔场系统中方差压缩研究

Quadrature squeezing of the system consisting of nitrogen-vacancy centers in diamond coupled to cavity field and mechanical resonator

物理学报. 2018, 67(4): 040302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172170>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

基于金刚石氮-空位色心的温度传感*

林豪彬 张少春 董杨 郑瑜 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)

(2021年9月30日收到; 2021年10月26日收到修改稿)

在各种物理量中, 温度是最直观和最普遍的量. 温度的剧烈变化通常意味着物体的物理性质出现波动, 因此在各个领域温度往往是重要的指标. 随着科学技术的发展, 许多领域研究和应用的尺度越来越小, 然而在小于 $10\ \mu\text{m}$ 的空间尺度内还没有通用的温度测量方法. 除了空间分辨率的要求, 传感器在测量过程中不应该对被测对象有巨大影响, 金刚石氮-空位 (nitrogen vacancy, NV) 色心是一种稳定的发光缺陷, 通过对其能谱和电子自旋量子态的测量, 可以获得其附近温度、电磁场等物理量的信息. 由于金刚石的化学特性稳定和热导率高, 可以进行纳米尺度的非破坏性测量. 它对细胞无毒, 也可以用于生命领域的研究. 此外, 根据金刚石的特性, NV 色心可以与光纤、扫描显微镜等技术结合, 实现不同场景中的温度测量. 本文将介绍金刚石 NV 色心的温度特性、测温原理及其在相关领域的应用.

关键词: 氮-空位色心, 量子传感, 温度传感

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

DOI: 10.7498/aps.71.20211822

1 引言

量子信息是当前研究的热点, 大致可以分为量子计算、量子通信和量子传感三个领域. 基于量子相干特性, 量子传感技术可以实现对微弱信号的灵敏探测. 在固态量子体系中, 金刚石氮-空位 (nitrogen vacancy, NV) 色心是最有代表性的体系, 由于其具有优越的光学性质、光学初始化能力以及基于荧光的自旋探测等特点, NV 色心在量子计算、量子通信和量子传感领域都有广泛的应用^[1-7]. 不仅如此, NV 色心是金刚石中的点缺陷, 荧光发射非常稳定, 可以应用在高空间分辨率成像中, 并提高测量的空间分辨率^[7-9]. 利用 NV 色心可以实现对磁场^[10]、电场^[11]、应力^[12]和温度^[13,14]等物理量高空间分辨率、高灵敏的测量. 本文主要的关注点在于利用金刚石 NV 色心实现温度测量及其相

关的应用.

无论是在生命科学还是工业领域, 温度的变化都对所关注的对象有相当大的影响. 对于生物体来说, 基因表达、蛋白质的稳定、酶-配体的相互作用和酶的活化等都受到温度的影响^[15-19]. 在疫情流行的当下, 人身体温度的异常往往会被列为重点观察对象. 在工业领域中, 机械切割金属的速度取决于温度的高低, 微电子集成度的提高使得局部高温梯度可能影响器件功能的正常运行^[20,21]. 当前, 温度传感器大约占有传感器市场的 80%, 并且有上升趋势. 但目前的温度传感器所能达到的空间分辨率几乎是在 $10\ \mu\text{m}$ 以上^[22]. 因此, 对于亚微米尺度的温度传感具有很大的需求. 而金刚石 NV 色心作为温度传感具有高空间分辨率、高温度灵敏度、生物兼容性等优越性, 非常适用于微纳尺度下的温度传感.

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0304504)、国家自然科学基金 (批准号: 91850102, 12005218) 和河北省杰出青年科学基金 (批准号: F2019516002) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fwsun@ustc.edu.cn

2 NV 色心的测温原理及实验研究

2.1 理论模型及实验测量

NV 色心是金刚石中的点缺陷. 在完美的金刚石碳晶格中, 一个碳原子被一个氮原子取代, 而氮原子相邻的碳原子缺失, 形成了色心. NV 色心存在两种电荷态: NV^- 和 NV^0 . 因为对 NV^0 操控能力较弱, 因此多数研究的色心指的是 NV^- . 如无特殊说明, 本文所指的 NV 色心均为 NV^- .

对于利用 NV 色心能谱的温度变化属性进行

$$\mathcal{H}/\hbar = \underbrace{D(S_z^2 - 2/3)}_{\text{zfs}} + \underbrace{\gamma \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}}_{\text{magnetic}} + \underbrace{\epsilon_z E_z (S_z^2 - 2/3) + \epsilon_{xy} [E_x (S_x S_y + S_y S_x) + E_y (S_x^2 + S_y^2)]}_{\text{electric}}, \quad (1)$$

其中, $D = 2.87$ GHz 是与温度有关的零场劈裂值 (zero-field-splitting, ZFS), 即在外场作用下基态自旋三重态中 $m_s = \pm 1$ 与 $m_s = 0$ 劈裂; \mathbf{B} 为矢量磁场; $\mathbf{E} = \{E_x, E_y, E_z\}$ 是矢量电场; ϵ_z 和 ϵ_{xy} 是自旋耦合常数, 通常假设 NV 色心的主轴沿着 z 轴, 或者 (111) 晶面. (1) 式忽略了色心自旋与氮原子和碳原子核自旋的耦合. 从哈密顿量中可以看出色心的能量状态直接受到磁场和电场的影响. 温度的影响是间接来自于 D 值. 在测温实验中, 可以简单化实验条件, 去除电磁场的影响. 在无外磁场与电场条件下, 哈密顿量变为

$$\mathcal{H}/\hbar = D(S_z^2 - 2/3). \quad (2)$$

同时, NV 色心的自旋为 1, 即 $S = 1$, 又已经假设了色心的主轴沿着 z 方向, 故:

$$\mathcal{H}_{\pm 1}/\hbar = (1/3)D, \quad (3)$$

$$\mathcal{H}_0/\hbar = (-2/3)D. \quad (4)$$

D 值的变化主要与温度场有关. 利用 NV 色心进行温度测量的研究通常以测量 D 的移动为主. 温度区间在液氮温度至 700 K 时, D 与温度具有非线性关系 [14,26]. 基于金刚石的高德拜温度性质, 孙方稳小组 [24] 提出了一个经验公式, 描述了金刚石 NV 色心零场劈裂与零声子线特征随温度变化的关系:

$$E(T) = E_0 - AT^4/(T + B)^2, \quad (5)$$

式中, E_0 , A 和 B 均为拟合参数; $E(T)$ 与 E_0 根据描述的量 (零场劈裂或零声子线) 做相应变化. 在低温条件下, 温度按四次方变化; 在高温条件下, 温度成二次方变化. 在室温范围内, D 值与温度的变化近似成线性, $dD/dT = 74.2(7)$ kHz/K. 此外,

的 NV 色心的温度研究, 暂时并没有确定的微观模型 [13,14,23,24], 通常采用唯像公式. NV 色心自旋量子态的基态与激发是自旋三重态, 荧光零声子线位于 637 nm 附近, 实验上可以利用此零声子线的移动测量温度的变化. 此外, 可以使用光学探测磁共振谱 (optically detected magnetic resonance, ODMR) 技术探测 NV 色心的基态零场劈裂值随温度的变化, 并实现温度的测量.

在利用 NV 色心的自旋量子态做量子传感中, 其自旋基态的哈密顿量为 [25]

(5) 式还适用于描述金刚石材料中其他色心能谱与温度的关系.

早期科学家对于 NV 色心的温度特性并没有给予太多的关注, 当时的观点仅停留在温度的变化会对 NV 色心测量磁场的灵敏度产生影响. 2010 年 Acosta 等 [13] 对 NV 色心的温度特性进行了初步研究, 他们测量了色心的 D 值随温度的变化, 并给出了 280—330 K 温度区间上零场劈裂 D 值与温度的变化关系 (见图 1). 同年, 孙方稳小组 [14] 实验测量了 5.6—295 K 温度范围内 D 值和零声子线随温度的变化 (见图 2). 2013 年, 三个小组几乎同时发表了关于 NV 色心测量温度的论文, 并且空间分辨率与温度分辨率都可以达到很高的水平 [27–29]. 此后, 利用 NV 色心进行温度测量的相关研究逐渐增加 [23,30–33].

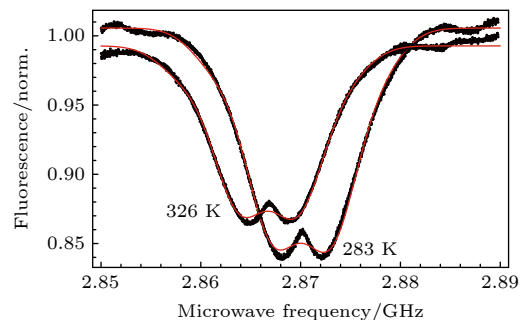


图 1 不同温度零场劈裂. 横坐标为施加的微波频率, 纵坐标为归一化的荧光强度, 两条曲线代表不同的温度 [13]

Fig. 1. Zero-field splitting with different temperatures. The horizontal coordinate is the applied microwave frequency, while the vertical coordinate is the normalized fluorescence intensity [13].

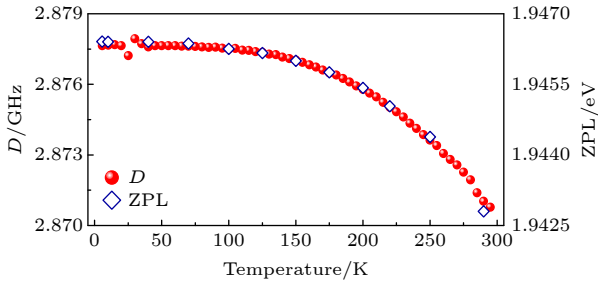


图 2 光学探测磁共振谱和零声子线随温度的变化^[14]

Fig. 2. Temperature dependent ODMR and zero-phonon line^[14].

2.2 利用零场劈裂测温度

与温度有关的基态零场劈裂 D 值可以通过 ODMR 技术测量^[2,34]. 利用激光, 可以将处于基态的 $m_s = 0$ 和 $m_s = \pm 1$ 态分别泵浦到激发态的 $m_s = 0$ 和 $m_s = \pm 1$ 自旋量子态. 因为激发态的 $m_s = \pm 1$ 自旋量子态先通过无辐射跃迁到亚稳态, 然后通过自发辐射回到基态中的 $m_s = 0$, 整个过程持续的时间长于激发态 $m_s = 0$ 自发辐射跃迁回到基态的 $m_s = 0$ 态的时间, 单位时间内发射的荧光光子数较少. 因此可以通过光子数判断 $m_s = 0$ 和 $m_s = \pm 1$ 自旋量子态. 实验中, 零场 ODMR 谱就是在 2.87 GHz 微波频率附近进行扫频得到的. 首先利用激光 (通常使用 532 nm 激光) 激发色心跃迁到激发态, 之后通过荧光发射或是非辐射跃迁会使色心处于 $m_s = 0$ 的状态, 实现 NV 色心的自旋初始化. 然后对处于基态的 $m_s = 0$ 的态施加 2.87 GHz 左右的微波. 共振时, $m_s = 0$ 的粒子会被激发到 $m_s = \pm 1$ 上,

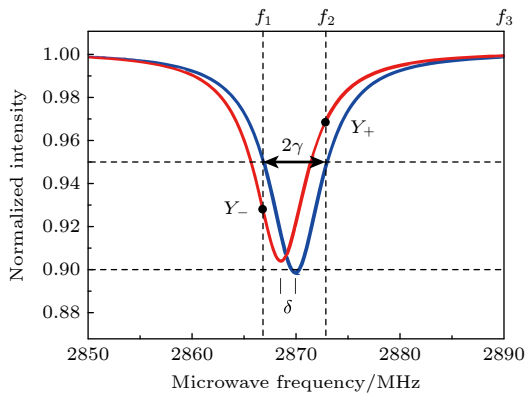


图 3 三点快速测温法. 根据图中的 3 个点—— f_1, f_2, f_3 拟合出 1 个完整的 ODMR 曲线. 前提是整个 ODMR 曲线的形状变化不大^[36]

Fig. 3. Three-point fast thermometry. A complete ODMR curve can be fitted according to the three points in the figure—— f_1, f_2, f_3 ^[36].

荧光计数率会低于非共振时, 得到 ODMR 谱线, 测得 D 值. 由于 D 值会随温度的变化而移动, 因此可以利用这个特点测量温度 (见图 1 和图 2)^[13,14]. 利用 ODMR 测量温度, 温度分辨率比较高, 但是测量的时间比较长^[35]. 除了测量稳态的温度, 测量瞬态的温度变化也很重要. 典型的温度测量是先获取 ODMR 的整个光谱, 然后进行处理数据, 通过数据拟合得到 D 值, 整个过程很耗时间. 2015 年, Chung 小组^[36] 给出利用三点采样的方法进行实时测量温度, 使时间分辨率优于 10 μ s (见图 3).

2.3 利用自旋操控提高温度测量灵敏度

利用自旋操控手段本质上也是对零场劈裂值进行测量. 借由微波场与色心的基态 $m_s = 0$ 与 $m_s = \pm 1$ 相互作用, 将 D 值测量转化为相位测量, 并通过自旋 Ramsay 测量实现. 同时可以利用动力学解耦技术抑制消相干, 提高测量灵敏度^[27–29,37,38]. NV 色心的测量灵敏度与 $1/\sqrt{T_{\text{coh}}}$ 成正比, 即自旋相干时间 (T_{coh}) 越长, 测量温度的灵敏度越高. 为了避免磁场等其他物理量引起的相位干扰测量的精度, 可以通过以下序列进行排除: 首先制备出一个叠加态 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |-\rangle)$, 经过 $\frac{\tau}{2}$ 的时间获取相对相位 $\varphi_B - \varphi_D$, 即 $\frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-i\varphi_D}|0\rangle + e^{-i\varphi_B}|-\rangle)$. 之后, 这个态演化为 $\frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-i\varphi_D}|0\rangle - e^{-i\varphi_B}|+\rangle)$, 同时获得相对相位 $-\varphi_B - \varphi_D$, 即 $\frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-2i\varphi_D}|0\rangle - |+\rangle)$, 总相位 $-2\varphi_D = \Delta D \cdot \tau$ 仅仅与 D 的移动成正比, 与磁场塞曼劈裂引起的能级移动完全无关 (见图 4)^[28].

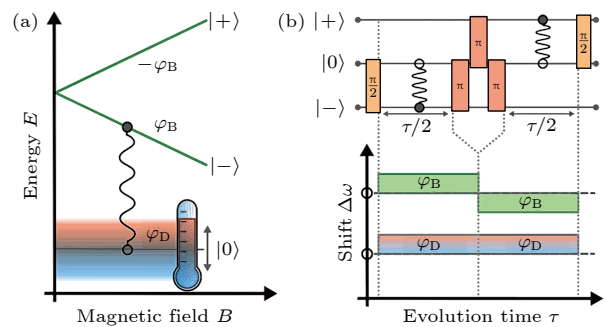


图 4 利用自旋操作消除磁场相位的影响提高温度的灵敏度. 图 (b) 中的 $\pi/2$ 用于产生叠加态, 3 个 π 脉冲用于改变相位的符号, 去除磁相位的影响^[28]

Fig. 4. Spin operation is used to improve the temperature sensitivity by removing the effect of the magnetic field. The $\pi/2$ pulse in the panel (b) is used to generate the superposition state, and three π pulses are used to change the sign of the phase and remove the effect of the magnetic phase^[28].

虽然,量子相干控制测量的精度很高,但是时间的消耗和受环境影响十分严重^[27–29]. 2018年,Wrachtrup小组^[38]为复杂的生物环境中测量温度的波动提供了一种新的方式.在驱动频率的失谐和强度的变化下,仍然可以稳定地测量温度.该小组结合他们提出的最优化控制理论和脉冲序列的控制将D-Ramsey的方案转化为了Coop-D-Ramsey的方案.

2.4 利用零声子线测温度

零声子线是无声子贡献的荧光发射过程,由激发态直接跃迁到基态所辐射的荧光.利用零声子线测温的方法在文献中通常被称为全光方法测温^[14,30,32,39].但是,在温度低于100 K的条件下,光学的跃迁频率基本不随温度变化^[14].利用零声子线测温的优点是:测量时间较短,实验步骤简单,只需要有光谱分辨能力的探测方法即可.利用纳米金刚石,NV色心还可以与扫描探针显微镜相结合,实现温度场分布的亚微米分辨率的测量^[33].全光学的方法也可以利用色心的光学Debye-Waller因子对温度的依赖性进行温度的测量^[39].

除了以上提到的测温方式外,还可以利用测量磁场实现温度的间接测量.对于NV色心来说,测量磁场的灵敏度要高于温度的灵敏度.而物质的磁性相变往往与温度相关,尤其是在居里点(铁磁性到顺磁性)附近,磁性的变化对温度特别敏感,因此可以在居里点进行温度的间接测量,灵敏度可以大大提高^[40–42].在实现温度测量中,根据测量要求

的不同,可以采取不同测量方案.如要求时间分辨率,通常采用全光或对ODMR曲线做采点拟合的方式进行测量.如果要求温度分辨率,可以采用自旋操控或者间接测温的方式,表1列出了NV色心不同方法测量温度的灵敏度.

3 NV色心在温度测量方面的应用

现在普遍的测温方式大概分为3大类:荧光测温、红外测温、热电偶.红外测温的成像面积大,并且是非接触式的测温方式,适合用于避免接触的场景.而热电偶通常是利用不同金属在温度不同的条件下产生热电势进行测温的,可以很轻易和电子元件结合,广泛应用于电子产品中.但无论是红外测温,还是热电偶,空间分辨率往往不够高.而荧光测温,主要是利用物质的光学谱线形状对物体进行测温,可以做到纳米尺度的测温,所以在需要高空间分辨率的科学领域中广泛应用.按照NV色心的测温原理,可以把它归类为荧光测温.

3.1 生命科学的温度测量

随着生命科学领域研究的发展,观察的尺度越来越小,在细胞尺度下目前常用的测温体系按材料可划分为非荧光纳米材料和荧光纳米材料.非荧光纳米材料包括碳纳米管、银纳米球、量子点等.荧光材料主要指利用纳米颗粒的发射光谱特点(发射带宽、峰值位置、峰值强度、寿命等)受温度的影响从而实现温度的测量,如镧系元素掺杂的化合物^[44].但是荧光测温往往受限于荧光速率波动产生的系

表1 NV色心的测量灵敏度
Table 1. Measurement sensitivity with NV color centers.

温度灵敏度/(mK · Hz ^{-1/2})	方法	样品	NV色心浓度或者碳含量	参考文献
0.43	利用自旋锁相结合ODMR	块状	0.1–1 × 10 ⁶ (99.99% ¹² C)	[35]
0.76	增加NV色心的浓度	块状	2.84 × 10 ⁶	[43]
1.6	借助磁场消磁测量温度	块状	0.15 × 10 ⁶	[40]
5	对自旋能级进行相干操控	块状	99.995% ¹² C	[28]
9	对自旋能级进行相干操控	块状	99.99% ¹² C	[29]
10	对自旋能级进行相干操控	块状	1.1% ¹³ C	[27]
10.1	利用多脉冲进行相干操控	块状	1.1% ¹³ C	[37]
11	利用居里温度下磁场的改变推算出温度	100 nm	500个NV	[41]
0.076	利用居里温度下磁场的改变推算出温度	金刚石立柱	单个NV	[42]
130	对自旋能级进行相干操控	50 nm	无相关数据	[28]
300	NV色心电子态的超精细结构	50 nm	100个NV	[32]

统误差、较低的温度灵敏度(见图5)^[29]、局部化学环境和被测物体周围的光学属性等.除了测量精度的限制之外,测量材料本身的细胞毒性和化学不稳定性等特点加剧了荧光测温的应用难度.

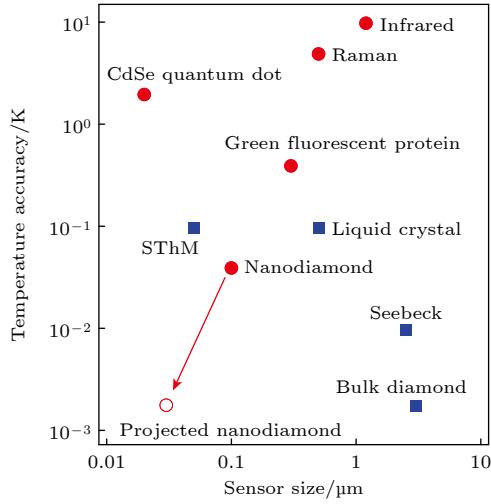


图5 各种体系的温度灵敏度与尺寸大小.横坐标为传感器尺寸,纵坐标为温度灵敏度^[29]

Fig. 5. Temperature sensitivity versus size for various systems. The horizontal coordinate is the sensor size and the vertical coordinate is the temperature sensitivity^[29].

当前,可以利用 NV 色心测量细胞生热反应.细胞受到外界刺激后往往会产热,进而提高自身温度.通过测量细胞内的温度,可以帮助理解药理学学生热机制.能够做到生物兼容的亚微米测温技术是一件具有挑战性的工作. NV 色心具有生物兼容性,且具有很高的空间分辨率,可以进行单细胞水平的测量^[29,45-47].图6演示了细胞内的温度测量,

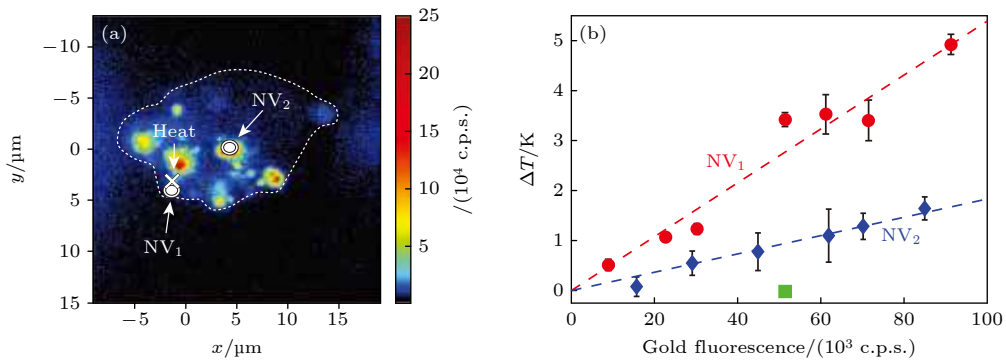


图6 细胞内测温^[29] (a)共聚焦下的荧光图,虚线部分是细胞膜,白色叉的部分表示金纳米颗粒的位置,用来加热细胞.圆圈表示纳米金刚石的位置.旁边的颜色条是荧光的计数率. (b)不同金纳米颗粒的荧光条件下,金刚石的温度差

Fig. 6. Intracellular thermometry^[29]. (a) Fluorescence with confocal microscopy. The dashed part shows the cell membrane. The cross shows the position of gold nanoparticles, which is used to heat the cell. The circle shows the position of nanodiamond. The color bar next to it shows the count rate of fluorescence. (b) Temperature difference of diamond under different fluorescence conditions of gold nanoparticles.

将金纳米颗粒与金刚石颗粒同时导入细胞内,实现细胞内的温度测量和控制^[29].2020年,Fujiwara等^[48]将微波天线和测试平台集成在一起,通过追踪细胞内的金刚石颗粒,实时测量秀丽隐杆线虫细胞内的温度,精度可以达到0.22 K.图7所示是将纳米金刚石导入线虫后,通过ODMR的拟合判断出温度的变化^[48].此外,将纳米金刚石和金纳米颗粒一起放入人的胚胎成纤维细胞或者胚胎肾细胞中(见图8),从而实现了亚细胞水平的测量^[29,49].在一定激光功率下,金刚石色心同时作为加热计与温度计,利用量子相干操纵的手段可以精确地探测局部温度的变化^[29].

3.2 微纳结构材料的温度测量

随着电子设备尺寸的逐步变小,其组成元件的紧密连接导致温度的波动对设备的可靠性和性能的影响越来越大.Mamaluy和Gao^[50]认为,2030年以前晶体管的尺寸可能达到5 nm以下,届时热波动将导致场效应管的功能失效.因此对局部的温度分布的测量对于高度集成的电子设备有重要的作用. NV 色心能够在较大的温度范围内,进行亚微米和高温度分辨的测量,可以为材料研究和电子设备应用提供一个强有力的新工具.

在材料领域中,因为低维材料的表面比很大,其热性质也会不同于宏观尺度材料,因此纳米级空间分辨率的温度表征对于评估设备的性能和耐用性是非常重要的一个指标,高空间分辨率的温度测量成为迫切的需求.测量温度分布通常有两种做法,一种适用于点扫描的形式,通过和原子力探头

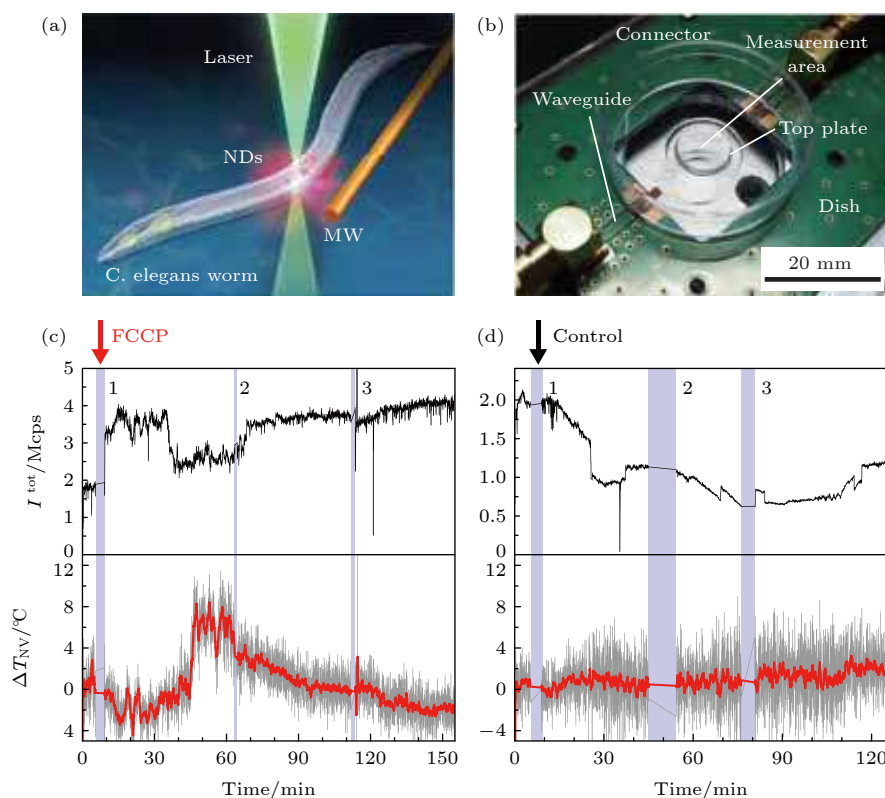


图 7 一体化细胞测温^[48] (a) 线虫示意图; (b) 测量的样品室, 集成了微波、NV 色心和细胞生活环境; (c) 下半幅图为药物刺激下的温度变化反应, 上半幅图为对应的荧光强度; (d) 对照组

Fig. 7. Integrated cellular thermometry^[48]: (a) Schematic diagram of *Caenorhabditis elegans* worms; (b) sample chamber: integrated microwave, NV color center and cell living environment; (c) the lower half shows the temperature change response to drug stimulation, and the upper half shows the corresponding fluorescence intensity; (d) the control.

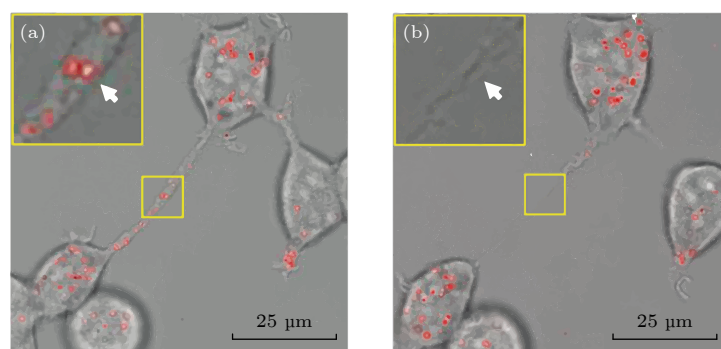


图 8 利用金刚石控制细胞的存活^[49] (a) 绿色的是蛋白质, 红色的是与金纳米颗粒混合的荧光纳米金刚石; (b) 利用功率为 330 μW 的 594 nm 激光照射 6 s 后产生的结果: 细胞的膜隧道纳米管破裂了

Fig. 8. Using diamond to control cell survival^[49]: (a) The green is protein and the red is fluorescent nanodiamond mixed with gold nanoparticles; (b) obtained results after a 594 nm laser irradiation at a power of 330 μW for 6 s: the membrane tunneling nanotubes of the cell ruptured.

结合^[51], 实现高空间分辨的测量. 另外一种适用于宽场, 将纳米颗粒均匀涂抹到被测样品表面^[52], 实现宽场高速成像.

此外, NV 色心的基态 $m_s = \pm 1$ 能级会受磁场的影响, 因此在测量温度的同时还可以测量电磁场^[52]. 图 9 给出了晶体管的温度和磁场分布. 图 10

为通过微纳加工的方式将含有 NV 色心的金刚石转移到聚二甲基硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 上, 再进行温度的测量^[53]. 为了方便与实用性, 纳米或者微米级的含有 NV 色心的金刚石颗粒可以与光纤结合在一起, 进行芯片温度分布的测量 (见图 11)^[54].

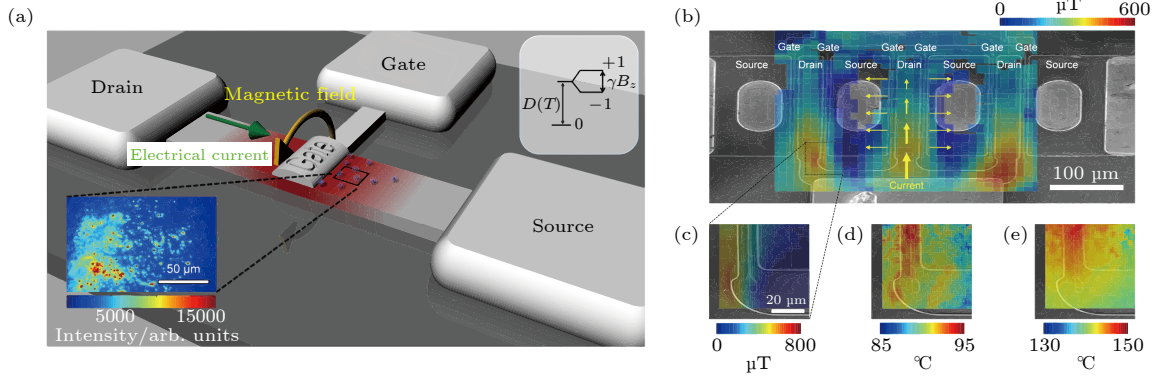


图 9 NV 色心对材料的温度和磁场进行表征^[52] (a) 测量装置示意图, 插图中的红色小点为纳米金刚石; (b) 氮化镓高电子迁移率晶体管成像示意图; (c) 高分辨率磁场测量 (功率为 290 mW); (d), (e) 功率为 1 和 1.73 W 下沟道阻挡层的温度分布

Fig. 9. Characterizing the temperature and magnetic field of the material with NV center^[52]: (a) Schematic diagram of the measurement device, and the red dots in the inset are nanodiamonds; (b) imaging schematic of a gallium nitride high-electron mobility transistor; (c) high-resolution magnetic field measurement (290 mW); (d), (e) temperature distribution of the channel stop at different powers of 1 and 1.73 W.

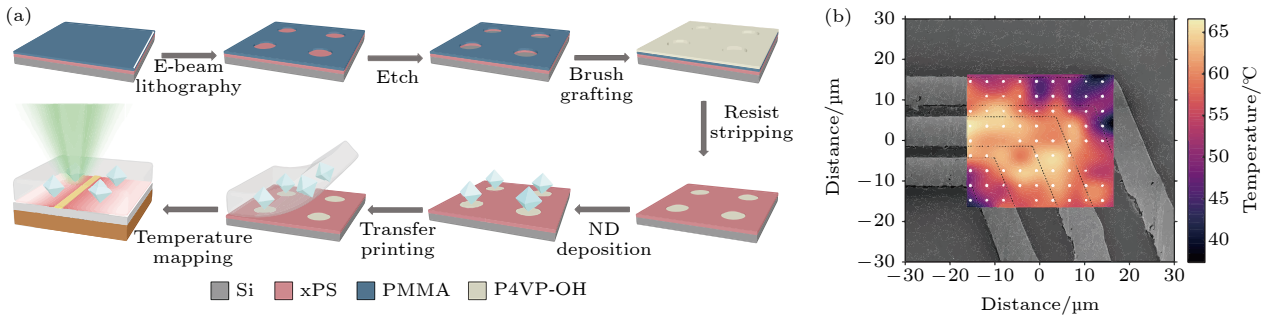


图 10 利用 PDMS 进行局部测温^[53] (a) 纳米金刚石转移到 PDMS 上的微纳加工工艺; (b) 通过 ODMR 拟合提取出温度信息, 并对温度进行重建之后的温度分布图

Fig. 10. Local temperature measurement with PDMS^[53]: (a) Processing of nanodiamond transferred to PDMS; (b) temperature distribution after extracting the temperature information by ODMR fitting and reconstructing the temperature.

3.3 热导率的测量

热导率是物质导热能力的度量, 材料的热导率往往决定着电子设备的散热能力进而限制了电子设备的小型化和性能. 除了电子设备, 生物体的热导率的研究, 可以帮助生命科学家更好地了解生物体的热源位置. 探测纳米尺度材料的热流动需要很高的空间分辨率, 可以通过把色心粘贴到原子力显微镜的针尖上, 通过加热针尖测量热的变化来推算被测物体的热导率. 由于金刚石热导率高, 响应时间短, 对被测物体的影响小, 可以用来测相变和化学反应^[33,55]. 如图 12 所示, 将金刚石色心粘在硅悬臂梁上, 硅与电极相互连接, 通过施加电流对金刚石加热实现测量. 其中, 信号的读取由共聚焦光路的光信号采集系统来完成.

4 结 论

NV 色心因具有可以通过激光初始化和读取的特性, 进而可以实现对能级和自旋量子态的精确测量, 间接地测量出温度变化, 给亚微米空间分辨率的高灵敏温度测量带来了新的一种方法. 利用 NV 色心测量温度的主要手段可以分为利用零声子线和零场劈裂两种. 利用零声子线的测温装置简单, 测温速度快, 适用于精度要求不高, 测温速度快的应用. 利用零场劈裂值测量温度, 测量精度高, 能够测量亚微米级的局部温度, 适用于精度要求较高的应用. 当前, 基于 NV 色心实现的温度测量应用还处于初期阶段, 但是 NV 色心温度传感所具有的高空间分辨、高灵敏度、高度稳定性、宽广的测温范围等特点为生命健康、电子信息等领域中的温度测量提供了一种新的方式.

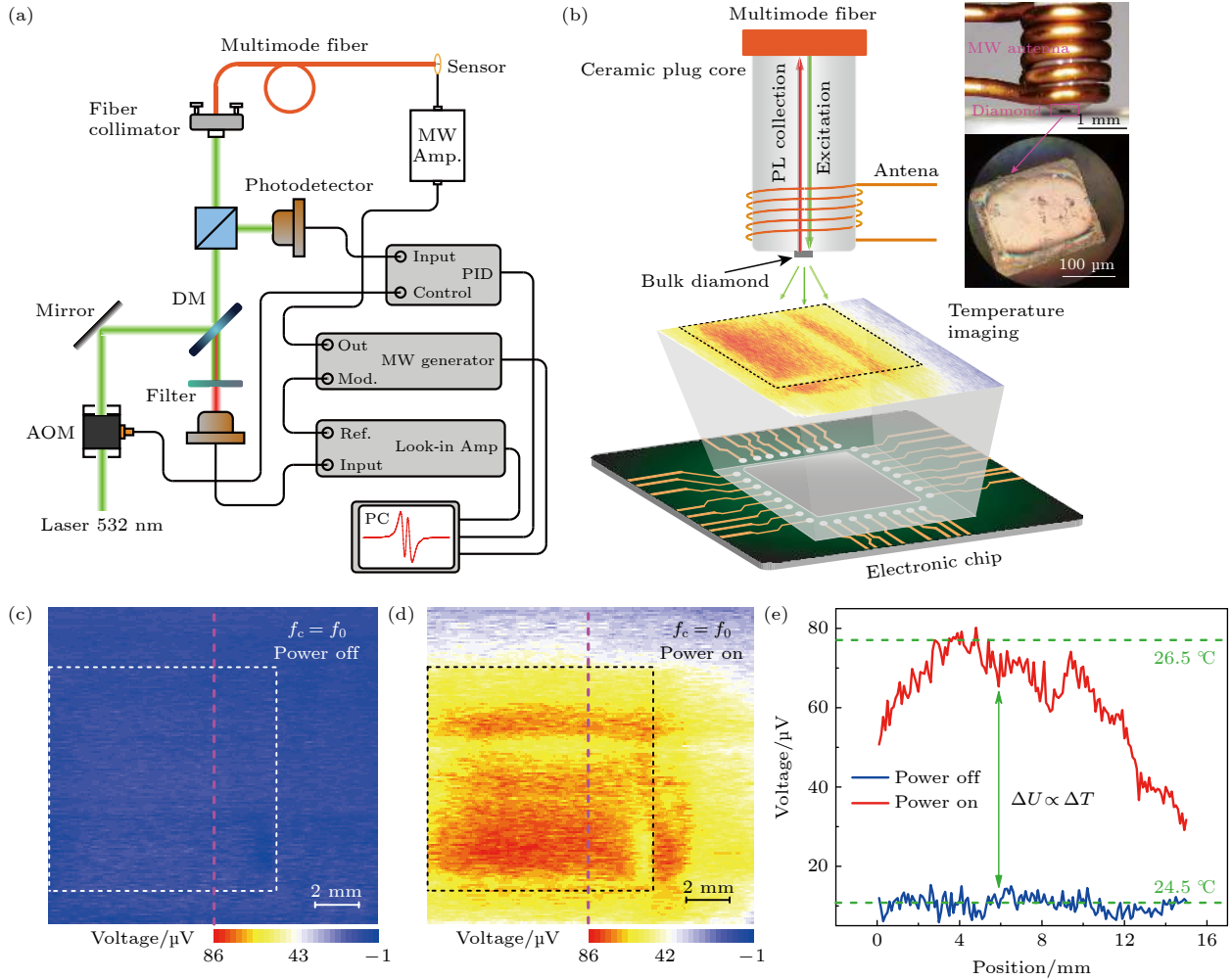


图 11 利用光纤传感对芯片温度分布进行测量^[54] (a) 测量的系统, 结合了锁相放大系统与光纤系统; (b) 色心传感装置示意图, 红色的螺旋线表示微波天线; (c), (d) 芯片未通电与通电时的温度分布图; (e) 对应于图 (c) 和图 (d) 的红色虚线测量值
 Fig. 11. Chip temperature distribution is measured using fiber optic sensing^[54]: (a) System of measurement, combining the phase-locked amplification system with the fiber optic system; (b) schematic diagram of the color center sensing device, with the red spiral lines indicating the microwave antenna; (c), (d) temperature distribution of the chip when it is powered off and on; (e) corresponds to the red dashed line measurements in panel (c) and (d).

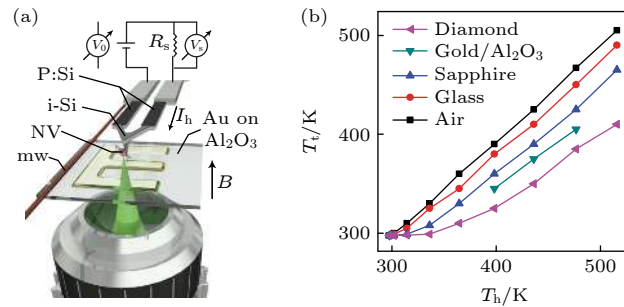


图 12 对材料热导率进行测量^[33] (a) 实验装置, 电流沿着 AFM 的悬梁臂, 通过加热悬梁臂间接加热粘在上面的金刚石色心. 色心发出的荧光通过一个高数值孔径的显微镜收集. (b) 与不同介质接触后金刚石的温度, 横坐标为加热的温度, 纵坐标为金刚石的温度
 Fig. 12. Measuring the thermal conductivity of materials^[33]. (a) Experimental setup, where current is flowing along the cantilever arm of the AFM and indirectly heats a diamond color center attached to it by heating the cantilever arm. The fluorescence emitted from NV center is collected through a microscope in a high numerical aperture. (b) Temperature of the diamond contact with different mediums. The horizontal coordinate is the temperature of heating and the vertical coordinate is the temperature of the diamond.

参考文献

- [1] van Oort E, Manson N B, Glasbeek M 1988 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** 4385
- [2] Gruber A 1997 *Science* **276** 2012
- [3] Jelezko F, Gaebel T, Popa I, Domhan M, Gruber A, Wrachtrup J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 130501
- [4] Fuchs G D, Dobrovitski V V, Hanson R, Batra A, Weis C D, Schenkel T, Awschalom D D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 117601
- [5] Neumann P, Kolesov R, Jacques V, Beck J, Tisler J, Batalov A, Rogers L, Manson N B, Balasubramanian G, Jelezko F, Wrachtrup J 2009 *New J. Phys.* **11** 013017
- [6] Childress L, Hanson R 2013 *MRS Bull.* **38** 134
- [7] Chen X, Zou C, Gong Z, Dong C, Guo G, Sun F 2015 *Light Sci. Appl.* **4** e230
- [8] Han K Y, Kim S K, Eggeling C, Hell S W 2010 *Nano Lett.* **10** 3199
- [9] Arroyo-Camejo S, Adam M P, Besbes M, Hugonin J P, Jacques V, Greffet J J, Roch J F, Hell S W, Treussart F 2013 *ACS Nano* **7** 10912
- [10] Maze J R, Stanwix P L, Hodges J S, Hong S, Taylor J M, Cappellaro P, Jiang L, Dutt M V G, Togan E, Zibrov A S, Yacoby A, Walsworth R L, Lukin M D 2008 *Nature* **455** 644
- [11] Dolde F, Fedder H, Doherty M W, Nabauer T, Rempp F, Balasubramanian G, Wolf T, Reinhard F, Hollenberg L C L, Jelezko F, Wrachtrup J 2011 *Nat. Phys.* **7** 459
- [12] Ovtartchaiyapong P, Lee K W, Myers B A, Jayich A C B 2014 *Nat. Commun.* **5** 4429
- [13] Acosta V M, Bauch E, Ledbetter M P, Waxman A, Bouchard L S, Budker D 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 070801
- [14] 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
- [15] Hayashi T, Fukuda N, Uchiyama S, Inada N 2015 *PLoS One* **10** e0117677
- [16] Jaque D, del Rosal B, Rodriguez E M, Maestro L M, Haro-Gonzalez P, Sol J G 2014 *Nanomedicine* **9** 1047
- [17] Somero G N 1995 *Annu. Rev. Physiol.* **57** 43
- [18] Suzuki M, Tseeb V, Oyama K, Ishiwata S I 2007 *Biophys. J.* **92** 2
- [19] Zohar O, Ikeda M, Shinagawa H, Inoue H, Nakamura H, Elbaum D, Alkon D L, Yoshioka T 1998 *Biophys. J.* **74** 82
- [20] Astakhov V P, Outeiro J 2019 *Importance of Temperature in Metal Cutting and Its Proper Measurement/Modeling* (Cham: Springer International Publishing) pp1–47
- [21] Shi L, Dames C, Lukes J R, Reddy P, Duda J, Cahill D G, Lee J, Marconnet A, Goodson K E, Bahk J H, Shakouri A, Prasher R S, Felts J, King W P, Han B, Bischof J C 2015 *Nanoscale and Microscale Thermophys. Eng.* **19** 127
- [22] Brites C D S, Balabhadra S, Carlos L D 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801239
- [23] Doherty M W, Acosta V M, Jarmola A, Barson M S J, Manson N B, Budker D, Hollenberg L C L 2014 *Phys. Rev. B* **90** 041201
- [24] Li C C, Gong M, Chen X D, Li S, Zhao B W, Dong Y, Guo G C, Sun F W 2017 *Diamond Relat. Mater.* **74** 119
- [25] Schirhagl R, Chang K, Loretz M, Degen C L 2014 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65** 83
- [26] Toyli D M, Christle D J, Alkauskas A, Buckley B B, Van de Walle C G, Awschalom D D 2012 *Phys. Rev. X* **2** 031001
- [27] Toyli D M, de las Casas C F, Christle D J, Dobrovitski V V, Awschalom D D 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110** 8417
- [28] Neumann P, Jakobi I, Dolde F, Burk C, Reuter R, Waldherr G, Honert J, Wolf T, Brunner A, Shim J H, Suter D, Sumiya H, Isoya J, Wrachtrup J 2013 *Nano Lett.* **13** 2738
- [29] 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
- [30] Fedotov I V, Blakley S, Serebryannikov E E, Safronov N A, Velichansky V L, Scully M O, Zheltikov A M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 261109
- [31] Kraus H, Soltamov V A, Fuchs F, Simin D, Sperlich A, Baranov P G, Astakhov G V, Dyakonov V 2015 *Sci. Rep.* **4** 5303
- [32] Plakhotnik T, Aman H, Chang H C 2015 *Nanotechnology* **26** 245501
- [33] Laraoui A, Aycock-Rizzo H, Gao Y, Lu X, Riedo E, Meriles C A 2015 *Nat. Commun.* **6** 8954
- [34] Jelezko F, Wrachtrup J 2006 *Phys. Status Solidi A* **203** 3207
- [35] Wojciechowski A M, Karadas M, Osterkamp C, Jankuhn S, Meijer J, Jelezko F, Huck A, Andersen U L 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 013502
- [36] Tzeng Y K, Tsai P C, Liu H Y, Chen O Y, Hsu H, Yee F G, Chang M S, Chang H C 2015 *Nano Lett.* **15** 3945
- [37] Wang J, Feng F, Zhang J, Chen J, Zheng Z, Guo L, Zhang W, Song X, Guo G, Fan L, Zou C, Lou L, Zhu W, Wang G 2015 *Phys. Rev. B* **91** 155404
- [38] Konzelmann P, Rendler T, Bergholm V, Zappe A, Pfannenstill V, Garsi M, Ziem F, Niethammer M, Widmann M, Lee S Y, Neumann P, Wrachtrup J 2018 *New J. Phys.* **20** 123013
- [39] Plakhotnik T, Doherty M W, Cole J H, Chapman R, Manson N B 2014 *Nano Lett.* **14** 4989
- [40] Zhang S C, Li S, Du B, Dong Y, Zheng Y, Lin H B, Zhao B W, Zhu W, Wang G Z, Chen X D, Guo G C, Sun F W 2019 *Opt. Mater. Express* **9** 4634
- [41] Wang N, Liu G Q, Leong W H, Zeng H, Feng X, Li S H, Dolde F, Fedder H, Wrachtrup J, Cui X D, Yang S, Li Q, Liu R B 2018 *Phys. Rev. X* **8** 011042
- [42] Liu C F, Leong W H, Xia K, Feng X, Finkler A, Denisenko A, Wrachtrup J, Li Q, Liu R B 2021 *National Science Review* **8** nwaa194
- [43] Hayashi K, Matsuzaki Y, Taniguchi T, Shimo-Oka T, Nakamura I, Onoda S, Ohshima T, Morishita H, Fujiwara M, Saito S, Mizuochi N 2018 *Phys. Rev. Appl.* **10** 034009
- [44] Vetrone F, Naccache R, Zamarrn A, Juarranz de la Fuente A, Sanz-Rodríguez F, Martínez Maestro L, Martín Rodríguez E, Jaque D, Garca Sol J, Capobianco J A 2010 *ACS Nano* **4** 3254
- [45] Ermakova Y G, Lanin A A, Fedotov I V, Roshchin M, Kelmanson I V, Kulik D, Bogdanova Y A, Shokhina A G, Bilan D S, Staroverov D B, Balaban P M, Fedotov A B, Sidorov-Biryukov D A, Nikitin E S, Zheltikov A M, Belousov V V 2017 *Nat. Commun.* **8** 15362
- [46] Yukawa H, Fujiwara M, Kobayashi K, Kumon Y, Miyaji K, Nishimura Y, Oshimi K, Umehara Y, Teki Y, Iwasaki T, Hatano M, Hashimoto H, Baba Y 2020 *Nanoscale Adv.* **2** 1859
- [47] Simpson D A, Morrisroe E, McCoey J M, Lombard A H, Mendis D C, Treussart F, Hall L T, Petrou S, Hollenberg L C L 2017 *ACS Nano* **11** 12077
- [48] Fujiwara M, Sun S, Dohms A, Nishimura Y, Suto K, Takezawa Y, Oshimi K, Zhao L, Sadzak N, Umehara Y, Teki Y, Komatsu N, Benson O, Shikano Y, Kage-Nakadai E 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba9636
- [49] Tsai P C, Epperla C P, Huang J S, Chen O Y, Wu C C, Chang H C 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 3025

- [50] Mamaluy D, Gao X 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 193503
[51] Yue Y, Wang X 2012 *Nano Rev.* **3** 11586
[52] Foy C, Zhang L, Trusheim M E, Bagnall K R, Walsh M, Wang E N, Englund D R 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 26525
[53] Andrich P, Li J, Liu X, Heremans F J, Nealey P F, Awschalom D D 2018 *Nano Lett.* **18** 4684
[54] Zhang S C, Dong Y, Du B, Lin H B, Li S, Zhu W, Wang G Z, Chen X D, Guo G C, Sun F W 2021 *Rev. Sci. Instrum.* **92** 044904
[55] Tétienne J P, Lombard A, Simpson D A, Ritchie C, Lu J, Mulvaney P, Hollenberg L C L 2016 *Nano Lett.* **16** 326

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Temperature sensing with nitrogen vacancy center in diamond*

Lin Hao-Bin Zhang Shao-Chun Dong Yang Zheng Yu
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 30 September 2021; revised manuscript received 26 October 2021)

Abstract

Temperature is the most intuitive and widespread in various physical quantities. Violent changes in temperature usually implies the appearing of fluctuations in physical properties of an object. Therefore, temperature is often an important indicator. With the development of science and technology, the scales in many fields are being more and more miniaturized. However, there are no mature temperature measurement systems in the case where the spatial scale is less than 10 μm . In addition to the requirement for spatial resolution, the sensor ought to exert no dramatic influence on the object to be measured. The nitrogen vacancy (NV) center in diamond is a stable luminescence defect. The measurements of its spectrum and spin state can be used to obtain the information about physical quantities near the color center, such as temperature and electro-magnetic field. Owing to its stable chemical properties and high thermal conductivity, the NV center can be applied to the noninvasive detection for nano-scale researches. It can also be used in the life field because it is non-toxic to cells. Moreover, combined with different techniques, such as optical fiber, scanning thermal microscopy, NV center can be used to measure the local temperatures in different scenarios. This review focuses on the temperature properties, the method of measuring temperature, and relevant applications of NV centers.

Keywords: nitrogen-vacancy center, quantum sensing, temperature sensing

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

DOI: 10.7498/aps.71.20211822

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFA0304504), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91850102, 12005218), and the Science Fund for Distinguished Young Scholars of Hebei Province, China (Grant No. F2019516002).

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



固态单自旋量子控制研究进展

李廷伟 荣星 杜江峰

Recent progress of quantum control in solid-state single-spin systems

Li Ting-Wei Rong Xing Du Jiang-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 060304 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211808

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211808>

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

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>

金刚石氮空位中心自旋量子调控

Quantum control of nitrogen-vacancy center in diamond

物理学报. 2018, 67(12): 120302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180755>

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>

飞秒激光直写光量子逻辑门

Femtosecond laser direct writing of optical quantum logic gates

物理学报. 2019, 68(10): 104205 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190024>

基于共振里德伯偶极-偶极相互作用的双反阻塞机制及量子逻辑门的实现

Implementation of the Rydberg double anti-blockade regime and the quantum logic gate based on resonant dipole-dipole interactions

物理学报. 2021, 70(13): 134202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210059>

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>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

固态单自旋量子控制研究进展

李廷伟¹⁾ 荣星^{1)2)†} 杜江峰¹⁾²⁾

1) (中国科学技术大学, 中国科学院微观磁共振重点实验室和物理学院, 合肥 230026)

2) (中国科学技术大学, 中国科学院量子信息与量子科技创新研究院, 合肥 230026)

(2021年9月28日收到; 2021年11月12日收到修改稿)

在量子物理领域的研究中, 量子控制是必不可少的. 精确高效的量子控制, 是利用量子系统进行实验研究的前提, 也是量子计算、量子传感等应用的基础. 金刚石氮-空位色心作为固态自旋体系在室温下相干时间长, 可用光学方法实现初始化和读出, 通过微波射频场能实现普适的量子控制, 是研究量子物理的优秀实验平台. 本文从量子控制出发介绍金刚石氮-空位色心体系在量子物理领域取得的代表性成果, 主要讨论了 1) 金刚石氮-空位色心的物理性质和量子控制原理, 2) 氮-空位色心的退相干机制, 3) 单自旋量子控制的相关应用及最近的研究进展.

关键词: 量子控制, 量子逻辑门, 金刚石氮-空位色心, 宇称时间对称性**PACS:** 03.67.Lx, 03.65.Yz, 61.72.jn, 76.70.Hb**DOI:** 10.7498/aps.71.20211808

1 引言

量子力学的诞生, 改变了人们以往对于微观世界的认识. 量子力学提供了一种全新的视角去研究微观的量子系统. 利用经典体系去模拟研究量子系统, 是有局限的. 更加直接、深入的研究, 必须在量子体系上进行. 而想要以量子系统为实验平台开展研究, 关键在于能对微观量子系统实现精准有效的量子控制. 然而由于实际物理体系无时无刻都与环境存在相互作用, 相干纠缠等量子特性极易受环境噪声影响. 因此量子态的“寿命”是有限的, 一般用相干时间来衡量. 理想的量子实验平台需要相干时间长且易于操控的系统, 固态自旋正是这样的量子体系. 固态自旋体系主要包括量子点体系和固态掺杂体系. 量子点体系中电子受到三维势阱的约束形成分立的能级结构, 这与原子中的电子结构类似, 所以量子点又称为“人造原子”. 门控量子点^[1]是一类广泛应用于量子计算领域的量子点, 它是通过在

半导体上刻蚀金属门电极, 施加电压对电子约束形成的. 门控量子点有两种量子比特的编码方式: 一种是将单量子点中电子自旋能级编码成自旋量子比特; 另一种是利用金属电极构造出双量子点结构, 把电子在双量子点中的位置编码成电荷量子比特. 通过电脉冲和微波脉冲可以分别实现对电荷量子比特和自旋量子比特的量子控制. 目前量子点中实现的单比特和两比特量子逻辑门保真度分别为 99.9%^[2] 和 98%^[3]. 磷硅体系是将 ³¹P 原子注入到 ²⁸Si 衬底中形成的固态掺杂体系, ³¹P 原子核和其上方的电子自旋构成两比特系统. 通过激光泵浦可以对核自旋和电子自旋进行初始化^[4]. 磷硅体系中通过微波和射频脉冲实现的单比特门保真度能达到 99.9% 以上, 利用电子自旋之间的交换作用能实现两比特门, 保真度达到 90%^[5]. 金刚石氮-空位 (nitrogen-vacancy, NV) 色心, 是另一种重要的固态掺杂体系. 它在室温下有很长的相干时间, 具有优秀的能级结构, 可以通过激光方便地对量子态进行极化和读出, 通过微波和射频脉冲能实现普适的

† 通信作者. E-mail: xrong@ustc.edu.cn

量子控制. 这些良好的物理性质使得 NV 色心成为量子物理领域的热点. 本文介绍 NV 色心的量子控制技术进展和在实验研究中的应用.

2 金刚石 NV 色心自旋体系

2.1 NV 色心的能级结构和光学读出

金刚石中一个碳原子被氮原子取代, 同时邻近的一个碳原子缺失所形成的晶体缺陷 (如图 1 所示), 称为氮-空位缺陷色心, 即 NV 色心 [6-9]. NV 色心具有 C_{3v} 对称性, 其对称轴沿氮原子和空位的连线方向, 称为 NV 主轴. NV 色心有两种电荷态: 中性的 NV^0 和带负电的 NV^- . 它们的能级结构和物理性质都有很大的不同, 广泛应用于量子物理领域的是带负电的 NV^- . 若无特殊说明本文中的 NV 色心均指 NV^- .

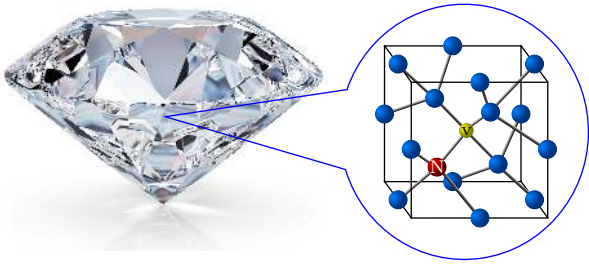


图 1 金刚石中 NV 色心结构图 [9]

Fig. 1. Schematic atomic structure of the NV center in diamond [9].

NV 色心的能级结构见图 2(a), 其中基态 3A_2 是自旋三重态, 可等效为 $S = 1$ 的电子自旋 [10,11]. 激发态 3E 也是自旋三重态, 且与基态的能级差为 1.945 eV, 对应的吸收波长为 637 nm. 除此之外还存在两个自旋单态的亚稳态 1A_2 和 1E , 它们之间的能级间隔为 1.190 eV, 对应的吸收波长为 1042 nm. 图 2(b) 是 NV 色心电子自旋基态的能级结构图. 当没有外磁场时, 电子自旋的 $|m_s = \pm 1\rangle$ 能级简并, 且与 $|m_s = 0\rangle$ 能级之间存在 $D = 2870$ MHz 的零场劈裂; 当沿主轴方向存在外磁场时, $|m_s = \pm 1\rangle$ 能级发生塞曼分裂而解除简并. 塞曼劈裂大小 $\omega_e = \gamma_e B_0$ 与沿主轴方向的磁场 B_0 成正比, γ_e 是电子自旋的旋磁比, 大小为 2.8 MHz/G ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$). 一般以基态的 $|m_s = 0\rangle$ 能级作为量子比特的 $|0\rangle$ 态, 选择 $|m_s = \pm 1\rangle$ 能级中的一个作为量子比特的 $|1\rangle$ 态, 构成 NV 色心的电子自旋量子比特. 由于与邻近 ^{13}C 和 ^{14}N 等核自旋存在耦合, NV 色心电子自旋

的基态能级会发生超精细劈裂 [12]. 类似地选取核自旋的两个能级作为量子比特的 $|0\rangle$ 态和 $|1\rangle$ 态, 构成核自旋量子比特. NV 色心电子自旋和一个邻近核自旋就组成了两比特量子系统.

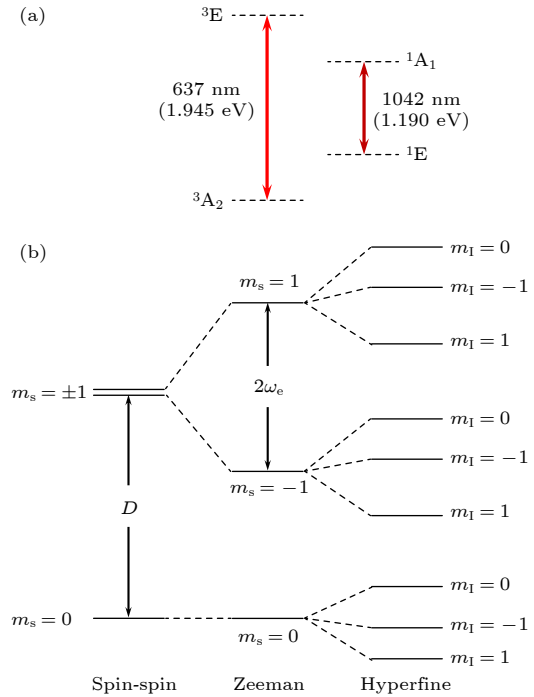


图 2 金刚石 NV 色心能级结构 [9] (a) NV 色心的基态、激发态和亚稳态; (b) NV 色心基态的精细结构和 ^{14}N 核带来的超精细结构

Fig. 2. Energy level diagram of the NV center in diamond [9]: (a) Ground state, excited state and metastable state of the NV center; (b) fine structure and hyperfine structure (caused by ^{14}N nuclear spin) of the NV center ground state.

室温下由于声子作用, NV 色心可以被 500—600 nm 波长的激光激发, 从基态跃迁到激发态. 处于激发态的 NV 色心有两种路径回到基态: 一种是通过自旋守恒的自发辐射回到基态, 同时产生波长 637—750 nm 的荧光, 称为辐射跃迁过程; 另一种是通过两个亚稳态能级 1A_2 和 1E 回到基态, 称为系间跨越 (intersystem crossing, ISC) 过程 [13]. ISC 过程自旋不守恒, 并且由于亚稳态 1A_2 和 1E 对应的吸收波长为 1042 nm, 跃迁时不会辐射产生波长 637—750 nm 的荧光光子. NV 色心处于不同的自旋态时, 两种过程发生的概率不同. 相比于处于 $|m_s = 0\rangle$ 态, NV 色心处于 $|m_s = \pm 1\rangle$ 态时通过 ISC 过程从激发态回到基态的概率更大. 在 ISC 过程中, NV 色心从激发态 3E 跃迁到自旋单态 1A_2 , 再到 1E , 最后回到基态 3A_2 . 当 NV 色心从自旋单态

${}^1\text{E}$ 跃迁到三重态的 ${}^3\text{A}_2$ 时, 落在 $|m_s = 0\rangle$ 能级和 $|m_s = \pm 1\rangle$ 能级上的概率相当^[14]. NV 色心在基态和激发态往返多个周期后, $|m_s = \pm 1\rangle$ 能级上的布居度逐渐转移到 $|m_s = 0\rangle$ 上. 当施加一束 532 nm 激光时, 处于 $|m_s = 0\rangle$ 态的 NV 色心被激发后通过辐射跃迁过程回到基态的概率更大, 在 637—750 nm 波段产生的荧光光子数比处于 $|m_s = \pm 1\rangle$ 态时更多, 因此实验上可以通过荧光强度来区分 NV 色心的电子自旋状态. 同时随着时间推移 $|m_s = \pm 1\rangle$ 能级上的布居度越来越小, 最终电子自旋被极化到 $|m_s = 0\rangle$ 态, 室温下极化率能达到 95% 以上^[15]. 这样通过激光就实现了对 NV 色心电子自旋的初始化和量子态读出.

2.2 NV 色心的自旋量子控制

单比特的两能级量子态 $|\psi\rangle = \cos\frac{\theta}{2}|0\rangle + e^{i\phi}\sin\frac{\theta}{2}|1\rangle$, 可以用 Bloch 球中的矢量表示. 而对单量子比特的普适控制, 对应于 Bloch 球中的任意旋转操作, 设转轴为 $\hat{n} = (n_x, n_y, n_z)$, 其演化算符为

$$R(\hat{n}, \theta) \equiv e^{-i\theta\hat{n}\cdot\mathbf{S}} = e^{-i\theta(n_x S_x + n_y S_y + n_z S_z)}, \quad (1)$$

其中 $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$ 是自旋算符, θ 是转角. 在 NV 色心体系中, 一般选取 $|m_s = 0\rangle$ 作为量子比特的 $|0\rangle$ 态, 选取 $|m_s = \pm 1\rangle$ 能级中的一个 (以 $|m_s = -1\rangle$ 为例), 作为量子比特的 $|1\rangle$ 态, 用微波脉冲来实现对量子比特的普适控制. 实验中 $|m_s = 0\rangle$ 和 $|m_s = \pm 1\rangle$ 的共振频率为 $D \pm \omega_e$. 外加频率接近 $D - \omega_e$ 的微波脉冲可以控制电子自旋在能级 $|m_s = 0\rangle$ 和 $|m_s = -1\rangle$ 之间的跃迁. 由于微波场幅度 ω_1 远小于零场劈裂 D 和塞曼分裂 ω_e , 微波场下 $|m_s = 0\rangle$ 和 $|m_s = +1\rangle$ 之间的跃迁可以忽略不计. 因此哈密顿量写作

$$H = 2\pi\omega_0 S_z + 2\pi\omega_1 \cos(2\pi\omega_{\text{MW}}t + \phi) S_x, \quad (2)$$

其中 $\omega_0 = D - \omega_e$ 是量子比特的共振频率; ω_1 , ω_{MW} , ϕ 分别是微波脉冲的幅度、频率和相位. 选取旋转坐标 $U = e^{-i2\pi\omega_{\text{MW}}t S_z}$, 实验中所加微波场满足旋波近似条件 $\omega_1 \ll \omega_{\text{MW}}$, 故旋转坐标系内哈密顿量可以简化为

$$H_{\text{rot}} = 2\pi(\omega_0 - \omega_{\text{MW}}) S_z + 2\pi\omega_1 (\cos\phi S_x + \sin\phi S_y), \quad (3)$$

该哈密顿量下的演化算符为 $U = e^{-iH_{\text{rot}}t}$ (取自然单位制 $\hbar = 1$). 通过调节微波脉冲的频率 ω_{MW} 、幅度 ω_1 、相位 ϕ 和时长 t , 就可以实现 Bloch 球中任意

的旋转操作 $R(\hat{n}, \theta)$, 从而实现电子自旋量子比特的普适量子控制. 同样地, 对于核自旋量子比特, 可以用射频脉冲实现普适的量子控制. 对于 NV 色心电子自旋和核自旋组成的两比特量子系统, 利用电子自旋和核自旋间固有的耦合, 通过微波和射频脉冲可以实现的普适量子控制.

3 NV 色心体系的退相干

上面的讨论中没有考虑环境的作用, 把 NV 色心看作一个理想的封闭系统. 而实际上任何物理体系都不可避免地与环境发生相互作用, 在环境噪声的影响下量子态会逐渐弛豫到环境温度下的热平衡态. NV 色心的环境噪声主要来源于和自旋热库及声子的相互作用, 其弛豫过程可以唯象地看成同时发生的两个过程^[16]. 一个是自旋角动量纵向分量的平均值 $\langle S_z \rangle$ 从初始值逐渐演化到热平衡态对应值的过程, 称为纵向弛豫, 用纵向弛豫时间 T_1 来表征. 纵向弛豫和自旋态翻转有关, 主要来自于电子自旋与声子之间的相互作用. 而电子自旋与自旋热库的耦合强度远小于其能级差, 自旋热库对纵向弛豫过程的贡献可以忽略不计. 在室温下金刚石中声子激发很弱^[17], NV 色心的纵向弛豫过程受到抑制, T_1 长达毫秒量级. 另一个过程是自旋角动量的横向分量平均值 $\langle S_x \rangle$ 和 $\langle S_y \rangle$ 逐渐衰减到零的过程, 称为横向弛豫, 用退相干时间 T_2 和退相位时间 T_2^* 表征, 二者分别对应不同的弛豫机制. 横向弛豫主要来自于 NV 色心电子自旋与周围大量电子自旋和核自旋 (自旋热库) 的相互作用. 当不考虑环境噪声时自旋量子态会在外加静磁场的作用下绕 Bloch 球中 z 轴以拉莫频率 $\omega_e = \gamma_e B_0$ 进动. 自旋热库的作用相当于在每次实验中沿主轴方向附加一个随机的局域磁场, 从而每次实验拉莫进动频率有细微的不同, 一定时间内积累的相位不再是定值, 而是满足一定的分布. 这样多次实验后 $\langle S_x \rangle$ 和 $\langle S_y \rangle$ 因为平均效应发生衰减, 并且随时间积累逐渐趋于零. 这个随机的局域磁场称为 Overhauser 场, 它导致的拉莫频率偏差记为 δ_0 . Overhauser 场中准静态成分引起的弛豫过程, 称为退相位过程, 由退相位时间 T_2^* 描述. 在退相位过程中局域磁场是准静态的, δ_0 在单次实验中保持不变, 在多次实验中满足高斯分布. 图 3(a) 是实验测得的退相位过程作用下电子自旋的自由感应衰减 (free induction

decay, FID) 曲线, 插图是实验测量的微波脉冲序列——拉姆齐序列 (Ramsey sequence)^[18]. 图中红点为实验数据点, 误差棒为实验统计标准差. 黑色实线是对实验数据的拟合结果, 黑色虚线为其对应的包络线. 根据准静态噪声模型拟合, 可以得到退相位时间 $T_2^* = 1.68(3) \mu\text{s}$ 以及对应的 δ_0 分布, 结果如图 3(b) 所示.

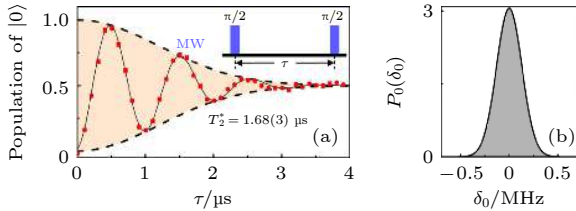


图 3 NV 色心电子自旋的退相位过程^[18] (a) 电子自旋的自由感应衰减曲线, 插图为实验脉冲序列; (b) 准静态噪声 δ_0 的分布 $P(\delta_0)$

Fig. 3. Dephasing process of the electron spin of the NV center^[18]: (a) FID of the electron spin, the inset is the experimental pulse sequence; (b) probability density distribution of δ_0 .

在拉姆齐序列中 $t = \tau/2$ 位置插入一个 π 脉冲, 则得到 Hann 回波序列. 施加 Hann 回波序列后量子态在脉冲前半段积累的相位与后半段积累的相位相互抵消, 从而消除了单次实验中准静态噪声 δ_0 带来的影响. 这时测得的相干衰减, 主要来源于 Overhauser 场的非准静态部分, 即每次实验中局域磁场的动态涨落. 这个退相干过程由 T_2 表征. T_2 一般在百微秒到毫秒量级, 远长于 $T_2^* = 1.68 \mu\text{s}$. 这说明 Overhauser 场在单次实验中动态涨落很小, NV 色心的退相干主要来自每次实验中准静态噪声 δ_0 的差异.

要实现 NV 色心电子自旋的量子控制, 需要施加微波脉冲. 因此除了 NV 色心本身的环境噪声外, 还存在操控场噪声, 主要考虑操控场强度涨落 δ_1 带来的噪声. 一般在量子控制的时间尺度内操控场涨落很小, 因此可以将操控场噪声 δ_1 看作准静态的, 且通常认为 δ_1 满足洛伦兹分布^[19]. 实验上通过测量拉比振荡衰减可以确定准静态操控场的涨落分布. 图 4(a) 是实验测得的电子自旋拉比振荡衰减曲线, 图中绿点、黑色实线和虚线分别是实验数据点、对实验点的拟合和拟合曲线的包络, 插图为实验测量的微波脉冲序列. 根据准静态操控场噪声模型对实验数据拟合, 得到特征时间 $T_2 = 73(7) \mu\text{s}$ 以及 δ_1 的分布如图 4(b).

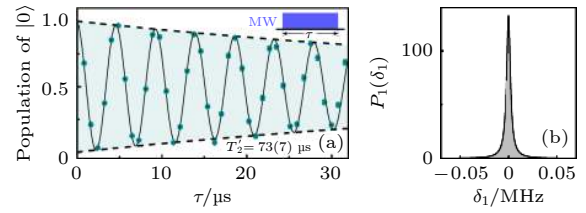


图 4 操控场噪声下 NV 色心的退相干^[18] (a) 电子自旋的拉比振荡, 插图为实验脉冲序列; (b) 准静态操控场噪声 δ_1 的分布 $P(\delta_1)$

Fig. 4. Decoherence of the NV center under control field noise^[18]: (a) Results of the nutation experiment for the electron spin, the inset is the experimental pulse sequence; (b) probability density distribution of δ_1 .

实验选取的 NV 色心的 T_1 在毫秒量级, T_2 在百微秒到毫秒量级, T_2^* , T_2 分别为 $1.68 \mu\text{s}$ 和 $73 \mu\text{s}$. 从它们的相对大小可以看出, 量子控制中主要噪声来自于准静态环境噪声 δ_0 和操控场噪声 δ_1 . 如果能对这两类噪声加以抑制, 就能够极大地延长量子态的相干时间, 实现高精度的量子控制.

4 单自旋量子控制的应用

经过多年的实验研究发展, 基于金刚石 NV 色心体系的量子控制技术已经相当成熟, 不仅能将普适量子逻辑门保真度提高到容错量子计算的阈值, 还能对时间最优问题和可编程量子控制进行深入的研究. 同时, 对于新兴的研究领域比如非厄米物理, 在 NV 色心体系上也能实现普适的非厄米量子控制. 本节将介绍基于 NV 色心体系的量子控制研究进展和应用, 包括动力学纠错门^[20]、单比特和两比特的容错量子逻辑门^[18]、时间最优量子控制^[21]、可编程量子控制^[22] 和基于宇称时间对称哈密顿量的量子控制^[23].

4.1 动力学纠错门

早期研究中, 常通过动力学解耦序列^[24-28] (如前文的 Hann 回波序列) 来延长量子态的相干时间, 所能达到的相干时间极限为 $T_{1\rho}$ ^[29]. 之后动力学解耦被用作保护量子逻辑门^[15,30,31], 通过量子逻辑门控制序列和动力学解耦序列的巧妙结合, 在实现目标量子控制的同时抑制环境噪声. 但这种方法原则上要求解耦脉冲的强度无限大, 而实际物理体系中操控强度总是有限的. 因此有研究工作基于有限操控强度设计了抑制环境噪声的量子逻辑门序

列, 即动力学纠错门^[32-36].

在各种动力学纠错门中, 研究者发现一类称为 SUPCODE (soft uniaxial positive control for orthogonal drift error) 的脉冲序列, 能够有效抑制 NV 色心中磁场涨落和自旋热库耦合带来的准静态噪声 δ_0 ^[28]. SUPCODE 序列由不止一段脉冲组成, 调节每段脉冲的幅度、相位和时长等参数, 能够像 Hann 回波序列一样使前后脉冲中准静态噪声带来的偏差相互抵消, 从而抑制准静态噪声引起的退相干, 提高量子逻辑门保真度. 下面以量子逻辑门 $R(\hat{x}, \theta) \equiv e^{-i\theta S_x}$, $\theta \in (0, \pi]$ 为例说明 SUPCODE 序列对准静态噪声的抑制效果^[20]. 考虑环境噪声强度 δ_0 远小于脉冲操控强度 ω_1 , 通过计算可知, 对于普通方波脉冲, 准静态噪声对量子逻辑门保真度的影响是二阶的; 对于由三段脉冲组成的 3-piece SUPCODE 序列, 准静态噪声对保真度的影响是四阶的; 而由五段脉冲组成的 5-piece SUPCODE 序列, 能够将准静态环境噪声对量子逻辑门保真度的影响抑制到六阶^[20]. 如果想抑制更高阶的噪声, 则序列需要更多段的脉冲提供足够的参数自由度来消除更多的噪声高阶项. 理论上通过不断增加 SUPCODE 序列的脉冲段数, 可以将准静态环境噪声对量子逻辑门的影响抑制到任意高阶.

研究者利用 NV 色心体系, 通过调节微波偏共振模拟准静态环境噪声 δ_0 , 研究和验证了 SUPCODE 序列实现的量子逻辑门保真度与 δ_0 的关系^[20]. 具体实验过程如下: 首先将 NV 色心电子自旋量子比特初始化到 $|0\rangle$ 态, 然后分别施加量子逻辑门为 $R(\hat{x}, \pi)$ 的普通方波脉冲、3-piece SUPCODE 脉冲序列和 5-piece SUPCODE 脉冲序列, 最后测量在不同环境噪声 δ_0/ω_1 下的末态保真度偏差 $\delta_f = 1 - F_s = 1 - \sqrt{\langle 1|\rho_f|1\rangle}$. 理论计算表明, 末态保真度的偏差随 δ_0/ω_1 的阶数关系 (表 1) 与量子逻辑门保真度的阶数一致, 因此可以用末态保真度来衡量对应 δ_0 噪声下量子逻辑门保真度.

表 1 不同量子逻辑门序列下末态保真度的偏差随 δ_0/ω_1 的阶数关系^[20]
Table 1. Infidelity of quantum gate for different pulses as a function of δ_0/ω_1 ^[20].

脉冲序列	末态保真度偏差
普通方波脉冲	$0.5(\delta_0/\omega_1)^2 + O(\delta_0/\omega_1)^4$
3-piece SUPCODE 脉冲	$11.1(\delta_0/\omega_1)^4 + O(\delta_0/\omega_1)^6$
5-piece SUPCODE 脉冲	$64.1(\delta_0/\omega_1)^6 + O(\delta_0/\omega_1)^8$

实验中设置微波偏共振从 1.5 MHz 到 6 MHz. 由拉姆齐脉冲实验和拉比振荡实验结果, 得到准静态环境噪声 δ_0 和操控场噪声 δ_1 分布的线宽分别为 0.03 MHz 和 0.11 MHz, 均远小于微波偏共振. 因此可以认为实验中的噪声主要来自偏共振模拟的准静态环境噪声 δ_0 . 测得不同脉冲序列下末态保真度偏差随准静态噪声 δ_0 变化如图 5 所示, 图中实线对应表 1 中的理论计算结果, 灰色虚线代表实验数据的不确定度水平. 在误差范围内, 实验数据与理论吻合, 证明了普通方波脉冲、3-piece 和 5-piece SUPCODE 脉冲序列分别将准静态噪声 δ_0 对量子逻辑门保真度的影响抑制到了二阶、四阶和六阶.

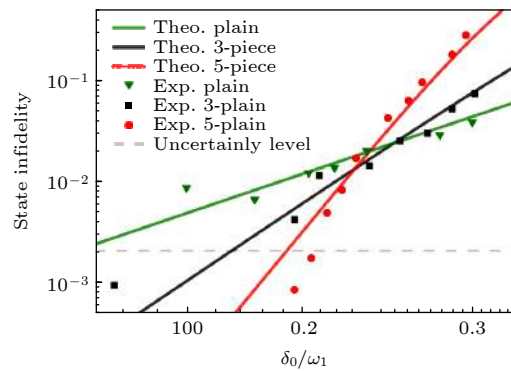


图 5 实验验证 SUPCODE 序列在实现量子逻辑门时对准静态环境噪声的抑制效果^[20]
Fig. 5. Experimental demonstration of the robustness of SUPCODE against the noise stemming from the quasistatic fluctuation of Overhauser field^[20].

实验中测得的 NV 色心的退相位时间 $T_2^* = 6.6(2) \mu\text{s}$, 拉比振荡衰减时间 $T_2' = 135(10) \mu\text{s}$. 动力学解耦序列的相干时间极限可以通过 spin-locking 序列^[29] 得到 $T_{1\rho} = 660(80) \mu\text{s}$. 如果将拉比振荡实验中的 $\pi/2$ 方波脉冲换成量子逻辑门为 $R(\hat{x}, \pi/2)$ 的 5-piece SUPCODE 脉冲序列, 就能有效抑制量子态的相干衰减. 实验测得对应相干时间为 $T_{\text{DCG}} = 690(40) \mu\text{s}$, 比方波对应相干时间 T_2' 长得多, 且在误差范围内与 $T_{1\rho}$ 相等, 说明 5-piece SUPCODE 序列实现的量子逻辑门对量子相干起到了保护作用, 并且达到了动力学解耦序列对量子相干保护的极限.

保真度是衡量量子控制准确性的一个重要指标. 5-piece SUPCODE 序列实现的量子逻辑门的保真度很高, 实验上难以直接地精确测量, 但可以通过级联的方式间接得到. 5-piece SUPCODE 序列实现的量子控制可以看作理想量子逻辑门演

化的同时进行特征时间 $T_{1\rho}$ 的弛豫过程. 由于 SUPCODE 序列时间为 $\tau_p = 5.06 \mu\text{s}$, 远小于弛豫时间 $T_{1\rho}$, 两个过程可以认为相互独立, 即量子态先进行理想量子逻辑门演化再进行相同时长的弛豫. $T_{1\rho}$ 弛豫过程可以用退极化通道描述 $\varepsilon_D(\rho_i) = pI/2 + (1-p)\rho_i$, 其中, $p = 1 - \exp(-\tau_p/T_{1\rho})$ 为单个 5-piece SUPCODE 序列的时间内 $T_{1\rho}$ 弛豫导致量子态发生错误的概率. 级联 M 个 5-piece SUPCODE 序列对应量子逻辑门保真度为 $F_M = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\exp(-M\tau_p/T_{1\rho})$. 实验上通过量子过程层析技术^[37] 确定级联 M 个 5-piece SUPCODE 序列在泡利基下的过程矩阵, 利用过程矩阵计算得到量子逻辑门保真度如图 6. 图中 M 分别取 0, 27, 54, 81, 108, 135, 黑色实线为理论给出保真度 F_M 与 M 个序列总时间 $T = M\tau_p$ 的关系, 灰色区域为 $T_{1\rho}$ 的测量不确定度导致的不确定区域. 可以看出, 实验结果与理论符合的很好. 由此模型计算, 取 $M = 1$ 得到单个 5-piece SUPCODE 序列实现的量子逻辑门保真度为 0.9961(2).

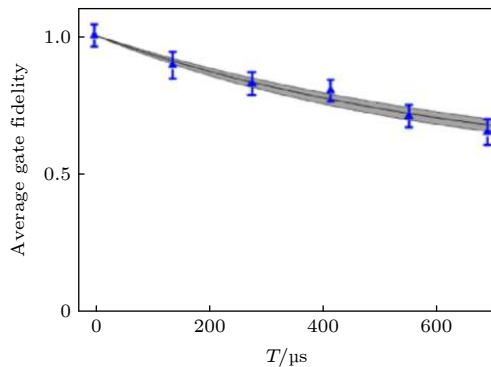


图 6 级联 5-piece SUPCODE 序列实现的量子逻辑门保真度随序列时长的关系^[20]

Fig. 6. Decay of the fidelity of 5-piece SUPCODEs^[20].

4.2 普适容错量子逻辑门

和经典计算机一样, 量子计算过程中量子比特会受到退相干噪声、操控测量噪声等因素影响发生错误. 为了保障计算结果的可靠性, 需要相应的纠错手段. 仿照经典纠错码在编码时引入冗余的思路, 如果用多个物理的量子比特编码成一个逻辑量子比特, 利用物理比特之间的关联来检测并纠正错误, 就可以将量子计算出错的概率降到任意低, 实现容错量子计算. 容错量子计算的首要条件是实现达到容错阈值的高保真度量子逻辑门. 因为在纠错

时要对物理量子比特进行一系列操作, 如果量子逻辑门的保真度低于容错阈值, 不仅达不到纠错的目的, 还可能引入额外的错误. 动力学纠错门能有效抑制量子逻辑门过程中的准静态环境噪声 δ_0 , 实现保真度为 0.9961 的单比特量子逻辑门. 然而量子逻辑门的保真度不仅受限于环境噪声 δ_0 , 还受限于操控场噪声 δ_1 . 要实现更高的量子逻辑门保真度, 就需要同时抑制这两类噪声. 本节展示了单比特容错量子逻辑门和两比特容错 CNOT 门的设计方法和实验结果.

图 7 以量子逻辑门 $R(\hat{x}, \pi/2)$ 为例展示了不同脉冲序列对环境噪声 δ_0 和操控场噪声 δ_1 抑制效果^[18]. 每个子图的下半部分为不同准静态环境噪声 δ_0 和操控场噪声 δ_1 下的量子逻辑门保真度, 黑色实线为保真度 0.9999 的等值线. 子图上半部分为对应脉冲序列, 其中上下两行代表各段脉冲的相位和转过的角度. 可以看出, 对于普通方波脉冲(图 7(a)), 仅原点附近很小的一块区域保真度大于 0.9999. 这是因为普通方波脉冲对准静态环境噪声 δ_0 和操控场噪声 δ_1 并没有特别的抑制效果, 二者对于保真度的影响都是二阶的. 而 5-piece SUPCODE 脉冲序列(图 7(b)), 能够将 δ_0 对保真度的影响抑制到六阶. 因此图中黑色实线围成的区域沿 δ_0 方向扩大, 但在 δ_1 方向是比图 7(a) 中普通方波脉冲对应的区域还要小. 这说明 5-piece SUPCODE 脉冲序列虽然能很好地抑制准静态环境噪声 δ_0 , 但受操控场噪声 δ_1 影响比普通方波脉冲还大.

图 7(c) 展示的是一种常用的能抑制操控场噪声 δ_1 的量子逻辑门的脉冲序列——BB1 (broadband number 1) 脉冲序列^[38]. BB1 脉冲序列可以将 δ_1 对保真度的影响抑制到六阶, 但 δ_0 的影响仍是二阶的. 图 7(c) 中保真度大于 0.9999 的区域沿 δ_1 方向显著增大, 但在 δ_0 方向的增大并不明显, 表明 BB1 序列对 δ_0 的抑制并不理想.

上述几种脉冲序列都只能抑制 δ_0 或 δ_1 . 想要实现对 δ_0 和 δ_1 的同时抑制, 需要设计新的量子逻辑门脉冲序列. 一个基本的思路是, 基于已有的 SUPCODE 和 BB1 等能单独抑制某项噪声的脉冲序列, 将能抑制 δ_0 的脉冲序列与能抑制 δ_1 的脉冲序列以嵌套的方式组合^[39,40]. 脉冲序列的嵌套, 指对于一个由多段方波脉冲组成的脉冲序列 A_{seq} , 每段脉冲对应的量子操作作用脉冲序列 B_{seq} 而不是普通方波脉冲来实现, 得到的新脉冲序列记为 $B_{\text{seq}} \text{in} A_{\text{seq}}$.

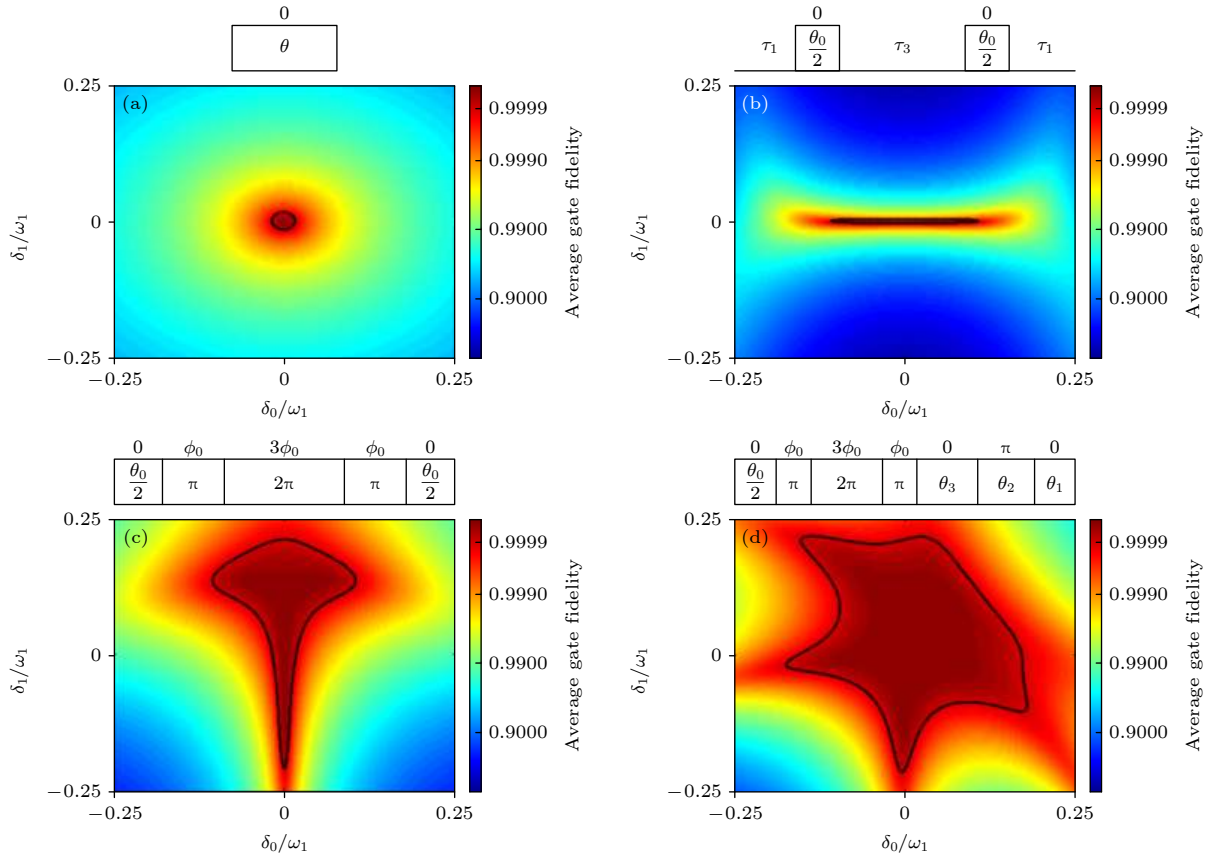


图 7 实现量子逻辑门的各种脉冲序列及在噪声影响下的保真度^[18] (a) 普通方波脉冲; (b) 5-piece SUPCODE 脉冲序列; (c) BB1 脉冲序列; (d) BB1inC 脉冲序列

Fig. 7. Pulse sequences for quantum gate and the fidelity under noises^[18]: (a) Plain pulse; (b) 5-piece SUPCODE pulse; (c) BB1 pulse; (d) BB1inC pulse.

脉冲序列 B_{seq} 称为内嵌序列, 脉冲序列 A_{seq} 称为外套序列. 然而, 将任意一个能抑制 δ_0 的序列和一个能抑制 δ_1 的序列嵌套, 并不能保证新脉冲序列同时抑制 δ_0 和 δ_1 . 比如, 将 5-piece SUPCODE 序列嵌套在 BB1 序列中, 得到的序列却不能保留 BB1 序列抑制 δ_1 的特性, δ_1 对保真度的影响依然是二阶的; 而如果将 BB1 序列嵌套在 5-piece SUPCODE 序列中, 新序列能同时将 δ_0 和 δ_1 对量子逻辑门保真度的影响抑制到四阶.

研究者尝试了多种不同外套和内嵌序列的嵌套方案, 在保证同时抑制 δ_0 和 δ_1 的前提下, 使高保真度区域尽可能大, 以保证实现的量子逻辑门保真度尽可能高. 最终选择将 BB1 序列作为内嵌序列嵌套到 CORPSE 序列中, 得到 BB1inC 序列(图 7(d)). CORPSE 序列是一种能够抑制 δ_0 的量子逻辑门组合脉冲^[41], δ_0 和 δ_1 对其保真度的影响分别是四阶和二阶. 与图 7(a) 的普通方波序列相比. 图 7(d) 中 BB1inC 脉冲序列对应的高保真度区域在 δ_0 和 δ_1 方向上都增大了很多.

实验上通过测量量子逻辑门保真度来验证各脉冲序列对于噪声的抑制效果. 由于待测逻辑门保真度都很高, 测量时受初态制备误差和测量误差的影响较大. 因此采用不受初态制备和测量误差影响的 RB (randomized benchmarking) 方法对高保真度进行精确测量^[42]. 测量时先将量子比特初始化到 $|0\rangle$ 态, 然后施加若干个随机的量子门计算单元. 每个量子门计算单元包括一个从泡利群中随机选取的泡利门和从克利福德群中选取的非泡利克利福德门, 计算单元中的量子逻辑门由待测的脉冲序列实现. 最后测量末态保真度. 因为量子门计算单元中的泡利门和克利福德门是随机选取的, 所以需要重复多次实验取保真度的平均值. 对于由 n 个量子门计算单元组成的序列, 当重复次数足够多时, 末态平均保真度 \bar{F} 与量子门计算单元个数 n 满足 $\bar{F} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(1-d)(1-2\epsilon)^n$. 其中 d 与初态制备和测量误差有关, ϵ 为单个量子逻辑门的平均出错概率. 实验上通过测量末态平均保真度随 n 的关

系并根据上式拟合,可以得到量子逻辑门的平均出错概率 ε ,则待测量子逻辑门的平均保真度为 $F_a = 1 - \varepsilon$.

图 8 是用 RB 方法对上面四种脉冲序列实现的单比特量子逻辑门保真度测量的实验结果^[18].图中深蓝色正方形、绿色三角、蓝色圆形和红色菱形分别为普通方波脉冲、5-piece SUPCODE 脉冲序列、BB1 脉冲序列和 BB1inC 脉冲序列对应的实验结果,实线为对四组实验数据的拟合结果,拟合得到的量子逻辑门的平均出错概率 ε 画在插图中.根据拟合结果,5-piece SUPCODE 脉冲序列实现的量子逻辑门平均保真度为 0.99916(8),低于普通方波脉冲对应的平均保真度 0.99968(6).这说明实验中相较于环境噪声 δ_0 ,操控场噪声 δ_1 占主导,而 5-piece SUPCODE 脉冲序列对 δ_1 的抑制效果不如普通方波脉冲,所以保真度更低.当施加能够抑制 δ_1 的 BB1 脉冲序列时,量子逻辑门的平均保真度显著提高,达到 0.999945(6),这也说明了 δ_1 噪声是量子逻辑门出错的主要因素. BB1inC 脉冲序列因为能同时抑制 δ_0 和 δ_1 ,量子逻辑门的平均保真度相较于 BB1 序列也有所提升,为 0.999952(6),达到了容错量子计算对保真度的阈值要求^[43],代表了目前固态自旋体系单比特量子逻辑门保真度的最高水平.

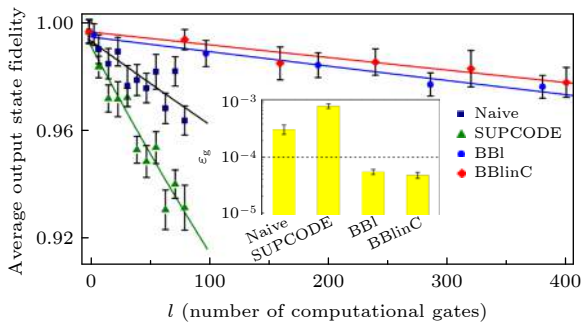


图 8 单比特量子逻辑门保真度的实验测量结果,插图为四种脉冲序列对应的量子逻辑门的出错概率 ε ^[18]
Fig. 8. Average fidelity of single-qubit gates, where the inset shows the average error per gates of the pulses^[18].

想要实现普适的容错量子控制,除了一组普适的单比特量子逻辑门外,还需要一个非平庸的两比特量子逻辑门,实验中选的是两比特 CNOT 门.为了提高两比特 CNOT 门的保真度达到容错阈值,通过改进的梯度上升算法优化组合脉冲中的参数,使得在 δ_0 和 δ_1 影响下高保真度区域尽可能大.在确

定各段脉冲的参数后,通过图 9(a)所示的量子线路图测量连续施加 N 个 CNOT 门,得到末态在 $|0,1\rangle$ 上的布居度与 N 的关系如图 9(b),其中 N 取偶数^[18].理想情况下布居度应该恒为 1,但在 δ_0 和 δ_1 影响下末态布居度会随 N 增大不断衰减.而布居度的振荡来自于实际实现的 CNOT 门与理想 CNOT 门的偏差.图中蓝色虚线是只考虑 δ_0 和 δ_1 分布的拟合结果,与实验数据偏差较大.这是因为拟合使用的超精细耦合强度 A 和共振频率 Ω 都是通过实验测量得到的,与实际值存在一定的偏差.将偏差 δA 和 $\delta\Omega$ 作为参数重新拟合,得到红线与实验结果符合的很好,对应的 CNOT 门平均保真度为 0.9920(1),达到了容错阈值.

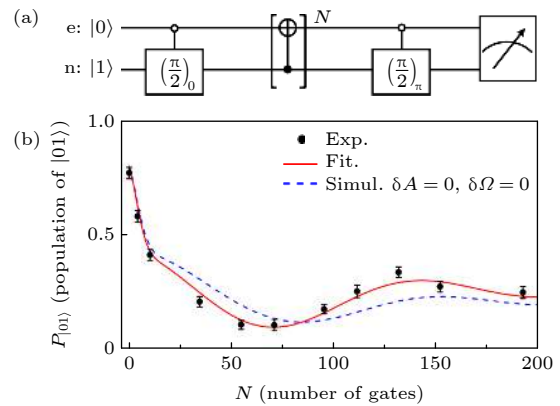


图 9 测量 CNOT 门保真度的量子线路图 (a) 和实验结果 (b)^[18]

Fig. 9. Quantum circuit diagram (a) and experimental result (b) for measuring the fidelity of CNOT gates^[18].

4.3 时间最优量子控制

在量子控制中不可避免地会受到各种噪声的影响,第 4.2 节展示了通过优化组合脉冲对抗噪声的方法能够实现高精度的量子控制.从另一个角度出发,如果能实现时间最优控制即在最短的时间内完成量子控制,不仅能在有限的相干时间内进行更多的量子操作,还能减少量子系统与环境作用的时间,提高量子控制的精度.与针对性的抑制噪声方法不同,时间最优量子控制不需要预先知道噪声相关的信息,能普适地提高量子逻辑门保真度.

量子领域的时间最优控制问题,指在系统操控强度和哈密顿量受限的情况下,如何在最短时间内实现特定的量子控制.如图 10,类比于 Zermelo 的导航问题^[44],对于给定的目标量子操作 U_F ,有很多条路径使演化算符从初始时刻的 $U(0) = I$ 变到

$U(T) = U_F$, 每条路径对应一个含时哈密顿量^[21]. 而量子操控强度有限对应导航问题中的航速有限, 哈密顿量受限在某个子空间意味着路径不能任意选取. 时间最优量子控制就是从中找出时间 T 最短的一条路径. 经典理论中对时间最优控制比如最速降线问题有比较深入的研究, 量子控制领域也有量子最速降线方程, 通过求解量子最速降线方程即可得到相应时间最优量子控制. 然而对于两比特系统乃至更高维的情况, 量子最速降线方程并没有有效的求解方法. 直到 2015 年有研究者提出了测地线方法^[45], 能对多比特系统的量子最速降线方程进行有效的数值求解. 利用这种方法在金刚石 NV 色心体系上首次实现了两比特时间最优控制^[46].

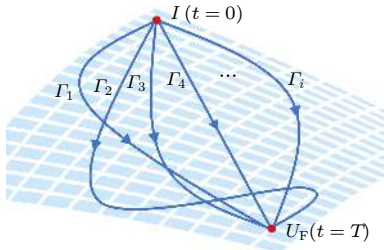


图 10 时间最优控制示意图^[21]

Fig. 10. Schematic diagram of time optimal quantum control^[21].

图 11 是利用 NV 色心体系实现单比特最优控制的实验结果, 红色代表时间最优量子控制, 蓝色代表利用欧拉转动实现的量子控制^[21]. 从图 11(a) 可看出, 对于 Bloch 球中绕 z 轴的转动操作, 由于实验中哈密顿量受限, 欧拉转动消耗的时间确实比时间最优控制所消耗的时间更多. 时间最优控制和欧拉转动实现量子控制的路径可以通过图 11(b) 给出的 $\langle S_y \rangle$ 和 $\langle S_z \rangle$ 随时间的关系来展示.

对于两比特的情况, 选取受控操作 $U(T)$: 当核自旋处于 $m_1 = |1\rangle$ 时, 电子自旋保持不变; 当核自旋处于 $m_1 = |0\rangle$ 时, 对电子自旋做 σ_y 操作. 利用选择性脉冲实现 $U(T)$ 所花费的时间为 612.4 ns, 而通过测地线方法求解量子最速降线方程, 得到的时间最优控制脉冲序列总时长为 446.1 ns, 比选择性脉冲短 166.3 ns. 图 12(a) 和图 12(b) 分别展示了在 $m_1 = |1\rangle$ 和 $m_1 = |0\rangle$ 子空间内电子自旋初态为 $|0\rangle$ 时量子态在时间最优控制下的演化路径, 左图是 Bloch 球上的演化轨迹, 右图是对应子空间内电子自旋布居度随时间的变化^[21]. 可以看出, 在 $m_1 = |1\rangle$ 子空间内, 电子自旋量子态沿一条曲折的路径最终

回到了初始位置; 而在 $m_1 = |0\rangle$ 子空间内电子自旋状态发生了翻转, 这与预期的受控操作 $U(T)$ 是一致的. 为了检验时间最优控制对噪声的抑制效果, 利用量子层析技术测出两比特时间最优控制的保真度为 0.99(1), 同样达到了容错量子计算的阈值. 在 NV 色心上首次实现的两比特时间最优控制, 不仅验证了多比特时间最优控制的可行性, 还提供一种提高量子逻辑门保真度的普适方法.

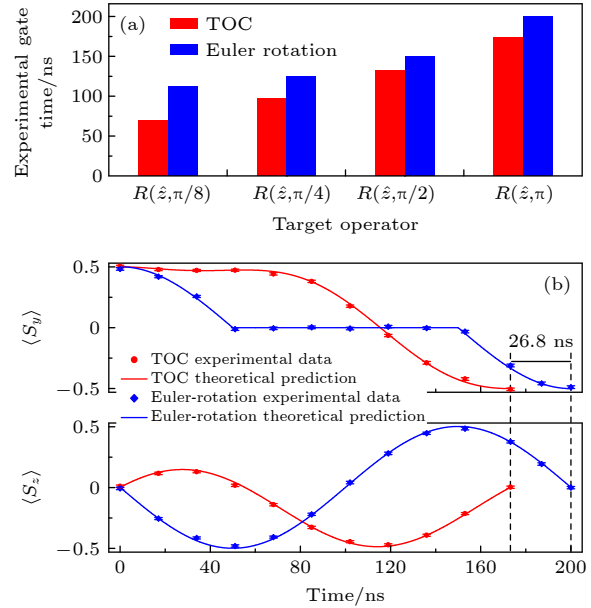


图 11 时间最优量子控制和欧拉转动实现单比特操控 $R(\hat{z}, \theta)$ 花费时间对比^[21] (a) 转角 θ 分别为 $\pi/8, \pi/4, \pi/2$ 和 π 时, 实现单比特操控 $R(\hat{z}, \theta)$ 耗时对比; (b) 时间最优量子控制和欧拉转动下量子态的演化过程

Fig. 11. Comparison on time costs for target gate operator $R(\hat{z}, \theta)$ between the derived time-optimal control (TOC) and the Euler rotations^[21]: (a) Comparison of experimental gate time for $\theta = \pi/8, \pi/4, \pi/2$, and π ; (b) state evolutions during $R(\hat{z}, \theta)$ with TOC and Euler rotation.

4.4 可编程量子控制

在经典计算机中, 硬件单元和它能实现的操作是固定的, 却能通过软件编程实现各种算法完成不同的功能, 这就是可编程控制的概念. 同样地, 人们希望实现通用量子计算机, 能在不改变物理硬件的前提下通过可编程量子控制实现各种量子算法. 然而理论上已经证明不存在完全量子的确定性的可编程量子器件^[47]. 对于概率性的可编程量子器件^[48,49], 每次量子控制的成功概率小于 1, 且需要通过测量并进行后选择操作才能判断是否成功实现目标量子控制. 而一个大型的量子线路由很多可

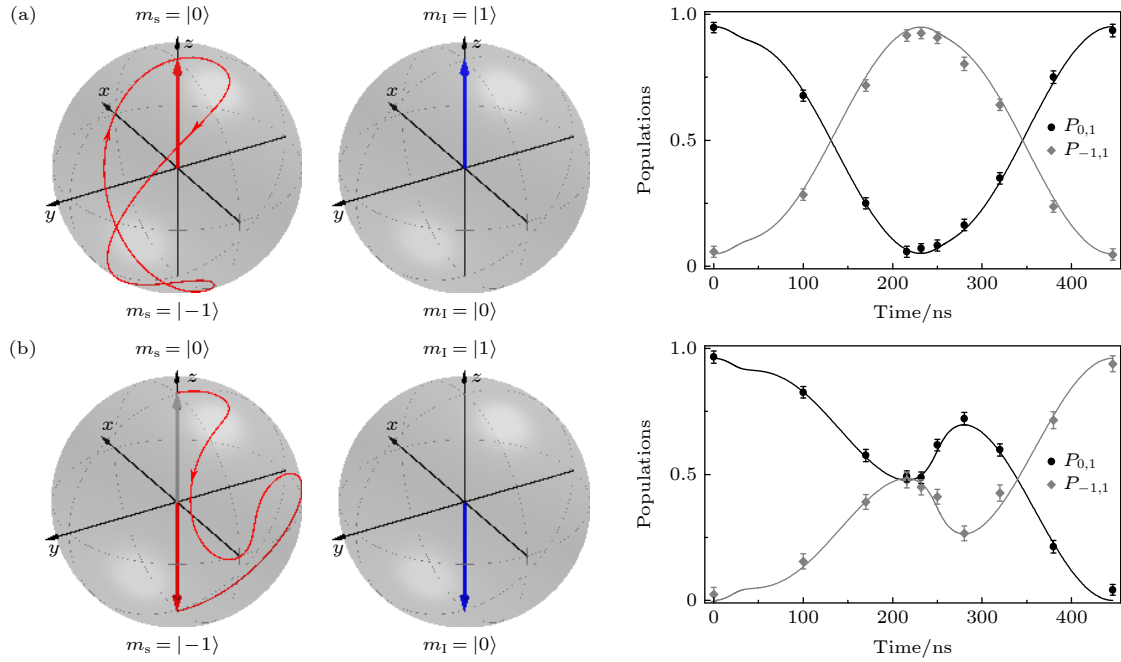


图 12 初态为 (a) $|0, 1\rangle$ 和 (b) $|0, 0\rangle$ 时量子态在两比特时间最优控制下的演化^[21]

Fig. 12. State trajectories under the two-qubit controlled- U gate by TOC with initial states (a) $|0, 1\rangle$ and (b) $|0, 0\rangle$ ^[21].

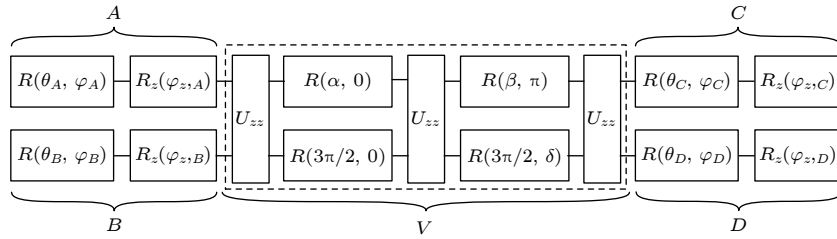


图 13 普适可编程量子逻辑线路^[22]

Fig. 13. Universal programmable quantum logic circuit^[22].

编程器件组成, 导致整个计算成功的概率趋于零而难以实际应用. 于是研究者采用与经典计算机结合的方法, 利用普适的量子线路图, 将量子算法分解成由一系列量子逻辑门, 把量子操作编码成量子逻辑门脉冲序列的时间、幅度、相位等参数, 通过经典计算机输入这些经典参数来施加不同的量子控制以完成相应的量子算法. 利用这种方法在 NV 色心体系上实现了两比特可编程量子处理器^[22], 为将来大规模的可编程量子计算打下了基础.

任意的量子算法都可以表示成普适的量子线路图, 用一组量子逻辑门实现. 根据具体物理体系能实现的量子逻辑门集合, 选择合适的量子线路图, 就能将一个完整的量子算法编码成一系列的参数. 对于两比特的情况, 单比特门和一个非平庸的两比特门就可以实现普适的量子控制. 具体而言, 一个任意两比特量子逻辑门可以分解为 3 个 CNOT

门和 15 个从集合 $\{R_x, R_z\}$ 中选取的单比特门^[50]. 在 NV 色心体系中, 实现两比特操作 $U_{zz} = e^{inS_z \otimes I_z}$ 比 CNOT 门更方便. 因此用 U_{zz} 门代替 CNOT 门, 而单比特门可以从集合 $\{R_x, R_y, R_z\}$ 中选取, 得到两比特普适量子线路如图 13^[22]. 任意的两比特操作 U 可以作分解 $U = (C \otimes D) \cdot V \cdot (A \otimes B)$, 由 3 个 U_{zz} 门和 12 个单比特门组成, 总共包含 15 个可调的参数.

量子线路图中的单比特门可以用图 14 中的脉冲实现^[22]. 对于电子自旋比特, 一段相位为 ϕ , 幅度为 ω_1 , 持续时间 $t = \theta/\omega_1$ 的微波脉冲就可以实现单比特量子操作 $R(\theta, \phi)$. 由于核自旋和电子自旋的超精细耦合, 核自旋状态不同时, 电子自旋的共振频率有一定的差别, 因此要求对电子自旋施加的微波脉冲幅度远大于超精细耦合常数, 使得微波脉冲实现的量子操作与核自旋状态无关. 而对于核自

旋比特, 由于核自旋的相干时间比电子自旋大 3 个数量级, 在操控核自旋时电子自旋会发生退相干. 因此实验中采用退相干保护逻辑门的方法, 施加图 14(b) 所示的 XY-4 序列来保护电子自旋的相干, 在 XY-4 序列脉冲的间隙内施加射频脉冲, 对核自旋实现不依赖电子自旋的单比特操作 $R(\theta, \phi)$.

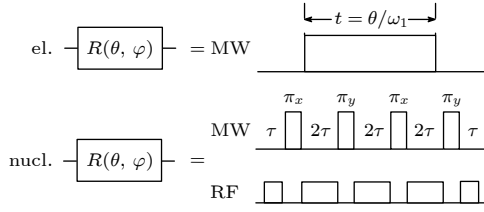


图 14 单比特门对应的脉冲^[22]

Fig. 14. Realization of the single-qubit gate^[22].

利用普适量子线路图, 在由 NV 色心构建的两比特可编程量子处理器上, 只需要修改脉冲参数就能实现任意的两比特量子算法, 在该平台上演示的两个典型量子算法: Deutsch-Jozsa 算法和 Grover 搜索算法, 成功率都超过 80%^[22].

4.5 宇称时间对称哈密顿量的量子控制

量子力学中基本假设要求可观测量用厄米算符表示, 系统的哈密顿量算符也不例外. 哈密顿量的厄米性保证了系统的本征能量为实数, 但是对于某些非厄米哈密顿量比如宇称时间 (PT) 对称哈密顿量, 在对称非破缺的情况下也具有实的能量本征值^[51]. 于是人们尝试将量子力学基本假设中的厄米性条件推广为 PT 对称条件, 以此为基础建立 PT 对称量子力学. 相关理论可以参考文献^[52–56]. 下面简单介绍背景知识.

PT 对称哈密顿量指满足对易关系 $[H_{PT}, PT]$ 等于 0 的哈密顿量 H_{PT} . 其中 P, T 为宇称算符和时间反演算符, 二者是四阶反演群的生成元, 满足 $P^2 = T^2 = I, [P, T] = 0$. 由于时间反演算符 T 是反线性算符, 虽然哈密顿量 H_{PT} 与 PT 算符对易, 但二者并不一定具有共同本征态. 考虑一个简单的两能级 PT 对称系统的哈密顿量:

$$H_{PT} = \begin{pmatrix} ir & 1 \\ 1 & -ir \end{pmatrix}, \quad (4)$$

其中 r 是实参数, 二维希尔伯特空间中 P, T 算符表示为

$$P = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, T : i \rightarrow -i. \quad (5)$$

可以验证 H_{PT} 与 PT 算符对易. H_{PT} 的本征能量为 $E = \pm\sqrt{1-r^2}$. 当参数 $|r| < 1$ 时, 本征能量为实数, 哈密顿量与 PT 算符有共同本征态, 称为 PT 对称非破缺. 特别地, 当 $r = 0$ 时, 哈密顿量是厄米的, 两个本征态正交. 而当哈密顿量是非厄米即 $r \neq 0$ 时, 两个本征态不相互正交. 当参数 $|r| > 1$ 时, 本征能量为虚数, 哈密顿量与 PT 算符不再有共同本征态, 称为 PT 对称破缺. PT 对称非破缺区域和破缺区域的交界点 $|r| = 1$ 称为奇异点. 在 PT 对称非破缺区域, 当 r 从 0 开始逐渐趋近于奇异点 $|r| = 1$ 时, 两个实本征值大小逐渐接近, 直到 $|r| = 1$ 处完全简并, 此时本征态也发生简并. 当 $|r|$ 进一步增大, PT 对称性发生破缺, 本征值变为一对共轭的虚数.

PT 对称系统由于存在奇异点这一特殊的拓扑结构以及传统厄米系统中没有的新奇物理现象, 如非厄米系统的体边对应关系^[57]、非厄米趋肤效应^[58]、非厄米拓扑相^[59]等, 引起了研究者的广泛关注. 然而通常量子体系都是厄米的, 在其中实现 PT 对称哈密顿量并不容易. 因此, 早期的实验研究主要是用经典光学体系, 通过引入耗散或者增益来模拟薛定谔方程下 PT 对称哈密顿量的演化^[60,61]. 除了光学体系, 在电路^[62–64]、微波^[65]、力学^[66]和声学^[67–69]等经典体系中都实现了对 PT 对称哈密顿量的模拟研究. 尽管在经典体系的模拟研究能很好地展示 PT 对称哈密顿量的物理性质, 但想要更深入地研究 PT 对称哈密顿量尤其是奇异点附近的奇特性质, 需要在实际的量子体系中真正实现 PT 对称哈密顿量.

2019 年有研究者提出了一种在量子系统中实现 PT 对称哈密顿量的普适方法, 并且在金刚石 NV 色心系统上进行了实验验证, 首次在单自旋体系中实现了量子态在 PT 对称哈密顿量下的演化, 观测到 PT 对称破缺现象^[23]. 同期在冷原子系综体系^[70]以及超导量子体系^[71]中也实现了 PT 对称哈密顿量, 然而二者都是通过引入耗散实现 PT 对称哈密顿量的. 耗散会极大地破坏量子态的相干, 严重局限了这种方式在非厄米相关领域研究中的应用. 而在 NV 色心体系上的实现方法是通过引入一个辅助比特, 将 PT 对称哈密顿量 H_{PT} 扩展为一个厄米哈密顿量 $H_{s,a}(t)$, 然后选取厄米系统的一个子空间, 使子空间中量子态满足非厄米哈密顿量的演化规律. 可以证明, 这种方法是普适的, 从 PT 对

称非破缺区域到 PT 对称破缺区域、乃至任意非厄米哈密顿量, 从不含时到含时哈密顿量, 都可以通过一个辅助比特实现, 且不会破坏量子系统的相干性. 这对于含有多重简并的高阶奇异点, 以及奇异点附近的拓扑性质和动力学性质的研究具有突破性的意义.

根据这种扩展的方法, (4) 式中的非厄米哈密顿量可以扩展为两比特的厄米哈密顿量 $H_{s,a}(t) = A_1(t)\sigma_x \otimes I + A_2(t)I \otimes \sigma_z + A_3(t)\sigma_y \otimes \sigma_z + A_4(t)\sigma_z \otimes \sigma_z$, 其中 $A_i(t) (i = 1, 2, 3, 4)$ 是展开系数. 为了在金刚石 NV 色心实现该哈密顿量, 选取电子自旋为系统比特, 核自旋为辅助比特, 并施加两路选择性的微波脉冲. 通过控制两路微波脉冲的幅度、频率、相位来实现对应哈密顿量演化, 最后对辅助比特沿 σ_y 本征态测量并选取 $|y-\rangle = (|0\rangle - i|1\rangle)/\sqrt{2}$ 的测量结果, 对应电子自旋演化即为 PT 对称哈密顿量 H_{PT} 下的演化. 图 15 为对应量子线路图 [23].

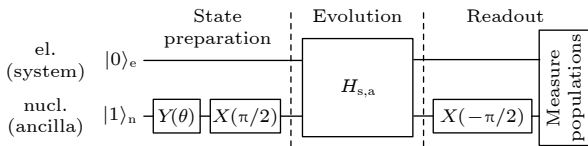


图 15 金刚石 NV 色心体系中实现 PT 对称哈密顿量的量子线路图 [23]

Fig. 15. Quantum circuit of the experiment of constructing a PT symmetric Hamiltonian in a NV center [23].

图 16(a)—图 16(d) 分别展示了 NV 色心体系中量子态在厄米哈密顿量、 PT 对称非破缺区域、奇异点处和 PT 对称破缺区域的演化 [23]. 红色实线

为理论预期, 蓝色圆点为实验结果. 可以看出, 当系统哈密顿量位于 PT 对称非破缺区域时, 量子态以一定周期在 $|0\rangle$ 态和 $|1\rangle$ 态之间振荡. 随着参数 r 从 0 逐渐增大趋向于 1, 哈密顿量由厄米趋向于奇异点, 振荡的周期不断变长. 在奇异点处, 量子态演化不再呈现周期性振荡, 而是单调衰减并最终趋向于稳态. 在 PT 对称性破缺区域, 随着 r 继续增大, 量子态衰减趋向于稳态的速率越来越快. 如果对测得的量子态演化曲线与理论计算相拟合, 可以得到 PT 对称哈密顿量能量本征值随参数 r 的关系, 与理论预言的一样. 随着参数 r 的增大, 能量本征值从实数逐渐趋于 0, 在奇异点发生简并, 再发生 PT 对称破缺变为纯虚数. 图 16 确实地从实验上观测到了 PT 对称哈密顿量破缺的过程和奇异点的存在.

5 总结与展望

本文主要从实验角度出发, 介绍了 NV 色心体系的能级结构和量子控制原理, 详细阐述了 NV 色心的退相干机制和通过抑制退相干效应来提升量子控制精度的各种方法, 以及应用 NV 色心量子控制技术在量子物理领域取得的研究成果.

经过多年的实验研究和发展, 对于 NV 色心体系的量子控制已经达到相当高的精度, 不仅能够实现高保真度的普适容错量子逻辑门和时间最优量子控制, 还能构建可编程的量子处理器, 这都为未来实现室温下大规模的可编程量子计算打下了坚

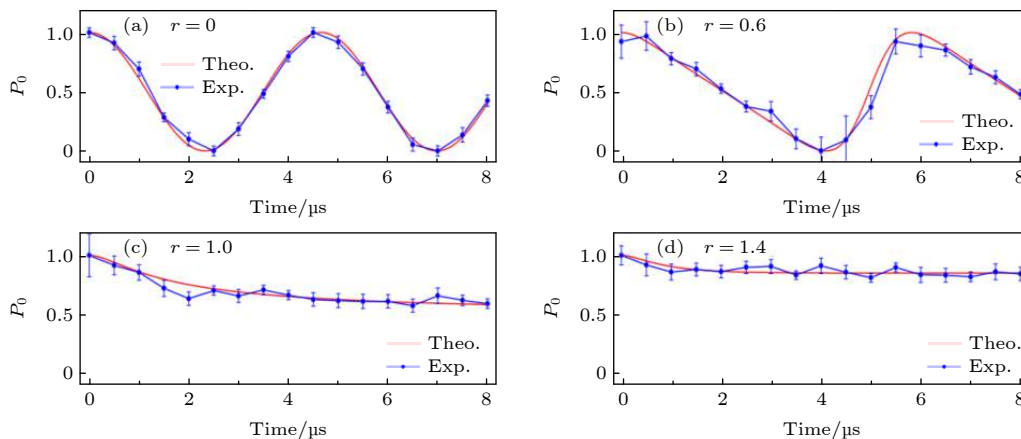


图 16 量子态在 PT 对称哈密顿量 H_{PT} 下的演化 [23] (a) $r = 0$, 厄米哈密顿量; (b) $r = 0.6$, PT 对称非破缺; (c) $r = 1.0$, 奇异点; (d) $r = 1.4$, PT 对称破缺时的情况

Fig. 16. State evolution under H_{PT} [23]. Experimental dynamics of renormalized population P_0 when $r = 0$ (a), $r = 0.6$ (b), $r = 1.0$ (c), and $r = 1.4$ (d).

实的基础. 同时, 对于新兴的物理领域如非厄米物理, 在 NV 系统上也可以通过扩展的方法对非厄米量子体系中新奇的物理现象^[72]进行观测和研究. 除此之外, NV 色心对磁场、电场、温度等物理量都十分敏感, 通过精确的量子控制可以利用 NV 色心作为纳米尺寸的探针, 对各种微小信号进行精密测量. 而非厄米系统中的奇异点, 对于参数变化具有放大作用, 因此可以用于进一步提高量子精密测量的灵敏度^[73,74]. 这种纳米尺度的高灵敏量子传感器, 在生物、化学等领域有着广泛的应用前景和巨大的潜力.

参考文献

- [1] Kastner M A 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 849
- [2] Yoneda J, Takeda K, Otsuka T, Nakajima T, Delbecq M R, Allison G, Honda T, Kodera T, Oda S, Hoshi Y, Usami N, Itoh K M, Tarucha S 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 102
- [3] Huang W, Yang C H, Chan K W, Tanttu T, Hensen B, Leon R C C, Fogarty M A, Hwang J C C, Hudson F E, Itoh K M, Morello A, Laucht A, Dzurak A S 2019 *Nature* **569** 532
- [4] Yang A, Steger M, Sekiguchi T, Thewalt M L W, Ladd T D, Itoh K M, Riemann H, Abrosimov N V, Becker P, Pohl H J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 257401
- [5] He Y, Gorman S K, Keith D, Kranz L, Keizer J G, Simmons M Y 2019 *Nature* **571** 371
- [6] Doherty M W, Manson N B, Delaney P, Jelezko F, Wrachtrup J, Hollenberg L C L 2013 *Phys. Rep.* **528** 1
- [7] Dobrovitski V V, Fuchs G D, Falk A L, Santori C, Awschalom D D 2013 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **4** 23
- [8] Rembold P, Oshnik N, Müller M M, Montangero S, Calarco T, Neu E 2020 *AVS Quantum Sci.* **2** 024701
- [9] Wu Y 2020 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [伍旸 2020 博士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]
- [10] Gali A, Fyta M, Kaxiras E 2008 *Phys. Rev. B* **77** 155206
- [11] Acosta V M, Jarmola A, Bauch E, Budker D 2010 *Phys. Rev. B* **82** 201202
- [12] Loubser J, van Wyk J 1978 *Rep. Prog. Phys.* **41** 1201
- [13] Manson N B, Harrison J P, Sellars M J 2006 *Phys. Rev. B* **74** 104303
- [14] Nizovtsev A P, Kilin S Y, Jelezko F, Popa I, Gruber A, Tietz C, Wrachtrup J 2003 *Opt. Spectrosc.* **94** 848
- [15] Van der Sar T, Wang Z H, Blok M S, Bernien H, Taminiu T H, Toyli D M, Lidar D A, Awschalom D D, Hanson R, Dobrovitski V V 2012 *Nature* **484** 82
- [16] Weil J A, Bolton J R 2007 *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications* (Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.)
- [17] Victor A C 1962 *J. Chem. Phys.* **36** 1903
- [18] Rong X, Geng J P, Shi F Z, Liu Y, Xu K B, Ma W C, Kong F, Jiang Z, Wu Y, Du J F 2015 *Nat. Commun.* **6** 8748
- [19] De Raedt H, Barbara B, Miyashita S, Michielsen K, Bertaina S, Gambarelli S 2012 *Phys. Rev. B* **85** 014408
- [20] Rong X, Geng J P, Wang Z X, Zhang Q, Ju C Y, Shi F Z, Duan C K, Du J F 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 050503
- [21] Geng J P, Wu Y, Wang X T, Xu K B, Shi F Z, Xie Y J, Rong X, Du J F 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 170501
- [22] Wu Y, Wang Y, Qin X, Rong X, Du J F 2019 *Npj Quantum Inf.* **5** 1
- [23] Wu Y, Liu W Q, Geng J P, Song X R, Ye X Y, Duan C K, Rong X, Du J F 2019 *Science* **364** 878
- [24] Viola L, Knill E, Lloyd S 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2417
- [25] Khodjasteh K, Lidar D A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 180501
- [26] Uhrig G S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 100504
- [27] Du J F, Rong X, Zhao N, Wang Y, Yang J H, Liu R B 2009 *Nature* **461** 1265
- [28] De Lange G, Wang Z H, Riste D, Dobrovitski V V, Hanson R 2010 *Science* **330** 60
- [29] Naydenov B, Dolde F, Hall L T, Shin C, Fedder H, Hollenberg L C, Jelezko F, Wrachtrup J 2011 *Phys. Rev. B* **83** 081201
- [30] Liu G Q, Po H C, Du J, Liu R B, Pan X Y 2013 *Nat. Commun.* **4** 2254
- [31] Zhang J F, Souza A M, Brandao F D, Suter D 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 050502
- [32] Khodjasteh K, Viola L 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 080501
- [33] Khodjasteh K, Lidar D A, Viola L 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 090501
- [34] West J R, Lidar D A, Fong B H, Gyure M F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 230503
- [35] Kestner J P, Wang X, Bishop L S, Barnes E, Das Sarma S 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 140502
- [36] Wang X, Bishop L S, Kestner J P, Barnes E, Sun K, Das Sarma S 2012 *Nat. Commun.* **3** 997
- [37] Nielsen M A, Chuang I L 2000 *Quantum Computing and Quantum Information* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [38] Wimperis S 1994 *J. Magn. Reson.* **109** 221
- [39] Ichikawa T, Bando M, Kondo Y, Nakahara M 2011 *Phys. Rev. A* **84** 062311
- [40] Bando M, Ichikawa T, Kondo Y, Nakahara M 2013 *J. Phys. Soc. Japan* **82** 014004
- [41] Cummins H K, Llewellyn G, Jones J A 2003 *Phys. Rev. A* **67** 042308
- [42] Knill E, Leibfried D, Reichle R, Britton J, Blakestad R B, Jost J D, Langer C, Ozeri R, Seidelin S, Wineland D J 2008 *Phys. Rev. A* **77** 012307
- [43] Fowler A G, Mariantoni M, Martinis J M, Cleland A N 2012 *Phys. Rev. A* **86** 032324
- [44] Zermelo E 1931 *Z. Angew. Math. Mech.* **11** 114
- [45] Wang X T, Allegra M, Jacobs K, Lloyd S, Lupo C, Mohseni M 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 170501
- [46] Barends R, Kelly J, Megrant A, Veitia A, Sank D, Jeffrey E, White T C, Mutus J, Fowler A G, Campbell B, Chen Y, Chen Z, Chiaro B, Dunsworth B, Neill C, O'Malley P, Roushan P, Vainsencher A, Wenner J, Korotkov A N, Cleland A N, Martinis J M 2014 *Nature* **508** 500
- [47] Nielsen M A, Chuang I L 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 321
- [48] Kim J, Cheong Y, Lee J S, Lee S 2001 *Phys. Rev. A* **65** 012302
- [49] Vidal G, Masanes L, Cirac J I 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 047905
- [50] Shende V V, Markov I L, Bullock S S 2004 *Phys. Rev. A* **69** 062321
- [51] Bender C M, Boettcher S 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 5243
- [52] Bender C M, Brody D C, Jones H F 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 270401
- [53] Bender C M 2007 *Rep. Prog. Phys.* **70** 947
- [54] Mostafazadeh A 2005 *J. Math. Phys.* **46** 102108

- [55] Dorey P, Dunning C, Lishman A, Tateo R 2009 *J. Phys. A: Math. Theor.* **42** 465302
- [56] Gong J, Wang Q 2013 *J. Phys. A: Math. Theor.* **46** 485302
- [57] Kunst F K, Edvardsson E, Budich J C, Bergholtz E J 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 026808
- [58] Song F, Yao S Y, Wang Z 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 170401
- [59] Gong Z, Ashida Y, Kawabata K, Takasan K, Higashikawa S, Ueda M 2018 *Phys. Rev. X* **8** 031079
- [60] Özdemir Ş K, Rotter S, Nori F, Yang L 2019 *Nat. Mater.* **18** 783
- [61] Miri M-A, Alù A 2019 *Science* **363** eaar7709
- [62] Bender N, Factor S, Bodyfelt J D, Ramezani H, Christodoulides D N, Ellis F M, Kottos T 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 234101
- [63] Assaworrorarit S, Yu X, Fan S 2017 *Nature* **546** 387
- [64] Choi Y, Hahn C, Yoon J W, Song S H 2018 *Nat. Commun.* **9** 2182
- [65] Bittner S, Dietz B, Günther U, Harney H L, Miski-Oglu M, Richter A, Schäfer F 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 024101
- [66] Bender C M, Berntson B K, Parker D, Samuel E 2013 *Am. J. Phys.* **81** 173
- [67] Zhu X F, Ramezani H, Shi C Z, Zhu J, Zhang X 2014 *Phys. Rev. X* **4** 031042
- [68] Popa B I, Cumber S A 2014 *Nat. Commun.* **5** 3398
- [69] Fleury R, Sounas D, Alù A 2015 *Nat. Commun.* **6** 5905
- [70] Li J M, Harter A K, Liu J, de Melo L, Joglekar Y N, Luo L 2019 *Nat. Commun.* **10** 855
- [71] Naghiloo M, Abbasi M, Joglekar Y N, Murch K W 2019 *Nat. Phys.* **15** 1232
- [72] Liu W Q, Wu Y, Duan C K, Rong X, Du J F 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 170506
- [73] Lau H K, Clerk A A 2018 *Nat. Commun.* **9** 4320
- [74] Chen C, Jin L, Liu R B 2019 *New J. Phys.* **21** 083002

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Recent progress of quantum control in solid-state single-spin systems

Li Ting-Wei¹⁾ Rong Xing^{1)2)†} Du Jiang-Feng¹⁾²⁾

1) (CAS Key Laboratory of Microscale Magnetic Resonance and School of Physical Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

2) (CAS Center for Excellence in Quantum Information and Quantum Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 28 September 2021; revised manuscript received 12 November 2021)

Abstract

In the field of quantum physics, quantum control is essential. Precise and efficient quantum control is a prerequisite for the experimental research using quantum systems, and it is also the basis for applications such as in quantum computing and quantum sensing. As a solid-state spin system, the nitrogen-vacancy (NV) center in diamond has a long coherence time at room temperature. It can be initialized and read out by optical methods, and can achieve universal quantum control through the microwave field and radio frequency fields. It is an excellent experimental platform for studying quantum physics. In this review, we introduce the recent results of quantum control in NV center and discuss the following parts: 1) the physical properties of the NV center and the realization method of quantum control, 2) the decoherence mechanism of the NV center spin qubit, and 3) the application of single-spin quantum control and relevant research progress.

