

冷原子系综内单集体激发态的相干操纵

安子烨 王旭杰 苑震生 包小辉 潘建伟

Coherent manipulation of single collective excitations in a cold atomic ensemble

An Zi-Ye Wang Xu-Jie Yuan Zhen-Sheng Bao Xiao-Hui Pan Jian-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 224203 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181183

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181183>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

相位型三头薛定谔猫态的量子统计属性

Quantum statistical properties of phase-type three-headed Schrodinger cat state

物理学报.2017, 66(10): 104201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.104201>

一种基于 von Neumann 熵的双路径纠缠量子微波信号生成质量评估方法

A method of evaluating the quality of dual-path entangled quantum microwave signal generated based on von Neumann entropy

物理学报.2016, 65(11): 114204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.114204>

利用破坏对称性的超导体人造原子制备 χ 型四比特纠缠态

The χ -type four-particle entangled state generated by using superconducting artificial atoms with broken symmetry

物理学报.2015, 64(18): 184207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.184207>

结构库中二能级原子与自发辐射场间的纠缠演化

Evolution of entanglement between a two-level atom and spontaneous emission field in structured reservoir

物理学报.2014, 63(12): 124201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.124201>

N00N 态的 Wigner 函数及 N00N 态作为输入的量子干涉

Wigner function of N00N state and quantum interference with N00N state as input

物理学报.2013, 62(11): 114204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.114204>

专题: 单量子态探测及其相互作用

冷原子系综内单集体激发态的相干操纵*

安子烨¹⁾²⁾³⁾ 王旭杰¹⁾²⁾³⁾ 苑震生¹⁾²⁾³⁾ 包小辉^{1)2)3)†} 潘建伟^{1)2)3)‡}

1) (合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)

2) (中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

3) (中国科学院量子信息与量子科技创新研究院, 合肥 230026)

(2018年6月15日收到; 2018年9月5日收到修改稿)

原子系综内部分原子发生相干态转移后所处量子态被称为集体激发态. 如果激发数目在单原子量级则被称为单激发态. 在量子存储过程中, 单光子以单激发态的形式在原子系综内进行存储. 因此, 研究单激发态的制备、演化、转化、干涉等过程是量子存储及其应用研究的关键. 本文总结了近年来作者所在研究团队针对冷原子系综体系在此研究方向取得的若干成果. 主要包括采用动量模式调控、三维光晶格等手段抑制单激发态的退相干, 采用环形腔增强原子至光子的转化效率, 发展基于拉曼光的单激发态相干转移技术, 利用单量子态不同模式间干涉制备光与原子纠缠, 利用里德伯阻塞机制提升纠缠制备效率等. 此外, 简要回顾了基于多个单激发态的量子中继及量子网络实验.

关键词: 集体激发, 单激发, 原子系综, 量子存储

PACS: 42.50.Dv, 32.80.Qk, 42.50.Ex, 03.67.Hk

DOI: 10.7498/aps.67.20181183

1 引言

20世纪80年代以来, 随着实验技术的不断进步以及量子方案的不断提出, 量子信息作为一门年轻的学科迅速发展起来. 作为量子信息领域的重要组成部分, 量子通信由于可以实现信息的无条件安全传输而受到了研究人员的广泛关注. 在实际应用中, 量子通信距离受限于信号(通常是光子)在量子信道(如光纤)中的损耗与退相干. 为实现超远距离量子通信, Briegel等^[1]提出了量子中继方案, 即在长距离的信道中搭建若干个量子中继节点, 用分段传输的方式代替远距离直接传输. 其具体方法是, 首先制备光与存储器的纠缠, 并把产生的光子信号发送到信道中间进行贝尔基测量, 待邻近的信道纠缠制备成功后, 再利用纠缠交换将量子纠缠拓展至多段信道, 最终延伸到首尾两端. 通过采用量子中

继, 信号在信道内的衰减由指数型降为多项式型, 使得超远距离量子通信成为可能.

量子中继的关键是量子存储技术, 需能够对单量子态进行长时间保持, 并进行高效、可控的相干读出. 原子系综由于具有大量原子带来的集体增强效应, 成为了光量子存储的合适载体. Duan等^[2]于2001年提出了基于原子系综和线性光学的完整量子中继方案, 即DLCZ协议. 该方案直接利用拉曼散射过程中散射光子与单激发态间的非经典关联来构建量子中继, 实验可行性非常高, 因而得到了研究人员的广泛关注. Kuzmich等^[3]于2003年首次在冷原子系综中制备了非经典光子对. 自此以后, 冷原子系综体系进展迅速, 不断在实验成果上取得突破, 发展成最具前景的量子存储与量子中继体系之一^[4].

单光子在原子系综内以单集体激发态的形式进行存储. 因而, 冷原子量子存储及量子中继研究

* 国家重点研发计划(批准号: 2017YFA0303902)和国家自然科学基金(批准号: 11474269)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xhbao@ustc.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: pan@ustc.edu.cn

主要就是研究单激发态相关的物理过程, 如单激发的制备、退相干、转化、相干操控等, 进而产生光与原子纠缠, 并进行量子中继及量子网络演示等. 本文主要回顾作者所在研究团队近年来在此方向上取得的主要研究成果. 存储寿命是量子存储器的重要指标, 而存储寿命与原子系综内的复杂退相干机制密切相关, 在第2节中介绍单激发态的退相干机制以及为抑制退相干采取的实验手段. 量子存储的另一个重要指标是读出效率, 在第3节分析冷原子系综体系在高效单光子转化方面的独特优势, 并介绍采用腔增强来提升读出效率的相关工作. 在第4节介绍单激发态的相干转移技术, 以及这些操纵手段对提高量子存储器性能的意义. 对单激发态研究的一个重要目的是服务于量子网络的搭建, 而量子网络离不开纠缠源的制备, 在第5和第6节分别介绍了基于传统拉曼过程的光与原子纠缠源和基于里德伯相互作用的确定性纠缠源. 第7节介绍量子中继及量子网络演示相关的实验成果.

2 单激发态的制备及退相干

如图1所示, 考虑一团由 N_A 个原子组成的原子系综, 初始时所有的原子都处在基态 $|g_1\rangle$, 我们称这个原子系综处在基态 $|g_1\rangle^{\otimes N_A}$. 随后, 将一束拉曼光(通常称为写光)打入到原子系综中, 控制激发率将一个原子通过拉曼过程转移到态 $|g_2\rangle$ 上, 同时系综放出一个斯托克斯光子. 此时, 原子系综处在一叠加态:

$$\frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_{k=1}^{N_A} e^{i\mathbf{k}_{sw} \cdot \mathbf{x}_k} |g_1\rangle_1 |g_1\rangle_2 \cdots |g_2\rangle_k \cdots |g_1\rangle_{N_A}, \quad (1)$$

这称为单集体激发态, 它表示为所有第 k 个原子被转移到 $|g_2\rangle$ 的情况的相干叠加. 单集体激发态也被称为自旋波态, 式中 $\mathbf{k}_{sw} = \mathbf{k}_w - \mathbf{k}_s$ 为自旋波的波矢. 随后, 通过一束读光, 系综将回到基态, 同时释放出一个反斯托克斯光子^[4]. 由于光子携带的信息正是以单集体激发态(自旋波)的形式存储起来的, 因此单集体激发态是整个原子系综量子存储研究工作中核心的研究对象.

存储时间是量子存储的一个重要指标, 而集体激发态的退相干则直接影响着量子存储的寿命. 因此, 研究单集体激发态的退相干机制, 并设计实验对这些机制加以抑制, 成为了研究人员努力的目

标. 早在2005年, Felinto等^[5]的理论模型就指出, 由阱磁场的空间非均匀性造成的对基态的不均匀展宽是导致退相干的主要原因, 并在实验上实现了对相干时间的控制. 因此, 使用“钟态”, 即对一阶磁场变化不敏感的二能级系统, 成为了抑制退相干, 提高存储时间的常用手段. 然而, 仅仅使用这一手段还不足以在实验上实现预期的存储时间. 2008年, Zhao等^[6]对原子系综内的退相干机制进行了深入研究, 指出原子运动导致的自旋波相位紊乱是退相干的重要原因, 并通过长波长自旋波结合钟态的方法实现存储寿命达1 ms的量子存储器.

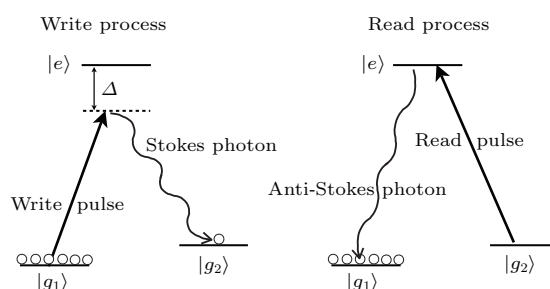


图1 单集体激发态的制备过程

Fig. 1. Preparation of single collective excitation.

如图2所示, 在以往的量子存储实验中, 写光和收集写出光子的方向有 $\theta = 3^\circ$ 的夹角, 由于自旋波的波矢 $\Delta k = |\mathbf{k}_w - \mathbf{k}_s| \approx k_w \sin \theta$, 通过改变这个夹角即可控制自旋波的波长. 在铷原子能级结构中, 有三对钟态, 即 $(|1, 1\rangle, |2, -1\rangle)$, $(|1, 0\rangle, |2, 0\rangle)$ 和 $(|1, -1\rangle, |2, 1\rangle)$. 其中 $|i, j\rangle$ 代表 $|5S_{1/2}, F = i, m_F = j\rangle$. 将集体激发存储到这些态上, 可以消除由磁场涨落带来的退相干效应, 并方便我们独立地研究自旋波波长对存储寿命的影响. 实验中采用 $(|1, 0\rangle, |2, 0\rangle)$, 而当夹角较小 ($< 0.2^\circ$), 相同偏振光子无法分开时, 采用 $(|1, 1\rangle, |2, -1\rangle)$ 态存储集体激发. 由原子运动导致的退相干机制如图2(c), 在自旋波被存储在原子系综的过程中, 原子的不规则运动表示为 $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_j(\delta t) = \mathbf{r}_{j0} + \mathbf{v}_j \delta t$, 自旋波的相位 $\mathbf{k}_{sw} \cdot \mathbf{r}_j$ 会发生扰动, 最终导致退相干. 通过计算原子经过 $1/2\pi$ 个自旋波波长的平均时间, 可以估计退相干时间约为 $\tau_D \sim (\lambda/2\pi v_s)$, 其中 $v_s = \sqrt{k_B T/m}$ 为一维的平均速度. 因此, 增大自旋波波长, 即减小写光和写出光收集方向的夹角, 有助于提高存储寿命.

实验结果如图3所示, $g_{S,AS} = p_{S,AS}/p_{SPAS}$, 可以表征纠缠源的质量. 对曲线拟合

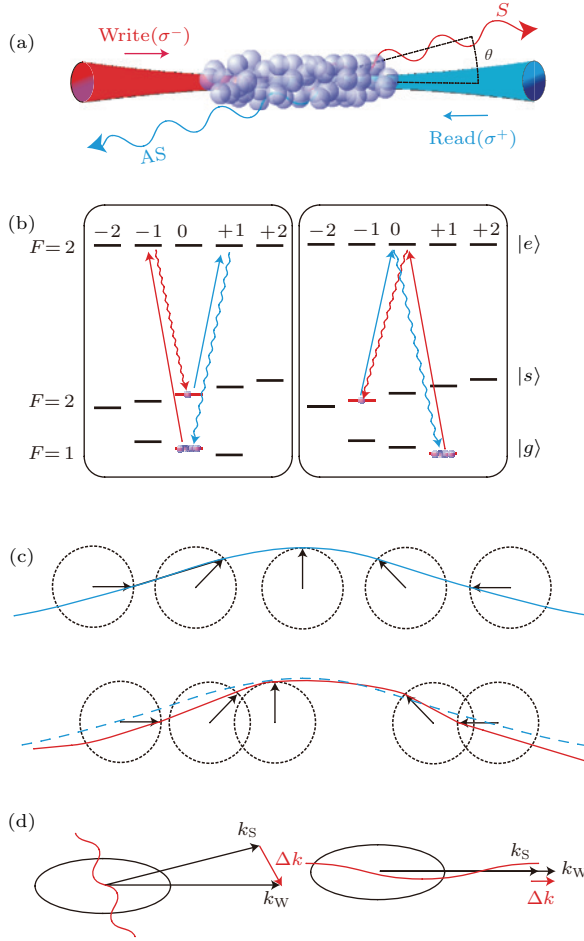


图2 由原子运动导致自旋波乱象示意图
Fig. 2. Scheme of atom motion-induced dephasing.

$$g_{S,AS}(\delta t) = 1 + C \exp(-\delta t^2 / \tau_D^2) \quad (2)$$

可以得到存储寿命. 从实验结果看出, 随着夹角的减小, 存储寿命显著提高. 当采用共线结构 ($\theta = 0^\circ$) 时, 寿命可以达到 1.0 ms.

除了原子的随机运动, 原子由于重力作用离开控制光模场区域, 使读写光作用时间受到限制, 也会影响到存储器的寿命. 2012 年, Bao 等^[7]在使用钟态共线 (写光、读出光共线) 存储基础上, 设计读写方向平行重力方向的实验装置, 延长控制光的作用时间, 使存储寿命达到 3.2 ms. 事实上, 由于自旋波乱象来源于原子的运动, 使用光晶格等方法限制原子的运动也能够起到抑制退相干的作用, 如 2009 年, Zhao 等^[8]采取一维光晶格的方法也获得了毫秒级的存储时间. 然而在一维情况下, 存储效率在最初的几百个微秒内迅速下降, 影响了存储器的实用性. 理论上讲, 使用三维光晶格可以限制各个方向上原子的运动, 从而抑制存储器的退相干. 然而, 使用光晶格束缚的原子系统综做存储带来了新的退相干机制, 即差分光频移效应. 在 2010 年, Dudin 等^[9]在一维光晶格内实现了差分光频移的光补偿方案. 2016 年, Yang 等^[10]首次在三维光晶格内实现对差分光频移的补偿, 使得存储寿命进一步提高的同时, 解决了存储效率下降迅速的问题.

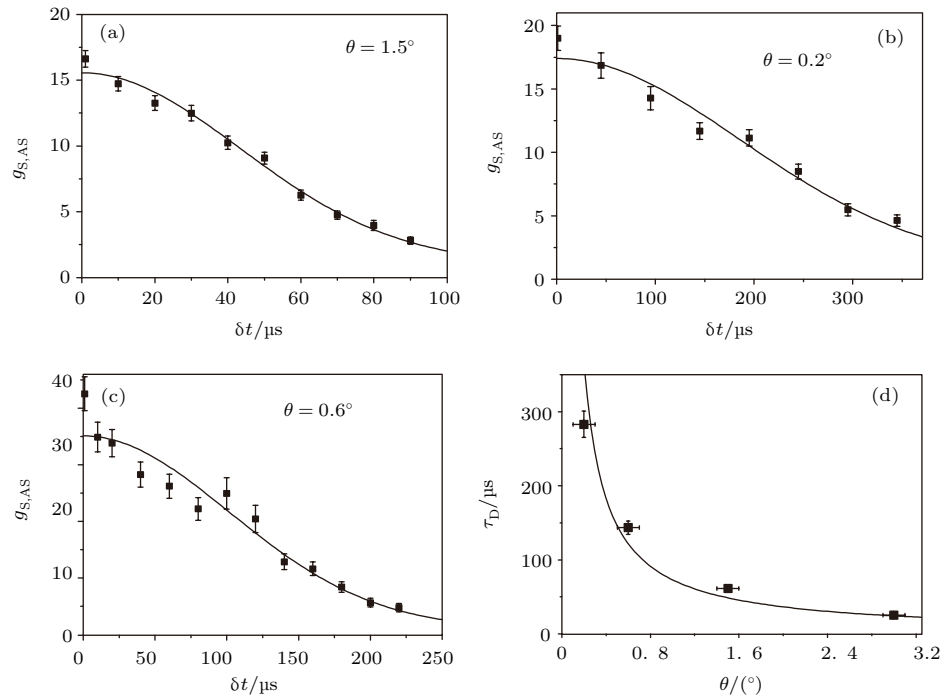


图3 不同角度下 $g_{S,AS}$ 与存储时间的关系, $g_{S,AS}$ 表示斯托克斯与反斯托克斯光子的互相关
Fig. 3. The cross-correlation $g_{S,AS}$ versus the storage time δt for different angles. $g_{S,AS}$ is the cross correlation between Stokes and anti-Stokes photon.

如图4所示, 原子团被由4束1064 nm的激光干涉形成的三维光晶格束缚. 由于束缚光对自旋波占据的两个基态的AC斯塔克效应造成的频移随束缚光强度不同而不同, 使得原子在阱的不同位置自旋波各相位演化快慢不同, 最终导致自旋波的退相干. 理论分析^[11]可知, 考虑到塞曼效应和光频移带来的能级移动可以表示为

$$\begin{aligned} \delta\nu_s(\omega_L, B, E_L) &= \frac{1}{h} \left[\alpha_{F'F}(\omega_L) - \alpha_{FF}(\omega_L) \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{4\mu_{FF'}B}{h\nu_0} \right) \alpha_{F'F}(\omega_L) \right] \left(\frac{E_L}{2} \right)^2, \end{aligned} \quad (3)$$

式中, $\alpha_{FF'}(\omega_L)$ 表示极化率的矩阵元, 选择合

适的偏置磁场 B , 可以消除光频移. 在本实验中, 偏置磁场的优化是通过优化经典光电诱导透明(EIT)存储寿命实现的. 在没有环形腔的情况下, 一束单光子级别的探测光共振耦合 $D1$ 线 $|F=2\rangle \rightarrow |F'=2\rangle$, 同时控制光耦合 $|F=1\rangle \rightarrow |F'=2\rangle$, 在该体系下进行停光实验. 优化偏振磁场的强度, 当改变光晶格的光强度(阱深)时, 观察到存储时间不再明显变化时, 则说明差分光频移效应被消去. 运用这项技术, 结合环形腔, 最终实现了0.22 s的存储寿命, 且在10 ms后的转化效率下降仅为20%, 该结果相比一维光晶格的方案有了明显提高.

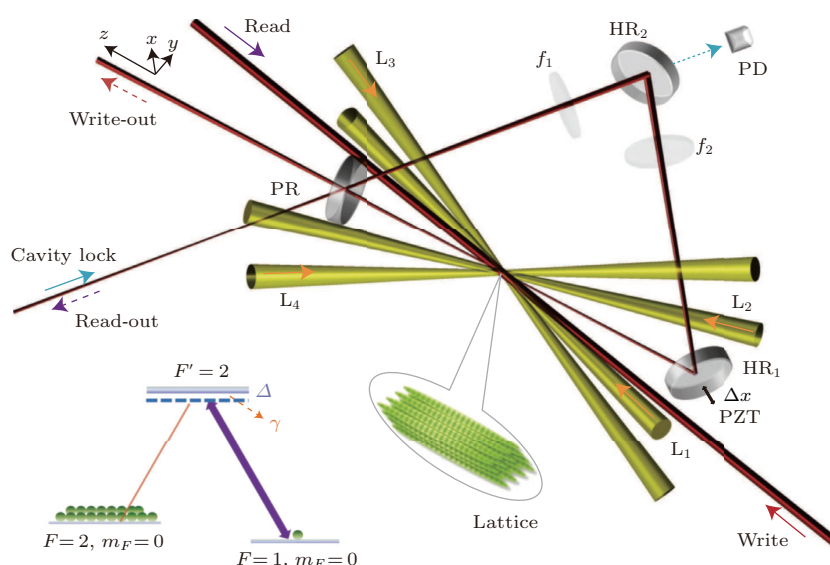


图4 基于三维光晶格的量子存储

Fig. 4. Quantum memory based on 3D optical lattice.

3 单激发态至光子态的转化

我们知道, 利用冷原子系综作为量子中继器涉及单集体激发态转化的过程, 如在DLCZ协议的读出过程中, 存储在系综内的自旋波将转化为一个反斯托克斯光子, 同时所有原子回到基态. 由于量子网络以光子为媒介, 若原子系综没有成功释放出光子, 节点间的级联便无法继续, 这制约了量子通信的成码率. 因此, 如何实现高效率的单集体激发态转化, 是一个亟待解决的问题.

与单个原子或其他系统不同, 在冷原子系综中, 集体激发态通过将其转化成确定方向的单光子可以被高效率地读出, 其原因便是集体干涉增强效应^[4]. 首先, 系综内的自旋波可以表示为(1)式

的叠加态. 此时用一束激光共振激发 $g_2 \leftrightarrow e$ 跃迁, 所有原子回到基态, 同时释放出一个反斯托克斯光子, 即读出光子. 这样, 整个过程结束后态可以表示为

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^{N_A} e^{i(\mathbf{k}_w - \mathbf{k}_S)\mathbf{x}_k} e^{i(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}_{AS})\mathbf{x}'_k} \\ &\quad \times |g_1\rangle_1 \cdots |g_1\rangle_k \cdots |g_1\rangle_N. \end{aligned} \quad (4)$$

假设原子静止, 即 $\mathbf{x}_k = \mathbf{x}'_k$, 此时干涉相长的条件是 $\mathbf{k}_S + \mathbf{k}_{AS} = \mathbf{k}_w + \mathbf{k}_r$. 这使得反斯托克斯光子在 $\mathbf{k}_w + \mathbf{k}_r - \mathbf{k}_S$ 方向上出射的概率远远大于其他方向, 因此光子可以被高效率地读出.

然而, 集体增强效应随着原子数的增加而增强, 但原子系综由于具有有限的光学厚度, 光和原子之间的耦合强度有限, 这制约了读出效率的提

高. 根据腔量子电动力学的结论, 原子的自发辐射过程由于其跃迁频率共振的谐振腔增强, 这样, 光与原子的相互作用截面也会增大^[12]. 因此, 利用光学腔可以进一步提高集体激发态的转化效率. 2007年, Simon等^[13]首次实现利用光学腔与原子系统耦合来增强读出过程. 然而该实验由于采用线型腔而无法区分前向散射与背向散射光子, 导致存储寿命非常短. 2012年, Bao等^[7]首次利用环形腔来增强量子存储过程, 实现了73%的内禀效率, 并且同步获得了长存储寿命.

实验装置如图5所示. 一个环形腔搭建在装载原子团的玻璃腔室外, 写光和读光从同一个入口打入, 写出和读出光子也在同一方向收集. 实验选择 $|5S_{1/2}, F=2, m_F=0\rangle \rightarrow |5S_{1/2}, F=1, m_F=0\rangle$ 的钟态存储自旋波, 通过这样的能级结构, 写光与

读出光子以及读光与写出光子的偏振和频率相同, 方便我们在一个腔对四个光场同时进行增强. 与一般的谐振腔相比, 该环形腔的设计可以方便区分前向散射光子和背向散射光子, 这样, 只选择前向散射光子可以得到更稳定的长自旋波. 实验结果表明, 由自旋波转化到光子的内禀效率可达 $\chi = 73(2)\%$, 且在3 ms后依然能保持超过30%的读出效率. 另外, 实验还观察到读光的功率不影响内禀效率, 而读出光子的脉冲宽度显著依赖于读光的功率. 这意味着在该量子存储系统中, 我们可以在不牺牲效率的情况下调制读出光子的脉冲宽度, 从而更好地与来自其他体系的光子进行干涉, 提高量子通信网络的健壮性. 前面提到的2016年Yang等^[10]的工作中也采用了类似环形腔的设计, 获得了 $76\% \pm 5\%$ 的内禀读出效率.

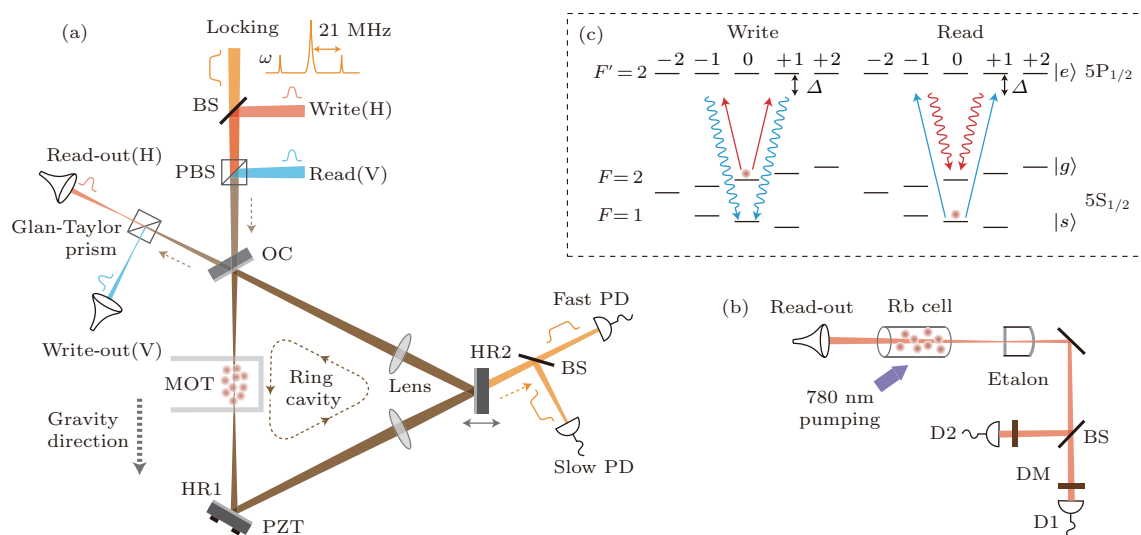


图5 利用环形腔提高转化效率实验装置图
Fig. 5. Improving transforming efficiency with ring cavity.

4 单激发态的相干转移

在最简单的DLCZ协议中, 我们只需要一束写光和一束读光就可以实现单激发态的制备和转化. 然而, 有时我们需要改变原子在各个量子态的布居, 或操控自旋波的相位, 这就需要对单激发态进行更复杂的操纵. 其中, 一个重要的应用是通过自旋波的操纵, 实现对退相干机制的抑制. 考虑到退相干的自旋波态可以表示为

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i\omega_j t} e^{ik_s \cdot r_j(0)} |g_1 \cdots s_j \cdots g_N\rangle, \quad (5)$$

其中 $e^{i\omega_j t}$ 是由非均匀展宽引起的相位, 若在 $t = t_e$ 时打一个 π 脉冲将 $|s\rangle$ 和 $|g\rangle$ 上的布居反转, 此时的

自旋波态将按

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i\omega_j t_e} e^{-i\omega_j(t-t_e)} \times e^{ik_s \cdot r_j(0)} |s_1 \cdots g_j \cdots s_N\rangle \quad (6)$$

进行演化. 当 $t = 2t_e$ 时, 自旋波将恢复到原来的状态. 理论上这种操作可以消除由非均匀展宽产生的相位. 然而, 由于 π 脉冲的不完美性, 部分原子会残留在单激发态, 这使得该技术能否运用于单激发的量子存储中成为一个问题. 2015年, Rui等^[14]通过研究由 π 脉冲造成的背景噪声的不同成分, 并设计实验抑制了其中起决定作用的超辐射噪声, 为该项技术在量子存储领域的应用提供了实验依据.

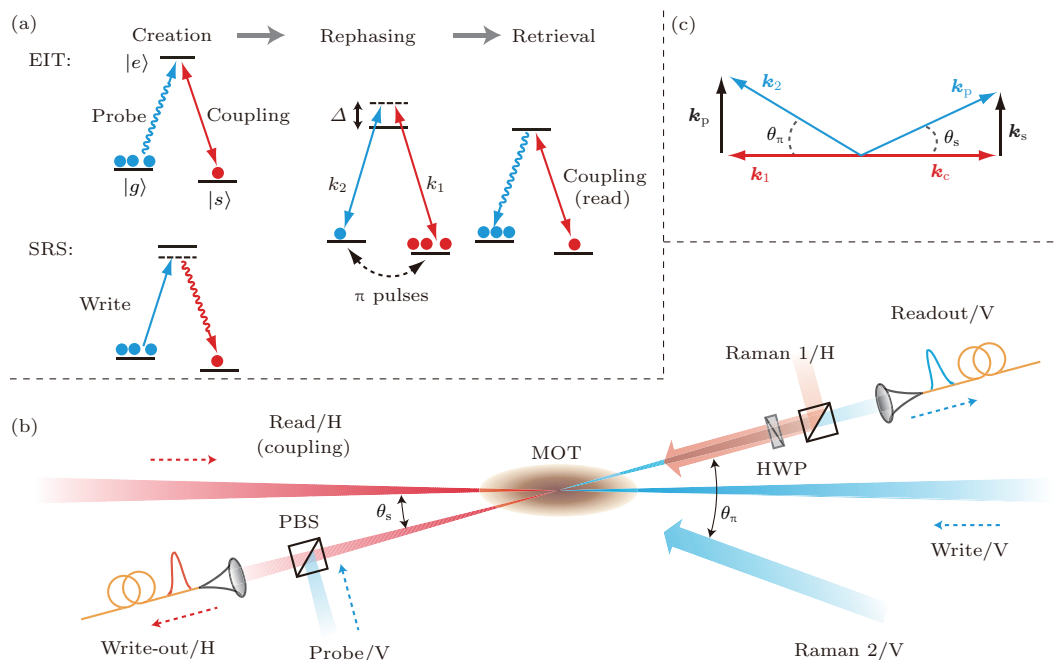


图6 利用自旋回波技术实现相位重聚
Fig. 6. Realization of rephasing scheme using spin echo.

如图6所示,在完成制备一个自旋波之后,通过两个在 t_1 和 t_2 时刻的拉曼 π 脉冲实现相位的重新聚合.在第一个 π 脉冲的作用下,原子的布居实现翻转,自旋波态的第 j 项由 $|g \cdots s_j \cdots g\rangle$ 变为 $|s \cdots g_j \cdots s\rangle$ 同时获得一个 $-2\mathbf{k}_\pi \cdot \mathbf{r}_j(t_1)$ 相位, $\mathbf{k}_\pi = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$.在第二个 π 脉冲之后,原子布居回到原来的状态,两次 π 脉冲后自旋波积累的相位为 $\Delta\phi_j^\pi = 2\mathbf{k}_\pi[\mathbf{r}_j(t_2) - \mathbf{r}_j(t_1)] = 2\mathbf{k}_\pi \cdot \mathbf{v}_j \Delta t$.考虑到由原子运动导致的相位 $\Delta\phi_j = -\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{v}_j T$,其中 $\mathbf{k}_s$ 为自旋波的波矢,当这两个相位相互抵消时,退相干被消去,因此得到相位重聚的条件为 $2\mathbf{k}_\pi \Delta t = \mathbf{k}_s T$.这个式子也决定实验中各光路的几何分布.

前面讲到, π 脉冲的不完美性会引起噪声,降低信噪比.为了解决这个问题,研究人员进一步考察了拉曼脉冲引起的噪声分布.根据理论分析,由于集体增强效应,当用一波矢为 $\mathbf{k}_r$ 的读出光作用

到自旋波态上时,原子系综将会向 $\mathbf{k}_\pi + \mathbf{k}_r$ 的方向高效地辐射出光子,而在其他方向各向同性地辐射光子,亮度为该方向的 $1/N$.这说明超辐射方向的噪声占主导地位.由于该噪声具有明显的方向性,研究人员采取将存储角度与超辐射噪声分布分离的方法,选择 $\theta_s = 1.1^\circ$, $\theta_\pi = 2.1^\circ$ 的光路布居,有效抑制了噪声.

我们知道,利用自旋回波技术抑制退相干对 π 脉冲的精确度要求很高,这使实验操作的难度加大.2016年,姜艳等^[15]又提出了另一种通过双光子拉曼过程操纵自旋波,从而抑制退相干的手段.考虑如图7所示的能级图,在传统的单激发制备的基础上加上一个辅助能级 $|s'\rangle$.首先将系综中的一个原子制备在 $|s\rangle$ 态上,自旋波的波矢表示为 $\mathbf{k}_s$,然后用两束拉曼光耦合 $|s\rangle$ 和 $|s'\rangle$ 态,其波矢为 $\mathbf{k}_+$ 和 $\mathbf{k}_-$,在 $|s\rangle$ 的原子被转移到 $|s'\rangle$ 态上,自旋波也随着

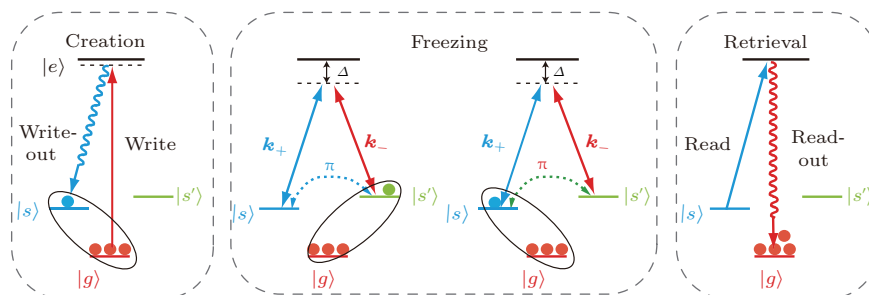


图7 自旋波冻结技术示意图
Fig. 7. Scheme of spin-wave freezing technique.

发生变化, 其波矢为 $\mathbf{k}_{s'} = \mathbf{k}_s + \mathbf{k}_\pi$, 其中 $\mathbf{k}_\pi = \mathbf{k}_+ - \mathbf{k}_-$. 若能够调整拉曼光使得 $\mathbf{k}_{s'} = 0$, 则自旋波的动量就变为零, 自旋波被“冻结”住, 原子随机运动诱导的失相便被消除. 最后, 另一个 π 脉冲作用在 $|s\rangle$ 态和 $|s'\rangle$ 态上, 自旋波回到原来的状态. 与上一个工作相比, 这个实验设计的 π 脉冲操作不影响基态 $|g\rangle$ 的布居, 因此 π 脉冲的不完美性造成的噪音已不显著, 因此可以获得更高的读出信号信噪比.

5 光与原子纠缠的产生

实现原子系综之间的纠缠是构建量子中继的基石, 而系综之间的纠缠可以通过对写出光子的探测实现. 在两个远距离的原子系综内同时进行单激发态制备过程, 产生的光子通过中间的分束镜 (BS) 干涉. 为了消除高阶事例的影响, 激发率被控制得非常低, 这样当有一个探测器有响应时, 我们就认为两个系综中的一个成功地发射出了单个斯托克斯光子, 并处在单集体激发态上. 由于 BS 消除了光子的路径信息, 两个系综之间发生了纠缠:

$$|\psi_{ab}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1_a\rangle|0_b\rangle + |0_a\rangle|1_b\rangle)e^{i\theta_{ab}}, \quad (7)$$

其中 $|1\rangle$ 和 $|0\rangle$ 分别表示系综处在单激发态和基态, a 和 b 表示两个系综. 原始的 DLCZ 协议是以这种光子数态纠缠为基础进行纠缠级联的. 该协议的一个缺点是对信道的相位扰动异常敏感. 为了解决这个问题, 一个自然的想法是, 不通过单光子探测, 而是通过双光子探测产生纠缠就可以降低对相位稳定的要求. 2007 年, Zhao 等^[16] 提出了基于 HOM 干涉的双光子探测的量子中继方案. 新方案所需的基本资源是光与原子系综间的偏振纠缠. 虽说采用双系综干涉可以产生单光子与两个系综间的偏振纠缠, 然而实验资源需求较多并且实验装置复杂. 2007 年, Chen 等^[17] 实验上实现了基于双写出模式干涉的光与原子纠缠, 实验装置得到了很大程度的简化, 为后续多系综实验奠定了基础.

如图 8 所示, 光与原子纠缠是在单个系综中实现的, 通过一束单频写光激发原子系综, 利用自发拉曼辐射产生的斯托克斯光子的两个空间模式 L 和 R , 其中从 L 模式出射的光子经过一半波片转换偏振, 两路通道通过偏振分光镜 (PBS) 进行干涉, 经探测器探测后作为光子比特; 由于不同的空间模式对应着不同的自旋波波矢, 储存在原子系综内的

自旋波态便作为原子比特. 这样, 当写出光子产生后, 光子比特与原子比特的纠缠可以表示为

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle|R\rangle + e^{i\phi_1}|V\rangle|L\rangle), \quad (8)$$

这是光子的极化与自旋波激发模式之间的纠缠. 随后, 用一与写光反方向的读光作用到原子系综上, 由于满足相位匹配条件 $\mathbf{k}_S + \mathbf{k}_{AS} = \mathbf{k}_W + \mathbf{k}_R$, 读出光子必然从写出光子的反方向射出. 这样, 光与原子纠缠又转化成写出光子和读出光子之间的纠缠:

$$|\Psi\rangle_{AS,S} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle_{AS}|H\rangle_S + e^{i(\phi_1+\phi_2)}|V\rangle_{AS}|V\rangle_S). \quad (9)$$

通过转动半波片 HWP_1 和 HWP_2 使其具有不同的角度组合, 对 CHSH 不等式进行检验. 该实验结果显示, 在存储时间为 500 ns 时, 不等式违背达 12 个标准差; 在存储时间为 $\tau = 20.5 \mu s$ 时, 依然观察到了不等式的违背.

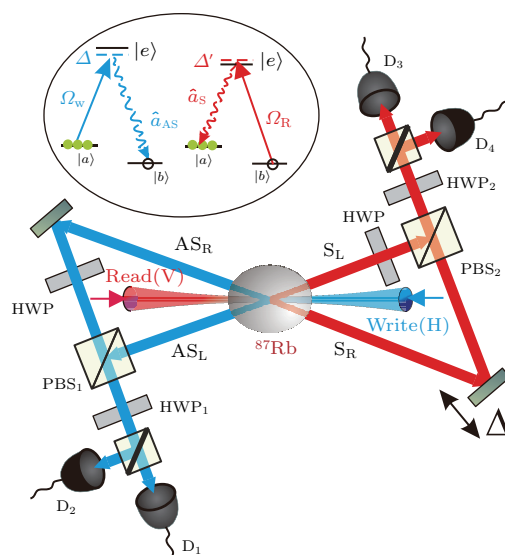


图 8 光与原子纠缠实验装置图

Fig. 8. Experimental implementation of photon-atom entanglement.

纠缠源的制备除了可以直接利用光与原子之间的相互作用外, 还可以将制备好的纠缠光子对存储到系综内. 最常见的纠缠光子对制备的方法是利用自发参量下转换过程 (SPDC) 来实现, 但由 SPDC 过程产生的光子对由于其线宽过大, 无法直接存储到原子系综里面去. 2008 年, Bao 等^[18] 采用腔增强 SPDC 方法首次实现了与冷原子量子存储器带宽相兼容的窄带纠缠光源. 2011 年, Zhang 等^[19] 在此基础上首次实现了参量下转换纠缠在冷原子系综内的量子存储.

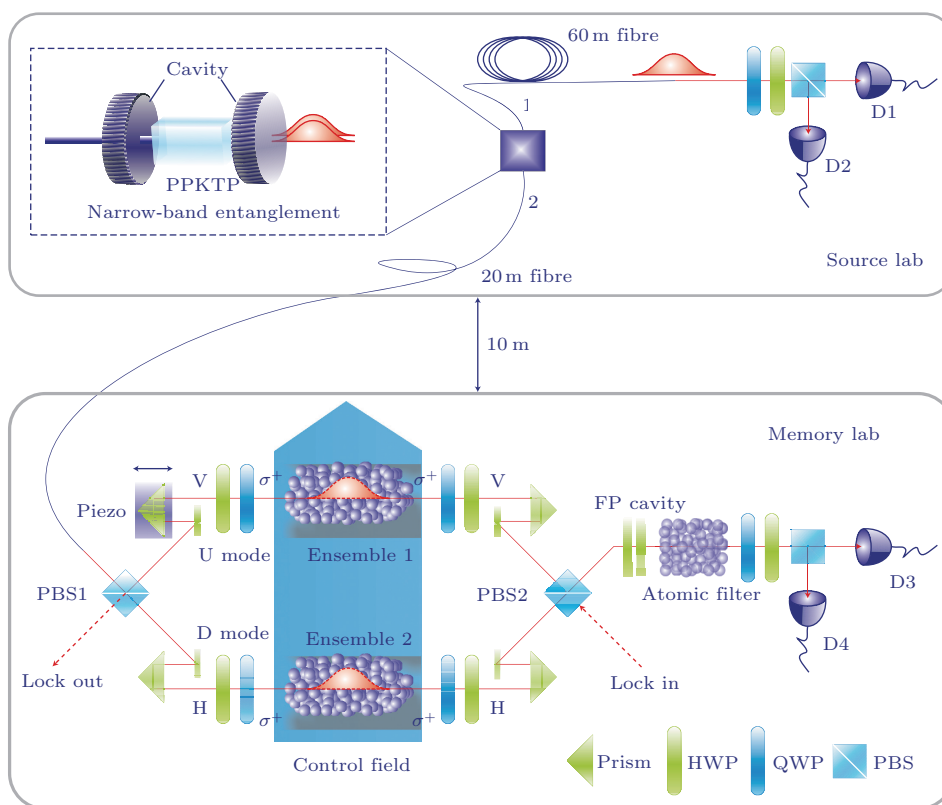


图9 在两个系综中存储纠缠光子对

Fig. 9. Storage of entangled photons in atomic ensembles.

实验设计如图9所示. 用一紫外泵浦光激发位于腔中的周期性极化磷酸氧钛钾 (PPKTP) 晶体. 原子系综的两个不同空间模式分别存储不同极化的两个纠缠光子. 由于下转换光子的线宽很窄, $\gamma \approx 5$ MHz, 通过理论分析, 可以采用线宽 $\sigma > \gamma$ 的泵浦光来消除频率关联. 该实验的存储部分基于 EIT 效应, 当写入光打入系综中时, 写入光的群速度将显著降低, 这使得纠缠光子将经历一段时间的延迟才会被读出. 通过实施停光实验, 研究人员观察到该存储器的存储寿命达到 200 ns, 并具有 92% 的极化保真度.

尽管制备纠缠源的实验方法多种多样, 但如何制备高读出效率 ($> 50\%$) 的纠缠源始终是一个具有挑战性的课题. 2015 年, Yang 等^[20] 成功实现了转化效率达 76(4)% 的光子-自旋波纠缠源. 实验设计如图 10 所示, 将 Rb 原子系综经磁光阱冷却制备在一环形腔内. 腔有两个作用, 一是通过增强写光的过程使得自旋波激发拥有更好的单模品质, 二是利用珀赛尔效应增强读出的过程, 以此来提高转化效率. 实验开始时, 首先将 Rb 原子系综泵浦到 $|5S_{1/2}, F_a = 1, m_F = 0\rangle$ 的初态. 随后, 一束 σ^- 的写光耦合初态和上能级 $|F_c = 2, m_F = -1\rangle$, 这时,

被激发的原子由于后选择自发辐射有两个跃迁通道, 分别对应 $|5S_{1/2}, F_b = 2, m_F = -2\rangle$ 和 $|5S_{1/2}, F_b = 2, m_F = 0\rangle$. 此时, 经过两跃迁通道干涉, 写出光子的偏振和系综内态之间就形成了纠缠:

$$|\Psi(t)\rangle = \sin \eta |L\rangle S_{0,0}^\dagger - \cos \eta e^{i\phi(t)} |R\rangle S_{0,-2}^\dagger, \quad (10)$$

其中 η 由 Clebsch-Gordan 系数确定, 相位 ϕ 由偏置磁场诱导产生. 最终, 通过一束偏振为 σ^+ 的读出光, 对读出光子进行偏振测量, 可以验证自旋波和光子的纠缠.

通过测量写出光子和读出光子的符合计数, 我们最终可以得到自旋波到光子转换的效率. 如图 11(a) 所示, R_{net} 表示的是净读出效率, R_{int} 表示的是内禀效率, 它扣除了读出光子丢失对效率降低的影响. 当时间 $t = 0 \mu\text{s}$ 时, 内禀的转换效率达到 76%, 而在 $16.4 \mu\text{s}$ 后, 效率为 50%. 图 11(b) 表示腔镜反射率对效率的影响. 可以看出, 反射率越高, 内禀效率越高, 但实际读出的效率却会降低. 该实验的读出效率指标已经能够用于连结两个量子中继节点, 若再结合光晶格等技术显著提高存储寿命, 该纠缠源可以在量子网络中发挥更大的作用.

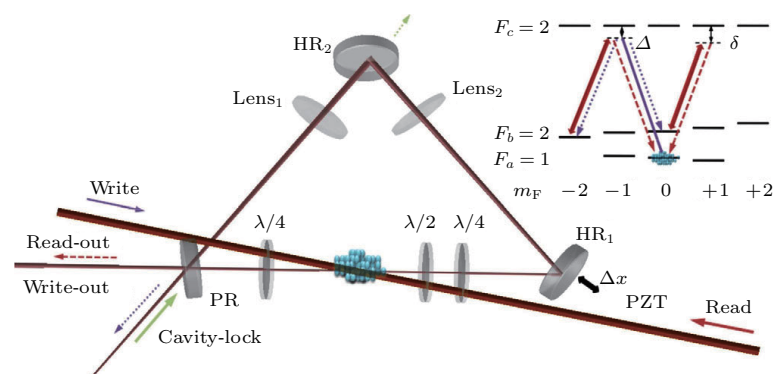


图 10 原子内态与光子偏振态的纠缠

Fig. 10. Entanglement between atomic states and photon polarizations.

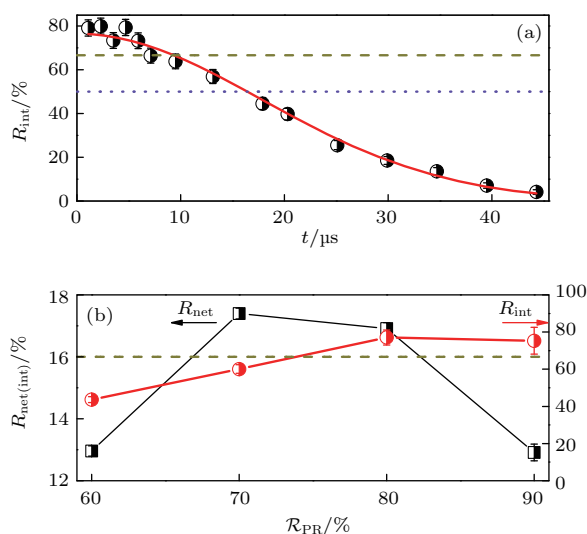


图 11 自旋波到光子的转换效率

Fig. 11. Transform efficiency from spin-wave to photon.

6 确定性制备光与原子纠缠

在 DLCZ 协议中, 自旋波态的产生依赖于拉曼散射过程. 为了抑制高阶事例的发生, 纠缠产生的概率被控制得很低, 这使得在进行量子网络传输的过程中, 大部分态制备的结果都是真空态, 严重限制了成码率. 为了能够在不牺牲保真度的前提下提升光与原子纠缠产生的概率, 我们需要引入一种激发态间原子的相互作用机制. 里德伯原子为此提供了一种可能. 当原子中的一个电子被激发到主量子数很高的能级上时, 该原子被称为里德伯原子. 与基态原子相比, 里德伯原子有许多独特的性质, 如很窄的能级劈裂、很大的极化率等. 特别是由于最外层电子离核很远, 偶极矩很大, 两个里德伯原子之间具有很强的相互作用. 当一团原子中的一个被激发到里德伯态上时, 该里德伯原子会导致其周围

的原子的能级发生移动, 使得在一定范围内, 附近的原子不能被激发到里德伯态, 该效应称为里德伯阻塞效应^[21]. 利用里德伯阻塞效应, 理论上可以实现确定性地制备单集体激发态且不增加高阶事例, 里德伯系综因此成为了量子信息领域被广泛研究的课题.

为了将里德伯系综运用到量子通信中去, 2010 年, Zhao 等^[22] 以及 Han 等^[23] 提出了基于里德伯系综和量子逻辑门的量子中继协议. 如图 12 所示, 首先是本地的纠缠产生过程. 该过程分为五步: 首先将原子团制备到 $|g\rangle$ 态上, 通过一集体 π 脉冲耦合到里德伯态再将其转移到 $|s\rangle$ 态上; 随后用同样的方法将另一个原子制备在 $|t\rangle$ 态上; 第三步用一 $\pi/2$ 脉冲将 $|s\rangle$ 态转移到叠加态 $(|s\rangle + |r\rangle)/\sqrt{2}$ 上; 第四步用 π 脉冲将 $|t\rangle$ 的原子激发到 $|r\rangle$ 上, 由于里德伯阻塞效应, 两个原子不能同时处在里德伯态, 从而得到 $(|s\rangle|r\rangle + |r\rangle|t\rangle)/\sqrt{2}$; 最后, 利用两个 π 脉冲, 分别耦合 $|r\rangle$ 到 $|s'\rangle$ 和 $|r\rangle$ 到 $|t\rangle$, 最终得到贝尔态 $(|s\rangle|s'\rangle + |t\rangle|t'\rangle)/\sqrt{2}$. 注意, 与传统的 DLCZ 协议不同, 该协议的纠缠产生过程原理上是确定性的. 随后的过程是连接邻近的两个节点, 通过读光将系综内的自旋激发态 $|s'\rangle$ 和 $|t'\rangle$ 转化成光子的极化 $|H\rangle$ 和 $|V\rangle$, 再将从两个系综过来的光子做贝尔基检验, 如图中若 D_1 和 D_4 有符合计数, 则两个系综之间就形成了纠缠 $|\phi\rangle_{A,B} = (|s_A\rangle|s_B\rangle + |t_A\rangle|t_B\rangle)/\sqrt{2}$. 最后, 通过一系列的 (如图 13) π 脉冲, 实现一个节点中的两个系综之间的 CNOT 门操作, 将量子态转化成里德伯态并电离, 探测到里德伯离子完成纠缠交换, 这样, 系综 A 和系综 C 就形成了纠缠态 $(|s_A\rangle|s_C\rangle + |t_A\rangle|t_C\rangle)/\sqrt{2}$.

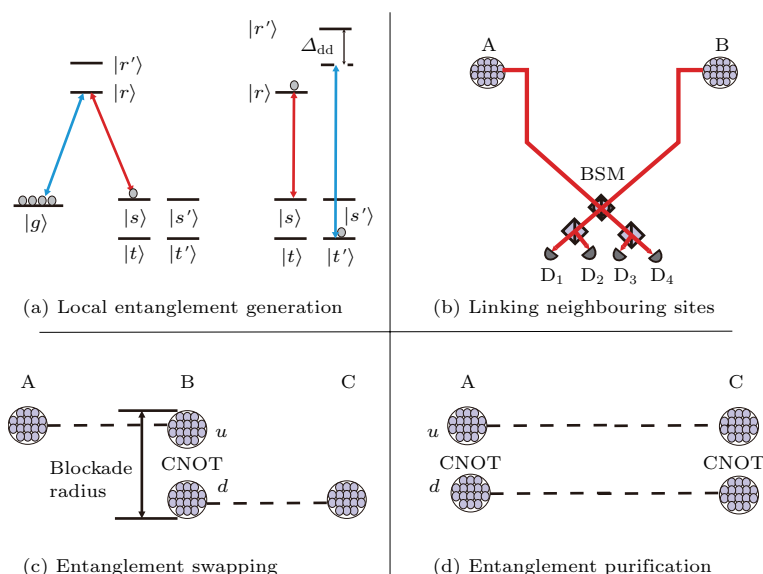


图 12 基于里德伯系综的量子中继协议

Fig. 12. Quantum repeaters based on Rydberg atom ensembles.

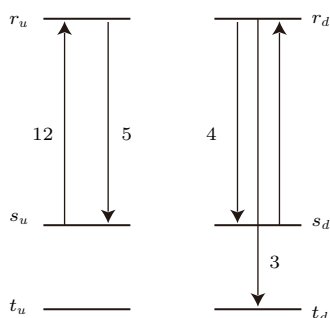


图 13 两系综间的 CNOT 门操作

Fig. 13. Controlled-NOT gate operation between two ensembles.

在基于里德伯系综的量子中继协议中, 一个关键的过程就是制备里德伯态的单激发. 自 2012 年 Dudin 等^[24]实现了利用里德伯态成功制备单光子态以来, 研究人员对里德伯系综的实验研究越来越深入. 一个现实的问题是, 若要在单光子和系综内单激发态的纠缠, 就需要在单个系综制备两个里德伯单激发并实现相干操控. 2016 年, Li 等^[25]在单个系综中成功制备了两个里德伯单激发, 并实现了单激发态间的 HOM (Hong-Ou-Mandel) 效应.

HOM 效应是指当两个全同光子从 50 : 50 的分束器的两个口入射时, 同时反射和同时透射的事例干涉相消, 出口处没有符合计数的现象. 而对于集体单激发态而言, HOM 效应的过程可以表述为: 设有两个集体激发态 $|s_1\rangle$ 和 $|s_2\rangle$, 通过一个 $\pi/2$ 脉冲将两个集体态中被激发原子所处的量子态耦合, 最后的结果是两个原子要么都处在 $|s_1\rangle$ 态, 要么都

处在 $|s_2\rangle$ 态上, 没有一个原子在 $|s_1\rangle$ 态另一个原子在 $|s_2\rangle$ 态的情况. 为了演示这个过程, 需要单个系综内的两个单激发. 实验的能级如图 14 所示, 首先将原子团初始化为 $|g\rangle$ 态上, 通过一个双光子过程 (A 路光和 B 路光) 将一个原子制备在里德伯态上, 再通过 B 路光和 C 路光将原子转移到 $|s_1\rangle$ 态上; 利用类似的方法将另一个原子制备到 $|s_2\rangle$ 态上. 随后, 用一对拉曼光 R_1 和 R_2 耦合 $|s_1\rangle$ 及 $|s_2\rangle$, 它们的作用就相当于一个分束器. 最后, 用读出光 E 和 F 将激发态转化成偏振可区分的读出光子, 经过 PBS 被探测器接收. 通过改变拉曼光的入射时间, 可以观测到符合计数呈现周期振荡的趋势, 且在 $\pi/2$ 脉冲时计数最低, 最终获得 0.89 的对比值. 为了进一步验证 HOM 干涉, 研究人员采取了调整拉曼光角度的方法. 在拉曼光共线的情况下, 两集体激发态的波矢相同, 因此可以完美干涉, 但若存在角度, 在经过拉曼操作之后, 由于其波矢的空间模式不同, 两个激发态变得可区分, 即

$$|1, \mathbf{k}\rangle_{s_1} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, \mathbf{k}\rangle_{s_1} + i|1, \mathbf{k} + \delta\mathbf{k}\rangle_{s_2}), \quad (11)$$

$$|1, \mathbf{k}\rangle_{s_2} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, \mathbf{k}\rangle_{s_2} + i|1, \mathbf{k} - \delta\mathbf{k}\rangle_{s_1}). \quad (12)$$

利用这个方法, 可以调节两激发态的不可区分性, 符合计数与拉曼光之间夹角的关系呈现出典型的 HOM 干涉特征曲线, 在 0° 处计数达到最低. 该工作为今后确定性制备光与原子纠缠, 从而确定性地实现量子中继做了铺垫.

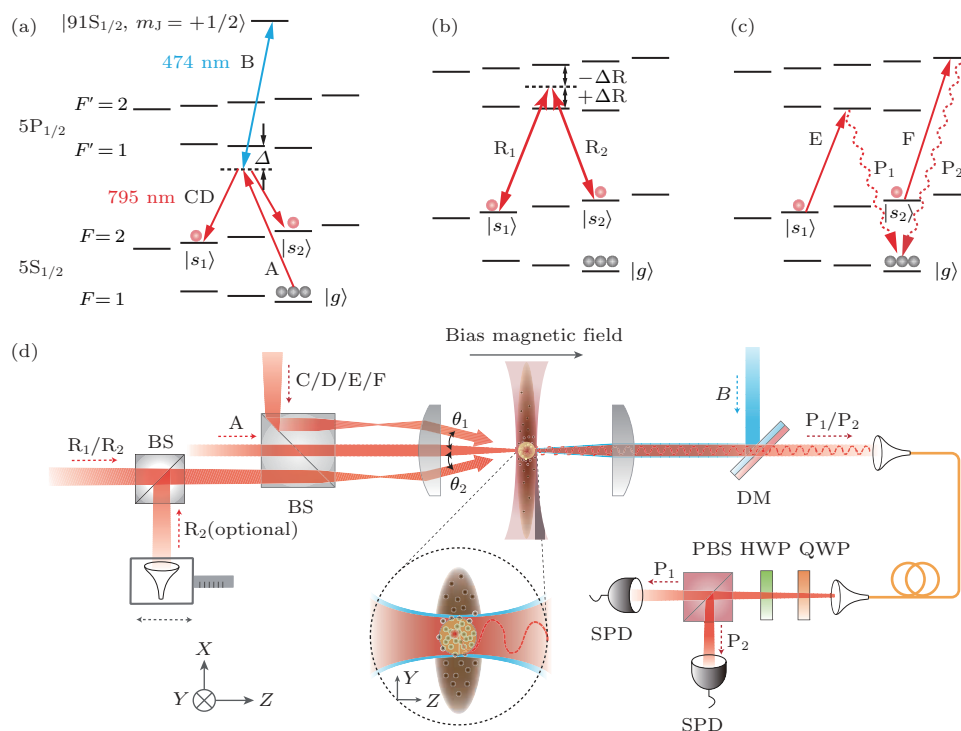


图 14 集体激发态的 HOM 效应实验示意图

Fig. 14. Implementation of Hong-Ou-Mandel effect between collective excitations.

7 量子中继及量子网络演示

量子存储技术最终要服务于量子网络的搭建, 能否顺利实现节点间的纠缠交换对量子网络至关重要. 我们知道, DLCZ 协议是实现基于量子中继的量子网络的重要方案. 但该协议有两个明显的缺陷: 首先, 如第 6 节所述, 长距离干涉的相位很难保持稳定; 第二个缺陷来自于单个系统的高阶事例和纠缠交换时真空态的积累, 使得错误率显著提高. 这些缺陷给早期的 DLCZ 协议的物理实现带来了很大困难. 为了解决这些问题, 2008 年, Yuan 等^[26] 将 DLCZ 中的原子系统存储技术与 BDCZ 协议结合起来, 成功展示了在量子中继中的存储、转化和纠缠交换.

如图 15 所示, 整个实验包括三个步骤. 首先, 在单个系统中, 通过两个不同空间模式的集体激发制备光与原子纠缠. 这里, 两个空间模式共用一组读光和写光. 这样制备得到的光与原子纠缠可以表示为

$$|\Psi\rangle_{\text{at-ph}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle|R\rangle + e^{i\phi_1}|V\rangle|L\rangle). \quad (13)$$

随后, 为了检验光与原子纠缠的质量, 在一段时间 δt_s 之后, 向系统内打入读光, 系统从集体激发态回到基态, 同时放出斯托克斯光子, 这样, 斯托克斯场

和反斯托克斯场之间形成最大极化纠缠态:

$$|\Psi\rangle_{\text{AS,S}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle_{\text{AS}}|H\rangle_{\text{S}} + e^{i(\phi_1+\phi_2)}|V\rangle_{\text{AS}}|V\rangle_{\text{S}}). \quad (14)$$

最后, 通过纠缠交换, 实现两个系统之间的纠缠. 具体方法为, 将 Alice 和 Bob 两地的光子通过联合贝尔基测量投影到贝尔态

$$|\phi^+\rangle_{2,3} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle_2|H\rangle_3 + |V\rangle_2|V\rangle_3)$$

上, 若成功探测到这个态, 则两个系统就被投影到纠缠态:

$$|\phi^+\rangle_{\text{I,II}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|L\rangle_{\text{I}}|L\rangle_{\text{II}} + |R\rangle_{\text{I}}|R\rangle_{\text{II}}). \quad (15)$$

这就是量子中继从纠缠制备到最终实现纠缠交换的整个过程. 通过检测光子 1 和光子 4 在四组基矢 $(0^\circ, 22.5^\circ)$, $(0^\circ, -22.5^\circ)$, $(45^\circ, 22.5^\circ)$, $(45^\circ, -22.5^\circ)$ 下的相关函数, 在 CHSH 型贝尔不等式下测量 S 参数 $S = |E(\theta_1, \theta_2) - E(\theta_1, \theta'_2) - E(\theta'_1, \theta_2) + E(\theta'_1, \theta'_2)|$, 得到 $S = 2.26 \pm 0.07$, 违背贝尔不等式达到 3 个标准差.

量子隐形传态是量子通信的重要组成部分. 2012 年, Bao 等^[27] 成功实现了两个系统之间的量子隐形传态, 为量子网络中不同节点的信息传输提供了新的途径. 实验设计如图 16 所示, 首先在一

个系综内产生一个单激发, 利用 PBS 将光子动量的自由度转化成极化自由度, 实现光子极化与自旋波的纠缠 $|\Psi^-\rangle_{1A} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle_1|\uparrow\rangle_A - |V\rangle_1|\downarrow\rangle_A)$, 通过极化片, HWP 和 QWP 对写出光子做基矢 $|\Psi\rangle_1 = \alpha|H\rangle_1 + \beta|V\rangle_1$ 和 $|\Psi^\perp\rangle_1$ 的投影测量, 最终将系综 A 制备在 $|\Psi\rangle_A = \alpha|\uparrow\rangle_A + \beta|\downarrow\rangle_A$ 上, 其中 $|\uparrow\rangle$ 和 $|\downarrow\rangle$ 表示自旋波的方向. 随后, 在 B 系综中, 通过拉曼散射产生光子-自旋波纠缠 $|\Phi^+\rangle_{3B} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle_3|\uparrow\rangle_B + |V\rangle_3|\downarrow\rangle_B)$, 再利用联

合贝尔基测量将 $|\psi\rangle_A$ 从 A 系综传到 B 系综. 由于直接对单光子和自旋波进行贝尔基测量比较困难, 研究人员通过一束很强的读光将自旋波转化成单光子. 最终, 探测到相应的符合计数, 隐形传态完成.

在上述实验中, 两系综的原子布居在基态 $|g\rangle$ 和 $|s\rangle$ 是相反的, 这是为了保证参与贝尔基测量的两个光子具有良好的频率不可分辨性. 但是, 在实际的量子网络中, 来自不同节点的出射光子的频率经常是不一样的. 可能的情况包括: 其一, 在运动

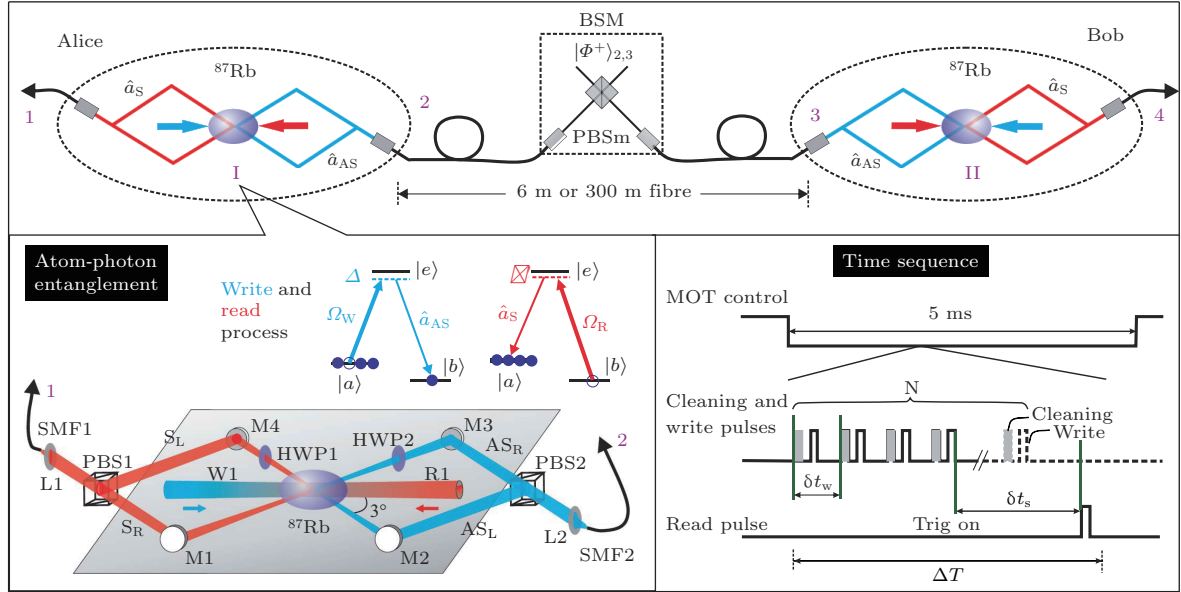


图 15 量子网络演示实验示意图

Fig. 15. Experimental implementation of quantum network demonstration.

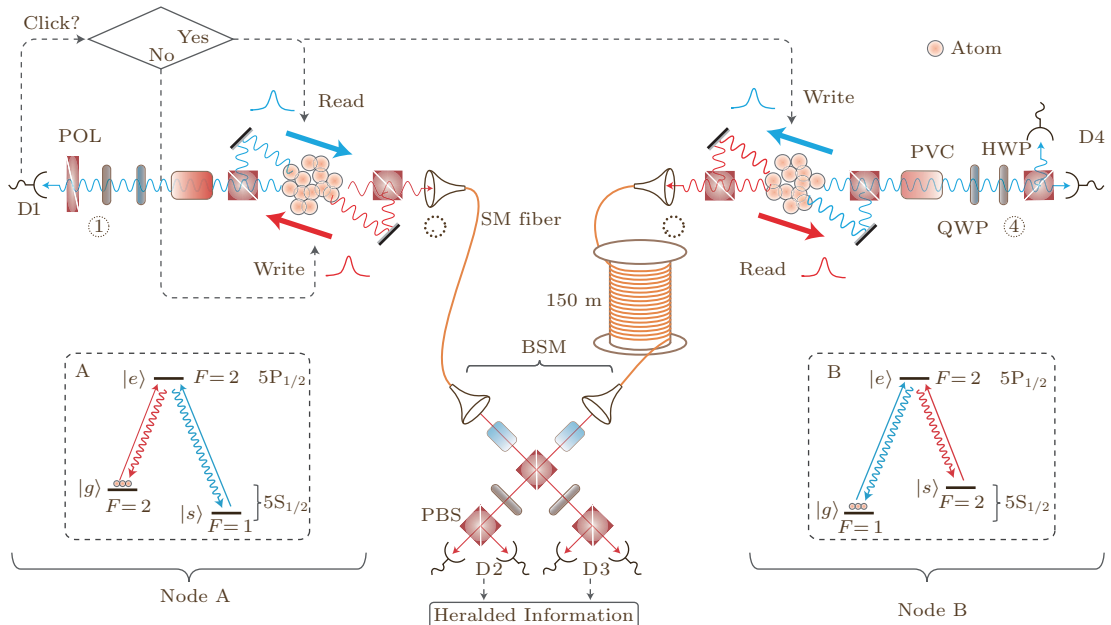


图 16 量子隐形传态实验示意图

Fig. 16. Experimental implementation of quantum teleportation.

的量子系统中, 由于多普勒效应, 光子的频率会发生变化; 其二, 在其他的量子系统中(如量子点), 或将不同量子系统结合起来的量子网络中参与纠缠交换的光子的频率本身就是不一样的. 因此, 实现不同频率光子之间的纠缠就显得尤为重要. 2014年, Zhao等^[28]利用时间分辨测量和主动前馈技术实现了两个频率相差16倍线宽的光子的纠缠, 为解决量子网络中频率错配的问题提供了新的方法.

为了实现不同频率的光子之间的纠缠, 需要擦除频率可分辨信息, 这是通过时间分辨测量实现的. 考虑两个处在 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle + |V\rangle)$ 态的光子, 经过PBS, 若两个光子携带不同频率的信息, 则输出态可以表示为

$$|\psi\rangle_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|H, \omega_b\rangle_1 |H, \omega_a\rangle_2 - |V, \omega_a\rangle_1 |V, \omega_b\rangle_2),$$

把它在时域上分解,

$$|\psi\rangle_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} \iint dt_1 dt_2 [g(t_1) f(t_2) |H, t_1\rangle_1 |H, t_2\rangle_2 - e^{i(\omega_a - \omega_b)(t_1 - t_2)} f(t_1) g(t_2) |V, t_1\rangle_1 |V, t_2\rangle_2], \quad (16)$$

当两个光子的线宽接近时, $f(t) \approx g(t)$, 选择一个时间模式组合 $|t_1\rangle_1 |t_2\rangle_2$, 输出态变为

$$|\phi\rangle_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle_1 |H\rangle_2 - e^{i\Delta\omega\Delta t} |V\rangle_1 |V\rangle_2)$$

的纠缠态, 由此, 时间分辨测量可以消除频率不同的信息. 在本实验中, 利用纠缠交换, 可以在不影响光子偏振的情况下确定其时域信息. 如图17所示, 两对纠缠光子对由腔增强的自发参量下转换纠缠源产生, 分别处在

$$|\phi^+\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle_A |H\rangle_a + |V\rangle_A |V\rangle_a)$$

和

$$|\phi^+\rangle_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle_B |H\rangle_b + |V\rangle_B |V\rangle_b)$$

上. 对两光子进行联合贝尔基测量, 只考虑从PBS两端输出的情况, 则输出态为

$$|\psi\rangle_f = \frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle_A |H, \omega_b\rangle_1 |H, \omega_a\rangle_2 |H\rangle_B - |V\rangle_A |V, \omega_a\rangle_1 |V, \omega_b\rangle_2 |V\rangle_B). \quad (17)$$

通过贝尔基测量, 最终将双光子态投影到 $|H\rangle_A |H\rangle_B \mp e^{i\Delta\omega\Delta t} |V\rangle_A |V\rangle_B$ 上. 这个纠缠态含有一个与探测的时间差有关的相位, 利用时间-振幅转换器(TAC), 将时间相关的信息转化为电压振幅, 并把这个电压加到普克尔盒上, 由它来调制光子的相位, 最终将这个时间差相关的相位补偿掉. 利用这些技术手段, 研究人员成功实现了频率相差为80 MHz的两光子之间的纠缠, 这为不同频率量子网络节点间的纠缠连接奠定了基础.

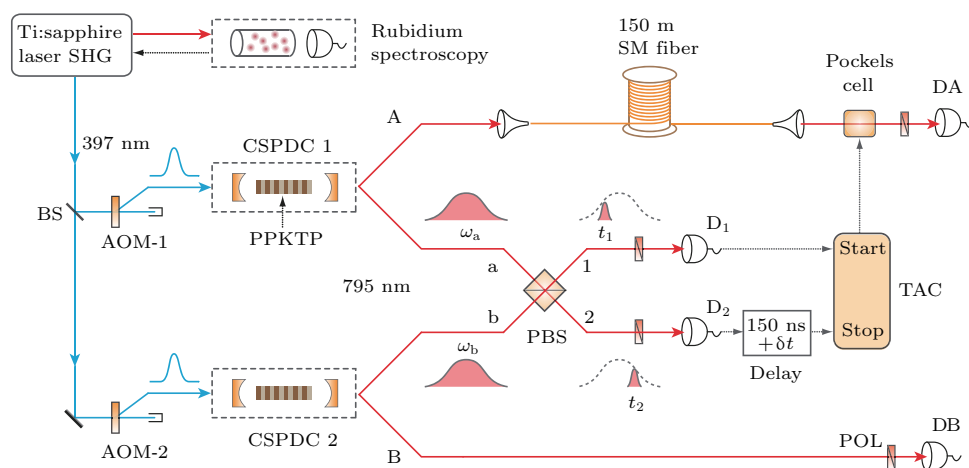


图17 不同频率光子之间纠缠示意图

Fig. 17. Entanglement between photons with different frequencies.