Keywords: quantum control, quantum logic gate, nitrogen-vacancy center in diamond, parity-time symmetry

PACS: 03.67.Lx, 03.65.Yz, 61.72.jn, 76.70.Hb

DOI: 10.7498/aps.71.20211808

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

表面单分子量子态的探测和调控研究进展

姚杰 赵爱迪

Advances in detection and regulation of surface-supported molecular quantum states

Yao Jie Zhao Ai-Di

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 060701 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212324

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212324>

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

单分子尺度的光量子态调控与单分子电致发光研究

Single-molecule electroluminescence and its relevant latest progress

物理学报. 2018, 67(22): 223301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181718>

二维拓扑绝缘体的扫描隧道显微镜研究

Scanning tunneling microscopy study on two-dimensional topological insulators

物理学报. 2019, 68(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191631>

铁基超导体的扫描隧道显微镜研究进展

Studies of scanning tunneling spectroscopy on iron-based superconductors

物理学报. 2018, 67(20): 207401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181818>

基于原子操纵技术的人工量子结构研究

Investigation of artificial quantum structures constructed by atom manipulation

物理学报. 2021, 70(2): 020701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201501>

外电场操控单分子的偶极取向极化特性研究

Dipole orientation polarization property of single-molecule manipulated by external electric field

物理学报. 2019, 68(12): 128201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190361>

铁基超导中拓扑量子态研究进展

Research progress of topological quantum states in iron-based superconductor

物理学报. 2018, 67(20): 207101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181455>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

表面单分子量子态的探测和调控研究进展

姚杰¹⁾ 赵爱迪^{2)†}

1) (中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)

2) (上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210)

(2021年12月16日收到; 2022年1月13日收到修改稿)

单分子体系是一种典型的受限量子体系, 且由于其能级分立、轨道局域、化学拓展性强, 因而具有丰富的电子态、光子态以及自旋态, 这些分子体系中由量子力学决定的物态使得利用单分子作为未来量子信息的载体成为可能. 对单分子尺度量子态的探测和调控研究有利于我们“自下而上”精确构建量子器件. 由于单分子体系的尺寸限制, 宏观的表征手段难以对其进行精确地调控和探测. 扫描隧道显微镜具有高精度的实空间定位能力, 高分辨的成像和谱学能力, 可以实施原位的分子操纵, 还可以与多种外场和局域场表征技术联用, 是目前精确探测和调控分子尺度量子态特性的重要工具. 本文撷取这一领域较为代表性的进展, 介绍了基于扫描隧道显微学技术的表面吸附单分子及其相关结构中的量子态研究现状. 首先介绍了表面单分子体系量子态的制备手段, 然后分别重点介绍了单分子的局域磁自旋态以及单分子作为单光子源的光学特性. 对于石墨烯分子结构我们将其视为一种大分子的单分子体系, 分别从其拓扑电子态和自旋态的表征和调控两方面做了介绍. 最后总结并对单分子量子态研究未来的发展做了展望.

关键词: 扫描隧道显微镜, 单分子, 量子态, 自旋, 单光子源, 拓扑态**PACS:** 07.79.Cz, 82.37.Gk, 42.50.Dv, 73.21.-b**DOI:** 10.7498/aps.71.20212324

1 引言

分子尺度的材料和结构由于其内禀的量子化能级结构、特殊的波函数特征, 展示出了许多新颖的电子学、光学和磁学等物理性质, 并可用来制备丰富功能的器件, 如单分子开关、导线、整流器、晶体管、存储器 and 量子比特^[1,2]. 无论是沿着经典比特的逻辑思路继续研究分子尺度的量子器件, 还是开辟全新的以量子比特为基础的量子信息处理方式, 都需要我们深刻理解分子尺度量子效应, 发展新的量子设计方法与量子调控手段, 构筑新的量子器件, 最终实现信息的存储、传输与处理等多种功能. 其中, 单分子尺度结构的量子态的探测和调控是首当其冲的核心问题. 在这里, 量子态为广义的定义, 即物质处于可由某一或若干量子数描述的状态, 这

些量子态可以被用于经典的非相干信息处理, 也可以进一步被调控和用于量子相干信息处理. 分子因其原子数目远小于固体, 具有典型的分立的量子化能级, 因此, 对于分子尺度的物质而言, 其量子态主要包括: 分立能级的电子态 (量子点的分立能级即与分子的类似); 分立能级跃迁带来的光子态; 局域磁矩带来的自旋态; 其他的分立能态诸如振动态等也是量子化的. 单分子尺度的量子态探测与调控的概念, 起源于分子电子学研究热潮的兴起. 在2000—2005年左右, 得益于扫描探针显微学的发展, 使得对表面吸附单分子量子态的探测成为可能, 涌现出单分子自旋态探测、单分子发光等一批重要的研究成果. 经过十多年的发展, 这一领域虽然已经取得了长足的进步, 但也遇到了相当大的瓶颈, 面临着诸多挑战, 基于分子的量子器件的实现仍然道阻且长. 问题诸如: 已有分子不能满足实际

† 通信作者. E-mail: zhaoad@shanghaitech.edu.cn

应用的要求,需要对分子尺度量子结构进行新的设计和性能调控;基于分子的器件中分子与电极的连接不可或缺,所以需要深刻理解分子-电极之间、以及分子-环境之间的相互作用;分子量子器件在工作过程中必然伴随电荷与能量的转移,需要在分子尺度通过量子设计和调控,实现对相关电子态的激发、弛豫机制、寿命的准确了解和控制.在这篇综述中,我们将主要以表面单分子为对象,对其光子态、自旋态、电子态等的探测、表征与调控的相关研究做一下回顾,并提出一些下一步研究的设想,希望能抛砖引玉,寻找下一个突破口.

单分子量子态的探测和调控,首先面临的问题是研究手段的制约.对于单分子,通常附着于衬底,而扫描探针显微镜的发明,为探测单个分子带来了极大的契机.1981年由IBM的Binnig和Rohrer等^[3]根据量子隧穿原理发明了第一台扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)装置.1983年,他们首次利用STM观测到了Si(111)7×7重构表面的实空间原子成像^[3].这也显示出了STM极高原子分辨能力的优越性,这一发现将物质的微观状态以及原子和分子的实空间分布首次直观地展现在我们面前,使得原子和分子真实地被“看”到.之后在1990年,IBM实验室的Eigler和Schweizer^[4]在Ni(110)表面,利用STM操纵35个Xe原子,将无序的Xe原子排列成规整的IBM这3个字母,由此开创了STM强大的原子操纵能力.这一工作也为之后的原子操纵构建全新的人造量子体系^[5-8]以及人工精准调控单分子的化学反应打开了大门,激发了人们对STM原子操纵能力的研究兴趣.另外在此基础上,STM还开发出了电导谱学功能,结合STM的高分辨性能可以探测分子体系局域的电学性能,主要包括 $I-V$, dI/dV , 以及 d^2I/d^2V . $I-V$ 谱可以研究单分子的输运性质.而 dI/dV 谱以及图反映了电子结构和局域态密度分布,可以用来研究分子的电子结构. d^2I/d^2V 谱是根据电子的非弹性隧穿原理得到的,可以用来研究化学键的振动模等信息^[9,10],以及自旋激发信息^[11,12].例如Yu等^[13]就利用 dI/dV 研究了分子轨道的纠缠态,而Ho等^[14,15]则利用 d^2I/d^2V 谱分辨出了单个分子的内部化学键结构以及分子间成键的化学键结构.为了进一步丰富STM的探测范围以及提高STM的分辨率,可以功能化STM的针尖.例如在STM尖端吸附1个CO分子,可以使得尖端更

尖锐,提高STM的分辨率,另外通过针尖吸附1个磁性分子或者原子,可以实现对样品磁性自旋的探测^[16-19].例如最近Czap等^[11,12]通过在STM针尖吸附1个磁性的二茂镍分子,并用二茂镍分子功能化的STM针尖再去扫描二茂镍单分子,实现了对二茂镍单分子自旋振动激发态和自旋交换相互作用的探测.

上述研究表明,STM已经成为了目前研究表面单分子量子态最强有力的工具.除了STM外,目前对于单分子量子态的探测手段还有非接触式的原子力显微镜(NC-AFM)^[20-23]、太赫兹-扫描隧道显微镜(THz-STM)^[24-28]、针尖增强拉曼光谱(TERS)^[29-33]、STM诱导发光技术(STML)^[34-38]以及电子自旋共振(ESR)^[39-41]等方法.而这些方法多在基于STM技术升级发展而来,需要与STM一起联用.目前研究分子尺度的量子态主要以金属配位的酞菁分子和石墨烯纳米带这两类体系为载体,本文主要介绍基于STM技术这两类体系中分子尺度量子态的探测和调控的研究进展,将先从表面单分子量子态体系的制备开始展开,再从单分子的光学性质和单分子的磁性自旋量子态以及最近兴起的石墨烯类分子的拓扑态和自旋态三方面重点介绍单分子体系的量子态探测和调控.

2 表面单分子量子态体系的制备

单分子体系的量子态可从制备、调控、表征三个方面进行介绍,如图1所示,这里制备方法有STM原位操纵和表面反应化学合成两种,单分子量子态整体可分为电子态^[13,42]、光子态^[43]及自旋态^[44,45]三种,且对其单分子量子态的调控也主要针对这三种,其电子态、光子态、自旋态可以通过STM, THz-STM, NC-AFM, ESR-STM, TESRS, STML等手段进行表征.化学合成的分子在自由空间中本身就有可能具有优越的量子特性,但当分子置于表面上后,其量子态的保持和探测往往并不容易,这其中最大的问题就来自于衬底与其相互作用会改变分子的量子特性.因此,表面单分子量子态体系的有效制备和获取是进一步探测和调控的前提.目前,制备合适的表面单分子量子态体系主要有原位操纵和表面化学合成两大路线,分别对应于传统材料的“自上而下”和“自下而上”制备方法.

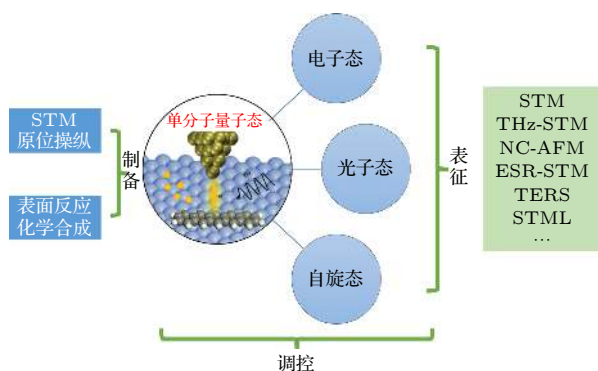


图 1 表面单分子结构的量子态的制备、表征与调控的研究示意图

Fig. 1. Schematic of the research on the synthesis, characterization and manipulation of the quantum states of surface-supported single molecular structures.

2.1 STM 原位操纵

STM 本质上是一种原位的近乎接触式的探测手段, 可以就近实现对分子的操纵. 因此, 在 STM 发明后的十多年里, 人们已经发展出了多种原位操纵的手段. 比如机械操纵, 通过控制针尖来拖曳或推动分子. 最近的研究已经可以通过机械操纵的方法制备出多自旋耦合的人造单分子结构^[46,47], 演示了量子态的静态耦合. 除了机械操纵外, 通过针尖发射电子来“切割”和“焊接”分子中的特定基团, 即电操纵, 也已经被广泛用于实现对分子的改性, 进而实现对具有可观测量子态的表面单分子结构的制备. 2005 年, Zhao 等^[48] 利用针尖对吸附于

Au(111) 表面 CoPc 分子进行“切割”, 实现了其中 Co 离子 d 轨道中 1/2 自旋态的恢复. CoPc 分子如图 2(a) 所示, 从 dI/dV 谱上可看出吸附在 Au(111) 表面的钴酞菁分子没有近藤效应 (图 2(c) 黑色线). 用扫描隧道显微镜尖端的电压脉冲从分子上切下 8 个氢原子 (图 2(b)), 使该分子的 4 个轨道与金基底发生化学键合. 这种人工分子结构恢复了局域自旋, 从 dI/dV 谱上可看出在费米表面附近观察到了明显的近藤共振 (图 2(c) d-CoPc)^[48]. 通过这种方法首次实现了对单个分子自旋态的调控. 类似的方法 Li 等^[49] 也在 FePc 上实现, 利用分子手术切除了 FePc 8 个瓣上的 H 原子. 不同的是, 在切除之前, 在 dI/dV 谱上观察到近藤共振, 而切除最外层的 8 个氢原子后, dI/dV 谱特征变为双台阶结构, 反映了分子自旋态的非弹性转变.

2.2 表面分子原位合成

STM 原位操纵虽然可以非常有目的地针对特定的局域化学键和基团进行操纵, 但其效率很低, 难以实现大规模的制备. 2010 年左右, 在表面直接合成分子 (on-surface synthesis) 的化学路线实现了重大的突破. Cai 等^[50] 利用“自下而上”的方法, 通过小分子前驱体在金属表面反应辅助条件下合成了石墨烯纳米带. 这种方法利用设计好的分子前驱体在金属单晶表面进行化学合成石墨烯分子结构, 可以实现对石墨烯分子结构原子级别的精确控

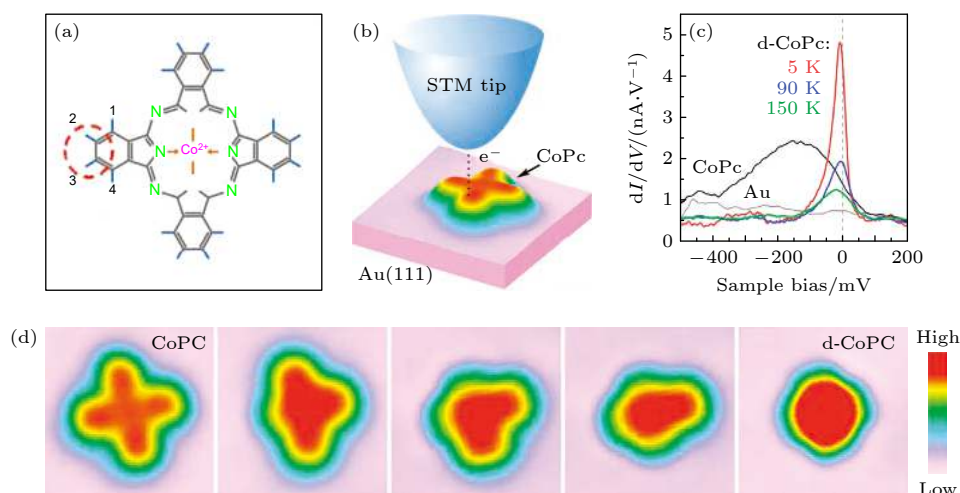


图 2 (a) CoPc 的结构模型, 在实验中, 1 个瓣的氢原子 2 和 3 被解离; (b) STM 电流引起的脱氢示意图; (c) 不同温度下 CoPc 和脱氢 CoPc(d-CoPc) 的 dI/dV 谱; (d) STM 图像显示了连续尖端诱导的 CoPc 在 Au(111) 上的脱氢^[48]

Fig. 2. (a) Structural formula of the CoPc. Hydrogen atoms 2 and 3 of one lobe were dissociated in the experiments. (b) Diagram of the dehydrogenation induced by the STM current. (c) dI/dV spectra of CoPc and dehydrogenated CoPc (d-CoPc) at different temperatures. (d) STM images showing the sequential tip-induced dehydrogenation of a CoPc on Au(111)^[48].

制. 而且这种方法制备出的石墨烯分子结构质量高无杂质, 有利于对石墨烯分子结构的性质探测. 通过选取不同的前驱体, 还可以合成不同类型的石墨烯分子结构. 此方法中, 首先通过设计和合成前驱体小分子, 然后将前驱体小分子通过热蒸发的方式蒸镀到金属表面, 例如 Au(111) 或 Ag(111) 表面. 退火到一定温度, 经过热活化后脱卤和乌尔曼偶联等反应后环化脱氢 (cyclodehydrogenation) 形成聚合的石墨烯分子纳米结构, 用设计好的分子前驱体来进行精确控制“自下而上”地生长^[51–58]. 图 3 展示了合成具有不同手性石墨烯纳米带 (chGNRs) 的具体方法, 包括所使用的前驱体小分子、合成路线, 以及产物的 STM 图像^[59].

3 单分子光子态的探测和表征

单分子光子态的探测和表征主要指利用单分子的量子特性使其作为单光子源的探测和表征研

究. 单分子具有分立的能级、确定的几何构型, 这些与量子点都极为相似, 而且单分子还天然具有全同性, 使其发光特性具有极佳的一致性. 单光子源毫无疑问是构建量子计算、量子密码、量子存储以及量子信息通信的核心^[60–67]. 如何制备可控稳定高效的单光子源一直是量子光学追求的重要目标之一. 相比于稀土离子^[68,69]、量子点^[70–72]、色心体系^[73]的单光子源, 单分子体系的单光子源发光频率丰富、量子产率高、室温操作且易于集成. 早在 2000 年 Lounis 和 Moerner^[60] 就利用脉冲激光激发固体中单个分子实现了可控的单光子源. 这种方法触发单个光子产生的速率很高, 与其他单光子源相比, 具有简单、室温操作且可升级空间大的优势. 因此单分子发光体系非常有潜力用来构建稳定可控且高效的单光子源. 而基于 STM 电流诱导的单分子发光, 可以将 STM 的空间分辨以及强大的对分子的操纵能力运用到诱导分子发光中, 是目前为止单分子发光研究的最主要手段.

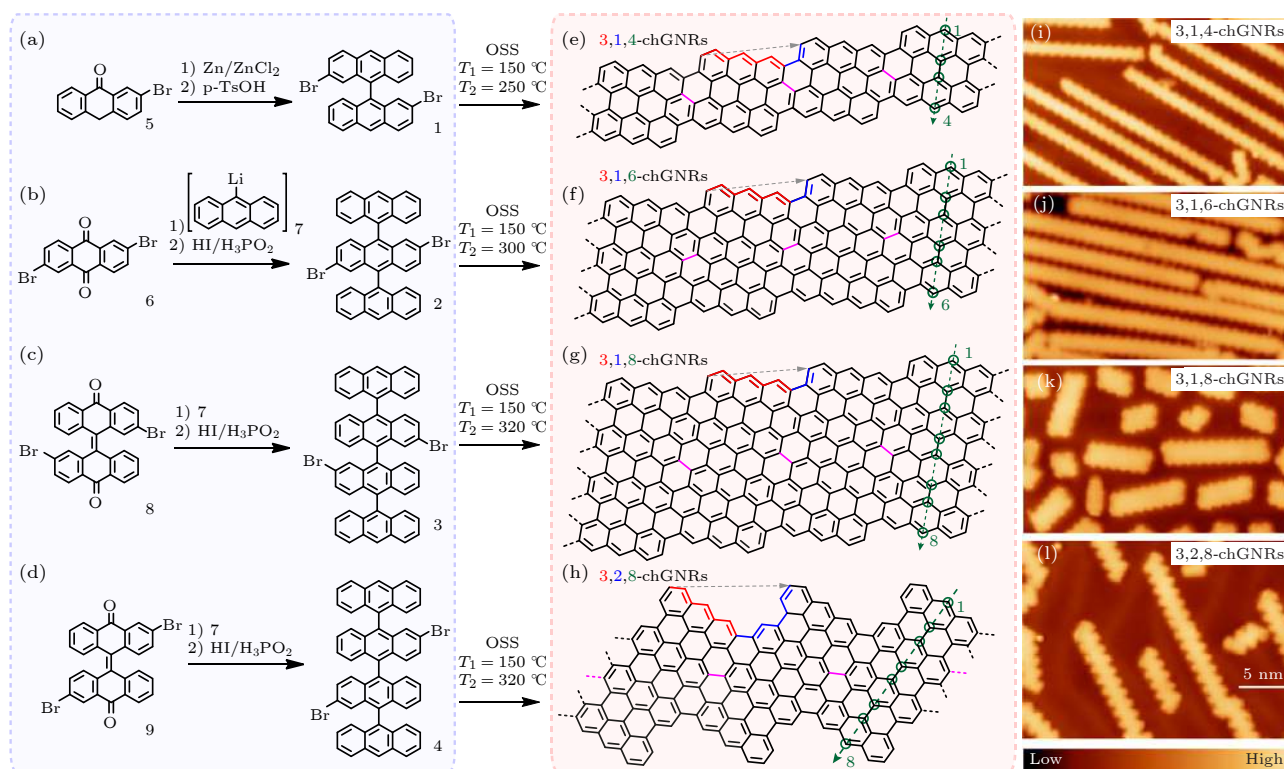


图 3 结合溶液和表面合成 chGNRs 的方法 (a)–(d) 溶液法合成不同原子宽度 3, 1, w-chGNRs 的分子前驱体 1, 2, 3 和 3, 2, 8-chGNRs 的前驱体 4; (e)–(h) 利用 4 种分子前驱体分别靶向 chGNRs 的化学结构; (i)–(l) 在 Au(111) 表面合成 chGNRs 的 STM 图像^[59]

Fig. 3. Synthetic strategy to produce chGNRs combining solution and on-surface synthesis: (a)–(d) Solution synthesis protocols for producing molecular precursors 1, 2, 3, for the synthesis of 3, 1, w-chGNRs with different widths, and precursor 4 for 3, 2, 8-chGNRs; (e)–(h) targeted chemical structures of chGNRs by using the four molecular precursors in (a)–(d), respectively; (i)–(l) STM overview images of the chGNRs formed on a Au(111) surface^[59].

在这里我们重点介绍运用扫描隧道显微镜实现的电致发光和光致发光. 在用 STM 对单分子进行发光研究的时候, 一般常选择金、银、铜作为基本衬底, 同时为了防止荧光淬灭, 还需要让金属衬底和单分子脱耦合. 实验中最常用的方法是在基本金属衬底上再通过热蒸发的方式生长 NaCl 薄膜作为脱耦合的衬底, NaCl 薄膜的层数可以根据实验的需要自由控制.

3.1 单分子电致发光

目前对于单分子电致发光的研究主要有分为两种途径, 一种是基于微纳加工, 采用微纳电极直接对单分子施加电流作用从而使其发光 [74]. 另一种是采用 STM 技术, 用隧穿电子诱导单分子发光 [75,76]. 而鉴于 STM 的实空间分辨能力以及其独特的可以对单分子进行操纵的能力, 采用 STM 诱导的电致发光, 更能从根本上研究单分子电致发光的机理. 例如 Svec 研究小组 [77,78] 采用 CO 功能化 STM 针尖后同时进行了针尖增强光子探测和高分辨率原子力成像, 将 NC-AFM, STM 及单分子电致发光有机结合, 以及通过 STM 对 CuPc 分子的操纵, 使其位于 Na⁺或 Cl⁻离子的中心, 进而操控单个 CuPc 分子的双激子态的能量变化. 这些实验研究都展现了 STM 对于研究单分子电致发光的独特优势.

电致发光机制中一个重要的现象为上转换发光. 上转换电致发光是一种发射的光子能量高于激发电子能量的现象, 其在激光信息技术、红外探测、生物医学等领域有巨大的应用前景. 虽然在 STM 隧道结内的上转换电致发光早期研究中已经提出了代表性机制, 包括分子间三重态湮灭 [79–81] 和分子振动辅助等离激元泵浦 [34,82]. 然而, 早期的这些观察都是在分子多层膜上进行的, 阻碍了竞争机制的潜在分化和主导机制的识别. 2019 年 Chen 等 [83] 通过在银衬底上利用 NaCl 薄膜作为脱耦合层, 在其上沉积了酞菁分子, 并结合 STM 系统构建出酞菁单分子电致发光体系 (如图 4(d)). 该工作在单分子水平上观测到电致上转换发光现象, 有力排除了此前对这类体系中上转换机制的一些猜测. Q_x (1.81 eV 单线态) 峰值的强度在不同的偏压区呈现出 3 个明显的逐步增加, 表明不同的物理过程占主导地位. 以此为基础的理论分析进一步表明, 两种不同的分子激发机制——非弹性电子散射

和载流子注入以及之间的微妙竞争导致了不同偏压区域不同的发光现象. 基于对上述两种激发机制以及对系统其他潜在激发态的定量分析, 首次提出了以自旋三重态作为中间过渡态, 同时结合非弹性电子散射和载流子注入两种激发过程的单分子上转换发光机制 [83]. 紧接着, 他们又在多个单分子相干偶极体系中, 发现了单光子的超辐射. 在 Ag(100) 衬底上, 利用 NaCl 薄膜作为脱耦合层, 同时利用 STM 的单分子操纵能力, 构建了由从 2 到 12 个非键合的酞菁分子链 (如图 4(a)), 并且研究了这些分子链体系通过局域隧穿电子激发的发光特性以及随链长变化发光特性的演化 [84]. 随着分子单体数目的增加, 超辐射模式的峰位红移, 且峰宽变窄. 能量分辨的光子图可以反映出不同排布方式的偶极相互作用信息. 对分子链的超辐射模式进行空间上的量子产率表征, 可得到超辐射模式的光子图. 共线同相的超辐射模式的能量分辨光子图表现出中间暗两边亮的哑铃形状图案 (图 4(b)). 这种只有中间 1 个节点的图案, 说明 Chen 等 [84] 构造的分子链在被电子激发后形成的是 1 个耦合体系, 测量的超辐射模式对应的离域激子态存在于整个分子链上. 更为有意思的是, 在分子链的辐射最强点测量了辐射光子的二阶相干函数, 发现超辐射具有单光子特性 (如图 4(c)). 这也证明整个分子链处于单激子态, 必须被当作单一的量子体系来看待. 当分子链体系中的 1 个分子被局域电子激发后, 激发能会迅速地离域到整个分子链, 形成单激子超辐射态, 进而产生单光子超辐射现象. 该实验研究揭示了分子集体态的光学性质及其与分子尺度局域等离激元的相互作用. 另外分子链超辐射模式的单光子辐射特性使得其可以作为单光子光源应用在量子计算和量子存储中 [83]. 这一研究成果表明少数分子的聚集体也有望和单分子一样作为单量子体系用于量子光学等应用中.

3.2 单分子光致发光

尽管 STM 诱导的单分子电致发光是一种独特而强大的研究光激发的技术, 但它在激发过程中难以精确地选择性激发特定的分子能级. 与光谱学中使用的可调谐激光器相比, 隧穿电子的能量不是非常明确而且其能量也并非单色, 这使得利用 STM 隧穿电流选择性地激发单个量子态变得特别困难. 这阻碍了对单个激发态内在特征 (如能级和线宽)

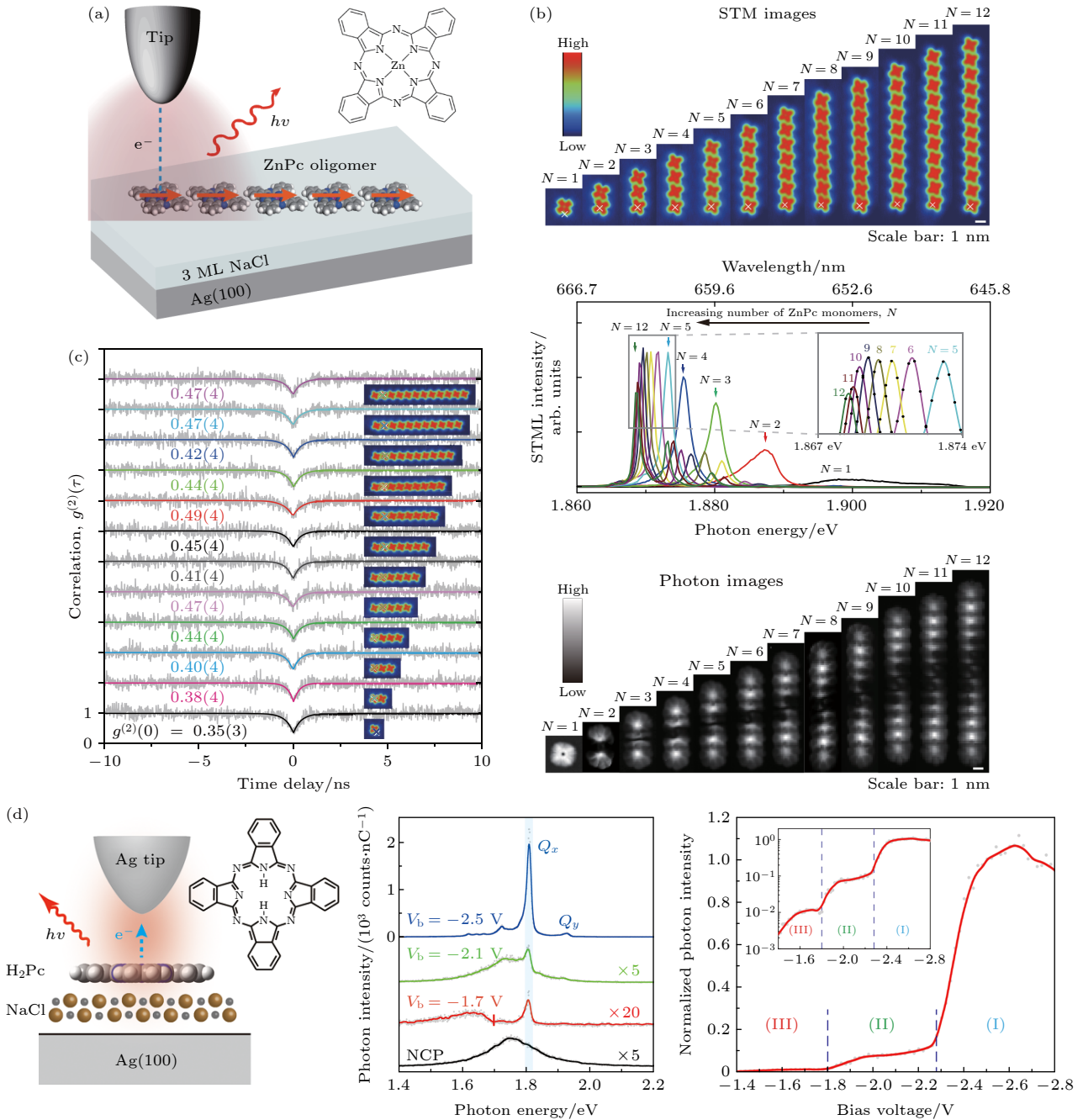


图 4 (a) 诱导分子链发光的 STML 示意图^[84]; (b) 多达 12 个单体 ZnPc 分子链的 STM 形貌图, 不同分子链的典型 STML 谱, ZnPc 链超辐射态的实验光子图像^[84]; (c) 不同长度的分子链光子发射的二阶相关函数测量结果^[84]; (d) STM 诱导的单分子发光示意图, 右边是分子结构的俯视图; 不同偏置电压下单个 H₂Pc 分子的电致发光光谱; 恒定电流下 Q_x 峰的归一化偏置电压和光强依赖关系图, 对数图在插图中^[83].

Fig. 4. (a) Schematic of STML from ZnPc molecular chains^[84]. (b) STM images of ZnPc molecular chains of up to 12 monomers, typical STML spectrum of different molecular chains, experimental photon images for the superradiant states of the ZnPc chains^[84]. (c) Second-order correlation functions $g^{(2)}(\tau)$ for different ZnPc chains^[84]. (d) Schematic of the STM-induced single-molecule emission. A top view of the molecular structure is given on the right. Electroluminescence spectra from a single H₂Pc molecule at different bias voltages. Normalized bias-dependent intensity of the Q_x peak at a constant current, with the logarithmic plot shown in the inset^[83].

的解释, 以及对后续动态过程中由一种态到另一种态转变过程的描述. 如果能利用 STM 实现光致发光, 将能使光致发光的分辨率提高到新的台阶. Yang 等^[85] 通过使用经过特殊修饰后的 STM 针尖

和金属衬底构造出 1 个纳腔, 并用激光激发其内部的等离激元场 (图 5(a)), 高度局域的等离激元场使得单分子发射光子并且再次与等离激元场耦合至远场. ZnPc 单分子的光子图中呈现出明显的中间

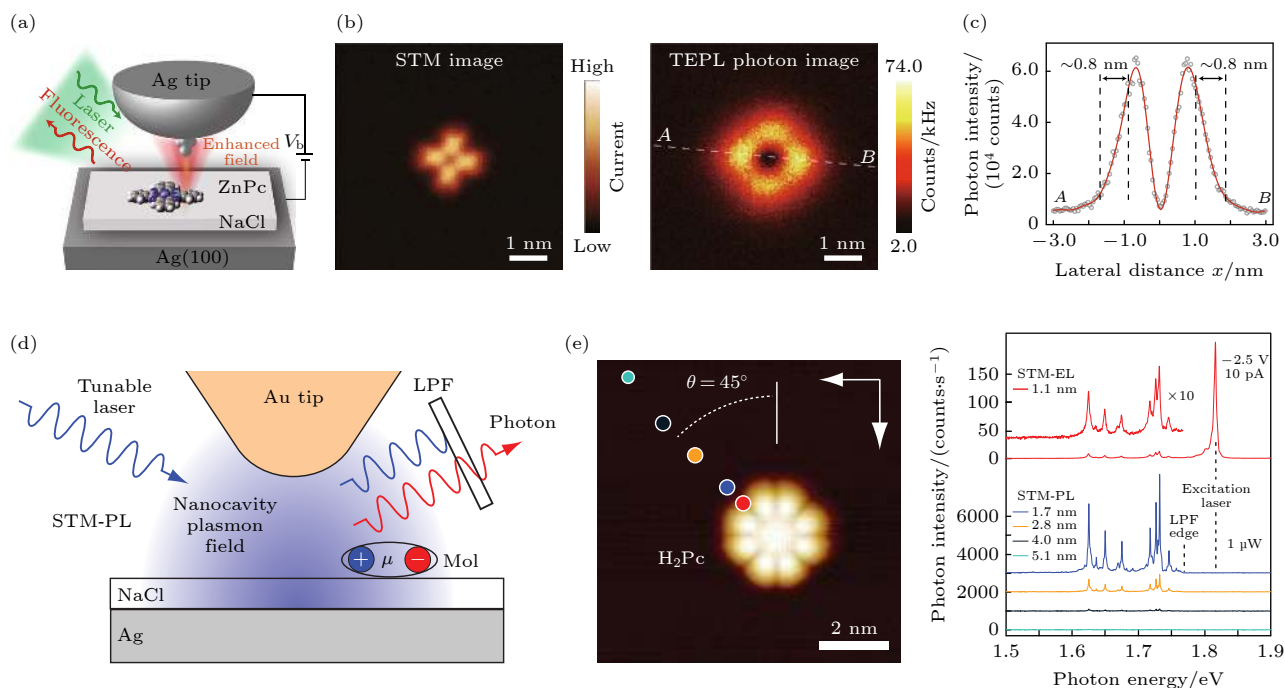


图 5 (a) 针尖增强光致发光实验模型^[85]; (b) ZnPC 分子的 STM 图 (左) 和光子图 (右)^[85]; (c) 在光子图像 (b) 中虚白线 AB 的光子强度侧面图^[85]; (d) STM-PL 实验示意图^[86]; (e) H₂Pc 分子的放大 STM 图, STM 图 (左) 中的圆圈显示的是光谱测量时针尖的位置, 其颜色与相应光谱的颜色匹配^[86].

Fig. 5. (a) Schematic of the experimental of Sub-nanometre-resolved single-molecule TEPL^[85]; (b) simultaneously recorded STM image (left) and TEPL photon image (right) of a single ZnPc molecule^[85]; (c) photon intensity profile for the dashed white line AB in the photon image in b (right)^[85]; (d) schematic depiction of STM-PL measurement^[86]; (e) a magnified STM image of a H₂Pc molecule, and the measurement tip positions for the spectra shown in STM image (left) are indicated with circles whose color matches that of the corresponding spectrum^[86].

暗, 而在 4 个叶瓣上亮度有显著增强 (图 5(b)), 这说明了电偶极模型的失效, 需要将电子态跃迁密度也考虑进来. 在光子图中沿着 AB 虚线做一条高度曲线, 其中光子图的空间分辨率达到了惊人的 8 Å (图 5(c))^[85]. 2021 年 Imada 等^[86] 通过使用可调谐的激光代替固定能量的激光用于 STM 诱导单分子发光中 (图 5(d)), 发现其发光强度得到了大幅提高. 这种可调谐的单体纳米探测可以实现对单分子的单个电子和振动量子态的能级和线宽进行状态选择性表征. STM 的荧光光谱表明, 纳腔等离子激元的局部电磁场强烈增强光致荧光的过程, 所有光致荧光峰均源自被测的单个分子. 即使在非常弱的 1 μW 激发功率下, 总检测光子强度 (能量积分) 也超过 180000 光子/秒, 这表明其效率比尖端增强拉曼光谱和使用固定能量激光的光致荧光光谱高出几个数量级 (如图 5(e)).

4 单分子局域自旋态的探测和调控

近年来单分子在纳米器件和自旋电子学中的

潜在应用得到了广泛的研究. 许多实验已经证明可以利用分子构成基本器件, 包括负微电阻隧道结^[87]、整流器^[88,89]、放大器^[2]和数据存储^[90]. 通过操纵单个磁性分子或原子的自旋自由度来进行对信息的编码是分子原子尺度电子学持续发展的核心挑战之一^[91]. 而要想将其真正投入应用, 那么关键的问题是对单分子的自旋态进行有效地控制. 对表面单分子系统和分子水平的相关研究, 不仅能从根本上理解分子系统的磁自旋特性, 而且对于实现其实际应用具有特殊意义. 尽管目前已经有多种检测和控制单分子自旋的方法, 例如光学检测磁共振技术^[92–94]、磁共振力显微镜^[95–97]、氮-空位 (NV) 色心磁力计^[98]和基于断裂结的分子装置^[99]等. 但这些系统的分辨率还不足以到单分子和单化学键的尺度, 难以实现对分子内和分子间自旋-自旋相互作用的探测. STM 通过测量分子的微分电导 (dI/dV) 谱 (即 STS) 来检测表面分子的局域磁性, 可以实现精准地探测单分子间和单分子内部的局域自旋态. 具体而言, 对于表面吸附的磁性分子系统, STS 测量经常观察到近藤共振和自旋激发诱导

非弹性电子隧穿的特征峰, 并将其作为分析自旋信息的关键证据. 近藤共振是费米能级附近的谱异常现象, 起源于磁性分子的局域自旋与衬底传导电子之间的交换相互作用. 因此, 近藤效应通常在分子自旋载流子和导电衬底之间存在较强相互作用的系统中被观察到, 如最近 She 等^[100]发现在半金属表面吸附的 CoPc 分子中的单自旋能够得到很好的保持而不会淬灭. 由于外部磁场或自旋-轨道相互作用, 具有分裂自旋态的磁性分子, 其自旋激发可以诱导非弹性电子隧穿, 其 dI/dV 谱在费米能级处会表现出对称的阶梯状特征^[44]. 另外通过 STM 与电子自旋共振谱 (ESR) 的结合可以实现在成像的同时连贯地控制表面上单个原子的自旋. 最近利用此技术研究了单配位配合物-铁酞菁 (FePc), 并研究了分子间自旋 (FePc-FePc 二聚体) 以及分子与原子间自旋 (FePc-Ti) 之间的磁性相互作用. 并发现 FePc 的分子自旋密度既分布于中心 Fe 原子, 又分布于配体 (Pc), 从而产生了强烈的分子几何结构依赖的交换耦合^[39]. 在实现表面单分子局域自旋态制备和探测的基础上, 如何对其进行调控是当前这一方向的研究重点. 这其中, 针尖作为不可或缺的一部分, 可以通过施加局域电场来操纵分子的自旋态, 也可以通过操纵原子实现自旋态的改变, 还可以通过调控针尖物态和隧道结特性来实现对分子自旋态的调控.

4.1 针尖局域电场调控

2013 年, Liu 等^[101]报道了一种可逆地调控单分子自旋态的方法. 将 MnPc 单分子吸附在 Au(111) 上, MnPc 分子表现出突出的交叉特征 (图 6(a)). 通入 H_2 导致原始 MnPc 分子转化为中心有凹陷的结构 (图 6(b)). 通入 H_2 引起的 MnPc 分子中 Mn 离子对 H 原子的化学吸附, 从而转化为 H-MnPc. 此外还发现, 通过在 H-MnPc 分子上施加正的尖端脉冲可以导致 H 的分离, 让 H-MnPc 分子再次转化成 MnPc 分子. H 原子对 MnPc 的化学吸附也导致 dI/dV 测量值发生显著变化. MnPc 在 Au(111) 上的 dI/dV 谱在零偏压处呈现阶梯状特征 (图 6(c) 中的红色曲线), 且在施加磁场时可以使阶梯状特征发生分裂, 因此可以推断出这种零偏压异常是由于近藤共振导致的 (图 6(d)). 相比之下, H-MnPc 的 dI/dV 曲线无特征峰 (图 6(c) 中的蓝色曲线). 通过通入 H_2 实现 MnPc 到 H-MnPc 的转换, 以及通过针尖脉冲使得 H-MnPc 上脱 H 重新变成 MnPc, 可以实现 dI/dV 谱上近藤特征曲线与无特征曲线之间的可逆转换 (图 6(c)). 计算结果表明, 与 MnPc 相比, H-MnPc 中 Mn 离子的 d 电子数几乎不变, 但有效电荷在 d 轨道上重新分布, 导致分子的净自旋从 MnPc 的 $S = 3/2$ 降低到 H-MnPc 的 $S = 1$. 此外, H 附着也导致 Mn 与衬底更大程度地分离, 从而削弱了 Mn 与衬底耦

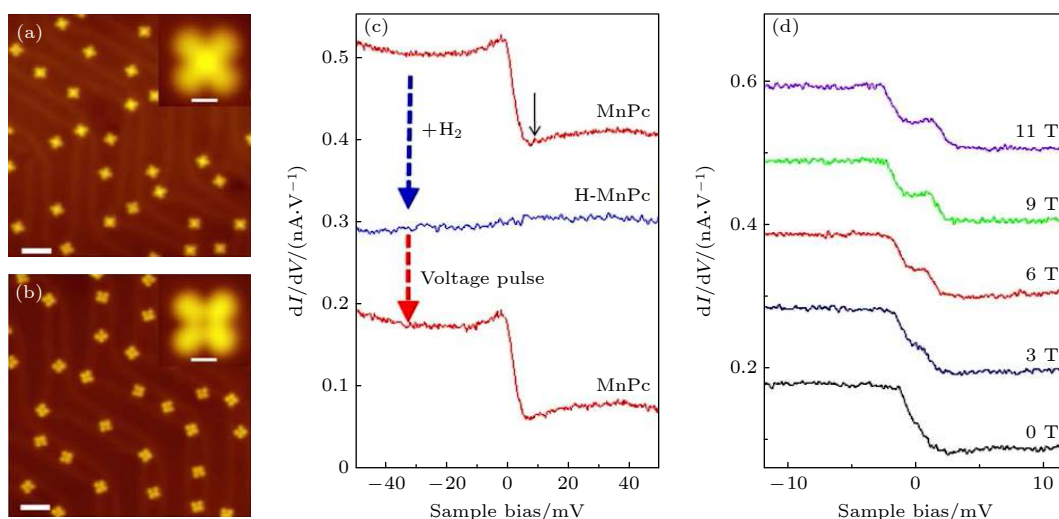


图 6 Au(111) 上 (a) MnPc 和 (b) H-MnPc 的 STM 图像; (c) 由 H 原子吸附和解吸引起的 MnPc 分子中心记录的 dI/dV 谱的连续变化; (d) MnPc 近藤特征在磁场下的演化^[101]

Fig. 6. STM images of (a) MnPc and (b) H-MnPc on Au(111); (c) sequential variations of dI/dV spectra recorded at the center of a MnPc molecule induced by the adsorption and desorption of a H atom; (d) magnetic-field evolution of the Kondo feature of MnPc^[101].

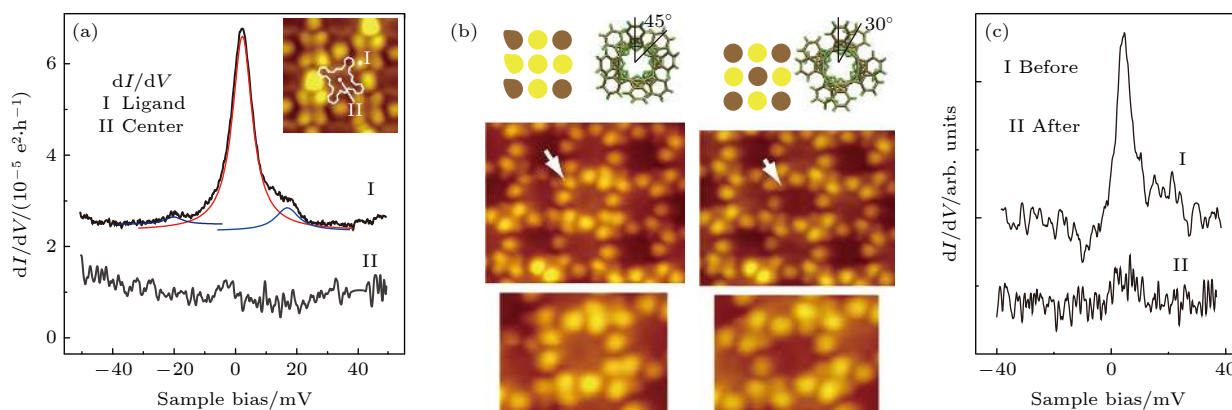


图 7 (a) 在 Au(111) 上的 TbPc_2 分子的叶瓣上和中心处记录的 dI/dV 谱. 插图: 组装结构中 TbPc_2 分子的 STM 图像. (b) $\theta = 45^\circ$ 和 $\theta = 30^\circ$ 的 TbPc_2 分子的示意图和 STM 图像. (c) 在应用尖端脉冲之前和之后在 TbPc_2 分子处获得的 dI/dV 谱^[102].

Fig. 7. (a) dI/dV spectra recorded at the lobe and center of a TbPc_2 molecule on Au(111). Inset: STM image of TbPc_2 molecules in the assembled structure. (b) Schematic illustrations and STM images of TbPc_2 molecules with $\theta = 45^\circ$ and $\theta = 30^\circ$. (c) dI/dV spectra acquired at a TbPc_2 molecule before and after the application of a tip pulse^[102].

合, 这两个因素都有助于抑制 H-MnPc 中的近藤效应^[101]. 通过 H 原子的化学吸附可以可逆调节 MnPc 在 Au(111) 上的自旋态, 这也为调控表面吸附单分子的自旋提供了思路, 从而制备出具备量子自旋的单分子体系.

而同样利用针尖局域电场进行对分子磁性自旋的操纵, 不同于 Liu 等^[101]的工作, Komeda 等^[102]通过针尖脉冲控制分子旋转从而实现自旋态的调控. dI/dV 测量揭示了近藤效应特征的位点依赖性: 近藤特征峰在分子的叶瓣周围很突出, 但在中心处零偏压对应的 dI/dV 强度减弱 (图 7(a)). 这表明近藤共振由 Pc 配体上的自旋负责. 然后, Komeda 等发现当通过对分子施加尖端脉冲来旋转上部 Pc 配体时, 可以实现可控地打开和关闭近藤效应. 当 TbPc_2 分子的 2 个 Pc 配体之间的方位角 (θ) 为 45° 时, 其中心在 STM 图像中显得更亮 (图 7(b)), 可检测到近藤特征峰 (图 7(d) 中的顶部曲线). 打脉冲后, 分子的中心变暗, 对应的 TbPc_2 分子中 2 个 Pc 配体之间的方位角 θ 变化到了 30° (图 7(b)). 同时, dI/dV 测量显示分子的近藤共振消失 (图 7(c) 中的底部曲线). 近藤效应的这种依赖于夹角 θ 的转换被解释为分子自旋状态变化的结果. 对于 $\theta = 45^\circ$ 的 TbPc_2 分子, 吸附在 Au(111) 上的分子的 Pc 配体具有源自未配对 π 电子的 $S = 1/2$ 自旋. 然而上配体旋转到 $\theta = 30^\circ$ 导致前沿分子轨道的重排, 这使得电荷从表面转移, 淬灭分子自旋, 从而淬灭近藤状态. 通过施加电流脉冲可以实现在 2 个稳定的配体取向之间进行可逆切换, 这能够在单分子水平上自旋态信息的编码^[102].

4.2 金属原子掺杂调控

虽然一些不含过渡金属的自由基分子本身即可以具有单自旋态^[103], 但如何能够调控一个无过渡金属的非自由基分子使其产生局域自旋是一个值得探索的方向. 对于过渡金属参与的金属有机配合物, 如金属酞菁 (Pc) 分子, 因为 d 电子的存在通常具有顺磁性. Pc 是一种广泛使用的大环螯合配体^[104], Pc 与金属原子的配位通常是通过吡啶环的—NH—基团中的 2 个 H 原子的离解后发生的, 导致 Pc 配体的 -2 价态. 因此, 稳定的金属酞菁 (MPc , $M = \text{Mn}$ ^[44], Fe ^[49], Co ^[48], Cu ^[105]) 分子更喜欢在 Pc 和可以稳定在 +2 价态的金属 (例如 3d 金属) 之间形成. 作为比较, 无 d 电子的主族金属 Al (+3) 并不易与 PC 形成配合物. Hong 等^[106]采用真空合成的方法, 通过 H_2Pc 分子和 Al 单质在 Au(111) 表面的共沉积, 实现了对 H_2Pc 分子的金属化, 制备出了 AlPc 分子. 图 8(a) 是 H_2Pc 和 AlPc 单分子的 STM 图以及它们的结构模型. 分别对这两种分子做 dI/dV 谱可以看出它们的电子态结构. 在 AlPc 叶瓣 (图 8(b) 中的最顶部曲线) 获得的 dI/dV 谱中检测到零偏置峰, 证明了 AlPc 中自旋的存在. 该分子的自旋态密度起源于未配对 π 电子, 该电子主要在 Pc 环的瓣上离域. 这解释了 AlPc 中心没有近藤共振 (图 8(b) 中的中间曲线). 氯化 AlPc (ClAlPc) 是一种由 Al 原子与 Cl 原子轴向键合形成的 AlPc 衍生物, 在 Au(111) 上的进一步比较研究 (图 8(c)) 表明, 吸收 Cl 原子后形成 ClAlPc 分子没有近藤特征 (图 9(d)), 因为氯化后

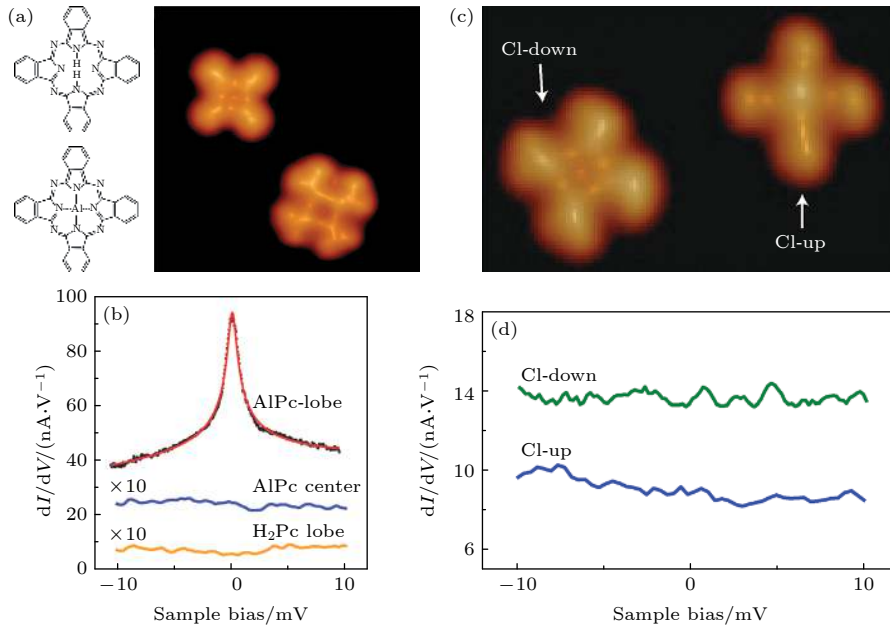


图 8 (a) H₂Pc 和 Al 共沉积后的 2 个分子的化学结构模型和 STM 图. STM 图左上角和右下角的分子分别是 H₂Pc 和 AlPc. (b) 将尖端置于 AlPc 瓣 (黑色)、AlPc 的 Al 中心 (蓝色) 和 H₂Pc 瓣上方 (黄色) 得到的谱. (c) ClAlPc 的 STM 形貌图. (d) ClAlPc 瓣的 dI/dV 谱. 蓝色: Cl 向上, 绿色: Cl 向下^[106].

Fig. 8. (a) Chemical structure model and STM map of two molecules after co-deposition of H₂Pc and Al. The top-left and bottom-right molecules of the STM image are H₂Pc and AlPc, respectively. (b) Spectra taken with the tip placed above a lobe of AlPc (black dots), the Al center of AlPc (blue), and a lobe of H₂Pc (yellow). (c) STM topograph of ClAlPc. (d) dI/dV spectra of a lobe of ClAlPc. Blue: Cl-up, green: Cl-down^[106].

ClAlPc 的所有分子轨道都被双重占据. 因此, AlPc 在 Au(111) 上的自旋态可以通过 Cl 原子与 Al 中心的连接/分离来调节. 这种方法也为调控无过渡金属分子的磁性提供了新的思路, 即通过掺杂主族原子 (如这里的 Al 和 Cl) 实现对分子磁性自旋态的两级调控.

4.3 隧道结调控

2017 年, Ormaza 等^[107] 通过在 STM 金属针尖上吸附 1 个二茂镍分子, 构建出了金属针尖-单分子-金属衬底的单分子隧道结, 可以实现单个分子自旋的可控转换. 当改变从隧道区到接触区 2 个电极之间的距离时, 二茂镍分子从自旋 $S = 1$ 可逆地切换到 $S = 1/2$. 在可重复的电导测量中观察到的非弹性和弹性自旋翻转机制在实验上证明了这种切换, 并通过第一性原理计算得到印证^[107].

最近, Xing 等^[108] 也利用类似的方法构建出了单分子隧道结, 在低温下通过简单地调节探针-样品距离来调节隧道耦合, 实现了近藤共振峰和非弹性电子隧道谱之间的可逆切换. 首先使用超导 Nb 针尖区分吸附在 Au(111) 上的 FePc 分子的两

种不同构型 (图 9(a) 和图 9(b)). 从形貌上看, 它们表现出 15° 的旋转角度差, 在用普通 W 探针采集的微分电导 (dI/dV) 谱中, 构型 II FePc 在费米面附近出现急剧下降, 这是由于近藤效应导致. 相比之下, 构型 I FePc 表现出在费米面附近出现一对对称台阶的特征, 这些台阶特征来自于非弹性电子隧穿过程 (图 9(c)). 利用超导 Nb 针尖研究吸附在 Au(111) 上的 FePc 分子, dI/dV 谱显示了它们在费米能级附近都有 1 个 U 型能隙, 该能隙归因于 Nb 尖端的 s 波超导能隙. 同时除了针尖提供的额外超导能隙特征外, 谱的台阶边缘也比 W 针尖收集的更尖锐, 这表明 Nb 针尖的 dI/dV 谱能量分辨率得到增强 (图 9(d)). 通过 STM 针尖拾取 1 个 FePc 分子的方法, 将隧穿结的结构从 Nb 针尖-绝缘体-FePc-金衬底 (图 9(e)) 转变为 Nb 针尖-FePc-绝缘体-金衬底结构 (图 9(f)), 超导能隙内出现了类似 Yu-Shiba-Rusinov 的特征 (图 9(f)), 这是分子的磁性自旋态与 Nb 针尖的超导态相互作用的典型特征. 该研究表明, 调整隧道势垒是一种有效的简单方法, 可以在单分子隧道结中实现原位可逆的自旋开关^[108].

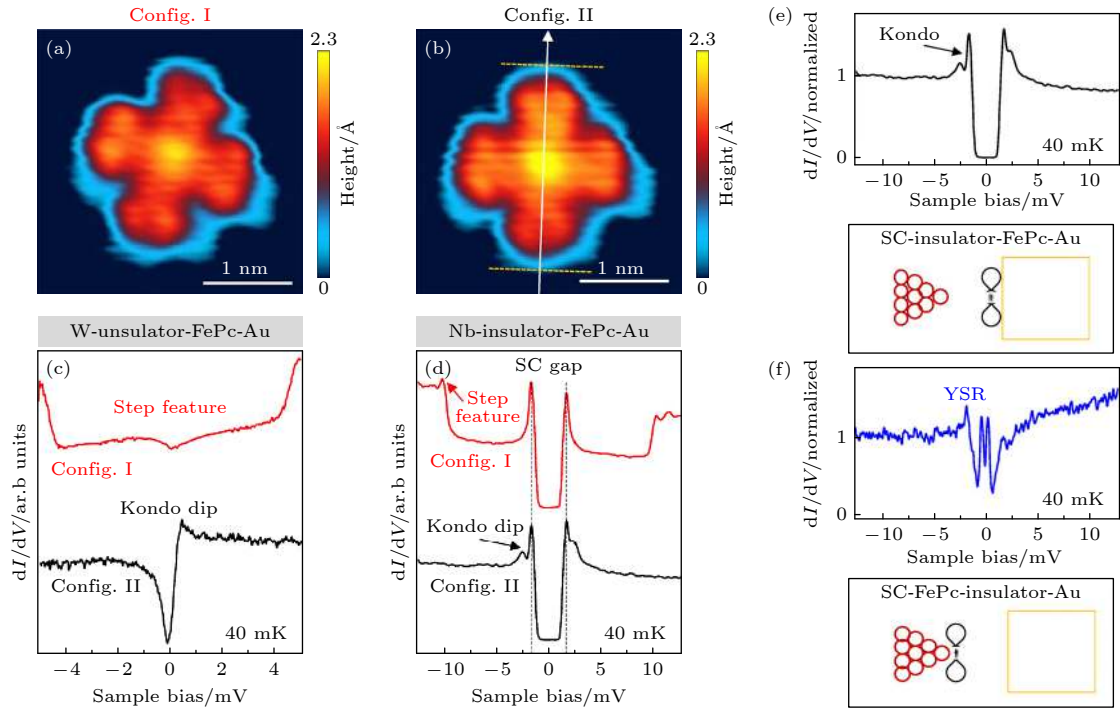


图 9 (a) 和 (b) 为组态 I 和 II 的 FePc 分子 STM 图像, 分别显示组态 II 的“交叉”相对于组态 I 的分子中心旋转 15° ; (c) 通过正常 W 端在构型 I 和 II FePc 分子上获得的 dI/dV 谱, 显示分子 2 种构型的电子状态显著不同; (d) 通过超导 Nb 针尖在构型 I 和 II FePc 分子上获得的 dI/dV 谱; (e) Nb-绝缘体-FePc-Au 隧道结结构以及其典型的 dI/dV 谱, 显示了 Kondo 特征峰; (f) Nb-FePc-绝缘体-Au 隧道结结构, 以及其典型的 dI/dV 谱, 显示了 2 个间隙内 YSR 态^[108]

Fig. 9. (a) and (b) Typical STM images of configuration I and II FePc molecules, respectively, showing the “cross” of configuration II rotates with respect to the molecular center by 15° compared with configuration I; (c) dI/dV spectra obtained on configuration I and II FePc molecules by a normal W tip, showing strikingly different electron states for the two configurations of the molecule; (d) dI/dV spectra obtained on configuration I and II FePc molecules by a superconducting Nb tip; (e) typical dI/dV spectra in a Nb-insulator-FePc-Au tunneling junction, showing a Kondo dip; (f) typical dI/dV spectra in a Nb-FePc-insulator-Au tunneling junction, showing two in-gap YSR states^[108].

5 石墨烯分子结构的量子态探测和调控

石墨烯是由排列成蜂窝状晶格的单层碳原子组成, 由于晶格对称性, 导带和价带在狄拉克点接触并具有线性色散关系. 这一不寻常的电子结构使得石墨烯有望用于设计新范式特性的器件. 最近兴起的转角双层石墨烯中关联电子效应的研究更是给石墨烯的电子学器件研究带来了新的方向. 然而, 单层石墨烯由于缺乏能隙, 在电子器件中的应用受到限制. 打开其带隙的有效方法是将石墨烯的横向尺寸减小到纳米级, 变成石墨烯纳米带或者石墨烯纳米环等, 通过量子限制和边缘效应引入带隙^[109–111]. 这些石墨烯分子结构, 本质上也可看成一种大分子, 因此对其研究的方法和调控的手段也与单分子类似. 石墨烯分子结构根据其边缘结构的不同, 大致可分为扶手椅边缘和锯齿状边缘^[112–114]. 其中扶手椅边缘的石墨烯分子结构表现出量子限

制诱导的带隙, 且其带隙依赖于带状宽度, 这对其在电子学器件中的应用至关重要^[115,116]. 相比之下, 锯齿形边缘的石墨烯分子结构被预测具有自旋极化边缘态的未配对 π 电子, 其电子库仑斥力可以导致形成具有能隙的自旋极化电子结构. 此外, 这些锯齿状边缘的石墨烯分子结构还表现出几何和尺寸依赖的自旋输运性质^[117,118].

在 2.2 节中, 我们可以看到, 表面原位合成的方法已经使得制备各种不同宽度、不同异质结构、不同边缘结构的石墨烯分子结构成为可能, 极大地拓展了单分子物态研究的范畴. 近年来的研究表明, 这些具有不同边缘、不同宽度、不同几何构型的石墨烯分子结构, 可以表现出异常丰富的物性. 其中最引人注目的是拓扑电子态和碳电子磁性. 拓扑电子态本身并不一定是量子化的, 然而对于拓扑绝缘体等体系的研究已经表明, 拓扑电子态的实现和界面调控有望被用于实现量子化的局域态并用于量子计算. 而石墨烯分子结构中的碳电子, 则可

以通过结构设计来实现无过渡金属原子的磁性,使得这些带有局域自旋态的石墨烯分子结构和磁性金属原子、NV 色心等单自旋体系一样有望用于量子信息,也有望用于自旋滤波器、自旋阀和自旋开关等自旋电子学应用^[119]. 石墨烯分子结构的出现打开了石墨烯作为晶体管应用的大门,同时也丰富了石墨烯的用途,以及利用更加丰富的手段对石墨烯的各种物性进行调控^[120].

5.1 石墨烯分子结构的拓扑电子态

随着石墨烯纳米带 (GNR) 拓扑边界态理论的提出,不同宽度、不同边缘和不同末端的半导体石墨烯纳米带属于不同的电子拓扑类. 且石墨烯纳米带的拓扑相受空间对称性的保护,并由边缘的化学结构决定. 不同拓扑相的 2 个石墨烯纳米带之间的局域异质结电子态可以通过异质结边界几何结构来调节^[121]. 如表 1 所列,不同的边缘结构和不同宽度都会对拓扑不变数产生影响. 这使得石墨烯纳米

带的拓扑电子态具有很高的可调性,即通过化学方法设计和制备多样的几何结构,可以有效地实现对其拓扑电子态的调控.

Gröning 等^[122]在单晶表面上用小分子前驱体“自下而上”合成了所设计的石墨烯纳米带,并且通过理论模拟得出 $m \leq 3$ 时 $Z_2 = 1$, 该模型构筑的石墨烯纳米带是拓扑非平庸的 (图 10(b)). 在实验中利用小分子前驱体合成直型的具有扩展边缘异质结构超晶格的石墨烯纳米带,超晶格是由耦合的锯齿状小片段组成,并且利用 STS 技术结合理论模拟证明了所构筑出来 $m = 3$ 的石墨烯纳米带,在其导带和价带之间产生了拓扑边缘态 (图 10(c)). 几乎在同时, Rizzo 等^[123]预测出 7—9 AGNR 超晶格将会在价带和导带间产生 2 个能带,分别为占据的拓扑诱导能带和未占据的拓扑诱导能带 (图 11(b)). 随后,他们利用了相同的合成原理,“自下而上”合成出了事先设计好的石墨烯纳米带,图 11(a) 是其化学结构模型以及不同结构的拓扑

表 1 AGNRs 的电子拓扑分类^[121]

Table 1. Categorization of electronic topology of AGNRs^[121].

Termination type	Zigzag ($N = \text{Odd}$)	Zigzag' ($N = \text{Odd}$)	Zigzag ($N = \text{Even}$)	Bearded ($N = \text{Even}$)
Unit cell shape				
Bulk symmetry	Inversion/mirror	Inversion/mirror	Mirror	Inversion
Z_2	$\frac{1+(-1)^{\lfloor \frac{N}{3} \rfloor + \lfloor \frac{N+1}{2} \rfloor}}{2}$	$\frac{1-(-1)^{\lfloor \frac{N}{3} \rfloor + \lfloor \frac{N+1}{2} \rfloor}}{2}$		$\frac{1-(-1)^{\lfloor \frac{N}{3} \rfloor}}{2}$

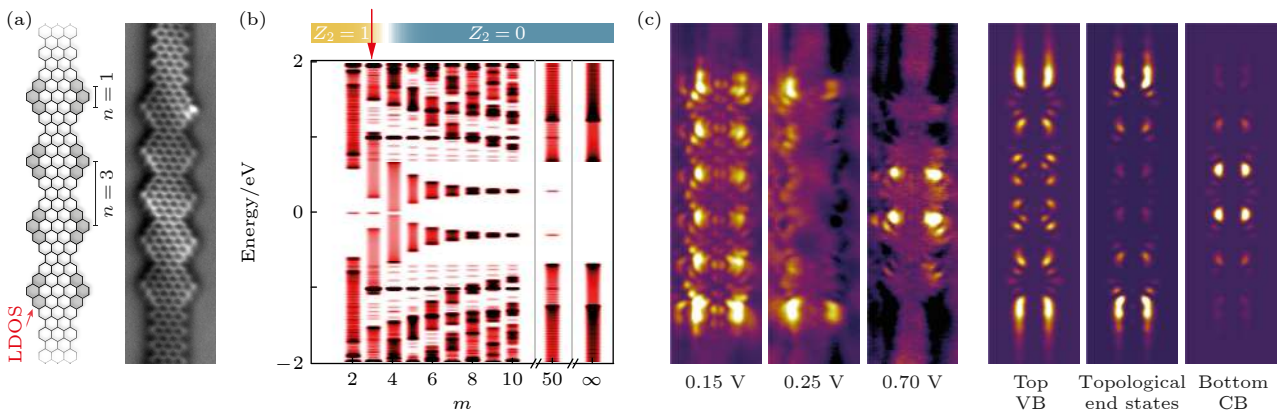


图 10 直线型边缘扩展的 AGNR 异质结构超晶格中的拓扑态 (a) 化学结构和 nc-AFM 图像; (b) 计算的能带结构; (c) 直线型边缘扩展 AGNR 异质结构超晶格的局域态密度 (LDOS) 图^[122]

Fig. 10. Topological states in in-line edge-extended AGNR heterostructure superlattices: (a) The chemical structure and nc-AFM image; (b) the calculated band structure; (c) the local density of states (LDOS) maps of an in-line edge-extended AGNR heterostructure superlattice^[122].

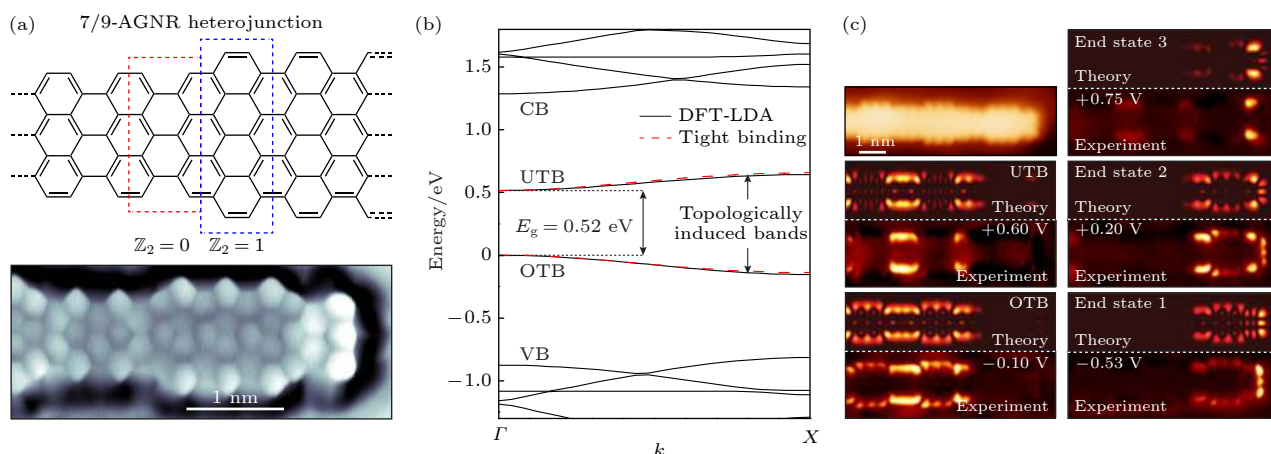


图 11 7—9 AGNR 超晶格的拓朴态 (a) 化学结构模型以及不同结构的拓朴指数和高分辨率的 STM 图像; (b) 计算的石墨烯纳米带能带结构; (c) 7—9 AGNR 超晶格的理论计算 LDOS 图以及对应的实验 dI/dV 图^[123]

Fig. 11. Topological states in a 7-9 AGNR superlattice: (a) The chemical structure and high-resolution STM image; (b) the calculated band structure; (c) the LDOS maps and corresponding experimental dI/dV diagram of a 7-9 AGNR superlattice^[123].

指数和高分辨率的 STM 图像. 这些石墨烯纳米带由拓朴不变数变化的节点周期性排列构成, 从而导致具有不同拓朴不变数的石墨烯纳米片段异质界面处拓朴态的形成. 利用 STS 谱学特征和理论计算模拟相结合 (图 11(c)), 可以证明不同石墨烯分子结构异质结处的拓朴界面态以及石墨烯分子结构拓朴边缘态的存在^[123].

5.2 石墨烯分子结构的自旋量子态测量和调控

设计合成特定的石墨烯分子结构, 还可以引入局域自旋, 实现无过渡金属的仅由碳电子导致的磁性. 磁性的引入可以通过设计特定形状和边缘结构, 使其在 π 电子的库仑斥力作用下自发形成磁性; 或者通过局部引入五元环打破石墨烯分子结构的二分图对称性; 或者通过引入像三角烯这样的自由基单元形成局域自旋. 石墨烯分子结构中的自旋态具有显著的优越性. 首先, 通过合理地设计边缘或局域的化学键结构, 可以精确地设计和调控石墨烯分子结构的磁性以及单自旋出现的空间位置, 还可以设计多个自旋中心, 并通过距离调控它们之间的相互耦合. 其次, 由于石墨烯分子结构全部由轻的碳元素组成, 其自旋-轨道耦合和超精细相互作用极弱, 有望具有较长的自旋态寿命和自旋扩散长度.

Li 等^[124] 通过设计小分子前驱体合成了具有 3 种不同异质结构拐点的石墨烯分子结构, 如图 12(a) 所示, 结合扫描隧道显微镜 (STM) 和扫描隧道显微谱 (STS) 技术, 在 1 型和 2 型石墨烯分子结构

中探测到了近藤效应 (图 12(b) 和图 12(c)), 这表明在这些结构的拐角附近存在局域自旋. 1 型结在 PC 位置显示近藤效应, 因为它有 1 个 H 原子结合到 ZZ 位置, 使磁矩猝灭, 而 2 型结则相反. 3 型结在 2 个位置是都无额外的 H 原子饱和, 因此 $S = 0$ 整体不显示磁性, dI/dV 谱上看不到近藤效应 (图 12(d)). 此外实验中还使用了电子诱导脱氢让 1 和 2 型转变成 3 型来调控石墨烯分子结构的磁性 (图 12(e)—(h)). 该工作证明了石墨烯纳米条带拐角结构的 π 电子磁性, 并且深入揭示了与自由基位点结合的额外氢原子会淬灭它们的磁矩, 从而改变所制备石墨烯分子结构的自旋态.

利用相似的合成方法, Mishra 等^[125] 在超高真空条件下 Au(111) 表面上用三角烯作为基本结构单元制备出了一维自旋链, 其中三角烯是一种自旋为 $S = 1$ 的二自由基多环芳烃. 三角烯中的磁性源于其二分蜂窝晶格中固有的亚晶格不平衡而产生的, 这使得其具有类似自由基的净自旋. 三角烯及其衍生物难以通过传统溶液化学路线合成, 但最近已在一系列金属和绝缘体表面上实现了原位合成, 且其磁性可以在相对惰性的 Au(111) 表面上得以保持. 因此, 三角烯构成的自旋链 (TSCs) 为探索整数自旋 $S = 1$ 链的拓朴物理提供一个理想的平台. 在该实验中, 通过使用 STM 和 STS 在原子尺度上探测了开放自旋链和闭合自旋环中与长度相关的磁激发, 并直接观察了其中的自旋激发能隙和分数边缘态, 如图 13(a) 和图 13(b) 所示为 $N = 16$ 的开放三角烯链和闭合三角烯环的 STM 图像,

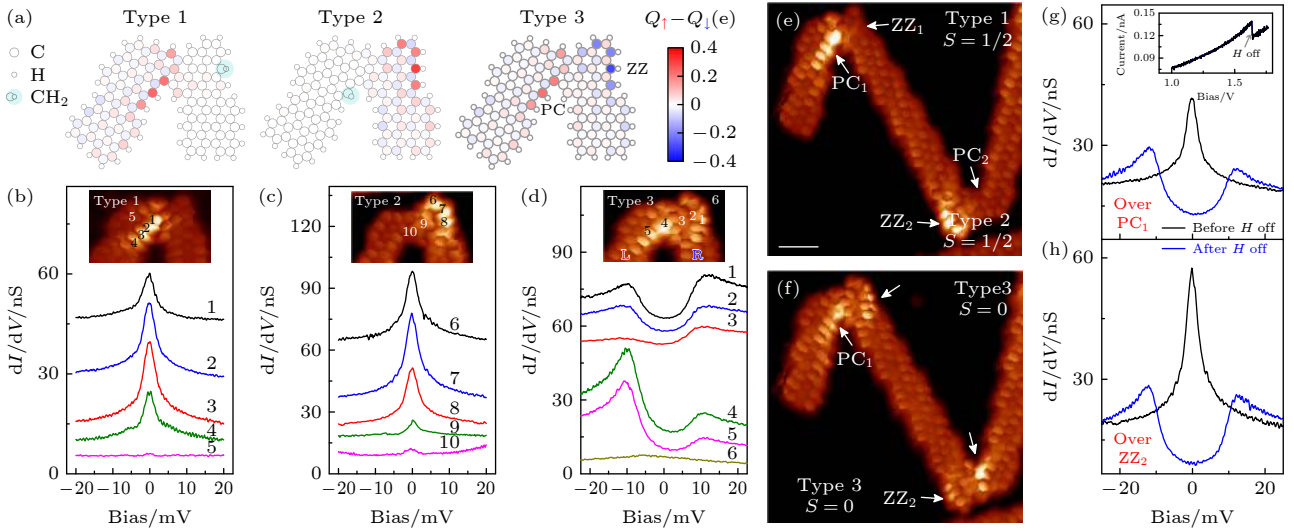


图 12 (a) 3 种石墨烯纳米结的 DFT 理论模拟. (b), (c) 分别为类型 1 和类型 2 结上明亮区域的近藤共振. 零偏置峰值主要在类型 1 结的 4 个 PC 环和类型 2 结的 3 个 ZZ 环上被检测到. (d) 类型 3 结上零偏压附近的双峰特征. (e) 具有额外 H 原子 2 个结的 STM 图. (f) 在电子诱导去除额外的 H 原子后 STM 图. (g), (h) 在脱氢过程之前 (黑色) 和之后 (蓝色) 的 PC₁ 和 ZZ₂ 区域的 dI/dV 谱. (g) 中的插图显示了脱氢过程中的电流变化^[124]

Fig. 12. (a) DFT theoretical simulation of three graphene nanojunctions. (b), (c) Kondo resonances over the bright regions of Type 1 and Type 2 junctions, respectively. The zero-bias peaks are mostly detected over four PC rings of Type 1 junctions and over three ZZ rings of Type 2 junctions. (d) Double-peak features around zero bias over Type 3 junctions. (e) STM image of two junctions with extra H atoms. (f) STM image after the removal of extra H atoms induced by electrons. (g), (h) The PC₁ and ZZ₂ regions of the dI/dV spectrum before (black) and after (blue) the dehydrogenation process. The inset in (g) shows the current during the dehydrogenation process^[124].

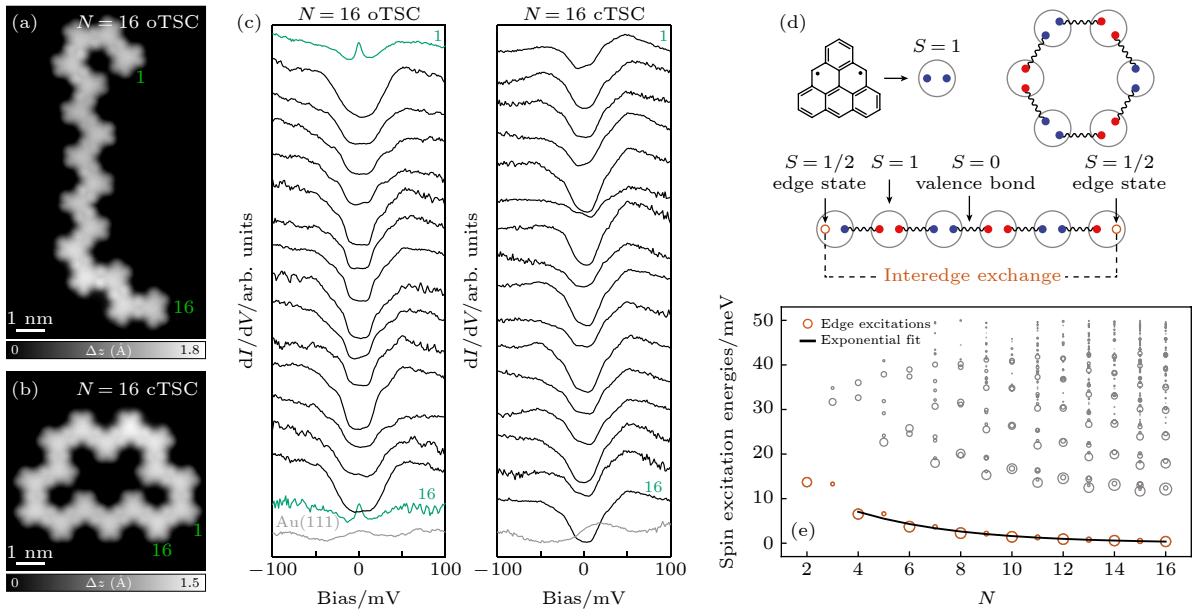


图 13 (a), (b) $N = 16$ 开放三角烯链 (oTSC) 和闭合三角烯环 (cTSC) 的高分辨率 STM 图; (c) 在 $N = 16$ oTSC 和 cTSC 的每个单元上获得的 dI/dV 谱; (d) $N = 6$ oTSC 和 cTSC 的价键固态自旋态, 占 oTSC 中 $S = 1/2$ 边缘态, 而 cTSC 中没有; (e) 对于 $N = 2-16$ 的 oTSC, 由 BLBQ 模型 ED 计算的自旋激发能量^[125]

Fig. 13. (a), (b) High-resolution STM images of $N = 16$ oTSC (a) and cTSC (b); (c) dI/dV spectra acquired on every unit of the $N = 16$ oTSC (a) and cTSC (b); (d) the valence bond solid spin state for $N = 6$ oTSC and cTSC, accounting for $S = 1/2$ edge states in the oTSC and their absence in the cTSC; (e) For oTSC with $N = 2-16$, the spin excitation energy calculated from the ED of the BLBQ model^[125].

图 13(c) 为其上的 dI/dV 谱, 可以看出只在开放三角烯链末端可观测到近藤效应的信号, 表明其边缘态为 $S = 1/2$ 的自旋态. 图 13(d) 为理论计算给出的自旋链模型. 计算展示了 $N = 2-16$ 的开放三角烯链的自旋激发能, 可以看出边缘激发能随 N 的增加呈指数下降 (图 13(e)). 这一实验结果非常漂亮地验证了 Haldane 早期的猜想, 这是一种对称保护的一维拓扑链, 其边缘 $S = 1/2$ 的自旋态为无能隙的近自由态, 而体态则具有能隙, 与边缘导电、内部绝缘的拓扑绝缘体具有类似的拓扑物性.

在具有纳米石墨烯结构的分子中引入五环结构, 是实现全碳磁性的另一种手段. 这主要是因为五元环的引入打破了正常石墨烯分子原本的二分图对称性, 使得该单分子系统产生了自旋密度分布差和自旋极化. 这样的石墨烯分子结构称为 f-NG.

一个典型的例子是 Zheng 等 [126] 在金属衬底上精确合成了 f-NG 及其共价偶联分子二聚体, 并对其做了精细的 STM 和 STS 表征. 在单个 f-NG 分子上做 dI/dV 谱观察到零偏压处的近藤共振特征峰 (图 14(a), 插图 of f-NG 恒高的 STM 图, 数字位置对应于做 dI/dV 谱位置). 峰值强度与空间自旋密度强度成正比. 由于不对称的分子结构, 共价偶联的 f-NG 二聚体具有 6 种不同的构型 (标记为 C1—C6), 这取决于 2 个嵌入的五元环的位置. 2 个五元环环位于每个 f-NG (c3 和 c4 构型) 的同一侧, f-NG 二聚体的基态为单线态, 磁交换作用为 3 meV. 有趣的是, 通过将 2 个五元环相对放置 (C5 和 C6 构型), 可以进一步增强交换相互作用, 其中交换能量高达 29 meV (图 14(b)), 这使得设计出室温的自旋电子器件成为可能. 磁交换作用强

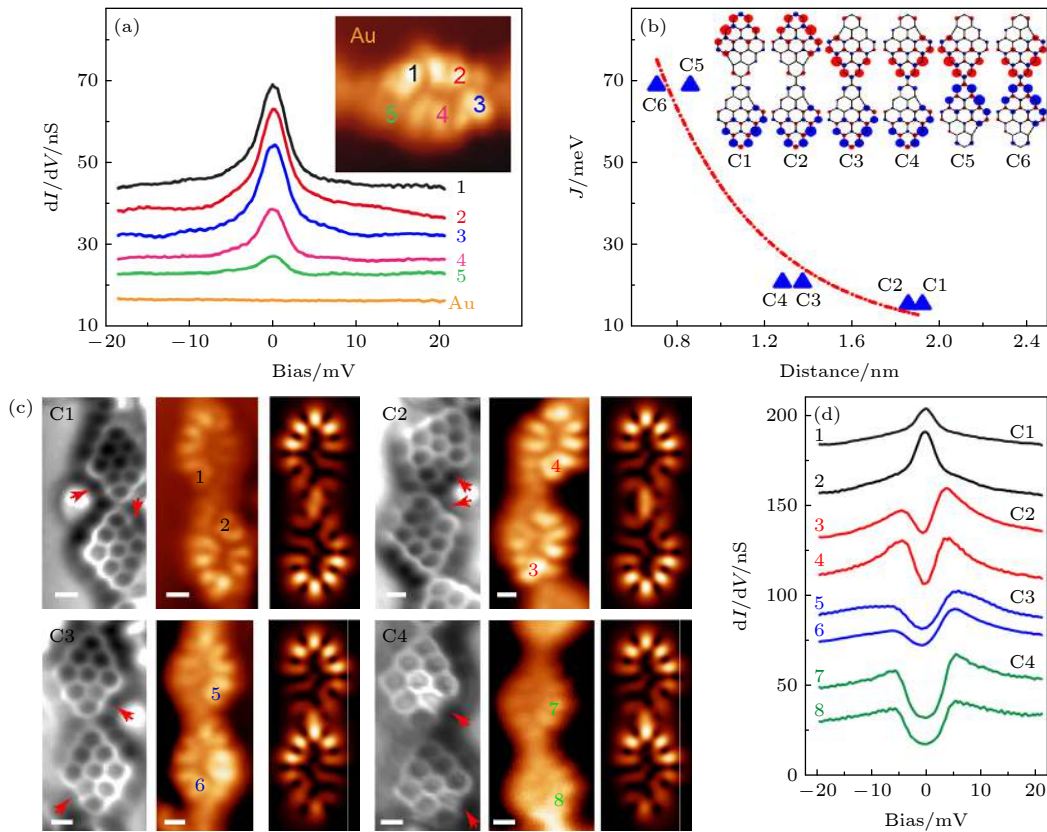


图 14 (a) 在插图图像中彩色数字标记位置做的 dI/dV 谱. (b) 磁交换作用 J 是每个单元中自旋密度最大的 2 个碳原子之间距离的函数. 插图为 6 种不同 f-NG 二聚体的自旋密度分布. 所有二聚体都呈现单线态基态. 蓝色和红色等表面表示自旋向上和自旋向下的密度. (c) 实验观察到 4 种命名为 C1—C4 的 f-NG 二聚体构型. 左侧, nc-AFM 图; 中间, 恒高的 STM 图, 右侧, 模拟 STM 图. (d) 在 (c) 中标记的位置做的 dI/dV 谱 [126].

Fig. 14. (a) dI/dV spectra taken at the positions marked by colored numbers in the inset current image. (b) The magnetic exchange interaction J as a function of the distance between two carbon atoms with the strongest spin density in each unit. Inset: spin density distribution of six different f-NG dimers. All dimers exhibit a singlet ground state. Blue and red isosurfaces denote spin up and spin down density. (c) Experimental observed four configurations of f-NG dimers named as C1—C4. Left, nc-AFM frequency shift image; middle, constant-height current image; right, simulated STM image. (d) dI/dV spectra taken at the positions marked in (c) [126].

度对嵌入五元环位置的强烈依赖性源于 f-NG 单体内部不均匀的自旋密度分布. 如图 14(c) 所示, 通过实验研究了 4 种不同的 f-NG 二聚体, 表示为 C1—C4. 对于 C1, 图 14(d) 中的 dI/dV 谱在 2 个 f-NG 单元上都显示出显著的近藤效应, 表明 2 个自旋之间没有强的磁耦合. 对于 C2 构型, 五元环的位置与 C1 相似, 但 2 个 f-NG 单元相对于彼此倾斜, 在 2 个 f-NG 长轴之间形成 133° 的角. 有趣的是, 在 C2 上 dI/dV 谱中观察到费米面两侧对称出现台阶, 表明 2 个自旋的反铁磁耦合具有 2 meV 的磁交换相互作用. 对于 C3 和 C4 结构, dI/dV 谱表明 2 个自旋也是反铁磁耦合的, 但具有更大的磁交换能. 这一实验结果证实了单个 f-NG 分子具有 $S = 1/2$ 的单自旋, 而在共价连接的 f-NG 二聚体中, 2 个单自旋之间可实现反铁磁耦合, 其耦合强度随二聚体的连接形式不同而有所不同, 这为调控 f-NG 石墨烯分子结构的自旋提供了思路.

6 总结与展望

本文综述了基于 STM 技术方向表面单分子量子态的制备、探测和调控的一些进展. 我们可以看到, 在技术方法上, STM 不仅可以实现对表面吸附单分子的空间高分辨和能量高分辨成像, 还可以通过原位操纵以及结合外场和局域场等手段, 实现对分子尺度的结构和电子态、自旋态等量子态的调控. 除了直接操纵分子体系实现想要的人造分子结构, 还可以通过 STM 去操纵 CO 分子构造出类似石墨烯的“反分子”人工晶格结构^[127]. STM 具备丰富的谱学方法, 可以在表征单分子的隧道输运性质的同时, 利用 dI/dV 谱和图像研究单分子体系局域态密度的空间分布, 利用 d^2I/d^2V 二次微分谱, 即非弹性电子隧穿谱 (IETS), 来研究单分子的振动激发和自旋激发. 从 STM 最早应用于单分子研究迄今, 经过二十多年的发展, 在 STM 的基础上已经结合不同的技术, 发展出了众多的联合探测手段用于原位的量子态表征, 例如: STM-ESR, STM-gate^[128,129], THz-STM, STML, STM-SQUID^[130], STM-磁场^[131] 等.

在体系上, 随着表面原位合成技术的飞速发展和成熟, 众多不同结构石墨烯类分子的设计、合成和制备都成为现实. 人工设计定制的这些石墨烯纳

米分子结构极大地丰富了表面单分子量子态的研究体系, 其中拓扑电子态、局域自旋态的探测和表征已经展示出这一方向的丰富物理内涵.

在应用前景上, 单分子发光对于构造单光子源以及信息传输有着重大的意义. 分子天然具备有全同性, 其发光频率易于调控且均一性好, 并且分子可以通过修饰基团来提供极为丰富的调节手段. 但现阶段半导体量子点的发光效率仍然更高并且制备更容易, 单分子虽然有其优势, 但难以封装, 易受到外界干扰和影响等问题目前还没有较好的解决方案. 单分子作为可实用化的量子光源还需要等待微纳技术的进一步发展. 而表面单分子体系的拓扑物性、局域自旋等研究目前大多仍处于静态探测的阶段, 要利用单分子体系的拓扑界面态、自旋态作为量子信息的载体, 必须要解决来自衬底、分子环境等各方面对分子体系量子态相干性的破坏. 而 STM 作为一种近接触式的探测和表征手段, 如何在探测自旋量子态的同时避免和消除这些退相干因素, 有待新的方案的提出, 和 ESR 的结合能够部分解决探测的技术问题, 但分子本身的隔离封装依然没有好的解决方案, 目前使用的方法是在分子和金属衬底之间引入绝缘层, 但这样隔离的分子难以在较高温度下稳定吸附. 最近对二维材料的研究或许可以带来一些启发. 在二维材料的器件中, 为了最大程度减少对二维材料性质的影响, 常用的绝缘层和封装层不再是硅基半导体常用的氧化物, 而是使用单层六角氮化硼作为隔绝层. 氮化硼非磁性且绝缘性极好, 化学性质为惰性, 与二维材料几乎没有电子和自旋相互作用. 同样地, 如果能够用氮化硼作为封装隔绝材料, 把单分子量子体系封装在两层氮化硼中, 那么单分子的电子学性质、自旋性质、光学性质的量子特性是否有望像金刚石中的 NV 色心一样得到很好的保持, 这需要实验和理论的检验. 我们期待这一领域下一阶段重要的突破来自于分子体系量子态的有效封装, 可以使得单分子相干量子态的研究成为可能, 从而实现对单分子体系优越量子特性的真正利用, 为基于单分子量子态的量子信息提供物质载体.

参考文献

- [1] Metzger R M 1999 *Acc. Chem. Res.* **32** 950
- [2] Joachim C, Gimzewski J K, Aviram A 2000 *Nature* **408** 541
- [3] Binnig G, Rohrer H, Salvan F, Gerber C, Baro A 1985 *Surf.*

- Sci.* **157** L373
- [4] Eigler D M, Schweizer E K 1990 *Nature* **344** 524
- [5] Kempkes S N, Slot M R, Freney S E, Zevenhuizen S J M, Vanmaekelbergh D, Swart I, Smith C M 2019 *Nat. Phys.* **15** 127
- [6] Slot M R, Gardenier T S, Jacobse P H, van Miert G C P, Kempkes S N, Zevenhuizen S J M, Smith C M, Vanmaekelbergh D, Swart I 2017 *Nat. Phys.* **13** 672
- [7] Kempkes S N, Slot M R, van den Broeke J J, et al. 2019 *Nat. Mater.* **18** 1292
- [8] Khajetoorians A A, Wegner D, Otte A F, Swart I 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 703
- [9] Verlhac B, Bachellier N, Garnier L, et al. 2019 *Science* **366** 623
- [10] Ho W 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 11033
- [11] Czap G, Wagner P J, Li J, Xue F, Yao J, Wu R, Ho W 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 106803
- [12] Czap G, Wagner P J, Xue F, Gu L, Li J, Yao J, Wu R, Ho W 2019 *Science* **364** 670
- [13] Yu P, Kocic N, Repp J, Siegert B, Donarini A 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 056801
- [14] Chiang C L, Xu C, Han Z, Ho W 2014 *Science* **344** 885
- [15] Han Z, Czap G, Chiang C L, Xu C, Wagner P J, Wei X, Zhang Y, Wu R, Ho W 2017 *Science* **358** 206
- [16] Wortmann D, Heinze S, Kurz P, Bihlmayer G, Blugel S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4132
- [17] Wulfhekel W, Kirschner J 2007 *Annu. Rev. Mater. Res.* **37** 69
- [18] Bode M 2003 *Rep. Prog. Phys.* **66** 523
- [19] Zhao H, Manna S, Porter Z, Chen X, Uzdejczyk A, Moodera J, Wang Z, Wilson S D, Zeljkovic I 2019 *Nat. Phys.* **15** 1267
- [20] Zhang J, Chen P, Yuan B, Ji W, Cheng Z, Qiu X 2013 *Science* **342** 611
- [21] Gross L, Mohn F, Moll N, Liljeroth P, Meyer G 2009 *Science* **325** 1110
- [22] Gross L, Mohn F, Moll N, Schuler B, Criado A, Guitian E, Pena D, Gourdon A, Meyer G 2012 *Science* **337** 1326
- [23] Sweetman A, Jarvis S, Danza R, Bamidele J, Kantorovich L, Moriarty P 2011 *Phys. Rev. B* **84** 085426
- [24] Cocker T L, Jelic V, Gupta M, et al. 2013 *Nat. Photon.* **7** 620
- [25] Luo Y, Jelic V, Chen G, Nguyen P H, Liu Y J R, Calzada J A M, Mildenerberger D J, Hegmann F A 2020 *Phys. Rev. B* **102** 205417
- [26] Yoshioka K, Katayama I, Arashida Y, Ban A, Kawada Y, Konishi K, Takahashi H, Takeda J 2018 *Nano Lett.* **18** 5198
- [27] Jelic V, Iwaszczuk K, Nguyen P H, et al. 2017 *Nat. Phys.* **13** 591
- [28] Yoshida S, Arashida Y, Hirori H, Tachizaki T, Taninaka A, Ueno H, Takeuchi O, Shigekawa H 2021 *ACS Photonics* **8** 315
- [29] Zrimsek A B, Chiang N, Mattei M, Zaleski S, McAnally M O, Chapman C T, Henry A I, Schatz G C, Van Duyne R P 2017 *Chem. Rev.* **117** 7583
- [30] Ding S Y, Yi J, Li J F, Ren B, Wu D Y, Panneerselvam R, Tian Z Q 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16021
- [31] Xu J, Zhu X, Tan S, Zhang Y, Li B, Tian Y, Shan H, Cui X, Zhao A, Dong Z, Yang J, Luo Y, Wang B, Hou J G 2021 *Science* **371** 818
- [32] Zhang R, Zhang Y, Dong Z C, Jiang S, Zhang C, Chen L G, Zhang L, Liao Y, Aizpurua J, Luo Y, Yang J L, Hou J G 2013 *Nature* **498** 82
- [33] Jiang S, Zhang Y, Zhang R, Hu C, Liao M, Luo Y, Yang J, Dong Z, Hou J G 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 865
- [34] Dong Z C, Zhang X L, Gao H Y, Luo Y, Zhang C, Chen L G, Zhang R, Tao X, Zhang Y, Yang J L, Hou J G 2009 *Nat. Photon.* **4** 50
- [35] Zhang Y, Meng Q S, Zhang L, et al. 2017 *Nat. Commun.* **8** 15225
- [36] Kong F F, Tian X J, Zhang Y, et al. 2021 *Nat. Commun.* **12** 1280
- [37] Zhang L, Yu Y J, Chen L G, et al. 2017 *Nat. Commun.* **8** 580
- [38] Zhang Y, Yang B, Ghafoor A, Zhang Y, Zhang Y F, Wang R P, Yang J L, Luo Y, Dong Z C, Hou J G 2019 *Natl. Sci. Rev.* **6** 1169
- [39] Zhang X, Wolf C, Wang Y, Aubin H, Bilgeri T, Willke P, Heinrich A J, Choi T 2022 *Nat. Chem.* **14** 59
- [40] Bienfait A, Pla J J, Kubo Y, et al. 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 253
- [41] Baumann S, Paul W, Choi T, Lutz C P, Ardavan A, Heinrich A J 2015 *Science* **350** 417
- [42] Song H, Kim Y, Jang Y H, Jeong H, Reed M A, Lee T 2009 *Nature* **462** 1039
- [43] Noginov M A, Zhu G, Belgrave A M, Bakker R, Shalaev V M, Narimanov E E, Stout S, Herz E, Suteewong T, Wiesner U 2009 *Nature* **460** 1110
- [44] Franke K J, Schulze G, Pascual J I 2011 *Science* **332** 940
- [45] Roch N, Florens S, Bouchiat V, Wernsdorfer W, Balestro F 2008 *Nature* **453** 633
- [46] Yoshida Y, Yang H H, Huang H S, et al. 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 114701
- [47] Li X, Zhu L, Li B, Li J, Gao P, Yang L, Zhao A, Luo Y, Hou J, Zheng X, Wang B, Yang J 2020 *Nat. Commun.* **11** 2566
- [48] Zhao A, Li Q, Chen L, Xiang H, Wang W, Pan S, Wang B, Xiao X, Yang J, Hou J G, Zhu Q 2005 *Science* **309** 1542
- [49] Li R, Li N, Wang H, Weismann A, Zhang Y, Hou S, Wu K, Wang Y 2018 *Chem. Commun.* **54** 9135
- [50] Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Braun T, Blankenburg S, Muoth M, Seitsonen A P, Saleh M, Feng X, Müllen K, Fasel R 2010 *Nature* **466** 470
- [51] Moreno C, Vilas-Varela M, Kretz B, et al. 2018 *Science* **360** 199
- [52] Slota M, Keerthi A, Myers W K, et al. 2018 *Nature* **557** 691
- [53] Sun Q, Zhang R Y, Qiu J, Liu R, Xu W 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705630
- [54] Yano Y, Mitoma N, Ito H, Itami K 2020 *J. Org. Chem.* **85** 4
- [55] Clair S, de Oteyza D G 2019 *Chem. Rev.* **119** 4717
- [56] Hao Z L, Zhang H, Ruan Z L, Yan C X, Lu J C, Cai J M 2020 *Chem. Nano Mat.* **6** 493
- [57] Su X, Xue Z, Li G, Yu P 2018 *Nano Lett.* **18** 5744
- [58] Du Q, Pu W, Sun Z, Yu P 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 5022
- [59] Li J, Sanz S, Merino-Diez N, Vilas-Varela M, Garcia-Lekue A, Corso M, de Oteyza D G, Frederiksen T, Pena D, Pascual J I 2021 *Nat. Commun.* **12** 5538
- [60] Lounis B, Moerner W E 2000 *Nature* **407** 491
- [61] Santori C, Fattal D, Vuckovic J, Solomon G S, Yamamoto Y 2002 *Nature* **419** 594
- [62] Sangouard N, Simon C, Minář J, Zbinden H, de Riedmatten H, Gisin N 2007 *Phys. Rev. A* **76** 050301
- [63] Zhong H S, Li Y, Li W, Peng L C, Su Z E, Hu Y, He Y M, Ding X, Zhang W J, Li H, Zhang L, Wang Z, You L X, Wang X L, Jiang X, Li L, Chen Y A, Liu N L, Lu C Y, Pan J W 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 250505
- [64] Wang Y F, Li J F, Zhang S C, Su K Y, Zhou Y R, Liao K Y, Du S W, Yan H, Zhu S L 2019 *Nat. Photon.* **13** 346
- [65] Wang H, He Y M, Chung T H, Hu H, Yu Y, Chen S, Ding X, Chen M C, Qin J, Yang X X, Liu R Z, Duan Z C, Li J P, Gerhardt S, Winkler K, Jurkat J, Wang L J, Gregersen N, Huo Y H, Dai Q, Yu S Y, Höffling S, Lu C Y, Pan J W 2019

- Nat. Photon.* **13** 770
- [66] Rudolph T 2017 *APL Photonics* **2** 030901
- [67] Koenderink A F 2017 *ACS Photonics* **4** 710
- [68] Raha M, Chen S T, Phenicie C M, Ourari S, Dibos A M, Thompson J D 2020 *Nat. Commun.* **11** 1605
- [69] Dibos M, Raha M, Phenicie C M, Thompson J D 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 243601
- [70] Wang H, Hu H, Chung T H, Qin J, Yang X X, Li J P, Liu R Z, Zhong H S, He Y M, Ding X, Deng Y H, Dai Q, Huo Y H, Hofling S, Lu C Y, Pan J W 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 113602
- [71] Tomm N, Javadi A, Antoniadis N O, Najer D, Lobl M C, Korsch A R, Schott R, Valentin S R, Wieck A D, Ludwig A, Warburton R J 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 399
- [72] Senellart P, Solomon G, White A 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 1026
- [73] Tawfik S A, Ali S, Fronzi M, Kianinia M, Tran T T, Stampfl C, Aharonovich I, Toth M, Ford M J 2017 *Nanoscale* **9** 13575
- [74] Kinkhabwala A, Yu Z, Fan S, Avlasevich Y, Müllen K, Moerner W E 2009 *Nat. Photon.* **3** 654
- [75] Dolezal J, Canola S, Merino P, Svec M 2021 *ACS Nano* **15** 7694
- [76] Zhang Y, Luo Y, Zhang Y, Yu Y J, Kuang Y M, Zhang L, Meng Q S, Luo Y, Yang J L, Dong Z C, Hou J G 2016 *Nature* **531** 623
- [77] Dolezal J, Merino P, Redondo J, Ondic L, Cahlik A, Svec M 2019 *Nano Lett* **19** 8605
- [78] Dolezal J, Mutombo P, Nachtigallova D, Jelinek P, Merino P, Svec M 2020 *ACS Nano* **14** 8931
- [79] Uemura T, Akai-Kasaya M, Saito A, Aono M, Kuwahara Y 2008 *Surf. and Interf. Anal.* **40** 1050
- [80] Uemura T, Furumoto M, Nakano T, Akai-Kasaya M, Saito A, Aono M, Kuwahara Y 2007 *Chem. Phys. Lett.* **448** 232
- [81] Qiao X, Yuan P, Ma D, Ahamad T, Alshehri S M 2017 *Org. Electron.* **46** 1
- [82] Miwa K, Sakaue M, Kasai H 2013 *Nanoscale Res. Lett.* **8** 204
- [83] Chen G, Luo Y, Gao H, Jiang J, Yu Y, Zhang L, Zhang Y, Li X, Zhang Z, Dong Z 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 177401
- [84] Luo Y, Chen G, Zhang Y, Zhang L, Yu Y, Kong F, Tian X, Zhang Y, Shan C, Luo Y, Yang J, Sandoghdar V, Dong Z, Hou J G 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 233901
- [85] Yang B, Chen G, Ghafoor A, Zhang Y, Zhang Y, Zhang Y, Luo Y, Yang J, Sandoghdar V, Aizpurua J, Dong Z, Hou J G 2020 *Nat. Photon.* **14** 693
- [86] Imada H, Imai-Imada M, Miwa K, Yamane H, Iwasa T, Tanaka Y, Toriumi N, Kimura K, Yokoshi N, Muranaka A, Uchiyama M, Taketsugu T, Kato Y K, Ishihara H, Kim Y 2021 *Science* **373** 95
- [87] Chen J, Reed M A, Rawlett A M, Tour J M 1999 *Science* **286** 1550
- [88] Yao Z, Postma H W C, Balents L, Dekker C 1999 *Nature* **402** 273
- [89] Reed M A, Zhou C, Deshpande M R, Muller C J, Burgin T P, Jones L, Tour J M 1998 *Annals of the New York Academy of Sciences* **852** 133
- [90] Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, Novak M A 1993 *Nature* **365** 141
- [91] Zhang Z, Wang Y, Wang H, Liu H, Dong L 2021 *Nanoscale Res. Lett.* **16** 77
- [92] Wrachtrup J, von Borczyskowski C, Bernard J, Orrit M, Brown R 1993 *Nature* **363** 244
- [93] Kohler J, Disselhorst J A J M, Donckers M C J M, Groenen E J J, Schmidt J, Moerner W E 1993 *Nature* **363** 242
- [94] Bayliss S L, Laorenza D W, Mintun P J, Kovos B D, Freedman D E, Awschalom D D 2020 *Science* **370** 1309
- [95] Rugar D, Budakian R, Mamin H J, Chui B W 2004 *Nature* **430** 329
- [96] Fan T, Tsifrinovich V I 2011 *J. Comput. Theor. Nanos.* **8** 503
- [97] Sidles J A, Garbini J L, Bruland K J, Rugar D, Züger O, Hoen S, Yannoni C S 1995 *Rev. Mod. Phys.* **67** 249
- [98] Lovchinsky I, Sushkov A O, Urbach E, de Leon N P, Choi S, De Greve K, Evans R, Gertner R, Bersin E, Muller C, McGuinness L, Jelezko F, Walsworth R L, Park H, Lukin M D 2016 *Science* **351** 836
- [99] Gehring P, Thijssen J M, van der Zant H S J 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 381
- [100] She L M, Shen Z T, Xie Z Y, Wang L M, Song Y H, Wang X S, Jia Y, Zhang Z Y, Zhang W F 2021 arXiv: 2109.11193
- [101] Liu L, Yang K, Jiang Y, Song B, Xiao W, Li L, Zhou H, Wang Y, Du S, Ouyang M, Hofer W A, Castro Neto A H, Gao H J 2013 *Sci. Rep.* **3** 1210
- [102] Komeda T, Isshiki H, Liu J, Zhang Y F, Lorente N, Katoh K, Breedlove B K, Yamashita M 2011 *Nat. Commun.* **2** 217
- [103] Liu J, Isshiki H, Katoh K, Morita T, Breedlove B K, Yamashita M, Komeda T 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 651
- [104] Zhou J, Sun Q 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 15113
- [105] Runetshofer M, Bauernfeind D, Arrigoni E, von der Linden W 2019 *Phys. Rev. B* **99** 045148
- [106] Hong I P, Li N, Zhang Y J, Wang H, Song H J, Bai M L, Zhou X, Li J L, Gu G C, Zhang X, Chen M, Gottfried J M, Wang D, Lu J T, Peng L M, Hou S M, Berndt R, Wu K, Wang Y F 2016 *Chem. Commun.* **52** 10338
- [107] Ormaza M, Abufager P, Verlhac B, Bachellier N, Bocquet M L, Lorente N, Limot L 2017 *Nat. Commun.* **8** 1974
- [108] Xing Y Q, Chen H, Hu B, Ye Y H, Hofer W A, Gao H J 2021 *Nano. Res.* **15** 1466
- [109] Wang X Y, Narita A, Mullen K 2018 *Nat. Rev. Chem.* **2** 0100
- [110] Zhou X H, Yu G 2020 *Adv. Mater.* **32** 1905957
- [111] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [112] Jia X T, Campos-Delgado J, Terrones M, Meunier V, Dresselhaus M S 2011 *Nanoscale* **3** 86
- [113] Ma Y J, Zhi L J 2022 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **38** 2101004
- [114] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [115] Talirz L, Sode H, Dumsloff T, Wang S, Sanchez-Valencia J R, Liu J, Shinde P, Pignedoli C A, Liang L, Meunier V, Plumb N C, Shi M, Feng X, Narita A, Mullen K, Fasel R, Ruffieux P 2017 *ACS Nano* **11** 1380
- [116] Llinas J P, Fairbrother A, Barin G B, Shi W, Lee K, Wu S, Choi B Y, Braganza R, Lear J, Kau N, Choi W, Chen C, Pedramrazi Z, Dumsloff T, Narita A, Feng X L, Mullen K, Fischer F, Zettl A, Ruffieux P, Yablonovitch E, Crommie M, Fasel R, Bokor J 2017 *Nat. Commun.* **8** 633
- [117] Liu J Z, Feng X L 2020 *Ange. Chem. Int. Ed.* **59** 23386
- [118] Cui P, Zhang Q, Zhu H, Li X, Wang W, Li Q, Zeng C, Zhang Z 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 026802
- [119] Wang W L, Yazyev O V, Meng S, Kaxiras E 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 157201
- [120] Avouris P, Chen Z H, Perebeinos V 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 605
- [121] Cao T, Zhao F, Louie S G 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 076401
- [122] Groning O, Wang S Y, Yao X L, Pignedoli C A, Barin G B, Daniels C, Cupo A, Meunier V, Feng X L, Narita A, Mullen K, Ruffieux P, Fasel R 2018 *Nature* **560** 209
- [123] Rizzo D J, Veber G, Cao T, Bronner C, Chen T, Zhao F, Rodriguez H, Louie S G, Crommie M F, Fischer F R 2018 *Nature* **560** 204

- [124] Li J, Sanz S, Corso M, Choi D J, Pena D, Frederiksen T, Pascual J I 2019 *Nat. Commun.* **10** 200
- [125] Mishra S, Catarina G, Wu F, Ortiz R, Jacob D, Eimre K, Ma J, Pignedoli C A, Feng X, Ruffieux P, Fernandez-Rossier J, Fasel R 2021 *Nature* **598** 287
- [126] Zheng Y, Li C, Zhao Y, Beyer D, Wang G, Xu C, Yue X, Chen Y, Guan D D, Li Y Y, Zheng H, Liu C, Luo W, Feng X, Wang S, Jia J 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 147206
- [127] Gomes K K, Mar W, Ko W, Guinea F, Manoharan H C 2012 *Nature* **483** 306
- [128] Yin R, Ma L, Wang Z, Ma C, Chen X, Wang B 2020 *ACS Nano* **14** 7513
- [129] Zhang Y, Brar V W, Wang F, Girit C, Yayon Y, Panlasigui M, Zettl A, Crommie M F 2008 *Nat. Phys.* **4** 627
- [130] Watanabe N, Miyato Y, Tachiki M, Hayashi T, He D, Itozaki H 2012 *Physics Procedia* **36** 300
- [131] Assig M, Etzkorn M, Enders A, Stiepany W, Ast C R, Kern K 2013 *Rev. Sci. Instrum.* **84** 033903

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Advances in detection and regulation of surface-supported molecular quantum states

Yao Jie¹⁾ Zhao Ai-Di^{2)†}

1) (*Department of Chemical Physics, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

2) (*School of Physical Science and Technology, Shanghai Tech University, Shanghai 201210, China*)

(Received 16 December 2021; revised manuscript received 13 January 2022)

Abstract

Single molecular systems are typical quantum confinement systems, which have rich electronic states, photon states and spin states due to their discrete energy levels, localized orbitals and diverse chemical structures. The states determined by quantum mechanics in these molecular systems make it possible to serve as great physical entities for future quantum information technology. The detection and manipulation of quantum states on a single molecule scale are beneficial to the bottom-up construction of quantum devices. Owing to the highly limited spatial localization of single molecular systems, it is difficult to accurately address and manipulate them with conventional macroscopic characterization methods. Scanning tunneling microscope (STM) is such a powerful tool that it can achieve high-resolution real-space imaging as well as spectroscopic investigation, with the ability to *in-situ* manipulating the individual atoms or molecules. It can also work jointly with various near-field or external field characterization techniques, making it a most important technique for precisely detecting and manipulating quantum properties at a single molecule level. In this paper, we review recent research progress of quantum states of surface-supported single molecules and relevant structures based on scanning tunneling microscopy. We start from the methods for the synthesis of molecular structures with desired quantum states, and then we review the recent advances in the local spin states for single molecular systems and the optical properties of single molecules serving as a single-photon source. An emerging family of molecular nanographene systems showing intriguing topological properties and magnetic properties is also reviewed. In the last part, we summarize the research progress made recently and prospect the future development of the quantum states at a single molecular level.

Keywords: scanning tunneling microscope, single molecule, quantum states, spin, single-photon source, topological states

PACS: 07.79.Cz, 82.37.Gk, 42.50.Dv, 73.21.-b

DOI: 10.7498/aps.71.20212324

† Corresponding author. E-mail: zhaoad@shanghaitech.edu.cn



基于掺铒晶体的光量子存储和调控

周湃 李霞霞 邢雪燕 陈宇辉 张向东

Quantum memory and manipulation based on erbium doped crystals

Zhou Pai Li Xia-Xia Xing Xue-Yan Chen Yu-Hui Zhang Xiang-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 064203 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211803

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211803>

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

多模式固态量子存储

Multimode solid-state quantum memory

物理学报. 2019, 68(3): 030303 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182207>

量子存储研究进展

Research progress of quantum memory

物理学报. 2019, 68(3): 030307 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190039>

基于EuCl₃·6H₂O晶体的光存储

Atomic frequency comb optical memory in EuCl₃·6H₂O crystal

物理学报. 2021, 70(16): 160302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210648>

相干时间超过10 min的单离子量子比特

Single-ion qubit with coherence time exceeding 10 minutes

物理学报. 2019, 68(3): 030306 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181729>

冷原子系综内单集体激发态的相干操纵

Coherent manipulation of single collective excitations in a cold atomic ensemble

物理学报. 2018, 67(22): 224203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181183>

基于拉曼协议的量子存储

Raman protocol-based quantum memories

物理学报. 2019, 68(3): 034203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182215>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

基于掺铟晶体的光量子存储和调控*

周湃 李霞霞 邢雪燕 陈宇辉[†] 张向东[‡]

(北京理工大学物理学院, 先进光电量子结构设计与测量教育部重点实验室,

纳米光子学与超精密光电系统北京市重点实验室, 北京 100081)

(2021年9月27日收到; 2021年11月1日收到修改稿)

量子信息技术是20世纪极具代表性的两种科技进步——量子力学和信息科学技术相结合的新兴领域, 其发展需要解决量子信号的产生、处理、传输、同步和存储等一系列问题, 对材料的特性提出了严苛的要求, 然而目前还没有一种材料可以在所有功能上都能满足量子信息应用的需要. 掺铟晶体材料在 $1.5\ \mu\text{m}$ 具有光学辐射峰, 并且具有良好的相干特性, 在量子信息技术的若干关键节点都有着巨大的应用前景. 本文结合掺铟晶体的性质, 回顾其在量子存储、量子频率转换、量子光源以及基于离子间相互作用的量子调控等方面的应用进展, 并对可能的发展方向进行讨论.

关键词: 掺铟晶体, 量子存储, 量子频率转换, 离子间相互作用**PACS:** 42.50.-p, 03.67.-a, 32.10.-f, 32.80.Qk**DOI:** 10.7498/aps.71.20211803

1 引言

随着技术的进步, 人们对于光子、原子和分子等量子系统的观测和调控能力有了巨大的提升. 通过对量子叠加态和量子纠缠态等非经典态的精细调控, 人们提出了量子计算、量子通信和量子精密测量等一系列新的技术思想. 这些技术在计算速度、信息安全能力和测量灵敏度等多方面都展现出了相对于经典技术的原理性优势^[1,2], 在未来科技发展、国防和经济建设上将可能产生颠覆性的影响, 因而引起了各国政府和跨国公司的关注.

为了实现这些远景目标, 人们在多种物理系统上开展了探索研究, 包括了从光子^[3]、原子^[4,5]、电子自旋^[6]和核自旋^[7]等自然量子比特, 到超导线路比特^[8]和半导体量子点^[9]等人工量子比特的多种体系. 目前看来, 不同的体系在实现不同的量子功能上各有各的优势. 例如光子系统, 尤其是波长

$1.5\ \mu\text{m}$ 的光子特别适合用于基于光纤网络的量子信号传输; 此外, 超导量子比特可以构建量子逻辑门, 并且易于集成, 在实现量子处理器上有着很大的优势^[8]; 电子自旋或者核自旋则拥有很长的相干时间, 非常适合用于构建量子存储器^[10].

然而, 一个具有实用意义的量子系统, 一般都需要同时具备上面所述功能中的几个. 比如说, 一个由两台量子计算机组成的小型量子网络就会同时涉及到量子信息的产生、处理、同步、传输以及存储. 遗憾的是, 与集成电路中电子基本可以实现大部分运算功能的情况不同, 目前在量子信息领域的应用中尚未发现可以同时兼备上述所有功能的体系, 而且, 在已知范围内找到这样材料的希望也非常渺茫. 因此, 人们提出利用多种材料体系组成杂化量子系统 (hybrid quantum systems), 通过结合不同材料的优势来实现复杂的量子信息处理功能^[11–13]. 图1所示为一些代表性的量子系统在组成杂化量子系统时各自具有的优势, 以及各个不同系统之间

* 国家自然科学基金 (批准号: 91850205)、北京理工大学学术启动计划和北京理工大学科技创新计划资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: stephen.chen@bit.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: zhangxd@bit.edu.cn

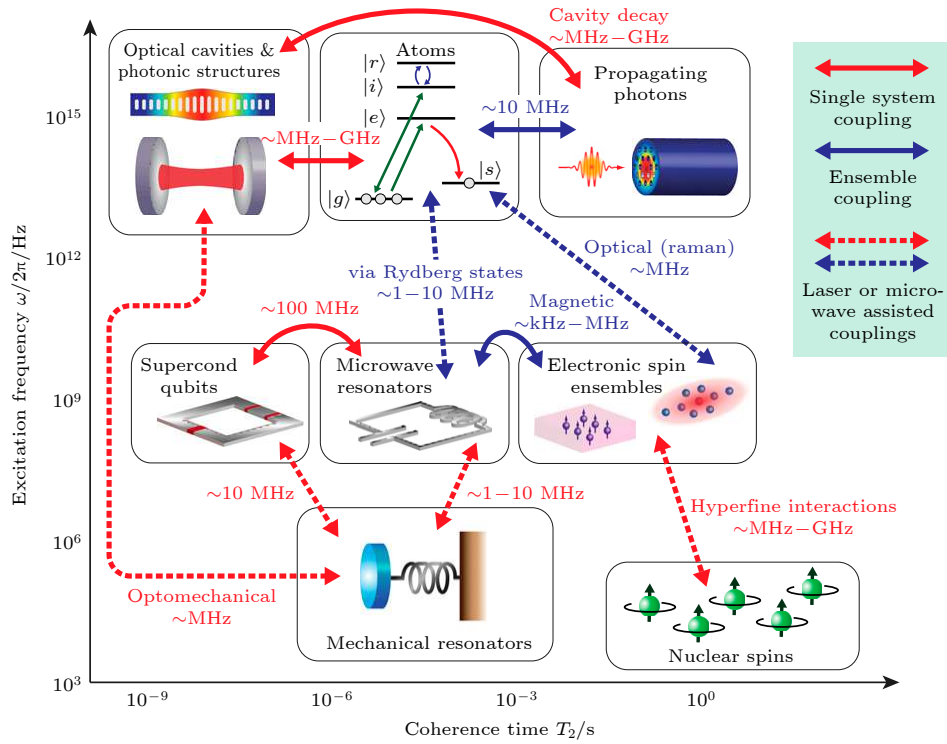


图 1 若干代表性量子体系的特征参数^[13]. 不同材料在图中的位置是根据该体系本身的相干时间 (x 轴) 和工作频率 (y 轴) 排列的. 例如, 核自旋和电子自旋在低温下具有较长的相干时间; 超导量子比特、量子机械系统和微波光子腔与传统电磁波有很强的耦合作用; 同时通信波段的光子在信息的长距离传输方面具有无可比拟的优势

Fig. 1. Blocks of hybrid quantum systems^[13]. Some typical systems with different functionalities are placed in the diagram according to their coherence time (x axis) and their excitation frequencies (y axis). For example, nuclear spins and electron spins feature with their long coherence time; superconducting qubits, quantum mechanical systems and microwave cavities can be strongly coupled to electromagnetic fields in radio or microwave frequencies; and photons at telecom wavelengths are unparalleled in sending information over long distance.

可能的互联技术^[13]. 近年来, 关于杂化量子系统这一领域的研究发展非常迅速, 产生了许多新的学科交叉方向. 虽然目前还没有一种材料在所有的指标上都明显优于其他系统, 但是兼顾其中某几项关键性的功能是不可能的. 在单一材料体系上实现尽可能多的量子功能, 除了会带来原理上的简单和设计上的方便以外, 还会在大规模应用当中展现出极大的成本优势, 对于量子信息的发展具有重要的意义.

掺杂铷离子的晶体材料正是这样一个可以实现多种关键量子信息处理功能的硬件平台. 这是由它本身的材料特性决定的. 具体来说, 掺铷的晶体材料具有以下优势: 1) 首先, 铷离子在 $1.5 \mu\text{m}$ 波段处存在光学吸收. 这是铷离子的独特优势, 使得基于它开发的系统可以和现有的光纤网络兼容, 有巨大的应用前景. 2) 具有很长的光学相干时间和自旋相干时间^[6]. 稀土元素掺杂晶体最突出的特点之一就是具有很长的相干时间, 铷作为稀土元素的一种当然也不例外; 而这一特性在许多的量子技术

中 (量子存储、量子频率转换等) 都是至关重要的. 3) 具有丰富的自旋能级结构^[14]. 这些能级结构可与微波或射频波段的电磁波发生耦合, 因而除了光学技术以外, 还可以基于电学手段实现多种精细的相干操控. 4) 作为一种固态材料, 可以方便地进行器件的加工. 特别在面向大规模集成应用对器件的微型化需求时, 固态平台更是具有天然的优势. 5) 铷离子在晶体中非均匀线宽和均匀线宽的差别较大. 这代表着在信息处理技术中, 可以方便地使用波长复用技术, 实现多模应用, 从而提高信息处理的带宽^[14]. 此外, 掺铷晶体还具有不存在空间扩散导致的退相干效应、光谱性质稳定等许多优点. 掺铷晶体上述的这些特性, 使得它在实现多功能的杂化量子系统上存在很大的优势. 本文将结合掺铷晶体的性质, 讨论其在量子信息技术关键节点中的应用, 主要包括其在量子存储、量子频率转换、量子光源以及量子逻辑处理器等方面的应用进展, 并着重对其中的关键问题进行分析和讨论.

2 光量子存储

量子存储——将光的量子态存储到物质当中, 然后根据应用需求再以光的形式将量子态读取出来——是众多光量子技术的共性基础技术, 在确定性单光子源、量子精密测量和量子计算等多个领域都有着至关重要的作用, 被研究人员认为是一种“全方位”的量子器件^[10,15]. 特别是随着近几年量子计算和长距离量子通信的快速发展, 研制量子存储器的重要性变得更加迫切; 因为无论是量子计算机之间的信号同步, 还是长距离量子通信所需的量子中继, 一个高效率、长相干存储时间的量子存储器都是必不可少的.

掺铈晶体正是构建量子存储器的优选材料之一. 前面已经提到, 稀土掺杂晶体相对于其他材料最突出的优势之一就是具有很长的相干时间. 相干时间指的是电子被激发以后可以保持在某种相干叠加状态的时间长度. 目前稀土材料中实现的自旋相干时间最长可达 6 h^[16], 为所有材料之最. 这一纪录由澳大利亚国立大学的 Sellars 研究小组^[16] 在 2015 年利用 ZEFOZ (zero first-order Zeeman effect) 技术在铈 (Eu) 掺杂的 YSO 晶体中实现. 另外, 由于光纤在信号的低损耗传输上具有无与伦比的优势, 未来的全量子网络大概率还将依托于光纤网络建立, 而稀土铈元素在 1.5 μm 处的辐射峰与光纤低传输损耗的窗口完全匹配, 对于构建兼容光纤网络量子存储器的重要性是不言而喻的. 因此, 国际上已有许多研究组一直都致力于发展基于掺铈晶体的量子存储器. 铈离子在不同材料体系中的相干特性也得到了较为广泛的研究, 已经有多个综述文章具体地讨论了掺铈晶体在不同温度和磁场下的光量子存储特性^[6,17,18]. 读者可以在相关文献中获得关于掺铈晶体许多的材料特性, 本文将不再重复这些内容, 而是着重讨论近期在基于掺铈晶体量子存储中采用的一些新的技术方案.

2.1 延长相干存储时间

在低温下, 稀土离子的退相干主要是由周围环境中的磁噪声导致的. 组成晶体的各种离子自身都会具有磁偶极矩 (电子自旋磁偶极矩或者核自旋磁矩), 在有限温度下这些磁矩会发生无规则的抖动而产生环境磁噪声, 如图 2(a) 所示. 假设某个时刻

在激光场的作用下, 某个位置离子被激发, 并且和其他离子处于一种相干叠加的状态; 那么对于这个被我们观测的离子来说, 周围环境的磁偶极矩抖动会导致本地的磁场发生微小的变化 ΔB , 进一步会使得目标离子的跃迁频率发生变化 $\Delta\omega$. 由于磁扰动是随机无规则的, $\Delta\omega$ 也是无规则的; 随着时间的迁移, 跃迁频率上的微小变化会逐步累积, 整体效果相当于给该离子叠加上了一个随机的相位, 进而导致该离子不能再和其他离子继续保持相干叠加的状态, 这就是一般所说的退相干. 如果环境磁场变化为 ΔB , 对于有电子自旋的系统来说, 跃迁频率的变化范围在 $\Delta B \cdot \mu_e$; 对于只有核自旋的原子来说, 频率变化的范围在 $\Delta B \cdot \mu_n$, 其中 $\mu_e = 9.2 \cdot 10^{-24}$ J/T 是电子玻尔磁子, $\mu_n = 5.01 \cdot 10^{-27}$ J/T 是核磁子. 从数值上可以看出, 由电子自旋相互作用导致的退相干一般要比核自旋导致的噪声在数值上大一千倍左右; 正因如此早期对稀土掺杂晶体相干特性的研究都主要集中在没有电子自旋的镨 (Pr) 和铕 (Eu) 等离子体上 (具有偶数个电子的稀土离子被掺杂到晶体材料后, 在晶体场的作用下会形成一个等效电子磁矩为零的能级). 为了保证较长的相干时间, 在选择宿主晶体的时候应该尽量保证晶体材料的所有构成元素都只具有很小的核自旋. 而对具有电子自旋磁矩的稀土离子, 比如铈离子, 在实验室获得的相干时间相对而言都要短一些^[6]. 由铈离子之间的电子自旋相互作用导致的磁噪声是限制掺铈晶体材料应用到量子存储上的重要原因之一.

要提高掺铈晶体的相干时间, 最直接的方法是降低系统的工作温度, 这样磁场的扰动自然就会减小. 当然, 降低温度的方法无论是对于电子自旋系统还是核自旋系统都是普遍适用的. 另外一种方法是给材料施加一个强的磁场, 铈离子的电子自旋在外加的强磁场下会保持更为固定的指向, 更不容易发生抖动, 从而大大减小了环境的磁场噪声 ΔB . 利用此方法, 研究者们在 1.5 K 温度和 7 T 外加磁场的条件下, 在掺铈硅酸钇晶体 (erbium doped yttrium orthosilicate, Er:YSO) 测得其光学激发态的相干时间为 4 ms, 已经接近了其光学激发态 11 ms 的寿命^[19]. 受限于激发态的自发辐射寿命, 要进一步延长相干时间, 则需要利用铈离子光学基态的超精细能级结构, 这就需要用到铈的同位素 ^{167}Er . 最近, 澳大利亚 Sellars 研究小组^[20] 在 ^{167}Er :YSO

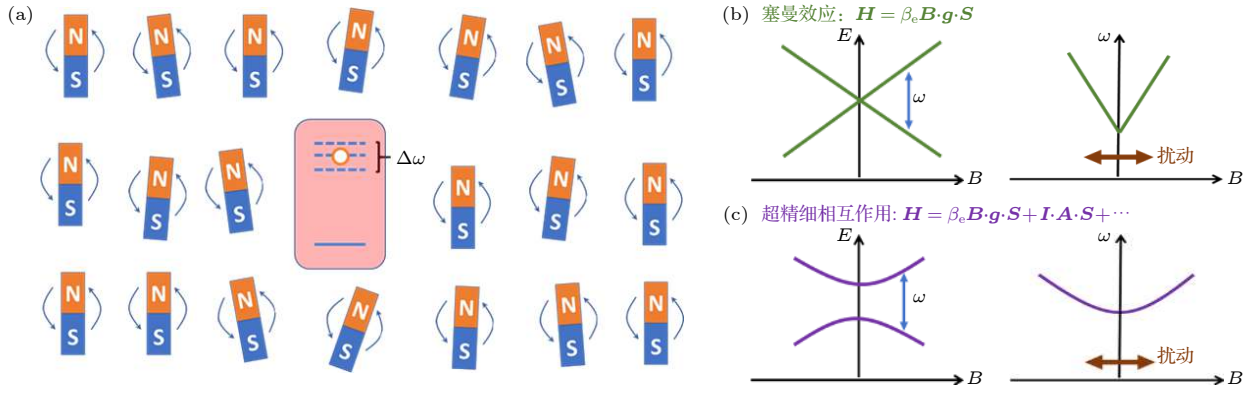


图 2 晶体材料中磁噪声导致的退相干效应 (a) 晶体中的离子本身都具有电子自旋磁矩或者核自旋磁矩. 温度不为零时, 这些磁矩会发生无规则的抖动, 从而改变我们观测的某个离子的局域磁场, 使得它的跃迁频率发生变化 $\Delta\omega$. (b) 电子自旋的塞曼效应. 对于自旋 $S = 1/2$ 的电子系统, 在外加磁场的情况下, 能级会发生劈裂, 自旋能级之间的跃迁频率 ω 也是随外加磁场而变化的. 由塞曼效应导致的能级劈裂是线性的. (c) 钇离子的超精细能级相互作用. 对于 ^{167}Er 离子来说, 其电子自旋哈密顿量除了包含塞曼效应项, 还存在电子自旋和核自旋的超精细相互作用项 $\mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$. ^{167}Er 完整的自旋哈密顿量应为 $H = \mu_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{I} + \mu_n \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}$, 其中 \mathbf{g} 是电子的塞曼矩阵, \mathbf{Q} 是电四极矩阵, $g_n = -0.1618$ 是核 g 因子. 在存在超精细相互作用时, 离子能级结构对外界磁场变化的响应会变成非线性的, 使得在某些特殊的外加磁场下跃迁频率对磁场变化的一阶导数为零, $\partial\omega/\partial B = 0$

Fig. 2. Magnetic decoherence in crystals. (a) Ions that form a crystal possess electron spins or nuclear spins, which are cartooned as small magnets here. With environment temperature above zero, these magnets vibrate around their lattice positions. As a result, a vibrating magnetic field is added to the local field of a targeted ion and its transition frequency is changed by an amount of $\Delta\omega$. (b) Zeeman effect of electron spins. For electrons with spin $S = 1/2$, applying a magnetic field splits the energy levels. The transition frequency ω is linear to the applied magnetic field. (c) Illustration of the hyperfine structure of erbium ions. For ^{167}Er ions that possess both electron spins and nuclear spins, the spin Hamiltonian is $H = \mu_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{I} + \mu_n \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}$, where μ_e is the Bohr magneton, \mathbf{B} is the applied magnetic field, \mathbf{g} is the Zeeman g -matrix, \mathbf{A} is the hyperfine matrix, \mathbf{Q} is the electric quadrupole matrix, μ_n is the nuclear magneton, and $g_n = -0.1618$ is the nuclear g factor. Due to the hyperfine interactions, the transition frequency ω is no longer a linear function of the applied magnetic field, which leads to $\partial\omega/\partial B = 0$ at some specific magnetic field.

材料上, 利用 7 T 的强磁场将钇离子的磁取向冻结, 大大减小了钇离子自旋磁矩抖动, 从而减小环境磁场噪声 ΔB , 获得了 1.3 s 的相干时间.

这些方法的思路都是通过减小外界的磁场扰动 ΔB 来延长相干时间, 也可以从另外的角度, 通过降低离子对磁抖动响应的敏感程度来延长相干时间, 这正是 ZEFOZ 的技术思想^[21]. 对于一般钇离子的电子自旋能级来说, 当存在外加磁场时, 由于塞曼 (Zeeman) 效应, 简并的自旋能级会发生劈裂, 如图 2(b) 所示. 这种情况下钇离子跃迁频率对磁场变化的一阶响应不为零, $\partial\omega/\partial B \neq 0$, 离子对环境磁噪声的响应就在 $\Delta B \cdot \mu_e$ 量级. 值得注意的是, 钇的同位素 ^{167}Er 除了具有电子自旋 S 以外, 还具有核自旋 I , 电子自旋和核自旋的相互作用导致了能级的超精细结构 (hyperfine structure). 这种相互作用会导致在某些特定的外加磁场条件下, 离子能级结构对外界磁场变化的响应变得非线性, 此时其对外界磁噪声的一阶响应为零, $\partial\omega/\partial B = 0$, 如图 2(c) 所示. 这表示如果能找到这样一种特定

方向、特定强度的磁场, 那么体系对外界磁扰动会变得非常不敏感, 有利于获得超长的相干时间. 如何在三维空间中找到这样一个特殊的磁场, 正是 ZEFOZ 技术的难点. 目前 ZEFOZ 技术目前也只在 Pr^[21], Eu^[16,22] 和镱 (Yb)^[23] 少数几种稀土元素中实现. 国际上也有一些研究组正在开展将 ZEFOZ 技术应用到 ^{167}Er 掺杂的晶体材料上的相关研究^[24–26]; 一旦实现, 预期获得的相干时间将超过 1 s. 由于这样的相干时间是在通信波段获得的, 其对于建立兼容现有光纤网络的量子存储器十分重要. 然而, 目前这方面工作的困难主要还是在于 ^{167}Er 离子能级的复杂度. 对于已经利用 ZEFOZ 技术实现量子存储的 Pr, Eu 和 Yb 来说, 它们都具有非常简单的超精细能级结构, 然而 ^{167}Er 离子在晶体中的等效电子自旋为 $S = 1/2$, 核自旋为 $I = 7/2$, 这意味着其光学能级会劈裂成 16 个超精细能级; 这些能级两两之间的跃迁都不是完全禁闭的, 可能存在的跃迁有 120 个. 这种复杂度的提升对使得对 ^{167}Er 自旋哈密顿量的参数测量十分困

难^[25-27], 如何精确地测量出其能级分布以及各个跃迁的跃迁强度仍然依赖实验方案的精细化.

2.2 零磁场下的量子存储

超精细相互作用虽然使得¹⁶⁷Er的能级结构异常复杂, 但也带来了一些独特的优势——在零磁场下,¹⁶⁷Er超精细能级之间的所有跃迁都是ZEFOZ跃迁. 如图3所示为零磁场下¹⁶⁷Er基态能级随外加磁场的变化图, 在 ΔB 很小的情况下, 这些能级曲线在 $B = 0$ 处的曲率都为零, 能级间所有的跃迁对外界磁噪声的一阶响应全部满足 $\partial\omega/\partial B = 0$.

这样一种条件最显而易见的优势首先体现在实现的困难程度上. 在三维空间中找到一个特定的ZEFOZ磁场不仅需要依托超导磁体, 还需要借助于精细的测量和控制技术, 难度较大. 相对来说, 实现零磁场只需要利用高导磁率金属屏蔽地磁场即可, 技术难度大大降低. 另外, 零磁场工作条件还意味着对超导技术的兼容(一般外加磁场都会影响到材料的超导特性), 大大便利了微波波段的量子存储器的研制^[25]. 超导量子比特是目前量子计算平台非常有希望的竞争者之一^[28,29], 其工作波段主要在10 GHz左右的微波波段; 研制微波波段的量子存储器可以实现多种依赖于寄存器的量子算法, 对于拓展量子计算机的能力具有重要的意义. 但是, 微波波段的量子存储器面临的困难比光量子存储器更多, 主要因为微波量子存储器要求存储介质本身和微波有较强的相互作用, 这使得基于核自

旋的量子存储器都难以胜任这一工作(核自旋磁矩只有电子磁矩的千分之一); 另一方面, 基于电子自旋的量子存储器虽然可以和微波实现较强的耦合, 但是其相干存储时间往往又难以满足需求^[30]. 同时, 由于超导电路对磁场的敏感性, 上文所述的需要外加磁场的ZEFOZ技术也很难应用到超导体系中.

掺杂¹⁶⁷Er的晶体材料则有望在这方面取得突破. 对¹⁶⁷Er来说, 在零磁场下超精细能级主要是由电子自旋和核自旋的相互作用 $\mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$ 导致. 这表示基态的超精细能级本质上是电子自旋的一种线性叠加态, 可以和微波光子发生较强的相互作用. 另外在相干时间方面, 从图3(b)可以看出, 零磁场附近的能级全部满足 $\partial\omega/\partial B = 0$, 基态能级间的跃迁都具有ZEFOZ的特性. 因此, 零磁场下的¹⁶⁷Er离子不仅可以和微波有较强的相互作用, 还可以保持较长的相干时间, 有望在一个和超导量子比特兼容的平台下实现微波波段的量子存储. 目前, 通过在零磁场下寻找铈离子的ZEFOZ跃迁, 已经实现的相干时间为1.6 ms^[31], 远高于之前在零磁场下观测到的50 μ s的相干时间^[32]. 如图3(b)所示, 虽然¹⁶⁷Er在零磁场下的跃迁都是ZEFOZ跃迁, 但是有一些跃迁具有更加平缓的二阶导数 $\partial^2\omega/\partial B^2$, 对应更长的相干时间. 然而, 目前在实验上观测到的零磁场跃迁都不是最优的ZEFOZ跃迁^[31], 我们还是希望能找到一个不仅二阶导数平缓, 而且和微波也有较强耦合的跃迁能级. 目前

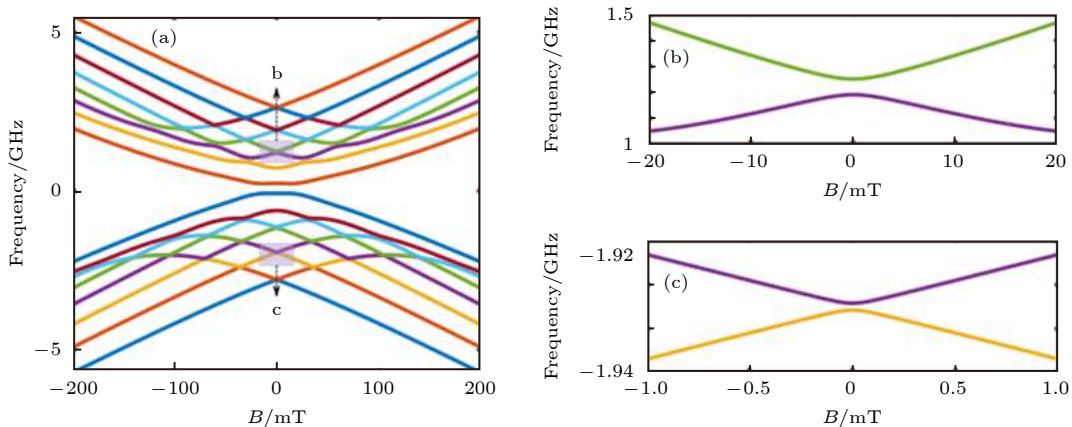


图3 ¹⁶⁷Er:YSO晶体的基态能级在外加磁场下的变化情况 (a) ¹⁶⁷Er:YSO的16个超精细能级随外加磁场的变化情况, 其中b和c标记了图(b)和(c)对应的区域; (b) 箭头b对应区域的能级变化情况; (c) 箭头c对应区域的能级变化情况

Fig. 3. Hyperfine structure of ¹⁶⁷Er:YSO as a function of applied magnetic field. (a) The ground state of ¹⁶⁷Er:YSO consists of 16 hyperfine energy levels, all of which show nonlinear behaviour around $B = 0$. Letter b and c indicate the regime of panel (b) and (c). (b) Zoomed picture of energy level as indicated by b in panel (a). (c) Zoomed picture of energy level as indicated by c in panel (c).

人们对 ^{167}Er 超精细能级的了解还不足以给出准确的预测, 要在零磁场下利用 ZEFOZ 跃迁实现长时间量子存储, 还有待于对其超精细能级的进一步细化测量. 对于 $S = 1/2$ 和 $I = 7/2$ 的 ^{167}Er 离子来说, 这仍然是一个较为困难的事情. 值得一提的是, 上述 1.6 ms 的相干时间是在 3 K 的温度下获得的 [31]; 实验数据表明, 随着温度的下降 (比如降到 mK 级别), 这一相干存储时间还可以大幅提高 [31]. 我们认为零磁场下掺铒晶体的存储特性还有很大的探索空间.

2.3 掺铒晶体的微纳量子存储

类似于现代计算机技术和信息技术对集成电路的依赖, 未来的全量子网络应用 [32,33] 也需要处理高复杂度的各种问题, 必然也会对量子存储器提出小型化、集成化的需求. 器件集成化的优势在于可以用非常小的体积实现尽可能多的功能, 并且具有可靠性高、成本低、便于大规模生产等优点. 在全量子网络的构建中, 可集成的量子存储器不仅

可以处理大量节点的同步通信问题, 更可以与现有的光波导、集成光源等器件进行互联, 具有广阔的应用前景.

目前, 基于稀土掺杂晶体可集成量子存储器的研究还处于探索阶段 [34], 主要的技术思路包括两类, 见图 4. 一种方式是直接在晶体材料上进行微纳加工. 主要采用的工艺方法包括离子扩散 [35–37]、激光直写 [38,39] 和聚焦离子束刻蚀 [40,41] 等, 如图 4(a) — 图 4(c) 所示. 2011 年, 加拿大卡尔加里大学的研究小组利用离子扩散技术, 在铈酸锂晶体材料上制备出波导结构, 实现了对纠缠光子的量子存储 [36]; 2019 年, 美国加州理工的研究小组通过在 Er 掺杂的 YSO 晶体上直接用聚焦离子束刻蚀的方法加工出了一维光子晶体腔结构, 实现了单光子的量子存储 [40]; 2020 年, 中国科学技术大学的研究小组通过在铕 (Eu) 掺杂的 YSO 晶体上利用激光直写制备波导的方式, 实现了按需读取的量子存储 [38,39]. 这种直接在晶体上进行加工的方式虽然可以用于研究单个微纳光量子存储器的性能特性, 但是其局

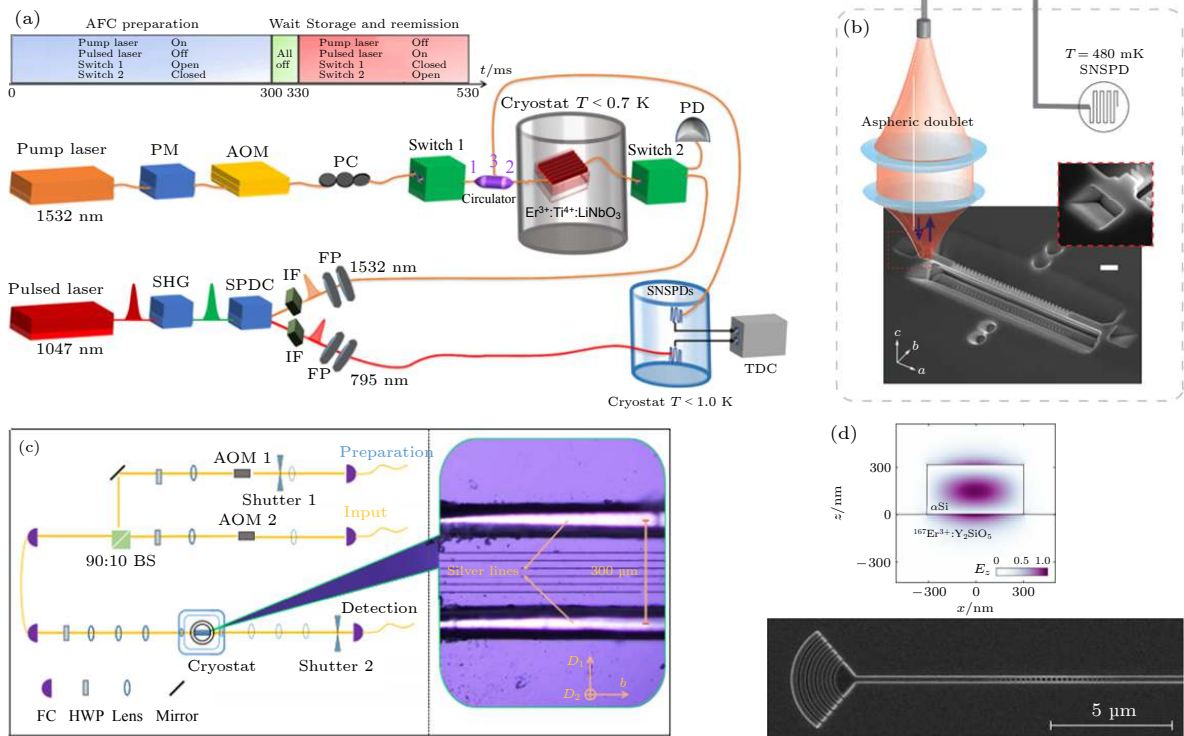


图 4 基于掺铒晶体可集成量子存储器的主要技术方案 (a) 在铈酸锂晶体材料上通过离子扩散制备波导结构的量子存储器 [37]; (b) 利用聚焦离子束刻蚀技术在 YVO 晶体上制备一维光子晶体结构的存储器 [41]; (c) 采用激光直写技术在 YSO 晶体上制备波导结构的存储器 [38]; (d) 在 YSO 晶体上制备硅基光子学结构的存储器 [42]

Fig. 4. On-chip erbium quantum memories: (a) Quantum memory based on erbium- and titanium-indiffused lithium-niobate waveguide [37]; (b) nanophotonic quantum memory by using focused-ion-beam to fabricate a one-dimensional photonic cavity in a YVO crystal [41]; (c) waveguide memory fabricated by femtosecond-laser micromachining on the surface of a YSO crystal [38]; (d) quantum memory comprised of an amorphous silicon (αSi) waveguide on a YSO crystal [42].

限性在于难以集成多种复杂的光学结构. 不同于成熟度非常高的硅基光芯片, 如何在掺杂晶体上制备光分束器、光耦合器等器件, 并实现不同器件间的片上互联等问题仍然缺乏成熟的解决方案, 还有待更深入且持续的研究.

另一种方法是把硅材料结构引入到掺铒晶体中. 利用传统硅基集成光学的研究成果, 在稀土铒掺杂晶体上制备 1.5 μm 波段的硅基光学结构, 通过硅材料和稀土掺杂晶体构成的杂化体系来构建量子存储器. 2021 年美国加州理工大学的研究小组通过在掺铒的 YSO 晶体上沉积非晶硅 (αSi) 并制作硅波导和一维光子晶体腔, 利用铒离子的斯塔克频移效应 (Stark shift) 实现了电调制的多功能量子存储^[42]. 这种基于硅和晶体材料复合体系 (hybrid system) 的技术方案最突出的优势在于可以充分利用硅基光子学的研究成果, 可集成性极好, 并且有望最终实现和现有硅基光学芯片的互联, 具有巨大的应用前景. 此外, 这种方法还避免了对掺铒晶体材料的加工, 很大程度上减少了由于微纳加工而引入的晶体缺陷, 有希望获得接近于块状晶体材料的相干时间. 然而, 对于这种硅基复合材料体系来说, 其易于集成的特性是由硅材料高折射率带来的, 因此也伴随着一个很大的缺点: 光场大部分都被局域在硅材料内, 从而使得光场不能有效地和稀土离子发生相互作用, 如图 4(d) 所示. 这样不仅使得对稀土离子的相干操控变得困难 (需要更强的光场来实现相干操作), 还限制了存储效率的提高 (只有很少部分的光会被稀土离子吸收).

综上所述, 在构建基于掺铒晶体的可集成量子存储器上, 直接对晶体进行加工的方式可集成性较差, 而集成性良好的硅基复合结构不能有效地使光场和铒离子发生相互作用. 由于这些因素的限制, 已有的可集成量子存储器在许多参数指标上都远落后于在非集成系统上的实验结果: 在相干存储时间这一指标上, 现有的集成量子存储器基本都处于 ns 或者是 μs 级别^[36,37,41], 低于块状晶体材料中 ms 甚至 s 级别的相干时间; 而对图 4(d) 所示的硅基复合材料体系的微纳量子存储器来说, 其存储效率只有 0.4%^[25], 也远远低于块状晶体材料的 40% 的实验数据^[43].

除了常见的 YSO 和 YVO 晶体以外, 研究者们还积极发掘其他材料体系来构建集成量子存储器. 而其中一个非常有代表性的材料是掺铒铌酸锂

薄膜材料^[44]. 铌酸锂晶体具有卓越的电光和非线性光学性质, 被认为是光子学中的“硅”材料. 特别是随着近期绝缘体上铌酸锂薄膜 (lithium-niobate-on-insulator, LNOI) 制备技术的商业化, 基于铌酸锂薄膜材料平台的集成光子学研究获得了飞速的发展^[45,46]. 国际上已有多个研究者尝试将铒离子掺杂到铌酸锂薄膜材料上^[47–50], 并进行量子存储的相关研究^[44,51,52]. 这一方面的研究工作才刚刚起步, 铒离子 (特别是 ^{167}Er) 在铌酸锂薄膜材料中的各种特性参数还需要通过进一步的实验测量给出. 而薄膜材料除了铌酸锂以外, 其他的掺铒薄膜材料, 比如 Er_2O_3 ^[53,54] 等也展现出了很好的应用场景.

另外, 研究者们对基于掺铒光纤构建量子存储器的可行性进行了深入的探索^[55–60]. 光纤已经深入影响我们生活的方方面面, 各种相关技术已经高度成熟. 可以说, 如果能有技术手段将掺铒晶体优良的相干特性移植到掺铒光纤上来, 那么光纤将是最理想的材料. 2015, 加拿大卡里加尔大学 Tittel 研究小组^[55] 在 20 m 长的掺铒光纤上将 790 nm 光子纠缠的 1.5 μm 的光子存储起来. 随后, 他们进一步在掺铒光纤上实现了带偏振自由度光量子态的存储, 读取保真度为 99.6%^[56]; 考虑到光网络中不同的器件可能具有不同的工作波长, 他们还在 1.5 μm 的掺铒光纤量子存储器和 794 nm 的晶体量子存储器之间实现了量子纠缠. 值得一提的是, 目前基于掺铒光纤的量子存储器都是基于原子频率梳 (atomic frequency comb) 的存储技术构建的. 原子频率梳技术需要将原子的非均匀展宽制备成周期性的梳状吸收结构, 通过这些离子对光的吸收实现存储功能, 并通过周期性不同频率的离子之间的相干自发辐射来实现信号的读取; 目前已经实现弱相干态光子源、宣布式单光子源、纠缠光子对等光量子态的存储^[18]. 该存储技术具有多模以及宽带存储的优势, 而光纤中铒离子较大的非均匀展宽更是将原子频率梳存储技术在多模应用上的优势充分展现出来. 2016 年, 加拿大 Tittel 研究小组^[58] 进一步在掺铒光纤中实现了时域带宽接近 800 个模式的量子存储. 最近, 电子科技大学的研究小组不仅深入研究了掺铒光纤在 mK 温度中的量子存储特性^[59], 还在该光纤中通过制备 5 个 10 GHz 宽的原子频率梳吸收带, 实现了 1650 个模式的量子存储^[60].

正如量子比特的可集成性是量子计算展现强

大算力的重要条件, 虽然现在微纳量子存储的研究还处于起步阶段, 但是要满足未来全量子网络应用的需求, 集成化似乎是一个必然的方向, 这还有待研究者在原理、材料和工艺上的进行系统探索才能形成一个有效的解决方案.

3 量子频率转换器

目前构建量子计算硬件平台较为成熟的当属超导量子比特系统, 特别是在大规模集成化以及集成工艺这两个重要指标上, 超导比特都展现出了远胜于其他系统的优势^[8,12]. 类似于现在的互联网给社会带来的深刻影响, 如果能够把多个量子计算机连接起来组成一个全量子网络, 其中可能蕴涵的应用前景将是难以估量的^[32,33,61]. 然而超导量子比特的工作波段一般在几个 GHz 的微波频率上, 如果直接用微波通道将量子计算机进行互联, 则需使得整个传输通道都处在 mK 的温度之下 (根据热平衡下的玻尔兹曼统计分布, 当微波频率为 10 GHz 时, 需要把温度降到 100 mK 以下才可以有效减少热噪声). 2020 年 3 月, 苏黎世联邦理工学院在首次实现量子计算机互联的技术方案中就是用了一个 5 m 长的 mK 级别低温管道将两个超导量子比特计算机连接起来^[62], 这是国际首个量子计算机网络. 这样的组网互联方案对促进相关领域的研究有着非常重要的意义, 但是由于高昂的成本和复杂的工艺, 很难被推广应用. 考虑到现有的光纤网络技术可以在 1.5 μm 波段实现低噪音的远距离传输, 如果能够研制出将单个微波光子转换成单个可见光光子的量子频率转换器, 将对微波光子的传送需求转移到对 1.5 μm 光子传送上来, 对量子信号的传送就相对简单得多^[63]. 因此, 随着量子计算技术的发展, 单个微波光子转换成单个可见光光子的量子频率转换器也逐渐成为量子网络技术的一个关键节点^[61,64]. 可以说, 电光转换在传统信息网络具有什么样的地位, 那么量子频率转换器也将在量子信息的应用中具有类似的地位.

这样一种频率转换要求高的转换效率、低的转换噪声以及足够的工作带宽等. 目前, 在实现微波光子到可见光光子的量子转换上, 研究者们已经提出了许多可能的技术方案, 主要的研究系统包括非线性电光材料、光机械系统、磁光材料、里德伯原子系统以及掺铒晶体材料等^[61,64], 但是仍然没有系

统在所有的性能参数上都满足量子频率转换的需求, 一些关键的技术问题仍然有待深入研究解决. 在所有的这些系统中, 目前转换效率最高的是光机械系统^[65,66], 其量子转换效率高达 47%^[66], 即有近一半的概率将输入的单个微波光子转换成可见光光子输送出去; 但是这一方案的局限在于光机械系统本身较低的振动频率而导致的较大的热噪声和较窄的工作线宽 (kHz 级别).

掺铒晶体在 1.5 μm 处有非常好光学特性, 同时具有电子自旋的铒离子和微波光子有较强的相互作用, 因而非常适合用于将微波光子转换到通信波段的光子. 新西兰奥塔哥大学 Longdell^[25] 教授研究组提出了一种非常简洁的技术方案, 可实现量子效率为 100% 的低噪声频率转换. 首先, 利用掺铒晶体存在光学跃迁和微波跃迁且非均匀线宽较窄的特点 (Er:YSO 的光学吸收线宽约为 400 MHz, 微波线宽约为 5 MHz^[25]), 通过使材料工作在共振吸收频率附近, 便可获得非常大的非线性效应. 进一步, 通过使用光学腔和微波腔同时增强掺铒晶体和微波光子、可见光光子之间的相互作用, 便可实现量子效率为 100% 的低噪声频率转换 (图 5(a))^[63]. 相对于其他的系统, 这一方案的优点首先在于结构简单, 容易器件化; 另外, 与光机械系统中需要极低的温度保证系统处在机械振动的基态不同, 掺铒晶体只需要把环境冷却到微波频率 GHz 对应的温度即可, 在低噪声工作方面有较大的优势. 2016 年, Jevon Longdell 研究小组^[67] 利用 loop-gap 微波腔在微波波段增强光和物质的相互作用, 在掺铒晶体上实现了效率为 10^{-12} 的微波光子到可见光光子的转换; 随后他们通过进一步把光学腔引入到系统中, 将转换效率提高到了 10^{-5} 的水平 (图 5(b))^[68]. 在他们的实验中, 限制其转换效率的主要因素是其 4 K 的工作温度, 在这一温度下, 5 GHz 微波信号对应铒离子的两个跃迁能级之间的电子布居数几乎是相等的. 如果可以进一步降到 mK 温度以下, 那么所有的电子都会被冷却到自旋基态, 材料的非线性将大大增强. 计算表明, 在 100 mK 的温度下, 其转换效率可以直接提高到 80%^[69]. 当然, 在 mK 温度下的实验将面临一系列技术上的困难^[70], 包括泵浦光带来的热效应, 以及如何在极低温下调节腔频等, 但是目前并没有发现原理上的不可行性, 掺铒晶体仍然是量子频率转换的优选材料.

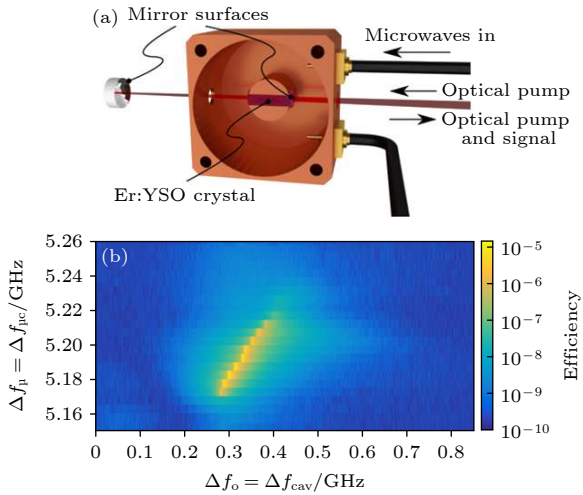


图5 基于掺铒晶体量子频率转换 (a) 一种实现微波光子到 $1.5\ \mu\text{m}$ 光子的量子转换器. 掺铒晶体提供实现频率转换所必需的电光非线性, 然后分别用光学腔和微波腔来增强在各自波段的光和物质相互作用. 这样一种技术方案原则上可以在低噪声的条件下实现量子效率为 100% 的频率转换^[63]. (b) 基于掺铒晶体的量子频率转换实验, 实现量子效率为 10^{-5} 的频率转换^[68]

Fig. 5. Quantum transducer based on erbium doped crystal. (a) Apparatus for quantum conversion between microwave photons and $1.5\ \mu\text{m}$ optical photons. Both a microwave cavity and an optical cavity are used to enhance the light-matter interactions in their corresponding frequency regimes. Together with the large non-linearity provided by erbium ions, a low-noise and 100%-efficiency conversion can be expected^[63]. (b) Quantum conversion from microwave photons to optical photons^[68]. The quantum efficiency is 10^{-5} .

此外, 近期也有其他一些较为巧妙的技术方案被提出来. 比如说, 利用化学组分的晶体进行频率转换的研究^[69]. 在实现频率转换的过程中, 关键是获得尽可能大的非线性效应. 这个可以通过提高铒离子的掺杂浓度来实现; 当掺杂浓度提高到 100% 时, 也就变成我们所说的化学组分晶体了. 这样的晶体无论是和微波还是和光的相互作用都非常强, 可望实现很高的转换效率, 但是目前对相关材料特性的了解还有所欠缺, 还有待进一步的研究分析^[69]. 另外, 也有研究工作通过在掺铒晶体中制备微纳结构, 探讨掺铒晶体和机械振动的耦合作用^[71], 这一方面虽然处于起步阶段, 但是仍然十分值得关注.

4 掺铒晶体的单光子源

单光子源是量子信息技术的核心资源之一, 理想的单光子源不仅是量子密钥分发等量子通信技术的基础, 在实现光量子计算方面也有重大的应用

前景^[72–75]. 由于量子信号无法被复制和放大, 如何克服光量子信号在传输过程中的损耗仍然是目前量子信息的研究重点之一. 在实际应用时, 这些携带信息的光子信号最终还是要在不同的物理终端之间传输的, 现有的大多数单光子光源的发光波段都不在光纤的低损耗窗口处. 例如, 部分高亮度量子点 (InGaAs, CdSe 等) 的辐射峰在 $500\text{--}1000\ \text{nm}$ 之间^[76], 但对应光纤传播损耗在 $8\text{--}1\ \text{dB/km}$ 之间; 而在常用的 $1.5\ \mu\text{m}$ 波段处, 光纤的传播损耗只有 $0.2\ \text{dB/km}$. 这代表着传播 $50\ \text{km}$ 的距离, 后者的信号要比前者强 10^4 倍. 正因为如此, 人们一直都尝试在光纤低损耗的通信波段窗口开发单光子源, 在一些体系上也取得了可喜的进展, 如 InAs/InP 量子点等^[75,77].

掺铒的固体材料虽然经常被用于制作激光光源和放大器, 但是在掺铒晶体中实现单光子辐射在技术上仍然是十分具有挑战性的. 困难首先体现在如何在晶体中把单个离子分离出来. 掺杂晶体中铒离子相互之间的距离很小 (例如, 浓度为 $1\ \text{ppm}$ 的 Er:YSO 中, 相邻两个铒离子之间的距离约为 $40\ \text{nm}$), 即使在光束被聚焦到衍射极限的情况下, 被激发的铒离子数目也是巨大的, 如图 6(a) 所示. 2018 年, 普林斯顿大学 Thompson 研究小组^[78] 克服了这一困难, 通过在低浓度 Er:YSO 晶体上制备微纳光学腔的方法, 首次观测到铒离子的单光子辐射, 在固态系统中实现了 $1.5\ \mu\text{m}$ 的单光子源, 如图 6(b) 所示. 其基本的技术思路如下: 首先, 利用微纳光学腔结构, 将光场局限在很小的空间范围内, 使得能和光场发生相互作用的离子数目大大减小. 然而即便如此, 这一数字仍然是相当可观的, 还需要进一步利用光谱技术再把单个铒离子挑出来. 具体来说, 该实验中 Er:YSO 的均匀线宽约为 $5\ \text{MHz}$, 随机地分布在 $4\ \text{GHz}$ 的非均匀线宽内; 这意味着通过窄线宽的激光光谱技术, 可选择性地激发其中约千分之一的离子 ($5\ \text{MHz}/4\ \text{GHz} \approx 10^{-3}$). 通过这种空间分辨和光谱分辨相结合的技术, 就可以最终锁定单个铒离子, 如图 6(a) 所示. 然而, 即使成功地把单个铒离子分离出来, 如何使用光学手段探测到单个铒离子的辐射仍然是个问题, 因为铒离子中 $1.5\ \mu\text{m}$ 的光跃迁对应的是电子在 $4f$ 能级上的跃迁, 和光场的相互作用强度很弱. 这里就涉及到了光学微腔的另外一个重要作用——Purcell 效应. 一个离子向外辐射光子的跃迁强度和该离子

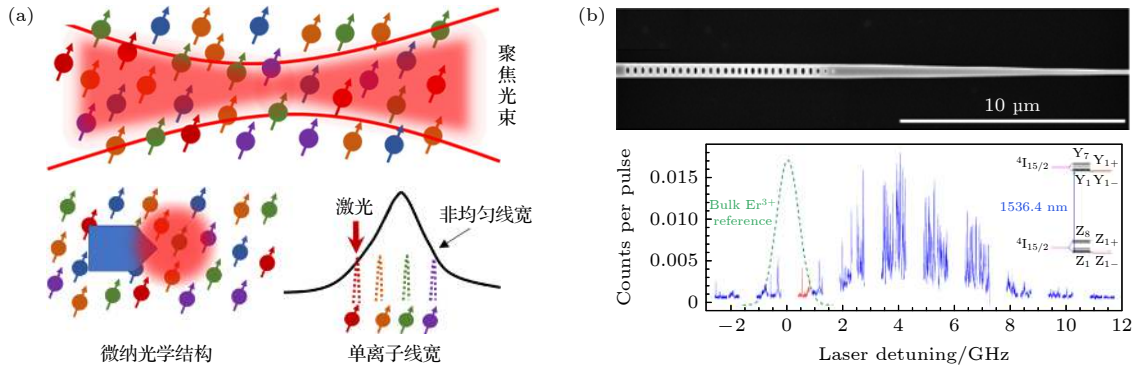


图 6 基于掺铒晶体的单光子辐射 (a) 空间分辨和光谱分辨相结合的技术方法. 上图, 一般的聚焦光束会和多个铒离子发生相互作用, 不同颜色的铒离子在 $1.5 \mu\text{m}$ 附近具有不同的辐射波长. 左下图, 利用微纳光学结构可以将光场有效地束缚在微纳尺度, 大大减小和光场发生相互作用的铒离子. 右下图, 在一个微纳光学腔中和光场发生相互作用的铒离子数目仍然很多, 不同发光波长的铒离子构成了该材料的非均匀线宽, 通过利用窄线宽的激光 (小于单个铒离子的均匀线宽), 便可以选择性的单独激发红色的铒离子 (其他颜色的铒离子由于频率失谐而没有被激发), 从而实现单个铒离子的探测. (b) 上图, 在 Er:YSO 掺杂晶体上制备硅的光子晶体腔; 下图, 铒离子的单光子辐射, 不同铒离子的辐射频率略有不同^[78]

Fig. 6. Single photon sources based on erbium doped crystal. (a) Single ion detection by combining spatial and spectral resolutions. Upper panel, illustration of a large amount of ions inside a crystal interact with a focused laser beam. Dots with different color indicate that erbium ions have slightly different transition frequency around $1.5 \mu\text{m}$. Bottom left, using nanophotonic structure to further confine the optical mode can largely reduce the number of interacting ions; bottom right, if at the same time introducing a narrow-frequency window to pick specific ions in the inhomogeneous line, one can isolate single erbium ions, e.g., using a narrow-frequency laser that is resonant with the red ions to saturate the homogeneous line while leaving ions with other colors non-excited. (b) Top, illustration of a silicon waveguide patterned with photonic crystal cavities on the top of a Er:YSO crystal. Bottom, photo-emission spectra of single erbium ions that have slightly different frequency around $1.5 \mu\text{m}$ ^[78].

所处的环境是紧密相关的, 当离子处在一个共振的光学腔内部, 其辐射光子的概率会大大增加, 这即是所谓的 Purcell 效应. 这里的微纳光学腔除了可以把单个离子隔离出来以外, 还大大地增强光和铒离子的相互作用, 最终实现单光子的辐射探测.

5 离子间相互作用

在论述掺铒晶体的量子存储时候曾提到, 由于铒离子具有电子自旋, 并且电子自旋磁矩间的相互作用要远大于核自旋, 所以掺铒晶体相对于掺铈晶体等材料往往都具有更短的相干时间. 一般情况下, 铒离子之间的这样一种相互作用都被简单地看成退相干的来源之一. 但是, 只有在铒离子之间的相互作用不受控的情况下, 这样一种相互作用才会产生退相干效应, 如果能够操控离子和离子间的相互作用, 那么这样的一种相互作用就可以作为一种资源来利用.

在光激发下, 铒离子间相互作用主要是通过偶极相互作用传递的, 其基本过程如下: 当多个铒离子和 $1.5 \mu\text{m}$ 的激光发生相互作用时 (为简单起见, 假设所有离子的光跃迁频率都是相同的, 并且和激光的频率共振), 某个离子在某个时刻会和一个光

子发生相互作用被激发到激发态; 在考虑铒离子间的相互作用后, 由于光学基态和光学激发态拥有不同的自旋磁矩, 磁矩的改变会导致相邻离子处的磁场发生变化, 从而改变相邻离子的光学跃迁能级, 使得这些离子和入射激光不再处在原来共振的状态. 这样就实现了利用一个离子控制另一个离子的功能, 和里德伯原子体系中常见的光子阻塞效应是类似的^[79]. 掺杂离子之间的相互作用在任何情况下都是存在的, 而只有当离子间相互作用的强度超过单个离子的均匀展宽时, 这样的相互作用就是可区分和可利用的. 早在 2002 年, 研究者们就认识到, 由于稀土离子优异的相干特性, 通过离子间的相互作用, 可实现量子逻辑门的操作^[80]; 2005 年, Longdell 等^[81] 首次在 Eu:YSO 稀土系统中演示了不同离子之间的可控相位操纵; 稀土固体量子比特的概念也逐渐引起了人们的关注^[82].

铒离子之间的电子自旋相互作用要远大于 Eu 等离子中的核自旋相互作用, 对于量子逻辑门的操作来说, 这或将是个优势. 强的相互作用表示相距较远的离子之间也可以发生关联作用, 从而增大可被利用的量子比特数目, 而量子比特的可拓展性正是量子计算最重要的指标之一. 最近, 普林斯

顿大学 Thompson 研究小组^[83]在操控多个铒离子比特上获得了重要的进展. 他们前期发展的空间分辨和光谱分辨相结合的技术, 已经可以实现单个离子的探测; 通过对这一技术的改进, 目前已经通过结合微波和光学的相干探测技术, 在 Er:YSO 中实现了同时锁定和操纵 6 个铒离子 (图 7(a)). 更进一步地, 有望通过利用铒离子间的相互作用实现各种量子逻辑门的操作, 演示量子计算的功能. 这也是掺铒晶体和微纳光学技术相结合的新兴研究方向.

铒离子间的相互作用除了在量子信息有重要的应用以外, 还可以帮助我们更加深入地研究物理中的多体问题, 特别是在非平衡态下的多体问题. 多体问题因其丰富的内涵和广泛的应用前景, 一直以来都是凝聚态物理研究的重点内容, 在热学、电学、磁学等领域产生了包括超流体、超导、铁磁等影响深远的研究方向. 然而, 在光学的多体问题上, 由于光学系统天然就是一个开放的系统——存在光输入和输出, 同时又是一个非平衡系统——电子在光激发下偏离热平衡态, 其复杂度更甚于传统的多体系统, 因此人们在光学多体问题的理解上远不如热学、电学和磁学的多体问题. 目前, 对于光学多体系统可能存在的本征相变的发掘和认识还十分有限. 20 世纪 70 年代, 人们开始认识到光多体系统存在一个本征的双稳相^[84,85], 随后在若干材料中观测到了这样一种现象^[86–88]. 2021 年, 人们在研究 Er:YSO 晶体的透射实验时发现, 光学多体系统中存在着一个本征的不稳定相 (intrinsic optical instability)^[89], 此时材料的响应不再具有时间不变性, 即使输入光绝对稳定, 其光学响应不能再用一个时域上稳定的函数来表示 (图 7(b)). 不同于常见的非稳定相, 这种不稳定相是不需要引入外界正反馈的, 而是量子系统本身就具有的一种状态. 这样一种新的光和物质相互作用相可能应用到真随机数的产生、信息的安全传输以及混沌激光器的研制等方面.

考虑这样一种多体相互作用后, 离子的发光行为相互之间存在关联, 而不再是一个个相互独立的发光事件. 在如何利用铒离子间的相互作用这一课题上, 还存在很多新奇的发展空间. 例如, 当离子间相互作用满足一定条件时, 相邻离子之间更加倾向于发生一种集体的量子跃迁 (collective quantum jump), 即某个离子偶然发生的跃迁行为会显著提高相邻离子发生跃迁的概率, 从而导致它们雪

崩式地跟着跃迁^[90]; 在另外一种条件时, 多个离子组成的系综甚至可以被当作单个原子看待^[91], 其辐射特性和单个原子的辐射特性相同, 这意味着可以用原子系综来模拟单原子系统, 从而实现基于原子系综的单光子源^[92]. 这些都是很有意义、很新颖的研究方向, 还有待研究进一步落实.

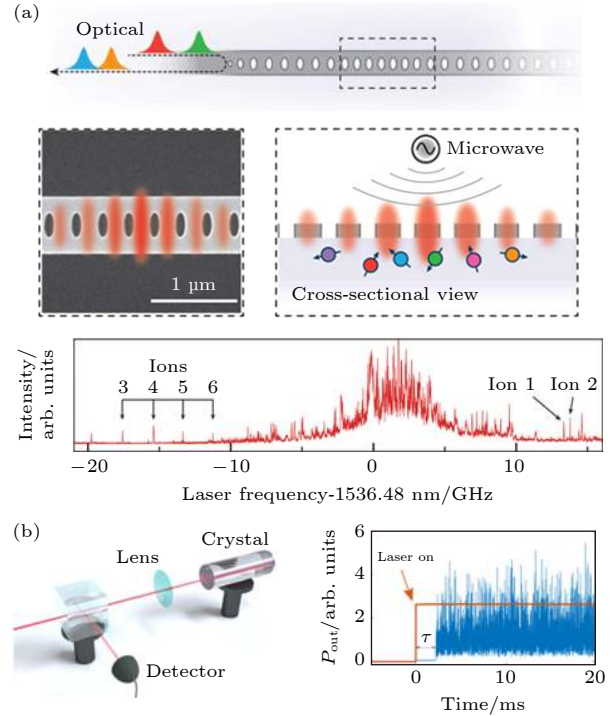


图 7 基于铒离子间相互作用的量子调控 (a) 利用空间分辨和光谱分辨技术, 在 Er:YSO 晶体上实现了对 6 个铒离子的相干操控^[83]; (b) 由于铒离子间的相互作用而导致的本征光学不稳相^[89].

Fig. 7. Quantum manipulation based on erbium-erbium interactions: (a) Combining spatial resolution of nanophotonics and spectral resolution of narrow-frequency laser, six erbium ions can be addressed and controlled independently^[83]; (b) intrinsic optical instability due to ion-ion interactions^[89].

6 结 论

量子信息是量子力学和信息科学结合的新兴领域, 有可能对人类社会的进步产生变革性的影响. 如何利用量子比特来进行信息的处理、传输和存储都需要我们开发全新的技术手段来应对. 同时不同的量子体系在实现不同的量子功能时都有自己独特的优势, 如何将这各具优势的材料平台结合起来, 充分发挥其应用潜力是量子信息领域的重要研究内容.

掺铒晶体材料作为一种固态材料, 容易实现器

件的集成化,同时具有 1.5 μm 波段的辐射峰,与现有光纤网络技术兼容,在现代的网络技术中已然占据了十分重要的位置.在面向未来的量子信息应用中,掺铒晶体材料也在信息处理的多个关键节点,特别是在组建全量子网络探索中,展现出来巨大的应用潜力:由于其具有很长的光学相干时间和自旋相干时间,并且具有丰富的超精细能级结构,使得掺铒晶体在量子存储、量子频率转换、单光子光源和微纳光量子器件等方面都有着很大的应用前景.同时,铒离子之间较强的相互作用也可以作为一种资源,用于研制量子逻辑器件和研究量子多体问题.对掺铒晶体材料中的相干控制过程、退相干原理和离子间相互作用机制的研究,将有利于量子信息和量子光学领域的发展.

参考文献

- [1] DiVincenzo D P 1995 *Science* **270** 255
- [2] Wang Y 2012 *Stat. Sci.* **27** 373
- [3] Aspuru-Guzik A, Walther P 2012 *Nat. Phys.* **8** 285
- [4] Sangouard N, Simon C, De Riedmatten H, Gisin N 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 33
- [5] Grezes C, Julsgaard B, Kubo Y, Ma W L, Stern M, Bienfait A, Nakamura K, Isoya J, Onoda S, Ohshima T, Jacques V, Vion D, Esteve D, Liu R B, Molmer K, Bertet P 2015 *Phys. Rev. A* **92** 020301
- [6] Thiel C, Böttger T, Cone R 2011 *J. Lumin.* **131** 353
- [7] Awschalom D D, Hanson R, Wrachtrup J, Zhou B B 2018 *Nat. Photonics* **12** 516
- [8] Clarke J, Wilhelm F K 2008 *Nature* **453** 1031
- [9] Reithmaier J P, Sek G, Löffler A, Hofmann C, Kuhn S, Reitzenstein S, Keldysh L V, Kulakovskii V D, Reinecke T L, Forchel A 2004 *Nature* **432** 197
- [10] Heshami K, England D G, Humphreys P C, Bustard P J, Acosta V M, Nunn J, Sussman B J 2016 *J. Mod. Opt.* **63** 2005
- [11] Schoelkopf R J, Girvin S M 2008 *Nature* **451** 664
- [12] Xiang Z L, Ashhab S, You J, Nori F 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 623
- [13] Kurizki G, Bertet P, Kubo Y, Molmer K, Petrosyan D, Rabl P, Schmiedmayer J 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **112** 3866
- [14] Liu G, Jacquier B 2005 *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials* (Berlin, Heidelberg: Springer)
- [15] Bussi eres F, Sangouard N, Afzelius M, de Riedmatten H, Simon C, Tittel W 2013 *J. Mod. Opt.* **60** 1519
- [16] Zhong M, Hedges M P, Ahlefeldt R L, Bartholomew J G, Beavan S E, Wittig S M, Longdell J J, Sellars M J 2015 *Nature* **517** 177
- [17] Sun Y, Thiel C, Cone R, Equall R, Hutcheson R 2002 *J. Lumin.* **98** 281
- [18] Zhang X Y, Yuan C Z, Wei S H, Xi Q, Jing B, Wang Y, Song H Z, Deng G W, Zhou Q 2019 *Low Temp. Phys. Lett.* **41** 315 (in Chinese) [张雪莹, 袁晨智, 魏世海, 席琪, 敬波, 王液, 宋海智, 邓光伟, 周强 2019 *低温物理学报* **41** 315]
- [19] Böttger T, Thiel C W, Cone R L, Sun Y 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115104
- [20] Rančić M, Hedges M P, Ahlefeldt R L, M J Sellars 2018 *Nat. Phys.* **14** 50
- [21] Fraval E, Sellars M J, Longdell J J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 077601
- [22] Ma Y, Ma Y Z, Zhou Z Q, Li C F, Guo G C 2021 *Nat. Commun.* **12** 2381
- [23] Ortu A, Tiranov A, Welinski S, Fröwis F, Gisin N, Ferrier A, Goldner P, Afzelius M 2018 *Nat. Mater.* **17** 671
- [24] Hashimoto D, Shimizu K 2016 *J. Lumin.* **171** 183
- [25] Chen Y H, Fernandez-Gonzalvo X, Longdell J J 2016 *Phys. Rev. B* **94** 075117
- [26] Chen Y H, Fernandez-Gonzalvo X, Horvath S P, Rakonjac J V, Longdell J J 2018 *Phys. Rev. B* **97** 024419
- [27] Guillot-No el O, Goldner P, Du Y L, Baldit E, Monnier P, Bencheikh K 2006 *Phys. Rev. B* **74** 214409
- [28] Arute F, Arya K, Babbush R, et al. 2019 *Nature* **574** 505
- [29] Gong M, Wang S, Zha C, Chen M C, Huang H L, Wu Y, Zhu Q, Zhao Y, Li S, Guo S, Keitel C H 2021 *Science* **372** 948
- [30] Probst S, Rotzinger H, Ustinov A V, Bushev P A 2015 *Phys. Rev. B* **92** 014421
- [31] Rakonjac J V, Chen Y H, Horvath S P, Longdell J J 2020 *Phys. Rev. B* **101** 184430
- [32] Cacciapuoti A S, Caleffi M, Tafuri M, Tafuri F, Cataliotti F S, Gherardini S, Bianchi G, Keitel C H 2018 *IEEE Network* **34** 137
- [33] Simon C 2017 *Nat. Photonics* **11** 678
- [34] Zhong T, Goldner P 2019 *Nanophotonics* **8** 2003
- [35] Baumann I, Brinkmann R, Dinand M, Sohler W, Beckers L, Buchal C, Fleuster M, Holzbrecher H, Paulus H, Müller K H, Gog T, Materlik G, Witte O, Stolz H, Von Der Osten W 1996 *Appl. Phys. A* **64** 33
- [36] Saglamyurek E, Sinclair N, Jin J, Slater J A, Oblak D, Bussi eres F, George M, Ricken R, Sohler W, Tittel W 2011 *Nature* **469** 512
- [37] Askarani M F, Puigibert M G, Lutz T, Verma V B, Shaw M D, Nam S W, Sinclair N, Oblak D, Tittel W 2019 *Phys. Rev. Appl.* **11** 054056
- [38] Liu C, Zhou Z Q, Zhu T X, Zheng L, Jin M, Liu X, Li P Y, Huang J Y, Ma Y, Tu T, Yang T S, Li C F, Guo G C 2020 *Optica* **7** 192
- [39] Liu C, Zhu T X, Su M X, Ma Y Z, Zhou Z Q, Li C F, Guo G C 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 260504
- [40] Zhong T, Kindem J M, Bartholomew J G, Rochman J, Craiciu I, Miyazono E, Bettinelli M, Cavalli E, Verma V, Nam S W 2017 *Science* **357** 1392
- [41] Craiciu I, Lei M, Rochman J, Kindem J M, Bartholomew J G, Miyazono E, Zhong E, Sinclair N, Faraon A 2019 *Phys. Rev. Appl.* **12** 024062
- [42] Craiciu I, Lei M, Rochman J, Bartholomew J G, Faraon A 2021 *Optica* **8** 114
- [43] Dajczgewand J, Le Gou et J L, Louchet-Chauvet A, Chani li ere T 2014 *Opt. Lett.* **39** 2711
- [44] Dutta S, Goldschmidt E A, Barik S, Saha U, Waks E 2020 *Nano Lett.* **20** 741
- [45] Lin J, Bo F, Cheng Y, Xu J 2020 *Photonics Res.* **8** 1910
- [46] Zhu D, Shao L, Yu M, Cheng R, Desiatov B, Xin C J, Hu Y, Holzgrafe J, Ghosh S, Shams-Ansari A, Puma E, Sinclair N, Reimer C, Zhang M, Lon ar M, 2021 *Adv. Opt. Photonics* **13** 242
- [47] Liu Y A, Yan X S, Wu J W, Zhu B, Chen Y P, Chen X F 2021 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **64** 234262

- [48] Luo Q, Hao Z Z, Yang C, Zhang R, Zheng D H, Liu H D, Bo F, Kong Y F, Zhang G Q, Xu J J 2021 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **64** 234263
- [49] Xiao Z, Wu K, Cai M, Li T, Chen J 2021 *Opt. Lett.* **46** 4128
- [50] Sher M S M 2021 *Opt. Eng.* **60** 047101
- [51] Wang S, Yang L, Cheng R, Xu Y, Shen M, Cone R L, Thiel C W, Tang H X 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 151103
- [52] Yang L, Wang S, Shen M, Xu Y, Xie J, Tang H X 2021 *Opt. Express* **29** 15497
- [53] Omi H, Tawara T, Tateishi M 2012 *AIP Adv.* **2** 012141
- [54] Adachi S, Kawakami Y, Kaji R, Tawara T, Omi H 2018 *Appl. Sci.* **8** 874
- [55] Saglamyurek E, Jin J, Verma V B, Shaw M D, Marsili F, Nam S W, Oblak D, Tittel W 2015 *Nat. Photonics* **9** 83
- [56] Jin J, Saglamyurek E, Grimau Puigibert M L, Verma V, Marsili F, Nam S W, Oblak D, Tittel W 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 140501
- [57] Grimau Puigibert M L, Askarani M F, Davidson J H, Verma V B, Shaw M D, Nam S W, Lutz T, Amaral G C, Oblak D, Tittel W 2020 *Phys. Rev. Research* **2** 013039
- [58] Saglamyurek E, Puigibert M G, Zhou Q, Giner L, Marsili F, Verma V B, Nam S W, Oesterling L, Nippa D, Oblak D, Tittel W 2016 *Nat. Commun.* **7** 11202
- [59] Xi Q, Wei S, Yuan C, Zhang X, Wang Y, Song H, Deng G, Jing B, Oblak D, Zhou Q 2020 *Sci. China Inf. Sci.* **63** 180505
- [60] Wei S H, Jing B, Zhang X Y, Wang H Q, Li H, You L X, Wang Z, Wang Y, Deng G W, Song H Z, Oblak D, Guo G C, Zhou Q 2021 *CLEO: QELS_Fundamental Science San Jose, USA, May 9–14, 2021 paper FM4M.2*
- [61] Lambert N J, Rueda A, Sedlmeir F, Schwefel H G 2020 *Adv. Quantum Technol.* **3** 1900077
- [62] Morsch O <https://ethz.ch/en/news-and-events/eth-news/news/2020/03/longest-microwave-quantum-link.html> [2020-05-03]
- [63] Williamson L A, Chen Y H, Longdell J J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 203601
- [64] Han X, Fu W, Zou C L, Jiang L, Tang H X, 2021 *Optica* **8** 1050
- [65] Andrews R W, Peterson R W, Purdy T P, Cicak K, Simmonds R W, Regal C A, Lehnert K W 2014 *Nat. Phys.* **10** 321
- [66] Higginbotham A P, Burns P S, Urmey M D, Peterson R W, Kampel N S, Brubaker B M, Smith G, Lehnert K W, Regal C A 2018 *Nat. Phys.* **14** 1038
- [67] Fernandez-Gonzalvo X, Horvath S P, Chen Y H, Longdell J J 2019 *Phys. Rev. A* **102** 063718
- [68] Fernandez-Gonzalvo X, Chen Y H, Yin C, Rogge S, Longdell J J 2015 *Phys. Rev. A* **92** 062313
- [69] Barnett P S, Longdell J J 2020 *Phys. Rev. A* **102** 063718
- [70] King G G, Barnett P S, Bartholomew J G, Faraon A, Longdell J J 2021 *Phys. Rev. B* **103** 214305
- [71] Ohta R, Herpin Bastidas V M, Tawara T, Yamaguchi H, Okamoto H 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 47404
- [72] Aharonovich I, Englund D, Toth M 2016 *Nat. Photonics* **10** 631
- [73] Duan Z, Li J, He Y 2018 *Low Temp. Rev. Lett.* **40** 1 (in Chinese) [段兆晨, 李金朋, 何玉明 2018 低温物理学报 **40** 1]
- [74] Meyer-Scott E, Silberhorn C, Migdall A 2020 *Rev. Sci. Instrum.* **91** 041101
- [75] Cao X, Zopf M, Ding F 2019 *J. Semicond.* **40** 071901
- [76] Buckley S, Rivoire K, Vučković J 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 126503
- [77] Cade N I, Gotoh H, Kamada H, Nakano H, Anantathanasarn S, Nötzel R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 181113
- [78] Dibos A M, Raha M, Phenicie C M, Thompson J D 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 243601
- [79] Lukin M D, Fleischhauer M, Cote R, Duan L M, Jaksch D, Cirac J I, Zoller P 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 037901
- [80] Ohlsson N, Mohan R K, Kroll S 2002 *Opt. Commun.* **201** 71
- [81] Longdell J J, Sellars M J, Manson N B 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 130503
- [82] Bertaina S, Gambarelli S, Tkachuk A, Kurkin I N, Malkin B, Stepanov A, Barbara B 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 39
- [83] Chen S, Raha M, Phenicie C M, Ourari S, Thompson J D 2020 *Science* **370** 592
- [84] Carmichael H J, Walls D F 1977 *Phys. Rev. B* **10** 1977
- [85] Bowden C M, Sung C C 1979 *Phys. Rev. A* **19** 2392
- [86] Zental G 1977 *Solid State Commun.* **23** 401
- [87] Hehlen M P, Güdel H U, Shu Q, Rai J, Rai S, Rand S C 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1103
- [88] Carr C, Ritter R, Wade C G, Adams C S, Weatherill K J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 113901
- [89] Chen Y H, Horvath S P, Longdell J J, Zhang K J 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 110601
- [90] Lee T E, Häffner H, Cross M C 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 023602
- [91] Williamson L A, Borgh M O, Ruostekoski J 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 073602
- [92] Ripka F, Kübler H, Löw R, Pfau T 2018 *Science* **362** 446

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Quantum memory and manipulation based on erbium doped crystals^{*}

Zhou Pai Li Xia-Xia Xing Xue-Yan Chen Yu-Hui[†] Zhang Xiang-Dong[‡]

(*Key Laboratory of Advanced Optoelectronic Quantum Architecture and Measurements of Ministry of Education, Beijing Key Laboratory of Nanophotonics and Ultrafine Optoelectronic Systems, School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

(Received 27 September 2021; revised manuscript received 1 November 2021)

Abstract

Quantum information is a rapidly emerging field aiming at combining two of the greatest advances in science and technology of the twentieth century, that is, quantum mechanics and information science. To reliably generate, store, process, and transmit quantum information, diverse systems have been studied. While for specific tasks some of these systems are more suitable than others, no single system can meet all envisioned demands. Erbium doped crystal has optical transition at 1.5 μm and possesses long optical coherence time and spin coherence time, and thus is one of the best candidates in building several essential blocks for quantum information applications. In this review, we summarize the applications of erbium doped crystals in quantum memories, quantum transducers, quantum sources, and quantum manipulations based on erbium-erbium interactions. Finally, the outlooks for near term prospects of the mentioned topics are also given.

Keywords: erbium doped crystal, quantum memory, quantum transducer, ion-ion interaction

PACS: 42.50.-p, 03.67.-a, 32.10.-f, 32.80.Qk

DOI: [10.7498/aps.71.20211803](https://doi.org/10.7498/aps.71.20211803)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91850205), the Start-up Fund of Beijing Institute of Technology, China, and the Science and Technology Innovation Project of Beijing Institute of Technology, China.

[†] Corresponding author. E-mail: stephen.chen@bit.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: zhangxd@bit.edu.cn



极端条件下的金刚石自旋量子传感

刘刚钦

Diamond spin quantum sensing under extreme conditions

Liu Gang-Qin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 066101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212072

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212072>

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

金刚石氮空位中心自旋量子调控

Quantum control of nitrogen-vacancy center in diamond

物理学报. 2018, 67(12): 120302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180755>

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>

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>

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>

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>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

极端条件下的金刚石自旋量子传感*

刘刚钦^{1)2)3)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (中国科学院拓扑量子计算卓越创新中心, 北京 100190)

3) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2021年11月8日收到; 2022年3月4日收到修改稿)

极低温、高压强、强磁场等极端条件是发现和调控新奇物态的重要途径. 为了能在极端条件下实现灵敏的物性测量, 需要发展先进的传感探测方案. 基于金刚石氮空位中心的自旋量子传感可实现磁学、电学、力学、热学等物理参数的灵敏测量, 而且拥有微纳尺度的空间分辨率和极其宽泛的工作区间, 有望成为极端条件下灵敏物性测量的重要工具. 本文主要介绍低温、高温、零场、强磁场以及高压强等极端条件下金刚石氮空位中心的光学性质和自旋相干性质, 探讨极端条件下金刚石自旋量子传感所面临的机遇和挑战. 本文也包含自旋量子传感的基础知识和极端条件下量子传感应用进展.

关键词: 量子传感, 氮空位中心, 极端条件, 磁性相变**PACS:** 61.72.jn, 03.67.-a, 76.70.Hb, 07.05.Fb**DOI:** 10.7498/aps.71.20212072

1 引言

物质的结构、状态、性质与其所处环境密切相关. 通过温度、压强、磁场等参数的调控, 可以获得丰富的物态现象和演化规律, 这是凝聚态物理、材料科学等领域的基本研究范式. 一般当所施加的实验参数远远地超越人类日常生活所允许的范围(地表常温大气环境)时, 就进入了所谓的非常规实验条件或者极端条件区间. 典型的极端条件包括极低温、强磁场、超高压等. 近年来, 极端条件实验技术不断发展, 使得诸多新奇物态和规律得以发现和调控, 如非常规超导电性^[1,2]、磁性量子临界点^[3,4]、拓扑绝缘体^[5]等.

为了定量研究极端条件下的新奇物质状态及其演化规律, 需要发展能在极端条件下工作的灵敏物性测量方法和技术. 取决于具体场景和研究对

象, 待测物理量可能涵盖力学、热学、光学、电学、磁学等性质中的一种或多种. 在常规条件下, 这些物理量已有多种便捷有效的感知测量方案. 然而, 在极端条件下, 这些方案的表现常常大打折扣, 甚至完全失效. 以高压下磁性测量为例, 受限于高压腔(如金刚石对顶砧)对样品尺寸和探测距离的限制, 常压下拥有极高灵敏度的磁性探测方案, 如超导量子干涉器件(SQUID)、光泵磁力仪等, 高压下都不能发挥其灵敏度优势; 而目前被广泛使用的交流磁化率等方案, 已无法满足高压极端条件下的磁性测量需求^[6-8].

近年来, 金刚石氮空位中心(nitrogen vacancy center, NV center)自旋量子传感发展迅速, 为极端条件下的灵敏物性测量带来了新的契机. 作为金刚石中的一种点缺陷结构, 氮空位中心拥有出色的自旋和光学性质, 其自旋量子态对所处环境的磁场、温度、压强等参数有着灵敏和确定的响应,

* 北京市自然科学基金(批准号: Z200009)、中国科学院(批准号: YJKYYQ20190082, XDB28030000)、国家自然科学基金(批准号: 11974020, 12022509, 11934018, T2121001)和国家重点研发计划(批准号: 2019YFA0308100)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gqliu@iphy.ac.cn

是备受关注的微纳尺度量子传感器. 更重要的是, 得益于金刚石的稳定结构和性质, 以及光探磁共振 (optically detected magnetic resonance, ODMR) 方法的高效和便捷性, 基于金刚石 NV 自旋的量子传感方案可直接拓展至高压、低温、强场等极端条件下 (图 1(a)), 有望成为极端条件下灵敏物性测量的重要工具. 本文将从金刚石自旋量子传感的基本原理和典型表现引入, 重点介绍极端温度、压强、磁场等条件下实现金刚石自旋量子调控和传感应用所需应对的科学和技术挑战, 并通过具体的案例介绍该方向的应用进展. 关于金刚石氮空位中心量子传感的基础知识可见综述文献 [9–11], 其在凝聚态物理中的应用亦有专门的讨论 [12].

2 金刚石氮空位中心自旋量子传感

2.1 量子传感简介

量子传感 (quantum sensing) 并无统一的严格定义, 一般来说, 通过量子系统、量子性质 (如叠加态和纠缠态) 或量子现象来实现或增强物理量灵敏测量都可称为量子传感 [11]. 实现量子传感的典型物理系统包括超导量子干涉器件、原子系统 (冷原子、热原子、里德伯原子)、离子、自旋、光子以及光力复合系统等. 一方面, 得益于量子信息处理的快速发展, 这些物理系统的量子态相干调控理论和实验技术已相对成熟; 另一方面, 这些系统量子态对特定的物理量极其敏感, 提供了实现灵敏物性测量的机制.

典型的量子传感过程可分解为 3 个部分, 如图 1(b) 所示. 首先, 需要初始化量子传感器的状态, 即将其确定地制备到初始量子态上, 如量子叠加态 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$. 随后, 让量子传感器和待测系统相互作用, 这个阶段待测系统的存在会影响传感器的量子态演化, 形成一个包含待测信息的末态. 例如, 一个自旋叠加态在磁场下演化时间 t 得到的末态 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + e^{i\varphi}|\downarrow\rangle)$ 中, 其相位信息 $\varphi = \omega t = \gamma B t$ 由外磁场 B 和演化时间 t 决定. 最后, 还需要将量子态进行读出和分析, 以得到待测物理量. 对于上面的例子, 已知 t 和测量所得的 φ 就能算出磁场 B 的大小. 注意实现量子传感的这 3 个部分可以顺序执行, 也可以并行地执行.

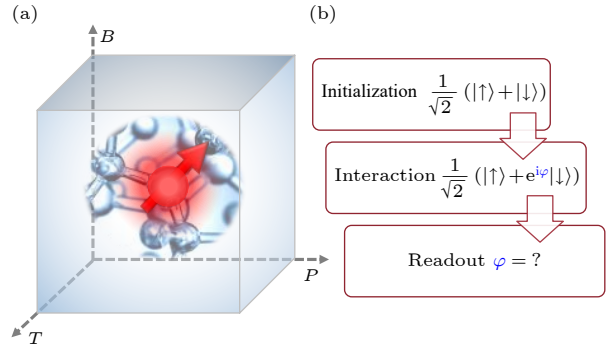


图 1 极端条件下的金刚石自旋量子传感 (a) 作为灵敏的微纳尺度量子传感方案, 金刚石氮空位中心可在极其宽泛的温度、压强、磁场下工作; (b) 典型的自旋量子传感包含量子态制备、与待测对象的相互作用、量子态读出三部分

Fig. 1. Diamond quantum sensing under extreme conditions. (a) As nanoscale quantum sensors, diamond nitrogen-vacancy centers can work under wide ranges of temperature, pressure, and magnetic field. (b) A typical spin-based quantum sensing process contains three parts: preparation of the quantum state, interaction between the sensor and the target, and readout of the quantum state.

从上面的描述可见, 量子传感和量子计算有很多共通之处: 两者都需要实现高保真度的量子态的制备 (初始化) 和读出, 对应的物理原理和实现技术相同. 两者的区别在于态演化阶段, 即量子计算需要完全可控的量子态演化以完成特定的计算任务, 如实现大数分解或无序搜索; 而量子传感需要量子态与待测对象的相互作用来获取待测信息. 在充分利用量子叠加、量子纠缠的基础上, 量子传感可实现极高的信息感知灵敏度; 作为对比, 量子计算的核心目标是实现高效的信息处理. 值得一提的是, 为了展示量子计算相对于经典计算的优越性 [13], 需要实现数目众多且性能优异的 (物理) 量子比特; 而量子传感在只有数个比特时就能实现一些经典探测方案无法完成的测量任务, 展现出显著的量子优越性, 例如基于金刚石 NV 中心可实现单分子级别的磁共振探测 [14].

2.2 金刚石自旋量子传感

本节简要介绍金刚石氮空位中心的结构和基本性质, 以及实现量子传感的原理. 金刚石由碳原子构成, 在自然丰度中, 99% 的碳原子为无自旋的 ^{12}C 原子, 这提供了一个较为理想的固态低自旋噪声环境. 在金刚石晶格中, 如果一个碳原子被一个氮原子所取代, 而且旁边正好有一个空位时, 就形

成了一个较为稳定的氮空位中心结构. 这样的结构也被称为色心 (color center), 因为其能级跃迁对应能量在可见光波段, 在激光激发下会辐射出荧光光子, NV 中心是金刚石中已被发现的 100 多种色心中的一种. 由于色心结构仅包含数个原子, 基于金刚石色心自旋的量子传感具备实现纳米尺度空间分辨的潜力.

金刚石 NV 中心可被看作是自旋 $S = 1$ 的电子自旋, 其基态是自旋三重态, 可作为自旋量子计算和量子传感的工作能级. NV 中心自旋量子态的初始化和读出都是通过自旋依赖的光学跃迁过程实现的, 如图 2(a) 所示, 在激光辐照下, $m_s = 0$ 的自旋状态会被激发到激发态并辐射荧光光子返回基态, 故 $m_s = 0$ 被看作“亮态”; 而 $m_s = \pm 1$ 的自旋状态在激发后有更大的概率通过自旋单态路径回到 $m_s = 0$ 的状态, 对应过程辐射偏少, 故 $m_s = \pm 1$ 态被看作“暗态”. 于是, 通过测量荧光强度就可以判断 NV 中心自旋状态. 基于同样的过程, 几微秒的连续激光极化即可将 NV 自旋抽运到 $m_s = 0$ 的状态上, 实现高保真度的自旋态初始化. 除了极化和读出自旋状态, 还需要将自旋制备到特定的量子态 (如叠加态) 上, 一般可通过射频微波脉冲来实现. 施加脉冲的频率对准自旋进动频率, 通过控制脉冲长度、幅度和相位参数, 可以实现自旋量子传感器任意量子态的制备.

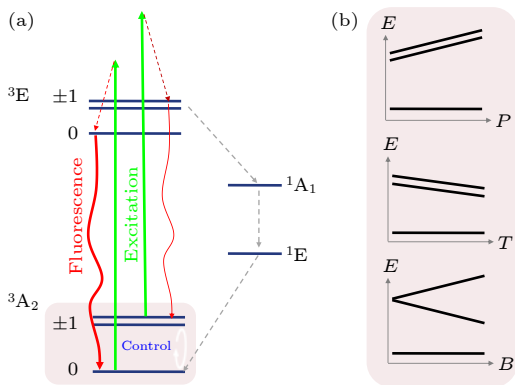


图 2 金刚石氮空位中心自旋量子传感工作原理 (a) 自旋能级结构和光学跃迁; (b) 外场对金刚石氮空位中心基态能级的影响 (从上至下: 压强、温度、磁场)
 Fig. 2. Working principle of diamond quantum sensing: (a) The energy level structure and optical transitions of a diamond NV center; (b) the energy levels of NV ground state as function of external perturbations (from top to bottom: pressure, temperature, and magnetic field).

金刚石 NV 中心自旋的基态可用如下哈密顿

量来描述: $H = hDS_z^2 + hE(S_x^2 - S_y^2) + g\mu_B\mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$, 其中 $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$ 代表 NV 电子自旋; \mathbf{B} 代表外加磁场; h 为普朗克常数; μ_B 为玻尔磁子; D 和 E 为金刚石晶格场决定的零场劈裂参数, 室温常压下 $D = 2.87$ GHz. 注意上述哈密顿量中没有考虑核自旋带来的超精细相互作用. 作为一个电子自旋, NV 中心对外加磁场的响应体现在 $\mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$ 一项上, 也就是塞曼效应; 对其他调控参数, 包括电场、压强、温度的响应, 都体现在 D 和 E 上. 在室温常压附近, NV 自旋基态能级对于磁场、温度、压强有着近似线性的响应, 如图 2(b) 所示. NV 自旋共振频率对磁场的耦合系数为 2.8 MHz/G ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$) [15], 对温度的耦合系数是 74 kHz/K [16], 对压强的耦合系数是 14.5 MHz/GPa [17], 对沿着 NV 轴向电场的耦合系数是 $3.5 \times 10^{-3} \text{ Hz}/(\text{V} \cdot \text{m}^{-1})$, 对垂直于 NV 轴向电场的耦合系数是 $0.17 \text{ Hz}/(\text{V} \cdot \text{m}^{-1})$ [18,19]. 可见, 作为一个自旋量子传感器, NV 中心对磁场响应最为敏感. 在实际的应用场景中, 针对不同的测试目的, 需要将不同物理量带来的信号进行有效解耦, 例如通过偏置磁场方向, 可实现针对磁场或针对电场的灵敏探测 [19].

在具体实验中, 可通过测量 NV 中心荧光强度随施加微波频率的变化来获得其自旋共振频率, 进而得到待测参数的信息, 这样的技术被称为光探磁共振 [20]. 通过光探磁共振谱线可直接获得 NV 中心所处位置的静态磁场、温度、压强信息. 除进行静态参数的测量, 金刚石 NV 中心自旋也可用于上述参数的动态测量: 如果是周期性变化的信号, 例如交变的电磁场 (射频微波) 或近邻自旋进动带来的磁场变化, 可以通过周期性调控 NV 中心自旋状态来实现相应信号的锁定测量 [14]; 对于非周期的动态信号, 例如自旋涨落或电荷涨落带来的磁噪声, 也可以通过监测 NV 中心自旋弛豫过程或相干性质来半定量地获得对应信息 [21].

3 极端条件下的金刚石自旋量子调控

为了能将自旋量子传感推广至极端条件下, 首先需要在极端条件下实现自旋量子态的极化、操控和测量. 本节讨论极限温度、磁场、压强下金刚石 NV 中心自旋量子调控的研究进展, 重点介绍上述极端条件对 NV 中心光学性质和自旋相干性质的影响, 以及应对方法.

3.1 极限温度下的自旋量子调控

首先介绍极限低温带来的影响. 室温下就拥有极长的量子相干时间是金刚石 NV 中心的核心优势之一, 这主要得益于其基态只有非常微弱的自旋-轨道相互作用, 晶格振动对自旋弛豫的影响较弱. 随着温度的降低, 晶格振动被进一步抑制, 金刚石 NV 中心的光学和自旋性质变得更加有利于量子态的调控. 光学方面, 能级的非均匀展宽被抑制, 使得共振激发变得可行, 同时自发辐射过程受到声子的影响更低, 辐射出来的光子更多集中在零声子线上, 有利于自旋和光子之间的量子信息高效传递和读取^[22]. 自旋相干性质方面, 2012 年 Budker 研究团队^[23]系统测量了 4—300 K 区间的自旋弛豫时间, 发现降温可显著提升 NV 中心自旋弛豫时间 (T_1), 在达到自旋间偶极相互作用设定的限制之前, NV 中心自旋 T_1 表现出随温度 T^5 的依赖关系, 如图 3(a) 所示. 进一步地, 通过使用高纯金刚石来减少晶格中顺磁杂质 (主要是孤立的 N 原子, P1 center) 带来的弛豫通道, 同时控制金刚石样品温度到液氦低温 (3.7 K), Abobeih 等^[24]实现了长达 1 h 的金刚石 NV 自旋弛豫时间, 如图 3(b) 所示.

如果进一步降低温度, 到 100 mK 以下的极低温时, 热涨落对应的能量幅度已经小于不同自旋态之间的能量差 (2.88 GHz~138 mK), 此时热平衡态下 NV 电子自旋就会被极化, Astner 等^[25]在这样的极低温下测得集群 NV 自旋弛豫时间达到了 8 h, 发现极低温下金刚石自旋弛豫的主要机制是真空声子涨落 (phononic vacuum fluctuations). 可见, 极限低温有利于金刚石 NV 自旋获得更加优

异的量子性质, 其对应的挑战在于极端低温实验条件的获得和维持. 常温下使用的激光和微波参数将会带来显著的加热效应, 不利于极低温环境的维持, 故极低温下需要使用更高效的自旋操控和读出方案. 操控方面, 可通过提升微波线路传输和耦合效率来降低自旋操控所需的射频微波功率; 读出方面, 可通过耦合到其他量子系统, 例如用超导量子器件, 来实现 NV 自旋信息的读取^[26].

作为对比, 高温条件对金刚石 NV 中光学性质和自旋相干性质都有不利影响. 2012 年, Toyli 等^[27]通过在金刚石表面制备加热器件实现了 300—700 K 温区的金刚石 NV 中心光探磁共振, 发现温度高于 550 K 之后, 金刚石 NV 中心发光速率会明显降低, 同时不同自旋态荧光信号的对比度也开始下降. 该现象被归因于 550 K 以上温度下 $m_s = 0$ 的自旋状态会更多地从自旋单态路径回到基态, 导致可见光波段的荧光降低, 同时 $m_s = 0$ 和 $m_s = \pm 1$ 的对比度下降, 高温下自旋量子态的光学读出机制不再成立, 这限制金刚石 NV 中心的最高工作温度为 700 K 附近. 本文作者与合作者通过分析高温下光探磁共振过程后发现, 如果能实现快速的升降温, 可在低温下进行自旋态的极化和读出, 而量子态操控和传感应用可在更高的温度下进行. 随后, 利用脉冲激光加热方法实现了该高温光探磁共振方案^[28]. 如图 4(a) 和图 4(b) 所示, 将包含集群 NV 中心的纳米金刚石放置在碳膜上, 先用小功率的 532 nm 绿光进行 NV 中心自旋量子态初始化, 紧接着用大功率 (毫瓦级别) 808 nm 近红外光实现纳米金刚石的快速加热, 在温度达到稳定后 (约需

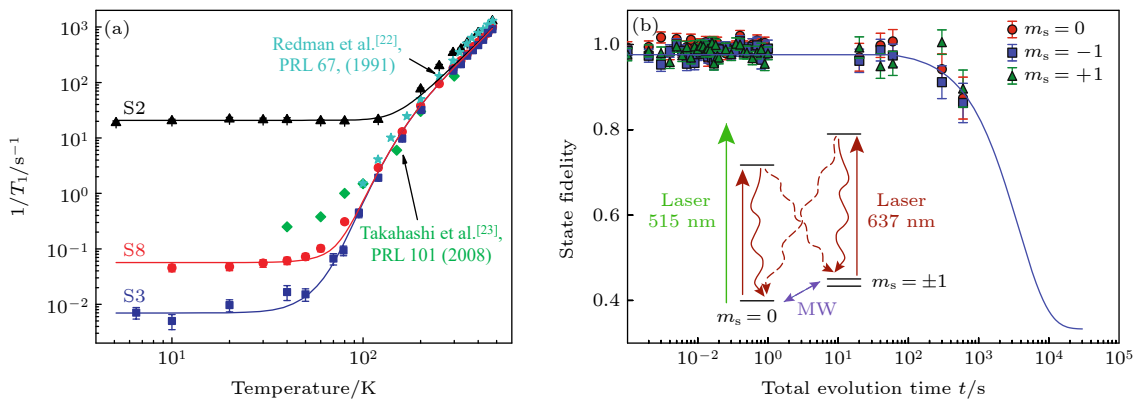


图 3 低温条件对金刚石氮空位中心自旋性质的影响 (a) 自旋弛豫速率随温度变化规律^[23]; (b) 3.7 K 下 NV 中心自旋弛豫时间 T_1 可达 1 h^[24]

Fig. 3. NV spin properties at low temperatures: (a) Spin relaxation rate as function of temperature^[23]; (b) at 3.7 K, the T_1 of an NV electron spin reaches 1 hour^[24].

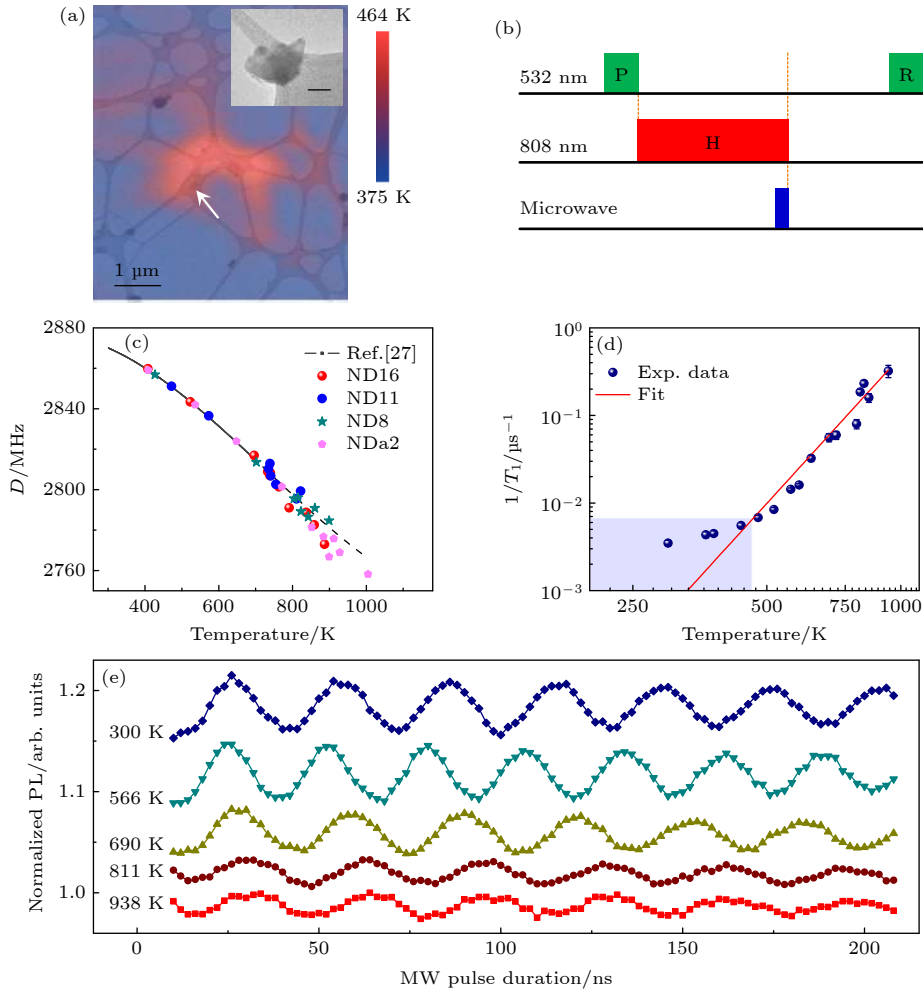


图 4 高温下金刚石 NV 中心自旋量子调控^[28] (a) 基于原位激光加热的快速温控; (b) 高温光探磁共振脉冲序列; (c) 零场劈裂随温度变化规律; (d) 自旋弛豫速率随温度的变化规律; (e) 高温下自旋 Rabi 振荡

Fig. 4. Quantum control of diamond NV centers under high temperatures^[28]: (a) Fast temperature control by *in-situ* laser heating and cooling; (b) pulse sequence for high-temperature ODMR; (c) temperature dependence of zero-field splitting of NV centers; (d) temperature dependence of spin relaxation rate; (e) Rabi oscillation under high temperatures.

2 μs) 再进行高温下的自旋量子态 (微波) 操控; 最后, 在荧光读出之前, 通过一段几微秒的等待来冷却纳米金刚石, 进行自旋态的荧光读出时金刚石已回到低温. 通过这个方法, 将金刚石 NV 中心光探磁共振的工作温区提高到了 1000 K 以上, 获得了 NV 中心零场劈裂 D 在 700 K 以上的温度依赖关系, 以及在 938 K 高温下 NV 自旋的 Rabi 振荡信号, 如图 4(c)–(e) 所示. 通过测量 NV 中心自旋弛豫时间随温度的变化规律, 发现高温下双声子拉曼过程 (two-phonon Raman processes) 带来的自旋弛豫过程占主导, 弛豫速率随温度呈现出 T^5 依赖关系. 当温度达到 1000 K 时, T_1 已缩至不到 10 μs , 该时间接近脉冲激光加热和冷却所需的时间, 故更高温度的金刚石 NV 自旋量子态操控需要更快的温度控制方案, 或者更长的自旋弛豫时间.

3.2 极限磁场下的自旋量子调控

作为磁场最低的极限, 先介绍零场和低场下的情况. 低磁场对金刚石 NV 中心的光学性质和自旋相干性质几乎没有影响, 自旋极化和读出方面见 2.2 节内容. 但低磁场特别是零场附近, NV 自旋量子态操控会遇到一些新的挑战, 这主要是因为零场下 $m_s = \pm 1$ 的两个能级是简并的, 常用的线偏振微波无法区分它们. 进一步地, 考虑到每个 NV 中心都拥有一个 ^{14}N (或 ^{15}N) 核自旋, 以及 NV 近邻随机分布着一些 ^{13}C 核自旋, 核自旋与电子自旋间的超精细相互作用带来了复杂的能级结构^[29], 如图 5(a) 和图 5(b) 所示, 这对微波操控的能量覆盖范围和频率分辨提出了较高的要求. 为了解决零场下 $m_s = \pm 1$ 能级简并问题, 一个方案是使用圆偏振的

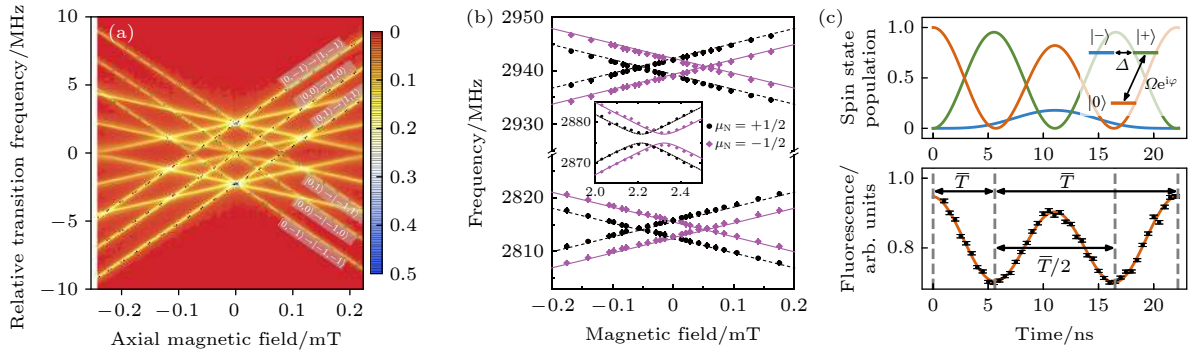


图5 零场和低磁场下金刚石自旋量子调控 (a) 零场附近基态能级简并情况^[29]; (b) 基于近邻强耦合¹³C核自旋的零场量子传感方案^[31]; (c) 基于NV自旋三能级结构的零场量子传感方案^[30]

Fig. 5. Quantum control of diamond spin under zero and low magnetic fields: (a) Energy levels of NV ground state at near zero fields^[29]; (b) zero-field magnetometry using hyperfine-biased NV centers^[31]; (c) zero-field quantum sensing by exploiting the spin $S = 1$ nature of the NV center^[30].

微波, 这样可以用微波偏振选择性激发 $m_s = +1$ 或 $m_s = -1$ 的一支^[29]. 另一个方案是将前面基于二能级模型的自旋量子态控制方案推广至三能级模型, 如图 5(c) 所示, 三能级模型对应的量子态调控所需脉冲时间需要对应地调整, 但是通过合理的设计, 也能实现自由弛豫衰减 (free induction decay) 和动力学解耦 (dynamical decoupling) 等自旋操控所需的基本脉冲^[30]. 值得一提的是, 零场和微弱外磁场下 NV 中心自旋的相干性质更容易受到晶格局部应力和电荷的影响, 这个现象对于浅层 NV 和纳米金刚石中的 NV 尤为明显, 它们常常带有兆赫兹量级的局部应力场, 此时 NV 基态能级为 $m_s = \pm 1$ 的线性组合, 对磁场的一阶响应消失, 测磁灵敏度显著降低. 为解决该问题, 可以使用带有强耦合核自旋的 NV 中心, 等效于在中心自旋上原位加载了一个偏置磁场, 可直接克服 NV 近邻应力和电荷涨落的影响, 从而获得较好的测磁灵敏度, 是一种简单高效的零场自旋量子传感方案^[31].

作为磁场的另一个极端, 强场会显著影响金刚石 NV 中心的光学性质. 如果磁场较大 (数百高斯及以上) 而且没有沿着 NV 中心的量子化轴方向, NV 发光就会显著地降低^[32], 这是因为与 NV 量子化轴垂直的磁场分量使得 $m_s = 0, \pm 1$ 自旋态出现杂化. 强磁场对自旋量子态调控的另一个挑战是所需共振微波频率的提升, 电子自旋的旋磁比为 2.8 MHz/G, 外加磁场 3 T 时 NV 自旋调控所需的微波频率达到 85 GHz 附近, 这对微波系统, 包括微波信号源、微波开关、传输线、放大器, 以及样品附近的微波天线等都提出了较高的要求. 2015 年,

Wrachtrup 团队^[33] 展示了 3 T 强磁场下的单个金刚石 NV 中心的自旋量子调控实验结果, 如图 6 所示, 他们使用微波波导来实现高效的高频微波传输, 并在金刚石样品附近有针对性地设计了共面波导结构来提升耦合效率, 实验获得了单个 NV 自旋的 ODMR 谱线和 Rabi 振荡信号, 见图 6(e) 和图 6(f). 该工作还实现了单个 ¹⁴N 核自旋量子态单发读出, 成为实现纳米尺度高分辨核磁共振的关键技术之一 (见 4.2 节讨论). 最近, Fortman 等^[34] 基于集群 NV 中心, 实现了 8 T 强磁场下的 ODMR 谱测量, 这些结果说明金刚石 NV 中心可在极高磁场下工作.

3.3 极限压强下的自旋量子调控

和温度一样, 压强也是实现物态调控的重要热力学参数, 本节讨论高压极端条件对金刚石 NV 中心光学和自旋性质的影响. 金刚石对顶砧是实验室内获得高压条件的常用手段^[35], 如图 7(a) 所示, 其核心是两块对顶的金刚石和中间带微孔的金属垫片, 通过外力挤压金刚石与垫片微孔构成的封闭样品腔, 可实现数百吉帕的高压. 金刚石对顶砧的优势之一是拥有透明的光学窗口, 可以便捷地在高压腔内实现 NV 中心的自旋极化和读出. 当然, 对顶砧也带来了一定的空间限制, 工作距离的增大导致只能使用数值孔径偏低的物镜, 激光激发和荧光收集效率都下降. 为了增强光学信号, 可以使用集群氮空位中心进行实验. 另外, 自旋量子态调控所需的射频微波脉冲可以通过在对顶砧面上布置金属传输线来施加.

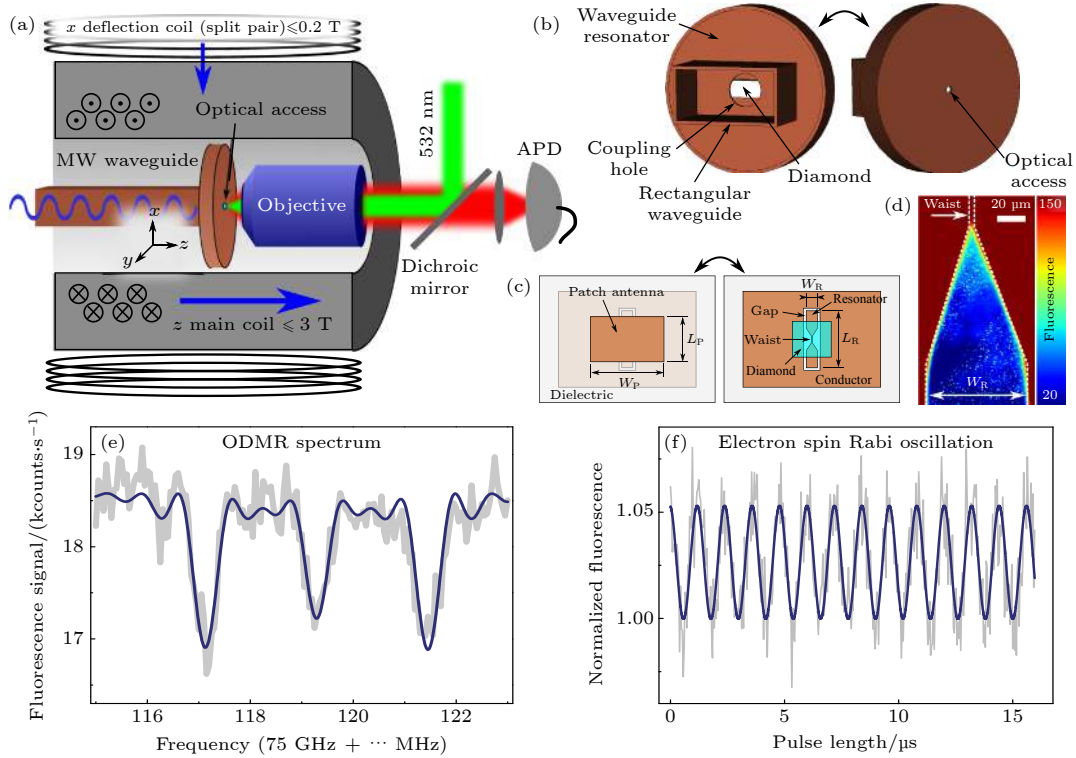


图 6 强磁场下的金刚石自旋量子调控^[33] (a) 实验系统示意图; (b) 高频微波波导示意图; (c) 共面波导传输线和金刚石装载示意; (d) 金刚石近邻共面波导结构的荧光扫描图; (e) 2.78 T 磁场下的单个金刚石 NV 中心光探测磁共振谱线和 (f) Rabi 振荡

Fig. 6. Quantum control of diamond NV center under strong magnetic field^[33]: (a) Experimental setup of high-field ODMR; (b) schematic of the microwave cavity resonator and (c) schematic of coplanar waveguide (CPW) transition element and diamond loading; (d) confocal image of the CPW resonator close to the diamond; (e) ODMR spectrum and (f) Rabi oscillation of an NV center at 2.78 T.

2014 年, Doherty 与合作者^[17] 测量了高压下金刚石 NV 中心的自旋和光学性质, 并评估了用其进行压力传感的灵敏度. 自旋性质方面, 他们首先测量了零场下光探测磁共振谱线随压强的变化规律 (见图 7(c)), 发现在大气压为 60 GPa 的范围内, 金刚石 NV 中心的零场劈裂值 D 随着压强有着近似线性的依赖关系, 对应斜率 $\frac{dD}{dP} = 14.58 \text{ MHz/GPa}$, 如图 7(d) 所示. 另外, 当压强大于 4.5 GPa 之后, NV 中心零场 ODMR 谱线开始出现额外展宽和劈裂, 这是因为高压下传压介质开始固化, 各向同性的静水压条件不再成立 (见图 7(b)). 光学性质方面, 他们发现 NV 中心的零声子线 (zero-phonon line, ZPL) 随着压力升高表现出近似线性的蓝移, 响应为 5.75 meV/GPa . 依据该速率推算, 压强达到 60 GPa 时 NV 中心零声子线将移到 532 nm, 此时光探测磁共振实验常用的 532 nm 激光将不能直接激发 NV. 但在后续实验中, Lyapin 等^[36] 发现较高压强下 NV 零声子线对压强的依赖关系开始偏离线性 (趋势变缓), 在近 60 GPa 下零声子线对应

能量仍明显小于 532 nm 激光光子能量 (2.33 eV), 如图 7(e) 和图 7(f) 所示.

在随后的实验中, NV 中心零场劈裂随压强的变化规律得到了验证^[37,38]. 进一步地, 在金刚石对顶砧内获得较高效率的微波天线后, 本文作者与合作者测量了高压下金刚石 NV 自旋 Rabi 振荡和自旋相干性质^[37], 如图 7(g)—(i) 所示. 在近 10 GPa 的压强范围内, 金刚石 NV 中心的自旋性质与常压一致. 值得注意的是, 压强较高的时候, 理想的静水压条件不再成立, 同时光斑范围内会出现一定的压强梯度, 这带来了额外的非均匀展宽, 表现为 ODMR 谱线的额外展宽和劈裂, 以及 Rabi 振荡信号和自由感应衰减信号外轮廓的较快衰减. 最近的实验结果显示, 基于动态核自旋极化等方案, 还可以实现 NV 中心近邻 ^{14}N 核自旋的相干操控和核磁共振测量^[39], 这为高压下自旋量子传感提供了一个新的自由度. 总的来说, 金刚石 NV 中心可以工作在高压极端环境下, 但需要克服光学收集效率差和压强梯度带来非均匀展宽等技术挑战.

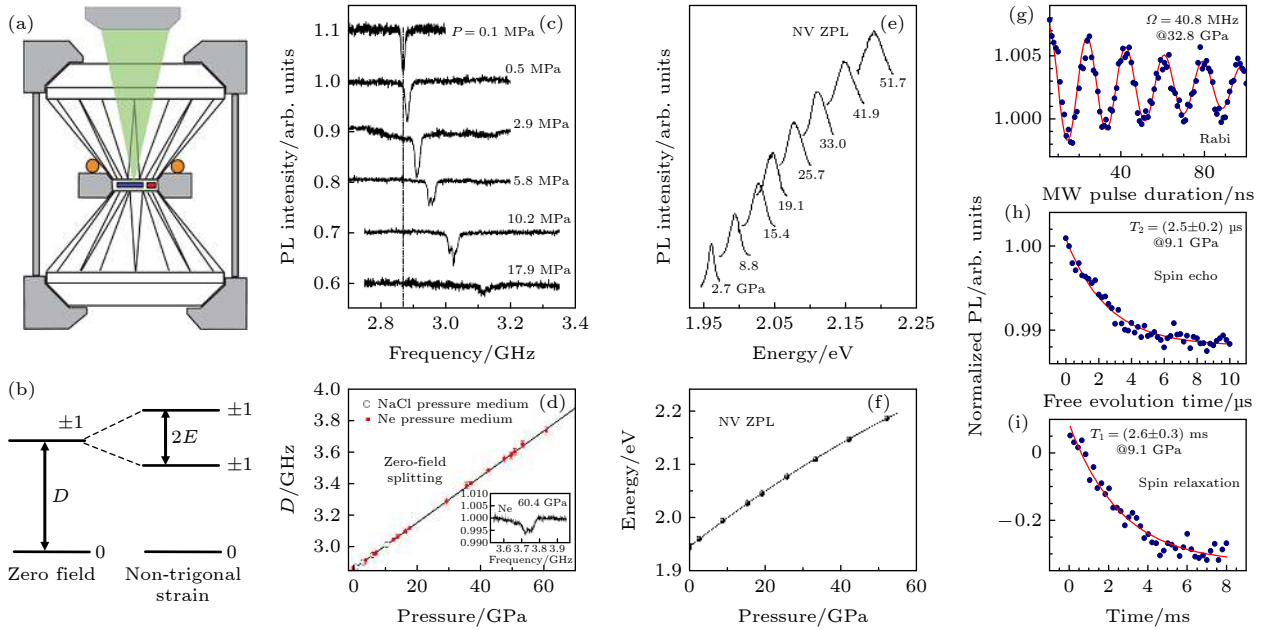


图 7 高压下金刚石 NV 自旋量子调控 (a) 金刚石对顶砧中的自旋量子传感 [17]; (b) 压力对金刚石 NV 中心基态能级的影响; (c) 不同压强下的光探测磁共振谱线; (d) 零场劈裂随压强变化关系; (e) 不同压强下的 NV 中心零声子谱线及其 (f) 随压强变化规律 [36]; (g)–(i) 高压下的自旋 Rabi 振荡、自旋回波信号和自旋弛豫信号 [37]

Fig. 7. Quantum control of diamond NV center under high pressures: (a) Quantum sensing inside diamond anvil cell [17]; (b) energy levels of NV ground states under pressure; (c) ODMR spectra under different pressures; (d) dependence of zero-field splitting on pressures; (e) zero-phonon line and (f) its dependence on pressures [36]; (g)–(i) Rabi oscillation, spin echo, and spin relaxation of NV centers under high pressures [37].

4 极端条件下金刚石自旋量子传感应用进展

本节通过一些具体案例来介绍极端条件下金刚石自旋量子传感的应用进展. 通过前面介绍可知, 作为一种灵敏的物性测量方案, 金刚石 NV 中心的核心优势是极高的测磁灵敏度和微纳米尺度的空间分辨率, 这些优势结合低温、高温、零场、强磁场、高压等极端条件后, 为凝聚态物理、材料科学、生命科学等领域的前沿探索提供了有力的新工具.

4.1 低温和高温下的自旋量子传感应用

低温下比较有代表性的自旋量子传感应用是二维材料和超导薄膜的磁性测量. 二维或准二维材料体系通常在低温下才呈现出磁有序态, 而且对应的磁信号也较为微弱, 再考虑到待测磁信号随空间距离迅速衰减, 此类应用需要将金刚石自旋量子探针的纳米尺度工作距离发挥到极致. 目前较为成熟的方案是将含有单个 NV 中心的金刚石针尖和原子力显微镜进行结合. 2019 年, Thiel 等 [40] 基于单 NV 扫描探针, 在 7 K 的低温下测量了 CrI₃ 的磁

性, 如图 8(a) 所示. 他们发现单层 CrI₃ 展现出 16 μ_B/nm² 磁性, 偶数层的 CrI₃ 没有磁性, 而且结构变化会带来铁磁序和反铁磁序的转化. 基于金刚石 NV 的微区磁成像方法被用于多种二维材料的研究, 详见文献 [41]. 对于超导薄膜, 穿透深度和杂散场 (stray fields) 的微区测量是至关重要的, 但该应用场景同样对测磁方案灵敏度、空间分辨率和工作温区有着较高要求. 基于金刚石 NV 中心的磁成像方案, Thiel 等 [42] 测量了铜氧化物 (YBCO) 高温超导薄膜在 4.2 K 温度下的磁通涡旋 (vortex), 如图 8(b) 所示, 通过定量分析杂散场的分布, 获得了该超导薄膜的穿透深度等关键信息, 这些结果将有助于超导微观机理的理解和应用.

除了低温, 还有很多磁性材料的相变温度在室温和高温区间, 例如常见磁性材料镍、铁、钴对应的居里温度分别是 627 K, 1043 K, 1400 K. 对于微区磁性测量, 传感器和待测对象距离很近, 两者温度相同或接近, 故高温下的应用需要量子传感器自身能耐受较高温度, 金刚石 NV 中心是为数不多的可在高温下工作的量子传感器. 如图 9 所示, 基于前面介绍的高温 ODMR 方法, 对单个镍纳米颗粒的铁磁-顺磁相变过程进行测量 [28]. 图 9(a) 展示

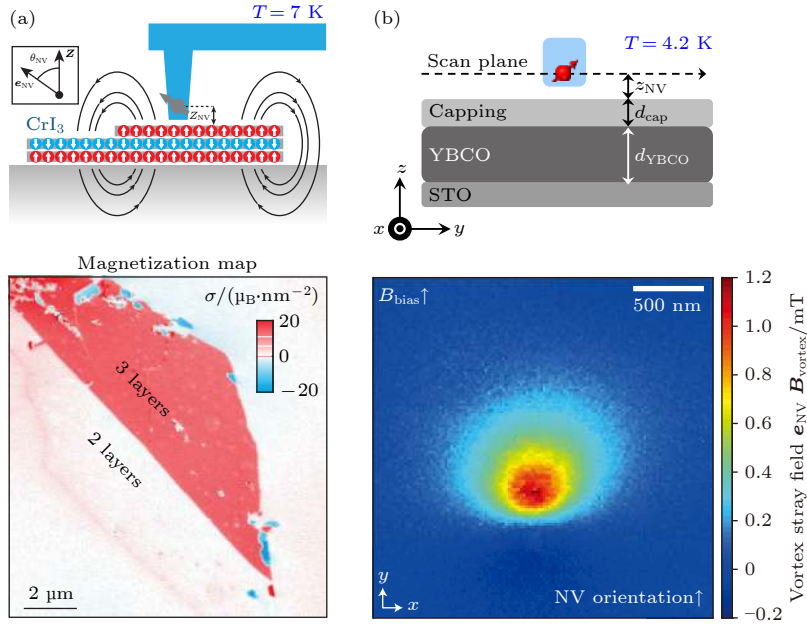


图 8 低温下金刚石自旋量子传感应用 (a) 7 K 下二维材料 CrI₃ 的磁性成像 [40]; (b) 4.2 K 下超导薄膜 YBCO 的磁性成像 [41]

Fig. 8. Applications of diamond quantum sensing at low temperatures: (a) Map of magnetization distribution of a 2D material, CrI₃, at temperature of 7 K [40]; (b) magnetic vortex imaging of a thin-film superconductor, YBCO, at temperature of 4.2 K [41].

了不同温度下测得的纳米金刚石中集群 NV 的 ODMR 谱线, 其与一颗镍纳米颗粒 (约 100 nm) 直接接触, 样品结构见图 9(b) 插图. 在室温附近, 镍纳米颗粒处于铁磁态, 在金刚石所在范围内形成一个梯度磁场, 导致集群 NV 中心 ODMR 谱线呈现较大的展宽和劈裂; 随着温度的上升, 镍颗粒的磁性开始减弱, ODMR 谱线展宽和劈裂都随之减小. 当温度达到 630 K 以上时, 镍颗粒完全进入顺磁态, 纳米金刚石 ODMR 谱线恢复到其本征展宽和劈裂. 通过多次反复升降温过程, 观测到单个镍磁性颗粒自发对称性破缺的磁化过程: 如果温度达到居里温度以上, 降温对应自发磁化可得到与之前不一样的磁性; 如果变温过程总在居里温度以下, 则相同温度对应的磁性也是相同的.

4.2 零场和强磁场下的自旋量子传感应用

本节讨论极限磁场下金刚石自旋量子传感应用, 以电子顺磁共振和核磁共振方面应用进展为例. 磁共振技术在物理、化学、生物等领域有着广泛的应用. 通过分析样品内部电子自旋或核自旋的共振频率, 可获得样品中自旋种类、数量、以及微观结构等信息. 相对于用线圈进行信号提取的传统磁共振方案, 基于金刚石 NV 中心的磁共振方案将待测样品和自旋探针间距离缩减至纳米尺度, 这极大地提升了磁共振信号提取的效率. 同时, 由于可

以直接利用样品自旋的统计极化 (statistical spin polarization), 基于金刚石自旋的磁共振方案在提升信号的同时显著降低了对外加磁场的需求 [43,44]. 在此背景下, 通过巧妙地控制外加磁场, 可以获得更加优异的磁共振信号: 在零场或微弱磁场下, 可以获得样品本征的磁信息; 在强磁场下, 可以实现磁共振信号信噪比的显著提升.

先介绍基于金刚石 NV 中心的零场电子顺磁共振. 电子顺磁共振的谱线宽度主要来自于集群自旋在外加磁场下的非均匀展宽, 如果能在零场下进行测试, 磁场不均匀带来的展宽就不存在了. 在这个方向上, Kong 等 [45] 提出用金刚石 NV 自旋在微波驱动下的缀饰态 (dress states) 来探测纳米尺度的电子顺磁共振信号, 实验获得了 NV 近邻 P1 center 的零场 (0.01 G) 磁共振信号以及核自旋耦合带来的超精细劈裂. 随后, 通过将关联探测方案引入 [46], 并选择对磁噪声不敏感的自旋共振能级为探测对象, Kong 等 [47] 进一步提升了基于金刚石 NV 自旋的电子顺磁共振谱线分辨率, 达到千赫兹量级, 如图 10(a) 所示. 更多金刚石 NV 中心零场探测方面研究进展见综述文献 [48].

强磁场下的应用以核磁共振方面进展为例. 在 3 T 强磁场下, Wrachtrup 研究团队 [49] 成功将基于金刚石 NV 的核磁共振谱分辨率提升至化学位移 (chemical shift) 量级, 如图 10(b) 所示. 需

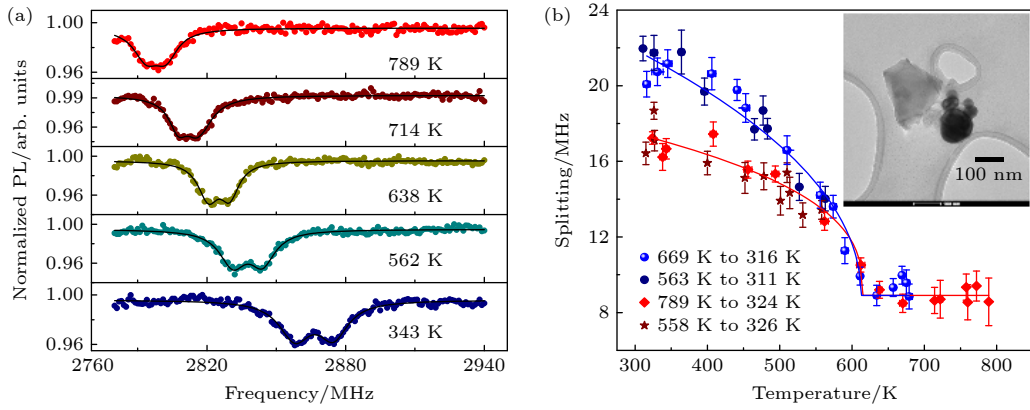


图9 高温下金刚石自旋量子传感应用^[28] (a) 不同温度下单个镍纳米颗粒近邻金刚石中集群NV的光探磁共振谱线; (b) 单个纳米颗粒磁性相变过程, 其中插图为样品扫描电子显微镜图片
Fig. 9. Applications of diamond quantum sensing at high temperatures^[28]: (a) ODMR spectra of a nano-diamond close to a nickel nanoparticle at different temperatures; (b) the magnetic phase transition of a single nickel nanoparticle, where the insert is SEM image of the sample.

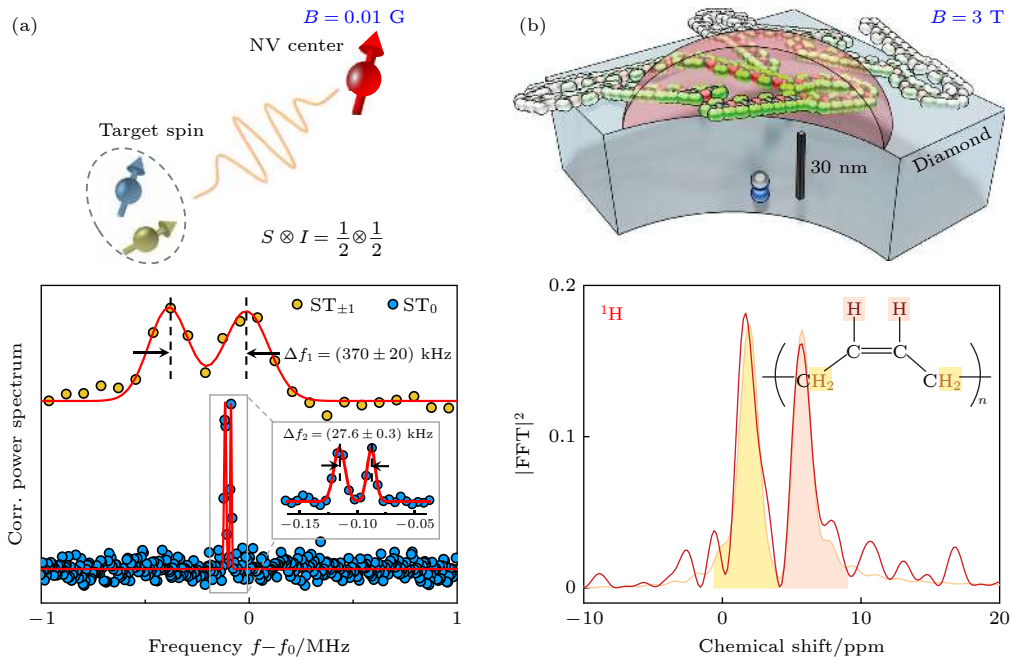


图10 极限磁场下的金刚石自旋量子传感应用 (a) 零场下(0.01 G)金刚石NV自旋辅助实现的EPR谱线^[47]; (b) 强磁场(3 T)下NV自旋辅助实现的NMR谱线^[49]
Fig. 10. Applications of diamond quantum sensing at zero and high magnetic fields: (a) Zero-field (0.01 G) EPR enabled by diamond NV center^[47]; (b) NV-based NMR at 3 T^[49].

要注意的是, 这里的特斯拉级强磁场并不是为了提升核自旋的极化度, 而是为了加快核自旋的进动频率, 使得化学位移对应的频率差更容易分辨. 同时, 强磁场下 NV 中心内嵌的 N 核自旋寿命 (T_1) 被显著延长, 达到 260 s, 这极大地拓展了自旋量子探针的探测时间窗口, 对应的频谱分辨率极限可达 1 mHz 量级. 在约 20 nm×20 nm×20 nm 的液态样品中, 他们实现了自旋扩散 (spin diffusion) 制约的核磁共振谱, 频谱极限分辨率达到 1 ppm (相

对于核自旋进动频率), 可明显区分 ^1H 和 ^{19}F 核自旋的化学位移. 在固态样品中, 通过解耦脉冲序列, 他们实现了 1.5 kHz 的谱分辨率. 这些结果显示, 金刚石 NV 自旋可在极其宽泛的磁场条件下实现灵敏的弱磁信号探测.

4.3 高压下的自旋量子传感应用

本节介绍高压极端条件下金刚石自旋量子传感研究进展. 在实现金刚石对顶砧内高压下 NV 自

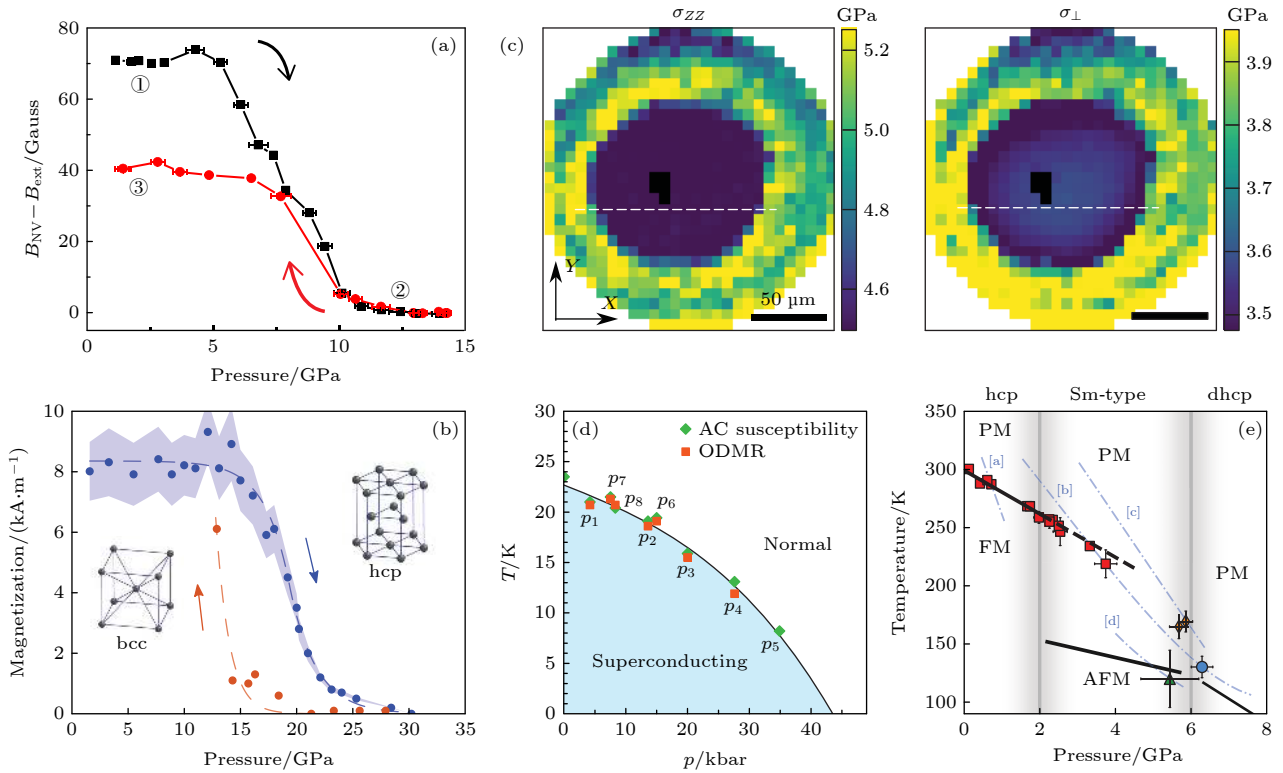


图 11 高压下金刚石自旋量子传感应用 (a) 钕铁硼 (NdFeB) [37] 和 (b) 单质铁 (Fe) 的压强驱动磁相变测量 [51,52]; (c) 高压腔内压强成像 [52]; (d) BaFe₂(As_{0.59}P_{0.41})₂ 超导相图 [53]; (e) 钆 (Gd) 磁性的压强-温度相图 [52]

Fig. 11. Applications of diamond quantum sensing under high pressures: (a), (b) The pressure induced magnetic phase transition of (a) NdFeB [37] and (b) Fe [51,52]; (c) pressure imaging inside diamond anvil cells[52]; (d), (e) the temperature-pressure phase diagram of (d) superconductor BaFe₂(As_{0.59}P_{0.41})₂ [53] and (e) Gd foil [52].

旋量子态调控之后, 最直接的应用是进行高压下微区磁性的原位测量. 2019 年, 本文作者与合作者实现了金刚石对顶砧内钕铁硼 (NdFeB) 微米颗粒磁相变过程的原位测量 [37]. 通过在待测磁性颗粒近邻位置放置包含集群 NV 中心的金刚石微米颗粒, 原位获得了高压腔内微米级样品的磁场信息, 测磁灵敏度为 $\mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$. 通过逐渐增大压强, 可观测到 6 GPa 时原本处于铁磁态的钕铁硼样品磁性开始减弱 [50], 直到 10 GPa 时磁性完全消失, 如图 11(a) 所示. 同期还有两个研究团队测量了高压下微米尺度磁性颗粒的磁相变过程 [51,52], 如图 11(b) 所示, 他们测量的对象是微米尺度的铁单质颗粒, 在 15 GPa 附近观测到伴随着 $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ 的结构相变带来的磁性变化, 如图 11(b) 所示.

除了磁性, 金刚石 NV 中心还可用于压强的测量, 图 11(c) 展示了 Hsieh 等 [52] 用金刚石对顶砧砧面上集群 NV 中心实现的腔内压强分布的精细成像, 可见数 GPa 的压强下就存在明显的压力梯度, 这些结果对于高压实验的设计和结果分析都是至

关重要的. 进一步地, 结合温度这个基本热力学参数, 可实现更为丰富的测量, 如超导样品迈斯纳效应的原位测量, 以及磁性相变过程所对应的压强-温度相图测试等 [52,53], 如图 11(d) 和图 11(e) 所示. 这些结果说明金刚石自旋量子传感正在成为高压科学研究的得力工具.

5 结论和展望

本文介绍了低温、高温、零场、强场、高压等极端条件下金刚石氮空位中心的自旋和光学性质, 讨论了极端条件下实现金刚石自旋量子态相干操控和传感应用所需面对的科学与技术挑战, 并介绍了一些近期实验研究进展. 总的来说, 作为一种新兴的量子传感方案, 金刚石氮空位中心可以用于磁、力、热、电等基本物理参数的灵敏测量, 其核心优势是具备微米尺度的空间分辨率, 而且可在极其宽泛的磁场、温度、压强条件下工作.

量子传感与极端条件的结合可为凝聚态物理、材料科学、生命科学、地球科学等领域前沿研究带

来先进的物性测量方案,是极具潜力的前沿交叉生长点.同时,量子计算、量子网络等量子信息处理技术的快速发展将进一步带动量子传感的发展和​​应用.可以预见,未来会有更多重要和有趣的应用场景出现,例如极高压强下氢化物超导抗磁性的原位测量,经典噪声免疫的量子关联探测等^[54].从金刚石自旋量子传感自身的发展来看,提升探测灵敏度,拓展工作区间,发展其他参数的探测方案,以及适应更复杂的应用场景(如综合极端条件,液体环境)等方面,都需要更多更加深入的研究.值得一提的是,本文以金刚石氮空位中心为讨论对象,其中涉及的极端条件下自旋量子相干操控方法和结论对于其他固态色心,包括金刚石中硅-空位色心、锗-空位色心,以及碳化硅中双空位色心等,也有直接的参考意义.

参考文献

- [1] Norman M R 2011 *Science* **332** 196
- [2] Mathur N D, Grosche F M, Julian S R, Walker I R, Freye D M, Haselwimmer R K W, Lonzarich G G 1998 *Nature* **394** 39
- [3] Sachdev S, Keimer B 2011 *Phys. Today* **64** 29
- [4] Coleman P, Schofield A J 2005 *Nature* **433** 226
- [5] Hao N, Hu J 2019 *Natl. Sci. Rev.* **6** 213
- [6] Snider E, Dasenbrock-Gammon N, McBride R, Debessai M, Vindana H, Vencatasamy K, Lawler K V, Salamat A, Dias R P 2020 *Nature* **586** 373
- [7] Somayazulu M, Ahart M, Mishra A K, Geballe Z M, Baldini M, Meng Y, Struzhkin V V, Hemley R J 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 027001
- [8] Drozdov A P, Kong P P, Minkov V S, Besedin S P, Kuzovnikov M A, Mozaffari S, Balicas L, Balakirev F F, Graf D E, Prakapenka V B, Greenberg E, Knyazev D A, Tkacz M, Eremets M I 2019 *Nature* **569** 528
- [9] Rondin L, Tetienne J P, Hingant T, Roch J F, Maletinsky P, Jacques V 2014 *Reports Prog. Phys.* **77** 056503
- [10] Schirhagl R, Chang K, Loretz M, Degen C L 2014 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65** 83
- [11] Degen C L, Reinhard F, Cappellaro P 2017 *Quantum sensing Rev. Mod. Phys.* **89** 035002
- [12] Casola F, Van Der Sar T, Yacoby A 2018 *Nat. Rev. Mater.* **3** 17088
- [13] Arute F, Arya K, Babbush R, et al. 2019 *Nature* **574** 505
- [14] Zhao N, Hu J L, Ho S W, Wan J T K, Liu R B 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 242
- [15] Balasubramanian G, Chan I Y, Kolesov R, Al-Hmoud M, Tisler J, Shin C, Kim C, Wojcik A, Hemmer P R, Krueger A, others 2008 *Nature* **455** 648
- [16] Acosta V M, Bauch E, Ledbetter M P, Waxman A, Bouchard L S, Budker D 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 070801
- [17] Doherty M W, Struzhkin V V, Simpson D A, McGuinness L P, Meng Y, Stacey A, Karle T J, Hemley R J, Manson N B, Hollenberg Lloyd C L, Prawer S 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 047601
- [18] Van Oort E, Glasbeek M 1990 *Chem. Phys. Lett.* **168** 529
- [19] Dolde F, Fedder H, Doherty M W, Nöbauer T, Rempp F, Balasubramanian G, Wolf T, Reinhard F, Hollenberg L C L, Jelezko F, Wrachtrup J 2011 *Nat. Phys.* **7** 459
- [20] Gruber A, Drabenstedt A, Tietz C, Fleury L, Wrachtrup J, Borczykowski C von 1997 *Science* **276** 2012
- [21] Steinert S, Ziem F, Hall L T, Zappe A, Schweikert M, Götz N, Aird A, Balasubramanian G, Hollenberg L, Wrachtrup J 2013 *Nat. Commun.* **4** 1607
- [22] Robledo L, Childress L, Bernien H, Hensen B, Alkemade P F A, Hanson R 2011 *Nature* **477** 574
- [23] Jarmola A, Acosta V M, Jensen K, Chemerisov S, Budker D 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 197601
- [24] Aboeih M H, Cramer J, Bakker M A, Kalb N, Markham M, Twitchen D J, Taminiiau T H 2018 *Nat. Commun.* **9** 1
- [25] Astner T, Gugler J, Angerer A, Wald S, Putz S, Mauser N J, Trupke M, Sumiya H, Onoda S, Isoya J, Schmiedmayer J, Mohn P, Majer J 2018 *Nat. Mater.* **17** 313
- [26] Zhu X, Saito S, Kemp A, Kakuyanagi K, Karimoto S, Nakano H, Munro W J, Tokura Y, Everitt M S, Nemoto K, Kasu M, Mizuochi N, Semba K 2011 *Nature* **478** 221
- [27] Toyli D M, Christle D J, Alkauskas A, Buckley B B, Van de Walle C G, Awschalom D D 2012 *Phys. Rev. X* **2** 031001
- [28] Liu G Q, Feng X, Wang N, Li Q, Liu R B 2019 *Nat. Commun.* **10** 1344
- [29] Zheng H, Xu J, Iwata G Z, Lenz T, Michl J, Yavkin B, Nakamura K, Sumiya H, Ohshima T, Isoya J, Wrachtrup J, Wickenbrock A, Budker D 2019 *Phys. Rev. Appl.* **11** 064068
- [30] Vetter P J, Marshall A, Genov G T, Weiss T F, Striegler N, Großmann E F, Casado S O, Cerrillo J, Prior J, Neumann P, Jelezko F 2021 arXiv: 2107.10537[quant-ph]
- [31] Wang N, Liu C F, Fan J W, Feng X, Leong W H, Finkler A, Denisenko A, Wrachtrup J, Li Q, Liu R B 2022 *Phys. Rev. Res.* **4** 013098
- [32] Epstein R J, Mendoza F M, Kato Y K, Awschalom D D 2005 *Nat. Phys.* **1** 94
- [33] Aslam N, Pfender M, Stöhr R, Neumann P, Scheffler M, Sumiya H, Abe H, Onoda S, Ohshima T, Isoya J, Wrachtrup J 2015 *Rev. Sci. Instrum.* **86** 064704
- [34] Fortman B, Mugica-Sanchez L, Tischler N, Selco C, Hang Y, Holzer K, Takahashi S 2021 *J. Appl. Phys.* **130** 083901
- [35] Jayaraman A 1983 *Rev. Mod. Phys.* **55** 65
- [36] Lyapin S G, Ilchev I D, Novikov A P, Davydov V A, Agafonov V N 2018 *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* **9** 55
- [37] Shang Y X, Hong F, Dai J H, Yu Hui, Lu Y N, Liu E K, Yu X H, Liu G Q, Pan X Y 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 086201
- [38] Steele L G, Lawson M, Onyszczyk M, Bush B T, Mei Z, Dioguardi A P, King J, Parker A, Pines A, Weir S T, Evans W, Visbeck K, Vohra Y K, Curro N J 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 221903
- [39] Shang Y X, Hong F, Dai J H, Lu Y N, Yu H, Yu Y H, Yu X H, Pan X Y, Liu G Q 2022 arXiv:2203.10511[quant-ph]
- [40] Thiel L, Wang Z, Tschudin M A, Rohner D, Gutiérrez-Lezama I, Ubrig N, Gibertini M, Giannini E, Morpurgo A F, Maletinsky P 2019 *Science* **364** 973
- [41] Marchiori E, Ceccarelli L, Rossi N, Lorenzelli L, Degen C L, Poggio M 2021 *Nat. Rev. Phys.* **4** 49
- [42] Thiel L, Rohner D, Ganzhorn M, Appel P, Neu E, Müller B, Kleiner R, Koelle D, Maletinsky P 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 677
- [43] Mamin H J, Kim M, Sherwood M H, Rettner C T, Ohno K, Awschalom D D, Rugar D 2013 *Science* **339** 557
- [44] Staudacher T, Shi F, Pezzagna S, Meijer J, Du J, Meriles C A, Reinhard F, Wrachtrup J 2013 *Science* **339** 561

- [45] Kong F, Zhao P, Ye X, Wang Z, Qin Z, Yu P, Su J, Shi F, Du J 2018 *Nat. Commun.* **9** 1563
- [46] Laraoui A, Dolde F, Burk C, Reinhard F, Wrachtrup J, Meriles C A 2013 *Nat. Commun.* **4** 1
- [47] Kong F, Zhao P, Yu P, Qin Z, Huang Z, Wang Z, Wang M, Shi F, Du J 2020 *Sci. Adv.* **6** 8244
- [48] Zhao P J, Kong F, Li R, Shi F Z, Du J F 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 213301 (in Chinese) [赵鹏举, 孔飞, 李瑞, 石发展, 杜江峰 2021 物理学报 **70** 213301]
- [49] Aslam N, Pfender M, Neumann P, Reuter R, Zappe A, Oliveira F F de, Denisenko A, Sumiya H, Onoda S, Isoya J, Wrachtrup J 2017 *Science* **357** 67
- [50] Kamarád J, Arnold Z, Schneider J 1987 *J. Magn. Magn. Mater.* **67** 29
- [51] Lesik M, Plisson T, Toraille L, Renaud J, Occelli F, Schmidt M, Salord O, Delobbe A, Debuisschert T, Rondin L, Loubeyre P, Roch J F 2019 *Science* **366** 1359
- [52] Hsieh S, Bhattacharyya P, Zu C, Mittiga T, Smart T J, MacHado F, Kobrin B, Höhn T O, Rui N Z, Kamrani M, Chatterjee S, Choi S, Zaletel M, Struzhkin V V, Moore J E, Levitas V I, Jeanloz R, Yao N Y 2019 *Science* **366** 1349
- [53] Yip K Y, Ho K O, Yu K Y, Chen Y, Zhang W, Kasahara S, Mizukami Y, Shibauchi T, Matsuda Y, Goh S K, Yang S 2019 *Science* **366** 1355
- [54] Wang P, Chen C, Liu R B, Wang P, Chen C, Liu R B 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 010301

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Diamond spin quantum sensing under extreme conditions*

Liu Gang-Qin^{1)2)3)†}

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*CAS Center of Excellence in Topological Quantum Computation, Beijing 100190, China*)

3) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 8 November 2021; revised manuscript received 4 March 2022)

Abstract

Extreme conditions, such as ultra-low temperatures, high pressures, and strong magnetic fields, are critical to producing and studying exotic states of matter. To measure physical properties under extreme conditions, the advanced sensing schemes are required. As a promising quantum sensor, the diamond nitrogen-vacancy (NV) center can detect magnetic field, electronic field, pressure, and temperature with high sensitivity. Considering its nanoscale spatial resolution and ultra-wide working range, the diamond quantum sensing can play an important role in frontier studies involving extreme conditions. This paper reviews the spin and optical properties of diamond NV center under extreme conditions, including low temperature, high temperature, zero field, strong magnetic fields, and high pressures. The opportunities and challenges of diamond quantum sensing under extreme conditions are discussed. The basic knowledge of spin-based quantum sensing and its applications under extreme conditions are also covered.

Keywords: quantum sensing, nitrogen-vacancy center, extreme conditions, magnetic phase transition

PACS: 61.72.jn, 03.67.-a, 76.70.Hb, 07.05.Fb

DOI: 10.7498/aps.71.20212072

* Project supported by the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. Z200009), Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. YJKYYQ20190082, XDB28030000), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11974020, 12022509, 11934018, T2121001), and the National Key Research and Development Program of China (Grants No. 2019YFA 0308100).

† Corresponding author. E-mail: gqliu@iphy.ac.cn



有机自旋电子器件中的自旋界面研究进展

李婧 丁帅帅 胡文平

Research of spinterface in organic spintronic devices

Li Jing Ding Shuai-Shuai Hu Wen-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 067201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211786

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211786>

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

二维有机拓扑绝缘体的研究进展

Research progress of two-dimensional organic topological insulators

物理学报. 2018, 67(23): 238101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181711>

基于光子晶体的有机太阳能电池研究进展

Research progress of organic solar cells based on photonic crystals

物理学报. 2021, 70(12): 128804 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201805>

自旋电子太赫兹源研究进展

Research advances in spintronic terahertz sources

物理学报. 2020, 69(20): 200703 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200623>

有机分子吸附和衬底调控锗烯的电子结构

Effects of organic molecule adsorption and substrate on electronic structure of germanene

物理学报. 2021, 70(6): 063101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201657>

基于超薄发光层及双极性混合间隔层的白光有机发光器件研究

White organic light emitting devices based on ultrathin emitting layer and bipolar hybrid interlayer

物理学报. 2019, 68(1): 017202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181803>

非周期微纳结构增强有机发光二极管光耦合输出的研究进展

Research progress of light out-coupling in organic light-emitting diodes with non-period micro/nanostructures

物理学报. 2018, 67(20): 207801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181209>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

有机自旋电子器件中的自旋界面研究进展*

李婧¹⁾ 丁帅帅^{1)†} 胡文平^{1)2)‡}

1) (天津大学理学院, 天津市分子光电科学重点实验室, 天津 300072)

2) (天津大学福州联合学院, 福州 350207)

(2021年9月25日收到; 2021年10月28日收到修改稿)

自旋器件有望实现量子信息存储、传感和计算, 是下一代数据存储和通信的理想器件. 与无机自旋器件相比, 有机自旋器件不仅可以实现传统无机自旋器件的功能, 而且在同一有机自旋器件中会同时测到正负磁电阻信号, 这是因为有机分子与铁磁电极在界面会发生自旋杂化而产生独特的自旋界面. 通过控制自旋界面, 可以改变界面处分子能级展宽和偏移程度, 从而实现对磁电阻信号的可控调制. 有机自旋器件发展迅速, 但仍有一些问题亟待研究, 如对自旋界面进行识别和表征, 以及利用自旋界面对有机自旋信号进行操控等. 针对上述问题, 本文首先综述了有机自旋的基本原理, 通过对比无机有机材料能级结构的差异解释了有机自旋中自旋界面形成的原因, 对于有机自旋中磁电阻信号的增强和反转现象, 利用自旋界面模型中能级展宽和偏移进行了解释; 接着列举了自旋界面的实验识别案例, 如利用对表面敏感的表征技术对自旋界面进行识别以及设计新颖的器件结构验证自旋界面的存在等; 然后汇总了利用自旋界面调制自旋信号的相关工作, 自旋界面的调制可以通过电场调节铁电层的铁电极化、诱导铁磁电极相变、界面化学工程和磁交换相互作用等方式实现; 最后总结了有机自旋界面中仍需解决的问题, 并对有机自旋界面的识别和可控利用进行了展望.