8 结 论

本文回顾了作者所在研究团队在冷原子系综单集体激发态方向相关的主要研究进展, 着重展现单激发态在量子存储以及量子中继中的应用. 随着

对原子系综的物理机制的深入研究和实验技术的不断提高, 人们已经可以对单集体激发态进行较为复杂的操作, 在系综中制备高品质的纠缠源, 并能够抑制退相干过程, 提高自旋波读出效率, 使其服务于未来的量子通信网络中. 然而, 目前基于集体单激发的量子中继方案与搭建成码率高、性能稳定

的量子网络之间仍然存在一定差距, 其存储时间等指标依然不能满足多个节点级联的要求. 由于里德伯系综理论上可以实现确定性制备光与原子纠缠, 将其应用于量子网络中, 可以显著降低节点间的等待时间, 从而提高成码率. 因此, 在未来, 基于里德伯相互作用的单集体激发态的操纵将成为一个重要的研究方向. 目前, 基于里德伯系综的量子存储器的研究还处在起步阶段, 但借助里德伯阻塞效应, 已经可以实现在单个系综内对两个单激发进行相干操纵, 这使得今后基于单个系综的节点的量子网络成为可能. 可以预见的是, 以冷原子系综为存储媒介的量子存储器将朝着实用化的目标迈进, 对集体激发态的相关研究将继续推动量子信息领域的发展.

参考文献

- [1] Briegel H J, Dür W, Cirac J I, Zoller P 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 5932
- [2] Duan L M, Lukin M, Cirac J I, Zoller P 2001 *Nature* **414** 413
- [3] Kuzmich A, Bowen W, Boozer A, Boca A, Chou C, Duan L M, Kimble H 2003 *Nature* **423** 731
- [4] Sangouard N, Simon C, de Riedmatten H, Gisin N 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 33
- [5] Felinto D, Chou C, de Riedmatten H, Polyakov S, Kimble H 2005 *Phys. Rev. A* **72** 053809
- [6] Zhao B, Chen Y A, Bao X H, Strassel T, Chu C S, Jin X M, Schmiedmayer J, Yuan Z S, Chen S, Pan J W 2009 *Nat. Phys.* **5** 95
- [7] Bao X H, Reingruber A, Dietrich P, Rui J, Dück A, Strassel T, Li L, Liu N L, Zhao B, Pan J W 2012 *Nat. Phys.* **8** 517
- [8] Zhao R, Dudin Y, Jenkins S, Campbell C, Matsukevich D, Kennedy T, Kuzmich A 2009 *Nat. Phys.* **5** 100
- [9] Radnaev A, Dudin Y, Zhao R, Jen H, Jenkins S, Kuzmich A, Kennedy T 2010 *Nat. Phys.* **6** 894
- [10] Yang S J, Wang X J, Bao X H, Pan J W 2016 *Nat. Photon.* **10** 381
- [11] Lundblad N, Schlosser M, Porto J 2010 *Phys. Rev. A* **84** 051606(R)
- [12] Reiserer A, Rempe G 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 1379
- [13] Simon J, Tanji H, Thompson J K, Vuletić V 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 183601
- [14] Rui J, Jiang Y, Yang S J, Zhao B, Bao X H, Pan J W 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 133002
- [15] Jiang Y, Rui J, Bao X H, Pan J W 2016 *Phys. Rev. A* **93** 063819
- [16] Zhao B, Chen Z B, Chen Y A, Schmiedmayer J, Pan J W 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 240502
- [17] Chen S, Chen Y A, Zhao B, Yuan Z S, Schmiedmayer J, Pan J W 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 180505
- [18] Bao X H, Yong Q, Yang J, Zhang H, Chen Z B, Yang T, Pan J W 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 190501
- [19] Zhang H, Jin X M, Yang J, Dai H N, Yang S J, Zhao T M, Rui J, He Y, Jiang X, Yang F, Pan G S, Yuan Z S, Deng Y, Chen Z B, Bao X H, Chen S, Zhao B, Pan J W 2011 *Nat. Photon.* **5** 628
- [20] Yang S J, Wang X J, Li J, Rui J, Bao X H, Pan J W 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 210501
- [21] Saffman M, Walker T G, Mølmer K 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 2313
- [22] Zhao B, Müller M, Hammerer K, Zoller P 2010 *Phys. Rev. A* **81** 052329
- [23] Han Y, He B, Heshami K, Li C Z, Simon C 2010 *Phys. Rev. A* **81** 052311
- [24] Dudin Y, Kuzmich A 2012 *Science* **336** 887
- [25] Li J, Zhou M T, Jing B, Wang X J, Yang S J, Jiang X, Mølmer K, Bao X H, Pan J W 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 180501
- [26] Yuan Z S, Chen Y A, Zhao B, Chen S, Schmiedmayer J, Pan J W 2008 *Nature* **454** 1098
- [27] Bao X H, Xu X F, Li C M, Yuan Z S, Lu C Y, Pan J W 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109** 20347
- [28] Zhao T M, Zhang H, Yang J, Sang Z R, Jiang X, Bao X H, Pan J W 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 103602

SPECIAL TOPIC — Quantum states generation, manipulation and detection

Coherent manipulation of single collective excitations in a cold atomic ensemble*

An Zi-Ye¹⁾²⁾³⁾ Wang Xu-Jie¹⁾²⁾³⁾ Yuan Zhen-Sheng¹⁾²⁾³⁾ Bao Xiao-Hui¹⁾²⁾³⁾†
Pan Jian-Wei¹⁾²⁾³⁾‡

1) (Hefei National Laboratory for Physical Science at the Microscale, Hefei 230026, China)

2) (Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

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

(Received 15 June 2018; revised manuscript received 5 September 2018)

Abstract

Single photons are the best carriers of quantum information for long-distance transmission. Nevertheless, maximal achievable distance is limited by the exponential decay of photons as a function of link length. The protocol of quantum repeater provides a promising solution by replacing direction transmission with segmented entanglement distribution and entanglement connection via swapping. The quantum repeater necessitates a key element of quantum memory for making efficient interconnections. An atomic ensemble is very suitable for this purpose due to the collective enhanced interaction. Single photons are stored as collective excitations in an atomic ensemble. Thus a comprehensive study of the physics relating to collective excitations is crucially important for improving the quantum memory performance and its reachable applications in quantum repeater and quantum network. In this article, we review our experimental work on cold atomic ensembles in recent years, focusing on the coherent manipulation of collective excitations. We first briefly introduce the general concept of collective excitations and the preparation process through spontaneous Raman scattering, and we review our experimental work on extending the coherence time, such as suppressing motional dephasing by increasing the spin-wave wavelength, by confining atoms with a three-dimensional optical lattice. Afterwards, we discuss about the retrieval process of collective excitations and review our experiments on using a ring-cavity enhanced setup to improve the retrieval efficiency. The coherent qubit operation in a quantum memory is very useful for enabling new functionalities for a quantum network, in a subsequent section, we thus review our work on developing Raman-based coherent operations for single excitations. Afterwards, we mention our experiments on creating a pair of atom-photon entanglement by interfering two modes of a collective excitation. Improving the entanglement preparation efficiency is crucially important, and Rydberg-based interaction provides a promising solution. Our experimental work in this direction is also reviewed. Additionally, as an application in coherent manipulation with collective excitations, we show several experiments on using excitations in remote atomic memories and demonstrating basic functionality of quantum repeater and quantum network. In short, significant progress has been made in the coherent manipulation of single collective excitations in cold atomic ensembles, and further improvement will be accelerated by the Rydberg-enabled interactions; practical applications in quantum repeater and quantum network is foreseeable in the near future.

Keywords: collective excitation, single excitation, atomic ensemble, quantum memory

PACS: 42.50.Dv, 32.80.Qk, 42.50.Ex, 03.67.Hk

DOI: 10.7498/aps.67.20181183

* Project supported by National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0303902) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11474269).

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

‡ Corresponding author. E-mail: pan@ustc.edu.cn

核磁共振量子信息处理研究的新进展

孔祥宇 朱垣晔 闻经纬 辛涛 李可仁 龙桂鲁

New research progress of nuclear magnetic resonance quantum information processing

Kong Xiang-Yu Zhu Yuan-Ye Wen Jing-Wei Xin Tao Li Ke-Ren Long Gui-Lu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 220301 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180754

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180754>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[用不变本征算符法求晶面吸附原子的振动模](#)

Invariant eigen-operator calculated vibration mode of lattice in the case of absorbing an atom onto crystal surface

物理学报.2018, 67(17): 170301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180469>

[半无限深势阱中自旋相关玻色-爱因斯坦凝聚体的量子反射与干涉](#)

Quantum reflection and interference of spin-dependent Bose-Einstein condensates in semi-infinite potential wells

物理学报.2017, 66(23): 230301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.230301>

[横场中具有周期性各向异性的一维XY模型的量子相变](#)

Quantum phase transitions of one-dimensional period-two anisotropic XY models in a transverse field

物理学报.2017, 66(18): 180302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.180302>

[采用密度泛函理论与分子动力学对聚甲基丙烯酸甲酯双折射性的理论计算](#)

Theoretical calculation of the birefringence of poly-methyl methacrylate by using the density functional theory and molecular dynamics method

物理学报.2016, 65(21): 210301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.210301>

[对应负二项式光场的热真空态及其应用](#)

Thermo-vacuum state in a negative binomial optical field and its application

物理学报.2015, 64(19): 190301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.190301>

专题: 单量子态探测及其相互作用

编者按 单量子态的制备、操控和精密测量, 将推动以量子力学为核心的当代物理学的发展. 近年来, 随着实验精度和技术控制能力的不断提高, 人们可以制备单量子态, 对其进行操控, 并直接探测其物理特性, 这些进展还将促进其他与物理学交叉的学科, 如信息、材料、能源和化学等交叉学科的发展, 对包括量子计算、量子通信和量子精密测量等量子信息处理具有至关重要的作用.

基金委设立了相关重大研究计划项目, 旨在通过对单量子态及其量子效应的研究, 直接对微观单粒子量子态、宏观量子态进行高精度的精密探测, 理论和实验相结合开展研究, 理解和掌握量子态的特性和量子过程的基本规律, 发展新的量子器件制备技术和量子探测手段, 提升我国基础研究的水平, 解决与我国信息和能源重大需求相关的科学问题, 实现技术跨越式发展.

该重大研究计划实施近 10 年来, 取得了丰硕成果. 为向广大科研工作者和科研管理部门介绍重大研究计划所取得的成果, 特在《物理学报》组织“单量子态探测及其相互作用”专题, 刊登关于重大研究计划所取得的部分成果的综述. 我们很高兴地看到, 许多年轻科研工作者随着项目的执行成长起来, 成为领域的骨干和杰出研究人员. 本专题不仅是对项目成果的总结展示, 而且将激励更多的年轻人投身相关领域的研究, 促进领域的可持续发展.

(客座编辑: 中国科学院物理研究所 解思深)

核磁共振量子信息处理研究的新进展*

孔祥宇¹⁾ 朱垣晔¹⁾ 闻经纬¹⁾ 辛涛¹⁾ 李可仁¹⁾ 龙桂鲁^{1)2)†}

¹⁾(清华大学物理系, 低维量子物理国家重点实验室, 北京 100084)

²⁾(量子物质科学协同创新中心, 北京 100084)

(2018 年 4 月 20 日收到; 2018 年 5 月 24 日收到修改稿)

过去的二十年中, 量子信息相关研究取得了显著的进展, 重要的理论和实验工作不断涌现. 与其他量子信息处理系统相比, 基于自旋动力学的核磁共振系统, 不仅具有丰富而且成熟的控制技术, 还拥有相干时间长、脉冲操控精确、保真度高等优点. 这也是核磁共振体量子系统能够精确操控多达 12 比特的量子系统的原因. 因此, 核磁共振量子处理器在量子信息领域一直扮演着重要角色. 本文介绍核磁共振量子计算的基本原理和一些新研究进展. 研究的新进展主要包括量子噪声注入技术、量子机器学习在核磁共振平台上的实验演示、高能物理和拓扑序的量子模拟以及核磁共振量子云平台等. 最后讨论了液态核磁共振的发展前景和发展瓶颈, 并对未来发展方向提出展望.

关键词: 核磁共振, 量子计算, 量子模拟, 量子云

PACS: 03.65.-w, 03.67.Ac, 03.67.Lx, 87.64.kj

DOI: 10.7498/aps.67.20180754

1 引言

量子信息是量子力学和信息科学的交叉学科, 与传统信息科学相比, 量子信息包含完全不同于以

往经典概念的特性, 如波粒二象性、量子纠缠、量子态叠加等. 量子计算起源于 1980 年, Benioff^[1] 试图运用量子力学来进行可逆计算以减少热能耗散, Feynman^[2] 则从高效量子模拟的角度出发, 两人分别独立地提出了量子计算的概念. 很少为人知晓

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB9216002)、国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0303700) 和国家自然科学基金 (批准号: 91221205, 11774197, 61727801) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gllong@tsinghua.edu.cn

的是, 苏联科学家 Manin^[3]也在同时期提出了量子计算的思想. 由于量子的并行性, 量子计算处理数据和存储数据的能力与经典计算相比要显得更强大. 自1995年以来, 量子计算逐渐成为国际上最炙手可热的研究前沿, 多种可能实现量子计算机的方案相继被提出. DiVincenzo^[4]在2000年总结了实现量子计算的潜在物理体系需要满足的五项要求. 其中, 最为重要的一点是该系统应该具有可扩展的量子比特. 迄今为止, 核磁共振系统、超导约瑟夫森结、金刚石色心、离子阱、量子点等物理体系因各自不同的优点, 成为建造通用量子处理器的热门候选者. 在这篇综述中, 我们仅限于讨论当前量子信息处理中有关液态核磁共振的技术和成果.

1946年, Bloch和Purcell观测到处于强磁场中的核自旋可以吸收和发射具有共振频率的电磁辐射. 此后核磁共振(NMR)技术得到迅速发展与应用, 不仅可以用于分析化合物结构, 而且能够进行医学成像、探矿等. 1998年, Chuang, Laflamme和Cory等提出可以将核磁共振系统作为量子信息处理器^[5-7], 从而开启了核磁共振量子计算这一研究方向. 与其他量子计算系统相比, 核磁共振系统在噪声环境下具有较强的鲁棒性, 具有长相干时间, 可以实现对量子比特精确的控制^[8]. 近年来, 核磁共振平台上的一些量子控制技术, 不仅提高了基于核磁共振的量子信息处理的能力, 而且为操控其他量子系统提供了技术和启发. 例如, 梯度上升脉冲方法(GRAPE)^[9], 通过计算梯度和优化目标函数, 实现对量子系统的高精度优化操控. 该技术目前已被广泛用于超导电路、离子阱和金刚石色心等量子计算平台中. 最近, 这一技术又取得了新的进展, 在GRAPE中, 优化目标函数和梯度的计算是在经典计算机上完成, 花费的计算时间随着系统的增大而呈指数增加. 最近基于GRAPE技术^[10-12]发展起来的测量量子反馈控制技术(MQFC)可以在所研究的量子体系中完成对量子信息处理器目标函数和梯度的计算, 也就是在量子系统中进行计算, 一方面加快了优化速度, 一方面能修正系统误差. MQFC技术已经在12个量子比特的核磁共振系统上进行了高精度优化控制的验证. 另一个重要发展是Laflamme研究组提出的“脉冲编译器方法”, 以解决GRAPE技术在高比特量子系统^[13,14]中的不可拓展性. 在核磁共振的发展过程中一些重要的理论也被应用到其他方面, 比如, 平均哈密顿理论^[15]是利用脉冲序列对核自旋内部哈密顿量

进行调制的普遍方法, 被广泛用于设计解耦序列, 如WHH4和WHH16^[16,17]. 基于平均哈密顿理论的动力学解耦技术, 可以消除或减少自旋和环境之间的相互作用, 从而延长量子态的相干时间^[18-20]. 此外动态解耦技术还可以与量子门相结合, 通过实现动力学解耦序列之间的协同操作可以保护量子门操作^[21,22]. 绝热量子计算是通过缓慢调节系统的哈密顿量进而实现目标哈密顿量从初态到目标态的演化, 通常用于研究多体量子系统的基态性质^[23-25].

另一方面, 核磁共振技术的发展使得许多量子算法的演示成为可能, 如Grover搜索算法^[26-28]、Shor大数分解算法^[29]、Deutsch-Jozsa算法^[30]、Ordering-Finding算法^[31]、Hogg算法^[32]和线性方程求解的算法^[33]. 值得一提的是, 非绝热和少量子计算也首先在核磁共振^[34,35]中得到实现. 而且, 核磁共振系统作为一个量子模拟器, 可以用于模拟基本量子力学模型、量子延迟选择^[36,37]、量子相变^[38,39]、量子隧道效应^[40,41]和其他不易操控的量子系统等. 核磁共振量子处理器还可用于探索隐变量理论和量子力学基本原理的研究, 包括量子隐形传态、量子超密编码、波粒二象性、波函数、Bell不等式、超导现象研究^[42-48]等.

本综述其余部分安排如下: 第2节介绍核磁共振量子计算的基本原理, 主要包括核磁共振物理系统的原理以及为了实现量子计算而发展的一些技术; 第3—5节主要介绍利用核磁共振系统进行的研究工作, 包括利用核磁共振系统已经实现的量子算法、利用核磁共振系统进行量子模拟的成果以及我们研究组发布的核磁共振量子云平台; 在第6节, 对核磁共振作为一个量子计算平台进行总结和展望, 包括液态核磁共振的局限性、固态核磁共振的性质以及未来的发展方向.

2 核磁共振量子计算基础

在目前可用于进行量子计算的物理体系中, 核磁共振系统具有相干时间长、量子门操作易于实现、实验技术完善等优势, 是实验上实现可操控量子比特数较多以及演示算法数较多的物理体系之一. 简言之, 核磁共振量子计算的基本过程包括: 以样品分子中的碳、氢等原子的核自旋在外加磁场的作用下形成的二能级系统作为量子比特, 结合高精度的控制脉冲实现通用化的控制逻辑门^[49], 并

通过探测自由衰减信号实现对末态结果的读取测量[50].

由于单个核磁矩信号很微弱,所以要产生可探测的信号就需要大量分子,这意味着核磁共振系统是一个宏观的系综系统,把处于特定环境下所有不可区分粒子的核自旋整体作为一个量子比特.所以可以取样品粒子中 n 个可区分的 $1/2$ 自旋的核作为 n 个不同的量子比特,即该样品分子本身就是一台 n 量子比特的量子计算机.这里的可区分一般是指不同的元素,或者是化学位移不同的同一种元素.常用的两量子比特样品分子是 ^{13}C 标记的氯仿,三量子比特样品分子有 ^{13}C 标记的三氯乙烯, ^{13}C 标记的丙氨酸, ^{13}C 标记的氟代丙二酸二乙酯.为解决核磁信号微弱而采用系综系统也带来核磁系统的初始化问题,直到1997年Cory等[7]提出以赝纯态作为核磁共振量子计算初始态的方案才解决了这一问题.发展至今,典型的赝纯态制备方法有空间平均法[51–53]、时间平均法[54]、逻辑标记法[55]、猫态制备法[56,57]等.关于量子态的控制,通过控制外加射频脉冲来对核自旋进行任意角度的旋转,即可实现单比特操作,再利用核自旋间的J耦合作用可以实现两比特门,如CNOT门.而任意单比特逻辑门和CNOT逻辑门的实现则意味着通用量子门的实现.实际工作中,由于具体算法的量子线路拆解为基本逻辑门后数量很多,而且硬脉冲控制下的演化精度很低,所以一般会结合脉冲数值优化技术来提高对量子系统的控制精度,典型的有强调制脉冲技术(SMP)和GRAPE法.系综体系的量子态用密度矩阵来表示,量子计算的结果则通过施加一系列辅助脉冲来重构密度矩阵的方式获取,称为量子态重构(quantum state tomography).

2.1 赝纯态制备的“二步法”和“一步法”

在核磁共振体系中由于热平衡态是一个混合态,因此量子计算初始化便成了一个非幺正的过程.这个非幺正性,在空间平均法中通过梯度场实现;逻辑标记法通过约化到子空间实现,等价于测量操作;时间平均法则是利用多个幺正操作相加的非幺正性实现.但列举的这几种典型赝纯态制备方案都有不可回避的缺点,例如空间平均法会造成信号强度的损失,逻辑标记法则会带来比特资源的耗费,时间平均法需要重复实验等.近期我们组在理

论与实践上发展出一些新的赝纯态制备方法,我们称之为“两步法”和“一步法”[58].接下来以这两种方法为例简要介绍赝纯态的制备过程.

首先以三量子比特系统为例说明“两步法”的赝纯态制备过程.核磁体系三比特系统的热平衡态的偏移密度矩阵为:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{eq}}^* &= \gamma_1 I_z^1 + \gamma_2 I_z^2 + \gamma_3 I_z^3 \\ &= \frac{1}{2} \text{diag}(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3, \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3, \\ &\quad \gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3, \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3, \\ &\quad -\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3, -\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3, \\ &\quad -\gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3, -\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3), \end{aligned} \quad (1)$$

其中 ρ_{eq}^* 是处于热平衡态的密度矩阵; $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ 分别是三个核自旋的极化率;diag是只保留矩阵对角元元素.若在热平衡态上做么正变换:

$$U_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

得到态:

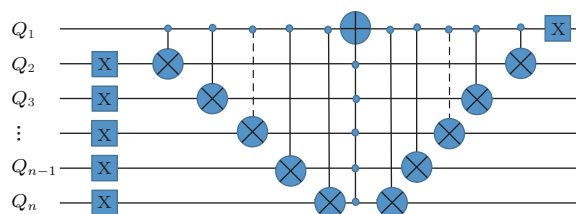
$$\begin{aligned} \rho_r^* &= U_3 \rho_{\text{eq}}^* U_3^\dagger \\ &= \frac{1}{2} \text{diag}(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3, -\gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3, \\ &\quad -\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3, -\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3, \\ &\quad \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3, \gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3, \\ &\quad \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3, -\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3). \end{aligned} \quad (3)$$

将此态与热平衡态相加即得到如下形式的结果:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{eff}} &= \rho_r^* + \rho_{\text{eq}}^* \\ &= (\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3)(|000\rangle\langle 000| - |111\rangle\langle 111|). \end{aligned} \quad (4)$$

所以具体的实验制备过程是将热平衡态直接取样,再对热平衡态施加变换操作 U_3 再采样,将两次采样的计算结果相加得到的密度矩阵在子空间中的形式等价于纯态.

对于一般量子比特热平衡态变换 U_n 的通用量子线路如图1所示.

图1 么正变换 U_n 的量子电路Fig. 1. The quantum circuit of unitary transformation U_n .

两步方案结合了逻辑标记法和时间平均法的思路,同时最大程度地减小了比特资源的浪费,也不存在一次实验而多次使用梯度场对信号的减弱,而且对分子结构没有特殊要求,更减少了操作步骤,综合来看是一个相对以往算法性能更加优异的赝纯态制备方法。

除了“两步法”之外,还有操作步骤更为简单的称为“一步法”的有效纯态制备方案,该方案的核心思路是引入一个辅助比特,先对热平衡态做一系列的么正变换,再对整个体系加一次梯度场,一次性地除去不需要的磁化分量,使最终密度矩阵在子空间的形式等价于纯态。一步法的量子线路如图2所示。

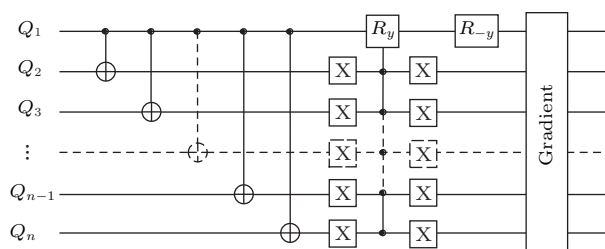


图2 一步法的量子线路图

Fig. 2. The quantum circuit of onestep algorithm.

一步法的核心思路与空间平均法类似,但在一定程度上减少了梯度场的使用次数以避免信号强度的严重损失,并且简化了操作流程,结合GRAPE脉冲优化算法可以实现高保真度的赝纯态制备。与之前在核磁共振中常用制备赝纯态的四种方法,我们进行了复杂性分析。如表1所示,其中 $f(n)$ 表示与系统所包含的比特数 n 有关的函数,下标对应各类初始化方案的英文首字母,通常 $f(n)$ 都是随着 n 的增大而不断增大的。而我们提出的一步法和两步法在随着系统维度增大时,实验采集次数、使用梯度场次、辅助比特使用个数都不依赖于系统所包含的比特数目。因此这两种方案因比特数目增加所带来的困难将会是最小的。而且我们给出了 n 比特的量子线路,结合自旋共振体系的

GRAPE脉冲优化算法,这两种方案具有很强的拓展性。

表1 两种方案与之前方案比较

Table 1. The differences between the two protocols and previous protocols.

	实验采集次数	梯度场使用次数	辅助比特使用个数
空间平均法	1	$f_s(n)$	0
时间平均法	$f_t(n)$	0	0
逻辑标记法	1	0	$f_l(n)$
猫态制备法	1	$1 + f_c(n)$	1
两步法	2	0	1
一步法	1	1	1

2.2 量子噪声注入技术

环境噪声是一把双刃剑,在一些特定的情况下噪声是不必要的,需要采取方法进行抑制,但是另一方面,噪声也是产生某些新奇物理现象的关键因素^[59,60]。例如观察CDD, UDD, QDD等DD序列在噪声下的演化,或者是研究特定噪声环境下开放系统的动力学行为,另外量子模拟也需要人为模拟一些噪声。因此有时需要在可控量子系统中构建人工噪声。这里介绍一些在核磁共振系统中注入各种噪声的方式,包括纵向弛豫噪声、横向弛豫噪声和混合噪声^[61–63]。

2.2.1 纵向弛豫噪声

在量子体系完全稳定的情况下,核磁共振系统的纵向弛豫是由控制场泄露或者幅度波动导致。相应的哈密顿模型可以等价地写为 $H_{LR}(t) = \hat{\beta}_x(t)\Omega\sigma_x$, 其中 $\beta_x(t)$ 为时域上具有正态分布的随机噪声, Ω 是拉比频率, $\hat{\beta}_x(t)$ 的形式如下:

$$\hat{\beta}_x(t) = \sum_{j=1}^N \alpha_x F(\omega_j) \sin(\omega_j t + \phi_j), \quad (5)$$

其中 $\alpha_i = x, y, z$ 是噪声幅值; ϕ_j 是随机相位; 噪声频率 ω_j 是基础频率 ω_0 的整数倍, 即 $\omega_j = j\omega_0$; $N\omega_0$ 确定高频截断点; 函数 $F(\omega_j)$ 是该模型的噪声谱函数。 $\beta_x(t)$ 时间关联函数写为

$$\langle \beta_x(t) \beta_x(t+\tau) \rangle = \frac{\omega_0^2 \alpha_x^2}{2} \sum_{j=1}^N [F(\omega_j)]^2 \cos(\omega_j \tau). \quad (6)$$

能量谱密度(PSD)可以表示为随机信号在频域的能量分布。应用Wiener-Khintchine理论,可以通过傅里叶变换得到PSD:

$$S_{\Omega}(\omega) = \frac{\pi\alpha_x^2}{2} \sum_{j=1}^N [F(\omega_j)]^2 [\delta(\omega - \omega_j) + \delta(\omega + \omega_j)]. \quad (7)$$

因此, 可以用PSD模型来反求时域的噪声分布. 例如, 如果我们想模拟 $S_{\Omega}(\omega) \sim \omega^p$, 调制函数为 $F(\omega_j) = (\omega_j)^p$, 由函数 $F(\omega_j)$ 直接可以获得时域分布 $\hat{\beta}_x(t)$. 我们可以研究在此噪声模型下的量子系统的动力学行为.

2.2.2 横向弛豫噪声

横向弛豫噪声一般导致系统的退相干效应, 主要源于核磁共振系统的不均匀性以及非静态的磁

场等因素. 与处理纵向弛豫噪声的方法类似,

$$\beta_z(t) = \sum_{j=1}^N \alpha_z F(\omega_j) \omega_j \cos(\omega_j t + \phi_j). \quad (8)$$

PSD和噪声谱函数 $F(\omega_j)$ 可以写为

$$S_z(\omega) = \frac{\pi\alpha_z^2}{2} \sum_{j=1}^N [F(\omega_j) \omega_j]^2 \times [\delta(\omega - \omega_j) + \delta(\omega + \omega_j)],$$

$$F(\omega_j) = (\omega_j)^{p/2-1}. \quad (9)$$

总之, 由图3可知需要确定 $F(\omega_j)$ 的函数形式以实现一般化的噪声PSD.

	横向弛豫噪声				纵向弛豫噪声			
	$1/f^2$	$1/f$	白噪声	欧姆噪声	$1/f^2$	$1/f$	白噪声	欧姆噪声
p	-2	-1	0	1	-2	-1	0	1
$F(\omega)$	ω_j^{-2}	$\omega_j^{-3/2}$	ω_j^{-1}	$\omega_j^{-1/2}$	ω_j^{-1}	$\omega_j^{-1/2}$	ω_j^0	$\omega_j^{1/2}$

图3 各类噪声振幅和相位对比

Fig. 3. Various types of noise amplitude and phase contrast.

在横向弛豫噪声的影响下, 初始态 $|\psi(0)\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$ 在哈密顿量 $\beta_z(t)\sigma_z = \hat{\beta}_z(t)\omega_L\sigma_z$ 作用下经过时间 τ 的旋转后形式为

$$|\psi(\tau)\rangle = \exp\left[-i \int_{\tau_1}^{\tau_2} dt \beta_z(t) \frac{\sigma_z}{2}\right] (\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle)$$

$$= \alpha e^{-i \frac{\Delta\theta_\tau}{2}} |0\rangle + \beta e^{i \frac{\Delta\theta_\tau}{2}} |1\rangle$$

$$= e^{-i \frac{\Delta\theta_\tau \sigma_z}{2}} |\psi(0)\rangle, \quad (10)$$

这里的 $\Delta\theta_\tau$ 是 $\beta_z(t)$ 的积分, ω_L 表示拉莫频率. 因此如果想要在退相干环境中模拟量子系统的演化过程, 只需要在合适的时间点绕 z 轴转动 $\Delta\theta_\tau$.

2.2.3 混合噪声

通过把上述两种噪声简单结合并不能得到混合噪声, 因为 $\beta_x(t)\sigma_x$ 和 $\beta_z(t)\sigma_z$ 是不对易的. 在满足共振条件 $\omega = \omega_L$ 的旋转坐标系中, 存在混合噪声的控制场的系统哈密顿量为

$$H(t) = \hat{\beta}_x(t)\Omega \frac{\sigma_x}{2} + \hat{\beta}_z(t)\omega_L \frac{\sigma_z}{2}. \quad (11)$$

考虑到绕 z 轴的旋转在核磁共振实验平台是不可直接实现的, 我们一般把上述哈密顿量转换到相互作用绘景. 在相互作用绘景中哈密顿量的形式为

$$\tilde{H}(t) = U_z^\dagger(t) \hat{\beta}_x(t) \Omega \frac{\sigma_x}{2} U_z(t)$$

$$= \exp\left[i \int_0^\tau d\tau \hat{\beta}_z(t) \omega_L \frac{\sigma_z}{2}\right] \hat{\beta}_x(t) \Omega \frac{\sigma_x}{2}$$

$$\times \exp\left[-i \int_0^\tau d\tau \hat{\beta}_z(t) \omega_L \frac{\sigma_z}{2}\right]$$

$$= \hat{\beta}_x(t) \Omega e^{i\sigma_z \frac{\Delta\theta_\tau}{2}} \frac{\sigma_x}{2} e^{-i\sigma_z \frac{\Delta\theta_\tau}{2}}$$

$$= \hat{\beta}_x(t) \Omega [\sigma_x \cos(\Delta\theta_\tau) - \sigma_y \sin(\Delta\theta_\tau)]/2. \quad (12)$$

当再变换到旋转坐标系, 退相干效应的传播子为

$$U(t) = \exp(-i\Delta\theta_\tau \sigma_z/2) \mathcal{T}$$

$$\times \exp\left\{-i \int_{t_0}^t d\tau \hat{\beta}_x(\tau) \Omega [\sigma_x \cos(\Delta\theta_\tau) - \sigma_y \sin(\Delta\theta_\tau)]/2\right\}. \quad (13)$$

为了制造混合噪声环境, 噪声波函数 $\beta(t)$ 和 $\theta(t)$ 是人为引入的, 并注入信号发生器以调制控制场脉冲. 量子比特在 x - y 平面绕变动的轴以浮动的拉比频率转动, 然后绕 z 轴转动角度 $\Delta\theta_t$. 至此, 我们提出了在可控系统中引入人工噪声的方法^[63,64]. 值得注意的是, 这里引入噪声的方法是在可控操作中加入噪声来模拟真实噪声环境, 例如在核磁共振中就是在控制射频脉冲中加入噪声项. 与用Kraus算子构造噪声信道是不同的, 不存在辅助比特等资源的浪费, 在现有各种体系中对控制技术做适当修正即可实现, 也更符合实际的噪声产生情形.

2.3 量子态重构

核磁系统的实验样品并不是一个单独存在的分子而是大量全同分子组成的系综, 因此核磁共振系统所做的量子态测量并不是投影测量, 而是系综平均测量. 当量子计算结束时, 末态的核自旋会绕

着静磁场方向进动并恢复到热平衡态, 进动的核自旋就会在 x - y 平面的感应线圈内感应出电信号. 因此核磁共振系统测量的物理量是横向磁化矢量, 而横向磁化矢量信号会随着回复到热平衡态慢慢变成 0, 这个信号称为自由衰减信号 (FID). 感应线圈探测的自由衰减信号经过傅里叶变换得到频域中的实验谱图, 根据这些谱图可以计算得出末态的矩阵元信息, 从而实现量子态测量的目的.

设系统的末态密度矩阵为 $\rho(0)$, 撤去控制脉冲后体系将在系统哈密顿量 H_{sys} 的控制下演化, 演化方程为

$$\rho(t) = e^{-iH_{\text{sys}}t} \rho(0) e^{iH_{\text{sys}}t}. \quad (14)$$

所以第一个核的自由衰减信号:

$$V_1(t) = V_{10} e^{-t/T_2^1} \left(i\rho_{13} e^{i(\omega_1 - \pi J)t} + i\rho_{24} e^{i(\omega_1 + \pi J)t} \right). \quad (17)$$

在频率 $(\omega_1/2\pi - J/2)$ 处谱峰的幅值与 ρ_{13} 成正比, 在频率 $(\omega_1/2\pi + J/2)$ 处谱峰的幅值与 ρ_{24} 成正比, 所以 ρ_{13} 和 ρ_{24} 可测. 同理对于第二个核可测 ρ_{12} 和 ρ_{34} . 由此可以看出如果只是直接测量自由衰减信号, 只能得到 4 个分量. 分析可知 $\rho(0)$ 有 ρ_{11} , ρ_{12} , ρ_{13} , ρ_{14} , ρ_{22} , ρ_{23} , ρ_{24} , ρ_{33} , ρ_{34} 和 ρ_{44} 共十个独立分量. 因此通过一次直接测量并不能对一个未知的量子态进行重构, 解决方法是通过引入观测脉冲再进行间接测量. 实验上通过一定的观测脉冲集合可完全实现对未知量子态的重构. 例如对上面讨论的两比特系统, 可以引入观测脉冲集合 $\{II, XX, IX, IY\}$ 来完成量子态重构.

3 利用核磁共振实现量子算法

量子计算是利用量子力学原理来实现计算的模型, 它利用量子叠加态这一不同于经典计算机的资源, 使得其运算速度远快于经典计算机, 于是可以用量子计算机来解决一些在经典计算机上不可行的难题. 例如, 使用最好的经典算法来质因数分解一个 n 位的整数需要 $\Theta(\exp(n^{1/3} \log^{2/3} n))$ 次操作. 然而, 用 Shor 提出的量子算法完成同样的任务只需要 $\Theta(n^2 \log n \log \log n)$ 次操作^[65]. 也就是说, 运用量子算法进行质因数分解相比于经典算法可以实现指数加速. 目前在很多量子计算平台都已成功地演示了 Shor 算法^[66–70].

考虑退相干效应, 此时第 k 个核的系综平均测量信号为

$$V_k(t) = V_{k0} e^{-t/T_2^k} \text{tr}[e^{-iH_{\text{sys}}t} \times \rho(0) e^{iH_{\text{sys}}t} (iI_x^k + I_y^k)], \quad (15)$$

其中 V_{k0} 是初始信号强度, T_2^k 是第 k 个核的横向弛豫时间. 以两比特的测量为例:

$$H_{\text{sys}} = -\omega_1 I_z^1 - \omega_2 I_z^2 + 2\pi J I_z^1 I_z^2, \\ \rho(0) = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \rho_{13} & \rho_{14} \\ \rho_{12}^* & \rho_{22} & \rho_{23} & \rho_{24} \\ \rho_{13}^* & \rho_{23}^* & \rho_{33} & \rho_{34} \\ \rho_{14}^* & \rho_{24}^* & \rho_{34}^* & \rho_{44} \end{pmatrix}. \quad (16)$$

本文简单介绍求解线性方程组的 Horrow-Hassidim-Lloyd (HHL) 算法、与机器学习有关的量子支持向量机 (SVM) 算法、可以实现非酉操作的对偶量子算法, 以及这些算法在核磁共振系统上的实现.

3.1 HHL 算法

线性方程组的求解问题在科学和工程领域都起着极其重要的作用. 例如在导航系统中终端接收到 N 个卫星的信号去定位一辆汽车的位置, 然后通过地理位置关系和数学变换得到一个 $(N-1)$ 维的线性方程组, 求解该方程可以得到车辆的位置信息. 杜江峰研究组^[33] 第一次利用核磁共振系统成功的演示了 HHL 算法. 对于经典计算机求解 N 个未知数的线性方程组, 即使得到一个近似的解, 一般来说需要的时间与未知数的个数 N 成正比. Harrow 等提出的 HHL 算法解一个 N 维的线性方程组的速度与 $O(\log N)$ 成正比, 与经典算法对比实现了指数加速的效果^[71]. 值得一提的是, 最近的量子算法普遍采用了酉算子的线性组合来的对偶量子计算范式^[72]. 已证明, HHL 算法可通过计算范式的酉算子线性组合的方式来构造^[73]. HHL 算法的细节如下.

一个 $N \times N$ 的厄米矩阵 A 可以被谱分解为 $A = \sum_{i=1}^N \lambda_i |u_i\rangle \langle u_i|$, 其中 λ_i 是 A 的本征值, $|u_i\rangle$ 是与之对应的本征态. 然后解方程就是寻找满足 $Ax = b$ 的向量 x . 在量子力学中, b 可以被表示为量子态 $|b\rangle = \sum_{i=1}^N b_i |i\rangle$. 我们可以在 A 的本征基

矢下分解 $|b\rangle$, 即 $|b\rangle = \sum_j \beta_j |u_j\rangle$. 如果 $\mathbf{A}$ 是非厄米的, 可以重新定义厄米矩阵:

$$\mathbf{A}' = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{A} \\ \mathbf{A}^\dagger & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A}' \mathbf{y} = \begin{pmatrix} \mathbf{b} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{y} = \begin{pmatrix} 0 \\ \mathbf{x} \end{pmatrix}, \quad (18)$$

这样定义保证了 $\mathbf{A}'$ 的厄米性^[74], 我们可以在量子处理器上求解线性方程组 (18) 进而得到它的解 $\mathbf{x}$. 在下面的讨论中假定 $\mathbf{A}$ 是厄米的. 如图 4 所示, 本算法为了进行相位估计引进量子寄存器 c , 为了投影测量又增加了一个辅助比特. 量子寄存器 b 为工作比特, 将向量 $\mathbf{b}$ 编码在这个比特上, 同时最后的解向量 $\mathbf{x}$ 也在这个比特上输出.

这个算法中最主要的有两点. 首先, 使用相位估计算法, 选择受控酉门为 $U = \sum_{\tau=0}^{T-1} |\tau\rangle\langle\tau| \otimes e^{iA\tau t_0/T}$, 其中 $T = 2^l$, $t_0 = O(\kappa/\varepsilon)$, l 为量子寄存器 c 所需的量子位数量. 完成步骤 1 后得到的量

子寄存器 c 和 b 的量子态是以矩阵 $\mathbf{A}$ 的本征矢量为表象的量子态: $\sum_i \beta_i |\lambda_i\rangle_C |u_i\rangle_B$. 其次, 增加一个辅助比特用 $|\lambda_j\rangle$ 作为控制位, 通过受控旋转门来得到最终量子态:

$$\sum_i \left(\sqrt{1 - \frac{C^2}{\lambda_i^2}} |0\rangle + \frac{C}{\lambda_i} |1\rangle \right) \beta_i |\lambda_i\rangle |u_i\rangle, \quad (19)$$

选择一个适当的常数 C 来满足归一化条件. 为了实现这样一个态, 首先制备态 $|\theta_i\rangle$, 其中 $\theta_i = 2 \arcsin(C/\lambda_i)$ 从态 $|\lambda_i\rangle$ 开始, 态 $|\theta_i\rangle$ 来控制辅助比特旋转. 最后, 进行相位估计的逆过程得到

$$\sum_i \left(\sqrt{1 - \frac{C^2}{\lambda_i^2}} |0\rangle + \frac{C}{\lambda_i} |1\rangle \right) |0\rangle^{\otimes l} \beta_i |u_i\rangle. \quad (20)$$

当对辅助比特进行投影测量, 得到态 $|1\rangle$, 这时量子寄存器 b 会塌缩到态 $\sum_i \frac{C}{\lambda_i} \beta_i |u_i\rangle$ 上, 这就是方程组 $\mathbf{A}|\mathbf{x}\rangle = |\mathbf{b}\rangle$ 的解.

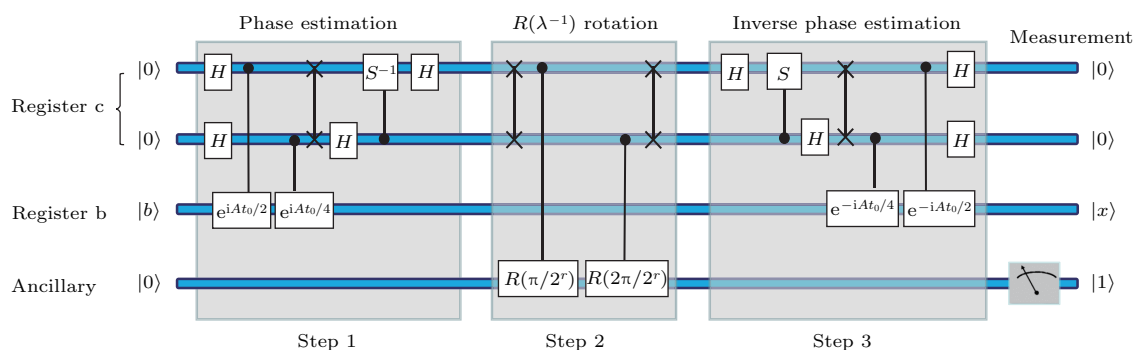


图 4 核磁共振实现 HHL 算法量子线路图 其中 $r = 2$, $t_0 = 2\pi$; 单比特操作 S 和 H 是相移门和 Hadamard 门, $S = (1 \ 0; 0 \ i)$, $H = (1 \ 1; 1 \ -1)/\sqrt{2}$; $R(\theta)$ 是绕 y 轴的旋转操作, $R(\theta) = (\cos(\theta/2) \ -\sin(\theta/2); \sin(\theta/2) \ \cos(\theta/2))$, 带有 $\times$ 的竖线代表交换门

Fig. 4. The quantum circuit of nuclear magnetic resonance (NMR) realizing HHL algorithm, where $r = 2$, $t_0 = 2\pi$. The single-qubit operations S and H are phase-shift gates and Hadamard gates. $S = (1 \ 0; 0 \ i)$, $H = (1 \ 1; 1 \ -1)/\sqrt{2}$. $R(\theta)$ is a rotation around y axis. $R(\theta) = (\cos(\theta/2) \ -\sin(\theta/2); \sin(\theta/2) \ \cos(\theta/2))$. The vertical line with $\times$ represents the exchange gate.

关于实验方面的进展, Pan 等^[33]用核磁共振量子处理器演示了该算法. 选择溶解在氘代氯仿中的碘三氟乙烯作为 4 比特样品, 其中 ^{13}C 核和三个 ^{19}F 核组成一个 4 比特系统. 实验主要分为 3 个步骤: 首先把系统制备到有效纯态 (PPS). 然后对第三个量子位进行绕 y 轴旋转 θ 角度旋转操作, 得到初态 $\rho_0 = |00\rangle\langle 00| \otimes |b\rangle\langle b| \otimes |0\rangle\langle 0|$, 归一化的状态 $|b\rangle = \cos(\theta/2)|0\rangle + \sin(\theta/2)|1\rangle$. 最后, 在初态 ρ_0 之上实现如图 4 的量子线路.

在实验中, 他们选取一个特殊的矩阵 $\mathbf{A}$:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}, \quad (21)$$

所有的操作都通过梯度上升算法优化的脉冲序列来实现. 最后进行单量子比特的态重构, 从末态读出目标态 $|x\rangle$. 这是首次在核磁共振量子处理器上实现解线性方程组的量子算法的演示.

3.2 量子机器学习

人工智能和机器学习的研究一浪高过一浪. 然而在经典计算机上, 这些算法需要大量的资源支持^[75]. 伴随着量子信息技术的发展, 人们可以试图利用量子并行性来构造量子机器学习算法, 来解决这些问题, 与经典机器学习算法相比, 有的量子算法甚至是可以接近指数加速^[76,77]. 量子计算机的

产生从某些层面上也推动了经典机器学习的发展. 运用量子力学的原理可以优化经典的机器学习算法^[78-80].

量子信息和机器学习的交叉领域无论理论还是实验上都取得了一些进展^[81-84], 其中之一就是实验上演示了量子版本的支持向量机算法. 支持向量机算法是监督学习的一种, 通过运用标准数据的训练, 可以对未知数据进行分类, 解决的是二元分类问题^[83]. Li等^[84]运用支持向量机解决图像识别问题, 展示了这种算法可以学习标准集的特征, 然后从两个备选答案中识别图像的特征. 作者利用打印的标准字体‘6’和‘9’来训练机器, 然后让机器识别手写的‘6’和‘9’. 具体来说, 首先数学处理图片转化为向量, 包括垂直比和水平比. 其中垂直比由垂直方向上半部分的像素点总和除以下半部分的像素点总和; 同样的水平比是水平方向左半部分像素点总和除以右半部分总和. 计算标准字体‘6’的打印图片可得其向量为 $\mathbf{x}_1 = (0.987, 0.159)$, 计算标准字体‘9’可得代表它的向量为 $\mathbf{x}_2 = (0.354, 0.935)$. 同样的手写的字体也要经过这样的数学处理. 文中作者定义字体‘6’为一类, 用 $y = 1$ 表示, 为正类; 字体‘9’为一类, 用 $y = -1$ 表示, 为负类. 而支持向量机算法就是通过已知标记结果的数据进行训练, 然后对一个新的向量 $\mathbf{x}_0$ 进行二元分类.

在数学上, 存在一个超平面, 定义为: $\mathbf{w} \cdot \mathbf{x} + b = 0$. 而正类中所有数据满足 $\mathbf{w} \cdot \mathbf{x} + b \geq 1$, 负类中所有数据满足 $\mathbf{w} \cdot \mathbf{x} + b \leq -1$. 那么接下来支持向量机算法中最核心的一个最优化的问题: 在满足 $y_i(\mathbf{w} \cdot \mathbf{x}_i + b) \geq 1$ 的条件下, 通过求解 $\mathbf{w}$ 和 b 来实现最优超平面(两类之间的距离最大). 在最后求得超平面的参数得到的情况下, 对一个新向量 $\mathbf{x}_0$ 进行分类, 计算结果由下式得到:

$$y(\mathbf{x}_0) = \text{sgn}(\mathbf{w} \cdot \mathbf{x}_0 + b). \quad (22)$$

如果 $y(\mathbf{x}_0) = +1$, 我们把这个新向量归到正类, 这就是这个向量代表的手写字是‘6’. 如果 $y(\mathbf{x}_0) = -1$, 就把这个新向量归到负类, 也就是这个向量代表的手写字是‘9’. 在支持向量机算法中, 向量 $\mathbf{w}$ 可以表示为 $\mathbf{w} = \sum_{i=1}^M \alpha_i \mathbf{x}_i$, 其中 M 为训练的数据量, α_i 是第 i 个训练数据 $\mathbf{x}_i$ 的权重. 因此, 求解 α_i 和 b 来实现最优化超平面. 根据支持向量机的最小二乘法近似^[85], 这些参数可以由求解方程

得到:

$$\tilde{\mathbf{F}}(b, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_M)^T = (0, y_1, y_2, \dots, y_M)^T, \\ \tilde{\mathbf{F}} = \begin{pmatrix} 1 & \mathbf{I}_{1M} \\ \mathbf{I}_{M1} & \mathbf{F} \end{pmatrix}, \mathbf{F} = (K + \gamma^{-1} \mathbf{I}_{MM}), \quad (23)$$

其中 $\tilde{\mathbf{F}}$ 是 $(M+1) \times (M+1)$ 的矩阵, $\mathbf{I}_{M1}$ 是全部由1组成的 $1 \times M$ 行向量, $\mathbf{I}_{1M}$ 是全部由1组成的 $M \times 1$ 列向量, $\mathbf{F}$ 是 $M \times M$ 的矩阵, $\mathbf{I}_{MM}$ 是 M 维的单位矩阵. 因此支持向量机实现的核心是线性方程组算法. 实验过程参见 HHL 算法求解线性方程组的过程. 实验上利用量子支持向量机算法可以成功分辨数学处理后手写的‘6’和‘9’.

3.3 对偶量子计算

回顾已有的量子算法都是使用酉操作的乘积, 酉算符的逆算符也是酉算符, 因此过去的量子算法都是通过酉算符的乘或除进行的. 因此经典算法中的许多操作都无法在量子算法中直接运用, 如加减乘除及其线性组合. 量子算法操作的幺正性严重限制了量子算法的发展. 如果能够利用酉算符的线性叠加来构造量子算法, 则可以吸纳很多经典算法的很多技巧.

利用酉算符线性叠加来进行量子计算的对偶量子计算算法在2002年提出^[72], 随后得到了飞速的发展^[86-103]. 这种新的计算模式采用了辅助比特, 在整个量子体系和辅助比特所构成的系统中演化是酉的, 但在量子计算子空间中, 演化不再是酉的. 其数学理论框架在 Gudder, 杜鸿科, 曹怀信以及龙桂鲁的努力下已经趋于成熟.

近年来量子算法取得了重要的进展. 线性方程组求解算法^[73]、封闭量子体系的新型模拟算法, 以及开放量子体系的模拟算法^[104]等新量子算法本质上都是利用了酉算符线性叠加的对偶量子算法.

不同于传统的量子计算方法, 如图5所示, 对偶量子计算是利用量子力学中的波粒二象性, 可以理解为对通过不同狭缝的波函数进行平行操作实现非酉演化的操作. 在对偶量子计算机中, 波函数被分为若干个子波并使其通过不同的路径, 在不同的路径中施加不同的量子门操作, 然后这些子波重新干涉, 给出计算结果.

对偶量子计算整个过程分为四个步骤. 考虑一个由工作系统 $|\psi\rangle$ 和辅助系统 $|0\rangle^{\otimes n}$ 构成的对偶量子计算系统, 其中 $d = 2^n$ 为工作系统中需要线性叠加酉算符个数, 量子线路如图6所示.

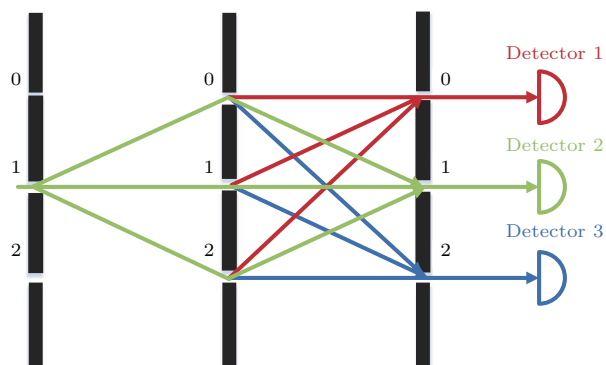


图5 三狭缝对偶量子计算演示图, 由一条狭缝注入光波, 再由中间的3个狭缝分为3个子波, 中间屏后对不同的子波进行不同的操作, 对偶量子计算的输出从右边的3个狭缝获得, 不同狭缝处的输出对应着不同的量子计算结果^[104]

Fig. 5. Three slits dual quantum computation diagram. The light waves begin with one slit, and then it is divided into three sub-wave with three slits, the middle of the screen after the different wavelets for different operations. The output of the dual quantum computation is obtained from the three slits on the right, and the outputs at the different slits correspond to different quantum computation results^[104].

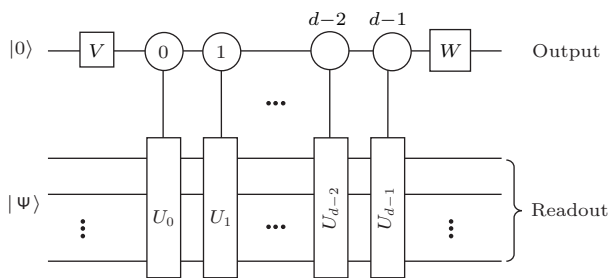


图6 输出的对偶量子计算线路图, $|\psi\rangle$ 是工作比特初态, $|0\rangle$ 是辅助比特初态^[104]

Fig. 6. Multi-output dual quantum circuit diagram. $|\psi\rangle$ is the working bit initial state, and $|0\rangle$ is the auxiliary bit initial state^[104].

步骤1 首先, 将量子系统初始化为 $|\psi\rangle|0\rangle^{\otimes n}$. 作用分波算符 V 在辅助系统 $|0\rangle^{\otimes n}$ 上, 此时系统由初态演化为

$$\begin{aligned} |\psi\rangle|0\rangle &\rightarrow |\psi\rangle V|0\rangle \\ &= |\psi\rangle IV|0\rangle = |\psi\rangle \left(\sum_{i=0}^{d-1} |i\rangle\langle i| \right) V|0\rangle \\ &= |\psi\rangle \sum_{i=0}^{d-1} |i\rangle\langle i| V|0\rangle = \sum_{i=0}^{d-1} V_{i0} |\psi\rangle |i\rangle. \end{aligned} \quad (24)$$

步骤2 在初态为 $|\psi\rangle$ 的工作比特上进行辅助系统控制的 $U_0, U_1, \dots, U_{d-1}$ 么正操作. 此时系统演化为

$$\sum_{i=0}^{d-1} V_{i0} U_i |\psi\rangle |i\rangle, \quad (25)$$

对应着在不同狭缝上进行着不同的么正操作.

步骤3 作用合波算符 W 在辅助比特 $|i\rangle$ 上, 得到如下量子态:

$$\begin{aligned} &\sum_{i=0}^{d-1} V_{i0} U_i |\psi\rangle W|i\rangle \\ &= \sum_{i=0}^{d-1} V_{i0} U_i |\psi\rangle IW|i\rangle \\ &= \sum_{i=0}^{d-1} V_{i0} U_i |\psi\rangle \sum_{k=0}^{d-1} |k\rangle\langle k| W|i\rangle \\ &= \sum_i \sum_k W_{ki} V_{i0} U_i |\psi\rangle |k\rangle \\ &= \sum_k L_k |\psi\rangle |k\rangle, \end{aligned} \quad (26)$$

其中 $L_k = \sum_i W_{ki} V_{i0} U_i$ 就是对偶量子门, 讨论开放量子体系时, 需要考虑 k 个对偶量子门.

步骤4 在步骤3之后, 辅助比特处于叠加态, 首先进行振幅放大操作, 然后经过测量得到系统输出态.

需要特别指出, 当用对偶量子算法来构造闭合系统的动力学演化过程时, 如果不进行振幅放大, 算法是有成功概率的. 算法的成功概率 P_s 对应着辅助比特处于 $|0\rangle$ 态的概率. 计算可得:

$$\begin{aligned} P_s &= \langle \psi | \left(\sum_{i_1} W_{0i_1} V_{i_1 0} U_{i_1} \right)^\dagger \\ &\quad \times \left(\sum_{i_2} W_{0i_2} V_{i_2 0} U_{i_2} \right) | \psi \rangle, \end{aligned} \quad (27)$$

失败概率为

$$\begin{aligned} P_f &= \sum_{j=1}^{d-1} \langle \psi | \left(\sum_{i_1} W_{ji_1} V_{i_1 j} U_{i_1} \right)^\dagger \\ &\quad \times \left(\sum_{i_2} W_{ji_2} V_{i_2 j} U_{i_2} \right) | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (28)$$

因此测量辅助比特为 $|0\rangle$ 时算法成功, 否则失败. 在测量前, 通过 Grover/Long 算法进行概率幅放大, 提高算法成功率.

举个具体例子来说, 我们可以利用对偶量子算法模拟开放量子系统. 由于和环境不可避免的耦合作用, 几乎所有现实的量子系统都是开放量子体系. 开放量子体系的演化通常是非么正的, 因此也适合使用对偶量子计算模式进行模拟^[104], 量子线路如图7所示. 开放量子体系的时间演化可以通过 Kraus 算子来实现, 而 Kraus 算子可以表示为么正算符线性叠加的形式. 我们通过实现 Kraus 算子的方式给出了一种模拟开放量子体系演化的对偶量

子算法, 这种算法相比较于传统的么正算法有两个优势. 首先, 算法的询问复杂度由原来的维度的四次方量级 $O(d^4)$ 降低到三次方量级 $O(d^3)$. 第二, 通过使用泰勒展开截断近似的方法, 相较于以前的么正模拟算法精度有了指数级提高.

我们考虑一个与单比特环境耦合的单比特工作系统. U 是作用在工作比特和环境上的算符^[104]. U 表示为

$$U = P_0 \otimes I + P_1 \otimes \mathbf{X}, \quad (29)$$

其中 $\mathbf{X}$ 是表示作用在环境上的泡利矩阵, $P_0 = |0\rangle\langle 0|$ 和 $P_1 = |1\rangle\langle 1|$ 作用在工作系统的投影算符. 环境的初态为 $|0\rangle$. 在这种特殊情况下, Kraus 算子的数目为 2. 演化方程为

$$\begin{aligned} \varepsilon(\rho) &= \sum_k \langle e_k | U \{ \rho \otimes |0\rangle\langle 0| \} U^\dagger | e_k \rangle \\ &= \sum_k E_k \rho E_k^\dagger \\ &= E_0 \rho E_0^\dagger + E_1 \rho E_1^\dagger, \end{aligned} \quad (30)$$

其中 $E_0 = P_0$, $E_1 = P_1$, 并满足完备条件: $\sum_k E_k^\dagger E_k = I$.

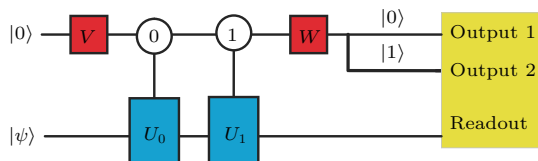


图 7 实现单比特开放量子体系演化的线路图, 其中 V , W 是正文中提到的合波、分波算符, U_1, U_2 在下文中详细叙述

Fig. 7. The quantum circuit of the evolution of a single-qubit open quantum system. Where V and W are the combined wave and split wave operators. U_1, U_2 are described in detail below.

E_0 和 E_1 可以分别由对偶量子门 $L_0 = \sum_i W_{0i} V_{i0} U_i$ 和 $L_1 = \sum_i W_{1i} V_{i0} U_i$ 实现. 将 E_0 和 E_1 分解为如下形式:

$$\begin{aligned} E_0 &= L_0 = \frac{1}{2} \mathbf{Z} + \frac{1}{2} I, \\ E_1 &= L_1 = -\frac{1}{2} \mathbf{Z} + \frac{1}{2} I, \end{aligned} \quad (31)$$

其中 $\mathbf{Z}$ 是泡利矩阵, $U_0 = \mathbf{Z}$, $U_1 = I$. 么正算符 V 和 W 可以选定为

$$V = \sqrt{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad W = \sqrt{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (32)$$

测量辅助比特处于 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 时的工作系统状态就能得到 Kraus 算子作用后的末态, 意味着我

们已经实现了 E_k . 然后, 将 U_i 看作时间演化因子, 它可以通过 BCKS 算法实现. 忽略全局相位因子, U_0 可以表示为 $e^{-i(\frac{\pi}{2} \mathbf{Z})}$. 同样, U_1 可以表示为 $e^{-i(\frac{\pi}{2} I)}$. 将演化时间设为 $t = 1$, U_0 和 U_1 对应的哈密顿量为 H^0 和 H^1 , 表示为

$$H^0 = \begin{pmatrix} \frac{\pi}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\pi}{2} \end{pmatrix}, \quad H^1 = \begin{pmatrix} \frac{\pi}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\pi}{2} \end{pmatrix}. \quad (33)$$

在获得 U_0 和 U_1 对应的哈密顿量后, 可以通过泰勒展开截断近似的方法在对偶量子计算里实现哈密顿量的近似模拟.

另外基于对偶量子计算对量子通道的模拟已由 Wei 等^[105] 在核磁共振平台实现.

4 利用核磁共振实现量子模拟

从 20 世纪 80 年代开始, 人们逐渐意识到: 由于真实的世界是遵循量子力学的, 需要利用希尔伯特空间来描述. 那么随着系统规模的增加, 利用传统的方法来模拟真实物理过程将变得非常困难. 一个最直接的困难就是, 利用经典的方法模拟系统维度会随着真实系统规模的增加而成指数增加, 需要的参数个数将会成指数增加, 那么用到的经典计算机的存储资源也将成指数增加. 这可能会超越经典计算机的存储能力, 而且经典的 CPU 也不能对如此大的数据量进行处理. 由于经典计算机无法有效地模拟量子系统, 1982 年费曼曾经提出过用量子系统来模拟真实的物理现象^[2], 这也被认为是量子计算机概念的起源. 1996 年, Lloyd 进一步提出量子计算机可以作为通用量子模拟器对真实系统进行模拟. 在实际情况下, 针对特定问题的模拟往往可以采用专用量子模拟器来处理^[106], 并不一定由通用量子模拟器(量子计算机)来实现.

实现所谓的“量子霸权”可以看作量子计算领域的一块里程碑. “量子霸权”, 即量子器件在某种实现上可以超越经典超级计算机. 量子模拟器则被认为是具有特定目标性的量子计算机, 在将来几年可能会触及一些“量子霸权”. 这也是实现通用量子计算机的第一步, 最近的一些实验已经揭开了序幕. 量子模拟器已经成功地在多个量子平台实现, 比如离子阱、光学系统和超导系统, 还有我们熟知的核磁共振系统^[107]. 核磁共振系统距今也已经经历了六十年的发展, 其量子控制技术目前可以达到对 12 量子比特的样品进行精确控制. 液态

核磁共振量子信息处理首先在理论上分别独立由 Cory, Gershenfeld 和 Chuang 在 1997 年提出. 由于退相干时间长且射频脉冲控制精确, 往往被认为是一个优秀的量子模拟平台. 从 2004 年起, 在核磁共振平台上展示了一系列关于模拟其他物理系统的实验^[108–110]. 2004 年, 张竞夫等^[111]使用三量子比特核磁共振量子系统, 实现了基于量子相位估计的量子时钟同步算法. Zhang 等^[112]在 2008 年研究了量子临界点的相变, 并通过开发量子探针技术使核磁共振系统可以实现更复杂的模拟. 2009 年, Peng 等^[39]模拟了具有两体和三体相互作用的哈密顿量, 他们利用哈密顿量的绝热演化制备了基态, 开辟了在核磁共振系统中模拟复杂哈密顿量的新方法. 2010 年, Du 等^[113]在核磁共振系统对一个氢分子进行了模拟, 最后得到了基态能量, 展示了量子模拟在计算量子化学领域的巨大潜力. 同年, 退相干引起的局域化效应也被 Suter 等^[114]模拟. 2013 年, Feng 等^[40]在核磁共振平台利用数字量子模拟算法对一维空间中粒子在双势阱中的隧穿现象进行了模拟. 近期, 有很多与生物和量子信息处理相关的交叉方向, 而核磁共振量子模拟器甚至可以用来研究一些生物学行为^[115,116].

本文将详细介绍单粒子隧穿现象的量子模拟, 以及目前 NMR 量子模拟的两个热点方向: 拓扑结构^[117,118]和高能物理^[119,120].

4.1 隧穿现象的量子模拟

在量子力学的体系里, 量子隧穿现象是指如电子等微观粒子能够穿过势垒能量高于自身总能量的一种量子行为. 而经典力学里, 这是不可能发生的, 但是在量子理论中却可以概率性地发生. 作为一种基本而重要的量子现象, 量子隧穿在很多量子效应中都有着非常重要的应用, 例如原子核的 α 衰变中的隧穿^[121], 超导库珀对中的隧穿^[122]. 另外量子隧穿还广泛应用于各种现代实验器件, 例如扫描隧道显微镜、约瑟夫森结^[123]. 因此对量子隧穿这一基本的现象的模拟无疑有着重要的意义.

考虑一个在囚禁在一维双势阱中运动的微观粒子, 其运动规律遵循薛定谔 (Schrödinger) 方程,

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\psi(x,t)\rangle = \left[\frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\hat{X})\right]|\psi(x,t)\rangle, \quad (34)$$

为方便讨论, 在这里选取自然单位制, 即 $\hbar$ 等于 1, 其中 $\hat{P}$ 和 $\hat{X}$ 分别是量子力学中的动量和坐标算符,

$\frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\hat{X})$ 为势阱中粒子的哈密顿量. 因此, 系统波函数随时间的演化如下:

$$|\psi(x,t+\Delta t)\rangle = e^{-i[\frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\hat{X})]\Delta t}|\psi(x,t)\rangle. \quad (35)$$

一般而言, 粒子波函数在一维空间内是连续分布的, 若要对此进行有效模拟, 必须把连续的一维空间离散化. Zalka^[124]和 Wiesner^[125]提出了一个算法, 假设 $\psi(x,t)$ 在一维空间是周期分布的, 因此只考虑 $0 < x < L$ 这段空间区域. 这样我们可以把波函数 $\psi(x,t)$ 离散化然后存放在一个 n 比特量子计算机里, 可表示如下:

$$|\psi(x,t)\rangle \rightarrow \sum_{k=0}^{2^n-1} \psi(x_k,t)|k\rangle, \quad (36)$$

其中 $x_k = (k+1/2)\Delta l$, $\Delta l = 1/2^n$, 而 $|k\rangle$ 的二进制展开对应的是 n 比特量子寄存器的基矢. 那么接下来的任务就是把 (35) 式中的动量算符 $\hat{P}$ 和势能算符 $V(\hat{X})$ 进行离散化, 并在上述基矢下展开. 很显然是势能算符 $V(\hat{X})$ 是坐标 $\hat{X}$ 的一个函数, 所以 $V(\hat{X})$ 离散化之后在坐标表象下的矩阵形式是对角的^[126], 某个对角元的数值对应于 $V(\hat{X})$ 离散化后在该坐标下的势能值. 同样的方法来考虑动量算符: 因为动量算符在自身表象下是对角化的, 所以首先我们从它在动量表象下的矩阵形式出发, 通过量子傅里叶变换 (QFT) 得到坐标表象下的矩阵形式. 下一步将时间离散化, 我们将时间分成许多长度为 Δt 的时间间隔, 然后系统逐步演化, 每一步的演化算符 U 可以由图 8 来实现. 根据 Trotter 等式^[127],

$$e^{i(A+B)\Delta t} = e^{iA\Delta t}e^{iB\Delta t} + O(\Delta t^2), \quad (37)$$

可以把动能和势能算符的同时作用拆成很多个在非常短的时间间隔 Δt 内动能算符和势能算符相继作用, 正如图 8 所示. 在图 8 中是个三比特系统, 对应 $N = 8$. 其中 F 是三比特的傅里叶变换算符, F^{-1} 是三比特的傅里叶逆变换算符. D 是动能演化算符, 傅里叶变换会使比特位倒置, 所以 $D = S^{-1}e^{-i\hat{P}^2\Delta t/(2m)}S$, S 是比特位数倒置算符. $Q = e^{-iV(\hat{X})\Delta t}$ 是势能演化算符, $V(\hat{X})$ 在本文中只与第二个比特有关.

$$|\psi(x_k,t+\Delta t)\rangle = U|\psi(x_k,t)\rangle, \quad (38)$$

$$U = F^{-1}DFQ.$$

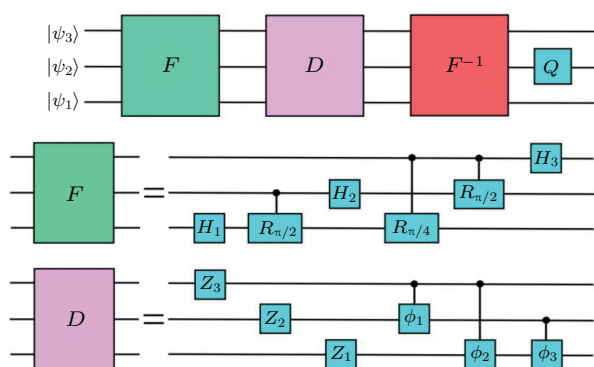


图8 对一个步长 Δt 内的系统演化进行模拟的三比特处理器量子线路图^[40] $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$ 和 $|\psi_3\rangle$ 分别是量子处理器的第一个、第二个和第三个比特的输入态波函数, 其中 F 是三比特傅里叶变换算符, F^{-1} 是三比特傅里叶逆变换算符, D 是动能算符 (正文中有详细解释)

Fig. 8. A three-bit processor quantum circuit diagram simulating the evolution of a system in one step in time of Δt . $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$ and $|\psi_3\rangle$ are the initial quantum state. F is the three-qubit Fourier transform operator and F^{-1} is the three-qubit inverse Fourier transform operator. D is a kinetic energy operator (explained in detail below)^[40].

至此, 我们将一维空间中的粒子波函数在空间和时间上都离散化了, 而且把作用在波函数上的每一步的 U 操作也离散化了, 拆分成量子计算机

可实现的门操作, 那么这个过程就可以在一个 n 比特量子处理器上进行模拟. 在本实验中, 选择一个三比特核磁样品, 也就是 $N = 8$, 对应于八个基矢: $|000\rangle$, $|001\rangle, \dots, |111\rangle$. 考虑双势阱的每个势阱占据两个格点位置, 一个势阱的位置是 $|010\rangle$ 和 $|011\rangle$, 另一个势阱在位置 $|110\rangle$ 和 $|111\rangle$, 其他位置是势垒. 在本实验中, 势阱深度为 $-V_0$, 势垒高度为 V_0 . 利用梯度上升脉冲算法 (GRAPE) 优化脉冲序列来精确实现每一个时间段的 U 操作^[9]. 如图 9 所示, 初始时制备粒子在态 $|110\rangle$ 上, 或者说粒子处在右边的势阱里. 经过几段时间 Δt 的哈密顿量的演化, 最后得到实验结果如图 9 所示, 粒子也有一定的概率处于左边的势阱. 所以我们说粒子在两个势阱之间发生了隧穿, 而且可以定量地求得隧穿几率. 也就是说对于一个把一维空间离散为 N 个格点的系统, 利用量子计算机来模拟只需要 $\log_2 N$ 个量子比特就可以完成对量子隧穿的有效模拟, 这要远小于用经典计算机进行模拟所需要的比特数. 因此, 可以看到量子计算机和量子模拟的巨大优势以及广泛的应用前景.