关键词: 有机自旋, 自旋界面, 有机自旋电子学, 磁电阻**PACS:** 72.25.Mk, 96.60.Hv, 73.43.Qt, 85.75.-d**DOI:** 10.7498/aps.71.20211786

1 引言

人们一度认为有机物是绝缘体, 直到 1977 年 Heeger, MacDiarmid 和 Shirakawa 等^[1]发现一定程度的掺杂可使有机物展现出半导体的性质. 这一发现打开了有机半导体的新局面, 为有机电子学的迅速发展奠定了基础. 1974 年, Aviram 和 Ratner^[2]提出利用单分子制备整流器, 建立了分子结构和电学行为之间的联系. 这预示着未来电子器件中的电子组件有望被分子器件取代, 实现微型化的终端. 对于分子器件的探索一直是微型化器件领域的研

究热点, 尤其是利用分子自旋自由度的自旋电子器件, 在量子计算和存储领域有着巨大的潜力^[3-8]. 自旋电子器件可以调控器件中的自旋电子, 一种典型的自旋电子器件就是自旋阀^[9-12]. 如图 1(a) 所示, 其器件结构为一种类似三明治的结构, 即在两层铁磁 (ferromagnetic, FM) 电极之间夹入一层非磁 (non-ferromagnetic, NM) 材料^[13,14]. 通常情况下, 在外加磁场的的作用下, 当两端的铁磁电极磁化方向平行时器件应呈现低电阻状态; 反之, 当两个电极磁化方向反平行时, 器件应呈现高电阻状态 (图 1(b)), 但在有机自旋阀器件中会出现反常的情况, 在这里先借用典型自旋阀器件中电阻的变化对

* 国家自然科学基金 (批准号: 52003190, 21875158, 91833306, 51633006, 51733004) 和国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0204503) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dingshuashuai@tju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: huwp@tju.edu.cn

其进行简单介绍, 有机自旋阀器件中出现的反常现象在后文详细展开. 当两个电极之间的非磁材料为有机半导体 (organic semiconductor, OSC) 时, 这种器件便称为有机自旋阀 (organic spin valve, OSV), 相关研究领域也被称为有机自旋电子学或分子自旋电子学. 2004 年 Shi 课题组 [15] 首次在垂直有机自旋阀器件 ($\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$)LSMO/Tris (8-hydroxyquinolino) aluminum molecule (AlQ_3 , 130 nm)/Co 中观察到了磁电阻 (magnetoresistance, MR) 现象, 在大约 11 K 下测得了高达 40% 负磁电阻. 得益于有机材料的独特优势及特殊的界面效应, 有机自旋阀近年来受到了广泛关注.

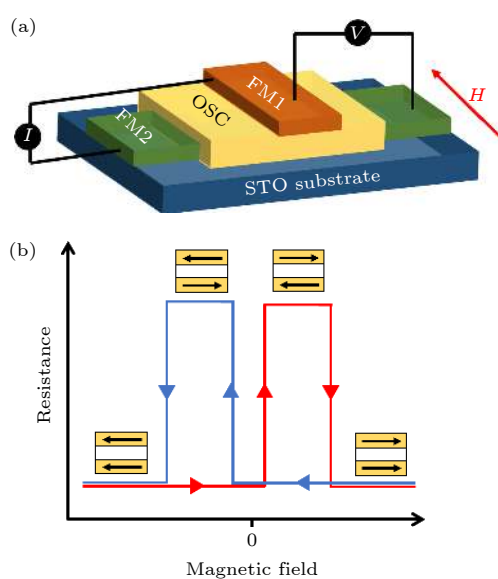


图 1 (a) 有机自旋阀器件示意图; (b) 有机自旋阀器件中随着施加磁场变化的理想磁电阻曲线

Fig. 1. (a) Schematic of organic spin valve device; (b) ideal MR curve when sweeping the applied magnetic field on organic spin valve devices.

在自旋阀中测得磁阻信号的重要条件之一就是需要材料在两铁磁电极之间维持良好的自旋传输, 因而具有长自旋载流子寿命的材料在自旋阀器件中颇有优势, 这一特性为保持和操控自旋信号提供了有利条件. 相比于无机材料, 有机材料具柔性、可大面积制备、成本低、光电特性丰富 [16] 等优点, 有希望用于制备大面积阵列化柔性电子器件 [8,17–21]. 更为重要的是, 有机材料受到的自旋散射作用相对较弱, 并且具有长的自旋载流子寿命 [22]. 有机材料受到自旋-轨道耦合作用 [23] 及超精细相互作用较弱, 相比无机材料具有更长的自旋寿命 [24,25]. 具体来讲, 自旋-轨道耦合的强度与原子序

数的 4 次方 (Z^4) 成正比, 而通常组成有机物的原子如碳、氢等的相对质量更小, 因而受到的自旋-轨道耦合影响较弱; 不仅如此, 因为 C^{12} 核自旋量子数为零, 自旋载流子受到的超精细相互作用的影响也较小 [26]. 从能级结构上看, 无机材料中电子在能带中离域, 而有机材料会分裂为不同的能级. 相对而言, 在有机材料中电荷自旋载流子寿命更长, 可以保持至微秒, 远大于无机半导体的寿命 (皮秒-纳秒量级), 但有机材料较低的迁移率限制了载流子的自旋扩散长度, 约为纳米级 [5,14,27]. 尽管如此, 有机材料具有在分子结构上十分多变的独特优势, 可以通过分子工程来改变有机物的结构, 以实现广泛的功能和特性, 如分子自旋光伏器件 (molecular spin photovoltaic, MSP) 和自旋极化有机发光二极管 (spin-polarized organic light-emitting diode, spin-OLED) 等 [16,28]. 总的来说有机材料具有优异性质, 有望通过优化自旋载流子传输、分子结构修饰来实现多功能有机自旋阀器件 [4,29–31].

有机自旋阀器件的相关研究在飞速发展, 在提升铁磁电极到有机半导体界面的自旋注入效率、增加应用和功能、开发室温条件下的有机自旋阀器件及对界面效应的研究涌现出了很多优秀的研究工作 [32–39]. 其中在提升自旋注入效率方面, Prezioso 等 [34,38] 提出 MR 信号弱的部分原因是注入效率过低, 当使用 AlO_x 代替 Al_2O_3 后在 100 K 条件下 MR 值增大至 22%. 在 Hueso 课题组 [10] 的报道中, 在电极和有机材料浴铜灵 (bathocuproine, BCP) 之间插入各种厚度的 AlO_x 以研究传输机理. 相对厚度较薄的 AlO_x 层允许自旋电子向有机层有效注入, 器件的磁电阻对温度有强的依赖性, 证明在有机层中发生了电荷传输; 而厚 AlO_x 层阻碍了自旋电子从底电极向有机层的注入, AlO_x 层在器件中形成了无机隧穿层, 器件的电阻值非常高, 并且对温度依赖性较弱, 这种情况下只能在薄 BCP 层测得隧穿传输的 MR 信号. Zhang 课题组 [40] 发现将聚合物半导体与惰性半导体共混会显著影响载流子传输和自旋扩散行为, 使得自旋传输长度显著增大. 在探索分子自旋阀功能方面, Hueso 课题组 [33] 将具有光响应性质的材料 F_{16}CuPc (fluorinated copper phthalocyanine, F_{16}CuPc) 引入自旋阀中, 在室温和光激发下器件可以呈现出 4 种不同的电阻态, 成功构筑了一种光响应分子自旋阀器件. 在实现室温自旋器件的研究中, 通常情况下自旋阀的

磁电阻会随着温度的升高而减小, 在室温条件下磁电阻信号迅速减弱. 如向有机自旋阀器件的铁磁电极/有机物界面加入氧化物势垒, 可以更好地保持器件磁电阻. Dediu 等^[13,41]报道了 LSMO/Alq₃/Al₂O₃/Co 自旋器件, 在室温下实现了 0.15% 的磁电阻, 氧化物的插入一定程度上也避免了器件短路. 在有机电子器件中对极性层进行修饰可以降低阳极功函改变注入势垒, 增强在有机半导体中的电子或空穴注入^[42,43]. 在众多优化有机自旋阀器件性能的探索中, 越来越多的研究指出界面起到了关键作用, 因而关注有机自旋阀器件中界面问题变得十分迫切.

在有机自旋阀中, 有机分子会与电极发生自旋杂化, 形成独特的自旋界面^[44-46], 在测试中会出现非常特殊的实验现象: 相同材料和结构组成的器件, 其磁电阻变化并不稳定, 有时呈现正磁电阻, 有时呈现负磁电阻^[14,44,46-48]. 2010 年, Barraud 等^[44]构筑了 LSMO/Alq₃/Co 磁性隧道结 (magnetic tunnel junction, MTJ), 磁电阻率超过了 300% 并表现出了负磁响应. 针对这一特殊的实验现象, 他们认为这是由于铁磁电极和有机分子在界面处发生了轨道杂化, 出现了一个新界面即自旋界面, 并提出了相关模型来描述自旋依赖的金属电极和有机分子之间的杂化. 在自旋界面处, 杂化会使得有机分子的态密度 (density of states, DOS) 发生展宽和偏移, 也就意味着界面起到了自旋过滤作用, 从而显著影响有机自旋器件中的自旋信号. 后续针对自旋界面的研究涌现了更多的研究工作, 如 Hueso 课题组^[49]在有机层上方或者下方引入 LiF 实现了磁电阻的正负响应. Zhang 课题组^[23]最近的研究发现在 Co/H₂Pc/Co 器件结构中, 对 MR 响应产生的影响主要是 Co/H₂Pc 界面发生杂化, 显著降低了 Co 电极的磁化强度. Mi 课题组^[50]通过第一性原理计算了 LSMO/T₄/LSMO 和 Co/T₄/LSMO 自旋阀器件的自旋依赖传输特性, 表明具有大空间自旋极化的自旋界面可以帮助实现大的隧穿磁电阻 (tunnelling magnetoresistance, TMR) 信号. Lu 课题组^[51]构筑了基于 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃/poly(vinylidene fluoride)(PVDF)/Co 磁性隧道结, 研究发现通过电学切换 PVDF 势垒的铁电极化程度可以改变隧穿磁电阻信号, 实现对自旋界面的操控. 可以预见, 未来对分子自旋态进行的研究会更为深入, 如果能够通过改变自旋界面或操控电极对有机

自旋阀中的自旋电子进行调控, 那么就有望实现量子信息存储、计算并发展下一代数据存储和通信设备.

本综述首先简要介绍了有机自旋阀的工作原理及性能参数; 对比了无机和有机材料的能级结构差别并解释了有机自旋阀中独特的自旋界面效应, 详细介绍了自旋界面模型, 并分析了自旋界面处不同程度的能级展宽和偏移对输出磁电阻信号的影响; 然后介绍了自旋界面的直接表征识别和在器件中存在的证明; 最后详细介绍了近年来利用有机自旋阀器件中自旋界面进行调控和应用的工作及最新研究进展.

2 有机自旋阀与自旋界面

有机自旋阀中出现反常的负磁电阻的现象, 与有机自旋阀中独特的有机/铁磁电极界面分不开. 首先介绍了有机自旋阀的基本原理, 包括磁性隧道结及巨磁阻器件 (giant magnetoresistance, GMR) 的工作原理, 还比较了有机和无机物能级结构的区别, 并解释了铁磁电极与有机物界面发生杂化后磁电阻信号反转的原因, 引入了有机自旋界面模型, 讨论了模型中能级展宽和偏移程度不同而对应得到不同自旋信号的原因.

2.1 有机自旋阀中的基本概念及工作原理

2.1.1 铁磁电极的自旋极化

根据过渡金属铁磁体费米能级处态密度的不同, 电子可以分为自旋向上、自旋向下两个方向. 比如过渡金属 Fe, Co 和 Ni 的 d 带很接近费米能级且能带宽度比离域的 s 带更小, 所以在费米能级处 d 带态密度占主导地位. 离域的 s 带轨道传输电子, d 轨道使得电子呈现铁磁性. 但事实上在费米能级附近 s-d 轨道会发生耦合, 从而 s 电子也可以进行自旋极化传输. 基于过渡金属铁磁体 d 带分裂出的自旋向上和自旋向下的电子不会发生自旋翻转散射的假设, 可以对电极自旋极化程度进行计算, Mott 提出在铁磁体中总的自旋极化程度取决于自旋多子与自旋少子的差, 铁磁电极的净自旋极化值 P 定义为

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}, \quad (1)$$

其中 N_{\uparrow} 和 N_{\downarrow} 分别代表自旋向上和自旋向下电子在费米能级处的态密度.

一般来说对于典型的 3d 铁磁过渡金属其自旋极化值分别为 35% (Co), 40% (Fe) 和 23% (Ni), 此外理论上半金属铁磁电极 LSMO 在居里温度以下可以实现 100% 的自旋极化^[5].

2.1.2 有机自旋阀的工作原理

有机自旋阀器件的测试过程通常为: 先在两端的铁磁电极上施加一个大的正向磁场, 驱使铁磁电极具有相同的磁化方向, 此时体系呈现一个低电阻状态; 随后, 当继续施加磁场到磁场强度小于零后, 具有较小矫顽力的电极将先行扭转磁化方向, 两个电极磁化方向反平行, 此时器件呈现高电阻状态, 当磁场强度继续减小后器件又会呈现低电阻状态; 接下来同样的过程在磁场由正向负扫描方向上重复进行. 在铁磁电极相对磁化方向平行和反平行时器件电阻的相对变化称之为磁电阻^[5,30]:

$$MR = (R_{AP} - R_P) / R_P, \quad (2)$$

式中, R_{AP} 和 R_P 分别代表器件中两铁磁电极处于磁化方向反平行和平行状态的电阻.

2.1.3 磁性隧道结和巨磁阻器件

根据非磁层的不同, 可以分别定义为磁性隧道结和巨磁阻器件.

磁性隧道结: 当两个电极之间为一个薄绝缘层时, 这样的器件称之为磁性隧道结^[50]. 在该类器件中, 自旋电流并不在非磁层传输, 而是在两个电极之间直接隧穿通过绝缘层. Jullière 定义的隧穿磁电阻的计算公式为^[52,53]

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_R P_L}{1 - P_R P_L}, \quad (3)$$

其中 $P_{L(R)} = \frac{N_{L(R)}^\uparrow - N_{L(R)}^\downarrow}{N_{L(R)}^\uparrow + N_{L(R)}^\downarrow}$ 是左 (L) 和右 (R) 电极的自旋极化率.

隧穿磁电阻效应主要取决于两个电极之间的自旋极化, 在这种器件中, 自旋极化率一般只依赖于铁磁金属. 自旋电子传输机理如图 2 所示, 图 2(a) 和图 2(b) 分别为铁磁电极/绝缘层/铁磁电极器件的平行和反平行磁化状态. 图 2(c) 和图 2(d) 分别是电极在平行和反平行状态下的能带结构, 虚线是电子隧穿路径. 当两个铁磁层的自旋电子的子能带平行时, 自旋电子隧穿概率更高, 器件体现出更小的磁阻; 反之, 当电极反平行时, 自旋电子隧穿概率降低, 器件的磁阻更大. 根据 Mott 二流体模型,

器件总电阻可以描述为一个简单的电阻网络模型. 如图 2(e) 和图 2(f) 所示, 在假设自旋向上和自旋向下的电子具有独立传输路径的前提下, 两个铁磁层磁化方向平行时器件呈现较低电阻值, 反平行时器件总电阻值较高^[54,55].

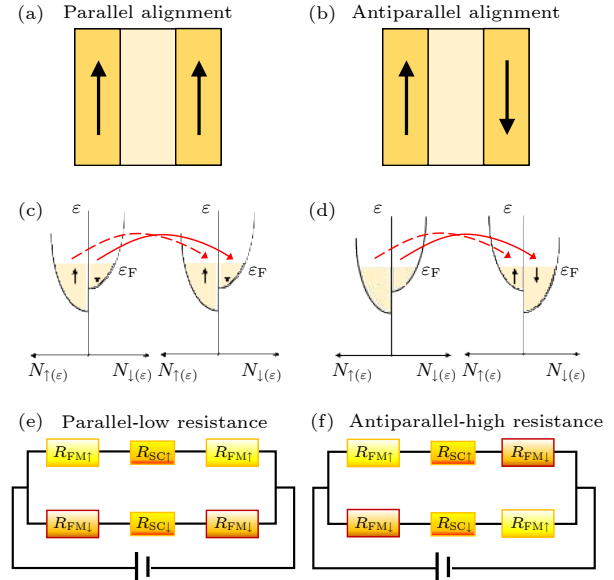


图 2 (a) 和 (b) 磁性隧道结中铁磁电极在平行和反平行磁化状态的结构示意图; (c) 和 (d) 在平行和反平行磁化状态下铁磁层的能带结构; (e) 和 (f) 在磁化方向平行和反平行状态下的双电阻网络模型^[54]

Fig. 2. (a) and (b) Schematics shows different states of ferromagnetic electrode with parallel and antiparallel magnetization in MTJ; (c) and (d) band structure of ferromagnetic layer for parallel and antiparallel magnetization; (e) and (f) two-resistor network model for magnetization of parallel and antiparallel alignment^[54].

巨磁阻器件: 当两个电极之间是非磁导体或半导体, 并且中间层厚度足够厚以至于电子不能通过隧穿传导到另一个电极时, 对应的器件称为自旋阀器件, 测得的信号称为巨磁阻. 自旋电子从一个铁磁电极经由非磁导体或半导体层向另一个铁磁电极传输的过程中, 经过自旋相关散射使得自旋极化率降低, 自旋极化以指数形式衰减, 并且衰减速度与自旋扩散长度相关. 巨磁阻可描述为^[15,54]

$$GMR = \frac{\Delta R}{R_P} = \frac{2P_1 P_2 \exp(-d/\lambda_s)}{1 - P_1 P_2 \exp(-d/\lambda_s)}, \quad (4)$$

其中 λ_s 为自旋扩散长度, d 代表中间层的厚度.

虽然在巨磁阻中引入了很多其他参数, 在假设非磁层中自旋向上和自旋向下的电子独立传输的前提下, 仍可以将其简单描述为一个电阻网络模型.

2.2 自旋界面模型

2.2.1 有机分子的特性

如图 3 所示, 有机材料与无机材料有着完全不同的能级结构, 无机材料具有价带和导带, 电子在其中离域, 而有机材料能级分立, 具有最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低未占分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)^[56]. 有机分子间通过范德瓦耳斯力相互吸引, 根据分子排布的不同可以形成非晶、多晶或单晶. 因为范德瓦耳斯力比共价键和离子键的作用力更弱, 因而有机材料会表现出比无机材料更为柔软的性质^[57]. 但有机分子间的轨道重叠通常较小, 阻碍了电子的离域, 因而有机材料导电性较差. 根据轨道的重叠程度不同, 在有机材料中通常有带状传输和跳跃传输两种传输模式^[58,59]. 当 π 轨道具有较大重叠时, 电子在能级中离域, 形成准连续态, 此时电子可以通过带状传输, 如 TTF-TCNQ 是带状传输模式^[60]. 当重叠程度较弱时, 电子会从一个分子的局域态跳跃到另一个分子上, 即跳跃传输, 这也是大部分有机分子的电荷运输方式, 如 Alq_3 在局域态之间的电子跳跃也可以描述为声子辅助隧穿^[57,61].

当有机物靠近电极时, 分子能级会相应发生变化. 以有机物的 LUMO 能级为例, 当有机分子为孤立分子时, LUMO 能级寿命是无限的, 且能级能量是确定的, 与金属电极接触后, 分子能级与金属发生杂化和耦合, 造成能级展宽和偏移. 因为分子能级寿命有限, 并且电荷有一定概率会逃离金属, 这就导致能量 E 不确定, 而引发有限能级展宽 $\Gamma \approx \hbar/\tau$, 其中 Γ 为分子能级展宽值, τ 为分子能级的寿命, \hbar 代表约化普朗克常数. 根据一级近似, 能级展宽宽度与金属的态密度有关. 由于有机分子和

电极之间相互作用和杂化程度不同, 能级展宽的范围从毫电子伏特到电子伏特不等^[62]. 此外, 由于与金属的相互作用, 分子能级的能量会从单个分子起始位置 ϵ_0 偏移至 ϵ_{eff} . 这一偏移取决于金属的态密度, 也受到界面偶极或镜像力的影响^[63].

2.2.2 自旋界面

考虑到有机分子在靠近铁磁电极分子能级会发生偏移和展宽, Barraud 等^[44] 首次定义了有效电极, 并给出了相应的公式和推导. 这一有效电极应包含铁磁金属和第一层分子层, 界面处有机分子的能级、过渡金属的 3d 能带结构、s 和 d 带以及各向异性等因素都需要考虑在内^[46]. 如图 4 所示, 对于铁磁电极来说, 自旋向上和自旋向下的态密度不同 ($D_{\text{FM}}^{\uparrow}(E) \neq D_{\text{FM}}^{\downarrow}(E)$). 因而自旋向上和自旋向下的分子能级将会退简并为两种能量 ($\epsilon_{\text{eff}}^{\uparrow} \neq \epsilon_{\text{eff}}^{\downarrow}$), 对应两种不同的展宽宽度 ($\Gamma^{\uparrow} \neq \Gamma^{\downarrow}$). 铁磁金属和分子的耦合会对能级展宽和偏移进行加权, 自旋展宽的加权态密度可以表示为

$$\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}(E) = 2\pi \sum_{i^{\uparrow(\downarrow)}} |V_{i^{\uparrow(\downarrow)}}|^2 \delta(E_i - E), \quad (5)$$

其中 $V_{i^{\uparrow(\downarrow)}}$ 是离散分子态和金属电极的自旋依赖态 $i^{\uparrow(\downarrow)}$ 之间的耦合, $\sum_{i^{\uparrow(\downarrow)}} \delta(E_i - E)$ 是所有态的总和, 并且可以将 $V_{i^{\uparrow(\downarrow)}}$ 看作恒定值 $V_{i^{\uparrow(\downarrow)}} \approx V$, 其展宽程度与铁磁电极的态密度 $\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}(E) \propto D_{\text{FM}}^{\uparrow(\downarrow)}(E)$ 直接相关. 铁磁金属和分子杂化诱导了分子轨道的自旋极化, 发生自旋依赖的展宽和偏移, 展宽和偏移程度取决于铁磁金属和分子之间耦合的特性.

因为金属电极和有机分子之间的相互作用, 需要引入自旋界面来重新定义有效电极, 也就是说新的有效电极由铁磁电极和自旋杂化分子层共同构成. 分子能级的展宽和偏移可以用态密度的洛伦兹分布来描述, 新有效电极的态密度 ($D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)}$) 与自旋

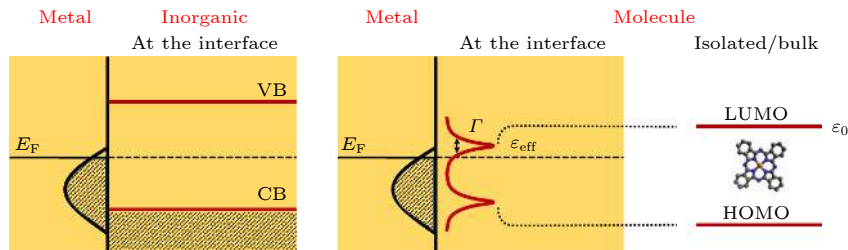


图 3 无机材料和有机材料分子的能级结构示意图, 以及无机和有机材料在接近铁磁电极后能级发生不同变化的示意图^[46]

Fig. 3. Schematic diagram of the band structure of inorganic materials and organic materials, and the schematic diagram of the energy difference between inorganic and organic molecule closed to a ferromagnetic electrode^[46].

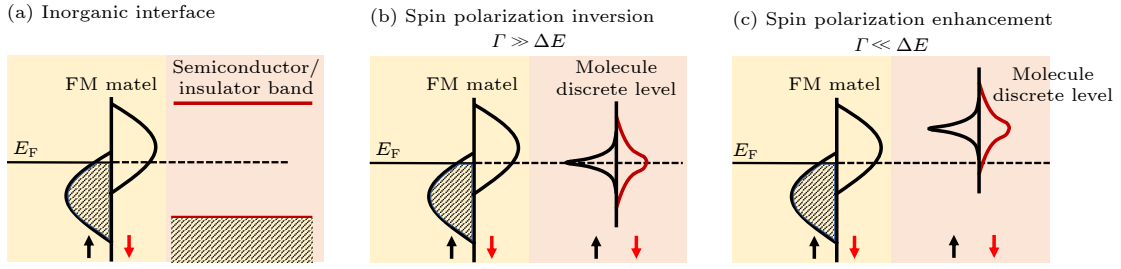


图4 自旋界面的示意图 (a) 无机物和铁磁电极接触界面的导带和价带示意图; (b) 自旋界面处当 $\Gamma \gg \Delta E$ 时会诱导自旋极化的反转; (c) $\Gamma \ll \Delta E$ 时会造成自旋极化增强^[46]

Fig. 4. Schematics of spinterface^[46]: (a) Schematics of conduction and valence band structure at inorganic/FM interface; (b) inverted spin-polarization case of $\Gamma \gg \Delta E$ at the spinterface; (c) enhanced spin-polarization case of $\Gamma \ll \Delta E$ at the interface^[46].

依赖展宽 $\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}$ 和偏移程度 $\varepsilon_{\text{eff}}^{\uparrow(\downarrow)}$ 相关:

$$D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)}(E) = \frac{\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}/2\pi}{\left(E - \varepsilon_{\text{eff}}^{\uparrow(\downarrow)}\right)^2 + (\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}/2)^2}, \quad (6)$$

其中 $\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}$ 和 $\varepsilon_{\text{eff}}^{\uparrow(\downarrow)}$ 是每一个自旋界面的参数, 可以通过计算或者从输运测试中提取. 自旋极化的计算与铁磁电极相似, 不同的是铁磁金属的自旋依赖态密度由有效电极的态密度计算所得, 此时将界面处的自旋极化定义为

$$P_{\text{int}} = \frac{D_{\text{int}}^{\uparrow} - D_{\text{int}}^{\downarrow}}{D_{\text{int}}^{\uparrow} + D_{\text{int}}^{\downarrow}}. \quad (7)$$

分子能级的展宽和偏移程度会显著影响输出的磁电阻信号, 需要分两种情况考虑, 即分子能级的展宽远大于偏移 ($D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)} : \Gamma \gg \Delta E$) 和分子能级的偏移远大于展宽 ($D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)} : \Gamma \ll \Delta E$), 其中 $\Delta E = E_{\text{F}} - \varepsilon_{\text{eff}}^{\uparrow(\downarrow)}$.

当 $\Gamma \gg \Delta E$ 时, 如图 4(b) 所示, 对应于较大的能级展宽 Γ , 即在界面处产生了强烈的耦合; 亦或 Γ 很弱, 但由于镜像力或偶极效应使得 $\varepsilon_{\text{eff}}^{\uparrow(\downarrow)}$ 趋近于 E_{F} , 则 ΔE 趋近于 0. 此时对应的自旋界面的态密度应改写为 $D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)} \approx \frac{1}{\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}}$, 那么 $D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)} \propto \frac{1}{D_{\text{FM}}^{\uparrow(\downarrow)}}$. 由 (7) 式可知, 这将会导致有效的自旋界面态密度与原始的铁磁电极成比例的反转:

$$P_{\text{int}} = -\frac{\Gamma^{\uparrow} - \Gamma^{\downarrow}}{\Gamma^{\uparrow} + \Gamma^{\downarrow}} \approx -\frac{D_{\text{FM}}^{\uparrow} - D_{\text{FM}}^{\downarrow}}{D_{\text{FM}}^{\uparrow} + D_{\text{FM}}^{\downarrow}} = -P_{\text{FM}}. \quad (8)$$

当 $\Gamma \ll \Delta E$ 时, 对应于分子能级只发生轻微偏移, 展宽值 Γ 相比于 ΔE 小到可以忽略. 这种情况可认为是在分子和金属之间产生了弱耦合, 其中展宽值相比于能量偏移值 $\Delta E = E_{\text{F}} - \varepsilon_{\text{eff}}^{\uparrow(\downarrow)}$ 来说很小.

此时 $D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)} \approx \frac{\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}}{(\Delta E^{\uparrow(\downarrow)})^2}$, $D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)} \propto \frac{D_{\text{FM}}^{\uparrow(\downarrow)}}{(\Delta E^{\uparrow(\downarrow)})^2}$, 有效

自旋界面态密度会维持与原始电极相同的自旋极化方向, 并且态密度大小与 $(\Delta E^{\uparrow(\downarrow)})^2$ 相关. 向 (7) 式中代入近似的 $D_{\text{int}}^{\uparrow(\downarrow)}$, 可以得到

$$P_{\text{int}} = \frac{\Gamma^{\uparrow}/\Delta E^{\uparrow 2} - \Gamma^{\downarrow}/\Delta E^{\downarrow 2}}{\Gamma^{\uparrow}/\Delta E^{\uparrow 2} + \Gamma^{\downarrow}/\Delta E^{\downarrow 2}} > P_{\text{FM}}. \quad (9)$$

因而相比于原始铁磁电极, 自旋依赖的偏移 $\varepsilon_{\text{eff}}^{\uparrow(\downarrow)}$ 起自旋过滤作用, 使得自旋极化增强. 如图 4(c) 所示, 当展宽更小且距金属费米能级更远, 或者展宽更大且距金属费米能级更近时, 可以获得自旋增强效应. 总之通过建立一个简单的模型证明了可以利用界面处的自旋依赖杂化态调制自旋信号.

3 自旋界面的实验研究

铁磁电极和有机分子的界面在自旋器件中至关重要, 研究自旋界面处电子结构和磁学性质对优化自旋极化率和自旋注入势垒有着重要意义. 自旋界面处发生的变化可以通过自旋界面模型来进行理论预测, 也可以从实验上直接观察, 利用对表面敏感的特征可以对界面分子的电导等进行直接表征, 而在器件中可以更有力地证明自旋界面的存在和作用, 如通过改变铁磁电极和分子界面来影响磁电阻信号.

有很多实验手段可以用于表征自旋界面, 比如自旋极化扫描隧道显微镜/光谱 (spinpolarized-scanning tunneling microscopy/spectroscopy, SP-STM/STS)、X 射线磁圆二色谱 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) 和 X 射线近边吸收精细结构 (near edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS) 等. 因为酞菁小分子、富勒烯和 Alq_3 等结构较为简单, 所以常被用以研究自旋界面. 如

图 5(a) 所示, 在实验中可以直接观察到自旋极化反转, 他们通过 SP-STM 技术探测了吸附在 Fe 表面的 H_2Pc 分子: H_2Pc 分子是非磁性的, 但当它吸附在 Fe 表面就可以在分子上观察到自旋极化, 且自旋极化的方向与 Fe 电极相反^[64]. 如图 5(b) 所示, 通过 SP-STM 可以直接测量到沉积在 Cr 表面的 C_{60} 分子的自旋依赖的能量偏移, 从光谱计算提取的 TMR 值高达 100%. 在该体系中出现如此大的磁电阻可归因于自旋依赖的展宽和分子轨道的偏移导致自旋极化增强^[65].

如图 5(c)—(h) 所示, Fahlman 课题组^[66] 使用 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、紫外光电子能谱 (ultraviolet photoelectron spectrometer, UPS)、NEXAFS 和 XMCD 对 Co/TNAP (11, 11, 12, 12-tetracyanonaphtho-2, 6-quinodimethane, TNAP) 界面及 Co/TNAP/OSCs 进行了研究. 通过 UPS 谱 (图 5(c)—(e)) 证明了 TNAP 层有效降低了空穴注入势垒, 并在器件中发现空穴注入增强, 这为通过改变 TNAP 界面层

厚度来改变势垒提供了可能性. 通过比较 UPS 峰的变化证明了在 Co 和 TNAP 之间存在杂化界面态 (hybridized interface states, HIS). XMCD (图 5(f)) 可以定量地描述 TNAP 吸附对表面 Co 原子磁矩的影响. 不仅如此, 他们使用 NEXAFS 表征 (图 5(g)) 得到了与 UPS 测试一致的结论, 在 TNAP/Co 界面通过 N 原子产生了强相互作用, 并且 TNAP 和 Co 之间发生了电荷转移, 前线轨道发生了弱杂化^[66].

在器件中也有非常多的例子表明自旋界面对磁电阻信号存在影响, 比如有在 Co/CoPc/Co 磁性隧道结器件中测得磁电阻信号的反转: 当在磁性隧道结中使用两个对称的 Co 电极时, 根据 Jullière 模型本应为正 MR 值, 但在器件中却可以看到负 TMR 信号输出, 说明只在一个界面处发生了自旋反转. 因此即使是在使用同样电极的器件中, Co/CoPc 和 CoPc/Co 的自旋界面也是完全不同的^[57,64,67]. 还有研究记录了在 LSMO/ Alq_3 /Co 磁性隧道结器件中观察到了高达 300% 的 TMR

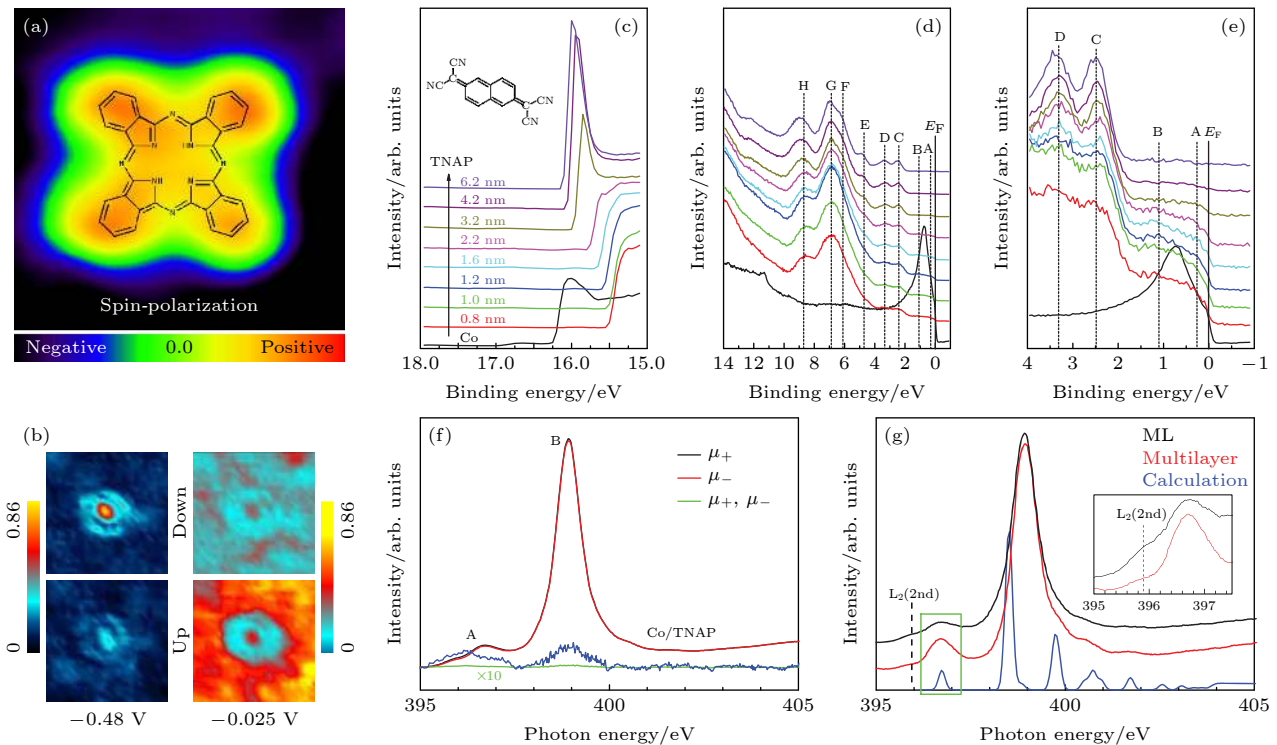


图 5 (a) H_2Pc 吸附在 Fe 上的 SP-STM 图^[64]; (b) 两个吸附在 Cr (001) 表面的 C_{60} 分子上的电导图^[65]; 吸附于 Co 基底上不同厚度 TNAP 的 UPS 图, 其中 (c)—(e) 分别对应 (c) 二次电子截止边、(d) 价带边、(e) 价带的细节谱图; (f) 在 Co 上 TNAP 吸附前后 Co 的 L 边 XMCD 图; (g) 单层和多层 TNAP 在 Co 上 N 元素的 K 边 NEXAFS 图^[66]

Fig. 5. (a) SP-STM image of H_2Pc adsorbed on Fe^[64]. (b) conductance maps measured over two C_{60} molecules adsorbed on Cr (001) surface^[65]. UPS spectra of TNAP with different thickness deposited on Co substrate: (c) Secondary electron cutoff; (d) valence band; (e) detail spectral features of valence band. (f) Co L-edge XMCD results before and after adsorption of TNAP on Co; (g) NEXAFS N K-edge spectra of monolayer and multilayer TNAP on Co^[66].

值. 如果用 Jullière 模型进行预测, 以 LSMO 电极 100% 的自旋极化计算, 在 Alq_3/Co 界面最大自旋极化值约为 60%; 由此推断因为 Alq_3/Co 电极自旋界面的存在, 使得磁电阻信号实现了 300% 的增强^[44]. 文献 [68] 报道了在一端使用非磁电极的 Co (8 nm)/ZMP (40 nm)/Cu(12 nm) 结构中, 自旋依赖的分子轨道发生移动, 自旋界面起自旋过滤作用.

关于自旋界面的影响研究中, 本课题组构筑了结构为 $\text{LSMO}/\text{P3HT}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ 的垂直自旋阀器件, 并在同一批器件中观察到了正负磁电阻. 通过分析证明这种磁电阻反转是由 Co 电极和第一个 P3HT 分子层之间的 Co 渗透诱导的自旋相关杂化界面态引起. 如图 6(a) 所示, 即使使用同样的加工工艺, 器件界面处由于 Co 渗透形成的界面态是不可控的. 当引入一个完好的 AlO_x 阻挡层时, 其可以避免 P3HT 与 Co 电极直接接触, 此时 P3HT 层有机分子具有无限寿命和准确的能量离散能级. 与这种情况相对应的是, 当 Co 原子渗透到第一层 P3HT 分子中产生相互作用, 导致 P3HT 分子与 Co 电极耦合形成自旋杂化分子轨道, 从而诱导出具有有限寿命的杂化界面态并发生能级展宽 (图 6(b)). 这一能级变化具有强自旋依赖并且是由分子轨道和铁磁电极 d 轨道的相互作用强度决定的. 当两铁磁电极的磁化方向平行时, 杂化态的有效自旋极化

与 Co 电极相反, 阻碍了自旋多子 (majority spin) 从杂化态注入 LSMO 电极. 反之在反平行的情况下, 会形成更有效的注入, 表现出更低的电阻, 即由于金属/分子界面上的自旋依赖杂化产生负磁电阻现象^[48]. 后续为了避免这种渗透的影响, 本课题组开发了机械转移电极法用以制备自旋阀器件的顶电极, 不仅实现了自旋相关磁电阻信号的可信检测, 而且还可以评估中间层的有效厚度, 避免了由于死层 (dead layer) 和热辐射带来的影响^[69].

在有机电子器件中常用界面极化层来降低阳极功函, 以此增强有机半导体的电子注入. 2014 年 Hueso 课题组^[49] 发现通过在有机层上方或者下方引入 LiF 改变器件结构, 可实现 MR 的正负响应. 他们通过简单改变 LiF 层的沉积顺序, 通过构筑 A 器件 $\text{Co}(8)/\text{Al}_2\text{O}_3(1)/\text{BPhen}(10)/\text{LiF}(0.9)/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}(12)$ (图 7(a)) 和 B 器件 $\text{Co}(8)/\text{LiF}(0.9)/\text{BPhen}(10)/\text{Al}_2\text{O}_3(1)/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}(12)$ (图 7(b)), 发现在 A 器件中测得正 MR, 而在 B 器件中测得负 MR 值. 如图 7 所示, 他们对比了 $\text{Co}(8)/\text{Al}_2\text{O}_3(1)/\text{LiF}(0.7)/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}(10)$, $\text{Co}(8)/\text{LiF}(0.7)/\text{Al}_2\text{O}_3(1)/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}(10)$, $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, $\text{Co}/\text{CoF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 和 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiF}/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 等器件, 证明在蒸镀 LiF 的过程中发生了化学反应生成了双氟层. 如图 7(c) 所示, 只有在 LiF 与 Co 直接接触时, 双氟层与底电极之间的磁化会形成反铁磁耦合层, 造成 MR 信号的反转; 并且通过对比实验发现, 在 Co 表面不引入 LiF 或使用 Al_2O_3 将两者隔开时 MR 仍测得正信号. 当顶电极和底电极磁化至饱和, 双氟层与顶电极是磁化反平行的, 而反铁磁材料与顶电极是磁化平行的, 此时器件的电阻最小. 这一研究在器件中观测到了 MR 信号的反转并通过自旋界面解释了其原因, 这一成果为自旋界面的证明和利用提供了新方案^[49].

有关电极相变在有机自旋阀中的作用逐渐受到关注. 其中 Fe_3O_4 电极有着独特的 Verwey 转变温度 (Verwey transition temperature, T_v), 最近本课题组在有机自旋阀 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P3HT}/\text{Co}$ 结构 (图 8(a)) 中发现, 当器件温度为 T_v 时, MR 信号呈现极大值 (图 8(b)). 磁电阻变化与 Fe_3O_4 电极本身的磁响应行为是一致的. 这一发现为 Verwey 转变影响磁响应行为提供了有力的证明, 并为有机自旋阀的发展注入了新的活力. 通过对 Fe_3O_4 电极本身性质的表征发现, 从高温立方相到低温单斜相

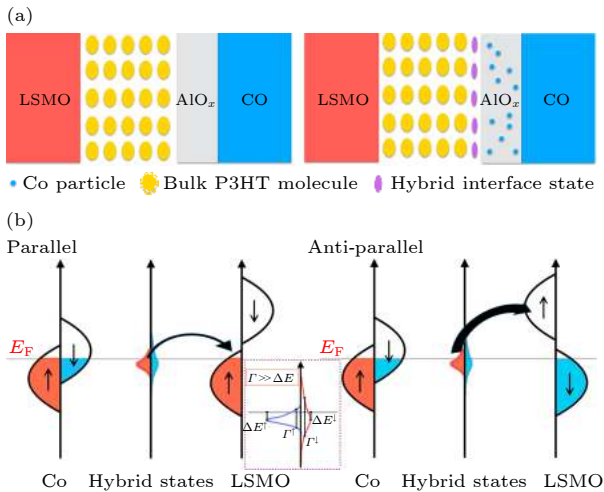


图 6 (a) AlO_x 绝缘层对 Co 渗透的阻挡作用及渗透的 Co 和 P3HT 间形成自旋界面的示意图; (b) $\text{LSMO}/\text{P3HT}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ 器件中自旋依赖电子隧穿过程示意图^[48]

Fig. 6. (a) Schematic drawing of blocking effect for the insulated AlO_x to penetrated Co , and the formation of spin-interface between penetrated Co and P3HT molecular; (b) schematics of spin-dependent electron tunneling in $\text{LSMO}/\text{P3HT}/\text{AlO}_x/\text{Co}$ junction^[48].

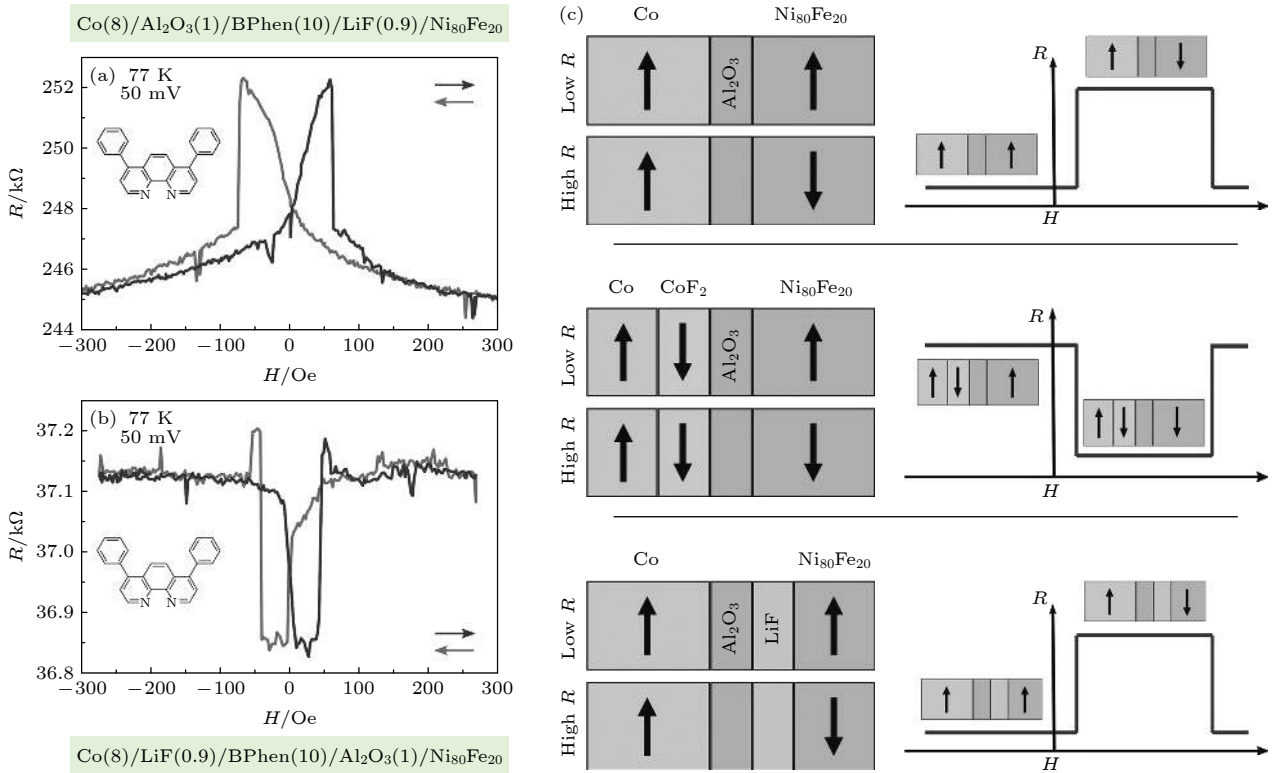


图 7 (a) 和 (b) 分别为器件 A 和器件 B 的磁输运测试; (c) 无 LiF 层、具有反铁磁双氟层和 LiF 沉积在氧化铝上的器件结构以及对应的磁电阻信号示意图^[49]

Fig. 7. (a) and (b) Magnetotransport measurements of device A and device B, respectively; (c) schematics of devices with no LiF layer, an anti-ferromagnetic difluoride layer and LiF deposited on an alumina and their respective MR curves^[49].

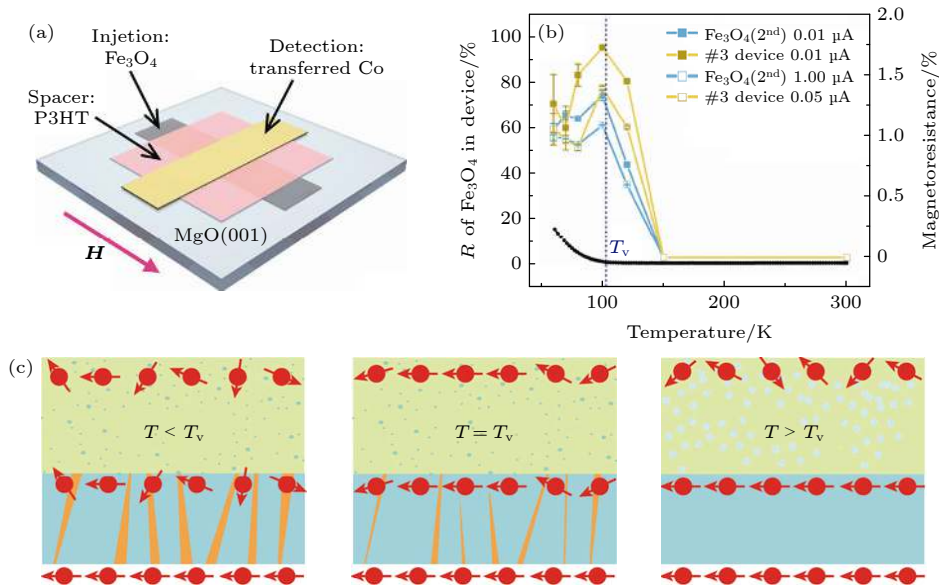


图 8 (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P3HT}/\text{Co}$ 有机自旋阀器件示意图; (b) 不同电流下 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P3HT}/\text{Co}$ 有机自旋阀器件和 Fe_3O_4 电极 MR 值与温度的关系; (c) 不同温度下孪晶界对自旋注入调制过程的模型图^[70]

Fig. 8. (a) Schematic of organic spin valve device of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P3HT}/\text{Co}$; (b) relationship between MR ratio and temperature for $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P3HT}/\text{Co}$ OSV device and Fe_3O_4 electrode at different bias current; (c) model of twin boundary-modulated spin injection at different temperature^[70].

的结构转变过程致使磁致伸缩常数和磁晶各向异性增大, T_v 附近矫顽力和磁滞回线发生显著变化.

并通过对比实验发现在 Verwey 转变处的自旋极化增强有利于在 T_v 处 MR 值的最大化. MR 受到

很多因素影响,首先在有机半导体中温度升高自旋散射会增强,MR响应会降低;其次在这一体系中 T_v 以下的孪晶界的存在也会对自旋信号进行散射,从而影响MR信号.综合以上两种因素,结合示意图8(c),推测MR在 T_v 附近可以测到最大值是由较高的自旋电流以及较低的孪晶界诱导的自旋散射共同决定.这一研究成果为通过控制孪晶界来调控自旋注入提供了新证据^[70].

4 自旋界面相关的应用研究

近年来,有机自旋器件研究取得了一些重要进展,在有机自旋阀中不仅可以观测到MR信号反转及增强,并且越来越多的研究发现,通过调控自旋界面或者通过改变电极的相组成可以实现对有

机自旋阀信号的直接操控.

如图9(a)所示,2016年,Lu课题组^[51]构筑了基于 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSMO)/PVDF/Co的有机多铁材料隧道结(multiferroic tunnel junctions, MFTJ),其中作为隧穿层的PVDF是通过旋涂法制备的.研究发现隧穿磁电阻信号可以通过电学切换PVDF势垒的铁电极化来改变隧穿磁电阻信号.PVDF势垒的铁电特性可以通过压电响应力显微镜(piezoresponse force microscopy, PFM)来表征(图9(b)),先在PVDF表面 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ 范围施加了一个+4 V的电压,随后在 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 范围施加了-4 V的电压,在PFM图中施加负偏压后可以明显看到极化转变.研究发现PVDF磁化来自永久偶极和由短程范德瓦耳斯相互作用协同的分子链长程旋转.如图9(c),当PVDF被极化为

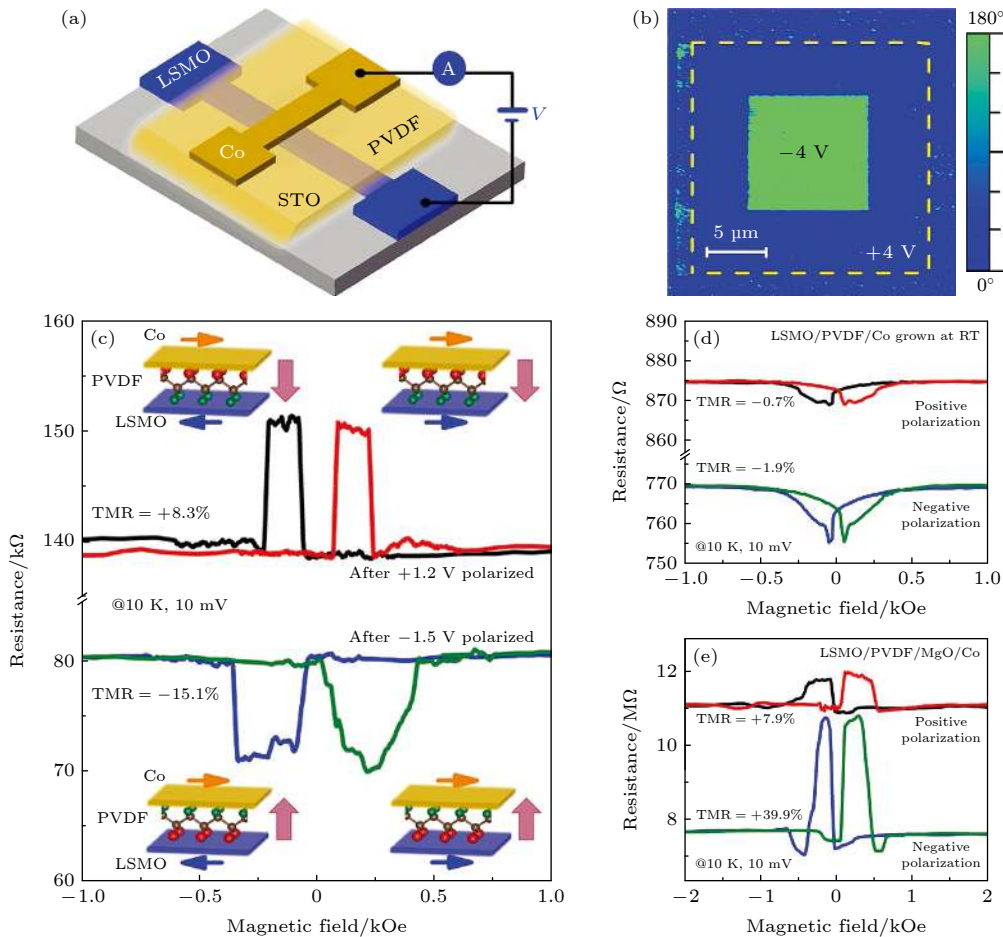


图9 (a) LSMO/PVDF/Co 器件示意图; (b) 在 PVDF 表面测得的 PFM 相图; (c) 极化后器件所测得的隧穿磁电阻信号; (d) 在 10 mV, 10 K 条件下测得 LSMO/PVDF/Co 器件的隧穿磁电阻; (e) 在 10 mV, 10 K 条件下测得 LSMO/PVDF/MgO/Co 器件的隧穿磁电阻^[51]

Fig. 9. (a) Schematic of LSMO/PVDF/Co device; (b) PFM phase image measured on the PVDF surface; (c) tunneling magnetoresistance measured after polarizing the device; (d) tunneling magnetoresistance of a LSMO/PVDF/Co device measured under 10 mV at 10 K; (e) tunneling magnetoresistance of a LSMO/PVDF/MgO/Co device measured under 10 mV at 10 K^[51].

向下或者向上状态时,在同样的偏压下,可以观测到正 TMR 响应 (+8.3%) 或者负 TMR 响应 (-15.1%),并且可以明显看出,器件经过两种不同的电压极化后在平行状态下的电阻显著不同,且达到了 75% 的隧穿电阻 (tunneling electroresistance, TER) 信号,也就意味着在不同的磁性或铁电状态可以实现 4 种不同的电阻状态. 即当 PVDF 自旋极化反转时 TMR 信号会随之改变,证明在 PVDF/Co 界面的自旋极化可以通过 PVDF 的铁电极化实现控制. 这项工作还在不同的极化电压、偏压和温度下验证了 PVDF 极化对 TMR 的调控,说明可以通过控制 PVDF 势垒的铁电极化来影响和调控 TMR. 因为 Co 层的矫顽力总是大于 LSMO 层,因而反平行平台宽度主要受到 PVDF/Co 界面层矫顽力的影响,所以可以证明是通过 PVDF/Co 界面来控制 TMR 信号. 为了说明自旋界面的影响, Lu 课题组还对比了 LSMO/PVDF/Co (图 9(d)) 和 LSMO/PVDF/MgO/Co (图 9(e)) 两种器件结构,发现加入 MgO 层后不再存在 PVDF/Co 自旋

界面,无法操控 TMR 信号的正负,进一步证明了 PVDF/Co 自旋界面的存在和作用. 通过使用铁电有机势垒实现的 MFTJ 功能,有望用于发展多级数据存储器件^[51].

Shen 课题组^[71]在铁磁电极和有机物之间加入了薄层铁电界面层 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ (PZT) 来调控有机自旋阀的电阻, PZT 层可以诱导强的界面偶极并在有机层和铁磁电极之间诱导内建电场,器件结构如图 10(a) 所示. 自旋阀的磁电阻强烈依赖于偏压的变化,偏压与铁电层的极性相关,当铁电层的电极化反转时,磁电阻信号也会发生改变. 如图 10(b) 和图 10(c) 所示,当施加一个正预设电压 (initial voltage, V_{MAX}) 会导致 MR 向负偏移,而施加负预设电压会使 MR 向正偏移,偏移值为 ΔV . 偏移程度与 PZT 层的电致回滞行为紧密相关,并随预设电压的增大而增大. 通过与不加 PZT 层的器件 LSMO/Alq₃/Co, LSMO/STO/Alq₃/Co 相比,确认了电致回滞行为是由于 PZT 层的存在. 如图 10(d) 为出现正负 MR 响应对应电极方向的

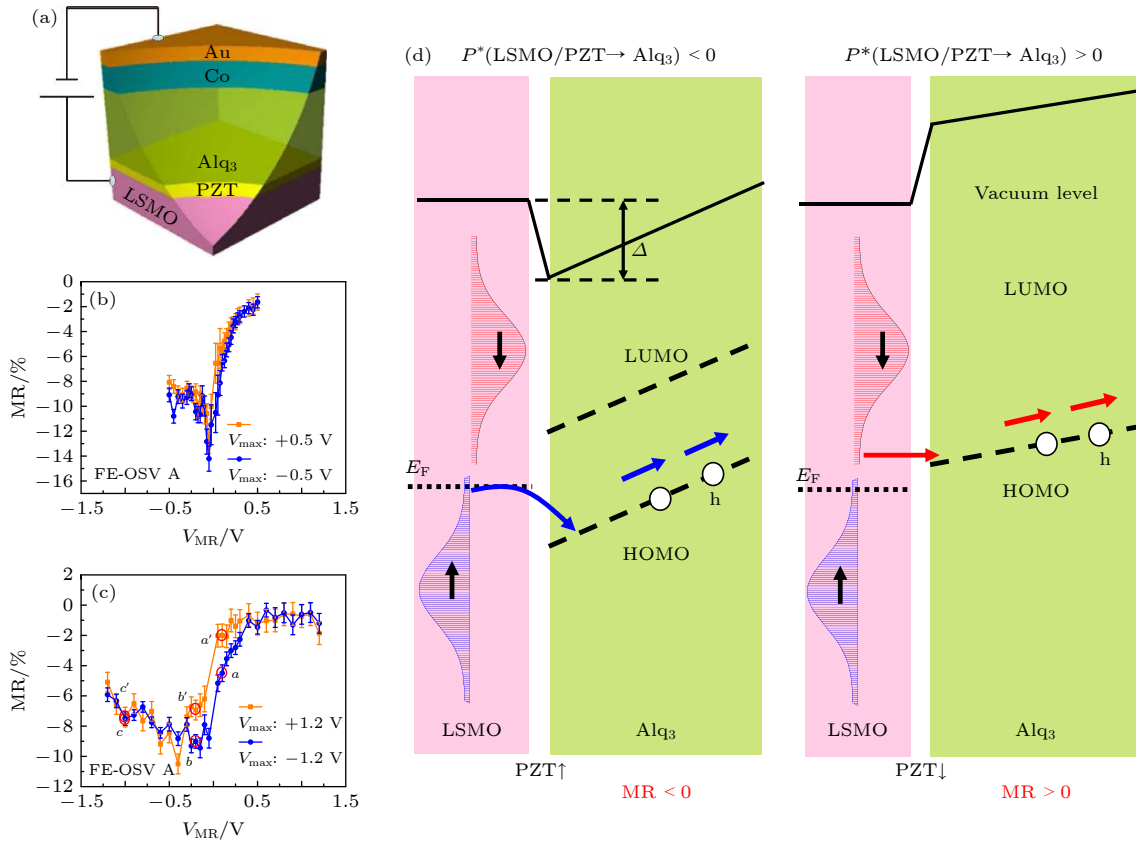


图 10 (a) Au/Co/Alq₃/PZT/LSMO 有机自旋阀的器件示意图; (b) 和 (c) 施加不同预设电压后 MR 的偏移; (d) 当 PZT 的电极化向上和向下时器件的能级关系示意图^[71]

Fig. 10. (a) Schematic of a Au/Co/Alq₃/PZT/LSMO organic spin valve device; (b) and (c) MR shift after applying different ramping voltage; (d) the energy relationship schematic of device when the electric polarization of the PZT is “up” and “down”^[71].

示意图, MR 信号反转可从 AlQ_3 和 LSMO 之间的相对能级位置进行分析. 因为 PZT 电极化产生了偶极矩, 所以施加于 AlQ_3 层的有效电压等效于 $V_{\text{MR}} + \Delta$, 其中 Δ 是由 PZT 剩余偶极矩造成的真空能级偏移. 由于 AlQ_3 的 HOMO 和 LSMO 与 Co 电极之间的能量差更小, 因而主要需要考虑空穴传输. 当 PZT 层的极化层方向指向上或为零, 空穴从 LSMO 一端注入到 AlQ_3 , 也就是说 $P^*(\text{LSMO}/\text{PZT} \rightarrow \text{AlQ}_3) < 0$ 对应于负的 MR 响应; 当 PZT 层的极化指向下, AlQ_3 的 HOMO 会因 PZT 层的偶极矩而向上漂移, 此时具有相反自旋态的 LSMO 可以进行自旋注入, 所以 $P^*(\text{LSMO}/\text{PZT} \rightarrow \text{AlQ}_3) > 0$, 即 P^* 改变了方向并呈现正 MR 响应 [71].

改变铁磁电极和优化界面可以提高自旋载流子的注入效率, 但实现高注入效率的同时对磁电阻进行操控是比较困难的. 最近, Yang 等 [72] 使用了一种具有显著电子相分离 (electronic phase separation, EPS) 的钙钛矿电极 LPCMO 薄膜 ($(\text{La}_{2/3}\text{Pr}_{1/3})_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, LPCMO), 并将其用于 AlQ_3 基有机自旋阀的底电极制备中 (图 11(a)), 在 10 K 条件下实现了 440% 磁电阻响应 (图 11(c)). 电子相分离锰氧化物薄膜是一种特殊的材料, 薄膜中铁磁金属相 (ferromagnetic metallic, FMM) 和反铁磁电荷有序绝缘相 (antiferromagnetic charge ordered insulating, COI) 共存, 这两种相之间可通过改变预设磁场和温度来进行 EPS 调制. 对器件施加预设磁场, 随着预设磁场 (pre-set magnetic, B_{pre}) 的增大, LPCMO 薄膜的导电性也会逐渐增大, 也就是说 FMM 相会逐渐渗透并使器件整体电阻减小. LPCMO-OSV 器件 MR 信号可以调制的原理

是: B_{pre} 可以改变 LPCMO 薄膜的相组成, 而不同比例的 FMM, COI 相边界处会对自旋翻转散射造成不同的影响; 并且在分子/氧化物自旋界面处有大的自旋过滤作用, 因而可以测得不同的 MR 信号. 这一实验证明了可以通过控制磁电极的 EPS 态来改变有机自旋器件中的 MR 响应 [72].

在量子信息存储和计算领域, 利用分子自旋态计算和存储一直是理想的下一代数据存储技术. 目前已经有将单分子磁体、有金属离子的分子用做局域化自旋输运中心载流子来实现存储或逻辑操作的研究. 然而这些分子自旋中心间的电子自旋耦合非常弱, 因而实现量子记忆存储器仍然具有挑战性. Raman 等 [73] 用一种无净自旋的分子 ZMP (zinc methyl phenalenyl) 构筑了一种分子器件. 分子在铁磁电极表面发生杂化形成的有机金属超分子磁性层和铁磁表面的磁交换相互作用改变了界面自旋传输, 在室温下实现了超过 20% 的界面磁电阻 (interface magnetoresistance, IMR). 如图 12 所示, 当器件 (Co/ZMP/Cu) 使用一个铁磁电极 Co 作为磁电极, 另一端为非磁电极 Cu 时, 测得一个小回滞环; 当器件结构为 Cu/ZMP/Cu, 即将底电极也换为 Cu 时就没有磁电阻信号, 这就证明了磁电阻效应是由 Co 电极与一个硬磁层间的切换而产生的, 也就证明是界面效应引起的界面磁电阻效应. 通过理论计算进一步分析了自旋界面的电子结构和磁学性质, 发现铁磁电极和 ZMP 分子界面发生了电荷转移, 并且铁磁电极 d 轨道和分子 p 轨道之间发生了杂化, 生成了新的杂化金属-有机界面态, 这一界面态实现了自旋过滤效应 [68].

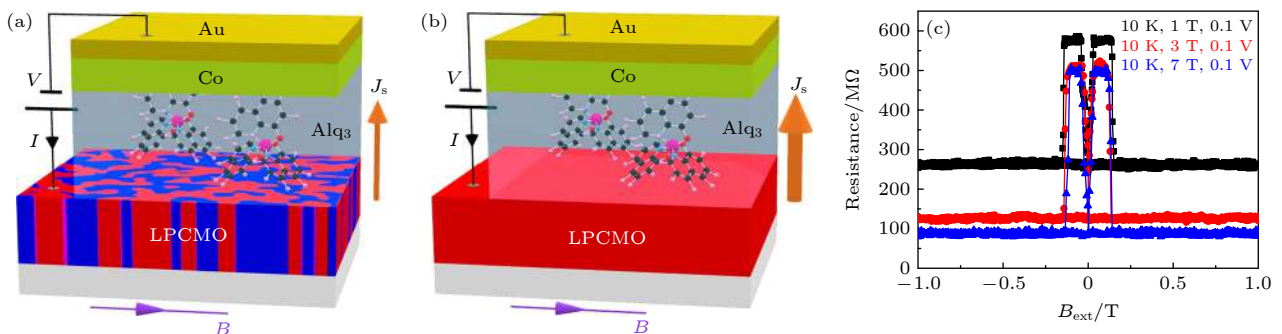


图 11 在 LPCMO 有机自旋阀中 (a) FMM 和 COI 相共存和 (b) 全 FE 相时的 EPS 调制自旋注入示意图; (c) 在 LPCMO 有机自旋阀中不同预设磁场强度下的 MR 信号 [72]

Fig. 11. Illustration of EPS-modulated spin current injection in the LPCMO-OSVs under the co-existed FM/COI phase (a) and fully FM phase (b) of the LPCMO thin film; (c) MR loops of the LPCMO-OSV device under different pre-set magnetic field strength [72].

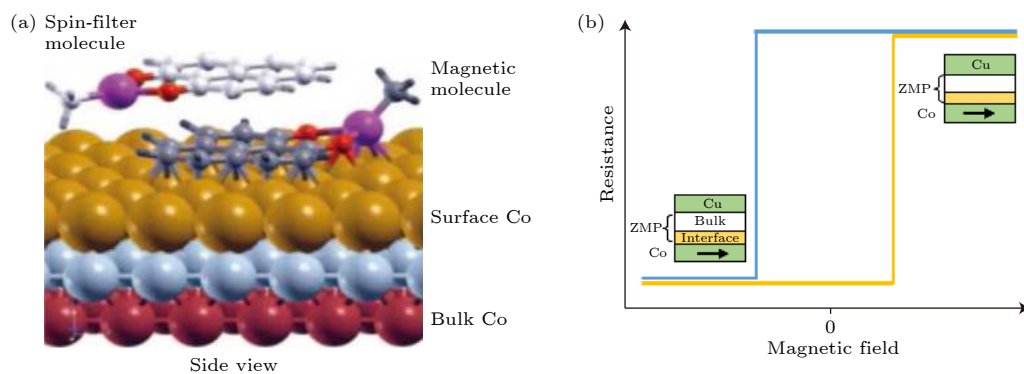


图 12 (a) ZMP 分子化学吸附于 Co 电极的示意图^[4]; (b) 单铁磁电极器件所测得的磁电阻信号^[4]

Fig. 12. (a) Schematic of ZMP molecular chemisorbed on Co ferromagnetic electrode^[4]; (b) magnetoresistance of device with a single ferromagnetic^[4].

5 结 论

本文简述了有机自旋阀的工作原理, 对有机自旋阀中独特的自旋界面影响正负 MR 信号这一特殊实验现象进行了详细的文献总结, 展开讨论了有机材料和无机材料能级结构的差异, 详述了有机材料与铁磁电极之间由于自旋杂化形成的独特的自旋界面, 介绍了自旋界面模型, 并分情况讨论了杂化后能级展宽和偏移的相对程度不同对 MR 信号的影响, 总结了自旋界面相关的实验证明以及在器件中的验证工作, 最后重点介绍了近年来利用有机自旋界面操控自旋信号的研究成果。

总结来说, 有机自旋阀器件中特殊的自旋界面为自旋信号的调控增大了新的维度, 可以通过电极的铁电极化、界面的化学工程、界面插入铁电层、磁交换相互作用等途径改变有机铁磁电极自旋界面的自旋极化, 进而有望实现对 MR 信号的操控。关于自旋界面涌现越来越多的成功研究, 这些研究逐渐拨开了有机自旋电子学中的层层迷雾, 同时也极大地鼓舞了分子科学和自旋电子学的研究。但在这一领域中仍有一些问题亟待解决, 如开发室温条件下高效自旋注入的电极材料, 提高自旋注入效率, 延长自旋载流子寿命, 对接触界面的修饰, 以及在上应用上通过热激发、光场或者电场来调控器件性能等。利用新颖的表征手段和方法、设计新颖的器件结构以及结合有机分子结构多变的性质, 可以加深对分子和自旋界面现有的理解, 实现丰富的功能, 有利于提升有机自旋器件的相关性能。虽然这一领域取得了非常多的研究成果, 但仍有一些科学问题值得继续研究, 如在薄膜界面处的自旋散射对

自旋弛豫测量会产生怎样影响; 是否可以使用一些对界面敏感的二维金属有机框架材料, 通过捕获和释放客体分子实现具有多重刺激响应的自旋阀器件; 此外, 金属和有机分子之间的自旋依赖杂化态其偏移和展宽程度的调节是否可以通过有机分子的分子工程来实现等。希望通过本综述对自旋界面近年优秀工作的总结能够使读者进一步了解有机自旋阀器件中自旋界面的独特性质, 激发对于有机自旋阀及有机自旋电子学的研究兴趣, 对这一领域起到促进作用。最后, 期待利用有机自旋阀器件的优异特性发展下一代量子信息计算、处理和存储技术。

参考文献

- [1] Chiang C K, Fincher C R, Park Y W, Heeger A J, Shirakawa H, Louis E J, Gau S C, MacDiarmid A G 1977 *Phys. Rev. Lett.* **39** 1098
- [2] Aviram A, Ratner M A 1974 *Chem. Phys. Lett.* **29** 277
- [3] Aragonès A C, Aravena D, Cerdá J I, Acís-Castillo Z, Li H, Real J A, Sanz F, Hihath J, Ruiz E, Díez-Pérez I 2016 *Nano Lett.* **16** 218
- [4] Guo L, Gu X, Zhu X, Sun X 2019 *Adv. Mater.* **31** 1805355
- [5] Devkota J, Geng R G, Subedi R C, Nguyen T D 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 3881
- [6] Xin N, Guan J X, Zhou C G, Chen X J N, Gu C H, Li Y, Ratner M A, Nitzan A, Stoddart J F, Guo X F 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 211
- [7] Gehring P, Thijssen J M, van der Zant H S J 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 381
- [8] Ding S S, Tian Y, Li Y, Zhang H T, Zhou K, Liu J Y, Qin L, Zhang X X, Qiu X H, Dong H L, Zhu D B, Hu W P 2019 *ACS Nano* **13** 9491
- [9] Sun D, Ehrenfreund E, Valy Vardeny Z 2014 *Chem. Commun.* **50** 1781
- [10] Sun X, Gobbi M, Bedoya-Pinto A, Txoperena O, Golmar F, Llopis R, Chuvilin A, Casanova F, Hueso L E 2013 *Nat. Commun.* **4** 2794
- [11] Gobbi M, Golmar F, Llopis R, Casanova F, Hueso L E 2011 *Adv. Mater.* **23** 1609

- [12] Tran T L A, Le T Q, Sanderink J G M, van der Wiel W G, de Jong M P 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 1180
- [13] Dediu V A, Hueso L E, Bergenti I, Taliani C 2009 *Nat. Mater.* **8** 707
- [14] Ding S, Tian Y, Hu W 2021 *Nano Res.* **14** 3653
- [15] Xiong Z H, Wu D, Vally Vardeny Z, Shi J 2004 *Nature* **427** 821
- [16] Nguyen T D, Ehrenfreund E, Vardeny Z V 2012 *Science* **337** 204
- [17] Wang C, Fu B, Zhang X, Li R, Dong H, Hu W 2020 *ACS. Central. Sci.* **6** 636
- [18] Zhou K, Dai K, Liu C, Shen C 2020 *SmartMat* **1** e1010
- [19] Yao Y, Chen Y, Wang H, Samorì P 2020 *SmartMat* **1** e1009
- [20] Huang Y, Gong X, Meng Y, Wang Z, Chen X, Li J, Ji D, Wei Z, Li L, Hu W 2021 *Nat. Commun.* **12** 21
- [21] Chow P C Y, Someya T 2020 *Adv. Mater.* **32** 1902045
- [22] Krimichnyi V I, Chemerisov S D, Lebedev Y S 1997 *Phys. Rev. B* **55** 16233
- [23] Zhang X, Tong J, Ruan L, Yao X, Zhou L, Tian F, Qin G 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 11663
- [24] Boehme C, Lupton J M 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 612
- [25] Tsurumi J, Matsui H, Kubo T, Häusermann R, Mitsui C, Okamoto T, Watanabe S, Takeya J 2017 *Nat. Phys.* **13** 994
- [26] Sanvito S 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 3336
- [27] Žutić I, Fabian J, Das Sarma S 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [28] Sun X N, Velez S, Atxabal A, Bedoya-Pinto A, Parui S, Zhu X W, Llopis R, Casanova F, Hueso L E 2017 *Science* **357** 677
- [29] Koplovitz G, Primc D, Ben Dor O, Yochelis S, Rotem D, Porath D, Paltiel Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606748
- [30] Jang H J, Richter C A 2017 *Adv. Mater.* **29** 1602739
- [31] Wang Y, Yao J, Ding S, Guo S, Cui D, Wang X, Yang S, Zhang L, Tian X, Wu D, Jin C, Li R, Hu W 2021 *Sci. China Mater.* **64** 2795
- [32] Kang J, Sangwan V K, Wood J D, Hersam M C 2017 *Accounts. Chem. Res.* **50** 943
- [33] Sun X, Bedoya-Pinto A, Mao Z, Gobbi M, Yan W, Guo Y, Atxabal A, Llopis R, Yu G, Liu Y, Chuvilin A, Casanova F, Hueso L E 2016 *Adv. Mater.* **28** 2609
- [34] Prezioso M, Riminucci A, Graziosi P, Bergenti I, Rakshit R, Cecchini R, Vianelli A, Borgatti F, Haag N, Willis M, Drew A J, Gillin W P, Dediu V A 2013 *Adv. Mater.* **25** 534
- [35] Drew A J, Hoppler J, Schulz L, et al. 2009 *Nat. Mater.* **8** 109
- [36] Cinchetti M, Heimer K, Wüstenberg J P, Andreyev O, Bauer M, Lach S, Ziegler C, Gao Y, Aeschlimann M 2009 *Nat. Mater.* **8** 115
- [37] Lach S, Altenhof A, Tarafder K, Schmitt F, Ali M E, Vogel M, Sauther J, Oppeneer P M, Ziegler C 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 989
- [38] Prezioso M, Riminucci A, Bergenti I, Graziosi P, Brunel D, Dediu V A 2011 *Adv. Mater.* **23** 1371
- [39] Hu B, Wu Y 2007 *Nat. Mater.* **6** 985
- [40] Li T, Xu L, Xiao X, Chen F, Cao L, Wu W, Tong W, Zhang F 2020 *ACS Appl. Mater. Interf.* **12** 2708
- [41] Dediu V, Hueso L E, Bergenti I, Riminucci A, Borgatti F, Graziosi P, Newby C, Casoli F, De Jong M P, Taliani C, Zhan Y 2008 *Phys. Rev. B* **78** 115203
- [42] Heimel G, Romaner L, Zojer E, Bredas J-L 2008 *Accounts. Chem. Res.* **41** 721
- [43] Liu C, Xu Y, Noh Y Y 2015 *Mater. Today* **18** 79
- [44] Barraud C, Seneor P, Mattana R, Fusil S, Bouzheouane K, Deranlot C, Graziosi P, Hueso L, Bergenti I, Dediu V, Petroff F, Fert A 2010 *Nat. Phys.* **6** 615
- [45] Bergenti I, Dediu V 2019 *Nano Mater. Sci.* **1** 149
- [46] Galbiati M, Tatay S, Barraud C, Dediu A V, Petroff F, Mattana R, Seneor P 2014 *MRS Bull.* **39** 602
- [47] Brede J, Wiesendanger R 2012 *Phys. Rev. B* **86** 184423
- [48] Ding S, Tian Y, Li Y, Mi W, Dong H, Zhang X, Hu W, Zhu D 2017 *ACS Appl. Mater. Inter.* **9** 15644
- [49] Ciudad D, Gobbi M, Kinane C J, Eich M, Moodera J S, Hueso L E 2014 *Adv. Mater.* **26** 7561
- [50] Han X, Mi W, Wang X 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 4079
- [51] Liang S, Yang H, Yang H, et al. 2016 *Adv. Mater.* **28** 10204
- [52] Naber W J M, Faez S, van der Wiel W G 2007 *J. Phys. D. Appl. Phys.* **40** R205
- [53] Julliere M 1975 *Phys. Lett. A* **54** 225
- [54] Vardeny Z V 2010 *Organic Spintronics* (CRC Press) pp112, 140
- [55] Schmidt G, Molenkamp L W 2002 *Semicond. Sci. Tech.* **17** 310
- [56] Köhler A, Bäessler H 2015 *Electronic Processes in Organic Semiconductors* (Wiley-VCH) p117
- [57] Marta G 2016 *Molecular Spintronics* (Cham: Springer) pp7–9, 20–21, 32–36
- [58] Ji D Y, Li T, Liu J, Amirjalayer S, Zhong M Z, Zhang Z Y, Huang X H, Wei Z M, Dong H L, Hu W P, Fuchs H 2019 *Nat. Commun.* **10** 1
- [59] Fratini S, Nikolka M, Salleo A, Schweicher G, Sirringhaus H 2020 *Nat. Mater.* **19** 491
- [60] Cohen M J, Coleman L B, Garito A F, Heeger A J 1974 *Phys. Rev. B* **10** 1298
- [61] Berleb S, Brütting W 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 286601
- [62] Vázquez H, Oszwaldowski R, Pou P, Ortega J, Pérez R, Flores F, Kahn A 2004 *Europhys. Lett.* **65** 802
- [63] Perrin M L, Verzijl C J O, Martin C A, Shaikh A J, Eelkema R, van Esch J H, van Ruitenbeek J M, Thijssen J M, van der Zant H S J, Dulić D 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 282
- [64] Atodiresei N, Brede J, Lazić P, Caciuc V, Hoffmann G, Wiesendanger R, Blügel S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 066601
- [65] Kawahara S L, Lagoute J, Repain V, Chacon C, Girard Y, Rousset S, Smogunov A, Barreteau C 2012 *Nano Lett.* **12** 4558
- [66] Shi S, Sun Z, Bedoya-Pinto A, Graziosi P, Li X, Liu X, Hueso L, Dediu V A, Luo Y, Fahlman M 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 4812
- [67] Iacovita C, Rastei M V, Heinrich B W, Brumme T, Kortus J, Limot L, Bucher J P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 116602
- [68] Raman K V, Kamerbeek A M, Mukherjee A, Atodiresei N, Sen T K, Lazić P, Caciuc V, Michel R, Stalke D, Mandal S K, Blügel S, Müntenberg M, Moodera J S 2013 *Nature* **493** 509
- [69] Ding S S, Tian Y, Wang H L, Zhou Z, Mi W B, Ni Z J, Zou Y, Dong H L, Gao H J, Zhu D B, Hu W P 2018 *ACS Nano* **12** 12657
- [70] Ding S S, Tian Y, Liu X, Zou Y, Dong H L, Mi W B, Hu W P 2021 *Nano Res.* **14** 304
- [71] Sun D, Fang M, Xu X, Jiang L, Guo H, Wang Y, Yang W, Yin L, Snijders P C, Ward T Z, Gai Z, Zhang X G, Lee H N, Shen J 2014 *Nat. Commun.* **5** 4396
- [72] Yang W, Shi Q, Miao T, Li Q, Cai P, Liu H, Lin H, Bai Y, Zhu Y, Yu Y, Deng L, Wang W, Yin L, Sun D, Zhang X G, Shen J 2019 *Nat. Commun.* **10** 3877
- [73] Raman K V 2014 *Appl. Phys. Rev.* **1** 031101

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Research of spinterface in organic spintronic devices*Li Jing¹⁾ Ding Shuai-Shuai^{1)†} Hu Wen-Ping^{1)2)‡}1) (*Tianjin Key Laboratory of Molecular Optoelectronic Sciences, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)2) (*Joint School in Fuzhou, Tianjin University, Fuzhou 350207, China*)

(Received 25 September 2021; revised manuscript received 28 October 2021)

Abstract

Spintronics are attractive to the utilization in next-generation quantum-computing and memory. Compared with inorganic spintronics, organic spintronics not only controls the spin degree-of-freedom but also possesses advantages such as chemical tailorability, flexibility, and low-cost fabrication process. Besides, the organic spin valve with a sandwich configuration that is composed of two ferromagnetic electrodes and an organic space layer is one of the classical devices in organic spintronics. Greatly enhanced or inversed magnetoresistance (MR) sign appearing in organic spin valve is induced by the unique interfacial effect an organic semiconductor/ferromagnetic interface. The significant enhancement or inversion of MR is later proved to be caused by the spin-dependent hybridization between molecular and ferromagnetic interface, *i.e.*, the spinterface. The hybridization is ascribed to spin-dependent broadening and shifting of molecular orbitals. The spinterface takes place at one molecular layer when attaching to the surface of ferromagnetic metal. It indicates that the MR response can be modulated artificially in a specific device by converting the nature of spinterface. Despite lots of researches aiming at exploring the mechanism of spinterface, several questions need urgently to be resolved. For instance, the spin polarization, which is difficult to identify and observe with the surface sensitive technique and the inversion or enhancement of MR signal, which is also hard to explain accurately. The solid evidence of spinterface existing in real spintronic device also needs to be further testified. Besides, the precise manipulation of the MR sign by changing the nature of spinterface is quite difficult. According to the above background, this review summarizes the advance in spinterface and prospects future controllable utilization of spinterface. In Section 2, we introduce the basic principle of spintronic device and spinterface. The formation of unique spinterface in organic spin valve is clarified by using the difference in energy level alignment between inorganic and organic materials. Enhancement and inversion of MR sign are related to the broadening and shifting of the molecular level. In Section 3, several examples about identification of spinterface are listed, containing characterization by surface sensitive techniques and identification in real working devices. In Section 4 some methods about the manipulation of spinterface are exhibited, including modulation of ferroelectric organic barrier, interface engineering, regulation of electronic phase separation in ferromagnetic electrodes, etc. Finally, in this review some unresolved questions in spintronics are given, such as multi-functional and room-temperature organic spin valve and improvement of the spin injection efficiency. Spinterface is of great importance for both scientific research and future industrial interest in organic spintronics. The present study paves the way for the further development of novel excellent organic spin valves.

Keywords: organic spin valve, spinterface, organic spintronics, magnetoresistance**PACS:** 72.25.Mk, 96.60.Hv, 73.43.Qt, 85.75.-d**DOI:** 10.7498/aps.71.20211786

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52003190, 21875158, 91833306, 51633006, 51733004) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0204503).

† Corresponding author. E-mail: dingshuashuai@tju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: huwp@tju.edu.cn



单分子器件电输运中基于量子干涉效应的调控策略

李瑞豪 刘俊扬 洪文晶

Regulation strategies based on quantum interference in electrical transport of single-molecule devices

Li Rui-Hao Liu Jun-Yang Hong Wen-Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 067303 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211819

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211819>

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

单分子器件的拉伸与断裂过程第一性原理研究: 末端基团效应

First principle study on stretching and breaking process of single-molecule junction: Terminal group effect

物理学报. 2019, 68(17): 178502 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190693>

氧气分子吸附对单蒽分子器件自旋输运性质调控

Effects of oxygen adsorption on spin transport properties of single anthracene molecular devices

物理学报. 2020, 69(24): 248501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201028>

超导量子干涉器件

Superconducting quantum interference devices

物理学报. 2021, 70(1): 018502 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202131>

分子结拉伸与界面识别: 破解4, 4'-二吡啶分子结拉伸过程中高低电导之谜

Molecular junction stretching and interface recognition: Decode the mystery of high/low conductance switching in stretching process of 4, 4'-bipyridine molecular junction

物理学报. 2020, 69(20): 208502 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201297>

单分子尺度的光量子态调控与单分子电致发光研究

Single-molecule electroluminescence and its relevant latest progress

物理学报. 2018, 67(22): 223301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181718>

电极位置和截面尺寸对分子器件输运性质的调控

Effect of electrode position and cross section size on transport properties of molecular devices

物理学报. 2018, 67(21): 213101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180974>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

单分子器件电输运中基于量子干涉效应的调控策略*

李瑞豪 刘俊扬[†] 洪文晶[‡]

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

(2021年9月29日收到; 2021年10月31日收到修改稿)

单分子器件电输运中的量子干涉效应是电子在分子独立的轨道能级内传输时因保持量子相干性, 而在不同能级之间发生相互干涉的现象. 这种现象导致了电子在单分子器件内透射概率的增加或减小, 在实验中体现为单分子器件电导值的升高或降低. 近年来, 利用量子干涉效应对不同的单分子器件进行调控在实验中被证实是有效的调控手段, 如对单分子开关、单分子热电器件、单分子自旋器件等器件性能的调控. 本文介绍了量子干涉效应的相关理论与预测、实验观测与证实, 以及其在不同单分子器件上的调控作用.

关键词: 分子电子学, 单分子器件, 量子干涉效应**PACS:** 73.40.Gk, 85.35.-p, 85.30.Mn, 85.35.Ds**DOI:** 10.7498/aps.71.20211819

1 引言

分子电子学旨在利用功能化的单分子器件进行逻辑电路的构筑, 随着对单分子器件本征电输运性质的深入研究, 一些量子尺度的新奇现象逐渐被发现^[1-3]. 其中, 在室温下对单分子器件量子干涉效应的观测受到了持续和广泛的关注. 一方面, 很多单分子器件电输运性能的提升都与量子干涉造成的共振输运有关; 另一方面, 量子干涉又受分子构象^[4]、分子拓扑^[5]、电荷分布和前线轨道的影响^[6], 从而可以通过分子构型、极化和氧化还原等物理或化学方式来进行调控^[7-9]. 所以, 通过人为设计分子结构或通过化学或电化学方式来调控单分子内的量子干涉效应, 进而显著改变分子器件性能将是一种有效的调控策略. 本文主要总结了近年来利用电输运中量子干涉效应对分子器件(如单分子开关器件、单分子热电器件、单分子自旋器件等)新奇

性能进行调控的一系列进展(图1).

2 分子电子学中的量子干涉效应

自1974年Aviram和Ratner^[10]基于理论模拟预测报道了第一个单分子器件——单分子整流器之后, 越来越多的单分子功能器件在实验中得到证实并被报道出来^[11-13]. 在单分子器件中由于存在多个分立的轨道能级, 电子在不同的能级之间进行传输时会发生相互干涉从而导致其电导增强或者抑制的现象, 就是单分子器件电输运过程的量子干涉效应^[14](quantum interference, QI). 对于单分子器件来说, 当量子干涉引起电子的透射概率降低, 从而导致分子的电输运能力减小时, 称之为相消量子干涉效应(destructive quantum interference, DQI); 反之, 相增量子干涉效应(constructive quantum interference, CQI)则导致电子的透射概率增加, 进而提升了分子的电输运能力.

* 国家自然科学基金(批准号: 21933012, 31871877)、国家重点研发计划(批准号: 2017YFA0204902)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 20720200068, 20720190002)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: jyliu@xmu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: whong@xmu.edu.cn

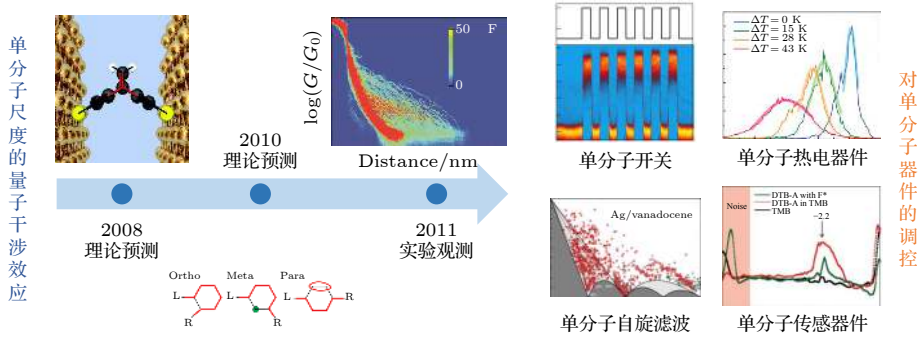


图 1 单分子器件量子干涉效应的理论预测、实验观测以及对于器件性能的调控

Fig. 1. Theoretical prediction, experimental observation and regulation of quantum interference effect in single-molecule devices.

2.1 单分子器件量子干涉效应的理论研究

对分子器件电输运性质的研究首先需要进行分子结的构筑, 通过在分子骨架两端修饰上可与金属电极相互作用的锚定基团, 目标分子可与 2 个金属电极耦合从而实现纳米电极对单个目标分子的捕获^[15] (图 2(a)). 电子在分子结的输运过程中如果受到了分子内电子或者原子核的散射, 导致了电子的相位发生变化, 进而导致相干性被破坏, 这种输运机制被称为非相干输运. 相反, 如果电子通过分子结时相位得到保持, 那么就称其为相干输运. 相干输运通常发生在较短的分子中, 此类分子具有比较大的 HOMO-LUMO (highest occupied molecular orbital-lowest unoccupied molecular orbital) 间隙, 使得电极的费米能级处于分子的最高占据分子轨道 (HOMO) 与最低未占据分子轨道 (LUMO) 之间^[16]. 此时, 电极费米能级与分子相近的输运轨道之间会形成势垒 ΔE . 如果费米能级与分子的 HOMO 更接近, 那么此时电输运过程以 HOMO 为主导; 相反, 如果费米能级更接近分子的 LUMO, 此时以 LUMO 为主导 (图 2(b)). 分子结的电导与电子在分子内的透射概率相关, 在零偏压和温度为零的限制条件下, 分子结的电导值 G 可以通过朗道尔公式进行计算:

$$G = (2e^2/h) \times T(E_F), \quad (1)$$

式中, e 是电子电荷, h 是普朗克常数, E_F 为金属电极的费米能级, $T(E)$ 是电子从分子的一端到达另一端的透射概率^[17,18]. 通常, 透射概率与分子轨道和金属电极能带之间的杂化程度相关, 并且与分子内部非平衡态格林函数 ($g(E_F)$) 的平方成正比, 即 $T(E_F) \propto g(E_F)^2$. 当分子与电极是弱耦合时, 并且金属费米能级处于分子 HOMO 与 LUMO 之间时,

在费米能级处的格林函数可以表示为

$$g_{ij}(E_F) = \sum_k \frac{C_{ik}C_{jk}^*}{E_F - \varepsilon_k \pm i\eta} \approx \frac{C_{i\text{HOMO}}C_{j\text{HOMO}}^*}{E_F - \varepsilon_{\text{HOMO}} \pm i\eta} + \frac{C_{i\text{LUMO}}C_{j\text{LUMO}}^*}{E_F - \varepsilon_{\text{LUMO}} \pm i\eta}, \quad (2)$$

式中, C_{ik} 表示入射 i 位点第 k 个分子轨道系数, C_{jk} 表示出射 j 位点第 k 个分子轨道系数, ε_k 表示第 k 个分子轨道的能量, η 是一个由局域态密度和格

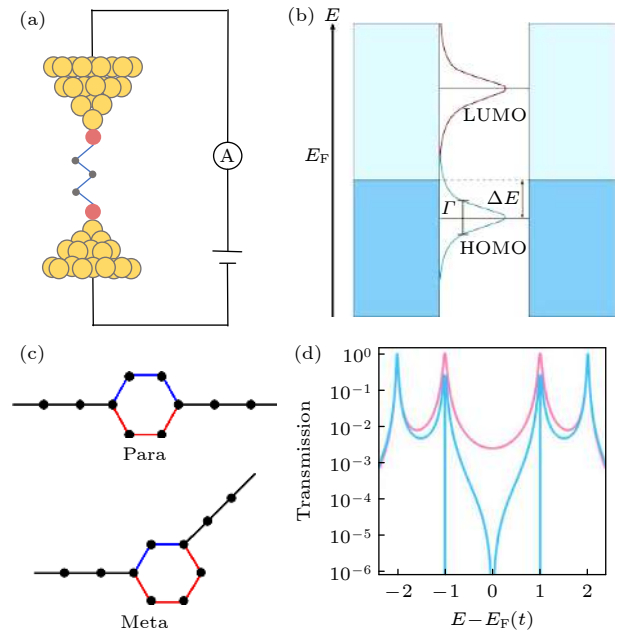


图 2 (a) 分子结的电学测量示意图; (b) 分子结的电输运原理图; (c) 通过苯环的对位和间位进行连接的分子上的电输运通路; (d) 具有相增量子干涉效应 (红色) 和相消量子干涉效应 (蓝色) 的分子的透射谱^[20]

Fig. 2. (a) Schematic of the electrical measurement of molecular junction; (b) the mechanism of electron transport in a molecular junction; (c) different electron transport pathways in Para and Meta site connected benzene ring; (d) the transmission spectrum of molecules with CQI (red) and DQI (blue) effects respectively^[20].

林函数虚部之间关系决定的无限小的数. (2) 式说明分子的格林函数可由各个轨道的贡献叠加得到, 且分子轨道能级和费米能级越接近, 其对格林函数的贡献越大.

对于孤立分子内的 QI 而言, 由于系统是封闭的, 可以通过求解薛定谔方程^[19]

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad (3)$$

来得到分子轨道 $\{|\varphi_n\rangle\}$ 和离散能级谱 $\{E_n\}$. 但是当分子两端连接在电极之间形成分子结时, 系统是开放的, 所以电子可以连续地通过分子. 在这种情况下, 当知道了哈密顿量 H , 就可以计算分子的透射谱 $T(E)$, 并利用该透射谱来描述从电极进入分子的电子的德布罗意波的传输. 如图 2(c) 所示, 以中心为苯环的分子模型为例, 此时简化为苯环上每个 π 电子都占据 1 个轨道, 此时 6 个电子占据了最低的 3 个能级. 能量为 E 的电子从一端入射分子的透射系数可由无量纲波向量 $k(E)$ 得到^[14]:

$$K(E) = \cos^{-1}(\varepsilon_0 - E/(2\gamma)). \quad (4)$$

当 E 在 HOMO-LUMO 间隙中间时有 $E = \varepsilon_0$, 可以得到此时 $k(E) = \pi/2$. 由于电子的透射系数正比于 $|1 + e^{iKL}|^2$, 且 L 是图 2(c) 中苯环上两种电输运路径的长度之差. 此时, 如果连接的位点在苯环的对位 (Para), 那么 2 个电子通路的长度差 L 为 0 ($e^{iKL} = 1$), 此时电子透射概率增加, 即形成了相增量子干涉; 但是对于间位 (Meta) 连接的分子, 由于长度差 L 为 2 ($e^{iKL} = -1$), 所以导致波函数相互抵消, 从而形成了相消量子干涉效应^[14]. 由如图 2(d) 所示, 对于具有相消量子干涉效应的分子, 在其透射谱 (蓝色) 的费米能级附近可以观测到明显的波谷 (反共振峰), 而具有相增量子干涉效应的分子在费米能级处的透射概率变化则较为平缓, 呈现出相对缓和的“U”型 (红色)^[20].

2.2 单分子量子干涉效应的实验观测

在实验中, 基于电学测量过程中电极对的距离是否发生改变, 单分子器件电输运性能的测量技术可以主要分为静态结技术和动态结技术^[21]. 静态结构筑技术的原理是利用分子的热运动以及分子和电极的相互作用使得分子能够随机桥接在事先构筑好的固定间距的电机对之间^[22,23], 主要包括电迁移构筑技术^[24]、石墨烯电极静态结技术^[25]以及扫描显微镜静态捕捉技术^[26]等. 动态结技术

则是基于分子结的动态构筑, 比如机械可控裂结技术 (mechanically controllable break junction, MCBJ)^[27–29]、扫描隧穿裂结技术 (scanning tunneling microscope-break junction, STM-BJ)^[30,31] 及导电探针原子力裂结技术 (conductive probe AFM-Break junction, cpAFM-BJ)^[32]. 该类技术的原理主要是基于反复形成可以与分子长度相匹配的电极对纳米间隙从而实现分子结的多次构筑, 并通过对这样的过程所测得的大量数据进行统计来获得单分子的电导值^[33,34]. 由于相消量子干涉效应能够抑制电子的透射概率, 从而使得单分子电导显著减小, 所以上述测试技术中的电流检测极限成为了制约单分子量子干涉效应的直接实验观测的主要因素.

2011 年, Hong 等^[35] 利用自主研发的具有超高电流测量灵敏度的 MCBJ 装置对具有相似结构的 AC, AQ 和 AH 分子进行了单分子电导的测量 (图 3(a)). 如图 3(b)–(d) 所示, 实验发现具有交叉共轭的 AQ 分子其电导 ($10^{-7} G_0$, $1 G_0 = 77.6 \mu\text{S}$) 显著低于 AC ($10^{-4.5} G_0$) 和 AH ($10^{-6.3} G_0$) 这 2 个分子. 通过理论计算发现, AC 和 AH 分子其透射谱在费米能级处变化较为平缓, 但 AQ 分子的透射谱在费米能级处具有显著的反共振特征, 从而表现出相消量子干涉效应, 使得其分子电导较另外 2 个分子显著降低^[35]. 该工作被“分子电子学之父” Mark Ratner 评价为“首次通过实验观测到了具有 DQI 效应分子的超低电导”^[36]. 2012 年 Guédon 等^[37] 利用 AFM 研究了 5 种单分子导线, 观测到了由交叉共轭引起的相消量子干涉效应. 如图 3(e) 所示, 其中 AQ-DT 和 AQ-MT 是具有 π 交叉共轭特性的, 而另外 3 个分子 AC-DT, OPE3-MT 和 OPE3-DT 是线性共轭的. 该实验通过获得组装在金基底上单分子层的 I - V 特性曲线, 发现具有交叉共轭的 AQ-DT 分子比线性共轭的 AC-DT 分子的电导统计值低了近 2 个数量级 (图 3(f)–(g)). 通过理论计算, 在透射图中可以发现 AC-DT 在费米能级附近的透射变化则较为平缓, 但是 AQ-DT 和 AQ-MT 则呈现出了非常明显的反共振特征, 导致了相消量子干涉效应. 他们推测由于 AQ-DT 分子有 3 个定域分子轨道 (HOMO, HOMO-1 和 LUMO), 导致电子在分子的 HOMO-LUMO 间隙内输运时有 2 个可能的路径, 2 种路径相差了 π 相位, 从而导致了相消量子干涉效应. 如图 3(h) 所

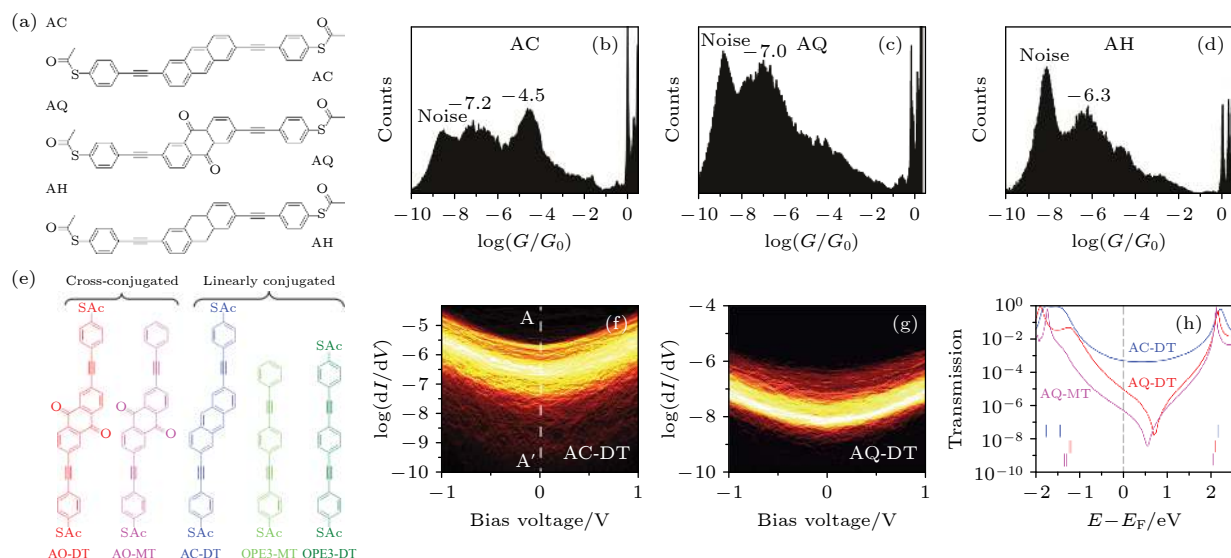


图 3 (a) 分子 AC, AQ 和 AH 的结构^[35]; (b)–(d) 分别为 AC, AQ 和 AH 的单分子一维电导图^[35]; (e) 分子 AQ-DT, AQ-MT, AC-DT 以及 OPE3-DT 的分子结构^[37]; (f), (g) 分别为 AC-DT 和 AQ-DT 分子层的 I - V 特性曲线^[37]; (h) 理论计算的 AQ-MT, AC-DT 以及 AQ-DT 的透射谱^[37]

Fig. 3. (a) Molecular structure of AC, AQ and AH respectively^[35]; (b)–(d) the one-dimensional conductance histogram of AC, AQ and AH respectively^[35]; (e) the molecular structure of AQ-DT, AQ-MT, AC-DT and OPE3-DT^[37]; (f), (g) the two-dimensional I - V histogram of AC-DT and AQ-DT respectively^[37]; (h) the transmission spectrum of AQ-MT, AC-DT, and AQ-DT^[37].

示, 在 AQ-DT 分子的透射谱中 2 个路径的透射大小相等点处的电子透射概率降至最低, 呈现出了明显的波谷. 这些几乎在同一时期的研究证实了单分子器件的量子干涉效应是可以在室温下被观测到, 这也为利用量子干涉效应对单分子器件的性能进行调控提供了可能.

3 单分子器件电输运中基于量子干涉效应的调控策略

3.1 基于量子干涉效应的单分子开关器件调控

单分子开关是最基本的功能性分子器件之一^[30,38,39], 而如何有效提高器件的开关比一直以来都是一个十分重要的问题^[40]. 开关器件是基于在不同激励下器件表现出的不同电输运能力, 以此来实现开关的特性. 由于相消量子干涉效应导致电子在费米能级附近有极低的透射概率, 使得器件具有更低的电输运能力, 所以利用量子干涉效应对单分子开关器件的开关比进行调控来达到更高的开关比一直受到广泛的关注. 下面简单列举几种通过量子干涉效应对单分子开关进行调控的方法. 通过设计合成的方法来引入量子干涉效应包括: 改变侧链基团连接位点^[6]、引入杂原子^[41,42]、引入 σ 体系量

子干涉效应^[43,44]等方法. 另一种手段是对量子干涉进行直接的调控, 包括机械力调控^[28,45]、化学调控^[46,47]、电化学门控^[31,48]等方法.

其中, 基于电化学门控技术来对单分子器件的相消量子干涉效应进行调控被证实是一种直接和高效的调控策略, 其原理是通过调控费米能级的相对位置来影响 HOMO 与 LUMO 之间的耦合, 并最终实现对分子中量子干涉效应的调控. 2019 年, 洪文晶课题组^[31]与陶农建课题组^[48]同时发表了基于电化学门控技术来调控单分子器件内量子干涉效应的研究, 基于该技术两个课题组都实现了对具有相消量子干涉效应的分子的电导高达 2 个数量级开关比的调控.

为了使单分子开关器件具有能够比拟甚至超越现代集成电路中元器件的性能, 器件的 I - V 特性必须具有极强的非线性. 一种常见的方法是通过分子骨架设计, 使得其 HOMO 与 LUMO 间的 DQI 尽量靠近费米能级从而在该处产生较强的非线性特性, 但是这种利用调控分子前线轨道和费米能级的方法仍然不够高效. 2021 年 Venkataraman 课题组^[49]通过抑制 HOMO-LUMO 之间的 CQI, 与此同时增强在 HOMO 和具有相反相位的强耦合已占据轨道之间的 DQI(图 4(a)、图 4(b)), 获得了具有 4 个数量级开关比的单分子开关. 他们设计了

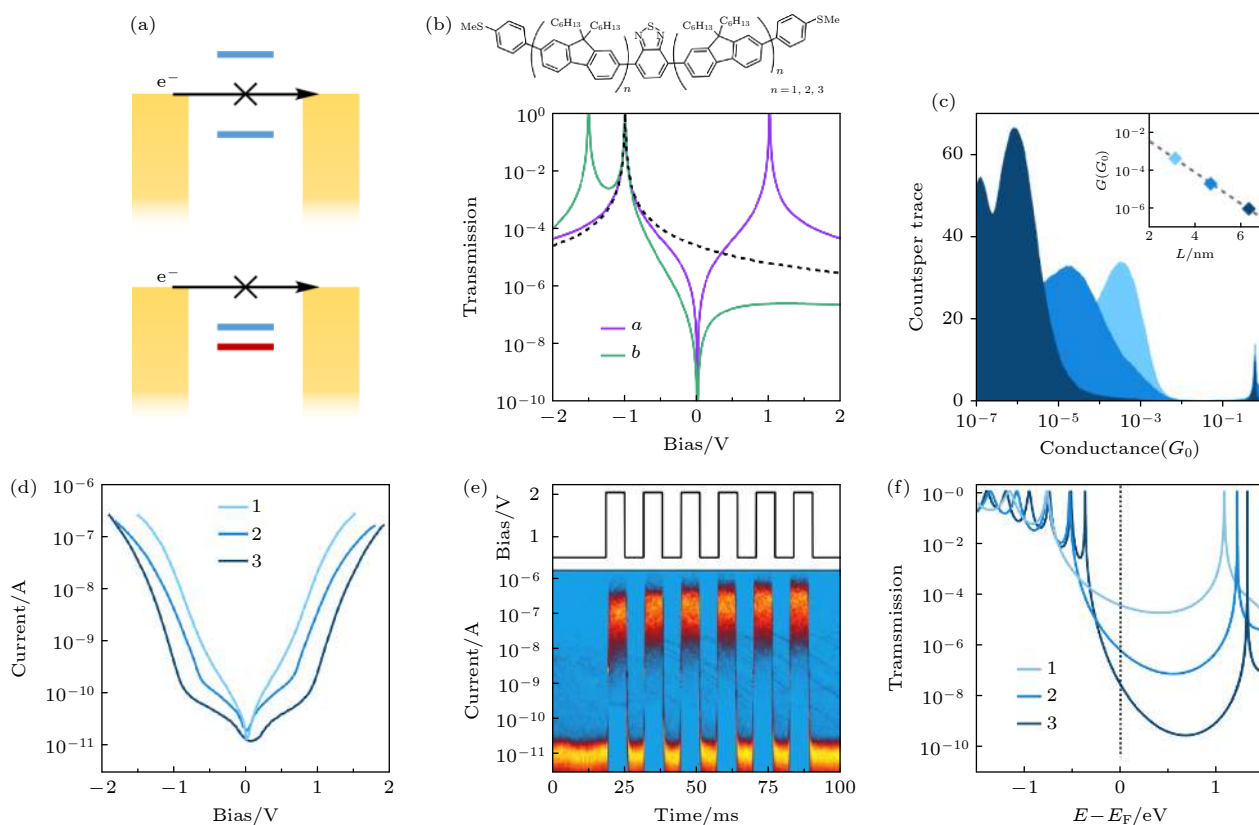


图 4 (a) 上方图表示费米能级在 2 个相同相位的分子轨道之间引起的相消量子干涉示意图, 下方图表示费米能级在 2 个具有相反相位的分子轨道上方引起的相消量子干涉示意图; (b) 分别对应图 (a) 中 2 种相消量子干涉效应的透射谱; (c) 3 个目标分子的一维电导统计图; (d) 3 个目标分子的 $I-V$ 特性曲线图; (e) 3 号分子在方波电压激励下的电流响应; (f) 3 个目标分子的透射谱^[49]

Fig. 4. (a) Schematic diagram of DQI caused by Fermi level between two molecular orbitals with the same phase (upper) and the schematic diagram of DQI caused by Fermi level above two molecular orbitals with opposite phase (lower); (b) the transmission spectrum corresponding to the two DQI mechanisms shown in (a); (c) one-dimensional conductance histograms of three target molecules; (d) $I-V$ curves of three target molecules; (e) the current response square wave voltage modulation of molecular 3; (f) transmission spectrum of three target molecules^[49].

一系列具有苯并噻二唑核心单元分子, 并用 STM-BJ 来对该系列分子进行单分子电导测试, 实验发现该系列分子的电导随着分子的长度增加而减小 (图 4(c)). 如图 4(d) 所示, 通过对 3 个分子进行 $I-V$ 特性曲线的测试, 发现 3 个分子都有明显的非线性特性, 并且非线性的程度随着中心苯并噻二唑核心个数的增加而增强. 为了进一步验证该分子器件在高偏压下的稳定性, 他们通过优化仪器使其具有施加脉冲信号的功能. 从图 4(e) 可以看到, 当施加在 3 号分子的偏压从 0.1 V 阶跃到 2 V 后, 分子的电流值从 10^{-11} A 变化到 10^{-7} A, 并且电流的增强在脉冲区间可稳定维持, 这表明了该分子器件具有较好的鲁棒性和较大的非线性特性. Venkataraman 课题组计算了 3 个分子的透射函数来解释相消量子干涉效应和非线性 $I-V$ 特性的关系. 如图 4(f) 所示, 分子 1 到分子 3 的 HOMO 逐渐靠近费米能

级, 而 LUMO 逐渐远离费米能级, 所以 3 个分子的 HOMO-LUMO 能级基本不随分子长度的改变而改变. DFT 计算表明在分子 1—3 中 LUMO 是有效解耦合的, 且多对相反相位 (HOMO 与 HOMO-1, HOMO-1 与 HOMO-2 等) 的共振之间的 DQI 抑制了费米能级附近的电输运, 并且这种 DQI 随着分子长度的增加而增加, 从而实现了分子器件开关比 4 个数量级的调控.

3.2 基于量子干涉效应的单分子热电器件调控

热电材料是一种利用材料内部载流子的迁移来实现热能和电能互相转化的功能材料^[50–55]. 由于有机材料具有不亚于无机材料的转化效率以及相对更低的成本和对环境更加友好等优点, 所以有机热电材料为发展新型热电材料提供了可能^[56–58].

从单分子尺度对有机分子的热电性质进行研究有助于理解分子的本征性质^[59–61], 因此受到了越来越广泛的关注^[62–64]. 衡量单分子热电材料转换效率的参数为热电优值 ZT :

$$ZT = \frac{S^2 \times GT}{\kappa}, \quad (5)$$

式中, S 为塞贝克系数, G 为电导值, T 为环境温度, κ 为热导值. 而对于塞贝克系数有

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (6)$$

式中, ΔT 为分子结两端的温度差, ΔV 是分子结两端由于温度差导致的电势差. 所以提升热电优值的方法是尽可能地提高塞贝克系数和分子的电导值, 并且尽可能降低热导值. 经过理论计算有如下公式:

$$S(T) \approx -\alpha e T \left(\frac{d \ln T(E)}{dE} \right)_{E=E_F}, \quad (7)$$

式中, α 为洛伦兹数 ($2.44 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^2$), $T(E)$ 是分子的透射系数, 所以 $d \ln T(E) / dE$ 就是分子在不同能级下透射的斜率, E_F 是电极的费米能级. 从 (7) 式可以看出, 要想提高分子的塞贝克系数可以提高分子费米能级处透射随能级变化的斜率. 基于上述内容我们知道, 对于具有相消量子干涉效应的分子, 由于其透射谱在费米能级附近存在反共振的波谷, 就使得其费米能级附近透射斜率的升高. 所以理论上具有相消量子干涉效应的分子更有可能具有较大的塞贝克系数, 从而可能具有更大的热电优值^[65–69].

2018 年 Miao 等^[69] 测试了具有相消量子干涉的 Meta-OPE3 (oligo phenylene ethynylene) 分子和不具有相消量子干涉效应的 Para-OPE3 分子 (图 5(a) 和图 5(b)). 实验发现相比 Para-OPE3 分子而言, Meta-OPE3 分子具有高达 2 倍的塞贝克系数. 他们首先利用改造后的 STM-BJ 装置对 2 个分子的塞贝克系数进行了测试, 在测试过程中当仪器检测到有分子被纳米电极对捕捉到, 就停止针尖的运动同时将电路切换到电势测试回路, 在经过一定时间之后将电路切回电流测量回路并继续进行裂结过程. 通过反复执行此操作, 就可以得到大量数据进行统计分析来得到不同温差下的电势差. 通过对相同间隔温度差下几个热电势对温差的斜率便可以得到分子的塞贝克系数, 如图 5(c) 和图 5(d) 所示. 通过实验发现具有相消量子干涉效

应的 Meta-OPE3 分子 ($(20.9 \pm 15.4) \mu\text{V}/\text{K}$) 的塞贝克系数比 Para-OPE3 分子 ($(10.8 \pm 9.5) \mu\text{V}/\text{K}$) 大了 1 倍. 为了确保试验结论可靠, Miao 等还用改造后的 AFM 测试了 2 个分子的单分子层塞贝克系数, 测试发现 Meta-OPE3 分子的塞贝克系数为 $(2.5 \pm 1.1) \mu\text{V}/\text{K}$, 而 Para-OPE3 分子的塞贝克系数为 $(8.0 \pm 0.8) \mu\text{V}/\text{K}$, 结论同样是相消量子干涉能够提高分子的塞贝克系数. Miao 等对 2 个分子进行了理论计算, 在透射谱中可以看到 Meta-OPE3 在费米能级附近存在反共振的波谷, 而 Para-OPE3 分子的透射变化则较为平缓 (图 5(e)). 进一步计算透射的斜率 (图 5(f)) 之后可以发现, 在费米能级处, Meta-OPE3 分子的斜率显著大于 Para-OPE3 分子的斜率, 从而解释了 Meta-OPE3 分子较大的塞贝克系数的来源. 2020 年, Grace 等^[70] 设计了具有不同锚定基团的对位和间位连接的联苯分子, 并对该系列分子的塞贝克系数进行了测试. 测试发现对于具有相同锚定基团的间位联苯分子, 其塞贝克系数均比对位联苯分子的塞贝克系数更大. 这些研究证明了利用相消量子干涉, 可以显著调控单分子热电器件在费米能级处透射的斜率, 从而实现对其塞贝克系数的调控.

3.3 基于量子干涉效应的单分子自旋滤波器件调控

自旋电流承载了电子的自旋信息, 是自旋电子学研究的基础. 关键的自旋输运现象, 包括磁阻和自旋转移扭矩, 若没有自旋极化电流的参与就无法被激活. 现代自旋电子学研究已经拓展到纳米尺度, 但是在该尺度下由于铁磁电极无法通过自旋-轨道相互作用进行有效的自旋分裂抑制了自旋电流产生的产生. 一些理论计算的文章, 已经从理论的角度预测了利用量子干涉效应对分子器件的自旋进行调控的可能^[71,72]. 2019 年 Pal 等^[73] 证实了在磁成分或者磁场的银/钒烯/银单分子结 (图 6(a)) 中也可以产生自旋极化电流, 并且发现这种自旋电流接近理想弹道运输的极限. 通过对比分子结的电导、散粒噪声与理论计算的结果, 他们提出了 1 种基于自旋相干量子干涉的机制, 利用该机制能产生非常有效的自旋滤波, 即使得特定自旋方向的电子通过. 钒烯分子具有三明治结构, 核心的钒离子在 2 个环戊二烯共轭环之间. 在气相中, 该分子的总自旋 $S = 3/2$. 通过对银原子和钒烯分子进行电导

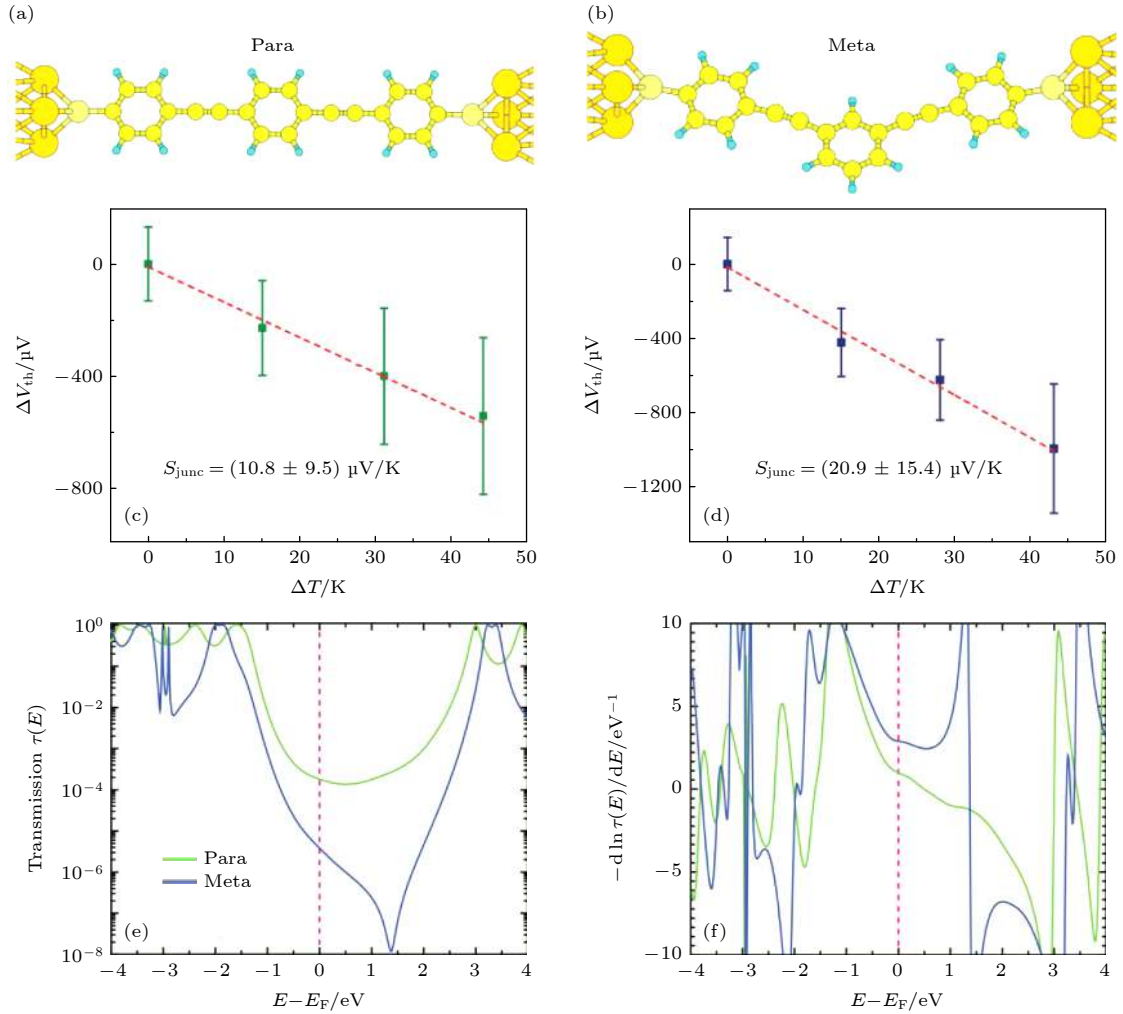


图 5 (a), (b) 分别为 Para-OPE3 和 Meta-OPE3 的分子结构; (c), (d) 分别为 Para-OPE3 和 Meta-OPE3 在不同温度下的热电势; (e) Para-OPE3 和 Meta-OPE3 的透射谱; (f) 由透射谱得到的 Para-OPE3 和 Meta-OPE3 的透射概率斜率随能级的变化谱^[69]

Fig. 5. (a), (b) Geometry of Para-OPE3 and Meta-OPE3 molecular junctions respectively; (c), (d) the thermoelectric voltages as a function of ΔT of Para-OPE3 and Meta-OPE3 respectively; (e) the transmission spectrum of Para-OPE3 and Meta-OPE3; (f) the slope of transmission at logarithm scale of Para-OPE3 and Meta-OPE3^[69].

测试, 发现相比于银原子在 $\sim 2G_0^s$ ($1G_0^s = e^2/h$) 处的自旋极化量子化电导 (电导 G 由朗道尔公式给出, 作为来自不同自旋向上和自旋向下传输通道贡献总和), 钒烯分子还在 $\sim 1G_0^s$ 位置出现了 1 个新的电导统计峰 (图 6(b)). 这种 $1G_0^s$ 的电导通常被简单归结为只有 1 个自旋类型的电导, 但是同样的电导也可以通过开放所有的单自旋通道来获得, 所以还需要其他的信息来评估电导自旋极化率的大小. 当电流通过量子导体时, 电子会以一定的概率透射或者反弹, 由此导致的时域电流波动被称为散粒噪声 (shot noise). 由于散粒噪声和法诺系数 (Fano factor) 的关系有:

$$S_{\text{sn}} = 2eIF, \quad (8)$$

式中, S_{sn} 为散粒噪声, I 为电流, F 为法诺系数. 并

且同时电导自旋极化率 (P_G) 和法诺系数 (F) 存在以下关系:

$$P_G \geq \left[\left(\frac{2G_0^s(1-F)}{G} \right) - 1 \right]^{1/2}. \quad (9)$$

所以, 可以通过分子的散粒噪声测试来求得电导自旋极化率的下限. Pal 等对单分子结和作为对照的银/二茂铁/银单分子结的散粒噪声进行了测试, 结果显示银/钒/银单分子结有高达 90% 的传导自旋极化率 (图 6(c)、图 6(d)), 这表明该分子结可以被用作一种比较高效的单分子自旋滤波器件. 为了解释该分子结的自旋滤波效应, Pal 等利用自旋极化密度函数理论 (DFT) 进行计算. 计算发现, 通过碳环和钒 d_{z^2} 轨道是其两种主要的输运路径, 在费米能级处对自旋向上和自旋向下的电子分别表现

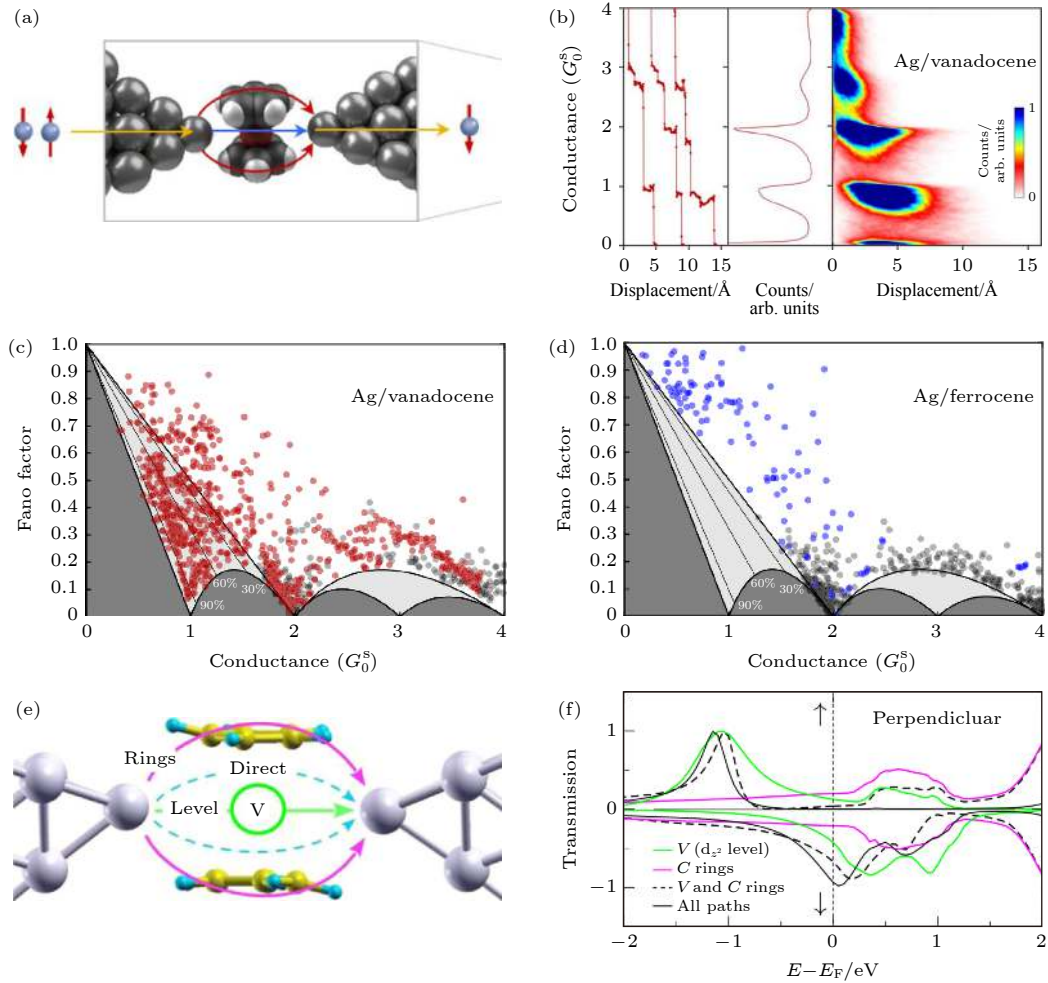


图 6 (a) 银/钒烯/银单分子结量子电流通路引起的自旋滤波示意图; (b) 银/钒烯/银单分子结的自旋极化电导图; (c), (d) 分别为银/钒烯/银和银/二茂铁/银单分子结的法诺系数; (e) 银/钒烯/银单分子结垂直构型电子输运路径; (f) 不同输运路径的自旋分辨电子输运透射率^[73]

Fig. 6. (a) Schematic of the Ag/vanadocene/Ag molecular junction of spin filter that induced by quantum interference; (b) schematic of the Ag/vanadocene molecular spin polarization junction; (c), (d) Fano factor of Ag/vanadocene/Ag and Ag/ferrocene/Ag junctions respectively; (e) spin transmission across the Ag/vanadocene/Ag junction of perpendicular molecular junction; (f) spin transmission in different charge transport pathways^[73].

出了相消量子干涉和相增量子干涉效应, 从而使得自旋向上的电子透射概率减小和自旋向下电子透射概率增加, 并最终导致了对于电子自旋的滤波作用 (图 6(e)、图 6(f)). 以上研究表明了利用相增量子干涉效应对单分子器件的一个自旋方向的电子透射概率提升, 与此同时利用相消量子干涉效应对相反自旋方向电子的透射概率进行抑制, 可以在实验上实现对单分子自旋器件的自旋滤波效应.

3.4 基于量子干涉效应的单分子传感器

识别和鉴定同分异构体对基础研究和实际应用都有很重要的价值, 利用单分子传感器进行同分异构体的区分一直以来都是一个巨大的挑战.

2018 年 Zhang 等^[74] 采用 MCBJ 技术利用去质子化引起的量子干涉效应对吡咯并吡咯二酮 (DPP) 衍生物两种同分异构体 SDPP 和 SPPO (图 7(a)) 进行了有效的识别. 通过单分子电导测试, 他们发现两个分子的电导值分别为 $10^{-3.46} G_0$ (SDPP) 和 $10^{-3.38} G_0$ (SPPO), 与此同时, 经过长度统计发现两个分子的相对拉伸长度分别为 0.98 nm (SDPP) 和 0.97 nm (SPPO) (图 7(b)、图 7(c)), 因此在常规的单分子测试中难以直接利用二者的电导值和拉伸长度对其进行区分. 两个分子的区别在于 N 原子上的烷基链, SDPP 分子上的两个 N 原子都有烷基链, 但是 SPPO 分子上只有一个 N 与烷基链相连, 所以另外的一个 N 原子可以被质子化

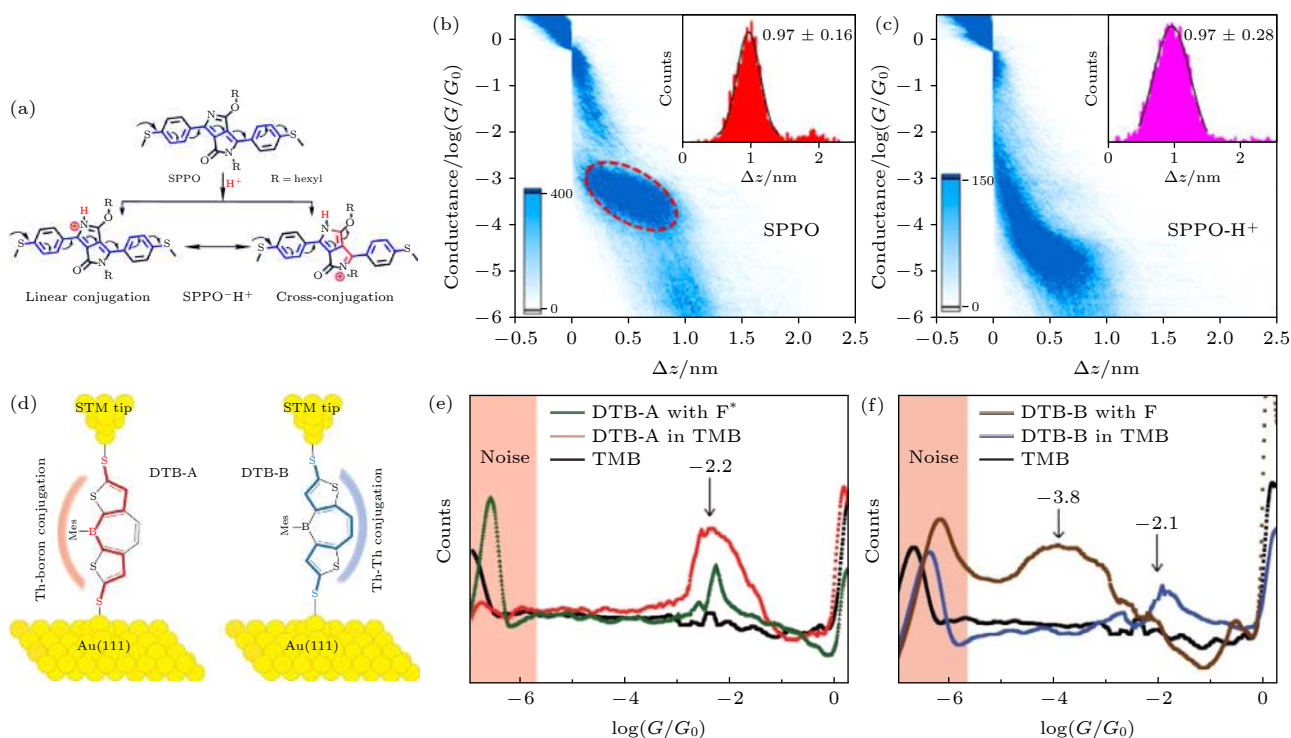


图 7 (a) SPPO 分子加酸之后的 2 种共振式; (b), (c) 分别为 SPPO 分子以及加酸之后形成的 SPPO-H⁺ 的二维电导-长度统计图, 插入的小图为台阶长度统计图^[74]; (d) DTB-A 与 DTB-B 分子结构示意图; (e), (f) 分别为 DTB-A 与 DTB-B 加氟离子前后一维电导图^[75]

Fig. 7. (a) Two resonance structures of SPPO after protonation with acid; (b), (c) the 1D conductance-displacement histogram of SPPO and SPPO-H⁺ respectively, where the inset is the displacement count histogram^[74]; (d) the molecular structure of DTB-A and DTB-B; (e), (f) the one-dimensional conductance histograms of DTB-A and DTB-B in TMB solvent and introduction of the fluoride ion respectively^[75].

和去质子化. 通过对两个分子进行加酸处理后发现, SDPP 分子加酸前后的电导值并没有变化, 但是 SPPO 分子的电导加酸之后变为 $10^{-4.62}G_0$, 相比不加酸之前的电导降低了 1 个数量级. SPPO 加酸之后变为 SPPO-H⁺, 其可能存在两种共振结构: 线性共轭结构和交叉共轭结构. 其中, 线性共轭结构的电输运能力与 SPPO 分子相接近, 但是共轭交叉结构由于电输运通路被打断, 从而导致了相消量子干涉效应, 最终显著降低其电输运能力. 经过进一步的理论计算发现, 交叉共轭结构的分子长度与实验中得到的 SPPO-H⁺ 的统计长度相一致, 这也就说明了具有交叉共轭的结构在 2 种共轭结构中占据主导地位, 所以导致了质子化后的 SPPO-H⁺ 电导值相比 SPPO 分子电导值具有 1 个数量级的降低.

通过化学方法控制分子结的电输运对于提升单分子传感器的灵敏度是至关重要的, 2019 年 Baghernejad 等^[75] 利用量子干涉效应将氟离子传感的灵敏度提升了高达 4 个数量级. 他们选取了二噻吩硼烷 (dithienoborepin, DTB) 的 2 个异构体

DTB-A 和 DTB-B(图 7(d)), 单分子电导测试显示 2 个分子的电导值接近. 但是, 当在两个分子溶液中加入氟离子后, DTB-B 分子的电导下降了 1 个数量级, 而 DBT-A 分子的电导直接下降到噪声背景以下, 下降幅度高达 4 个数量级(图 7(e)、图 7(f)). 经过理论计算发现, 在透射谱中 DBT-A 存在明显的反共振现象, 但是 DBT-B 的变化则呈比较缓和的 U 形. Baghernejad 等推测由于氟离子和 DBT-A 分子内的硼原子相结合形成 B—F 键打断了该分子的电输运通路, 从而产生了相消量子干涉效应, 并最终导致了该分子的电导急剧降低, 而 DTB-B 的电输运通路并没有被打断, 故电导下降较小. 以上的研究表明, 利用化学反应的方法使分子传感器件产生量子干涉效应, 从而可以利用其产生的电导差异来识别同分异构体或者提高传感的灵敏度.

4 总结与展望

量子干涉效应是单分子器件独特的尺度效应

之一, 得益于能够显著调节电子在分子器件内输运时的透射概率, 量子干涉效应可以作为一种调控手段来显著地改变单分子器件的性能. 本文简述了量子干涉效应在单分子器件电输运中的调控作用, 包括对于单分子开关器件开关比的提升, 对于单分子器件热电器件的塞贝克系数进行调控, 对于单分子自旋器件的自旋滤波特性的提升, 以及在单分子器件的检测和传感方面的应用.

在未来对于采用量子干涉效应对单分子器件的电输运进行调控可能还可以进行以下两方面的探索: 一是通过引入法诺共振来更加显著调控器件的电输运能力, 比如法诺共振兼具了相增量子干涉效应对电输运能力的增强和相消量子干涉效应对电输运能力的抑制的特点, 所以可以通过调控费米能级位置来显著改变电子的透射概率变化率^[14]; 二是探索利用量子干涉效应对更加多样的单分子器件性能的调控, 比如分子器件的近藤效应调控^[76,77]等.

参考文献

- [1] Xiang D, Wang X, Jia C, Lee T, Guo X 2016 *Chem. Rev.* **116** 4318
- [2] Lü J T, Brandbyge M, Hedegård P, Todorov T N, Dundas D 2012 *Phys. Rev. B* **85** 245444
- [3] Lü J T, Hedegård P, Brandbyge M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 046801
- [4] Huang C, Jevric M, Borges A, et al. 2017 *Nat. Commun.* **8** 15436
- [5] Sangtarash S, Huang C, Sadeghi H, et al. 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 11425
- [6] Manrique D Z, Huang C, Baghernejad M, Zhao X, Al-Owaedi O A, Sadeghi H, Kaliginedi V, Hong W, Gulcur M, Wandlowski T, Bryce M R, Lambert C J 2015 *Nat. Commun.* **6** 6389
- [7] Carlotti M, Kovalchuk A, Waechter T, Qiu X, Zharnikov M, Chiechi R C 2016 *Nat. Commun.* **7** 13904
- [8] Huang B, Liu X, Yuan Y, Hong Z W, Zheng J F, Pei L Q, Shao Y, Li J F, Zhou X S, Chen J Z, Jin S, Mao B W 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 17685
- [9] Liu J, Huang X, Wang F, Hong W 2019 *Acc. Chem. Res.* **52** 151
- [10] Aviram A, Ratner M A 1974 *Chem. Phys. Lett.* **29** 277
- [11] McCreery R L, Bergren A J 2009 *Adv. Mater.* **21** 4303
- [12] Sun L, Diaz-Fernandez Y A, Gschneidner T A, Westerlund F, Lara-Avila S, Moth-Poulsen K 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 7378
- [13] Gao H J, Gao L 2010 *Prog. Surf. Sci.* **85** 28
- [14] Lambert C J 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 875
- [15] Chen F, Hihath J, Huang Z, Li X, Tao N J 2007 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** 535
- [16] Su T A, Neupane M, Steigerwald M L, Venkataraman L, Nuckolls C 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16002
- [17] Yoshizawa K 2012 *Acc. Chem. Res.* **45** 1612
- [18] Zhao X, Geskin V, Stadler R 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 092308
- [19] Nelson E 1966 *Phys. Rev.* **150** 1079
- [20] Gunasekaran S, Greenwald J E, Venkataraman L 2020 *Nano Lett.* **20** 2843
- [21] Cheng P, Li Y, Chang S 2020 *Acta Phys. Chim. Sin.* **36** 1909043
- [22] Zhang K, Wang C, Zhang M, Bai Z, Xie F F, Tan Y Z, Guo Y, Hu K J, Cao L, Zhang S 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 1019
- [23] Guo X, Liang W J 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 127301
- [24] Noguchi Y, Nagase T, Kubota T, Kamikado T, Mashiko S 2006 *Thin Solid Films* **499** 90
- [25] Jia C, Ma B, Xin N, Guo X 2015 *Acc. Chem. Res.* **48** 2565
- [26] Quintans C S, Andrienko D, Domke K F, Aravena D, Koo S, Díez-Pérez I, Aragonès A C 2021 *Appl. Sci.* **11** 3317
- [27] Xiang D, Jeong H, Lee T, Mayer D 2013 *Adv. Mater.* **25** 4845
- [28] Frisenda R, Janssen V A E C, Grozema F C, van der Zant H S J, Renaud N 2016 *Nat. Chem.* **8** 1099
- [29] Moreno-Garcia P, Gulcur M, Manrique D Z, et al. 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 12228
- [30] Su T A, Li H, Steigerwald M L, Venkataraman L, Nuckolls C 2015 *Nat. Chem.* **7** 215
- [31] Bai J, Daaoub A, Sangtarash S, et al. 2019 *Nat. Mater.* **18** 364
- [32] Hybertsen M S, Venkataraman L 2016 *Acc. Chem. Res.* **49** 452
- [33] Xu B Q, Tao N J J 2003 *Science* **301** 1221
- [34] Zhao Z, Liu R, Mayer D, et al. 2018 *Small* **14** 1703815
- [35] Hong W, Valkenier H, Meszaros G, et al. 2011 *Beilstein J. Nanotechnol.* **2** 699
- [36] Saraiva-Souza A, Smeu M, Zhang L, Souza Filho A G, Guo H, Ratner M A 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 15065
- [37] Guedon C M, Valkenier H, Markussen T, et al. 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 304
- [38] Zhang J L, Zhong J Q, Lin J D, Hu W P, Wu K, Xu G Q, Wee A T S, Chen W 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2998
- [39] Yin X, Zang Y, Zhu L, Low J Z, Liu Z F, Cui J, Neaton J B, Venkataraman L, Campos L M 2017 *Sci. Adv.* **3** eaao2615
- [40] Chen J, Reed M A, Rawlett A M, Tour J M 1999 *Science* **286** 1550
- [41] Liu X, Sangtarash S, Reber D, et al. 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 173
- [42] Yang Y, Gantenbein M, Alqorashi A, et al. 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 14965
- [43] Nitzan A 2001 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52** 681
- [44] Borges A, Fung E D, Ng F, Venkataraman L, Solomon G C 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 4825
- [45] Stefani D, Weiland K J, Skripnik M, et al. 2018 *Nano Lett.* **18** 5981
- [46] Yang G, Sangtarash S, Liu Z, et al. 2017 *Chem. Sci.* **8** 7505
- [47] Soni S, Ye G, Zheng J, Zhang Y, Asyuda A, Zharnikov M, Hong W, Chiechi R C 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 14308
- [48] Li Y, Buerkle M, Li G, et al. 2019 *Nat. Mater.* **18** 357
- [49] Greenwald J E, Cameron J, Findlay N J, et al. 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 313
- [50] He R, Schierning G, Nielsch K 2018 *Adv. Mater. Technol.* **3** 1700256
- [51] Boulanger C 2010 *J. Electron. Mater.* **39** 1818
- [52] Yang J, Yip H L, Jen A K Y 2013 *Adv. Energy Mater.* **3** 549
- [53] Zeng Y J, Wu D, Cao X H, Zhou W X, Tang L M, Chen K Q 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1903873
- [54] Kroon R, Mengistie D A, Kiefer D, Hynynen J, Ryan J D, Yu L, Muller C 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 6147
- [55] Petsagkourakis I, Tybrandt K, Crispin X, Ohkubo I, Satoh N,

- Mori T 2018 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **19** 836
- [56] Zhang Q, Sun Y, Xu W, Zhu D 2014 *Adv. Mater.* **26** 6829
- [57] Wang H, Yu C 2019 *Joule* **3** 53
- [58] Russ B, Glaudell A, Urban J J, Chabinye M L, Segalman R A 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16050
- [59] Zhang F, Zang Y, Huang D, Di C A, Gao X, Siringhaus H, Zhu D 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 3004
- [60] Zhang F, Zang Y, Huang D, Di C A, Zhu D 2015 *Nat. Commun.* **6** 8356
- [61] Xie F, Chen K Q, Peng X F, Wang Y G, Zhang Z H 2010 *Phys. Lett. A* **374** 2062
- [62] Cui L, Hur S, Akbar Z A, Klockner J C, Jeong W, Pauly F, Jang S Y, Reddy P, Meyhofer E 2019 *Nature* **572** 628
- [63] Lee W, Kim K, Jeong W, Angela Zotti L, Pauly F, Carlos Cuevas J, Reddy P 2013 *Nature* **498** 209
- [64] Gehring P, Sowa J K, Hsu C, et al. 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 426
- [65] Almughathawi R, Hou S, Wu Q, Liu Z, Hong W, Lambert C 2021 *ACS Sens.* **6** 470
- [66] Lambert C J, Sadeghi H, Al-Galiby Q H 2016 *C. R. Phys.* **17** 1084
- [67] Strange M, Seldenthuis J S, Verzipl C J O, Thijssen J M, Solomon G C 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 084703
- [68] Sadeghi H 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 12556
- [69] Miao R, Xu H, Skripnik M, et al. 2018 *Nano Lett.* **18** 5666
- [70] Grace I M, Olsen G, Hurtado-Gallego J, et al. 2020 *Nanoscale* **12** 14682
- [71] Rai D, Galperin M 2012 *Phys. Rev. B* **86** 045420
- [72] Chen K W, Su Y H, Chen S H, Chen C L, Chang C R 2013 *Phys. Rev. B* **88** 035443
- [73] Pal A N, Li D, Sarkar S, Chakrabarti S, Vilan A, Kronik L, Smogunov A, Tal O 2019 *Nat. Commun.* **10** 5565
- [74] Zhang Y P, Chen L C, Zhang Z Q, et al. 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 6531
- [75] Baghernejad M, van Dyck C, Bergfield J, et al. 2019 *Chem. Eur. J* **25** 15141
- [76] Roura-Bas P, Tosi L, Aligia A A, Hallberg K 2011 *Phys. Rev. B* **84** 073406
- [77] Mitchell A K, Pedersen K G L, Hedegard P, Paaske J 2017 *Nat. Commun.* **8** 15210

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Regulation strategies based on quantum interference in electrical transport of single-molecule devices*

Li Rui-Hao Liu Jun-Yang[†] Hong Wen-Jing[‡]

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(Received 29 September 2021; revised manuscript received 31 October 2021)

Abstract

The quantum interference effect in single-molecule devices is a phenomenon in which electrons are coherently transported through different frontier molecular orbitals with multiple energy levels, and the interference will occur between different energy levels. This phenomenon results in the increase or decrease of the probability of electron transmission in the electrical transport of the single-molecule device, and it is manifested in the experiment when the conductance value of the single-molecule device increases or decreases. In recent years, the use of quantum interference effects to control the electron transport in single-molecule device has proved to be an effective method, such as single-molecule switches, single-molecule thermoelectric devices, and single-molecule spintronic devices. In this work, we introduce the related theories of quantum interference effects, early experimental observations, and their regulatory role in single-molecule devices.

Keywords: molecular electronics, molecular electronic devices, quantum interference effects

PACS: 73.40.Gk, 85.35.-p, 85.30.Mn, 85.35.Ds

DOI: 10.7498/aps.71.20211819

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21933012, 31871877), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0204902), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. 20720200068, 20720190002).

[†] Corresponding author. E-mail: jyliu@xmu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: whong@xmu.edu.cn

单个等离激元纳米颗粒和纳米间隙结构与量子发光体的强耦合

闫晓宏 牛亦杰 徐红星 魏红

Strong coupling of single plasmonic nanoparticles and nanogaps with quantum emitters

Yan Xiao-Hong Niu Yi-Jie Xu Hong-Xing Wei Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 067301 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211900

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211900>

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

基于超表面的Tamm等离激元与激子的强耦合作用

Strong coupling between metasurface based Tamm plasmon microcavity and exciton

物理学报. 2020, 69(1): 010201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191225>

基于介电常数近零模式与间隙表面等离激元强耦合的增强非线性光学效应

Enhanced nonlinear optical effects based on strong coupling between epsilon-near-zero mode and gap surface plasmons

物理学报. 2021, 70(18): 187303 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210290>

微纳光子结构中光子和激子相互作用

Interactions between photons and excitons in micro-nano photonic structures

物理学报. 2019, 68(14): 144201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190269>

表面等离激元纳米聚焦研究进展

Research progress of plasmonic nanofocusing

物理学报. 2019, 68(14): 146201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190564>

表面等离激元传播的调制

Modulation of propagating surface plasmons

物理学报. 2019, 68(14): 147302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190802>

表面等离激元光热效应研究进展

Research progress of surface plasmons mediated photothermal effects

物理学报. 2019, 68(14): 144401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190476>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

单个等离激元纳米颗粒和纳米间隙结构与量子发光体的强耦合*

闫晓宏¹⁾²⁾ 牛亦杰¹⁾³⁾ 徐红星³⁾ 魏红^{1)4)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

3) (武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

4) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2021年10月12日收到; 2021年12月17日收到修改稿)

在腔量子电动力学中, 如果量子发光体与腔模式的耦合强度超过二者的平均损耗, 就进入了强耦合区域, 此时会形成部分光部分物质的新量子态——极化激元态. 强耦合在室温玻色-爱因斯坦凝聚、极化激元激光、单光子非线性、量子信息等领域有重要的应用价值. 基于单个金属纳米颗粒的结构可以支持局域表面等离激元共振, 拥有极小的模式体积, 非常有利于强耦合现象的发生. 本文主要介绍了强耦合的理论背景、单个金属纳米颗粒和纳米间隙结构与量子发光体的强耦合、以及强耦合的动态调控, 并展望了该领域的研究前景.

关键词: 表面等离激元, 激子, 纳米光学腔, 强耦合

PACS: 73.20.Mf, 11.15.Me, 42.50.-p, 71.35.-y

DOI: 10.7498/aps.71.20211900

1 引言

在光与物质相互作用的研究中, 腔量子电动力学占据着重要的地位. 其中一个有意思的现象是, 量子发光体的发光速率并不是其固有属性, 而是会受到周围环境, 尤其是光学腔的影响. 当量子发光体与光学腔的耦合不够强时, 也就是在弱耦合区域时, 可以用微扰论解释, 其直接推论便是费米黄金定则. 当耦合强度足够大时, 也就是在强耦合区域时, 微扰论不再成立. 这时, 量子发光体与光学腔的耦合形成新的量子态——极化激元态. 极化激元态为部分光和部分物质的混合态, 拥有光和物质的双重优势, 在室温玻色-爱因斯坦凝聚^[1-3]、极化激元激光^[4,5]、单光子非线性^[6,7]、量子信息^[8]等领域

有着重要的应用价值, 受到科学界的广泛关注.

金属与电介质界面处电子集体振荡的能量量子被称作表面等离激元. 表面等离激元可以将光场束缚在金属表面亚波长的尺度, 增强局域电磁场, 实现突破衍射极限的光场调控. 尤其是在单个纳米颗粒和单个纳米间隙体系中, 其支持的局域表面等离激元拥有极小的模式体积, 为实现强耦合提供了理想的腔模式^[9]. 模式体积的减小使等离激元结构与量子发光体的耦合强度更大, 有利于实现单激子水平的强耦合. 另外, 单个纳米颗粒和纳米间隙提供了目前最小的光学腔, 有利于强耦合体系的小型化. 与等离激元纳米结构强耦合的量子发光体主要包括分子、J-聚体、量子点、过渡金属硫属化合物二维材料等. 量子发光体中激子的产生和复合伴随着光子的吸收和发射, 从而与腔模式进行耦合.

* 国家自然科学基金(批准号: 11774413, 12074421, 91850207)和中国科学院战略性先导科技专项(B类)(批准号: XDB33000000)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: weihong@iphy.ac.cn

J-聚体、量子点和过渡金属硫属化合物二维材料具有较大的电偶极矩, 更有利于强耦合的实现, 被广泛用于强耦合的研究.

本文综述了单个纳米颗粒和纳米间隙结构(后面称为单纳米颗粒结构)中表面等离子激元与量子发光体中激子强耦合的主要进展. 第2节简述了强耦合现象的理论背景知识, 给出了处理单纳米颗粒结构中表面等离子激元与激子强耦合实验结果的一般方法. 第3节介绍了基于单个金属纳米颗粒的不同等离子激元纳米结构与激子的强耦合现象, 包括单个金属纳米颗粒与量子发光体的强耦合、金属纳米颗粒二聚体与量子发光体的强耦合、金属衬底上的单个金属纳米颗粒与量子发光体的强耦合. 第4节综述了动态可调的强耦合体系, 主要包括热、电和光对强耦合现象的调控. 第5节是对该领域的总结和展望.

2 理论背景介绍

根据费米黄金定则, 量子发光体的跃迁速率正比于局域态密度, 也就是文献中常提到的 Purcell 效应. 由于光学腔模式的局域态密度显著不同于真空环境, 腔内量子发光体的辐射速率会被极大地改变. 但是, 费米黄金定则是微扰论的结果, 只有当量子发光体与光学腔的耦合不是特别强, 也就是处于弱耦合区域时, 这一结果才成立. 当量子发光体与光学腔的耦合强度足够大, 超过量子发光体和光学腔的平均损耗时, 量子发光体和光学腔的耦合会

形成新的量子态——极化激元态, 这一现象被称作强耦合.

表征强耦合现象的关键指标——耦合强度 g 可以表达为

$$g = \boldsymbol{\mu} \cdot \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \sqrt{\frac{N\omega}{2\hbar\epsilon V}}, \quad (1)$$

其中, $\boldsymbol{\mu}$ 和 N 分别表示量子发光体的电偶极矩和个数; $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$, ω 和 V 分别表示真空电场的单位矢量、角频率和模式体积; \hbar 是约化普朗克常数; ϵ 表示量子发光体附近的介电常数.

对于最简单的单个二能级量子发光体与单个光学腔模式耦合的情况, 如果不考虑两者的失谐量(角频率都为 ω_0) 及损耗, 其哈密顿量可以非常简洁地用量子理论描述为

$$\hat{H} = \hbar\omega_0 |e\rangle\langle e| + \hbar\omega_0 \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar g (\hat{a} |e\rangle\langle g| + \hat{a}^\dagger |g\rangle\langle e|), \quad (2)$$

其中, $|g\rangle$ 和 $|e\rangle$ 表示量子发光体的基态和激发态, \hat{a}^\dagger 和 \hat{a} 是光学腔模式的产生算符和湮灭算符.

根据这一哈密顿量, 可以得到耦合体系的极化激元能量为

$$E_{\pm} = \hbar\omega_0 \pm \hbar g, \quad (3)$$

两个极化激元态的角频率差 $2g$ 被称作拉比劈裂 Ω .

事实上, 以往的理论结果表明, 经典的耦合振子模型可以给出与量子理论相同的结果^[10]. 因此, 对于复杂的体系, 如考虑量子发光体与光学腔的失谐量及损耗、量子发光体的多个激子态与多个光学腔模式的耦合, 一般利用经典的耦合振子模型来求解, 其哈密顿量为

$$\begin{pmatrix} \omega_{X,1} - i\frac{\gamma_{X,1}}{2} & 0 & \cdots & g_{11} & g_{12} & \cdots \\ 0 & \omega_{X,2} - i\frac{\gamma_{X,2}}{2} & \cdots & g_{21} & g_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \\ g_{11} & g_{21} & \cdots & \omega_{\text{cav},1} - i\frac{\gamma_{\text{cav},1}}{2} & 0 & \cdots \\ g_{12} & g_{22} & \cdots & 0 & \omega_{\text{cav},2} - i\frac{\gamma_{\text{cav},2}}{2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \end{pmatrix}, \quad (4)$$

其中, $\omega_{X,i}$ 和 $\gamma_{X,i}$ 分别表示量子发光体的第 i 个激子态的角频率和跃迁速率; $\omega_{\text{cav},j}$ 和 $\gamma_{\text{cav},j}$ 分别表示光学腔第 j 个腔模式的角频率和跃迁速率; g_{ij} 表示第 i 个激子态与第 j 个腔模式的耦合强度.

哈密顿量本征值的实部和虚部分别表示耦合体系各个极化激元态的中心角频率和一半的线宽; 归一化本征矢的各个元素被称作 Hopfield 系数, 其模的平方表示相应极化激元态中各个激子态或腔

模式所占的比重. 利用 (4) 式的哈密顿量, 并假定不同失谐量下耦合强度不变, 可通过拟合极化激发元态能量 (本征值) 相对失谐量的关系获得耦合强度值.

在单纳米颗粒结构的表面等离子激元与激子的

强耦合体系中, 最常见的表征手段是散射光谱与光致发光谱 (荧光光谱). 对于单个激子态和单个表面等离子激元模式耦合的情形, 散射光谱 [11] 与光致发光光谱 [12] 的解析式分别为

$$S(\omega) \propto \omega^4 \left| \frac{\omega_X^2 - \omega^2 - i\gamma_X\omega}{(\omega^2 - \omega_{SP}^2 + i\gamma_{SP}\omega)(\omega^2 - \omega_X^2 + i\gamma_X\omega) - 4\omega^2 g^2} \right|^2, \quad (5)$$

$$PL_{SP}(\omega) = \frac{\gamma_{SP}}{2\pi} \left| \frac{-ig}{\left[\frac{\gamma_{SP} + \gamma_X}{4} + \frac{i(\omega_X - \omega_{SP})}{2} - i(\omega - \omega_{SP}) \right]^2 + g'^2} \right|^2, \quad (6)$$

$$PL_X(\omega) = \frac{\gamma_X}{2\pi} \left| \frac{\frac{\gamma_{SP}}{2} - i(\omega - \omega_{SP})}{\left[\frac{\gamma_{SP} + \gamma_X}{4} + \frac{i(\omega_X - \omega_{SP})}{2} - i(\omega - \omega_{SP}) \right]^2 + g'^2} \right|^2, \quad (7)$$

其中, $S(\omega)$ 表示散射光强度; $PL_{SP}(\omega)$ 和 $PL_X(\omega)$ 分别表示从表面等离子激元和激子发出的荧光强度; ω_X 和 γ_X 分别表示激子的角频率和跃迁速率; ω_{SP} 和 γ_{SP} 分别表示表面等离子激元的角频率和跃迁速率; g 表示表面等离子激元和激子的耦合强度;

$$g' = \sqrt{g^2 + (\omega_X/2 - \omega_{SP}/2)^2 - (\gamma_{SP}/4 - \gamma_X/4)^2}.$$

需要注意的是, 为了统一定义, 本文给出的 $S(\omega)$ 表达式与原始文献 [11] 不同, 这是因为在原始文献中, g 是这里定义的 2 倍 [13,14].

利用 (5) 式和 (6) 或 (7) 式, 可以对单个耦合体系的散射光谱和光致发光谱进行拟合, 得到对应体系的耦合强度值. 需要注意的是, 这里得到的耦合强度值是单一结构的值, 与利用哈密顿量本征值拟合所得的平均耦合强度是不同的.

另外, 为了区分强耦合现象与 Fano 共振、激子/腔诱导透明等, 一般将拉比劈裂超过激子和腔模式的损耗平均值作为发生强耦合的判据, 即 $\Omega \geq (\gamma_X + \gamma_{SP})/2$.

3 不同等离子激元纳米结构与量子发光体的强耦合

本节介绍近些年来利用单个等离子激元纳米颗粒和纳米间隙结构与 J-聚体、染料分子、二维材料、量子点等量子发光体实现强耦合的一系列工作. 其中, 单个金属纳米颗粒包括纳米棒、纳米片、纳米

双锥体、纳米盘、纳米环 [15] 等, 纳米间隙结构包括纳米颗粒二聚体、金属衬底上的单个金属纳米颗粒 (nanoparticle-on-mirror, NPoM)、铝纳米盘-绝缘体-铝纳米盘 [16]、裂缝结构金探针 [17] 等. 由于等离子激元模式超小的模式体积, 部分工作甚至实现了单个激子的强耦合. 需要指出的是, 这些工作中有些并不严格满足拉比劈裂大于平均损耗的强耦合判据.

3.1 单个金属纳米颗粒与量子发光体的强耦合

单个金属纳米棒支持横向和纵向两种表面等离子激元共振模式, 其中纵向模式的共振波长近似线性依赖于纳米棒的长径比. 2013 年, Zengin 等 [18] 研究了单个银纳米棒与 J-聚体的强耦合现象. 当激发光偏振平行于纳米棒的长轴时, 激发纵向等离子激元模式, 暗场散射光谱强度最强, 并出现了光谱劈裂现象. 为了证实该现象不是来自于简单的增强吸收过程, 他们测量了单颗粒的消光谱, 发现消光谱上也出现了光谱劈裂, 且 J-聚体的吸收波长处并没有出现代表增强吸收的峰. 2017 年, Zheng 等 [19] 研究了单个银纳米棒与单层 WSe₂ 的强耦合. 实验上通过机械剥离的方法将单层 WSe₂ 转移到 Si/SiO₂ 基底上, 然后将化学合成的银纳米棒旋涂到二维材料表面 (图 1(a) 左上). 他们研究了银纳米棒第 3 阶纵向表面等离子激元模式 (图 1(a) 左上, 插图) 与激子的相互作用, 并通过沉积不同厚度的氧化铝薄膜对表面等离子激元的共振能量进行调控. 图 1(a)

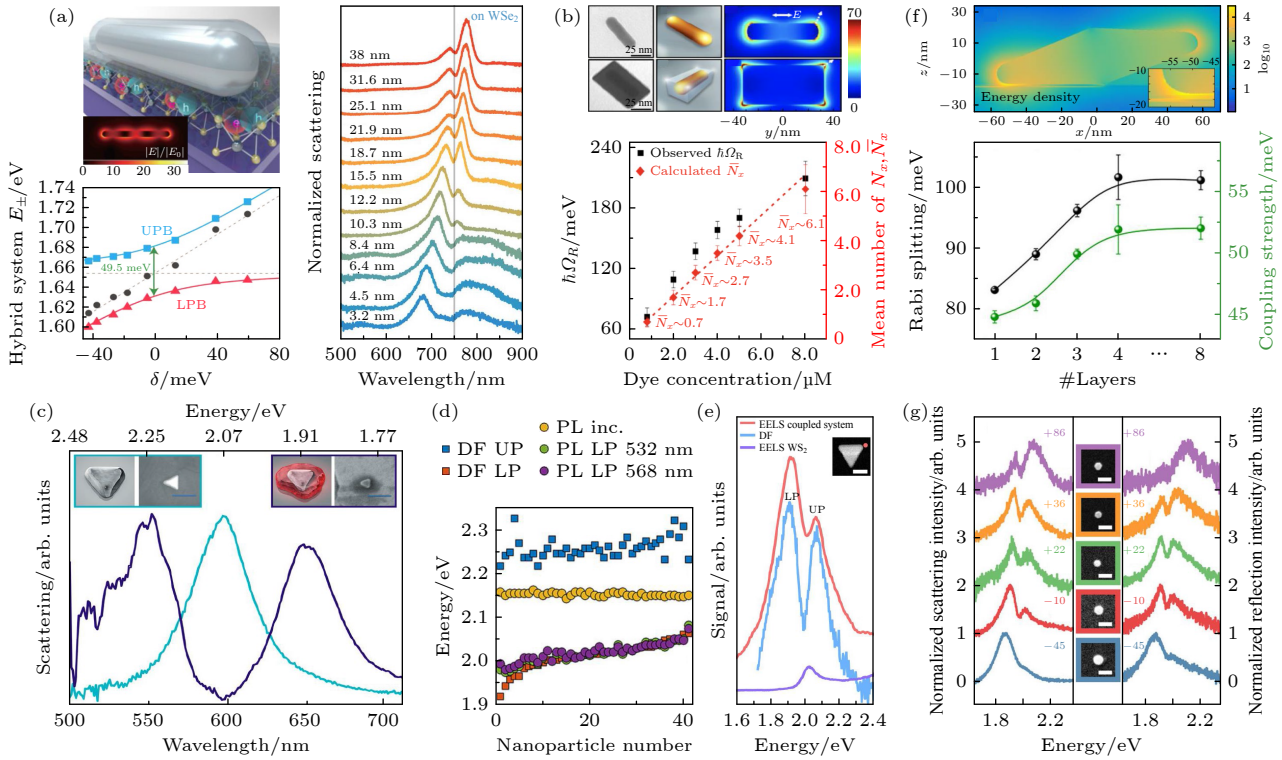


图 1 单个金属纳米颗粒与量子发光体的强耦合 (a), (b) 单个纳米棒与量子发光体的强耦合, (a) 左上图为单个银纳米棒在单层 WSe_2 上的示意图, 插图展示了银纳米棒上第 3 阶等离激元模式电场分布的计算结果, 右图为银纳米棒- WSe_2 耦合体系随氧化铝薄膜厚度增加的暗场散射光谱, 左下图为极化激元的色散曲线, 实线表示拟合结果^[19]; (b) 上图为金纳米棒和 $\text{Au}@Ag$ 长方体纳米棒的透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 图像、示意图以及纵向等离激元模式电场分布的计算结果, 下图为 $\text{Au}@Ag$ 长方体纳米棒与 J-聚体耦合体系拉比劈裂的测量值及平均激子数目的计算值随分子浓度的变化关系^[23]; (c)–(e) 单个纳米片与量子发光体的强耦合, (c) 银纳米片 (青色) 以及银纳米片与 J-聚体耦合体系 (蓝色) 的暗场散射光谱^[30]; (d) 银纳米片与 J-聚体耦合体系的暗场散射光谱和荧光光谱 (分别通过 532 和 568 nm 的激光激发) 的峰位^[31]; (e) 银纳米片-六层 WS_2 耦合体系的暗场散射光谱及对应的 EELS 谱^[32]; (f) 单个纳米双锥体与量子发光体的强耦合, 上图为金纳米双锥体在单层 WSe_2 上的能量密度分布, 插图尖端附近的放大图, 下图为拉比劈裂值和耦合强度随 WSe_2 层数的变化关系^[35]; (g) 5 个不同金纳米盘-单层 WS_2 耦合体系的散射光谱和反射光谱^[37]

Fig. 1. Strong coupling of single metal nanoparticles and quantum emitters: (a), (b) Single nanorods strongly coupled with quantum emitters. (a) Left-top panel shows the schematic of a single Ag nanorod on monolayer WSe_2 . The inset indicates the calculated electric field distribution of the 3rd order plasmon mode of a Ag nanorod. Right panel shows a set of scattering spectra of Ag nanorod- WSe_2 coupled system with increasing alumina thickness. Left-bottom panel shows the dispersion of plexcitons. The solid lines are the fitting results^[19]. (b) Top panel shows transmission electron microscopy (TEM) images, schematics and calculated electric field distributions of Au nanorod and $\text{Au}@Ag$ cuboid, respectively. Bottom panel shows the statistics of the Rabi splitting measured for individual coupled systems and the corresponding calculated mean exciton numbers for each dye concentration^[23]. (c)–(e) Single nanoprisms strongly coupled with quantum emitters. (c) Dark-field scattering spectra of a Ag nanoprism (cyan) and a coupled system of Ag nanoprism and J-aggregates (blue)^[30]. (d) Correlations between the peaks of dark-field scattering spectra and photoluminescence spectra of the coupled system of Ag nanoprism and J-aggregates^[31]. (e) Correlated dark-field scattering spectrum and EELS spectrum for the coupled system of Ag nanoprism and six-layer WS_2 ^[32]. (f) Single bipyramids strongly coupled with quantum emitters. Top panel shows the energy density cross-section of a Au bipyramid on top of WSe_2 monolayer. The inset shows the enlarged view around the tip. Bottom panel shows the Rabi splitting and coupling strength as a function of the number of WSe_2 layers^[35]. (g) Experimental scattering and reflection spectra for five different individual Au nanodisk-monolayer WS_2 coupled systems^[37].

中的右图给出了随着氧化铝薄膜厚度增加的一系列暗场散射光谱. 所有光谱上都出现了明显的劈裂现象, 劈裂所得的两个峰分别对应于高能量和低能量的极化激元态. 随着氧化铝厚度的增加, 对应于较高能量极化激元态的峰逐渐红移而趋近激子态能量, 其强度逐渐减小; 对应于较低能量极化激元

态的峰逐渐红移而远离激子态能量, 其强度逐渐增大. 提取不同氧化铝厚度对应的极化激元能量, 可获得极化激元能量相对失谐量的变化关系 (图 1(a) 左下, 红色和蓝色散点). 利用 (4) 式所示哈密顿量的本征值拟合该色散关系 (图 1(a) 左下, 实线), 得到该体系的平均拉比劈裂值约为 49.5 meV (不

严格满足强耦合判据). 相比于银纳米棒, 金纳米棒能量损耗更高, 但是拥有不易被氧化的稳定性, 也被广泛应用于强耦合的研究中^[20–22].

不同于传统的胶囊状纳米棒, Liu 等^[23]利用 Ag 纳米壳层包裹 Au 纳米棒构造了一种新型的 Au@Ag 长方体纳米棒. 与传统胶囊状纳米棒相比, 长方体纳米棒所支持的电场更加集中分布在其尖角附近, 极大地减小了表面等离激元的模式体积(图 1(b) 上). 计算结果表明, 金纳米棒的模式体积从约 6585 nm³ 减小到了约 71 nm³. 电场被高度压缩到每个尖角附近约 1 nm 的区域内, 使得激子与纳米棒之间的耦合强度随距离增加急剧下降, 为实现单个激子和单个等离激元结构的强耦合提供了可能. 图 1(b) 中的下图给出了不同分子浓度对应的拉比劈裂测量值以及平均激子数的计算值. 计算结果表明, 随着分子浓度降低, 平均激子数目从约 6.1 减少到约 0.7, 这表明在单激子水平上实现了拉比劈裂(单激子情况不严格满足强耦合判据).

金属纳米三角片作为一种常见的等离激元纳米结构, 近些年来也被广泛应用于与激子的强耦合研究中^[24–29]. Wersäll 等^[30]利用银纳米三角片与 J-聚体构造出强耦合体系, 在暗场散射光谱上观察到高达 400 meV 的拉比劈裂(图 1(c)), 并在低温条件下的荧光光谱上观测到光谱劈裂现象. 在另一篇工作中, 他们在 77 K 低温下研究了银纳米片与 J-聚体耦合体系的荧光光谱与对应的暗场散射光谱^[31]. 实验上分别利用 532 和 568 nm 的激光激发耦合体系的荧光, 并从荧光光谱上将较高能量的峰值和较低能量的峰值提取出来与散射光谱的峰值进行对比(图 1(d)). 实验结果表明, 较低能量的荧光发射峰(绿色和紫色圆点)几乎与暗场散射光谱中相应的低能量极化激元峰(红色方块)重叠, 说明较低能量的荧光发射峰来自较低能量极化激元发射. 而较高能量的荧光发射峰(橙色圆点)接近激子本身的发射峰, 与暗场散射光谱中相应的高能量极化激元峰(蓝色方块)无关. 2019 年, Yankovich 等^[32]利用扫描透射电子显微镜, 通过电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy, EELS)观测到了银纳米三角片-WS₂ 耦合体系的光谱劈裂. 他们通过机械剥离的方法将单层或多层 WS₂ 转移到约 20 nm 厚的 Si₃N₄ 薄膜上, 然后将化学合成的银纳米三角片滴在样品上. 图 1(e) 为银纳米三角片-六层 WS₂ 耦合体系的暗场散射光谱及对应的

EELS 谱. 结果显示, 不同测量手段得到的光谱劈裂现象一致. 类似体系的研究工作还包括银纳米片、激子和带电激子在低温下的三振子强耦合^[33], 银纳米片、单层 WS₂ 和 J-聚体三振子强耦合^[34].

不同于纳米棒和纳米片, 当把纳米双锥体放置在衬底上时, 一般只有一个尖端与衬底接触, 该端具有更大的电磁场增强(图 1(f) 上). Stührenberg 等^[35]研究了单个金纳米双锥体与单层及多层 WSe₂ 在室温下的强耦合现象. 在 WSe₂ 层数较小时, 耦合体系的拉比劈裂及耦合强度随层数的增加而增大(图 1(f) 下). 当层数为 4 时, 接近饱和, 这是因为下层的 WSe₂ 远离纳米天线的电场, 其耦合强度随着层数增加而减小. 类似的体系还包括金纳米双锥体与单层 MoS₂ 的强耦合^[36].

2019 年, Geisler 等^[37]研究了单个金纳米盘与单层和多层 WS₂ 在室温下的强耦合. 随着金纳米盘直径的减小, 表面等离激元的共振频率蓝移. 他们在不同直径的金纳米盘与单层 WS₂ 耦合体系的散射光谱和反射光谱上观测到了拉比劈裂现象(图 1(g)), 实验上测得的金纳米盘-单层 WS₂ 体系的拉比劈裂约为 108 meV. 当金纳米盘与七层 WS₂ 耦合时, 拉比劈裂约为 175 meV, 相比单层耦合体系增加了 62%. 虽然表面等离激元的模式体积随着纳米盘直径的减小而减小, 使耦合强度增大, 但纳米盘直径的减小也意味着耦合激子数目的减少, 从而使耦合强度减小. 该工作中并没有发现耦合强度随纳米盘直径变化的明显趋势.

3.2 金属纳米颗粒二聚体与量子发光体的强耦合

金属纳米颗粒二聚体的纳米间隙中局域电磁场被极大地增强, 足以实现单分子灵敏度的表面增强拉曼光谱测量^[38,39], 该效应是表面等离激元众多应用的基础. 早在 2013 年, Schlather 等^[40]就研究了单个金纳米盘二聚体与 J-聚体分子的强耦合. 实验上采用直径分别为 60, 70, 85, 100 和 115 nm 的金纳米盘, 固定其间隙尺寸为 15 nm. 当收集偏振平行于二聚体长轴时, 在散射光谱上可以看到明显的光谱劈裂现象, 拉比劈裂值约为 230 meV(图 2(a)).

Roller 等^[41]利用 DNA 折纸技术将两个金纳米颗粒组装成间隙约为 5 nm 的二聚体结构, 该结构与 J-聚体耦合体系的暗场散射光谱出现劈裂现

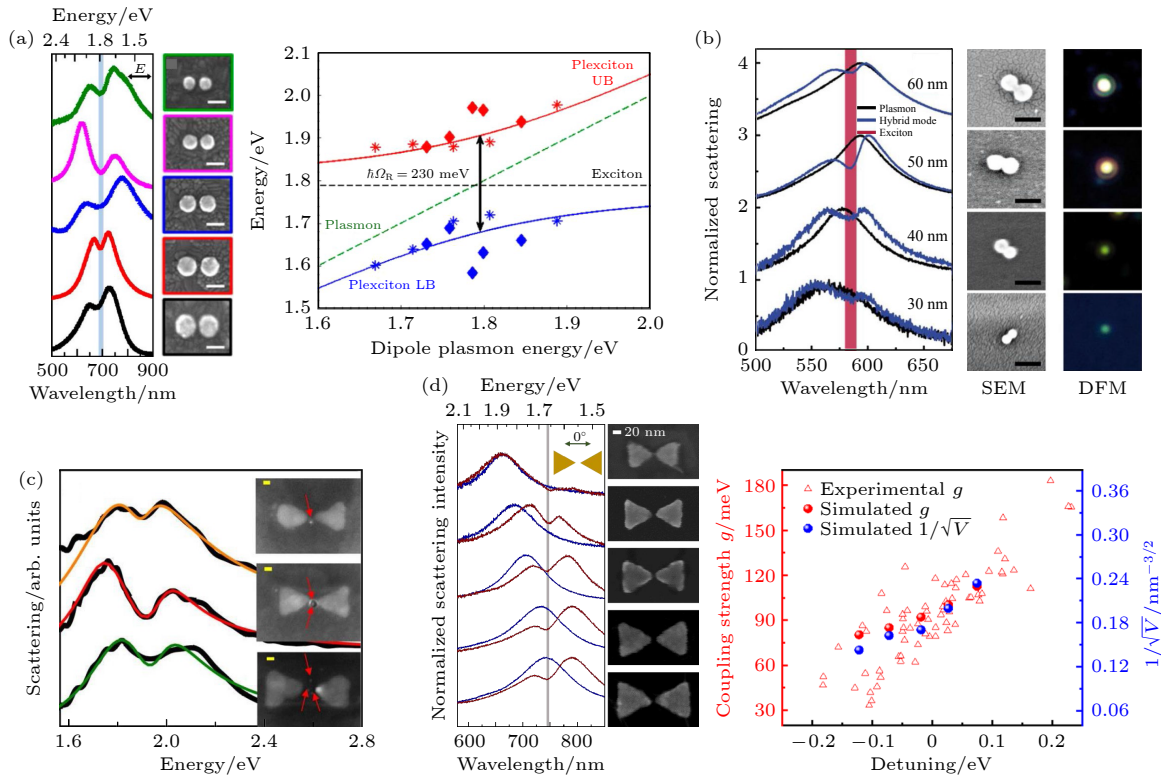


图 2 单个等离子激元二聚体与量子发光体的强耦合 (a) 左图为金纳米盘二聚体和 J-聚体耦合体系的散射光谱及对应尺寸的金纳米盘二聚体的扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 图, 比例尺是 100 nm, 右图为该耦合体系中极化激元的色散曲线^[40]; (b) 金纳米颗粒二聚体 (黑色) 及其与 J-聚体耦合体系 (蓝色) 的散射光谱及相应的 SEM 和暗场显微镜图, 比例尺是 100 nm^[41]; (c) 间隙中分别有 1, 2 和 3 个量子点的银纳米蝴蝶结结构的散射光谱及相应的 SEM 图, 比例尺是 20 nm^[44]; (d) 左图为金纳米蝴蝶结 (蓝色) 及覆盖有单层 WSe₂ 的同一纳米蝴蝶结结构 (红色) 的暗场散射光谱和相应的 SEM 图, 右图为耦合强度 g 的实验值、模拟值和 $1/\sqrt{V}$ 的模拟值随失谐量的变化关系^[46]

Fig. 2. Strong coupling of single plasmonic dimers and quantum emitters: (a) Left panel shows the scattering spectra of Au nanodisk dimers coupled with J-aggregates and the corresponding scanning electron microscopy (SEM) images of bare Au nanodisk dimers with the same sizes. The scale bars are 100 nm. Right panel shows the dispersion of plexcitons for this system^[40]. (b) Scattering spectra of nanoparticle dimers with (blue) and without (black) J-aggregates, as well as the corresponding SEM and dark-field microscopy images^[41]. The scale bars are 100 nm. (c) Scattering spectra of Ag nanobowties with one, two and three quantum dots in the gap and the corresponding SEM images. The scale bars are 20 nm^[44]. (d) Left panel shows the scattering spectra of bare Au nanobowties (blue) and the same nanobowties coated with WSe₂ monolayers (red), as well as the corresponding SEM images of the hybrid systems. Right panel shows the experimental and simulated coupling strength g and simulated $1/\sqrt{V}$ as a function of detuning^[46].

象 (图 2(b)), 表明纳米颗粒二聚体与激子强耦合的发生. 2020 年, Luo 等^[42] 利用化学键合的方法组装了金纳米颗粒-量子点-金纳米颗粒结构, 在暗场散射光谱和荧光光谱上观察到了劈裂现象. Heintz 等^[43] 报道了利用 DNA 双链自组装技术构成的金纳米颗粒二聚体与 ATTO647N 分子的强耦合体系. 由于颗粒间的静电排斥, 通过调整局部离子强度, 可以将二聚体间隙减小到 2 nm 以下.

Haran 课题组发表了一系列关于银纳米蝴蝶结结构与量子点强耦合的相关工作. 2016 年, 该研究组的 Santhosh 等^[44] 报道了单个银纳米蝴蝶结与单个量子点的强耦合. 当激发偏振平行于纳米蝴

蝶结长轴时, 散射光谱上呈现出明显的劈裂现象; 而当激发偏振逐渐旋转至垂直于纳米蝴蝶结长轴时, 散射光谱上的劈裂现象逐渐消失. 随着纳米间隙中量子点数量的增加, 散射光谱上的劈裂增大 (图 2(c)). 当只有单个量子点时, 耦合强度的最大值为 120 meV, 并不严格满足强耦合判据. 2021 年, 该研究组的 Gupta 等^[45] 在类似的体系中同时观测到了散射光谱和荧光光谱上的光谱劈裂现象. 在量子点与纳米蝴蝶结的耦合体系中, 耦合强度会受到二者相对位置的影响. 量子点放置位置的不确定性, 大大增加了研究耦合强度随蝴蝶结尺寸变化的难度. Yan 和 Wei^[46] 研究了金纳米蝴蝶结结构与单

层 WSe_2 的强耦合, 其暗场散射光谱及 SEM 图如图 2(d) 的左图所示. 在该体系中, 单层 WSe_2 中的激子分布均匀, 且纳米间隙附近的激子在强耦合中起主要作用, 耦合强度的变化主要来自于金纳米蝴蝶结的尺寸差异. 保持纳米蝴蝶结的间隙为 10 nm, 随着尺寸的减小, 模式体积逐渐减小, 耦合强度逐渐增大 (图 2(d) 右), 与 (1) 式的结论是一致的. 前文提及的强耦合体系, 研究的都是等离激元纳米结构的亮模式与激子的相互作用. Bitton 等 [47] 利用 EELS 研究了银纳米蝴蝶结的亮模式与暗模式分别与量子点激子发生强耦合的现象.

3.3 金属衬底上的单个金属纳米颗粒与量子发光体的强耦合

NPoM 结构可以看作是纳米颗粒和其镜像组成的二聚体, 拥有高度局域的间隙等离激元模式 [48]. 相比于纳米颗粒二聚体结构, NPoM 结构制备工艺简单, 并且易于得到纳米尺度甚至亚纳米尺度的间隙. 通过改变金属纳米颗粒的大小或者纳米颗粒与金属衬底间介质层的厚度, 可以精确地调控间隙等离激元模式的共振能量. 下面根据组成 NPoM 体系的纳米颗粒的不同, 分类介绍 NPoM 结构与量子发光体的强耦合, 主要介绍球状、立方体状和片状金属纳米颗粒以及金属纳米探针与金属薄膜形成的 NPoM 结构在强耦合中的应用.

在 2016 年, Chikkaraddy 等 [49] 第 1 次在实验上实现了 NPoM 与单个染料分子的强耦合. 利用主客体化学, 他们将亚甲基蓝染料分子放置在七元瓜环分子形成的南瓜状笼中, 有效地避免了染料分子的聚合. 并且, 利用该手段可以将染料分子的电偶极矩方向固定在垂直于金膜的方向, 与 NPoM 体系所支持的间隙等离激元电场方向一致. 由 (1) 式可知, 电偶极矩和电场方向的一致性可以在最大程度上增大耦合强度. 由瓜环结构大小决定的球状金纳米颗粒与金膜间的间隙仅为 0.9 nm, 计算结果表明该体系支持亚 50 nm^3 的超小模式体积. 染料分子的单分散性、电偶极矩与电场方向的一致性以及超小的模式体积使单分子强耦合的实现成为可能, 其拉比劈裂值为 80—95 meV (不严格满足强耦合判据). 2019 年, Ojambati 等 [50] 利用 DNA 折纸技术将 Atto647 分子放置在 NPoM 的间隙中, 得到了类似的单分子强耦合体系. 该体系中的间隙为 4.5 nm, 模式体积约为 65 nm^3 . 他们利用 120 fs 的脉冲激光激发样品, 发现荧光强度随

激光功率呈振荡变化, 反映了强耦合体系的拉比振荡现象.

2018 年, Leng 等 [13] 利用分子修饰将 CdSe/CdS 量子点和准球状金纳米颗粒连接起来, 然后将金纳米颗粒滴涂在银膜上, 得到了单量子点与 NPoM 的强耦合体系 (图 3(a) 上). 他们同时在散射光谱和荧光光谱上观测到了光谱劈裂现象 (图 3(a) 下). 利用 (5) 式对散射光谱进行拟合, 再将拟合参数代入 (6) 式得到荧光光谱的计算结果. 他们发现计算得到的荧光光谱劈裂明显比实验结果小, 这可能是由计算方法的过度简化造成的, 这也表明更精确的理论计算方法亟需发展. 另外, 2020 年, Katzen 等 [51] 将石墨烯放置在 NPoM 结构的间隙中, 利用间隙中的强电场引起的高温碳化石墨烯, 在间隙中形成碳量子点, 巧妙地得到了 NPoM 结构与碳量子点的强耦合体系.

Kleemann 等 [52] 将 12 层 WSe_2 嵌入球状纳米颗粒与金膜的纳米间隙中, 在暗场散射光谱中观察到了拉比劈裂现象, 同时发现荧光光谱中的低能峰与暗场散射光谱的低能峰符合得很好. 不同于只有面内激子的单层 WSe_2 , 多层 WSe_2 面外朝向的激子比重增加至 25%, 容易与电场方向主要为面外方向的间隙等离激元实现强耦合. 事实上, 尽管间隙等离激元的面内电场强度较小, 但这只是和面外电场相比较而言. 2021 年, Liu 等 [53] 在类似的体系中观测到了单层 MoS_2 和 NPoM 的强耦合现象, 拉比劈裂值约为 130 meV. 在该强耦合体系中, 他们观察到了声子散射的谷依赖现象. 类似的工作还包括 Ga 纳米球与金膜组成的 NPoM 结构和单层 WS_2 的强耦合体系 [54].

除了球状纳米颗粒, 纳米立方体和纳米片也常被用于构造 NPoM 结构. Chen 等 [55] 利用金纳米立方体和金膜构造的 NPoM 结构与染料分子 J-聚体实现了强耦合 (图 3(b) 上). 该研究表明, 两个极化激元态对应的散射光具有不同的远场分布 (图 3(b) 下). Han 等 [56] 利用银纳米立方体和银膜构建了等离激元纳米腔, 将氧化铝隔离层和单层 WS_2 嵌在间隙中. 实验上固定氧化铝隔离层厚度约为 7 nm, 通过改变银纳米立方体的尺寸 (65—95 nm) 来调控等离激元模式的能量. 通过测量耦合体系的散射光谱获得相应极化激元的能量, 该体系的平均拉比劈裂值约为 145 meV. 类似体系还包括银纳米立方体和银膜构成的 NPoM 与染料分子的强耦合体系 [57], 以及银纳米立方体和金膜构成的 NPoM 与

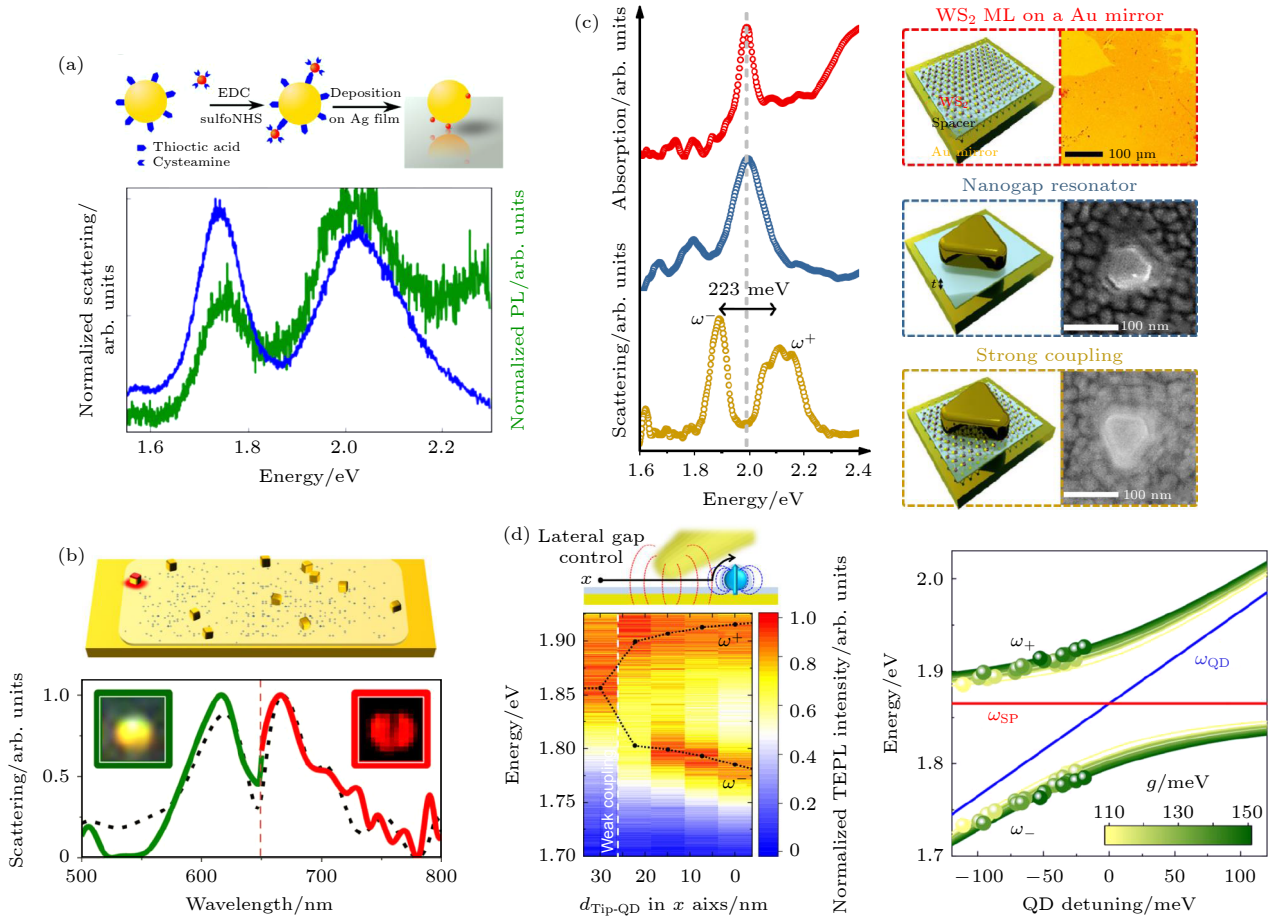


图3 单个NPoM结构与量子发光体的强耦合 (a) 单个CdSe/CdS量子点位于准球状金纳米颗粒和银膜间隙中的耦合体系的制备过程示意图(上)及其暗场散射光谱和荧光光谱(下)^[13]; (b) 金纳米立方体和金膜的间隙中放入J-聚体的示意图(上)及散射光谱(下), 插图分别表示通过650 nm短通(绿色)和长通(红色)滤波片的远场散射图像^[55]; (c) 单层WS₂、金纳米片放置在金膜上的结构及单层WS₂与NPoM耦合体系对应的光谱、结构示意图以及光学或者SEM图像^[60]; (d) 左图为金针尖-量子点的横向距离从30 nm缩减到0所对应的荧光光谱, 右图为由不同量子点的荧光光谱获得的极化激元能量相对失谐量的变化关系^[61]

Fig. 3. Strong coupling of single NPoM structures and quantum emitters: (a) Sketch of the assembly process for the coupled system of a single CdSe/CdS quantum dot located in the nanogap between a quasi-spherical Au nanoparticle and Ag film (top) as well as the scattering and photoluminescence spectra of the coupled system (bottom)^[13]. (b) Schematic (top) and scattering spectrum (bottom) of a Au nanocube on Au film with J-aggregates in the gap. The insets show the far-field scattering images collected through short-pass (green) and long-pass (red) filters, respectively^[55]. (c) Spectra, schematics and optical or SEM images of monolayer WS₂ on Au film, NPoM structure composed of a Au nanoprism and Au film, and monolayer WS₂-NPoM coupled system, respectively^[60]. (d) Left panel shows the photoluminescence spectra as the lateral distances between the Au tip and quantum dot are varied from 30 to 0 nm. Right panel shows the plexciton energies as a function of detuning extracted from the photoluminescence spectra of different quantum dots^[61].

单层 MoS₂^[58] 或 WSe₂^[59] 的强耦合体系. 2020年, Qin等^[60] 利用金纳米片与金膜构造的等离激元纳米腔与单层 WS₂ 实现了强耦合(图3(c)). 通过改变隔离层的厚度可以调节耦合强度. 当隔离层厚度为1 nm时, 根据实验测得的平均耦合强度计算所得的有效激子数约为4; 当隔离层厚度增加为3 nm时, 计算得到的有效激子数约为2, 接近单激子水平(隔离层厚度为3 nm时不严格满足强耦合判据).

金属针尖与金属膜构成的纳米腔也可以视为

NPoM结构, 并且基于扫描探针显微技术, 可以实现对纳米间隙的精确控制. Park等^[61] 利用金针尖与金膜构建的纳米腔实现了与单个量子点的强耦合, 在荧光光谱上观测到了拉比劈裂现象. 精确控制针尖从相对金膜的水平方向(图3(d)左)和垂直方向接近量子点, 耦合强度随着针尖和量子点间距的减小而增大, 实现了从弱耦合到强耦合的转变. 利用(7)式拟合不同量子点强耦合体系的荧光光谱, 得到耦合强度值为107—152 meV(图3(d)右, 圆点); 将对应拟合参数代入(4)式并求解本征值,

可以获得对应不同耦合强度的极化激元色散曲线(图 3(d) 右, 曲线). 他们认为耦合强度的不同主要来源于量子点电偶极矩方向的随机性, 而量子点激子能量的不同是由量子点的尺寸和形状差异造成的.

4 动态可调的强耦合体系

利用热、电、光等方式, 可以改变量子发光体中激子的能量、振子强度和激子种类, 或者表面等

离激元模式等, 从而改变耦合体系中表面等离激元和激子的失谐量、耦合强度、耦合振子数目等. 下面将从热、电和光三方面分别介绍强耦合的动态调控.

在不同温度下, 量子发光体的激子会表现出不同的性质, 单晶结构的过渡金属硫属化合物二维材料的激子随温度的变化尤为明显. 相较于电调控, 热调控不需要在强耦合体系中引入精密的电极结构; 相较于光调控, 热调控不需要特别注意样品的

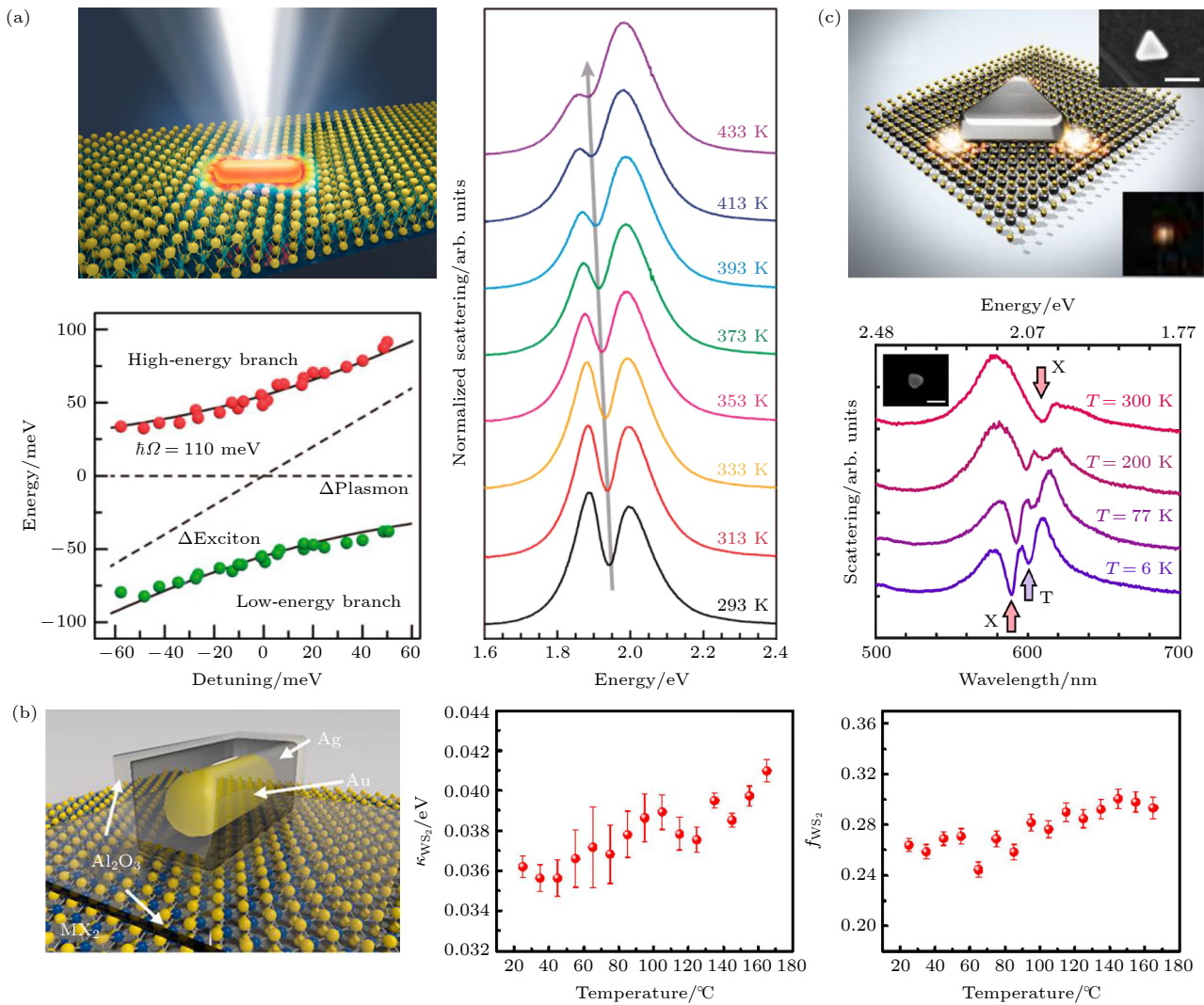


图 4 强耦合体系的热调控 (a) 单个金纳米棒与单层 WS₂ 强耦合体系的示意图 (左上)、不同温度下的暗场散射光谱 (右) 和耦合体系散射光谱峰位相对失谐量的关系图 (左下)^[20]; (b) 单个 Au@Ag 纳米长方体置于单层过渡金属硫属化合物之上的示意图 (左), 单个 Au@Ag 纳米长方体与单层 WS₂ 的耦合强度 (中) 及单层 WS₂ 的振子强度 (右) 随温度的变化^[14]; (c) 单个银纳米片与单层 WS₂ 强耦合体系的示意图 (上) 及不同温度下的暗场散射光谱 (下)^[33]

Fig. 4. Active tuning of strongly coupled systems by heat: (a) Sketch (left-top), temperature dependent scattering spectra (right) and the extracted peak energies of the scattering spectra as a function of detuning (left-bottom) for a Au nanorod strongly coupled with monolayer WS₂^[20]. (b) Sketch of a Au@Ag nanocuboid on top of monolayer transition metal dichalcogenides (left), temperature dependent coupling strength between a Au@Ag nanocuboid and monolayer WS₂ (middle) and temperature dependent oscillator strength for monolayer WS₂ (right)^[14]. (c) Sketch (top) and temperature dependent scattering spectra (bottom) for a Ag nanoprism strongly coupled with monolayer WS₂^[33].

光漂白, 可重复性优越. 热调控是目前报道最多的调控手段.

2017年, 中山大学的 Wen 等^[20]研究了单个金纳米棒与单层 WS₂ 的强耦合体系, 如图 4(a) 中的左上图所示. 当温度从 293 K 增加到 433 K 时, 单层 WS₂ 的激子峰逐渐红移, 而金纳米棒共振峰的移动可以忽略, 从而导致耦合体系的暗场散射光谱中谷的位置相应红移 (图 4(a) 右). 以激子态与表面等离激元共振峰能量之差作为失谐量, 可以清晰地看到极化激元态随失谐量的反交叉现象 (图 4(a) 左下), 拉比劈裂值达 110 meV. 2019年, 香港理工大学的 Lo 等^[14]研究了类似温度变化区间中单个 Au@Ag 纳米长方体和单层 WS₂ 及单层 MoS₂ 的耦合体系 (不严格满足强耦合判据) (图 4(b) 左). 他们发现在 25—165 °C 之间, 单层 WS₂ 激子与表面等离激元的耦合强度随着温度升高而增大 (图 4(b) 中). 差分反射谱测量结果表明, 单层 WS₂ 激子态峰位随着温度升高发生红移, 并且激子的振子强度逐渐变大 (图 4(b) 右). 对于单层 MoS₂, 激子态的振子强度及激子和表面等离激元的耦合强度都随温度升高而降低, 与 WS₂ 的实

验结果相反. 他们认为, 这是由单层 WS₂ 和单层 MoS₂ 的亮激子的粒子数分布随温度的不同变化导致的.

上述两个工作主要研究了高于室温的单层过渡金属硫属化合物与单个金属纳米颗粒的强耦合随温度的改变. 随着温度降到室温以下, 单层过渡金属硫属化合物的带电激子强度会逐渐增大. 2018年, 瑞典查尔姆斯理工大学 Shengai 研究组的 Cuadra 等^[33]研究了单个银纳米片与单层 WS₂ 的耦合体系 (图 4(c) 上), 发现随着温度从 300 K 降到 6 K, 耦合体系逐渐从双振子耦合变成三振子耦合. 在暗场散射光谱中表现为从只有一个对应于中性激子的谷的谱形, 逐渐变成有两个分别对应于中性激子和带电激子的谷的谱形 (图 4(c) 下).

在低温下, 单层过渡金属硫属化合物的中性激子和带电激子都可以被探测到. 通过栅压调控中性激子和带电激子的比重, 便可以对强耦合现象进行动态调控. 2020年, Shengai 研究组的 Munkhbat 等^[24]对单个银纳米片与单层 WS₂ 耦合体系的电调控进行了研究 (图 5(a) 左). 在 77 K 温度、无栅压的情况下, 单个银纳米三角片和耦合体系的暗场

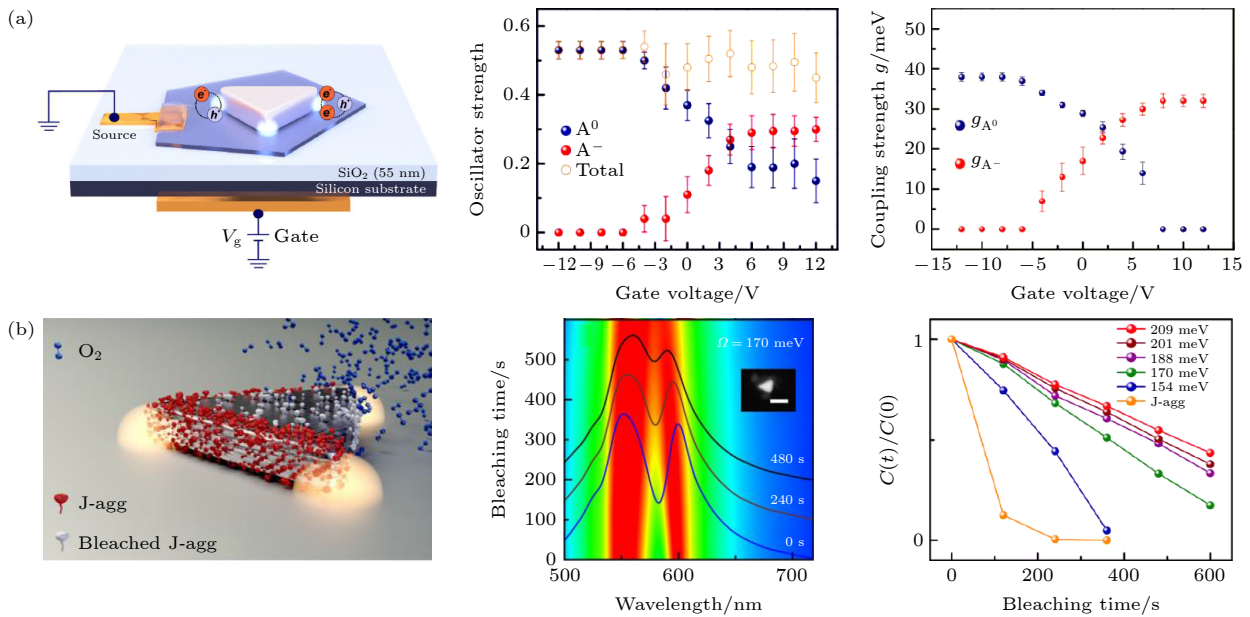


图 5 强耦合体系的电调控和光调控 (a) 背栅压调控单个银纳米片与单层 WS₂ 强耦合的示意图 (左), 该体系在 77 K 温度下激子的振子强度 (中) 及表面等离激元-激子耦合强度 (右) 随背栅压的变化^[24]; (b) 利用光漂白作用调控单个银纳米片与 J-聚体强耦合的示意图 (左), 该体系在不同光照时间下的散射光谱 (中) 及活性分子相对浓度随光照时间的变化 (右)^[28]

Fig. 5. Active tuning of strongly coupled systems by electrical and optical means: (a) Sketch of a single Ag nanoprism strongly coupled with monolayer WS₂ under back gating (left), and exciton oscillator strength (middle) and plasmon-exciton coupling strength (right) of the system under different gate voltages at 77 K^[24]. (b) Sketch of strongly coupled Ag nanoprism and J-aggregates (left), scattering spectra of the coupled system for different irradiation time (middle) and relative change in the concentration of active molecules as a function of irradiation time (right)^[28].

散射光谱与 Cuadra 等^[33]的实验结果是一致的. 当栅压从 12 V 到 -12 V 变化时, 由于静电掺杂效应, 二维材料中的电子浓度逐渐减小, 负电性的带电激子在大约 -6 V 时消失. 中性激子、带电激子及总激子的振子强度随偏压的变化如图 5(a) 中的中图所示. 相应地, 耦合体系的暗场散射光谱可以分成 3 类: 高负向偏压时几乎只有中性激子和表面等离子激元发生耦合; 高正向偏压时主要是带电激子和表面等离子激元发生耦合; 当栅压在前两者之间时, 中性激子、带电激子和表面等离子激元形成三振子耦合体系. 通过对暗场散射光谱进行拟合, 发现两种激子与表面等离子激元的耦合强度随栅压的变化规律 (图 5(a) 右) 与振子强度的变化规律 (图 5(a) 中) 是一致的. 另外, 他们发现, 即使当温度升到室温, 不管是在真空中, 还是在常压下, 都可以看到类似的现象. 不过在常温常压下, 由于带电激子不够稳定, 实验现象相对不够清晰. 中山大学的 Wen 等^[20]对常温常压下栅压调控单个金纳米棒和单层 WS₂ 强耦合现象进行了研究, 通过控制栅压在 0 和 -120 V 之间交替变化, 可以实现对耦合体系散射光谱中谷的强度以及低能极化激元峰位的可重复调制.

利用光可以改变激子能量或者改变参与耦合的激子数量, 从而实现对强耦合的调控. Groß 等^[17]通过激发光的强度调控单个 CdSeTe/ZnS 量子点的荧光峰位, 从而调控量子点相对于裂缝结构金探针的表面等离子激元共振的失谐量, 研究了该体系的强耦合现象. Shegai 研究组的 Munkhbat 等^[28]也研究了光照对强耦合的调控作用. 如图 5(b) 中的左图所示, 在单个银纳米片与 J-聚体的耦合体系中, 由于光漂白作用, 光照会导致漂白 J-聚体的增加, 从而减少参与耦合的 J-聚体激子数, 进而减小耦合强度. 因此, 随着漂白时间的增加, 拉比劈裂逐渐减小 (图 5(b) 中). 对于具有不同初始拉比劈裂值的耦合体系, 拉比劈裂的减小速率是不同的. 由 (1) 式可知, 拉比劈裂的大小与参与耦合的 J-聚体浓度的平方根成正比, 拉比劈裂的变化体现了参与耦合的 J-聚体浓度的变化. 图 5(b) 中的右图给出了 J-聚体相对浓度随光照时间的变化, 可以看出, 初始拉比劈裂值越大, 相对浓度变化越慢, 即光漂白速率越小, 并且耦合体系的光漂白速率都显著小于 J-聚体本身的光漂白速率. 该研究表明强耦合可以显著影响材料性质, 有效抑制有机分子的光

漂白现象.

5 总结和展望

本文综述了基于单个纳米颗粒和纳米间隙的不同等离子激元纳米结构体系与量子发光体的强耦合. 其中, 单个金属纳米颗粒与量子发光体的耦合体系相对容易制备, 但是其模式体积相对较大, 不利于强耦合的实现; 金属纳米颗粒二聚体的电场局域性高, 但制备较困难; NPoM 结构既拥有小的模式体积, 也相对容易制备, 但其间隙等离子激元模式的电场主要垂直于衬底的方向, 与面内激子的耦合较弱. 在各种量子发光体中, 染料分子和量子点的单分散性好, 可用于研究单个量子发光体与等离子激元纳米结构的强耦合; 量子点、J-聚体和过渡金属硫属化合物二维材料具有较大的电偶极矩, 有利于获得较大的耦合强度; 过渡金属硫属化合物二维材料的激子易调控, 并拥有谷自由度, 有利于研究动态可调及手性依赖的强耦合现象, 其亚纳米厚度也有利于构建量子发光体与超小等离子激元纳米间隙结构的强耦合体系. 另外, 对近些年开展的动态可调的强耦合研究进行了概述, 调控手段主要为热、电和光. 目前对更利于实际应用的电调控和光调控的研究还十分有限, 有待进一步深入地研究.

单个纳米光学腔与量子发光体的强耦合在单光子非线性、量子信息、抑制有机发色团的光漂白、极化激元化学、传感等领域有着重要的研究意义和应用前景. 其中, 极度依赖于单激子水平强耦合现象的单光子非线性、量子信息等尤其有吸引力. 目前, 已经在有限的体系中实现了单激子水平的强耦合或准强耦合. 但是, 其可重复性差、工艺复杂, 距离实际应用还有相当的距离. 其中一个技术难点是如何精确地组装单个量子发光体与单个纳米颗粒或纳米间隙结构. 在理论方面, 强耦合体系荧光光谱的精确计算方法还有待发展. 随着实验技术和理论研究的不断进步, 以及新材料和新结构体系的出现, 我们相信在该领域将会涌现出越来越多的优秀工作, 推动该领域的发展.

参考文献

- [1] Plumhof J D, Stöferle T, Mai L, Scherf U, Mahrt R F 2014 *Nat. Mater.* **13** 247
- [2] Lerario G, Fieramosca A, Barachati F, et al. 2017 *Nat. Phys.* **13** 837

- [3] Rodriguez S R K, Feist J, Verschuuren M A, Garcia Vidal F J, Gómez Rivas J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 166802
- [4] Kéna-Cohen S, Forrest S R 2010 *Nat. Photonics* **4** 371
- [5] Ramezani M, Halpin A, Fernández-Domínguez A I, Feist J, Rodriguez S R K, Garcia-Vidal F J, Gómez Rivas J 2017 *Optica* **4** 31
- [6] Birnbaum K M, Boca A, Miller R, Boozer A D, Northup T E, Kimble H J 2005 *Nature* **436** 87
- [7] Zasedatelev A V, Baranikov A V, Sannikov D, et al. 2021 *Nature* **597** 493
- [8] Sillanpää M A, Park J I, Simmonds R W 2007 *Nature* **449** 438
- [9] Wei H, Yan X H, Niu Y J, Li Q, Jia Z L, Xu H X 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2100889
- [10] Rudin S, Reinecke T L 1999 *Phys. Rev. B* **59** 10227
- [11] Wu X H, Gray S K, Pelton M 2010 *Opt. Express* **18** 23633
- [12] Cui G Q, Raymer M G 2006 *Phys. Rev. A* **73** 053807
- [13] Leng H X, Szychowski B, Daniel M C, Pelton M 2018 *Nat. Commun.* **9** 4012
- [14] Lo T W, Zhang Q, Qiu M, Guo X Y, Meng Y J, Zhu Y, Xiao J J, Jin W, Leung C W, Lei D Y 2019 *ACS Photonics* **6** 411
- [15] Li N, Han Z H, Huang Y M, Liang K, Wang X F, Wu F, Qi X Y, Shang Y X, Yu L, Ding B Q 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 7672
- [16] Li L, Wang L, Du C L, Guan Z Y, Xiang Y X, Wu W, Ren M X, Zhang X Z, Tang A W, Cai W, Xu J J 2020 *Nanoscale* **12** 3112
- [17] Groß H, Hamm J M, Tufarelli T, Hess O, Hecht B 2018 *Sci. Adv.* **4** eaar4906
- [18] Zengin G, Johansson G, Johansson P, Antosiewicz T J, Käll M, Shegai T 2013 *Sci. Rep.* **3** 3074
- [19] Zheng D, Zhang S P, Deng Q, Kang M, Nordlander P, Xu H X 2017 *Nano Lett.* **17** 3809
- [20] Wen J X, Wang H, Wang W L, Deng Z X, Zhuang C, Zhang Y, Liu F, She J C, Chen J, Chen H J, Deng S Z, Xu N S 2017 *Nano Lett.* **17** 4689
- [21] Wen J X, Wang H, Chen H J, Deng S Z, Xu N S 2018 *Chin. Phys. B* **27** 096101
- [22] Jiang Y Z, Wang H, Wen S Y, Chen H J, Deng S Z 2020 *ACS Nano* **14** 13841
- [23] Liu R M, Zhou Z K, Yu Y C, Zhang T W, Wang H, Liu G H, Wei Y M, Chen H J, Wang X H 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 237401
- [24] Munkhbat B, Baranov D G, Bisht A, Hoque M A, Karpiak B, Dash S P, Shegai T 2020 *ACS Nano* **14** 1196
- [25] Kato F, Minamimoto H, Nagasawa F, Yamamoto Y S, Itoh T, Murakoshi K 2018 *ACS Photonics* **5** 788
- [26] Zengin G, Wersäll M, Nilsson S, Antosiewicz T J, Käll M, Shegai T 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 157401
- [27] DeLacy B G, Miller O D, Hsu C W, Zander Z, Lacey S, Yagloski R, Fountain A W, Valdes E, Anquillare E, Soljačić M, Johnson S G, Joannopoulos J D 2015 *Nano Lett.* **15** 2588
- [28] Munkhbat B, Wersäll M, Baranov D G, Antosiewicz T J, Shegai T 2018 *Sci. Adv.* **4** eaas9552
- [29] Wang M S, Krasnok A, Zhang T Y, Scarabelli L, Liu H, Wu Z L, Liz-Marzán L M, Terrones M, Alù A, Zheng Y B 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705779
- [30] Wersäll M, Cuadra J, Antosiewicz T J, Balci S, Shegai T 2017 *Nano Lett.* **17** 551
- [31] Wersäll M, Munkhbat B, Baranov D G, Herrera F, Cao J, Antosiewicz T J, Shegai T 2019 *ACS Photonics* **6** 2570
- [32] Yankovich A B, Munkhbat B, Baranov D G, et al. 2019 *Nano Lett.* **19** 8171
- [33] Cuadra J, Baranov D G, Wersäll M, Verre R, Antosiewicz T J, Shegai T 2018 *Nano Lett.* **18** 1777
- [34] Jiang P, Song G, Wang Y L, Li C, Wang L L, Yu L 2019 *Opt. Express* **27** 16613
- [35] Stührenberg M, Munkhbat B, Baranov D G, Cuadra J, Yankovich A B, Antosiewicz T J, Olsson E, Shegai T 2018 *Nano Lett.* **18** 5938
- [36] Lawless J, Hrelescu C, Elliott C, Peters L, McEvoy N, Bradley A L 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 46406
- [37] Geisler M, Cui X, Wang J, et al. 2019 *ACS Photonics* **6** 994
- [38] Xu H X, Bjerneld E J, Käll M, Börjesson L 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4357
- [39] Xu H X, Aizpurua J, Käll M, Apell P 2000 *Phys. Rev. E* **62** 4318
- [40] Schlather A E, Large N, Urban A S, Nordlander P, Halas N J 2013 *Nano Lett.* **13** 3281
- [41] Roller E M, Argyropoulos C, Högele A, Liedl T, Pilo-Pais M 2016 *Nano Lett.* **16** 5962
- [42] Luo Y, Wang Y C, Liu M Q, Zhu H, Chen O, Zou S L, Zhao J 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 2449
- [43] Heintz J, Markešević N, Gayet E Y, Bonod N, Bidault S 2021 *ACS Nano* **15** 14732
- [44] Santhosh K, Bitton O, Chuntunov L, Haran G 2016 *Nat. Commun.* **7** 11823
- [45] Gupta S N, Bitton O, Neuman T, Esteban R, Chuntunov L, Aizpurua J, Haran G 2021 *Nat. Commun.* **12** 1310
- [46] Yan X H, Wei H 2020 *Nanoscale* **12** 9708
- [47] Bitton O, Gupta S N, Houben L, Kvapil M, Křápek V, Šikola T, Haran G 2020 *Nat. Commun.* **11** 487
- [48] Li G C, Zhang Q, Maier S A, Lei D Y 2018 *Nanophotonics* **7** 1865
- [49] Chikkaraddy R, de Nijs B, Benz F, Barrow S J, Scherman O A, Rosta E, Demetriadou A, Fox P, Hess O, Baumberg J J 2016 *Nature* **535** 127
- [50] Ojambati O S, Chikkaraddy R, Deacon W D, Horton M, Kos D, Turek V A, Keyser U F, Baumberg J J 2019 *Nat. Commun.* **10** 1049
- [51] Katzen J M, Tserkezis C, Cai Q, Li L H, Kim J M, Lee G, Yi G-R, Hendren W R, Santos E J G, Bowman R M, Huang F 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 19866
- [52] Kleemann M E, Chikkaraddy R, Alexeev E M, et al. 2017 *Nat. Commun.* **8** 1296
- [53] Liu X Z, Yi J, Yang S, Lin E C, Zhang Y J, Zhang P Y, Li J F, Wang Y, Lee Y H, Tian Z Q, Zhang X 2021 *Nat. Mater.* **20** 1210
- [54] Deng F, Liu H F, Xu L, Lan S, Miroshnichenko A E 2020 *Laser Photonics Rev.* **14** 1900420
- [55] Chen X X, Chen Y H, Qin J, Zhao D, Ding B Y, Blaikie R J, Qiu M 2017 *Nano Lett.* **17** 3246
- [56] Han X, Wang K, Xing X, Wang M, Lu P 2018 *ACS Photonics* **5** 3970
- [57] Huang J, Traverso A J, Yang G, Mikkelsen M H 2019 *ACS Photonics* **6** 838
- [58] Hou S, Tobing L Y M, Wang X, Xie Z, Yu J, Zhou J, Zhang D, Dang C, Coquet P, Tay B K, Birowosuto M D, Teo E H T, Wang H 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900857
- [59] Sun J W, Hu H T, Zheng D, Zhang D X, Deng Q, Zhang S P, Xu H X 2018 *ACS Nano* **12** 10393
- [60] Qin J, Chen Y H, Zhang Z, Zhang Y, Blaikie R J, Ding B, Qiu M 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 063902
- [61] Park K D, May M A, Leng H X, Wang J R, Kropp J A, Gougousi T, Pelton M, Raschke M B 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav5931

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Strong coupling of single plasmonic nanoparticles and nanogaps with quantum emitters*

Yan Xiao-Hong¹⁾²⁾ Niu Yi-Jie¹⁾³⁾ Xu Hong-Xing³⁾ Wei Hong^{1)4)†}

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

4) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 12 October 2021; revised manuscript received 17 December 2021)

Abstract

In cavity quantum electrodynamics, when the interaction between quantum emitter and cavity mode is strong enough to overcome the mean decay rate of the system, it will enter into a strong coupling regime, thereby forming part-light part-matter polariton states. Strong coupling can serve as a promising platform for room temperature Bose-Einstein condensation, polariton lasing, single photon nonlinearity, quantum information, etc. Localized surface plasmons supported by single metal nanostructures possess extremely small mode volume, which is favorable for realizing strong coupling. Moreover, the nanoscale dimensions of plasmonic structures can facilitate the miniaturization of strong coupling systems. Here, the research progress of strong plasmon-exciton coupling between single metal nanoparticles/nanogaps and quantum emitters is reviewed. The theory background of strong coupling is first introduced, including quantum treatment, classical coupled oscillator model, as well as the analytical expressions for scattering and photoluminescence spectra. Then, strong coupling between different kinds of plasmonic nanostructures and quantum emitters is reviewed. Single metal nanoparticles, nanoparticle dimers, and nanoparticle-on-mirror structures constitute the most typical plasmonic nanostructures. The nanogaps in the latter two systems can highly concentrate electromagnetic field, providing optical nanocavities with smaller mode volume than single nanoparticles. Therefore, the larger coupling strength can be achieved in the nanogap systems, which is conducive to strong coupling at the single-exciton level. In addition, the active tuning of strong coupling based separately on thermal, electrical and optical means are reviewed. The energy and oscillator strength of the excitons in transition metal dichalcogenide (TMDC) monolayers are dependent on temperature. Therefore, the strong coupling can be tuned by heating or cooling the system. The excitons in TMDC monolayers can also be tuned by electrical gating, enabling electrical control of strong coupling. Optically tuning the quantum emitters provides another way to actively control the strong coupling. Overall, the research on active tuning of strong plasmon-exciton coupling is still very limited, and more investigations are needed. Finally, this review is concluded with a short summary and the prospect of this field.

Keywords: surface plasmons, excitons, optical nanocavities, strong coupling

PACS: 73.20.Mf, 11.15.Me, 42.50.-p, 71.35.-y

DOI: 10.7498/aps.71.20211900

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11774413, 12074421, 91850207) and the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB33000000).

† Corresponding author. E-mail: weihong@iphy.ac.cn



单量子点光谱与激子动力学研究进展

李斌 张国峰 陈瑞云 秦成兵 胡建勇 肖连团 贾锁堂

Research progress of single quantum-dot spectroscopy and exciton dynamics

Li Bin Zhang Guo-Feng Chen Rui-Yun Qin Cheng-Bing Hu Jian-Yong Xiao Lian-Tuan Jia Suo-Tang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 067802 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212050

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212050>

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

单个CsPbBr₃钙钛矿量子点的荧光闪烁特性

Photoluminescence blinking properties of single CsPbBr₃ perovskite quantum dots

物理学报. 2021, 70(20): 207802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210908>

单光子调制频谱用于量子点荧光寿命动力学的研究

Research on fluorescence lifetime dynamics of quantum dot by single photons modulation spectrum

物理学报. 2019, 68(1): 017803 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181797>

弱耦合近似下激子-激子湮灭动力学研究

Theoretical study of exciton-exciton annihilation dynamics in the approximation of weak coupling

物理学报. 2021, 70(22): 227302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211242>

双分子链中非线性多激子态的动力学研究

Theoretical study of nonlinear multi-exciton dynamics in coupled molecular chains

物理学报. 2020, 69(19): 197301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200104>

WS₂与WSe₂单层膜中的A激子及其自旋动力学特性研究

Dynamics of A-exciton and spin relaxation in WS₂ and WSe₂ monolayer

物理学报. 2019, 68(1): 017201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181769>

旋转二维激子极化激元凝聚涡旋叠加态的动力学特性

Rotational dynamics characteristics of planar superimposed vortices of exciton polariton condensates

物理学报. 2020, 69(23): 230303 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200697>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

单量子点光谱与激子动力学研究进展*

李斌¹⁾²⁾ 张国峰^{2)†} 陈瑞云²⁾ 秦成兵²⁾
胡建勇²⁾ 肖连团^{2)‡} 贾锁堂²⁾

1) (山西师范大学物理与信息工程学院, 原子分子和材料光谱测量与分析山西省重点实验室, 太原 030031)

2) (山西大学激光光谱研究所, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 极端光学协同创新中心, 太原 030006)

(2021年11月4日收到; 2021年12月12日收到修改稿)

胶体半导体量子点具有宽带吸收、窄带发射、发光量子产率高、发射波长连续可调等优点, 是制备发光二极管、太阳能电池、探测器、激光器等光电器件的优质材料. 单量子点光谱能够消除系综平均效应, 可以在单粒子水平上获取量子点材料的结构和动力学信息及与其他材料间的电荷、能量转移动力学等. 相关研究结果能够指引量子点材料的设计和为量子点的相关应用提供机理基础. 另外基于单量子点可以开展纳米尺度上光与物质的相互作用研究, 制备单光子源和纠缠光子源等. 本文综述了单量子点光谱与激子动力学近期的相关研究进展, 主要包括单量子点的光致发光闪烁特性和调控方式、单激子和多激子动力学研究及双激子辐射特性的调控等. 最后简要地讨论了单量子点光谱未来可能的发展趋势.

关键词: 单量子点光谱, 激子动力学, 光致发光闪烁, 双激子辐射**PACS:** 78.47.D-, 78.47.jd, 78.55.-m, 78.67.Hc**DOI:** 10.7498/aps.71.20212050

1 引言

胶体半导体量子点 (Quantum Dots) 通常是由无机核和有机配体分子组成, 尺度小于或接近于激子的玻尔半径, 能够在 3 个空间方向上将激子束缚住的半导体纳米结构. 量子点的量子限域效应使其具有类似于原子特征的分立能级结构. 胶体半导体量子点具有宽带吸收、窄带发射、光致发光量子产率高、发射波长连续可调、易于溶液处理等优点^[1,2], 是制备发光二极管、太阳能电池、探测器、激光器、量子光源等光电器件的优质材料^[3-7]. 使用胶体方法制备的胶体半导体量子点, 它们的尺

寸、形貌、核壳结构以及表面配体等对量子点的光致发光特性都具有较大的影响, 甚至同一批次制备的量子点都具有较大的差异性. 如何实现对量子点差异性的精确测量是材料科学、晶体学和界面化学等基础学科研究的核心问题. 精确测量与表征量子点的光物理特性对于制备尺度均匀的高质量量子点及实现量子点的相关应用至关重要. 尽管透射电子显微镜能够很好地表征量子点形貌特征^[8-10], 但无法获得量子点的光学特性. 传统的时间分辨荧光光谱技术可以测量量子点的一些差异性^[11], 例如系综样品的光谱展宽、荧光衰减曲线表现为多指数形式等, 但是这些特性都是基于量子点系综体系的测量, 所获得的是测量区域内所有量子点光学性质

* 国家自然科学基金 (批准号: 62127817, 62075120, 62075122, 61875109, 91950109, 62105193)、国家自然科学基金和瑞典科研与教育国际合作基金 (批准号: 62011530133)、山西省基础研究计划 (批准号: 202103021223254)、山西省高等学校科技创新计划 (批准号: 2021L257)、山西省回国留学人员科研资助项目 (批准号: HGKY2019002) 和山西省高等学校中青年拔尖创新人才支持计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: guofeng.zhang@sxu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xlt@sxu.edu.cn

的平均结果. 快速发展的单量子点光谱技术可以测量单个量子点的个体特征, 从而能够直接提供材料的差异信息. 通过测量单量子点光学性质的差异性, 可以分析量子点的不同组成成分、粒子大小、形貌、核壳结构、表面缺陷、表面配体和局部环境等对其光致发光特性的影响^[12]. 因此, 单量子点光谱技术获得的结果能够有效地指引量子点材料的设计, 有助于实现尺寸均一、发光性能优良的高质量量子点材料的制备.

在光激发下量子点价带中的电子能够被激发到导带, 导带中的电子和价带中的空穴能够通过库仑引力和自旋交换耦合作用形成强束缚的电子-空穴对, 即为激子^[13]. 当单量子点吸收一个光子时能够形成一个单激子, 当同时吸收多个光子时能够形成多激子, 也能通过吸收一个较高能量的光子以激子倍增的方式形成多激子^[14]. 由于量子点尺寸较小, 通常只有几纳米到十几纳米, 强的量子限域效应能够使多激子主要通过非辐射俄歇复合的方式将能量传递给额外的电子或空穴并以热的方式释放, 所以量子点主要以单激子的辐射复合方式进行发光^[15,16]. 在弱光激发下, 多激子与单激子相比具有极低的形成概率和极低的光致发光量子产率^[17], 开展单量子点的多激子动力学研究具有一定的挑战性. 研究单量子点的激子与多激子动力学对于发展基于胶体量子点的相关应用具有重要的意义^[18].

本文综述了单量子点光谱与激子动力学近期的相关研究进展, 主要包括单量子点的光致发光闪烁特性和调控方式、单激子和多激子动力学研究及双激子辐射特性的调控等. 最后, 简要地讨论了单量子点光谱与激子动力学未来可能的发展趋势.

2 单量子点的单激子复合动力学

2.1 单量子点的光致发光闪烁特性

单量子点在光激发下, 其光致发光强度会随时间发生高低起伏或间歇性的中断, 该现象被称为量子点的光致发光闪烁 (blinking)^[19,20], 光致发光闪烁是单量子点等单粒子特有的现象. 由于量子点的光致发光主要来源于单激子的辐射复合^[21], 因此, 光致发光闪烁主要源于单激子辐射强度的变化. 通过对比单量子点光致发光强度和寿命随时间的变

化关系可以有效地揭示量子点的光致发光闪烁的起源. 单量子点的光致发光闪烁机制主要分为 3 种类型 (图 1^[22,23]): 俄歇型闪烁 (Auger-blinking)、带边载流子型闪烁 (Band-edge carrier, BC-blinking) 和热载流子型闪烁 (Hot carrier, HC-blinking).

单量子点的俄歇型闪烁可以由量子点的充电和放电模型来描述^[24,25]. 在光激发下量子点会发生一定概率的光电离, 即量子点激子中的电子 (或空穴) 被电离, 剩余的一个空穴 (或电子) 与新产生的电子-空穴对形成带电激子 (trion) 态, 带电激子态主要以非辐射俄歇复合的方式进行弛豫. 单量子点的电离和去电离过程能够造成光致发光强度在亮态 (on-state) 和暗态 (off-state) 之间的切换, 这种现象被称之为俄歇型闪烁. 典型的俄歇型闪烁的光致发光强度轨迹如图 1(a) 所示, 相应的光致发光寿命-强度分布图显示在图 1(b) 中. 量子点带电时激子将以非辐射复合的方式将能量传递给额外的电子或空穴, 从而造成光致发光强度和寿命的减小.

单量子点的带边载流子型闪烁通常由多重复合中心 (multiple recombination centers) 模型来描述^[26]. 量子点的多重复合中心是由多个表面缺陷构成的非辐射复合中心, 这些表面缺陷会使量子点导带和价带的带隙内产生局部能级, 这些局部能级被称为表面俘获态. 表面俘获态会俘获激子中的电子 (或空穴), 随后被俘获的电子 (或空穴) 与量子点核中的空穴 (或电子) 进行非辐射复合. 表面缺陷的活化和非活化引起非辐射复合速率 ($k_{nr}(t)$) 的变化, 从而使光致发光强度 ($I(t)$) 和量子产率 (quantum yield, QY) 发生高低起伏, 即造成单量子点的光致发光闪烁, 可以表示为 $I(t) \propto QY = k_r / (k_r + k_{nr}(t))$, 其中 k_r 为辐射速率. 图 1(c) 为典型的带边载流子型闪烁轨迹, 带边载流子型闪烁的特点是光致发光寿命和强度的分布呈线性关系^[27], 如图 1(d) 所示. 基于亮态和灰态的光致发光强度和寿命可以获得亮态与灰态的辐射速率之比. 当该辐射速率之比为 1 时, 表示该光致发光闪烁机制为带边载流子型闪烁. 带边载流子型闪烁与俄歇型闪烁的主要区别在于辐射速率是否发生变化, 带边载流子型闪烁的辐射速率保持恒定, 而俄歇型闪烁中带电激子态的辐射率是单激子态辐射速率的 2 倍, 因此俄歇型闪烁中光致发光寿命和强度的分布呈非线性关系.

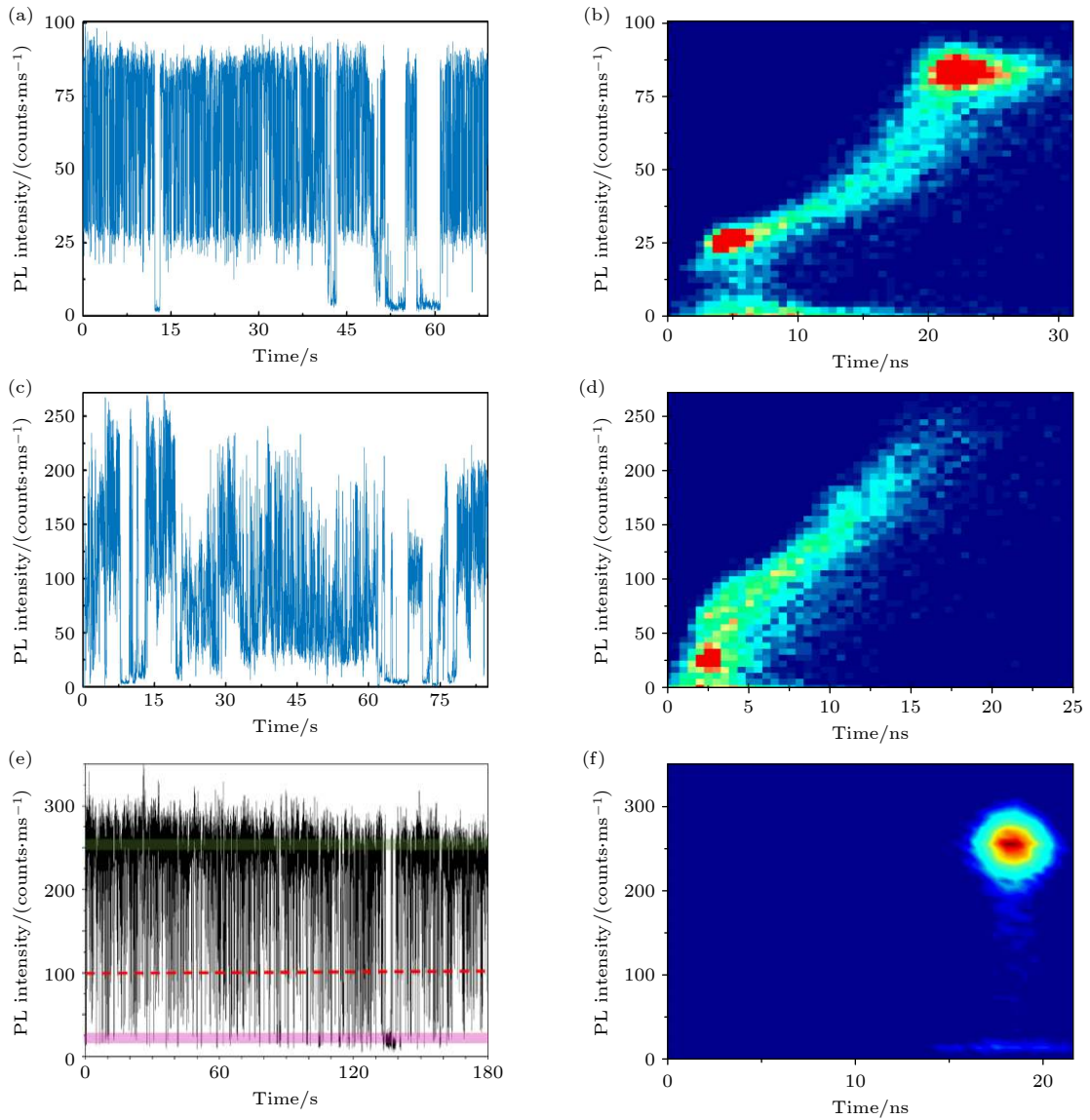


图 1 3 种类型的光致发光闪烁 (a) 俄歇型闪烁 (Auger-blinking) 的光致发光强度轨迹^[22]; (b) 俄歇型闪烁的光致发光寿命-强度分布图^[22]; (c) 带边载流子型闪烁 (BC-blinking) 的光致发光强度轨迹^[22]; (d) 带边载流子型闪烁的光致发光寿命-强度分布图^[22]; (e) 热载流子型闪烁 (HC-blinking) 的光致发光强度轨迹^[23]; (f) 热载流子型闪烁的光致发光寿命-强度分布图^[23]

Fig. 1. Three types of photoluminescence (PL) blinking: (a) PL intensity trace of Auger-blinking^[22]; (b) fluorescence lifetime-intensity distribution (FLID) map of Auger-blinking^[22]; (c) PL intensity trace of band-edge carrier (BC) blinking^[22]; (d) FLID map of BC blinking^[22]; (e) PL intensity trace of hot-carrier (HC) blinking^[23]; (f) FLID map of HC blinking^[23].

热载流子型闪烁与带边载流子型闪烁类似, 也是由表面俘获引起的, 但是与带边载流子型闪烁的不同之处在于表面俘获态能级位置不同. 热载流子型闪烁的表面俘获态能级位置位于导带上方, 能够俘获热电子并与价带中的空穴发生非辐射复合, 而不俘获带边的载子. 因此带边激子不发生额外的非辐射复合, 热电子的俘获不会导致光致发光寿命的减小, 只能造成光致发光强度的减小. 所以, 热载流子型闪烁中光致发光寿命不随光致发光强度的变化而改变, 如图 1(f) 所示. Klimov 等^[28] 通过光

谱电化学的方式调控单量子点的费米能级首次观察到了热载流子型闪烁, 但是该实验结果在领域内备受争议, 且后续跟进报道较少^[23,29].

在俄歇型闪烁中, 带正电激子态与带负电激子态的光致发光强度和寿命都是不同的. CdSe/ZnS 核/壳单量子点的带正电激子态与带负电激子态的光致发光强度和寿命如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 带正电激子态的强度和寿命都小于带负电激子态的强度和寿命^[30]. 图 2(c) 为相应的二阶关联函数曲线, 该反聚束的实验结果指示着所测量的量子点为

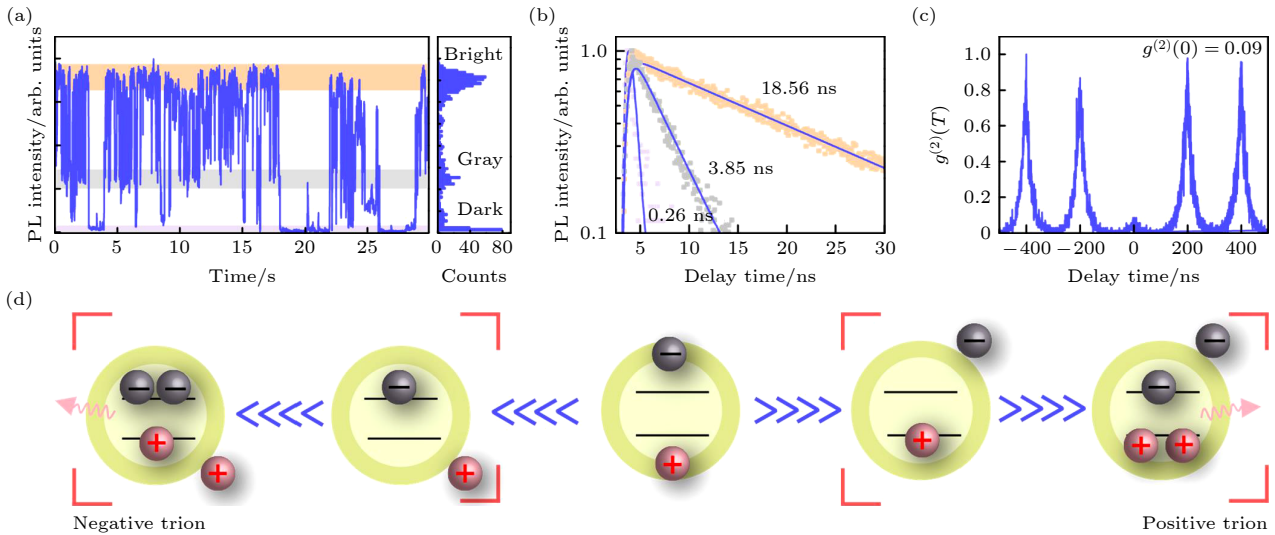


图 2 带正电激子态与带负电激子态 (a) 典型的单量子点的光致发光强度轨迹, 其中亮态 (Bright state)、灰态 (Gray state) 和暗态 (Dark state) 分别为中性激子态、带负电激子态和带正电激子态; (b) 相应的亮态、灰态和暗态的光致发光强度衰减曲线; (c) 相应的二阶关联函数曲线; (d) 带正电激子态与带负电激子态的形成示意图^[30]

Fig. 2. Positive trion state and negative trion state: (a) PL intensity trace of a typical single quantum dot (QD). Bright state, gray state, and dark state represent the neutral exciton state, negative trion state, and positive trion state, respectively. (b) PL decay curves of bright state, gray state, and dark state. (c) Corresponding second-order correlation function ($g^{(2)}$) curve. (d) Schematic diagram of the formation of positive and negative trion states^[30].

单个量子点. 图 2(d) 为带正电激子态与带负电激子态的示意图, 带正电激子态由两个空穴和一个电子组成, 而带负电激子态由两个电子和一个空穴组成.

因为量子点价带的多带特征和空穴较大的有效质量, 使得空穴态的能级密度远高于电子态的能级密度. 由于电子态和空穴态的能级密度不同, 与伴随电子激发的俄歇过程相比, 涉及空穴带内激发的俄歇过程更容易满足能量守恒要求, 从而带正电激子态更容易发生非辐射俄歇复合^[31]. 因此, 通常情况下带正电激子态相对于带负电激子态的光致发光强度更低, 寿命更短. 尽管如此, 秦海燕等^[32,33]通过调控量子点的核壳结构实现了带正电激子态与带负电激子态的光致发光强度、寿命大小的反转, 并通过介电屏蔽理论计算证实了实验结果的正确性, 实验结果如图 3 所示^[32].

在单量子点的光致发光闪烁过程中, 除了光致发光强度和寿命会随时间发生变化外, 单量子点的光致发光光谱也会随时间发生变化. 王晓勇等^[34,35]在低温实验条件下测量了钙钛矿单量子点的光致发光光谱, 发现带电激子态的光谱相对于单激子态的光谱发生了红移 (图 4), 这是由于带电激子态的结合能与单激子态的结合能不同导致的. Ihara 和 Kanemitsu^[36]在室温下对 CdSe/ZnS 单量子点

的光致发光强度、寿命和光谱进行了同步测量, 发现了表面电荷诱导的量子限域 Stark 效应. 量子限域 Stark 效应是由量子点表面电荷产生的局域电场导致的, 该电场能够改变电子和空穴波函数的重叠, 当电子和空穴波函数重叠减小时能够导致量子点激子辐射复合速率的减小, 体现为光致发光寿命的增大、强度的降低和光谱的红移. 我们研究了钙钛矿单量子点的量子限域 Stark 效应, 量子限域 Stark 效应引起了光致发光强度的减小 (图 5(a)) 和寿命的增大 (图 5(b)). 图 5(d) 中的光致发光寿命-强度分布图能够更直观地显示该现象, 如图中的红色箭头所指的光致发光强度减小和寿命增大. 此外, 我们发展了一种量子产率-复合速率分布的数据分析方法, 能够更直观地揭示量子限域 Stark 效应对单量子点光致发光特性的影响^[37], 如图 5(e) 所示. 增大的红色区域表明俄歇型闪烁与量子限域 Stark 效应具有较强的关联特性, 该关联源于二者都涉及额外的电荷. 我们也发现单量子点表面电荷会造成量子点带边激子精细能级结构的变化^[38,39], 从而引起光致发光偏振辐射特性的改变. 另外, 利用单量子点光谱测量技术, Becker 等^[40]在低温实验条件下观察到了钙钛矿单量子点的光谱劈裂现象, 并将其解释为三重态发光而非单重态发光.

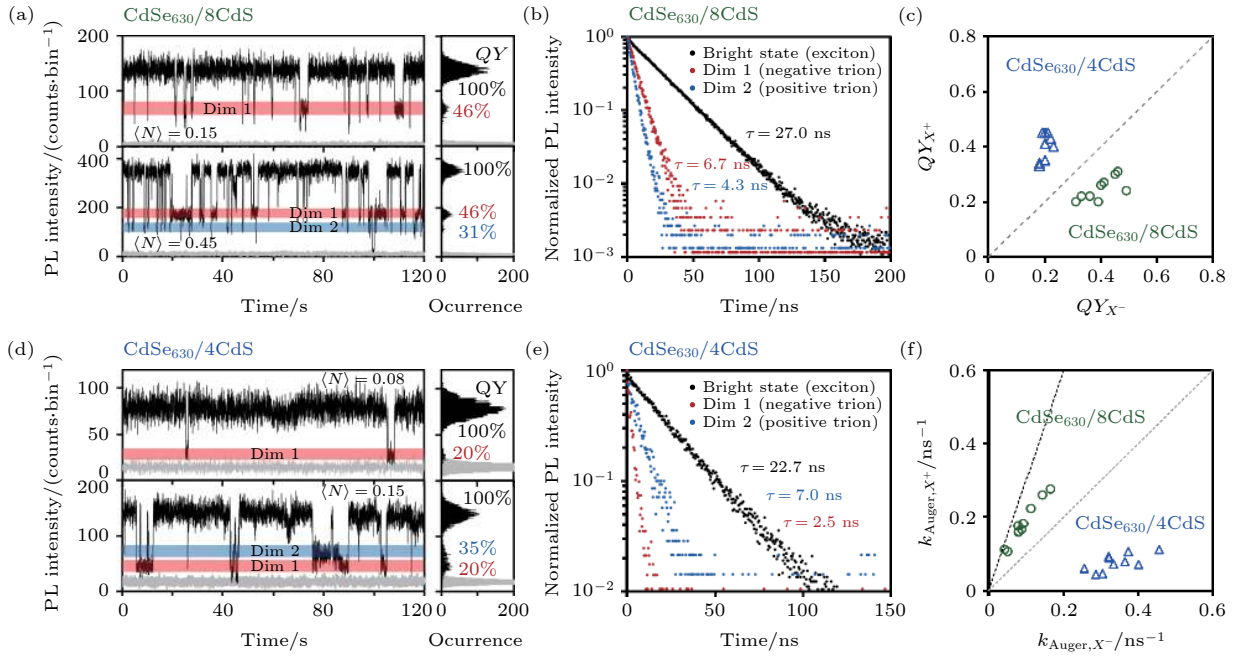


图 3 量子点壳层结构对带正电激子态与带负电激子态的影响 (a), (d) CdSe₆₃₀/8CdS 单量子点和 CdSe₆₃₀/4CdS 单量子点的光致发光强度轨迹和相应的强度分布图, 蓝色和红色阴影区域分别对应于带正电激子态和带负电激子态; (b), (e) 两类单量子点带正电激子态和带负电激子态的光致发光衰减曲线图; (c), (f) 两类单量子点的带正电激子态和带负电激子态的量子产率和俄歇速率的对应关系^[32]

Fig. 3. Effect of the shell structure of QDs on positive and negative trion states: (a), (d) PL intensity traces and corresponding histograms of CdSe₆₃₀/8CdS and CdSe₆₃₀/4CdS single QDs. The blue and red shaded regions correspond to positive and negative trion states, respectively. (b), (e) PL decay curves of positive and negative trion states of two kinds of single QDs. (c), (f) Quantum yield and Auger rate of the positive triions versus those of negative triions of two kinds of single QDs^[32].

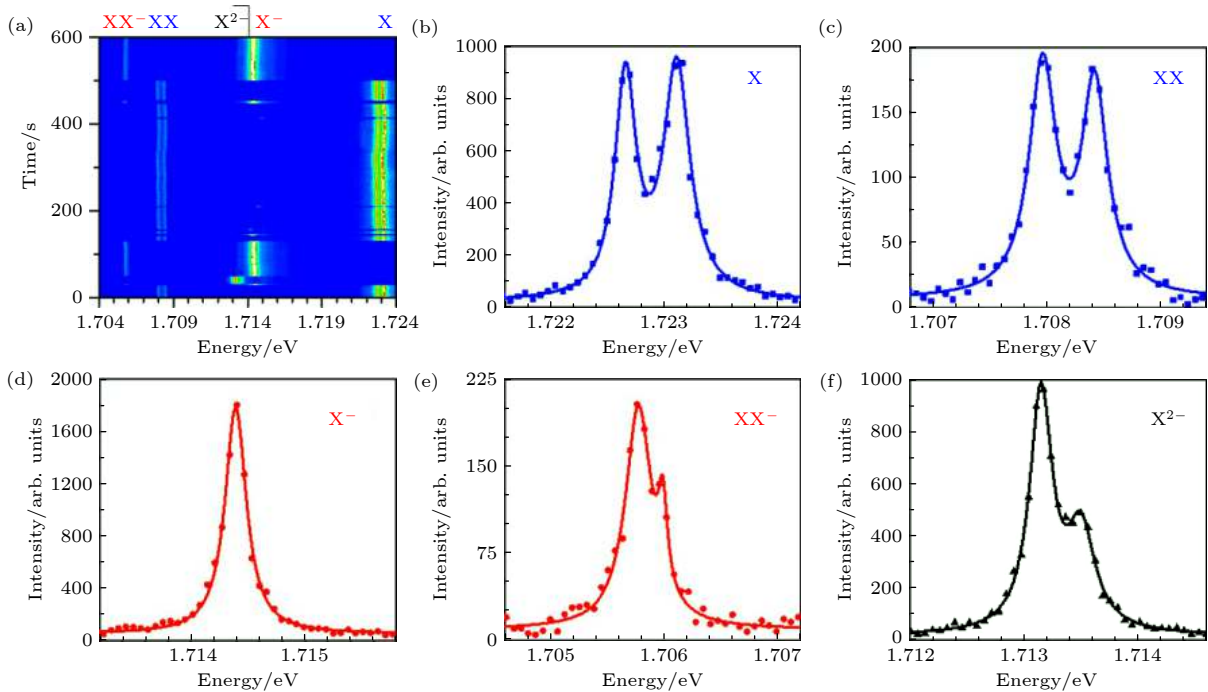


图 4 (a) CsPbI₃ 钙钛矿单量子点的时间依赖的光致发光光谱成像, XX, XX, X²⁻, X⁻ 和 X 分别表示带电双激子态、双激子态、高阶带电激子态、带电激子态和单激子态; (b)–(f) 相应的 X, XX, X⁻, XX⁻ 和 X²⁻ 的光致发光光谱^[34]

Fig. 4. (a) Time-dependent PL spectral image of a single CsPbI₃ perovskite QD. XX, XX, X²⁻, X⁻, and X represent charged biexciton state, biexciton state, higher-order charged exciton state, trion state, and single exciton state, respectively. The PL spectra of X, XX, X⁻, XX⁻, and X²⁻ are plotted in (b)–(f), respectively^[34].

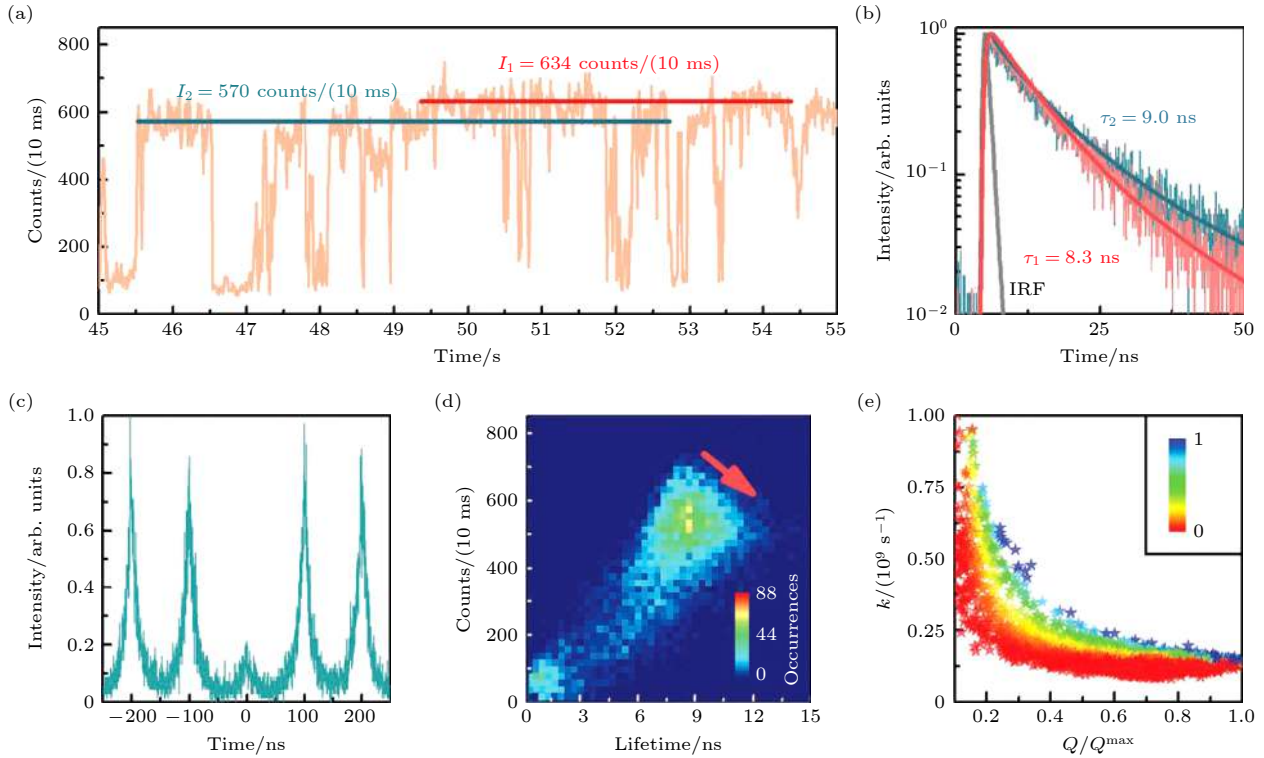


图 5 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿单量子点的量子限域 Stark 效应 (a) 典型的单量子点的光致发光强度轨迹, 红色和绿色直线区域表示强度不同的中性激子态的光致发光强度; (b) 图 (a) 中红色和绿色直线区域的光致发光强度衰减曲线, 表明较低的光致发光强度对应较大的寿命; (c) 相应的二阶关联函数曲线; (d) 相应的光致发光寿命-强度分布图; (e) 相应的光致发光量子产率与总的复合速率 (辐射与非辐射复合速率之和) 的分布图^[37]

Fig. 5. Intrinsic quantum-confined Stark effect of single $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite QDs: (a) PL intensity trace of a typical single QD. Red and green lines represent PL intensities of neutral and surface-charged states, respectively. (b) PL decay curves of the PL areas marked by red and green lines. (c) Corresponding $g^{(2)}$ curve. (d) Corresponding FLID map. (e) Corresponding distribution of PL quantum yield versus total recombination rate^[37].

2.2 单量子点光致发光闪烁的调控方式

单量子点光致发光闪烁的光场调控. 秦海燕等^[24]通过改变激发条件统计了 CdSe/CdS 核/壳单量子点的充、放电速率, 如图 6 所示. 实验发现充电速率与激发光功率呈线性关系 (图 6(c)), 说明俄歇型闪烁的闪烁率主要依赖于激发光的功率. 放电速率在激光功率为零时并不等于零 (图 6(d)), 说明去电离过程也可以在没有光照作用下进行. 另外, 俄歇型闪烁与激发光的光子能量有关, 激发光的光子能量越高, 俄歇机制引起的光致发光闪烁越剧烈. 钙钛矿单量子点的光致发光闪烁在弱光激发条件下表现为带边载流子型闪烁, 激发光功率增大后同时出现带边载流子型闪烁和俄歇型闪烁两种类型^[37,41-43].

单量子点光致发光闪烁的电场调控. Morozov 等^[44]通过控制单量子点的表面电场使单量子点形成具有 12 个电子和 1 个空穴的高带电激子态, 从而增强了单量子点的光致发光闪烁, 增多了光致发

光强度轨迹的暗态. Klimov 等^[28]通过电场调控单量子点所处纳米环境的费米能级, 实现了热载流子型闪烁与俄歇型闪烁之间的相互转换. Sharonda 等^[45]通过对比单量子点在外电场和无外电场作用下的光致发光闪烁动力学, 发现 54 kV/cm 的外加电场会改变单量子点的表面电荷分布, 从而引起活化的表面俘获增多并导致光致发光强度轨迹上灰态的产生.

单量子点光致发光闪烁的核壳界面工程调控. 我们通过调控量子点的壳层生长温度, 制备了核壳界面势陡峭和平滑的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{S}_{1-y}/\text{ZnS}$ 量子点^[46]. 通过单量子点光谱技术测量了两类单量子点光致发光强度轨迹、寿命、闪烁率和亮、暗态概率密度分布, 如图 7 所示. 通过比较发现核壳界面势平滑的单量子点的光致发光闪烁更为剧烈, 这是因为激子中的电子更容易通过平滑的核壳界面结构离域到量子点表面并被表面缺陷俘获. Jain 等^[47]和秦海燕等^[48]通过制备高质量 CdSe 类量子点发

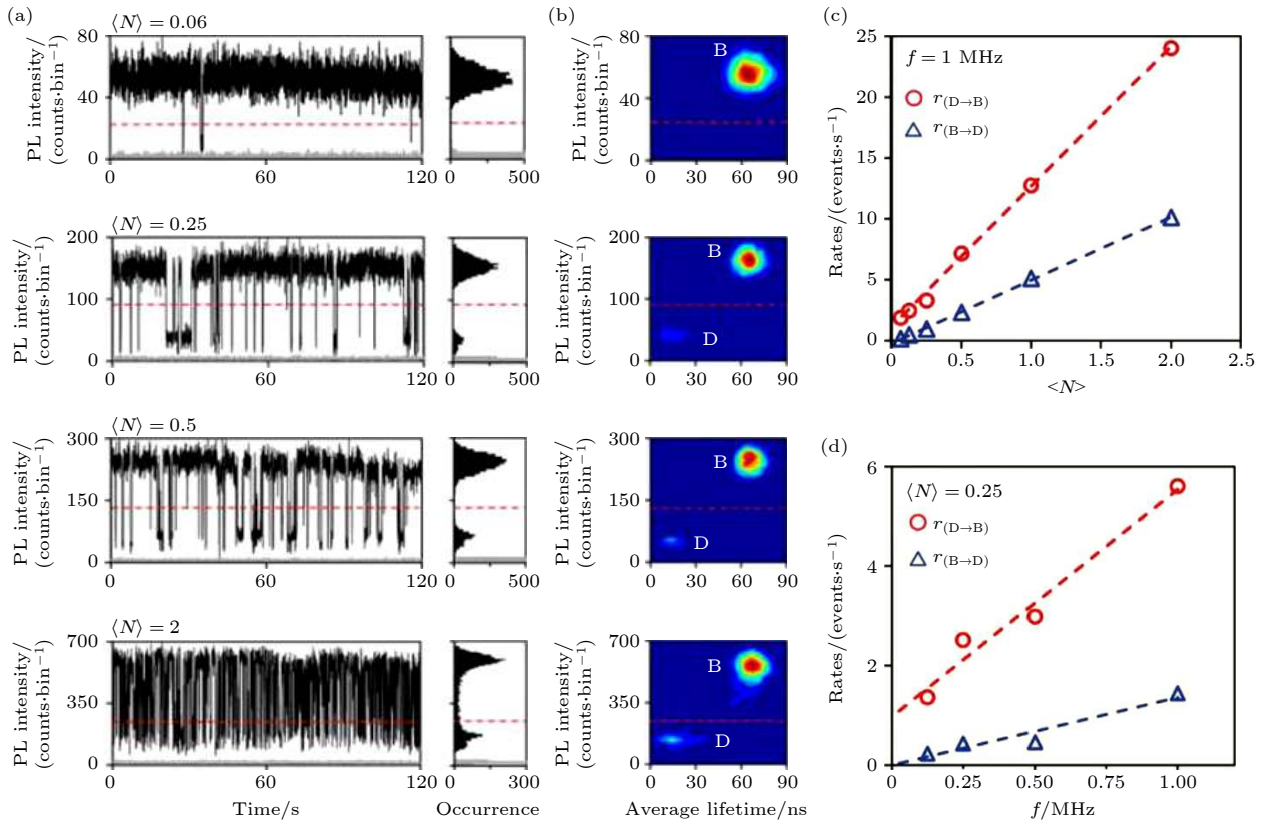


图 6 (a) 不同激发功率下 CdSe/CdS 单量子点的光致发光强度轨迹和相应的强度分布图; (b) 相应的光致发光寿命-强度分布图, “B”和“D”分别代表亮态和灰态; (c) 充电速率 $r_{(B \rightarrow D)}$ 和放电速率 $r_{(D \rightarrow B)}$ 随激发条件 $\langle N \rangle$ 的变化, 其中 $\langle N \rangle$ 表示单个量子点吸收每个激光脉冲中的平均光子数; (d) 充电速率 $r_{(B \rightarrow D)}$ 和放电速率 $r_{(D \rightarrow B)}$ 随脉冲光重复频率 f 的变化^[24]

Fig. 6. (a) PL intensity traces and corresponding histograms of a single CdSe/CdS QD under various excitation conditions. (b) Corresponding FLID in color scale. “B” and “D” represent bright states and dim states, respectively. (c) Charging and discharging rates versus $\langle N \rangle$ with a fixed laser repetition frequency (f), where $\langle N \rangle$ is the average number of photons absorbed per QD per pulse. (d) Charging and discharging rates versus f at a given $\langle N \rangle$ ^[24].

现核壳界面的平滑度不影响量子点的非辐射俄歇复合, 认为核壳界面平滑度的改变是一种调控电子波函数离域的方法. 当离域电子不受量子点表面缺陷影响时, 核壳界面势的平滑度将不会影响单量子点的光致发光闪烁.

单量子点光致发光闪烁的抑制. 我们利用对苯二胺 (PPD) 实现了 459—800 nm 全色发射波长范围内 CdSe 类单量子点的光致发光闪烁的抑制^[30,49], 如图 8 所示. 并且 PPD 几乎不影响量子点的其他特性, 如光致发光强度、寿命和发射光谱等. PPD 能够通过电子转移的方式消除量子点中多余的空穴, 从而实现对带正电激子态产生的长暗态的光致发光闪烁的抑制. 此外, 研究发现 PPD 能够有效抑制 CdSe 类量子点的光漂白, 将单量子点的平均存活时间从几分钟延长到 1 小时以上, 并成功地应用于单粒子跟踪和生物活细胞成像等应用中. Biju 等^[50] 通过另一种胺类化合物——二甲基苯

胺 (DMA) 有效地抑制了 CdSe/ZnS 核壳量子点的光致发光闪烁. 另外, N 型半导体氧化铟锡 (ITO) 纳米粒子也能够用于实现对单量子点光致发光闪烁的抑制^[51–54], 能够显著地提高光致发光强度轨迹的亮态比例, 如图 9 所示^[52]. 秦海燕等^[55] 研究了氧气对单量子点光致发光闪烁的影响, 发现单量子点放电速率随着空气中氧气浓度的增加而增大, 而对充电速率的影响较小. Dubertret 等^[56] 通过将单量子点封装在硅和金纳米双壳结构中, 也有效地抑制了单量子点的光致发光闪烁. 另外, 通过优化量子点核壳结构也能够抑制量子点的闪烁. 如改变量子点壳层厚度可以实现对单量子点光致发光闪烁的调控. 随着量子点壳层厚度的增加, 俄歇复合速率将减小, 从而能够抑制光致发光闪烁^[57–60]. Biju 等^[61] 使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 卤化物前驱体对钙钛矿量子点的表面缺陷进行填充, 实现了钙钛矿单量子点光致发光闪烁的抑制.