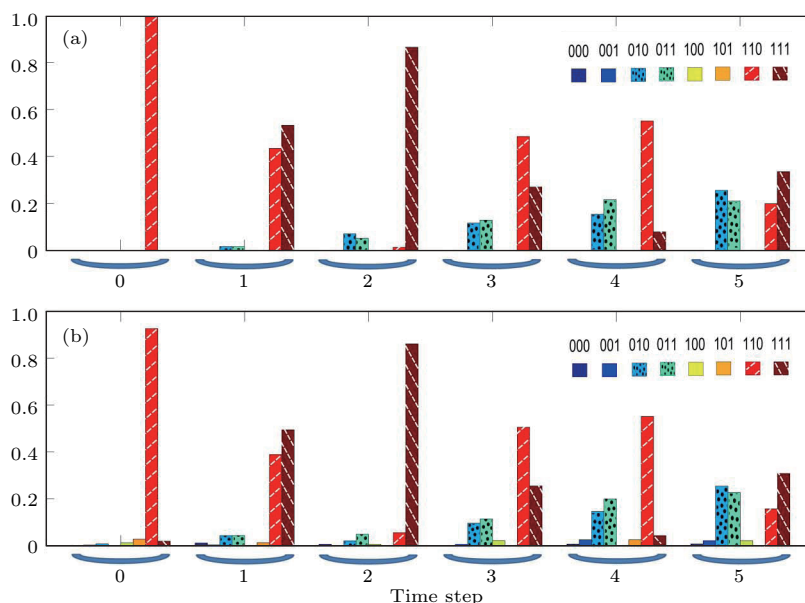


图9 利用三比特核磁样品进行模拟双势阱隧穿的实验结果与理论的对比^[40] (a) 理论分布; (b) 实验结果; 从左至右依次是粒子在八个格点几率分布随时间的变化, 时间取值为 $0, \Delta t, 2\Delta t, 3\Delta t, 4\Delta t, 5\Delta t$

Fig. 9. The experimental results and theoretical comparison of the dual-well tunneling using a three-bit NMR sample are shown^[40]: (a) The theoretical distribution; (b) the experimental results. From left to right, the probability distribution of particles in eight grid points changes with time, and the time value is $0, \Delta t, 2\Delta t, 3\Delta t, 4\Delta t, 5\Delta t$.

4.2 拓扑结构的量子模拟

拓扑量子计算 (TQC) 作为量子计算体系之一, 在 2003 年由 Kitaev 提出^[118]. 由于拓扑结构对局

部微扰具有鲁棒性, 因此拓扑量子计算有望成为实现容错量子计算的一种方法. 拓扑量子计算中使用的基本元素是一种二维系统中具有不平凡统计的激发子, 被称为任意子. 通过在 $2+1$ (时间) 维时空

中编织任意子的世界线实现辫子操作, 而拓扑量子计算的酉操作即由这些辫子操作生成. 和其他量子计算模型相比, 拓扑量子计算具有天然的优势, 即局部误差对这些辫子没有影响, 因此这种量子计算的体系结构对于小的扰动或错误有极强的抗干扰性. 然而, 这个有前途的计算架构自从提出以来仍然停留在理论阶段, 拓扑量子计算在真实物理系统中仍然没有实现. 然而量子模拟器的发展却为我们提供了一种研究拓扑结构的新方法. 这样, 我们可以运用一个量子体系来研究拓扑结构的问题, 而不是建立在一个真实的物理系统中. 例如, 拓扑阿贝尔和非阿贝尔之间的拓扑序可以被有效地模拟. 在众多的科研问题中, 有一个问题是如何区分拓扑序. 事实上, 拓扑序可以由以下三个因素唯一地确定. 任意子类型, 拓扑性质和受拓扑保护的基态. 任意子类型和拓扑保护的基态在圆环上都是等价的, 因此标识一个拓扑序只依赖于任意子的拓扑性质: 自统计、编织和融合. 其中一种常用的方法是研究它们提供的模块化 S 和 T 矩阵, 其中包涵了任意子拓扑性质的完整信息. 如图 10, 最近我们研究组报道的一个实验表明, 可以表征拓扑序, 并通过模块化的 S 和 T 矩阵来识别它们, 这个实验在三量子比特核磁共振量子模拟器上实现 [128]. 在核磁共振实现过程中, 用溶解在氘代氯仿溶剂中的 ^{13}C 标记的三氯乙烯 (TCE) 样品作为一个三比特量子处理器. 实验过程分成三个步骤: 制备拓扑保护基态、调节控制脉冲驱动样品进行模块化的演化以及进行最后的测量. 实验成功模拟了 Z_2 环面编码的状态、双西蒙序和双斐波那契序, 而且还可以通过实验结果区分它们. 在同一时间, Luo 等 [129] 解决了一个新的问题: “使用最先进的技术究竟可以观察到多少

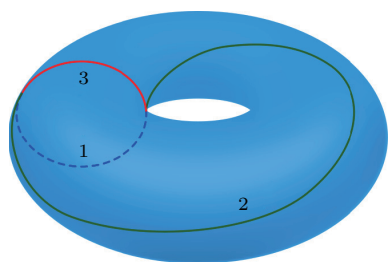


图 10 这项工作模拟环面上的最小蜂窝格, 这个圆环只包含一个辫子, 两个顶点和三个边, 1, 2, 3 分别是可以用三个量子比特来模拟的三条边 [128]

Fig. 10. The work is to simulate the minimal honeycomb lattice on a torus. This torus only contains one plaquette, two vertices, and three edges. 1, 2, 3 are three edges which can be simulated by three qubits respectively [128].

遵守物理原理的拓扑序的细节?” 他们的实验样品是 1-溴-2,4,5-三氟化苯, 由此作为一个 5 比特的核磁共振量子模拟器. 他们在绝热条件下制备了随机基态并测量了模块化的 S 和 T 矩阵. 他们发现可以通过使用最小输入哈密顿量函数从制备到测量来解决 Z_2 环面编码模型. 这是第一个实现拓扑序的实验, 并测试了它们在微扰条件下的鲁棒性. 这将会开拓一个新的领域, 来研究其哈密顿量的拓扑序是否完全可解.

4.3 高能物理的量子模拟

接下来介绍下我们研究组在另一方面的工作: 利用核磁共振量子处理器模拟高能物理领域的问题. 其他一些量子计算系统已经证明了高能物理的问题可以在量子模拟器上进行模拟 [130]. 核磁共振量子模拟器也有一些高能物理模拟的成果. 最近, 我们研究组使用核磁共振量子模拟器, 测量全息纠缠熵, 模拟了反德西特/保形场理论对偶问题 (ADS-CFT) [131].

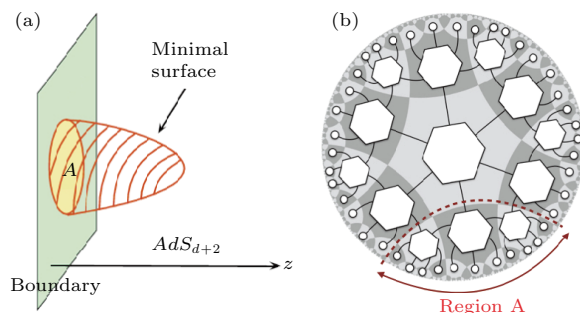


图 11 RT 公式示意图 (a) 锚定到所选边界区域 A 的最小表面 (红线); (b) 张量网络态的一个例子. (六边形) 节点代表张量. 这些连接代表了张量之间的纠缠, 而悬腿是多体系统中的物理量子比特. 红色虚线弧表示锚定到区域 A 的虚拟表面 S, 它的截面将切割一个最小连接数 [131]

Fig. 11. Discription of the RT formula [131]. (a) The bulk minimal surface (red line) is anchored at the boundary of the boundary region A. (b) An example of tensor network state. The (hexagon) nodes represent tensors. The links represent the contraction of tensors. The dangling legs are physical DOFs in many-body system. The red dashed curve illustrates the virtual surface S anchored to region A, which cuts a minimal number of links.

在经典的时空观中, 物理量是连续的. 但是, 一些物理量在量子时空中是不对易的. 因此, 这些曾经是连续的物理量可能现在变得离散. 量子时空是对时空概念的一种概括, 它是一个新兴的领域, 包涵了量子力学和广义相对论. 目前主要有两种方法来研究和扩展量子力学或广义相对论. 第一种是

著名的弦理论, 弦理论是通过考虑当前量子场论中的引力来构建的, 最终成为有关量子引力的一种理论. 其次, 作为弦理论的主要竞争者, 圈量子引力 (LQG) 从相对论开始引入, 试图增加量子性质. 在过去的二十年里, 反德西特/保形场理论对偶是其中一个与量子引力理论有关的重要猜想之一. 它预言了量子场理论在低维空间, 量子引力理论在大的反德西特时空中与保形场理论是等价的.

从边界场理论中的纠缠出发, Li 等^[131]全面重建了一个空间. 为了确定纠缠熵 $S_{EE}(A)$, 文中引用了 Ryu-Takayanagi (RT) 公式:

$$S_{EE}(A) = \frac{Ar_{\min}}{4G_N}, \quad (39)$$

其中 G_N 是牛顿常数, A 是 $(d-1)$ 维的边界区域, 具有 $(d-2)$ 维最小的表面 $Ar_{\min}$ 锚定到 A . 另一方面, 最近比较热的领域称为张量网络介绍了一种 RT 公式的离散化版本, 见图 11. 在这些发展的引导下, 量子模拟器可以有效地来模拟这些过程. 例如, 六比特的核磁共振量子模拟器最近被用来实现这些过程的演示. 用溶解在 d6-丙酮中的 $1/2$ 自旋 ^{13}C 标记的 ^{13}C 二氯-环丁酮样品是 6 比特量子处理器. Li 等使用控制技术包括 GRAPE 和一个脉冲反馈程序以提高射频脉冲的准确性. 实验成功演示了等级 -6 的最小 PT 的模拟. 虽然他们只是实现了 RT 公式中最小的情况, 但他们的结果进一步表明 RT 公式或反德西特/保形场理论对偶问题可以在一个更大的量子系统上进行模拟.

对量子引力而言, 圈量子引力是对量子时空的另一种描述. 在 LQG 的框架中, 在某个时间点, 几何可以被认为是集中在一维上的结构. 它只是一个简化的面向一维的网络, 因此被称为自旋网络. Penrose 第一次提出导向线连接在一起可以形成一个完整的网络. 在自旋网络中, 量子时空可以分解成某种量子四面体. 这个四面体对应于某个态, 也可以在当前量子器件如核磁共振量子模拟器平台上进行模拟^[132]. 另外, 如果量子比特数增多, 我们可以来模拟它们的动力学演化过程. 而且, 核磁共振平台也可以用来模拟其他相关的模型, 比如被看作是混沌系统中的量子扰码的黑洞^[133,134], Sachdev-Ye-Kitaev 模型^[135] 和时空几何涉及的纠缠^[136].

5 核磁共振量子云计算平台

基于云的量子计算平台(量子云计算平台)的出现, 有望成为大众触手可及的量子计算平台, 广大量子信息理论工作者乃至量子计算爱好者可以切身地体验量子计算与经典计算的不同. 与平常使用的云服务类似, 量子云也是一项云服务, 区别在于它的服务器是存放于实验室的量子计算物理系统. 来自互联网的用户们可以将想要执行的量子程序远程上传到量子云平台的服务器上, 并在真实的量子系统上完成所需执行的程序. IBM 公司引领着这个崭新领域: 早在 2016 年 5 月, 他们的超导量子团队便迈出了第一步, 发布了 5 比特超导量子云平台. 在随后的一年中, IBM 一边积累维护量子系统的经验, 一边不断积累用户的反馈数据. 在 2017 年 5 月他们将超导云平台的量子比特数目由 5 扩展到了 16.

视线转向东方. 在 2017 年 10 月 11 日, 我们也发布了自己的量子计算云平台 (<http://nmrcloudq.com/zh-hans/>): NMRCloudQ^[137]. 核磁共振量子系统, 如前所述, 对量子计算的发展发挥了许多重要的作用. 基于此系统, 我们希望能够在这个瞬息万变的时代, 紧跟量子技术变革的步伐, 为实现让更多的人能体验量子计算机的目标而努力. 这项工作旨在使无论是专家还是新手, 都能较好地在该平台上体验量子计算的乐趣.

我们的量子云平台, 如图 12 所示, 主要部分是核磁共振谱仪, 另外为了与远在云端的用户连接起来, 运用一台服务器整合量子计算算法包和核磁共振谱仪操控软件. 另外, 这台服务器也承担着管理用户和实验任务的使命. 我们提供了高保真度的 20 个单比特操作和 9 个两比特操作, 按照理论, 这些操作能够造出任意的 4 比特门. 用户可以登陆我们的网站, 按照网页提示, 利用这 29 个量子门构造出自己希望的量子操作, 设计 4 比特以内的量子线路, 并提交任务等待实验. 一旦实验完成, 系统会自动进行完全态重构, 我们会提供所有的测量信息作为反馈.

通常来讲, 一个量子计算实验往往包含三个部分: 初始化、实现量子线路和测量. 在核磁共振量子计算中, 初始化是通过制备赝纯态来实现的. 在我们的云平台中, 采用了空间平均法^[138]来实现这个过程. 通过态重构技术, 测得这一赝纯态的保真度达到了 98.77%. 理论上, 任何的量子线路图都可

以分解成一系列通用量子门组合的序列。我们在机器中储存了大量事先优化完成的脉冲序列，这些序列包括对四个比特的单比特操作：Hardamard门， 90° 和 180° 旋转和两类相位门，以及6种控制非门和3种交换门。可以证明，这些门是通用量子门集合的一种选择。通过GRAPE方法，能在4比特的核磁共振系统中找到高保真度的控制脉冲。通

过随机检测基准(RB)，如图13所示，得到实现这些通用量子门的脉冲序列：单比特操作保真度达到99.10%，两比特保真度达到97.15%。在这之后，我们会统一地对量子线路的结果进行态重构，并将态重构的结果返回给用户。对于用户而言，他们所需的是要确定进行的操作和顺序，并按照网站规则提交控制命令即可。

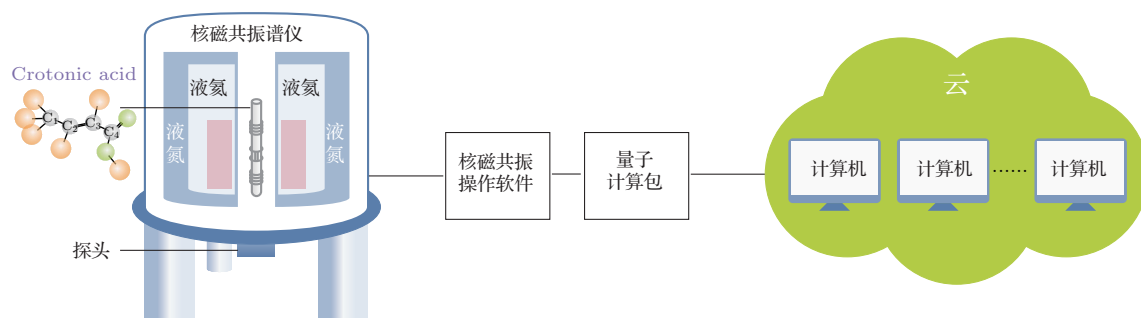


图12 核磁共振量子云平台各组件连接方式：基于4比特核磁共振量子系统，我们整合核磁共振操控软件和量子计算相关程序，在访问我们的服务器后，外接用户通过基本的量子线路，便可以体验量子计算机这一真实物理系统的运行方式

Fig. 12. The components of NMR quantum cloud platform: We integrate NMR manipulation software and quantum computing procedures. After accessing our server, the user can experience the real physical system of the 4-qubit quantum computer.

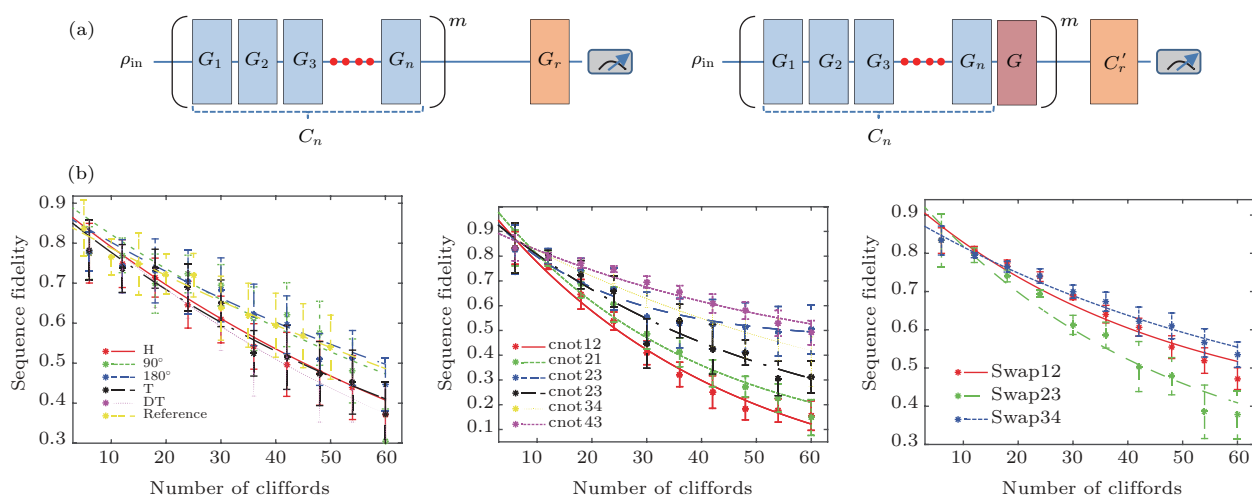


图13 (a) 随机基准化(RB)序列图，包括两个子图，其中左图为标准的随机基准序列，它的作用是作为参考，我们重复 m 次随机构成的 n 个逻辑门组成的序列，其中逻辑门由 G_i 表示，并通过一个恢复操作 C_r 测量出最后系统的保真度，右图则为测量目标门 G 的随机基准化的序列，其中与标准的随机基准化序列不同的是，在每一次重复 n 个逻辑门 G_i 后，所添加的目标门 G ，同样最后在恢复操作 C_r 的作用后测出最后系统的保真度；(b) 实验结果包括三个图，分别是单比特逻辑门随机基准化结果、控制非门的随机基准化结果和交换门的随机基准化结果，其中横坐标表示随机基准化序列中门序列的个数，纵坐标表示最后测量系统的保真度

Fig. 13. (a) RB (randomized benchmarking) circuits. The left part is about standard RB as a reference is implemented by constructing a sequence of m random gate set. The right part is that interleaved RB is performed to estimate the error of a specific gates, where is interleaved with random gate set. Final gates and are performed in the end, as the recovery operations. (b) RB results for single-qubit gates, CNOT gates and SWAP gates. The left figure single-qubit RB result for the first qubit. The middle figure RB results for CNOT gates and the right one results for SWAP gates.

就未来的发展来看, 制约4比特核磁共振量子云平台发展的一个很重要因素是控制脉冲的精准度. 平均来看, 单比特门的错误率0.90%和两比特门错误率2.85%, 并不能算是杰出. 实际上, 今后可以通过多种技术来提高精度. 对于单比特操控, 由于误差大多来自磁场的不均匀性和控制脉冲的优化过程, 因此可以采取: 1) 反馈控制技术; 2) 射频脉冲选择技术; 3) 提高优化阈值来提高基本逻辑门脉冲的表现. 对于两比特操作, 由于两比特门脉冲长度过长, 退相干成为主要的错误来源. 又由于脉冲长度是和比特之间耦合强度成反比的, 因此我们希望在今后选取耦合更强的核磁共振样品. 这样就能够实现两比特门脉冲长度和目前单比特门脉冲长度相近, 从而可以很好地解决退相干的问题. 另外, 由于目前的4比特样品是将氢原子解耦, 在不解耦的状态下, 它会拓展成一个七比特的样品. 因此也能够将样品自动扩展到七个比特, 实现七比特的核磁共振量子云平台.

对比超导体系的量子云平台, 我们的系统由于不可拓展性的天生问题, 很难在未来发展成实用化的大规模的通用量子计算机. 然而, 作为最早发展量子计算的平台, 核磁共振系统对于环境噪声有很强的抗噪能力, 因此我们的量子云平台的逻辑门将会比其他系统表现得更好. 而且领先其他平台的是, 我们直接提供态重构后的密度矩阵, 即能反馈量子实验结果的所有信息.

总之, 量子计算云平台对于今后量子计算的发展, 无论是推动整个领域的普及还是面向未来量子云平台的发展提供更多可操控的量子位和更精准的控制技术都有很重大的意义. 我们的目标是提供一个准确可靠的量子计算物理系统, 让大家都能来体验, 学习, 甚至是进行科学研究. 在目前的状态下, 也许还存在诸多问题, 但我们也希望这项工作不仅能推动核磁共振控制技术的发展, 也能在量子云计算方面有重要意义.

6 结 论

作为实现量子信息处理的第一代处理器先驱, 相信液态核磁共振仍能在实现未来的通用量子计算机计划中发挥重要的作用. 首先, 液态核磁共振技术是展示量子信息处理最成功的技术之一. 在核磁共振中得到的实验数据可以被其他量子系统参考和使用以精确地实现量子门操作, 因此液态核磁

共振将成为量子信息处理发展的一个可靠的试验平台. 第二, 核磁共振是一个可以模拟复杂多体动力学的系统, 而其他平台以当前技术实现对这种复杂系统的模拟通常是不可行的. 第三, 其他潜在的量子处理平台的技术开发需要核磁共振为其提供完善的经验和指导, 例如核磁共振系统上开发的高精度的相干量子操作技术, 如梯度下降优化算法、量子反馈算法等. 虽然有如此多的量子控制技术、理论量子算法和量子模拟方案被成功地在液态核磁共振平台上实现, 但核磁共振仍存在一些缺点, 诸如不可扩展性、不能重置量子位以及量子门的脉冲时间长等.

此外, 以液晶和固体为基础的新一代核磁共振平台还有待于进一步的发展, 基于此方法将克服液态核磁共振中现有的许多限制. 用于量子信息处理的固态核磁共振将带来四个好处: 1) 提高极化率, 增加灵敏度; 2) 具有更长的相干时间, 利用这一点可以展示更加复杂有趣的算法; 3) 自旋之间的耦合更强以减少实现量子门操作的时间; 4) 重置量子位. 因此, 固态核磁共振提供了一个探索量子信息处理的新领域的机会.

总之, 量子计算机有望成为下一代信息处理器, 并且一旦实现将有望带给我们比现有的经典计算机更为强大的计算能力. 虽然通向构建一个实用化的通用量子计算机的道路是蜿蜒曲折的, 但我们相信在许多科学工作者和机械工程师对量子信息领域的努力探索之后, 这终将会实现. 以近两年的发展来看, 我们正接近证明量子优越性, 并且在不久的将来, 一台量子处理器和经典处理器组成的混合计算机将会成为一个可行的目标.

感谢加拿大 R. Laflamme 实验组提供的计算 GRAPE 脉冲的 MATLAB 程序; 感谢北京计算科学研究中心李俊、罗志煌和南方科技大学鲁大为的交流讨论.

参考文献

- [1] Benioff P 1980 *J. Statist. Phys.* **22** 563
- [2] Feynman R P 1982 *Int. J. Theor. Phys.* **21** 467
- [3] Manin Y I 1980 *Sov. Radio*. **2** 1315
- [4] DiVincenzo D P 2000 *Fortschritte der Physik* **48** 771
- [5] Chuang I L, Gershenfeld N, Kubinec M G, Leung D W 1998 *Proc. R. Soc. Lond. A* **454** 447
- [6] Knill E, Laflamme R 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 5672
- [7] Cory D G, Fahmy A F, Havel T F 1997 *Proc. R. Soc. A* **94** 1634

- [8] Vandersypen L M, Chuang I L 2005 *Rev. Mod. Phys.* **76** 1037
- [9] Khaneja N, Reiss T, Kehlet C, Schulte-Herbruggen T, Glaser S J 2005 *J. Magn. Reson.* **172** 296
- [10] Li J, Yang X, Peng X, Sun C P 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 150503
- [11] Lu D, Li K, Li J, Katiyar H, Park A J, Feng G R, Xin T, Li H, Long G L, Brodutch A, Baugh J, Zeng B, Laflamme R 2017 *npj Quantum Inform.* **3** 45
- [12] Rebertus P, Schuld M, Petruccione F, Lloyd S 2016 [arXiv:1612.01789v2](https://arxiv.org/abs/1612.01789v2) [quant-ph]
- [13] Ryan C A, Negrevergne C, Laforest M, Knill E, Laflamme R 2008 *Phys. Rev. A* **78** 012328
- [14] Knill E, Laflamme R, Martinez R, Tseng C H 2000 *Nature* **404** 368
- [15] Fung B M, Khitrin A K, Ermolaev K 2000 *J. Magn. Reson.* **142** 97
- [16] Waugh J S, Huber L M, Haeberlen U 1968 *Phys. Rev. Lett.* **20** 180
- [17] Shaka A J, Keeler J, Frenkiel T, Freeman R A Y 1983 *J. Magn. Reson.* **52** 335
- [18] Viola L, Knill E, Lloyd S 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2417
- [19] Souza A M, Alvarez G A, Suter D 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 240501
- [20] Zhen X L, Zhang F H, Feng G, Li H, Long G L 2016 *Phys. Rev. A* **93** 022304
- [21] Zhang J, Souza A M, Brandao F D, Suter D 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 050502
- [22] West J R, Lidar D A, Fong B H, Gyure M F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 230503
- [23] Aharonov D, van Dam W, Kempe J, Landau Z, Lloyd S, Regev O 2008 *SIAM Rev.* **50** 755
- [24] Childs A M, Farhi E, Preskill J 2001 *Phys. Rev. A* **65** 012322
- [25] Gaitan F, Clark L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 010501
- [26] Jonathan A, Jones J A, Mosca M, Hansen R H 1998 *Nature* **393** 344
- [27] Long G L 2001 *Phys. Rev. A* **64** 022307
- [28] Liu Y, Zhang F 2015 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **58** 1
- [29] Vandersypen L M, Steffen M, Breyta G, Yannoni C S, Sherwood M H, Chuang I L 2001 *Nature* **414** 883
- [30] Chuang I L, Vandersypen L M K, Zhou X, Leung D W, Lloyd S 1998 *Nature* **393** 143
- [31] Vandersypen L M, Steffen M, Breyta G, Yannoni C S, Cleve R, Chuang I L 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5452
- [32] Peng X, Zhu X, Fang X, Feng M, Liu M, Gao K 2002 *Phys. Rev. A* **65** 042315
- [33] Pan J, Cao Y, Yao X, Li Z, Ju C, Chen H 2014 *Phys. Rev. A* **89** 022313
- [34] Feng G, Xu G, Long G 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 190501
- [35] Li H, Liu Y, Long G 2017 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **60** 080311
- [36] Long G L, Qin W, Yang Z, Li J L 2018 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **61** 030311
- [37] Xin T, Li H, Wang B X, Long G L 2016 *Phys. Rev. A* **92** 022126
- [38] Peng X, Du J, Suter D 2005 *Phys. Rev. A* **71** 012307
- [39] Zhang J, Peng X, Rajendran N, Suter D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 100501
- [40] Feng G R, Lu Y, Hao L, Zhang F H, Long G L 2013 *Sci. Rep.* **3** 2232
- [41] Zheng C, Hao L, Long G L 2013 *Phil. Trans. R. Soc. A* **371** 20120053
- [42] Souza A M, Magalhaes A, Teles J, Bonagamba T J, Oliveira I S, Sarthour R S 2008 *New J. Phys.* **10** 033020
- [43] Souza A M, Oliveira I S, Sarthour R S 2011 *New J. Phys.* **13** 053023
- [44] Hou S Y, Li H, Long G L 2017 *Sci. Bull.* **62** 863
- [45] Li H, Gao X, Xin T, Yung M H, Long G L 2015 *Sci. Bull.* **62** 497
- [46] Lu D, Li H, Trottier D A, Li J, Brodutch A, Krismanich A P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 140505
- [47] Lu D, Xin T, Yu N, Ji Z, Chen J, Long G 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 230501
- [48] Mounce A M, Oh S, Halperin W P 2011 *Front. Phys. China* **6** 450
- [49] Pan J, Yu Q, Peng X H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 150302 (in Chinese) [潘健, 余琦, 彭新华 2017 物理学报 **66** 150302]
- [50] Li J, Cui J Y, Yang X D, Luo Z H, Pan J, Yu Q, Li Z K, Peng X H, Du J F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 167601 (in Chinese) [李俊, 崔江煜, 杨晓东, 罗智煌, 潘健, 余琦, 李兆凯, 彭新华, 杜江峰 2015 物理学报 **64** 167601]
- [51] Cory D G, Price M D, Havel T F 1998 *Physica D: Non-linear Phenomena* **120** 82
- [52] Hou S Y, Sheng Y B, Feng G R, Long G L 2014 *Sci. Reports* **4** 6857
- [53] Li H, Gao X, Xin T, Yung M, Long G L 2017 *Sci. Bull.* **62** 497
- [54] Knill E, Chuang I, Laflamme R 1998 *Phys. Rev. A* **57** 3348
- [55] Vandersypen L M, Yannoni C S, Sherwood M H 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 3085
- [56] Knill E, Laflamme R, Martinez R I 2000 *Nature* **404** 368
- [57] Park A J, McKay E, Lu D 2016 *New J. Phys.* **18** 043043
- [58] Xin T, Hao L, Hou S Y, Feng G R, Long G L 2017 [arXiv:1706.08053](https://arxiv.org/abs/1706.08053) [quant-ph]
- [59] Ai Q, Yen T, Jin B, Cheng Y 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2577
- [60] Jing J, Wu L, Yu T, You J, Wang Z, Garcia L 2014 *Phys. Rev. A* **89** 032110
- [61] Soare A, Ball H, Hayes D, Sastrawan J, Jarratt M C, McLoughlin J J, Zhen X, Green T J, Biercuk M J 2014 *Nature Phys.* **10** 825
- [62] Soare A, Ball H, Hayes D, Zhen X, Jarratt M C, Sastrawan J, Uys H, Biercuk M J 2014 *Phys. Rev. A* **89** 042329
- [63] Zhen X L, Zhang F H, Feng G, Li H, Long G L 2016 *Phys. Rev. A* **93** 022304
- [64] Zhen X L, Xin T, Zhang F H, Long G L 2016 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **59** 690312
- [65] Shor P W 1999 *SIAM Rev.* **41** 303
- [66] Lu C Y, Browne D E, Yang T, Pan J W 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 250504
- [67] Lanyon B P, Weinhold T J, Langford N K, Barbieri M, James D F V, Gilchrist A, White A G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 250505

- [68] Politi A, Matthews J C, Obrien J L 2009 *Science* **325** 1221
- [69] Monz T, Nigg D, Martinez E A, Brandl M F, Schindler P, Rines R, et al. 2016 *Science* **351** 1068
- [70] Shor P W 2012 *Nat. Photon.* **6** 773
- [71] Harrow A W, Hassidim A, Lloyd S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 150502
- [72] Long G L 2006 *Commun. Theor. Phys.* **45** 825
- [73] Wei S, Zhou Z, Ruan D, Long G L 2017 *Vehicular Technology Conference (VTC Spring), 2017 IEEE 85th. IEEE* 2017 1–4
- [74] Kielpinski D, Monroe C, Wineland D J 2002 *Nature* **417** 709
- [75] Michalski R S, Carbonell J G, Mitchell T M 2013 *Springer Science and Business Media* [2018-4-20]
- [76] Schuld M, Sinayskiy I, Petruccione F 2015 *Contemp. Phys.* **56** 172
- [77] Biamonte J, Wittek P, Pancotti N, Rebentrost P, Wiebe N, Lloyd S 2017 *Nature* **549** 195
- [78] Lloyd S, Mohseni M, Rebentrost P 2013 arXiv:1307.0411 [quant-ph]
- [79] Wiebe N, Kapoor A, Svore K M 2015 *Quantum Inf. Comput.* **15** 0318
- [80] Li P C, Wang H Y, Dai Q, Xiao H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 160303 (in Chinese) [李盼池, 王海英, 戴庆, 肖红 2012 物理学报 **61** 160303]
- [81] Cai X D, Wu D, Su Z E, Chen M C, Wang X L, Li L 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 110504
- [82] Dunjko V, Taylor J M, Briegel H J 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 130501
- [83] Rebentrost P, Mohseni M, Lloyd S 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 130503
- [84] Li Z, Liu X, Xu N, Du J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 140504
- [85] Suykens J A K, Vandewalle J 1999 *Neural Process. Lett.* **9** 293
- [86] Long G L, Liu Y 2008 *Commun. Theor. Phys.* **50** 1303
- [87] Long G L, Liu Y, Wang C 2009 *Commun. Theor. Phys.* **51** 65
- [88] Gudder S 2007 *Quantum Inf. Process.* **6** 37
- [89] Long G L 2007 *Quantum Inf. Process.* **6** 49
- [90] Long G L 2011 *Int. J. Theor. Phys.* **50** 1305
- [91] Gudder S 2008 *Int. J. Theor. Phys.* **47** 268
- [92] Wang Y Q, Du H K, Dou Y N 2008 *Int. J. Theor. Phys.* **47** 2268
- [93] Du H K, Wang Y Q, Xu J L 2008 *J. Math. Phys.* **49** 013507
- [94] Cao H X, Li L, Chen Z L 2010 *Chin. Sci. Bull.* **55** 2122
- [95] Zhang Y, Cao H X, Li L 2010 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **53** 1878
- [96] Chen L, Cao H X, Meng H X 2015 *Quantum Inf. Process.* **14** 4351
- [97] Cao H X, Chen Z L, Guo Z H 2012 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **55** 2452
- [98] Cao H X, Long G L, Guo Z H 2013 *Int. J. Theor. Phys.* **52** 1
- [99] Cui J X, Zhou T, Long G L 2012 *Quantum Inf. Process.* **11** 317
- [100] Long G L, Liu Y 2008 *Front. Comput. Sci.* **2** 167
- [101] Long G L, Liu Y 2008 *Rep. Prog. Phys.* **28** 410
- [102] Zou X F, Qiu D W, Wu L H 2009 *Quantum Inf. Process.* **8** 37
- [103] Qiang X, Zhou X, Aungskunsiri K 2017 *Quantum Sci. Technol.* **2** 045002
- [104] Wei S J, Ruan D, Long G L 2016 *Sci. Rep.* **6** 30727
- [105] Tao X, Wei S J, Long G L 2017 *Phys. Rev. A* **96** 062303
- [106] Lloyd S 1996 *Science* **273** 1073
- [107] Peng X H, Suter D 2010 *Front. Phys. China* **5** 1
- [108] Lu Y, Feng G R, Li Y S, Long G L 2015 *Sci. Bull.* **60** 241
- [109] Pearson J, Feng G, Zheng C, Long G 2015 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **59** 120312
- [110] Jin F, Chen H, Rong X, Zhou H, Shi M, Zhang Q 2015 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **59** 630302
- [111] Zhang J, Long G L, Deng Z, Liu W, Lu Z 2004 *Phys. Rev. A* **70** 062322
- [112] Peng X, Zhang J, Du J, Suter D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 140501
- [113] Du J, Xu N, Peng X, Wang P, Wu S, Lu D 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 030502
- [114] Alvarez G A, Suter D, Kaiser R 2015 *Science* **349** 846
- [115] Alvarez-Rodriguez U, Sanz M, Lamata L, Solano E 2016 *Sci. Rep.* **6** 20956
- [116] Alvarez-Rodriguez U, Sanz M, Lamata L, Solano E 2014 *Sci. Rep.* **4** 4910
- [117] Nayak C, Simon S H, Stern A, Freedman M, Sarma S D 2008 *Rev. Mod. Phys.* **80** 1083
- [118] Kitaev A Y 2003 *Ann. Phys.* **303** 2
- [119] Li J, Fan R, Wang H, Ye B, Zeng B, Zhai H, Peng X H, Du J F 2017 *Phys. Rev. X* **7** 031011
- [120] Swingle B, Bentsen G, Schleier-Smith M, Hayden P 2016 *Phys. Rev. A* **94** 040301
- [121] Gamow G 1928 *Zeitschrift für Physik* **51** 204
- [122] Josephson B D 1962 *Phys. Lett.* **1** 251
- [123] Binnig G, Rohrer H 2000 *IBM J. Res. Develop.* **44** 279
- [124] Zalka C 1998 *Phys. Engin. Sci.* **454** 313
- [125] Wiesner S 1996 arXiv:quant-ph/9603028v1 [quant-ph]
- [126] Bullock S S, Markov I L 2004 *Quantum Inform. Comput.* **4** 27
- [127] Nielsen M A, Chuang I L 2010 *Quantum Computation and Quantum Information* (Cambridge: Cambridge University Press) p207
- [128] Li K, Wan Y, Hung L Y, Lan T, Long G L, Lu D 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 080502
- [129] Luo Z, Li J, Li Z, Hung L Y, Wan Y, Peng X, Du J 2018 *Nat. Phys.* **14** 160
- [130] Martinez E A, Muschi C A, Schindler P, Nigg D, Erhard A, Heyl M, Hauke P, Dalmonte M, Monz T, Zoller P, Blatt R 2016 *Nature* **534** 516
- [131] Li K, Han M, Long G, Wan Y, Lu D, Zeng B, Laflamme R 2017 arXiv:1705.00365 [quant-ph]
- [132] Li K, Li Y, Han M, Lu S, Zhou J, Ruan D, Long G, Wan Y, Lu D, Zeng B, Laflamme R 2017 arXiv:1712.08711 [quant-ph]
- [133] Maldacena J, Shenker S H, Stanford D 2016 *J. High Energy Phys.* **2016** 106
- [134] Hosur P, Qi X L, Roberts D A, Yoshida B 2016 *J. High Energy Phys.* **2016** 4
- [135] Sachdev S, Ye J 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 3339
- [136] Ryu S, Takayanagi T 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 181602
- [137] Xin T, Huang S, Lu S, Li K, Luo Z, Yin Z, Li J, Lu D W, Long G L, Zeng B 2018 *Sci. Bull.* **63** 17
- [138] Pravia M A, Fortunato E, Weinstein Y 1999 *Concept. Magn. Reson.* **11** 225

SPECIAL TOPIC — Quantum states generation, manipulation and detection

New research progress of nuclear magnetic resonance quantum information processing*

Kong Xiang-Yu¹⁾ Zhu Yuan-Ye¹⁾ Wen Jing-Wei¹⁾ Xin Tao¹⁾
 Li Ke-Ren¹⁾ Long Gui-Lu¹⁾²⁾†

1) (State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2) (Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100084, China)

(Received 20 April 2018; revised manuscript received 24 May 2018)

Abstract

In the last 20 years, there have been lots of novel developments and remarkable achievements in quantum information processing theoretically and experimentally. Among them, the coherent control of nuclear spin dynamics is a powerful tool for the experimental implementation of quantum schemes in liquid and solid nuclear magnetic resonance (NMR) system, especially in liquid-state NMR. Compared with other quantum information processing systems, NMR platform has many advantages such as the long coherence time, the precise manipulation and well-developed quantum control techniques, which make it possible to accurately control a quantum system with up to 12-qubits. Extensive applications of liquid-state NMR spectroscopy in quantum information processing such as quantum communication, quantum computing and quantum simulation have been thoroughly studied over half a century. There are also many outstanding researches in the recent several years. So we focus on the recent researches in this review article. First, we introduce the basic principle of the liquid-state NMR quantum computing and two new methods reported in the pseudo-pure state preparation which has more advantages than the traditional methods. The quantum noise-injection methods and the quantum tomography technology in liquid-state NMR are also mentioned. Then we overview Horrow-Hassidim-Lloyd algorithm, quantum support vector machine algorithm, duality quantum computing and their implementations in liquid-state NMR system. Also, we report recent researches about quantum simulations, including quantum tunneling, high-energy physics and topological sequences. Then we display the quantum cloud platform of our group. In order to let more people, either amateurs or professionals, embrace and more importantly participate in the tidal wave of quantum science, we launch our NMR quantum cloud computing (NMRCLOUDQ) service. Through NMRCLOUDQ, we offer a direct access to a real, physical spectrometer in our laboratory and encourage users to explore quantum phenomena and demonstrate quantum algorithms. Finally, we discuss the development prospects and development bottlenecks of NMR, and point out the prospects for the future development direction.

Keywords: nuclear magnetic resonance, quantum computing, quantum simulation, nuclear magnetic resonance quantum cloud computing

PACS: 03.65.-w, 03.67.Ac, 03.67.Lx, 87.64.kj

DOI: 10.7498/aps.67.20180754

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB9216002), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFA0303700), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91221205, 11774197, 61727801).

† Corresponding author. E-mail: gllong@tsinghua.edu.cn

半导体上转换单光子探测技术研究进展

白鹏 张月衡 沈文忠

Research progress of semiconductor up-conversion single photon detection technology

Bai Peng Zhang Yue-Heng Shen Wen-Zhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 221401 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180618

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180618>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

单光子激光测距的漂移误差理论模型及补偿方法

Theoretical model and correction method of range walk error for single-photon laser ranging

物理学报.2018, 67(6): 064205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172228>

共掺杂 Ce^{3+} 调控 $\beta\text{-NaLuF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 纳米晶体的上转换荧光发射

Tuning upconversion fluorescence emission of $\beta\text{-NaLuF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ nanocrystals through codoping Ce^{3+} ions

物理学报.2017, 66(20): 204206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.204206>

基于电光效应的光子频移研究

Photon frequency shift based on electro-optic effect

物理学报.2014, 63(20): 204202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.204202>

单光子波长调制吸收光谱用于 $1.5\ \mu\text{m}$ 激光器的波长锁定

Single photon wavelength modulation absorption spectrum of acetylene for $1.5\ \mu\text{m}$ laser wavelength stabilization

物理学报.2012, 61(10): 104205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.104205>

专题: 单量子态探测及其相互作用

半导体上转换单光子探测技术研究进展*

白鹏¹⁾²⁾ 张月衡^{1)2)†} 沈文忠¹⁾²⁾

1) (上海交通大学, 人工结构与量子调控教育部重点实验室, 上海 200240)

2) (人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2018年4月8日收到; 2018年5月24日收到修改稿)

近年来, 量子通信技术取得了卓越的进步和发展, 而作为接收端的单光子探测器在其通信系统中则起着至关重要的作用. 本文聚焦于当前主流的半导体单光子探测器, 就其器件原理、工作模式、优势和劣势等方面进行了相关评述. 在此基础上, 着重介绍了本课题组所提出的一种新型半导体近红外上转换单光子探测技术 (USPD) 的研究进展. 从 USPD 的器件基本原理、器件结构、性能指标等方面阐述了其优越性和可行性, 并给出了 USPD 最新的空间光耦合实验结果. 半导体上转换单光子探测技术的关键特性在于它不是采用 InP 雪崩层结构实现信号的放大, 而是利用成熟的硅单光子雪崩二极管 (Si-SPAD) 器件来实现信号的放大和采集, 从而规避 InP 结构在暗计数率和后脉冲效应方面的问题. USPD 利用半导体材料, 通过外加电场将近红外光子上转换为短波近红外或者可见光子, 再用商用 Si-SPAD 进行探测的方法, 也为我们提供了一种单光子探测的新思路, 打开了另一扇单光子探测的窗口.

关键词: 单光子, 上转换, 近红外

PACS: 14.70.Bh, 95.85.Jq, 42.79.Nv

DOI: 10.7498/aps.67.20180618

1 引言

单光子探测是指单个光子量级的光吸收就能够引起宏观可观测电学变化, 是极限灵敏程度的光子探测技术. 单光子探测在量子信息处理、量子保密通信、激光雷达、宇宙学等领域具有重要意义^[1-6]. 近年来, 量子通信技术取得了卓越的进步和发展, 随着空间量子通信^[7,8]和海水量子通信^[9]的相继实现, 量子通信距离实际应用越来越接近. 而针对 1550 nm 的单光子探测器则是基于当前光纤通信系统的量子通信中至关重要的一部分. 由于上述应用的牵引, 单光子探测技术取得了令人瞩目的进步, 同时大大促进了“少数光子”科学与技术的发展. 当前针对 1550 nm 的主流单光子探测器包括超导探测器^[10]、单光子雪崩二极管^[11]以及基于光参量频率上转换的单光子探测器^[12].

经过多年的发展, 超导纳米线单光子探测器 (superconducting nanowire single photon detector, SNSPD) 各方面的性能指标均接近或者达到了理想单光子探测器的极限, 包括极高的系统探测率 (>90%), 极低的暗计数 (无背景辐射情况下 DCR < 1 cps), 极短的时间抖动 (~150 ps) 和极短的重置时间 (~40 ns)^[10]. 但是, SNSPD 大规模推广应用的阻碍是其极低的工作温度 (< 3 K). 频率上转换单光子探测器是通过非线性光学晶体中的和频功能将通信波段的光子转换为可见光子, 再利用商用的 Si-雪崩二极管来探测^[12,13-17]. 强抽运光作用下, 这种探测器可以实现高探测效率 (PDE), 高计数率 (>60%), 并且没有后脉冲的影响. 但是其暗计数可以达到 ~ 10⁵ cps^[12,18]. 关于这一探测器的最新研究显示其可以在弱光泵浦条件下实现 20—100 cps 的暗计数, 但是对应的 PDE 仅为

* 国家自然科学基金重大研究计划 (批准号: 91221201) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yuehzhang@sjtu.edu.cn

5%—25%^[19]. 此外, 相对复杂的光路设计和相对较窄的光谱响应也不可避免地限制了这一探测器的应用范围.

在 300—900 nm 波段, 硅单光子雪崩二极管 (Si-SPAD) 性能优异. 单光子量子探测效率最高可达 70%, 暗计数率小于 50 Hz, 后脉冲效应小, 可连续计数, 光子到达时间抖动半高全宽在数百皮秒量级^[20]. 如果采用合适的驱动电路, Si-SPAD 可以具有一定的光子数分辨能力^[21]. Si-SPAD 优异的单光子探测性能主要来源于高质量的 Si 材料. 但是 Si 的禁带宽度较大, 当探测波长大于 1 μm 时, 其量子效率迅速降低至 1% 以下, 失去实际应用价值^[20].

InGaAs/InP SPAD 与现有光纤通信系统相容性高、工作温度处于热电制冷区, 在量子保密通信应用中具有较为明显的优势. 然而, 由于 InP 倍增层中的深能级中心密度远高于 Si, 使 InGaAs/InP SPAD 的后脉冲效应远高于 Si SPAD. 这一特性使得 Si-SPAD 必须工作于门控模式下, Comandar 等^[22]报道的门控模式 InGaAs-SPAD 实现了 55% 的探测率, 几乎接近 APD 的探测极限, 但是其后脉冲效应接近 10%. 必须指出的是, 门控模式的 InGaAs-SPAD 只适用于少数场合, 当不确定光子到达精确时间时, 器件必须工作在自由运行模式下^[23]. 然而自由运行的 InGaAs-SPAD 的效率只有 10%, 对应的后脉冲效应仍接近 2%^[23,24].

以 InGaAs 为吸收层、Si 为倍增层是一种有益的尝试. Si 倍增层具有电子空穴电离比率高、缺陷态密度低、缺陷能级少等特点, 与 InGaAs/InP 相比暗电流更小. InGaAs 与 Si 晶格常数差异较大 (7.5%), 无法通过外延生长直接制备集成. 有报道采用晶片键合技术制备 InGaAs/Si p-i-n 探测器^[25,26]和 InGaAs/Si 雪崩二极管^[27], 实现了 820 MHz 频率下 10 倍增益、600 MHz 频率下 135 倍增益的器件, 量子效率低于 40%, 器件性能有待优化, 尚且不能满足高性能单光子探测器的实际需要.

在各种红外上转换技术中, 半导体红外上转换技术受到了广泛关注. 半导体红外上转换器件通常由红外探测器和发光二极管两部分组成, 其中红外探测器吸收红外光, 产生的光生载流子迁移至发光二极管工作层, 发生辐射复合产生近红外或者可见光子, 从而实现光子频率上转换. 迄今为止, 人们研制了基于带间跃迁、内光发射、子带间跃迁等不

同机制, 面向近红外、中红外、远红外和太赫兹等不同波段的半导体上转换器件, 并且在此基础上实现了无像元半导体上转换成像^[28–33]. 应用于光纤通信波段的半导体红外上转换技术具备一系列独特优点: 可以工作在低激发光强, 热电制冷温度甚至室温等情况下, 并且结构紧凑, 而且可以实现大规模生产. 更重要的是, 半导体上转换器件极高的上转换内量子效率 (>80%)^[34] 为近红外单光子探测提供了一种新的选择和思路.

本文聚焦当前基于半导体材料的可见光或近红外单光子探测器, 对其各自的原理、性能、优势及劣势进行相关评述. 基于我们在半导体光电器件与物理、尤其是半导体红外上转换成像器件方面的前期工作, 提出一种 1.3—1.55 μm 光纤通信波段半导体上转换单光子探测方案^[35]; 详细地阐述了上转换近红外单光子探测器 (USPD) 的基本原理, 细致地讨论了其器件结构及其优化, 给出了 USPD 器件的性能指标; 给出了 USPD 单光子探测方案的最新实验进展及器件制备工艺, 并且对这一新型单光子探测器的发展趋势和未来研究方向进行总结和展望.

2 半导体单光子探测器

半导体作为 20 世纪四大发明之一, 在过去的近百年时间里有力地支撑了信息时代的技术要求及相关产业发展. 其应用领域囊括集成电路、计算机、光通信、无线通信、清洁能源、白光照明、发光二极管 (LED)、激光测距^[36]等诸多方面. 在近年来新兴的量子计算和量子通信领域, 半导体单光子探测器更是起着至关重要的作用. 当前的量子计算和量子通信均基于对光子的操纵, 通信性能或者计算指标都严重依赖于接收端的单光子探测器. 目前应用最广泛、技术最成熟的单光子探测器是半导体单光子探测器. 主要有硅单光子雪崩二极管 (Si-SPAD)、铟镓砷单光子雪崩二极管 (InGaAs-SPAD) 和半导体量子点探测器 (QDOGFET). 本节对上述三种探测器从技术原理、性能指标、应用范围三个方面进行简要评述, 并分析其各自优势及劣势.

2.1 Si 单光子雪崩二极管

Cova 等^[37]在 1983 年首次报道了在非线性工作模式 (盖革模式) 下, 利用 Si 雪崩二极管 (APD)

实现了单光子探测. 雪崩二极管工作于盖革模式时, 每对光生电子-空穴都能引发可维持的雪崩电离, 形成宏观电流. 引入雪崩淬灭电路后, 单个光子的吸收对应一个可测量的宏观电脉冲, 其增益大于 10^6 , 从而实现单光子的探测. 与其他单光子探测方案相比, 单光子雪崩二极管探测器 (SPAD) 具备单光子探测效率高、功耗低、可靠性高等优点^[17]. 根据探测波段的不同, 用于制备雪崩二极管吸收层的材料有 Si, Ge 和 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ (以下简称为 InGaAs) 等, 在满足晶格匹配条件下, 雪崩层采用 Si, Ge 和 InP 等.

Si-SPAD 是工作于二极管雪崩电压之上的极灵敏光电探测器. 光子通过探测器光学窗口进入 Si 材料内部, 然后被内部材料吸收后, 产生一对电子-空穴对. 产生的光生载流子在电场加速作用下迁移到探测器倍增区, 在特定条件下, 光生载流子会在倍增区与晶格发生碰撞电离, 不断产生新的光生载流子. 正是基于此原理, Si-SPAD 可以探测微弱的光子信号 (线性模式). 为了可以探测单光子级别的极微弱光信号, Si-SPAD 的工作偏置电压必须高于二极管的雪崩电压 (盖革模式)^[38]. 盖革模式下, 单个光子被吸收后产生的光生载流子在倍增区发生更加剧烈的碰撞电离. 由于二极管发生雪崩效应时, 内部瞬时功率急剧上升, 因此必须加入相关抑制电路对器件进行保护. 实际应用中采用主动淬灭^[39]和被动淬灭^[40]两种方式对器件偏置电压进行复位, 避免其长时间处于雪崩状态, 从而损毁器件.

经过多年的发展, Si-SPAD 至今已经相当成熟. 图 1 (a) 所示为一种经过优化的双外延结构的 Si-SPAD. 这种结构的优势在于^[39,42]: 1) 在 n 型衬底上外延生长 $\sim 10\text{ mm}$ 的 p 型高质量硅, 较于直接在衬底上进行器件制备, 对于器件性能会有很大的提升; 2) 耗尽层的厚度主要由外延生长的 p 型衬底中的 p-n 结决定; 3) p++ buried layer 为雪崩电流提供了一个低阻通道; 4) 耗尽区域外部的 p 型轻掺杂区相当于提供了一个防止边缘雪崩效应的保护环; 5) 薄耗尽层的结构大幅度提升了器件的时间分辨率 (时间抖动 $< 40\text{ ps}$). 但是由于耗尽层相对较薄, 这种结构的最大缺点就是牺牲了器件的光子探测效率 ($PDE < 40\%$).

为了获得更高的光子探测效率 ($PDE >$

70%), 可以采取厚耗尽层结构^[43], 如图 1 (b) 所示. 这种厚耗尽层结构的 SPAD 并非平面结构, 因此其与薄耗尽层结构的 SPAD 制作工艺有较大差异. 经过多年的发展, 这一结构的 Si-SPAD 已经相当成熟. 得益于其厚的耗尽层结构, 该 SPAD 的光子探测范围覆盖可见和近红外波段, 其中 540—800 nm 的光子探测率均超过 50%, 并且对 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的光子都有显著响应^[44].

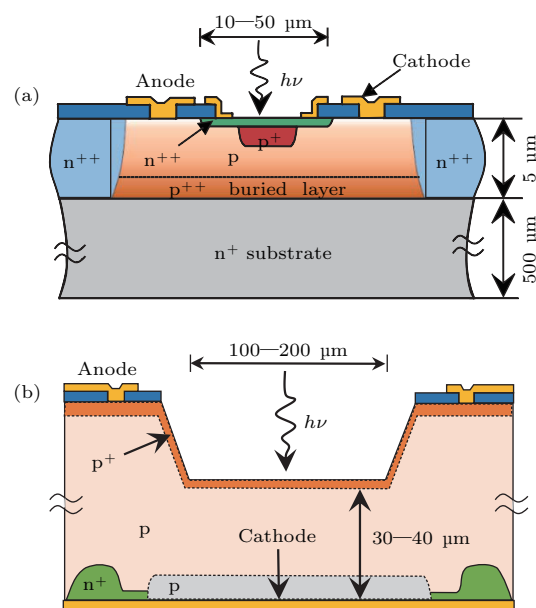


图 1 Si-SPAD 器件示意图 (a) 薄耗尽层双外延结构^[39]; (b) 厚耗尽层结构^[41]

Fig. 1. Schematic cross-section of Si-SPAD: (a) Double epitaxial SPAD device structure^[39]; (b) thick depletion layer SPAD device structure for high PDE^[41].

耗尽层有几十微米的量级, 但是器件的暗计数率 (DCR) 却并不高, 在零下 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的工作温度下, 器件 DCR 可以保持在几十到几百的范围内^[44]. 得益于 Si 材料的高质量, 这一结构的 SPAD 的后脉冲效应可以被抑制到最大不超过 1%^[44]. 尽管多个性能指标都极佳, 但是这一结构也有其不可避免的缺点. 与薄耗尽层结构相比, 这一结构的时间分辨率并不高 ($\sim 400\text{ ps}$)^[45], 但是可以通过聚焦光到器件中心感光区域或者使用电流收集电路的方式来得到显著提高^[46]. 此外, 由于这一结构的雪崩电压格外高 (200—500 V), 雪崩过程中的功率损耗相当严重 (损耗功率约为 5—10 W), 因此器件工作时的有效制冷措施是必不可少的^[47]. 再者, 其特殊的结构决定了其制作工艺的特殊性, 这也导致了这一结构 Si-SPAD 造价不菲, 成本颇高.

2.2 InGaAs单光子雪崩二极管

较宽的带隙限制了Si-SPAD的探测范围,仅限于可见或者近红外波段,对1100 nm以上光子的响应基本可以忽略不计.若要探测1100 nm以上的光子信号,吸收层材料的带隙必须小于1.1 eV.作为光纤通信和传感系统的两个重要窗口,针对1330 nm和1550 nm两个波段的高性能单光子探测器对于当前光纤通信和量子保密传输起着至关重要的作用.最常用的近红外单光子探测器为SAGCM (separate absorption, grading, charge and multiplication) 结构的InGaAs-SPAD (如图2(a)所示). InGaAs-SPAD中, InGaAs作为整个器件的吸收层,常温下 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 的禁带宽度为 $E_g = 0.75$ eV,对应的截止波长约为1700 nm,涵盖1330 nm和1550 nm.与InGaAs晶格常数相匹配的InP作为器件倍增层.器件工作时内部电场分布如图2(b)所示,倍增层中的极高电场是为了确保一个高的碰撞电离效率,从而提供一个高的雪崩增益.而吸收层中的电场相对较低,这是为了减少场致漏电. n型的电荷层则是被设计用来调控倍增层和吸收层中的电场强度.渐变的InGaAsP层则是为了减小InP-InGaAs界面处的能带突变,避免载流子在界面集聚形成二维电子气[48].

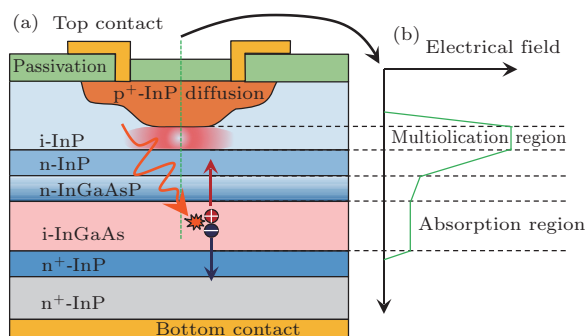


图2 (a) InGaAs/InP-SPAD 器件结构图; (b) 器件内部电场分布图[11]

Fig. 2. (a) The SAGCM structure of InGaAs/InP SPAD; (b) corresponding electrical field in device[11].

InGaAs-SPAD的探测原理与Si-SPAD类似,入射光子透过宽带隙的InP进入到InGaAs的吸收层被吸收产生电子空穴对.光生载流子在电场的作用下迁移进入InP倍增层中,与晶格碰撞电离发生雪崩效应,进而产生宏观电流.值得注意的是,由于高纯度高质量的InP很难生长制备, InGaAs-SPAD的暗计数和后脉冲效应均比Si-SPAD高出

许多[49].为了抑制暗计数和后脉冲效应, InGaAs-SPAD一般工作在门控模式下,即只有在光子数到达极短的时间里使得SPAD的反向偏压高于雪崩电压.经过优化,当前门控模式的InGaAs-SPAD的光子探测率可以达到55%,测得对应的外量子效率,可以推算出80%被吸收的光子可以得到有效探测[22].但同时后脉冲在10%以上,暗计数率仍为kHz以上.由于必须精确知道光子到达探测器的时间,因此门控模式的InGaAs-SPAD仅限于量子密钥分发系统(QKD).绝大多数的应用情况均无法得知光子到达探测器的精确时间,因此需要用自由运行模式(free running mode)[23].但是这一模式的InGaAs-SPAD还尚未成熟,往往探测率和暗计数(或者后脉冲)不可兼得, Korzh等[23]提出的自由模式的InGaAs-SPAD可以将暗计数抑制到1 Hz,但是对应的PDE仅仅只有10%,后脉冲仍然高达2%,远不到实际应用的阶段.

2.3 半导体量子点单光子探测器

基于半导体量子点的单光子探测器件是近年来新兴的单光子探测方案[50].其中量子点光学门控场效应晶体管(quantum dot optically gated field-effect transistor, QDOGFET)为一种探测效率较佳的半导体探测器,其结构示意图及探测原理见图3.该器件在GaAs衬底上自下而上生长200 nm的GaAs缓冲层、2.5 μm 的 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 、Si δ 掺杂层、70 nm的 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 、100 nm的GaAs吸收层、密度为400—500 μm^{-2} 的InGaAs量子点、200 nm的 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 、最后为10 nm的n型掺杂($\sim 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)的GaAs帽层.源极和漏极金属为Ni/Au/Ge,栅极金属为Pt,光学窗口约为 $0.7 \mu\text{m} \times 0.7 \mu\text{m}$, Al_2O_3 一方面可以对器件表面钝化,降低噪声,另一方面可以将外部光学窗口金属与器件分离.

器件的单光子探测原理如图3所示,入射的805 nm的光子进入器件,首先在GaAs区域被吸收,产生的电子空穴对在栅极反向电压的作用下,电子注入二维电子气中,而空穴则迁移至量子点处被俘获,俘获空穴的量子点将改变源极和漏极之间的沟道电流 I_{ds} ,从而实现对光子信号的探测.

值得注意的是,即使是单个空穴的俘获,也会引起 I_{ds} 的宏观变化,这一独特的性能决定了QDOGFET与生俱来的光子数分辨能力[50].这种

单光子探测器件的效率可以达到60% (~820 nm) 以上, 同时又能保证极低的暗计数^[51]. 但是受GaAs带隙所限, 其吸收光波长无法拓展至1 μm 以上, 对于通信波段的(1330 nm和1550 nm)的光子几乎没有响应. 此外, 该器件的探测原理是基于量子点对空穴的俘获, 因此这类型器件对于温度极其敏感, 必须工作在极低的温度下 (~4 K)^[51], 这也限制了其应用范围.

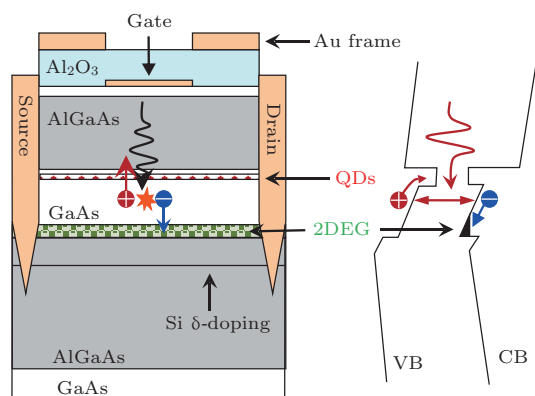


图3 光学区门控场效应晶体管器件结构示意图及能带结构图^[50,51]

Fig. 3. Schematic diagrams of the composition and band structure of the QDOGFET^[50,51].

3 上转换单光子探测器

上转换单光子探测器 (USPD)^[35] 是一种基于近红外半导体上转换技术^[30] 的新的单光子探测器, 是一种全新的针对通信波段 (1.33—1.55 μm) 的上转换单光子探测方案. 具体思路如下: 以InP

或者GaAs材料为衬底, 利用分子束外延生长技术或者金属有机化学气相沉积生长1.3—1.55 μm 光纤通信波段p-i-n近红外探测器, 其光吸收层为InGaAs; 然后通过晶片键合方式将近红外探测器与GaAs LED集成, 制备半导体红外单光子上转换器件. 1.3—1.55 μm 波长光子被p-i-n近红外探测器吸收后, 形成的电子空穴对在外加偏压作用下迁移至GaAs 发光二极管功能层并复合发光, 实现1.3—1.55 μm 波长光子向0.87 μm 波长光子的转换. 随后, 通过晶片键合技术或者光黏胶将半导体红外单光子上转换器件与Si SPAD黏集成, 上转换而成0.87 μm 波长光子耦合进入Si SPAD并为其所探测, 进而实现1.3—1.55 μm 波长单光子的探测.

3.1 基本原理

3.1.1 器件模型

USPD的结构示意图如图4(a)所示. 整个单光子探测器件由一个半导体上转换器件 (up-converter) 和一个Si-SPAD组成. 上转换器件由一个InGaAs光电探测器 (PD) 和一个GaAs LED通过晶片键合的方式制备而得. InGaAs-PD为传统p-i-n结构, 工作时需要施加反向偏压. GaAs-LED是AlGaAs/GaAs/AlGaAs双异质结构, 工作在正向偏压下. 整个单光子探测器工作原理为: 入射的1550 nm的光子首先被InGaAs-PD吸收产生光生载流子, 光生载流子在电场的驱动下进入到LED的

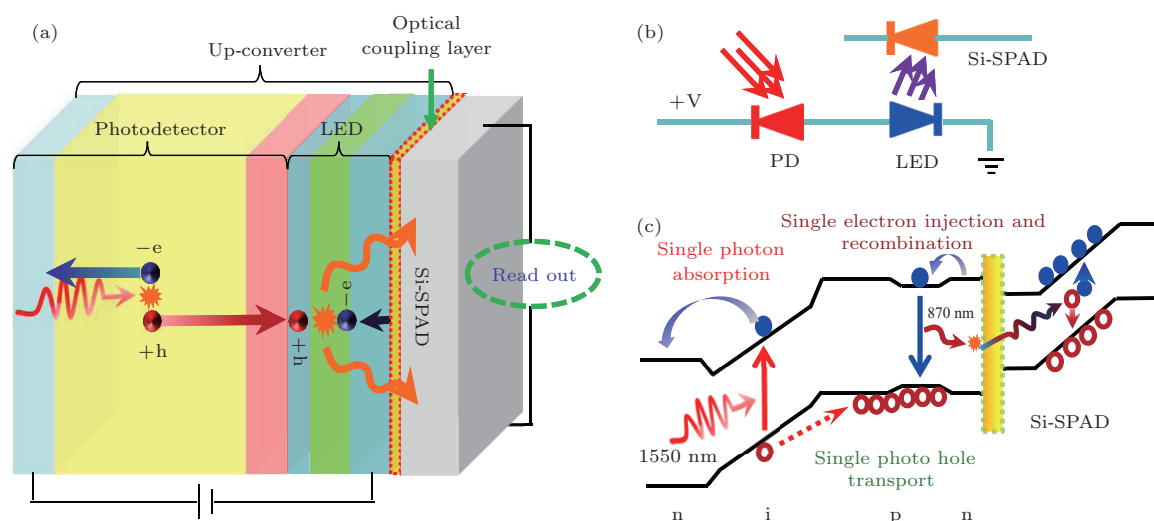


图4 上转换单光子探测器示意图^[35] (a) 器件结构示意图; (b) 器件等效电路图; (c) 器件能带结构图

Fig. 4. Device model schematic diagram of USPD^[35]: (a) Structure of the USPD device; (b) equivalent circuit diagram of the USPD; (c) band diagrams of USPD.

激活层发生辐射复合并且发光产生 870 nm 的近红外光子. 然后产生的近红外光子再被 Si-SPAD 探测, 进而实现单光子探测. USPD 的器件等效电路图和能带示意图分别如图 4(b) 和图 4(c) 所示.

值得注意的是, 上转换后的光子必须经过一个光学耦合过程然后进入到 Si-SPAD 中. 耦合效率的高低直接影响着单光子探测效率, 这将在接下来的章节中详细讨论. 能带结构图阐明了上转换和单光子探测过程的微观机制, 上转换所需的额外能量来自外加电场.

从器件原理上, 我们可以看出 USPD 同时结合了 InGaAs-PD 对于 1550 nm 光子的高吸收率和 Si-SPAD 的高单光子探测率. 器件这样设计的一大优势就是可以把传统的 InGaAs-SPAD 的吸收层和倍增层分离, 只利用 InGaAs 吸收层, 转而利用 Si-SPAD 当作器件的倍增层, 这样就可以大幅抑制暗计数和后脉冲效应. 光子在上转换器件中被吸收并且上转换为短波光光子, 然后短波光光子在 Si-SPAD 中被雪崩放大, 进而实现单光子探测. 由于上转换器件和 Si-SPAD 工作模式的不同, 两部分器件可以用两个独立的电路分别控制. 理论上讲, 得益于 Si 材料的高质量, 这样的设计可以将传统的 InGaAs-SPAD 的暗计数和后脉冲效应抑制到 Si-SPAD 的量级. 如此一来, USPD 既可以工作在自由运行模式下, 又能保证不牺牲探测率.

3.1.2 器件输运性质

为了更好地认识 USPD 的单光子探测机制, 必须清楚器件的载流子输运过程. 原理上来看, USPD 中上转换器件和 Si-SPAD 是电绝缘的, 二者之间是光耦合连接在一起, 因此我们只需考虑上转换器件的载流子输运特性. 计算机辅助设计技术 (TCAD) 被采用研究上转换器件的能带结构和输运特性. 计算过程中, 我们考虑了不同的复合机制, 包括俄歇复合、Shockley-Read-Hall (SRH) 复合和辐射复合. 以典型的半导体上转换器件 [29] 为例, 图 5(a) 所示为其在 5 V 偏压下的能带结构 (QFL 代表准费米能级). 很明显, 只要 1550 nm 的光子进入上转换器件, 就会被 InGaAs 层所吸收, 产生的电子-空穴对将在耗尽区电场作用下迅速分离. 由于 PD 和 LED 的界面处几乎没有势垒, 空穴将顺利地抵达 LED 中, 而电子将被迅速迁移至阳极中. 与此同时, 为了保持整个上转换器件中的电平衡, 将有对应数目的电子从阴极注入 LED 激活层中并与空

穴发生复合. 从这一角度来看, 上转换器件好像是一个电学泵. 为了保证高的辐射复合效率, LED 的激活层需要重型 p 掺杂 [34], 因此 LED 的激活区中有大量的空穴“等待”电子过来复合. 此外, LED 激活层中的重掺杂也保证了 USPD 可以获得一个很好的时间分辨率.

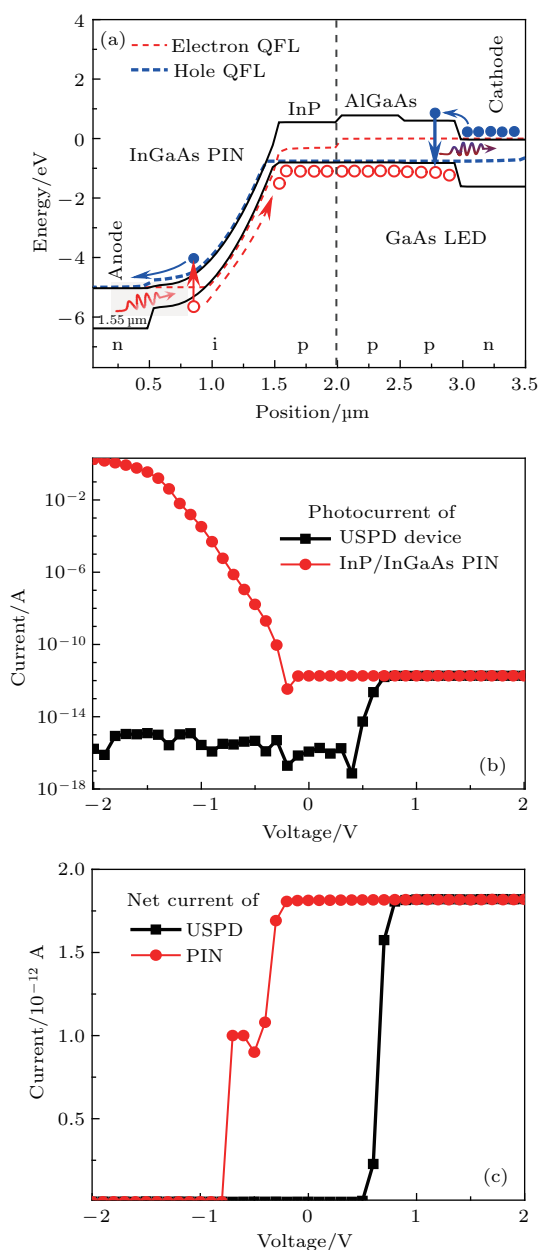


图 5 TCAD 计算结果 [35] (a) 5 V 偏压下上转换器件的能带图; (b) 不同偏压下的 InGaAs p-i-n 探测器光电流和上转换器件光电流; (c) 净光电流 (光电流扣除暗电流) of PIN 和 up-converter at different bias voltages.

需要注意的是,即使光生空穴要穿过键合界面,但是上转换过程却并不依赖于产生的光生空穴.由于键合界面两侧无论是LED还是PD均为重型p掺杂,所以空穴在结合界面处属于多子.低注入情况下,多数载流子寿命可以近似看作是一个常数.吸收少数光子后转换而得到的少数空穴进入这一区域仿佛进入一个“空穴海”一样.由于是在极弱光条件下,产生的载流子很少属于低注入条件,因此多数载流子的寿命理论上是无限长的.另一方面,电子并不需要穿过结合界面,因此结合界面的质量对于上转换过程几乎没有影响.