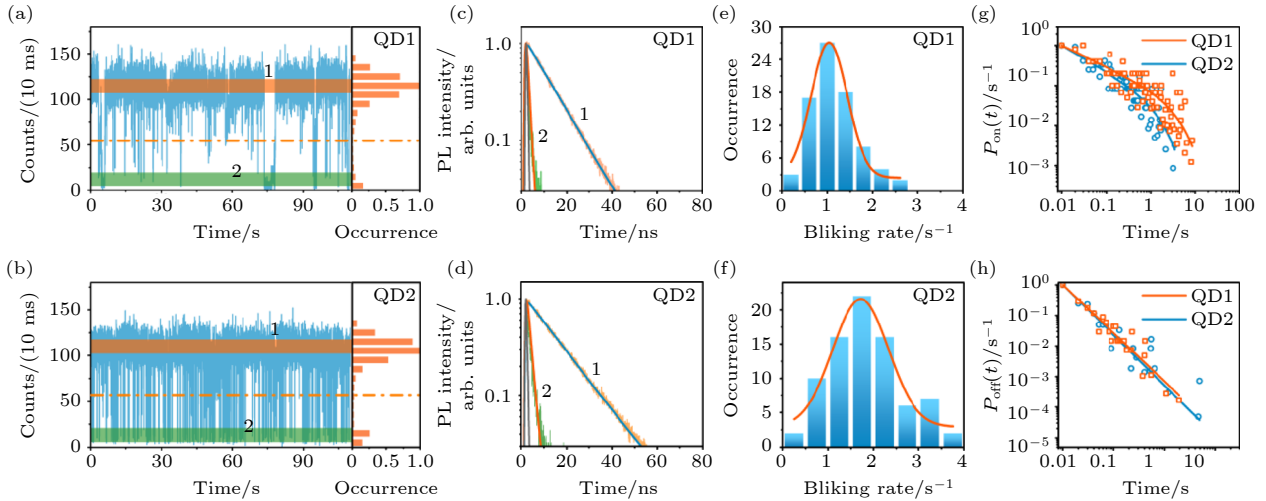


图 7 (a), (b) 核壳界面势陡峭的单量子点 (QD1) 和核壳界面势平滑的单量子点 (QD2) 的光致发光强度轨迹和强度分布图, QD2 的光致发光闪烁比 QD1 更剧烈; (c), (d) 强度轨迹中的两个高亮区域的光致发光衰减曲线及单指数拟合, 其中灰色曲线为仪器响应函数; (e), (f) QD1 和 QD2 的光致发光闪烁率统计图, QD2 的光致发光闪烁率比 QD1 更高; (g), (h) 相应的亮、暗态的概率密度分布图^[46]

Fig. 7. (a), (b) Typical PL trajectories for single QDs with sharp interface potential (QD1) and a single QD with smooth interface potential (QD2). The right panels show the corresponding PL intensity histograms. The PL blinking of QD2 is more frequent than that of QD1. (c), (d) Corresponding PL decay curves obtained from the PL regions marked in respective colors on PL intensity trajectories of panel (a) and panel (b), respectively. The solid gray lines are the instrument response function of the system. (e), (f) Histograms of PL blinking rates for the single QD1 and single QD2 obtained under the same excitation. The PL blinking rate of QD2 is higher than that of QD1. (g), (h) Normalized on-state probability densities for the single QD1 and single QD2^[46].

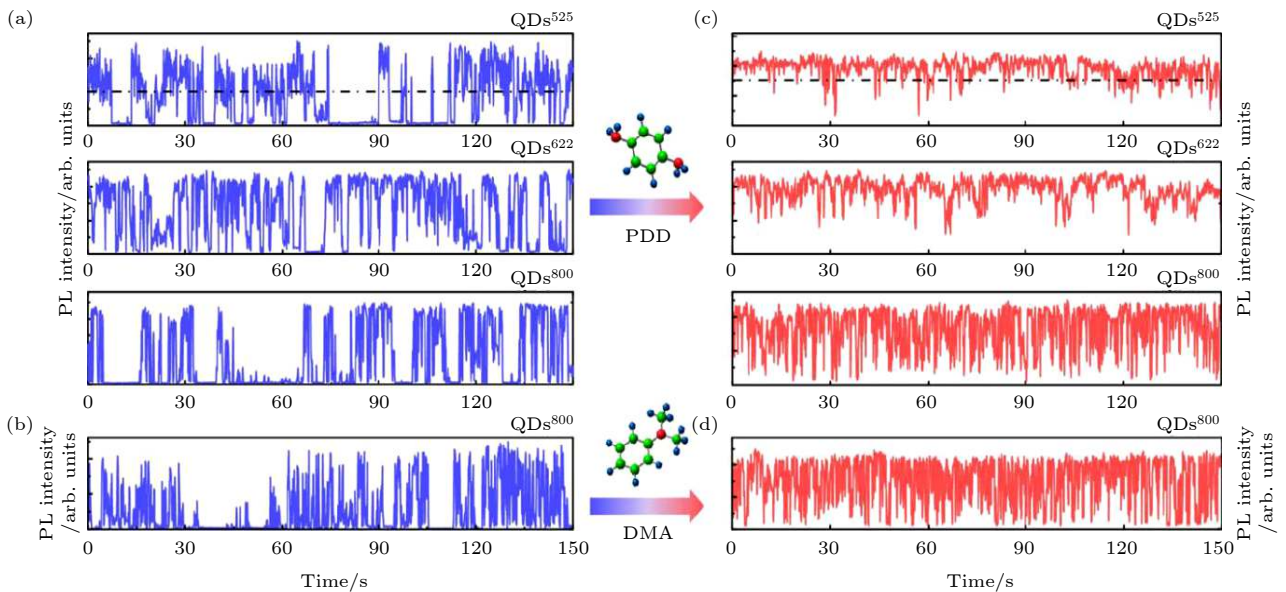


图 8 利用对苯二胺 (PPD) 和二甲基苯胺 (DMA) 抑制单个 CdSe 类量子点的光致发光闪烁 (a), (b) 发射波长为 525 和 622 nm 的 CdSe/ZnS 单量子点、发射波长为 800 nm 的 CdSeTe/ZnS 单量子点的典型光致发光强度轨迹; (c), (d) 相应的在 PPD 或 DMA 作用下的单量子点的光致发光强度轨迹^[30]

Fig. 8. Suppression of the PL blinking of single CdSe-based QDs with *p*-phenylenediamine (PPD) and *N,N*-dimethylaniline (DMA): (a), (b) Typical PL intensity trajectories of the single CdSe-based QDs with emission wavelengths of 525, 622, and 800 nm in glycerol (cetene), respectively; (c), (d) typical PL intensity trajectories of the single QDs in glycerol with PPD (in cetene with DMA), respectively^[30].

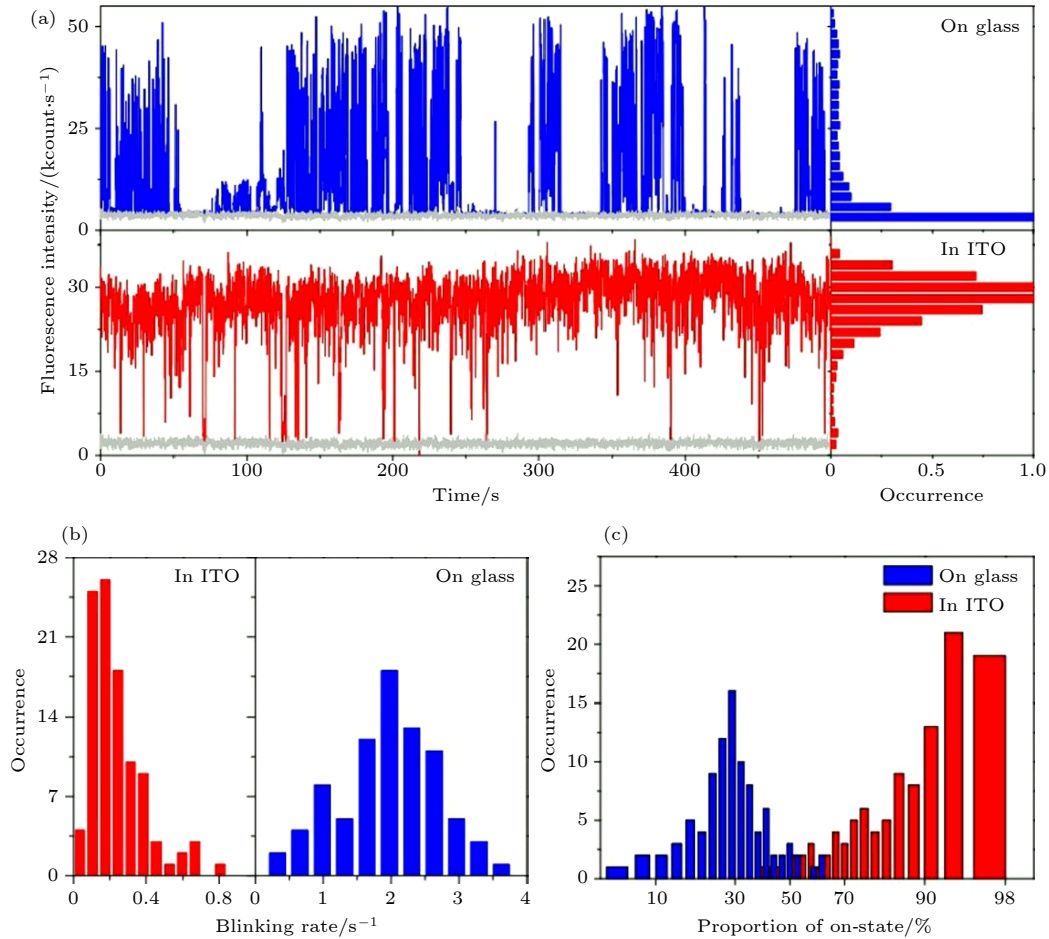


图9 (a) CdSeTe/ZnS 单量子点在玻片表面和 ITO 中的光致发光强度轨迹和相应的强度分布图; (b), (c) CdSeTe/ZnS 单量子点在玻片表面和 ITO 中的光致发光闪烁率和亮态比例的统计分布图^[52]

Fig. 9. (a) Typical PL intensity trajectories and intensity histograms for the single CdSeTe/ZnS QDs on glass coverslips and encased in ITO, respectively; (b), (c) histograms of blinking rates and proportion of on-state for single QDs on glass coverslips and encased in ITO, respectively^[52].

3 单量子点的多激子复合动力学

3.1 单量子点多激子动力学研究

单量子点双激子量子产率的测量方法. Bawendi 等^[62]发展了一种基于二阶关联函数 ($g^{(2)}(\tau)$) 测量单量子点双激子量子产率的方法. 在弱光激发条件下, 双激子与单激子的量子产率之比约等于 $g^{(2)}(\tau)$ 函数在零延时处的中心峰面积与边峰面积的比值 (这里用 $g_0^{(2)}$ 表示该比值)(图 10(a)), 通过结合单激子的量子产率可以估算双激子的量子产率. Htoon 等^[63]基于上述方法分析了光致发光强度轨迹上不同强度区域的二阶关联函数, 发现 $g_0^{(2)}$ 值随着光致发光强度的降低而增大 (图 10(b)), 被归因于随着光致发光强度的降低单激子量子产率减小导致的双激子与单激子量子产率比值的增大. 陈学文等^[64]

利用类似的方法分别测量了带正电激子态、带负电激子态和中性激子态三个不同光致发光强度区域的 $g^{(2)}(\tau)$ 函数, 发现中性激子态、带负电激子态和带正电激子态的 $g_0^{(2)}$ 值依次增加.

单量子点双激子光致发光寿命的测量. 在脉冲光激发下, 双光子事件^[65]是指 Hanbury-Brown-Twiss (HBT) 探测光路中的两个单光子探测器在同一个激发脉冲下分别探测到一个光子, 即同时探测到两个光子 (图 10(c)^[65]). 其中第 1 个到达的光子被认为来自双激子的辐射复合^[31], 第 2 个到达的光子被认为来自单激子的辐射复合. 通过时间分辨技术提取双光子事件中第 1 光子的到达时间^[66], 重构其光致发光衰减曲线并进行单指数拟合, 能够获得双激子的光致发光寿命. Bawendi 等^[67]将该方法应用于溶液环境中量子点双激子寿命的测量 (图 10(d)). 王晓勇等^[14,68]通过分析单量子点光致

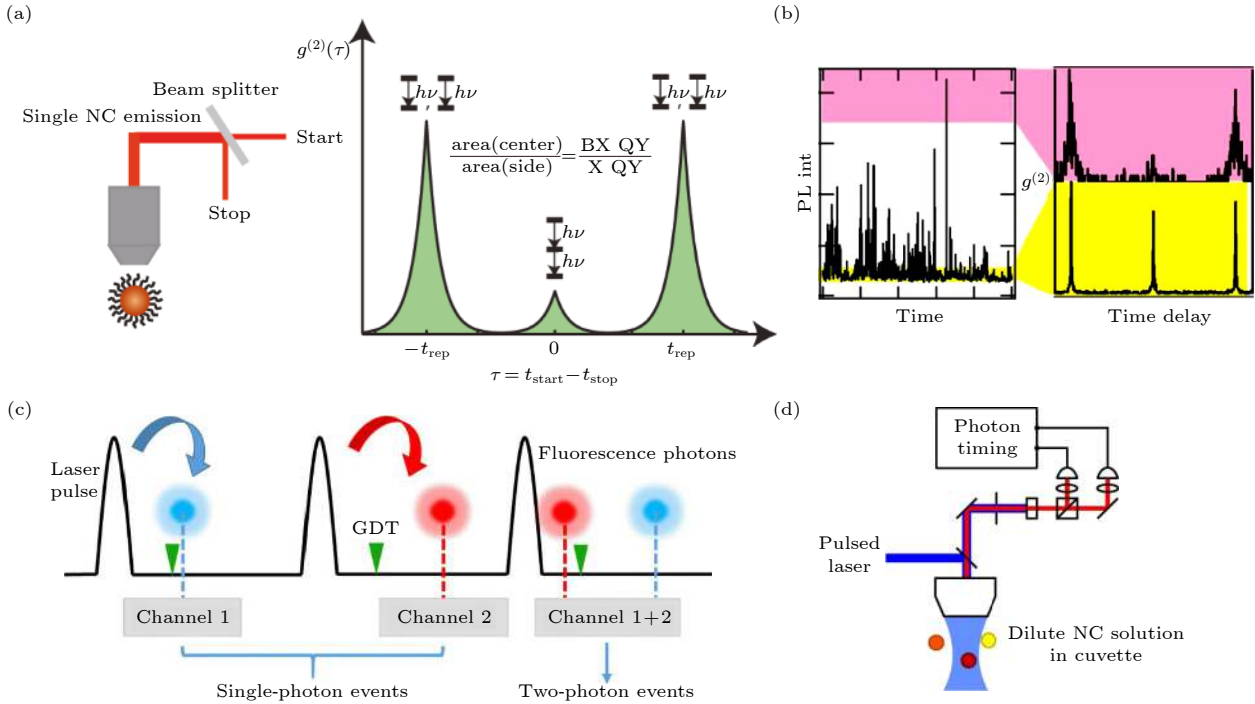


图 10 (a) 左: Hanbury-Brown-Twiss (HBT) 实验装置示意图. 右: 弱光激发条件下双激子和单激子的量子产率之比约等于二阶关联函数零延时处的中心峰面积与边峰面积之比 ($g_0^{(2)}$)^[62]. (b) 不同的光致发光强度区域对应的二阶关联函数 ($g^{(2)}$)^[63]. (c) 单光子探测事件与双光子探测事件的示意图^[65]. (d) 溶液环境下用于单量子点测量的 HBT 实验装置示意图^[67]

Fig. 10. (a) Left panel: Schematic diagram of Hanbury-Brown-Twiss (HBT) experimental scheme. Right panel: The ratio of quantum yields between biexciton and single exciton excited under weak excitation conditions is approximately equal to the ratio between central peak area and side peak area of $g^{(2)}$ function^[62]. (b) $g^{(2)}$ functions for different PL intensity regions^[63]. (c) Schematic diagram of single-photon events and two-photon events^[65]. (d) Schematic diagram of HBT experimental scheme for single QDs in solution environment^[67].

发光强度轨迹中亮态的光致发光衰减曲线, 并通过双指数拟合直接获得了双激子的寿命, 如图 11 所示. 该方法通过提取强度轨迹中的亮态光子可以有效地避免带电激子态对双激子寿命测量的影响. 另外, 通过测量高、低功率激发下系综量子点溶液的光致发光衰减曲线, 并对两种激发条件下的光致发光衰减曲线做差以扣减去单激子的贡献, 拟合剩余部分可以获得双激子寿命^[69,70]. Ihara 等^[71] 也将该方法应用于单量子点双激子寿命的测量.

我们发展了一种基于时间和强度分辨的单光子统计方法, 可以直接测量双激子的量子产率, 该方法不依赖于单激子的量子产率且允许更高的激发功率^[22]. 利用该方法, 我们分别测量了带边载流子型闪烁和俄歇型闪烁的单量子点双激子量子产率随光致发光强度的演化特性, 在单量子点水平上证实了俄歇型闪烁中带电双激子和中性双激子的辐射与非辐射速率之比与非对称能带结构理论预期一致 (图 12(a) 和图 12(b)). 此外, 研究发现量子点的表面俘获也能为双激子提供非辐射复合通道,

实验测量表明, 通过表面俘获的双激子的非辐射复合速率约是单激子的 4 倍 (图 12(c) 和图 12(d)).

单量子点双激子光谱的测量. 室温下, 单量子点的双激子光谱通常和单激子、带电激子态的光谱重叠在一起难以分辨^[72], 因此单量子点双激子光谱的测量需要低温实验条件. 王晓勇等^[34] 在低温条件下测量了钙钛矿单量子点的双激子光谱, 通过实时测量该光谱随光致发光强度的变化获得了量子点带电对双激子精细能级结构的影响, 如图 4 所示. Rabouw 等^[73] 在室温下采用级联光谱法测量了 CdSe/CdS/ZnS 单量子点的双激子光谱. 该方法类似于用于双激子寿命测量的第一光子法^[31], 利用双激子和单激子辐射的先后时间顺序提取第 1 个到达光子获得双激子光谱, 测量获得的单量子点的双激子光谱的平均谱线宽度为 86 meV.

单量子点多阶激子 (Higher-order multiexcitons (≥ 3)) 的量子产率和光致发光寿命的测量. Bawendi 等^[74] 在探测光路中放入 4 个单光子探测器, 对脉冲光激发下单量子点的光致发光光子进

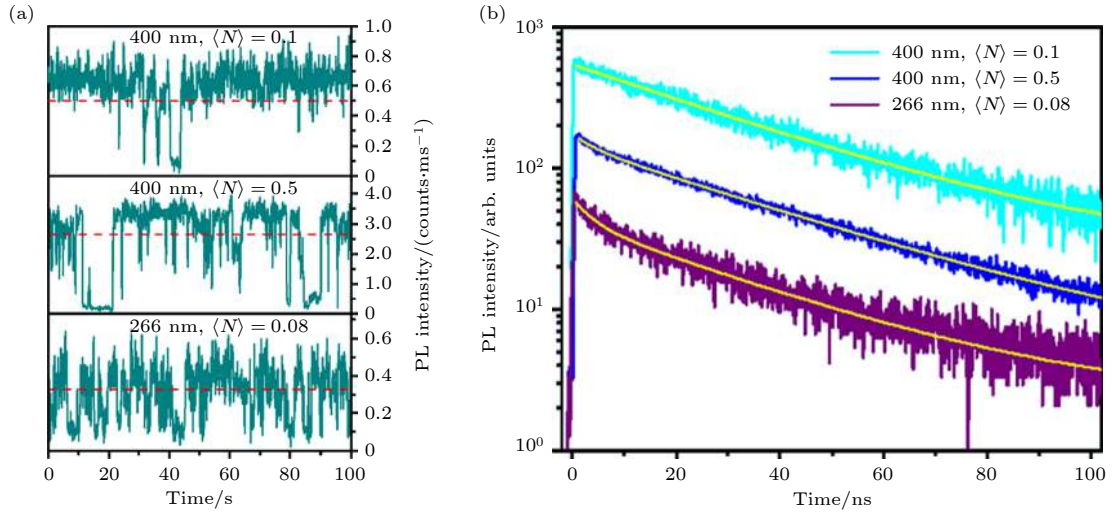


图 11 (a) 不同激发条件下的单量子点的光致发光强度轨迹, 红色虚线以上部分定义为光致发光强度轨迹的亮态; (b) 相应的强度轨迹的亮态的光致发光衰减曲线, 通过双指数拟合获得双激子寿命^[14]

Fig. 11. (a) PL intensity traces of a single QD under different excitation conditions. Bright and dim states are separated by red dashed lines. (b) Corresponding PL decay curves of bright states, and the biexciton lifetime is obtained by biexponential fitting^[14].

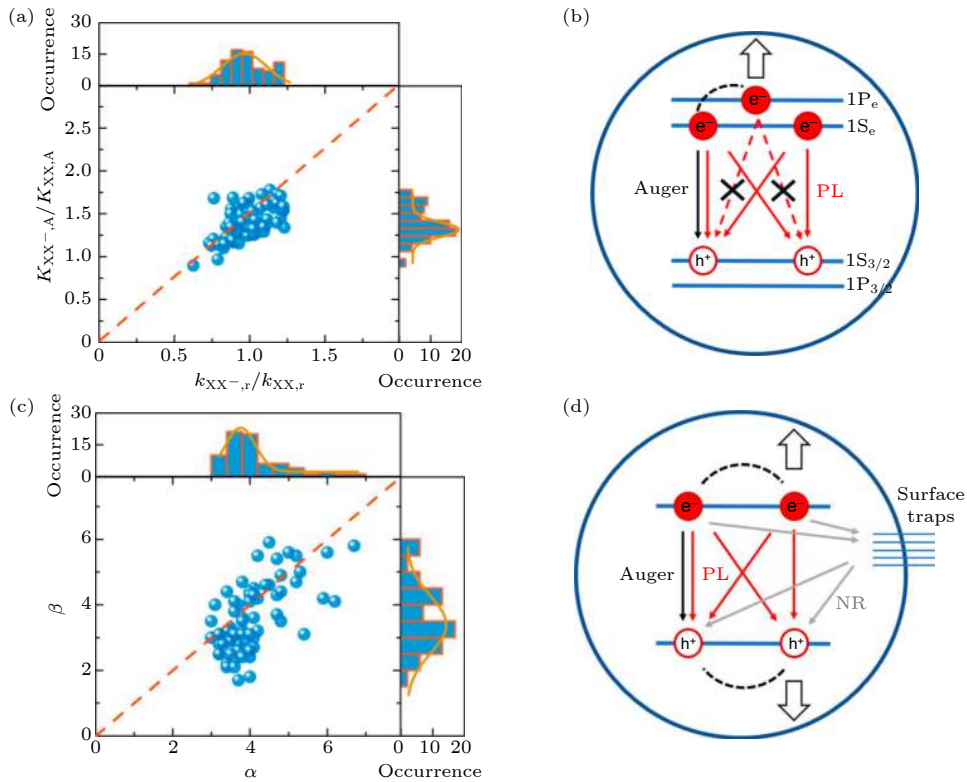


图 12 (a) 带电双激子态和中性双激子态的辐射速率之比、俄歇非辐射速率之比的统计分布图; (b) CdSe/ZnS 量子点带电双激子态的辐射复合 (红色箭头) 和俄歇非辐射复合 (黑色箭头) 示意图; (c) 双激子态和单激子态的辐射速率之比 α 、通过表面俘获的非辐射复合速率之比 β 的统计分布图; (d) 双激子态的辐射复合 (红色箭头)、俄歇非辐射复合 (黑色箭头) 和表面非辐射复合 (灰色箭头) 示意图^[22]

Fig. 12. (a) Statistical distribution of the ratio of radiative rates and of Auger rates between charged and neutral biexciton states; (b) schematic of radiative recombination pathways (red arrows) and nonradiative Auger recombination (black arrows) of the charged biexciton state for a CdSe-based QD; (c) statistical distributions of the radiative rate ratio (α) and of the surface nonradiative rate ratio (β) between biexciton and single exciton; (d) schematic of radiative recombination pathways (red arrows), Auger recombination pathway (black arrows), and surface nonradiative recombination processes (gray arrows) for the biexciton state^[22].

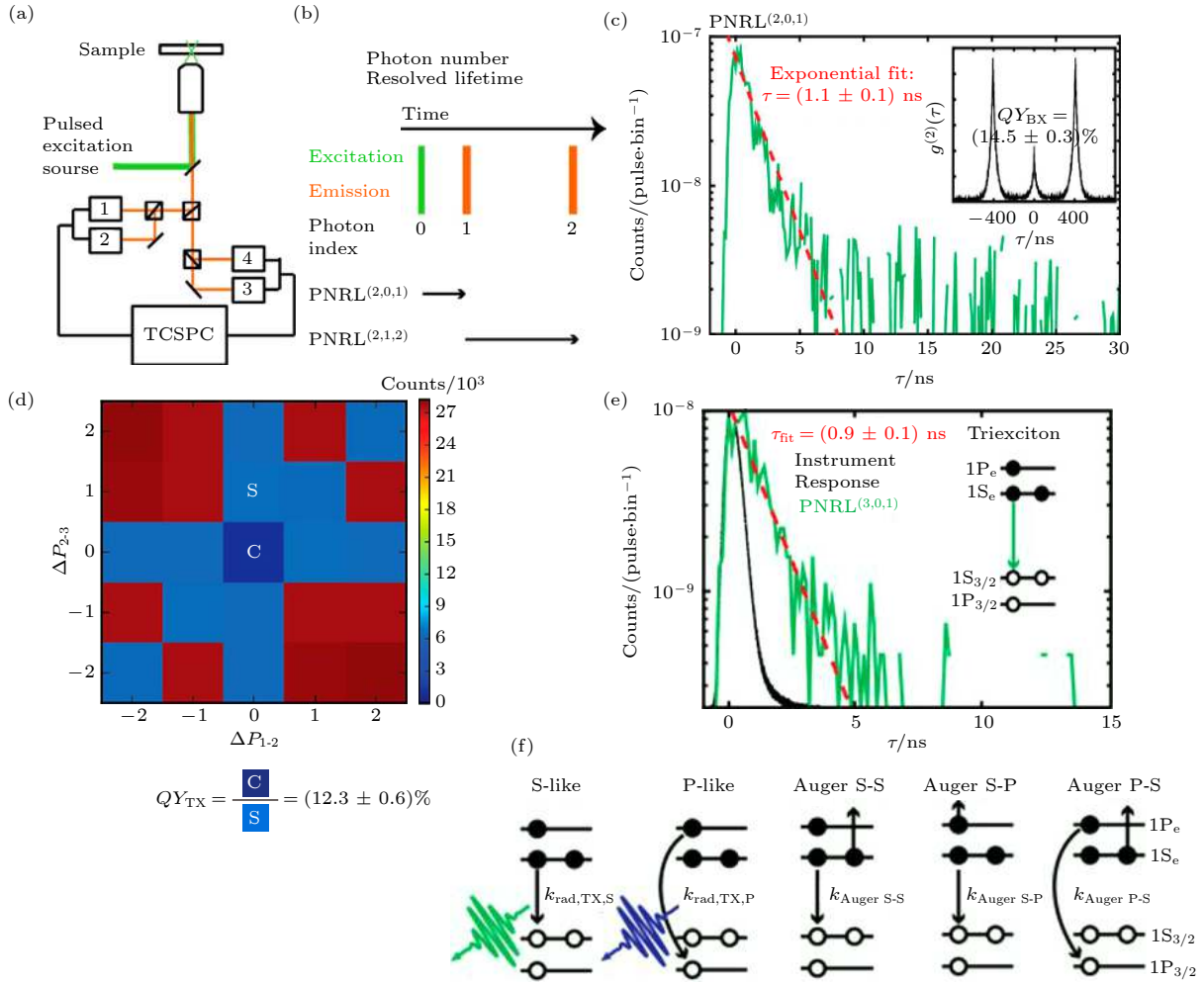


图 13 (a) 利用 4 个单光子探测器同时进行 HBT 探测的共聚焦实验装置; (b) 单光子与双光子事件示意图; (c) 双激子衰减曲线 (绿色) 及单指数拟合, 插入图为脉冲光激发下的 $g^{(2)}$ 函数; (d) 脉冲光激发下的 $g^{(3)}$ 函数; (e) 三激子衰减曲线 (绿色) 及单指数拟合; (f) CdSe 类量子点三激子复合示意图^[74]

Fig. 13. (a) Confocal scanning microscopy equipped with four single-photon detectors for HBT detection. (b) Schematic diagram of single-photon events and two-photon events. (c) PL decay curve of biexciton (green) and corresponding fitted curve. The inset is pulse resolved $g^{(2)}$ function. (d) Pulse resolved $g^{(3)}$ function. (e) PL decay curve of triexciton (green) and corresponding fitted curve. (f) Model of triexciton recombination of CdSe QD^[74].

行 HBT 探测 (图 13(a)). 在脉冲光激发下, 如果单光子探测器在同一个脉冲激发下同时探测到 3 个光子, 那么第 1 个到达的光子被认为是三激子的辐射复合, 第 2 个到达的光子被认为是双激子的辐射复合, 第 3 个到达的光子被认为是单激子的辐射复合. 通过分离提取三光子事件中的第 1 个光子作为三阶激子光子, 通过重构三阶激子光子的光致发光衰减曲线和三阶关联函数, 能够分别得到三阶激子的光致发光量子产率 (图 13(d)) 和寿命 (图 13(e)). 研究发现量子点三阶激子辐射的光子主要来源于 $1S_e$ 与 $1S_{3/2}$ 态的复合, 而非更高能量的 $1P_e$ 与 $1P_{3/2}$ 态的复合 (图 13(f)). Oron 等^[75] 进一步拓展了该技术, 测量了四光子事件并获得了四阶关联函数.

3.2 单量子点双激子辐射特性的调控

不同界面环境下单量子点双激子辐射特性. 我们测量了 N 型半导体 ITO 纳米颗粒上 CdSeTe/ZnS 单量子点的二阶关联函数, 发现 ITO 上单量子点的 $g_0^{(2)}$ 值远大于玻片上单量子点 $g_0^{(2)}$ 值, 这意味着 ITO 上单量子点的双激子辐射与单激子辐射的量子产率之比增大^[76]. Rakovich 等^[77] 通过调节聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 聚合物薄膜厚度来调控单量子点与金纳米颗粒薄膜之间的距离, 测量了 $g_0^{(2)}$ 值随距离的变化关系, 发现 $g_0^{(2)}$ 值随着金纳米颗粒的靠近而增大, 如图 14(a) 所示. Teranishi 等^[78] 利用原子力显微镜针尖推动金纳米颗粒靠近 CdSe/ZnS 单量子点, 测量了不同距离下的 $g_0^{(2)}$ 值,

获得了类似的实验结果, 如图 14(b) 所示. $g_0^{(2)}$ 值的增大是量子点与金纳米颗粒之间的荧光共振能量转移和 Purcell 效应共同作用所产生的结果.

量子点核壳结构对双激子辐射特性的影响.

Naiki 等^[79]、Kanemitsu 等^[80] 和 Vanmaekelbergh 等^[81] 通过调控量子点的壳层厚度来改变俄歇复合速率, 实现了对双激子辐射特性的调控. Ma 等^[82] 和 Malko 等^[83] 通过调控量子点核尺寸大小来改变

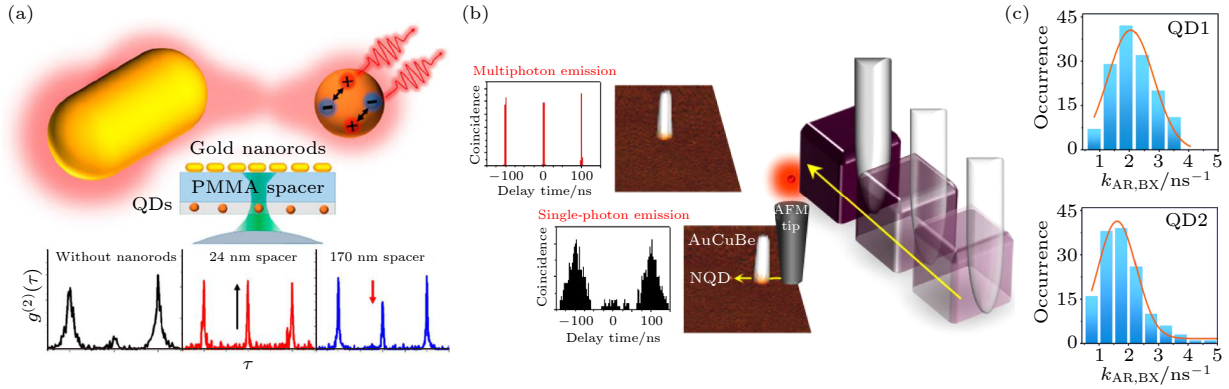


图 14 (a) 通过调整 PMMA 薄膜厚度改变单量子点与金纳米棒之间的距离并测量了 $g_0^{(2)}$ 值随距离的变化^[77]; (b) 通过原子力显微镜针尖控制金纳米棒和单量子点的距离并测量了 $g_0^{(2)}$ 值随距离的变化^[78]; (c) 核壳界面势调控单量子点双激子俄歇复合速率^[46]
 Fig. 14. (a) Distance between single QDs and gold nanorods was modulated by PMMA film thickness, and the $g_0^{(2)}$ values are measured^[77]; (b) distance between gold nanoparticles and single QD was controlled by AFM tip, and the $g_0^{(2)}$ values are measured^[78]; (c) effect of core-shell interface potentials on biexciton Auger rates of single QDs^[46].

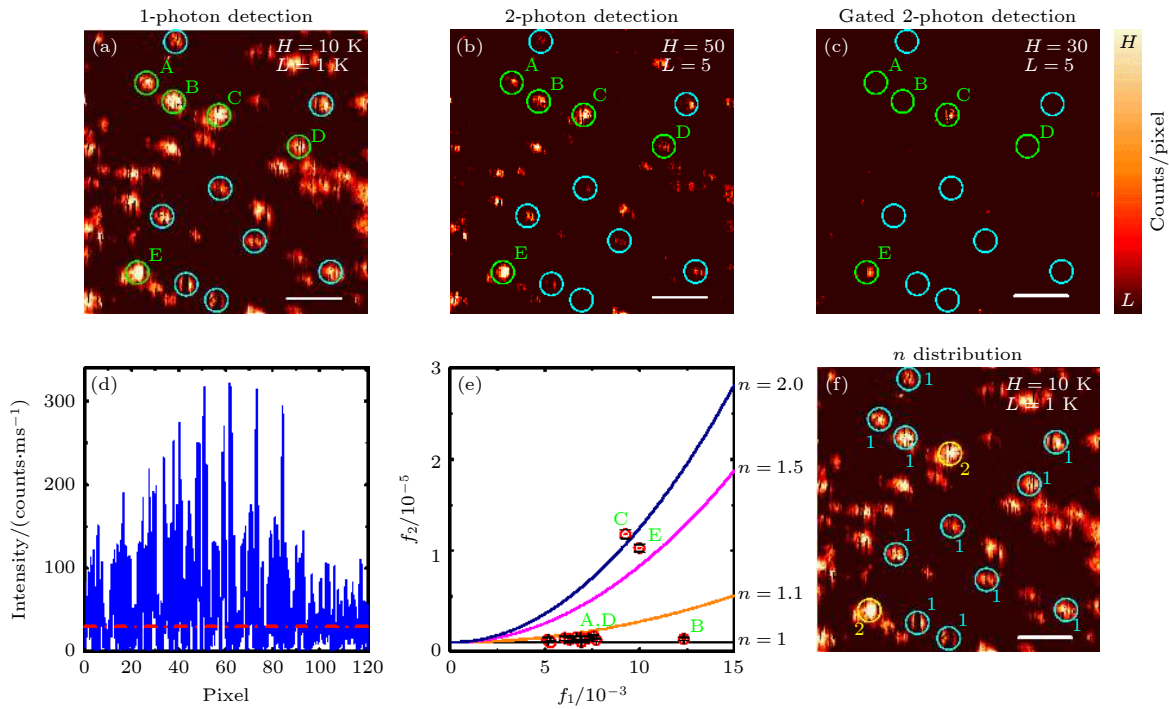


图 15 共聚焦扫描成像过程中单量子点的快速识别 (a), (b) 单量子点的单光子和双光子事件成像; (c) 相应的时间门控作用后的双光子事件成像; (d) 成像图中圆圈 C 区域中各像素对应的光致发光强度轨迹; (e) 每个激发脉冲下单光子事件的探测概率 f_1 和双光子事件的探测概率 f_2 以及量子点个数 n 值的实验与理论关系曲线; (f) 共聚焦成像中的量子点个数 n 值分布图, 其中数字 1 和 2 分别表示单量子点和量子点团簇. 图中各标尺长度为 $3 \mu\text{m}$ ^[65]

Fig. 15. Fast recognition of single QDs during confocal scanning imaging: (a), (b) A typical example of images of single-photon and two-photon events of QDs on a glass coverslip; (c) corresponding time-gated two-photon events imaging; (d) PL intensity trace corresponding to each pixel in the circle C region in the image; (e) corresponding experimental and theoretical relationship of the detection probability f_1 of single-photon event, the detection probability f_2 of two-photon event, and the number n of QDs for each excitation pulse; (f) distribution of the number n of QDs in the confocal image. The 1 and 2 represent for single QD and QD clusters, respectively. The scale bars are $3 \mu\text{m}$ ^[65].

俄歇复合速率,进而实现了对双激子辐射特性的调控. Klimov 等^[84]和秦海燕等^[48]通过在量子点核壳之间添加合金层调控核壳界面势来调控双激子辐射特性. Efros 等^[85]基于量子点的非对称能级结构和空穴-空穴相互作用计算双激子的精细能级结构,理论模拟了量子点核的大小和壳层厚度对双激子辐射特性的影响. 我们也研究发现平滑的核壳界面势能够减小单量子点中双激子的俄歇复合^[46],如图 14(c) 所示. 这是因为光滑的界面势能够增加电子波函数的离域以减小双激子的俄歇复合率.

时间门控技术在单量子点激子复合动力学中的应用. 多激子的俄歇复合导致其光致发光寿命远小于单激子的寿命,因此通过在单光子探测器上设置一个时间门,可以将多激子事件和单激子事件进行有效的分离. Htoon 等^[86]通过控制时间门的延时获得了时间门控二阶关联函数的 $g_0^{(2)}$ 值随延时的变化曲线,通过拟合该曲线得到了单量子点双激子的寿命. 此外,时间门控二阶关联函数能够用于区别单个量子点和量子点团簇^[87,88]. 我们将时间门控方法与空间符合单光子统计技术^[89]相结合,实现了单量子点的快速识别. 该方法可以在共聚焦显微镜成像扫描过程中同步实现单量子点的识别^[65],如图 15 所示. Chuang 等^[90]使用声光调制器作为延时门设置,在共聚焦显微镜的探测光路上消除高功率激发下单量子点的多激子辐射,在室温下获得了高纯度的单光子源. Rapaport 等^[91]通过被动和主动预告方法消除多激子光子来获得高纯度的单光子源,并通过实验仿真验证了该方法的合理性.

4 展 望

单量子点光谱技术已经在测量和表征量子点材料的光物理特性方面表现出巨大的优势和潜力. 随着新型功能化量子点材料的不断发展,需要配备纳米级或原子级光学测量和表征手段,因此发展更先进的单量子点光谱技术势在必行.

单量子点光谱通常需要共聚焦显微成像方法逐个地测量多个单量子点来获得统计的结果,测量速度较慢耗时较长. 因此有必要发展多量子点同时测量的方法来提高测量效率. 例如,通过宽场荧光成像的方法能够实现数十个甚至上百个单量子点的光致发光闪烁动力学的同时测量^[92]. Houel 等^[93]通过宽场成像方法同时测量多个量子点的自

关联函数并推演获得了光致发光强度亮、暗态的幂律分布特性等. 此外,散焦宽场荧光成像方法能够同时测量多个单粒子的偶极取向分布及动力学特性等^[38,94,95]. 因此,发展高通量的单量子点光谱技术和基于深度机器学习的数据分析方法能够有效地促进单量子点光谱技术在量子点材料方面的光物理特性的快速测量与表征.

测量单量子点的绝对量子产率目前仍存在着挑战,原因是无法有效地确定单量子点的吸收光子数. 由于量子点的光致发光量子产率取决于激子的辐射速率和非辐射速率,通过测量单量子点的光致发光寿命可以获得辐射速率和非辐射速率之和. 如果能够定量地改变量子点的辐射速率并保持非辐射速率不变,那么就可以测量得到单量子点亮态的绝对量子产率^[21],但是定量地改变单量子点的辐射速率并保持非辐射速率不变在常规的实验系统中并不容易实现. 因此,有必要基于单量子点光谱技术发展更简洁高效的单量子点绝对量子产率的测量方法.

为了更精确地确定和测量量子点材料的结构特性及其完善的光物理特性,需要发展单量子点光谱与其他测量手段的联用技术. 例如, Tachikawa 等^[96]通过将高分辨电子显微镜与单量子点光谱技术结合,获得了单量子点形貌与光致发光的关联特性. Jin 等^[97]通过将离位探测技术与单量子点光谱技术结合,获得了载流子的扩散动力学等. 因此,发展单量子点光谱与其他测量手段的联用技术将会是未来的一个发展趋势.

单量子点作为量子信息处理的有效量子资源,能够应用于制备单光子源和纠缠光子源等^[18,98,99]. 量子信息的处理方案要求单量子点能够产生不可分辨的单光子或纠缠光子对,并要求光学相干时间能够达到其自发辐射寿命的 2 倍. Bawendi 等^[100]研究发现低温下钙钛矿单量子点具有极短的辐射寿命和长的光学相干时间,能够产生高度相干的单光子辐射. 因此,发展基于钙钛矿量子点的量子光源是拓展量子点应用的一个研究方向.

作为一种有效的技术手段,单量子点光谱现阶段已经在解决各学科领域的科学问题中显示出了巨大的优势和潜力,随着单量子点光谱技术的发展,未来能够继续助力于各学科领域的发展和突破.

参考文献

- [1] Pietryga J M, Park Y S, Lim J H, Fidler A F, Bae W K, Brovelli S, Klimov V I 2016 *Chem. Rev.* **116** 10513
- [2] Efros A L, Nesbitt D J 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 661
- [3] García de Arquer F P, Talapin D V, Klimov V I, Arakawa Y, Bayer M, Sargent E H 2021 *Science* **373** 640
- [4] Kagan C R, Lifshitz E, Sargent E H, Talapin D V 2016 *Science* **353** 6302
- [5] Carey G H, Abdelhady A L, Ning Z, Thon S M, Bakr O M, Sargent E H 2015 *Chem. Rev.* **115** 12732
- [6] Lin Y H, Sakai N, Da P, Wu J, Sansom H C, Ramadan A J, Mahesh S, Liu J, Oliver R D J, Lim J, Aspirtarte L, Sharma K, Madhu P K, Morales-Vilches A B, Nayak P K, Bai S, Gao F, Grovenor C R M, Johnston M B, Labram J G, Durrant J R, Ball J M, Wenger B, Stannowski B, Snaith H J 2020 *Science* **369** 96
- [7] Bao J, Bawendi M G 2015 *Nature* **523** 67
- [8] Liu L G, Deng L G, Huang S, Zhang P, Linnros J, Zhong H Z, Sychugov I 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 864
- [9] Krieg F, Ong Q K, Burian M, Raino G, Naumenko D, Amenitsch H, Suess A, Grotevent M J, Krumeich F, Bodnarchuk M I, Shorubalko I, Stellacci F, Kovalenko M V 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 19839
- [10] Kaur G, Babu K J, Ghorai N, Goswami T, Maiti S, Ghosh H N 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 5302
- [11] Wu R, Luo J, Guo X, Wang X, Ma Z, Li B, Cheng L Y, Miao X 2021 *Chem. Phys. Lett.* **781** 138960
- [12] Zhou J, Chizhik A I, Chu S, Jin D 2020 *Nature* **579** 41
- [13] Rabouw F T, Donega C D 2016 *Top. Curr. Chem.* **374** 30
- [14] Hu F R, Lv B H, Yin C Y, Zhang C F, Wang X Y, Lounis B, Xiao M 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 106404
- [15] Ihara T 2016 *Phys. Rev. B* **93** 235442
- [16] Senellart P, Solomon G, White A 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 1026
- [17] Klimov V I 2014 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **5** 285
- [18] Schimpf C, Reindl M, Huber D, Lehner B, Covre Da Silva S F, Manna S, Vyvlecka M, Walther P, Rastelli A 2021 *Sci. Adv.* **7** 8905
- [19] Efros A L, Rosen M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1110
- [20] Nirmal M, Dabbousi B O, Bawendi M G, Macklin J J, Trautman J K, Harris T D, Brus L E 1996 *Nature* **383** 802
- [21] Brokmann X, Coolen L, Dahan M, Hermier J P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 107403
- [22] Li B, Zhang G, Zhang Y, Yang C, Guo W, Peng Y, Chen R, Qin C, Gao Y, Hu J, Wu R, Ma J, Zhong H, Zheng Y, Xiao L, Jia S 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 10425
- [23] Trinh C T, Minh D N, Ahn K J, Kang Y, Lee K G 2020 *Sci. Rep.* **10** 2172
- [24] Meng R Y, Qin H Y, Niu Y, Fang W, Yang S, Lin X, Cao H J, Ma J L, Ling W Z, Tong L M, Peng X G 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 5176
- [25] Qin H Y, Meng R Y, Wang N, Peng X G 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606923
- [26] Frantsuzov P A, Volkan-Kacso S, Janko B 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 207402
- [27] Yuan G, Gómez D E, Kirkwood N, Boldt K, Mulvaney P 2018 *ACS Nano* **12** 3397
- [28] Galland C, Ghosh Y, Steinbrück A, Sykora M, Hollingsworth J A, Klimov V I, Htoon H 2011 *Nature* **479** 203
- [29] Osad'ko I S 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 164312
- [30] Yang C, Xiao R, Zhou S, Yang Y, Zhang G, Li B, Guo W, Han X, Wang D, Bai X, Li J, Chen R, Qin C, Hu J, Feng L, Xiao L, Jia S 2021 *ACS Photonics* **8** 2538
- [31] Park Y S, Bae W K, Pietryga J M, Klimov V I 2014 *ACS Nano* **8** 7288
- [32] Hou X Q, Kang J, Qin H Y, Chen X W, Ma J L, Zhou J H, Chen L P, Wang L J, Wang L W, Peng X G 2019 *Nat. Commun.* **10** 1750
- [33] Hou X Q, Qin H Y, Peng X G 2021 *Nano Lett.* **21** 3871
- [34] Yin C Y, Chen L Y, Song N, Lv Y, Hu F R, Sun C, Yu W W, Zhang C F, Wang X Y, Zhang Y, Xiao M 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 026401
- [35] Hu F R, Yin C Y, Zhang H C, Sun C, Yu W W, Zhang C F, Wang X Y, Zhang Y, Xiao M 2016 *Nano Lett.* **16** 6425
- [36] Ihara T, Kanemitsu Y 2014 *Phys. Rev. B* **90** 195302
- [37] Han X, Zhang G, Li B, Yang C, Guo W, Bai X, Huang P, Chen R, Qin C, Hu J, Ma Y, Zhong H, Xiao L, Jia S 2020 *Small* **16** 2005435
- [38] Zhang G F, Peng Y, Xie H, Li B, Li Z, Yang C, Guo W, Qin C, Chen R, Gao Y, Zheng Y, Xiao L, Jia S 2019 *Front. Phys.* **14** 23605
- [39] Zhang G F, Yang C G, Ge Y, Peng Y G, Chen R Y, Qin C B, Gao Y, Zhang L, Zhong H Z, Zheng Y J, Xiao L T, Jia S T 2019 *Front. Phys.* **14** 63601
- [40] Becker M A, Vaxenburg R, Nedelcu G, Sercei P C, Shabaev A, Mehl M J, Michopoulos J G, Lambakos S G, Bernstein N, Lyons J L, Stoferle T, Mahrt R F, Kovalenko M V, Norris D J, Raino G, Efros A L 2018 *Nature* **553** 189
- [41] Yuan G, Ritchie C, Ritter M, Murphy S, Gómez D E, Mulvaney P 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 13407
- [42] Li B, Huang H, Zhang G, Yang C, Guo W, Chen R, Qin C, Gao Y, Biju V P, Rogach A L, Xiao L, Jia S 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 6934
- [43] Li B, Miao X Y 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 207802 (in Chinese) [李斌, 苗向阳 2021 物理学报 **70** 207802]
- [44] Morozov S, Pensa E L, Khan A H, Polovitsyn A, Cortés E, Maier S A, Vezzoli S, Moreels I, Sapienza R 2020 *Sci. Adv.* **6** 1821
- [45] LeBlanc S J, McClanahan M R, Moyer T, Jones M, Moyer P J 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 034306
- [46] Guo W, Tang J, Zhang G, Li B, Yang C, Chen R, Qin C, Hu J, Zhong H, Xiao L, Jia S 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 405
- [47] Jain A, Voznyy O, Hoogland S, Korkusinski M, Hawrylak P, Sargent E H 2016 *Nano Lett.* **16** 6491
- [48] Hou X Q, Li Y, Qin H Y, Peng X G 2019 *J. Chem. Phys.* **151** 234703
- [49] Yang C, Zhang G, Feng L, Li B, Li Z, Chen R, Qin C, Gao Y, Xiao L, Jia S 2018 *Opt. Express* **26** 11889
- [50] Thomas E M, Ghimire S, Kohara R, Anil A N, Yuyama K-I, Takano Y, Thomas K G, Biju V 2018 *ACS Nano* **12** 9060
- [51] Trinh C T, Minh D N, Nguyen V L, Ahn K J, Kang Y, Lee K G 2020 *APL Materials* **8** 031102
- [52] Li B, Zhang G, Wang Z, Li Z, Chen R, Qin C, Gao Y, Xiao L, Jia S 2016 *Sci. Rep.* **6** 32662
- [53] Wang Z, Zhang G F, Li B, Chen R Y, Qin C B, Xiao L T, Jia S T 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 247803 (in Chinese) [王早, 张国峰, 李斌, 陈瑞云, 秦成兵, 肖连团, 贾锁堂 2015 物理学报 **64** 247803]
- [54] Wu J F, Zhang G F, Chen R Y, Qin C B, Xiao L T, Jia S T 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 167302 (in Chinese) [吴建芳, 张国峰, 陈瑞云, 秦成兵, 肖连团, 贾锁堂 2014 物理学报 **63** 167302]
- [55] Hu Z, Liu S J, Qin H Y, Zhou J H, Peng X G 2020 *J. Am.*

- Chem. Soc.* **142** 4254
- [56] Ji B, Giovanelli E, Habert B, Spinicelli P, Nasilowski M, Xu X, Lequeux N, Hugonin J P, Marquier F, Greffet J J, Dubertret B **2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 170**
- [57] Sayevich V, Robinson Z L, Kim Y, Kozlov O V, Jung H, Nakotte T, Park Y S, Klimov V I **2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 673**
- [58] Krishnamurthy S, Singh A, Hu Z, Blake A V, Kim Y, Singh A, Dolgoplova E A, Williams D J, Piryatinski A, Malko A V, Htoon H, Sykora M, Hollingsworth J A **2021 *ACS Nano* **15** 575**
- [59] Lin W Z, Niu Y, Meng R Y, Huang L, Cao H J, Zhang Z X, Qin H Y, Peng X G **2016 *Nano Res.* **9** 260**
- [60] Chen O, Zhao J, Chauhan V P, Cui J, Wong C, Harris D K, Wei H, Han H S, Fukumura D, Jain R K, Bawendi M G **2013 *Nat. Mater.* **12** 445**
- [61] Chouhan L, Ito S, Thomas E M, Takano Y, Ghimire S, Miyasaka H, Biju V **2021 *ACS Nano* **15** 2831**
- [62] Nair G, Zhao J, Bawendi M G **2011 *Nano Lett.* **11** 1136**
- [63] Paulite M, Acharya K P, Nguyen H M, Hollingsworth J A, Htoon H **2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 706**
- [64] Xu W, Hou X, Meng Y, Meng R, Wang Z, Qin H, Peng X, Chen X W **2017 *Nano Lett.* **17** 7487**
- [65] Li B, Zhang G, Yang C, Li Z, Chen R, Qin C, Gao Y, Huang H, Xiao L, Jia S **2018 *Opt. Express* **26** 4674**
- [66] Zhang Q Q, Hu J Y, Jing M Y, Li B, Qin C B, Li Y, Xiao L T, Jia S T **2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 017803** (in Chinese) [张强强, 胡建勇, 景明勇, 李斌, 秦成兵, 李耀, 肖连团, 贾锁堂 **2019 *物理学报* **68** 017803]**
- [67] Bischof T S, Caram J R, Beyler A P, Bawendi M G **2016 *Opt. Lett.* **41** 4823**
- [68] Huang X N, Xu Q F, Zhang C F, Wang X Y, Xiao M **2016 *Nano Lett.* **16** 2492**
- [69] Makarov N S, Guo S J, Isaienko O, Liu W Y, Robel I, Klimov V I **2016 *Nano Lett.* **16** 2349**
- [70] Castaneda J A, Nagamine G, Yassitepe E, Bonato L G, Voznyy O, Hoogland S, Nogueira A F, Sargent E H, Cruz C H B, Padilha L A **2016 *ACS Nano* **10** 8603**
- [71] Hiroshige N, Ihara T, Kanemitsu Y **2017 *Phys. Rev. B* **95** 245307**
- [72] Cihan A F, Martinez P L H, Kelestemur Y, Mutlugun E, Demir H V **2013 *ACS Nano* **7** 4799**
- [73] Vonk S J W, Heemsker B A J, Keitel R C, Hinterding S O M, Geuchies J J, Houtepen A J, Rabouw F T **2021 *Nano Lett.* **21** 5760**
- [74] Shulenberg K E, Bischof T S, Caram J R, Utzat H, Coropceanu I, Nienhaus L, Bawendi M G **2018 *Nano Lett.* **18** 5153**
- [75] Amgar D, Yang G, Tenne R, Oron D **2019 *Nano Lett.* **19** 8741**
- [76] Li Z, Zhang G, Li B, Chen R, Qin C, Gao Y, Xiao L, Jia S **2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 153106**
- [77] Krivenkov V, Goncharov S, Samokhvalov P, Sanchez-Iglesias A, Grzelczak M, Nabiev I, Rakovich Y **2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 481**
- [78] Masuo S, Kanetaka K, Sato R, Teranishi T **2016 *ACS Photonics* **3** 109**
- [79] Naiki H, Oikawa H, Masuo S **2017 *Photochem. Photobiol. Sci.* **16** 489**
- [80] Hiroshige N, Ihara T, Saruyama M, Teranishi T, Kanemitsu Y **2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 1961**
- [81] Rabouw F T, Vaxenburg R, Bakulin A A, van Dijk-Moes R J A, Bakker H J, Rodina A, Lifshitz E, Efros A L, Koenderink A F, Vanmaekelbergh D **2015 *ACS Nano* **9** 10366**
- [82] Ma X D, Diroll B T, Cho W J, Fedin I, Schaller R D, Talapin D V, Gray S K, Wiederrecht G P, Gosztola D J **2017 *ACS Nano* **11** 9119**
- [83] Mangum B D, Sampat S, Ghosh Y, Hollingsworth J A, Htoon H, Malko A V **2014 *Nanoscale* **6** 3712**
- [84] Park Y S, Bae W K, Padilha L A, Pietryga J M, Klimov V I **2014 *Nano Lett.* **14** 396**
- [85] Vaxenburg R, Rodina A, Lifshitz E, Efros A L **2016 *Nano Lett.* **16** 2503**
- [86] Mangum B D, Ghosh Y, Hollingsworth J A, Htoon H **2013 *Opt. Express* **21** 7419**
- [87] Mishra N, Orfield N J, Wang F, Hu Z, Krishnamurthy S, Malko A V, Casson J L, Htoon H, Sykora M, Hollingsworth J A **2017 *Nat. Commun.* **8** 15083**
- [88] Eloi F, Frederich H, Leray A, Buil S, Quelin X, Ji B, Giovanelli E, Lequeux N, Dubertret B, Hermier J P **2015 *Opt. Express* **23** 29921**
- [89] Ta H, Keller J, Haltmeier M, Saka S K, Schmieid J, Opazo F, Tinnefeld P, Munk A, Hell S W **2015 *Nat. Commun.* **6** 7977**
- [90] Feng S W, Cheng C Y, Wei C Y, Yang J H, Chen Y R, Chuang Y W, Fan Y H, Chuu C S **2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 143601**
- [91] Abudayyeh H, Lubotzky B, Majumder S, Hollingsworth J A, Rapaport R **2019 *ACS Photonics* **6** 446**
- [92] Li B, Zhang G F, Jing M Y, Chen R Y, Qin C B, Gao Y, Xiao L T, Jia S T **2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 218201** (in Chinese) [李斌, 张国峰, 景明勇, 陈瑞云, 秦成兵, 高岩, 肖连团, 贾锁堂 **2016 *物理学报* **65** 218201]**
- [93] Houel J, Doan Q T, Cajgfinger T, Ledoux G, Amans D, Aubret A, Dominjon A, Ferriol S, Barbier R, Nasilowski M, Lhuillier E, Dubertret B, Dujardin C, Kulzer F **2015 *ACS Nano* **9** 886**
- [94] Zhang G, Rocha S, Lu G, Yuan H, Uji-i H, Floudas G A, Müllen K, Xiao L, Hofkens J, Debroye E **2020 *ACS Omega* **5** 23931**
- [95] Zhang G F, Li B, Chen R Y, Qin C N, Gao Y, Xiao L T, Jia S T **2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 148201** (in Chinese) [张国峰, 李斌, 陈瑞云, 秦成兵, 高岩, 肖连团, 贾锁堂 **2019 *物理学报* **68** 148201]**
- [96] Tachikawa T, Karimata I, Kobori Y **2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 3195**
- [97] Tian W M, Zhao C Y, Leng J, Gui R R, Jin S G **2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 12458**
- [98] Hensgens T, Fujita T, Janssen L, Li X, Van Diepen C J, Reichl C, Wegscheider W, Das Sarma S, Vandersypen L M K **2017 *Nature* **548** 70**
- [99] Tang J S, Zhou Z Q, Wang Y T, Li Y L, Liu X, Hua Y L, Zou Y, Wang S, He D Y, Chen G, Sun Y N, Yu Y, Li M F, Zha G W, Ni H Q, Niu Z C, Li C F, Guo G C **2015 *Nat. Commun.* **6** 8652**
- [100] Utzat H, Sun W, Kaplan A E K, Krieg F, Ginterseder M, Spokoiny B, Klein N D, Shulenberg K E, Perkinson C F, Kovalenko M V, Bawendi M G **2019 *Science* **363** 1068**

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Research progress of single quantum-dot spectroscopy and exciton dynamics*

Li Bin¹⁾²⁾ Zhang Guo-Feng^{2)†} Chen Rui-Yun²⁾ Qin Cheng-Bing²⁾
Hu Jian-Yong²⁾ Xiao Lian-Tuan^{2)‡} Jia Suo-Tang²⁾

1) (*Key Laboratory of Spectral Measurement and Analysis of Shanxi Province, College of Physics and Information Engineering, Shanxi Normal University, Taiyuan 030031, China*)

2) (*State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

(Received 4 November 2021; revised manuscript received 12 December 2021)

Abstract

Colloidal semiconductor quantum dots (QDs) have strong light absorption, continuously adjustable narrowband emission, and high photoluminescence quantum yields, thereby making them promising materials for light-emitting diodes, solar cells, detectors, and lasers. Single-QD photoluminescence spectroscopy can remove the ensemble average to reveal the structure information and exciton dynamics of QD materials at a single-particle level. The study of single-QD spectroscopy can provide guidelines for rationally designing the QDs and giving the mechanism basis for QD-based applications. We can also carry out the research of the interaction between light and single QDs on a nanoscale, and prepare QD-based single-photon sources and entangled photon sources. Here, we review the recent research progress of single-QD photoluminescence spectroscopy and exciton dynamics, mainly including photoluminescence blinking dynamics, and exciton and multi-exciton dynamics of single colloidal CdSe-based QDs and perovskite QDs. Finally, we briefly discuss the possible future development trends of single-QD spectroscopy and exciton dynamics.

Keywords: single quantum-dot spectroscopy, exciton dynamics, photoluminescence blinking, biexciton emission

PACS: 78.47.D-, 78.47.jd, 78.55.-m, 78.67.Hc

DOI: 10.7498/aps.71.20212050

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62127817, 62075120, 62075122, 61875109, 91950109, 62105193), the Joint Research Fund of the NSFC and STINT (Grant No. 62011530133), the Applied Basic Research Program in Shanxi Province (Grant No. 202103021223254), the Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi Province, China (Grant No. 2021L257), the Scientific Research Project for Returned Chinese Scholars of Shanxi Province, China (Grant No. HGKY2019002), and the Program for Middle-aged and Young Innovative Talents of Higher Education Institutions of Shanxi Province, China.

† Corresponding author. E-mail: guofeng.zhang@sxu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xlt@sxu.edu.cn



非磁性发光材料的磁场效应：从有机半导体到卤化物钙钛矿

陶聪 王敬民 牛美玲 朱琳 彭其明 王建浦

Magnetic field effects in non-magnetic luminescent materials: from organic semiconductors to halide perovskites

Tao Cong Wang Jing-Min Niu Mei-Ling Zhu Lin Peng Qi-Ming Wang Jian-Pu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 068502 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211872

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211872>

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

有机金属卤化物钙钛矿薄膜中的光诱导载流子动力学和动态带重整效应

Photoinduced charge carrier dynamics and spectral band filling in organometal halide perovskites

物理学报. 2019, 68(1): 018401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181854>

有机金属卤化物钙钛矿中的离子迁移现象及其研究进展

Recent progress of ion migration in organometal halide perovskite

物理学报. 2019, 68(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190853>

有机添加剂在金属卤化钙钛矿发光二极管中的应用

Applications of organic additives in metal halide perovskite light-emitting diodes

物理学报. 2019, 68(15): 158505 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190307>

异质结构在光伏型卤化物钙钛矿光电转换器件中的应用

Application of heterostructures in halide perovskite photovoltaic devices

物理学报. 2020, 69(16): 167804 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200591>

金属卤化物钙钛矿纳米光电材料的研究进展

Research progress of metal halide perovskite nanometer optoelectronic materials

物理学报. 2021, 70(8): 087303 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201842>

锡基钙钛矿的研究进展及其在发光二极管中的应用

Recent progress of tin-based perovskites and their applications in light-emitting diodes

物理学报. 2021, 70(4): 048503 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201284>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

非磁性发光材料的磁场效应: 从有机半导体到卤化物钙钛矿*

陶聪 王敬民 牛美玲 朱琳 彭其明[†] 王建浦[‡]

(江苏省柔性电子重点实验室, 江苏先进生物与化学制造协同创新中心, 南京工业大学先进材料研究院, 南京 211816)

(2021年10月8日收到; 2021年11月8日收到修改稿)

磁场效应 (magnetic field effects, MFEs) 指的是材料或器件的光电物理特性 (包括光致发光、电致发光、注入电流、光电流等) 在外加磁场下发生的变化. 本文所述的是非磁性发光材料的 MFEs, 其首先在有机半导体光电器件中被发现. 近十几年来, MFEs 作为一种新兴的物理现象引起了广泛的研究; 同时它也成为一种独特的实验手段, 用以探讨有机半导体中电荷的输运、复合以及自旋极化等过程. 近期的研究发现, MFEs 不仅存在于有机半导体中, 而且在拥有强自旋-轨道耦合作用的金属卤化物钙钛矿材料中被观测到, 这既拓展了 MFEs 的研究方向, 也为通过研究 MFEs 来探索金属卤化物钙钛矿器件的物理机制, 进而为提升其器件性能提供了契机. 本文重点关注有机半导体和卤化物钙钛矿在磁场下的电致发光和光致发光变化, 即发光的磁场效应. 回顾了到目前为止主流的理论模型和代表性实验现象, 对比分析了磁场下有机半导体和卤化物钙钛矿的发光物理行为. 以为有机及钙钛矿磁场效应领域的研究提供一些思路, 同时为有机及钙钛矿发光领域的发展贡献些许想法.

关键词: 有机半导体, 卤化物钙钛矿, 发光器件, 磁场效应

PACS: 85.75.-d, 71.22.+i, 72.20.Jv

DOI: 10.7498/aps.71.20211872

1 引言

磁场效应 (magnetic field effects, MFEs) 被定义为外磁场引起的材料或器件的光电物理性质变化^[1,2], 例如改变光致发光 (photoluminescence, PL)、电致发光 (electroluminescence, EL)、光电流 (photocurrent, PC)、注入电流等的强度, 导致产生磁光致发光 (MPL)^[3]、磁电致发光 (MEL)^[4]、磁光电流 (MPC)^[5]、磁电导 (MC)^[4,6] 等, 其幅值为

$$\text{MFE} = (I_B - I_0)/I_0, \quad (1)$$

其中 I_B 和 I_0 分别表示有磁场和无磁场下的光电信号强度.

不同于传统自旋电子学利用磁性材料实现自旋注入与调控^[7,8], 本文所说的磁场效应其研究对象本身不含有磁性, 而仅仅依靠外加磁场对其自旋态进行调控, 因此关于磁场效应的研究极大地丰富了磁电子学的范畴. 早在二十世纪六七十年代, 研究者就发现一些有机材料溶液或晶体的发光存在磁场效应^[9,10]. 2003年, 波兰物理学家 Kalinowski 等^[11] 首次在有机发光二极管 (organic light-emitting diode, OLED) 中探测到了磁场效应, 一个中等强度的磁场 (<0.5 T) 就能显著改变不含有任何磁性材料的 OLED 器件的电致发光强度和电流 (图 1(a) 和图 1(b)). 接下来几年, 更多的研究表明几乎所有有机半导体的光电特性都对外加磁场存

* 国家自然科学基金优秀青年科学基金 (批准号: 62022040)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11804156)、国家自然科学基金 (批准号: 51972171) 和江苏省研究生科研与实践创新计划 (批准号: KYCX21_1102, KYCX21_1089) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: iamqmpeng@njtech.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: iamjpwang@njtech.edu.cn

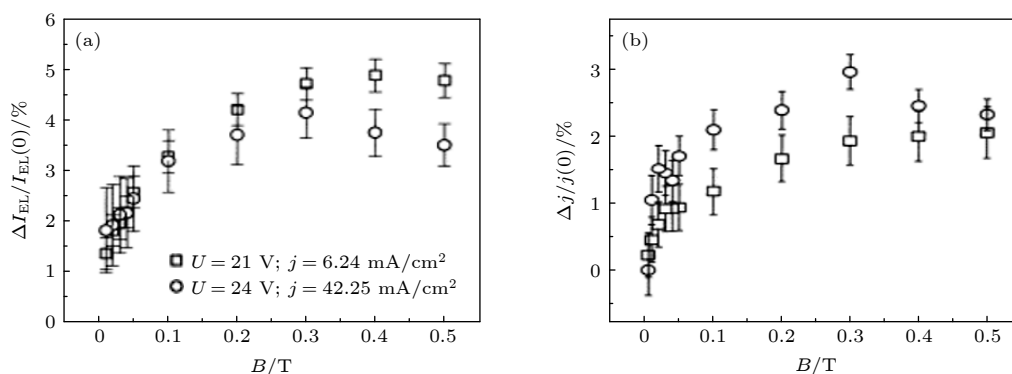

 图 1 基于 Alq₃ 的 OLED (a) 电致发光和 (b) 电流的磁场效应^[11]

 Fig. 1. Magnetic field effects on (a) electrochromism and (b) current of Alq₃-based OLED^[11].

在明显的响应^[11–21], 表明磁场效应普遍存在于有机半导体中.

金属卤化物钙钛矿 (metal halide perovskite) 凭借优异的光电性能、低廉丰富的原材料和简单的制备工艺, 正成为发光领域的明星材料^[22]. 仅仅数年, 钙钛矿发光二极管 (perovskite light-emitting diode, PeLED) 的外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 就从不足 1% 提升到超过 20%, 展现了其在照明与显示领域的巨大应用潜力^[23–31]. 最近几年的研究发现, 在钙钛矿材料和器件中也存在磁场效应^[32–37], 这大大拓展了磁场效应的研究范畴, 同时也为磁场效应的研究提升钙钛矿光电器件的性能提供思路.

值得注意的是, 虽然有机半导体材料与金属卤化物钙钛矿的发光都会受外磁场影响, 但两种材料在电子与空穴间距离、载流子运输方式、重金属含量等方面存在差异, 使得两者的电子-空穴交换相互作用、自旋-轨道耦合等内部相互作用产生明显不同. 因此, 两者的磁场效应大小和线形都存在区别. 回顾现有的磁场效应研究可以发现, 对于钙钛矿磁场效应的理解大都忽略了其特殊的电子结构, 而选择借鉴成熟的有机磁场效应理论去解释现象.

鉴于电子结构区别较大的有机半导体与卤化物钙钛矿材料都呈现出磁场效应现象, 因此有必要综合对比分析这两类材料的磁场效应的共同点与差异. 本文聚焦于磁场效应在有机半导体和卤化物钙钛矿中的研究进展, 特别是磁场对材料和器件发光过程的影响, 即发光的磁场效应. 通过总结代表性的理论模型和实验数据, 分析磁场下有机半导体和卤化物钙钛矿的发光物理行为, 试图厘清现阶段对

有机及钙钛矿发光磁场效应的理解. 最后, 针对磁场效应提出了一些自己的看法, 希望能对该领域的发展有所帮助.

2 有机半导体发光的磁场效应

2.1 有机磁场效应的研究进展

在过去的几十年里, 有机半导体光电器件得到了广泛的研究. 其中 OLED 因其柔性可卷曲、可视角度大、对比度高、色域广等优势, 取得了巨大的成功, 已经广泛应用于智能手机、个人电脑、车载显示等. 2003 年 Kalinowski 等^[11] 发现, 基于小分子材料 Alq₃ 的 OLED 在最大 300 mT 外加磁场下, 其发光和电流分别增大了 5% 和 3%, 即 MEL 和 MC 分别为 5% 和 3% (图 1(a) 和图 1(b)). 由于该 OLED 不含有磁性材料, 因此当研究者得知一个较小的磁场就能显著改变器件的光电性质时, 磁场效应立刻成为了领域内的一个热点.

从首次发现到不断深入研究, 科研人员一直在尝试获得更大的有机磁场效应. 在 Kalinowski 等^[11] 首先观察到有机半导体的磁场效应之后, 2007 年, Wohlgenannt 课题组^[13] 研究了 π -共轭有机分子的磁场效应. 室温下, 对基于 Alq₃ 的小分子单层器件仅仅施加 100 mT 的磁场, 就得到了 56% 的 MEL 和 27% 的 MC (图 2(a) 和图 2(b)). 2011 年田纳西大学的胡斌课题组^[12] 基于洛伦兹力效应, 得到了大于 400% 的发光磁场效应 (图 2(c)). 通过改变磁场角度、电压和溶液浓度, 他们发现洛伦兹力驱动离子传输和洛伦兹力依赖的液体对流扩散层厚度关系是巨大磁场效应的原因. 2013 年, 印度新德里贾瓦哈拉尔·尼赫鲁大学 Mahato 等^[20] 将一维分

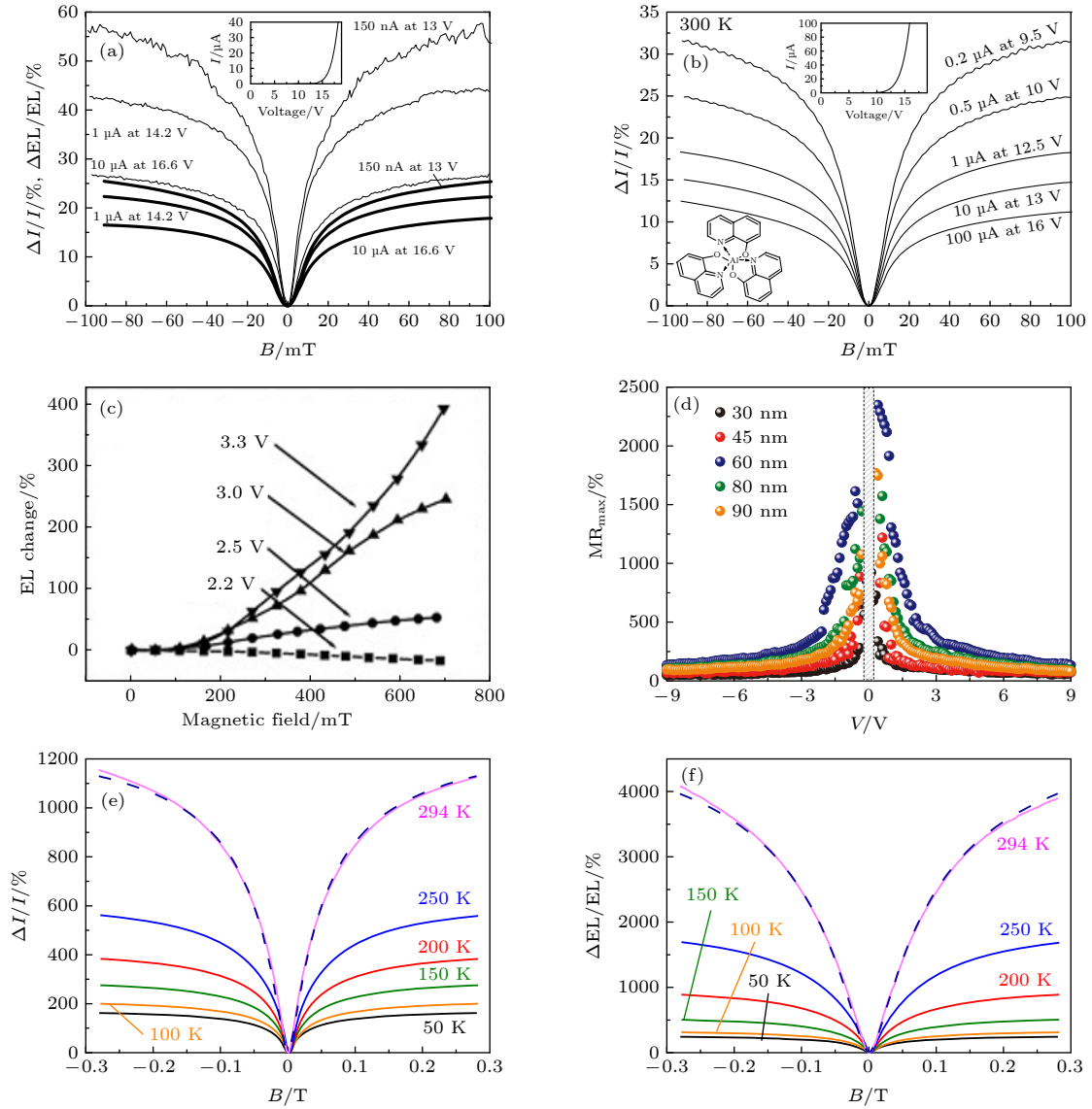


图 2 Alq₃ 器件在不同电压下的 (a) MC 和 (b) MEL^[13]; (c) Ru(bpy)₃ 器件在不同电压下的 MEL^[12]; (d) 不同长度一维结构器件的 MR^[20]; 延迟荧光器件在不同温度下的 (e) MC 和 (f) MEL^[21]

Fig. 2. The (a) MC and (b) MEL of Alq₃-based OLED at different voltages^[13]; (c) the MEL of Ru(bpy)₃-based OLED at different voltages^[12]; (d) the MR in the device with one-dimensional structure^[20]; the (e) MC and (f) MEL of delayed fluorescence OLED at different temperatures^[21].

子材料 (N, N'-双 (2, 6-二甲苯) 茚-3, 4, 9, 10-四羧酸二酰亚胺)(DXP) 嵌入到沸石晶体中. 独特的一维材料结构设计, 使得电流输运在外磁场与内磁场之间的竞争下被自旋限制, 因此在室温下和仅仅几毫特斯拉的磁场下就得到了大于 2000% 的 MC (图 2(d)). 2015 年, 爱荷华大学 Wang 等^[21] 同样基于在纳米尺度上改变分子的空间结构, 在室温和小磁场下, 热活化延迟荧光混合物中的激基复合物发光产生了超过 60% 的 MEL. 进一步, 他们通过调节器件的电流-电压响应曲线, 实现了超过 1000% 的 MC 和 4000% 的 MEL (图 2(e) 和图 2(f)).

2.2 几个常见的物理模型

有机半导体中普遍存在的磁场效应使研究者对理解其背后的物理机制十分着迷. 然而, 在无机磁场效应的众多物理机制中, 没有一个能够合理解释有机半导体的磁场效应^[14]. 例如, 用于理解无机自旋阀器件中“巨磁电阻”的机制就无法解释有机磁阻效应^[7]. 因此, 基于大量实验数据和 OLED 中的激发态类型 (图 3)^[38], 研究者们针对有机磁场效应提出了各种理论模型. 大体上, 有机磁场效应背后的物理机制主要可分为两类: 第 1 类是磁场改变

不同自旋态之间的分布, 主要有电子-空穴对 (electron-hole pair, EHP) 模型 [11,39]、三线态-三线态淬灭 (triplet-triplet annihilation, TTA) 模型 [40-42] 和热自旋极化 (thermal spin polarization, TSP) 模型 [3,43] 等; 第 2 类是磁场影响载流子的迁移率, 包括双极化子 (bipolaron) 模型 [44] 和三线态-载流子相互作用 (triplet-charge interaction, TCI) 模型 [45-47] 等. 下文将简单介绍这两大类理论机制及其相关代表性实验.

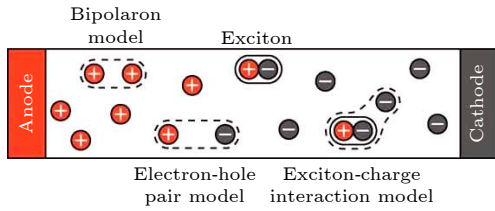


图 3 OLED 中载流子相互作用决定的激发态类型 [38]
Fig. 3. Excited states in OLED determined by the interactions between carriers [38].

2.2.1 电子-空穴对 (EHP) 模型

图 4(a) 所示为载流子通过不同路径复合或者解离的过程. 根据自旋统计规则, OLED 中载流子注入后, 会在库仑力作用下相互靠近形成比例为 1:3 的单线态和三线态 EHP [48]. 此时, 电子和空穴之间的束缚力较弱, 因此它们可以重新解离为自由载流子, 也可以在库仑力作用下进一步靠近形成激子. EHP 模型的核心观点是外加磁场对 EHP 自旋态的影响大于超精细相互作用, 从而调控单线态与三线态 EHP 之间的相互转换, 产生自旋混合的效果, 最终改变不同自旋态激子的数量分布 [11,49].

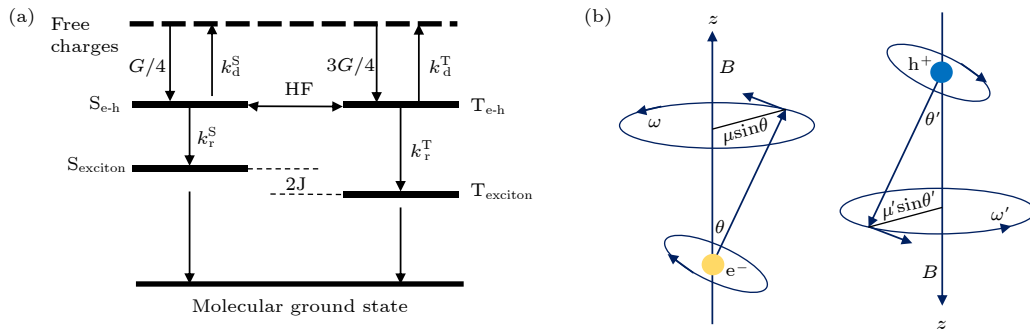


图 4 (a) 自由载流子、电子-空穴对和激子的跃迁能级示意图及相关速率常数, 其中 S 和 T 分别表示单线态和三线态, G 表示 EHP 的形成率, k_d^S 和 k_d^T 分别代表单线态和三线态 EHP 的解离速率常数, k_r^S 和 k_r^T 为单线态和三线态 EHP 的复合速率常数; (b) 电子、空穴在磁场下以不同频率 ω 进动示意图

Fig. 4. (a) Transition rate constants of free carriers, electron-hole pairs and excitons. S and T represent singlet and triplet states, respectively. G represents the formation rate of EHP. k_d^S and k_d^T represent the dissociation rate constants of singlet and triplet EHPs, respectively, k_r^S and k_r^T are the recombination rate constants of singlet and triplet EHPs. (b) The Larmor precession of electrons and holes with different frequency ω under a magnetic field.

不同自旋态 EHP 之间的转换需要同时满足能量守恒和角动量守恒 [50], 而单线态和三线态的能量和角动量的差异通常会阻止它们之间的转换. 在有机半导体材料中, 交换相互作用可以使单、三线态产生能量差, 破坏它们之间的简并. 对于激子, 较强的库仑束缚作用使得电子与空穴间的距离很近, 导致较大的波函数重叠进而产生强的交换相互作用, 使得单、三线态激子之间存在几百毫电子伏特的能量差 [51], 激子之间很难发生自旋混合. 而在 EHP 中电子和空穴之间的距离较大, 因此其交换相互作用比较弱, 单、三线态 EHP 的能级接近 [52]. 在超精细相互作用或自旋-轨道耦合等作用下, 单线态 EHP 和 3 个三线态 EHP 都可以发生自旋混合, 也就是它们之间可以相互转换, 最终达到动态平衡 [11,49]. 若对器件施加外部磁场从而引起三线态 EHP 塞曼分裂, 那么 3 个三线态之间就会失去简并. 这种情况下, 单线态 EHP 只与 1 个三线态发生自旋混合, 也就是说自旋混合效果减弱了 [53,54]. 由于不同自旋态的 EHP 形成激子或者解离成自由载流子的速率不同, 外加磁场对 EHP 自旋混合的影响最终将改变激子的发光强度, 产生 MEL; 同时也能改变激发态解离成自由载流子产生二次电荷的数量, 产生 MC [52].

除此之外, 二十世纪六七十年代在有机溶液发光磁场效应研究中建立起来的“ Δg ”模型, 在某种程度上也属于 EHP 模型 [55-58]. 在该模型中, 组成 EHP 的两个极化子 (即电子和空穴) 通常以不同的频率围绕磁场进动 (图 4(b)), 当两者的 g 因子差值较大时, 随着磁场的增大, 电子和空穴的自旋进动

频率差 $\Delta\omega_p = \mu_B \Delta_g B / \hbar$ (其中 μ_B 为玻尔磁子, Δ_g 为电子、空穴 g 因子差值, B 为外部磁场强度, \hbar 为约化普朗克常数) 会增大, 致使单、三线态之间产生交叉混合, 从而导致磁场效应^[59].

2.2.2 三线态-三线态淬灭 (TTA) 模型

早在 1963 年, Sternlicht 等^[9] 就在有机晶体中观察到延迟荧光现象, 并提出了三线态-三线态淬灭模型. 近年来的研究表明, 许多荧光 OLED 的高效率都得益于 TTA 产生的额外单线态激子^[60-64]. 1967 年, Johnson 等^[41] 发现有机材料中由 TTA 产生的延迟荧光在外磁场下会发生明显的变化. 1968 年, Merrifield^[65] 基于量子力学建立了激子动力学模型, 为 TTA 的磁场效应给出了理论解释.

区别于 EHP 模型中单、三线态的自旋混合, TTA 过程中单线态只是产物, 磁场影响的是三线态与三线态之间的相互作用^[65]. TTA 模型基本理念^[42,66] 如图 5 所示. 当两个不相干三线态激子的距离缩短到一定程度时, 它们会先形成一种三线态-三线态激子对 (T-T pair) 的中间态. 随后, 根据激子对的自旋波函数属性, 它会演化成一个基态外加一个单线态或者三线态或者五线态的组合^[42].

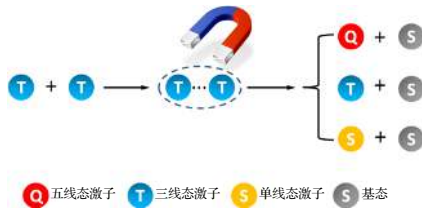


图 5 三线态-三线态淬灭 (TTA) 模型示意图^[66]

Fig. 5. Schematic diagram of the triplet-triplet annihilation (TTA) model^[66].

由于 TTA 过程需要两个三线态参与, 因此其作用强度与三线态激子浓度的平方成正比. 在 TTA 过程中, 三线态-三线态激子对所蕴含的单线态属性会受外加磁场的影响, 导致生成的单线态激子概率受外磁场控制, 从而产生 MEL^[62,67]. 应当注意到, TTA 模型一般不能直接解释磁阻或磁电导现象.

2.2.3 双极化子 (Bipolaron) 模型

在有机半导体中, 一般可将极化子等同于载流子^[48]. 双极化子模型最早于 2007 年由 Bobbert 等^[44] 提出. 在有机材料中, 电流的产生是通过载流子在各个位点之间的跳跃实现的. 双极化子模型认为在强的电子-声子耦合条件下, 载流子会在能量较低的跳跃点上形成同性电荷的双极化子^[68]. 根据泡利不相容原理, 在同一空间出现自旋相同极化子的概率为零. 因此, 双极化子只能为自旋单线态, 这种效应被称为“自旋阻塞”^[69]. 没有外加磁场时, 载流子主要受超精细场的作用, 其方向是随机的. 载流子不同位点上受到不同的超精细场作用, 产生不同方向的自旋进动, 使载流子可以发生自旋翻转. 因此, 在载流子跳跃过程中, 可以通过自旋翻转克服“自旋阻塞”, 形成双极化子, 如图 6(a) 所示. 在施加较大外磁场下, 超精细场几乎可以忽略不计, 载流子的自旋方向会倾向于外磁场方向, 导致载流子在跳跃过程中难以改变自旋方向, 致使双极化子因为“自旋阻塞”而难以形成. 此时, 载流子只能寻找其他空位点进行传输^[38], 如图 6(b) 所示.

可见, 一方面, 外加磁场使得自由载流子形成双极化子的概率减小, 减少了载流子在跳跃过程中的可占据位点, 从而降低了器件的电流, 形成负的 MC. 另一方面, 双极化子形成概率减少使得更多

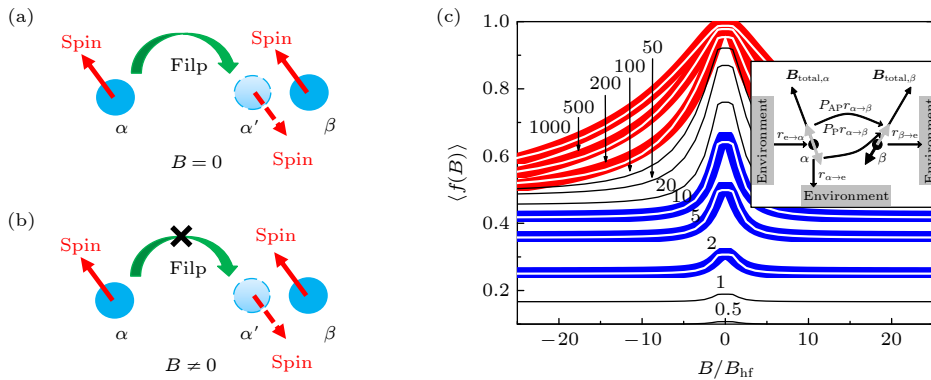


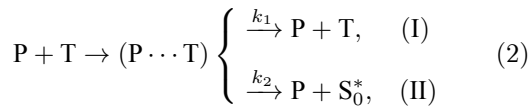
图 6 (a) 双极化子的形成过程; (b) 外磁场下双极化子形成概率减小; (c) 利用双极化子模型拟合磁场效应^[44]

Fig. 6. (a) Formation process of the bipolaron; (b) the probability of the bipolaron formation decreases under the external magnetic field; (c) fitting the magnetic field effect with the bipolaron model^[44].

电荷以迁移率更高的自由载流子形式存在, 增大了平均迁移率, 增大了电流, 从而产生正 MC. 因此, 器件总的磁场效应取决于这两个过程的竞争, 磁场对载流子迁移率的影响进一步又会导致器件 EL 的变化, 产生 MEL. Bobbert 等^[44] 利用蒙特卡罗模拟研究了双极化子模型, 根据磁场下双极化子形成或解离与跳跃之间的关系, 获得与实验数据一致的线型, 如图 6(c).

2.2.4 三线态-载流子相互作用 (TCI) 模型

根据跃迁选择定则, 大多数有机材料中三线态到基态的跃迁是自旋禁阻的. 因而器件在工作过程中, 发光层内会存在大量长寿命的三线态激子. 这些三线态激子虽然不能辐射跃迁, 却可以将能量转移给载流子回到基态^[70], 这一过程被称为三线态-载流子相互作用. 根据 TCI 模型, 载流子与三线态激子的相互作用可能通过以下两种路径实现:



其中 P 为自由载流子, T 为三线态激子, (P...T) 为 TCI 过程的中间态, S_0^* 为基态的振动能级. 过程 (I) 描述的是自由载流子被三线态激子散射, 其速率常数为 k_1 . 过程 (II) 描述的是三线态激子与自由载流子作用后, 将能量给载流子产生高能载流子, 自身回到基态, 其速率受 k_2 控制.

2007 年, Desai 等^[45] 认为自由载流子的迁移率受到三线态激子散射的影响, 即三线态激子是载流子传输的阻碍点. 通过电子-空穴对模型可知, 外加磁场会改变三线态和单线态之间的数量分布, 使得三线态浓度降低, 导致三线态对载流子的散射作用减弱 (图 7(a) 和图 7(b))^[38], 因此磁场下会得到正 MC, 同时单线态浓度增大意味着产生正 MEL. Desai 等^[46] 进一步研究发现, TCI 模型也可能带来负的 MC. 三线态激子与自由载流子作用后, 将能量传递给载流子产生高能载流子, 从而增大器件的总电流. Hu 等^[5,47] 认为在 TCI 过程中, 三线态激子能够将能量传递给处于陷阱态的载流子, 使其获得能量从而脱离陷阱 (de-trap), 产生额外的载流子. 磁场减弱 TCI 作用就会减小三线态带来的二次电流, 产生负的 MC, 进而引起负的 MEL. 总的来说, 根据 TCI 模型, MC 是正负贡献的叠加, 而这些都源于磁场引起的单线态与三线态数量分布的变化.

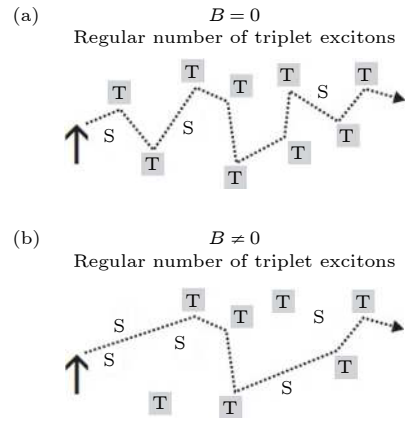


图 7 (a) 无外加磁场和 (b) 有外加磁场下三线态激子对自由载流子的散射作用^[38]

Fig. 7. Scattering effects of triplet excitons on free carriers (a) without and (b) with an external magnetic field^[38].

2.2.5 热自旋极化 (TSP) 模型

载流子保持一个特定自旋方向排列的状态叫做自旋极化^[71-73]. 通常, OLED 中自由载流子从电极注入到活性层时其自旋方向是随机的, 基于自旋统计, 最终形成比例为 1:3 的单线态和三线态激子^[74-76]. 在自旋电子学相关研究中, 通过使用铁磁性电极, 可以在一定程度上控制注入载流子的自旋方向, 在活性层中形成特定自旋方向的载流子, 这被称为自旋极化注入^[77-79]. 但目前为止, 有机材料的自旋极化注入效率仍然较低. 2012 年, 王建浦等^[3] 首先发现在低温和高磁场环境下, 当载流子自旋沿 z 轴取向的塞曼能量与环境热能 $k_B T$ (k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度) 相当时, 有机半导体材料中电子和空穴的自旋方向将倾向于与外磁场对齐 (图 8(a)), 产生载流子的自旋极化, 这一模型被称为 TSP 模型.

Scharff 等^[43] 随后进一步验证了此模型. 他们研究的 OLED 能够在低温下同时发出荧光和磷光, 测试发现在低温高磁下载流子能够完全自旋极化, 此时器件中的电子和空穴只能形成三线态激子, 器件的荧光发射被强烈抑制, 甚至几乎完全消失, 而磷光发射可增强 34%(图 8(b)). 值得注意的是, 自旋极化对于环境热和电流密度十分敏感, 只有低温和低电流下 MEL 才会明显, 升温 and 电流密度增大都会抑制 TSP. 为了产生 TSP, 载流子必须在器件中驻留足够长的时间, 以便能通过自旋晶格弛豫在电场中平衡. 器件电流越高, 载流子停留时间越短, 两个载流子自旋之间散射的概率越大,

使得自旋方向再次随机化. 太高的环境热也会造成同样的影响.

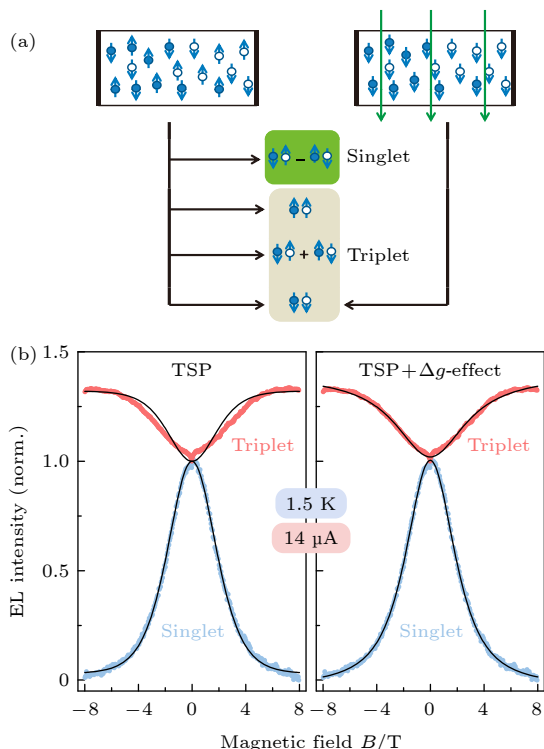


图 8 (a) 有机光电器件中的自旋极化效应, 其中绿线为外磁场方向^[3]; (b) 自旋极化下荧光发射被强烈抑制而磷光发射增强^[43]

Fig. 8. (a) Spin polarization in OLED, where the green line is the direction of the external magnetic field^[3]; (b) the fluorescence is strongly suppressed while the phosphorescence is enhanced by TSP^[43].

2.2.6 不完美的物理模型

需要指出的是, 以上模型中, 只有 TSP 模型是建立在严格的统计物理学基础之上的, 而其他模型都或多或少含有猜想的性质. 此外, 许多实验表明, 有机磁场效应不仅与材料和器件结构相关, 还与测试条件及样品工作环境有很大的联系. 在一些情况下, 仅仅是稍微改变温度或者偏压等参数, 就会使磁场效应产生明显的变化^[14–19]. 以上总结的几个主要的物理模型, 都不能单独解释所有的实验现象. 以往的研究中, 为了解释某个磁场效应实验现象, 经常需要根据器件的实际状态而对现有模型进行修正^[80]. 此外, 结合多个物理模型共同解释某个现象的例子也不胜枚举^[81]. 在经历了近 20 年的研究后, 目前有机磁场效应依然没有达成完全意义上的共识, 而仅仅在某些小的层面上获得了大多数研究者的认可, 例如磁场影响隙间窜越和 TTA 过程

从而产生的指纹性 MEL 曲线等. 令人欣慰的是, 即便是这些小的共识, 也已经让磁场效应成为研究有机光电器件物理机制的一种有力手段. 目前, 利用磁场效应作为研究工具, 已经探讨了 OLED 中的反向隙间窜越^[50,82]、能量传递^[83]、延迟荧光机制^[84], 以及有机光伏器件中的单线态裂分 (singlet fission)^[85] 等一系列电子过程, 为高性能器件的开发提供了依据^[86]. 此外, 高能态反向隙间窜越过程对磁场的响应正得到越来越多的关注, 而利用磁场效应研究高能态电子自旋相关过程也逐渐成为一个热点^[82].

3 金属卤化物钙钛矿发光的磁场效应

3.1 钙钛矿材料结构与自旋相关电子结构

金属卤化物钙钛矿是一类性能优异的新型半导体光电材料, 其三维晶体结构分子式可以表示为 ABX_3 ^[87]. 通常, A 位为甲胺 ($CH_3NH_3^+$) 等有机阳离子, B 位为铅 (Pb^{2+})、锡 (Sn^{2+}) 等二价金属阳离子, X 位为氯 (Cl^-)、溴 (Br^-)、碘 (I^-) 等卤素阴离子. 其中每个 B 位阳离子与周围 6 个 X 位阴离子通过配位作用形成 $[BX_6]^+$ 八面体. 钙钛矿晶体可以看作 $[BX_6]^+$ 八面体通过共顶点 X 位长程有序排列, 而 A 位阳离子占据立方八面体的间隙, 维持系统电中性 (图 9)^[87]. 作为一种可低温溶液旋涂制备的半导体材料, 钙钛矿薄膜的载流子扩散距离大^[88], 迁移率高^[89], 且在可见光波段范围内拥有优秀的吸收特性^[90]. 因此, 近些年钙钛矿光伏器件领域发展迅速, 最高光电转换效率已经超过传统的多晶硅等薄膜太阳能电池, 达到 25.5%^[91]. 同时, 高载流子迁移率和高荧光量子效率使得钙钛矿材料也适用于发光器件, 基于卤化物钙钛矿材料制备的高效 LED 成为了研究的热点^[23–31].

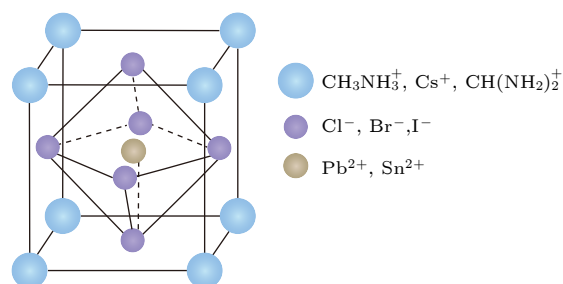


图 9 金属卤化物钙钛矿的晶胞结构^[87]

Fig. 9. Crystal structure of the metal halide perovskites^[87].

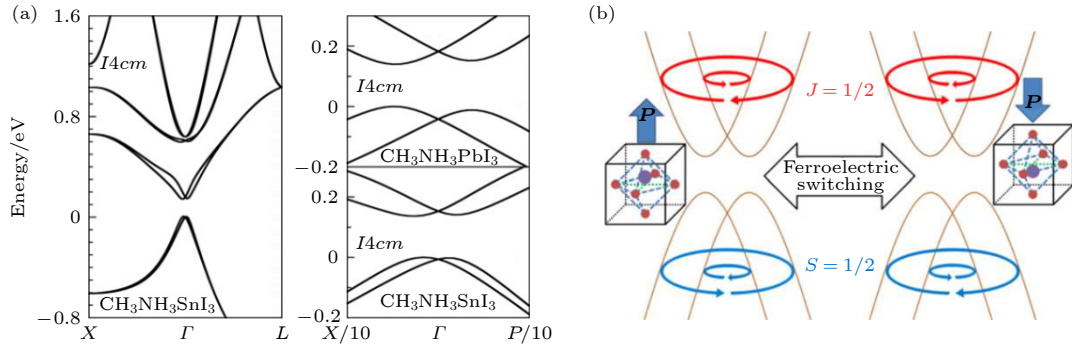


图 10 (a) 钙钛矿中不同自旋态的子能带偏离 k 空间的 Γ 点^[36]; (b) 导带与价带表现出自旋极化方向相反的分裂^[94]

Fig. 10. (a) Sub-bands with different spins states deviate from the Γ point in the k space of perovskites^[36]; (b) the conduction band and valence band show opposite spin splitting depending on the spin polarization direction^[94].

由于铅、锡、碘等重元素的存在, 金属卤化物钙钛矿中的自旋-轨道耦合作用 (正比于原子序数的 4 次方) 十分强烈^[92,93]. 此外, 研究者发现三维钙钛矿在室温下并非是完全对称的四方 (或者立方与正交) 晶系, 晶格中的铅碘八面体 BX_6 会产生扭曲, 并且 A 位有机阳离子也会呈一定取向性转动, 造成中心反演对称被破坏^[22]. 基于这些特点, 2013 年, Even 等^[36] 利用密度泛函理论和 $K \cdot P$ 微扰发现三维 $MAPb(Sn)I_3$ 体系的导带与价带都会产生偏离 k 空间对称中心的分裂, 并且这个分裂依赖于能带上载流子的自旋方向 (图 10(a)). 2014 年, Kim 等^[94] 在研究钙钛矿的 Rashba 效应时, 基于紧束缚模型分析和第一性原理计算, 得到钙钛矿导带底为自旋-轨道耦合态, 轨道角动量 $L = 1$, 自旋角度量 $S = 1/2$, 总角动量存在 $J = 3/2$ 或 $1/2$, 其中 $J = 1/2$ 为低能级子带. 而价带顶因为轨道角动量 $L = 0$, 表现为完全的自旋态, 总角动量为 $J = S = 1/2$ (图 10(b)).

3.2 钙钛矿磁场效应研究进展

从磁场效应角度考虑, 钙钛矿与有机半导体存在两点显著的区别: 首先, 有机半导体材料一般不含重原子 (磷光材料除外), 自旋-轨道耦合很弱. 而钙钛矿材料含有铅等重原子, 表现出非常强的自旋-轨道耦合效应^[22]. 其次, 由于有机材料中电子和空穴的局域性, 电子-空穴交换作用非常强 (热活化延迟荧光材料除外), 而三维钙钛矿材料的电子和空穴是离域的, 导致电子-空穴交换作用很弱. 磁场效应之所以能够产生, 一个重要原因是外磁场与内磁场 (即超精细相互作用或自旋轨道耦合) 之间的竞争, 这就要求内磁场不能太强, 而有机半导体正

是如此. 因此, 根据以往的有机磁场效应理论, 较小的外加磁场不太可能在钙钛矿中引起可观测到的磁场效应. 然而, 国内外几个课题组的研究结果却表明, 在普通大小的磁场 (<0.5 T) 下能够探测到钙钛矿的磁场效应.

2015 年, 美国犹他大学 Vardeny 课题组^[35] 在室温和 200 mT 磁场条件下对 $(CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x)$ 的薄膜和发光器件进行测试, 分别得到最大为 0.28% 和 -0.25% 的 MPL 和 MEL (图 11(b) 和图 11(c)). 他们认为钙钛矿中的重原子 (铅、碘) 会显著缩短自旋与晶格的驰豫时间 τ_{SL} , 而磁场诱导下弱相互作用引起的自旋态之间的混合时间又大于 τ_{SL} (图 11(a) 上), 因此钙钛矿很难发生磁场效应. 然而, 如果钙钛矿 Δg (电子和空穴朗德 g 因子的差值) 的值比较大, 不同自旋态之间的自旋进动频率差在磁场下会增大, 使得单、三线态之间被诱导产生交叉混合 (图 11(a) 下). 也就是说外加磁场依然可以对钙钛矿不同自旋态的电子-空穴对进行调控, 进而控制载流子的解离、复合的速率, 产生 MEL 和 MPL. 为了证实这个模型, 他们测量了左右圆偏振光大小对磁场的依赖 (图 11(d)), 并计算了圆偏振度 (图 11(e)), 最终得到 $\Delta g \sim 0.65$, 算得单三线态之间的转换时间约为 80 ps, 低于 τ_{SL} (~ 200 ps), 从而解释了其观察到的磁场效应.

美国田纳西大学的胡斌课题组^[33] 认为 EHP 模型适用于钙钛矿磁场效应, 他们在室温和低磁场下使用不同光强激发钙钛矿薄膜和器件, 发现 MPL 和 MPC 对激发强度有明显的依赖关系 (图 12(a) 和图 12(b)), 且 MPL 和 MPC 的幅值符号相反 (图 12(c)). 他们认为通过抑制自旋混合来降低电子-空穴对中的反平行自旋态可以减弱单线

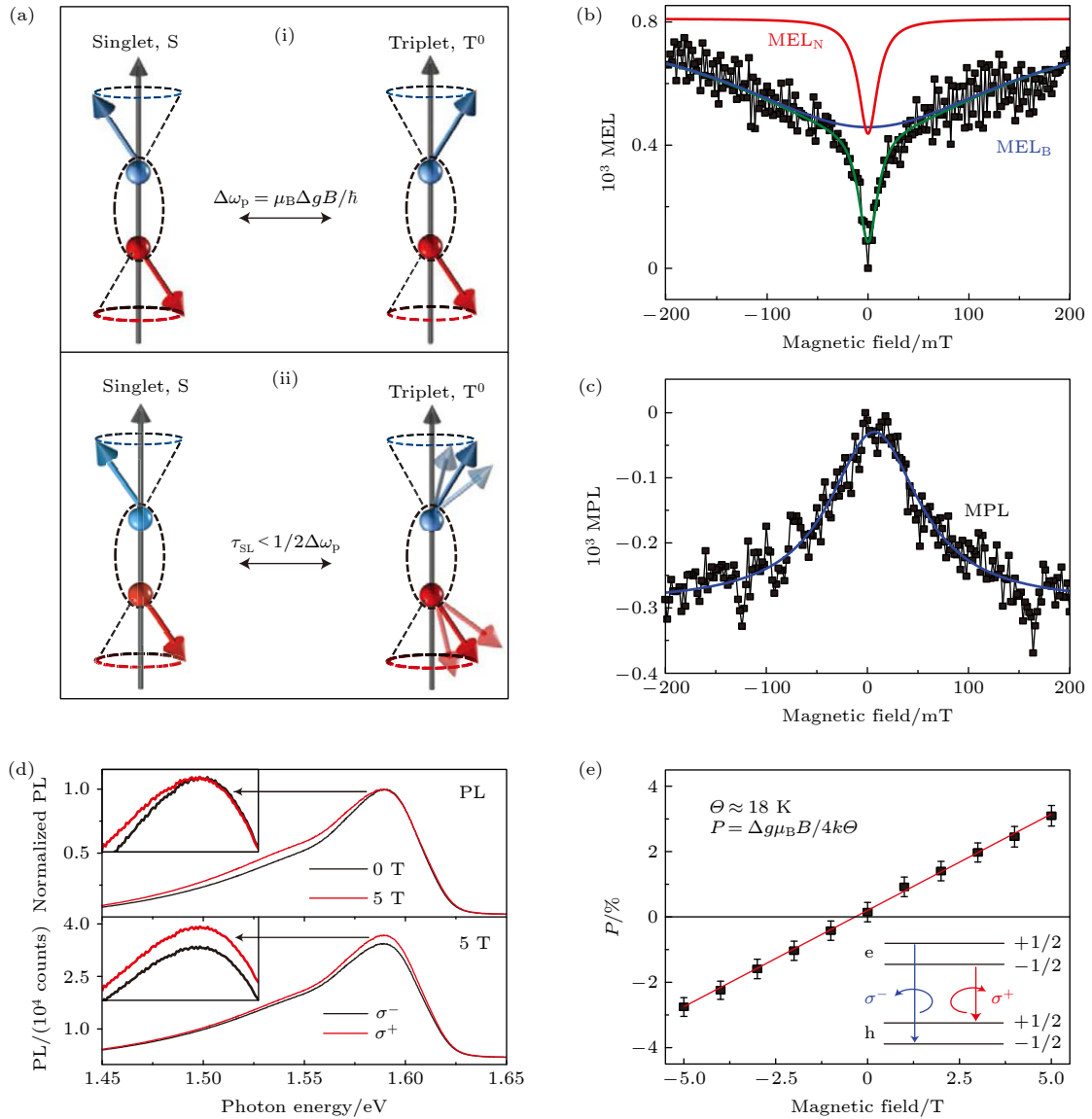


图 11 (a) 电子-空穴对中 Δg 机制示意图; (b) 5 mA 恒定电流下的 MEL; (c) 钙钛矿薄膜的 MPL; (d) 0 和 5 T 磁场下左右圆偏振旋光光谱; (e) 18 K 温度下薄膜的圆偏振度与磁场的关系 [35]

Fig. 11. (a) Schematic diagram of the Δg mechanism of electron-hole pairs; (b) the MEL at a constant current of 5 mA; (c) the MPL of the perovskite film; (d) the left and right circularly polarized optical rotation spectra at 0 and 5 T; (e) the relationship between the degree of circular polarization and the magnetic field at 18 K [35].

态激子的形成, 导致负 MPL. 同时, 磁场减少单线态激子的形成会导致更多的电子-空穴对解离, 从而产生更强的光电流. 为了说明磁场效应的 EHP 机制 (图 12(d)), 他们在另一个工作中对比研究了铅基和锡基钙钛矿光伏器件的 MPC, 不同的 B 位重原子会带来不同强度的自旋-轨道耦合. 将锡代替铅时, 内部磁场参数从 281 mT 下降到 41 mT, 说明磁场效应可能与自旋-轨道耦合存在联系.

不发光 (或发光很弱) 的暗态在外加磁场下产生发光 (或发光增强) 是磁光学中的一种常见现象.

通常, 它源于两种不同的机制, 第 1 种是激子波函数的收缩导致振子强度的增大, 第 2 种是自旋态的混合允许暗态通过磁耦合从亮态“借用”振子强度, 即不同态的波函数产生混合 [95]. 日本索菲亚大学的 Ema 等 [32] 认为后者是引起二维钙钛矿磁场效应的机制. 他们在 10 K 下使用超短脉冲激发 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$, 观测到了 3 个精细结构能级 (图 13(a)). 其中, T_1 和 T_2 为自旋禁阻的暗激子, 但是因为晶格畸变破坏了跃迁规则, 使得这两个暗激发态可以被观察到, 在快速自旋驰豫下 (图 13(b)), 它们的 PL

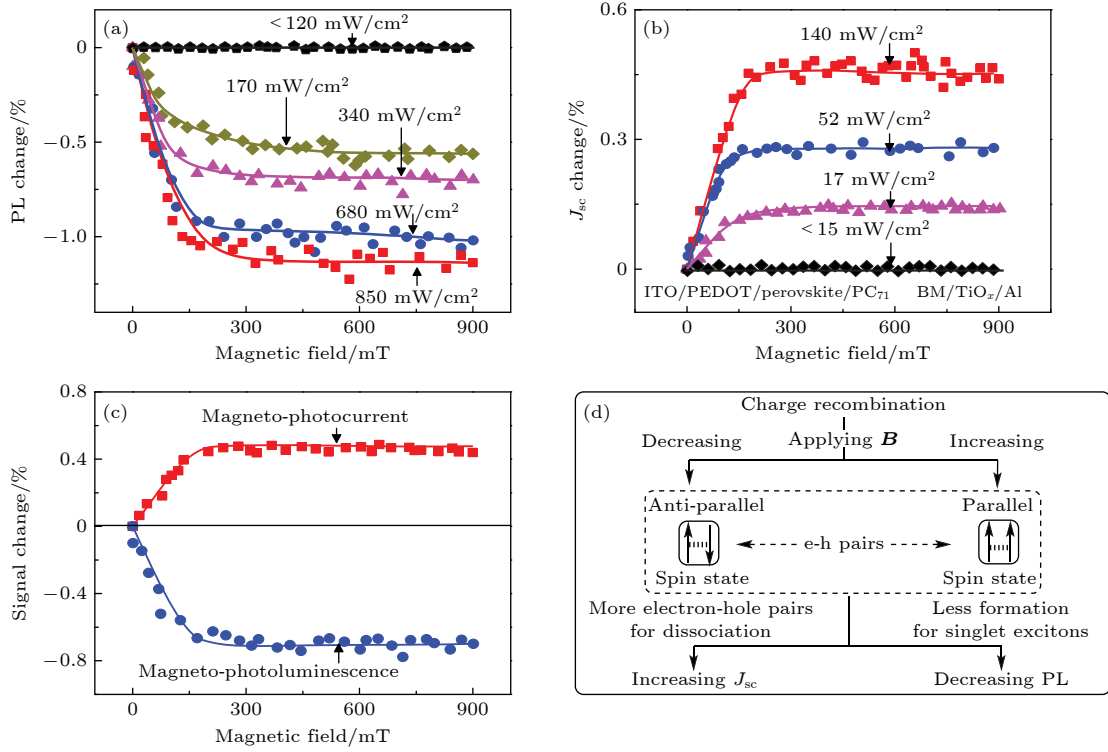


图 12 (a) 钙钛矿薄膜在不同激发光强下的 MPL; (b) 钙钛矿光伏器件在不同激发光强下的 MC; (c) 正 MC 和负 MPL 的线形特征; (d) 钙钛矿中的电子-空穴对模型示意图^[33]

Fig. 12. (a) MPL of the perovskite film with different excitation intensities at room temperature; (b) MC of the perovskite solar cell with different excitation intensities; (c) linear characteristics of positive MC and negative MPL; (d) schematic diagram of the electron-hole pair model in perovskites^[33].

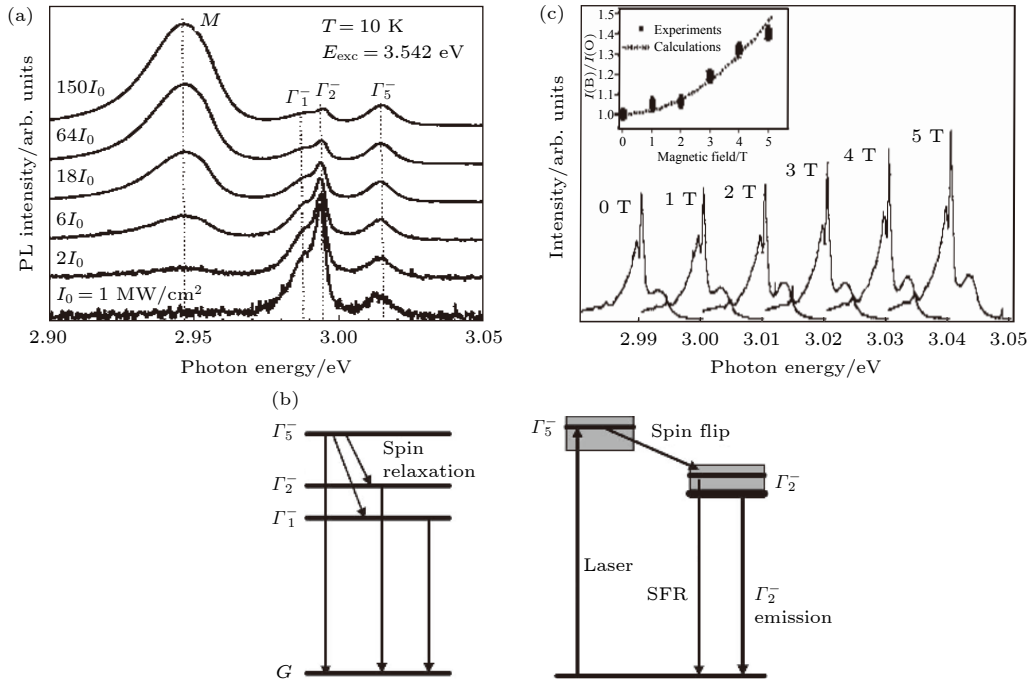


图 13 (a) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 的 PL 谱, 其中 Γ_1 和 Γ_2 为暗态, Γ_5 为亮态; (b) 自旋弛豫 (左图) 和自旋翻转 (右图) 示意图; (c) PL 随磁场的变化^[32]

Fig. 13. (a) PL spectra of $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$, where Γ_1 and Γ_2 are dark states, and Γ_5 is bright state; (b) schematic diagram of the spin relaxation (left) and spin flip (right); (c) the PL changes under the magnetic fields^[32].

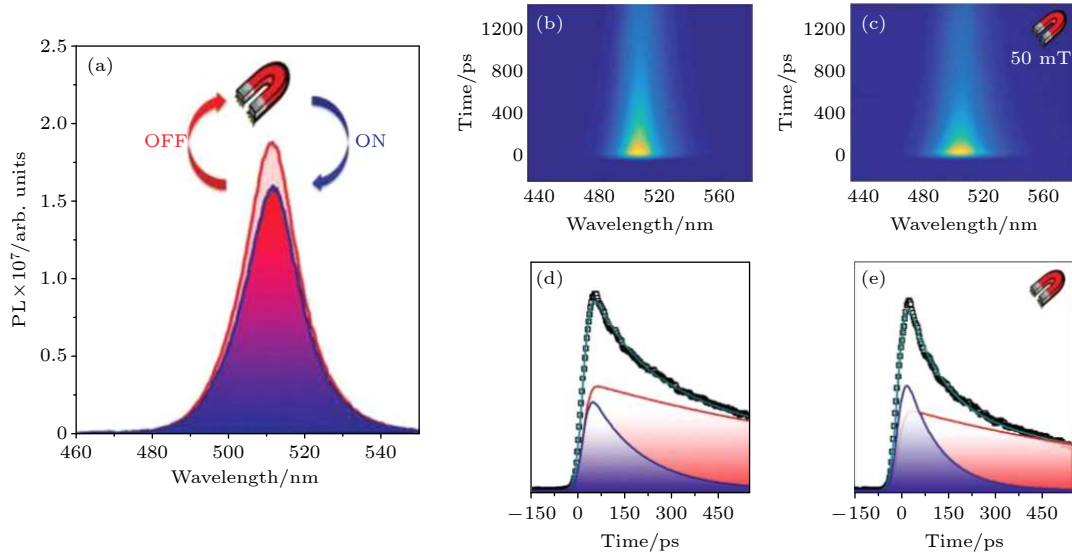


图 14 (a) 0 °C 下, CsPbBr₃ 薄膜有/无 500 mT 的 PL 光谱; (b) 无磁场和 (c) 有磁场的瞬态 PL 光谱; (d) 无磁场和 (e) 有磁场下 515 nm 处复合动力学轨迹^[34]

Fig. 14. (a) The PL spectra of CsPbBr₃ film with/without a magnetic field of 500 mT at 0 °C; the time resolved PL spectra in the absence (b) and presence (c) of a magnetic field; the recombination kinetics extracted from the time resolved PLs in the absence (d) and presence (e) of a magnetic field^[34].

表 1 光生载流子复合动力学常数^[34]

Table 1. Recombination kinetic constants of photogenerated carrier^[34].

Power/(mW·cm ⁻²)	Magnet OFF		Magnet ON	
	Fast decay/ps	Slow decay/ps	Fast decay/ps	Slow decay/ps
198	138 ± 9 (55%)	1038 ± 65 (45%)	104 ± 6 (63%)	959 ± 55 (37%)
305	138 ± 8 (55%)	1031 ± 31 (45%)	100 ± 4 (64%)	886 ± 25 (36%)
450	131 ± 5 (57%)	1000 ± 34 (43%)	101 ± 5 (65%)	892 ± 23 (35%)

强度甚至大于自旋允许的 Γ_5 的发射强度. 通过 3 个精细结构的能级位置, Ema 等估计出交换能约为 31 meV. 激子的交换作用强度对其玻尔半径十分敏感, 如此大的交换作用能表明激子之间的波函数重叠程度很大. 图 13(c) 为 PL 的磁场依赖性, 随着磁场的增大, Γ_2 的 PL 明显增强, 在 5 T 时 Γ_2 的 PL 强度是 0 磁场时的 1.4 倍. 分析认为磁场效应的产生与 Γ_2 和 Γ_5 的波函数混合有很大关系.

有研究表明, 磁场不仅能影响不同自旋态激子的数量, 也可能会影响辐射跃迁速率, 从而产生磁场效应. 瑞典乌普萨拉大学的 Pavliuk 等^[34] 制备了全无机 CsPbX₃ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米晶, 研究了磁场对于 CsPbBr₃ 纳米晶 PL 寿命的影响. 他们在 0 °C 下施加 500 mT 的磁场, 发现 PL 强度明显减弱, 产生了高达 15% 的下降, 同时 PL 峰宽变大 (如图 14(a)). 在时间分辨光致发光 (TRPL) 测试时, 他们发现仅仅施加了 50 mT 的外加磁场, 纳米晶的 TRPL 信号就会发生明显的增宽, 寿命显著

缩短 (图 14(b) 和图 14(c)). 此外, 不管有没有磁场, 辐射复合都可用双指数函数实现很好的拟合 (图 14(d) 和图 14(e)), 说明复合由快 (≈ 100 ps) 和慢 (≈ 1000 ps) 衰变两部分组成. 他们将双指数辐射衰变解释为非对称复合, 快分量归因于强相互作用的电子-空穴对复合, 而慢分量为失去相互作用的自由载流子的复合. 磁场下, 两种复合的寿命都会降低, 其中快分量的变化更明显 (表 1), 导致 PL 信号的减弱.

4 总结与展望

本文回顾了有机半导体和金属卤化物钙钛矿材料及器件发光的磁场效应. 在经历了十几年的研究之后, 目前有机磁场效应的研究依然存在大量分歧. 为了合理解释数据, 研究者根据磁场下的不同自旋载流子 (激发态) 之间相互作用提出了各种物理模型或者假设, 包括电子-空穴对模型、三线态-

三线态淬灭模型、热自旋极化模型、双极化子模型和三线态-载流子相互作用模型等。但很难有一种模型能作为一般性的机制解释所有的实验现象。也许,正是由于有机半导体材料多种多样的化学组合和结构,造成其电子结构、固态形貌千差万别,因此要想获得一个万能的磁场效应模型将面临着较大的挑战。而研究者们通过分子设计,调整器件结构、控制测试条件等方法来解释特定条件下的磁场效应,或许更有现实意义。

作为新型光电器件,钙钛矿发光二极管表现出十分优异的性能。重要的是,钙钛矿材料的自组装特性使其能够通过低成本的溶液法来实现对材料电学和光学特性的调控。通过调节前驱体组分,能够实现从三维到二维或者多量子阱钙钛矿的制备与调控。对于低维钙钛矿材料,丰富多样的有机势垒层为体系提供不同强度的介电限域与量子限域效应。这些都可以显著改变钙钛矿中激子结合能、有效质量、振子强度、发光寿命等。从这个角度看,磁场效应有潜力成为理解钙钛矿光电物理过程的一个重要手段。通过研究磁场下不同组分,器件结构,工作条件下的钙钛矿材料的光电特性,进而揭示并掌握其优异光电性能的原因。

然而,目前钙钛矿磁场效应的研究还处于起步阶段。由于钙钛矿磁场效应与有机磁场效应的现象较为相似,因此已报道的都是采用有机磁场效应的机理来解释钙钛矿磁场效应,但有机磁场效应的机理是否适用于钙钛矿材料体系还有待进一步的论证。另一方面,目前的钙钛矿光电器件大多都包含有机材料层(例如有机载流子传输层或界面层),这就使钙钛矿磁场效应的研究更加复杂了。很难区分磁场效应是钙钛矿器件中有机层导致的,还是钙钛矿层本征的特性。此外,目前针对钙钛矿磁场效应尚缺乏系统研究,主要表现在以下三方面。1) 材料体系单一,目前的研究大多基于三维铅基钙钛矿材料。钙钛矿光电材料正朝着维度调控和组分替换的方向发展。随着钙钛矿材料维度的变化,其光电性质(如激子束缚能、电子-空穴交换作用等)将会受到显著影响;例如替换钙钛矿中的二价金属离子,其自旋-轨道耦合强度将会发生变化。这些性质都与磁场效应息息相关。2) 测试条件单一,目前的报道多为室温环境下的磁场效应,缺少对磁场效应温度依赖关系的研究。温度对钙钛矿的性质有极大的影响,例如产生相变、改变带隙宽度等。3) 研究手

段单一,目前对钙钛矿磁场效应的研究都采用稳态方法,即用恒定电压、连续激光驱动器件。基于瞬态方法(用脉冲电压或激光驱动器件)的磁场效应研究鲜有报道。瞬态方法有其特殊的优势,例如不同时间尺度下的信号对应器件中不同的物理过程(载流子输运、载流子-激子相互作用等)。

阐明磁场效应的物理机制不仅具有重要的科学意义,也能为基于磁场效应发展新的应用提供理论指导。例如,自旋电子器件中的极化信号传输是个有着实际应用的问题。传统铁磁性电极的极化信号通常受成膜质量、界面传输等因素影响,自旋注入效率较低。而外加磁场对载流子输运和激发态自旋状态进行控制,在有些条件下甚至产生完全极化的发光信号,这使得功能多样的自旋电子器件开发有了新的可能。对此方面感兴趣的读者可以进一步阅读相关著作^[96-98]。

显然,磁场效应还有大量的未知等待着研究者的探索。我们期待着磁场效应的进一步发展,为理解有机及钙钛矿光电器件物理贡献应有的力量。同时,我们也期待着钙钛矿光电材料与器件的飞速发展,能够让非磁性发光材料磁场效应这一延续了二十年的课题焕发新的活力。

参考文献

- [1] Sun D, Ehrenfreund E, Vardeny Z V 2014 *Chem. Commun.* **50** 1781
- [2] Sagar R U R, Zhang X, Wang J, Xiong C 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 123708
- [3] Wang J, Chepelianski A, Gao F, Greenham N C 2012 *Nat. Commun.* **3** 1191
- [4] Gautam B R, Nguyen T D, Ehrenfreund E, Vardeny Z V 2012 *Phys. Rev. B* **85** 205207
- [5] Hu B, Yan L, Shao M 2009 *Adv. Mater.* **21** 1500
- [6] Devir-Wolfman A H, Khachatryan B, Gautam B R, Tzabary L, Keren A, Tessler N, Vardeny Z V, Ehrenfreund E 2014 *Nat. Commun.* **5** 4529
- [7] Fert A 2008 *Rev. Mod. Phys.* **80** 1517
- [8] Gruenberg P A 2008 *R. Mod. Phys.* **80** 1531
- [9] Sternlicht H, Nieman G C, Robinson G W 1963 *J. Chem. Phys.* **38** 1326
- [10] Michel-Beyerle M E, Haberkorn R, Bube W, Steffens E, Schröder H, Neusser H J, Schlag E W, Seidlitz H 1976 *Chem. Phys.* **17** 139
- [11] Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, Di Marco P, Fattori V 2003 *Chem. Phys. Lett.* **380** 710
- [12] Shao M, Yan L, Pan H, Ivanov I, Hu B 2011 *Adv. Mater.* **23** 2216
- [13] Nguyen T D, Sheng Y, Rybicki J E, Wohlgenannt M 2008 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9** 024206
- [14] Mermer Ö, Veeraraghavan G, Francis T L, Sheng Y, Nguyen D T, Wohlgenannt M, Köhler A, Al-Suti M K, Khan M S

- 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205202
- [15] Bloom F L, Wagemans W, Koopmans B 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07F320
- [16] Bloom F L, Wagemans W, Kemerink M, Koopmans B 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 257201
- [17] Zhang Y, Liu R, Lei Y L, Xiong Z H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 083307
- [18] Yan L, Shao M, Graeff C F O, Hummelgen I, Ma D, Hu B 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 013301
- [19] Nguyen T D, Sheng Y, Rybicki J, Veeraraghavan G, Wohlgenannt M 2007 *J. Mater. Chem.* **17** 1995
- [20] Mahato R N, Luelf H, Siekman M H, Kersten S P, Bobbert P A, de Jong M P, De Cola L, van der Wiel W G 2013 *Science* **341** 257
- [21] Wang Y, Sahin-Tiras K, Harmon N J, Wohlgenannt M, Flatte M E 2016 *Phys. Rev. X* **6** 011011
- [22] Manser J S, Christians J A, Kamat P V 2016 *Chem. Rev.* **116** 12956
- [23] Li J, Xu L, Wang T, Song J, Chen J, Xue J, Dong Y, Cai B, Shan Q, Han B, Zeng H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1603885
- [24] Xiao Z, Kerner R A, Zhao L, Tran N L, Lee K M, Koh T W, Scholes G D, Rand B P 2017 *Nat. Photonics* **11** 108
- [25] Yuan M, Li Na Q, Comin R, Walters G, Sabatini R, Voznyy O, Hoogland S, Zhao Y, Beauregard E M, Kanjanaboos P, Lu Z, Kim D H, Sargent E H 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 872
- [26] Wang J, Wang N, Jin Y, Si J, Tan Z K, Du H, Cheng L, Dai X, Bai S, He H, Ye Z, Lai M L, Friend R H, Huang W 2015 *Adv. Mater.* **27** 2311
- [27] Cho H, Jeong S H, Park M H, Kim Y H, Wolf C, Lee C L, Heo J H, Sadhanala A, Myoung N, Yoo S, Im S H, Friend R H, Lee T W 2015 *Science* **350** 1222
- [28] Wang N, Cheng L, Ge R, Zhang S, Miao Y, Zou W, Yi C, Sun Y, Cao Y, Yang R, Wei Y, Guo Q, Ke Y, Yu M, Jin Y, Liu Y, Ding Q, Di D, Yang L, Xing G, Tian H, Jin C, Gao F, Friend R H, Wang J, Huang W 2016 *Nat. Photonics* **10** 699
- [29] Yang X, Zhang X, Deng J, Chu Z, Jiang Q, Meng J, Wang P, Zhang L, Yin Z, You J 2018 *Nat. Commun.* **9** 570
- [30] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, Docampo P, Higler R, Deschler F, Price M, Sadhanala A, Pazos L M, Credgington D, Hanusch F, Bein T, Snaith H J, Friend R H 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 687
- [31] Cao Y, Wang N, Tian H, Guo J, Wei Y, Chen H, Miao Y, Zou W, Pan K, He Y, Cao H, Ke Y, Xu M, Wang Y, Yang M, Du K, Fu Z, Kong D, Dai D, Jin Y, Li G, Li H, Peng Q, Wang J, Huang W 2018 *Nature* **562** 249
- [32] Ema K, Umeda K, Toda M, Yajima C, Arai Y, Kunugita H, Wolverson D, Davies J J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 241310
- [33] Hsiao Y C, Wu T, Li M, Hu B 2015 *Adv. Mater.* **27** 2899
- [34] Pavliuk M V, Fernandes D L A, El-Zohry A M, Abdellah M, Nedelcu G, Kovalenko M V, Sa J 2016 *Adv. Opt. Mater.* **4** 2004
- [35] Zhang C, Sun D, Sheng C X, Zhai Y X, Mielczarek K, Zakhidov A, Vardeny Z V 2015 *Nat. Phys.* **11** 428
- [36] Even J, Pedesseau L, Jancu J M, Katan C 2013 *Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett.* **8** 31
- [37] Pan R, Wang K, Li Y, Yu H, Li J, Xu L 2021 *Adv. Electron. Mater.* **7** 2100026
- [38] Niedermeier U 2010 *Ph. D. Dissertation* (Darmstadt: Technische Universität)
- [39] Frankevich E L, Lymarev A A, Sokolik I, Karasz F E, Blumstengel S, Baughman R H, Horhold H H 1992 *Phys. Rev. B* **46** 9320
- [40] Kepler R G, Caris J C, Avakian P, Abramson E 1963 *Phys. Rev. Lett.* **10** 400
- [41] Johnson R C, Merrifield R E, Avakian P, Flippen R B 1967 *Phys. Rev. Lett.* **19** 285
- [42] Merrifield R E 1971 *Magnetic Effects on Triplet Exciton Interactions* (Germany: Walter de Gruyter GmbH) pp481–498
- [43] Scharff T, Ratzke W, Zipfel J, Klemm P, Bange S, Lupton J M 2021 *Nat. Commun.* **12** 2071
- [44] Bobbert P A, Nguyen T D, van Oost F W A, Koopmans B, Wohlgenannt M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 216801
- [45] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gillin W P, Morley N A, Gibbs M R J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 094423
- [46] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gillin W P 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 073710
- [47] Hu B, Wu Y 2007 *Nat. Mater.* **6** 985
- [48] Pope M, Swenberg C 1999 *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (2nd Ed) (Oxford: Oxford University Press) pp1–191
- [49] Ohta N 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 7298
- [50] Peng Q, Li W, Zhang S, Chen P, Li F, Ma Y 2013 *Adv. Opt. Mater.* **1** 362
- [51] Turro N J 1991 *Modern Molecular Photochemistry* (Sausalito: University Science Books) pp28–32
- [52] Bagnich S A, Niedermeier U, Melzer C, Sarfert W, von Seggern H 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 113702
- [53] Prigodin V N, Bergeson J D, Lincoln D M, Epstein A J 2006 *Synth. Met.* **156** 757
- [54] Yoshida Y, Fujii A, Ozaki M, Yoshino K, Frankevich E 2005 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **426** 19
- [55] Bergeson J D, Prigodin V N, Lincoln D M, Epstein A J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 067201
- [56] Prigodin V N, Epstein A J 2010 *Synth. Met.* **160** 244
- [57] Wu Y, Xu Z, Hu B, Howe J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 035214
- [58] Martin J L, Bergeson J D, Prigodin V N, Epstein A J 2010 *Synth. Met.* **160** 291
- [59] Hayashi H 2004 *Introduction to Dynamic Spin Chemistry-Magnetic Field Effects on Chemical and Biochemical Reactions* (Singapore: World Scientific Printers (S) Pte Ltd) pp1–268
- [60] Ganzorig C, Fujihira M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3137
- [61] Sinha S, Monkman A P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4651
- [62] Davis A H, Bussmann K 2004 *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 1885
- [63] Wilkinson J, Davis A H, Bussmann K, Long J P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 111109
- [64] Popovic Z D, Aziz H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 013510
- [65] Merrifield R E 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 4318
- [66] Peng Q M 2015 *Ph. D. Dissertation* (Jilin: Jilin University) (in Chinese) [彭其明 2015 博士学位论文 (吉林: 吉林大学)]
- [67] Liu R, Zhang Y, Lei Y L, Chen P, Xiong Z H 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 093719
- [68] Wagemans W, Bloom F L, Bobbert P A, Wohlgenannt M, Koopmans B 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07F303
- [69] Wagemans W, Koopmans B 2011 *Phys. Status Solidi B* **248** 1029
- [70] Ern V, Merrifield R E 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 609
- [71] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnar S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [72] Žutić I, Fabian J, Das Sarma S 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [73] Rocha A R, Garcia-Suarez V M, Bailey S W, Lambert C J, Ferrer J, Sanvito S 2005 *Nat. Mater.* **4** 335
- [74] Brocklehurst B 1969 *Nature* **221** 921
- [75] Wohlgenannt M, Jiang X M, Vardeny Z V 2003 *Synth. Met.* **137** 1069

- [76] Karabunarliev S, Bittner E R 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 057402
- [77] Cinchetti M, Heimer K, Wuestenberg J P, Andreyev O, Bauer M, Lach S, Ziegler C, Gao Y, Aeschlimann M 2009 *Nat. Mater.* **8** 115
- [78] Dediu V, Murgia M, Maticotta F C, Taliani C, Barbanera S 2002 *Solid State Commun.* **122** 181
- [79] Xiong Z H, Wu D, Vardeny Z V, Shi J 2004 *Nature* **427** 821
- [80] Zhang S, Rolfe N J, Desai P, Shakya P, Drew A J, Kreouzis T, Gillin W P 2012 *Phys. Rev. B* **86** 075206
- [81] Tang X, Hu Y, Jia W, Pan R, Deng J, Deng J, He Z, Xiong Z 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 1948
- [82] Tang X T, Pan R H, Zhao X, Zhu H Q, Xiong Z H 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 2804
- [83] Peng Q, Gao N, Li W, Chen P, Li F, Ma Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 193304
- [84] Chen P, Xiong Z, Peng Q, Bai J, Zhang S, Li F 2014 *Adv. Opt. Mater.* **2** 142
- [85] Congreve D N, Lee J, Thompson N J, Hontz E, Yost S R, Reusswig P D, Bahlke M E, Reineke S, Van Voorhis T, Baldo M A 2013 *Science* **340** 334
- [86] Sun D L, Basel T P, Gautam B R, Han W, Jiang X, Parkin S S P, Vardeny Z V 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 042411
- [87] Sutherland B R, Sargent E H 2016 *Nat. Photonics* **10** 295
- [88] Shi D, Adinolfi V, Comin R, Yuan M, Alarousu E, Buin A, Chen Y, Hoogland S, Rothenberger A, Katsiev K, Losovyj Y, Zhang X, Dowben P A, Mohammed O F, Sargent E H, Bakr O M 2015 *Science* **347** 519
- [89] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [90] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [91] Jeong J, Kim M, Seo J, Lu H, Ahlawat P, Mishra A, Yang Y, Hope M A, Eickemeyer F T, Kim M, Yoon Y J, Choi I W, Darwich B P, Choi S J, Jo Y, Lee J H, Walker B, Zakeeruddin S M, Emsley L, Rothlisberger U, Hagfeldt A, Kim D S, Grätzel M, Kim J Y 2021 *Nature* **592** 381
- [92] Umari P, Mosconi E, De Angelis F 2014 *Sci. Rep.* **4** 4467
- [93] Papavassiliou G C, Koutselas I B, Lagouvardos D J, Kapoutsis J, Terzis A, Papaioannou G J 1994 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **253** 103
- [94] Kim M, Im J, Freeman A J, Ihm J, Jin H 2014 *Proc. Nat. l Acad. Sci. USA* **111** 6900
- [95] Rossi D, Liu X, Lee Y, Khurana M, Puthenpurayil J, Kim K, Akimov A V, Cheon J, Son D H 2020 *Nano Lett.* **20** 7321
- [96] Ehrenfreund E, Vardeny V 2019 *Magnetic Field Effects in Organic Semiconductors; Low and High Fields, Steady State and Time Resolved* (Abingdon: CRC Press/Taylor & Francis) pp277–298
- [97] Vardeny Z V, Wohlgenannt M 2017 *World Scientific Reference on Spin in Organics* (Singapore: World Scientific) pp345–353
- [98] Shuai Z G 2020 *Theory and Calculation of Organic Optoelectronic Materials* (Beijing: Science Press) pp268–314 (in Chinese) [帅志刚 2020 有机光电材料理论与计算 (北京: 科学出版社) 第268–314页]

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Magnetic field effects in non-magnetic luminescent materials: from organic semiconductors to halide perovskites*

Tao Cong Wang Jing-Min Niu Mei-Ling Zhu Lin
Peng Qi-Ming[†] Wang Jian-Pu[‡]

(Key Laboratory of Flexible Electronics (KLOFE) & Institute of Advanced Materials (IAM), Jiangsu National Synergetic Innovation Center for Advanced Materials (SICAM), Nanjing Tech University (NanjingTech), Nanjing 211816, China)

(Received 8 October 2021; revised manuscript received 8 November 2021)

Abstract

Magnetic field effects (MFEs) are used to describe the changes of the photophysical properties (including photoluminescence, electroluminescence, injected current, photocurrent, etc.) when materials and devices are subjected to the external magnetic field. The MFEs in non-magnetic luminescent materials and devices were first observed in organic semiconductor. In the past two decades, the effects have been studied extensively as an emerging physical phenomenon, and also used as a unique experimental method to explore the processes such as charge transport, carrier recombination, and spin polarization in organic semiconductors. Recent studies have found that the MFEs can also be observed in metal halide perovskites with strong spin-orbital coupling. Besides, for expanding the research domain of MFEs, these findings can also be utilized to study the physical mechanism in metal halide perovskites, and then provide an insight into the improving of the performance of perovskite devices. In this review, we focus on the magnetic field effects on the electroluminescence and photoluminescence changes of organic semiconductors and halide perovskites. We review the mainstream of theoretical models and representative experimental phenomena which have been found to date, and comparatively analyze the luminescence behaviors of organic semiconductors and halide perovskites under magnetic fields. It is expected that this review can provide some ideas for the research on the MFEs of organic semiconductors and halide perovskites, and contribute to the research of luminescence in organic materials and halide perovskites.

Keywords: organic semiconductors, halide perovskites, light-emitting devices, magnetic field effects

PACS: 85.75.-d, 71.22.+i, 72.20.Jv

DOI: 10.7498/aps.71.20211872

* Projected supported by the National Natural Science Foundation-Outstanding Youth Foundation of China (Grant No. 62022040), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11804156), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51972171), and the Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province, China (Grant Nos. KYCX21_1102, KYCX21_1089).

[†] Corresponding author. E-mail: iamqmpeng@njtech.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: iamjpwang@njtech.edu.cn



光纤腔耦合碳化硅薄膜的理论计算

周继阳 李强 许金时 李传锋 郭光灿

Theoretical calculation of fiber cavity coupling silicon carbide membrane

Zhou Ji-Yang Li Qiang Xu Jin-Shi Li Chuan-Feng Guo Guang-Can

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 060303 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211797

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211797>

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

锂辉石/碳化硅复相陶瓷材料的制备与性能

Preparation and properties of spodumene/silicon carbide composite ceramic materials

物理学报. 2020, 69(11): 117701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200232>

重离子在碳化硅中的输运过程及能量损失

Transport process and energy loss of heavy ions in silicon carbide

物理学报. 2021, 70(16): 162401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210503>

石墨烯/碳化硅异质界面热学特性的分子动力学模拟

Thermal property of graphene/silicon carbide heterostructure by molecular dynamics simulation

物理学报. 2021, 70(18): 187302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210613>

碳纳米管和碳化硅纳米管热导率的分子动力学研究

Molecular dynamics study of thermal conductivity of carbon nanotubes and silicon carbide nanotubes

物理学报. 2022, 71(3): 030202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20210969>

碳化硅中点缺陷对热传导性能影响的分子动力学研究

Molecular dynamics study of effects of point defects on thermal conductivity in cubic silicon carbide

物理学报. 2022, 71(3): 036501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211434>

不同应力下碳化硅场效应晶体管器件总剂量效应及退火特性

Total dose effect and annealing characteristics of silicon carbide field effect transistor devices under different stresses

物理学报. 2021, 70(16): 166101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210515>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

光纤腔耦合碳化硅薄膜的理论计算*

周继阳¹⁾²⁾ 李强¹⁾²⁾³⁾ 许金时^{1)2)†} 李传锋^{1)2)‡} 郭光灿¹⁾²⁾

1) (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)

2) (中国科学技术大学, 中国科学院量子信息与量子科技创新研究院, 合肥 230026)

3) (中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

(2021年9月27日收到; 2021年12月25日收到修改稿)

半导体材料中的自旋色心是量子信息处理的理想载体, 引起了人们的广泛兴趣. 近几年, 研究发现碳化硅材料中的双空位、硅空位等色心具有与金刚石中的氮-空位色心相似的性质, 而且其荧光处于更有利于光纤传输的红外波段. 然而受限于这类色心的荧光强度和谱线宽度, 它们在量子密钥分发和量子网络构建等方面的实际应用依然面临严峻的挑战. 利用光学腔耦合自旋色心实现荧光增强和滤波将能有效地解决这些难题. 将光纤端面作为腔镜, 并与自旋色心耦合可以实现小模式体积的腔耦合, 而且天然地避免了需要再次将荧光耦合进光纤而造成损耗的缺点. 本文理论计算了耦合碳化硅薄膜的光纤腔的性质和特征. 首先通过优化各项参数包括薄膜表面粗糙度、腔镜反射率等, 理论分析了存在于光纤腔中的不同模式的特点, 以及光纤腔耦合色心的增强效果及相关影响因素. 进一步地研究了对开放腔而言最主要的影响因素——振动对腔性质、色心的增强效果以及耦出效率的影响, 最终得到在不同振动下的最大增强效果以及对应的耦出透射率. 这些结果为今后光纤腔耦合色心的实验设计提供了最直接的理论指导, 为实验的发展和优化指明了方向.

关键词: 自旋色心, 光纤腔, 碳化硅薄膜

PACS: 03.67.-a, 61.72.jn, 42.50.Pq

DOI: 10.7498/aps.71.20211797

1 引言

近年来, 基于固态自旋色心体系的量子信息和量子计算技术发展如火如荼. 金刚石中的自旋色心体系已实现氮-空位 (nitrogen-vacancy, NV) 色心中的电子自旋与周围核自旋的纠缠^[1,2], 两个 NV 色心荧光的双光子干涉^[3,4], 色心电子自旋与光子的纠缠^[5], 以及两个 NV 色心的远距离纠缠^[6,7]等. 这些技术的突破为今后的量子存储、量子网络、分布式量子计算等应用奠定了坚实的基础. 然

而, 固态自旋色心本身的宽荧光光谱和较弱的荧光亮度限制了纠缠的制备速率以及保真度和探测效率, 极大制约了这些技术的实际应用.

法布里-珀罗腔 (Fabry-Perot cavity, FPC) 是一种应用广泛的光学谐振腔, 常见于激光器、干涉仪和滤波装置中. 自从珀塞尔 (Purcell) 效应^[8]发现以来, FPC 也开始被用于改变末态的光学模式密度以改变发射体的自发辐射速率, 即增强发射体荧光强度. 然而, 宏观的 FPC 及其用于收集荧光的物镜体积较大, 难以实现短腔体和集成化. 光纤法布里-珀罗腔 (fiber Fabry-Perot cavity, FFPC) 不

* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0302700)、国家自然科学基金 (批准号: 61725504, U19A2075, 61905233, 11774335, 11821404, 11975221)、中国科学院前沿科学重点研究项目 (批准号: ZDRW-XH-2019-1)、安徽量子信息前沿计划 (批准号: AHY060300, AHY020100)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: WK2030380017, WK2470000026) 和中国博士后科学基金 (批准号: BX20200326, 2021M693099) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jsxu@ustc.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: cfl@ustc.edu.cn

仅解决了这些问题,并展现出了优良的实用性质^[9].以单模光纤端面为镜面,可以实现短至几微米的FFPC^[10];光纤端面凹面镜几十微米的曲率半径(radius of curvature, ROC)配合较短的腔长可实现低至波长三次方大小的腔模体积^[11,12],从而大大提升Purcell增强系数;另外不同于回音壁和光子晶体腔的耦合需要制备或设置较为复杂的收集装置^[13,14],光纤腔本身就由具备收集和传导能力的光纤组成,从而不需要额外设置收集装置,其与腔模直接的模式匹配能以更高的效率收集腔内色心的荧光信号^[15,16];除此以外FFPC微小的体积能够更好地集成于低温真空装置中^[12,17]等.这些特点十分适用于量子信息技术.考虑到FFPC不仅可以增强发射体的自发辐射速率,即增强荧光亮度,又具备选模和滤波作用,将FFPC与荧光强度弱且荧光谱线宽的自旋色心相结合是十分自然的选择.

与金刚石NV色心类似,近年来碳化硅(silicon carbide, SiC)材料中也发现了性质优良的色心,由于SiC材料具有丰富的晶格构型,其包含的色心种类也十分丰富.当前最常研究的色心之一是4H-SiC中的双空位(divacancy, $V_{Si}V_C$)色心,即晶格中缺失一个Si原子和一个邻近C原子的两个晶格空位组成的点缺陷,共有四种类型,分别命名为PL1, PL2, PL3以及PL4,另外还存在PL5, PL6和PL7等特殊结构的 $V_{Si}V_C$ 色心^[18-23].这些色心具备与金刚石NV色心相似的性质,如c轴色心(PL1, PL2, PL6)都具备 C_{3v} 对称性^[24],自旋 $S = 1$ ^[25,26],三能级结构^[5,27],能够光初始化和读出^[28],同样是宽谱弱荧光^[22,29]等,但是,4H-SiC中的这些 $V_{Si}V_C$ 色心荧光处于红外波段(1100 nm附近),相比于NV色心可见波段(637 nm附近)具有更低的光纤传输损耗(前者是0.7 dB/km,后者是8 dB/km),更适合远距离通信和活体传感等.因此将FFPC与4H-SiC中的 $V_{Si}V_C$ 结合是该类自旋色心在量子信息技术应用上的发展路线之一^[30].

由于FFPC耦合色心体系包含腔与色心的相互作用,因此其性质将不同于空FP腔.结合以往报道,在FFPC中用于承载自旋色心的固态材料通常是纳米颗粒或薄膜材料^[10,15,17,31-36],由于SiC纳米颗粒中色心的光学和自旋相干性质会受到表面噪声影响而大大降低^[37],而薄膜材料可以保持其中色心优良的光学和自旋性质,因此我们使用SiC薄膜作为色心的承载体.考虑到薄膜的厚度一

般在微米量级,插入薄膜将会明显改变腔的表现和性质,因此在实现FFPC耦合色心之前,需首先计算和表征FFPC耦合薄膜后的特点和性质.本文第2节介绍FFPC耦合SiC薄膜的理论计算^[38].由于PL6色心电荷态相比PL1-4色心更稳定^[21],光探测磁共振(optically detected magnetic resonance, ODMR)对比度更高,荧光亮度更高^[22],其零声子线(zero-photon line, ZPL)位于1038 nm波长附近,因此计算重点在于优化该波长附近腔和薄膜的参数;第3节和第4节分别是讨论和总结.

2 FFPC耦合薄膜计算

2.1 腔模结构

光纤腔的基本组成方式有三种^[39]:单模光纤-单模光纤,单模光纤-平面镜,单模光纤-多模光纤.对耦合薄膜的需求而言,使用单模光纤-平面镜的组成方式更具优势,可通过范德瓦耳斯力将薄膜直接粘贴在平面镜表面^[40].考虑简单的空腔,由多光束干涉原理可知:当某一波长共振时,腔长是光束半波长的整数倍.一旦FFPC中耦合厚度接近或超过波长的薄膜后,腔模式将不再表现为如此简单的关系.图1(a)是FFPC耦合薄膜的示意图,当腔内耦合厚度 t_m 的薄膜时,共振情况下薄膜与空气界面的反射与折射将直接改变腔模的行为.单独考虑空气层与薄膜层时,空气层的共振模将在空气薄膜界面产生波腹,而薄膜层的共振模将在界面产生波节.由于界面不可能同时存在波节和波腹,因此腔内共振模式将随腔长变化产生“抗交叉”现象,如图1(b)黑色实线所示.取空气折射率 $n_a = 1$,此时腔内共振的基模频率表示为^[32]

$$\nu = \frac{c}{2\pi(t_m + n_m)} \left[m\pi - (-1)^m \times \sin^{-1} \left(\frac{n_m - 1}{n_m + 1} \sin \left(\pi m \frac{t_a - n_m t_m}{t_a + n_m t_m} \right) \right) \right], \quad (1)$$

其中 t_a 是腔中空气层的长度; t_m 是薄膜厚度; m 为模式数; n_m 是薄膜折射率,取SiC材料的折射率2.6; c 是真空中光速.可以明显看出,腔模随腔长变化的过程是在随腔长变化的模式和不随腔长变化的模式之间交替过渡,分别对应于单独考虑空气中的共振模和薄膜中的共振模,由图1(b)中的蓝色和红色虚线所示.依据文献^[32],将其命名为

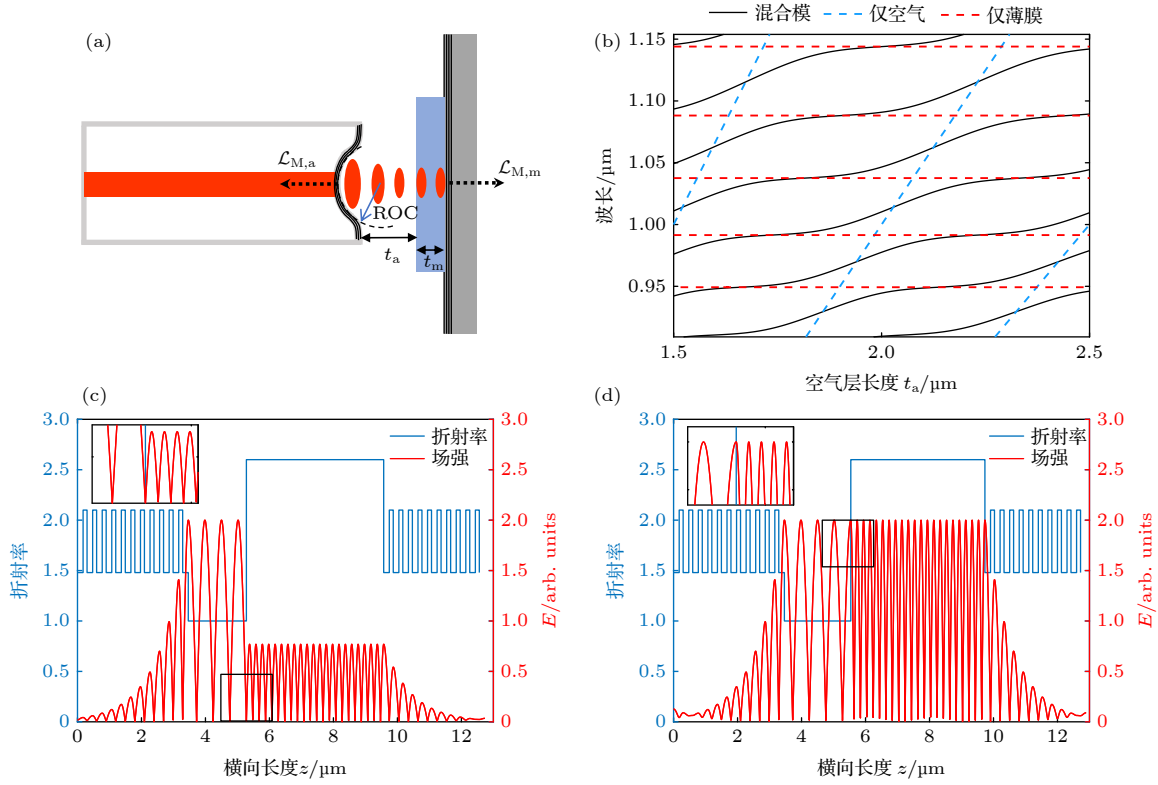


图 1 光纤腔示意图以及腔内模场谱图和分布图 (a) 耦合薄膜的光纤腔示意图; (b) 腔内基模频率随腔长的变化关系, 其中薄膜厚度 t_m 为 $4.12 \mu\text{m}$; (c) 处于“空气模”时腔内场强的分布情况, 其中薄膜厚度 t_m 为 $4.29 \mu\text{m}$; (d) 处于“薄膜模”时腔内场强的分布情况, 其中薄膜厚度 t_m 为 $4.19 \mu\text{m}$. 图 (c) 和图 (d) 左上角的小图是界面场强的放大图

Fig. 1. FFPC sketch, spectrum and field intensity of cavity, top left insets of (c) and (d) are the enlarged field on the surface: (a) Sketch of FFPC coupling membrane; (b) spectrum of the fundamental mode varying with cavity length, where t_m is $4.12 \mu\text{m}$; (c) field intensity of the “air-mode” in cavity, where t_m is $4.29 \mu\text{m}$; (d) field intensity of the “membrane-mode” in cavity, where t_m is $4.19 \mu\text{m}$.

“空气模” (air-mode) 和“薄膜模” (membrane-mode), 分别满足关系:

$$\nu_a = m_a \frac{c}{2t_a}, \quad (2)$$

$$\nu_m = (2m_m - 1) \frac{c}{4n_m t_m}, \quad (3)$$

其中 m_a 和 m_m 都是正整数; ν_a 和 ν_m 是单独考虑空气层和薄膜层中的共振模频率.

已知腔内模式是两种独立模式的混合, 使用传输矩阵模型^[32], 可以计算得到腔内共振模场分布, 图 1(c) 和图 1(d) 分别展示了腔内模式处于“空气模”和“薄膜模”时的场分布情况. 从每幅图左上角对边界场强放大的小图来看, 当腔内为“空气模”时, 空气-薄膜界面上是驻波波腹, 当处于“薄膜模”时, 界面是驻波波节. 借助场在边界连续性条件的求解, 空气-薄膜界面的场强比值由下式给出:

$$\frac{E_{\max,a}^2}{n_m E_{\max,m}^2} = \frac{1}{n_m} \sin^2 \left(\frac{2\pi n_m t_m}{\lambda_0} \right) + n_m \cos^2 \left(\frac{2\pi n_m t_m}{\lambda_0} \right), \quad (4)$$

其中 λ_0 是共振波长, $E_{\max,a}$ 和 $E_{\max,m}$ 分别是界面上空气侧的场强和薄膜侧的场强. 可以看出比值最大值为 n_m , 此时处于“空气模”; 最小值为 $1/n_m$, 此时处于“薄膜模”.

2.2 色心的腔增强

正如上文提到, 色心发出的是宽谱荧光, 荧光中包括窄带的 ZPL 和宽带的声子边带 (phonon side band, PSB), 其中只有 ZPL 的荧光具有优良的光学相干性质, 在量子网络的节点之间建立纠缠需要使用 ZPL 的光子. FFPC 耦合色心的目的便是增强并滤出 ZPL 的光子.

由 Purcell 效应可知, 当腔与腔内色心自发辐射出的荧光共振时, 自发辐射速率增强倍数即为 Purcell 系数^[8]:

$$F_P = \xi \frac{3c\lambda_0^2}{4\pi n_m^3} \frac{1}{\delta\nu V}, \quad (5)$$

其中 ξ 包含色心发射偶极子与色心处场强方向的

重合度以及此处的场强大小与场强幅值之比; $\delta\nu$ 是腔的线宽; V 是腔模体积. 当腔与色心 ZPL 共振后, 未共振的 PSB 部分对 ZPL 荧光的增强几乎没有影响, 因此 (5) 式可直接计算出 ZPL 荧光的增强系数.

考虑到腔内色心发出的荧光需耦合进腔模才能被收集到, 根据文献 [41, 42], 光子入射进 ZPL 并耦合到腔模中的比率为 [41,42]

$$\beta = \frac{\beta_0 F_P}{\beta_0 F_P + 1}, \quad (6)$$

其中 β_0 称为德拜-沃勒 (Debye-Waller) 因子, 指自由空间中色心发出的 ZPL 荧光占总体荧光的比例. 对 4H-SiC 中的 PL6 色心来说, β_0 一般取 3%—5%, 本计算中取 3%. 由于 β 切实反映了腔对 ZPL 光子的增强以及耦合效率, 因此本节重点计算 β .

为了计算出 β , 还需要得到 F_P 中 $\delta\nu$ 和 V 的具体表达式. 与空腔不同, 由于空气-薄膜界面的反射, 导致耦合薄膜的腔无法使用空腔线宽的计算公式: $\delta\nu = \frac{c/(2nL)}{2\pi/\mathcal{L}} = \frac{\nu_{\text{FSR}}}{F}$ 计算, 其中 n 是空腔中介质的折射率; L 是物理腔长; ν_{FSR} 称为腔的自由光谱程 (free spectral range, FSR), 即两个相邻共振峰之间的距离; \mathcal{L} 为光在腔中反射一个来回产生的损耗, 包括吸收、散射和透射; $F = 2\pi/\mathcal{L}$ 称为腔的精细度. 对耦合薄膜的腔来说, 由于腔内存在两种不同折射率的介质, 不同折射率中场强的分布和强度均不一样, 因此腔长需要更换为等效腔长 L_{eff} 而非物理腔长 L , 对应的有效损耗变为 \mathcal{L}_{eff} , 此时腔的线宽可表示为

$$\delta\nu = \frac{c/(2n_m L_{\text{eff}})}{2\pi/\mathcal{L}_{\text{eff}}}. \quad (7)$$

同理, 腔模体积可由下式给出:

$$V = \frac{\pi\omega_0^2}{4} L_{\text{eff}}, \quad (8)$$

其中 ω_0 表示色心位置处腔模的束腰半径.

至此, 由于 F_P 中的有效腔长 L_{eff} 可以被消去, 剩余的关键参数还有有效损耗 \mathcal{L}_{eff} 和束腰半径 ω_0 .

考虑实际情况, 对耦合薄膜的腔来说, 可以合理假设损耗主要发生在镜片和介质界面, 包括镜片的损耗 $\mathcal{L}_{M,\text{eff}}$ 和薄膜界面的散射损耗 $\mathcal{L}_{S,\text{eff}}$. 为了达到明显的增强, 腔长越短越好, 即腔模体积更小, 因此剪切损耗可忽略不计, 另外介质中的传输损耗也可忽略不计. 镜片的损耗包含 $\mathcal{L}_{M,a}$ 和 $\mathcal{L}_{M,m}$, 分别

表示空气侧的光纤端面 and 薄膜侧镜片的损耗, 如图 1(a) 中所标示. 但是由 (4) 式已知由于介质折射率不同, 空气侧和薄膜侧镜片表面的场强大小不一致, 因此空气侧镜片的损耗需要乘一个修正因子, 从而总的镜片损耗为

$$\mathcal{L}_{M,\text{eff}} = \frac{E_{\text{max},a}^2}{n_m E_{\text{max},m}^2} \mathcal{L}_{M,a} + \mathcal{L}_{M,m}. \quad (9)$$

对“空气模”和“薄膜模”而言, 场强比值, 即 (4) 式分别为 n_m 和 $1/n_m$, 因此 (9) 式表明“空气模”的镜片损耗 $\mathcal{L}_{M,\text{eff}}$ 要大于“薄膜模”.

薄膜界面的散射损耗 $\mathcal{L}_{S,\text{eff}}$ 主要与薄膜表面粗糙程度有关. 对薄膜-镜面交界面来说, 如果镜面所镀高反膜的最后一层以高折射率材料结束, 则共振场在镜面表面以波腹存在, 即场强为 0, 此时该界面的散射损耗忽略不计; 若最后一层为低折射率材料, 则该界面存在一定的散射损耗. 本文计算假设最后一层为高折射率材料, 即忽略这一界面的散射损耗. 再考虑薄膜-空气交界面, 该面的散射损耗同样与场在该界面是波节或波腹有关. 由图 1(c) 和图 1(d) 可以看出, 当腔处在“空气模”时, 场在该界面是波腹; 当处在“薄膜模”时, 该界面是波节. 因此, “薄膜模”在该界面的损耗必然大于“空气模”. 同理, 考虑到界面两侧分别为空气和薄膜, 即折射率不同, 因此仍然需要考虑 (4) 式的修正 [38]:

$$\mathcal{L}_{S,\text{eff}} = \frac{E_{\text{max},a}^2}{n_m E_{\text{max},m}^2} \mathcal{L}_{S,AM} + \mathcal{L}_{S,MA} \approx \sin^2 \left(\frac{2\pi n_m t_m}{\lambda_0} \right) \frac{(1+n_m)}{n_m} (1-n_m)^2 \left(\frac{4\pi\sigma_{MA}}{\lambda_0} \right)^2, \quad (10)$$

其中 $\mathcal{L}_{S,AM}$ 表示场从空气到薄膜方向传播的散射损耗, $\mathcal{L}_{S,MA}$ 则是场从薄膜到空气方向传播产生的散射损耗, σ_{MA} 为薄膜表面的粗糙度.

由于腔内存在空气和薄膜两种介质, 腔内场的束腰在两种介质中存在差异, 因此需要使用耦合高斯光束模型 [32] 计算束腰. 同空腔一样, 束腰由腔长和镜面曲率半径决定, 其中腔长包括空气长度 t_a 和薄膜厚度 t_m , 理论计算可得

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\lambda_0}{\pi}} \left\{ \left(t_a + \frac{t_m}{n_m} \right) \left[\text{ROC} - \left(t_a + \frac{t_m}{n_m} \right) \right] \right\}^{\frac{1}{4}}. \quad (11)$$

得到所需的各项参数的解析表达式后, 即可计算 (6) 式的 β 因子. 如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 分别表示高精细度和低精细度腔的 β 因子.

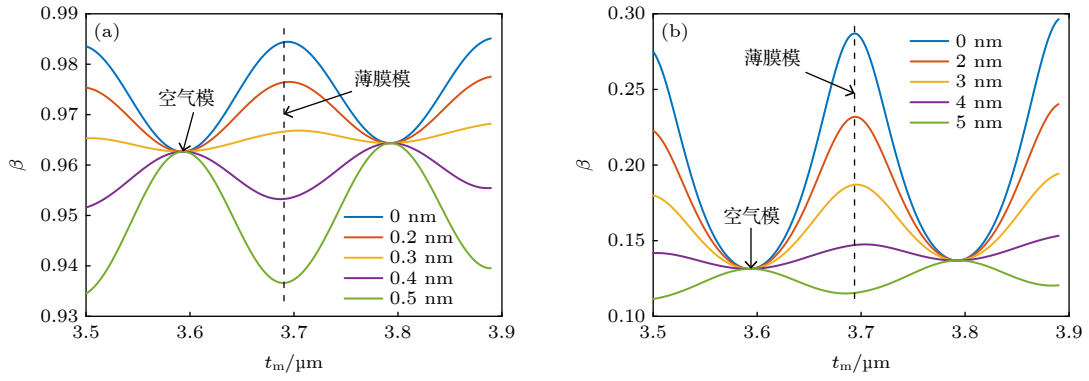


图 2 β 因子随薄膜厚度 t_m 变化, 不同曲线表示不同的表面粗糙度 σ_{MA} , 虚线与所有曲线相交的点表示在该薄膜厚度 t_m 下腔处于“薄膜模” (a) 高精度度腔的 β 因子, 其中取 $\mathcal{L}_{M,a}$ 为 0.025×10^{-3} , $\mathcal{L}_{M,m}$ 为 0.03×10^{-3} ; (b) 低精度度腔的 β 因子, 其中 $\mathcal{L}_{M,a}$ 和 $\mathcal{L}_{M,m}$ 均为 4.5×10^{-3}

Fig. 2. β factor varying with the width and roughness of the membrane. The points of intersection between the curves and dotted line indicate that the cavity is in the membrane mode: (a) β factor of high fineness cavity with $\mathcal{L}_{M,a}$ of 0.025×10^{-3} and $\mathcal{L}_{M,m}$ of 0.03×10^{-3} ; (b) β factor of low fineness cavity with $\mathcal{L}_{M,a}$ of 4.5×10^{-3} and $\mathcal{L}_{M,m}$ of 4.5×10^{-3} .

从图 2(a) 可以看出, 随着薄膜厚度 t_m 的变化, 腔内的模场在“空气模”和“薄膜模”之间交替变化. 由于“空气模”的 β 与薄膜表面粗糙度无关, 因此不同 σ_{MA} 的曲线在“空气模”对应的 t_m 处相交于一点; 而“薄膜模”在界面处存在损耗, 因此图中与虚线相交的各点的 β 均不一样且相差最大. 从图 2(b) 可以看出, 与精细度无关的是, 当薄膜表面粗糙度较低时, “薄膜模”总是优于“空气模”. 对低精细度腔, 由于镜片损耗过大, β 不再对薄膜表面粗糙度敏感, 因此表面粗糙度直到 4 nm 时“薄膜模”才与“空气模”的 β 相接近, 而对高精度度腔来说, 由于镜片损耗很小, 因此薄膜表面粗糙度低于 0.3 nm 时“薄膜模”才更优. 这些计算结果表明, 在大多数场景下, 使用“薄膜模”对色心进行腔增强都是更优的: 对高精度度腔而言, 首要目标就是减小腔的损耗, 实现色心与腔的强耦合, 因此必然需要尽可能降低薄膜表面粗糙度, 一般可降低至 0.3 nm 以下^[43,44]; 对低精细度腔而言, 虽然腔增强对薄膜损耗不再敏感, 但是越小的损耗意味着更大的 Purcell 增强效果. 因此对这两种情况而言, 降低薄膜表面损耗, 使用“薄膜模”增强色心是更优的方案. 值得一提的是, 比较图 2(a) 和图 2(b) 的结果, 若不考虑粗糙度, 此时腔镜反射率越高, 即腔的精细度越大, β 因子越大. 但是这并不意味着反射率越大越好, 因为 β 因子仅表示入射到 ZPL 且入射到腔模的光子的比例, 要想尽可能将腔中光子耦合出来使用, 还要考虑光纤与腔之间的耦合效率以及腔的阻抗匹配等^[45]. 接下来本文将讨论计算这一问题.

2.3 考虑振动时色心的腔增强

以上讨论均未考虑现实环境中的扰动. 对于开放的 FP 腔而言, 最影响腔共振频率和线宽的因素是振动, 且腔的精细度越高, 对振动的敏感性越大. 由此可见, 实际腔的精细度并不能无限增大, 当腔的线宽小于振动导致的线宽增宽时, 精细度便被限制在这个阈值之下. 对于耦合薄膜的 FFPC 而言, 也会有同样的情况出现, 只是需要分“薄膜模”和“空气模”进行讨论. 对耦合薄膜的 FFPC, 定义腔共振波长的变化 $d\lambda_{res}$ 与振动, 即空气层长度的变化 dt_a 的比值

$$\frac{d\lambda_{res}}{dt_a} = -\frac{\lambda_0}{(t_a + n_m t_m)} \left(1 \pm \frac{n_m - 1}{n_m + 1} \frac{2n_m t_m}{t_a + n_m t_m} \right). \quad (12)$$

式中的加号和减号分别对应腔内为“空气模”和“薄膜模”时的比值. 简单代入数值: 当腔内为“空气模”时, 代入 $t_m \approx 4.3 \mu\text{m}$, $t_a \approx 1.8 \mu\text{m}$, 得 $\frac{d\lambda_{res}}{dt_a} = 0.1411$; 当腔内为“薄膜模”时, 代入 $t_m \approx 4.2 \mu\text{m}$, $t_a \approx 2.1 \mu\text{m}$, 得 $\frac{d\lambda_{res}}{dt_a} = 0.1397$. 可以清楚地看出, “薄膜模”相比“空气模”对振动的敏感程度更低.

为了在 β 因子的计算中加入振动, 首先考虑存在振动时, 腔的线宽和腔在色心 ZPL 光子频率处的共振线宽的重合系数 ξ_s 与腔振动 dt_a 的关系:

$$\xi_s(dt_a) = \frac{1}{1 + 4Q^2 \left(\frac{\lambda_{ZPL}}{\lambda_{cav}(dt_a)} - 1 \right)^2}, \quad (13)$$

其中 λ_{ZPL} 是 PL6 色心的 ZPL 波长, $\lambda_{cav}(dt_a)$ 是随

振动失谐的腔共振波长, $Q = \nu/\delta\nu$ 是腔的品质因子. 假设腔振动的分布是围绕 ZPL 共振时对应的腔长呈高斯分布, 即下式积分中的高斯函数, 其标准差为 σ_{vib} , 将所有振动的分布积分即可得到存在振动时的因子 β_{vib} :

$$\beta_{\text{vib}} = \int \frac{\beta_0 \xi_s(dt_a) F_p}{\beta_0 \xi_s(dt_a) F_p + 1} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{\text{vib}}^2}} e^{-\frac{dt_a^2}{2\sigma_{\text{vib}}^2}} d(dt_a). \quad (14)$$

使用数值积分可计算得图 3 的结果.

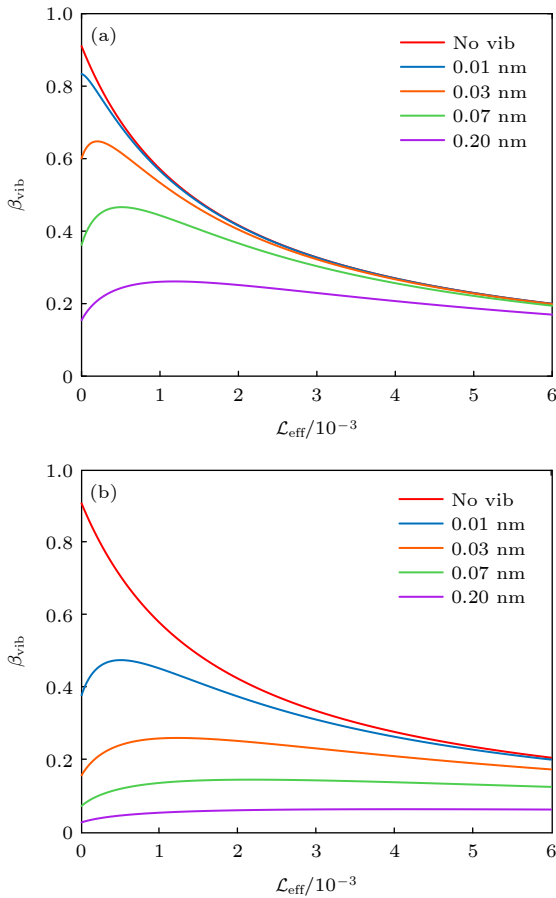


图 3 存在振动时的 β_{vib} 因子, 其中选取了四个振动标准差 0.01, 0.03, 0.07 和 0.2 nm 进行计算. (a) 腔内为“薄膜模”时的 β_{vib} 因子, 与不存在振动的情况相比, 可见振动对高精度腔的影响十分明显; (b) 腔内为“空气模”时的 β_{vib} 因子. 与“薄膜模”相比, 振动对“空气模”的影响更大, 尤其是在 \mathcal{L}_{eff} 较小, 即高精度度的情况下

Fig. 3. β_{vib} factor varying with vibration, where the four cases with the vibration standard deviation of 0.01, 0.03, 0.07 and 0.2 nm are calculated: (a) β_{vib} factor when the cavity is on the “membrane-mode”. It’s clear that vibration affects the factor a lot compared with the no vibration case; (b) β_{vib} factor when the cavity is on the “air-mode”. Vibration affects the factor more than that on the “membrane-mode”, especially when \mathcal{L}_{eff} is low, i.e., the finesse is high.

图 3(a) 和图 3(b) 分别展示了腔内模式为“薄膜模”和“空气模”时, 振动对 β 因子的影响. 两图相比可以明显看出, “薄膜模”相比“空气模”对振动的鲁棒性更强, 印证了之前计算的结果. 与不存在振动的情况相比, 可以看出振动对两种模式的影响均十分明显, 精细度越大时影响越明显, 且此时 β_{vib} 因子存在一个极值, 这说明存在振动时, 精细度并不是越大越好, 反而存在一个最佳值使腔对色心的增强最大. 对比图 3(a) 和图 3(b) 的结果, 可以发现正如 2.3 节的讨论, 使用“薄膜模”增强色心是更好的选择, 这个结论在存在振动时也是成立的; 另外在使用“薄膜模”进行腔增强时, 最好将振动降至 0.01 nm 以下.

2.4 耦合输出效率

之前的讨论均只考虑色心荧光在腔中的增强, 尚未考虑从腔中耦合出的效率. 在 FFPC 的实际使用中, 不光要使腔对色心的增强足够大, 又得同时从腔中耦合出足够的相干光子实现各种量子技术应用. 从 2.3 节的讨论来看, 由于振动限制了精细度为有限值, 因此为了使增强效果更明显, 同时又能够从腔中耦合出更多的增强光子, 不能无限增大腔的精细度, 反而需要设计一个适当的腔镜透射率 T_0 以达到该目的. 另外考虑到器件之间的耦合效率一般为常数, 因此本计算不考虑该部分耦合效率.

假设以光纤端作为耦合端, 可定义耦合效率 $\eta_0 = T_0/\mathcal{L}_{\text{eff}}$, 其中 T_0 是光纤端镜面的透射率. 选取常数损耗 $\mathcal{L}_{\text{eff, const}} = 0.151 \times 10^{-3}$, 该常数损耗包含光纤端面吸收和散射, 平面镜端的吸收、散射和透射以及空气薄膜界面的散射损耗, 则 $\mathcal{L}_{\text{eff}} = T_0 + \mathcal{L}_{\text{eff, const}}$. 将 η_0 乘以 (15) 式, 并将 \mathcal{L}_{eff} 替换为 T_0 , 可得图 4(a) 和图 4(b) 的结果.

可以看出图 4(a) 和图 4(b) 与图 3 的趋势相同, 仅仅是极大值稍有偏移, 这再次说明振动对腔的影响是占据主导地位的. 为了指导实验设计, 图 4(c) 和图 4(d) 提取出了在不同振动标准差 σ_{vib} 下对应的最大耦合效率 β_{vib} 和此时对应的透射率 T_0 . 从图 4(c) 和图 4(d) 可以看出, 振动越大, 需要设计更大的透射率 T_0 来抵消振动造成的腔线宽加宽, 但同时腔对色心的增强效果减小. 因此在实际的实验工作中, 使用被动或主动的减振方案是十分必要的.

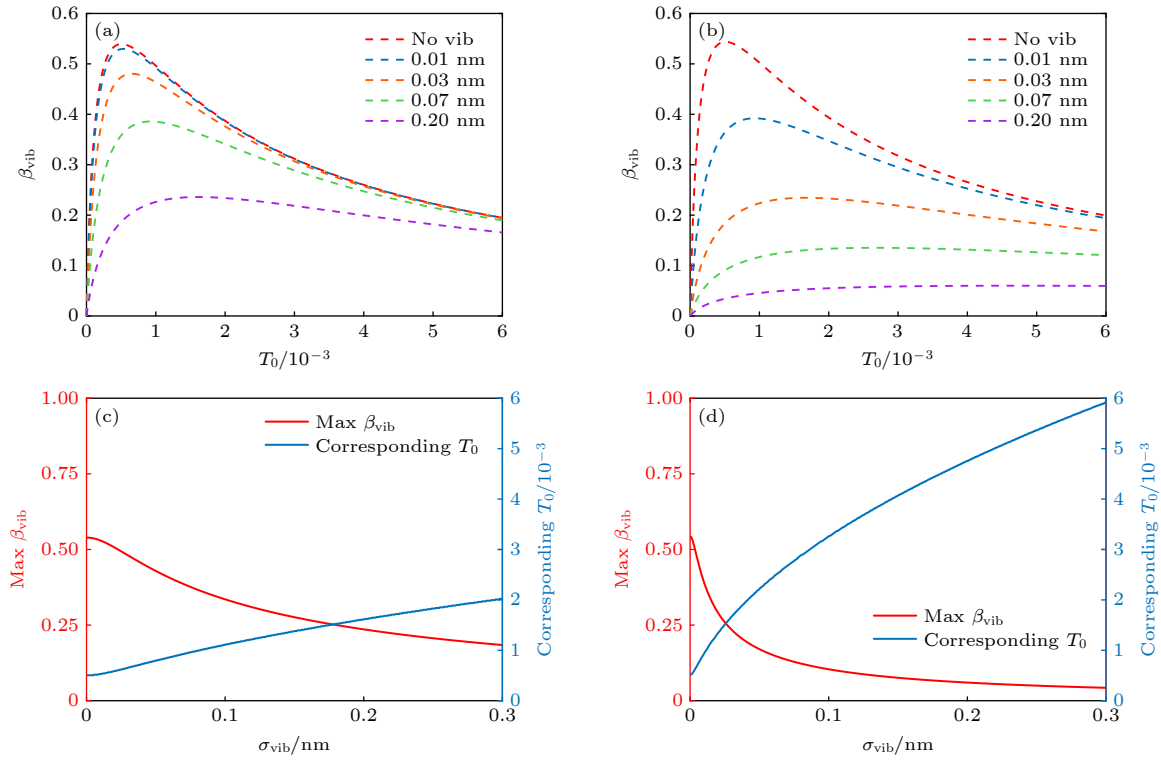


图 4 考虑耦合效率时的 β_{vib} 因子, 其中选取了四个振动标准差 0.01, 0.03, 0.07 和 0.2 nm 进行计算, 可以看出存在极大值使耦合效率 β_{vib} 最佳; 将该极大值提取出来, 可以得到该值与振动标准差 σ_{vib} 的关系, 并得到此时对应的耦合透射率 T_0 (a) 腔内为“薄膜模”时的 β_{vib} 因子; (b) 腔内为“空气模”时的 β_{vib} 因子; (c) 腔内为“薄膜模”时的最佳耦合效率 β_{vib} 以及对应的耦合透射率 T_0 与振动 σ_{vib} 的关系; (d) 腔内为“空气模”时的最佳耦合效率 β_{vib} 以及对应的耦合透射率 T_0 与振动 σ_{vib} 的关系

Fig. 4. β_{vib} factor varying with vibration including outcoupling efficiency, where the four cases with the vibration standard deviation of 0.01, 0.03, 0.07 and 0.2 nm are calculated. It's clear that there exists a maximum value of the outcoupling efficiency, thereby extracting this maximum value and calculating the relation between the max outcoupling efficiency β_{vib} , the optimal outcoupling transmissivity T_0 and vibration RMS σ_{vib} : (a) β_{vib} factor when the cavity is on the “membrane-mode”; (b) β_{vib} factor when the cavity is on the “air-mode”; (c) the relation between the max β_{vib} , the corresponding T_0 and vibration RMS σ_{vib} when the cavity is on the “membrane-mode”; (d) the relation between the max β_{vib} , the corresponding T_0 and vibration RMS σ_{vib} when the cavity is on the “air-mode”.

3 讨论部分

我们理论研究了耦合腔与空腔在模式性质上的不同, 并理解了薄膜表面粗糙度、腔内模式、腔振动等影响实验的关键参数. 需要注意的是, 这些理论计算无法帮助判断更优的薄膜厚度, 因此厚度的判断基于其他标准. 可以看到的是, 本文计算中选取的薄膜厚度均在 4 μm 左右, 该厚度不仅是较易加工的厚度范围, 也是不会明显影响材料内色心自旋相干性质的厚度范围^[17,36]. 对当前的低精细度腔而言, 我们的目的在于腔与色心的弱耦合, 即对色心产生明显的 Purcell 效应, 因此 4 μm 左右的薄膜厚度较为合适. 对高精度度腔来说, 目的在于实现强耦合, 此时需进一步减小薄膜厚度至微米以下, 且还需兼顾表面粗糙度以及材料内色心的性质不受影响. 除此以外, 振动、腔对准以及腔镜的椭

圆度也会极大影响高精度度腔的表现. 这些都是以后研究高精度度腔时的重要课题.

4 结论

通过较为详细的理论计算, 了解到腔中存在两种模式: “空气模”与“薄膜模”, 在大多数情况下, 使用“薄膜模”进行色心的腔增强是更优的选择, 但前提是薄膜表面粗糙度在一定水平之下, 一般来说通过化学机械抛光以及电感耦合等离子体刻蚀后的薄膜表面粗糙度可以小于 0.5 nm 以下, 因此“薄膜模”的使用不成问题. 同时, 减小薄膜表面粗糙度不仅是为了使用“薄膜模”, 更在于减小腔内的损耗, 这也是腔增强的内在要求; 另外, 对于开放式的 FP 腔而言, 振动对腔的影响占据了主要地位, 因此未来一定需要在系统中设计被动或主动式的

降低振动的技术方案.

SiC 薄膜材料的制备目前依然没有商业化的成熟工艺, 因此还需要进一步的探索. 先研磨后刻蚀的方法是制备金刚石薄膜最常用的方法, 对 SiC 材料来说这也是一个有效的方案. 在实验上, 我们目前已经可以制备精细度达到 1000 左右的 FFPC, 下一步的重点即为探索交替刻蚀 SiC 的电感耦合等离子体工艺, 以期减薄研磨后的薄膜并减小薄膜表面粗糙度. 对于腔而言, 我们今后还需要加工精细度可达 10000 左右的 FFPC.

总之, 当前还未见报道光纤腔与 SiC 中的色心结合的工作, 我们的工作较早开始研究这一个方向. 参考金刚石 NV 色心发展的路径, 我们今后的实验工作还需要进一步减薄薄膜至 1 μm 以下, 减小薄膜表面粗糙度至 0.3 nm 以下, 光纤腔的精细度提高到 10000 以上. 今后实验的主要目标是实现腔与色心的强耦合, 以及使用腔增强的色心实现多种量子技术的应用.

参考文献

- [1] Smeltzer B, Childress L, Gali A 2011 *New J. Phys.* **13** 025021
- [2] Dréau A, Maze J R, Lesik M, Roch J F, Jacques V 2012 *Phys. Rev. B* **85** 134107
- [3] Bernien H, Childress L, Robledo L, Markham M, Twitchen D, Hanson R 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 043604
- [4] Sipahigil A, Jahnke K D, Rogers L J, et al. 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 113602
- [5] Togan E, Chu Y, Trifonov A S, et al. 2010 *Nature* **466** 730
- [6] Bernien H, Hensen B, Pfaff W, et al. 2013 *Nature* **497** 86
- [7] Hensen B, Bernien H, Dreau A E, et al. 2015 *Nature* **526** 682
- [8] Purcell E M 1995 *Confined Electrons and Photons* (Berlin: Springer) pp839–839
- [9] Barbour R J, Dalgarno P A, Curran A, et al. 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 053107
- [10] Albrecht R, Bommer A, Deutsch C, Reichel J, Becher C 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 243602
- [11] Benedikter J, Kaupp H, Hümmer T, et al. 2017 *Phys. Rev. A* **7** 024031
- [12] Greuter L, Starosielec S, Najer D, et al. 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 121105
- [13] Dutta H S, Goyal A K, Srivastava V, Pal S 2016 *Photonics Nanostruct. Fundam. Appl.* **20** 41
- [14] Cai M, Painter O, Vahala K J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 74
- [15] Johnson S, Dolan P R, Grange T, Trichet A A P, Hornecker G, Chen Y C, Weng L, Hughes G M, Watt A A R, Auffèves A, Smith J M 2015 *New J. Phys.* **17** 122003
- [16] Høy Jensen R, Janitz E, Fontana Y, et al. 2020 *Phys. Rev. A* **13** 064016
- [17] Riedel D, Söllner I, Shields B J, Starosielec S, Appel P, Neu E, Maletinsky P, Warburton R J 2017 *Phys. Rev. X* **7** 031040
- [18] Koehl W F, Buckley B B, Heremans F J, Calusine G, Awschalom D D 2011 *Nature* **479** 84
- [19] Falk A L, Buckley B B, Calusine G, Koehl W F, Dobrovitski V V, Politi A, Zorman C A, Feng P X L, Awschalom D D 2013 *Nat. Commun.* **4** 1819
- [20] Christle D J, Falk A L, Andrich P, Klimov P V, Ul Hassan J, Son N T, Janzen E, Ohshima T, Awschalom D D 2015 *Nat. Mater.* **14** 160
- [21] Ivády V, Davidsson J, Delegan N, Falk A L, Klimov P V, Whiteley S J, Hruszkewycz S O, Holt M V, Heremans F J, Son N T 2019 *Nat. Commun.* **10** 1
- [22] Li Q, Wang J F, Yan F F, et al. 2021 *Natl. Sci. Rev.* DOI: 10.1093/nsr/nwab122
- [23] Zhou J Y, Li Q, Hao Z Y, Yan F F, Yang M, Wang J F, Lin W X, Liu Z H, Liu W, Li H, You L X, Xu J S, Li C F, Guo G C 2021 *ACS Photonics* **8** 2384
- [24] Gali A 2011 *Phys. Status Solidi B* **248** 1337
- [25] Son N, Carlsson P, Ul Hassan J, et al. 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 055501
- [26] Gali Á 2019 *Nanophotonics* **8** 1907
- [27] Christle D J, Klimov P V, Charles F, Szász K, Ivády V, Jokubavicius V, Hassan J U, Syväjärvi M, Koehl W F, Ohshima T 2017 *Phys. Rev. X* **7** 021046
- [28] Manson N, Harrison J, Sellars M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 104303
- [29] Gruber A, Dräbenstedt A, Tietz C, Fleury L, Wrachtrup J, Von Borczyskowski C 1997 *Science* **276** 2012
- [30] Xu J S, Li C F, Guo G C 2021 *Fundamental Research* **1** 220
- [31] Kaupp H, Deutsch C, Chang H C, Reichel J, Hänsch T W, Hunger D 2013 *Phys. Rev. A* **88** 053812
- [32] Janitz E, Ruf M, Dimock M, Bourassa A, Sankey J, Childress L 2015 *Phys. Rev. A* **92** 043844
- [33] Kaupp H, Hümmer T, Mader M, et al. 2016 *Phys. Rev. A* **6** 054010
- [34] Bogdanović S, van Dam S B, Bonato C, Coenen L C, Zwerver A M J, Hensen B, Liddy M S Z, Fink T, Reiserer A, Lončar M, Hanson R 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 171103
- [35] Häußler S, Benedikter J, Bray K, Regan B, Dietrich A, Twamley J, Aharonovich I, Hunger D, Kubanek A 2019 *Phys. Rev. B* **99** 165310
- [36] Ruf M, Weaver M J, van Dam S B, Hanson R 2021 *Phys. Rev. A* **15** 024049
- [37] Li Q, Wang J F, Yan F F, et al. 2019 *Nanoscale* **11** 20554
- [38] van Dam S B, Ruf M, Hanson R 2018 *New J. Phys.* **20** 115004
- [39] Hunger D, Steinmetz T, Colombe Y, Deutsch C, Hänsch T W, Reichel J 2010 *New J. Phys.* **12** 065038
- [40] Hill P, Gu E, Dawson M D, Strain M J 2018 *Diamond Relat. Mater.* **88** 215
- [41] Faraon A, Barclay P E, Santori C, Fu K-M C, Beausoleil R G 2011 *Nat. Photonics* **5** 301
- [42] Li L, Schröder T, Chen E H, Walsh M, Bayn I, Goldstein J, Gaathon O, Trusheim M E, Lu M, Mower J 2015 *Nat. Commun.* **6** 6173
- [43] Ruf M, M I J, van Dam S, de Jong N, van den Berg H, Evers G, Hanson R 2019 *Nano Lett.* **19** 3987
- [44] Heupel J, Pallmann M, Korber J, Merz R, Kopnarski M, Stohr R, Reithmaier J P, Hunger D, Popov C 2020 *Micromachines (Basel)* **11** 1080
- [45] Gallego Fernández J C 2018 *Ph. D. Dissertation* (North Rhine: Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn)

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Theoretical calculation of fiber cavity coupling silicon carbide membrane*

Zhou Ji-Yang¹⁾²⁾ Li Qiang¹⁾²⁾³⁾ Xu Jin-Shi^{1)2)†}Li Chuan-Feng^{1)2)‡} Guo Guang-Can¹⁾²⁾

1) (CAS Key Laboratory of Quantum Information, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

2) (CAS Center for Excellence in Quantum Information and Quantum Physics,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)3) (State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and
Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 27 September 2021; revised manuscript received 25 December 2021)

Abstract

Single spin color centers in solid materials are one of the promising candidates for quantum information processing, and attract a great deal of interest. Nowadays, single spin color centers in silicon carbide, such as divacancies and silicon vacancies have been developed rapidly, because they not only have similar properties of the NV centers in diamond, but also possess infrared fluorescence that is more favorable for transmission in optical fiber. However, these centers possess weak fluorescence with broad spectrum, which prevents some key technologies from being put into practical application, such as quantum key distribution, photon-spin entanglement, spin-spin entanglement and quantum sensing. Therefore, optical resonator is very suitable for coupling centers to filter their spectrum and enhance the fluorescence by Purcell effect. It is very advantageous to use the fiber end face as cavity mirrors, thereby the fiber can provide small cavity volume corresponding to a large enhancement in spin color centers, and collect the fluorescence in cavity simultaneously, which has no extra loss in comparison with other collection methods. In this work, the properties and performance of fiber Fabry-Perot cavity coupling silicon carbide membrane are mainly studied through theoretical calculation. Firstly, some parameters are optimized such as membrane roughness and mirror reflection by calculating the mode of the fiber cavity and enhancing the color centers coupling into the cavity, then analyzing the properties of different modes in cavity, the enhancement effect on cavity coupling color centers, and other relevant factors affecting the cavity coupling color centers. Next, the influences of dominated factor and vibration on the properties of the cavity, the enhancement and outcoupling of centers coupled into the cavity are investigated, and finally the optimal outcoupling efficiency corresponding to different vibration intensities is obtained. These results give direct guidance for the further experimental design and direction for optimization of the fiber cavity coupling color centers.

Keywords: spin color centers, fiber cavity, silicon carbide membrane**PACS:** 03.67.-a, 61.72.jn, 42.50.Pq**DOI:** 10.7498/aps.71.20211797

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFA0302700), the National Natural Science Foundation of China (Grants Nos. 61725504, U19A2075, 61905233, 11774335, 11821404, 11975221), the Key Research Program of Frontier Sciences, Chinese Academy of Sciences (Grant No. ZDRW-XH-2019-1), the Anhui Frontier Program in Quantum Information Technologies, China (Grant Nos. AHY060300, AHY020100), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grants Nos. WK2030380017, WK2470000026), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant Nos. BX20200326, 2021M693099).

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

‡ Corresponding author. E-mail: cffi@ustc.edu.cn

单分子瞬态带电态中电子-振动耦合特性的亚纳米荧光成像研究

田晓俊 孔繁芳 经士浩 郁云杰 张尧 张杨 董振超

Probing vibronic coupling of a transiently charged state of a single molecule through subnanometer resolved electroluminescence imaging

Tian Xiao-Jun Kong Fan-Fang Jing Shi-Hao Yu Yun-Jie Zhang Yao Zhang Yang Dong Zhen-Chao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 063301 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212003

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212003>

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

二维拓扑绝缘体的扫描隧道显微镜研究

Scanning tunneling microscopy study on two-dimensional topological insulators

物理学报. 2019, 68(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191631>

Bi (110)薄膜在NbSe₂衬底上的扫描隧道显微镜研究

Scanning tunneling microscopy research of Bi(110) thin films grown on NbSe₂

物理学报. 2018, 67(17): 170701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180977>

单分子尺度的光量子态调控与单分子电致发光研究

Single-molecule electroluminescence and its relevant latest progress

物理学报. 2018, 67(22): 223301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181718>

铁基超导体的扫描隧道显微镜研究进展

Studies of scanning tunneling spectroscopy on iron-based superconductors

物理学报. 2018, 67(20): 207401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181818>

基于扫描电子显微镜的碳纳米管拾取操作方法研究

Method of picking up carbon nanotubes inside scanning electron microscope

物理学报. 2018, 67(13): 136801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180347>

基于单分子成像技术研究 λ -DNA分子穿越微米通道端口的电动力学特性

Electrodynamic characteristics of λ -DNA molecule translocating through the microfluidic channel port studied with single molecular fluorescence imaging technology

物理学报. 2020, 69(16): 168202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200074>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

单分子瞬时带电态中电子-振动耦合特性的亚纳米荧光成像研究*

田晓俊¹⁾ 孔繁芳¹⁾ 经士浩¹⁾ 郁云杰¹⁾张尧¹⁾ 张杨^{1)2)†} 董振超^{1)2)‡}

1) (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)

2) (中国科学技术大学物理学院, 合肥 230026)

(2021年10月28日收到; 2021年11月26日收到修改稿)

分子内的电子-振动耦合特性对电子跃迁和分子光谱特征有重要影响, 是分子光谱学研究的中心课题之一. 本文利用具有亚纳米分辨的扫描隧道显微镜诱导发光成像技术, 通过高度局域的隧穿电子来充电激发单个茚四甲酸二酐分子, 研究该分子的瞬时带电态(-2价态)的电致发光特性以及相应的电子-振动跃迁的实空间成像特征. 具有亚分子分辨的光谱成像结果表明, 0-0纯电子跃迁的光子图“两点”亮斑特征是沿分子短轴的, 而某些电子振动峰的光子图“两点”亮斑方向却沿着分子长轴, 相对于0-0跃迁光子图的图案旋转了90°. 这表明这些振动态所对应的跃迁偶极取向是沿着分子长轴的, 相对于0-0的纯电子跃迁的偶极取向发生了明显的变化, 说明这些分子振动模式在电子的跃迁过程中对电子态空间分布产生了重要扰动. 理论计算表明, 这种跃迁偶极的变化源自于与 Herzberg-Teller 贡献相关的电子-振动耦合. 反对称的振动模式对纯电子跃迁的跃迁密度、特别是具有较大跃迁密度的原子产生了强烈的动态扰动, 或者说对分子波函数进行了“整形手术”, 从而诱导出沿分子长轴方向的跃迁电荷振荡, 引发沿分子长轴的跃迁偶极. 本文结果为从实空间的视角来直观理解分子瞬时带电态中的电子-振动耦合的微观图像提供了新的途径.

关键词: 扫描隧道显微镜诱导发光, 电子-振动耦合, 茚四甲酸二酐, 分子瞬时带电态

PACS: 33.20.Wr, 33.20.-t, 42.30.-d, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.71.20212003

1 引言

分子体系中的电子-振动耦合效应是指分子中的电子运动和核运动之间的相互作用. 该效应对分子光谱以及能量转移等特性有重要的影响, 是分子光谱学研究中的核心问题之一^[1-9]. 由于电子的质量比原子核小得多, 因此核外电子的运动速率比起核运动要快得多, 一般认为, 当核发生微小位移时,

电子会立即调整其位置从而适应新的势场, 而原子核则对电子的瞬时变化不太敏感. 玻恩-奥本海默近似正是基于这样的物理图像提出来的, 它允许将原子核坐标与电子坐标近似地进行变量分离, 从而将求解整个体系波函数的复杂过程分解为分别求解电子波函数和原子核波函数的两个相对简单的过程^[5]. 在此近似框架下, 当分子发生能态间的电子跃迁时, 根据弗兰克-康登 (Franck-Condon, FC) 原理, 分子原子核构型被认为是静止的, 即发生了

* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0200600, 2017YFA0303500)、国家自然科学基金 (批准号: 21790352, 21973087, 22174135)、中国科学院 B 类先导专项计划 (批准号: XDB36000000) 和量子通信与量子计算机重大项目安徽省引导性项目 (批准号: AHY090000) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhyangnano@ustc.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zcdong@ustc.edu.cn

垂直跃迁现象, 吸收或发射光子的强度正比于电子基态和电子激发态中振动波函数重叠积分的平方^[4]. 然而, 在实际的电子跃迁过程中, 分子原子核的动态运动 (即分子振动) 会改变电子基态和电子激发态的波函数分布, 从而引起原本 FC 原理所禁阻的跃迁过程的发生^[1,6,7]. 因此, 要系统深入地理解分子中的电子-振动耦合效应, 就需要超越基于 FC 原理的传统图像描述, 考虑分子振动对电子态波函数的影响, 即考虑 Herzberg-Teller (HT) 项的贡献^[4,8]. 可是, 由于 HT 项的贡献一般较小, 而且传统远场光学表征技术受到衍射极限的制约, 难以在单分子尺度上研究分子的电子-振动耦合的微观特征, 因此, 如何从实空间研究电子-振动耦合的微观物理图像, 搞清楚分子振动具体是如何影响电子跃迁过程的, 一直是个挑战, 而且这种挑战对于瞬态充电分子而言尤为严峻, 因为还涉及如何产生瞬态充电态的问题.

扫描隧道显微镜诱导发光 (scanning tunneling microscope induced luminescence, STML) 技术利用隧穿电子激发的高度局域特性以及纳腔等离子激元的局域增强效应, 突破了传统远场光学表征技术中衍射极限的制约, 实现了具有亚纳米分辨的分子荧光光谱成像^[10–18]. 此外, STML 技术还可以展示分子丰富的振动分辨的光谱特征^[10–13,16,18–21]. 2021 年, Kong 等^[22] 利用 STML 技术研究了单个并五苯分子内的电子-振动耦合特性, 从实空间的角度, 揭示了单个中性并五苯分子内具有不同对称性的振动模式对电子跃迁的影响. 与中性分子相比, 分子的瞬时带电态对应着分子的氧化或还原状态, 深入分析分子体系在带电状态下的电子-振动耦合特性对理解分子振动是如何影响化学反应中间过程等具有重要意义^[23–25]. 此外, 相对于中性分子, 当分子处在瞬时带电态时, 其光学带隙、跃迁偶极、电荷转移特性等光电行为都会发生显著的变化^[16,26–28]. STML 技术具有对分子进行局域电子充电激发和亚纳米分辨荧光成像的功能, 为揭示分子在瞬时带电状态下的光电行为和电子-振动耦合特性提供了可能性.

本文以具有丰富的光电特性的茈四甲酸二酐 (perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic acid dianhydride, PTCDA) 分子为研究对象, 不仅因为其可被充电^[17,26,29], 而且还因该分子呈简单的直线型结构 (D_{2h} 对称性), 结果便于分析比较. 首先, 我们

将 PTCDA 分子分散沉积在银衬底支撑的氯化钠薄层表面上. 根据文献^[17, 26, 29] 的报道, 吸附于该表面上的 PTCDA 分子会被充电, 呈 -1 价. 随后, 我们利用 STML 技术, 通过调控激发偏压的极性和大小, 改变了 PTCDA 分子的价态, 研究了分子的瞬时带电态 (-2 价态) 的电致发光特性以及相应的电子-振动峰的实空间成像特征. 将光谱成像与理论计算相结合, 从实空间揭示了在当分子在瞬时的 -2 价态下, 分子振动对电子跃迁的影响, 并对电子-振动耦合的微观图像进行了深入分析.

2 实验体系和理论模型

2.1 实验体系

本文所有 STM 图像和 STML 测量都是在低温 (约 7 K) 超高真空 (约 1×10^{-10} Torr, 1 Torr = 133.322 Pa) 的 STM(Unisoku) 与高灵敏度的光学探测相结合的联用系统中完成. 我们通过多轮的氩离子溅射和高温退火获得干净平整的 Ag(100) 衬底表面, 利用电化学刻蚀的方法获得 Ag 探针, 并在超高真空环境中对探针尖端进行氩离子溅射和电子束轰击处理, 随后, 还在干净的 Ag(100) 表面对探针尖端通过下扎与打脉冲等方式进行进一步修饰, 以获得所需的纳腔等离子激元 (nano-cavity plasmon, NCP) 共振模式. 我们通过热蒸发的方法在 Ag(100) 表面沉积了部分覆盖的 4 层氯化钠 (NaCl) 岛 (4ML-NaCl/Ag(100)), 并通过原位热蒸发的方法将 PTCDA 分子沉积到衬底表面, 以获得孤立分散的分子样品. 根据文献^[17, 26, 29] 报道, 由于 PTCDA 的电子亲和能高于 NaCl/Ag(111) 衬底的功函数, 因此, 当 PTCDA 分子吸附在 NaCl/Ag(111) 衬底上时, 其带有一个负电荷. 本文 STM 图像和光谱测量都是在所标注偏压下以恒流模式进行采集, 相关的光路图与光谱仪等设备可以参见前期工作中的相关描述^[14,30]. 微分电导谱 (dI/dV) 是通过锁相技术测量的, 所采用的调制偏压为 20 mV, 所采用的调制频率为 329 Hz.

2.2 理论模型

本文对 PTCDA 分子振动模式、电荷分布、跃迁偶极等的计算均基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的 Gaussian16 软件包来完成的. 计算选择的泛函为 B3LYP 混合泛函, 基组为

6-31G(d). 首先对分子结构进行优化, 然后在优化结构的基础上进一步计算分子的振动频率、激发态和振动荧光光谱. 对分子跃迁电荷密度、跃迁偶极和原子电荷等的分析都是基于自主编写的 Matlab 程序包来实现的.

3 结果和讨论

单分子的荧光光谱常包含丰富的电子-振动峰^[2,10,12,21,31–33], 是研究分子内电子-振动耦合特性的一种重要方法. 本文也正是利用单个 PTCDA 分子瞬时带电态的电致荧光光谱来研究相关的电子-振动耦合特性. 我们利用高度局域化的隧穿电子来激发孤立的单个 PTCDA 分子, 在较高的正偏压条件下, 隧穿电子被注入分子, 使得分子被激发到瞬时充电态 (-2 价) 的激发态上. 如图 1(a) 所示, 为获得 STM 隧道结中单个 PTCDA 分子瞬时带电态的荧光光谱, 我们首先通过制备 4 层 NaCl

岛作为介电脱耦合层将分子和 Ag(100) 衬底分开, 从而有效抑制了金属衬底所导致的荧光淬灭; 其次, 还通过可控地修饰 Ag 探针尖端形貌, 获得很强的 NCP 增强效应, 从而产生了较强的分子电致荧光, 保障了 STML 光谱以及能量分辨的光谱成像具有足够的信噪比. 图 1(b) 展示了在 1 V 偏压下, 4ML-NaCl/Ag(100) 表面上孤立的单个 PTCDA 分子的 STM 图像. PTCDA 分子均呈现出了两个瓣的形貌特征. 由于单个 PTCDA 分子呈 -1 价, 因此分子的最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 呈半占据状态, 在没有扰动情况下该半占据态处于费米能级的位置. 在后续讨论中, 为了保持对不同带电态分子轨道的指认一致性, 本文均使用中性分子的 HOMO, LUMO 或者 LUMO+1 等轨道来讨论. 然而在 STM 测量过程中, 在正、负偏压的作用下会伴随着电子的注入和抽取, 而不同的库仑排斥相互作用会导致这个

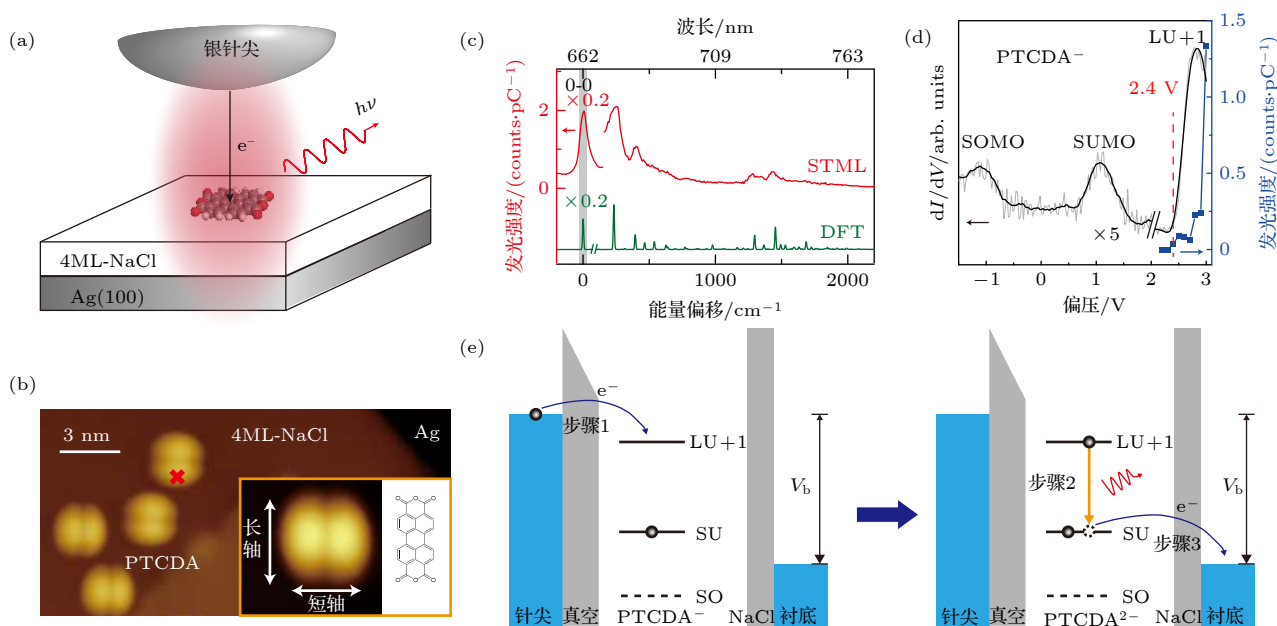


图 1 具有振动分辨的单个 PTCDA 分子瞬时 -2 价的电致发光 (a) 利用 STML 技术研究 PTCDA 分子电致发光的实验示意图; (b) 吸附在 4 ML-NaCl/Ag(100) 表面 PTCDA 分子的 STM 扫描图像, 扫描条件为 1 V, 2 pA; 插图为单个 PTCDA 分子的 STM 扫描图像与对应取向的分子结构示意图; 比例尺为 3 nm; (c) 红色曲线对应在图 (b) 中红色 “x” 处激发时获得的 STML 光谱 (+3 V, 50 pA, 60 s), 绿色曲线为 DFT 理论计算的单个 -2 价 PTCDA 分子的荧光光谱; (d) 黑色曲线对应在图 (b) 中红色 “x” 处测量的 dI/dV 谱 (-3 V, 40 pA), 蓝色点线为不同偏压下分子 STML 发光强度统计; (e) 瞬时 -2 价 PTCDA 分子的 STML 发光机制示意图

Fig. 1. Vibronically resolved electrochromism from a single transient doubly charged PTCDA molecule. (a) Schematic of the STML experiment on a single PTCDA molecule on 4 ML-NaCl/Ag(100). (b) STM image of isolated PTCDA molecules adsorbed on 4 ML-NaCl/Ag(100) (+1 V, 2 pA), with the molecular structure given in the inset showing molecular orientation corresponding to the inset STM image. (c) Typical STML spectrum (+3 V, 50 pA, 60 s) (red curve) acquired at the red “x” marked in (b). A DFT simulated fluorescence spectrum from a single doubly charged PTCDA molecule is also plotted for comparison (green curve). (d) Typical dI/dV spectrum (black curve) acquired at the red “x” marked in (b). The setpoint for the dI/dV measurement was -3 V and 40 pA. The molecular emission intensities at different excitation voltages are also shown (blue filled rectangles). (e) Schematic of the mechanism for the molecular electrochromism of PTCDA²⁻.

半占据 LUMO 态劈裂成能量高于和低于费米面的两个 Hubbard 态, 从而在正、负偏压下都形成共振隧穿通道^[17,29]. dI/dV 实验结果也与这些物理图像相吻合. 如图 1(d) 所示, 在正负偏压下, 我们分别观察到了单电子未占据分子轨道 (singly unoccupied molecular orbital, SUMO) 和单电子占据分子轨道 (singly occupied molecular orbital, SOMO)^[17,29]. 这一实验观察也再次佐证了吸附在 4 ML-NaCl/Ag(100) 表面上的 PTCDA 分子在基态时带有一个负电荷. 当探针位于分子长轴的位置 (如图 1(b) 中红色“×”所示) 并在 +3 V 偏压下激发分子时, 分子电致发光谱表现出尖锐的多峰特征, 如图 1(c) 中的红色曲线所示. 光谱最高能量的发光峰的峰位在约 662 nm 处, 这很可能对应于 -2 价 PTCDA 分子的纯电子跃迁发射峰 (即 0-0 跃迁峰); 此外, 在能量较低位置存在许多尖锐的发光峰, 这些发光峰很可能对应于 -2 价 PTCDA 分子荧光的电子-振动峰. 为了更好地分析这些电子-振动峰, 我们先以分子 0-0 跃迁峰位作为能量偏移的零点, 得到了 STML 光谱中更低能量的振动峰相对于 0-0 峰的能量偏移^[20,21]; 然后, 再利用 DFT 理论计算出了具有振动分辨的单个 -2 价 PTCDA 的荧光光谱 (图 1(c) 的绿色曲线), 随后, 将其与实验获得的红色曲线相对比, 发现它们之间有很好的对应关系. 这种一致性不仅证实了我们对 662 nm 处的 0-0 峰归属的正确性, 而且也可以更好地关联不同振动峰与所属的振动模式及其对称性等信息, 同时也再次印证了荧光发射的确是源自 -2 价的 PTCDA 分子.

此外, 结合偏压依赖的发光强度以及 dI/dV 谱的测量, 我们还研究了瞬时 -2 价 PTCDA 分子的发光机制. 从图 1(d) 的 dI/dV 谱上可以看出, 分子 LUMO+1 轨道的起峰偏压为 +2.4 V, 而 +2.4 V 也正是可以探测到 -2 价 PTCDA 分子的电致发光信号的阈值偏压 (图 1(d) 的蓝色曲线), 这表明分子电致发光的实现与电子注入分子 LUMO+1 轨道密切相关. 这样一来, 结合注入发光机理^[34], 具体的 -2 价 PTCDA 分子的电致发光微观机制可以分为以下 3 个步骤 (见图 1(e)): 1) 当分子 LU+1 能级 (实际上是近似简并的 LUMO+1 与 LUMO+2 轨道的混合能级^[29]) 低于针尖费米面时, 针尖电子注入分子 LU+1 轨道, 形成 -2 价 PTCDA 的瞬时激发态; 2) 该电子通过辐

射跃迁至分子 SUMO 轨道, 值得指出的是, 该辐射跃迁速率会被纳腔等离子元大幅增强; 3) 处在“SUMO”轨道的一个电子通过隧穿进入衬底, 整个 PTCDA 分子再次回到 -1 价态.

纳腔等离子元不仅对加快辐射衰减速率至关重要, 而且也在将隧道结中分子的发光信号耦合到远场的过程中起关键作用. 通过研究单分子内位置依赖的 STML 点谱, 可以获得等离子元-激子耦合的方向依赖关系^[19,21,35], 进而揭示每个电子-振动峰所对应的跃迁偶极取向, 加深对分子振动是如何影响电子跃迁过程的理解. 图 2(a) 为在 PTCDA 分子的 3 个典型位置上获得的代表性的 STML 点谱. 从谱线的特征上看, 在不同位置激发时, 不同电子-振动峰的发光能量基本相同, 而相对强度却发生了较大变化. 具体而言, 当探针位置沿着分子短轴方向激发时 (如图 2(a) 插图的蓝色“×”位置所示), ν_1 振动模式 (发光峰位约 673 nm, 对应的振动能量约 248 cm^{-1}) 表现出很强的发光强度; 而在长轴方向激发时 (如图 2(a) 插图的红色“×”位置所示), ν_1 振动模式发光强度却变得很弱. ν_1 振动模式发光强度的位置依赖特征与 0-0 跃迁峰的位置依赖关系一致, 同时变强或变弱. 与此不同的是, 对于 ν_2 振动模式 (发光峰位约 707 nm, 对应的振动模式约 978 cm^{-1}), 该模式在长轴方向激发时表现出较强的发射峰, 而在短轴方向激发时却几乎看不到信号. 当在分子中心激发时 (如图 2(a) 插图的黑色“×”位置所示), 由于此时由分子与探针形成的系统净偶极大小受整体对称性影响而几乎变为零, 因而所有的发光峰都变得很弱^[14,19]. 值得一提的是, ν_1 振动模式发光强度的位置依赖特征与 0-0 跃迁峰的位置依赖关系一致, 而 ν_2 振动模式的位置依赖特征却与 0-0 跃迁峰的位置依赖关系不同. 这暗示了 ν_2 振动模式对电子跃迁过程具有明显的扰动.

为了更加直观地分析分子振动对跃迁偶极取向的影响, 在扫描单个 PTCDA 分子的同时, 每个扫描点都采集了一条光谱, 获得了瞬时 -2 价 PTCDA 分子的光谱成像图^[14,20], 从而获得了不同电子-振动峰空间分布的全景图. 如图 2(b)–(d) 所示, 0-0 峰、 ν_1 峰和 ν_2 峰的成像特征都呈现出“两点”亮斑特征, 但 ν_2 峰的“两点”亮斑取向发生了变化. 对于 0-0 峰和 ν_1 峰, “两点”亮斑的方向沿着短轴方

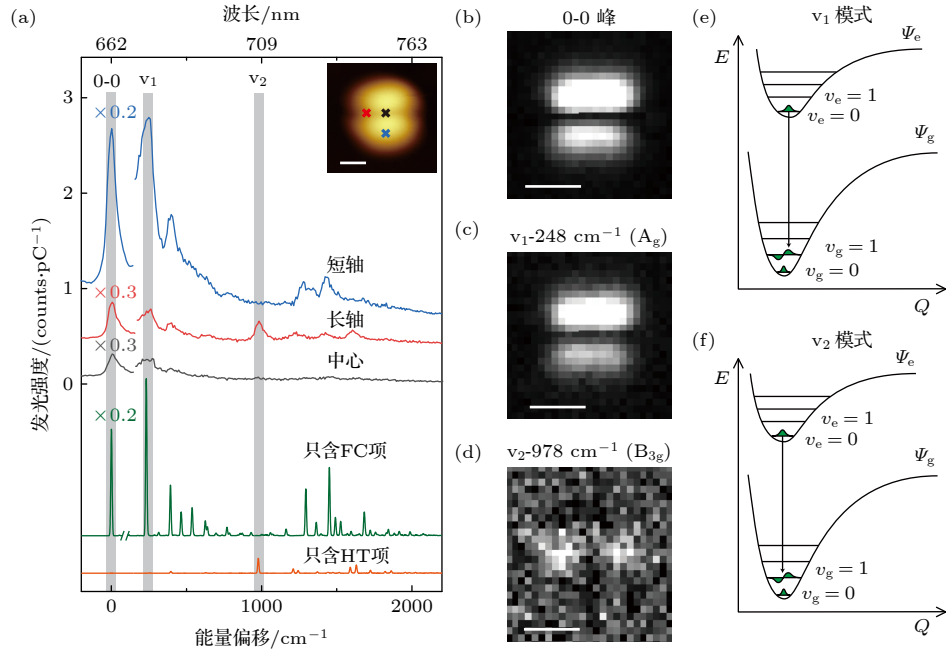


图2 位置依赖的STML光谱和特定振动峰的光谱成像 (a) 上面3条曲线分别为激发分子不同位置获得的STML光谱(+3 V, 20 pA, 60 s), 下面2条曲线分别为理论计算的FC项(绿色)和HT项(橘色)单独贡献的光谱; (b)–(d) 分别为0-0峰、 v_1 模式和 v_2 模式能量分辨的实空间光谱成像(+3.5 V, 30 pA, 每像素点3 s), 每条光谱均已扣除等离子激元背景; (a)–(d) 比例尺均为1 nm; (e), (f) 基于DFT理论计算的 v_1 模式和 v_2 模式的势能曲线示意图

Fig. 2. Position-dependent STML spectra and spectroscopic imaging for selected vibronic peaks. (a) Three typical STML spectra (+3 V, 20 pA, 60 s) acquired at the positions marked in inset. Also plotted are calculated spectra for the contributions from either FC term (green curve) or HT term (orange curve) alone. (b)–(d) Energy-resolved spectroscopic images for the 0-0 peak (b), the v_1 mode (c), and the v_2 mode (d). Imaging condition: +3.5 V, 30 pA; 3 s per pixel. The NCP spectral backgrounds in spectroscopic images are subtracted. Scale bars in (a)–(d) are 1 nm. (e), (f) Schematics of the potential energy curves for the v_1 mode (e) and the v_2 mode (f) based on the DFT calculations.

向(亮斑上下不对称是由于针尖尖端形貌的不对称所引起的), 表明沿着短轴方向激发时发光更强; 而对于 v_2 峰而言, 与0-0峰相比“两点”亮斑的方向旋转了 90° , 变成了沿长轴方向. 根据文献[14, 19], “两点”亮斑的方向可以直接反映分子跃迁偶极的取向, 因此, 可以得出0-0纯电子跃迁和 v_1 振动峰的跃迁偶极取向均沿着分子短轴, 而 v_2 振动峰的跃迁偶极却沿着分子长轴. 也就是说, v_2 振动模式对纯电子跃迁过程产生了强烈的扰动, 这也意味着发生了很强的电子-振动耦合作用. 值得一提的是, 只有沿着NCP径向向极化场方向的跃迁偶极发射才能被有效增强[19, 21, 35], 因此, 跃迁偶极沿短轴(长轴)方向的 v_1 (v_2)模式仅在沿短轴(长轴)方向激发时, 才可以被有效增强. 这种NCP近场对跃迁偶极取向的选择性局域增强, 对于清晰观察HT贡献占主导的电子-振动峰信号至关重要. 因为这类HT贡献占主导的电子-振动峰信号常常很弱, 在传统远场光学实验中很难被探测到[31, 36].

电子-振动耦合本质上是一个电子和振动自由

度相互纠缠的量子过程. 但在实际分子光谱的计算中, 常常采用半经典的方法, 在玻恩-奥本海默近似的框架下将电子和核坐标分开来处理. 在这种情况下, 可将分子振动视为微扰项[2, 20, 37, 38], 那么, 不同电子-振动峰所对应的电子跃迁偶极可以表示为

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{eg}} = \boldsymbol{\mu}_{\text{eg}}(Q_0) \langle v_g | v_e \rangle + \sum_k \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}_{\text{eg}}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle v_g | Q_k | v_e \rangle, \quad (1)$$

其中 v_e (v_g)代表激发态(基态)的核振动波函数, $\boldsymbol{\mu}_{\text{eg}}(Q_0)$ 代表在平衡构型 Q_0 下分子的静态跃迁偶极, Q_k 代表分子第 k 个振动的简正坐标.

在(1)式中, 第1项代表FC项, 描述了在静态核构型下的垂直电子跃迁, 在涉及全对称振动的偶极允许的电子-振动跃迁中起主导作用. FC项源自于与0-0纯电子跃迁($\boldsymbol{\mu}_{\text{eg}}(Q_0)$)相同的电子态, 其大小正比于振动波函数的重叠积分(即FC因子). 根据选择定则[2, 18], 只有当电子跃迁的克罗内克积 $\Gamma_e \otimes \Gamma_d \otimes \Gamma_g$ 包含全对称表示时, 对应的电子跃迁才是偶极允许的, 这里 Γ_g , Γ_e 和 Γ_d 分别代表

电子基态、激发态和偶极算符的不可约表示. (1) 式的第 2 项代表 HT 耦合项. 在这一项的贡献中, 显然还需要考虑分子振动的对称性 Γ_v , 即只有当克罗内克积 $\Gamma_e \otimes \Gamma_d \otimes \Gamma_g \otimes \Gamma_v$ 包含全对称表示时, HT 项才会发挥作用. HT 耦合项描述了分子振动对电子跃迁的动态影响, 对其存在本身的认识就已经超越了基于常规 FC 原理的理解图像.

基于上述理论框架, 在图 2(b) 和图 2(c) 中, v_1 模式与 0-0 峰表现出相同的跃迁偶极取向, 这意味着 FC 项贡献对 v_1 峰发光起主导作用. 有意思的是, 与 0-0 峰相比, v_2 峰的跃迁偶极取向发生了显著变化, 这表明 HT 项贡献对 v_2 峰发光起主导作用. 换句话说, 从实验获得的光谱成像图中所反映的不同电子-振动峰跃迁偶极取向与 0-0 纯电子跃迁偶极取向之间的关系, 就可以判断电子-振动耦合中的主导贡献是什么, 是 FC 主导, 还是 HT 主导.

值得一提的是, 这种对电子-振动跃迁的主导贡献的指认也与 DFT 理论计算结果一致. 图 2(a) 中绿色和橘色曲线分别表示理论计算获得的只含 FC 项和 HT 项贡献的发光光谱. 通过对比理论计算曲线与实验数据, 研究发现, v_1 峰的确由 FC 项贡献所主导, 而 v_2 峰则主要是 HT 项贡献所主导. 这些 DFT 计算结果也对理解在电子振动跃迁中平衡核构型的改变提供了重要信息, 如图 2(e) 和图 2(f) 所示. 具体而言, v_1 电子-振动峰对应的跃迁中电子激发态和基态的势能曲线极小值之间有明显的位移, 那么, 根据 FC 原理, 这将产生很大的 FC 项贡献. 然而, 在 v_2 电子-振动峰所对应的跃迁中, 势能曲线则几乎没有偏移, 这意味着相应的 FC 项贡献是可以忽略的 (因为 FC 因子基于振动波函数对称性原因几乎为零), 因此我们所观察到的 v_2 峰应该主要源自 HT 项的贡献, 即反映出了 v_2 分子振动对电子跃迁过程的强烈动态扰动.

由于在电子跃迁的过程中, 电荷密度会在分子上重新分布, 因此, 分子原子核会通过振动来对新的库仑力场做出响应, 从而在发射光谱上产生电子-振动峰^[4]. 为了在实空间更深入而直观地理解电子跃迁和分子振动之间的耦合, 我们还对 -2 价 PTCDA 分子跃迁密度以及由分子振动所诱导出的跃迁电荷的空间分布进行了 DFT 理论计算. 其目的是期望通过实验与理论结果的对比, 回答什么样的分子振动会对电子跃迁产生强烈的扰动, 同时, 它们又是如何影响电子跃迁的?

为了回答上述问题, 我们首先根据参与电子跃

迁的轨道计算了纯电子跃迁偶极的空间分布, 如图 3(a) 所示. 可以看到 0-0 纯电子跃迁所对应的跃迁密度振荡方向是沿着分子短轴方向的, 这导致了理论模拟光子图中的沿着分子短轴方向的“两点”亮斑特征 (图 3(b))^[39], 同时也与实验结果一致. 另外, 图 3(a), (c) 和 (f) 的跃迁密度反映了电子跃迁概率的空间分布. 可以看出在分子上下两侧的碳与氧原子具有较大的跃迁密度, 因此, 对这些原子具有较强扰动的分子振动模式就有可能引起较强的电子-振动耦合作用.

如图 3(c) 所示, 对于全对称 A_g 的 v_1 振动模式, 分子振动特征主要体现在左右两端的碳和氧原子以全对称的方式膨胀和收缩, 不会破坏分子固有的对称性. 这种全对称的振动产生很强的 FC 项贡献, 与 0-0 跃迁具有相同的对称性. 值得指出的是, 从对称性角度来分析, 这种全对称分子振动对 HT 项也会有贡献. 图 3(d) 展示的是通过 DFT 理论计算的 v_1 振动所产生的 HT 项贡献的空间特征, 全对称振动所诱导的跃迁电荷也是沿着短轴方向振荡, 因此, 也会导致沿着短轴方向的“两点”亮斑特征 (如图 3(e) 所示). 但需要强调的是, v_1 振动所诱导的 HT 项贡献相较于 FC 项贡献要小好几个数量级, 可以忽略. 因此, 实验上观测到的 v_1 模式的光子图的主要贡献仍然是源自于 FC 项.

相比之下, 如图 3(f) 所示, 具有 B_{3g} 反对称振动特性的 v_2 模式, 分子振动特征主要体现在左右两端的碳和氧原子以相反的相位发生面内形变振动. 这样的振动特征会破坏分子原有的对称性, 从而会诱导出很强的电子-振动耦合作用. 对于 v_2 振动, 一方面, 偶极允许的 FC 项贡献仍然是沿着短轴方向, 但由于平衡核构型几乎没有偏移 (图 2(f)), 这导致了 v_2 振动的 FC 因子很小, FC 项贡献可以忽略. 另一方面, 由于 HT 项贡献的存在意味着克罗内克积 $\Gamma_e \otimes \Gamma_d \otimes \Gamma_g \otimes \Gamma_v$ 必须包含全对称表示. 在这种情况下 (参考图 4(a) 的坐标系), 只有沿分子长轴 (y) 方向的电子跃迁偶极分量才能保证该克罗内克积 $B_{1u} \otimes B_{2u} \otimes A_g \otimes B_{3g} = A_g$. 也就是说, B_{3g} 反对称的 v_2 振动诱导出了原先沿长轴方向偶极禁阻的电子跃迁 (包含 B_{3g} 不可约表示, 而非全对称 A_g 表示). 如图 3(g) 所示, v_2 振动的确对电子跃迁产生了强烈扰动, 诱导出了大量的沿着长轴方向振荡的跃迁电荷. 当针尖位于长轴方向时, 该方向的电子-振动跃迁的辐射速率就会被 NCP 极大地增强. 相应地, 理论模拟的光子图“两点”亮斑

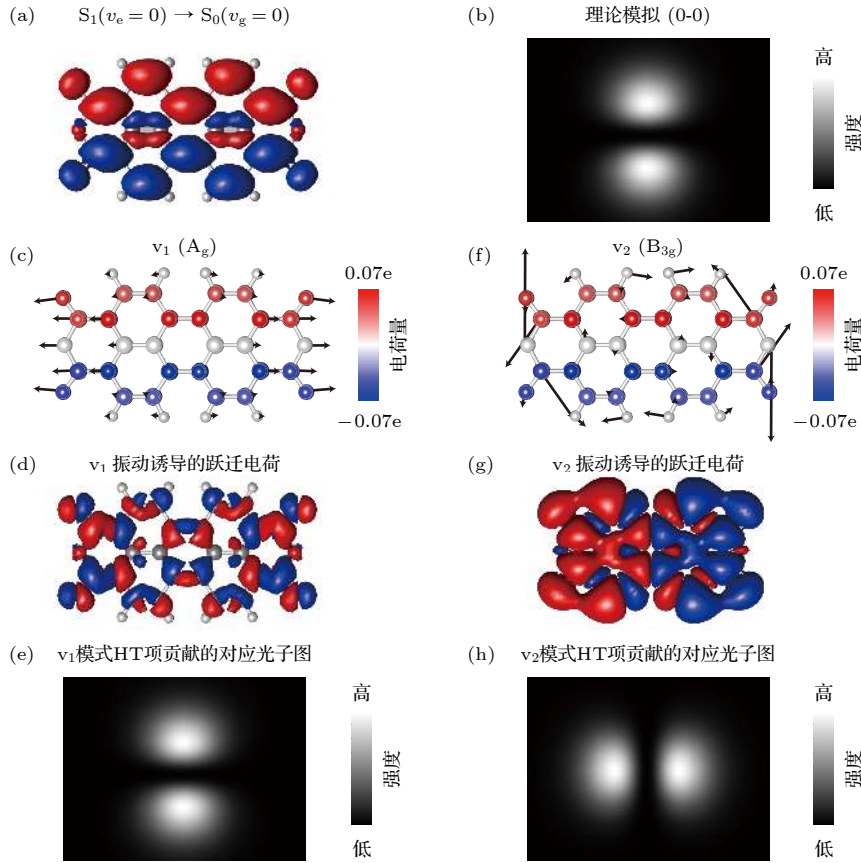


图 3 跃迁密度和振动诱导跃迁电荷的模拟 (a) 模拟的 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁密度, 其中蓝色和红色分别代表正、负电荷的空间分布; (b) 理论模拟的 0-0 跃迁的光子图; (c), (f) 叠加了 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁原子电荷分布的 v_1 和 v_2 振动模式示意图; (d), (g) 计算的 v_1 和 v_2 模式振动诱导的跃迁电荷分布图; (e), (h) 理论模拟的 v_1 和 v_2 模式 HT 项贡献的光子图

Fig. 3. Simulations on transition densities and vibration-induced transition charges. (a) Simulated transition densities for the $S_1 \rightarrow S_0$ transition, where the blue and red colors indicate the spatial distributions of the positive and negative charges. (b) Simulated photon image for the 0-0 transition. (c), (f) Schematics of the vibrations for the v_1 and v_2 modes, superimposed with the $S_1 \rightarrow S_0$ transition densities distributed over each atom by Hirschfeld population analysis. (d), (g) Calculated vibration-induced transition charges for the v_1 and v_2 modes. (e), (h) Simulated photon images of the HT-term contributions for the v_1 and v_2 modes.

特征也是沿着长轴方向 (图 3(h)), 这与实验上所观测到 v_2 模式沿着长轴的“两点”亮斑特征 (图 2(d)) 一致. 因此, 结合理论与实验结果, 与纯电子 0-0 跃迁相比, v_2 电子-振动峰截然不同的光子图取向特征直接反映出了其振动诱导发射的本质.

研究者常常采用强度借用 (intensity borrowing) 模型来讨论这种振动诱导发射现象. 该模型是一种更加严格的量子化表述, 它认为振动诱导发射是通过与更高能量的电子态的混合来实现的^[18,20,40]. 根据文献^[22, 40], HT 项贡献进一步展开为

$$\begin{aligned}
 \text{HT-term} &= \sum_k \left(\frac{\partial \langle \psi_g^0 | \hat{\mu} | \psi_e^0 \rangle}{\partial Q_k} \right)_0 \langle v_g | Q_k | v_e \rangle \\
 &= \frac{1}{\hbar} \sum_k \left\{ \sum_{i \neq e} \langle \psi_g^0 | \hat{\mu} | \psi_i^0 \rangle \frac{\langle \psi_i^0 | \left(\frac{\partial \hat{H}'}{\partial Q_k} \right)_0 | \psi_e^0 \rangle}{\omega_e - \omega_i} + \sum_{i \neq g} \frac{\langle \psi_g^0 | \left(\frac{\partial \hat{H}'}{\partial Q_k} \right)_0 | \psi_i^0 \rangle}{\omega_g - \omega_i} \langle \psi_i^0 | \hat{\mu} | \psi_e^0 \rangle \right\} \langle v_g | Q_k | v_e \rangle \\
 &= \frac{1}{\hbar} \sum_k \left\{ \sum_{i \neq e} \mu_{ig}^0(Q_0) \frac{h_{ie}^k}{\omega_e - \omega_i} + \sum_{i \neq g} \frac{h_{gi}^k}{\omega_g - \omega_i} \mu_{ei}^0(Q_0) \right\} \langle v_g | Q_k | v_e \rangle,
 \end{aligned} \tag{2}$$

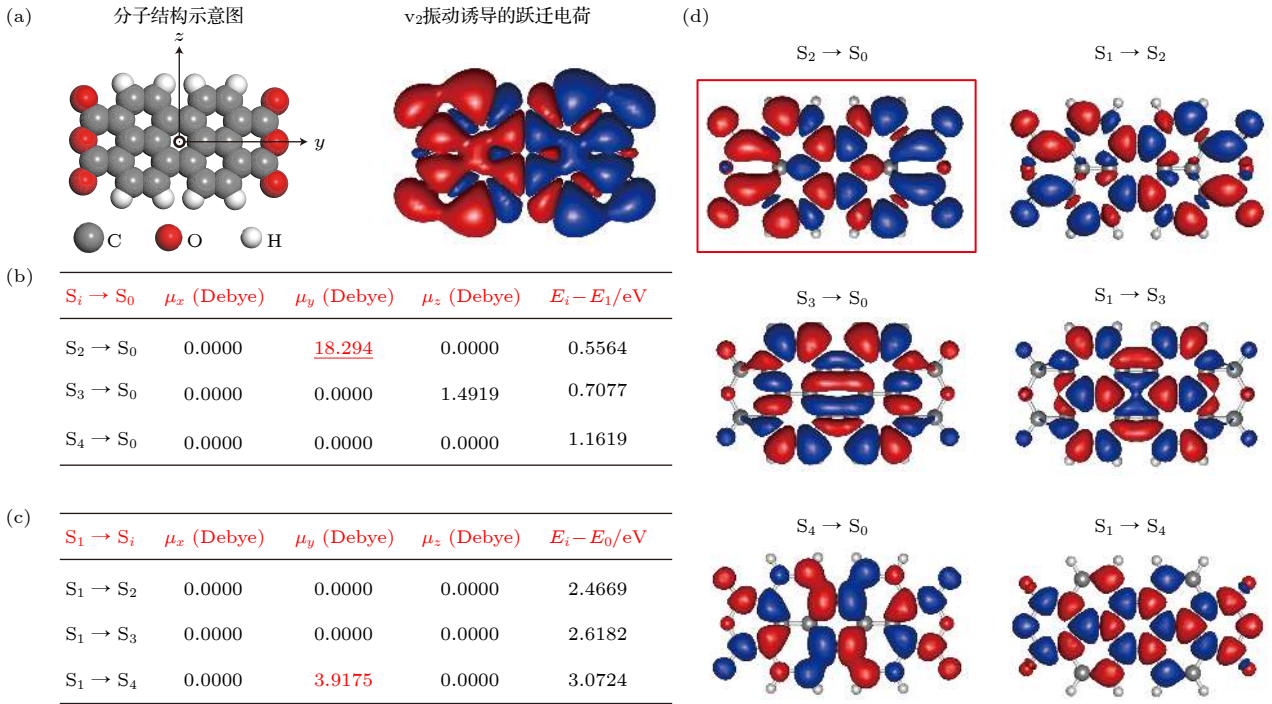


图 4 理论模拟的跃迁偶极矩和跃迁密度分布 (a) 左图为 PTCDA 分子结构示意图, 为方便与不同跃迁的跃迁密度进行比较, 右图再次展示了理论计算的 v_2 模式振动诱导的跃迁电荷分布图; (b), (c) 理论计算的沿着 x , y 和 z 方向的不同电子态间的跃迁偶极大小以及对应能量差; (d) 理论模拟的不同电子态间跃迁的跃迁密度图

Fig. 4. Simulated transition dipole moments and transition densities. (a) Left: molecular structure of a PTCDA. Right: calculated vibration-induced transition charges for the v_2 mode, which is shown again to facilitate the comparison with other transition densities between different electronic states given in the figure. (b), (c) Calculated values of the transition dipoles between different electronic states along x , y and z directions and the corresponding energy differences. (d) Simulated different transition densities between different electronic states.

其中, g , e 和 i 分别代表电子基态、第一激发态和高激发态; $\psi_g^0(\psi_e^0, \psi_i^0)$ 代表对应电子态在平衡构型 Q_0 下的零阶波函数; \hat{H}' 代表对零阶近似进行修正的微扰算符; $\mu_{ig}^0(Q_0)$ ($\mu_{ei}^0(Q_0)$) 代表在平衡构型 Q_0 下跃迁 $|i\rangle \rightarrow |g\rangle$ ($|e\rangle \rightarrow |i\rangle$) 的电子跃迁偶极; $\omega_e - \omega_i$ 为态 $|e\rangle$ 和 $|i\rangle$ 之间的能量差, 而 $\omega_g - \omega_i$ 则代表态 $|g\rangle$ 和 $|i\rangle$ 之间的能量差. 如 (2) 式所示, 偶极 $\mu_{ig}^0(Q_0)$ 和 $\mu_{ei}^0(Q_0)$ 可以通过电子-振动耦合对 HT 项有所贡献, 这就如同借用了相邻的电子跃迁的贡献一般.

这里也可以利用这种强度借用模型来理解 v_2 电子-振动峰的产生以及该振动对分子波函数的扰动作用. 在图 4(a) 坐标系下计算了不同电子态间的跃迁密度以及对应的跃迁偶极矩. 从图 4(b) 和图 4(c) 可知, 相邻电子跃迁 $S_2 \rightarrow S_0$ 和 $S_1 \rightarrow S_4$ 具有沿着长轴方向的非零跃迁偶极. 再考虑不同电子跃迁之间的能量差, 可以判断, v_2 振动诱导的辐射最有可能是从 $S_2 \rightarrow S_0$ 的跃迁中借用了贡献. 另一方面, 也可从图 4(d) 中 $S_2 \rightarrow S_0$ 的跃迁密度与 v_2 振动诱导的跃迁电荷 (图 4(a) 右图) 空间分布的相似

性得到类似的信息. 形象地说, 具有 B_{3g} 对称性的 v_2 振动很可能是使 S_1 激发态的零阶电子波函数发生了较大畸变, 将其“整形”成了类似 S_2 态的分布形状, 或者说使 S_1 态和 S_2 态之间发生了有效的混合, 从而使 v_2 振动诱导的辐射看起来好像是从 $S_2 \rightarrow S_0$ 的跃迁中获得了较大的“借来”的贡献. 值得一提的是, 在同样具有 D_{2h} 对称性的中性并五苯分子的电子-振动耦合研究中, 具有 B_{3g} 对称性的分子振动诱导辐射主要是从 $S_1 \rightarrow S_2$ 跃迁中获得了较大的“借来”的贡献^[22], B_{3g} 反对称性的分子振动主要是对基态电子波函数进行扰动. 这样的差异很可能与 -2 价态 PTCDA 分子的 S_2 等高能级电子态具有与中性并五苯分子的高能级激发态不同的对称性有关.

4 结论

本文利用 NCP 局域增强特性, 通过亚纳米分辨的电致荧光光谱成像, 在实空间研究了单个

PTCDA 分子瞬时带电态 (-2 价态) 的电子-振动耦合现象. 研究发现, 对于 ν_1 电子-振动峰, 光子图的“两点”亮斑特征取向与 0-0 峰相同, 都是沿着分子短轴方向, 其强度主要是 FC 项贡献主导; 对于 ν_2 电子-振动峰, 其光子图的“两点”亮斑特征取向却沿着长轴方向, 与 0-0 峰相比旋转了 90° . 这反映了 ν_2 振动所引起的分子跃迁偶极取向的改变, 意味着这时发生了很强电子-振动耦合, 发光以 HT 项贡献为主, 对其微观物理机制的描述必须超越传统的 FC 图像讨论的范畴. 结合理论计算, 我们发现, 对于反对称的分子振动, 尤其是那些对具有较大跃迁密度分布的原子影响较大的分子振动, 会强烈地扰动电子跃迁过程, 并诱导产生大量振荡方向与纯电子跃迁偶极取向不同的跃迁电荷, 引起振动诱导发光的产生. 最后, 我们还从强度借用模型的角度讨论了反对称振动对分子波函数的扰动及其所引起的振动诱导发光. 本文结果为从实空间的视角来直观理解分子瞬时带电态中的电子-振动耦合的微观图像提供了新的途径.

参考文献

- [1] Atkins P, Friedman R 2011 *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford: Oxford University Press)
- [2] McHale J L 2017 *Molecular Spectroscopy* (CRC Press)
- [3] Fisher G 1984 *Vibronic Coupling: The Interaction between the Electronic and Nuclear Motions* (London: Academic Press)
- [4] Azumi T, Matsuzaki K 1977 *Photochem. Photobiol.* **25** 315
- [5] Born M, Oppenheimer R 1927 *Ann. Phys. (Leipzig)* **389** 457
- [6] Franck J, Dymond E 1926 *Trans. Faraday Soc.* **21** 536
- [7] Condon E U 1928 *Phys. Rev.* **32** 858
- [8] Herzberg G, Teller E 1933 *Z. Phys. Chem.* **21** 410
- [9] Hestand N J, Spano F C 2018 *Chem. Rev.* **118** 7069
- [10] Qiu X H, Nazin G V, Ho W 2003 *Science* **299** 542
- [11] Dong Z C, Guo X L, Trifonov A S, Dorozhkin P S, Miki K, Kimura K, Yokoyama S, Mashiko S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 086801
- [12] Cavar E, Blum M C, Pivetta M, Patthey F, Chergui M, Schneider W D 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 196102
- [13] Dong Z C, Zhang X L, Gao H Y, Luo Y, Zhang C, Chen L G, Zhang R, Tao X, Zhang Y, Yang J L, Hou J G 2010 *Nat. Photonics* **4** 50
- [14] Zhang Y, Luo Y, Zhang Y, Yu Y J, Kuang Y M, Zhang L, Meng Q S, Luo Y, Yang J L, Dong Z C, Hou J G 2016 *Nature* **531** 623
- [15] Imada H, Miwa K, Imai-Imada M, Kawahara S, Kimura K, Kim Y 2016 *Nature* **538** 364
- [16] Doppagne B, Chong M C, Bulou H, Boeglin A, Scheurer F, Schull G 2018 *Science* **361** 251
- [17] Kimura K, Miwa K, Imada H, Imai-Imada M, Kawahara S, Takeya J, Kawai M, Galperin M, Kim Y 2019 *Nature* **570** 210
- [18] Kuhnke K, Grosse C, Merino P, Kern K 2017 *Chem. Rev.* **117** 5174
- [19] Chen C, Chu P, Bobisch C A, Mills D L, Ho W 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 217402
- [20] Doppagne B, Chong M C, Lorchat E, Berciaud S, Romeo M, Bulou H, Boeglin A, Scheurer F, Schull G 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 127401
- [21] Imada H, Miwa K, Imai-Imada M, Kawahara S, Kimura K, Kim Y 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 013901
- [22] Kong F F, Tian X J, Zhang Y, Yu Y J, Jing S H, Zhang Y, Tian G J, Luo Y, Yang J L, Dong Z C, Hou J G 2021 *Nat. Commun.* **12** 1280
- [23] Haruta N, Sato T, Tanaka K 2012 *J. Org. Chem.* **77** 9702
- [24] Chaudhuri S, Hedstrom S, Mendez-Hernandez D D, Hendrickson H P, Jung K A, Ho J, Batista V S 2017 *J. Chem. Theory Comput.* **13** 6000
- [25] Xue B, Wilhelm M J, Han J, Dai H-L 2021 *J. Phys. Chem. A* **125** 9065
- [26] Cochrane K A, Roussy T S, Yuan B, Tom G, Marsell E, Burke S A 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 8437
- [27] Beneduci A, Cospito S, La Deda M, Veltri L, Chidichimo G 2014 *Nat. Commun.* **5** 3105
- [28] Kaim W, Fiedler J 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 3373
- [29] Cochrane K A, Schiffrin A, Roussy T S, Capsoni M, Burke S A 2015 *Nat. Commun.* **6** 8312
- [30] Zhang L, Yu Y J, Chen L G, Luo Y, Yang B, Kong F F, Chen G, Zhang Y, Zhang Q, Luo Y, Yang J L, Dong Z C, Hou J G 2017 *Nat. Commun.* **8** 580
- [31] Tehenio P, Myers A B, Moerner W E 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 2491
- [32] Murray C, Dozova N, McCaffrey J G, Shafizadeh N, Chin W, Broquier M, Crepin C 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 17543
- [33] Chong M C, Reecht G, Bulou H, Boeglin A, Scheurer F, Mathevet F, Schull G 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 036802
- [34] Chen G, Luo Y, Gao H Y, Jiang J, Yu Y J, Zhang L, Zhang Y, Li X G, Zhang Z Y, Dong Z C 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 177401
- [35] Zhang Y, Meng Q S, Zhang L, Luo Y, Yu Y J, Yang B, Zhang Y, Esteban R, Aizpurua J, Luo Y, Yang J L, Dong Z C, Hou J G 2017 *Nat. Commun.* **8** 15225
- [36] Niu Y L, Peng Q, Deng C M, Gao X, Shuai Z 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 7817
- [37] Barone V, Bloino J, Biczysko M 2009 GAUSSIAN 09 Revision A2
- [38] Duan S, Tian G J, Ji Y F, Shao J S, Dong Z C, Luo Y 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 9515
- [39] Zhang Y, Dong Z C, Aizpurua J 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 4674
- [40] Long D A 2002 *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules* (John Wiley & Sons Ltd.)

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Probing vibronic coupling of a transiently charged state of a single molecule through subnanometer resolved electroluminescence imaging*

Tian Xiao-Jun¹⁾ Kong Fan-Fang¹⁾ Jing Shi-Hao¹⁾ Yu Yun-Jie¹⁾Zhang Yao¹⁾ Zhang Yang^{1)2)†} Dong Zhen-Chao^{1)2)‡}1) (*Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)2) (*School of Physical Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(Received 28 October 2021; revised manuscript received 26 November 2021)

Abstract

The intramolecular vibronic coupling has a great effect on molecular electronic transitions and associated spectral characteristics, which is a central topic in the study of molecular spectroscopy. In this paper, we investigate the vibronic coupling of a transiently charged state within a single 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) molecule in real space by imaging the spatial distribution of single-molecule electroluminescence via highly localized excitation of tunneling electrons in a plasmonic nanocavity. The electron injections from a scanning tunneling microscope tip into a PTCDA molecule on a silver-supported ultrathin salt layer produce a transient doubly charged molecular anion that emits vibrationally resolved fluorescence. The sub-molecular resolved spectroscopic imaging for the -2 valence transiently charged state shows a two-spot pattern along the molecular short axis for the purely electronic 0-0 transition. However, the observed two-spot orientation for certain anti-symmetric vibronic-state imaging is found to be evidently different from the purely electronic 0-0 transition, rotating 90° , which reflects the change in the transition dipole orientation from along the molecular short axis to the long axis. Such a change directly reveals the occurrence of strong vibronic coupling associated with a large Herzberg-Teller (HT) contribution, which goes beyond the conventional Franck-Condon (FC) picture. Combined with theoretical calculations, the anti-symmetric vibration is found to have a strong dynamic disturbance to the transition density of purely electronic transitions, especially those atoms with large transition densities, which induces a strong transition charge oscillation along the long axis of the molecule and thus leads to a transition dipole along the long axis of the molecule. On the other hand, for vibronic emissions associated with the totally symmetric molecular vibration (such as the ν_1 (A_g) mode described above), the observed two-spot orientation in the vibronic-state imaging pattern is found to be the same as the purely electronic 0-0 transition, which directly reveals its FC-dominated nature. Notably, the vibration-induced emission associated with HT-dominated contributions (such as the ν_2 (B_{3g}) mode) is often discussed in the literature by using an intensity borrowing mechanism via the state mixing with other high-lying eigenstates. In the present work, the ν_2 -vibration with B_{3g} symmetry is likely to modulate

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2016YFA0200600, 2017YFA0303500), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21790352, 21973087, 22174135), the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB36000000), and the Anhui Initiative in Quantum Information Technologies (Grant No. AHY090000).

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

‡ Corresponding author. E-mail: zcdong@ustc.edu.cn

the zero-order electronic wavefunction of the S_1 state in a way to best resemble that of the S_2 state (*i.e.*, induce efficient mixing of the electronic excited state S_1 with the electronic excited state S_2), so that the ν_2 -vibration induced emission seems to borrow intensities from neighboring $S_2 \rightarrow S_0$ transitions. Our results provide a new route for the real-space understanding of the microscopic picture for the vibronic coupling within a single molecule in a transiently charged state.

Keywords: scanning tunneling microscope induced luminescence, vibronic coupling, PTCDA, transiently charged molecular state

PACS: 33.20.Wr, 33.20.-t, 42.30.-d, 78.60.Fi

DOI: [10.7498/aps.71.20212003](https://doi.org/10.7498/aps.71.20212003)



石墨烯中选择性增强Kane-Mele型自旋-轨道相互作用

白占斌 王锐 周亚洲 吴天如 葛建雷 李晶 秦宇远 费付聪 曹路 王学锋 王欣然 张帅 孙力玲 宋友 宋凤麒

Selective enhancement of Kane Mele-type spin-orbit interaction in graphene

Bai Zhan-Bin Wang Rui Zhou Ya-Zhou Wu Tian-Ru Ge Jian-Lei Li Jing Qin Yu-Yuan Fei Fu-Cong Cao Lu Wang Xue-Feng Wang Xin-Ran Zhang Shuai Sun Li-Ling Song You Song Feng-Qi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 067202 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211815

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211815>

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

纳米尺度硼烯与石墨烯的相互作用

Interaction between borophene and graphene on a nanoscale

物理学报. 2019, 68(18): 186801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190692>

凹槽铜基底表面与单层石墨烯的相互作用特性研究

Characteristics of interaction between single-layer graphene on copper substrate and groove

物理学报. 2018, 67(3): 033101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172249>

光束正入射至界面时的自旋-轨道相互作用及其增强

Spin-orbit interaction of a light beam under normal incidence at a sharp interface and its enhancement

物理学报. 2020, 69(3): 034202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191218>

两体相互作用费米系统在自旋轨道耦合和塞曼场中的基态转变

Ground energy level transition for two-body interacting Fermionic system with spin-orbit coupling and Zeeman interaction

物理学报. 2021, 70(8): 083401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201456>

变形及电场作用对石墨烯电学特性影响的第一性原理计算

First-principles calculation of effects of deformation and electric field action on electrical properties of Graphene

物理学报. 2018, 67(7): 076301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172491>

石墨烯等离子激元增强红外光谱

Graphene plasmon enhanced infrared spectroscopy

物理学报. 2019, 68(14): 148103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190903>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

石墨烯中选择性增强 Kane-Mele 型 自旋-轨道相互作用*

白占斌^{1) #} 王锐^{1) #} 周亚洲^{2) #} 吴天如^{3) #} 葛建雷¹⁾ 李晶⁴⁾
秦宇远¹⁾ 费付聪¹⁾ 曹路¹⁾ 王学锋⁵⁾ 王欣然⁵⁾ 张帅¹⁾
孙力玲^{2) †} 宋友^{4) ‡} 宋凤麒^{1) ††}

1) (南京大学物理学院, 固体微结构国家重点实验室, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

2) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

3) (中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

4) (南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

5) (南京大学电子科学与工程学院, 固体微结构国家重点实验室, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2021 年 9 月 29 日收到; 2021 年 11 月 6 日收到修改稿)

增强石墨烯中的自旋-轨道相互作用可能实现无耗散的量子自旋霍尔器件, 这需要在石墨烯样品中引入独特的 Kane-Mele 型自旋-轨道相互作用, 并保持较高的迁移率. 然而, 对石墨烯的外在修饰往往会引入“外禀型” Rashba 自旋-轨道相互作用, 会破坏可能存在的拓扑态, 并带来一定程度的杂质散射, 降低样品迁移率. 在石墨烯表面修饰 EDTA-Dy 分子后, 载流子迁移率得到了提高, 并且可以看到显著的量子霍尔电导平台. 其弱局域化效应相比被修饰之前得到了抑制, 这意味石墨烯中可能引入了内禀的 Kane-Mele 型自旋-轨道相互作用, 增强了 Elliot-Yafet 型电子自旋弛豫机制. 进一步通过矢量磁体磁阻测量, 发现该分子覆盖在石墨烯上后造成了石墨烯微弱的涟漪, 这种涟漪引起的弯曲声子效应模拟了 Kane-Mele 型自旋-轨道相互作用.

关键词: 石墨烯, 自旋-轨道相互作用, 弯曲声子, 弱局域化**PACS:** 72.80.Vp, 73.22.Pr, 71.70.Ej, 73.20.Fz**DOI:** 10.7498/aps.71.20211815

1 引言

量子自旋霍尔效应^[1-4]最早在石墨烯体系中提出, 随后在 HgTe/CdTe 量子阱^[3]、InAs/GaSb 异质结^[4]、单层 FeSe^[5]、单层 WTe₂^[6,7] 等系统中实现. 在石墨烯中实现量子自旋霍尔效应的关键在于

将石墨烯的化学势调控到狄拉克锥处由自旋-轨道相互作用打开的带隙中. 然而石墨烯中内禀的自旋-轨道相互作用十分微小, 所打开的能隙仅有 10^{-5} — 10^{-6} eV^[8,9], 因此尽管目前做出了大量的尝试去打开石墨烯狄拉克点的能隙, 却依然没有突破性的进展. 目前提出的增强自旋-轨道相互作用的方案主要有: 用氢原子功能化石墨烯(氢化石墨烯^[10]、

* 国家重点研发计划(批准号: 2018YFA0306004)和国家自然科学基金(批准号: U1732273, U1732159, 12025404, 11904166, 11904165, 61822403, 11874203, 11834006, 91622115, 11522432, 11574217, 21571097)资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: llsun@iphy.ac.cn‡ 通信作者. E-mail: yousong@nju.edu.cn†† 通信作者. E-mail: songfengqi@nju.edu.cn

氟化石墨烯^[11], 用 In^[12], Au^[13,14], Ir^[15] 等金属原子^[16] 修饰石墨烯表面, 以及将石墨烯与强自旋-轨道耦合材料结合形成异质结, 如 Bi₂Te₂Se, Bi₂Se₃ 等拓扑绝缘体^[17] 和一些过渡金属硫族化物^[18,19], 可以将石墨烯中的自旋-轨道相互作用提高到 10⁻² eV 的量级^[10,13,14,16,17].

但要想获得可靠的量子自旋霍尔态, 石墨烯中所引入的自旋-轨道相互作用须是 Kane-Mele(KM) 型, 其哈密顿量为 $\sim \tau_z \sigma_z s_z$, 而 Bychkov-Rashba (BR) 型自旋-轨道相互作用 ($\sim (\mathbf{s} \times \boldsymbol{\sigma})_z$) 会使能带中空穴分支发生劈裂, 抬高价带使能隙变小, 甚至于使不同的电子和空穴分支接触到一起, 从而破坏量子自旋霍尔态的输运^[8]. 这里 τ, σ, \mathbf{s} 都是 Pauli 矩阵, $\tau_z = \pm 1$ 对应于动量空间 $K(K')$ 点, $\sigma_z = \pm 1$ 对应于 A(B) 两套子晶格, s_z 对应于电子的自旋. 考虑到 KM 型自旋-轨道相互作用源于石墨烯六角蜂窝状晶格的对称性, 实现这种有选择性的自旋-轨道相互作用增强存在困难也在情理之中, 因为在修饰石墨烯的时候必然会给这种周期性的晶格结构带来额外的杂质原子. 因此, 即使能够引入微弱的 KM 型自旋-轨道相互作用, 往往会伴随着更大

的非对称 Rashba 型自旋-轨道相互作用, 且其引入的杂质也可能影响到石墨烯的迁移率并破坏脆弱的量子自旋霍尔边缘态.

本文以 Na₃[Dy(EDTA)(H₂O)₃]·5H₂O (EDTA-Dy 分子) 修饰石墨烯, 不仅提高了石墨烯器件的输运性能, 并且提出一种耦合机制, 即电子自旋与弯曲的声子相互耦合, 从而在石墨烯中引入了类似于 KM 型的自旋-轨道相互作用. 按照 Elliot-Yafet (EY) 机制^[20,21], 由电子自旋弛豫时间可以得到所引入的自旋-轨道耦合强度. 修饰后的石墨烯中量子霍尔效应也得到提升.

2 实验方法

石墨烯器件是在用化学气相沉积法生长的单晶石墨烯基础上加工而成的 (如图 1(a) 所示). 将单晶石墨烯转移到表面为 300 nm 厚的二氧化硅绝缘层的硅片上. 通过标准电子束曝光工艺和电子束蒸发沉积金属电极形成 Hall-bar 器件. EDTA-Dy 分子是根据已有文献报道合成^[22]. 将 10 mL EDTA-Na₂ (7.44 g, 0.02 mol) 的水溶液搅拌加入

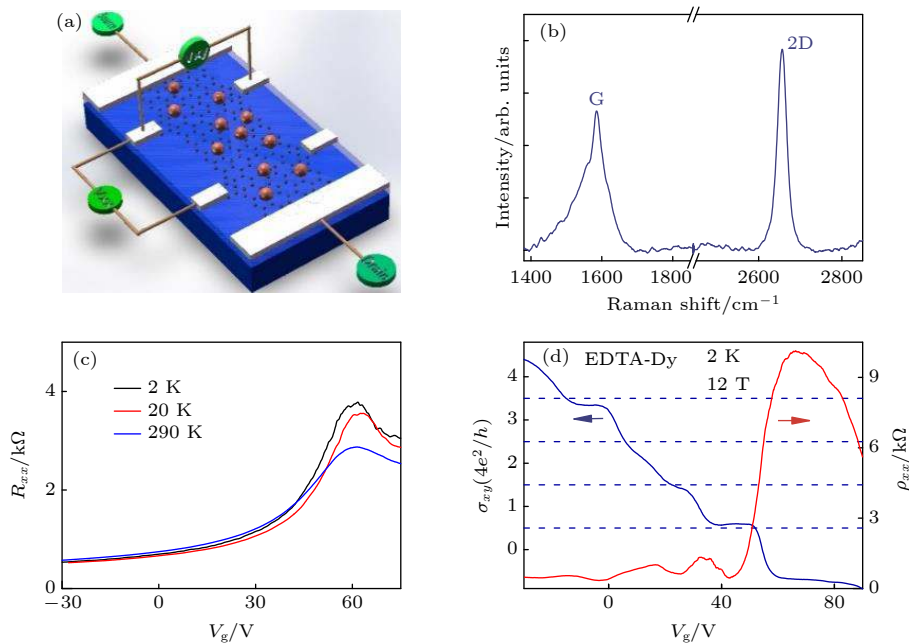


图 1 EDTA-Dy 修饰的石墨烯器件及其输运特性 (a) 石墨烯介观输运结构图, 用橘色小球代表 EDTA-Dy 分子修饰在石墨烯上面; (b) EDTA-Dy 分子修饰的石墨烯的拉曼光谱; (c) 在 2, 20 和 290 K 温度下, EDTA-Dy 修饰石墨烯的电阻随门电压的变化; (d) 在温度 2 K 和磁场 12 T 的条件下, 分子修饰后的石墨烯的纵向电阻 ρ_{xx} 和霍尔电导 σ_{xy} 随门电压的变化

Fig. 1. The EDTA-Dy dressed graphene and its device transport: (a) Schematic configuration of the device, where the EDTA-Dy (orange balls) coats the graphene sheet; (b) Raman spectrum of EDTA-Dy dressed graphene, indicating that the sample is a single layer graphene sheet; (c) resistance as a function of back gate voltage (V_g) for EDTA-Dy dressed graphene at 2, 20 and 290 K; (d) V_g dependence of the longitudinal resistivity ρ_{xx} and the Hall conductivity σ_{xy} measured in a magnetic field of 12 T at a temperature of 2 K, where the Hall conductivity goes quantized and the longitudinal resistivity approaches zero.

到 10 mL $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8.77 g, 0.02 mol) 水溶液中, 然后利用 1 mol/L 的 NaOH 水溶液将其 pH 值调为 6.5. 通过拉曼光谱、原子力显微镜和电学输运测量可以研究 EDTA-Dy 修饰对石墨烯的影响. 电输运测量是利用标准的锁相技术, 在 Cryo-magnetics 公司的 C-Mag 系统中进行. 首先测量纯石墨烯, 然后将 0.1 mL EDTA-Dy 分子溶液滴在器件表面, 置于通风橱中几分钟使水分挥发, 之后再次测量. 面内磁场的测量是在矢量磁体中进行的. 一些电学输运的参数包括: 载流子浓度 $n = 1/(qR_H)$, 其中 q 为载流子电荷, R_H 为霍尔系数, 可通过低磁场下霍尔电阻线性拟合得到; 载流子迁移率可以通过 $\mu = \sigma/(nq)$ 得到, 其中 σ 是石墨烯电导; 平均自由程和扩散系数分别为 $l_e = h\sigma/(2q^2\sqrt{\pi n})$ 和 $D = v_F l_e/2$, 其中费米速度 $v_F \approx 10^6 \text{ m/s}$.

3 实验结果与讨论

3.1 EDTA-Dy 分子修饰石墨烯的输运性能

图 1(b) 是 EDTA-Dy 修饰的石墨烯的拉曼光谱, 2D 峰与 G 峰的峰高比为 1.44, 2D 峰半高宽 25.01 cm^{-1} , 这表明样品是单层石墨烯. 图 1(c) 是 EDTA-Dy 修饰的石墨烯在不同温度 (2, 20, 290 K) 下纵向电阻 R_{xx} 随栅压 V_g 的变化. 经过 EDTA-Dy 修饰后, 原本 p 型的石墨烯中空穴载流子浓度降低, 这意味着有电子从分子转移到了石墨烯. 这可以从分子本身的结构来理解. EDTA-Dy 复合体的 EDTA 配体中有 4 个 $-\text{COO}^-$ 官能团螯合着中心的 Dy^{III} 离子. $-\text{COO}^-$ 官能团中自由 O^{2-} 电子密度很高, 其与石墨烯中 π 电子有强烈的相互作用趋势.

石墨烯被修饰之后, 其输运性能得到了提高, 这与之前报道的 Pt-porphyrins 修饰石墨烯的情况类似^[23]. 修饰后石墨烯的载流子迁移率从 $1919 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 提高到 $3626 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 并表现出量子霍尔效应 (图 1(d)). 在低温 2 K 和强磁场 12 T 下, 霍尔电导 σ_{xy} 和纵向电阻 ρ_{xx} 随栅压 V_g 变化, σ_{xy} 会量子化到 $4(n+1/2)e^2/h$ 的平台, 同时 ρ_{xx} 接近 0 . $4(n+1/2)e^2/h$ 的霍尔电导平台体现了单层石墨烯狄拉克费米子的量子霍尔效应的特性.