计算而得的上转换器件的*I-V*特性曲线如图5(b)和图5(c)所示,可以看出上转换器件的*I-V*特性和普通的p-i-n光电探测器完全不同.施加反向偏压,由于PD相当于正向偏压而LED是反向偏压,因此器件是不能工作的.施加正向偏压,则PD和LED均为正常工作条件.LED的p-n结结构决定了上转换器件的开启特性,施加的偏压首先满足LED的开启特性,多余的电压施加在PD部分.中红外上转换器件中也发现有类似的开启特性^[52].可以看出,USPD工作时的光电流和单个p-i-n PD的几乎一致(图5(b)).扣除背景暗电流后,二者的净光电流结果也一致(图5(c)).这一结果再次表明了键合的异质结界面对于上转换器件性能的影响微乎其微,和此前的实验结果表现一致^[29,30].

3.1.3 LED出光效率

器件原理表明,上转换器件效率和LED的光子提取效率是成正比的.然而,LED的光辐射是各向同性的,对于平面结构LED,会有接近50%的光子损失在器件衬底当中.但是对于USPD而言,其特殊的结构可以确保一个极高的光子提取效率.首先,由于半导体空气界面的反射,从PD一端出射的光子的逃逸概率仅为~2%.也就是说,有98%的光子将被局限于上转换器件中.其次,反向传播进入PD的光子将会被InGaAs层重新吸收并且产生光生载流子然后重复上转换过程,这一过程称为“光子循环”过程(如图6所示).InGaAs的高吸收系数可以确保对于反向传播光子的高效重吸收.

得益于光子循环效应,几乎不会有光子从PD一端逃逸出去.因此上转换器件中的InGaAs探测器部分不仅仅起着对于1550 nm入射光的吸收作

用,更是相当于870 nm光子的一个电学反射镜.因此,惟一限制USPD光子探测率的因素就是上转换器件和Si-SPAD之间的光耦合效率.

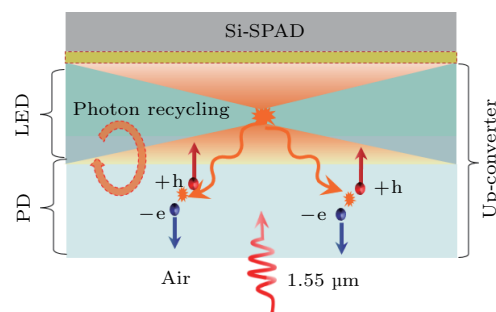


图6 上转换器件中LED部分发光原理及光子循环效应^[35]

Fig. 6. Schematic diagram of the luminescence of the LED in the up-converter and photon recycling^[35].

3.2 器件结构及优化

3.2.1 PD和LED性能优化

上转换器件由InGaAs PD和GaAs LED通过晶片键合的方式集成得到,为了确保上转换器件具备高的上转换效率,必须首先对PD和LED两部分分别进行优化.其中,InGaAs PD器件性能的决定因素有很多,包括其器件结构、吸收层掺杂浓度、工作温度、器件制备工艺、表面钝化工艺等.2012年以来,我们项目组尝试过不同结构的InGaAs PD器件^[53–58],对其帽层材料、吸收层掺杂以及表面钝化工艺进行了详细系统的研究.其中帽层材料对于器件暗电流和响应率都有较大的影响,采用p-InP可以获得83%以上的峰值量子效率,但是对应其暗电流较大,−0.1 V的偏压下可以达到10.2 μA/cm²;采用p-InAlAs+InGaAs的帽层结构暗电流相较于p-InP结构可以减少50%,同时获得90%的峰值响应率;而采用原位掺杂的p-InAlAs可以降低一个量级的暗电流,但是对应的峰值响应率可以达到60%;通过优化工艺,采用二次掺杂的p-InAlAs,可以将暗电流抑制在~400 nA/cm² (−0.1 V)的同时,获得99%的峰值量子效率.

图7(a)所示为不同吸收层掺杂浓度对于器件响应率的影响.四个器件均为台面结构,S1为本征吸收层结构的InGaAs p-i-n PD,在1550 nm处的响应率约为0.8 A/W; S2在S1的基础上进行了器件表面钝化(SiO₂),相较器件S1, S2不仅提高了近10%的响应率,其常温下暗电流较之S1降低了接

近3个量级; FGA21为美国Thorlabs公司生产的校准的商用InGaAs探测器, 在1550 nm的响应率为0.96 A/W, 对应74%的量子效率; M79为项目参与单位——上海技术物理研究所(SITP)制备的台面结构InGaAs p-i-n PD, 帽层材料为InP, 可以获得1.05 A/W的响应率, 对应81%的量子效率。

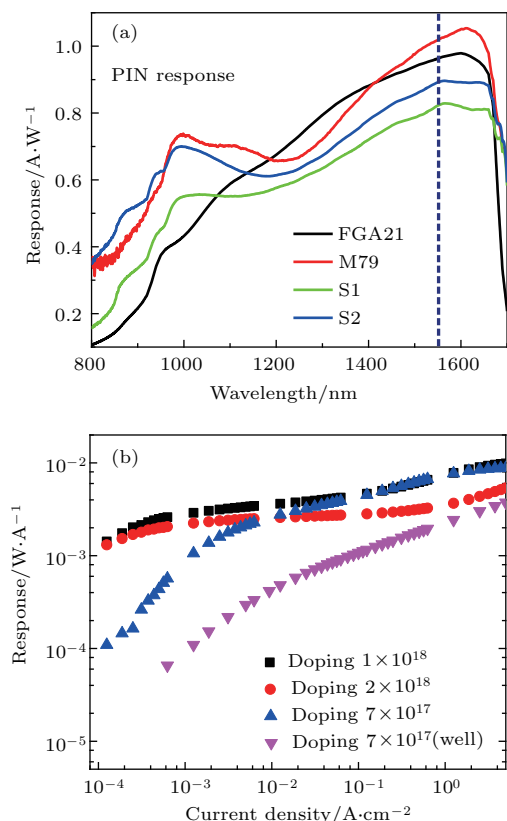


图7 (a) 不同结构InGaAs p-i-n探测器的响应情况, 其中器件S1和S2为上海交通大学(SJTU)采用的本征吸收层结构, M79为上海技术物理研究所采用的n型掺杂浓度为 $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的结构, FGA21为美国Thorlabs公司校准的InGaAs探测器; (b) 不同激活层掺杂浓度的LED响应情况

Fig. 7. (a) Response of InGaAs p-i-n detector with different structures, where S1, S2 adopt intrinsic absorption layer fabricate by SJTU, M79 use an n-doped absorption layer with $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ fabricated by SITP, FGA21 is a commercial detector from Thorlabs. (b) LED response at different doping concentrations in the activation layer.

GaAs LED为n-AlGaAs/p-GaAs/p-AlGaAs的双异质结结构, 其中关键为p-GaAs的激活层, 即LED电子空穴发生复合进而发光的功能层. 半导体中SRH复合、俄歇复合、表面复合、辐射复合等多种复合机制并存, LED工作时要求辐射复合占据主导, 并且尽可能地抑制非辐射复合. 这一点对于上转换器件中的LED部分尤其重要, 因为辐射

复合的效率直接决定了上转换效率. 图7(b)所示为不同结构和不同激活层掺杂浓度的LED响应率测试结果. 结果表明, 随着激活层掺杂浓度的升高, LED的量子效率先增大后减小, 这主要是因为随着掺杂浓度变化, 激活层内的主要复合机制也发生变化^[34]. 其中当激活层掺杂浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, LED的量子效率达到峰值, 且在低注入电流密度条件下也能保持一个很高的量子效率.

为了进一步提高LED量子效率, 我们在掺杂浓度为 $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的激活层内加入了一层9 nm厚的 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ 量子阱, 结果显示在低温下LED的量子效率较之不加量子阱结构的LED提升了一倍以上, 但是在常温下, 量子效率反而低于不加量子阱结构的LED. 其主要原因是, 在低温下量子阱可以局限更多的载流子, 使得其载流子浓度更高, 从而获得更高的辐射复合系数. 但是常温下, 由于热激发的存在, 量子阱的局限载流子的效果被大大削弱, 而且由于 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ 的和GaAs的晶格失配造成了大量缺陷, 这就使得其非辐射复合概率极大地上升, 从而降低了其量子效率. 值得一提的是, 虽然这一结构的LED在常温下表现不尽如人意, 但是其在低温下的高性能对于中红外^[28]或者远红外^[59]上转换有着重大意义.

3.2.2 上转换器件优化

前文所述的光子循环效应可以保证所有的反向传播光子均被InGaAs层重吸收, 从而再次利用进行上转换. 但是这个过程中, 我们忽略了p-i-n PD中的p-InP帽层对于870 nm的光子也有一个很高的吸收系数($\sim 10^4/\text{cm}$). 而且由于p-InP帽层并非处于耗尽层, 电场强度相对而言很低, 因此吸收870 nm的光子并不能有效地产生光生载流子. 因此, 在实际操作中, 可以考虑在进行键合集成上转换器件之前将p-InP帽层去除. 键合之后, LED中的p-AlGaAs也可以充当p-i-n结构的p型区. 根据我们计算得到的去除p-InP帽层前后的上转换器件能带图(如图8所示), 可以发现去除p-InP帽层之后, 对于器件基本没有影响.

忽略光子在器件中的传播速率和载流子迁移速率, 并且考虑3次光子循环, 接近90% (第一次50%, 第二次25%, 第三次12.5%)的光子将被从上转换器件中耦合而出. 光子循环的一大弊端就是会增加器件的时间抖动, 这一问题将在3.3.1节中进行详细的讨论.

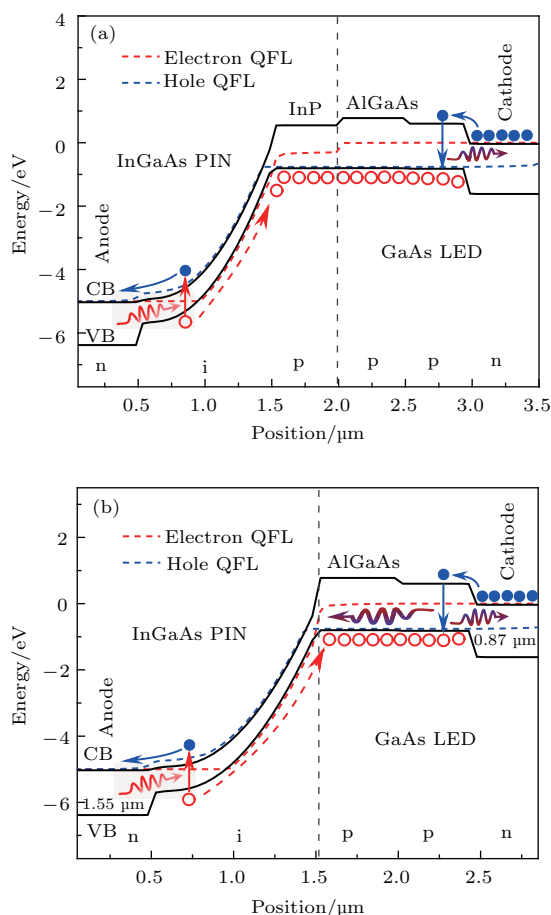


图8 上转换器件能带结构图 (a) 包含 p-InP 帽层结构; (b) 不包含 p-InP 帽层结构

Fig. 8. Band diagram of the up-converter: (a) With p-InP cap layer; (b) without p-InP cap layer.

3.2.3 光耦合结构优化

USPD 中的上转换器件和 Si-SPAD 是通过光学方法耦合在一起的. 最简单直接的光学耦合方法是通过非球面镜将 LED 端出射的光子准直聚焦到 Si-SPAD 的感光面上, 这种耦合方式称为空间光耦合. 这种耦合方式简单方便, 但是多余的光学系统的引入使得整个器件不是特别紧凑, 并且由于光子在半导体空气界面的低的光子逃逸概率 (只有 $\sim 2\%$), 所以 USPD 的单光子探测率相对过低.

为了提升 USPD 的光子探测率, 一种有效的尝试是将上转换器件和 Si-SPAD 通过晶片键合的方式集成起来, 由传统光学理论可以推算出这种耦合方式的效率可以比空间光耦的方式高出一个量级, 达到 24%:

$$\eta^{\text{couple}} = \frac{1}{4}(\sin \theta_c)^2 \left[1 - \left(\frac{n_{\text{GaAs}} - n_{\text{Si}}}{n_{\text{GaAs}} + n_{\text{Si}}} \right)^2 \right], \quad (1)$$

其中 θ_c 是 GaAs 与 Si 界面的临界角; n_{Si} , n_{GaAs} 分别为 Si 和 GaAs 的折射率.

另一种方法通过光纤阵列中常用的光胶耦合 (optical adhesive) 的方式将上转换器件和 Si-SPAD 集成在一起. 由于 Si ($n = 3.58$) 和 GaAs ($n = 3.42$) 的折射率非常接近, 理论上这二者之间是可以获得一个很高的耦合效率的. 但是已知光胶的折射率均小于 3. 通常的光胶折射率大约为 1.55 左右. 当光胶厚度较厚时, 对应的耦合效率也不够理想, 可是当光胶厚度和光波长相比拟时, 就会发生所谓的“光子隧穿”效应, 进而获得一个很高的耦合效率. 理论上, 光子隧穿效应可以达到 100%, 实验上已经做出了 81% 的光耦合效率^[60]. 因此, 通过光胶耦合的方式将上转换器件和 Si-SPAD 耦合在一起效率可以至少达到 70% 以上.

3.3 性能指标

3.3.1 时间分辨率

时间分辨率 (time resolution), 也叫时间抖动 (time jitter), 是单光子探测器的一个很重要的指标, 在激光测距等实际应用中直接决定了整个系统的性能^[61], 因此在评估 USPD 的性能之前必须计算其时间抖动. USPD 器件的时间抖动可以表示为

$$\Delta t = \sqrt{t_{\text{pin}}^2 + t_{\text{trans}}^2 + t_{\text{spont}}^2 + t_{\text{ph}}^2 + t_{\text{Si}}^2}, \quad (2)$$

其中 t_{pin} 为 InGaAs 探测器的光响应时间; t_{trans} 为光生载流子的传输时间; t_{spont} 为 GaAs LED 的自发辐射寿命; t_{ph} 是 GaAs LED 发出光子的传输时间; t_{Si} 为 Si-SPAD 的时间抖动.

对于一个传统的 InGaAs-SPAD, 时间抖动大约为 50 ps^[62], 其中包括了器件光响应时间和对应的电路响应时间. 考虑到 InGaAs 的高吸收率和 InGaAs-SPAD 的极低的时间抖动, 我们有理由认为 InGaAs 探测器的光响应时间可以忽略不计, 即 $t_{\text{pin}} \approx 0$. 再考虑到上转换过程的微观机制, 一旦入射光被吸收并且产生光生载流子, LED 一端就会立即注入同样数量的电子进入 LED 的激活区. 光生载流子的产生和电子的注入可以看作是同步的. 因此在计算 USPD 时间抖动的过程中 t_{trans} 可以忽略不计. 考虑到器件仅在微米尺度, 光子在器件中的传播时间 (t_{ph}) 计算的结果大约为飞秒量级. 而对于高质量的 Si-SPAD, 时间抖动大约也为 $t_{\text{Si}} \approx 50$ ps. 至于 LED 的自发辐射寿命, 则由自发辐射系数 (B_{T}) 和 LED 激活区多数载流子浓度 (N_{A}) 决定 ($t_{\text{spont}} = (B_{\text{T}} \times N_{\text{A}})^{-1}$).

在USPD器件中, 为了获得一个高的辐射复合效率, LED激活层通常为重掺杂($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). 辐射复合系数在90, 185和300 K的情况下分别为: $B_T = 1.8 \times 10^{-8}, 1.9 \times 10^{-9}, 7.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$, 对应的自发辐射寿命分别为5.6, 53和138 ps. 因此USPD在90, 185和300 K情况下的时间抖动分别估算为50.3, 72.9, 147 ps. 考虑到光子循环效应, 则在90, 185和300 K的情况下对应的时间抖动为150, 219和441 ps, 也是与Si-SPAD相比拟的量级.

3.3.2 光子探测效率

光子探测效率PDE是指探测到的光子数和入射光子数的比值, 是衡量单光子探测器的一个重要指标. USPD器件的光子探测率主要由InGaAs PD, LED, Si-SPAD以及LED和Si-SPAD之间的光耦合效率决定:

$$\eta = \eta_{\text{PD}} \eta_{\text{LED}} \eta_{\text{Si}} \\ = (1 - R)(1 - e^{-\alpha d}) \eta_{\text{PD}}^{\text{in}} \eta_{\text{LED}}^{\text{in}} \eta^{\text{couple}} \eta_{\text{Si}}, \quad (3)$$

其中 η_{PD} 和 η_{LED} 分别为InGaAs PD和GaAs LED的外量子效率; η_{Si} 是Si-SPAD的光子探测效率; R 是InGaAs PD的表面反射率; α 为InGaAs的吸收系数; d 为InGaAs吸收层的厚度; $\eta_{\text{PD}}^{\text{in}}$ 为InGaAs PD的光电转换效率; $\eta_{\text{LED}}^{\text{in}}$ 为LED的内量子效率; η^{couple} 为Si-SPAD和LED之间的光耦合效率. InGaAs PD表面通常会有一层减反钝化膜, 反射率为 $R = 13\%$. 由于InGaAs吸收层足够厚($1\text{--}2 \mu\text{m}$)并且吸收系数极高, $1 - e^{-\alpha d} \approx 1$. 再者, 得益于成熟的半导体工艺, $\eta_{\text{PD}}^{\text{in}}$ 可以接近100%. 同时, 经过优化的LED在极低注入密度条件下的 $\eta_{\text{LED}}^{\text{in}}$ 也可以高达95%以上^[34]. 此前的实验结果表明, 集成的上转换器件并不会减弱LED和PD各自的性能. 因此, 在PD和LED分别优化并且完美键合的条件下, 理论上PD-LED的上转换内量子效率可以达到或者接近100%. 这样, USPD器件的单光子探测率就仅仅依赖于LED和Si-SPAD之间的光耦合效率.

USPD光子探测率随Si-SPAD的探测率及光耦合效率变化的关系如图9(a)所示, 很显然, 实现高的光耦合效率是获得高性能USPD的先决条件. 图9(b)所示为不同光耦合方式情况下的光子探测率, 一旦光耦合方式确定, USPD的光子探测率就只依赖于Si-SPAD的性能. 而Si-SPAD的光子探测率又随波长变化, 目前Si-SPAD在870 nm的

PDE约为40%, 但是在其峰值波长(650 nm)处的PDE可以超过70%. 如果LED的发光波长可以调至Si-SPAD的峰值探测波长附近, 并且采用光胶耦合, USPD将实现约为42.6%的探测率, 这一数值是当前InGaAs-SPAD探测率的2倍. 此外, USPD的PDE在870 nm和650 nm的理论极限可以分别达到35%和61%.

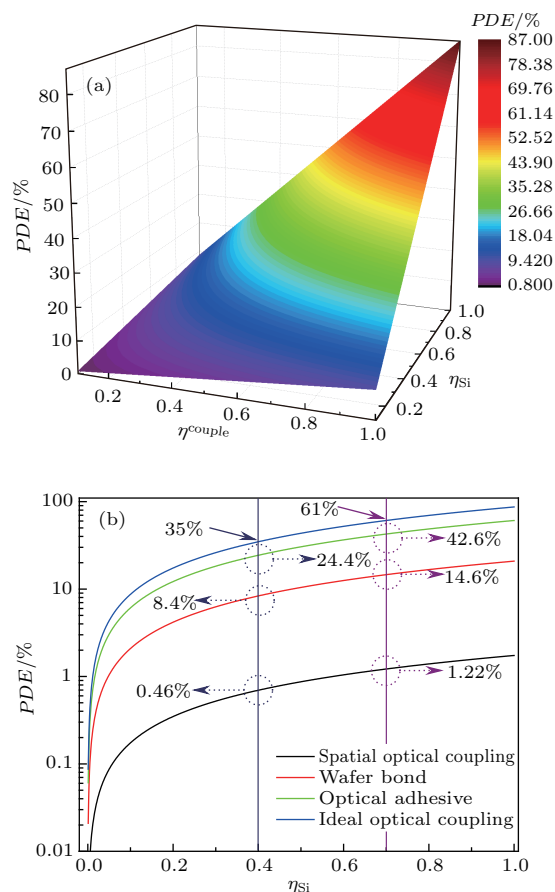


图9 (a) 光子探测率随光耦合效率和Si-SPAD光子探测率的变化关系; (b) 三种不同光学耦合方式的光子探测率

Fig. 9. (a) Dependence of photon detection efficiency on optical coupling efficiency (η^{couple}) and photon detection efficiency of Si-SPAD (η_{Si}); (b) photon detection efficiency for three different ways of optical coupling.

3.3.3 暗计数和暗发光

半导体上转换单光子探测器(USPD)的暗计数, 其主要来源于两部分. 首先Si单光子雪崩二极管本身具有一定的暗计数, 成熟的Si-SPAD可以将暗计数控制在50 Hz以下, 其次则是来源于上转换器件中LED的暗发光. 这一点和传统的单光子雪崩二极管的暗计数有本质区别, 传统的SPAD的暗计数主要由其材料的质量所决定, 并且背景辐射通过屏蔽的方式可以被有效抑制, 可以忽略. 然而,

USPD中的Si-SPAD是和前端的上转换器件耦合在一起的,即使在没有入射光的情况下,Si-SPAD依旧可以被上转换器件的暗发光所触发.暗发光是由上转换器件的暗电流所引起,而由于上转换器件特殊的n-p-n结构,其暗电流主要由其中反偏的PD部分暗电流构成.具体包括PD器件本身的暗电流和由背景辐射导致的背景光电流.必须指出的是,一般而言探测器的背景光电流会被忽略掉,但是在USPD中,由于其会导致暗发光进而引发暗计数,因此不能忽略.目前,已知的通过特殊设计和钝化处理的InGaAs-PD (25 μm 直径)可以在室温下将暗电流抑制到4 fA (0.1 V).而对于同样的PD由(4)式计算而得的180°视场角300 K背景辐射引起的光电流仅有约 10^{-5} fA.

$$I_{\text{bg}} = \int \frac{e g_{\text{PD}} \eta(\lambda) P(\lambda) \lambda}{hc} d\lambda = \int \frac{e g_{\text{PD}} \eta(\lambda) \pi c A}{\lambda^5 \exp(hc/k_B T \lambda)} d\lambda, \quad (4)$$

其中 e 是元电荷, h 为普朗克常数, $g_{\text{PD}} = 1$ 为InGaAs-PD的增益, λ 为光波长, k_B 为玻尔兹曼常数, A 为器件面积, c 是真空光速, T 是开氏温度.很明显,器件的暗电流远远大于背景光电流,因此,总的暗电流主要由器件的暗电流决定.而器件的暗电流对于温度极其敏感,例如在热电制冷温度(200 K)下工作的探测器暗电流要比室温下低4—6个数量级以上.如此微弱的暗电流情况下,由暗发光造成的暗计数可以被抑制到和Si-SPAD本身暗计数的量级,但是前提是PD须经过严格的优化工艺.这样,整个USPD的暗计数可以被控制在与Si-SPAD同一个量级.再者,由PD的反偏工作原理可以知道,其光响应率是不依赖于偏压的,即施加更大的反向偏压并不会增加其光响应率,这一点从后边的实验中上转换器件的发光光谱上可以明显看出.但是PD的暗电流却是严重依赖于器件偏压,大的反向偏压会导致暗发光剧增(这一点从后边的实验中上转换器件的发光光谱上也可以明显看出),从而导致大的暗计数.因此,实验中必须选择合适的工作电压,从而避免额外电压所产生的不必要的暗计数.

3.3.4 噪声等效功率

噪声等效功率(noise equivalent power, NEP)表示探测器可以分辨的最小入射光功率,代表了探测器的信噪比水平,是应用最广泛的衡量光电探测

器的品质因数[2].对于USPD而言,其NEP可以表示为[35]

$$NEP = \frac{i_{n,\text{UD}}}{R_{\text{UD}}} = \frac{hc}{e\lambda_{\text{out}}} \left[2e\Delta f \frac{1}{\eta_{\text{LED}}\eta_{\text{Si}}} (I_{\text{dark,PD}} + I_{\text{bg,PD}}) + \frac{2eg_{\text{Si}}I_{\text{dark,Si}}\Delta f}{(\eta_{\text{LED}}\eta_{\text{Si}})^2} \right]^{1/2}, \quad (5)$$

其中, $i_{n,\text{UD}}$ 为USPD的器件总噪声; $R_{\text{UD}} = I_{\text{ph,UD}}/P_{\text{in}} = e\lambda_{\text{out}}\eta_{\text{Si}}\eta_{\text{UP}}/hc$ 为USPD的响应率; e 为电荷; h 为普朗克常数; c 为光速; λ_{out} 为LED的发光波长; η_{Si} 和 η_{LED} 分别为Si-SPAD和LED内量子效率; g_{Si} 为Si-SPAD的增益; Δf 为带宽; $I_{\text{dark,PD}}$, $I_{\text{bg,PD}}$, $I_{\text{dark,Si}}$ 分别为InGaAs-PD的器件暗电流、背景光电流和Si-SPAD暗电流.需要指出的是,(5)式的结果是从器件响应率和噪声来源推导而出,其计算所得结果和传统的单光子探测器的NEP ($NEP = \sqrt{D}h\nu/\eta$: 其中 D 为单光子探测器暗计数, η 为单光子探测器的PDE, ν 为光子频率)的计算结果基本一致.图10所示为USPD

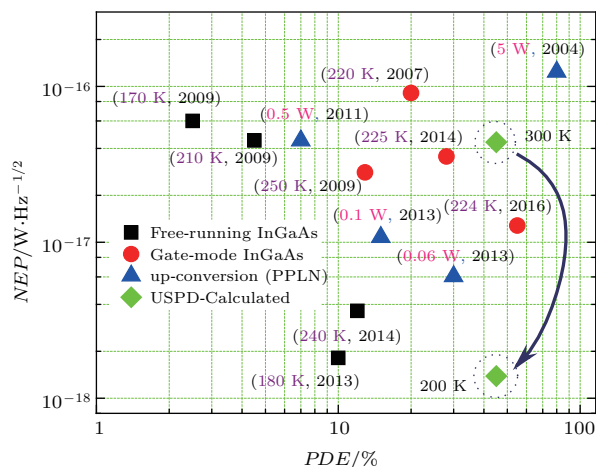


图10 不同类型单光子探测器的NEP和PDE统计,其中黑色方形表示自由模式InGaAs-SPAD[23,63–65],红色圆形和蓝色三角形分别表示门控模式InGaAs-SPAD[22,66,62,48]和光参量上转换单光子探测器[11,19,67,68],虚线圆圈框起来的绿色菱形表示USPD;括号里的第一项表示工作条件,第二项为报道年份

Fig. 10. The NEP and PDE achievements for different kind of single photon detectors. Free-running InGaAs SPADs[23,63–65] were plotted as black squares. Gate-mode InGaAs SPADs[22,66,62,48] and optical up-conversion SPADs[11,19,67,68] were shown as red circles and blue triangles respectively. The diamond in the dash circle representative the calculated results of USPD. The first item in the bracket is the operating condition and the second one in the bracket is the time of report.

探测率和噪声等效功率与现有近红外单光子探测器的对比结果. 理论上, 优异的单光子探测器应当同时具有高的探测效率和低的噪声等效功率, 可以看出 USPD 无论是光子探测率还是噪声等效功率, 均处于相对领先地位.

3.4 器件制备工艺

USPD 的器件通用工艺主要包括以下几部分:

- 1) InGaAs p-i-n 结构外延片, GaAs-LED 结构外延片以及 Si-SPAD 外延片生长;
- 2) InGaAs p-i-n PD 与 GaAs-LED 集成上转换器件, 并且制备 Si-SPAD 器件;

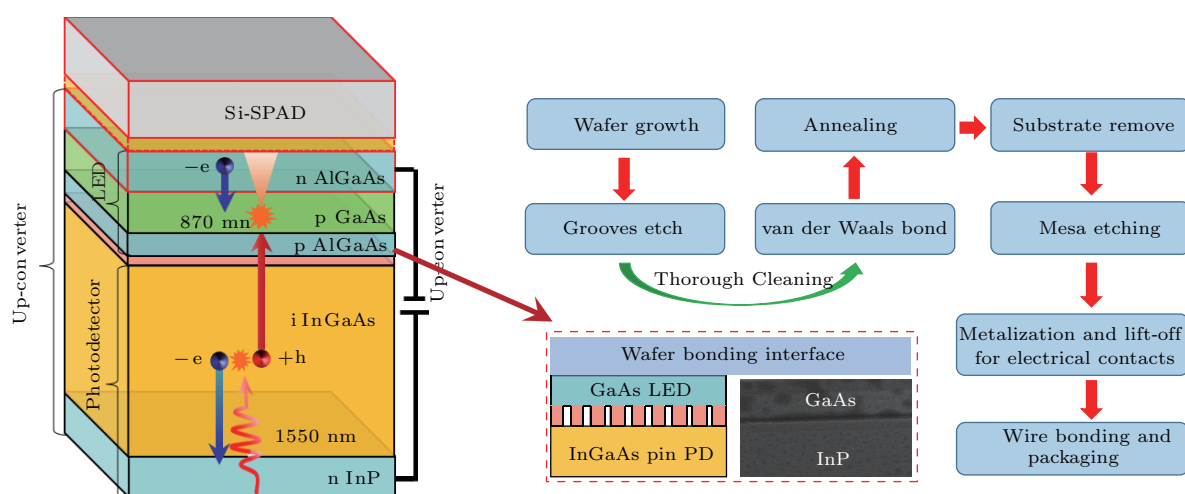


图 11 集成的 USPD 器件示意图 (左) 及上转换器件制备工艺流程图 (右), 红色虚线框所示为键合界面局部放大图及 SEM 电镜照片
Fig. 11. The schematic diagram of the integrated device (left) and fabrication process flow (right). The magnification of the wafer bonding interface and SEM photograph.

3) 刻槽后的 LED 与 PD 片经过深度清洗, 去除表面氧化膜, 再经过表面等离子体激活, 进行范德瓦耳斯键合;

4) 给经过范德瓦耳斯键合的器件施加压力, 并且在 N_2 环境中进行退火处理;

5) 通过减薄抛光化学腐蚀的方法移除 LED 衬底;

6) 经过光刻, 进行上转换器件的 Mesa 台面刻蚀;

7) 台面上下电极的金属沉积及剥离;

8) 电极引线及封装.

集成的上转换器件通过光学耦合的方式和 Si-SPAD 集成在一起即形成了 USPD 器件. 可以通过键合的方式将二者集成, 但是鉴于二者工作模式的不同, 键合前电隔离层的设计必不可少; 也可以通

3) 上转换器件和 Si-SPAD 耦合集成 USPD 器件.

制备好的器件如图 11 左所示, 整个器件的制备工艺中最关键的当为上转换器件的制备以及上转换器件和 Si-SPAD 器件的耦合集成. 其中上转换器件的制备工艺^[29,30]如图 11 右流程所示, 具体为:

1) 在 InP 衬底片上外延生长 InP/InGaAs p-i-n 结构, 在 GaAs 衬底上生长 GaAs/AlGaAs 双异质结结构;

2) 材料原片解理, 其中 GaAs LED 片进行光刻然后湿法腐蚀刻槽;

过光胶耦合的方式将二者集成, 通过接触式掩膜对准技术^[69], 可以精确实现 $1\ \mu\text{m}$ 以下的光胶键合.

3.5 USPD 空间光耦合实验

图 12 (a) 所示为最近的 USPD 空间光耦合实验光路图, $1550\ \text{nm}$ 的光纤激光器发出来的光子首先经过衰减, 然后通过非球面镜的准直, 在通过透镜聚焦到上转换器件的光敏面上; 上转换器件将吸收的 $1550\ \text{nm}$ 的光子转换为 $870\ \text{nm}$ 的光子, 由于 LED 出射光是空间弥散的, 因此也需要非球面镜的准直; 准直后的光再被聚焦到 Si-SPAD 的光敏面上进而被雪崩放大. 上转换器件前端的衰减片主要起到保护 Si-SPAD 的作用, 防止入射光过强致使 Si-SPAD 饱和.

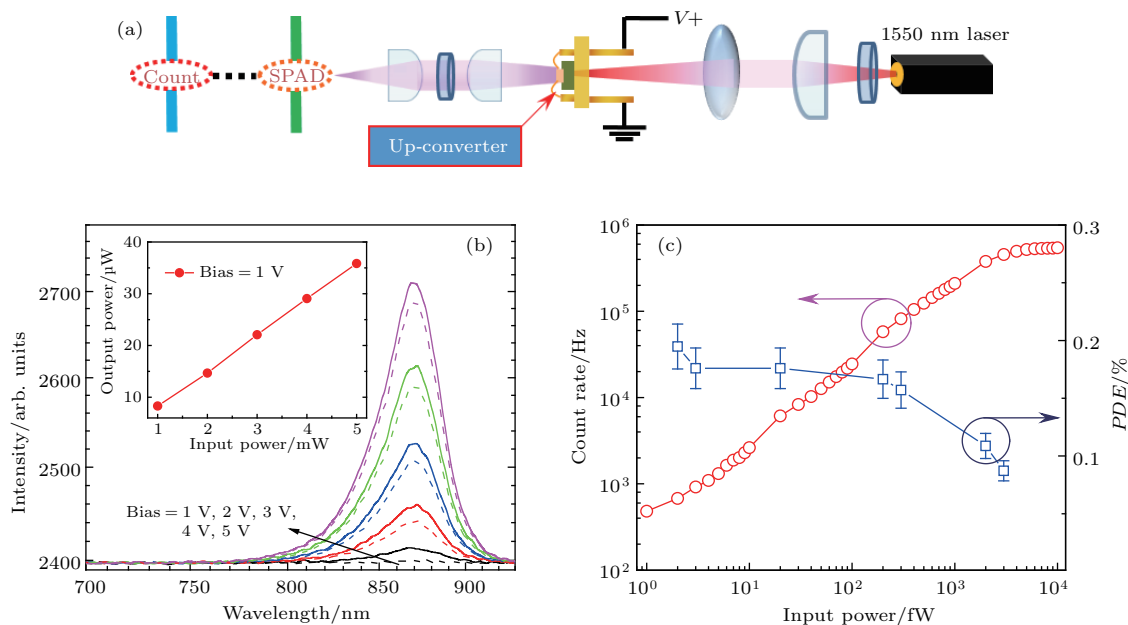


图 12 (a) USPDA 空间光耦合实验光路图; (b) 上转换信号光谱和上转换响应; (c) 上转换单光子计数测试及光子探测效率
Fig. 12. (a) The optical setup of the spatial optical coupling of USPDA; (b) the up-conversion spectrum and response of the up-converter; (c) the single photon count and PDE of the USPDA with spatial optical coupling.

图 12(b) 所示为上转换器件弱光条件下的光谱测量结果和响应结果(插图). 可以看出, 同一入射光强不同偏压下的上转换信号强度基本不变, 而随着入射光强变化上转换强度也基本保持线性变化, 其中上转换内量子效率可以达到 35%. 值得注意的是, 在不同偏压下, 上转换器件的背景信号不同, 随着器件工作偏压升高, 上转换器件的暗发光急剧上升. 这是由于用于测量的上转换器件并未进行严格的钝化处理和封装, 严重的表面复合和漏电造成了器件暗电流过高, 从而导致暗发光过强, 这一现象可以通过器件钝化工艺得到显著改善. 图 12(c) 所示为 Si-SPAD 计数率随入射光功率的变化情况以及整个 USPDA 系统的光子探测效率, 所给出的结果为扣除暗发光所致暗计数后的结果. 光子探测效率约为理论预测的 30%, 与理论预期差异的主要原因是由于上转换器件的效率只有 35%, 表面复合和漏电流不仅仅会增大上转换器件的暗电流, 更会降低其上转换量子效率. 此外, 键合工艺的相对不成熟也可能会导致大量缺陷态的引入, 进而增加了器件漏电和非辐射复合, 光路中的光学损耗也是造成误差的一个因素. 作为 USPDA 器件的初步尝试, 并且上转换器件未经优化处理和封装, 最小光响应就可以测到 fW 量级, 并且光子探测效率达到了理论预期量级, 这充分说明了 USPDA 的可

行性. 但是必须指出的是, 该器件的各方面性能均未达到理论预期的最佳值, 都仅仅处于初步尝试阶段, 作为实际应用, 还远远达不到当前主流单光子探测器的水平. 更加完善的 USPDA 器件制备和测试还需要更多的尝试和努力.

4 总结与展望

本文回顾了三种目前常用的半导体单光子探测器, 就其器件原理、工作模式、优势和劣势等方面进行了相关评述. 其中, Si-SPAD 受硅的带隙所限, 只能探测 300—900 nm 波段的光子, 对于光纤通信波段光子几乎无响应; InGaAs/InP-SPAD 则受限于材料质量, 暗计数和后脉冲效应过高, 大大影响了器件性能; 基于量子点的单光子探测器虽然探测率高且暗计数小, 但也仅限于匹配 GaAs 带隙宽度的光子 (820 nm), 对于通信波段的光子响应过低. 在此基础上, 着重介绍了本研究组所提出的一种新型半导体近红外上转换单光子探测技术 (USPDA) 的研究进展. 从 USPDA 的器件基本原理、器件结构、性能指标等多方面阐述了其可行性和优越性, 并给出了 USPDA 最新的空间光耦合实验结果. 必须指出的是, 我们所提出的 1.3—1.55 μm 波长单光子探测方案目前在世界范围内未见公开报道, 属于首次提出. 该方案的关键特性在于: 它将不是采用 InP

结构实现信号的放大,而是利用成熟的SPAD器件来实现信号的放大和采集,从而规避了InP结构在暗计数率和后脉冲效应方面的问题. 我们所提出的这一方案不仅是现有半导体红外上转换和红外上转换成像方面工作的简单延续,它同时具备重要的科学研究价值,其主要目的是为了实现单光子层面的红外上转换,同时涉及到红外单光子吸收、极少数载流子输运和复合等各方面的关键科学问题. 此外,USPD的单光子探测方案的核心即为将近红外光子上转换为短波近红外或者可见光子,再用商用Si-SPAD进行探测,这拓宽了单光子探测的思路,打开了另一扇单光子探测的窗口. 受其启发,不仅仅是基于III-V族化合物半导体上转换,有机-无机上转换^[31,70]、高增益上转换发光晶体管等^[71]高效上转换器件均可用来尝试作为USPD的上转换器件部分,进而尝试单光子探测,至于其各自优势及可行性,还需更加深入的研究和探索.

关于半导体上转换单光子探测的最初设想由刘惠春教授提出,但在项目实施第一年刘惠春教授不幸离世,项目具体由课题组成员实施完成. 在课题实施过程中,得到了上海微系统研究所曹俊诚教授、上海理工大学郭旭光教授、梁焰老师,华东师范大学曾和平教授、吴光教授的帮助. 谨以此文向刘惠春教授致敬! 向提供帮助的老师表示诚挚的感谢!

参考文献

- [1] Eisaman M D, Fan J, Migdall A, Polyakov S V 2011 *Rev. Sci. Instrum.* **82** 202
- [2] Hadfield R H 2009 *Nat. Photon.* **3** 696
- [3] Fujiwara M, Tanaka A, Takahashi S, Yoshino K, Nambu Y, Tajima A, Miki S, Yamashita T, Wang Z, Tomita A, Sasaki M 2011 *Opt. Express* **19** 19562
- [4] Ma L, Slattery O, Mink A 2009 *Quantum Communications and Quantum Imaging* Naples, Italy, October 26–30, 2009 p7465
- [5] Diamanti E, Takesue H, Honjo T, Inoue K, Yamamoto Y 2005 *Phys. Rev. A* **72** 052311
- [6] Gisin N, Ribordy G, Tittel W, Zbinden H 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 145
- [7] Liao S K, Cai W Q, Liu W Y, Zhang L, Li Y, Ren J G, Yin J, Shen Q, Cao Y, Li Z P, Li F Z, Chen X W, Sun L H, Jia J J, Wu J C, Jiang X J, Wang J F, Huang Y M, Wang Q, Zhou Y L, Deng L, Xi T, Ma L, Hu T, Zhang Q, Chen Y A, Liu N L, Wang X B, Zhu Z C, Lu C Y, Shu R, Peng C Z, Wang J Y, Pan J W 2017 *Nature* **549** 43
- [8] Ren J G, Xu P, Yong H L, Zhang L, Liao S K, Yin J, Liu W Y, Cai W Q, Yang M, Li L, Yang K X, Han X, Yao Y Q, Li J, Wu H Y, Wan S, Liu L, Liu D Q, Kuang Y W, He Z P, Shang P, Guo C, Zheng R H, Tian K, Zhu Z C, Liu N L, Lu C Y, Shu R, Chen Y A, Peng C Z, Wang J Y, Pan J W 2017 *Nature* **549** 70
- [9] Ji L, Gao J, Yang A L, Feng Z, Lin X F, Li Z G, Jin X M 2017 *Opt. Express* **25** 19795
- [10] Marsili F, Verma V B, Stern J A, Harrington S, Lita A E, Gerrits T, Vayshenker, Baek B, Shaw M D, Mirin R P, Nam S W 2013 *Nat. Photon.* **7** 210
- [11] Zhang J, Itzler M A, Zbinden H, Pan J W 2015 *Light-Sci. Appl.* **4** 286
- [12] Albota M A, Wong F N 2004 *Opt. Lett.* **29** 1449
- [13] Vandevender A P, Kwiat P G 2004 *J. Mod. Opt.* **51** 1433
- [14] Gu X R, Huang K, Li Y, Pan H F, Wu E, Zeng H P 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 131111
- [15] Huang K, Gu X R, Ren M, Jian Y, Pan H F, Wu G, Wu E, Zeng H P 2011 *Opt. Lett.* **36** 1722
- [16] Huang K, Gu X R, Pan H F, Wu E, Zeng H P 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 151102
- [17] Pan H F, Wu E, Dong H, Zeng H P 2008 *Phys. Rev. A* **77** 33815
- [18] Langrock C, Diamanti E, Roussev R V, Yamamoto Y, Fejer M M, Takesue H 2005 *Opt. Lett.* **30** 1725
- [19] Shentu G L, Pelc J S, Wang X D, Sun Q C, Zheng M Y, Fejer M M, Zhang Q, Pan J W 2013 *Opt. Express* **21** 13986
- [20] Renker D, Lorenz E 2009 *J. Instrum.* **4** 4004
- [21] Thomas O, Yuan Z L, Dynes J F, Sharpe A W, Shields A J 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 031102
- [22] Comandar L C, Fröhlich B, Dynes J F, Sharpe A W, Lucamarini M, Yuan Z L, Pentty R V, Shields A J 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 083109
- [23] Korzh B, Walenta N, Lunghi T, Gisin N, Zbinden H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 145
- [24] Lunghi T, Barreiro C, Guinnard O, Houlmann R, Jiang X, Itzler M A, Zbinden H 2012 *J. Mod. Opt.* **59** 1481
- [25] Hawkins A R, Reynolds T E, England D R, Babic D I, Mondry M J, Streubel K, Bowers J E 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 3692
- [26] Kang Y, Mages P, Clawson A R, Lau S S, Lo Y H, Yu P K L, Pauchard A, Zhu Z, Zhou Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 970
- [27] Kang Y, Lo Y H, Bitter M, Kristjansson S, Pan Z, Pauchard A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1668
- [28] Allard L B, Liu H C, Buchanan M, Wasilewski Z R 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2784
- [29] Luo H, Ban D, Liu H C, SpringThorpe A J, Wasilewski Z R, Buchanan M, Glew R 2004 *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 788
- [30] Ban D, Luo H, Liu H C, Wasilewski Z R, Buchanan M 2005 *IEEE Photon. Tech. L.* **17** 1477
- [31] Chen J, Tao J, Ban D, Helander M G, Wang Z, Qiu J, Lu Z 2012 *Adv. Mater.* **24** 3138
- [32] Liu H C, Allard L B, Buchanan M, Wasilewski Z R 1997 *Electron. Lett.* **33** 379

- [33] Liu H C, Li J, Wasilewski Z R, Buchanan M 1995 *Elec-tron. Lett.* **31** 832
- [34] Ban D, Luo H, Liu H C, Wasilewski Z R, SpringThorpe A J, Glew R, Buchanan M 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 5243
- [35] Bai P, Zhang Y H, Shen W Z 2017 *Sci. Rep.* **7** 15341
- [36] Balkanski M, Wallis R F 2000 *Semiconductor Physics and Applications* (Oxford: Oxford University Press) pp26–36
- [37] Cova S, Longoni A, Andreoni A, Cubeddu R 1983 *IEEE J. Quantum Elect.* **19** 630
- [38] Renker D 2006 *Nucl. Instrum. Meth. A* **567** 48
- [39] Cova S, Ghioni M, Zappa F, Rech I, Gulinatti A 2006 *In Advanced Photon Counting Techniques* Boston, USA, October 3–4 2006 p63720
- [40] Savuskan V, Javitt M, Visokolov G, Brouk I, Nemirovsky Y 2013 *IEEE Sens. J.* **13** 2322
- [41] Cova S, Ghioni M, Lotito A, Rech I, Zappa F 2004 *J. Mod. Opt.* **51** 1267
- [42] Michalet X, Colyer R A, Scalia G, Ingargiola A, Lin R, Millaud J E, Weiss S, Siegmund O H W, Tremsin A S, Vallergera J V, Cheng A, Levi M, Aharoni D, Arisaka K, Villa F, Guerrieri F, Panzeri F, Rech I, Gulinatti A, Zappa F, Ghioni F, Cova S 2013 *Philos. T. R. Soc. B* **368** 20120035
- [43] Ghioni M, Gulinatti A, Rech I, Zappa F, Cova S 2007 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **13** 852
- [44] Michalet X, Ingargiola A, Colyer R A, Scalia G, Weiss S, Maccagnani P, Gulinatti A, Rech I, Ghioni M 2014 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **20** 248
- [45] Felekyan S, Kühnemuth R, Kudryavtsev V, Sandhagen C, Becker W, Seidel C A M 2005 *Rev. Sci. Instrum.* **76** 968
- [46] Rech I, Labanca I, Ghioni M, Cova S 2006 *Rev. Sci. Instrum.* **77** 1524
- [47] Dautet H, Deschamps P, Dion B, MacGregor A D, MacSween D, McIntyre R J, Trotter C, Webb P P 1993 *Appl. Opt.* **32** 3894
- [48] Itzler M A, Ben-Michael R, Hsu C F, Slomkowski K, Tosi A, Cova S, Zappa F, Ispasoiu R 2007 *J. Mod. Opt.* **54** 283
- [49] Tosi A, Mora A D, Zappa F, Cova S 2009 *J. Mod. Opt.* **56** 299
- [50] Rowe M A, Gansen E J, Greene M, Hadfield R H, Harvey T E, Su M Y, Nam S W, Mirin R P, Rosenberg D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 253505
- [51] Gansen E J, Rowe M A, Greene M B, Rosenberg D, Harvey T E, Su M Y, Nam S W, Hadfield R H, Mirin R P 2007 *Nat. Photon.* **1** 585
- [52] Ban D, Luo H, Liu H C, Wasilewski Z R, Paltiel Y, Raizman A, Sher A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 151
- [53] Li B, Lü Q Q, Cui R, Yin W H, Yang X H, Han Q 2015 *IEEE Photon. Tech. L.* **27** 34137
- [54] Wang X D, Hu W D, Chen X S, Lu W, Tang H J, Li T, Gong H M 2008 *IEEE NUSOD* **40** 14
- [55] Shi M, Shao X M, Tang H J, Li T, Huang X, Cao G Q, Wang R, Li P, Li X, Gong H M 2016 *J. Infrared Millim. Wave* **35** 47 (in Chinese) [石铭, 邵秀梅, 唐恒敬, 李淘, 黄星, 曹高奇, 王瑞, 李平, 李雪, 龚海梅 2016 红外与毫米波学报 **35** 47]
- [56] Li X, Tang H J, Li T, Wei P, Gong H M, Fang J X 2013 *International Symposium on Photoelectronic Detection & Imaging* Beijing, China, June 2–6, 2013 p890703
- [57] Cao G, Tang H J, Shao X, Wang R, Li X, Gong H M 2015 *AOPC 2015 Optical and Optoelectronic Sensing and Imaging Technology* Beijing, China, May 7–9, 2015 p967411
- [58] Li X, Gong H M, Fang J, Shao X, Tang H J, Huang S, Li T, Huang Z C 2016 *Infrared Phys. Techn.* **80** 112
- [59] Fu Z L, Gu L L, Guo X G, Tan Z Y, Wan W J, Zhou T, Shao D X, Zhang R, Cao J C 2016 *Sci. Rep.* **6** 25383
- [60] Tien P K, Ulrich R 1970 *J. Opt. Soc. Am.* **60** 1325
- [61] Ren M, Gu X, Liang Y, Kong W, Wu E, Wu G, Zeng H P 2011 *Opt. Express* **19** 13497
- [62] Tosi A, Calandri N, Sanzaro M, Acerbi F 2014 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **20** 192
- [63] Warburton R E, Itzler M A, Buller G S 2009 *Electron. Lett.* **45** 996
- [64] Warburton R E, Itzler M A, Buller G S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 397
- [65] Korzh B, Zbinden H 2014 *In Advanced Photon Counting Techniques* Orlando, United States, April 7–8, 2014 p91140
- [66] Xu L, Wu E, Gu X, Jian Y, Wu G, Zeng H P 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 1396
- [67] Ma L, Bienfang J C, Slattey O, Tang X 2011 *Opt. Express* **19** 5470
- [68] Shentu G L, Sun Q C, Jiang X, Wang X D, Pelc J S, Fejer M M, Zhang Q, Pan J W 2013 *Opt. Express* **21** 24674
- [69] Chiu S, Scott A 2000 *QWIP-LED/CCD Coupling Study* (Ottawa: Defence Research Establishment) pp39–41
- [70] Chu X, Guan M, Li L, Zhang Y, Zhang F, Li Y, Zhu Z, Wang B, Zeng Y 2012 *ACS Appl. Mater. Inter.* **4** 4976
- [71] Yu H, Kim D, Lee J, Baek S, Lee J, Singh R, Lee J, Singh R, So F 2016 *Nat. Photon.* **10** 129

SPECIAL TOPIC — Quantum states generation, manipulation and detection

Research progress of semiconductor up-conversion single photon detection technology*

Bai Peng¹⁾²⁾ Zhang Yue-Heng^{1)2)†} Shen Wen-Zhong¹⁾²⁾

1) (Key Laboratory of Artificial Structures and Quantum Control, Department of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

2) (Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing 210093, China)

(Received 8 April 2018; revised manuscript received 24 May 2018)

Abstract

Quantum communication technology has achieved remarkable progress and development in recent years, and the single photon detector, as the receiving terminal, plays a vital role in communication systems. In this paper, we focus on the current mainstream semiconductor-based single photon detectors and review their device principle, operating mode, advantages and disadvantages. Besides, the research progress of a novel semiconductor near-infrared single photon detection technology (USPD) is introduced. The feasibility and superiority of the USPD device are demonstrated from the basic principle, device structure and key performance indicators of USPD, and the latest spatial optical coupling experiment results of the USPD are also given. The design principle of the USPD device is to utilize Si multiplication layer of the Si SPAD as a multiplication layer instead of InP in conventional InGaAs-SPAD. The Si-SPAD has a much lower dark count rate and afterpulsing effect because of high-quality material of Si. Such a characteristic design of USPD can suppress the afterpulsing probability to the same level as that of the Si-SPAD and enables it to operate in the free-running regime without sacrificing photon detection efficiency. For the same reason, the dark count rate (DCR) of USPD is also very low. The operating mechanism of USPD is to convert the infrared photons into near-infrared or visible photons and the emitted near-infrared photons can be detected by a Si SPAD, which provides us with a new idea for single photon detection.

Keywords: single photons, up-conversion, nearinfrared

PACS: 14.70.Bh, 95.85.Jq, 42.79.Nv

DOI: 10.7498/aps.67.20180618

* Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91221201).

† Corresponding author. E-mail: yuehzhang@sjtu.edu.cn

半导体自组织量子点量子发光机理与器件

尚向军 马奔 陈泽升 喻颖 查国伟 倪海桥 牛智川

Physics and devices of quantum light emission from semiconductor self-assembled quantum Dots

Shang Xiang-Jun Ma Ben Chen Ze-Sheng Yu Ying Zha Guo-Wei Ni Hai-Qiao Niu Zhi-Chuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 227801 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180594

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180594>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氢化杂质和厚度效应对高斯势量子点中二能级体系量子跃迁的影响

Influence of Hydrogen-like impurity and thickness effect on quantum transition of a two-level system in an asymmetric Gaussian potential quantum dot

物理学报.2018, 67(17): 177801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180341>

室温下表面极化效应对量子点带隙和吸收峰波长的影响

Effects of surface polarization on the bandgap and the absorption-peak wavelength of quantum dot at room temperature

物理学报.2017, 66(13): 137802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.137802>

低温生长砷化镓的超快光抽运-太赫兹探测光谱

Study on ultrafast dynamics of low-temperature grown GaAs by optical pump and terahertz probe spectroscopy

物理学报.2017, 66(8): 087801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.087801>

半导体三量子点电磁感应透明介质中的非线性法拉第偏转

Nonlinear Faraday rotation in electromagnetically induced transparency medium of semiconductor three quantum dots

物理学报.2016, 65(24): 247801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.247801>

脉冲激光原位辐照对 InAs/GaAs(001) 量子点生长的影响

Effects of in-situ surface modification by pulsed laser on InAs/GaAs (001) quantum dot growth

物理学报.2016, 65(11): 117801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.117801>

专题: 单量子态探测及其相互作用

半导体自组织量子点量子发光机理与器件*

尚向军¹⁾²⁾ 马奔¹⁾²⁾ 陈泽升¹⁾ 喻颖¹⁾ 查国伟¹⁾倪海桥¹⁾²⁾ 牛智川^{1)2)†}

1) (中国科学院半导体研究所, 半导体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)

(2018年4月3日收到; 2018年7月28日收到修改稿)

介绍了自组织量子点单光子发光机理及器件研究进展. 主要包括: 半导体液滴自催化外延 GaAs 纳米线中 InAs 量子点和 GaAs 量子点的单光子发光效应、自组织 InAs/GaAs 量子点与分布布拉格平面微腔耦合结构的单光子发光效应和器件制备, 单量子点发光的共振荧光测量方法、量子点单光子参量下转换实现的纠缠光子发射、单光子的量子存储效应以及量子点单光子发光的光纤耦合输出芯片制备等.

关键词: 自组织量子点, 纳米线, 微腔, 单光子, 纠缠光子

PACS: 78.30.Fs, 78.67.Hc, 78.67.Tf, 78.67.-n

DOI: 10.7498/aps.67.20180594

1 引言

自组织量子点是一种“类原子”结构, 基于应力驱动外延生长机理实现人工制备. 高密度系综量子点 ($\sim 100/\mu\text{m}^2$) 发光谱呈现连续包络, 反映量子点尺寸和能级的连续分布; 低密度分立量子点 ($1-10/\mu\text{m}^2$) 发光谱呈现孤立多峰, 反映了量子点尺寸涨落导致的分立能态; 若能隔离单个点, 其发光谱将呈单线, 体现类原子二能级跃迁效应, 也就是每次只发射一个光子(图1)在时间序列上彼此孤立的反聚束发光效应. 采用 50 : 50 分光 Hanbury-Brown-Twiss (HBT) 光子符合计数测试方法可以验证其反聚束性 $g^2(0) < 1$. 理论上纯净单光子的多光子概率 $g^2(0)$ 为 0. 半导体 InAs/GaAs 自组织量子点结构在实现单光子发光方面具有的优势在于: 1) 其离散化局域电子态对外场响应非常强(弱激发下, 单激子态发光产生稳定的单光子流; 强激发下, 双激子态级联发光产生稳定的偏振关联光子对), 是制备单光子源/纠缠光子

源的理想材料; 2) 可集成光学微腔、二极管、波导和光纤, 增强定向发光, 实现器件化; 3) 其激子态自旋可通过外界光/电/磁场调控, 其发射光子也“携带”激子态自旋信息, 是研究量子自旋态制备操纵、实现远程纠缠的理想体系.

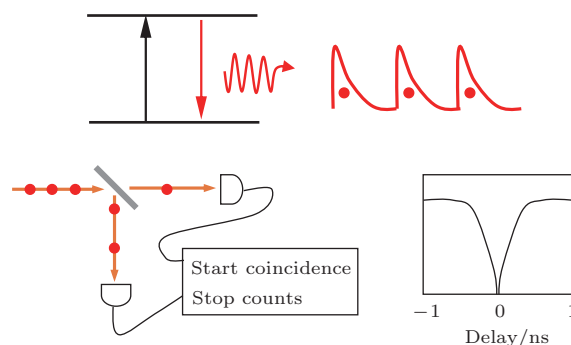


图1 量子二能级跃迁发射单光子及 HBT 符合计数检测

Fig. 1. Single photons emitted from quantum 2-level transition and HBT coincidence count test.

自从 2000 年首次在 InGaAs 量子点中测到单光子以来, 量子点单光子源研究一直在进行, 已制备出 GaAs/AlGaAs DBR (distributed Bragg reflector) 平面腔耦合量子点光致/电致单光子源、微

* 国家自然科学基金 (批准号: 91321313, 90921015, 61505196) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zcniu@semi.ac.cn

柱腔耦合量子点单光子源、光子晶体腔耦合量子点单光子源. 在国内, 我们于2008年率先研制出工作于77 K的InAs量子点电致单光子源^[1]. 波长和模式精确匹配的DBR微柱腔可极大地增强单量子点发光(Purcell因子达6.3^[2]). 电脉冲频率可达10 GHz, 有望提高单光子发射速率. 2010年, 德国Wurzburg大学研制出DBR微柱腔(共振)耦合量子点电致单光子源, 采用电脉冲驱动实现最高35 MHz的单光子发射^[3]. 针对量子点发光时间抖动、相干性差的问题, 国际上分别用脉冲驱动、载流子注入调控、光学共振激发技术进行改进. 2013年, 德国Stuttgart大学在微柱电致单光子源中通过电脉冲调控载流子注入, 降低了单光子发射时间抖动^[4]. 2012—2013年, 中国科学技术大学和德国Stuttgart大学分别用脉冲共振激发实现了量子点全同单光子、纠缠光子对的确定发射^[2,5], 单光子高度全同, 即使对15 μs 间隔的两个单光子, 其干涉可见度仍有92%^[6]. 用脉冲光场相干调控激子自旋态可发射Raman单光子, 其频率和发光寿命可调, 便于在多量子点间扩展^[7]. 同时也开展了量子点纠缠光子源研究. 应力S-K模式生长的自组织InAs量子点形状不对称, 产生较大的精细劈裂(fine structure splitting, FSS), 导致级联发射的偏振关联光子对失去简并性, 不是纠缠光子. 在液滴蚀刻纳米孔中生长的GaAs单量子点应力小、对称性高, FSS极小且可通过优化成岛、施加应力予以消除^[8,9], 是制备纠缠光子源的更佳量子点.

量子点单光子源研制需重点解决: 1) 分立量子点波长、尺寸、形貌的可控制备和发光效率优化; 2) 高 Q 值微腔制备、微腔增强单量子点发光和光子提取效率优化; 3) 外部光路收光效率优化. 我们针对上述难题开展研究, 取得了多项进展: 1) 面向光纤量子通信应用, 首次用应力耦合双层点结构使GaAs基InAs分立量子点波长从传统的0.9 μm 拓展至1.3 μm , 并集成DBR腔实现1.3 μm 高计数率单光子源^[10], 未来争取拓展到1.55 μm ; 2) 用排式光纤与微柱阵列黏合实现光纤输出920 nm波段量子点单光子源, 提高了器件稳定性^[11]; 3) 在自催化生长GaAs纳米线上制备出InAs或GaAs分立量子点、量子环^[12], 实现了量子点单光子发射^[13,14]和光纤输出^[15]; 4) 用DBR腔增强InAs单量子点发光, 观测到微柱腔模和 Q 值; 引入GaAs/空气

隙HCG (high index contrast grating) 结构增强了偏振选择出光; 5) 与中国科学技术大学合作, 用0.87 μm InAs量子点单光子源实现了确定性单光子在稀土掺杂晶体中的100个时间模式的量子存储^[16]; 6) 与美国南佛罗里达州大学合作开展InAs量子点共振荧光研究, 共振激发使相距40 μm 的两个频率相近的单量子点发射同频单光子, 但其干涉可见度只有40%, 原因是量子点周围电荷涨落^[17]; 另外增加一束带上激发激光可消除电荷涨落、光谱抖动、发光闪烁, 增强共振激发效果^[18]; 采用双色共振荧光技术, 使量子点光谱在激光频率与谐振子差异的一半处引入振荡, 其相干保持时间超过自然寿命, 反映“缀饰态”梯子无穷多能级^[19]; 将量子点单光子经偏振编码后用于量子弱测量研究^[20]; 7) 用纳米线量子点波长775 nm单光子发射, 通过参量下转化实现了1.55 μm 纠缠光子源, 纠缠保真度达91.8%^[21]. 本文介绍这些成果, 为后续的研究提供借鉴.

2 纳米线中量子点生长及单光子发射

纳米线上生长分立量子点的优势有: 1) 纳米线生长对晶格失配容忍度高, 在同一种衬底上可生长GaAs, InAs, InP, GaN和InSb等多种纳米线, 以纳米线为基体可制备全波段量子点; 2) 纳米线空间分立性有助于控制量子点密度; 3) 纳米线光场具有宽带模式分布(轴向波导模与截面回音壁模), 可增强各波段量子点发光, 使之从纳米线顶端“定点”输出; 4) 可获得无缺陷陡峭界面异质结量子点. 纳米线气-液-固模式生长需要液滴催化, Ga液滴无污染、更合适. 通过调控外延速率、时间、As压、淀积温度和AlGaAs盖层厚度, 我们在Si衬底上生长出长度和取向一致、密度可控的GaAs/AlGaAs核/壳结构纳米线, 并通过二次Ga液滴催化外延制备出Y字形分叉纳米线; 继续喷射InAs或GaAs在纳米线侧壁长出InAs/GaAs分立量子点和GaAs/AlGaAs分立量子点(图2). 量子点成核与表面应力有关. InAs量子点优先在纳米线分叉处定位生长, 这里GaAs/AlGaAs界面应力大. GaAs量子点均在纳米线侧壁成岛. 这些量子点可发射单光子. InAs/GaAs单量子点在4.2 K下光谱呈现细锐峰, 线宽仅101 μeV , $g^2(0)$ 低至0.031^[9]. GaAs/AlGaAs单量子点晶体质量优

异, 77 K 下都能测到反聚束, $g^2(0)$ 仅 0.18^[10], 且有微腔增强效果. 通过调节生长参数, 我们还在 GaAs 纳米线侧壁长出 GaAs 量子环、环中点等结构, 其密度和形貌可控. 量子环发光用 10 K 光致荧

光和 77 K 阴极荧光进行分析, 光谱呈锐利峰, 间隔 1—3 meV, 最窄线宽仅 578 μeV , 表明环形电子态的量子性^[12].

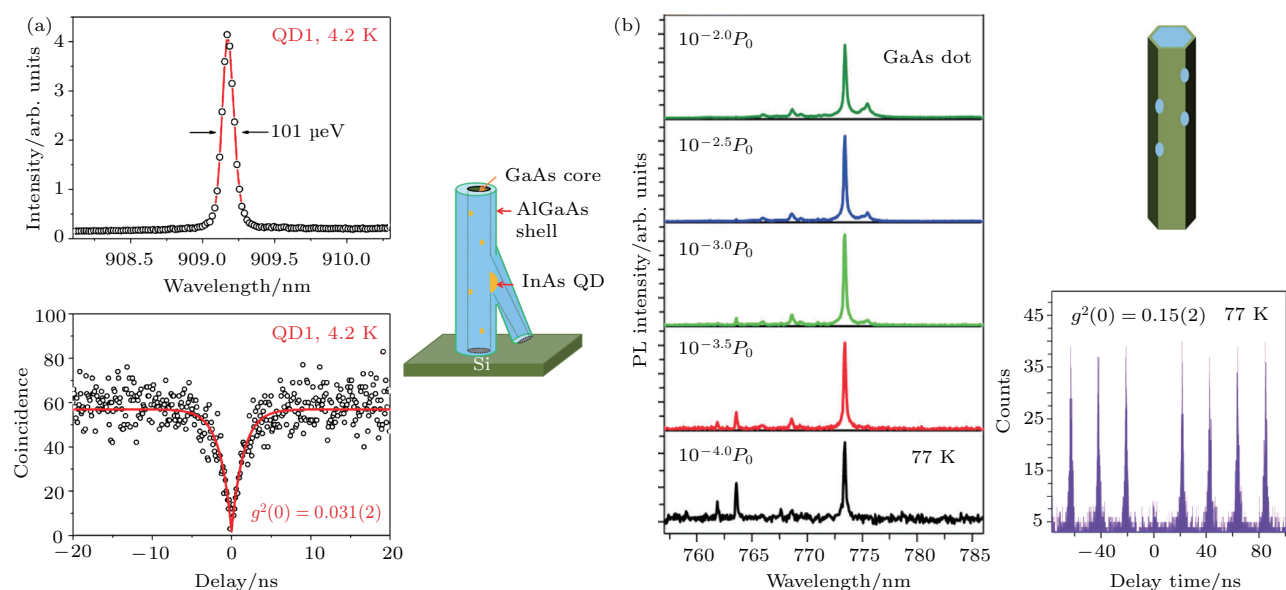


图 2 液滴自催化 GaAs 纳米线侧壁 InAs (a)、GaAs (b) 分立量子点及其激子发光

Fig. 2. Individual InAs (a), GaAs (b) quantum dots on droplet self-catalyzed nanowires and their excitonic emission.

3 自组织量子点发光波长拓展

InAs 单量子点在临界成岛点附近形成, 偏离该点将形成密点或无点. 分子束外延设备虽能精确控制生长参数, 但生长中温度漂移、束流不稳、真空背景浮动、不同钼托热导差异会导致临界成岛点每次不同. 用固定的表头参数生长单量子点成功率低. 梯度束流可拓宽 In 淀积量参数容差, 保证片上存在单点区. 原位烧点法可用 RHEED 精确监控每次生长牺牲层量子点的 In 临界成岛淀积量 θ_c (牺牲层量子点随后被原位退火解吸附), 从而确定生长正式层单点的最佳 In 淀积量 θ . 由于牺牲层量子点与正式层量子点生长环境基本相同, 其单点生长的最佳淀积量一致, θ 与 θ_c 比值不依赖每次温度和束流涨落, 具有普适性. 通过长期生长实验和统计分析, 我们获得了生长单量子点正常成岛判据 $\theta_c = 1.73\text{—}2.31$ ML 和 θ/θ_c 稳定参数^[22]. 当 $\theta/\theta_c = 0.964\text{—}0.971$ 时, 单点在衬底边缘低温区形成; 当 $0.989 < \theta/\theta_c < 0.996$ 时, 单点在中心高温区形成且密度极低 ($1/25 \mu\text{m}^2$); 量子点高度和密度随

θ/θ_c 的增大而演化. 900—935 nm 波段光谱单线对应高度 7—8 nm 单点. 单点片上分布取决于温度分布. 由于量子点下面是 >20 对 DBR, 耗时耗源较多, 正常成岛判据可避免由温度分布异常造成的长点失败、高纯源和机时浪费.

光纤量子通信需要 1.3 或 1.55 μm 单光子源, 而自组织 InAs/GaAs 分立量子点波段通常位于 0.9 μm . 我们在国际上首次引入应力耦合双层 InAs 量子点结构缓和应力积累和增加上层无缺陷发光点尺寸, 通过优化量子点密度、长点温度、引入带电激子态, 使 InAs/GaAs 单量子点波长拓展到 1.3 μm (图 3), 提高了其发光效率, 未来争取拓展到 1.55 μm . 我们还引入 AlGaAs 势垒层, 使 InAs/GaAs 单量子点波长蓝移至 0.84—0.86 μm . 1.3 μm 单量子点的微区光谱显示单激子态发光.

量子点波长拓展还可通过对顶砧施加静水压实现. 在 6.58 GPa 压力下, 波长 1.3 μm 的量子点发光蓝移到 0.9 μm , $g^2(0)$ 小于 0.3, 表明单光子性保持^[23]. 该方法提供了一种有别于偏压调节和温度调节的量子点波长大范围调节方法.

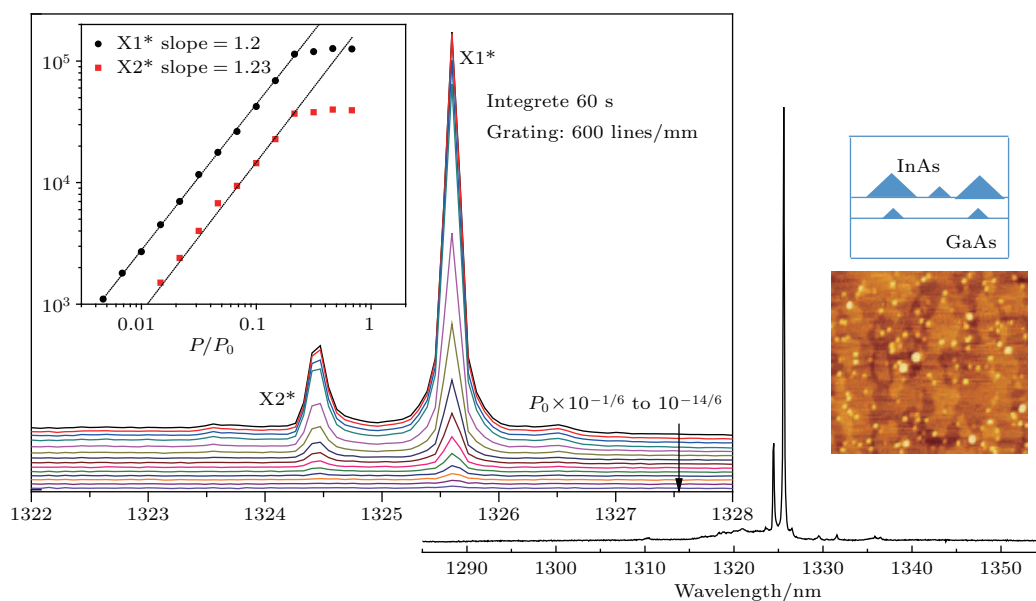

 图3 应力耦合 InAs/GaAs 单量子点实现 1.3 μm 发光

 Fig. 3. Strain-coupled InAs/GaAs single quantum dots emit at 1.3 μm .

4 高 Q 值 DBR 微腔增强 InAs 单量子点发光

GaAs/AlGaAs DBR 微柱腔可通过光学曝光 + 离子刻蚀在单片上一次性批量制备. 主要考虑: 1) 与单量子点波长匹配 (需精确校准 DBR 厚度和腔模); 2) 上下 DBR 对数; 3) 微柱直径和形状; 4) 侧壁光滑度 (需优化刻蚀工艺). 不同几何工艺参数使 Q 值从几百到几千不等 (6124^[2]). 对于大直径 ($>2 \mu\text{m}$) 微柱, 除 F-P 主模外, 还允许许多阶回音壁模存在. 侧壁光滑微柱的回音壁模 Q 值极高 ($Q = 17000$ ^[24]). 椭圆微柱可实现各向异性腔模劈裂, 便于偏振激发. 我们用 20 对下/8 对上 DBR 结构, 通过优化光刻胶和 SiO_2 作为掩膜的 ICP (ion coupled plasma) 深刻蚀工艺 (刻蚀速率、气体配比), 制备出侧壁光滑正台微柱 (Cl_2 和 Ar) 和倒台微柱 (CH_4 和 Ar) (图 4). 光谱研究发现, 920 nm 微柱 Q 值介于 1063—8840 (已测到 Q 值 1063—5240 的腔模光谱, 图 5), 高 Q 值腔模的光谱很弱难测. 1.3 μm 微柱 Q 值为 300—1890 (已测到 Q 值 300 的腔模光谱^[14]).