3.2 受抑制的弱局域化效应和选择性增强的 KM 型自旋-轨道相互作用

电子的自旋-轨道相互作用会改变一对沿时间

反演路径运行的电子的干涉, 而造成电子波函数相位的改变以及低场下磁电阻曲线的量子修正^[24]. 对于石墨烯, McCann 等^[25] 的弱局域化理论描述了在低场下电导的弱局域化修正:

$$\Delta\sigma(B) = \frac{e^2}{\pi h} \left[F\left(\frac{B}{B_\phi}\right) - F\left(\frac{B}{B_\phi + 2B_i}\right) - 2F\left(\frac{B}{B_\phi + B_*}\right) \right],$$

$$F(z) = \ln z + \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{z}\right), \quad B_{\phi,i,*} = \frac{\hbar c}{4De} \tau_{\phi,i,*}^{-1}, \quad (1)$$

其中, ψ 是 Digamma 函数; D 是扩散系数; τ_ϕ^{-1} 是电子退相干速率; τ_*^{-1} 是谷内对称性破缺散射速率, τ_i^{-1} 是谷间散射速率, 可以从低场磁电阻曲线拟合得到. 相应的弛豫长度与弛豫时间的关系为 $L_{\phi,i,*} = \sqrt{D\tau_{\phi,i,*}}$. McCann 和 Fal'ko^[26,27] 进一步提出, 通过分析石墨烯弱局域化特征和自旋弛豫机制, 可以推测出自旋-轨道相互作用的类型. 当较强的自旋-轨道相互作用被引入石墨烯当中, 弱反局域化增强的输运特征意味着 Rashba 型自旋-轨道相互作用占主导作用, 而被抑制的弱局域化现象表明 KM 型自旋-轨道相互作用占主导地位.

在低温 2 K 下 EDTA-Dy 分子修饰前后石墨烯的低磁场输运性能如图 2(a) 和图 2(b) 所示. 器件电导在零场附近迅速降低, 这正是石墨烯中电子的弱局域化效应. 通过调控门电压, 可以分别将修饰前后的石墨烯器件中的载流子浓度调至基本相同, 这样可以在相同的费米能级处来比较修饰前后石墨烯中的电子轨道相互作用的强度. 在相同载流子浓度下修饰后石墨烯并没有发生弱反局域化转变, 而且在扩散系数 D 增大的情况下, 弱局域化特征稍弱于修饰前, 这说明 EDTA-Dy 分子覆盖在石墨烯上后弱局域化效应被抑制, 这种特征恰恰与 McCann 理论中 KM 型自旋-轨道相互作用占主导地位的情形相吻合^[26,27]. 因此, 可认为分子修饰后的石墨烯中引入了新的电子自旋弛豫机制 τ_{KM}^{-1} (τ_{KM}^{-1} 是本征的 Kane-Mele 自旋弛豫速率), 导致修饰后的石墨烯退相干速率 τ_ϕ^{-1} 由原来的 $\tau_{\phi\text{pris}}^{-1}$ 增强为 $\tau_{\phi\text{edta}}^{-1} = \tau_{\phi\text{pris}}^{-1} + \tau_{\text{KM}}^{-1}$ ($\tau_{\phi\text{pris}}^{-1}$ 和 $\tau_{\phi\text{edta}}^{-1}$ 分别为修饰前后的电子退相干速率). 通过拟合分子修饰前后石墨烯的弱局域化曲线可以得到各自的电子退相干速率随门电压调控的变化. 对比石墨烯被修饰前后退相干速率的差异, 可以获得相应温度下 EY 机制

所对应的自旋-轨道耦合强度: $\Delta_{\text{EY}}^2 = \varepsilon_{\text{F}}^2 \tau_{\text{p}} \tau_{\text{KM}}^{-1} = \varepsilon_{\text{F}}^2 \tau_{\text{p}} \tau_{\text{phi}}^{-1} - \varepsilon_{\text{F}}^2 \tau_{\text{p}} \tau_{\text{phi}}^{-1}$. 图 2(c) 所示为 2 K 温度下, 分子修饰前后 $\varepsilon_{\text{F}}^2 \tau_{\text{p}} \tau_{\text{phi}}^{-1}$ 与 $\varepsilon_{\text{F}}^2 \tau_{\text{p}}$ 的关系, 其中 $\tau_{\text{p}} = \hbar \sigma / (2e^2 v_{\text{F}} \sqrt{\pi n})$ 为电子动量弛豫时间 (弹性散射时间), 实线和虚线分别是它们的拟合曲线. 在本实验的载流子浓度范围内, 两条拟合曲线的间距几乎不

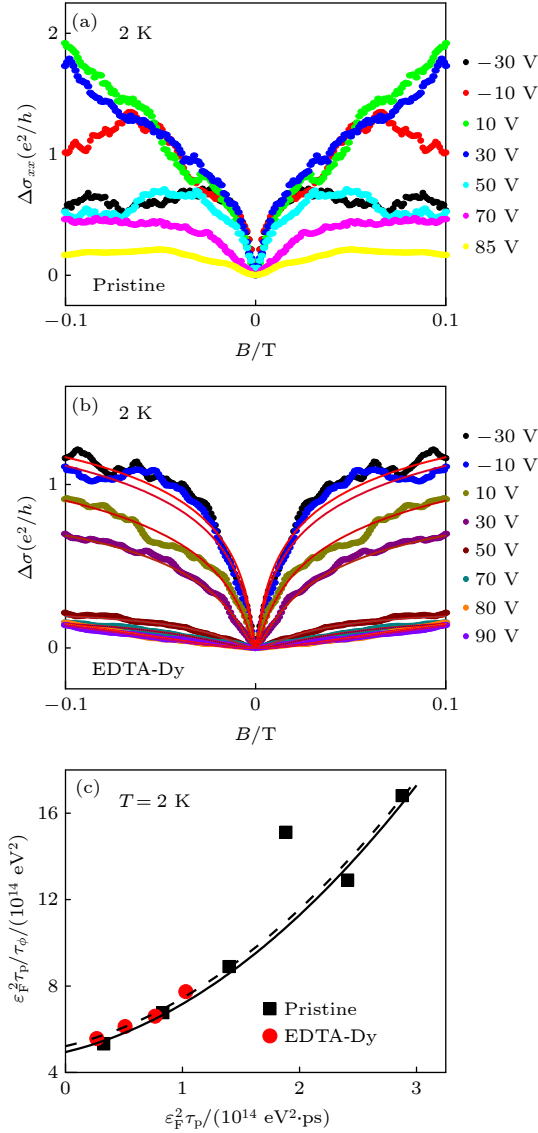


图 2 EDTA-Dy 修饰石墨烯引起的被抑制的弱局域化现象及 EY 机制拟合 (a), (b) 2 K 时石墨烯被修饰前后的弱局域化随门电压的调控; (c) 修饰前后石墨烯中 $\varepsilon_{\text{F}}^2 \tau_{\text{p}} \tau_{\text{phi}}^{-1}$ 与 $\varepsilon_{\text{F}}^2 \tau_{\text{p}}$ 的关系, 实线和虚线是各自的二项式拟合

Fig. 2. Suppressed weak-localization in the EDTA-Dy decorated graphene device and EY plot: (a), (b) Weak localization of pristine and EDTA-Dy dressed graphene at different V_{g} while fixing the temperature of 2 K; (c) $\varepsilon_{\text{F}}^2 \tau_{\text{p}} \tau_{\text{phi}}^{-1}$ as a function of $\varepsilon_{\text{F}}^2 \tau_{\text{p}}$ for the pristine and EDTA-Dy dressed graphene, where solid and dashed line are the fit for them, respectively.

变, 也就是说 $\tau_{\text{p}} \tau_{\text{KM}}^{-1}$ 几乎保持为常数, 这也验证了 EY 型电子自旋弛豫机制. 由两条拟合曲线外延截距的差值, 可得 EY 机制自旋耦合强度 Δ_{EY} 约为 5.2 meV.

3.3 分子修饰后石墨烯在矢量磁场下的输运

3.2 节阐述的受抑制的弱局域化现象和 EY 机制拟合结果均说明石墨烯被修饰后, 其 KM 型自旋-轨道相互作用被选择性地增强. 这种对石墨烯表面的修饰本该引入更多的电子散射, 但研究发现器件的量子输运性能得到提高, 分析认为, EDTA-Dy 分子覆盖区域的涟漪增强了石墨烯中的弯曲声子效应, 并选择性增强了 EY 机制的电子自旋弛豫效应.

首先通过室温下的原子力显微镜观察石墨烯的形貌. 如图 3(a) 所示, 未修饰的本征石墨烯粗糙度的均方根约为 0.66 nm, 而修饰并完成磁电阻的测量后, 将器件表面的分子覆盖层去除, 再次用原子力显微镜测量发现表面粗糙度均方根值提高到 1.64 nm. 这种褶皱增强现象也有其他类似的文献报道 [28]. 这是由于石墨烯和有机分子层随温度伸缩具有不同的依赖关系. 这种涟漪可能将某些区域的石墨烯从衬底上分离开, 从而减小了硅片衬底对石墨烯载流子的散射, 提高了迁移率 [29,30].

考虑去除分子覆盖层可能会造成石墨烯表面的界面效应, 我们通过矢量磁体测量磁电阻的方法来获得石墨烯修饰前后的粗糙度. 根据 Lundberg 和 Folk [31] 提出的理论, 石墨烯表面的涟漪会诱导随机的矢量势场产生, 进而改变面内磁场下磁电阻的响应. 对于普遍的高斯型涟漪, 这种随机矢量势调节的磁电阻 $\Delta\rho(B_{\parallel})$ 可以通过玻尔兹曼方法计算:

$$\Delta\rho(n, \theta, B_{\parallel}) = \frac{\sin^2\theta + 3\cos^2\theta}{4} \frac{1}{\hbar|n|^{3/2}} \frac{Z^2}{R} B_{\parallel}^2, \quad (2)$$

其中 θ 是电流方向与面内磁场方向的夹角, Z 为粗糙度均方根, R 为石墨烯涟漪起伏的关联长度. 在该器件中 EDTA-Dy 分子覆盖前后 θ 约为 10° 和 80° . 施加面内磁场后, 通过方程 (2) 拟合得到修饰前后 Z^2/R 约为 0.14 nm 和 0.67 nm (见图 3(b)).

处于面内平行磁场下, 石墨烯的涟漪外形不仅会造成磁电阻的响应, 还会对垂直磁场下的弱局域化现象造成影响. 这是由于当平行磁场穿过涟漪时, 产生的磁通量会对电子的传导施加轨道效应,

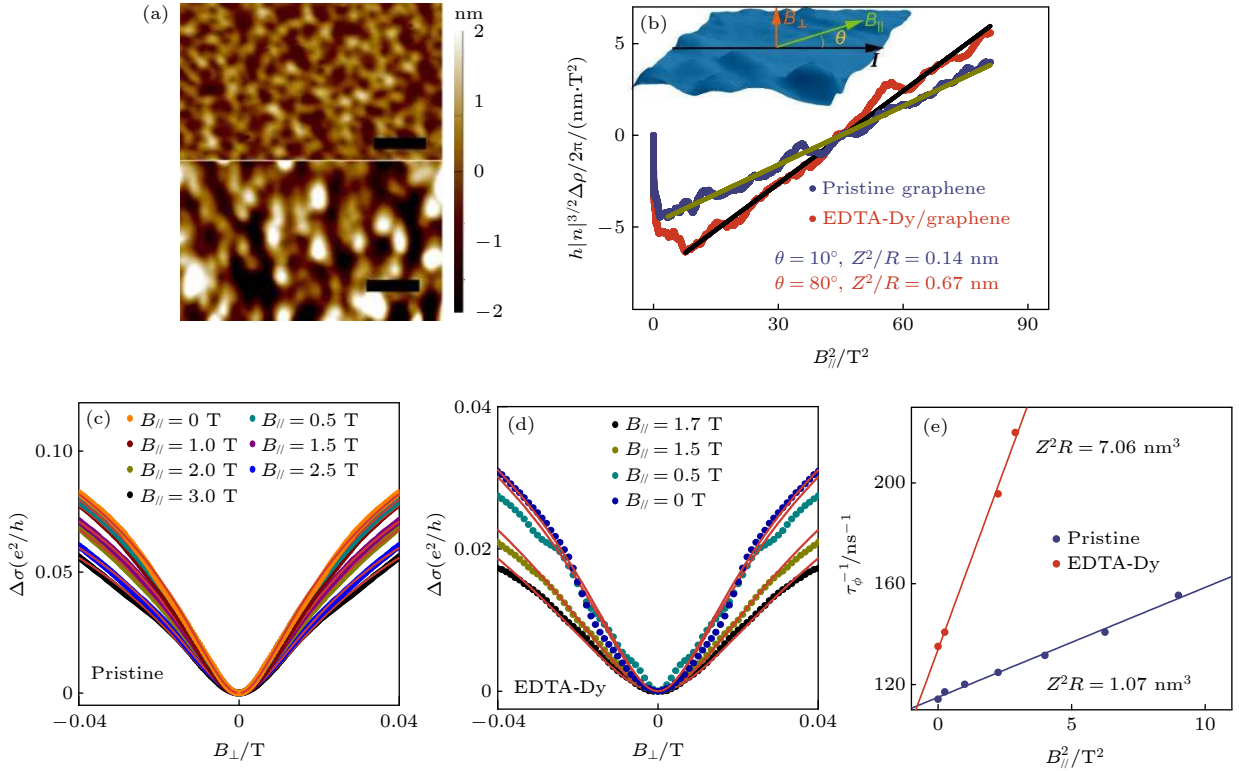


图 3 原子力显微镜表征和矢量磁体测量的石墨烯涟漪结构 (a) 未修饰的本征石墨烯(上)和分子修饰石墨烯(下)的原子力显微镜形貌图, 图中比例尺为 100 nm; (b) 在水平磁场下, 分子修饰前后石墨烯的磁电阻随磁场强度的变化, 其中实线由 (2) 式拟合得到, 拟合参数分别为 $n = 6.44 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 和 $4.27 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 插图是矢量磁体测量示意图; (c), (d) 在一系列特定平行磁场 $B_{//}$ 下, 修饰前后石墨烯的磁电阻对垂直磁场 ($B_{\perp} < 0.04 \text{ T}$) 的弱局域化响应; (e) 拟合得到修饰前后石墨烯的退相干速率 τ_{ϕ}^{-1} 与平行磁场 $B_{//}^2$ 的关系, 其斜率与 $Z^2 R$ 相关

Fig. 3. Atomic force microscope characterization and ripple configuration revealed by the vector magnet measurement. (a) Atomic force microscope images of pristine graphene (upper) and EDTA-Dy dressed graphene ($B_{//}^2$). The scale bar is 100 nm. (b) Resistivity of pristine graphene and EDTA-Dy dressed graphene dependent on $B_{//}^2$. The solid lines are the fitting according to Eq. (2) using $n = 6.44 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ and $4.27 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. The inset is the measurement configuration. (c), (d) B_{\perp} -dependent magnetoresistance ($B_{\perp} < 0.04 \text{ T}$), at a series of fixed $B_{//}$. Dashed lines are the fitting according to Eq. (3). Panel (c) and (d) correspond to the graphene before and after EDTA-Dy dressing, respectively. (e) Extracted values of τ_{ϕ}^{-1} plotted against $B_{//}^2$, the slope is related to $Z^2 R$.

因此电子相位相干导致的弱局域化会被抑制. 所以我们选择在一系列特定的平行磁场下, 分别测量修饰前后由垂直磁场造成的弱局域化效应, 结果如图 3(c) 和图 3(d) 所示. Lundeberg 和 Folk^[31] 提出具有涟漪的石墨烯处于平行磁场下, 其磁电阻弱局域化曲线方程中的 τ_{ϕ}^{-1} 与平行磁场强度 $B_{//}^2$ 具有如下相关性: $\tau_{\phi}^{-1} \rightarrow \tau_{\phi}^{-1} + \sqrt{\pi} (e^2/\hbar^2) v Z^2 R B_{//}^2$. 拟合弱局域化曲线可得到修饰前后的石墨烯器件中, $Z^2 R$ 分别为 1.07 nm^3 和 7.06 nm^3 , 如图 3(e) 所示.

3.4 结果讨论

利用矢量磁体测量得到的 Z^2/R 和 $Z^2 R$ 数据, 可以得到未修饰的石墨烯高斯型涟漪的粗糙度 $Z = 0.62 \text{ nm}$ 和关联程度 $R = 2.7 \text{ nm}$, 而修饰后的

石墨烯 $Z = 1.48 \text{ nm}$ 和 $R = 3.2 \text{ nm}$. 这表明石墨烯被 EDTA-Dy 修饰后确实产生了具有显著效果的涟漪. 可认为这种涟漪的石墨烯具有的弯曲声子协助了 EY 型的自旋弛豫. 根据之前关于全对称性适应的自旋-声子耦合研究^[32], 与 B_2 不可约表示相关的声子振动会引入一个电子运动的哈密顿量 $H_{\text{ph}} = g \sigma_z s_z \hbar (r)^2$, 其中 $h(r)$ 是碳原子的垂直位移, σ 和 s 分别是根据晶格和自旋定义的泡利矩阵. 考虑到整个布里渊区的热平均, 这个声子振动会导出一个局域项 $H_{\text{KM}} = \Delta(r) \sigma_z s_z$, 其中 $\Delta(r)$ 是弯曲声子对于 Kane-Mele 耦合的贡献, 它正比于 $\langle h^2 \rangle$. 所以, 石墨烯狄拉克点附近的电子低能量的等效哈密顿模型为

$$H_{\text{eff}} = -i\hbar v_{\text{F}} \sigma \cdot \nabla + \Delta(r) \sigma_z s_z. \quad (3)$$

(3) 式 KM 型的有效哈密顿量可以解释本实验中出现的 KM 型自旋-轨道相互作用。

由此模型可合理地预见, 自旋的 z 分量守恒. 石墨烯中只有面内的自旋有可能在散射过程中经历翻转. $\Delta(r)$ 可按照由高斯型 δ 函数表示的无序来处理, 即 $\langle \Delta(r) \rangle = 0$ 和 $\langle \Delta(r) \Delta(r') \rangle = \bar{\Delta} \delta(r - r')$, 其中 $\bar{\Delta}$ 表示无序关联的强度. 无序系统配分函数 $Z = \int D\psi^\dagger D\psi e^S$, 式中 D 是泛函积分; ψ 是费米子产生算符; $S = S_0 + S_1$, 其中 S_0 是无质量狄拉克费米子项, S_1 是无序项,

$$S_1 = \int d\tau \sum_r \Delta(r) \psi_r^\dagger \sigma_z s_z \psi_r. \quad (4)$$

我们假设 S_1 是很小的能量修正, 进行微扰展开. 之后通过无序平均^[33]的处理, 得到 $Z = \int D\psi^\dagger D\psi e^S$, 式中 $S = S_0 + S'$, 其中,

$$S' = \frac{\bar{\Delta}}{2} \int d\tau \sum_r \psi_r^\dagger \sigma_z s_z \psi_r \psi_r^\dagger \sigma_z s_z \psi_r. \quad (5)$$

以平均场的方法处理得到

$$S = \int d\tau \sum_k \psi_k^\dagger [(-\partial_\tau + \tau_z k_x \sigma_x - k_y \sigma_y) s^0 + \bar{\Delta} \sigma_z s_z] \psi_k, \quad (6)$$

式中, 第一项描述的是本征石墨烯电子在动量空间狄拉克点附近的展开; 第二项是修饰后的石墨烯随机矢量势场诱导的类似 KM 型的自旋-轨道耦合, 其耦合强度正比于 $\bar{\Delta}$. 这样, 就出现了一个全局的等效的 KM 型自旋-轨道耦合. 由 (3) 式这个等效哈密顿量对应的薛定谔方程, 可以得到自旋翻转的概率为 $\alpha = \bar{\Delta}^2 / (4\varepsilon_F^2)$, 符合 EY 型自旋弛豫机制.

4 结 论

修饰石墨烯可能会引入可观的 Rashba 型自旋-轨道相互作用, 而通过 EDTA-Dy 分子修饰石墨烯可能选择性地增强了 KM 型的自旋-轨道相互作用, 本文研究发现其受抑制的弱局域化效应证明了这一点. 同时石墨烯的量子输运性能得到了提高, 其狄拉克费米子的量子霍尔效应得以实现. 石墨烯修饰后造成的界面拉伸和局域的涟漪导致了内禀自旋-轨道相互作用的增强和量子输运性能的提高, 并以此提出了自旋-弯曲声子耦合的模型. 希望本实验能够推进石墨烯中拓扑态的研究.

参考文献

- [1] Kane C L, Mele E J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 146802
- [2] Kane C L, Mele E J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 226801
- [3] König M, Wiedmann S, Brüne C, Roth A, Buhmann H, Molenkamp Laurens W, Qi X L, Zhang S C 2007 *Science* **318** 766
- [4] Knez I, Rettner C T, Yang S H, Parkin S S P, Du L, Du R R, Sullivan G 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 026602
- [5] Wang Z F, Zhang H, Liu D, et al. 2016 *Nat. Mater.* **15** 968
- [6] Fei Z, Palomaki T, Wu S, Zhao W, Cai X, Sun B, Nguyen P, Finney J, Xu X, Cobden D H 2017 *Nat. Phys.* **13** 677
- [7] Tang S, Zhang C, Wong D, et al. 2017 *Nat. Phys.* **13** 683
- [8] Gmitra M, Kunschuh S, Ertler C, Ambrosch-Draxl C, Fabian J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 235431
- [9] Yao Y, Ye F, Qi X L, Zhang S C, Fang Z 2007 *Phys. Rev. B* **75** 041401
- [10] Balakrishnan J, Kok Wai Koon G, Jaiswal M, Castro Neto A H, Özyilmaz B 2013 *Nat. Phys.* **9** 284
- [11] Withers F, Dubois M, Savchenko A K 2010 *Phys. Rev. B* **82** 073403
- [12] Jia Z, Yan B, Niu J, Han Q, Zhu R, Yu D, Wu X 2015 *Phys. Rev. B* **91** 085411
- [13] Marchenko D, Varykhalov A, Scholz M R, Bihlmayer G, Rashba E I, Rybkin A, Shikin A M, Rader O 2012 *Nat. Commun.* **3** 1232
- [14] Wang Y, Cai X, Reutt-Robey J, Fuhrer M S 2015 *Phys. Rev. B* **92** 161411
- [15] Qin Y, Wang S, Wang R, Bu H, Wang X, Wang X, Song F, Wang B, Wang G 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 203106
- [16] Weeks C, Hu J, Alicea J, Franz M, Wu R 2011 *Phys. Rev. X* **1** 021001
- [17] Lee P, Jin K H, Sung S J, et al. 2015 *ACS Nano* **9** 10861
- [18] Wang Z, Ki D K, Khoo J Y, Mauro D, Berger H, Levitov L S, Morpurgo A F 2016 *Phys. Rev. X* **6** 041020
- [19] Wakamura T, Reale F, Palczynski P, Gueron S, Mattevi C, Bouchiat H 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 106802
- [20] Ochoa H, Castro Neto A H, Guinea F 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 206808
- [21] Zomer P J, Guimarães M H D, Tombros N, van Wees B J 2012 *Phys. Rev. B* **86** 161416
- [22] Nassimbeni L R, Wright M R W, van Niekerk J C, McCallum P A 1979 *Acta Crystallogr. Sec. B* **35** 1341
- [23] Li C, Komatsu K, Bertrand S, Clavé G, Campidelli S, Filoramo A, Guéron S, Bouchiat H 2016 *Phys. Rev. B* **93** 045403
- [24] Bergman G 1982 *Phys. Rev. Lett.* **48** 1046
- [25] McCann E, Kechedzhi K, Fal'ko V I, Suzuura H, Ando T, Altshuler B L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 146805
- [26] McCann E, Fal'ko V I 2014 *Physics of Graphene* (edited by Aoki H, S. Dresselhaus M) (Switzerland: Springer, Cham) pp327-345
- [27] McCann E, Fal'ko V I 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 166606
- [28] Singh A K, Iqbal M W, Singh V K, Iqbal M Z, Lee J H, Chun S-H, Shin K, Eom J 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 15168
- [29] Ishigami M, Chen J H, Cullen W G, Fuhrer M S, Williams E D 2007 *Nano. Lett.* **7** 1643
- [30] Du X, Skachko I, Barker A, Andrei E Y 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 491
- [31] Lundeberg M B, Folk J A 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 146804
- [32] Ochoa H, Castro Neto A H, Fal'ko V I, Guinea F 2012 *Phys. Rev. B* **86** 245411
- [33] Pruisken A M M, Schäfer L 1981 *Phys. Rev. Lett.* **46** 490

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Selective enhancement of Kane Mele-type spin-orbit interaction in graphene*

Bai Zhan-Bin^{1) #} Wang Rui^{1) #} Zhou Ya-Zhou^{2) #} Wu Tian-Ru^{3) #}
 Ge Jian-Lei¹⁾ Li Jing⁴⁾ Qin Yu-Yuan¹⁾ Fei Fu-Cong¹⁾ Cao Lu¹⁾
 Wang Xue-Feng⁵⁾ Wang Xin-Ran⁵⁾ Zhang Shuai¹⁾ Sun Li-Ling^{2) †}
 Song You^{4) ‡} Song Feng-Qi^{1) ††}

1) (*Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

2) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

3) (*State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

4) (*Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

5) (*Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 29 September 2021; revised manuscript received 6 November 2021)

Abstract

In order to enhance the spin orbit interaction (SOI) in graphene for seeking the dissipationless quantum spin Hall devices, unique Kane-Mele-type SOI and high mobility samples are desired. However, the common external modification of graphene often introduces “extrinsic” Rashba-type SOI, which will destroy the possible topological state, bring a certain degree of impurity scattering and reduce the sample mobility. Here we show that by the EDTA-Dy molecule dressing, the carrier mobility is even improved, and the quantum Hall plateaus are observed more clearly. The Kane-Mele type SOI is mimicked after dressing, which is evidenced by the suppressed weak localization at equal carrier densities and simultaneous Elliot-Yafet spin relaxation. This is attributed to the spin-flexural phonon coupling induced by the enhanced graphene ripples, as revealed by the in-plane magnetotransport measurement.

Keywords: graphene, spin-orbit interaction, flexural phonon, weak localization

PACS: 72.80.Vp, 73.22.Pr, 71.70.Ej, 73.20.Fz

DOI: 10.7498/aps.71.20211815

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFA0306004), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1732273, U1732159, 12025404, 11904166, 11904165, 61822403, 11874203, 11834006, 91622115, 11522432, 11574217, 21571097).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: llsun@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yousong@nju.edu.cn

†† Corresponding author. E-mail: songfengqi@nju.edu.cn



金刚石表面纳米尺度水分子的相变观测

杨志平 孔熙 石发展 杜江峰

Phase transition observation of nanoscale water on diamond surface

Yang Zhi-Ping Kong Xi Shi Fa-Zhan Du Jiang-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 067601 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211348

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211348>

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

金刚石氮空位中心自旋量子调控

Quantum control of nitrogen-vacancy center in diamond

物理学报. 2018, 67(12): 120302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180755>

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>

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>

基于金刚石固态单自旋的纳米尺度零场探测

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

物理学报. 2021, 70(21): 213301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211363>

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>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

金刚石表面纳米尺度水分子的相变观测*

杨志平¹⁾²⁾ 孔熙^{3)†} 石发展^{1)2)4)‡} 杜江峰¹⁾²⁾⁴⁾

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

2) (中国科学技术大学, 中国科学院微观磁共振重点实验室, 合肥 230026)

3) (南京大学物理系, 固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

4) (中国科学技术大学, 中国科学院量子信息与量子科技创新研究院, 合肥 230026)

(2021年7月22日收到; 2021年8月17日收到修改稿)

水是自然界中最重要的物质之一, 研究界面或受限体系的水分子动力学具有重要的科学意义. 近些年新兴的基于氮-空位 (NV) 色心的纳米磁共振技术可以同时观测纳米尺度的核磁信号和温度. 本文利用单个 NV 色心成功探测到金刚石表面纳米尺度水分子分别在固态和液态条件下的核磁信号, 并通过改变温度成功观测到该纳米尺度水层的固-液相变. 实验结果表明, 基于 NV 色心的核磁共振技术可以有效地探测纳米尺度物质的结构和动力学行为, 为纳米尺度受限体系相关科学的研究提供新的探测手段.

关键词: 氮-空位色心, 量子传感, 纳米核磁共振, 水分子固-液相变

PACS: 76.70.Hb, 32.30.Dx, 85.35.Gv, 03.67.Ac

DOI: 10.7498/aps.71.20211348

1 引言

水是自然界中最重要的物质之一, 在许多生物和化学体系都发挥着重要的作用, 然而人们至今都未能完全理解水分子结构的多样性及其动力学的复杂性. 水周围的环境会影响水的某些物理化学性质, 如扩散系数、相变温度等. 处于界面或受限环境中的水, 有很强的尺寸效应, 表现出与体相水完全不同的结构和动力学行为, 可以引起许多新奇的现象, 如水中氢核的量子效应^[1], 温度导致纳米管道亲疏水性质的变化^[2], 水分子在高度亲水表面上的有序排列行为^[3]等. 近些年微观尺度上水的行为受到了广泛关注, 然而能够在室温大气条件下直接研究纳米尺度水结构和行为的方法却亟待发展. 传统

的方法, 如 X 射线衍射^[4]或电子显微镜技术^[5], 很难观测到水的信号; 传统核磁共振 (NMR)^[6]和介电光谱^[7]由于灵敏度受限需要宏观的样品量, 因而无法观测到纳米尺度的信号; 原子力显微镜^[8]、扫描隧道显微镜^[9]可以实现高空间分辨率的探测, 但需要超高真空或超低温环境等苛刻条件.

得益于金刚石中氮-空位 (NV) 色心^[10]在室温大气环境下的优越性质, 科研人员已经分别实现了纳米尺度的 NMR 探测^[11,12]、单分子的磁共振实验^[13,14]、纳米 NMR 化学位移以及 J 耦合的测量^[15]. 在之前的工作中^[16], 我们利用 NV 色心探测到纳米尺度冰晶中质子之间的磁偶极相互作用, 实验中还观测到液态水和固态冰中质子的 NMR 谱峰有着不同的展宽. 事实上纯水的扩散速率 ($D_{\text{water}} = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 较快, 而近表面浅 NV 色心由于

* 国家自然科学基金 (批准号: 81788101, 11722544, 91636217)、国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0306600, 2016YFA0502400)、中国科学院 (批准号: GJJSTD20170001, QYZDY-SSW-SLH004) 和量子通信与量子计算机重大项目安徽省引导性项目 (批准号: AHY050000) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kongxi@nju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: fzshi@ustc.edu.cn

探测范围比较小, 谱线信号受到扩散影响很大, 因此很难探测到液态自由水产生的信号. 为了能够探测到水中氢核信号, 对金刚石表面进行了三酸 (浓硫酸、浓硝酸、高氯酸 1:1:1 混合) 清洗及食人鱼洗液 (浓硫酸、双氧水 3:1 混合) 处理, 使得金刚石表面基团氧化为羟基, 具有亲水性, 水在金刚石表面会形成一个吸附层, 其扩散速度远低于非受限状态的纯水. 文献 [17] 在理论上研究了水在金刚石界面的行为, 预测即使在零度以上, 固态冰也有可能稳定地存在于金刚石表面. 金刚石中的 NV 色心系统很适合进行界面水的测量, 它作为一个快速无损的量子传感器, 可以非侵入性地探测纳米尺度的核磁信号, 不会干扰水中发生的物理和化学过程. 此外, 由于 NV 色心的零场劈裂值会随着温度的变化而改变 [18], 因此 NV 色心也可以作为一个温度传感器 [19,20], 直接探测温度的变化. 本文利用 NV 色心探测到金刚石表面纳米尺度水的 NMR 信号, 同时测量了不同温度下水分子核磁信号谱峰展宽和关联谱信号衰减时间, 并测量到了金刚石表面纳米区域水分子的固-液相变.

2 实验方法

NV 色心是金刚石中的一种点缺陷, 由一个替代碳原子的氮原子 (N) 以及紧邻的一个空位 (V) 组成. 作为一个原子尺度的点缺陷, 在室温大气下可以通过 532 nm 激光进行初始化和荧光读出, 因而能够非常方便地读取 NV 电子的自旋状态并进行精确定位. 此外, NV 色心具有非常好的相干性质, 在室温环境下相干时间可以达到 2.4 ms [21], 可以利用量子相干实现高灵敏度的磁场测量. 本文实验中使用的是一块 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 0.05\text{ mm}$ 的金刚石薄膜, 通过能量为 5 keV 的 $^{14}\text{N}^+$ 离子注入, 并在真空下 800 °C 退火得到近表面 NV 色心, 其平均深度在 6—7 nm. 实验装置如图 1 所示, 金刚石和石英玻璃片粘在一起, 并倒扣在共面波导上, 金刚石含有 NV 色心的这一面与共面波导近距离接触, 中间存在一个约 10 μm 的空隙. 在空隙及周围充满样品水, 并用石蜡滴在周围进行密封, 防止水蒸发. 两个半导体制冷器安装在与共面波导相连的铜制导热板上, 用于冷却整个样品, 可以将样品区域的温度降至零下 10 °C 以下, 整个区域处于氮气环境中进行保护.

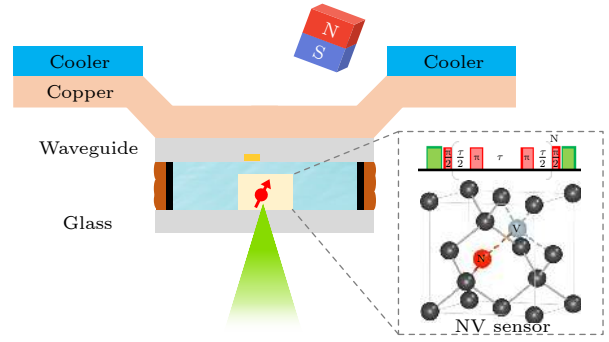


图 1 实验装置示意图. 从上到下分别为半导体制冷片、铜制导热板、共面波导、封装好的样品水、含有 NV 色心的金刚石薄膜、玻璃片, 插图为 NV 色心的结构和基本的动力学去耦序列

Fig. 1. Schematic of the experimental setup. From top to bottom are semiconductor cooler, copper plate, waveguide, sample water, diamond film with NV center and glass sheet. The inset shows the structure of the NV center and the dynamic decoupling pulse sequence.

NV 色心和水分子内氢核自旋系综相互作用的哈密顿量为

$$H_0 = H_{\text{NV}} + \mathbf{S} \cdot \sum_{m=1}^N \mathbf{A}_m \cdot \mathbf{I}_m + \gamma_{\text{H}} \mathbf{B} \cdot \sum_{m=1}^N \mathbf{I}_m + \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^{m-1} \mathbf{I}_m \cdot \mathbf{J}_{mn} \cdot \mathbf{I}_n, \quad (1)$$

其中, 第一项 $H_{\text{NV}} = D\mathbf{S}_z^2 + \gamma_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$ 是 NV 电子的哈密顿量, $D = 2.87\text{ GHz}$ 为 NV 电子自旋的零场劈裂值, 会随环境温度变化 [18], $\gamma_e = 2.803\text{ MHz/G}$ ($1\text{ G} = 10^{-4}\text{ T}$) 是 NV 电子自旋旋磁比. 第二项是 NV 和核自旋间的耦合项, \mathbf{A}_m 为 NV 电子自旋 \mathbf{S} 与核自旋 \mathbf{I}_m 的超精细耦合张量. 最后两项为核自旋的哈密顿量, 分别为塞曼项和核自旋间的相互作用项, $\gamma_{\text{H}} = 4.25\text{ kHz/G}$ 为氢核的旋磁比, \mathbf{J}_{mn} 为核自旋 \mathbf{I}_m 和 \mathbf{I}_n 之间的磁偶极相互作用张量.

为了检测水分子中质子的核磁信号, 采用了周期性动力学去耦方法和关联谱方法. 以动力学去耦序列为例, 序列如图 1 中插图所示, 首先利用 532 nm 激光将 NV 色心初始化到量子态 $|m_s = 0\rangle$ 上, 经过一个共振微波 $\pi/2$ 脉冲之后, NV 自旋态转变为叠加态 $(|m_s = 0\rangle + |m_s = -1\rangle)/\sqrt{2}$. 接下来, 一串周期性的 $2N$ 个微波 π 脉冲施加到 NV 色心电子自旋上, NV 电子自旋将在哈密顿量 (1) 的作用下演化并积累一定的相位, 通过另一个 $\pi/2$ 脉冲可以读出 NV 的自旋状态. 当 π 脉冲的扫频间隔 τ 等

于 $1/(2\omega_L)$ 时, NV 电子的相干会转移到核自旋上, 电子相干减少, 对应出现一个信号共振峰. 通过 $f = 1/(2\tau)$ 将频谱从时域转换为频域, 就可以得到核自旋的 NMR 频谱.

通过观测质子的 NMR 谱线展宽便可以区分水处于固态还是液态. 当水在金刚石表面处于液态时, 水分子快速运动, 其中水分子间的转动使得核自旋间的偶极相互作用被平均掉, 但是水分子的平动扩散会导致核自旋离开探测区域, 致使信号变弱, 谱线增宽. 扩散导致的谱线展宽^[22] 满足 $\omega_{\text{diffu}} = 6D_{\text{water}} [3/(4d)]^2$, 色心越浅, 探测灵敏度越高, 但是 ω_{diffu} 展宽越大. 以自由状态的纯水为例, 当 NV 深度为 6 nm 时, 探测区灵敏度达到了 2.2×10^{-22} L (含约 7000 个水分子), 但谱线展宽 $\omega_{\text{diffu}} = 187$ MHz, 这在本文的实验条件下是很难观测的. 不过由于金刚石的表面亲水效应, 界面水的扩散系数降低, 使得表面的吸附水层能被观测到, 如图 2(a) 所示. 当温度降低, 液态水结晶变成固体后, 水分子间不发生相对运动, 此时扩散作用消失, 之前由于分子快速运动而被削弱的核自旋磁偶极相互作用占主导, 其哈密顿量可写为

$$H = \sum_{\text{intra}} \delta (1 - 3 \cos^2 \theta_i) (3I_m^z I_n^z - \mathbf{I}_m \cdot \mathbf{I}_n) / 2,$$

其中 $\delta = 30.5$ kHz. 由于冰晶中存在多种方向的质子对, 这些质子对的叠加信号也会引起谱线增宽 ω_{dipole} , 但其影响要小于扩散, 如图 2(b) 所示. 此外核自旋的弛豫时间 T_2^* 和 NV 色心的相干时间 T_{NV}^2 (采用关联谱方法测量时为 NV 的自旋晶格弛豫时间 T_{NV}^1) 也会影响谱线的线宽, 但该影响要远小于分子扩散或磁偶极相互作用.

3 实验结果

采用周期性动力学去耦脉冲序列^[23] 得到质子自旋的 NMR 频谱如图 3(a) 所示. 实验中磁场为 42.2 mT, 对应的氢核共振峰位置为 1.8 MHz. 在不同温度下测量了水分子中质子的 NMR 谱, 当温度计显示温度为 11.1 °C 时, 水分子处于液态, 质子的 NMR 共振谱线宽为 53(9) kHz; 而温度降低到 -8.8 °C 时, 水分子凝结成固态冰, 其谱线展宽只有 33(5) kHz. 液态谱中的信号峰比固态谱中的有更大的展宽, 与传统 NMR 的结果相反 (文献^[16] 的补充材料给出了室温和 -20 °C 时水的 NMR 谱图, 线宽分别为 0.021 和 27 kHz). 传统 NMR 技术探测的是毫米尺度的质子极化信号, 液体扩散不影响信号的展宽; 而基于 NV 色心的纳米 NMR 技术探测的是纳米尺度的质子涨落信号, 扩散会导致 NMR 信号峰展宽的增加. 对于固态冰, 传统 NMR 和 NV 色心测量的 NMR 信号展宽都主要决定于水分子中氢核之间的磁偶极相互作用, 信号峰展宽都在 30 kHz 左右. 因此可通过测量氢核 NMR 共振峰展宽的不同来区分水分子处于液态还是固态.

NV 色心的自旋晶格弛豫时间 T_{NV}^1 要远大于的其相干时间 T_{NV}^2 , 利用关联谱测量方法^[24,25] 可以更明显地区分水分子中氢核处于液态还是固态环境, 如图 3(b) 所示. 该方法由两段动力学去耦序列夹杂着一段等待时间 t 组成, 第一段去耦序列用于产生 NV 色心与核自旋之间的关联, 接着核自旋在时间 t 内自由演化, 最后另一个去耦序列将核自旋状态进行关联读出, 实验中改变时间间隔 t 即可记录质子的关联演化. 对于近表面 NV 色心, 长时间激光照射会使得其性质变差, 为了减少实验时间, 本文采用欠采样方法并只探测了较短时间的关联谱信号, 统一用正弦指数二次衰减曲线对实验数据

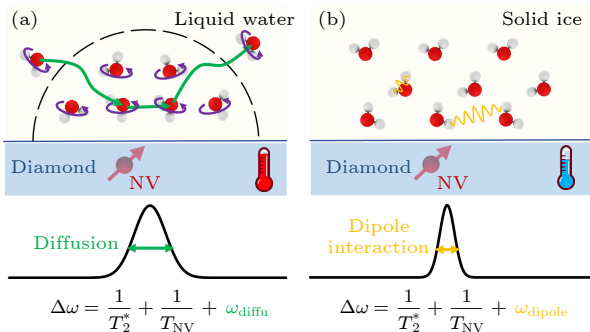


图 2 利用 NV 色心测量水分子的示意图, 该方法得到的氢核共振谱线展宽受限于核自旋的弛豫时间 T_2^* 、NV 色心的相干时间 T_{NV} 以及分子扩散或磁偶极相互作用 (a) 测量液态水示意图, 扩散会导致待测分子离开探测区域, 信号变弱, 谱线增宽; (b) 测量固态水示意图, 扩散作用消失, 核自旋间的偶极相互作用会引起谱线的展宽

Fig. 2. Schematic of measuring water molecules by NV center. The hydrogen NMR spectra line broadening obtained is limited by the relaxation time T_2^* of nuclear spins, the coherence time T_{NV} of NV center and the diffusion or magnetic dipole interactions: (a) Schematic of measurements of liquid water, where diffusion causes the signal molecule to leave detection region, weakening the signal amplitude and broadening the spectral line width; (b) schematic of measurements of solid water, where dipole interactions between the nuclear spins cause the broadening of the spectra.

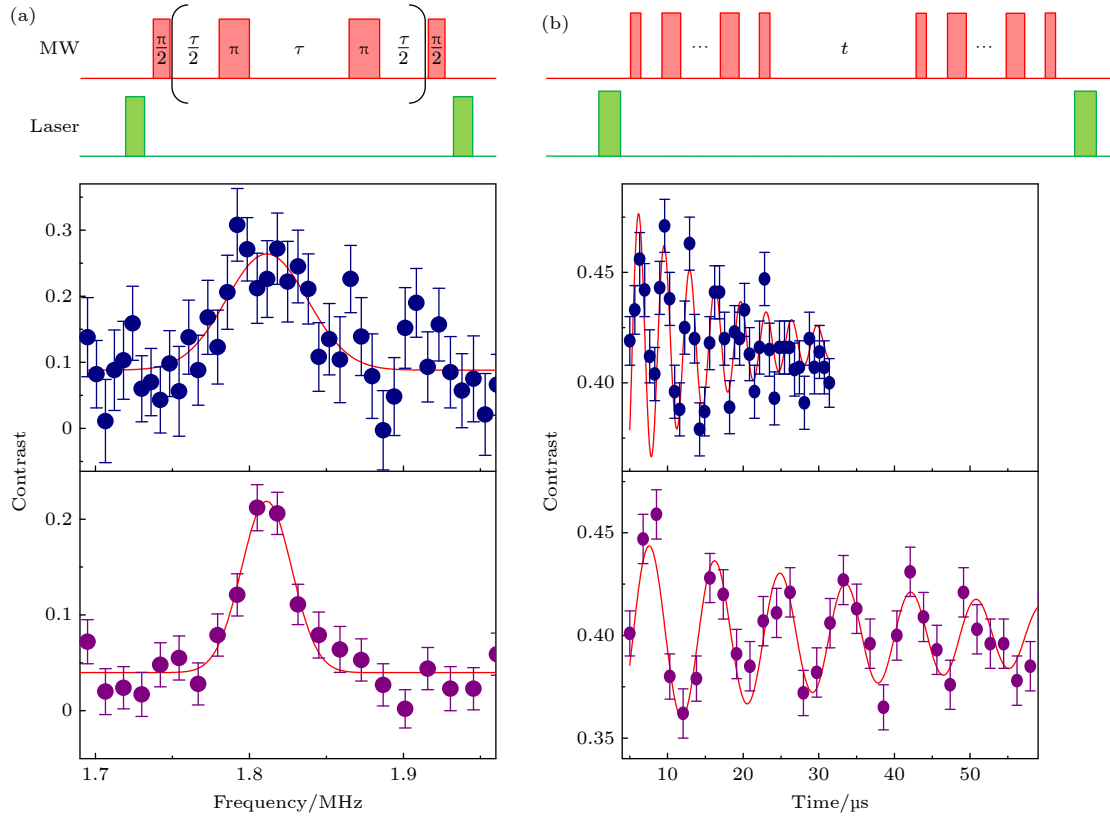


图3 固-液环境下水分子的NMR谱和关联谱信号 (a)上: 周期性动力学去耦脉冲序列; 中: ΔD 值为1.27 MHz (11.1 °C)的液态环境下水分子中质子的纳米NMR谱, 线宽为53(9) kHz; 下: ΔD 值为3.18 MHz (-8.8 °C)的固态环境下水分子中质子的纳米NMR谱, 线宽为33(5) kHz; (b)上: 关联谱脉冲序列; 中: ΔD 值为1.27 MHz的液态环境下水分子中质子的时域关联谱信号, 其衰减时间为12(3) μ s; 下: ΔD 值为3.18 MHz的固态环境下水分子中质子的时域关联谱信号, 其衰减时间为46(11) μ s

Fig. 3. NMR spectra and correlation spectroscopy signals of water molecules in a solid and liquid environment. (a) Top: periodic dynamic decoupling pulse sequence; middle: nano-NMR spectrum of protons in water molecules with a linewidth of 53(9) kHz in a liquid environment at ΔD value of 1.27 MHz (11.1 °C); bottom: nano-NMR spectrum of protons in water molecules with a linewidth of 33(5) kHz in a solid environment at ΔD value of 3.18 MHz (-8.8 °C); (b) top: correlation spectroscopy pulse sequence; middle: time-domain correlation spectroscopy signal of protons in water molecules with a decay time of 12(3) μ s in a liquid environment at ΔD value of 1.27 MHz; bottom: time-domain correlation spectroscopy signal of protons in water molecules with a decay time of 46(11) μ s in a liquid environment at ΔD value of 3.18 MHz.

拟合, 得到关联衰减时间. 实验中观测到温度为11.1 °C时, 质子关联演化的衰减时间为12(3) μ s; 而温度降低到-8.8 °C时, 该衰减时间为46(11) μ s. 当水分子处于液态时, 前面与NV色心产生关联的水分子在自由演化时间 t 内会扩散远离NV色心的探测区域, 而新进入探测区域的质子没有与NV产生关联, 导致NV探测到的质子演化衰减较快, 30 μ s时核自旋的关联谱信号就基本消失. 而当水分子变成固态后, 关联的质子几乎固定在NV色心的探测区域内, 其关联演化的时间延长, 在60 μ s时还有振荡. 事实上, 由于核自旋的耦合, 关联信号将出现明显的调制信号, 后面振幅还会变大, 可以用于解析固态冰的具体结构^[16].

NV色心的本征零场劈裂值 D 受温度影响, 可

以通过对其测量实现对温度的监测. 在外磁场的作用下, NV色心的电子能级发生塞曼劈裂, 当外磁场沿NV主轴时, 通过测量电子自旋态 $m_s = 0, -1$ 及 $m_s = 0, +1$ 之间的跃迁频率并取平均, 可得到该NV色心的零场劈裂值. 如图4所示, 当环境为室温(19 °C)条件时, 该色心 D 值约为2870.26 MHz; 利用半导体制冷器制冷, 可以将温度降低, 图4给出了温度计显示温度为11.1 °C时该色心的 D 值, 为2871.53 MHz, 其变化值 ΔD 为1.27 MHz. 不同的制冷功率下, NV色心零场劈裂的变化值 ΔD 与温度计显示温度之间的关系如图4(c)所示, ΔD 与温度在0 °C附近呈负相关的关系, 对应的 $dD/dT = -87(12)$ kHz/K. 值得注意的是, 不同的NV色心零场劈裂值对温度的响应可能不同, 在利用其对温

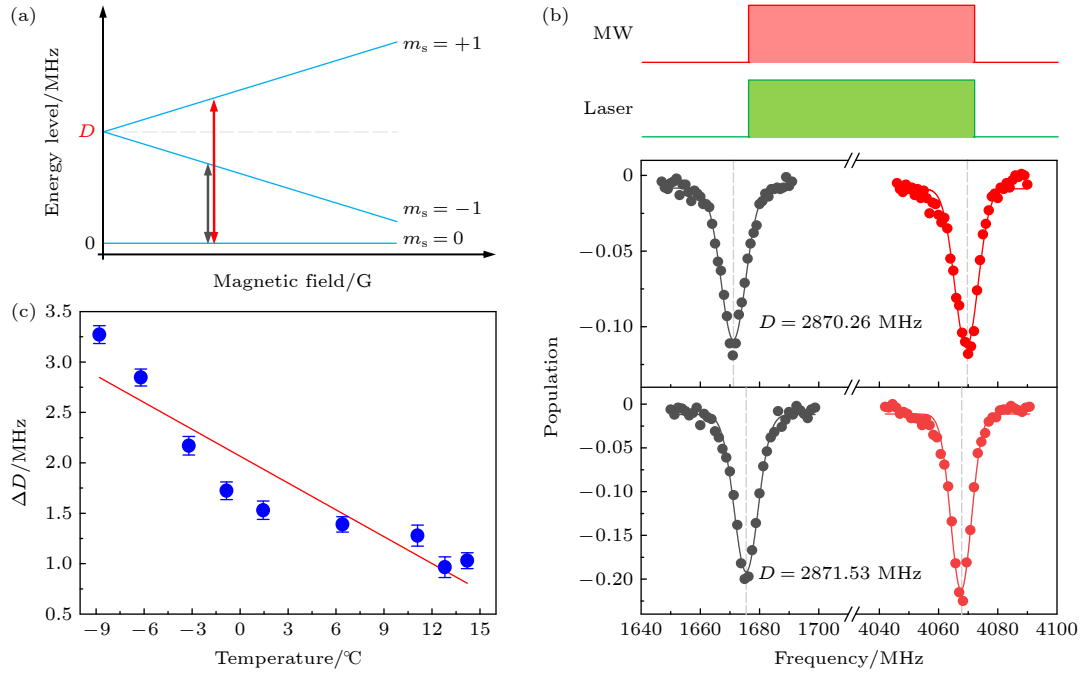


图 4 (a) NV 色心的基态能级的塞曼劈裂; (b) 利用 ODMR 共振波谱技术, 可以得到 NV 色心电子自旋态 $m_s = 0, -1$ 以及 $m_s = 0, +1$ 之间的跃迁频率, 进而测量出 D 值. 上、中、下图分别为连续波谱序列、室温 (19 °C) 和温度为 11.1 °C 时测量得到的共振波谱; (c) NV 色心零场劈裂变化值 ΔD 随温度的变化关系, 对应的 $dD/dT = -87(12)$ kHz/K

Fig. 4. (a) Zeeman splitting of the ground state energy level of the NV center. (b) Using ODMR spectroscopy technique, we can obtain the frequencies between electron spin states $m_s = 0, -1$ and $m_s = 0, +1$, then the zero splitting D is measured. From top to bottom are the sequence of ODMR spectroscopy, and two spectra at room temperature (19 °C) and low temperature (11.1 °C), respectively. (c) The variation of zero-field splitting variation ΔD as a function of temperature, with $dD/dT = -87(12)$ kHz/K.

度进监测前需要先进行标定. 后文中以 NV 色心的零场劈裂值的变化作为温度参考.

通过改变制冷器的制冷功率, 在不同温度下得到了氢核自旋的关联衰减时间与 NV 色心的零场劈裂变化值 ΔD 的关系, 如图 5 所示. 当 ΔD 低于 1.40 MHz 时, 质子信号的关联衰减时间普遍只有 20 μ s 左右; 而当 ΔD 大于 1.54 MHz 时, 该衰减时

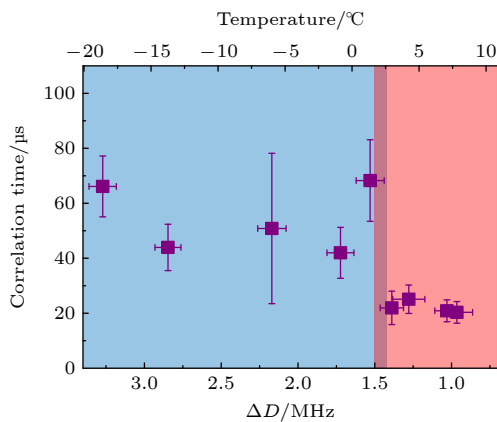


图 5 利用关联谱方法探测金刚石表面水分子的相变
Fig. 5. Phase transition of water on diamond surfaces using correlation spectroscopy method.

间在 50 μ s 左右, 中间存在一个很明显的固-液相变. 采用公式 $T = T_{\text{room}} + \frac{\Delta D}{dD/dT}$ 将其转化为衰减时间与温度的关系, 其中 T_{room} 为室温温度 (19 °C), $dD/dT = -87(12)$ kHz/K 为前面拟合得到的变化因子. 结果显示该相变点的温度略高于正常大气环境下的相变温度 (0 °C), 这可能与温度探头与 NV 样品附近温度存在偏差有关, dD/dT 的测量值不够精确; 当然也可能与水在金刚石表面的受限环境有关, 使得该相变点温度升高, 这还需进一步的研究来确认.

4 总结与展望

综上所述, 本文利用金刚石近表面 NV 色心同时实现了对温度的监测以及对金刚石表面纳米尺度区域水分子的 NMR 信号的测量, 观测到水分子信号在液态和固态环境中不同的动力学行为. 通过改变温度, 观测到纳米尺度水分子的固-液相变, 该相变点的温度要高于 0 °C. 当然, 实验中由于温度测量不够精确, 对相变点的测量可能存在一定的偏差, 这可以用更精确的测温方法进行矫正 [26]. 还可

以通过更高效的读出方法来提高探测灵敏度,如核辅助重复读出^[27]、自旋电荷态读出^[28]等,以实现更加快速准确的测量.基于NV色心的NMR技术还可以研究纳米尺度水或其他物质在受限环境下的动力学行为,如扩散、化学反应过程等,在生物、材料、化学等领域都具有重要的意义.此外,NV色心的能级也会受到电场、应力等多种环境因素的影响,通过观测NV的能级变化可以反推出这些物理量.本文方法提供了一套工具,可以在纳米尺度下同时观测多个物理量,研究它们之间的相关性,为揭示相关新的物理和物理现象提供一条新的道路.

感谢中国科学技术大学李志杰和沈梦泽同学的讨论.

参考文献

- [1] Guo J, Lü J T, Feng Y, Chen J, Peng J, Lin Z, Meng X, Wang Z, Li X Z, Wang E G, Jiang Y 2016 *Science* **352** 321
- [2] Wang H J, Xi X K, Kleinhammes A, Wu Y 2008 *Science* **322** 80
- [3] Algara-Siller G, Lehtinen O, Wang F C, Nair R R, Kaiser U, Wu H A, Geim A K, Grigorieva I V 2015 *Nature* **519** 443
- [4] Amann-Winkel K, Bellissent-Funel M C, Bove L E, Loerting T, Nilsson A, Paciaroni A, Schlesinger D, Skimmer L 2016 *Chem. Rev.* **116** 7570
- [5] Dubochet J, Lepault J, Freeman R, Berriman J A, Homo J C 1982 *J. Microsc.* **128** 219
- [6] Sotak C H 2004 *Neurochem. Int.* **45** 569
- [7] Marcus Y, Hefter G 2006 *Chem. Rev.* **106** 4585
- [8] Shiotari A, Sugimoto Y 2017 *Nat. Commun.* **8** 14313
- [9] Guo J, Bian K, Lin Z, Jiang Y 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 160901
- [10] Childress L, Dutt M V G, Taylor J M, Zibrov A S, Jelezko F, Wrachtrup J, Hemmer P R, Lukin M D 2006 *Science* **314** 281
- [11] Staudacher T, Shi F, Pezzagna S, Meijer J, Du J, Meriles C A, Reinhard F, Wrachtrup J 2013 *Science* **339** 561
- [12] Mamin H J, Kim M, Sherwood M H, Rettner C T, Ohno K, Awschalom D D, Rugar D 2013 *Science* **339** 557
- [13] Shi F, Zhang Q, Wang P, Sun H, Wang J, Rong X, Chen M, Ju C, Reinhard F, Chen H, Wrachtrup J, Wang J, Du J 2015 *Science* **347** 1135
- [14] Lovchinsky I, Sushkov A O, Urbach E, Leon N P d, Choi S, Greve K D, Evans R, Gertner R, Bersin E, Müller C, McGuinness L, Jelezko F, Walsworth R L, Park H, Lukin M D 2016 *Science* **351** 836
- [15] Aslam N, Pfender M, Neumann P, Reuter R, Zappe A, Fávoro de Oliveira F, Denisenko A, Sumiya H, Onoda S, Isoya J, Wrachtrup J 2017 *Science* **357** 67
- [16] Yang Z, Shi F, Wang P, Raatz N, Li R, Qin X, Meijer J, Duan C, Ju C, Kong X, Du J 2018 *Phys. Rev. B* **97** 205438
- [17] Wissner-Gross A D, Kaxiras E 2007 *Phys. Rev. E* **76** 020501
- [18] Acosta V M, Bauch E, Ledbetter M P, Waxman A, Bouchard L S, Budker D 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 070801
- [19] 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
- [20] Neumann P, Jakobi I, Dolde F, Burk C, Reuter R, Waldherr G, Honert J, Wolf T, Brunner A, Shim J H, Suter D, Sumiya H, Isoya J, Wrachtrup J 2013 *Nano Lett.* **13** 2738
- [21] Herbschleb E D, Kato H, Maruyama Y, Danjo T, Makino T, Yamasaki S, Ohki I, Hayashi K, Morishita H, Fujiwara M, Mizuochi N 2019 *Nat. Commun.* **10** 3766
- [22] McGuinness L P, Hall L T, Stacey A, Simpson D A, Hill C D, Cole J H, Ganesan K, Gibson B C, Prawer S, Mulvaney P, Jelezko F, Wrachtrup J, Scholten R E, Hollenberg L C L 2013 *New J. Phys.* **15** 073042
- [23] Taminiau T H, Wagenaar J J T, van der Sar T, Jelezko F, Dobrovitski V V, Hanson R 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 137602
- [24] Laraoui A, Dolde F, Burk C, Reinhard F, Wrachtrup J, Meriles C A 2013 *Nat. Commun.* **4** 1651
- [25] Staudacher T, Raatz N, Pezzagna S, Meijer J, Reinhard F, Meriles C A, Wrachtrup J 2015 *Nat. Commun.* **6** 8527
- [26] Wang N, Liu G Q, Leong W H, Zeng H, Feng X, Li S H, Dolde F, Fedder H, Wrachtrup J, Cui X D, Yang S, Li Q, Liu R B 2018 *Phys. Rev. X* **8** 011042
- [27] Neumann P, Beck J, Steiner M, Rempp F, Fedder H, Hemmer P R, Wrachtrup J, Jelezko F 2010 *Science* **329** 542
- [28] Shields B, Unterreithmeier Q, de Leon N, Park H, Lukin M 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 136402

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Phase transition observation of nanoscale water on diamond surface*

Yang Zhi-Ping¹⁾²⁾ Kong Xi^{3)†} Shi Fa-Zhan^{1)2)4)‡} Du Jiang-Feng¹⁾²⁾⁴⁾

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

2) (*CAS Key Laboratory of Microscale Magnetic Resonance, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

3) (*State Key Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

4) (*CAS Center for Excellence in Quantum Information and Quantum Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(Received 22 July 2021; revised manuscript received 17 August 2021)

Abstract

Water is one of the most important substances in the world. It is a crucial issue to study the dynamics of water molecules at interfaces or in the confined systems. In recent years, the emerging magnetic resonance technique based on nitrogen-vacancy (NV) center has allowed us to observe the nanoscale nuclear magnetic signal and temperature simultaneously. Here we succeed in measuring the nuclear magnetic resonance (NMR) signals of nanoscale solid and liquid water on diamond surface by NV center, and observing the solid-liquid phase transition of these nano-water by temperature control. This work demonstrates that the nano-NMR technique based on NV centers can probe the dynamics behavior of nanoscale materials effectively, providing a new way for studying the nanoscale confined systems.

Keywords: nitrogen-vacancy center, quantum sensing, nanoscale nuclear magnetic resonance, solid-liquid phase transitions of water

PACS: 76.70.Hb, 32.30.Dx, 85.35.Gv, 03.67.Ac

DOI: 10.7498/aps.71.20211348

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 81788101, 11722544, 91636217), the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2018YFA0306600, 2016YFA0502400), the Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. GJJSTD20170001, QYZDY-SSW-SLH004), and the Anhui Initiative in Quantum Information Technologies, China (Grant No. AHY050000).

† Corresponding author. E-mail: kongxi@nju.edu.cn

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



不同抗磁行为量子点发光在波导中的手性传输

史书姝 肖姗 许秀来

Chiral optical transport of quantum dots with different diamagnetic behaviors in a waveguide

Shi Shu-Shu Xiao Shan Xu Xiu-Lai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 067801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211858

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211858>

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

外尔超构材料里频率分离外尔点的数值设计

Numerical design of frequency-split Weyl points in Weyl metamaterial

物理学报. 2020, 69(15): 154204 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200195>

蜂窝状椭圆孔洞吸收器圆二色性研究

Circular dichroism of honeycomb-shaped elliptical hole absorber

物理学报. 2020, 69(20): 207101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200843>

ZrS₂量子点: 制备、结构及光学特性

ZrS₂ quantum dots: Preparation, structure, and optical properties

物理学报. 2019, 68(14): 148501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190680>

互易波导模式耦合理论

Reciprocal waveguide coupled mode theory

物理学报. 2020, 69(15): 154206 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200194>

含间隔层的增益导引-折射率反导引平面波导激光器中高阶模式抑制研究

Suppression of higher order modes in gain-guided index-antiguide planar waveguide laser

物理学报. 2018, 67(10): 104204 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180138>

手性声子晶体中拓扑声传输

Topological acoustic transports in chiral sonic crystals

物理学报. 2019, 68(22): 227802 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191007>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

不同抗磁行为量子点发光在波导中的手性传输*

史书姝¹⁾²⁾ 肖姗¹⁾²⁾ 许秀来^{1)2)3)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (中国科学院拓扑量子计算卓越创新中心, 中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

3) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2021年10月7日收到; 2021年11月9日收到修改稿)

近年来, 为了实现可拓展的集成化量子网络, 各种功能性量子器件的发展需求不断加深. 集成了单量子的条形波导可以作为单向传输的量子点光源, 在单光子二极管、晶体管和确定性量子门等器件中具有广泛的应用. 本文利用共聚焦显微系统, 在 4.2 K 低温下, 通过激发波导中心区域的量子点光源, 实现了圆极化光的分离, 并验证了波导中的自旋动量锁定效应. 在实验中实现了具有反常抗磁行为的量子点荧光的手性传输, 拓宽了波导单向传输的波长调控范围. 在保证波导单向传输性的同时, 实现了不同输出光子中心能量的正向、反向偏移. 本文为研究宽波段范围的手性量子器件奠定了基础, 拓展了波导在量子信息领域中的应用.

关键词: 抗磁, 量子点, 波导, 手性

PACS: 78.20.Ls, 84.40.Az, 85.35.Be

DOI: 10.7498/aps.71.20211858

1 引言

量子信息科学构建的蓝图为一系列前沿理论和技术提供了机遇与挑战^[1,2]. 为了提升量子网络中量子节点的性能, 需要开发能够同时处理量子态完整传输和高效读出的量子器件, 从而实现量子态与各类多功能量子器件的有效结合^[3,4]. 最近, 手性量子光学在量子信息领域中受到了广泛的关注^[5]. 利用自旋动量锁定效应, 可以在不同微纳结构(光纤^[6,7]、波导^[8,9]、谐振器^[10,11]等)中构建自旋-光子界面, 实现方向性依赖的传输与耦合, 从而为量子态的操控增加了一种新的自由度. 其中, 波导结构对光子的横向传播具有强束缚, 通过波导模式与光子偏振的耦合, 可以实现单向光子传输^[12]. 而在条形波导结构中, 光子定向传输的单向性已高达 0.95^[13]. 到目前为止, 波导已实现单向性的量子光

源^[14]、能量分束^[15]、通道转换^[16]等功能. 此外, 具有单向传输功能的波导可作为单光子光学二极管^[17,18]、晶体管^[19,20]和确定性量子门^[21,22]等的关键组成部分. 因此, 研究单向传输波导是实现量子光学网络的一条有探索价值的途径.

作为研究波导单向传输的常用发光中心, 量子点可以看作一个类二能级系统, 量子点中的电子空穴对复合时的发光具有单光子特性^[23,24]. 量子点相较于单个原子具有易于操控和集成的优点, 可以作为高效单光子源^[25–27]. 同时光子可以作为飞行量子比特的载体. 此外, 量子点中空穴与电子的自旋可以作为自旋量子比特参与固态量子信息处理^[28–30]. 因此, 量子点可以作为沟通两种量子比特的媒介^[31,32], 有望实现分布式计算^[33].

然而, 在波导单向传输的研究工作中, 通常随着磁场的增加, 光子的能量总是整体向高能方向偏移^[13–16], 限制了单向传输的能量范围. 在针对量子

* 国家重点研发计划(批准号: 2021YFA1400700)、国家自然科学基金(批准号: 62025507, 11934019, 11721404, 11874419)、广东省重点领域研发计划(批准号: 2018B03032900)和中国科学院战略性先导科技专项(批准号: XDB28000000)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xlxu@iphy.ac.cn

点的研究中, 磁场不仅可以调控量子点的发光能级 [34,35], 而且有研究小组观测到磁场下量子点荧光的反常抗磁现象 [36–38]. 反常抗磁行为的量子点具有出射光子能量向低能方向偏移的特征, 可以填补波导中定向光子传输的能量移动范围. 目前, 对波导中具有反常抗磁行为量子点光源的单向传输的研究还未见报道.

本文通过制备悬浮的条形波导, 在法拉第构型 (沿量子点生长方向) 磁场的调控下, 首次在同一波导器件中实现了具有不同抗磁行为的量子点的圆偏振光的单向传输. 实验研究了不同抗磁行为的量子点的单向传输, 通过对低温荧光光谱进行洛伦兹拟合, 得到正常和反常抗磁行为的量子点中激子的朗德因子分别为 $g_{\text{ex}1} = 2.57$ 与 $g_{\text{ex}2} = 1.26$, 抗磁系数分别为 $\gamma_1 = 5.83 \mu\text{eV}/\text{T}^2$ 与 $\gamma_2 = -3.43 \mu\text{eV}/\text{T}^2$, 相应的最高手性对比度分别达到 0.84 与 0.66. 在磁场的作用下同时实现了向高能与低能方向移动的量子点圆偏振光的定向输出, 扩展了波导器件的能量传输范围, 为实现功能更为丰富的手性量子器件提供了途径.

2 实验方法

利用分子束外延的方法, 在未掺杂的 GaAs 衬底上生长一层厚度为 $1 \mu\text{m}$ 的 AlGaAs 作为牺牲层. 接着在牺牲层上生长一层 150 nm 厚的 GaAs 薄膜, 单层自组装 InGaAs 量子点生长于 GaAs 薄膜中心. 通过电子束曝光技术将结构图案转移到使用正抗蚀剂 AR-P 6200 旋涂过的样品上, 再使用显影剂 AR 600-546 对电子束曝光区域进行显影. 定影后, 利用电感耦合等离子体蚀刻工艺将图案转移到 GaAs 薄膜上. 最后使用氢氟酸溶液去除暴露的 AlGaAs 牺牲层, 留下悬浮的条形波导.

我们将样品置在温度恒为 4.2 K 的共聚焦荧光显微系统中进行光学测试. 样品台两侧环绕的超导线圈可以提供高达 9 T 的法拉第构型磁场 (磁场方向与量子点生长方向平行). 量子点由波长为 532 nm 的连续激光器非共振激发. 通过光路调节, 激发光路用于激发量子点, 收集光路用于收集由光栅耦合器耦合出的量子点荧光光谱. 其中选用的显微物镜数值孔径为 0.8 . 收集到的荧光信号经过光纤耦合, 由分辨率为 $60 \mu\text{eV}$ 的光栅光谱仪进行探测.

3 结果与讨论

条形波导的材质为 GaAs, 折射率约为 3.46. 由于全反射, 光子被限制在波导中进行低损耗传输. 我们将波导设计成单模波导, 其设计参数详见文献 [16]. 虽然条形波导不具备手性的几何结构, 但波导中存在局域的圆偏振场分布, 自旋极化的量子点可以与这种场分布进行模式耦合, 实现量子点自旋与位置相关的单向光子发射. Coles 等 [13] 详细讨论了在无限长条形波导的电场分布, 即以波导横截面中心为零点, 位置分别向零点的正方向和负方向移动时, 电场分量表现出相反的相位. 具体而言, 场极化分布分别由零点处线性分布逐渐演变为左圆极化与右圆极化分布, 由此生成不对称的手性特征. 由于波导的手性行为与电场分布密切相关, 光子传输的手性度由量子点在波导中的位置主导决定, 圆极化光只有与电场相位匹配时才能形成有效耦合 [16]. 理论上, 在偏离条形波导中心的某些位置可以实现最佳手性传输. 此时, 波导内电场分布正好为左或右圆极化的状态, 在此放置相同极化方向的圆偏振光可以与波导内电场耦合, 而相反方向的圆偏振光受到抑制, 形成单向传输.

图 1(a) 展示了实验制备的条形波导的扫描电子显微镜图像 (scanning electron microscope, SEM). 条形波导尾端分别连接到左右两侧的光栅耦合器上. 波导中间包含一层 InGaAs 量子点, 以波导方向为 y 轴, 则量子点随机分布在波导中平行于波导的 xy 面. 图 1(a) 中右边的插图为波导横截面 (xz 面) 中量子点分布的示意图. 量子点能级能量较体材料更低, 光激发产生的电子与空穴弛豫到量子点中形成束缚态, 称为激子态. 在实验中, 激光激发波导中心区域的量子点时, 激子态产生的荧光会经过波导传输进入左右两个光栅耦合器. 光栅耦合器可以将平面内传输的光信号从竖直方向上输出, 以便于共聚焦显微系统的光谱收集. 图 1(b) 为量子点在法拉第构型的磁场下量子点激子态能级发生 Zeeman 分裂的示意图. 由于载流子能级不再简并, 量子点中电子与空穴对应的自旋态进行自发辐射跃迁后, 将产出两支极化相反的圆偏振光 (σ^+ , σ^-). 这样的一对左旋与右旋圆偏振光可以作为研究波导手性特征的量子光源.

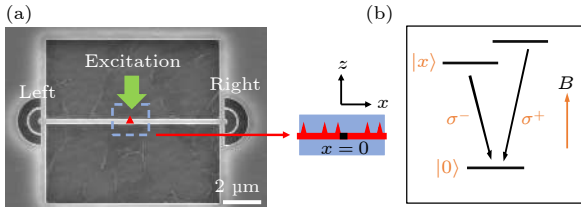


图1 条形波导的结构和量子点的能级示意图 (a) 条形波导的SEM图像, 实验中激光激发波导中心区域的量子点, 并从左右两侧光栅耦合器分别收集量子点的荧光; 右边的插图是波导中心区域横截面中量子点分布的示意图; (b) 量子点能级的Zeeman分裂示意图, Zeeman分裂导致了两支极化相反的圆偏振光 σ^- 和 σ^+ 的产生.

Fig. 1. Schematic diagram of the structure of the strip waveguide and the energy levels of a quantum dot (QD). (a) SEM image of a strip waveguide. In the experiment, the QDs in the central area of the waveguide were excited by the laser, and the photoluminescence (PL) spectra of the QDs were collected from the left and right grating couplers, respectively. Illustration on the right is the schematic diagram of QDs distributed in the central area of the cross section of the waveguide. (b) Zeeman splitting of the QD energy levels. Zeeman splitting results in two branches of circularly polarized light with opposite polarization σ^- and σ^+ .

量子点在磁场下的能级劈裂程度通常用朗德 g 因子来描述, Zeeman分裂的能量大小可写为 $\Delta E_{\text{Zeeman}} = g_{\text{ex}} \mu_B B$, 其中 B 为磁场强度, μ_B 为玻尔磁子. 则量子点激子态的朗德因子 g_{ex} 可记为 $g_{\text{ex}} = \frac{\Delta E_{\text{Zeeman}}}{\mu_B B} = \frac{E(\sigma^+) - E(\sigma^-)}{\mu_B B}$, 其中 $E(\sigma^+)$ 与 $E(\sigma^-)$ 分别表示在磁场作用下分开的 σ^+ 与 σ^- 中心能量. 除此之外, 法拉第构型磁场对量子点内部的电子与空穴的行为存在束缚作用, 在洛伦兹力的影响下电子与空穴将产生额外的回旋运动, 从而影响载流子复合发光的速率, 产生抗磁效应. 量子点激子态的抗磁大小与磁场强度的关系可表述为 $\Delta E_{\text{Energy shift}} = \gamma B^2$, 即为 $\gamma = \frac{\Delta E_{\text{Energy shift}}}{B^2} = \frac{E(\sigma^+) + E(\sigma^-)}{2B^2}$, 其中 $\Delta E_{\text{Energy shift}}$ 由 σ^+ 与 σ^- 的中心能量的平均值来定义, 用于描述其能量整体偏移的程度; B 代表磁场强度, γ 为抗磁系数. 磁场下, 量子点的抗磁效应通常表现为 σ^+ 与 σ^- 中心能量的平均值随磁场增强向高能方向偏移^[39–41]. 然而随着量子点研究的深入, 发现了 σ^+ 与 σ^- 中心能量的平均值随磁场增

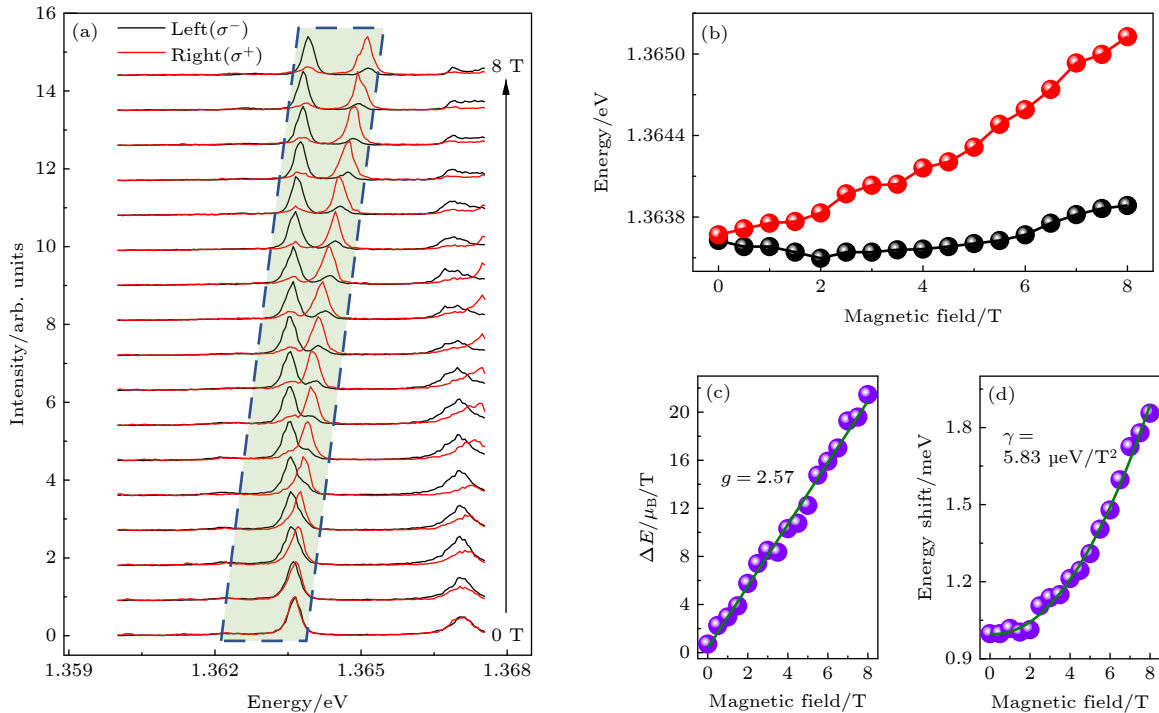


图2 正常抗磁行为量子点的手性传输实验结果 (a) 施加0—8 T的磁场, 从左右两侧光栅耦合器分别收集到的量子点激子态的圆极化荧光光谱; (b) 随磁场变化的荧光光谱的峰值; (c) 激子态的Zeeman分裂随磁场的变化和对应的 g 因子; (d) 激子态劈裂峰的能量平均值随磁场的变化和对应的抗磁系数.

Fig. 2. Experimental results of chiral transport of QDs with normal diamagnetic behavior: (a) Circularly polarized PL spectra of excitonic states of QDs collected from the left and right grating couplers by applying a magnetic field from 0 T to 8 T, respectively; (b) PL peak energies as a function of an applied magnetic field; (c) Zeeman splitting of the exciton state with a magnetic field and the corresponding g -factor; (d) average energy of the splitting peaks with a magnetic field and the corresponding diamagnetic coefficient.

强向低能方向移动的情况^[36–38]. 为表区分, 本文中 将这两种抗磁行为称为正常抗磁与反常抗磁.

拥有正常抗磁行为的量子点在波导中的手性 传输结果如图 2(a) 所示. 图中, 在波导中心区域的 量子点受激光激发后, 辐射出的荧光的中心能量向 高能方向发生偏移, 其中红色或黑色实线分别代表 从右侧或左侧光栅耦合器中收集到的量子点荧光 光谱, 外加磁场从 0 T 逐渐增强到 8 T, 测量步长 为 0.5 T. 相同磁场强度下左右两侧收集到的荧光 信号表现出明显的单向传输行为, 即手性现象. 在 强磁场下, 从左侧收集到的荧光信号 σ^- 正常传输 而 σ^+ 受到抑制, 反之亦然. 通过观察可以发现, 单 向传输与荧光峰位或量子点激子态的 Zeeman 分 裂程度无关. 通过洛伦兹拟合, 提取图 2(a) 中各个 峰值位置对应的中心能量, 结果如图 2(b) 所示, 其 中黑色表示 σ^- , 红色表示 σ^+ . 为了进一步得到朗 德因子, 将 σ^+ 与 σ^- 中心能量的差值进行线性拟合, 如图 2(c) 所示. 根据定义, 激子态 Zeeman 分裂程 度随磁场强度变化的斜率即为朗德因子, 其拟合结

果为朗德因子 $g_{\text{ex1}} = 2.57$. 图 2(d) 表示 σ^+ 与 σ^- 中 心能量的平均值随磁场的变化. 对其进行二次拟 合, 可得到抗磁系数 $\gamma_1 = 5.83 \mu\text{eV}/\text{T}^2$, 与文献 [42] 中自由激子的抗磁系数基本一致.

在同一根波导中, 实验观测到了表现为反常抗 磁的另一个量子点的单向传输现象, 如图 3(a) 所 示. 在相同的实验条件下, 施加 0–8 T 的磁场, 从 左右两侧光栅耦合器分别观测到量子点的发光能 量向低能方向偏移, 即产生了反常抗磁现象. 在 0 T 时, 图 3(a) 中含有 3 个量子点的荧光. 可以观 察到随着磁场的变化, 每个单峰的 Zeeman 分裂以 及抗磁行为均不相同. 绿色区域反映了其中 1 个 反常抗磁量子点在磁场下的发光光谱. 图 3(b) 为 洛伦兹拟合得到的 σ^+ 与 σ^- 的中心能量位置, 整体 趋势与图 2(b) 正好相反. 如图 3(c), 提取 σ^+ 与 σ^- 中心能量的差值, 经过线性拟合得到朗德因子 $g_{\text{ex2}} = 1.26$. 对于图 3(d), 提取 σ^+ 与 σ^- 中心能量的平均 值, 经二次拟合得到抗磁系数 $\gamma_2 = -3.43 \mu\text{eV}/\text{T}^2$, 符合文献 [38] 中反常抗磁激子的一般情形. 本文中

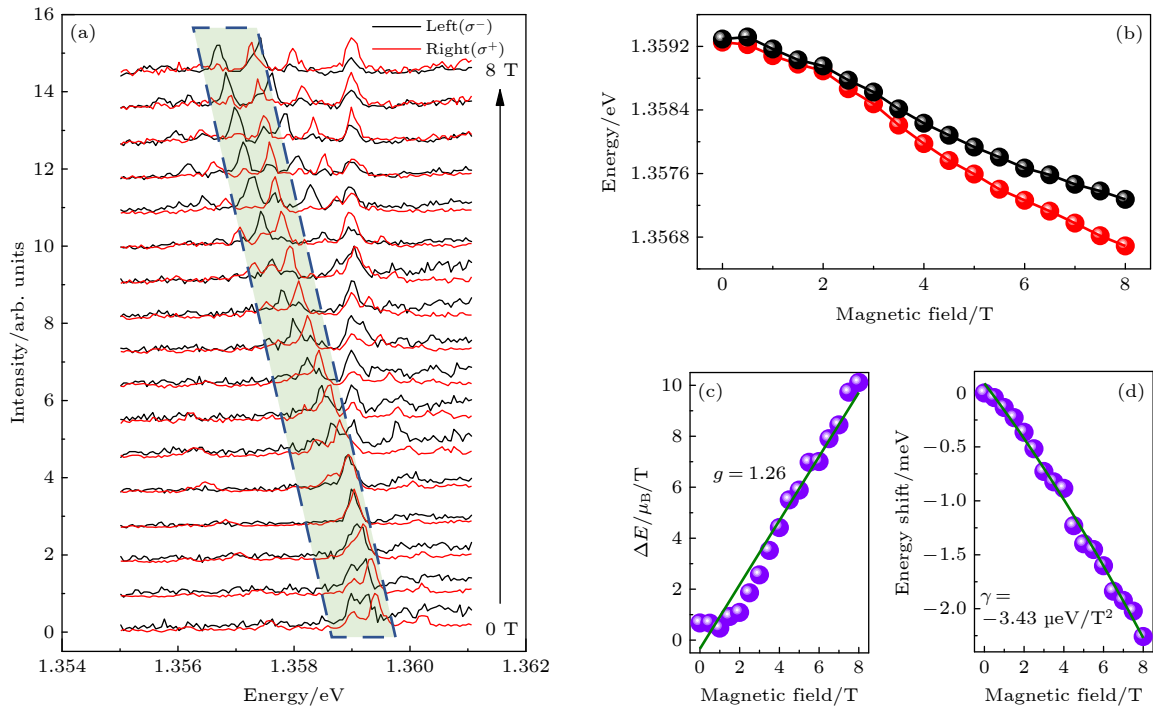


图 3 反常磁行为量子点的手性传输实验结果 (a) 施加 0–8 T 的磁场, 从左右两侧光栅耦合器分别收集到的量子点激子态的圆极化荧光光谱; (b) 随磁场变化的荧光光谱的峰值; (c) 激子态的 Zeeman 分裂随磁场的变化和对应的 g 因子; (d) 激子态劈裂峰的能量平均值随磁场的变化和对应的抗磁系数.

Fig. 3. Experimental results of chiral transport of QDs with anomalous diamagnetic behavior: (a) Circularly polarized PL spectra of excitonic states of QDs collected from the left and right grating couplers by applying a magnetic field from 0 T to 8 T, respectively; (b) PL peak energies as a function of an applied magnetic field; (c) Zeeman splitting of the exciton state with a magnetic field and the corresponding g -factor; (d) average energy of the splitting peaks with a magnetic field and the corresponding diamagnetic coefficient.

正常抗磁与反常抗磁现象来源于不同的两个量子点, 量子点之间具有形貌大小方面的制备差异, 这是造成不同的朗德因子以及抗磁系数的重要因素.

反常抗磁产生的原因在于带电激子中电子空穴对复合辐射出光子后, 量子点中仍残存电子, 此时电子运动不再受到初始状态下量子点中空穴的库仑束缚作用, 使得终态量子点中的电子波函数分布范围扩散, 从而在实验上表现为反常抗磁现象, 具有负的抗磁系数 [36,38]. 据此可知图 3(a) 中反常抗磁现象量子点激子态为带负电激子态. 反常抗磁现象一般发生在小尺寸量子点中 [36]. 由此, 在量子点的生长过程中对其半径进行调控, 可以实现对量子点的正常和反常抗磁行为的调控, 从而在波导中获得向低能方向和高能方向移动的量子点荧光的单向传输.

为了定量描述波导的手性性质, 即光子传输的单向性, 引入手性对比度 (contrast, C). 以计算 σ^+ 的单向性为例, 对圆极化荧光光谱中某磁场强度下的 σ^+ 进行洛伦兹拟合分别得到荧光信号的峰值强度 I_{σ^+} 与 I_{σ^-} , 代入手性对比度公式

$$C = \frac{I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}}{I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}},$$

进而得到 σ^+ 与 σ^- 分别与波导模式耦合后向左与向右传输的手性对比度. 图 4(a) 与图 4(b) 展示了正常抗磁行为与反常抗磁行为的量子点激子态的手性对比度随磁场强度的变化. 红色圆点表示从右侧光栅耦合器收集到的 σ^+ 相对于 σ^- 的手性对比度, 而黑色方块表示从左侧光栅耦合器收集到的 σ^- 相对于 σ^+ 的手性对比度. 抗磁与反常抗磁量子点在较强磁场下的手性对比度最高分别达到了 0.84 与 0.66.

需要强调的是, 由于在低磁场强度下单量子点产生的两个分裂峰未完全劈开, 重叠部分较大, 难以从圆极化荧光光谱中直接分辨出手性对比度. 因此统计手性对比度时仅对磁场强度在 2.5 T 以上的结果进行计算. 同一现象中 σ^+ 与 σ^- 手性对比度呈现的差异归因于两侧光栅耦合器的制备误差、量子点制备过程中产生的形貌不对称以及波导中的背向散射. 手性对比度结果与量子点正常抗磁与反常抗磁的行为无关. 两个量子点关于最佳手性位置的偏移距离不同, 导致具有正常抗磁行为的量子点与反常抗磁行为的量子点中 σ^+ 与 σ^- 的手性对比度产生较大差异.

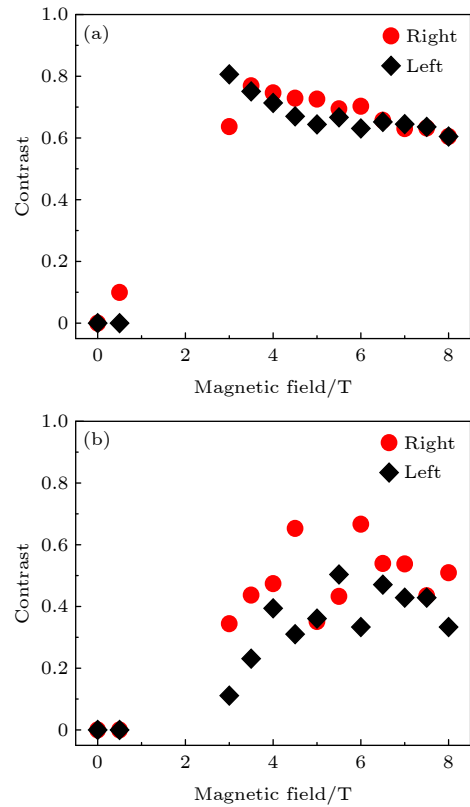


图 4 不同量子点的手性对比度 (a) 正常抗磁行为量子点的手性对比度随磁场的变化; (b) 反常抗磁行为量子点的手性对比度随磁场的变化.

Fig. 4. Chiral contrast for different QDs: (a) Variation of chiral contrast with a magnetic field for the QD with a normal diamagnetic behavior; (b) variation of chiral contrast with a magnetic field for the QD with an anomalous diamagnetic behavior.

4 结 论

本文实现了具有正常抗磁与反常抗磁现象的不同量子点中 σ^+ 与 σ^- 在同一个条形波导中的单向传输. 该结果表明 σ^+ 与 σ^- 的单向传输在磁场的作用下除高能方向外, 也能向低能方向进行偏移, 完善了波导器件的传输功能. 通过调节 0—8 T 的法拉第构型磁场, 观测到波导中量子点激子态的 Zeeman 分裂以及抗磁效应随磁场的变化, 并通过拟合得到了正常抗磁与反常抗磁条件下对应的朗德因子与抗磁系数. 分别计算了具有正常抗磁与反常抗磁现象的单量子点在单向传输过程中的手性对比度, 分析了较高磁场下手性对比度产生差异的原因. 本文首次聚焦具有反常抗磁现象量子点在波导中的单向传输, 为宽波段范围的手性量子器件的研究奠定了实验基础.

参考文献

- [1] Bennett C H, DiVincenzo D P 2000 *Nature* **404** 247
- [2] Monroe C 2002 *Nature* **416** 238
- [3] Northup T E, Blatt R 2014 *Nat. Photonics* **8** 356
- [4] Kues M, Reimer C, Roztocki P, Cortés L R, Sciara S, Wetzel B, Zhang Y, Cino A, Chu S T, Little B E, Moss D J, L Caspani, Azaña J, Morandotti R 2017 *Nature* **546** 622
- [5] Lodahl P, Mahmoodian S, Stobbe S, Rauschenbeutel A, Schneeweiss P, Volz J, Pichler H, Zoller P 2017 *Nature* **541** 473
- [6] Petersen J, Volz J, Rauschenbeutel A 2014 *Science* **346** 67
- [7] Mitsch R, Sayrin C, Albrecht B, Schneeweiss P, Rauschenbeutel A 2014 *Nat. Commun.* **5** 5713
- [8] Söllner I, Mahmoodian S, Hansen S L, Midolo L, Javadi A, Kiršanskė G, Pregolato T, El-Ella H, Lee E H, Song J D, Stobbe S, Lodahl P 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 775
- [9] Mehrabad M J, Foster A P, Dost R, Fox A M, Skolnick M S, Wilson L R 2020 *Optica* **7** 1690
- [10] Rodríguez-Fortuño F J, Barber-Sanz I, Puerto D, Griol A, Martínez A 2014 *ACS Photonics* **1** 762
- [11] Tang L, Tang J, Zhang W, Lu G, Zhang H, Zhang Y, Xia K, Xiao M 2019 *Phys. Rev. A* **99** 043833
- [12] Mahmoodian S, Prindal-Nielsen K, Söllner I, Søren S, Peter L 2017 *Opt. Mater. Express* **7** 43
- [13] Coles R, Price D, Dixon J, Royall B, Clarke E, Kok P, Skolnick M, Fox A M, Makhonin M 2016 *Nat. Commun.* **7** 11183
- [14] Barik S, Karasahin A, Flower C, Cai T, Miyake H, DeGottardi W, Hafezi M, Waks E 2018 *Science* **359** 666
- [15] Xiao S, Wu S Y, Xie X, Yang J N, Wei W Q, Shi S S, Song F L, Sun S B, Dang J C, Yang L L, Wang Y N, Zuo Z C, Wang T, Zhang J J, Xu X L 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 091106
- [16] Xiao S, Wu S Y, Xie X, Yang J N, Wei W Q, Shi S S, Song F L, Dang J C, Sun S B, Yang L L, Wang Y N, Yan S, Zuo Z C, Wang T, Zhang J J, Jin K J, Xu X L 2021 *Laser Photonics Rev.* **8** 2100009
- [17] Shen Y, Bradford M, Shen J T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 173902
- [18] Yan W B, Ni W Y, Zhang J, Zhang F Y, Fan H 2018 *Phys. Rev. A* **98** 043852
- [19] Javadi A, Söllner I, Arcari M, Hansen S L, Midolo L, Mahmoodian S, Kiršanskė G, Pregolato T, Lee E H, Song J D, Stobbe S, Lodahl P 2015 *Nat. Commun.* **6** 8655
- [20] Javadi A, Ding D P, Appel M H, Mahmoodian S, Löbl M C, Söllner I, Schott R, Papon C, Pregolato T, Stobbe S, Midolo L, Schröder T, Wiecek A D, Ludwig A, Warburton R, Lodahl P 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 398
- [21] Li T, Miranowicz A, Hu X, Xia K, Nori F 2018 *Phys. Rev. A* **97** 062318
- [22] Yan C H, Li Y, Yuan H, Wei L F 2018 *Phys. Rev. A* **97** 023821
- [23] Tang J, Xu X L 2018 *Chin. Phys. B* **27** 027804
- [24] Kiraz A, Atatüre M, Imamoglu A 2004 *Phys. Rev. A* **69** 032305
- [25] Xu X, Toft I, Phillips R T, Mar J, Hammura K, Williams D A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 061103
- [26] Sapienza L, Davanço M, Badolato A, Srinivasan K 2015 *Nat. Commun.* **6** 7833
- [27] Senellart P, Solomon G, White A 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 1026
- [28] Imamog A, Awschalom D D, Burkard G, DiVincenzo D P, Loss D, Sherwin M, Small A 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4204
- [29] Gao W B, Fallahi P, Togan E, Miguel-Sánchez J, Imamoglu A 2012 *Nature* **491** 426
- [30] Warburton R J 2013 *Nat. Mater.* **12** 483
- [31] Qian C J, Wu S Y, Song F L, Peng K, Xie X, Yang J N, Xiao S, Steer M J, Thayne I G, Tang C C, Zuo Z C, Jin K J, Gu C Z, Xu X L 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 213901
- [32] Qian C J, Xie X, Yang J N, Peng K, Wu S Y, Song F L, Sun S B, Dang J C, Yu Y, Steer M J, Thayne I G, Jin K J, Gu C Z, Xu X L 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 087401
- [33] Jun L, Qiong W, Le-Man K, Hao-Sheng Z 2010 *Chin. Phys. B* **19** 030313
- [34] Wu S Y, Peng K, Xie X, Yang J N, Xiao S, Song F L, Dang J N, Sun S B, Yang L L, Wang Y N, Shi S S, He J J, Zuo Z C, Xu X L 2020 *Phys. Rev. Appl.* **14** 014049
- [35] Cao S, Tang J, Gao Y N, Sun Y, Qiu K S, Zhao Y H, He M, Shi J A, Gu L, Williams D A, W D, Jin K J, Xu X L 2015 *Sci. Rep.* **5** 8041
- [36] Fu Y J, Lin S D, Tsai M F, Lin H, Lin C H, Chou H Y, Cheng S J, Chang W H 2010 *Phys. Rev. B* **81** 113307
- [37] Lin T C, Li L C, Lin S D, Suen Y W, Lee C P 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 013522
- [38] Cao S, Tang J, Sun Y, Peng K, Gao Y N, Zhao Y H, Qian C J, Sun S B, Ali H, Shao Y T, Wu S Y, Song F L, Williams D A, Sheng W D, Jin K J, Xu X L 2016 *Nano Res.* **9** 306
- [39] Bayer M, Walck S N, Reinecke T L, Forchel A 1998 *Phys. Rev. B* **57** 6584
- [40] Schulhauser C, Haft D, Warburton R J, Karrai K, Govorov A O, Kalameitsev A V, Chaplik A, Schoenfeld W, Garcia J M, Petroff P M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 193303
- [41] Glazov M M, Ivchenko E L, Krebs O, Kowalik K, Voisin P 2007 *Phys. Rev. B* **76** 193313
- [42] Tsai M F, Lin H, Lin C H, Lin S D, Wang S Y, Lo M C, Cheng S J, Lee M C, Chang W H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 267402

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Chiral optical transport of quantum dots with different diamagnetic behaviors in a waveguide*

Shi Shu-Shu¹⁾²⁾ Xiao Shan¹⁾²⁾ Xu Xiu-Lai^{1)2)3)†}

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*CAS Center for Excellence in Topological Quantum Computation and School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 7 October 2021; revised manuscript received 9 November 2021)

Abstract

In order to realize scalable and integrated quantum photonic networks, various functional devices are highly desired. Strip waveguides with unidirectional transmission function have a wide range of applications in devices such as single-photon diodes, transistors and deterministic quantum gate devices. In this work, the separation of circularly polarized light is achieved by exciting a quantum dot light source in a central region of a waveguide at a low temperature of 4.2 K by using a confocal microscope system. By applying a magnetic field with Faraday configuration (along with the quantum dot growth direction), the spin-momentum locking effect in the waveguide is verified. Both forward shift and reverse shift of different values of output photon energy are demonstrated to show the unidirectional transmission of the waveguide. The chiral transmission of quantum dot with anomalous diamagnetic behavior is achieved in experiment, leading to a wider range of wavelength tuning for chiral transmission in a single waveguide. This paper provides a basis for investigating the chiral quantum devices in a wide wavelength range and expands the applications of waveguides in the field of optical quantum information.

Keywords: diamagnetic, quantum dots, waveguide, chiral

PACS: 78.20.Ls, 84.40.Az, 85.35.Be

DOI: [10.7498/aps.71.20211858](https://doi.org/10.7498/aps.71.20211858)

* Project is supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2021YFA1400700), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62025507, 11934019, 11721404, 11874419), the Guangdong Provincial Key Area R&D Program, China (Grant No. 2018B03032900), and the Strategic Pioneer Science and Technology Special Project of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB28000000).

† Corresponding author. E-mail: xlxu@iphy.ac.cn



金纳米颗粒调控量子点激子自发辐射速率

李元和 卓志瑶 王健 黄君辉 李叔伦 倪海桥 牛智川 窦秀明 孙宝权

Controlling exciton spontaneous emission of quantum dots by Au nanoparticles

Li Yuan-He Zhuo Zhi-Yao Wang Jian Huang Jun-Hui Li Shu-Lun Ni Hai-Qiao Niu Zhi-Chuan
Dou Xiu-Ming Sun Bao-Quan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 067804 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211863

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211863>

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

基于有限元法的光子并矢格林函数重整化及其在自发辐射率和能级移动研究中的应用

Renormalization of photon dyadic Green function by finite element method and its applications in the study of spontaneous emission rate and energy level shift

物理学报. 2018, 67(19): 193102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180898>

表面增强光学力与光操纵研究进展

Advances in surface-enhanced optical forces and optical manipulations

物理学报. 2019, 68(14): 144101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190606>

ZrS₂量子点: 制备、结构及光学特性

ZrS₂ quantum dots: Preparation, structure, and optical properties

物理学报. 2019, 68(14): 148501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190680>

基于超强耦合量子点-纳米机械振子系统的全光学质量传感

All-optical mass sensing based on ultra-strong coupling quantum dot-nanomechanical resonator system

物理学报. 2019, 68(24): 246302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190607>

量子点操控的光子探测和圆偏振光子发射

Single photon detection and circular polarized emission manipulated with individual quantum dot

物理学报. 2018, 67(22): 227301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20182049>

低维半导体材料在非线性光学领域的研究进展

Research progress of low-dimensional semiconductor materials in field of nonlinear optics

物理学报. 2020, 69(18): 184211 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200206>

专题: 固态单量子体系的调控与应用

金纳米颗粒调控量子点激子自发辐射速率*

李元和¹⁾²⁾ 卓志瑶¹⁾²⁾ 王健¹⁾²⁾ 黄君辉¹⁾²⁾ 李叔伦¹⁾²⁾
倪海桥¹⁾²⁾ 牛智川¹⁾²⁾ 窠秀明^{1)2)†} 孙宝权^{1)2)‡}

1) (中国科学院半导体研究所, 超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

2) (中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

(2021年10月8日收到; 2021年11月1日收到修改稿)

将 InAs/GaAs 量子点样品薄膜置于覆盖有直径为 50 nm 的金 (Au) 纳米颗粒的硅衬底上, 可以调控量子点激子的自发辐射速率. 实验发现, 当量子点浸润层距离 Au 纳米颗粒表面 15—35 nm 时, 激子自发辐射速率受到抑制, 且距离为 19 nm 时抑制作用最大, 导致量子点激子的自发辐射速率减小到没有 Au 纳米颗粒时自发辐射速率的 10^{-3} . 基于经典的偶极辐射模型模拟计算的激子自发辐射速率与实验结果一致.

关键词: 量子点, 自发辐射速率, 金属纳米颗粒, 长寿命激子

PACS: 78.67.Hc, 73.20.Mf, 61.46.-w, 78.47.-p

DOI: 10.7498/aps.71.20211863

1 引言

半导体量子点 (QD) 由于结构上存在三维限制和类原子特性, 因而具有一系列独特的性质, 如量子点可作为理想的固态单光子源, 单光子源在量子密钥等量子信息方面有着重要的应用^[1,2]. 相关地, 如何调控单量子态的光学跃迁一直是该领域的重要研究方向. 基于 Fermi 黄金定律, 量子点激子的自发辐射速率正比于激子所处位置的电磁场的态密度^[3,4]. 由 Purcell 理论可知^[5], 改变激子所在位置的电磁场局域态密度 (LDOS), 可以改变量子点中激子的自发辐射速率, 进而可以调控半导体量子点自发辐射. LDOS 的改变可以基于激子的辐射场与散射场之间的相互干涉^[3,6]. 如置于平面镜附近的偶极子辐射, 其自发辐射速率会随着偶极子的取向和偶极子到平面镜的距离而改变. 如果平面镜的反射场与偶极子辐射场相位相同, 偶极子位置

的 LDOS 将会增加, 导致偶极子自发辐射速率增强. 若反射场与偶极子辐射场的相位相反, 则偶极子的自发辐射受到抑制. 这类实验首先于 1960 年由 Drexhage 等^[7]报道, 最近在二维半导体材料中也有类似的发现^[8,9]. 除了平面反射镜外, 实验和理论工作显示, 通过在发光偶极子附近放置金属腔可以调控偶极子自发辐射^[4,10–15], 而其中球形的金属纳米颗粒可以产生局域电场的增强效应^[14,16–18], 也受到了广泛的关注. 不过, 这些研究主要集中在如何利用金属局域场来提高量子点激子的发光效率^[19,20], 而对于抑制激子自发辐射的研究较少^[21,22]. 抑制激子的自发辐射, 即制备长寿命的激子态恰是激子的玻色-爱因斯坦凝聚研究中的必要条件^[23,24]. 本文在实验上使用金 (Au) 纳米颗粒抑制 InAs/GaAs 量子点浸润层 (WL) 激子的自发辐射速率, 从而导致长寿命的浸润层激子被量子点俘获, 在量子点中观察到长寿命激子的延迟发光现象.

本文首先从偶极子辐射的经典模型出发, 将

* 国家自然科学基金 (批准号: 61827823, 11974342) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xmdou@semi.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: bqsun@semi.ac.cn

Au 纳米颗粒看作在量子点浸润层激子辐射场作用下极化产生的电偶极子, 计算了 Au 纳米颗粒偶极辐射场对量子点浸润层激子偶极辐射的影响, 得到了量子点浸润层激子的自发辐射速率公式. 实验上将量子点薄膜样品放置在覆盖有 Au 纳米颗粒膜的硅片上, 测量量子点样品的荧光 (PL) 和时间分辨荧光 (TRPL) 光谱, 得到在 Au 纳米颗粒作用下, 量子点激子自发辐射速率随 GaAs 间隔层厚度的变化. 我们发现偶极子辐射的经典模型可以很好地解释实验结果.

2 理论

量子点激子复合速率可以写成^[25]

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 + \frac{6\pi\epsilon_0\epsilon_s}{d_0^2} \text{Im} \frac{\mathbf{d}_0 \cdot \mathbf{E}^{(R)}(\mathbf{r}')}{k^3}, \quad (1)$$

式中, γ 和 γ_0 分别表示有和没有 Au 纳米颗粒时的量子点薄膜样品激子的自发辐射速率, \mathbf{d}_0 是激子偶极矩, $\mathbf{E}^{(R)}(\mathbf{r}')$ 表示 Au 纳米颗粒在激子位置处的散射电场, \mathbf{r}' 表示激子在空间中的位置, k 是激子在 GaAs 介质中发光的波数, ϵ_s 表示激子所处介质的介电常数. 在本实验中介质为 GaAs, $\epsilon_s = 13.4$. 从方程 (1) 知, 计算激子的辐射速率主要需要金属颗粒的散射电场. 一般情况下, 金属颗粒的散射电场需要求解麦克斯韦方程组得到. 而对于本文讨论的实验条件, 金属纳米颗粒的半径 (25 nm) 和激子距离纳米颗粒表面的距离 (几十纳米) 均远小于激子的荧光波长, 因此可以忽略电场的推迟效应. 将金属纳米颗粒视作在激子辐射场下极化的偶极子, 且等效偶极子位于金属球球心, 由此再求金属纳米颗粒偶极子在激子处的散射电场 $\mathbf{E}^{(R)}(\mathbf{r}')$. 由方程 (1) 计算激子辐射速率的变化.

已知激子 (电偶极子) 的辐射场 \mathbf{E}_0 可以写成^[26]

$$\mathbf{E}_0 = \frac{k^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s} \mathbf{d}_0 \left[\frac{1}{kr} + \frac{i}{(kr)^2} - \frac{1}{(kr)^3} \right] \mathbf{e}^{ikr}. \quad (2)$$

在激子辐射场的影响下, 金属纳米颗粒将被极化, 其中极化率 $\alpha(\omega)$ 和准静态极化率 $\alpha_0(\omega)$ 写成^[17]

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega)}{1 - \frac{ik^3\alpha_0(\omega)}{6\pi}}, \quad \alpha_0(\omega) = 4\pi R^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_s}{\epsilon_m + 2\epsilon_s}, \quad (3)$$

式中, ϵ_m 表示 Au 纳米颗粒的介电常数. 对于激子发光波长 $\lambda = 870 \text{ nm}$, 对应 $\epsilon_m = -34.53 + i2.47$.

由此, 金属偶极子的有效偶极矩 \mathbf{P} 为

$$\mathbf{P} = \epsilon_0\epsilon_s\alpha(\omega) \mathbf{E}_0. \quad (4)$$

以金属纳米颗粒的有效偶极矩代替激子偶极矩 \mathbf{d}_0 , 得到单个金属纳米颗粒的散射电场 $\mathbf{E}_0^{(R)}$, 表示为

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_0^{(R)} &= \frac{k^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s} \mathbf{P} \left[\frac{1}{kr} + \frac{i}{(kr)^2} - \frac{1}{(kr)^3} \right] \mathbf{e}^{ikr} \\ &= \frac{k^6\alpha(\omega)}{16\pi^2\epsilon_0\epsilon_s} \mathbf{d}_0 \left[\frac{1}{(kr)^2} + \frac{2i}{(kr)^3} - \frac{3}{(kr)^4} \right. \\ &\quad \left. - \frac{2i}{(kr)^5} + \frac{1}{(kr)^6} \right] \mathbf{e}^{i2kr}. \end{aligned} \quad (5)$$

考虑到当量子点激子附近存在许多 Au 纳米颗粒时, 每个纳米颗粒都对散射电场有一定的贡献. 假设每个 Au 颗粒产生的散射电场的相位相同, 此时总散射电场是单个颗粒散射电场的求和, 即

$$\mathbf{E}^{(R)} = N \mathbf{E}_0^{(R)}, \quad (6)$$

式中 N 表示等效的金属颗粒数目. 将 (5) 式、(6) 式代入 (1) 式, 得到在金属颗粒影响下, 激子的自发辐射速率为

$$\begin{aligned} \frac{\gamma}{\gamma_0} &= 1 + \frac{3k^3N}{8\pi} \text{Im} \left\{ \alpha(\omega) \left[\frac{1}{(kr)^2} + \frac{2i}{(kr)^3} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{3}{(kr)^4} - \frac{2i}{(kr)^5} + \frac{1}{(kr)^6} \right] \mathbf{e}^{i2kr} \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

为了能够将理论计算得到的激子自发辐射速率与实验结果比对, 需要测量在 Au 纳米颗粒的影响下, 量子点激子的自发辐射的实验数据. 我们在实验中发现, TRPL 曲线并不是按照单自然指数的规律衰减 (见图 2 测量的 TRPL 曲线), 而是满足之前推导的类扩展指数函数 $I(t)$ ^[27],

$$I(t) = At^{\beta-1} e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta}, \quad (8)$$

式中 β 和 τ 为拟合参数. 由此得到量子点激子的平均寿命:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^\infty tI(t) dt}{\int_0^\infty I(t) dt} = \tau \Gamma\left(\frac{1}{\beta} + 1\right), \quad (9)$$

式中 Γ 表示 Gamma 函数. 自由空间中的激子的自发辐射速率 γ_0 近似可取为 1 ns^{-1} , 因此理论上计算的激子自发辐射速率 γ/γ_0 可以与实验值计算得到的 $1/\langle \tau \rangle$ 进行比较.

3 实验

实验中首先通过分子束外延 (MBE) 在 (001) 半绝缘 GaAs 衬底上生长低密度 InAs/GaAs 量子点样品. 样品生长过程的详细信息参见文献 [28]. 外延生长的 InAs/GaAs 量子点样品结构示意图如图 1(a). 样品包含 300 nm GaAs 缓冲层、100 nm AlAs 牺牲层、 D 厚度的 GaAs 层 (对于不同的量子点样品, D 分别为 10, 15, 19, 25, 35 nm)、约一个原子层厚度的 InAs 浸润层、InAs 量子点层和 100 nm 的 GaAs 盖层.

采用氢氟酸 (HF) 选择蚀刻掉 AlAs 牺牲层, 将含有量子点的厚度 $(100 + D)$ nm 的 GaAs 薄膜与 GaAs 衬底分离, 然后将量子点薄膜样品转移到覆盖有直径为 50 nm 的 Au 纳米颗粒的 Si 衬底上. 在此之前, Si 衬底首先需要用丙酮、乙醇和去离子水清洗, 再将 1 g/mL 的 Au 纳米颗粒水溶液 (购自北京中科雷鸣科技有限公司) 稀释成 0.2 g/mL, 并用针管将溶液滴在 Si 衬底上. 衬底上的 Au 纳米颗粒分布通过扫描电子显微镜 (Nova Nano SEM 650) 观察并测量. 含有 Au 纳米颗粒的量子点薄膜样品示意图如图 1(b) 所示.

量子点的 PL 和 TRPL 光谱的测量温度为 5 K. 激发光源为 640 nm 脉冲半导体激光器, 激光脉冲宽度为 40 ps. 共聚焦显微镜物镜 (NA: 0.45) 用于将直径约 2 μm 的光斑聚焦在样品上. PL 光谱信号由同一个显微物镜提取, 经过焦距 0.5 m 的单色仪色散并由 Si-CCD 测量. TRPL 光谱采用时间相关单光子计数 (TCSPC) 设备测量. 为了能够得到准确的实验结果, 除了 $D = 10$ nm 的量子点样品的光谱是在 20 MHz 脉冲重复频率和饱和激发功

率 63 μW 下测量, 其他间隔层厚度的量子点样品发光都是在 1 MHz 脉冲重复频率和 0.32 μW 饱和激发功率下测量.

4 实验结果与分析

图 1(c) 为扫描电子显微镜下观察到的 Au 纳米颗粒. 可以看到, 衬底上 Au 颗粒以数个为一组团聚在一起, 颗粒的大小均匀性较好, 形状大致为球形.

图 2(a), (c), (e), (g) 和 (i) 表示量子点薄膜样品放置在 Au 纳米颗粒上后测量得到的 PL 光谱, 对应的 GaAs 层厚度 D 分别为 10, 15, 19, 25 和 35 nm. 从 PL 光谱图可以看出, 宽的 PL 发光峰对应量子点浸润层的发光峰, PL 峰值在 870 nm. 非常窄的一些 PL 发光线对应单量子点的发光, 自组织量子点的尺寸涨落会造成量子点的发光峰位不同, 因此这些发光线随机的分布在浸润层发光峰的低能一侧. 在饱和激发功率下, 不同 GaAs 层厚度 D 的 PL 光谱强度不同. 与厚度 $D = 10$ nm 的量子点样品相比, 其他 GaAs 层厚度 D 的量子点 PL 荧光峰强度都有明显的增加, 特别是厚度 $D = 19$ nm 的 PL 荧光峰的强度最强, 此时对应的浸润层 PL 荧光峰值的强度是最弱的.

与量子点 PL 光谱相对应, 图 2(b), (d), (f), (h) 和 (j) 显示对应量子点样品的 TRPL 光谱. 这些 TRPL 光谱对应图 2(a), (c), (e), (g) 和 (i) 标识出的量子点发光线. 可以看出, 当 GaAs 厚度 $D = 15, 19, 25$ 和 35 nm 时, TRPL 曲线具有较长的荧光寿命, 可以看出 TRPL 曲线不能用单自然指数来拟合. 但可以用 (8) 式来拟合实验曲线, 由此得到拟合参数 β 和 τ , 进而由 (9) 式计算量子点激子

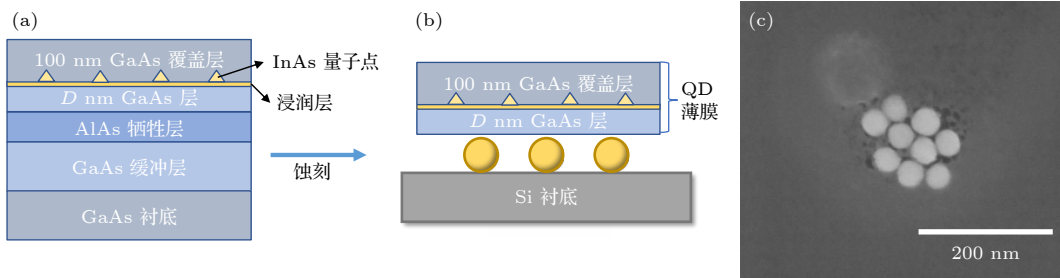


图 1 (a) MBE 外延生长的 InAs/GaAs 量子点样品结构示意图; (b) 刻蚀剥离后量子点薄膜样品放置于 Au 纳米颗粒上的示意图; (c) 扫描电子显微镜下 Au 纳米颗粒照片

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the MBE epitaxial growth of InAs/GaAs quantum dot sample structure; (b) schematic diagram of the quantum dot film placed on Au nanoparticles; (c) Au nanoparticle photograph taken by a scanning electron microscope.

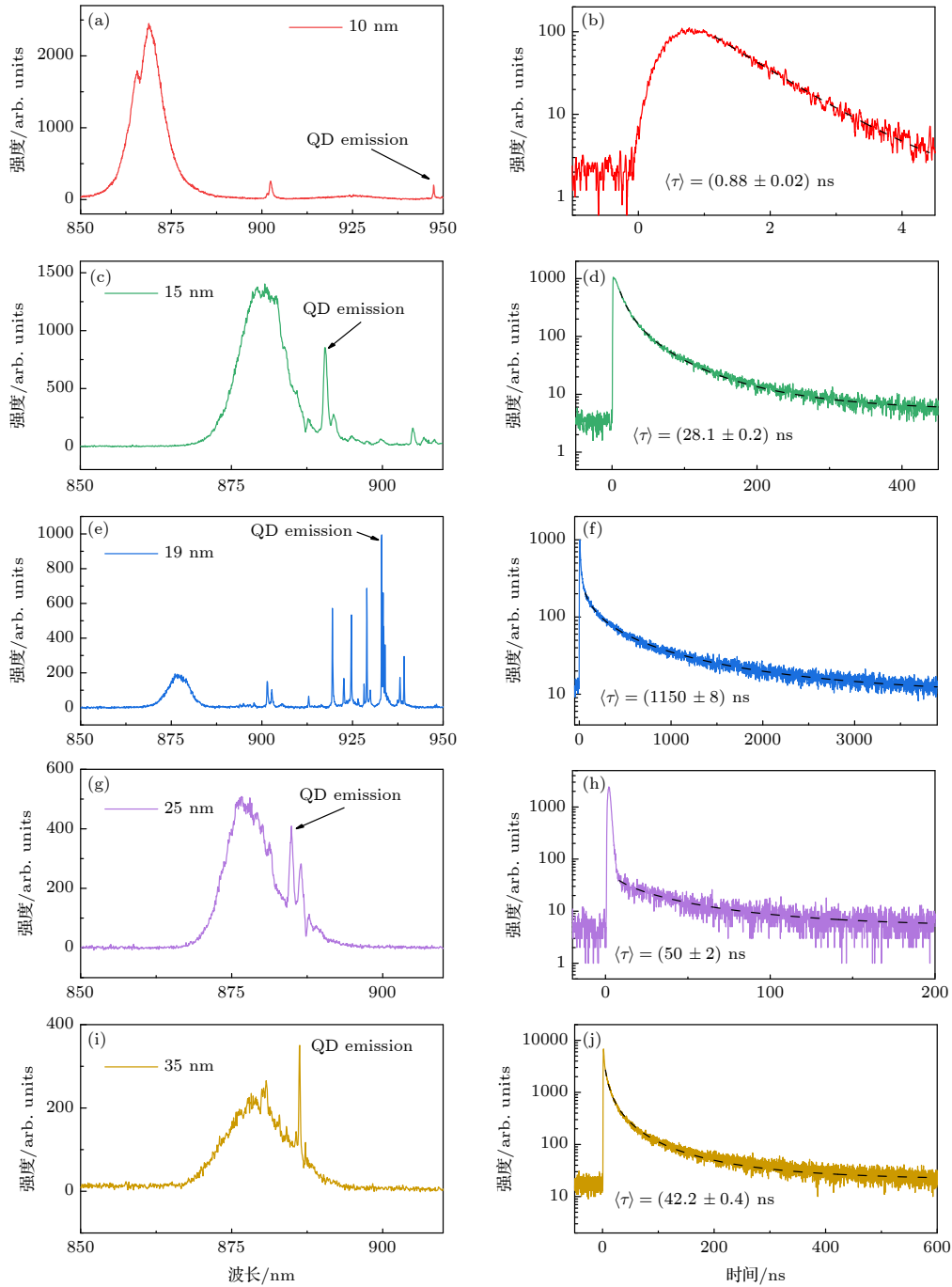


图 2 Au 纳米颗粒作用下, 不同 GaAs 间隔层厚度量子点样品的 PL 和 TRPL 光谱图 (a), (c), (e), (g), (i) 分别对应 GaAs 层厚度 $D = 10, 15, 19, 25, 35$ nm 的量子点样品 PL 谱线; 图中以“QD emission”标识出了用于后续 TRPL 谱线测量的量子点发光峰, 其中 GaAs 层厚度 $D = 19$ nm 的量子点样品存在多个量子点的发光峰, 其中强度最大的发光峰用于 TRPL 谱线的测量. (b), (d), (f), (h), (j) 分别对应 GaAs 层厚度 $D = 10, 15, 19, 25, 35$ nm 的量子点样品的 TRPL 谱线, 黑色虚线为 (8) 式的拟合结果, 由此得到不同 D 值量子点发光的寿命. 其中 $D = 10$ nm 的量子点样品 PL 和 TRPL 是在 20 MHz 重复频率和饱和激发功率下测量, 其他量子点样品 PL 和 TRPL 是在 1 MHz 重复频率和饱和激发功率下测量

Fig. 2. PL and TRPL spectra of quantum dot samples with different GaAs spacer thickness under the influence of Au nanoparticles. (a), (c), (e), (g) and (i) are the PL spectra of QDs with GaAs layer thicknesses of $D = 10, 15, 19, 25$ and 35 nm, respectively. In figures, the “QD emissions” are used for further TRPL measurements. The QD sample with GaAs thickness D of 19 nm shows several emission lines, where the “QD emission” with a big emission intensity is selected for TRPL measurement. (b), (d), (f), (h) and (j) are the TRPL spectra of QDs with GaAs layer thicknesses of $D = 10, 15, 19, 25$ and 35 nm, respectively. The black dashed lines are the fitting results by using Eq. (8) and the obtained lifetimes are shown in the corresponding graphs. The PL and TRPL of QD samples with $D = 10$ nm were measured at a repetition frequency of 20 MHz and saturation excitation power, and the PL and TRPL of other QD samples were measured at a repetition frequency of 1 MHz and saturation excitation power.

的寿命. 对应 GaAs 间隔层厚度 $D = 10, 15, 19, 25, 35$ nm 时, 激子的平均寿命 $\langle \tau \rangle = (0.88 \pm 0.02), (28.1 \pm 0.2), (1150 \pm 8), (50 \pm 2), (42.2 \pm 0.4)$ ns. 寿命的倒数 $1/\langle \tau \rangle$ 对应量子点激子的自发辐射速率, 自发辐射速率作为 GaAs 层厚度 D 的函数显示在图 3 中, 实验数据点以空心圆表示. 根据 (7) 式, 考虑到具体 Au 纳米颗粒的尺度和 Au 的介电常数, 当取等效的金属颗粒数目 $N = 2.601$ 时, 计算曲线很好地描述激子的自发辐射速率, 如图 3 中实线所示.

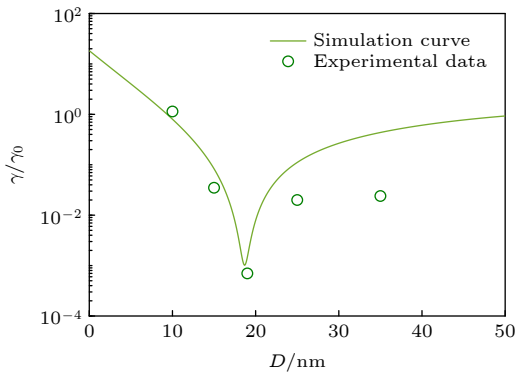


图 3 在 Au 纳米颗粒影响下, 量子点激子自发辐射速率随 GaAs 间隔层厚度 D 的变化. 其中曲线为理论模拟计算结果, 空心圆为实验数据

Fig. 3. Spontaneous emission rate of QD excitons as a function of a thickness D of the GaAs spacer layer under the influence of Au nanoparticles. The solid curve is the theoretical calculation result, and the open circles are the experimental data.

由图 3 可知, 在 Au 纳米颗粒的影响下, 当量子点激子离 Au 纳米颗粒表面距离 $D = 15\text{--}35$ nm 时, 量子点浸润层激子的自发辐射速率相对于没有 Au 纳米颗粒时的情况而言被抑制, 而且这种抑制效应在距离 $D = 19$ nm 时为最大, 此时激子的自发辐射速率为没有 Au 纳米颗粒时量子点样品的 $\sim 1/10^3$.

在量子点 TRPL 曲线中, 观察到长寿命量子点激子的发光机制是由于在量子点浸润层中存在长寿命的激子. 这些长寿命的激子只能通过扩散而被附近的量子点俘获而在量子点内复合发光, 导致在量子点中观察到的长寿命荧光. 这也说明为什么长寿命激子的 TRPL 曲线不能用单自然指数拟合, 而可以用类扩展指数函数来描述^[27]. 而且, 作为 GaAs 间隔层 D 的函数, 实验值与理论模拟计算符合得很好, 进一步证实了长寿命量子点激子的发光

来自量子点浸润层中存在长寿命的激子态. 因此, 总结图 2 和图 3 的实验结果, 以及实验与理论模拟计算的比较结果, 实验观察到的量子点长寿命激子发光的物理机制为: 在初始 ($t \sim 0$) 脉冲激光的激发下, 量子点和浸润层中均有初始激子占据, 量子点基态只能有单激子或双激子占据, 其激子寿命 ~ 1 ns, TRPL 曲线可用单自然指数拟合, 与是否存在 Au 纳米颗粒无关^[21,27]. 但浸润层为二维体系, 具有很大的态密度, 可允许大量的激子占据. 理论分析显示, 当存在 Au 纳米颗粒时, 颗粒会散射激子的辐射场, 由此产生的散射场会反作用于浸润层中的发光激子, 由于散射场的相位与激子辐射场的相位相反, 降低了偶极子所在处的 LDOS, 使得浸润层中的激子自发复合受到抑制, 特别是当 GaAs 间隔层 $D \sim 19$ nm 时. 浸润层中的长寿命激子逐渐地被附近的量子点俘获而在量子点中复合发光. 这也体现在相同的饱和激发功率下, 浸润层的 PL 发光强度比没有 Au 纳米颗粒时降低了. 而对应量子点的 PL 荧光强度增加了 (如图 2(e) 所示).

5 结论

采用 MBE 外延生长 InAs/GaAs 量子点样品, 使用 HF 剥离外延生长的量子点样品, 得到含有量子点的薄膜样品, 并将量子点薄膜转移到覆盖有 Au 纳米颗粒的硅片上. 改变量子点浸润层离 Au 纳米颗粒表面的距离 D , 测量了量子点激子的 PL 和 TRPL 光谱. 实验结果显示, 当 $D = 19$ nm 时, 量子点浸润层激子的自发辐射速率减小到原先的 $\sim 10^{-3}$. 实验上观察到了长寿命量子点激子发光的物理机制为: Au 纳米颗粒的散射场反作用于浸润层中发光激子, 由于散射场的相位与激子辐射场的相位相反, 从而抑制浸润层激子的自发辐射. 浸润层中长寿命的激子逐渐地被量子点俘获而在量子点中复合发光, 导致在量子点中观察到长寿命激子的延迟发光现象.

参考文献

- [1] Cao Z W, Zhao G, Zhang S H, Feng X Y, Peng J Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 230301 (in Chinese) [曹正文, 赵光, 张爽浩, 冯晓毅, 彭进业 2016 物理学报 **65** 230301]
- [2] Zhao Y H, Qian C J, Tang J, Sun Y, Peng K, Xu X L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 134206 (in Chinese) [赵彦辉, 钱琛江, 唐静, 孙悦, 彭凯, 许秀来 2016 物理学报 **65** 134206]

- [3] Barnes W L 1998 *J. Mod. Optic.* **45** 661
- [4] Anger P, Bharadwaj P, Novotny L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 113002
- [5] Purcell E M 1995 *Confined Electrons and Photons: New Physics and Applications* (Boston: Springer) pp839–839
- [6] Parker J A, Sugimoto H, Coe B, Eggena D, Fujii M, Scherer N F, Gray S K, Manna U 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 097402
- [7] Drexhage K H 1974 *Progress in Optics* (Amsterdam: North Holland) pp163–232
- [8] Horng J, Chou Y H, Chang T C, Hsu C Y, Lu T C, Deng H 2019 *Optica* **6** 1443
- [9] Zhou Y, Scuri G, Sung J, Gelly R J, Wild D S, De Greve K, Joe A Y, Taniguchi T, Watanabe K, Kim P, Lukin M D, Park H 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 027401
- [10] Chew H 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 1355
- [11] Klimov V V, Ducloy M, Letokhov V S 1996 *J. Mod. Optic.* **43** 2251
- [12] Novotny L 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 3806
- [13] Sun G, Khurgin J B, Soref R A 2008 *J. Opt. Soc. Am. B* **25** 1748
- [14] Lakowicz J r, Fu Y 2009 *Laser Photonics Rev.* **3** 221
- [15] Bennett R 2015 *Phys. Rev. A* **92** 022503
- [16] Kraus W A, Schatz G C 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 6130
- [17] Maier S A 2007 *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (New York: Springer) pp65–68
- [18] Shahbazyan T V 2018 *Phys. Rev. B* **98** 115401
- [19] Su D, Dou X M, Ding K, Wang H Y, Ni H Q, Niu Z C, Sun B Q 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 235201 (in Chinese) [苏丹, 窦秀明, 丁琨, 王海艳, 倪海桥, 牛智川, 孙宝权 2015 物理学报 **64** 235201]
- [20] Wang H Y, Dou X M, Ni H Q, Niu Z C, Sun B Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 027801 (in Chinese) [王海艳, 窦秀明, 倪海桥, 牛智川, 孙宝权 2014 物理学报 **63** 027801]
- [21] Chen H, Huang J, He X, Ding K, Ni H, Niu Z, Jiang D, Dou X, Sun B 2020 *ACS Photonics* **7** 3228
- [22] Zhuo Z, Chen H, Huang J, Li S, Wang J, Ding K, Ni H, Niu Z, Jiang D, Dou X, Sun B 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 3485
- [23] Butov L V, Lai C W, Ivanov A L, Gossard A C, Chemla D S 2002 *Nature* **417** 47
- [24] Butov L V, Gossard A C, Chemla D S 2002 *Nature* **418** 751
- [25] Berman P R 1994 *Cavity Quantum Electrodynamics* (Boston: Academic Press) pp5–9
- [26] Jackson J D 1974 *Classical Electrodynamics* (New York: John Wiley and Sons) pp410–412
- [27] Huang J, Chen H, Zhuo Z, Wang J, Li S, Ding K, Ni H, Niu Z, Jiang D, Dou X, Sun B 2021 *Chin. Phys. B* **30** 097805
- [28] Yu Y, Shang X J, Li M F, Zha G W, Xu J X, Wang L J, Wang G W, Ni H Q, Dou X, Sun B, Niu Z C 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 201103

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Controlling exciton spontaneous emission of quantum dots by Au nanoparticles*

Li Yuan-He¹⁾²⁾ Zhuo Zhi-Yao¹⁾²⁾ Wang Jian¹⁾²⁾ Huang Jun-Hui¹⁾²⁾
Li Shu-Lun¹⁾²⁾ Ni Hai-Qiao¹⁾²⁾ Niu Zhi-Chuan¹⁾²⁾
Dou Xiu-Ming^{1)2)†} Sun Bao-Quan^{1)2)‡}

1) (*State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

2) (*College of Materials Science and Optoelectronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 8 October 2021; revised manuscript received 1 November 2021)

Abstract

As an ideal single-photon source, quantum dots (QDs) can play a unique role in the field of quantum information. Controlling QD exciton spontaneous emission can be achieved by anti-phase coupling between QD exciton dipole field and Au dipole field after QD film has been transferred onto the Si substrate covered by Au nanoparticles. In experiment, the studied InAs/GaAs QDs are grown by molecular beam epitaxy (MBE) on a (001) semi-insulation substrate. The films containing QDs with different GaAs thickness values are separated from the GaAs substrate by etching away the AlAs sacrificial layer and transferring the QD film to the silicon wafer covered by Au nanoparticles with a diameter of 50 nm. The distance D (thickness of GaAs) from the surface of the Au nanoparticles to the QD layer is 10, 15, 19, 25, and 35 nm, separately. A 640-nm pulsed semiconductor laser with a 40-ps pulse length is used to excite the QD samples for measuring QD exciton photoluminescence and time-resolved photoluminescence spectra at 5 K. It is found that when the distance D is 15–35 nm the spontaneous emission rate of exciton is suppressed. And when D is close to 19 nm, the QD spontaneous emission rate decreases to 10^{-3} , which is consistent with the theoretical calculations. The physical mechanism of long-lived exciton luminescence observed in experiment lies in the fact that Au nanoparticles scatter the light field of the exciton radiation in the QD wetting layer, and the phase of the scattered field is opposite to the phase of the exciton radiation field. Therefore, the destructive interference between the exciton radiation field and scattering field of Au nanoparticles results in long-lived exciton emission observed in experiment.

Keywords: quantum dots, spontaneous emission rate, metal nanoparticles, long-lived excitons

PACS: 78.67.Hc, 73.20.Mf, 61.46.–w, 78.47.–p

DOI: 10.7498/aps.71.20211863

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61827823, 11974342).

† Corresponding author. E-mail: xmdou@semi.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: bqsun@semi.ac.cn