调节腔模与单量子点共振可实现高计数率单光子源. 对于 1.3 μm 波段应力耦合 InAs 单量子点, HBT 测试端雪崩光电探测器 (avalanched photon

detector, APD) 测到单光子饱和计数率达 60000/s, 推算到一阶透镜前达 3.45 MHz, $g^2(0)$ 最低可到 0.14^[14] (图 6).

由于 GaAs 折射率高, 样片表面全反射强, 出光效率低. 我们在 DBR 腔表面集成 GaAs/空气隙 HCG 结构, 使垂直出光效率提高, 实现单光子偏振出光. 光栅图形用 ICP 刻蚀, 选择性腐蚀液经光栅缝隙进入 AlGaAs 掩埋层进行腐蚀, 形成 HCG. 这种复合三维腔体积大、工艺容差大, 易与单量子点耦合 (图 7).

量子点单光子测试需采用空间分辨共聚焦光路, 激发光和荧光都要经物镜汇聚或收集, 光斑大小决定 XY 面内空间的分辨力, 后端针孔进行 Z 轴空间滤波, 有自由空间共聚焦光路 (图 6, 针孔

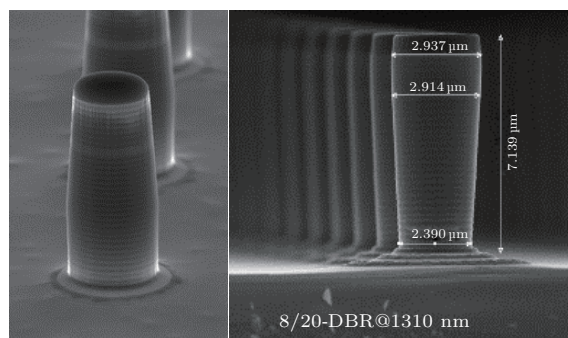


图4 侧壁光滑的正台微柱和倒台微柱

Fig. 4. Forward and reversed tapered micro-pillars with smooth facet.

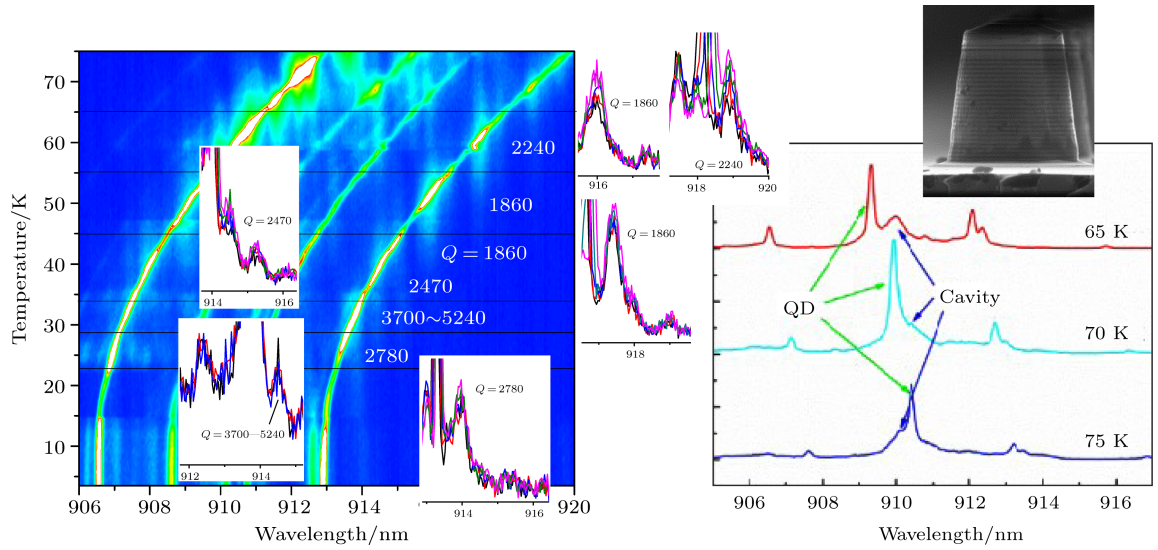

 图5 920 nm DBR 微柱的腔模光谱 (Q 值: 左 1860—5240; 右 1063)

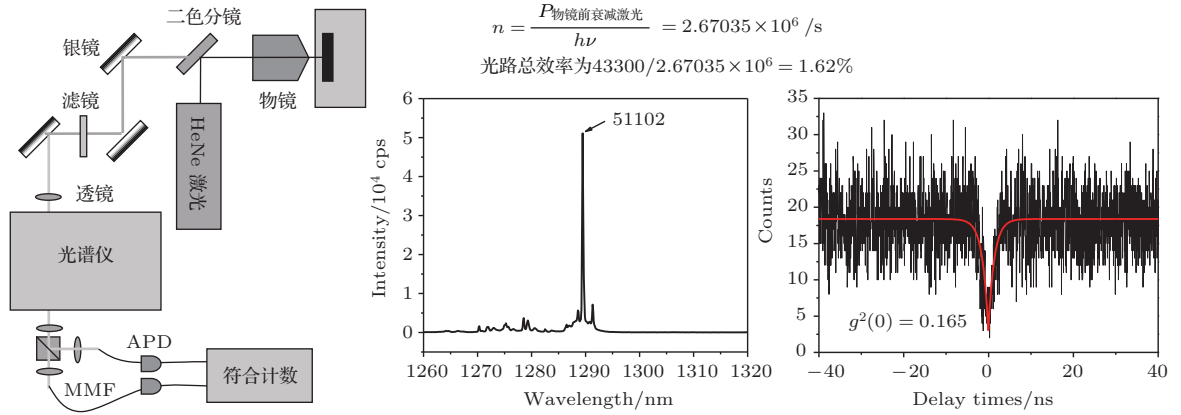
 Fig. 5. Cavity mode spectra of DBR micropillar at 920 nm (Q factor: left 1860–5240; right 1063).

 图6 1.3 μm 微柱耦合量子点单光子源测试

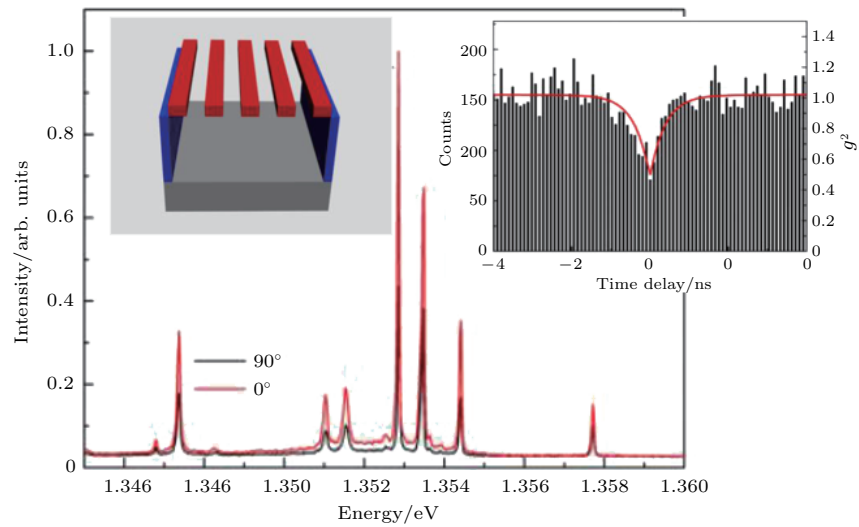
 Fig. 6. Test of 1.3 μm micropillar-coupled quantum dot single photon sources.


图7 HCG+DBR 复合三维微腔实现偏振选择发光增强

Fig. 7. HCG+DBR hybrid 3D micro-cavity realizes polarization-selective emission enhancement.

由光谱仪狭缝替代)和光纤共聚焦光路(针孔由光纤芯径替代). 单光子信号经光栅或滤光片从包括GaAs峰、浸润层峰、小点峰的宽谱荧光信号中滤取,经HBT装置后用多模光纤耦合进入APD计数. 系统定位稳定性、调焦精密性对光路效率影响显著. 自由空间共聚焦光路的APD单光子收集效率一般为1%—3% (图6). 采用精密调焦和定位装置的光纤共聚焦光路的APD单光子收集效率可达7% [2].

5 量子点单光子发光的光纤耦合输出芯片

用光纤直接黏合上述微腔可保证系统稳定,测试简单,使单光子源有望走出实验室. 光纤端面与微腔出光面贴合,收光效率取决于光纤数值孔径和对准精度,用熔融光纤波分复用器将激发光

(650 nm) 光纤和荧光(980 nm) 光纤传入一路光纤探针,近场扫描样品表面寻找单点,荧光光纤连接光谱仪实时表征. 测试时,样品槽加注液氮使量子点降温发光. 找到单点后,待液氮挥发后进行黏接. 采用这种方法我们实现了纳米线量子点单光子源光纤输出(图8(a)) [15]. 由于光纤端面小,这种黏接方法难免光纤与量子点芯片对歪,影响收光. 我们采用微柱阵列与排式光纤阵列盲对黏合(光纤阵列提供平整端面作为芯片黏接端面,微柱周期保证每个光纤下均有微柱),实现了920 nm波段量子点单光子光纤输出,输出端单光子光谱计数率最高达420 kHz, $g^2(0)$ 最好为0.02,推算到光纤耦合端面收到的单光子计数率最高1.8 MHz [11](图8(b)). 结合光纤收光效率25%、后端滤光效率30%,光路整体效率最高1.7%,接近共聚焦光路.

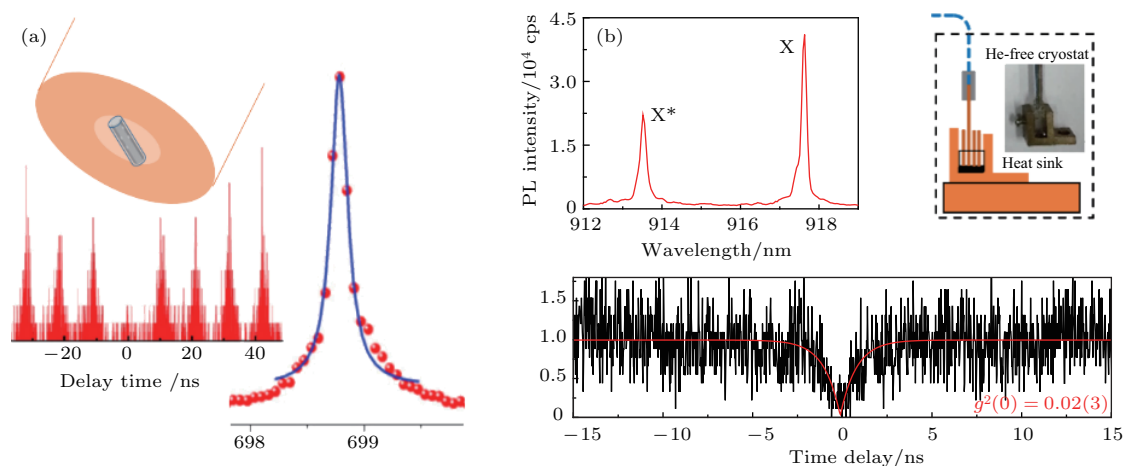


图8 光纤直接输出量子点单光子源

Fig. 8. Direct fiber extracted quantum dot single photon source.

6 单量子点共振荧光

共振激发可提高量子点发射单光子的相干性,其难点在于激发光与荧光的完全分离,通常采用侧向激发垂直收光光路实现. 我们与美国南佛罗里达州大学Muller研究组合作开展了量子点共振荧光研究(图9). 两个相距40 μm 的单量子点波长接近,通过共振激发调控使其发射同频率单光子. 我们测试了两者的干涉,干涉可见度仅40% [17]. 其原因是单量子点周围电荷占据涨落引起的量子点发光频率抖动. 采用另外一束带上激发激光以填充

这些电荷态,可消除电荷涨落、光谱抖动和闪烁发光 [18]. 我们深入研究了共振荧光中的相干散射和非相干散射成分、弱激发下的纯相干散射及失相退相干以及光谱抖动对光谱、关联函数、相位相干性的影响 [18]. 我们首次研究了InAs单量子点对两束独立可调谐连续激光的共振散射. 在该双色共振荧光实验中,额外光场在激光频率与谐振子频率差异的一半处引入了振荡,该振荡的保持时间超过自然寿命,反映每组“缀饰态”梯子包含的无穷多个能级. 光谱和二阶关联函数能用Bloch方程和量子回归理论再现 [19].

7 量子点单光子参量下转换实现纠缠光子发射

我们研究了量子点单光子通过非线性晶体参量下转换产生纠缠光子对方案. 纳米线量子点波段位于 650—780 nm. 选择波长为 775 nm 的纳米线量子点激子发光峰, 通过紫外脉冲光激发、共聚焦光路收集, 经偏振极化后进入周期极化铌酸锂 (PPLN) 晶体波导, 自发参量下转换为波长 1.55 μm 纠缠光子对. PPLN 波导非线性转换效率高, 且可通过精密温控实现较宽工作波段 (770—780 nm) 和输出波长调谐 (1550—1600 nm). 产生的纠缠光子对的纠缠保真度达到 91.8% [21].

8 量子点单光子的固态量子存储和量子测量

纠缠分发是构建量子网络的核心技术. 由于信道传输损耗, 在信道中直接进行纠缠分发只能达到百公里量级, 要实现长程纠缠分发需要基于单光子量子存储和两光子 Bell 基测量的量子中继技术. 目前已经实验验证的量子中继方案都基于概率性量子光源 (光子产生概率低且存在多光子脉冲), 长程纠缠分发时间预计在分钟量级以上. 我们与中国科学技术大学合作, 利用自组织量子点产生 0.87 μm 波段确定性单光子, 通过光纤传输到 5 m 外的另一张光学平台上的掺稀土离子 YVO₄ 晶体 (即固态量子存储器) 中, 实现确定性单光子最高 100 个时间模式、最低 1 个时间模式的量子存储, 模式数创

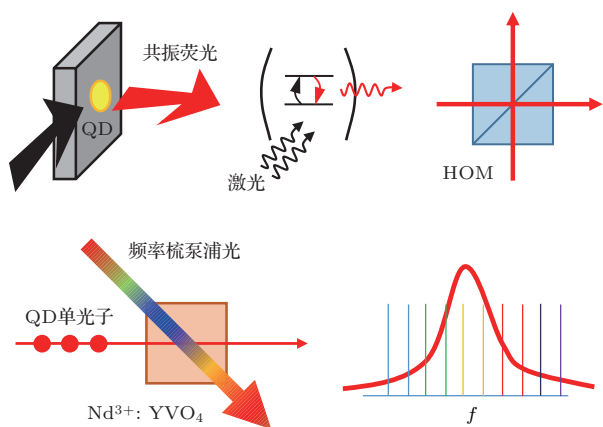


图9 量子点共振荧光、单光子固态存储

Fig. 9. QD resonant fluorescence and single photon quantum memory.

最高水平 [16]. 确定性量子光源和多模式量子存储结合预计可使长程纠缠分发时间缩短到毫秒量级. 量子点单光子波长 (线宽 $\sim\text{GHz}$) 通过变温调节, 以便与 Nd³⁺ 离子吸收峰 (879.7 nm, 线宽 $\sim 100\text{ MHz}$) 共振. 为了增强吸收, 我们还在 YVO₄ 晶体中引入周期性调频 879.7 nm 抽运光, 在 Nd³⁺ 离子中产生原子频梳以拓宽其吸收谱 (图 9).

我们与中国科学技术大学合作, 首次将量子点单光子经偏振编码后, 用于验证弱测量下量子态测量强度与可逆恢复概率之间的折衷关系 [20]. 该实验对量子点单光子在量子测量、量子通信方面的应用具有重要意义.

9 总结与展望

自组织量子点单光子源已被证明具有高纯度、高计数率、共振激发下高相干性, 可用于光量子计算、量子相干操纵、量子存储等. 材料和器件方面未来需重点解决: 1) 纯化单量子点周围环境, 减少引起量子点光谱抖动, 研制高对称量子点减小 FSS; 2) 掌握精密定位技术, 实现微腔与单量子点对准、与光纤芯心对准, 提高激发效率和单光子收集效率; 3) 开发适于片上全同单光子产生、操纵、HBT 符合/Hong-Ou-Mandel 干涉测试的有源微腔-无源波导复合结构、高透过率波导分束器和 Mach-Zender 干涉仪的集成量子芯片, 提高单光子微腔提取效率、光路收集效率、符合计数率.

参考文献

- [1] Dou X M, Chang X Y, Sun B Q, Xiong Y H, Niu Z C, Huang S S, Ni H Q, Du Y, Xia J B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 101107
- [2] Ding X, He Y, Duan Z C, Gregersen N, Chen M C, Unsleber S, Maier S, Schneider C, Kamp M, Hoffling S, Lu C Y, Pan J W 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 020401
- [3] Heindel T, Schneider C, Lerner M, Kwon S H, Braun T, Reitzenstein S, Höfling S, Kamp M, Forchel A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 011107
- [4] Hargart F, Kessler C A, Schwarzbäck T, Koroknay E, Weidenfeld S, Jetter M, Michler P 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 011126
- [5] Muller M, Bounouar S, Jons K D, Glassl M, Michler P 2014 *Nat. Photon.* **8** 224
- [6] Wang H, Duan Z C, Li Y H, Chen S, Li J P, He Y M, Chen M C, He Y, Ding X, Peng C Z, Schneider C, Kamp M, Hoffling S, Lu C Y, Pan J W 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 213601

- [7] He Y, He Y M, Wei Y J, Jiang X, Chen M C, Xiong F L, Zhao Y, Schneider C, Kamp M, Hofling S, Lu C Y, Pan J W 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 237403
- [8] Keil R, Zopf M, Chen Y, Hofer B, Zhang J X, Ding F, Schmidt O G 2017 *Nat. Comm.* **8** 15501
- [9] Chen Y, Zhang J X, Zopf M, Jung K, Zhang Y, Keil R, Ding F, Schmidt O G 2016 *Nat. Comm.* **7** 10387
- [10] Chen Z S, Ma B, Shang X J, Ni H Q, Wang J L, Niu Z C 2017 *Nanoscale Research Lett.* **12** 378
- [11] Ma B, Chen Z S, Wei S H, Shang X J, Ni H Q, Niu Z C 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 142104
- [12] Zha G W, Shang X J, Su D, Yu Y, Wei B, Wang L, Li M F, Wang L J, Xu J X, Ni H Q, Ji Y, Sun B Q, Niu Z C 2014 *Nanoscale* **6** 3190
- [13] Yu Y, Li M F, He J F, He Y M, Wei Y J, He Y, Zha G W, Shang X J, Wang J, Wang G W, Ni H Q, Lu C Y, Niu Z C 2013 *Nano Lett.* **13** 1399
- [14] Yu Y, Dou X M, Wei B, Zha G W, Shang X J, Wang L, Su D, Xu J X, Wang H Y, Ni H Q, Sun B Q, Ji Y, Han X D, Niu Z C 2014 *Adv. Mater.* **26** 2710
- [15] Zha G W, Shang X J, Ni H Q, Yu Y, Xu J X, Wei S H, Ma B, Zhang L C, Niu Z C 2015 *Nanotechnology* **26** 385706
- [16] 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. Comm.* **6** 8652
- [17] Konthasinghe K, Peiris M, Yu Y, Li M F, He J F, Wang L J, Ni H Q, Niu Z C, Shih C K, Muller A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 267402
- [18] Konthasinghe K, Walker J, Peiris M, Shih C K, Yu Y, Li M F, He J F, Wang L J, Ni H Q, Niu Z C, Muller A 2012 *Phys. Rev. B* **85** 235315
- [19] Peiris M, Konthasinghe K, Yu Y, Niu Z C, Muller A 2014 *Phys. Rev. B* **89** 155305
- [20] Chen G, Zou Y, Xu X Y, Tang J S, Li Y L, Xu J S, Han Y J, Li C F, Guo G C, Ni H Q, Yu Y, Li M F, Zha G W, Niu Z C, Kedem Y 2014 *Phys. Rev. X* **4** 021043
- [21] Chen G, Zou Y, Zhang W H, Zhang Z H, Zhou Z Q, He D Y, Tang J S, Liu B H, Yu Y, Zha G W, Ni H Q, Niu Z C, Han Y J, Li C F, Guo G C 2016 *Sci. Rep.* **6** 26680
- [22] Shang X J, Xu J X, Ma B, Chen Z S, Wei S H, Li M F, Zha G W, Zhang L C, Yu Y, Ni H Q, Niu Z C 2016 *Chin. Phys. B* **25** 107805
- [23] Zhou P Y, Dou X M, Wu X F, Ding K, Li M F, Ni H Q, Niu Z C, Jiang D S, Sun B Q 2014 *Sci. Rep.* **4** 3633
- [24] Michler P, Kiraz A, Zhang L, Becher C, Hu E, Imamoglu A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 184

SPECIAL TOPIC — Quantum states generation, manipulation and detection

Physics and devices of quantum light emission from semiconductor self-assembled quantum Dots*

Shang Xiang-Jun¹⁾²⁾ Ma Ben¹⁾²⁾ Chen Ze-Sheng¹⁾ Yu Ying¹⁾ Zha Guo-Wei¹⁾
Ni Hai-Qiao¹⁾²⁾ Niu Zhi-Chuan^{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 Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 3 April 2018; revised manuscript received 28 July 2018)

Abstract

Self-assembled semiconductor single quantum dots (QDs), as a good candidate of solid-state real single photon (SP) emitters in high purity and counting rate, have attracted great attention in recent two decades, promising for quantum information, optical quantum computation, quantum storage, and quantum coherent manipulation. To isolate single QD from the other QDs surrounding, 1) dilute QD density is well controlled during epitaxy; 2) micro-pillars or nanowires individually in space as hosts are fabricated. To enhance their uni-directional emission, GaAs/AlAs distributed Bragg reflector (DBR) planar cavity is integrated. To improve the system (i.e. confocal microscope, traditionally) stability and its optical collection efficiency, a near-field fiber coupling by adhering a micro-pillar chip to fiber facets directly is used. To enhance the coherence of QD spontaneous emission, resonant excitation technique is applied. In this article, we review our research progress in self-assembled QD SP emission, including SP emission from InAs or GaAs QDs on Ga droplet-self-catalyzed GaAs nanowires (with $g^2(0)$ of 0.031 or 0.18, respectively), SP emission from InAs/GaAs QDs coupled with high- Q (1000–5000) DBR micro-pillar cavities and their fiber-coupled device fabrication with SP fiber output rate ~ 1.8 MHz, single QD resonant fluorescence with inter-dot coherent visibility of 40%, strain-coupled bilayer InAs QDs to extend their emission wavelength to 1320 nm and parametric down conversion of 775 nm SP emission from single QD in nanowire to realize entangled photon pairs at 1550 nm (entanglement fidelity of 91.8%) for telecomm application, and definite quantum storage of InAs QD SPs at 879 nm in ion-doped solid (at most 100 time-bins). In future, there will be still several urgent things to do, including 1) purging the environment of a single QD (e.g. growing GaAs QDs to avoid the wetting layer, and optimizing QD growth to avoid smaller QDs) to reduce its spectral diffusion and developing a high-symmetric QD (e.g. GaAs QD) to reduce the fine structure splitting of its emission; 2) positioning single QD precisely for a good alignment of single QD to a micro-cavity or fiber cone (single mode with high numerical aperture) to increase optical excitation efficiency and SP collection efficiency; 3) developing optical quantum integrated chip, including hybrid structures of active micro-cavity and passive waveguide, and high-transmission waveguide beamsplitter or Mach-Zender interferometer to improve SP extraction (micro-cavity), collection (optical setup) and counting rate (at avalanche photon detectors and coincidence counting module).

Keywords: individual quantum dots, nanowire, micro-cavity, single photon, entangled photon pair

PACS: 78.30.Fs, 78.67.Hc, 78.67.Tf, 78.67.-n

DOI: 10.7498/aps.67.20180594

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91321313, 90921015, 61505196).

† Corresponding author. E-mail: zcniu@semi.ac.cn

飞秒时间分辨质谱和光电子影像对分子激发态动力学研究

王艳梅 唐颖 张嵩 龙金友 张冰

Excited state dynamics of molecules studied with femtosecond time-resolved mass spectrometry and photoelectron imaging

Wang Yan-Mei Tang Ying Zhang Song Long Jin-You Zhang Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 227802 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181334

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181334>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

超短脉冲激光场中间二氯苯的激发态动力学

Excited-state dynamics of m-dichlorobezene in ultrashort laser pulses

物理学报.2017, 66(15): 157801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.157801>

反射式变掺杂负电子亲和势 GaN 光电阴极量子效率研究

Quantum efficiency for reflection-mode varied doping negative-electron-affinity GaN photocathode

物理学报.2017, 66(6): 067903 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.067903>

C 掺杂 FePt 铁磁薄膜光诱导超快退磁动力学研究

Demagnetization dynamics of C-doped FePt film

物理学报.2016, 65(12): 127802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127802>

La, Nb 共掺杂 BiFeO₃ 薄膜中的光致应变效应及应力调控

Transient photostriction and strain modulation in La, Nb-codoped BiFeO₃ thin films

物理学报.2014, 63(11): 117801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.117801>

锰酸钇薄膜中 Mn³⁺ 离子 d-d 跃迁的超快光谱学研究

Ultrafast spectroscopy of the Mn³⁺ d-d transition in YMnO₃ film

物理学报.2012, 61(17): 177802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.177802>

专题: 单量子态探测及其相互作用

飞秒时间分辨质谱和光电子影像对分子激发态动力学的研究*

王艳梅¹⁾²⁾ 唐颖¹⁾²⁾ 张嵩¹⁾²⁾ 龙金友¹⁾²⁾ 张冰^{1)2)†}

1) (中国科学院武汉物理与数学研究所, 波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2018年7月10日收到; 2018年8月23日收到修改稿)

分子量子态的研究, 特别是分子激发态演化过程的研究不仅可以了解分子量子态的基本特性和量子态之间的相互作用, 而且可以了解化学反应过程和反应通道间的相互作用. 飞秒时间分辨质谱和光电子影像是将飞秒抽运-探测分别与飞行时间质谱和光电子影像相结合的超快谱学方法, 为实现分子内部量子态探测, 研究分子量子态相互作用及超快动力学过程提供了强有力的工具, 可以在飞秒时间尺度下研究单分子反应过程中的光物理或光化学机理. 本文详细介绍了飞秒时间分辨质谱和光电子影像的技术原理, 并结合本课题组的工作, 展示了这两种方法在量子态探测及相互作用研究领域, 特别是激发态电子退相、波包演化、能量转移、分子光解动力学以及分子激发态结构动力学研究中的广泛应用. 最后, 对该技术的发展前景以及进一步的研究工作和方向进行了展望.

关键词: 飞秒时间分辨, 质谱, 光电子影像, 激发态动力学**PACS:** 78.47.D-, 79.60.-i, 78.47.J-, 82.80.Rt**DOI:** 10.7498/aps.67.20181334

1 引言

飞秒激光技术的发展, 开辟了一个全新的飞秒时代, 促进了众多研究领域的飞速发展. 基于超快激光技术的飞秒时间分辨方法学的建立, 更是极大地推动了分子反应动力学研究的发展. 1999年, Zewail教授^[1]因为在飞秒化学研究领域做出的开创性工作及杰出贡献获得了诺贝尔化学奖. 飞秒时间分辨方法已经广泛应用于化学反应研究的各个领域, 从复杂的双原子分子断键到一些大的有机分子和生物分子的动力学研究, 使我们对基本的化学过程有了突破性的认识和理解. 多原子分子被光激发后, 往往表现出非常复杂的动力学过程, 这些过程涉及电荷和能量的再分配^[2-6]. 这些过程是许多多原子分子体系光化学反应的首要或初步行为^[7],

在很多光生物学过程(如视觉)和光合作用中非常重要^[8], 也成为分子电子学中许多概念的基础^[9].

科学家们希望实现对光化学反应中电子和核运动的直接的实验观测, 实时观察和跟踪化学反应, 这种需求推动着超快光谱技术的发展. 飞秒时间分辨方法基于抽运-探测技术, 在抽运-探测技术中, 一束超快的激发脉冲用于触发或引发化学反应, 更广泛地说, 产生一个非稳定态或波包, 利用另一束合适的探测脉冲对非稳定态/波包的含时演化进行监控和观察. 通过改变两束激光脉冲的光程差控制其时间延迟, 达到时间分辨的目的. 时间分辨或者波包方法对传统的光谱学方法进行了补充, 常常可以给出直观的物理图像. 利用激光产生抽运和探测脉冲的时间分辨实验研究中性分子由来已久, 能跟踪什么样的动力学过程主要取决于激光系统的时间分辨率. 纳秒或皮秒的时间分辨实验主要用

* 国家自然科学基金(批准号: 21573279, 11574351, 11674355, 21303255, 91121006, 21273274, 21773299) 和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2013CB922200) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bzhang@wipm.ac.cn

于探测电子激发态的寿命和无辐射弛豫通道. 在飞秒时间分辨率下, 时间分辨实验可以跟踪一些超快过程, 用于研究寿命非常短的电子态. 另外, 还可以跟踪很多振动动力学, 包括解离、振动弛豫以及相干波包运动等.

瞬态吸收^[10,11]和非线性波混频技术^[12]具有普适性, 可以进行凝聚相体系动力学的研究. 在气相分子的研究中, 最普遍的方法是激光诱导荧光^[13,14]和共振多光子电离^[15], 这些方法一般需要探测激光波长与要观察的体系中的电子跃迁共振. 然而, 当一个化学反应被抽运脉冲启动后朝着产物演化, 不出意外地, 分子体系的电子和振动结构都将发生改变. 因此, 这些探测方法无法对整个化学反应动力学过程的量子态的演化及相互作用进行跟踪和观察.

本综述主要着眼于气相时间分辨飞行时间质谱^[16,17]和时间分辨光电子影像方法^[18,19], 这些方法可以实时跟踪量子态的演化乃至整个化学反应过程. 在以上方法中, 探测激光通过光电离产生离子和自由电子. 在时间分辨飞行时间质谱技术中, 测量产生的离子信号强度随时间的变化, 获得粒子布居数随时间的演变, 反映的是激发态寿命等信息; 而在时间分辨光电子影像技术中, 通过影像的方法测量产生的光电子的动能和角度分布, 实时跟踪化学反应全过程. 飞秒时间分辨光电子影像(时间分辨光电子能谱的一种)和时间分辨质谱(质量选择的离子产率测量)可以看作是对同一动力学过程或事件从不同角度的描述. 例如, 在光解这个问题上, 测量离子产率的时间分辨质谱实验, 在指认瞬态粒子和监测产物的产生上非常有效^[20], 而时间分辨光电子能谱/时间分辨光电子影像则提供附加的包含这些粒子能量和电荷再分布等随时间演化的信息.

时间分辨光电子能谱特别适合研究量子态的超快无辐射过程, 因为光电子谱不仅对电子构型(分子轨道)敏感, 而且对振动动力学敏感. 在电离过程中, 独立的外层电子的发射不会引起核结构的变化^[21]. 这样就可以用连续区电子结构探测中性激发态上的电子构型的非绝热变化, Seel和Domcke^[22,23]于1991年最先从理论上提出了这种可能性. 时间分辨光电子影像是时间分辨光电子能谱的一种, 它将光电子影像和飞秒激光相结合, 具有足够的能量分辨率(光电子影像的分辨率为10—50 meV, 对100 fs的光脉冲抽运-探测实验的

能量分辨率约25 meV), 不仅可以同时给出光电子的能量分布和角度分布信息, 而且能够给出两者随时间演化的相关性. 尤其是光电子角度分布对电子对称性的敏感, 可以提供量子态无辐射跃迁动力学的有用信息.

依据波恩-奥本海默近似^[24], 化学反应主要靠电子驱动. 对化学变化中非稳定电子态或者电子轨道的实时观察对于阐明化学反应机理是非常必要的. 从这个角度而言, 时间分辨光电子能谱是非常有用的, 它是在飞秒时间分辨尺度下探测电子态. 另外, 只要电离波长足够短, 电离可以从任何电子态、任何结构下发生. 因此, 时间分辨光电子能谱是一种在整个反应坐标下探测动力学过程的通用的方法. 但是, 直到最近, 时间分辨光电子能谱才将含时光电子角度分布利用起来作为一个观察量. 1999年, Suzuki^[25,26]和Hayden^[27]研究组利用飞秒时间分辨光电子影像实现了含时光电离微分截面的研究. 从那时起, 时间分辨光电子影像被用于各种分子体系包括大分子聚合物^[28,29]的研究. 在抽运-探测实验中必须要考虑很重要的一点是探测过程是否选择性地观测光激发的分子. 从实践的角度这很重要, 因为抽运脉冲不能激发作用区内的所有分子, 实际上大多数分子是未被激发的, 如果探测过程是非选择性的, 观察到的信号将被淹没在未被激发的基态分子之中. 虽然可以通过采集有抽运光 and 没有抽运光作用下的信号进行相减去除背景得以提取感兴趣的信号, 但是并不是那么精确. 利用可见和紫外探测光的中性分子的时间分辨光电子影像(能谱)选择性地观察抽运脉冲激发的所有分子, 使得这种方法非常灵敏和直接.

时间分辨飞行时间质谱和时间分辨光电子影像技术可以用于量子态演化及相互作用引起的分子动力学研究的各个领域, 世界上许多研究组先后开展了这方面的工作并取得了丰硕的研究成果^[18,19,28,30–42]. 本文首先详细介绍时间分辨飞行时间质谱和时间分辨光电子影像的技术原理; 然后结合中国科学院武汉物理与数学研究所分子光谱和动力学研究组多年来在气相多原子分子激发态动力学研究中的主要研究工作, 充分展示其在分子量子态探测及相互作用研究中的应用, 包括电子退相、波包动力学、能量转移、电离动力学、非绝热光解动力学以及结构动力学等研究领域所取得的成果; 最后对以上技术和方法的发展前景以及进一步的研究工作和方向进行了展望.

2 质谱和光电子影像

2.1 飞秒抽运-探测技术

自20世纪70年代以来,超短激光脉冲技术的迅速发展,使得人们可以在飞秒时间尺度内实时观测、跟踪与控制分子中化学键的生成和断裂过程.飞秒超短激光脉冲技术与抽运-探测技术结合起来,可以实现飞秒量级的时间分辨,使人们可以实时观测化学键的生成与断裂、能量或电荷在分子体系内部的转移等超快过程.

飞秒抽运-探测技术的主要思想是通过改变光脉冲之间的光程来获得光脉冲在时间上的延迟.飞秒抽运-探测技术主要运用两束超短飞秒激光脉冲,其中一束作为抽运光将分子从电子基态激发到电子激发态.处于该激发态的分子是不稳定的,可能会发生电子态内的振动弛豫或不同电子态之间的内转换、系间交叉等,从而诱导解离、异构化等多种非绝热过程.通常,这些非绝热过程都是发生在飞秒或皮秒的时间尺度内.为了能实时跟踪观测这些非绝热过程,使用另一束经过一定时间延迟 Δt 的飞秒激光作为探测光将处于电子激发态的分子电离.飞秒或皮秒量级的延迟时间可以通过精密调节抽运激光脉冲与探测激光脉冲的光程差来实现,如图1所示.随着精密位移平台技术的发展,目前可以非常容易地实现微米量级的位移扫描精度($1\text{ }\mu\text{m}$ 的光程差相当于延迟时间 3.3 fs).通常在位移平台上安装一个回射器,获得延迟时间为 $\Delta t = 2\Delta x/c$,其中 c 为光速, $2\Delta x$ 为光程差.扫描延迟时间 Δt ,实现对分子电子激发态的布居数和相位进行实时监测.

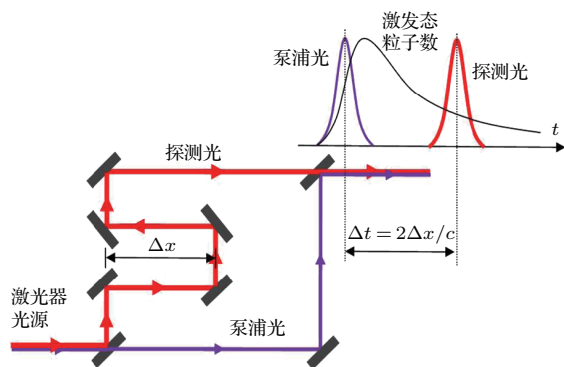


图1 抽运-探测技术示意图

Fig. 1. Scheme of pump-probe technique.

2.2 飞行时间质谱

飞行时间质谱(time of flight mass spectra, TOF-MS)的工作原理比较简单,主要用来探测和分辨样品分子在不同条件下所产生的不同离子.激光与分子相互作用产生的各种离子在外电场作用下被加速,由于离子荷质比 q/m 不同导致其在电场作用下获得的速度不同,经无场自由飞行后,速度不同的各种离子到达离子探测器的时间也不同.通常情况下,离子电荷数 $q = 1$,因此从飞行时间上可分辨出不同质量的离子.

飞行时间质谱仪的电离区存在一套电极板,在极板上加正电压在极板间形成一定的电场强度 E .各种离子在该电场中被加速并获得一定动能,

$$E = \frac{1}{2}mv^2. \quad (1)$$

当离子离开电离区后,以一定速度 v 进入无场飞行区,

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}}. \quad (2)$$

那么,这些离子经过无场区自由飞行距离 L 所需的时间为

$$t = \frac{L}{v} = L\sqrt{\frac{m}{2E}}. \quad (3)$$

离子到达的时间与 m 成正比,即质量小的离子先到达探测器.飞行时间质谱仪就是基于此原理,利用处于电场作用下的不同质量的离子通过飞行区到达探测器的时间的差异而对不同离子实现区分和探测,由此获得的离子信号强度随飞行时间的分布就是质谱.

与飞秒抽运-探测技术相结合形成的飞秒时间分辨质谱技术,可以测量不同延迟时间下的飞行时间质谱,反映分子激发态的时间演化特性,在分子电子激发态非绝热动力学研究中发挥着重要的作用.其应用主要表现在以下几个方面:测量分子电子激发态寿命,实时跟踪探测非绝热耦合过程,对解离过程及产物进行实时检测等.

2.3 光电子影像技术

20世纪80年代后期发展起来的影像技术^[43],是将三维的光散射过程投影到二维平面进行成像,再通过数学变换方法,重构其三维空间强度分布,实现用二维影像反映三维空间的分子反应动力学信息.线偏振激光与分子束作用将分子电离后形

成光离子与光电子,产生的离子/电子牛顿球沿激光偏振方向呈三维分布.离子/电子牛顿球在电场作用下被加速,之后经过一段无场自由飞行区投影到二维位置敏感探测器上,随后用CCD相机进行拍照,获得离子/电子的二维影像.由于离子/电子牛顿球的三维空间分布沿激光偏振方向是柱对称的,所以可以通过数学处理方法,重构其三维空间的强度分布.在重构的三维分布中,对每一速率进行角度积分,可得到速率分布 $P(v)$;对每一个角度进行速率积分,可得到角度分布 $P(\theta)$,因此,影像技术不仅可以获得动能分布的信息,同时还可得到反映角度分布的各向异性参数.根据探测粒子的不同,影像技术分为光电子影像技术与光离子影像技术.

早期的离子影像系统中主要是采用两片平行的电极板,其中一块为栅网,由于离子源有一定的空间分布,导致具有相同速度的离子在平行电场的作用下在探测器上形成一定面积的速度分布,造成离子图像的模糊.因此,早期的离子影像的速度分辨率较低.1997年,Eppink和Parker^[44]对传统的离子加速电极板做出重大改进,用Wiley-McLaren的离子透镜系统代替了传统的二级电极,用中间开圆孔的极板代替了栅网.通过设计合适的离子透镜系统,可以使离子源空间分布中处在不同位置而具有相同速度的离子聚焦在探测器表面的同一点上,不仅大大提高了影像的分辨率,而且还提高了离子通过率.这种改进后的影像技术被称为速度影像(velocity-map imaging)技术,如图2所示,目前被广泛地应用于分子反应动力学的研究.离子透镜不但可以聚焦离子,同样可以聚焦电子.用离子速度影像方法来测量光电子的三维空间分布的技术被称为光电子影像技术.如果将光电子影像技术与

光离子影像结合起来,就形成所谓的光电子-光离子符合影像技术(photoelectron photoion coincidence imaging).随着各种先进的电子仪器设备及实验技术的发展,2001年出现了最新形式的影像技术,即切片影像技术(slice imaging).切片影像技术可以直接得到离子牛顿球的三维分布信息,而不需要进行数学变换.这种方法已经普遍采用,不存在技术上的问题,但价格昂贵,并且由于电子速度太快,切片影像技术只能局限于应用到离子的速度影像,对于电子速度影像尚无法实现.目前,常用的光电子影像装置大多都类似于Eppink和Parker改进后的装置.

3 激发态超快内转换和系间交叉过程

光与分子的相互作用是一种典型的基元反应,分子吸收光能量被激发到激发态后,由于激发态不稳定,会发生一系列激发态失活的动力学过程,包括辐射和无辐射过程^[45,46].辐射过程包括发射荧光和磷光.电子态势能面之间的耦合会通过锥形交叉而发生无辐射衰减的过程,主要包括内转换(IC)和系间交叉(ISC)等^[47,48].内转换是相同多重度的能态之间的一种无辐射跃迁,时间尺度约为 10^{-14} — 10^{-12} s.系间交叉是不同多重度的能态之间的一种无辐射跃迁,跃迁过程中一个电子的自旋发生反转,此过程相对较慢,时间尺度约为 10^{-12} — 10^{-6} s.非绝热效应在两个势能面的锥形交叉处表现得十分显著,在锥形交叉区,两个电子态的能量相差极小,使得非绝热耦合大大增强.尽管传统的技术如荧光寿命、量子产率测量提供了关于非绝热过程的许多有用的信息,但是非稳态的实时观测对于理解其中的复杂动力学过程有着更重要的意义.

在过去的几十年里,苯和苯的衍生物受到了科学家们的广泛关注和研究.相对于苯分子,多甲基取代的苯分子衍生物的对称性会降低,导致了振动态密度增加和对称禁戒相互作用变弱^[49],因而具有更高的非绝热耦合效率.我们利用飞秒时间分辨的光电子影像技术和飞行时间质谱技术研究1,2,4-三甲苯的电子激发态 S_2 态的动力学过程.如图3,测量母体离子信号随抽运-探测延迟时间的变化,拟合得到两个指数衰减组分,分别为72 fs和16.4 ps^[50].较快的衰减组分归属为初始布居的 S_2 态到 S_1 态的超快内转换过程,而慢的组分归属为

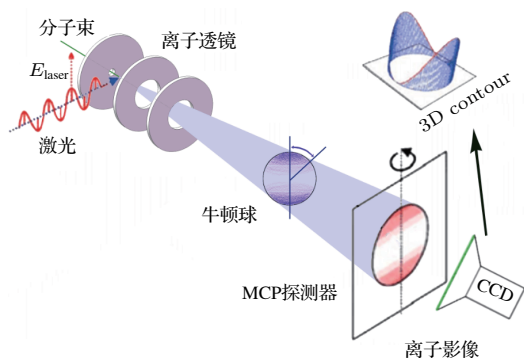


图2 离子速度影像原理示意图

Fig. 2. Principle of ion velocity imaging.

间接布居的 S_1 态的寿命, 这个衰减时间对应的是 S_1 态内转换到基态或者系间交叉到三重态的动力学过程. 与苯、甲苯、二甲苯的结果相比^[51,52], 发现甲基的取代使 S_2 态的衰减寿命稍稍变长了, 这是由于甲基取代使1, 2, 4-三甲苯的惯性变大, 使得核的运动变得更缓慢导致的. 利用时间分辨的质谱技术我们实时观察到了 S_2 到 S_1 的超快内转换过程, 且获得了多甲基取代对无辐射跃迁所带来的影响.

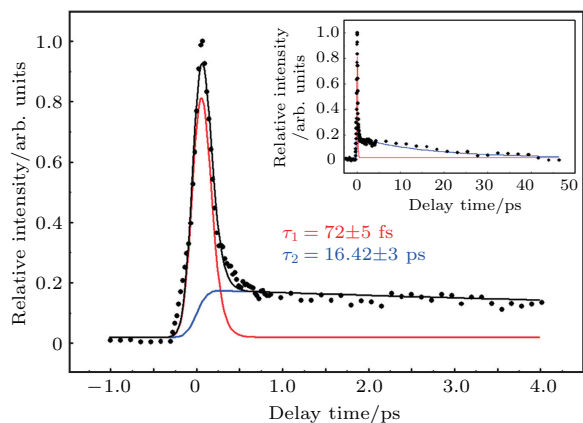


图3 1, 2, 4-三甲苯分子的母体离子信号随抽运-探测时间的变化曲线^[50]

Fig. 3. Time-dependent total ion signals for 1, 2, 4-trimethylbenzene excited with 400 nm and ionized with 800 nm. The filled black circles represent the experimental data, and the solid lines are the fitting results^[50].

事实上, 对于甲基取代的苯系衍生物, 分子如果被布居至高于其电子激发态带源 3000 cm^{-1} 以上, 激发态寿命表现出快速的衰减. 苯分子第一电子激发态的低振动能级寿命测量为60—120 ns^[53–55]. 而当振动能量高于 3000 cm^{-1} 时, 失活速度增长三个数量级^[56–58]. 有趣的是, 邻二甲苯 S_1 态低振动态与高振动态的寿命差别也会达到三个数量级^[59]. 测得由 S_2 态内转换到 S_1 态的高振动能级布居的寿命 $\sim 9.85\text{ ps}$, 测得 S_1 态低振动能级布居的寿命 $\sim 12.7\text{ ns}$. 邻二甲苯被激发到振动能高达 1.58 eV 的 S_1 态的高振动能级, 能量高于 S_1 和 S_0 态势能面锥形交叉点, 从而使得其 S_1 态寿命从纳秒量级降至皮秒量级, 如图4. 相同电子激发态的不同振动能级寿命的差别, 是由于它们具有不同的无辐射光物理过程. S_1 态高振动能级向 S_0 态转移是个快速无辐射跃迁过程, 该过程是由于这两个电子态势能面锥形交叉引起的快速内转换过程. 而 S_1 态的低振动能级寿命达到纳秒量级, 反映了 S_1

态向 T 态的较慢无辐射跃迁过程, 该过程是旋轨耦合引起的系间交叉过程.

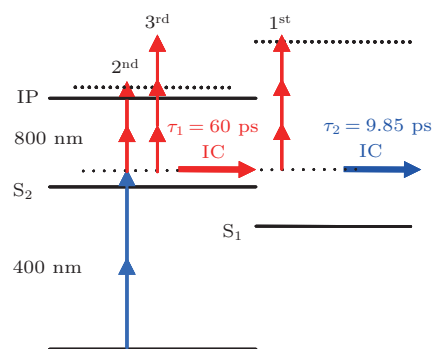


图4 邻二甲苯电子基态、电子激发态、离子态能级电离跃迁图示 1st, 2nd和3rd分别对应于第一、第二和第三电子带^[59]

Fig. 4. Energy excitation scheme of the ground, excited and ionic states of *o*-xylene. Here, 1st, 2nd and 3rd are corresponding to the first, second and third bands^[59].

卤代苯, $C_6H_nX_{6-n}$ ($X = F, Cl, Br, I$), 是研究分子超快无辐射跃迁过程的合适的模型体系. 近年来, 卤代苯的光解动力学利用平动能谱^[60–65]、飞秒时间分辨质谱^[66–68], 和*ab initio*量化计算等^[69–74]得到了广泛研究. 我们利用飞秒时间分辨光电影像技术探测了邻溴氟苯激发态动力学过程^[75]. 通过测量, 确定了邻溴氟苯分子在 267 nm 光子的激发下发生光解. 图5是不同抽运-探测延迟时间下的光电子影像. 影像中存在五个能量环, 内外环分别对应低能和高能光电子. 光电子动能环对应的衰变时间表明光电子能量环源于两个不同的电子态. 理论计算表明 $T_2 \leftarrow S_1$ 跃迁允许, 而 $T_2 \leftarrow S_0$ 单光子跃迁是禁阻的. T_2 态可以通过系间交叉被间接布居. 光电子影像结果表明较低能量环具有类似的寿命, 是经 T_2 态电离, 最终产生的

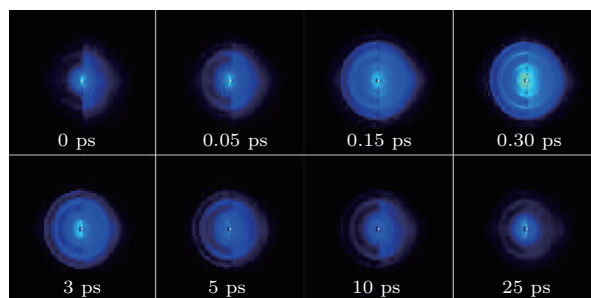


图5 不同抽运-探测延迟时间的邻溴氟苯光电子影像^[75]

Fig. 5. Time-resolved photoelectron images of *o*-bromofluorobenzene^[75].

低动能光电子. 低动能环的平均寿命为 27 ps, 归属为 T_2 态的寿命. 同时势能曲线表明 T_2 态具有小势垒, 核波包会隧穿通过小势垒引起解离. 高动能环来源于 S_1 态的电离, 测得平均寿命为 38 ps. 通过飞秒光电子影像可知, 光激发后邻溴氟苯分子经历的慢速衰减通道对应于 S_1 态经由排斥性 T_1 态的预解离, 而快速衰减通道对应于从三重态 T_2 的隧穿解离.

转动波包相干也是分子中非常有趣的现象. 相干激发一系列转动态, 形成转动波包, 在与分子的转动周期有关的时间点呈现增强减弱的相干现象 [76–80]. Suzuki 等 [80,81] 在吡嗪和 NO 分子中观察到了的转动波包相干现象. 我们用 267 nm 激光激发对溴氟苯分子, 利用光电子影像观察其激发态波包随时间演化的动力学信息 [82]. 与邻溴氟苯类似, T_1 态通过系间交叉被间接布居. 光电子影像优势在于光电子角分布变化的探测. 如图 6 所示, 不同能量峰的各向异性参数区别较大, 表明四个峰来自不同的里德伯态. 多光子电离会受到这些里德伯态共振增强的影响, 产生了尖锐分立的光电子

能量分布和差异较大的角度分布. 分子会以 $t = n/2B'$ 为周期取向恢复 [62], 对溴氟苯为长对称陀螺分子, 转动恢复时间要大于 80 ps. 抽运脉冲在 S_1 态形成转动相干波包, 相干波包通过系间交叉转移到 T_1 态. 之后, 探测脉冲将相干波包转移到里德伯态的转动能级. 通过飞秒光电子影像获得的角分布能够清晰地反映转动相干波包在电子激发态 S_1 和 T_1 上的变化. 在目前的实验条件下, 因为里德伯态与 S_1/T_1 之间以及里德伯态与离子态之间的跃迁形成于一个飞秒脉冲时间之内, 所以在里德伯态没有转动波包的时间演化.

4 多原子分子的激发态波包动力学

飞秒激光脉冲具有较宽的线宽, 可以制备一组量子叠加态, 即波包. 根据量子叠加态的类型, 多原子分子中的波包大致可以分为电子态波包、振动波包、转动波包等. 波包的演化决定了分子激发态的光物理和光化学过程, 反映了分子激发态的非绝热动力学. 因此, 利用飞秒激光脉冲的超短时间分辨率可以实现对所制备的波包进行跟踪、探测和控制, 这些都一直是分子反应动力学的研究热点 [18,83]. 尽管人们已经从理论上预测 [78,84–87] 或从实验上观测到了波包的一些基本性质与现象 [78,80,88–99], 但是要将这些原理与方法应用到多原子分子的研究尚有一定的困难. 基于此, 我们结合飞秒激光和光电子探测系统, 在多原子分子激发态波包动力学方面开展了大量研究工作, 下面举例阐述我们在这方面的研究进展.

二硫化碳分子存在两组能量上非常接近的 4d 与 6s 里德伯态, 这两组里德伯态又包含各自的自旋分裂态, 即 CS_2 4d[3/2] 与 CS_2 4d[1/2], CS_2 6s[3/2] 与 CS_2 6s[1/2]. 其中 CS_2 4d[3/2] 与 CS_2 6s[1/2] 的能量间隔最大, 为 440 cm^{-1} . 实验中利用双光子 267 nm (线宽约为 490 cm^{-1}) 同时激发二硫化碳 4d 与 6s 这两组包含自旋分裂的里德伯态, 制备里德伯电子波包, 该波包由 CS_2 4d[3/2], CS_2 4d[1/2], CS_2 6s[3/2] 与 CS_2 6s[1/2] 四组分构成. 每个自旋分裂态在单光子 800 nm 电离时关联其对应自旋分裂态的基态母体离子 $CS_2^+ X$, 即存在四个电离通道: CS_2 4d[1/2] $\rightarrow CS_2^+ X$ [1/2], CS_2 4d[3/2] $\rightarrow CS_2^+ X$ [3/2], CS_2 6s[1/2] $\rightarrow CS_2^+ X$ [1/2] 与 CS_2 6s[3/2] $\rightarrow CS_2^+ X$ [3/2]. 由于各个电离通道会产生特定动能大小的光电子, 因此在光电子能谱上根据这些光电子动能特征峰的位置即可区分不同的电

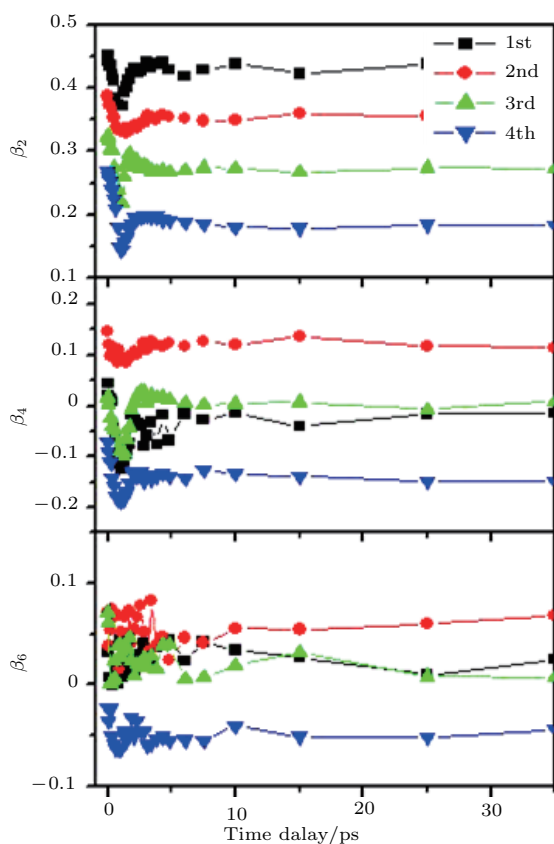


图 6 光电子影像四个环的各向异性参数随抽运-探测延迟时间的变化 [82]

Fig. 6. Anisotropy parameters of the four rings as a function of pump-probe time delay [82].

离通道. 不同光电子动能特征峰之间的相对强度的变化反映了各个自旋分裂态之间的布居数转移过程, 进一步反映了里德伯波包组分的相互演化过程. 该波包的寿命为 830 fs^[100]. 如图 7(a) 所示, 通过光电子能谱中的低能光电子峰中四个特征动能组分的位置 (竖直白色点化线所示) 和强度的含时

变化, 观测到了构成里德伯波包的四个自旋分裂态组分的相互演化过程. 此外, 如图 7(b) 所示, 通过低能光电子峰对应的光电子角分布的含时演化特征, 进一步确认参与电离的分子轨道类型, 说明里德伯波包的初始组分主要为 4d 态, 随着延迟时间的增大, 6s 态组分特征逐渐体现出来.

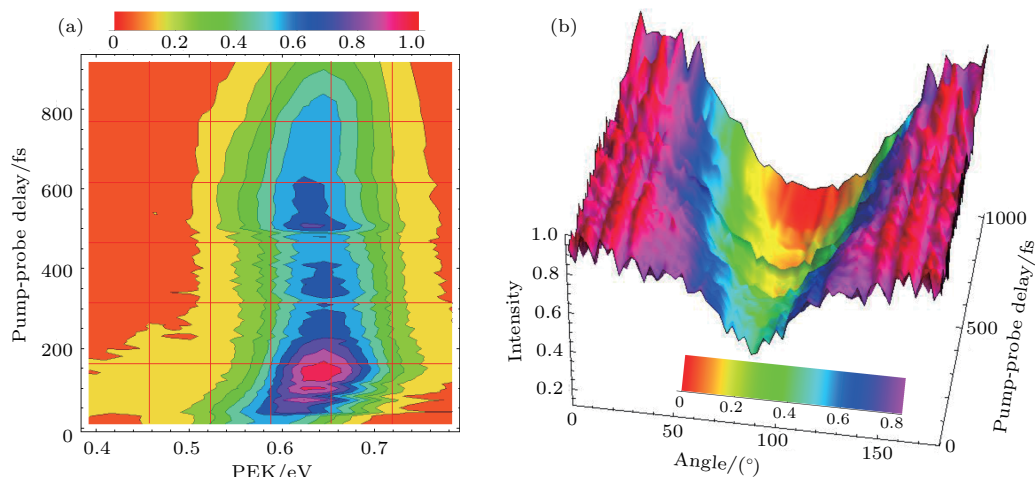


图 7 二硫化碳分子的时间分辨的 (a) 光电子能谱和 (b) 光电子角度分布^[100]

Fig. 7. Time-resolved (a) photoelectron kinetic energy distributions and (b) photoelectron angular distributions of carbon disulfide^[100].

通常, 多原子分子的振动能级间隔约在数十至数百个波数范围, 因此当飞秒抽运激光的线宽可以包含多个跃迁频率并且可以覆盖到分子振动能级间隔时, 分子将被激发到由这些振动态组成的相干叠加态, 称为分子的振动波包, 它会随时间发生演化. 对其探测可以得到强度随时间呈指数衰减并伴有阻尼振荡的信号. 这种现象被称为量子拍频, 该拍频频率与相干叠加的振荡态能级间隔相关, 可以反映分子振动态的演化过程和动力学信息. 以嘧啶分子为例^[101], 利用带宽 205 cm^{-1} 、中心波长 315.3 nm 的激光激发嘧啶分子, 该激光可以有效覆盖 $6a^1/6b^2$ 费米共振对, 由此制备了第一电子激发态上的振动相干叠加态, 产生一个振动波包. 通过 398.5 nm 的探测光电离该振动波包, 利用飞秒时间分辨质谱可以观测到量子拍频, 如图 8(a) 和图 8(b) 所示, 通过对拍频信号进行傅里叶变换可以获得 $6a^1$ 与 $6b^2$ 振动态的能量间隔为 56 cm^{-1} . 进一步利用时间分辨光电子影像, 获得时间分辨光电子能谱, 如图 8(c) 所示, 呈现出明显且规则的振荡特征. 分析四个光电子峰强度随时间的变化 (图 8(d)) 并对其进行傅里叶变换得到相应的频谱

(图 8(e)), 可以看到, 都有 56 cm^{-1} 这一频率峰, 它对应着 S_1 态费米共振对 $6a^1/6b^2$ 的能级分裂值, 与时间分辨质谱符合得很好. 另外, 虽然这四个光电子峰随时间的振荡频率十分符合, 但第一/第二和第三/第四峰的相位相差了 180° . 几个光电子峰此起彼伏地振荡, 说明振动波包在初始布居的明态和暗态之间来回运动.

激光准直是指利用中等强度的激光脉冲使中性分子沿着激光的偏振方向排布. 当激光的脉冲宽度远大于分子转动周期时, 称为分子的绝热准直. 当激光的脉冲宽度小于分子的转动周期时, 称为分子的非绝热准直. 在过去几十年, 激光准直在超快光学^[102]、X 射线吸收和衍射^[103,104]、超快影像^[105,106]、高次谐波产生^[107,108]、分子动力学^[109,110] 以及溶液化学等^[111] 领域得到广泛应用. 以往大多数研究主要是集中在利用线偏振激光作用于线性的刚性分子, 近些年人们开始把激光准直推广到非对称陀螺分子^[112,113]、溶剂分子^[114]、表面吸附分子^[115]、复杂体系 (例如小的蛋白质分子和分子组装) 等^[116] 领域. 然而, 分子激发态的非绝热准直的研究相对较少, 尤其是低对称性的非对称

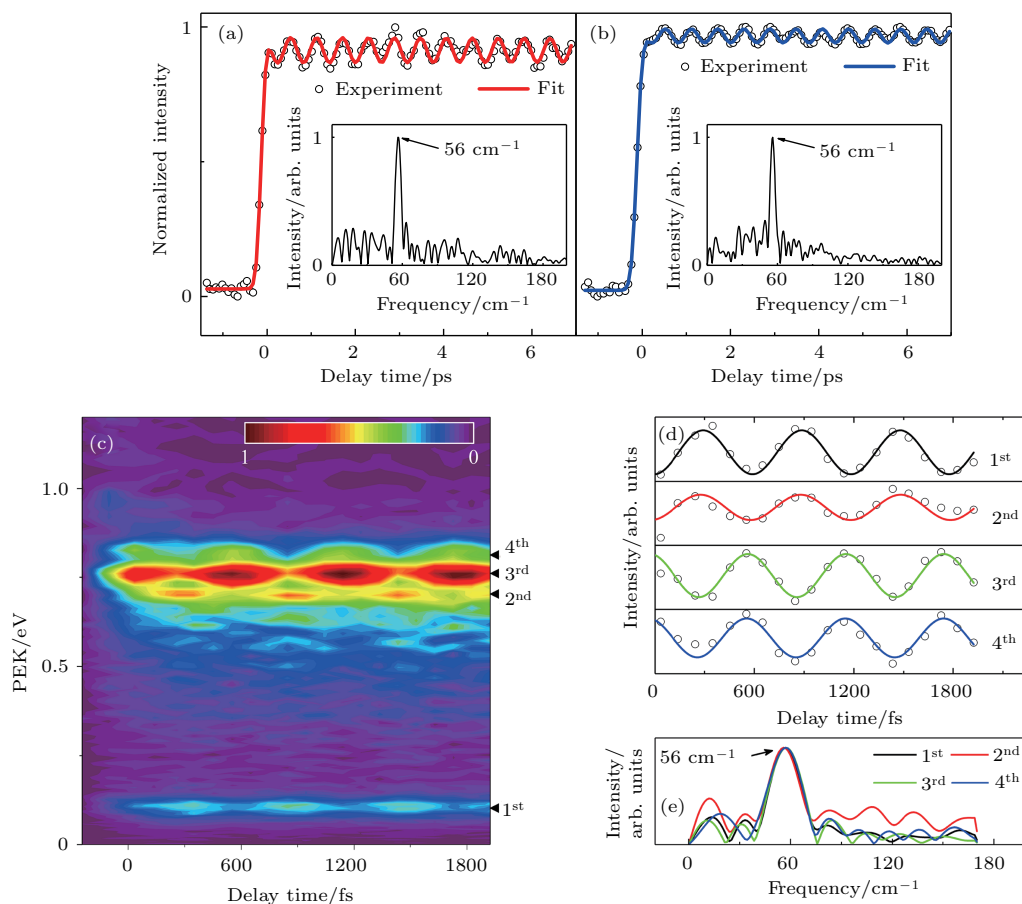


图8 嘧啶分子在315.3 nm抽运、398.5 nm探测下观察到的量子拍频信号^[101] (a) 时间分辨的母体离子信号; (b) 时间分辨的总光电子信号; (c) 时间分辨光电子能谱; (d) 四个光电子峰信号强度随时间延迟的变化; (e) 傅里叶变换得到的频率谱
Fig. 8. The quantum beats signals for pyrimidine following excitation at 315.3 nm and ionization with 398.5 nm^[101]. Time-resolved signal of parent ion (a) the total photoelectron signal (b), time-resolved photoelectron kinetic energy distribution (c), time-dependent photoelectron intensities of four peaks as a function of the delay time (d) and the corresponding fast Fourier transform for the transients (e).

陀螺分子。邻二氯苯是一个典型的非对称陀螺分子, 利用267 nm的飞秒激光将邻二氯苯抽运到 S_1 态, 然后用800 nm的飞秒激光通过电离处于 S_1 态的邻二氯苯分子从而获得 S_1 态的动力学信息。图9(a)所示为抽运光(267 nm)和探测光(800 nm)重合获得的光电子影像^[117], 三个可分辨的圆环分别对应的光电子动能为0.15, 0.65, 0.96 eV。可以从不同延迟时间下的光电子影像得到每个光电子能带的光电子角度分布, 可以利用光电子角度分布对分子空间排布非常敏感的特性来探测转动波包的演化。图9(b)为在邻二氯苯第一激发态 S_1 的转动波包恢复296 ps附近光电子角度分布随时间的改变, 可以清晰地看到在296 ps处, 光电子角度分布在 $\theta = 90^\circ$ 有明显的增强, 即转动波包在296 ps时发生了恢复, 反映了 S_1 激发态的分子轴可以被准直, 且随时间演化会发生转动波包的恢复^[117]。

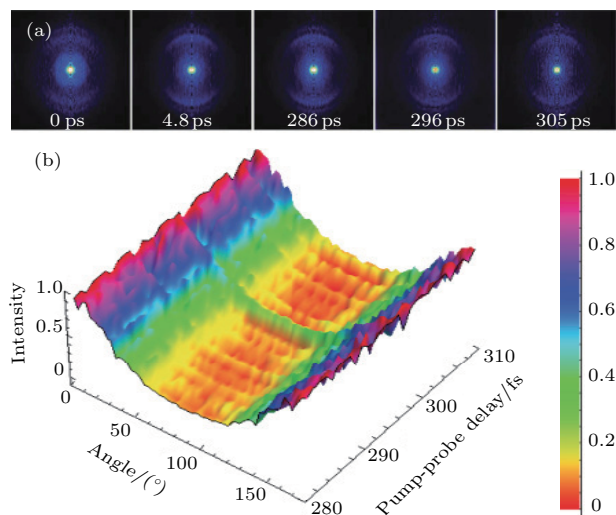


图9 邻二氯苯分子的时间分辨的光电子影像(a)和光电子角度分布(b)^[117]

Fig. 9. Time-resolved (a) photoelectron images and (b) photoelectron angular distributions of *o*-dichlorobenzene^[117].

5 多原子分子内的能量转移过程研究

分子内振动能的重新分配 (IVR), 也通常称为振动弛豫, 可以分为两种类型, 一种是限制型 (restricted), 另一种是耗散型 (dissipative). 限制型振动弛豫是发生在两个振动零级态上, 能量传递是可逆的, 呈现量子拍频特征. 耗散型振动弛豫是一种不可逆的能量流动过程, 从初始能态向多个具有相同能量能态间的传递过程. 费米共振, 作为一种最简单的能量传递模型, 通常发生在同一个电子态内属于不同的两个振动模的两个振动能级之间. 费米共振只涉及两个振动能级 (即明态与暗态) 之间

的能量传递过程, 而分子 IVR 涉及一个明态与多个暗态之间的能量分配过程. 因此, 费米共振是一种最简单的 IVR 过程. 在光化学反应中, 深入研究与理解费米共振是进一步研究更为复杂的多原子分子中振动能的重新分配的基础, 有助于理解与设计特殊的光化学过程. 以对二氟苯分子为例^[118], 利用单光子 266.7 nm 同时激发对二氟苯 S_1 态的费米共振态 $5^1 \cdots 6^2$ 与 6^1 态, 在一定的抽运-探测延迟时间下, 利用 800 nm 进行多光子电离探测, 测量到费米共振态 $5^1 \cdots 6^2$ 与 6^1 态的平均寿命为 1365 ps. 如图 10 (a) 所示, 通过光电子能谱上 5^1 与 6^2 费米共振态的光电子峰的强度的含时变化, 观测到了振动能在两个费米共振态 5^1 与 6^2 之间发生周期性转移

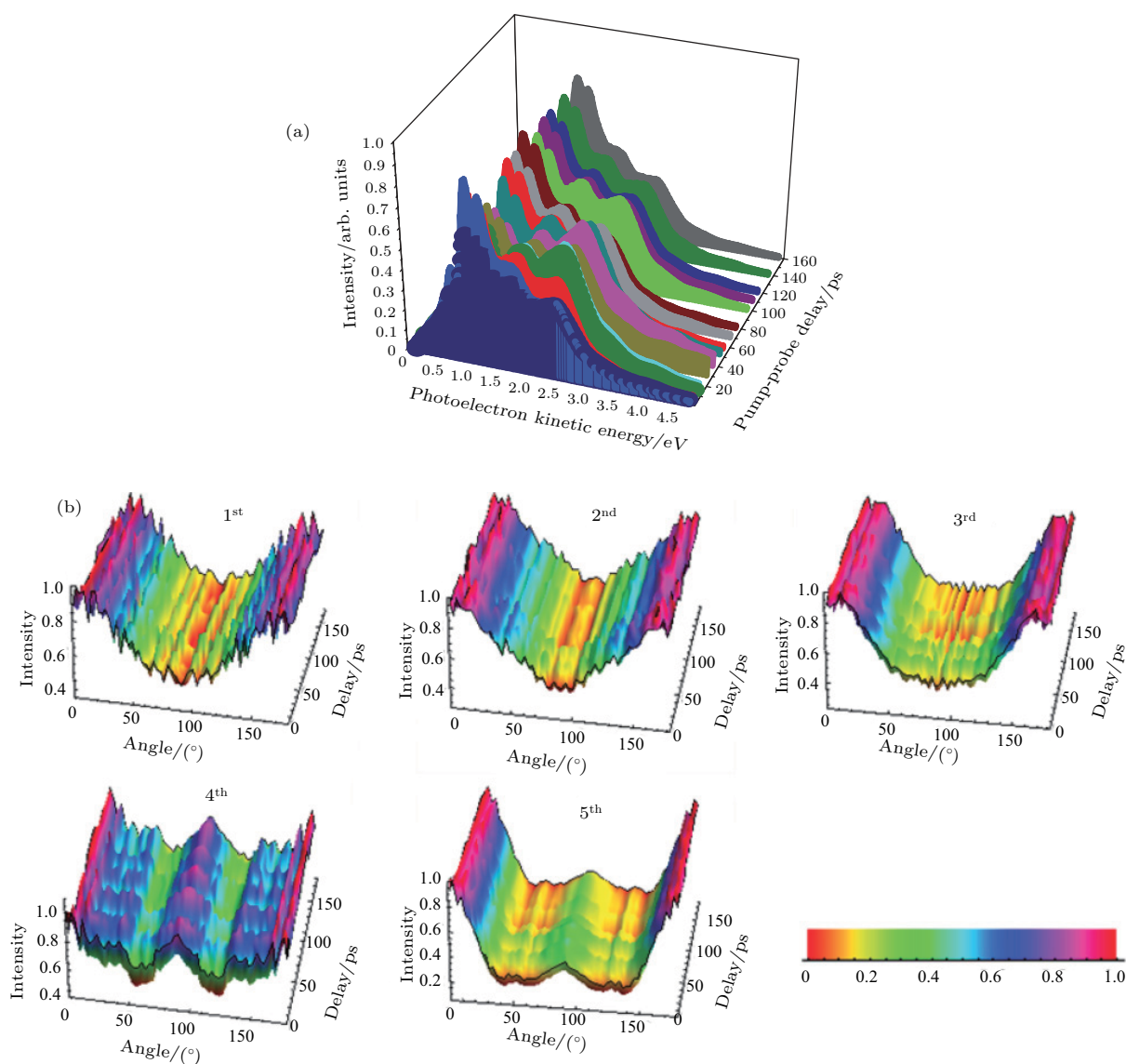


图 10 对二氟苯分子的时间分辨的 (a) 光电子能谱和 (b) 光电子角度分布^[118]

Fig. 10. Time-resolved (a) photoelectron kinetic energy distributions and (b) photoelectron angular distributions of *p*-difluorobenzene^[118].

的过程, 并且估测到该振动能转移的周期小于 20 ps, 这与根据两个费米共振态能级间隔所计算的 13.3 ps 的周期很接近. 此外, 如图 10(b) 所示, 费米共振态 5^1 与 6^2 的光电子角分布随着延迟时间出现周期性的增强与减弱的变化, 进一步反映了费米共振态 5^1 与 6^2 之间的能量转移过程.

分子振动能不仅可以在分子内不同振动模之间进行分配, 而且也可以在不同电子态之间进行转移. 以环戊酮分子为例^[119], 利用单光子 267 nm 可以激发环戊酮分子第一电子激发态 (S_1), 使得 S_1 态获得 0.9 eV 的高振动能, 该振动能可以使环戊酮分子打开多个反应通道来进行能量转移. 其中, 最主要的两个通道是通过 S_1 态向 S_0 态的内转换和 S_1

态向 T_1 态的系间交叉过程. 通过 800 nm 飞秒激光进行多光子电离探测, 测量到 S_1 态发生内转换和系间交叉的时间分别为 80 fs 和 3.14 ps. 如图 11 所示, 时间分辨的光电子能谱直观地给出了环戊酮分子 S_1 态向 S_0 态的内转换和 S_1 态向 T_1 态的系间交叉过程. 其中能量为 1.00, 1.34, 2.83 eV 的光电子组分峰来自 S_1 态向 S_0 态的内转换过程, 而 0.66 eV 的光电子组分峰来自于 S_1 态向 T_1 态的系间交叉过程. 结合量化计算, 进一步发现环戊酮分子在 S_1 态、基态和离子基态的 C=O 基团具有不同的分子构型, 表明环戊酮分子在 S_1 态能量转移过程中伴随有分子结构的改变.

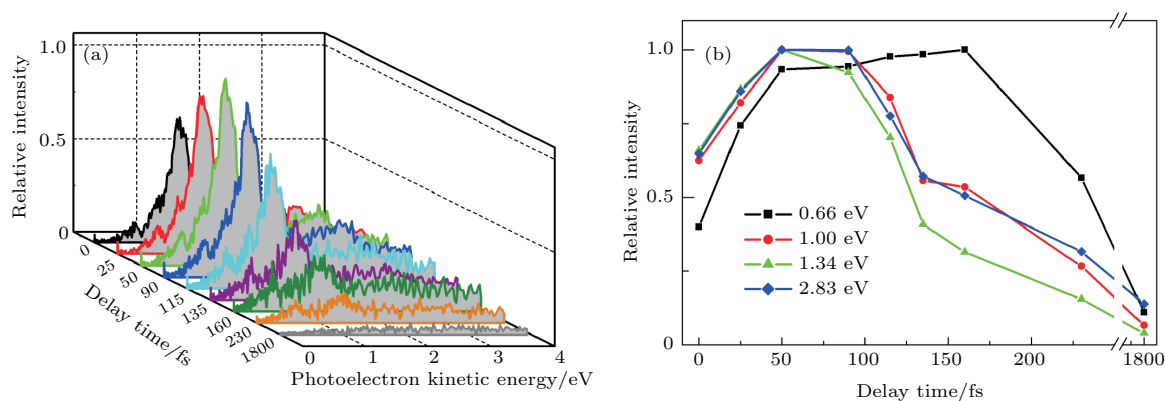


图 11 环戊酮分子的时间分辨的光电子能谱 (a) 和光电子能谱组分峰强度的衰减曲线 (b)^[119]

Fig. 11. Time-resolved (a) photoelectron kinetic energy distributions and (b) the relative photoelectron intensity traces as a function of time of cyclopentanone^[119].

6 超快光解动力学

光解反应是指分子吸收光子后发生的解离反应, 是最重要、最基本的光化学过程之一. 根据分子在光解过程中所涉及的势能面的形状和相互作用关系, 光解反应可分为直接解离和间接解离. 直接解离是指分子只在一个排斥态上发生解离的过程, 时间尺度在飞秒量级. 而预解离是指分子从一个电子态非绝热耦合到另一个排斥态上再发生解离的过程, 由于涉及到 IC, ISC, IVR 等过程, 时间尺度在皮秒和纳秒量级^[120]. 1987 年, Zewail 首次利用飞秒激光抽运-探测激光诱导荧光技术观测了 ICN 的光解离反应. 他们观察到 C—N 键的断裂在 200 fs^[13,121]. 这是人类第一次直接从实验上目睹了化学键的断裂和形成.

卤代烷烃由于在臭氧损耗中的重要角色, 受到大气化学领域的普遍关注. 碘乙烷的紫外吸收谱与

其他的碘代烷烃很相似, 在 260 nm 附近有一个相对较弱的 A 吸收带. A 带对应于电子从 n 轨道跃迁至 C—I 键的反键轨道 σ^* . 该跃迁生成的电子态是沿着 C—I 键的解离态. 碘乙烷另外一个较强的具有结构的 B 吸收带, 中心波长大约在 200 nm 附近. 该吸收带是由于碘原子从 5p 轨道跃迁到更高的 6s 轨道形成的. 绝大多数的气相研究都将重心放在直接解离的 A 带上, 至于 B 带和更高的里德伯态的研究则很少涉及. 我们用 267 nm 的光子后将分子激发到 A 带^[122]. 从母体离子信号随抽运-探测时间延迟信号的变化, 可以得到其对应的时间常数为 57 fs. 这一时间尺度反映了被激发到 A 带的激发态分子的弛豫时间. 同时我们还利用 400 nm 将分子双光子激发至 B 带. 观察到母体离子 $C_2H_5I^+$ 和碎片离子 $C_2H_5^+$, 分别测量两种离子的时间衰变信号, 获得双指数衰减, 它们都包含一个相对快的弛豫组分和一个相对慢的弛豫组分. 如图 12,

通过不同时刻下的光电子能谱可以获得母体离子 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^+$ 具有 50 fs 和 1.42 ps 的衰减组分, 相对慢速的组分反映的是 B 带激发的弛豫过程. 这一时间常数与 CH_3I 很相似^[123], 对应 B 带预解离的时间尺度. 而衰减相对较快的组分反映的是三光子激发到 7de 等更高里德伯态的弛豫过程. 碎片离子 C_2H_5^+ 对应的两个时间常数为 50 fs 和 1.03 ps. C_2H_5^+ 碎片离子信号随抽运-探测时间延迟的变化与母体离子有着相同的趋势, 来自于母体离子 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^+$ 的解离, 相应的生成机制是 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{I}^+ + \text{e}^-$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{I}$. 母体离子和碎片离子寿命存在着细微的差别, 这可能是因为 C_2H_5^+ 离子的生成只和某些特定的振动模式相关, 而 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^+$ 来自于多个振动模式的贡献. 这些现象表明碘乙烷分子被激发到更高的里德伯态以后, 迅速经历能量转移到 B 带, 时间常数大约为 50 fs.

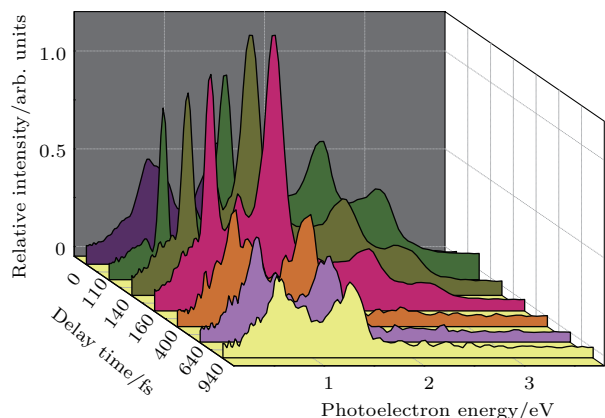


图 12 碘乙烷在 400 nm 抽运光和 800 nm 探测光作用下不同时间延迟下的光电子能谱分布^[122]

Fig. 12. The photoelectron energy distributions at different pump-probe delays with 400 nm pump and 800 nm probe of ethyl iodide^[122].

和碘代非环烷烃相比, 对碘代环烷烃的研究要少得多. 碘代环烷烃有两种构象异构体——轴向式和赤道式. 赤道式结构相对稳定. 我们用 266 nm 激光激发碘代环己烷赤道式异构体分子到 A 带, A 带的光解是个快速直接解离的过程, 需要经过 $4A'$ 和 $4A''$ 之间的锥形交叉^[124]. 从 $4A''$ 演化到基态碘原子解离到对应的解离渐进区的时间约为 180 fs. 而利用 200 nm 激光激发到 C 态, C 态的解离为预解离, 时间为 600 fs, 来自于多重振动模式的贡献. 卤代烷烃或卤代芳香烃由于势能面是多维的, 所涉及的激发态之间的超快内转换和系间交叉过程也

非常复杂, 这些内部过程对分子的光解过程会产生影响, 我们需要更多的实验和理论来进一步研究.

7 分子激发态结构动力学

为了深入探索分子运动, 理解和表征分子中的结构动力学是非常重要的. 光电子动能分布对核结构的敏感性为表征分子激发态结构提供了便利和优势, 通过探测不同构型间的相干核运动, 可以获得分子激发态结构动力学信息.

以 2, 4-二氟苯酚分子为例^[125], 利用单光子 280.6 nm (线宽约为 250 cm^{-1}) 激发 2, 4-二氟苯酚分子第一电子激发态的带源 $\nu = 0$ 与面外弯曲振动 X^1 态, 制备包含 $\nu = 0$ 与 X_0^1 振动态的振动波包, 利用分子 S_1 态和 D_0 态的最低能量构型具有明显差异这一优势, 通过选择 288.8 nm 的探测波长, 使得只有处于平面构型附近的分子才能被电离, 因此在母体离子的时间衰减曲线中观察到明显的量子拍频信号. 如图 13(a) 所示, 通过对拍频信号进行傅里叶变换可以获得 $\nu = 0$ 与 X_0^1 振动态的能量间隔为 70 cm^{-1} . 改变抽运波长至 279.9 nm (线宽约为 250 cm^{-1}), 同样可以制备包含 2, 4-二氟苯酚分子第一电子激发态的带源 $\nu = 0$ 、面外弯曲振动 X_0^1 与 $10b_0^2$ 振动态的振动波包, 如图 13(b) 所示, 可以获得 $\nu = 0$ 与 X_0^1 , X_0^1 与 $10b_0^2$ 振动态的能量间隔分别为 70 cm^{-1} 和 89 cm^{-1} . 然而, 当探测光为 400 nm 时, 两个探测光子能量足以使处于平面和非平面构型的分子都被电离, 母体离子的时间衰减曲线中观察不到明显的拍频信号. 此时, 利用时间分辨的光电子影像技术提取出的时间分辨光电子谱如图 14 所示. 在 0.54, 1.05, 1.43, 1.58 和 1.68 eV 处观察到五个尖锐的峰, 分别标为第一, 第二, 第三, 第四和第五峰. 通过提取出这五个光电子峰各自的信号强度随时间延迟的变化曲线并进行相应的傅里叶变换, 可以观察到明显的振荡特征, 振荡包含 70 cm^{-1} 和 90 cm^{-1} 两个频率组分. 其中第一和第二峰对应分子平面构型的电离信号, 第三、第四和第五峰则对应非平面构型的电离信号. 从平面构型和非平面构型电离得到的光电子峰表现出类似的振荡特征, 频率相同, 但是相位相差 180° , 直观地描绘出由于相干核运动引起的能量在分子平面构型和非平面构型之间来回流动的物理图像.

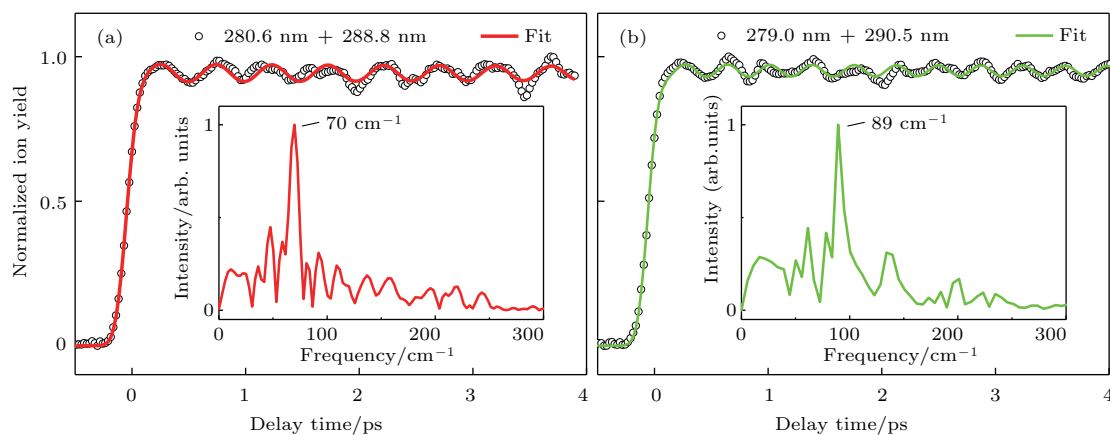


图 13 2, 4-二氟苯酚分子在 280.6 nm (a) 和 279.9 nm (b) 飞秒抽运波长下的量子拍频信号 [125]

Fig. 13. The quantum beats signals for 2, 4-difluorophenol at the selected pump wavelengths (a) 280.6 nm and (b) 279.9 nm [125].

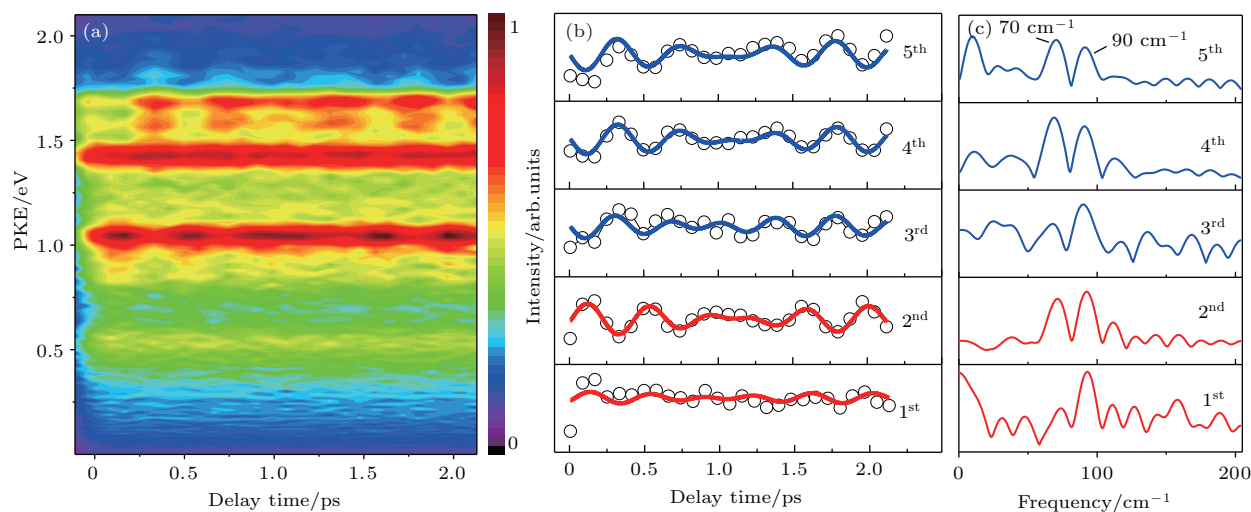


图 14 2, 4-二氟苯酚分子在 279.9 nm 抽运、400 nm 探测下的时间分辨光电子谱 (a) 和不同光电子峰信号强度随时间延迟的变化 (b) 及相应的傅里叶变换频谱 (c) [125]

Fig. 14. The time-resolved photoelectron spectra (a) and time-dependent photoelectron intensities of five peaks as a function of the delay time (b) and the corresponding fast Fourier transform for the time-dependent photoelectron intensities of the five peaks (c) [125].

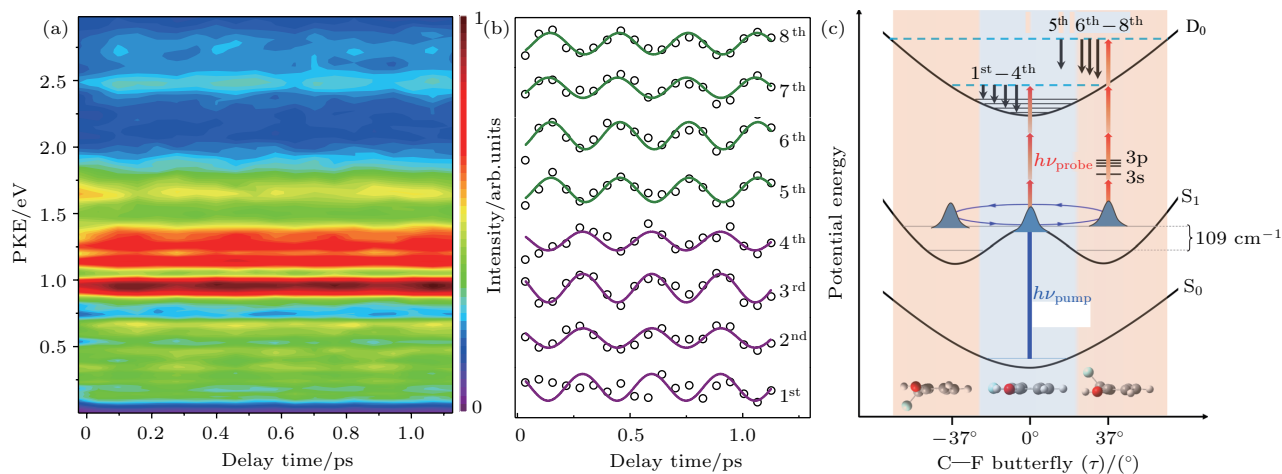


图 15 邻氟苯酚分子在 271.3 nm 抽运、802 nm 探测条件下的时间分辨光电子谱 (a) 和不同光电子峰信号强度随时间延迟的变化 (b) 及 C—F 蝴蝶振动过程中的电离机理 (c) [126]

Fig. 15. The time-resolved photoelectron spectra (a) and time-dependent photoelectron intensities of five peaks as a function of the delay time (b) and ionization mechanism involving C—F butterfly (c) [126].

另外,我们还利用飞秒时间分辨质谱和光电子影像技术直接观察到了邻氟苯酚被激发到 S_1 态后所发生的蝴蝶振动过程^[126]. 抽运光同时激发了 S_1 态带源和平面外的蝴蝶振动模 τ ,导致制备的相干振动波包在平面构型与非平面构型之间来回运动. 利用波包在不同构型下电离效率的差异,可以通过时间分辨光电子谱峰信号强度变化实时追踪波包的演化过程,表现为量子拍频调制信号,如图15(a)和图15(b)所示. 此外,从平面与非平面构型电离得到的光电子峰都表现出明显的拍频特征,相位相差 180° ,描绘出一幅清晰的激发态分子蝴蝶振动的动态物理图像. 分子的电离机理及结构动力学如图15(c)所示,平面外蝴蝶运动的相干激发使得分子构型发生周期性变化. 处于平面构型的分子直接电离,但是在非平面构型分子的电离过程中会与 $3s$, $3p$ 里德伯态发生偶然共振,使得其电离效率显著地增强.

8 结论与展望

本文对时间分辨飞行时间质谱和时间分辨光电子影像方法在分子量子态探测、量子态相互作用以及反应动力学研究中的应用进行了全面的综述与回顾. 以上方法对量子态演化和相互作用的研究非常有效,可以对分子间或分子内动力学进行更为细致的时间分辨描述,实现对非稳定态(波包)演化的直接探测. 通过光电离波长的适当选择,研究电子或核运动动力学以及电子与核的耦合,包括“暗态”动力学,分辨涉及的所有量子态和不同时间尺度的超快过程. 时间分辨飞行时间质谱和时间分辨光电子影像技术目前已广泛应用于各种光物理和光化学问题的研究.

随着探测技术、飞秒/阿秒激光、非线性光学技术、同步辐射以及自由电子激光加速物理的不断发展,时间分辨技术的研究领域将进一步拓展到分子坐标下的测量、光碎片-光电子标量和矢量相关、极端时间尺度以及内壳层动力学. 例如,将脉冲整形的强激光场与2D和3D时间分辨影像结合,可以探测分子坐标下的动力学行为. 光电子-光碎片符合影像方法的发展,可以进一步进行细致的静态或动态的光致电荷或能量流动研究,这对生物分子气相光物理的基础和应用研究都是很有意义的. 高功率飞秒VUV/XUV光源以及阿秒科学的发展也使得实时探测高激发态、核动力学以及电子相关成为可能. 同时,有关多原子分子无辐射过程分子动力学

的理论研究和新的计算方法的发展将扮演越来越重要的角色. 以上这些研究领域的发展需求对实验技术以及理论研究提出了新的挑战.

参考文献

- [1] Zewail A H 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 5660
- [2] Bixon M, Jortner J 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 715
- [3] Jortner J, Rice S A, Hochstrasser R M 1969 *Adv. Photochem.* **7** 149
- [4] Henry S R, Siebrand W 1973 *Organic Molecular Photo-physics* (Vol. 1) (London: Wiley) p152
- [5] Freed K F 1976 *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases* (Berlin: Springer-Verlag) p23
- [6] Stock G, Domche W 1997 *Adv. Phys. Chem.* **100** 1
- [7] Michl J, Bonacic-Koutecky V 1990 *Electronic Aspects of Organic Photochemistry* (New York: Wiley) p284
- [8] Schoenlein R W, Peteanu L A, Mathies R A, Shank C V 1991 *Science* **254** 412
- [9] Jortner J, Ratner M A 1997 *Molecular Electronics* (Oxford: Blackwell) p5
- [10] Berera R, van Grondelle R, Kennis J T M 2009 *Photo-synth. Res.* **101** 105
- [11] Ruckebusch C, Sliwa M, Pernot P, de Juan A, Tauler R 2012 *J. Photoch. Photobiol. C* **13** 1
- [12] Murti Y, Vijayan C 2014 *Essentials of Nonlinear Optics* (Chapter 5) (Chichester: Wiley & Sons) p77
- [13] Zewail A H 1988 *Science* **242** 1645
- [14] Willberg D M, Breen J J, Gutmann M, Zewail A H 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 7136
- [15] Ashfold M N R, Howe J D 1994 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45** 57
- [16] Urban P L, Chen Y C, Wang Y S 2016 *Time-Resolved Mass Spectrometry: From Concept to Applications* (Chichester: Wiley) p5
- [17] Chen Y C, Urban P L 2013 *TrAC Trends Anal. Chem.* **44** 106
- [18] Suzuki T 2006 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57** 555
- [19] Suzuki T 2012 *Int. Rev. Phys. Chem.* **31** 265
- [20] Pedersen S, Herek J L, Zewail A H 1994 *Science* **266** 1359
- [21] Eland J H D 1984 *Photoelectron Spectroscopy* (London: Butterworth) p134
- [22] Seel M, Domcke W 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 7806
- [23] Seel M, Domcke W 1991 *Chem. Phys.* **151** 59
- [24] Born M, Oppenheimer R 1927 *Ann. Phys.* **389** 457
- [25] Suzuki T, Wang L, Kohguchi H 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 4859
- [26] Wang L, Kohguchi H, Suzuki T 1999 *Faraday Discuss.* **113** 37
- [27] Davies J A, LeClaire J E, Continetti R E, Hayden C C 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 1
- [28] Bragg A E, Verlet J R R, Kammrath A, Cheshnovsky O, Neumark D M 2004 *Science* **306** 669
- [29] Verlet J R R, Bragg A E, Kammrath A, Cheshnovsky O, Neumark D M 2005 *Science* **307** 93

- [30] Dantus M, Janssen M H M, Zewail A H 1991 *Chem. Phys. Lett.* **181** 281
- [31] Bragg A E, Verlet J R R, Kammrath A, Cheshnovsky O, Neumark D M 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 15283
- [32] King S B, Stephansen A B, Yokoi Y, Yandell M A, Kunin A, Takayanagi T, Neumark D M 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 024312
- [33] Li W L, Kunin A, Matthews E, Yoshikawa N, Dessent C E H, Neumark D M 2015 *J. Chem. Phys.* **145** 044319
- [34] Kunin A, Li W L, Neumark D M 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 33226
- [35] Studzinski H, Zhang S, Wang Y, Temps F 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 164314
- [36] Huter O, Sala M, Neumann H, Zhang S, Studzinski H, Egorova D, Temps F 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 014302
- [37] Huter O, Temps F 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 214312
- [38] Noller B, Poisson L, Maksimenka R, Gobert O, Fischer I, Mestdagh J M 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 3041
- [39] Wang B, Liu B, Wang Y, Wang L 2010 *Int. J. Mass Spectrom.* **289** 92
- [40] Yang D, Chen Z, He Z, Wang H, Min Y, Yuan K, Dai D, Wu G, Yang X 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 29146
- [41] Yang D, Min Y, Chen Z, He Z, Yuan K, Dai D, Yang X, Wu G 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 15015
- [42] He Z, Yang D, Chen Z, Yuan K, Dai D, Wu G, Yang X 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 29795
- [43] Chandler D W, Houston P L 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 1445
- [44] Eppink A T J B, Parker D H 1997 *Rev. Sci. Instrum.* **68** 3477
- [45] Hertel I V, Radloff W 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 1897
- [46] Zewail A H 2000 *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** 2586
- [47] Domcke W, Stock G 1997 *Adv. Chem. Phys.* **100** 1
- [48] Lee E K C 1980 *Adv. Photochem.* **121** 1
- [49] Farmanara P, Stert V, Radloff W, Hertel I V 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 5613
- [50] Liu Z, Hu C, Li S, Xu Y, Wang Y, Zhang B 2015 *Chem. Phys. Lett.* **619** 44
- [51] Radloff W, Stert V, Freudenberger Th, Hertel I V, Jouvét C, Dedonder-Lard-eux C, Solgadi D 1997 *Chem. Phys. Lett.* **281** 20
- [52] Suzuki Y, Horio T, Fuji T, Suzuki T 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 184313
- [53] Spears K G, Rice S A 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 5561
- [54] Wunsch L, Neusser H J, Schlag E W 1975 *Chem. Phys. Lett.* **32** 210
- [55] Clara M, Hellerer Th, Neusser H J 2000 *Appl. Phys. B* **71** 431
- [56] Riedle E, Neusser H J, Schlag E W 1982 *J. Phys. Chem.* **86** 4847
- [57] Sobolewski A, Woywod L, Domcke C W 1993 *J. Chem. Phys.* **8** 5627
- [58] Bryce-Smith D, Longuet-Higgins H C 1966 *Chem. Commun.* **17** 593
- [59] Liu Y, Tang B, Shen H, Zhang S, Zhang B 2010 *Opt. Express* **18** 5791
- [60] Dzvonik M, Yang S, Bersohn C R 1974 *J. Chem. Phys.* **61** 4408
- [61] Freedman A, Yang S, Kawasaki C, Bersohn M R 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 1028
- [62] Freitas J E, Hwang H J, El-Sayed M A 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 12481
- [63] Zhang H, Zhu R S, Wang G J, Han K L, He G Z, Lou N Q 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 2922
- [64] Zhu R S, Zhang H, Wang G J, Gu X B, Han K L, He G Z, Lou N Q 1999 *Chem. Phys. Lett.* **248** 285
- [65] Gu X B, Wang G J, Huang J H, Han K L, He G Z, Lou N Q 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 354
- [66] Yuan L W, Zhu J Y, Wang Y Q, Wang L, Bai J L, He G Z 2005 *Chem. Phys. Lett.* **410** 352
- [67] Borg O A, Liu Y J, Persson P, Lunell S, Karlsson D, Kadi M, Davidsson J 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 7045
- [68] Karlsson D, Davidsson J 2008 *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **195** 242
- [69] Ajitha D, Fedorov D G, Finley J P, Hirao K 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 7068
- [70] Liu Y J, Persson P, Karlsson H O, Lunell S, Kadi M, Karlsson D, Davidsson J 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 6502
- [71] Liu Y J, Persson P, Lunell S 2004 *J. Phys. Chem. A* **10** 2339
- [72] Liu Y J, Persson P, Lunell S 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 11000
- [73] Liu Y J, Lunell S 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 3938
- [74] Karlsson D, Borg O A, Lunell S, Davidsson J, Karlsson H O 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 034307
- [75] Cao Z, Wei Z, Hua L, Hu C, Zhang S, Zhang B 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 144309
- [76] Heritage J P, Gustafson T K, Lin C H 1975 *Phys. Rev. Lett.* **34** 1299
- [77] Felker P M, Baskin J S, Zewail A H 1986 *J. Phys. Chem.* **90** 724
- [78] Baskin J S, Felker P M, Zewail A H 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 2483
- [79] Felker P M, Zewail A H 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 2460
- [80] Tsubouchi M, Whitaker B J, Wang L, Kohguchi H, Suzuki T 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4500
- [81] Tsubouchi M, Suzuki T 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 8846
- [82] Cao Z Z, Wei Z R, Hua L Q, Hu C J, Zhang S, Zhang B 2009 *ChemPhysChem* **10** 1299
- [83] Yeazell J A, Uzer T 2000 *The Physics and Chemistry of Wave Packets* (New York: Wiley) p221
- [84] Averbukh I S, Perelman N F 1989 *Phys. Rev. Lett. A* **139** 449
- [85] Knospe O, Schmidt R 1996 *Phys. Rev. A* **54** 1154
- [86] Leichtle C, Averbukh I S, Schleich W P 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3999
- [87] Suzuki Y, Seideman T 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 234302
- [88] Yeazell J A, Mallalieu M, Stroud Jr C R 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 2007
- [89] Yeazell J A, Stroud Jr C R 1991 *Phys. Rev. A* **43** 5153
- [90] Hammond C J, Reid K L, Ronayne K L 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 201102
- [91] Gruebele M, Zewail A H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 883
- [92] Fischer I, Villeneuve D M, Vrakking M J J, Stolow A 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 5566

- [93] Vrakking M J J, Villeneuve D M, Stolow A 1996 *Phys. Rev. A* **54** R37
- [94] Fischer I, Vrakking M J J, Villeneuve D M, Stolow A 1996 *Chem. Phys.* **207** 331
- [95] Baumert T, Engel V, Röttgermann C, Strunz W T, Gerber G 1992 *Chem. Phys. Lett.* **191** 639
- [96] Averbukh I S, Vrakking M J J, Villeneuve D M, Stolow A 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3518
- [97] Skovsen E, Machholm M, Ejdrup T, Thøgersen J, Stapelfeldt H 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 133004
- [98] Katsuki H, Chiba H, Girard B, Meier C, Ohmori K 2006 *Science* **311** 1589
- [99] Arasaki Y, Takatsuka K, Wang K, Mckoy V 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 248303
- [100] Long J Y, Liu Y Z, Qin C C, Zhang S, Zhang B 2011 *Opt. Express* **19** 4542
- [101] Li S, Long J Y, Lin F, Wang Y, Song X, Zhang B 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 044309
- [102] Bartels R A, Weinacht T C, Wagner N, Baertschy M, Greene C H, Murnane M M, Kapteyn H C 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 013903
- [103] Spence J C H, Schmidt K, Wu J S, Hembree G, Weierstall U, Doak B, Fromme P 2005 *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **61** 237
- [104] Peterson E R, Buth C, Arms D A, Dunford R W, Kanter E P, Krassig B, Landahl E C, Pratt S T, Santra R, Southworth S H, Young L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 094106
- [105] Itatani J, Levesque J, Zeidler D, Niikura H, Pepin H, Kieffer J C, Corkum P B, Villeneuve D M 2004 *Nature* **432** 867
- [106] Meckel M, Comtois D, Zeidler D, Staudte A, Pavicic D, Bandulet H C, Pepin H, Kieffer J C, Dorner R, Villeneuve D M, Corkum P B 2008 *Science* **320** 1478
- [107] Kanai T, Minemoto S, Sakai H 2005 *Nature* **435** 470
- [108] Vozzi C, Calegari F, Benedetti E, Caumes J P, Sansone G, Stagira S, Nisoli M, Torres R, Heesel E, Kajumba N, Marangos J P, Altucci C, Velotta R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 153902
- [109] Viftrup S S, Kumarappan V, Holmegaard L, Bisgaard C Z, Stapelfeldt H, Artamonov M, Hamilton E, Seideman T 2009 *Phys. Rev. A* **79** 023404
- [110] Mairesse Y, Haessler S, Fabre B, Higuete J, Boutu W, Breger P, Constant E, Descamps D, Mevel E, Petit S, Salieres P 2008 *New J. Phys.* **10** 025028
- [111] Ramakrishna S, Seideman T 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 103001
- [112] Poulsen M D, Peronne E, Stapelfeldt H, Bisgaard C Z, Viftrup S S, Hamilton E, Seideman T 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 783
- [113] Lee K F, Villeneuve D M, Corkum P B, Stolow A, Underwood J G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 173001
- [114] Ramakrishna S, Seideman T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 113001
- [115] Reuter M G, Sukharev M, Seideman T 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 208303
- [116] Spence J C H, Doak R B 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 198102
- [117] Qin C C, Liu Y Z, Zhang S, Wang Y M, Tang Y, Zhang B 2011 *Phys. Rev. A* **83** 033423
- [118] Long J Y, Qin C C, Liu Y Z, Zhang S, Zhang B 2011 *Phys. Rev. A* **84** 063409
- [119] Wang Y, Liu Z, Xu Y, Zhang B 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 064304
- [120] Hertel I V, Radloff W 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 1897
- [121] Dantus M, Zewail A H 2004 *Chem. Rev.* **104** 1717
- [122] Xu Y, Qiu X, Abulimiti B, Wang Y, Tang Y, Zhang B 2012 *Chem. Phys. Lett.* **554** 53
- [123] Wang Y M, Shen H, Hua L Q, Hu C J, Zhang B 2009 *Opt. Express* **17** 10506
- [124] Hu C, Wang L, Wang Y, Tang Y, Long J, Zhang B 2016 *Chem. Phys. Lett.* **658** 134
- [125] Lin F, Li S, Song X, Tang Y, Wang Y, Zhang B 2017 *Phys. Rev. A* **95** 043421
- [126] Lin F, Li S, Song X, Wang Y, Long J Y, Zhang B 2017 *Sci. Rep.* **7** 15362

SPECIAL TOPIC — Quantum states generation, manipulation and detection

Excited state dynamics of molecules studied with femtosecond time-resolved mass spectrometry and photoelectron imaging*

Wang Yan-Mei¹⁾²⁾ Tang Ying¹⁾²⁾ Zhang Song¹⁾²⁾ Long Jin-You¹⁾²⁾ Zhang Bing^{1)2)†}

1) (State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 10 July 2018; revised manuscript received 23 August 2018)

Abstract

Study of quantum states of molecules, especially the evolution of excited states can help to understand their basic features and the interactions among different states. Furthermore, the information about the chemical reaction process and the interactions among several reaction channels can be obtained. Femtosecond time-resolved mass spectrometry (TRMS) and time-resolved photoelectron imaging (TRPEI), which combine pump-probe technique with time of flight mass spectrometry and photoelectron imaging, are powerful tools for detecting the molecular quantum state and for studying the molecular quantum state interaction and molecular ultrafast dynamics. With these methods, the photochemistry and photophysics mechanism of isolated molecule reaction process can be investigated on a femtosecond time scale. The principles of TRMS and TRPEI are introduced here in detail. On the basis of substantial research achievements in our group, the applications of TRMS and TRPEI are presented in the study of ultrafast internal conversion and intersystem crossing, wavepacket evolution dynamics at excited states of polyatomic molecules, energy transfer process of polyatomic molecules, ultrafast photodissociation dynamics and structural evolution dynamics of molecular excited states. In the study of ultrafast internal conversion and intersystem crossing, the methyl substituted benzene derivatives and benzene halides are discussed as typical molecular systems. In the study of wavepacket evolution dynamics at excited states of polyatomic molecules, the real-time visualization of the dynamic evolution of CS₂ 4d and 6s Rydberg wave packet components, the vibrational wave packet dynamics in electronically excited pyrimidine, the rotational wave packet revivals and field-free alignment in excited *o*-dichlorobenzene are reported. In order to discuss the energy transfer process of polyatomic molecules, the intramolecular vibrational energy redistribution between different vibrational states in *p*-difluorobenzene in the S₁ low-energy regime and the intramolecular energy transfer between different electronic states in excited cyclopentanone are presented. For the study of ultrafast photodissociation dynamics, the dissociation constants and dynamics of the A band and even higher Rydberg states are investigated for the iodine alkanes and iodine cycloalkanes. Structural evolution dynamics of molecular excited states is the main focus of our recent research. The structural evolution dynamics can be extracted from the coherent superposition preparation of quantum states and the observation of quantum beat phenomenon, by taking 2, 4-difluorophenol and *o*-fluorophenol as examples. Time-dependent photoelectron peaks originating from the planar and nonplanar geometries in the first excited state in 2, 4-difluorophenol exhibit the clear beats with similar periodicities but a phase shift of π rad, offering an unambiguous picture of the oscillating nuclear motion between the planar geometry and the nonplanar minimum. Also, the structural evolution dynamics in *o*-fluorophenol via the butterfly vibration between planar geometry and nonplanar minimum is mapped directly. Finally, the potential developments and further possible research work and future directions of these techniques and researches are prospected.

Keywords: femtosecond time-resolved, mass spectrometry, photoelectron imaging, dynamics in excited states

PACS: 78.47.D-, 79.60.-i, 78.47.J-, 82.80.Rt

DOI: 10.7498/aps.67.20181334

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21573279, 11574351, 11674355, 21303255, 91121006, 21273274, 21773299) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB922200).

† Corresponding author. E-mail: bzhang@wipm.ac.cn

单分子尺度的光量子态调控与单分子电致发光研究

张尧 张杨 董振超

Single-molecule electroluminescence and its relevant latest progress

Zhang Yao Zhang Yang Dong Zhen-Chao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 223301 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181718

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181718>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

用差分收敛法研究 NaLi 分子部分电子态的完全振动能谱

Full vibrational spectra of some electronic states of NaLi molecule using a difference converging method

物理学报.2015, 64(20): 203301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.203301>

超冷铯分子 $0_u^+(6P_{3/2})$ 长程态的高灵敏光缔合光谱研究

High sensitive photoassociation spectroscopy investigation on $0_u^+(6P_{3/2})$ long-range state of ultracold cesium molecules

物理学报.2015, 64(15): 153303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.153303>

利用双光缔合光谱技术直接测量超冷铯分子 $0_u^+(6S_{1/2}+6P_{1/2})$ 长程态的转动常数的实验研究

Direct measurement of the rotational constant of $0_u^+(6S_{1/2}+6P_{1/2})$ long-range state via double-pass spectroscopy

物理学报.2015, 64(14): 143302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.143302>

自辐射场下 UN_2 分子的光谱研究

Spectrum of UN_2 under inner radiation fields

物理学报.2015, 64(6): 063301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.063301>

Vogt 线形函数二阶导数研究

Second derivative of Vogt function

物理学报.2014, 63(22): 223301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.223301>

专题: 单量子态探测及其相互作用

单分子尺度的光量子态调控与单分子电致发光研究*

张尧 张杨 董振超†

(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)

(2018年9月16日收到; 2018年10月26日收到修改稿)

分子尺度上的光电相互作用研究可以为发展未来信息和能源技术提供科学基础. 扫描隧道显微镜不仅可以用来观察和操纵纳米世界中的原子和分子, 而且其高度局域化的隧穿电流还可以被用来激发隧穿结中的分子, 使之发光, 以研究局域场下的分子光电特性. 本文综述了中国科学技术大学单分子光电研究组近期在酞菁分子电致发光方面取得的科学进展, 包括: 1) 利用有效的电子脱耦合与纳腔等离激元调控技术, 实现了隧穿电子激发下的单个酞菁分子的电致荧光, 并通过发展相关的光子发射统计测量方法, 表征了单个分子在隧穿电子激发下的电致荧光具有单光子发射特性; 2) 发展了具有亚纳米空间分辨的荧光光谱成像技术, 实现了对酞菁分子间相干偶极相互作用特征的实空间观察; 3) 对分子与纳腔等离激元之间的相干耦合作用进行了亚纳米精度的操控, 在单分子水平上观察到了法诺共振和兰姆位移效应. 这些研究结果不仅为研发基于有机分子的电泵纳米光源与单光子光源等分子光电器件提供了新的思路, 而且在单分子尺度上研究分子光电特性、分子间能量转移以及场与物质之间的相互作用规律等提供了新的表征方法.

关键词: 单分子电致荧光, 单光子源, 偶极耦合, Fano 共振效应**PACS:** 33.20.-t, 33.50.-j, 78.60.Fi, 82.37.Gk**DOI:** 10.7498/aps.67.20181718

1 引言

未来信息和能源技术的一个重要发展方向是基于分子和纳米结构的单分子光电器件的研究^[1-3], 其物理基础在于分子尺度上的光电相互作用规律. 而可控地实现单分子电致发光是研究诸如单分子尺度的光电转化及分子与场的相互作用等规律的实验基础. 从实现单分子电致发光这一目标所采用的器件构型上看, 可以将目前的单分子电致发光研究主要分成两类: 一类是基于微纳电极加工技术的横向型器件结构的研究, 另一类是基于扫描隧穿显微技术 (STM) 的竖直型器件结构的研究. 对于基于微纳电极加工技术的横向型器件结构

的研究而言, 这类技术非常有利于未来光电器件的集成. 在这类研究中所使用的发光材料一般为单个的纳米粒子^[3-5]、纳米线^[6]、或纳米管^[7,8], 或纳米管和分子的复合体系^[9]. 此类研究的难点在于将纳米管线等纳米结构可控地植入这种微纳电极之间本身就很难, 而要将有机单分子清晰地定位于这种纳米隧道结、构成有效接触并实现可控发光的难度就更大了. 而基于STM技术的竖直型器件结构, 不仅可以利用扫描探针本身特有的高空间分辨能力直接获得分子的实空间几何结构特征与电子态信息, 而且其高度局域化的隧穿电子还可以用来激发分子, 可以获得分子的局域光学响应信息, 这使得它成为在空间和能量尺度上深入研究单分子发光特性的有力工具. 因此, 基于STM诱导发光技

* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0200601)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB921402)、国家自然科学基金 (批准号: 91021004, 11327805, 21333010, 91421314, 21790352)、中国科学院战略性先导科技专项 (批准号: XDB01020200) 和安徽省引导性项目 (分子量子精密测量) (批准号: AHY090100) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zcdong@ustc.edu.cn

术 (STML) 的竖直型器件结构的研究^[10], 是目前研究有机单分子电致发光的主要手段^[11–17].

要实现 STM 隧道结中的单个分子的电致荧光需要解决两个难点. 其一, 是如何避免金属性衬底对分子荧光的淬灭. 由于 STM 研究中需要使用金属性的衬底, 然而, 对于直接吸附在金属衬底上的分子, 由于存在与衬底间的直接电荷转移, 处于激发态的分子会很快将能量传递给金属衬底, 从而导致分子荧光被淬灭. 因此, 为了抑制荧光淬灭, 常常需要采用物理^[12–14,18–22]或化学^[23,24]的脱耦合方法来隔绝分子与金属衬底间的直接电荷转移以及削弱分子与金属衬底间的能量转移. 其二, 由于单分子的电致发光强度非常弱, 要有效探测到远场的荧光信号, 还需要调控 STM 隧道结中的纳腔等离激元 (NCP) 共振, 使之与分子本征能级间跃迁的能量相匹配, 以便有效地增强分子发光的强度. 值得一提的是, 纳腔等离激元不仅在分子发光增强中起着重要作用, 还可以与单分子发生相互作用, 从而导致相应的电致荧光光谱特征发生变化^[21,25–27]. 此外, 如果吸附在衬底上的单分子之间存在相互作用, 相应的 STML 的光谱特征也会与独立的单分子有明显不同, 这些光谱上的变化信息也可以为阐明分子间的相互作用机理提供依据^[14,15,28].

在本文中, 我们以锌酞菁 (ZnPc) 分子为研究对象, 综合阐述我们研究组近些年在单分子电致荧光以及单分子光量子态调控领域的相关研究进展^[29]. 通过将电子脱耦合和纳腔等离激元增强这两种分子激发态调控技术有效结合起来, 我们可以在单个中性 ZnPc 分子上获得强而稳定的单分子电致荧光. 通过发展与 STML 技术相结合的光子符合计数 (HBT) 系统, 我们首次展示了来自孤立单个分子的电致荧光的单光子发射统计特性^[20]. 我们还利用 STM 操纵技术, 可控地构筑了 ZnPc 分子二聚体结构, 并研究了分子间偶极-偶极相干耦合作用的实空间特征^[14]. 此外, 利用隧穿电子在分子旁边直接激发纳腔等离激元而不是直接激发分子, 通过研究光谱特征中 Fano 线型的演化, 研究了分子与纳腔等离激元之间的相干相互作用的规律^[21]. 以上这些研究成果表明, 单分子电致荧光研究可以为在单光子和亚纳米尺度上探索单分子及其耦合体系的发光特性提供新的方法, 并为研发基于分子体系的量子光源、捕光结构以及纳米光电器件等提供了重要的科学信息和依据.

2 单分子电致发光和单光子发射

单光子源一直是量子信息领域的核心研究领域, 清晰可控的高密度单光子源阵列更是构建量子芯片器件和量子网络的关键. 在众多的单量子发光体 (包括半导体量子点、原子、分子、色心等) 中, 单分子体系由于其发光频率易于调控、谱线较窄、且发光行为具有高度的均一性而受到广泛的关注. 另一方面, 电泵单光子源还在纳米光电集成和相关量子器件方面具有潜在的应用前景. 有人曾尝试利用有机发光二极管器件结构来研究电激励分子单光子发射现象^[30], 但其研究手段很难排除周围环境对单分子发光特性的影响. 在之前的单分子体系的电泵单光子源研究中, 由于受到实验技术和荧光淬灭效应的制约, 一直难以实现从空间位置和形貌确定的单个分子产生强而稳定的单分子电致发光信号, 基于单个清晰分子的电泵单光子发射行为一直有待展示和验证. 为此, 我们利用 STML 技术对这一目标进行了攻关. 针对电泵单分子单光子源的展示需要强而稳定的单分子发光的需求, 我们通过长期摸索, 精心选择了合适的金属电极、脱耦合层和荧光分子材料, 利用氯化钠薄膜的脱耦合作用和银金属构成的纳腔等离激元的增强效应, 成功获得了来自孤立单个酞菁分子强而稳定的分子荧光, 并进一步通过光子强度相关性测量, 清晰明确地展示了的电泵单分子单光子发射现象.

如图 1 所示, 利用氯化钠 (NaCl) 薄膜来隔绝

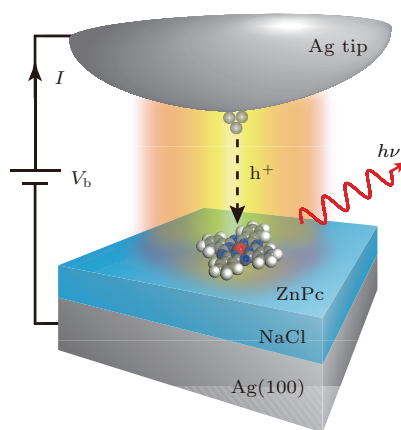


图 1 单个 ZnPc 分子的 STM 诱导电致发光示意图^[20] NaCl 作为脱耦合层把分子与金属衬底隔开, 抑制荧光淬灭效应

Fig. 1. Schematic of STM induced luminescence from a single ZnPc molecule adsorbed on the Ag(100) surface, where the NaCl serves as a decoupling layer^[20].

单个的 ZnPc 分子与 Ag(100) 衬底之间的直接电荷转移, 以避免分子荧光被淬灭. 图 2(a) 展示出了分别吸附在 3 层和 4 层 NaCl 上的单个孤立的 ZnPc 分子的 STML 光谱 (分别用蓝色和红色谱线表示). 发光光谱在 ~ 1.9 eV 附近均表现出尖锐的具有分子特征的发光峰, 这与文献中报道的中性 ZnPc 分子的 Q 带跃迁相符合, 这表明 3 和 4 层的 NaCl 薄膜具有良好的脱耦合效果, 使我们得以实现单分子电致发光. 同时, 图 2(a) 中还给出了银表面上的纳腔等离激元的光谱 (如黑色谱线所示). 从光谱特征上看, 可以发现等离激元共振频率与分子发光能量之间

有较好的匹配, 这样的纳腔等离激元模式可以较好地增强分子荧光并使我们观察到较强的单分子电致发光信号. 图 2(a) 中展示的单分子发光是在 -2.5 V 的激发偏压下实现的, 这时隧穿电子的能量高于分子光学带隙的宽度 (~ 1.9 eV). 在这样的激发偏压下, 虽然诸如非弹性电子散射机理和等离激元辅助能量转移等激发机理的贡献并不能完全排除 [24], 但是, 我们通过分子发光强度的偏压依赖关系与分子电子态之间的关联, 认为这种情况下分子激子的产生应该主要是通过载流子注入机理来实现的 [14].

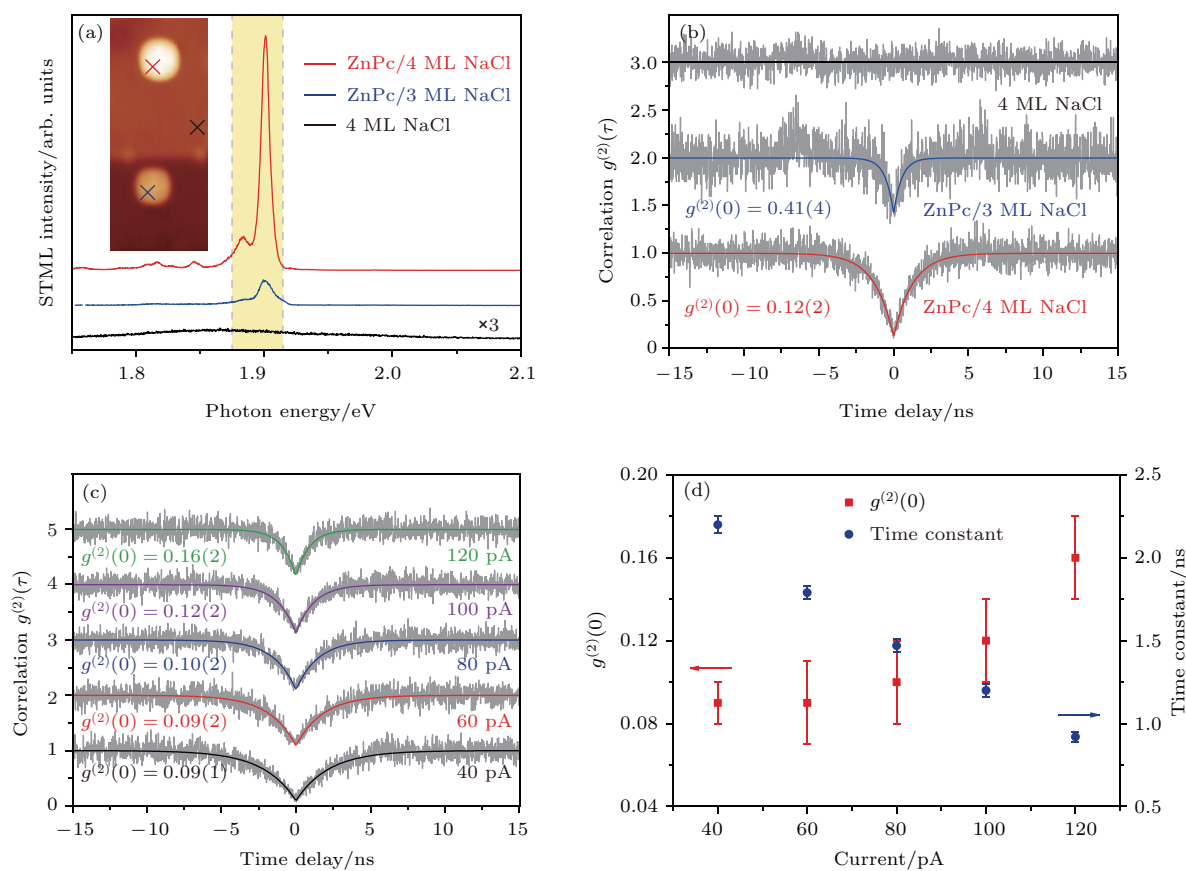


图2 STM诱导单分子电致发光的单光子发射特性^[20] (a) 吸附在3层和4层NaCl薄层上的单个ZnPc分子的STML光谱 (-2.5 V, 100 pA, 30 s), 红色和蓝色光谱中的尖锐发光峰来源于ZnPc分子的 Q 带跃迁, 黑色光谱为针尖在金属衬底上时纳腔等离激元对应的STML光谱; (b) 对应于图(a)中三种不同位置的STML光谱的二阶光子关联性测量; (c) -2.5 V偏压下吸附在4层NaCl薄层上的单个ZnPc分子的二阶光子关联性随隧穿电流(40—120 pA)的变化关系; (d) 与(c)中二阶光子关联性相对应的 $g^{(2)}(0)$ 值(红色方框)和时间常数 τ_0 (蓝色圆圈)随隧穿电流的变化关系

Fig. 2. Single-photon emission properties of the STM induced luminescence from a single ZnPc molecule^[20]. (a) STML spectra of a single ZnPc molecule adsorbed on 3 and 4 monolayer (ML) of NaCl (-2.5 V, 100 pA, 30 s). The sharp emission peaks in red and blue spectra are originated from the Q -band transition of the ZnPc molecule, while the black curve corresponds to the STML spectrum of the nanocavity plasmon when the tip is above the metal substrate. (b) Second-order correlation measurements of the emitted photons corresponding to the STML spectra at three different sites in (a). (c) Second-order correlation measurements of the single ZnPc molecule adsorbed on 4 ML of NaCl for different tunneling currents (40–120 pA) under the bias-2.5 V. (d) Estimated $g^{(2)}(0)$ values (red squares) and time constant τ_0 (blue circles) at different tunneling currents.

由于光子发射的统计特性可以通过测量光子之间的相关性来判断^[31–34], 因此, 我们搭建了与STML技术相结合的Hanbury-Brown-Twiss (HBT)干涉装置, 这是一种光子发射的符合计数测量技术, 可以测量隧穿电子激发下分子发光的二阶关联函数 $[g^{(2)}(\tau)]$. 如图2(b)所示, 对于吸附在3层和4层NaCl薄膜表面的ZnPc分子发光而言, 相应的二阶相关函数曲线上均表现出了显著的光子反聚束凹谷特征, 而对于NCP的发光而言, 却没有观察到任何的凹谷特征. 这表明, 单分子的电致发光具有清晰的光子反聚束效应, 即其光子发射具有明显的单光子发射特性.

单光子发射的纯度可以通过对实验数据进行指数拟合来进行估算: $g^{(2)}(\tau) = 1 - [1 - g^{(2)}(0)] e^{-|\tau|/\tau_0}$. 对于吸附在4层NaCl上的ZnPc分子, 估算的 $g^{(2)}(0)$ 值为0.12(2), 而对于吸附在3层NaCl上的ZnPc分子, 估算的 $g^{(2)}(0)$ 值为0.41(4), 二者都小于单光子发射的判据阈值0.5^[35,36]. 此外, 与荧光过程相关的时间常数(τ_0)也可以通过二阶关联函数的测量来估算. 对于吸附

在3层和4层NaCl上的ZnPc分子, 相应的 τ_0 值分别为0.48(5) ns和1.26(3) ns. 结合3层NaCl上的ZnPc分子的发光强度要比4层NaCl上的分子弱得多的现象, 较短的时间常数说明较薄的NaCl脱耦合层具有较大的非辐射衰变速率, 荧光淬灭效应较强. 图2(c)给出了在不同隧穿电流激发下的吸附在4层NaCl上的ZnPc分子对应的二阶关联函数曲线. 如图2(d)所示, 在相同的NaCl脱耦合层厚度下, 随着隧穿电流的增大, 针尖逐渐逼近分子, 分子的辐射跃迁速率以及非辐射速率也会增大, 从而导致所测量的时间常数变短. 对时间常数的测量与分析可以被用来研究位于金属附近和等离激元纳腔内的单个分子中激子的产生与衰减等动力学过程^[20,34]. 特别值得一提的是, 对于这种金属作为衬底的样品结构, 即便分子与探针之间的间隔小到1 nm以下, 分子荧光的量子效率仍然随着距离的减小而增加, 这种规律是与之之前分子在玻璃衬底样品的光致荧光研究中报道的金属纳米颗粒的短距离淬灭现象不同的.

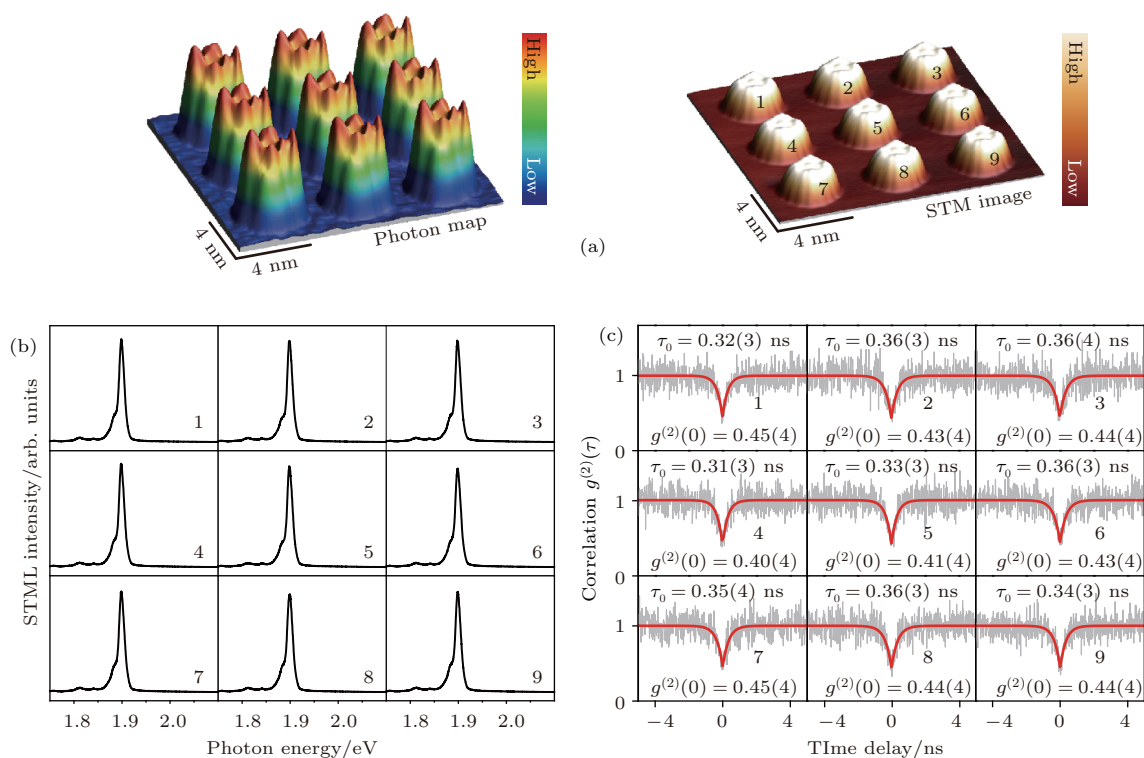


图3 人工构建的单光子发光体阵列^[20] (a) 在吸附在3层NaCl薄膜上的通过STM人工构建的3×3的ZnPc单分子阵列上同步采集的光子图(上图)与STM拓扑图(下图); (b)和(c)为相应于(a)中9个分子对应的STML光谱(−2.5 V, 300 pA, 10 s)与二阶光子关联性测量结果(−2.5 V, 300 pA)

Fig. 3. Artificially constructed single-photon emitter array^[20]. (a) Simultaneously acquired photon map (top) and STM image (bottom) of a 3 × 3 ZnPc molecular array on 3 ML NaCl through STM manipulation (−2.5 V, 50 pA, 14 × 14 nm²). (b), (c) STML spectra (b), −2.5 V, 300 pA, 10 s and second-order correlation functions (c), −2.5 V, 300 pA acquired from corresponding ZnPc molecules marked with numbers in (a).

由于STM具有非常强的单分子操纵能力,所以可以利用STM来构筑特定的分子结构.如图3所示,我们利用STM操纵,在3层NaCl衬底上构建了一个 3×3 的ZnPc分子阵列结构,分子间距为 ~ 4.4 nm.图3(a)的下图给出了分子阵列的STM图像,上图给出了同步采集的光子图.如图3(c)和图3(d)所示,分别对阵列中不同的分子进行STML光谱和二阶关联函数 $g^{(2)}(\tau)$ 测量,我们发现阵列中不同的单个ZnPc分子都表现出非常相似的发光特征,即每个分子都具有相似的发光光谱和单光子发射特征(即反聚束的“凹谷”特征,相应的 $g^{(2)}(0)$ 值都小于0.5).这样一来,我们就构筑了一个几乎全同的单光子源阵列.这些单分子电致发光和单光子发射研究结果,不仅为在纳米尺度上研究金属附近分子的光物理现象提供了新的手段,

也为研发面向光电集成量子技术的电泵单光子源提供了新的思路.

3 分子间偶极-偶极相干耦合的可视化

在第2节中我们展示了如何利用STM操纵来构建单光子源阵列,其中每个分子的发光特性都几乎相同而且与孤立的分子单体很类似.这表明当分子间距为大约4 nm时,两个分子间的相互作用是可以忽略不计的,可作为孤立的单分子来处理.那么一个随之而来的问题是:如果两个分子之间的距离变得足够近的话,它们的光谱特征会发生什么变化呢?

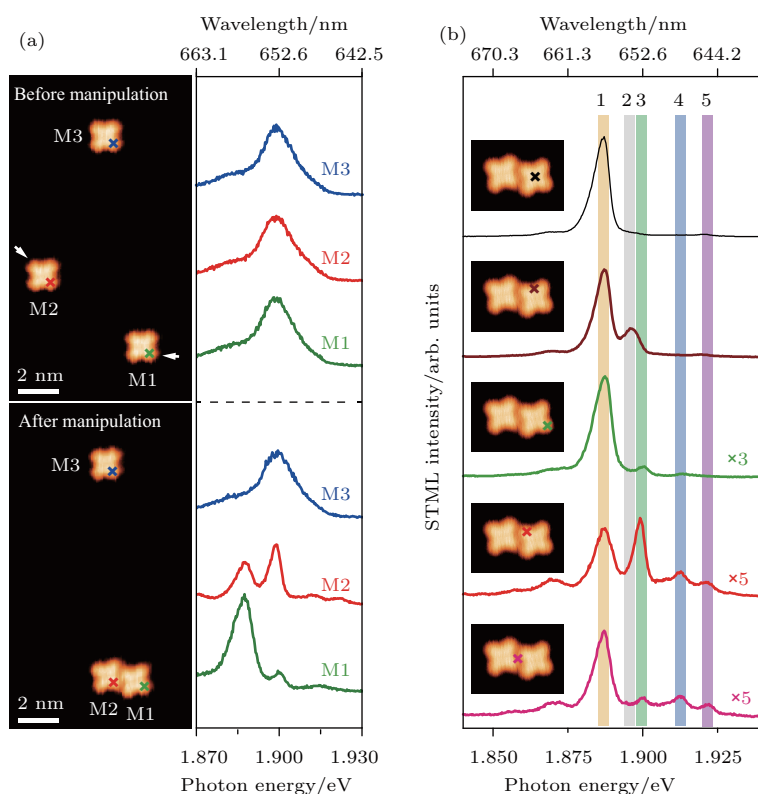


图4 单个ZnPc分子与人工构造分子二聚体的STML光谱比较^[14] (a) STM操纵前后对应的STM拓扑图(左图 -1.7 V, 2 pA)与STML光谱(右图 -2.5 V, 200 pA, 60 s); (b) 分子二聚体内不同位置的STML光谱(-2.5 V, 200 pA, 60 s),可以识别出5个特征峰

Fig. 4. STML comparison between an isolated ZnPc monomer and an artificially constructed molecular dimer^[14]: (a) STM topograph (left, -1.7 V, 2 pA) and corresponding STML spectra (right, -2.5 V, 200 pA, 60 s) before and after manipulation; (b) site-dependent STML spectra (-2.5 V, 200 pA, 60 s) corresponding to different positions inside the molecular dimer, in which 5 emission peaks can be identified.

如图4(a)所示,我们利用STM操纵将两个孤立的ZnPc分子(M1和M2)推到一起,构成了一个分子中心间距约为 1.45 nm的ZnPc分子二聚体.

利用STML技术,将一定能量的隧穿电子注入到STM探针下方的分子,将其激发至激发态,并测量二聚体的电致发光光谱(图4(a)右图).我们发现

二聚体的STML光谱特征变得与孤立的单个分子(M3)完全不同, 谱峰发生了明显劈裂. 进一步通过在ZnPc分子二聚体的不同特征位点处来激发分子二聚体, 发现分子二聚体主要有5个特征荧光峰, 分别对应于5个模式(如图4(b)和图5(a)所示). 分子二聚体STML光谱特征的变化表明, 当分子通过库仑作用相干地耦合在一起时, 从STM探针局域注入的电子激发能量迅速地被整个分子二聚体所共有, 其单体特征消失了, 即分子二聚体构成了一个单激子量子纠缠体系.

为了给出这5个发光模式的全景图像, 我们在扫描过程中逐个像素点记录相应的STML光谱, 从而得到具有亚纳米空间分辨的光谱成像, 如图5(b)所示. 针对不同发光峰进行积分, 我们发现不同发光峰所对应的发光产率空间分布的特征各不相同, 而且与单个分子的光子图成像特征也有很大的不同. 单个ZnPc分子与分子二聚体各个模式之间的光子图像特征上的差异也表明, 当两个ZnPc分子形成分子二聚体后, 单体原有的量子特征就消失了, 分子二聚体的光谱特征由新的激发态决定.

二聚体的单激子激发态的波函数可以表示为单体波函数直积的叠加, 即: $\Psi_{\text{dim},e} = (\psi_{1,e}\psi_{2,g} \pm \psi_{1,g}\psi_{2,e})/\sqrt{2}$, 其中, 下标1或2表示波函数分别归属于单体1或者单体2, 下标e或g分别表示激发态或基态. 这种叠加态意味着二聚体的量子态必须要从整体来考虑, 其中单体的孤立量子特性已经消失, 单体可以同时部分处于基态和激发态, 但其所处的量子态与另一个单体所处的量子态相关联: 即单体1处于激发态时单体2处于基态, 反之, 单体1处于基态时单体2处于激发态. 这意味着能量可以相干地在单体1和单体2间振荡, 形成离域的激子. 此时, 二聚体体系的能量会发生劈裂(图2(d)), 相关的激子劈裂能可以表示为 $J = \langle \psi_{1,e}\psi_{2,g} | \hat{V}_{12} | \psi_{1,g}\psi_{2,e} \rangle$, 其中, $\hat{V}_{12}$ 为相互作用微扰项. 这样一来, 如图5(c)所示, 对于一个相干耦合的分子二聚体, 相应的光学跃迁能量 ΔE_{dim} 可以写为 $\Delta E_{\text{dim}} = \Delta E_{\text{mono}} - \Delta W \pm |J|$, 其中 ΔE_{mono} 为孤立的单个分子的跃迁能量, ΔW 为由于分子间的范德华相互作用导致的能级移动. 令人惊喜的是, 二聚体中分子之间的这种相互作用和光谱演化可以借助偶极-偶极相互作用模型来加以理解. 在点偶极近似模型^[37,38]下, 激子劈裂能 $|J|$: $J = [\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - 3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})]/(4\pi\epsilon_0 r^3)$,

其中 $\boldsymbol{\mu}_1(\boldsymbol{\mu}_2)$ 为对应于分子单体的跃迁偶极距(偶极大小为 μ_0), $\mathbf{r}$ 为两分子的中心间距, 间距大小为 $r = |\mathbf{r}|$, 方向为 $\hat{\mathbf{r}}$. 由于单个ZnPc分子具有两个简并的激发态, 分别对应于沿着 x 和 y 轴方向具有相同大小的两个互相垂直的跃迁偶极距, 所以分子二聚体会有5种不同的偶极耦合模式: 共线同相位($\rightarrow\rightarrow$)、共线反相位($\rightarrow\leftarrow$)、平行同相位($\uparrow\uparrow$)、平行反相位($\uparrow\downarrow$), 和垂直正交($\uparrow\rightarrow$ 与 $\rightarrow\uparrow$). 对于这些不同的偶极耦合模式, 相应的偶极耦合强度可以分别写为: $J_{\rightarrow\rightarrow} = -J_{\rightarrow\leftarrow} = -2\mu_0^2/4\pi\epsilon_0 r^3$, $J_{\uparrow\uparrow} = -J_{\uparrow\downarrow} = \mu_0^2/4\pi\epsilon_0 r^3$ 和 $J_{\uparrow\rightarrow} = J_{\rightarrow\uparrow} = 0$. 根据偶极耦合强度的大小以及正负关系(图5(d)), 可以把图5(a)中的5个发光峰与5种偶极耦合模式关联起来.

我们基于点电荷理论模型^[14]计算出了不同偶极耦合下的光子图的图案, 并将理论计算出来的图案特征与实验获得的光子图相比较. 如图5(b)所示, 我们发现实验获得的光子图的发光强度最大值的位置以及图像节点的位置和数目都与理论图像符合得较好, 这又进一步支持了我们对发光峰所对应偶极耦合模式的归属. 实验图像中的一些细节特征可能与隧穿电子对分子的激发过程有关, 反映了分子电子态的空间分布特征.

值得一提的是, 不同偶极耦合构型的光谱成像图案具有类似 σ 或 π 成键反键轨道的空间分布特征(图5(b)). 这些空间特征不仅反映了分子二聚体的局域光学响应特性, 而且还直观地揭示了分子二聚体中各个单体跃迁偶极之间的耦合方向和相位信息. 特别地, 模式1与模式4对应的跃迁偶极组合方式由于其耦合相位同相可以被归属为超辐射(superradiance)模式, 而模式2与模式5则由于耦合相位相反, 属于亚辐射(subradiance)模式. 对亚辐射模式而言, 由于远场观察下的净偶极为零, 所以通常无法被远场观察到, 也被称为“暗(dark)”模式. 在这里, 之所以这样的“暗”模式能够被探测到, 是因为针尖-衬底构成的纳腔中由于针尖相对于分子中心的位置导致的非对称的镜像偶极效应, 进而被纳腔放大为远场信号的结果. 由于可以同时探测到超辐射与亚辐射模式, 这使得我们可以对偶极耦合强度 $|J|$ 进行直接测量, 对于共线组合模式和平行组合模式相应的耦合强度分别为17.3(3) meV 和 8.2(3) meV. 由于位于针尖下方的单个分子被隧穿电子激发后, 激发能量会快速分享给邻近分子, 然后能量在两个分子之间来回振荡传递, 从而实现两

个分子的纠缠与耦合. 从实验测量得到的耦合能, 可以估算出相应的振荡频率大约在 10^{13} s^{-1} 数量级, 这一数值远远地快于振动弛豫过程的时间^[39].

由此看来, ZnPc 分子与金属衬底之间通过 NaCl 薄层的有效脱耦合, 更易于实现分子二聚体中的偶极-偶极相干相互作用的观测.

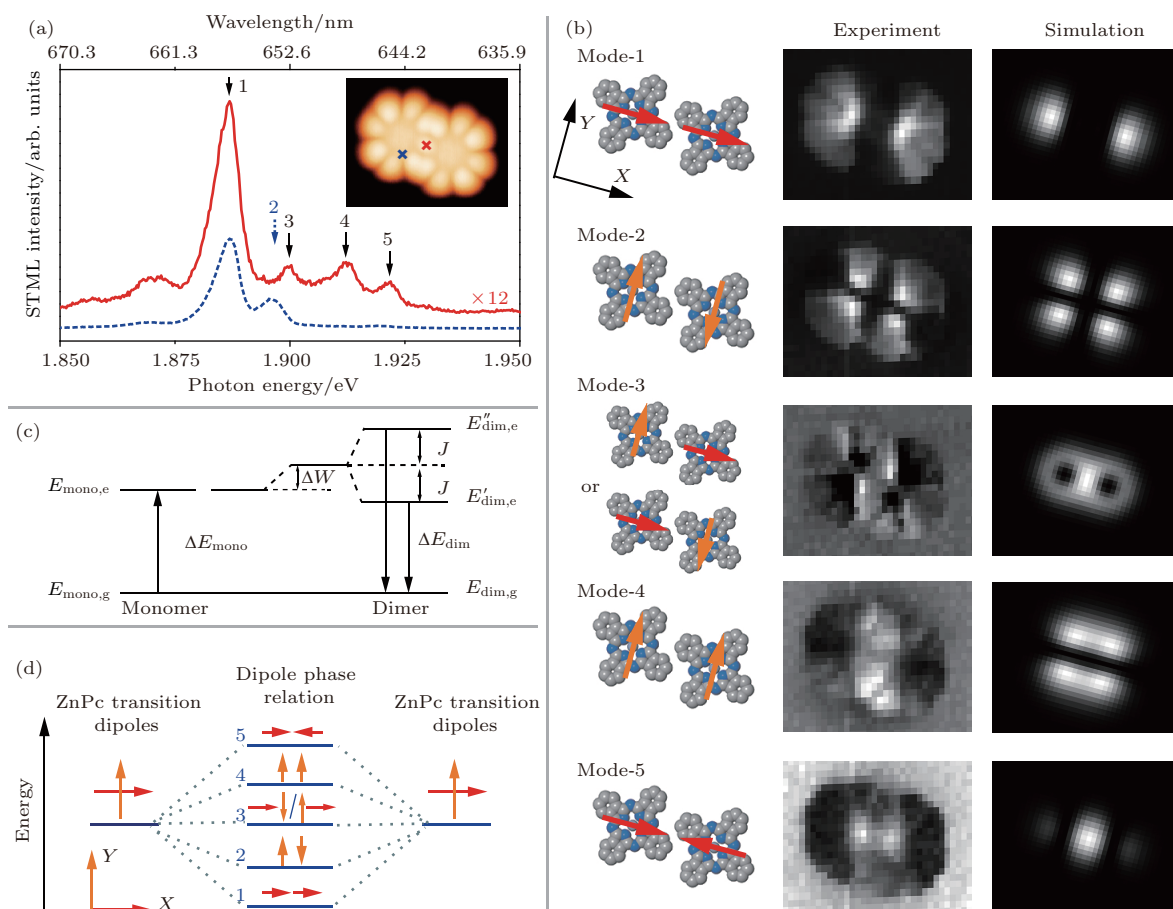


图5 ZnPc 分子二聚体内相干偶极耦合的实空间成像^[14] (a) 二聚体的典型 STML 光谱 (-2.5 V , 200 pA , 60 s) 及其 5 个特征峰; (b) 对应于五个发光峰的二聚体内不同偶极组合模式 (左图) 与相应的实空间光子图成像 (中图 -2.5 V , 200 pA , 每个像素点采集时间为 5 s , 图像大小为 $5 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$, 33×22 像素), 基于点电荷模型的理论模拟图如右图所示; (c) 分子二聚体的能级示意图; (d) 偶极耦合模型对应的能级劈裂图

Fig. 5. Real-space mapping of the coherently coupled ZnPc dimer^[14]: (a) Typical STML spectra (-2.5 V , 200 pA , 60 s) with five distinctive emission peaks; (b) schematic arrangements of the transition dipoles in the ZnPc dimer (left) and corresponding real-space photon images (-2.5 V , 200 pA , 5 s per pixel; the image size is $5 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$, 34×22 pixels) for five emission peaks; the theoretical simulations based on the point-charge model is shown on the right panel; (c) the band energy diagram of a molecular dimer; (d) the energy splitting diagram for different dipole-dipole coupling modes.

由于共线同相位的偶极耦合模式可以产生大的总偶极矩和强的超辐射, 所以在分子二聚体的基础上, 我们进一步构建了由 3 到 4 个 ZnPc 分子组成的分子链体系, 如图 6(a) 所示, 图中还给出了二聚体、三聚体和四聚体的共线同相位超辐射模式对应的实空间光子成像图样, 以及相应的理论模拟结果. 从图 6(b) 给出的 STML 光谱可以发现, 分子链的辐射强度随着分子数目的增加而不断变强. 进一步分析辐射增强因子 R 随分子数目 N 的变化关系 (如图 6(c) 所示), 在分子数目很少时辐射强度基

本上随 N 呈线性变化的关系, 但当分子链较长时 ($N > 3$), 数据出现了偏离, 这可能来源于纳腔等离激元局域场的有限的空间分布范围, 还有待进一步研究. 偶极耦合是激发状态下分子间库仑相互作用的一种基本形式, 对分子材料和生物体系中的能量转移过程以及量子光学中纠缠体系的构筑均起着关键性的作用. 这里展示的在亚纳米分辨的水平上研究分子间相干偶极耦合的实空间光学特征的能力, 将为在单分子水平上研究分子间的相互作用和能量转移提供新的途径.

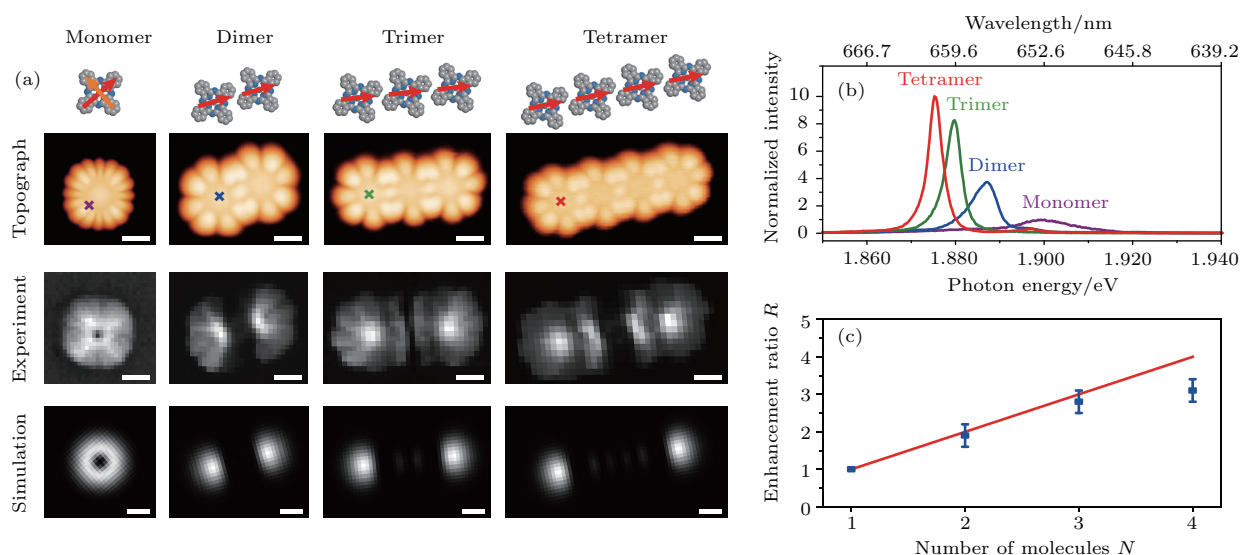


图6 ZnPc分子链中的超辐射现象^[14] (a) 由1—4个ZnPc分子构成的分子链体系对应的跃迁偶极分布(第一行), STM形貌图(−2.5 V, 2 pA; 第二行)、实空间STML光子图成像(−2.5 V, 200 pA, 5 s/pixel; 第三行), 对应的谱峰积分范围从左到右分别为(1.899±1.5), (1.887±1.5), (1.880±1.5)和(1.875±1.5) meV, 第四行是共线同相位偶极耦合模型得到的理论模拟光子图图样; (b) 对应于(a)中第二行“×”标记位置的STML光谱(−2.5 V, 200 pA, 60 s); (c) 分子链超辐射模式的辐射增强因子 R 随分子数目 N 的变化关系(蓝色方框), 其中红色曲线表示理想条件下 $R=N$ 的变化关系

Fig. 6. Superradiance of the ZnPc molecular chain^[14]: (a) Schematic arrangements of molecular transition dipoles (first row), STM topograph (−2.5 V, 2 pA, second row), real-space STML photon images (−2.5 V, 200 pA, 5 s/pixel, third row), corresponding to the integration ranges (left to right) as (1.899±1.5), (1.887±1.5), (1.880±1.5) and (1.875±1.5) meV, the fourth row corresponds to the simulated patterns based on the in-line in-phase coupled dipole models; (b) STML spectra (−2.5 V, 200 pA, 60 s) corresponding to the ‘×’ positions marked in the second row of (a); (c) the emission enhancement ratio R of the superradiant modes of the molecular chains as a function of the molecular number N (blue squares), in which the red curve represents the ideal $R = N$ relation.

4 等离子激元纳腔中的单分子Fano共振效应

在第2.3节中, 我们在亚纳米尺度上利用高度局域的隧穿电子激发分子发光, 并利用纳腔等离子激元作为局域放大器来增强分子的发光信号. 事实上, 高度局域的隧穿电子也可以被用来在空间不同位置可控地激发纳腔等离子激元, 为研究等离子激元场与分子间的相互作用提供有用的信息. 当一个发光体与纳腔等离子激元发生共振相互作用时, 由于发光体的离散态跃迁与纳腔等离子激元的连续态跃迁之间的相干耦合会发生量子干涉, 从而导致光谱的线型发生变化, 这就是Fano共振效应^[21,25,28]. 如图7所示, 当STM针尖(也就是相应的等离子激元纳腔)位于孤立的脱耦合的单个ZnPc分子近邻位置时, 通过利用隧穿电子激发纳腔等离子激元, 并通过等离子激元与分子相互作用, 就可以观察到Fano共振效应.

当STM针尖位于ZnPc分子正上方时(如图7(b)中的蓝色圆点和图7(c)中的情形I所示),

分子直接被隧穿电子所激发, 从而产生尖锐的分子发射峰. 另一方面, 如果针尖位于远离分子的衬底上方(如图7(b)中的绿色圆点和图7(c)中的情形III所示), 则会观察到一个展宽约为160 meV的等离子激元发光峰. 当把针尖移动到ZnPc分子近邻位置时(如图7(b)中的红色圆点和图7(c)中的情形II所示), 在宽的等离子激元背景光谱上, 叠加了一个清晰的“凹谷”, 而且谷底的位置与ZnPc分子的发光峰位密切相关. 这种典型的Fano线形的光谱特征表明分子跃迁与纳腔等离子激元共振之间存在相干耦合过程.

通过利用STM技术的原子级分辨的空间定位能力并且精确控制单分子与STM探针之间的相对距离, 可以调控分子与STM探针-衬底纳腔之间的耦合强度. 当针尖从ZnPc分子边缘沿着图中所示路径逐渐远离分子时, 相应的光谱也从具有Fano线形特征的STML光谱逐渐演化为宽的纯粹的等离子激元发光光谱(如图8(a)所示). 换句话说, 当针尖逐渐靠近分子时, Fano凹谷会逐渐变宽变深, 这表明ZnPc分子与纳腔等离子激元之间的耦合强度在逐渐变强. 这样一来, 我们就可以通过对凹谷深度

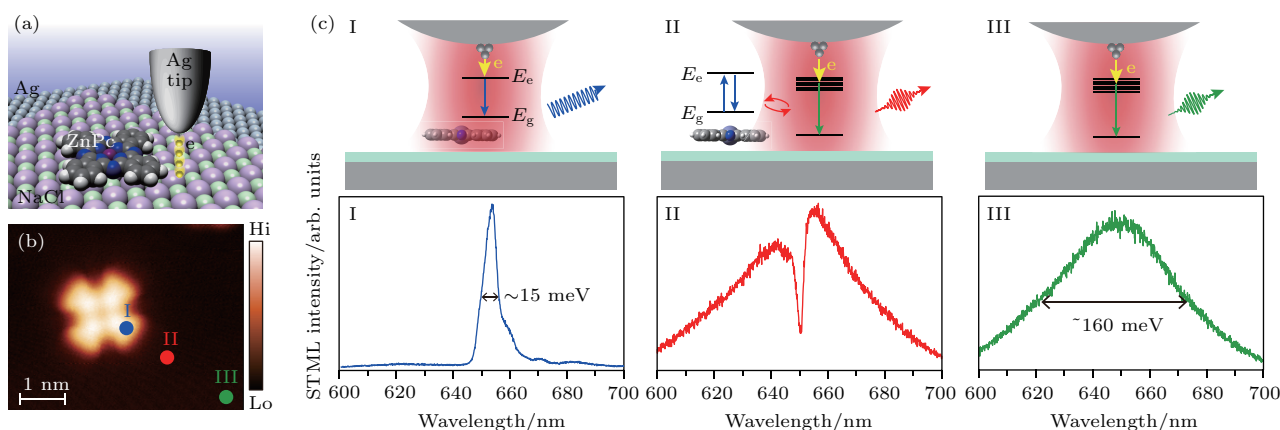


图7 单分子Fano共振效应^[21] (a) 基于单个ZnPc分子电致发光的单分子Fano共振实验示意图; (b) 单个ZnPc分子的STM形貌图; (c) 对应于(b)中标记的三种不同的单分子-等离激元纳腔结构组合(上图)与对应的STML光谱(下图; -2.5 V, 200 pA, 20 s)

Fig. 7. Single-molecule Fano resonance effect^[21]: (a) Schematic of experimental setup for single-molecule Fano resonance based on the electroluminescence of a single ZnPc molecule; (b) STM topograph of a single ZnPc molecule; (c) three type of single-molecule/plamonic-nanocavity configurations (top) and corresponding STML spectra (bottom, -2.5 V, 200 pA, 20 s).

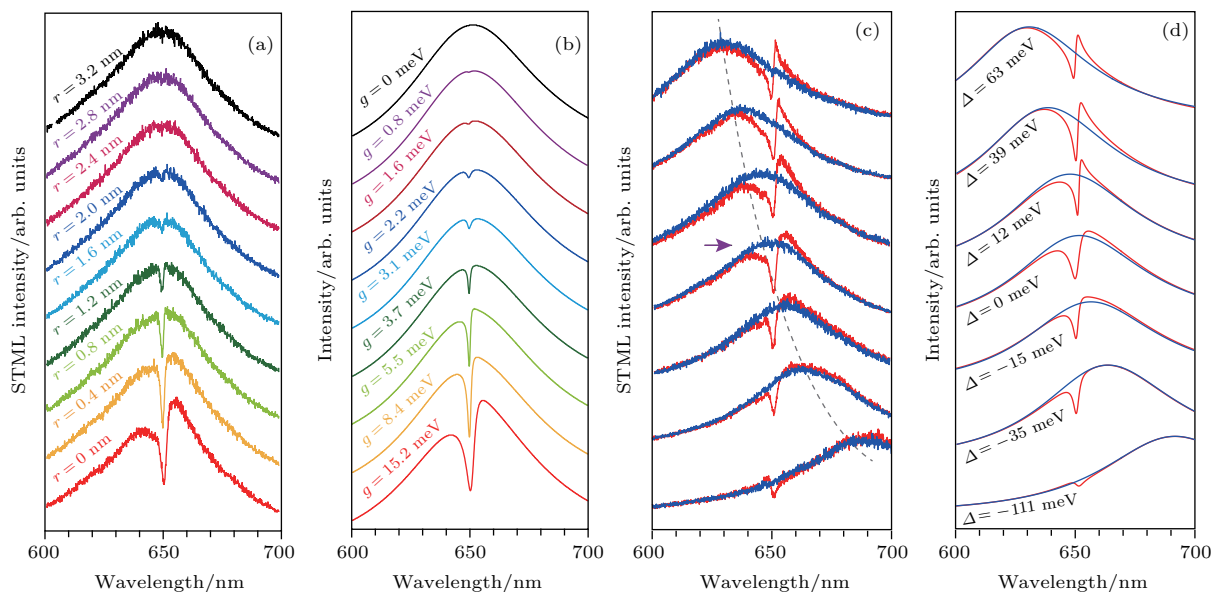


图8 单分子Fano共振效应的调控^[21] (a) 针尖从ZnPc分子边缘远离时相应的STML光谱的变化(-2.5 V, 200 pA, 20 s); (b) 对应于(a)的具有不同耦合强度的理论模拟光谱; (c), (d) 分别为实验(-2.5 V, 200 pA, 20 s)和理论对应的不同能量失谐条件下的Fano光谱

Fig. 8. Tunable single-molecule Fano resonance^[21]: (a) Distance dependent STML spectra when the tip is moved away from the ZnPc molecule's edge; (b) simulated spectra with different coupling strength corresponding to (a); (c), (d) are the experimental (-2.5 V, 200 pA, 20 s) and theoretical Fano spectra under different detuning conditions.

的分析, 了解分子与纳腔等离激元间的相互作用强度. 通过对凹谷深度进行归一化处理, 我们发现其随着间距的增大呈现出指数衰减的特性, 估算的衰减长度只有 $\sim 0.9(1)$ nm. 这表明纳腔等离激元的有效作用距离也被高度限域在约 1 nm范围内. 通过利用修正的偶极耦合模型^[21]对归一化的凹谷深度进行定量分析, 我们可以估算出相应的耦合强度

大小, 其值最大可以达到 ~ 15 meV, 如图8(b)所示.

通过改变STM的针尖形貌, 可以调节纳腔等离激元共振频率, 使之相对于分子跃迁频率具有不同的能量失谐值, 进而研究不同能量失谐对单分子Fano共振的影响. 如图8(c)所示, NCP的共振频率可以从 620 nm调节到 690 nm(蓝色谱线), 相应的Fano光谱(红色谱线)也表现出不同的非对称光

谱特征. 需要指出的是, 即使是在能量零失谐的条件下, Fano 线形也依然表现出一定的非对称性, 这表明等离激元与分子之前的相互作用已经不能用简单的点偶极耦合模型来解释, 而是需要考虑分子跃迁偶极的空间分布与纳腔等离激元模式的高阶效应的影响. 此外, 我们还观察到了 Fano 凹谷的反常位移, 谷底位置最大可以移动 3 meV, 可以认为是由于单分子在强等离激元场中的自相互作用导致的 Lamb 位移所致.

下面我们将从分子跃迁偶极与等离激元局域场的矢量属性出发, 对 Fano 凹谷的反常位移进行进一步探究. 在前文中我们曾指出, ZnPc 分子具有 D_{4h} 对称性, 存在两个正交简并的跃迁偶极距 ($\mathbf{p}_x$ 和 $\mathbf{p}_y$), 分别沿着分子瓣的方向 (如图 9(a) 中的绿色和橙色箭头所示), 因此当把 STM 针尖放置在相对于分子的不同取向和位置时, 分子与纳腔等离激元之间的相干耦合也会由于跃迁偶极与局域场的矢量性而出现不同. 通过将 STM 针尖沿环形路径 (如图 9(a) 中的红色虚线所示) 绕分子一周, 我们对取向依赖的 STML 光谱进行了测量. 图 9(b) 给出了在零失谐条件下针尖位置相对于分子的两个不同取向 (0° 和 45°) 对应的 Fano 光谱. 可以发现, 这两条光谱几乎是重合在一起的, 只有把 Fano 凹谷对应的区域放大后才会观察到

很小的频率移动, 如图 9(b) 中的插图所示. 进一步将 Fano 光谱按照针尖位置的不同取向角度从 0° 到 360° 做图 (如图 9(c) 所示), 可以得到一个周期性花样, 四个周期正好对应分子的四个瓣结构, 其中 0° , 90° , 180° 和 270° 对应的是针尖位置靠近 ZnPc 分子四个瓣时测量的光谱, Fano 凹谷表现出大的 Lamb 位移 (~ 3 meV); 45° , 135° , 225° 和 315° 对应的是针尖位于 ZnPc 分子瓣之间的情形, 相应的 Lamb 位移较小 (~ 1 meV). 对于不同能量失谐条件下的 Fano 光谱, 我们都观察到了类似的周期性变化特征. 我们认为这样的周期性变化是因为光学 Lamb 位移本身是与分子跃迁偶极距与纳腔结构对应的格林函数 ($\vec{G}$) 有关的, 一般可以写为 $\delta\omega_L = -\text{Re} [\mathbf{p}_m \cdot \vec{G}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m, \omega_m) \cdot \mathbf{p}_m] / \hbar$ [40]. 由于格林函数的并矢特性与跃迁偶极的矢量性, 因此, Lamb 位移的大小也具有了取向依赖性. 由于真实的针尖-衬底体系对应的格林函数无法准确知晓, 因此, 我们只有唯像地用 $\cos^4\theta$ 和 $\sin^4\theta$ 来近似描述针尖位置相对于分子跃迁偶极 $\mathbf{p}_x$ 和 $\mathbf{p}_y$ 不同取向时的角度依赖关系, 并且通过理论模拟得到了 Fano 光谱及相应的 Lamb 位移与实验观测到的光谱特征符合得很好, 如图 9(d) 所示. 这种对针尖位置和取向依赖的特性, 也表明单个分子与纳腔等离

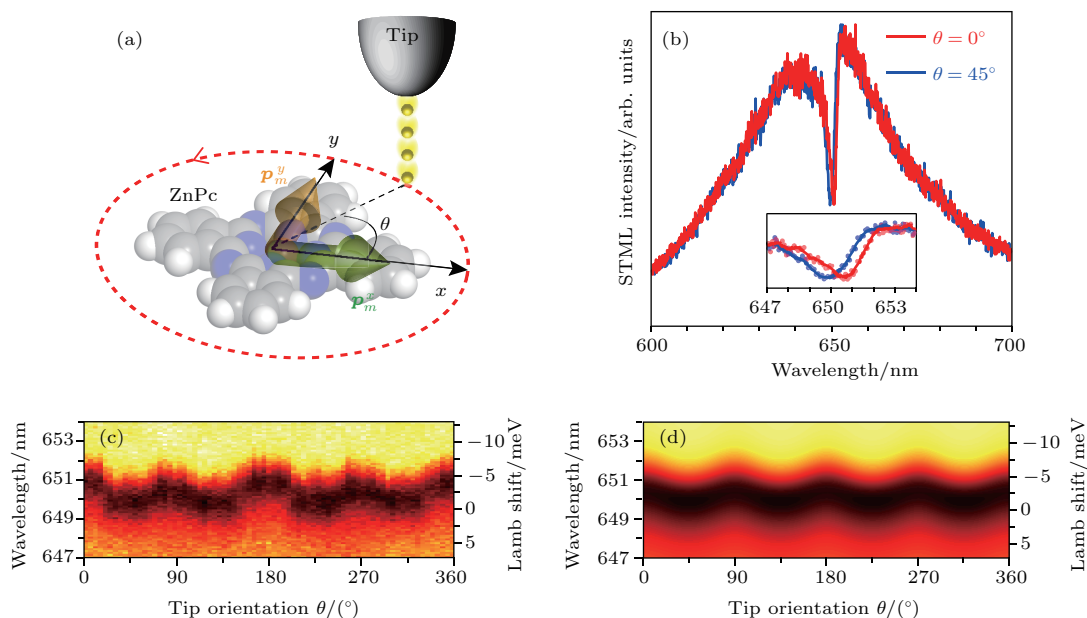


图9 单分子Lamb位移的取向依赖关系^[21] (a) 单分子Fano共振的取向依赖关系测量示意图; (b) 两种典型条件下 (0° 和 45°) 对应的单分子Fano光谱 (-2.5 V, 200 pA, 5 s); (c), (d) 分别为实验和理论对应的Fano凹谷随针尖取向的变化

Fig. 9. Orientation dependent single-molecule Lamb shift^[21]: (a) Schematic of orientation dependent measurement of the single-molecule Fano resonance; (b) two typical single-molecule Fano spectra (-2.5 V, 200 pA, 5 s) with the orientation angle of 0° and 45° , respectively; (c), (d) are the experimental and theoretical results for the Fano dip varying with the tip orientations, respectively.

激元之间的相干耦合过程存在着各向异性, 揭示了纳腔等离激元场和分子跃迁偶极的矢量特征、以及纳腔等离激元场除主导的轴向分量外还具有可观水平分量的重要信息. 对单分子 Fano 共振效应在空间上的原子级别的调控能力, 表明了纳腔等离激元以及分子-等离激元耦合强度分布在空间上具有高度限域的特征, 也为探索相干耦合的物理机理提供了新的思路.

5 总 结

本文综述了本研究组近期在单分子电致发光与分子光量子态调控方向的最新进展. 我们利用 STM 诱导发光技术, 通过有效的电子脱耦合与纳腔等离激元调控, 实现了单个分子的电致荧光, 并证明了单个分子在隧穿电子激发下的电致荧光现象具有单光子发射特性; 发展了具有亚纳米空间分辨的荧光光谱成像技术, 实现了对分子间相干偶极相互作用特征的实空间观察; 通过精确控制分子与探针之间的距离, 调控了分子与纳腔等离激元之间的相干相互作用, 在单分子水平上观察到了法诺共振和兰姆位移效应. 在此基础上, 如何实现单分子与 STM 隧道结中纳腔等离激元间的强耦合并研究其特性将是未来单分子电致发光领域的一个重要问题. 此外, STML 技术与超快时间分辨测量技术的结合也将是一个重要的研究方法的发展方向, 并将提供单分子尺度上的激发态演化动力学信息. 总之, 单分子尺度的电致发光研究不仅可以为深入理解单个分子及其耦合系统的光学特性提供丰富的信息, 并且可以为研发基于分子体系的纳米光源、单光子源、捕光天线系统以及纳米光电器件等提供科学依据.

感谢中国科学技术大学侯建国院士、杨金龙教授、罗毅教授、王兵教授, 以及西班牙材料物理中心 Javier Aizpurua 教授的合作与讨论; 感谢张力博士、骆阳博士、孟秋实博士、郁云杰博士等在实验数据采集与分析上的贡献.

参考文献

- [1] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W 2003 *Nature* **424** 824
- [2] Ozbay E 2006 *Science* **311** 189
- [3] Lee T H, Gonzalez J I, Zheng J, Dickson R M 2005 *Acc. Chem. Res.* **38** 534
- [4] Lee T H, Gonzalez J I, Dickson R M 2002 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99** 10272
- [5] Gonzalez J I, Vosch T, Dickson R M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 064305
- [6] Duan X, Huang Y, Agarwal R, Lieber C M 2003 *Nature* **421** 241
- [7] Chen J, Perebeinos V, Freitag M, Tsang J, Fu Q, Liu J, Avouris P 2005 *Science* **310** 1171
- [8] Misewich J A, Martel R, Avouris Ph. Tsang J C, Heinze S, Tersoff J 2003 *Science* **300** 783
- [9] Marquardt C W, Grunder S, Błaszczyk A, Dehm S, Heinrich F, Löhneysen H V, Mayor M, Krupke R 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 863
- [10] Gimzewski J K, Sass J K, Schlitter R R, Schott J 1989 *Europhys. Lett.* **8** 435
- [11] Berndt R, Gaisch R, Gimzewski J K, Reihl B, Schlittler R R, Schneider W D, Tschudy M 1993 *Science* **262** 1425
- [12] Qiu X H, Nazin G V, Ho W 2003 *Science* **299** 542
- [13] Chen C, Chu P, Bobisch C A, Mills D L, Ho W 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 217402
- [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] Kuhnke K, Große C, Merino P, Kern K 2017 *Chem. Rev.* **117** 5174
- [18] 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. Photon.* **4** 50
- [19] 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
- [20] 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
- [21] 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
- [22] Čavar E, Blüm M C, Pivetta M, Patthey F, Chergui M, Schneider W D 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 196102
- [23] Zhu S E, Kuang Y M, Geng F, Zhu J Z, Wang C Z, Yu Y J, Luo Y, Xiao Y, Liu K Q, Meng Q S, Zhang L, Jiang S, Zhang Y, Wang G W, Dong Z C, Hou J G 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 15794
- [24] Chong M C, Reecht G, Bulou H, Boeglin H A, Scheurer F, Mathevet F, Schull G 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 036802
- [25] Miroshnichenko A E, Flach S, Kivshar Y S 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 2257
- [26] Luk'yanchuk B, Zheludev N I, Maier S A, Halas N J, Nordlander P, Giessen H, Chong C T 2010 *Nat. Mater.* **9** 707
- [27] Vardi Y, Cohen-Hoshen E, Shalem G, Bar-Joseph I 2016 *Nano Lett.* **16** 748
- [28] Imada H, Miwa K, Imai-Imada M, Kawahara S, Kimura K, Kim Y 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 013901

- [29] Zhang Y, Zhang Y, Dong Z C 2018 *AAPPS Bull.* **28** 19
- [30] Nothaft M, Höhla S, Jelezko F, Frühauf N, Pflaum J, Wrachtrup J 2012 *Nat. Commun.* **3** 628
- [31] Perronet K, Schull G, Raimond P, Charra F 2006 *Europhys. Lett.* **74** 313
- [32] Silly F, Charra F 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3648
- [33] Barnes W L 1998 *J. Mod. Opt.* **45** 661
- [34] Merino P, Große C, Rosławska A, Kuhnke K, Kern K 2015 *Nat. Commun.* **6** 8461
- [35] Rezus Y L A, Walt S G, Lettow R, Renn A, Zumofen G, Götzinger S, Sandoghdar V 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 093601
- [36] Iwasaki T, Ishibashi F, Miyamoto Y, Doi Y, Kobayashi S, Miyazaki T, Tahara K, Jahnke K D, Rogers L J, Nайденов B, Jelezko F, Yamasaki S, Nagamachi S, Inubushi T, Mizuochi N, Hatano M 2015 *Sci. Rep.* **5** 12882
- [37] Vlaming S M, Eisfeld A 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 305301
- [38] Kasha M, Rawls H R, El-Bayoumi M A 1965 *Pure Appl. Chem.* **11** 371
- [39] Krishna V, Tully J C 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 054706
- [40] Yao P, Vlack C V, Reza A, Patterson M, Dignam M M, Hughes S 2009 *Phys. Rev.* **80** 195106

SPECIAL TOPIC — Quantum states generation, manipulation and detection

Single-molecule electroluminescence and its relevant latest progress^{*}Zhang Yao Zhang Yang Dong Zhen-Chao[†]*(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale and Synergetic Innovation Center of Quantum Information and Quantum Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)*

(Received 16 September 2018; revised manuscript received 26 October 2018)

Abstract

Research on the interaction and interconversion between electrons and photons on an individual molecular scale can provide scientific basis for the future developing of information and energy technology. Scanning tunneling microscope (STM) can offer abilities beyond atomic-resolution imaging and manipulation, and its highly localized tunneling electrons can also be used for exciting the molecules inside the tunnel junction, generating molecule-specific light emission, and thus enabling the investigation of molecular optoelectronic behavior in local nano-environment. In this paper, we present an overview of our recent research progress related to the single-molecule electroluminescence of zinc phthalocyanine (ZnPc) molecules. First, we demonstrate the realization of single-molecule electroluminescence from an isolated ZnPc by adopting a combined strategy of both efficient electronic decoupling and nanocavity plasmonic enhancement. By further combining the photon correlation measurements via the Hanbury-Brown-Twiss interferometry with STM induced luminescence technique, we demonstrate and confirm the single-photon emission nature of such an electrically driven single-molecule electroluminescence. Second, by developing the sub-nanometer resolved electroluminescence imaging technique, we demonstrate the real-space visualization of the coherent intermolecular dipole-dipole coupling of an artificially constructed non-bonded ZnPc dimer. By mapping the spatial distribution of the photon yield for the excitonic coupling in a well-defined molecular architecture, we can reveal the local optical response of the system and the dependence of the local optical response on the relative orientation and phase of the transition dipoles of the individual molecules in the dimer. Third, by using a single molecular emitter as a distinctive optical probe to coherently couple with the highly confined plasmonic nanocavity, we demonstrate the Fano resonance and photonic Lamb shift at a single-molecule level. The ability to spatially control the single-molecule Fano resonance with sub-nanometer precision can reveal the coherent and highly confined nature of the broadband nanocavity plasmon, as well as the coupling strength and the anisotropy of the field-matter interaction. These results not only shed light on the fabrication of electrically driven nano-emitters and single-photon sources, but also open up a new avenue to the study of intermolecular energy transfer, field-matter interaction, and molecular optoelectronics, all at the single-molecule level.

Keywords: single-molecule electroluminescence, single-photon source, dipole coupling, Fano resonance effect

PACS: 33.20.-t, 33.50.-j, 78.60.Fi, 82.37.Gk

DOI: 10.7498/aps.67.20181718

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CB921402, 2016YFA0200601), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91021004, 11327805, 21333010, 91421314, 21790352), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB01020200), and the Anhui Initiative in Quantum Information Technologies, China (Grant No. AHY090100).

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

新型超导量子比特及量子物理问题的研究

赵士平 刘玉玺 郑东宁

Novel superconducting qubits and quantum physics

Zhao Shi-Ping Liu Yu-Xi Zheng Dong-Ning

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 228501 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180845

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180845>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

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 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180755>

[用于精密测量玻尔兹曼常数的量子电压噪声源芯片研制](#)

Development of quantum voltage noise source chip for precision measurement of Boltzmann constant

物理学报.2018, 67(10): 108501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172643>

[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 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172634>

[多量子比特核磁共振体系的实验操控技术](#)

Experimental technique for multi-qubit nuclear magnetic resonance system

物理学报.2017, 66(15): 150302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.150302>

[具有 Washer 型输入线圈的超导量子干涉放大器的制备与表征](#)

Fabrication and characterization of the superconducting quantum interference device amplifier with Washer type input coil

物理学报.2015, 64(12): 128501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.128501>

专题: 单量子态探测及其相互作用

新型超导量子比特及量子物理问题的研究*

赵士平^{1)3)†} 刘玉玺²⁾ 郑东宁¹⁾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)(清华大学微电子学研究所, 清华信息科学与技术国家实验室, 北京 100084)

3)(中国科学院大学, 物理科学学院, 北京 100049)

(2018年4月28日收到; 2018年5月14日收到修改稿)

近年来, 超导量子计算的研究有了很大的进展. 本文首先介绍了nSQUID新型超导量子比特的制备和研究进展, 包括器件的平面多层膜制备工艺和量子相干性的研究. 这类器件在量子态的传输速度和二维势系统的基础物理问题研究方面有着很大的优越性. 其次, 国际上新近发展的平面形式的transmon和Xmon超导量子比特具有更长的量子相干时间, 在器件的设计和耦合方面也有相当的灵活性. 本文介绍了我们和浙江大学与中国科学技术大学等单位合作逐步完善的这种形式的Xmon器件的制备工艺、制备出的多种耦合量子比特芯片, 以及参与合作, 在国际上首次完成的多达10个超导量子比特的量子态纠缠、线性方程组量子算法的实现和多体局域态等固体物理问题的量子模拟. 最后介绍了基于这些超导量子比特器件开展的大量的量子物理、非线性物理和量子光学方面的研究, 包括在Autler-Townes劈裂、电磁诱导透明、受激拉曼绝热通道、循环跃迁和关联激光等方面形成的一整套系统和独特的研究成果.

关键词: 超导量子比特, 量子计算, 量子模拟, 量子光学**PACS:** 85.25.Cp, 03.67.Lx, 42.50.Ct, 42.50.Pq**DOI:** 10.7498/aps.67.20180845

1 引言

超导量子电路具有损耗低, 量子态的制备、调控和读取灵活以及与现有成熟技术相兼容和容易集成等诸多优点, 目前是实现固态量子计算和量子信息方面的有力竞争者^[1-3]. 近年来, 超导量子计算和量子比特的研究取得了巨大的进展, 尤其是在器件优化设计、量子相干时间和多比特耦合系统等方面, 但在通向实用化的道路上, 它们在量子退相干机理、器件的进一步扩展、耦合和量子态的快速传递等方面仍有许多亟待解决的问题^[4-6].

本文首先介绍了基于双轨排列的负电感超导量子干涉器(nSQUID)这类新型量子比特的研究, 它们在耦合器件的量子态传输速度和基础物理问题的研究上有着很大的优越性. 这类量子比特的

制备过程类似超导位相量子比特, 是沿用半导体的平面多层膜工艺. 在2013年初以前, 国际上除3D腔器件以外的平面器件的量子相干时间最好的在若干微秒, 而位相量子比特一般在数百纳秒, 因此我们预期nSQUID量子比特的量子相干时间应接近这一量级. 经过多年的努力, 我们成功完成了nSQUID这类新型量子比特(包括位相量子比特)的制备和器件量子相干性的测量, 发展出了一套成熟的超导量子比特制备的多层膜工艺, 填补了国内在这一研究领域的空白.

另一方面, 近年来国际上逐步发展出了平面2D形式的transmon和Xmon器件, 量子相干时间已逐步提高到数十微秒, 已证明这类新型器件在器件设计和耦合方面具有更大的优越性^[6]. 从2015年开始, 我们和浙江大学与中国科学技术大学合作, 逐步完善了2D形式的Xmon和transmon器

* 国家自然科学基金(批准号: 91321208)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: spzhao@iphy.ac.cn

件的制备工艺, 制备出了耦合多量子比特芯片, 并参与了合作研究, 在国际上首次完成了多达10量子比特的量子态的纠缠, 同时实现了解线性方程组的量子算法和局域态等固体物理问题的量子模拟.

超导量子比特和谐振腔是典型的自旋1/2系统和玻色光子系统, 是腔量子电动力学和相关宏观量子现象研究的理想载体^[7]. 我们基于已有的超导量子比特器件, 从实验和理论两方面开展了有关量子耗散系统、量子光学和微波激光等方面的研究, 在Autler-Townes劈裂、电磁诱导透明、受激拉曼绝热通道、循环跃迁和关联激光等方面形成了一整套系统和独特的研究成果.

2 新型超导量子比特的制备和研究

2.1 位相和nSQUID型量子比特的制备和研究

位相型超导量子比特、平面波导谐振腔及其耦合系统采用了多层膜微纳制备工艺和电子束双倾角蒸发制备约瑟夫森结工艺. 图1(a)所示为最后完成的位相量子比特和平面波导谐振腔耦合系统显微镜照片的量子比特部分, 右侧中部的叉指电容连接到平面波导谐振腔; 图1(b)和图1(c)分别是电子束双倾角蒸发工艺制备完成的单个和两个串联的约瑟夫森结的电子显微镜照片; 图1(d)为器件设计图, 不同颜色表示不同图形的叠层结构(背景格点尺寸为10 μm), 它由6—7层膜通过制膜和

套刻完成: 首层Nb膜图形(灰色)由磁控溅射、光刻、反应离子刻蚀(RIE)制备; 第二层Al膜图形(绿色)由电子束套刻制备图形、电子束蒸发、剥离完成; 第三层Si膜图形(半透明的小长方形)由等离子增强化学气相沉积(PECVD)、电子束套刻制备图形、反应离子刻蚀制备; 第四层Al膜图形(蓝色)由电子束套刻制备图形、电子束蒸发、剥离完成; 第五和第六层Al膜图形(红色十字叉处的细条)由电子束套刻制备图形、双角度电子束蒸发(加原位氧化)成约瑟夫森结两电极并剥离完成. 另外, 部分样品还需由电子束套刻制备图形、电子束蒸发、剥离进行搭桥来避免电流调制时的发热问题^[8,9].

上述工艺, 即包括6—7次成膜及微纳图形的加工等, 也同样用来制备nSQUID超导量子比特和电感耦合系统^[10]. 图2所示的是最后完成的样品核心部分的显微镜照片, 右下方插图为器件的等效电路图. nSQUID超导量子比特是一个具有 θ 和 φ 双自由度的系统(即共模CM和差模DM), 图3所示为4种典型的势能形状, 其中图3(b)和图3(d)可分别作为磁通型和位相型量子比特来调控和工作. 在此基础上, 我们开展了对器件参数的表征和优化, 观测了量子比特在共模和差模偏置下的环流特性以及宏观量子隧穿随温度的变化, 并与系统二维势阱和能级的理论计算进行了比较. 对器件设计进行了改进后, 解决了器件设计中共模和差模偏置存在较大的crosstalk的问题, 器件性能有了进一步的改善.

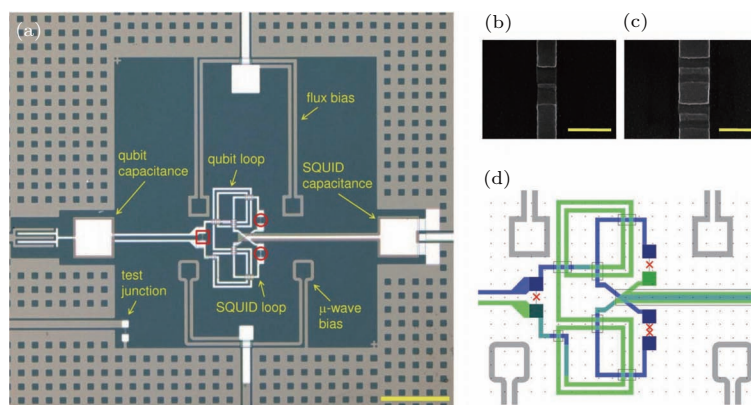


图1 多层膜工艺制备的超导位相量子比特^[8] (a) 器件的显微镜照片; (b), (c) 双倾角蒸发制备的约瑟夫森单结和双结; (d) 器件设计图, 不同颜色表示不同图形的7层膜的叠加结构(详见正文); 其中(a)—(c)图右下方的横杠分别表示100, 1, 1 μm 长度, (d)中网格背景的格点距离为10 μm

Fig. 1. Superconducting phase qubit fabricated by multilayer process^[8]. (a) Optical microscope image. (b) and (c) SEM images of the qubit junction and two junctions in one of the SQUID arms. (d) The design layout, in which the Nb (gray), the first Al (green), the Si (half transparent), the second Al (blue), and the shadow evaporated Al (light gray) films are shown. The horizontal bars at right-bottom corner in (a), (b), and (c) indicate lengths of 100, 1, and 1 μm , respectively. The grid cell dimension in (d) is 10 μm .

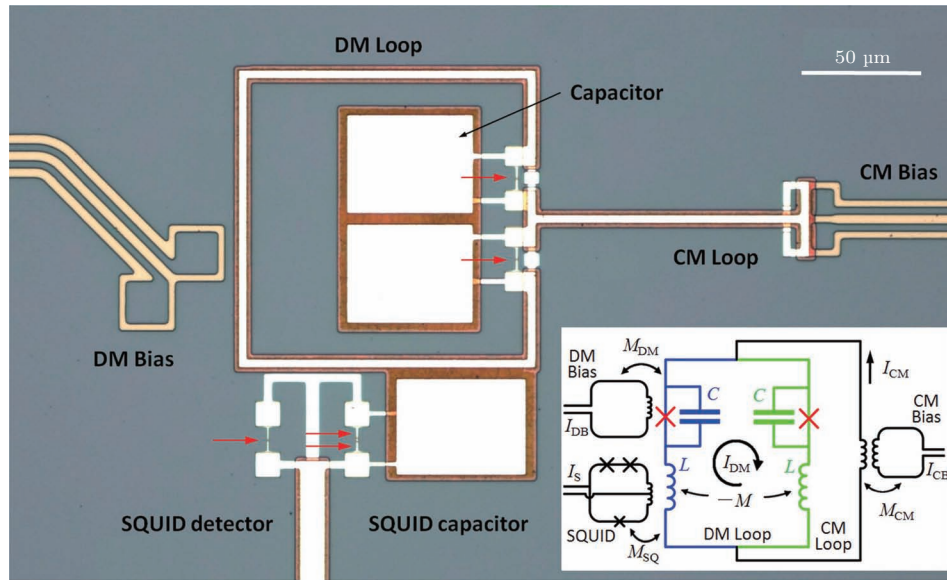


图2 多层膜工艺制备的超导 nSQUID 量子比特的显微镜照片, 插图为等效电路图, 图中 CM 和 DM 表示共模和差模^[10]
 Fig. 2. False-colored optical photograph of the nSQUID qubit. Inset shows the nSQUID qubit schematic. CM and DM stand for the common mode and differential mode, respectively^[10].

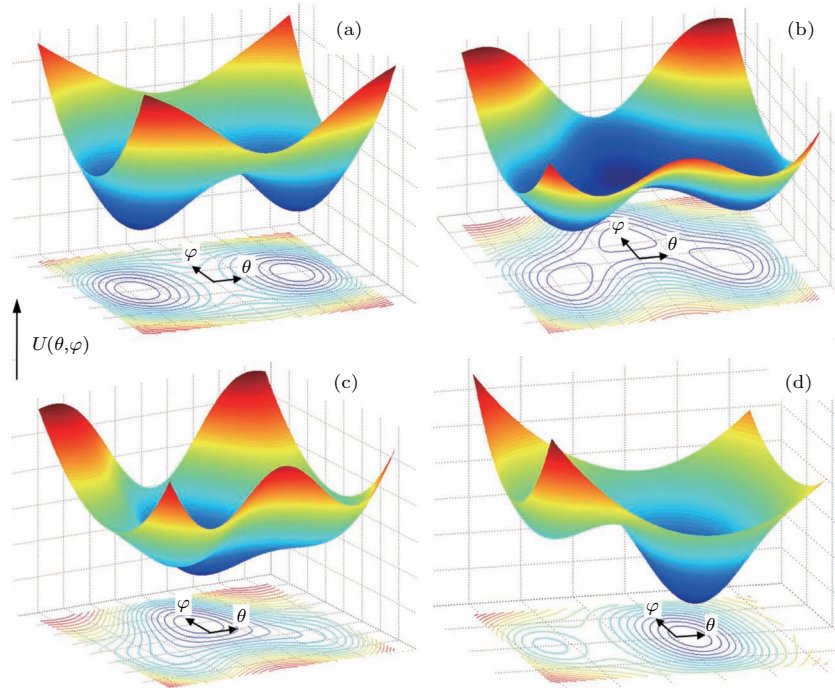


图3 超导 nSQUID 量子比特典型的二维势能结构^[10]
 Fig. 3. Typical 2D potential landscapes of the superconducting nSQUID qubit^[10].

负电感 SQUID 量子比特在耦合器件的量子态传输速度和基础物理问题研究方面有一定的优越性. 我们对该类器件的量子相干特性进行了系统的研究, 精确确定了器件的参数和势能形状, 并观测了 Rabi 振荡、Ramsey 干涉以及能量弛豫等超导量子器件的基本量子相干特性, 为耦合多比特间量子态的传输研究奠定了基础. 图 4(a) 为 nSQUID 量子比特的能谱; 图 4(b) 为微波激发下的激发态概

率随微波频率的关系; 图 4(c) 和图 4(d) 为对某一自由度积分后的另一自由度下的一维势阱、能级和波函数; 图 4(e) 为器件的二维波函数, 其中红色和蓝色表示波函数的正负^[10]. 研究表明, nSQUID 量子比特具有独特的二维势阱、可调的波函数对称性和跃迁矩阵元的大小, 它们可以作为基础物理问题的一个很好的研究平台, 详见参考文献^[10]中的引文和进一步讨论.

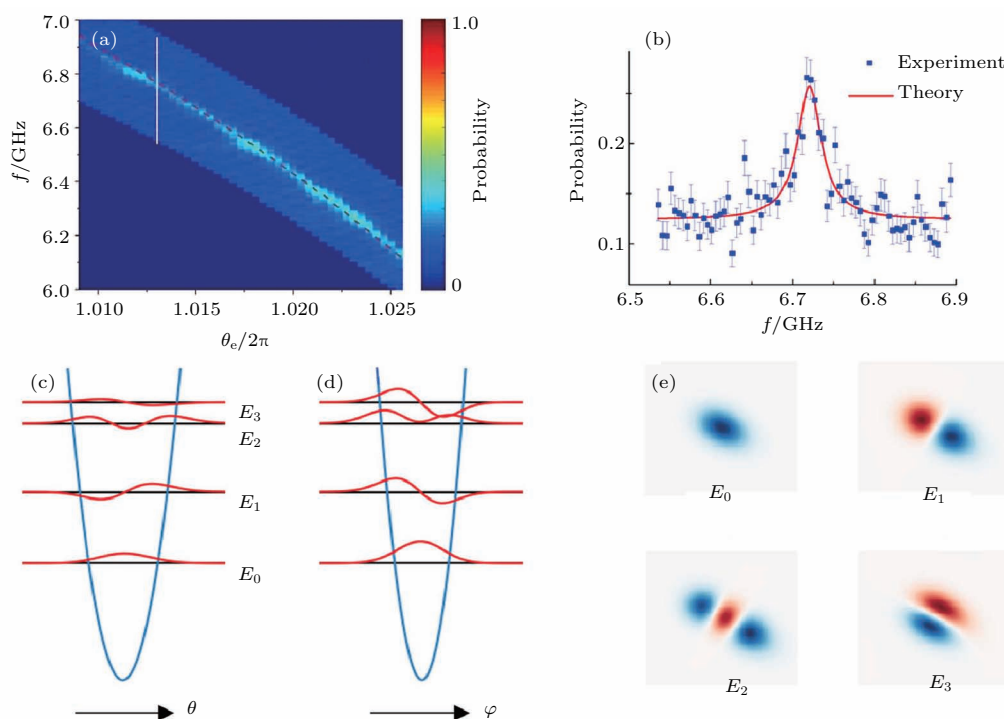


图4 超导 nSQUID 量子比特的 (a) 能谱, (b) 激发概率谱; (c), (d) 一维势阱、能级和波函数; (e) 二维波函数^[10]

Fig. 4. Experimental and calculated results for the nSQUID qubit^[10]. (a) Experimental energy spectrum. (b) Measured excited probability. (c) Calculated bottom four energy levels (black) and wave functions (red) along the θ axis after integrating over φ and (d) those along the φ axis after integrating over θ . (e) Calculated wave functions corresponding to the four energy levels, plotted in two dimensions (horizontal, θ ; vertical, φ) with plus (blue) and minus (red) signs.

2.2 超导谐振腔和量子非破坏性测量

超导谐振腔在超导量子比特的研究中扮演着重要的角色, 是超导量子电路的重要单元. 此外, 测量谐振腔在单光子功率下的品质因子, 可以方便地表征所制备薄膜材料的性能和加工工艺的影响, 最终达到提高性能的目的.

我们系统研究了在不同温度退火的蓝宝石基片上制备的 Al 膜超导共面波导谐振腔的性能^[11]. 结果显示 1200—1400 °C 高温下退火处理, 可以使基片表面形成原子平整台阶, 进一步采用电子束蒸发制备 Al 膜, 随后通过电子束曝光和湿法刻蚀 Al 制备出 1/4 波长超导共面波导谐振腔. 制备的 Al 膜共面波导谐振腔在极低温 (~ 20 mK) 单光子水平下测量得到的内部 Q 值可以达到 3×10^5 以上, 最高的超过 5×10^5 . 这一结果与文献报道的采用电子束蒸发制备的 Al 薄膜谐振腔的结果基本相当, 而且利用相同工艺制备的 Xmon 量子比特和读出谐振电路测量的退相干时间达到 30 μ s 以上, 表明制备工艺达到了较高水平.

为了达到减小谐振腔的尺寸, 增加芯片上器件

的集成度, 还制备了具有阶跃阻抗构型的超导共面波导谐振腔的品质因子 Q . 这种类型的谐振腔不但可以减小腔的程度 (减小 $\sim 30\%$), 还可以减小高频谐波的干扰. 实验结果显示, 利用生长在蓝宝石基片上的 Al 薄膜制备的阶跃阻抗谐振腔在极低温 (~ 20 mK) 和单光子功率下的本征 Q 值与常规共面波导谐振腔的结果相当, 显示了其用于量子电路中的可行性^[11].

超导量子比特和谐振腔构成的耦合系统, 即量子电动力学系统, 已成为超导量子计算研究的基本单元, 而一个超导多能级与谐振腔耦合的体系还尚未有系统的研究报道. 我们利用超导位相量子比特其能级间距容易在较大范围内调控的特点, 从实验上研究了一个超导四能级与谐振腔耦合系统的能谱 (图 5). 理论上我们构建了耦合系统的哈密顿量并考虑了各种量子弛豫过程, 通过本征值问题和主方程的求解, 很好地描述了实验测量的能谱和谱线的强度. 这些研究结果为利用超导多能级与谐振腔耦合系统进行的丰富的基础物理研究和量子计算应用研究都提供了很好的基础^[12].

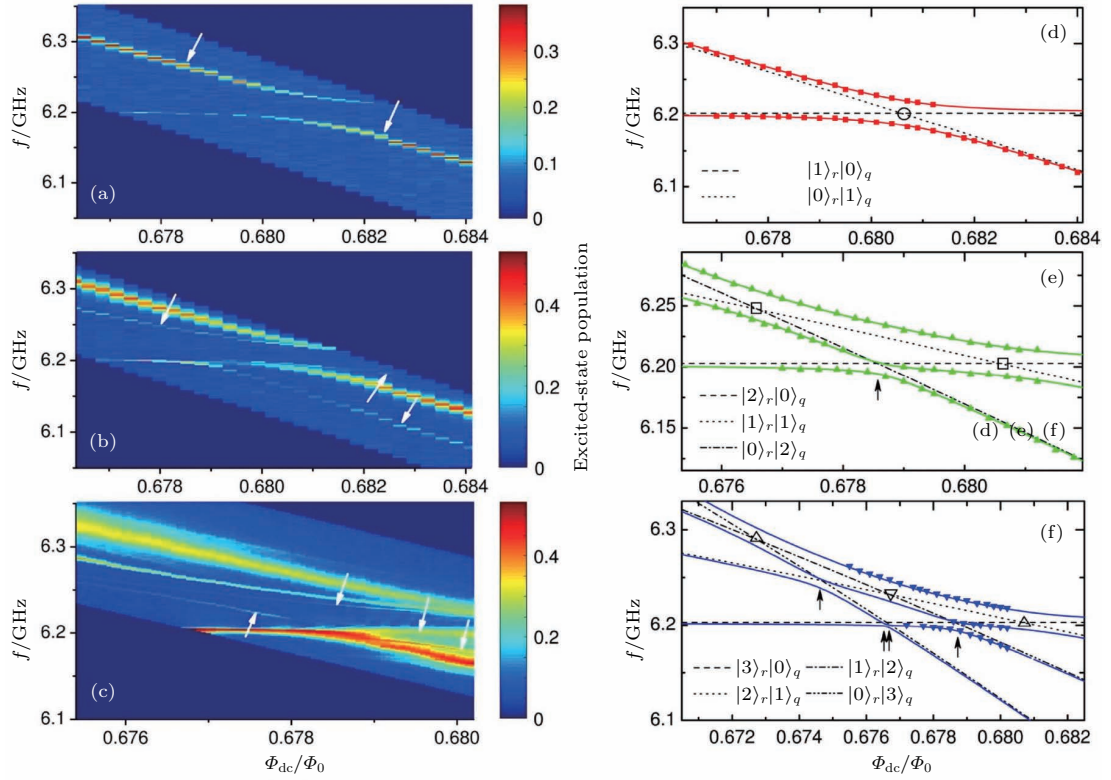


图5 超导四能级和谐振腔耦合系统能谱^[12] (a)–(c) 随微波功率增大时的依次测量结果; (d)–(f) 点为实验结果, 线为理论计算结果

Fig. 5. Energy spectra of the coupled superconducting qudit-resonator system^[12]. Left panels: Experimental results for three microwave powers, (a) –100 dBm, (b) –95 dBm, (c) –70 dBm. Right panels: Experimental (symbols) and theoretical (solid lines) spectral lines involving the first (d), the second (e), and the third (f) excited states.

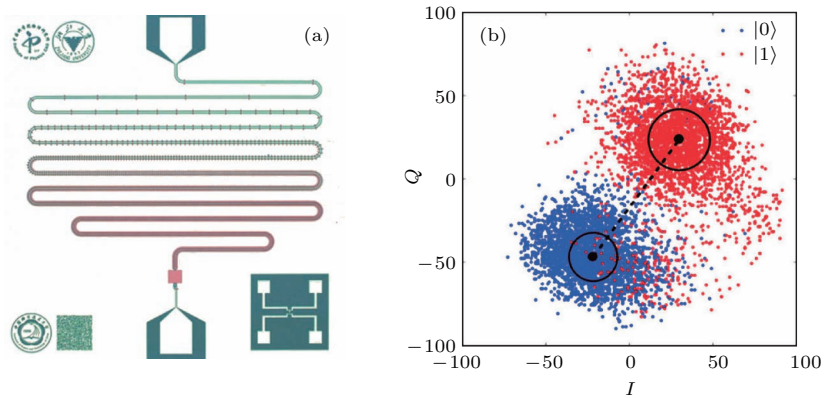


图6 参量放大器的显微镜照片 (a) 及测量结果 (b)^[13]

Fig. 6. (a) Microscope image of a Josephson parametric preamplifier and (b) the experimental results^[13].

在多比特器件的量子实验中, 一个重要的特征是对多比特的量子态的同时测量, 很多情况下还需要实现量子非破坏单发测量. 对于超导量子比特系统, 目前设计的器件的能级大小的典型值约为 5 GHz, 等效温度为 0.25 K, 如果量子态测量的微波光子的能量也是这个量级或稍大, 将远低于目前商用低温微波 HMET 放大器的噪声温度 (约 2 K).

因此, 为了达到单发测量目的, 需要更低噪声的前置放大器: 约瑟夫森参量放大器. 我们先后制备了窄带和宽带两种放大器. 测量结果显示放大器的噪声温度约为 0.4 K, 在几百 MHz 的范围内增益可达 14 dB. 这些放大器在上述实验中发挥了重要作用, 保证了对多至 10 比特的量子态同时实现单发非破坏量子测量^[13]. 图 6 为一个参量放大器的原

理图、显微镜照片及测量结果.

2.3 Xmon 型量子比特的研究

Xmon 型超导量子比特具有二维平面工艺器件的特征, 易于实现多比特的耦合, 而且显示出较长的退相干时间, 是实现多比特超导量子电路一个具有竞争力的方案, 目前国际上 Google/UCSB 以及 IBM 和 Intel/Delft 等主要研究团队都集中在这一方案上, 希望在包含约 50 个 Xmon 超导量子比特的量子芯片上实现特定算法或问题上超过经典计算机的优势. 近年来, 我们和浙江大学合作开始了 Xmon 型多比特器件的制备研究, 后又有中国科学技术大学研究团队一起加入.

为了获得高的退相干时间, 采用蓝宝石基片制备器件. 由于蓝宝石是绝缘体, 不像 Si 基片具有一定的导电性, 因此在电子束曝光过程中要避免电荷堆积的影响. 利用在 Si 衬底上积累的工艺经验, 比较快地摸索出一套工艺流程, 很快制备出 Xmon 型量子比特器件. 首批制备的包含三个量子比特器件测量的结果显示, 退相干时间均在 $3\ \mu\text{s}$ 左右, 表明器件的制备工艺具有较好的一致性. 但同时也注意到退相干时间还较短, 分析认为是薄膜制备过程中工艺的问题, 导致缺陷较多引起退相干. 通过测量相同工艺生长的薄膜制备的共面波导谐振腔, 其单光子水平下品质因子在 10^4 量级, 与文献报道的结果有差距, 说明谐振腔缺陷较多. 通过摸索改进工艺后, 性能有显著提高. 在随后制备的五个量子比特样品上测量的结果显示所有量子比特的退相干时间都达到了约 $15\ \mu\text{s}$, 最高在 $20\ \mu\text{s}$ 以上, 性能有了显著提高. 在此基础上先后制备了 5 比特、6 比特、9 比特、10 比特等多种形式的超导量子芯片.

在这些芯片上, 浙江大学、中国科学技术大学和中国科学院物理研究所以及福州大学等合作, 先后开展了一系列的量子实验. 例如利用 4 个一维排列的 Xmon 比特(图 7), 演示了用于解线性方程组的 HHL 量子算法. HHL 算法是 A. W. Harrow, A. Hassidim 和 S. Lloyd 在 2009 年提出的一个求解线性方程组的算法, 可以实现指数加速的求解速度. 由于线性方程组在科学研究和工程应用上有大量的应用, 这个算法有非常大的应用前景. 该算法经过数年的发展, 被证明有望应用于人工智能和大数据分析领域, 因此近年来受到很多关注. 该量子算法已经在光子和核磁共振系统中演示过, 这是首次在一个具有可扩展性的固态系统中演示. 由

于比特数有限, 使用其中的 1 个比特作附属比特, 1 个作输入比特, 剩下的 2 个比特作寄存器比特. 求解的是一个 2×2 的线性方程组, 并对算法步骤做了一些适当的简化. 整个求解线路包含 6 个单比特门和 9 个双比特门, 完成计算操作后, 采用 State Tomography 测量来检验结果, 最后测得整个量子过程的保真度为 83.7%^[14].

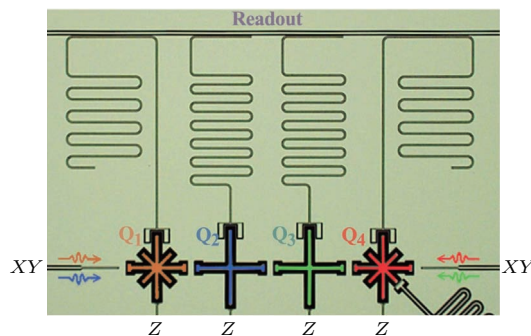


图 7 用于演示线性方程组算法的 Xmon 型耦合超导四量子比特系统^[14]

Fig. 7. Coupled four Xmon qubits for the demonstration of solving linear equation systems^[14].

通过上述四个单位的进一步合作, 为了实现多比特之间的任意耦合, 制备了多个 Xmon 比特和一个公共谐振腔耦合的器件, 其中谐振腔起到了连接每个 Xmon 比特的总线的作用. 每个 Xmon 比特采用能级可调的构型, 通过外加偏置实现对每个比特能级的独立调节. 在测量过程中可以实现任意两个 Xmon 比特之间的共振耦合或色散耦合. 在一个 10 比特的器件上(图 8)的测量结果显示, 可以同时 3 对比特之间分别实现耦合, 观察到 3 对中两个比特之间真空 Rabi 振荡. 进而还可制备 3 对中两比特之间的纠缠态. 最后, 在这个 10 比特器件上实现了 10 个比特之间的纠缠, 保真度达到 0.668^[15].

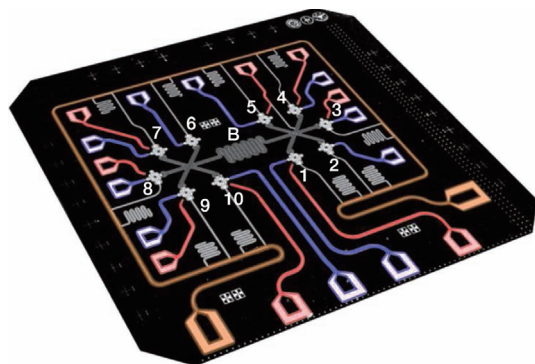


图 8 Xmon 型耦合超导十量子比特系统^[15]

Fig. 8. Coupled Xmon-type ten qubit systems^[15].

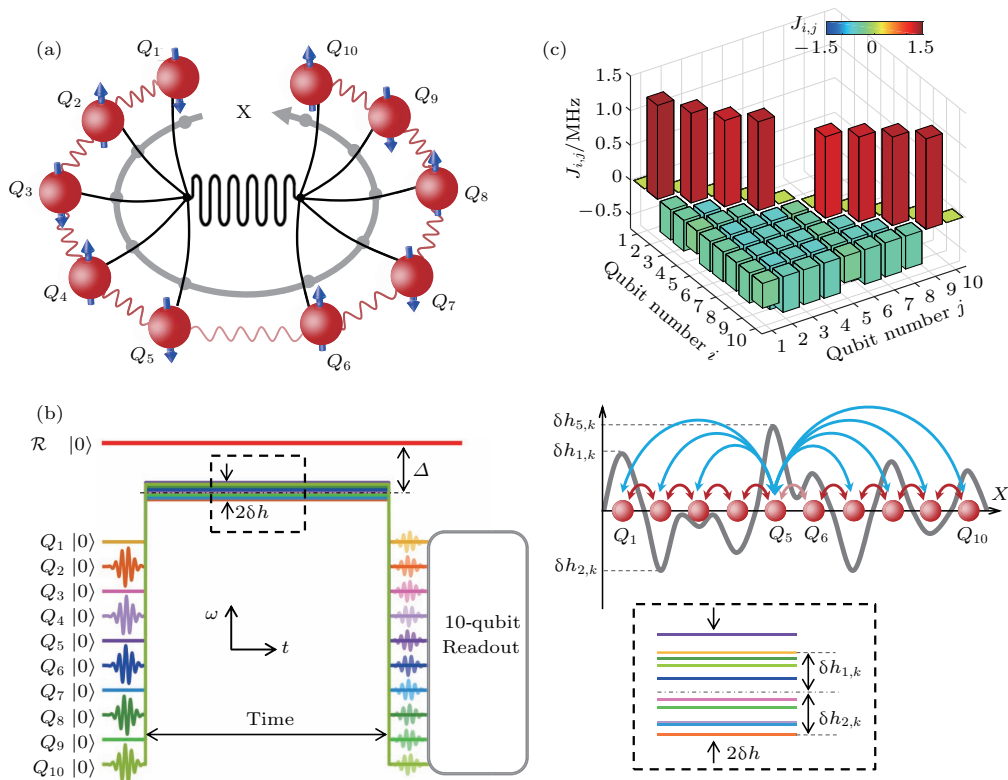


图9 用于局域化研究的耦合超导 10 量子比特测量的实验方案 [16]

Fig. 9. Experimental setup for emulating many body localization problem using coupled ten qubit system [16].

合作团队还利用该 10 比特的样品演示了多体局域化现象. 根据统计物理定律, 一个初始在非平衡态的系统会在其自身的动力学作用下热化. 局域化会破坏这一过程, 即所谓的 Anderson 局域化. 但是在 Anderson 的讨论中, 没有考虑粒子间相互作用, 而且只有低能激发. 但是在有相互作用和高能激发的量子多体系统中, Anderson 局域化的描述不再适用, 会出现称为多体局域化的情况, 也会破坏各态历经, 阻止系统的热化过程. 多体局域化的一个重要证据是长时间尺度上纠缠熵的对数增长. 对多体局域化的模拟受限于多比特系统的量子态的非破坏单发同时测量. 利用 10 比特样品如图 9 的实验设计, 成功显示了纠缠熵对数增长以及其他相关的多体局域化的证据 [16].

3 量子物理、量子光学和量子模拟研究

超导量子电路是以约瑟夫森结为基本组件并与其他微电子学元件共同构成的多能级量子系统, 这些能级可以通过外加的微波电磁场调控, 因此也

被称为超导人工原子 [7]. 二能级和三能级超导人工原子在被广泛地用于研究实现量子比特和量子信息处理的同时, 也被用来研究微波段的非线性物理、原子物理和量子光学现象. 这些研究不仅拓展了人们对物质与电磁场相互作用本质的理解, 同时也为操控量子比特状态提供了可靠的技术手段.

3.1 超导位相量子比特中的量子随机同步现象

同步 (synchronization) 是非线性系统中的一个普适概念, 它被广泛地应用于物理、生物、化学、电子、地质甚至与社会科学中. 随机同步 (stochastic synchronization) 是其重要的一类, 一个突出的例子是非线性系统的随机过程在噪声的影响下与周期性外力取得同步. 这种现象有意思的是噪声一般被认为是趋向于破坏物理过程的. 在过去的 20 多年中, 随机同步现象已经获得了广泛的关注和研究, 并在经典系统中观察到了丰富的现象. 然而在量子区域尚无实验报道.

在量子系统中, 粒子符合量子力学的运动规律, 它的一个最基本的原理就是量子态的相干叠

加, 并且粒子可以隧穿高于其能量的势垒. 此外, 系统受到噪声的影响与经典系统不同, 即使系统处于绝对零度下, 量子系统仍然会受到量子噪声的作用, 具有零点能, 使粒子有一定的概率隧穿过势垒. 在量子系统中会发生一些新奇的现象, 比如隧穿相干破坏、随温度升高的耗散相干稳定性、量子随机共振的线性响应和非线性响应.

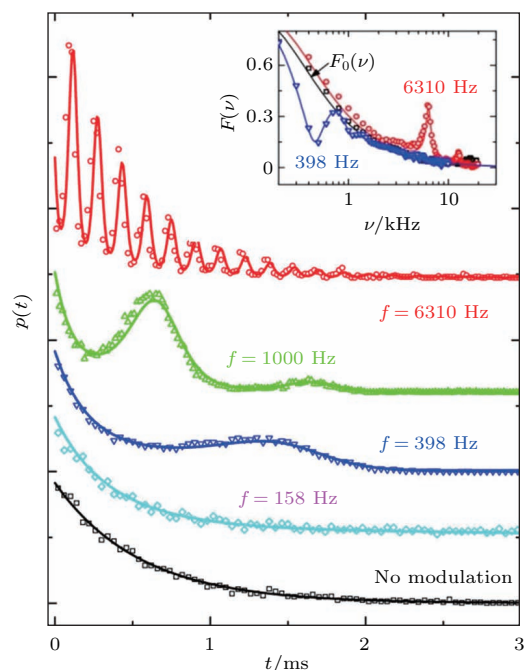


图 10 逃逸时间分布 $p(t)$ 及傅里叶变换 (插图), 点和线分别为测量和计算结果 [17]

Fig. 10. Escape time distribution $p(t)$. The symbols and lines are experimental and calculated results, respectively. Inset shows the Fourier transform $F(f)$ of $p(t)$ [17].

一个在直流 (dc) 电流偏置下的约瑟夫森结可以看作是一个粒子在一个搓衣板势中运动, 处于一个势阱中的粒子有一定几率的 Γ_q 隧穿出势阱, 粒子处于势阱中的概率随时间呈指数衰减, 隧穿出势阱的平均时间为 $1/\Gamma_q$. 在 dc 电流偏置中加入一个振幅很小的频率为 f 的周期性信号 (外力), 测量粒子隧穿出势阱的时间的分布, 即逃逸时间分布 $p(t)$, 我们发现其对外力的响应随 f 的增加出现丰富的变化 (见图 10), 由傅里叶频谱看出它在低频时有很大的抑制, 随着 f 的增加, 系统开始达到与外力的同步 (见图 10 插图). 如果定义同步性的强度 P_1 为在周期信号第一个峰中隧穿的概率之和, 则 P_1 在 f/Γ_q 约为 0.5 时达到最大, 见图 11 (a). 这些结果与数值计算的结果符合得非常好. 图 11 (b) 和图 11 (c) 分别为傅里叶变换差 $S_F = F(f) - F_0(f)$ 和平均居留时间 [17].

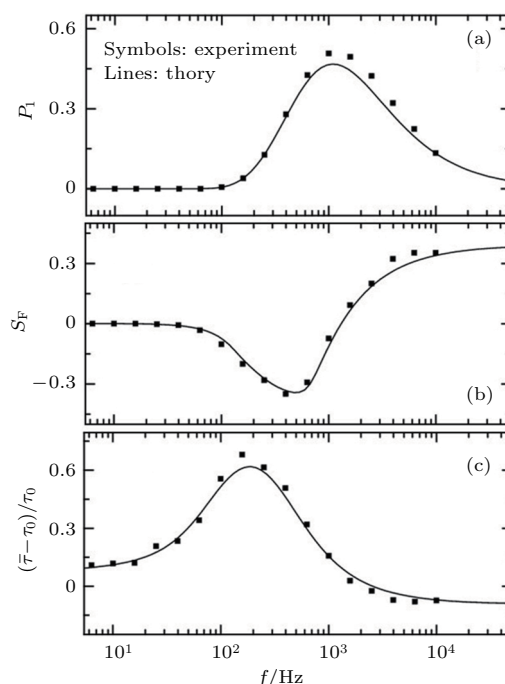


图 11 (a) 同步性强度 P_1 ; (b) 傅里叶变换差 $S_F = F(f) - F_0(f)$; (c) 平均居留时间; 点和线分别为测量和计算结果 [17]

Fig. 11. Comparison between experimental data (symbols) and numerical calculation (lines) of (a) synchronization strength P_1 , (b) $S_F = F(f) - F_0(f)$, and (c) averaged residence time [17].

3.2 超导三能级系统中的电磁诱导透明现象

在量子光学和原子物理的研究中, 人们发现一束被介质吸收的某一频率的光可以被另一束被介质吸收的不同频率的光调制, 从而使得介质不再对第一束特定频率的光吸收. 为了方便, 下面我们把第二束光称为驱动光, 前一束光称为探测光. 利用这一原理可以实现很多有趣的物理现象. 进而人们发现第二束光导致第一束光不吸收的基本物理机制有两种, 一种称为电磁诱导透明, 另一种称为 Autler-Townes 分裂. 前者是由量子干涉效应引起, 而后者是强光导致的能级分裂. 粗略地说, 这两个现象的主要区别是前者的第二束光是弱驱动光, 而後者的第二束光是强驱动光. 强弱驱动的零界阈值与三能级系统各能级的衰减率有关. 这些现象在超导量子电路中的研究可以为微波信号的调控提供坚实的理论和实验基础. 然而超导量子比特电路中电磁诱导透明一直难以得到实验的演示 [7]. 我们分析了一系列不同构型的超导量子电路的性质, 于 2014 年发现了 [18] 超导三能级系统中不能实现电磁

诱导透明的主要原因是三能级系统的衰减率不能满足电磁诱导透明的条件, 接着我们给出了在超导量子电路中实现电磁诱导透明的条件以及区分与其相类似的 Autler-Townes 分裂的阈值条件. 根据我们给出的条件, 人们通过工程三能级 transmon 超导量子比特电路, 演示了电磁诱导透明的特征. 然而由于样品的质量, 特征不是非常明显. 因此, 我们于 2016 年进一步从理论上设计了驱动大失谐下的超导二能级 (量子比特) 和单模微波场系统, 从而由量子比特和微波腔场构成了能级可调的混合系统, 如图 12 所示. 我们发现此混合系统能级的衰减率也可以通过经典驱动场的频率和强度进行调制, 从而较为容易地满足电磁诱导透明的条件^[19]. 美国实验物理学家与我们合作, 根据我们的这一理论设计方案, 于 2017 年用实验演示了电磁诱导透明现象^[20]. 与此同时, 美国马里兰大学也用腔量子电动力学的方法演示了电磁诱导的透明现象. 然而在他们的实验中抽运光是通过双光子过程施加于 transmon 量子比特和微波腔场构成的三能级系统, 探测光是施加在受激发的第二与第三能级之间. 因此, 为了观测到电磁诱导透明, 第二能级必须保存激发状态. 另外, 此三能级系统的衰减率是不可调的. 然而我们的理论^[19]和实验^[20]中抽运和探测全部是单光子过程, 且混合三能级系统的衰减率可以通过经典电磁场进行调控.

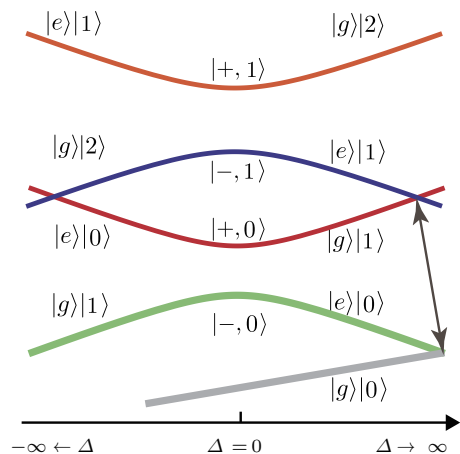


图 12 JC 模型下的量子比特-谐振腔耦合系统的能级随两者失谐量的变化^[19]

Fig. 12. Qubit-resonator energy spectra versus detuning in the JC model^[19].

综上, 我们简述了在经典场抽运下我们对电磁诱导透明的研究. 我们知道, 超导量子电路与单模微波腔的耦合从强到超强都可以实现, 因此可以通过把三能级系统放在微波腔中, 从而用量子微

波场作为抽运来代替电磁诱导透明系统中的经典抽运场, 从而用三能级超导量子电路研究真空诱导的透明. 我们给出了在超导三能级系统中区分真空诱导透明和真空诱导 Autler-Townes 分裂这两个现象的阈值条件. 进一步, 我们发现当量子化抽运场中包含有限个光子时, 也可以出现有限光子诱导的透明以及 Autler-Townes 分裂^[21]. 有限光子与经典或真空抽运的最大区别在于后两者不管是电磁诱导透明还是 Autler-Townes 分裂, 在吸收谱中只会出现两个峰值和一个低谷. 但是对前者而言, 在电磁诱导透明参数区域内的吸收谱中会只出现两个峰值和一个低谷, 但是在 Autler-Townes 分裂中如果量子化的微波腔场和三能级系统的耦合达到很强的情况下, 可以观测到光子数依赖的吸收谱. 在电磁诱导透明参数区域, 由于驱动场中光子数的不同, 从而导致群速度的不同, 因此可以用此现象做光子过滤器. 而在强耦合区域, 由于光子数的可分辨性, 可以用它来实现光子的探测等. 近来, 我们与日本理化学研究所等实验组合作, 用超导三能级系统与微波腔的耦合演示了真空诱导的 Autler-Townes 分裂^[22]以及驱动从量子到经典转变过程中的 Autler-Townes 分裂, 更详细的研究可参见^[21, 22]. 我们也发现超导量子系统可以用来实现从单光子阻塞到透明的转变, 从而实现微波单光子开关和隧穿量子器件^[23]等.

3.3 受激拉曼绝热通道现象

受激拉曼绝热通道 (STIRAP) 是原子物理和量子光学中进行量子调控的有效手段. 我们首次具有阶梯型跃迁结构的三能级超导量子电路中实现了通过 STIRAP 的量子态相干转移. 通过一对仔细调制的微波脉冲, 成功地在耦合非常弱的基态与第二激发态之间实现了量子态的相干转移, 如图 13 所示.

目前最常见的位相型和 Xmon 型超导三能级量子系统均具有阶梯型跃迁结构, 它们的基态和第二激发态间的耦合十分微弱或为零. 以前在此情况下量子态的转移通常是通过连续的两个脉冲来完成, 但这种操作对脉冲参数的设置要求十分严格. 我们证明了通过 STIRAP 过程的量子态相干转移对频率和脉冲参数的要求十分宽松, 量子态转移效率在位相型和 Xmon 型超导量子比特中分别达到 72% 和 97% 以上. 进一步对共振亮态和共振暗态

的测量结果(图 14)也在频率域上证实了 STIRAP 过程. 这种量子调控手段具有极佳的鲁棒性, 因此

在量子计算中可以用来实现精确度极高的量子门操作 [24].

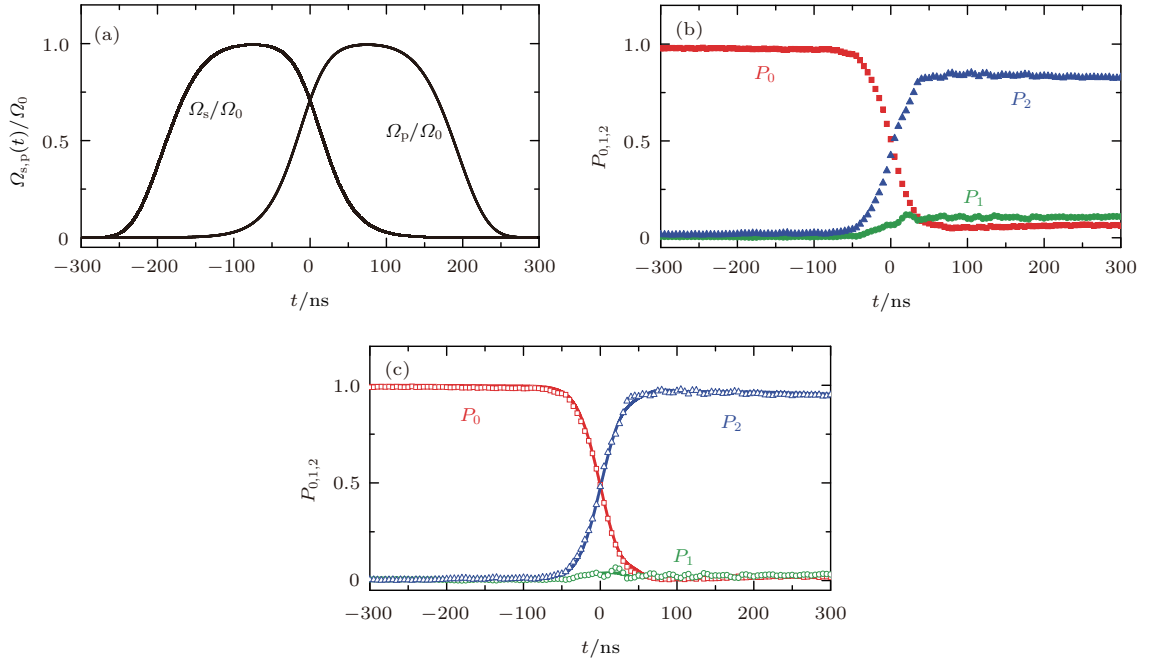


图 13 (a) 实验中用到的两个微波脉冲的强度 (Rabi 频率) 在二者重叠区的变化; (b) 三个能级上的占据数随时间的演化, 其中点线为实验数据, 细实线是理论计算的结果; (c) 标定后的结果 [24]

Fig. 13. Coherent population transfer via STIRAP in the superconducting Xmon qutrit: (a) Stokes and pump microwave pulses; (b) measured level populations P_0 , P_1 and P_2 versus time; (c) experimental level populations after correction; lines in (b) and (c) are the calculated results [24].

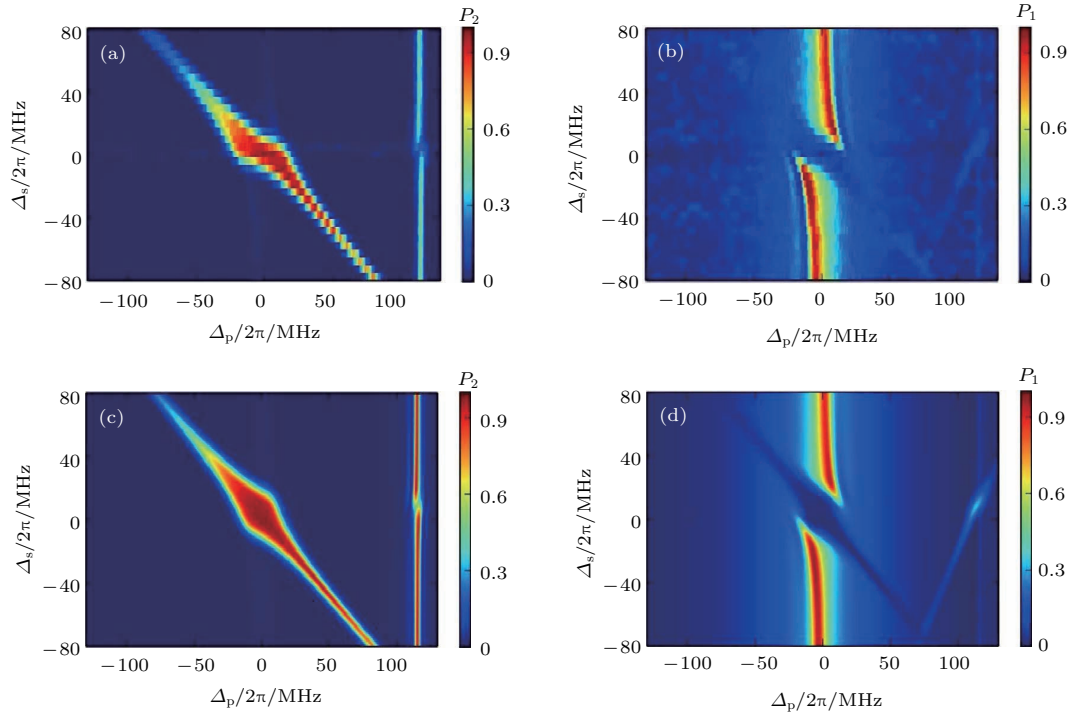


图 14 (a), (c) 共振亮态; (b), (d) 共振暗态; 其中 (a), (b) 为实验结果, (c), (d) 为理论计算结果 [24]

Fig. 14. Bright and dark resonances: (a), (b) Experimental; (c), (d) theoretical. Bright and dark resonances can be seen clearly in (a), (c) and (b), (d), respectively [24].

3.4 循环跃迁和关联激光

从量子光学和原子物理的研究中我们知道, 三能级天然原子具有如图 15 所示的 V 型、 Λ 型、梯子或 Ξ 型的跃迁结构, 没有可循环跃迁的 Δ 型结构. 然而在超导量子电路中, 由于其可控特性, 可以通过改变外界的调控参数或样品设计的构型来改变超导三能级系统中的跃迁选择定则, 近似或精确地得到图 15 所示的跃迁构型中的任意一个. 特别是可以通过人工调控超导量子电路的势能, 从而得到三能级天然原子中不存在的 Δ 型跃迁结构. 人们已对超导三能级量子电路做了大量的研究, 比如在具有 Λ 型跃迁的超导三能级系统中, 理论上研究了用暗态绝热传输量子信息和产生量子纠缠的可行性. 利用第三个能级作为辅助与构成量子比特的两个能级形成 Λ 型跃迁, 实现了对量子比特的冷却. 进一步, 人们发现利用 Δ 型跃迁, 量子比特的环境也可以得到有效的冷却, 而冷却的逆过程可以用来产生单光子态和微波激光. 利用梯子型的跃迁, 量子态的绝热转移也得到了实验的演示等. 利用超导人工原子二能级系统与电磁场的横纵耦合, 我们提出纵场开关并且得到实验的证实 [25]. 这些耦合也可以用来实现量子 Zeno 效应、非经典量子态的快速制备 [20,26,27] 等.

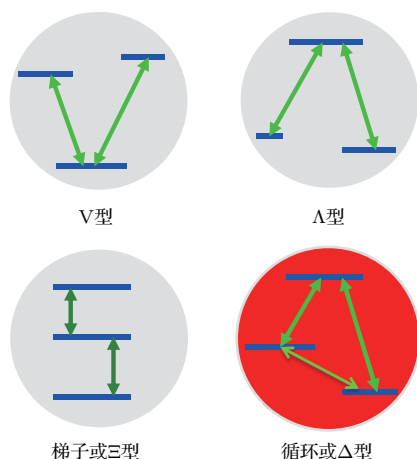


图 15 三能级系统中可能的跃迁示意图

Fig. 15. Schematic of possible transitions in different qutrit systems.

三能级超导人工原子独特的循环跃迁性质能够导致许多奇特的物理效应, 比如三能级系统中单双光子共存的跃迁, 即从基态到第二激发态的跃迁既可以通过单光子过程直接激发, 又可以通过从基态到第一激发态再到第二激发态的双光子过程激

发, 这种在天然三能级原子中不存在的循环跃迁导致的单双光子共存首次在超导磁通量子比特电路中提出并被实验证实. 循环跃迁不仅可以导致单双光子共存, 而且还可用来产生关联激光.

激光通常是通过非相干抽运把原子从基态激发到第二个高能激发态, 然后再通过无辐射跃迁迅速把粒子数转移到第一激发态. 当第一激发态的粒子数大于基态粒子数时形成粒子数反转, 那么原子由于受到入射光的激发而发出与入射光相同的光子, 从而实现光放大而产生激光, 因此激光源于受激辐射. 而原子自发辐射出的光子具有无规则的相位, 因此自发辐射导致激光的线宽. 如果从两个独立的激光器发出的两束激光叠加在一起, 那么两束激光总强度中的干涉项线宽大约是两束激光各自线宽的总和. 然而人们发现, 当把原子制备在一个相干叠加态时, 激光线宽的量子噪音可以压制在标准的 Schawlow-Townes 极限之下. 因此当两束激光的自发辐射噪音具有关联时, 它们相干叠加后干涉项的总线宽由于两束激光自发辐射噪音的关联而被消除. 这种关联激光已在 He-Ne 激光器的两个极化模式中得到了实验验证. 近来已经利用单个超导三能级人工原子产生经典微波激光, 实验已证实关联激光可以通过具有循环跃迁的单个超导三能级原子产生 [28].

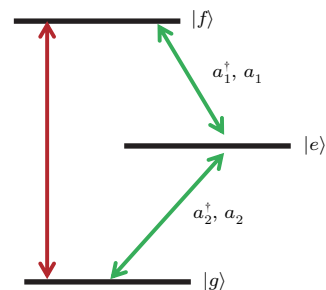


图 16 微波关联激光器示意图

Fig. 16. Schematic of microwave correlated laser.

微波关联激光器的原理简述如下. 图 16 是超导微波关联辐射激光器示意图, 两个量子化的单模微波场被耦合到受驱动的具有循环跃迁的超导三能级磁通量子比特电路中. 其中频率为 ω_1 的量子化微波场耦合在能级 $|e\rangle$ 和 $|f\rangle$ 上, 频率为 ω_2 的量子化微波场耦合在能级 $|e\rangle$ 和 $|g\rangle$ 上, 而频率为 ω_p 的经典微波场被施加在能级 $|g\rangle$ 和 $|f\rangle$ 上从而形成相干抽运. 此系统的哈密顿量可以写为 [28]

$$H = \hbar\omega_1 a_1^\dagger a_1 + \hbar\omega_2 a_2^\dagger a_2 + \hbar\omega_{gf} |f\rangle\langle f| + \hbar\omega_{ge} |e\rangle\langle e| + \hbar g_1 (a_1^\dagger |e\rangle\langle f| + a_1 |f\rangle\langle e|) + \hbar g_2 (a_2^\dagger |g\rangle\langle e|$$

$$+ a_2|e\rangle\langle g| + 2\hbar(|g\rangle\langle f| + |f\rangle\langle g|) \cos(\omega_p t),$$

其中 $a_1^\dagger$ 和 a_1 是频率为 ω_1 的量子化微波场的产生和消灭算符, $a_2^\dagger$ 和 a_2 是频率为 ω_2 的量子化微波场的产生和消灭算符; g_1 和 g_2 分别为两个量子化微波场与三能级系统的耦合常数; Ω 为经典微波场与三能级系统的耦合常数. 整个系统的耗散动力学可以通过主方程来描述. 在实验中, 超导三能级系统的衰减远大于两个激光微波场, 因此可以绝热地消去三能级系统的变量, 得到描写关联激光器状态 ρ 的主方程. 为了研究激光的性能, 利用 P -表示, 把微波量子场算符通过下面的对应转化成相应的经典复数, 即

$$\begin{aligned} a_i^\dagger \rho &\leftrightarrow \left(q_i^* - \frac{\partial}{\partial q_i} \right) P, \quad \rho a_i^\dagger \leftrightarrow q_i^* P, \\ \rho a_i &\leftrightarrow \left(q_i - \frac{\partial}{\partial q_i^*} \right) P, \quad a_i \rho \leftrightarrow q_i P. \end{aligned}$$

这样就把全量子的激光方程等价地转换成在 P -表示下的经典 Fokker-Planck 方程. 为了研究噪声对位相的影响, 进一步把激光强度通过设 $q_l = l_i \exp(i\theta_l)$ ($l = 1, 2$) 在极坐标下表示出来. 假设在激光条件下, 两个激光模式中的光子数几乎不变. 这样通过简化可以得到激光位相满足的 Fokker-Planck 方程为 [28]

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} = & \left[\frac{\partial}{\partial \theta} D_\theta + \frac{\partial}{\partial \eta} D_\eta + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} D_{\theta\theta} \right. \\ & \left. + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} D_{\eta\eta} - \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \eta} D_{\theta\eta} \right] P, \end{aligned}$$

这里 $\theta = \theta_1 - \theta_2$, $\eta = (\theta_1 + \theta_2)/2$. 上述方程中各个系数的定义及表达参阅文献 [28] 的附录部分. 需要指出的是, 上述 Fokker-Planck 方程中的系数是由三能级系统的衰减、所受驱动强度以及它与腔的耦合强度等决定的. 如果调节系统的参数使得 $D_{\theta\theta} < 0$ 或 $D_{\eta\eta} < 0$, 那么位相差或和的噪声由于相干驱动就可得到压制. 在我们使用的实验系统中得到 $D_{\eta\eta} < 0$, 因此位相和的噪声得到有效的压制.

在如图 17 所示的实验中, 两个激光模式的频率为 $\omega_1/2\pi = 6.0016$ GHz 和 $\omega_2/2\pi = 11.9979$ GHz, 相应的线宽分别为 $\kappa_1/2\pi = 0.63$ MHz 和 $\kappa_2/2\pi = 1.94$ MHz. 为了使得两个激光模式与三能级原子相互耦合, 实验中加在超导线圈中的总偏置磁通与半个磁通量子的差为 $\delta\Phi = -18 \times 10^{-3}\Phi_0$. 在这种情况下三能级系统的跃迁频率可以满足条件 $\omega_2 \approx \omega_{eg}$, $\omega_1 \approx \omega_{ef}$, 激光模式与三能级系统的耦合常数大约为 $g_1/2\pi = 90$ MHz, $g_2/2\pi \approx 78$ MHz.

共振驱动场 ($\omega_p \approx \omega_{gf}$) 与三能级系统的耦合强度为 $\Omega/2\pi \approx 900$ MHz. 两个激光模式由于相干驱动使得它们各自的线宽由原来的数值变为 0.8 MHz. 而两个模式通过混合后产生频率为 $\omega_2 + \omega_1$ 的信号, 线宽大约为 9.4 Hz, 而不是两个激光模式线宽的和 2.57 MHz. 线宽变得如此窄的原因就是由于两个激光模式的位相在相干驱动下具有关联性. 理论上而言, 在理想情况下, 和频模式的线宽可以压制到零, 然而由于实验中其他不可控噪音源的存在, 因此线宽压制到 9.4 Hz, 更详细的解释可以查阅文献 [28].

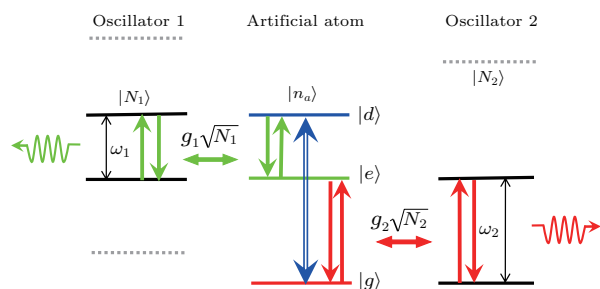


图 17 微波关联激光器运行原理图 [28]

Fig. 17. Operation principle of microwave correlated laser [28].

3.5 循环跃迁和非线性效应

循环跃迁的三能级超导人工原子还可以用来产生微波段的非线性效应. 我们知道, 非线性光学效应在量子电子学、原子物理、通信、化学、量子信息等很多方面有广阔的应用前景. 三波和四波混频是研究非线性现象的重要手段. 原子系统由于电偶极跃迁选择定则, 其只能呈现三阶非线性效应而不能呈现二阶非线性效应, 因此不能用来产生三波混频等非线性光学现象, 高阶非线性效应在原子系统中的产生需要多个能级的参与, 因此非线性很弱, 很难观测到希望看到的经典乃至量子非线性效应. 我们发现, 超导磁通量子比特等工原子可以被用来产生三波混频、经典或单光子水准的频率转换 [29–31]; 而且发现外加的偏置磁通处在优化点时, 三波混频等就会被关掉, 这样磁通量子比特可以用来对微波段的非线性行为进行调控.

超导磁通量子比特产生和频或差频的三波混频原理如图 18 所示. 假设超导磁通量子比特电路被含有频率为 ω_1 和 ω_2 的弱磁通 (对应于磁场) $\Phi(t) = \sum_{l=1,2} \Phi(\omega_l) \exp(-i\omega_l t)$ 所驱动. 在三能级近似下, 系统的哈密顿量可以写成 [29]

$$H_T = \sum_{i=1}^3 E_i |i\rangle \langle i| + \left[\sum_{i=1, i < j}^3 I_{ij} \langle f|i\rangle \langle j| + \text{H.C.} \right] \Phi(t),$$

这里 $I_{ij}(f)$ 通过计算前面磁通量子比特电路中电流算符的矩阵元给出; E_i 是对应于三个能量本征态 $|i\rangle$ ($i = 1, 2, 3$) 的本征值. 在上面的哈密顿量中, 我们已经忽略了三能级系统与磁场的纵向耦合.

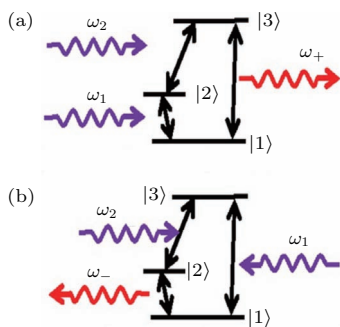


图 18 三能级系统和频 (a) 与差频 (b) 产生示意图 [29]
Fig. 18. Schematic of the generations of (a) sum frequency and (b) difference frequency in qutrit [29].

当系统的耗散被包括进去时, 而且假设三能级系统的约化密度矩阵为 $\mathbf{e}(t)$, 其动力学行为可以通过下面密度矩阵元 ρ_{ij} 满足的运动方程来描述, 即 [29]

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{ij}}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [H_T, \mathbf{e}(t)]_{ij} - \frac{1}{2} \Gamma_{ij} \tilde{\rho}_{ij}(t), \quad i \neq j, \\ \frac{d\rho_{11}}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [H_T, \mathbf{e}(t)]_{11} + \gamma_{12} \tilde{\rho}_{22}(t) + \gamma_{13} \tilde{\rho}_{33}(t), \\ \frac{d\rho_{22}}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [H_T, \mathbf{e}(t)]_{22} - \gamma_{12} \tilde{\rho}_{22}(t) + \gamma_{23} \tilde{\rho}_{33}(t), \\ \frac{d\rho_{33}}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [H_T, \mathbf{e}(t)]_{33} - (\gamma_{13} + \gamma_{23}) \tilde{\rho}_{33}(t). \end{aligned}$$

这里我们设 $\Gamma_{12} = \gamma_{12}$, $\Gamma_{13} = \gamma_{13} + \gamma_{23} + \gamma_{33}$, $\Gamma_{23} = \gamma_{12} + \gamma_{13} + \gamma_{23} + \gamma_{22} + \gamma_{33}$, $\Gamma_{1j} = \Gamma_{ji}$, $\tilde{\rho}_{33}(t) = \rho_{ij}(t) - \tilde{\rho}_{ij}$, $\tilde{\rho}_{ij}$ 是在没有外加驱动情况下系统达到平衡时的密度矩阵元. 我们假设外加的驱动磁通很弱, 因此三能级系统与磁通的耦合强度也很弱, 在此情况下系统的约化密度矩阵 $\rho(t)$ 可以通过对含有 $\Phi(t)$ 的项进行展开并且代入上面的运动方程进行逐级微扰求解. 设

$$\rho(t) = \rho_0 + \rho_1(t) + \rho_2(t) + \cdots,$$

这里零级近似满足 $\rho_0 = \bar{\rho}$. 由于外场引起的极化 $P(t)$ 可以定义为 $P(t) = \text{Tr}[\rho(t)I]$, 二级极化可以

表述为 $P^{(2)}(t) = \text{Tr}[\rho_2(t)I]$, 因此二级磁化系数为

$$\chi^{(2)}(\omega) = \frac{P_2(\omega)}{\Phi(\omega_1)\Phi(\omega_2)}.$$

如图 18(a) 所示, 如果外加的具有频率为 ω_1 和 ω_2 的磁通正好可以诱导能级 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 以及能级 $|2\rangle$ 和 $|3\rangle$ 之间的跃迁, 那么对应于产生和频 $\omega_+ = \omega_1 + \omega_2$ 的二级磁化系数通过围绕求解 $\rho_2(t)$ 和 $P^{(2)}(t)$ 最后得到

$$\chi^{(2)}(\omega_+) = \frac{I_{12}(f)I_{23}(f)I_{31}(f)}{(i\omega_1 - i\omega_{21} + \Gamma_{21})(i\omega_+ - i\omega_{31} + \Gamma_{31})},$$

这里 $\omega_{ij} = (E_i - E_j)/\hbar$ ($i > j$). 上式表明二级磁化系数正比于三个跃迁矩阵元 $I_{12}(f)$, $I_{23}(f)$ 和 $I_{31}(f)$ 的乘积, 因此它的大小可以通过调节约化磁通 f 进而调节三个矩阵元的大小来控制. 即当 $f = 0.5$ 时, 由于选择定则的存在使得 $I_{31}(f) = 0$, 因此没有和频的产生, 这与天然原子系统中不能产生三波混频的物理现象相一致. 对于一个给定的 f , 二级磁化系数在 $\omega_1 = \omega_{21}$ 和 $\omega_+ = \omega_{31}$ 的条件下达到最大. 如图 18(b) 所示, 如果外加的具有频率为 ω_1 和 ω_2 的磁通正好可以诱导能级 $|1\rangle$ 和 $|3\rangle$ 以及能级 $|2\rangle$ 和 $|3\rangle$ 之间的跃迁, 那么对应于产生差频 $\omega_- = \omega_1 - \omega_2$ 的二级磁化系数同样可以求解得到

$$\chi^{(2)}(\omega_-) = \frac{I_{12}(f)I_{23}(f)I_{31}(f)}{(i\omega_1 - i\omega_{31} + \Gamma_{31})(i\omega_- - i\omega_{21} + \Gamma_{21})}.$$

对于给定的约化磁通 f , 二级磁化系数的最大值为 $\chi^{(2)}(\omega_-) = I_{12}(f)I_{23}(f)I_{31}(f)/\Gamma_{31}\Gamma_{21}$, 也就是说差频在共振条件 $\omega_1 = \omega_{31}$ 和 $\omega_- = \omega_{21}$ 下当 $f \neq 0.5$ 时产生的信号最大. 进一步的细节及其测量方案可以查阅文献 [28].

上面我们讨论了超导三能级系统中产生和频或差频磁通的原理, 如果假设上述双频驱动磁通中关于某一频率的驱动强度远大于另一频率的磁通, 那么在混频过程中产生的和频或差频磁通的最大功率受原来弱磁通功率的限制, 非线性光学中把强的驱动称为抽运, 而弱的驱动称为信号. 这种情况下和频或差频信号的产生对应于弱磁通信号而言称为参量上或下转换. 通过研究, 我们发现利用循环跃迁的三能级超导磁通量子比特电路, 不仅可以实现参量的上下转换, 而且还可以对原来的弱信号进行放大或衰减 [20]. 这里注意循环跃迁三能级系统在非线性过程中能级参与能量的交换, 而通常量子光学系统中介质实际不参与能量的交换. 参量上下转换理论研究的基本步骤和三波混合类似, 主要区别在于强场不能作为微扰, 只能以弱信号与三能

级系统的耦合作为微扰进行展开. 更为详细的研究可参阅文献[20]. 另外我们发现, 如果把此三能级系统作为一个量子发射器置于半无限的波导中, 当给波导中注入一个单光子的波包时, 散射的单光子就会实现频率的转换, 因此循环跃迁的三能级系统给我们提供了一个微波单光子频率有效转换的良好平台[30].

3.6 超导量子模拟

超导量子电动力学系统最初是以一个超导量子比特与一个超导谐振腔耦合的简单系统为对象, 如今已经被扩展到更复杂的情况, 如多个无相互作用的量子比特与同一个谐振腔耦合(Dicke模型与Tavis-Cummings模型)或一个量子比特与多个谐振腔耦合等系统. 这些系统的灵活性和可控性为我们提供了一个很好的研究量子模拟的平台. 研究表明, 超导量子比特阵列可以模拟量子自旋系统, 超导谐振腔阵列的激发元可以用来研究莫特绝缘体相变, 而由超导量子比特连接起来的超导谐振腔则可以用来研究拓扑相位等. 最近也有人研究了Holstein-polaron模型, 表明无论是费米子还是玻色子系统都可以用超导量子电路来模拟.

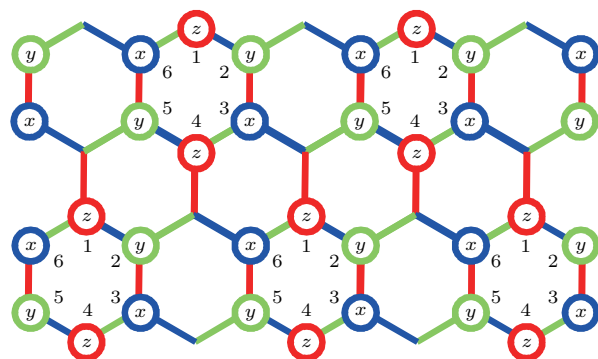


图19 通过电路控制实现 Heisenberg 到 Kitaev 模型的转变, 从而获得拓扑保护的系统基态[32]

Fig. 19. Efficient method to dynamically produce a Kitaev Hamiltonian from the Heisenberg model via circuit control, thus obtaining the topologically protected ground state of the system[32].

研究表明拓扑量子计算具有较好的抵抗量子错误的性能, 因此产生具有拓扑意义的哈密顿量是拓扑量子计算的基础, 目前大多数的理论研究是利用人工结构构筑拓扑哈密顿系统. 我们提出利用已有的可控超导或其他固体量子电路, 通过两体作用的动力学演化产生拓扑哈密顿量从而构筑拓扑量子计算的理论新方法, 对拓扑量子信息处理给

出了一种有益的尝试, 如图19所示[32]. 进一步地, 利用大规模的超导量子器件可以实现拓扑量子仿真[32,33]、量子多体协作效应[34]等.

4 结论与展望

超导量子比特和量子计算在最近的几年内取得了令人瞩目的进展, 器件的设计、制备、耦合以及量子态的操控更为简捷、合理, 并有利于向更大规模的集成化发展, 同时器件的量子相干时间也增加到了10—100 μ s量级. 本文系统介绍了我们在位相、nSQUID和Xmon型量子比特方面的研究进展, 包括这些器件的设计和制备以及在这些器件基础上开展的量子计算、量子模拟、量子光学和量子物理方面的研究. 我们成功发展了这些不同器件的平面多层膜制备工艺, 制备了不同形式和不同量子比特数及构型的量子芯片, 填补了国内在这一领域的若干空白. 研究表明transmon及Xmon型超导量子比特是有利于向实用超导量子计算发展的器件类型, 但仍有许多规模化方面的器件设计和制备的技术问题需要解决, 并且也依赖于器件量子相干时间的进一步提高. 本文在现有器件的基础上介绍了一些量子算法、量子纠缠和量子模拟的研究结果, 同时展示了以这些器件为研究平台, 在量子耗散、非线性物理、Autler-Townes劈裂、受激拉曼绝热通道、电磁诱导透明、循环跃迁和关联激光等量子物理和量子光学方面研究成果. 可以预期, 在实用超导量子计算正式面世之前, 这些领域还将出现更为丰富的研究成果.

感谢美国Kansas大学Siyuan Han教授、日本理化学研究所蔡兆申教授、湖南师范大学彭智慧教授和英国伦敦大学O. Astafiev教授的合作与讨论, 同时也感谢浙江大学王浩华教授、中国科学技术大学朱晓波教授、中国科学院物理研究所吕力研究员、范桁研究员和金贻荣博士的合作与帮助.

参考文献

- [1] Makhlin Y, Schon G, Shnirman A 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 357
- [2] Wendin G, Shumeiko V S 2006 in Rieth M, Schommers W eds. *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology* (American Scientific Publishers)
- [3] Clarke J, Wilhelm F K 2008 *Nature* **453** 1031

- [4] Devoret M H, Schoelkopf R J 2013 *Science* **339** 1169
- [5] Wendin G 2016 arXiv: 161002208 [quant-ph] [2018-4-28]
- [6] Liu W Y, Zheng D N, Zhao S P 2018 *Chin. Phys. B* **27** 027401
- [7] Gu X, Kockum A F, Miranowicz A, Liu Y X, Nori F 2017 *Phys. Rep.* **718–719** 1
- [8] Su F F, Liu W Y, Xu H K, Deng H, Li Z Y, Tian Ye, Zhu X B, Zheng D N, Lu Li, Zhao S P 2017 *Chin. Phys. B* **26** 060308
- [9] Xue G M, Deng H, Tian Ye, Liu W Y, Xu H K, Zheng D N, Zhao S P Chinese Patent Z L 2017 201410475485X (in Chinese) [薛光明, 邓辉, 田野, 刘伟洋, 徐晖凯, 郑东宁, 赵士平 2017 中国专利 ZL 201410475485X]
- [10] Liu W Y, Su F F, Xu H K, Li Z Y, Tian Ye, Zhu X B, Lu Li, Han S, Zhao S P 2018 *Supercond. Sci. Technol.* **31** 045003
- [11] Jin Y R, Deng H, Guo X Y, Zheng Y R, Huang K Q, Ning L H, Zheng D N 2017 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **27** 1501904
- [12] Liu W Y, Xu H K, Su F F, Li Z Y, Tian Ye, Han S, Zhao S P 2018 *Phys. Rev. B* **97** 094513
- [13] Huang K Q, Guo Q J, Song C, Zheng Y R, Deng H, Wu Y L, Jin Y R, Zhu X B, Zheng D N 2017 *Chin. Phys. B* **26** 094203
- [14] Zheng Y R, Song C, Chen M C, Xia B X, Liu W X, Guo Q J, Zhang L B, Xu D, Deng H, Huang K Q, Wu Y L, Yan Z G, Zheng D N, Lu Li, Pan J W, Wang H, Lu C Y, Zhu X B 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 210504
- [15] Song C, Xu K, Liu W X, Yang C P, Zheng S B, Deng H, Xie Q W, Huang K Q, Guo Q J, Zhang L B, Zhang P F, Xu D, Zheng D N, Zhu X B, Wang H, Chen Y A, Lu C Y, Han S, Pan J W 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 180511
- [16] Xu K, Chen J J, Zeng Y, Zhang Y R, Song C, Liu W X, Guo Q J, Zhang P F, Xu D, Deng H, Huang K Q, Wang H, Zhu X B, Zheng D N, Fan H 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 050507
- [17] Xue G M, Gong M, Xu H K, Liu W Y, Deng H, Tian Ye, Yu H F, Yu Y, Zheng D N, Zhao S P, Han S 2014 *Phys. Rev. B* **90** 224505
- [18] Sun H C, Liu Y X, Ian H, You J Q, Il'ichev E, Nori F 2014 *Phys. Rev. A* **89** 063822
- [19] Gu X, Huai S N, Nori F, Liu Y X 2016 *Phys. Rev. A* **93** 063827
- [20] Long J L, Ku H S, Wu X, Gu X, Lake R E, Bal M, Liu Y X, Pappas D P 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 083602
- [21] Ding J H, Huai S N, Ian H, Liu Y X 2018 *Sci. Rep.* **8** 4507
- [22] Peng Z H, Ding J H, Zhou Y, Ying L L, Wang Z, Zhou L, Kuang L M, Liu Y X, Astfiev O, Tsai J S 2017 arXiv:170511118 [quant-ph] [2018-4-28]
- [23] Liu Y X, Xu X W, Miranowicz A, Nori F 2014 *Phys. Rev. A* **89** 043818
- [24] Xu H K, Song C, Liu W Y, Xue G M, Su F F, Deng H, Tian Ye, Zheng D N, Han S, Zhong Y P, Wang H, Liu Y X, Zhao S P 2016 *Nat. Commun.* **7** 11018
- [25] Wu Y L, Yang L P, Zheng Y R, Deng H, Yan Z G, Zhao Y J, Huang K Q, Munro W J, Nemoto K, Zheng D N, Sun C P, Liu Y X, Zhu X B, Lu Li 2018 *npj Quantum Information* **4** 50
- [26] Zhao Y J, Liu Y L, Liu Y X, Nori F 2015 *Phys. Rev. A* **91** 053820
- [27] Zhao Y J, Wang C Q, Zhu X B, Liu Y X 2016 *Sci. Rep.* **6** 23646
- [28] Peng Z H, Liu Y X, Peltonen J T, Yamamoto T, Tsai J S, Astafiev O 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 223603
- [29] Liu Y X, Sun H C, Peng Z H, Miranowicz A, Tsai J S, Nori F 2014 *Sci. Rep.* **4** 7289
- [30] Jia W Z, Wang Y W, Liu Y X 2017 *Phys. Rev. A* **96** 053832
- [31] Zhao Y J, Ding J H, Peng Z H, Liu Y X 2017 *Phys. Rev. A* **95** 043806
- [32] Tanamoto T, Ono K, Liu Y X, Nori F 2015 *Sci. Rep.* **5** 10076
- [33] Gu X, Chen S, Liu Y X 2017 arXiv:171106829 [quant-ph] [2018-4-28]
- [34] Ian H, Liu Y X 2014 *Phys. Rev. A* **89** 043804

SPECIAL TOPIC — Quantum states generation, manipulation and detection

Novel superconducting qubits and quantum physics*

Zhao Shi-Ping^{1)3)†} Liu Yu-Xi²⁾ Zheng Dong-Ning¹⁾³⁾

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

2) (*Institute of Microelectronics, Tsinghua University, Tsinghua National Laboratory for Information Science and Technology, Beijing 100084, China*)

3) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 28 April 2018; revised manuscript received 14 May 2018)

Abstract

In the past years, superconducting quantum computation has received much attention and significant progress of the device design and fabrication has been made, which leads qubit coherence times to be improved greatly. Recently, we have successfully designed, fabricated, and tested the superconducting qubits based on the negative-inductance superconducting quantum interference devices (nSQUIDs), which are expected to have the advantages for the fast quantum information transfer and macroscopic quantum phenomenon study with a two-dimensional potential landscape. Their quantum coherence and basic physical properties have been demonstrated and systematically investigated. On the other hand, a new type of superconducting qubit, called transmon and Xmon qubit, has been developed in the meantime by the international community, whose coherence time has been gradually increased to the present scale of tens of microseconds. These devices are demonstrated to have many advantages in the sample design and fabrication, and multi-qubit coupling and manipulation. We have also studied this type of superconducting qubit. In collaboration with Zhejiang University and the University of Science and Technology of China, we have successfully fabricated various types of the coupled Xmon devices having the qubit numbers ranging from 4 to 10. Quantum entanglement, quantum algorithm of solving coupled linear equations, and quantum simulation of the many-body localization problem in solid-state physics have been demonstrated by using these devices. Also, we have made significant achievements in the studies of the macroscopic quantum phenomena, quantum dissipation, quantum microwave lasing, and some other quantum optics problems. In particular, Autler-Townes splitting under strong microwave drive, electromagnetically induced transparency, stimulated Raman adiabatic passage, microwave mixing, correlated emission lasing, and microwave frequency up-and-down conversion have been successfully studied, both experimentally and theoretically.

Keywords: superconducting qubit, quantum computation, quantum simulation, quantum optics

PACS: 85.25.Cp, 03.67.Lx, 42.50.Ct, 42.50.Pq

DOI: 10.7498/aps.67.20180845

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91321208).

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

利用超导量子电路模拟拓扑量子材料

喻祥敏 谭新生 于海峰 于扬

Topological quantum material simulated with superconducting quantum circuits

Yu Xiang-Min Tan Xin-Sheng Yu Hai-Feng Yu Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 220302 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181857

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181857>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

无序效应对 1T-TaS₂ 材料中 Mott 绝缘相的影响

Anderson localization effect on Mott phase in 1T-TaS₂

物理学报.2017, 66(5): 057101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.057101>

金属价电子结构对磁性和电输运性质的影响

Dependences of valence electronic structure on magnetic moment and electrical resistivity of metals

物理学报.2017, 66(2): 027101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.027101>

基于散射量子行走的完全图上结构异常搜索算法

Search algorithm of structure anomalies in complete graph based on scattering quantum walk

物理学报.2016, 65(8): 080302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.080302>

不同磁场环境下 Heisenberg XXZ 自旋链中的热量子失协

Thermal quantum discord in Heisenberg XXZ model under different magnetic field conditions

物理学报.2013, 62(11): 110303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.110303>

钙钛矿锰氧化物中的极化子研究

Investigation of polarons in perovskite manganites

物理学报.2012, 61(20): 207101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207101>

专题: 单量子态探测及其相互作用

利用超导量子电路模拟拓扑量子材料*

喻祥敏 谭新生 于海峰[†] 于扬[‡]

(南京大学物理学院, 固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

(2018年10月16日收到; 2018年11月16日收到修改稿)

近年来, 探索新的拓扑量子材料、研究拓扑材料的新奇物理性质成为凝聚态物理领域的一个热点. 但是, 由于合成、测量等手段的限制, 人们难以在真实材料中实现和观测很多理论预言的材料及其物理性质, 促使量子模拟日益成为研究量子多体系统的一个重要手段. 作为全固态器件, 超导量子电路是一个在扩展性、集成性、调控性上都具有巨大优势的人工量子系统, 是实现量子模拟的重要方案. 本文总结了利用超导量子电路对时间-空间反演对称性保护的拓扑半金属、Hopf-link 半金属和 Maxwell 半金属等拓扑材料的量子模拟, 显示出超导量子电路在模拟凝聚态物理系统方面具有广阔前景.

关键词: 超导量子电路, 量子模拟, 拓扑量子材料, 拓扑相变**PACS:** 03.67.Ac, 82.25.-j, 71.10.-w, 03.65.Vf**DOI:** 10.7498/aps.67.20181857

1 引言

量子力学是描述微观世界的基本理论, 把量子力学应用于凝聚态多体系统, 探索新的材料及其物理性质具有重要意义, 也取得了很大的成功. 但是, 随着多体数目及自由度的增大, 量子系统的 Hilbert 空间维度呈指数增加, 指数爆炸将导致用经典计算机难以计算量子多体系统. 因此, Feynman^[1] 提出了量子模拟的思想, 即通过构建一个人工量子系统模拟量子多体系统, 将关于量子多体系统的复杂计算问题转化为控制人工量子系统演化, 并测量演化结果的实验问题, 从而实现对复杂量子多体系统的间接研究. 由于复杂凝聚态系统大都存在自旋-轨道耦合, 初期量子模拟主要利用冷原子和光晶格系统^[2,3]. 相比冷原子和光晶格系统, 超导量子电路作为全固态器件, 在扩展性、集成性、调控性上都具有更大优势^[4], 超导电路系统在模拟原子分子物理和量子光学方面也取得了巨大成功^[5]. 但是超导量

子电路在模拟凝聚态量子材料方面一直是一个尚待开发的领域. 随着对超导量子比特研究的不断深入, 人们已经可以将退相干时间延长至 100 μs ^[6], 同时对于超导量子电路的调控也日趋成熟. 我们发现可以把凝聚态多体系统的准动量空间映射到调控超导量子比特的微波场参量空间, 利用超导量子电路实现其哈密顿量, 通过直接测量能谱即可得到决定系统性质的能带结构. 利用超导量子电路的高度可控性, 可以测量系统的拓扑性质, 观测系统的拓扑相变. 通过对系统的量子模拟, 人们可以研究复杂凝聚态系统的新奇拓扑性质.

本文简要介绍了量子模拟的基本概念、基本类型以及基于超导电路系统的量子模拟方案; 介绍了利用超导电路系统对拓扑体系进行量子模拟的基本原理和实验过程; 利用超导电路系统模拟拓扑材料的 Hamilton 量, 实现时间-空间反演对称性保护的拓扑半金属、Hopf-link 半金属、Maxwell 半金属; 最后对全文进行了总结, 并展望利用超导电路系统研究拓扑材料的前景.

* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0301802) 和国家自然科学基金 (批准号: 11274156, 11504165, 11474152, 61521001) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: hfyu@nju.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: yuyang@nju.edu.cn

2 量子模拟

自量子模拟的构想提出以来, 量子模拟一直应用于可控人工量子系统. 量子模拟原理如图 1 所示, 通过在被模拟系统的哈密顿量和量子模拟器的哈密顿量之间建立映射关系, 量子系统就可被量子模拟器模拟. 根据量子模拟器的演化规律, 可以得到被模拟系统的信息. 因为人工量子系统的演化自然地服从量子力学规律, 模拟量子系统时没有经典计算机那样的限制, 故量子模拟器可以处理复杂的量子多体问题.

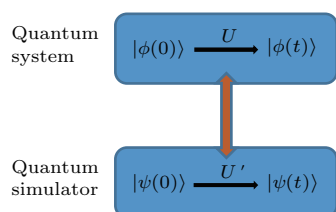


图 1 量子模拟器图解 量子系统经过么正变换 $U = \exp(-i\hbar H_{\text{sys}}t)$ 由态 $|\varphi(0)\rangle$ 演化至态 $|\varphi(t)\rangle$, 相应的量子模拟器经过么正变换 $U' = \exp(-i\hbar H_{\text{sim}}t)$ 由态 $|\psi(0)\rangle$ 演化至态 $|\psi(t)\rangle$. 通过设计量子模拟器, 可以在被模拟系统的哈密顿量和量子模拟器的哈密顿量之间建立映射关系, 因此量子模拟器的末态 $|\psi(t)\rangle$ 将提供被模拟系统的演化信息 [6].

Fig. 1. Schematic of a quantum simulator. The quantum system evolves from the initial state $|\varphi(0)\rangle$ to the final state $|\varphi(t)\rangle$ via the unitary transformation $U = \exp(-i\hbar H_{\text{sys}}t)$. The quantum simulator evolves from the initial state $|\psi(0)\rangle$ to the final state $|\psi(t)\rangle$ via $U' = \exp(-i\hbar H_{\text{sim}}t)$. One can design the simulator such that there is a mapping between the simulator and the simulated quantum system. As a consequence, the final state $|\psi(t)\rangle$ will provide information about the simulated system [6].

量子模拟按原理可分为两种类型: 数字式量子模拟 (digital quantum simulation, DQS) 和模拟式量子模拟 (analog quantum simulation, AQS) [7]. 数字式量子模拟就是用量子位来编码量子态, 利用门操作实现量子演化 [8]. 因为任意么正演化可以由通用逻辑门的组合实现, 数字式量子模拟方法原则上是普适的, 但是实际上模拟线路一般无法接近真实系统的物理本质, 模拟线路与真实系统的接近程度决定了数字式量子模拟的精度. 模拟式量子模拟要求量子模拟器和被模拟系统应该有相同的动力学特征 (即相似的哈密顿量), 因而利用量子模拟器的动力学演化可以研究被模拟系统的物理特性 [9].

模拟系统和被模拟系统之间映射的准确性是模拟式量子模拟的优势, 但是模拟式量子模拟方案通用性比较差, 只能模拟特定类型的量子系统.

可以被用作量子模拟器的量子系统需要满足 Cirac-Zoller 判据 [10]: 1) 量子系统, 即量子模拟器是一个具有多自由度的量子系统; 2) 初始化, 即量子模拟器可以把系统制备在一个确定的态上, 理想情况下, 应该是纯态; 3) 设计, 即可以设计一系列的与外场或者不同粒子之间的可控制的相互作用; 4) 探测, 可以对量子模拟器进行测量; 5) 验证, 超导量子电路是一个多自由度的介观量子系统, 因为约瑟夫森结的非线性特征, 超导量子电路可以视为具有非均匀能级结构 (即可调控) 的人工原子. 超导量子电路工作于极低温 (mK 级) 环境, 因此只要等待时间足够长 (约几倍能量弛豫时间), 人工原子就能弛豫到基态, 实现初态制备. 超导量子电路系统可以通过使用微波谐振腔和超导量子比特 (即人工原子) 实现强耦合, 此外超导量子比特不但可以实现单次的破坏性测量, 也可以进行量子非破坏性测量. 因此, 超导电路系统是很好的量子模拟器.

3 基于超导电路系统对拓扑体系的量子模拟

3.1 基本原理

一般而言, 在立方晶格的基础上, 通过紧束缚近似构造两能带模型可以描述某些具有拓扑相的凝聚态物质系统, 这个模型的一个典型哈密顿量 (自旋 $-1/2$) 在准动量空间 (即 $\mathbf{K}$ 空间) 中可以描述为

$$\mathcal{H}(\mathbf{K}) = d_1(K)\sigma_1 + d_2(K)\sigma_2 + d_3(K)\sigma_3, \quad (1)$$

其中 σ_i ($i = 1, 2, 3$) 为 Pauli 矩阵.

利用旋转波近似, 在以驱动微波频率旋转的旋转坐标系中, 与微波光子相互作用的二能级系统的哈密顿量可化为

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}\hbar\Omega_1\sigma_1 + \frac{1}{2}\hbar\Omega_2\sigma_2 + \frac{1}{2}\hbar\Omega_3\sigma_3, \quad (2)$$

其中 Ω_1, Ω_2 分别是沿 x 轴、 y 轴的 Rabi 频率, $\Omega_3 = \omega_{21} - \omega_m$ 是系统能级间隔 (即跃迁频率) 与微波频率之间的失谐. Ω_1, Ω_2 由驱动微波的振幅、相位决定, Ω_3 由驱动微波的频率决定.

通常情况下, K 各分量之间对易并且和哈密顿量对易, 我们可以把 d_i ($i = 1, 2, 3$) 看作参数而不是算符. 因此通过校准参量 $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$, 利用微波有源器件, 设计微波振幅、频率和相位, 使 $\Omega_1 = \Omega * d_1(K)$, $\Omega_2 = \Omega * d_2(K)$, $\Omega_3 = \Omega * d_3(K)$ (Ω 为能量单位), 可以将拓扑体系的准动量空间 (K 空间) 精确映射至超导量子电路的微波场参数空间 (Ω 空间), 即可实现 $H(K)$ 的精确模拟. 通过连续调整微波场参数, 测量不同参数下的量子比特能谱, 可以直接得到晶格在第一布里渊区的能带结构, 在此基础上可以进一步研究其拓扑性质. 该方法可以进一步推广至高自旋体系, 对应于三能级乃至多能级系统.

3.2 实验方案

下面以超导传输子量子比特 (以下简称 Transmon) 为例来说明基于超导量子电路的拓扑能带模拟方法.

超导电路系统中量子调控和量子读取装置如图 2 所示^[11]. 样品放置于稀释制冷机中, 并冷却至 10 mK 左右的基本温度. 3D Transmon 系统的动力学等价于人工原子与谐振腔耦合, 由电路量子电

动力学描述^[12]. 在 3D 腔上有两个 SMA 接头, 分别用于微波输入和输出. 调控和读取 qubit 的微波脉冲在合适的衰减和滤波后, 通过输入接头送入. 用于驱动量子比特的微波需要精确调节相位以达到操纵量子比特的目的, 通常利用任意波形发生器 (arbitrary waveform generator, AWG) 和双臂混频器 (inphase and quadrature mixer, IQ mixer) 联合实现驱动微波的开关和相位调制. 为了读出 qubit 的状态, 一般应设计微波外差装置^[13]. 输出微波由位于稀释制冷机中 4K 平台的高电子迁移率晶体管 (high electron mobility transistor, HEMT) 预放大, 并且在室温下由两个低噪声放大器进一步放大, 然后利用外差装置, 把微波信号转换为中频信号, 并被数据采集卡 (data acquisition card, DAQ) 采集.

考虑到实验的主要目标是测量能谱, 一般选择高功率读取 (high power readout) 方案^[14], 这样不仅能够有效增强数据的信噪比, 而且可以简化实验步骤和数据分析. 所谓高功率读取方法, 简单来说就是送入一个与腔模共振的微波, 由于高功率下谐振腔的非线性性, 微波的传输振幅将反映 Transmon 状态.

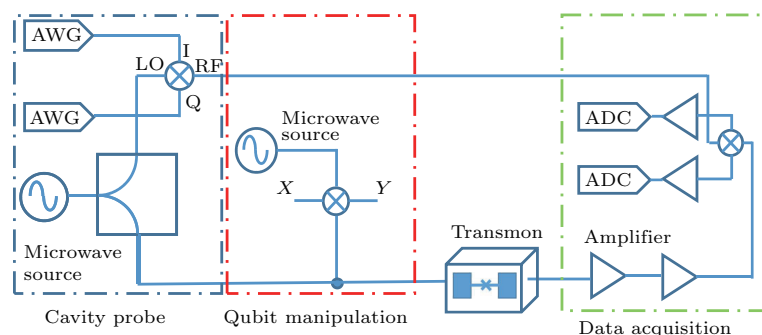


图 2 3D 超导 Transmon 比特的调控与读取实验装置图 红色线框中的微波源联合 IQ mixer 用于调控 qubit, 蓝色线框中的微波源通过谐振腔的传输特性读取 qubit 状态, 绿色线框表示利用微波外差装置收集数据, 室温放大器用于增强信噪比

Fig. 2. Schematic of experimental setup for a 3D superconducting transmon qubit. The microwave source in red box combined with IQ mixer is used to manipulate qubit. Another microwave source in blue box is used to read out qubit state by measuring cavity transmission. Digital heterodyne is used for data acquisition. Transmission signal of cavity is mixed down to 50 MHz by arbitrary waveform generator and IQ mixer. Amplifiers are used to increase signal-to-noise ratio.

根据电路量子电动力学理论, Transmon 与谐振腔的耦合体系是非谐性多能级体系, 在实验中, 通常可以使用最低的三个能级 $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle$, 状态 $|1\rangle, |2\rangle$ 构成自旋 1/2 的人工原子, 与微波场的耦合可以用三个泡利矩阵 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ 描述, 从而构造哈密顿量. $|0\rangle$ 态被选作为辅助能级, 可以把系统初

始化到该能级, 用于探测该模拟系统的能谱. 在能级 $|1\rangle, |2\rangle$ 之间加入驱动微波, 两个能级将与微波场耦合, 忽略 $|0\rangle$ 态影响, 系统由哈密顿量 (2) 描述, 本征能量为 $\pm \hbar \Omega$, 考虑 $|0\rangle$ 态影响, 两个能级将与微波场耦合产生奥特勒-汤尼斯劈裂 (Autler-Townes splitting)^[15], 从 $|0\rangle$ 态到 $|1\rangle$ 态的跃迁将变为从 $|0\rangle$

态到劈裂后的缀饰态的跃迁, 此时在能谱上将观测到相近的两个共振峰. 缀饰态的本征值大小为 $\pm \hbar\Omega/2$, 相应的劈裂大小为 $\hbar\Omega$. 因此通过控制微波, 将能够测量某些拓扑材料第一布里渊区的能带结构.

拓扑材料的拓扑性质主要包括拓扑保护和拓扑相变. 拓扑保护主要依赖于哈密顿量的对称性, 在哈密顿量中引入破坏或保护对称性的微扰, 依上述方法测量其能带结构, 观察能带交叉点的变化可分析拓扑保护性. 拓扑相变由拓扑不变量表征, 在改变系统的参数过程中, 拓扑不变量的突变意味着拓扑相变的发生, 拓扑材料的拓扑不变量一般和电子绝热的经历布里渊区所积累的 Berry 相位相关. 最常见的拓扑不变量是 Chern 数, 它等于基态电子的 Berry 曲率沿拓扑材料能带的布里渊区的曲面积分. 表征拓扑不变量的测量方法主要有两种, 一种方法是利用绝热方法测量 Berry 相位^[16], 另一种方法是利用动力学方法测量 Berry 曲率^[17], 并直接计算拓扑不变量.

绝热方法测量 Berry 相位的关键是消除动力学相位, 根据动力学相位与演化路径无关, 只依赖于瞬时本征能量对时间的累积, 而几何相位与演化路径有关, 且依赖人工原子的状态的特点, 可以利用自旋回波 π 脉冲消除动力学相位. 经过自旋回波量子比特 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 态发生反转, 动力学相位将变成不具有观测效应的整体相位, 几何相位则变成具有观测效应的相对相位. 为简化实验, 一般将量子比特的初态制备在 $|0\rangle$ 到 $|1\rangle$ 的叠加态, 利用 Ramsey 干涉方法测量 Berry 相位, 最后根据量子态层析的结果得到几何相位^[18]. 动力学测量方法的原理与利用粒子在弯曲空间的运动轨迹推导空间曲率分布相似, 以一定速率改变哈密顿量, 即等效于在弯曲空间移动一个人工原子, 贝里曲率将导致量子态在 Bloch 球上的运动轨迹偏离预定演化路径, 根据动力学响应可测定基态电子的 Berry 曲率, 测定能带各点的贝里曲率, 通过曲面积分即可以计算出体系的拓扑不变量. 由于动力学方法仅要求体系准绝热演化, 因此比绝热方法更具普遍性.

4 自旋 1/2 系统的模拟

在实际拓扑材料中实现能谱测量, 并研究拓扑相变等性质或合成理论预言的新型拓扑材料十分

困难. 目前, 量子模拟是研究拓扑材料的一种重要的研究方案, 研究者已经在多种可控量子系统中成功实现了对特定拓扑体系的模拟. 清华大学段路明课题组在 2017 年和 2018 年分别以金刚石 NV 色心和冷原子系统为量子模拟器研究了 Hopf 绝缘体^[19,20], 他们通过模拟 Hopf 绝缘体的二能带模型哈密顿量, 发现了编码在 Hopf 绝缘体自旋电子学中的链环或纽结结构, 并分别基于离散化方案和 time-of-flight 成像技术进行能带基态的量子态层析测量, 通过能带基态计算出相应的 Berry 曲率, 得到描述该 3D 拓扑绝缘体的拓扑不变量, 首次实现了早已由理论预言但却从未在实验上观测到的这一类拓扑材料的系统研究.

相比其他人工量子系统, 超导量子电路系统的调控主要基于成熟的微波技术, 因此单个量子比特的可控性更强, 实验的测量精度也更高, 同时超导量子比特的扩展性较好, 最有希望实现多比特耦合体系. 通过近几年的研究, 我们课题组已经发展出一套基于超导电路系统模拟拓扑体系的研究方法, 以下主要介绍利用超导电路系统模拟拓扑半金属的工作

拓扑半金属是一类全新的拓扑电子态, 其能带结构的导带和价带在动量空间相交形成一系列能带交叉点, 近年来已迅速成为量子材料领域的研究热点. 根据能带在费米面附近的交叉点在晶格动量空间的分布, 拓扑半金属一般可以分为 Weyl 半金属、Dirac 半金属和节线半金属以及其他一些非常规的拓扑半金属.

4.1 时间-空间反演 (P-T) 对称性保护的拓扑半金属

众所周知, 时间反演对称性 (T), 空间反演对称性 (P), 电荷共轭对称性 (C) 是粒子物理学重要的三类分立对称性, 在凝聚态物质体系中, P, T, C 对能带结构的约束也普遍存在, 将导致关于能带结构的拓扑分类方法^[21], 在 P, T, C 的各种联合对称性中, PT 联合对称性即时空反演对称性可以表示为: $x^\mu \rightarrow -x^\mu$, 其中 $\mu = 0, 1, 2, 3$.

一个具有代表性的描述受 PT 对称性保护的拓扑半金属 (简称 PT 半金属) 的哈密顿量 (设为无量纲的) 在准动量空间 (即 $\mathbf{K}$ 空间) 中可以写为^[22]:

$$\mathcal{H}(\mathbf{K}) = f_1(K)\sigma_2 + f_2(K)\sigma_3,$$

$$\begin{aligned} f_1(K) &= \sin k_x, \\ f_2(K) &= \lambda \pm \cos k_y, \end{aligned} \quad (3)$$

其中, σ_i ($i = 2, 3$) 为泡利矩阵, λ 为可调参数.

考虑哈密顿量的对称性, 空间反演算子和时间反演算子可以表示为 $P = \sigma_3 i$ 和 $T = K i$, 其中 i 是 K 空间反演算子, K 为复共轭算子. 显然, 该哈密顿量具有独立的时间反演对称性和空间反演对称性. 因此, 该哈密顿量也具有 PT 联合对称性, 在能带理论中, PT 对称性可以用对易关系 $[A, \mathcal{H}] = 0$ 表示, 其中 $\mathcal{H}$ 是系统哈密顿量, $A = \sigma_3 K$ 为反么正算子, 满足 $A^2 = I$, 根据群理论, 可以预言此二维系统的能带结构在能带交叉点存在 Z_2 拓扑电荷 (拓扑量子数). 当 $-1 < \lambda < 1$ 时, 上述模型描述一个二维的拓扑非平庸系统, 有 4 个具有 Z_2 拓扑电荷的能带交叉点. 值得注意的是, 尽管该简化模型具有独立的 P, T 对称性, 能带交叉点的拓扑稳定性仅仅要求 PT 联合对称性.

利用超导量子电路的参数空间和晶格 Hamilton 量动量空间 (K 空间) 的映射, 通过微波场调控超导量子比特, 得到哈密顿量 (3). 参数 λ 对 PT 半金属的拓扑性质起关键作用. 为观测能带结构, 不失一般性, 可设 $\lambda = 0$, 测量系统在第一布里渊区的

完整能带, 如图 3 所示. 在实验中, 对于第一布里渊区, 即 $(k_x, k_y) \in [-\pi, \pi) \times [-\pi, \pi)$, 通过测量微波吸收共振峰, 便可确定共振峰频率作为 k_x, k_y 的函数. PT 半金属的主要特点是反映能带交叉的非平庸 Z_2 类型 Dirac 点, 若观测到 Dirac 锥结构, 即表明实验已经成功地模拟出 PT 半金属能带结构, 如图 3 所示, Dirac 点的位置在 $(\pi, \pm\pi/2)$, $(0, \pm\pi/2)$, 和 $\lambda = 0$ 的理论计算结果一致.

超导电路系统可用于研究受 PT 对称性拓扑保护的非常平庸 Z_2 类型 Dirac 点的拓扑稳定性. 为此在实验中引入微扰 $H'_1 = \eta \sigma_2$ ($\eta = 1/2\Omega$ 为常数), 此时哈密顿量 (3) 中 σ_2 项的系数为 $\Omega_2(k_x) = \Omega(\sin k_x + 1/2)$, 该微扰在破坏独立的 P, T 对称性的同时, 依然保持 PT 联合对称性. 系统能谱结构如图 4(a) 所示, 可以发现, 尽管能带交叉点的位置和能带图案发生剧烈变化, 能隙依然没有打开. 实验结果与拓扑能带理论预言一致. 另一方面, 引入另一微扰 $H'_2 = \varepsilon \sigma_1$ ($\varepsilon \sim 0.5\Omega$ 为常数), 由于该微扰破坏了 P 对称性, 保持了 T 对称性, 因此在此微扰下, PT 联合对称性遭到破坏, 相应的, PT 对称性的拓扑保护消失. 实验结果如图 4(b) 所示, 与理论预言一致, 可以观察到此时能隙打开, 一个平庸的绝缘相出现.

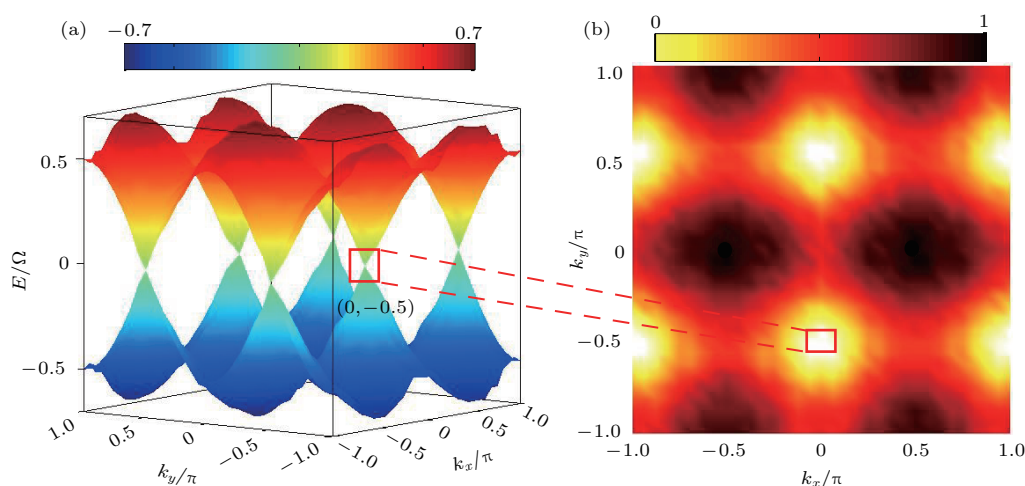


图 3 典型的 PT 半金属能带结构图 [23] (a) 通过逐渐调节驱动微波的振幅、频率、相位, 逐点绘制出系统在动量空间的三维能带结构; (b) 通过将第一布里渊区的能谱作为 k_x 和 k_y 的函数可以得到能隙量级, 可以清楚地观察到在 $(0, \pm\pi/2)$, $(\pi, \pm\pi/2)$ 处观测到四个非平庸的 Z_2 类型 Dirac 点, 与理论预言一致

Fig. 3. Measured energy spectrum of a typical space-time inversion invariant topological semimetal [23]: (a) Three dimensional plot of the band structure of spectroscopy measurement, by tuning the driving amplitude, frequency, and phase gradually, we image the band structure of the system in the momentum space point by point; (b) magnitude of energy gap obtained from direct measurements of the energy spectrum of the system as function of k_x and k_y in the first BZ, four nontrivial Z_2 -type Dirac points located inside the bright regions can be observed at $(0, \pm\pi/2)$, $(\pi, \pm\pi/2)$, in a full agreement with the theoretical prediction.

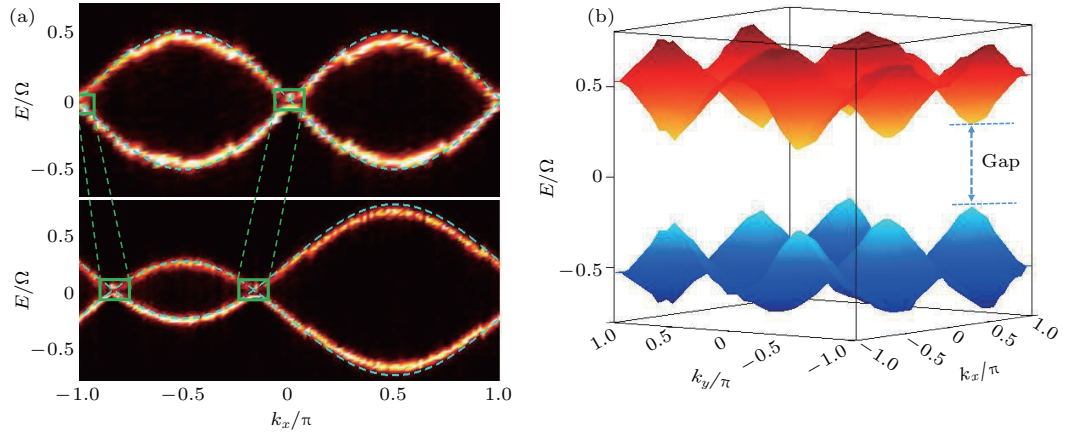


图4 在两种具有代表性的微扰作用下研究 Dirac 点的拓扑性质 [23] (a) 当引入破坏独立的 P, T 对称性, 但保持 PT 联合对称性的微扰 $H'_1 = \eta \sigma_2$ 后, Dirac 点依然存在, 虽然此时能带交叉点的位置和能带图案发生剧烈变化, 这表明 Dirac 点的拓扑性质受 PT 联合对称性保护, 其中, 上下两图位于 $k_y = \pi/2$ 平面, 参数 η 分别为 0 和 0.5, 黄线和绿线分别表示实验数据与理论结果; (b) 当引入破坏 PT 联合对称的微扰 $H'_2 = \varepsilon \sigma_1$ 后能带结构的变化, 此时能带交叉点消失, 能隙打开, 出现平庸绝缘相, 其中参数 $\varepsilon = 0.5$; (a), (b) 中 λ 均取为 0

Fig. 4. Symmetry-related topological features of the Dirac points for two different but representative kinds of perturbations. (a) When $H'_1 = \eta \sigma_2$ is added with $\eta = 0.5$ in unit of Ω , which breaks both T and P but preserves the PT symmetry, Dirac-like points still exist, though the gapless point positions are shifted (marked by the green square) and the band pattern is distorted drastically, showing the robust of the topological nature protected by the PT symmetry. Top and bottom panels correspond respectively to the cases of $\eta = 0$ and $\eta = 0.5$ on the plane of $k_y = \pi/2$. The bright yellow and dashed green lines denote the experimental data and theoretical calculations from Eq. (3) with H'_1 being added, respectively. (b) Whenever the PT symmetry is broken by adding the term $H'_2 = \varepsilon \sigma_1$ with a constant $\varepsilon (= 0.5 \Omega)$, a gap is fully opened. Here $\lambda = 0$ for both (a) and (b).

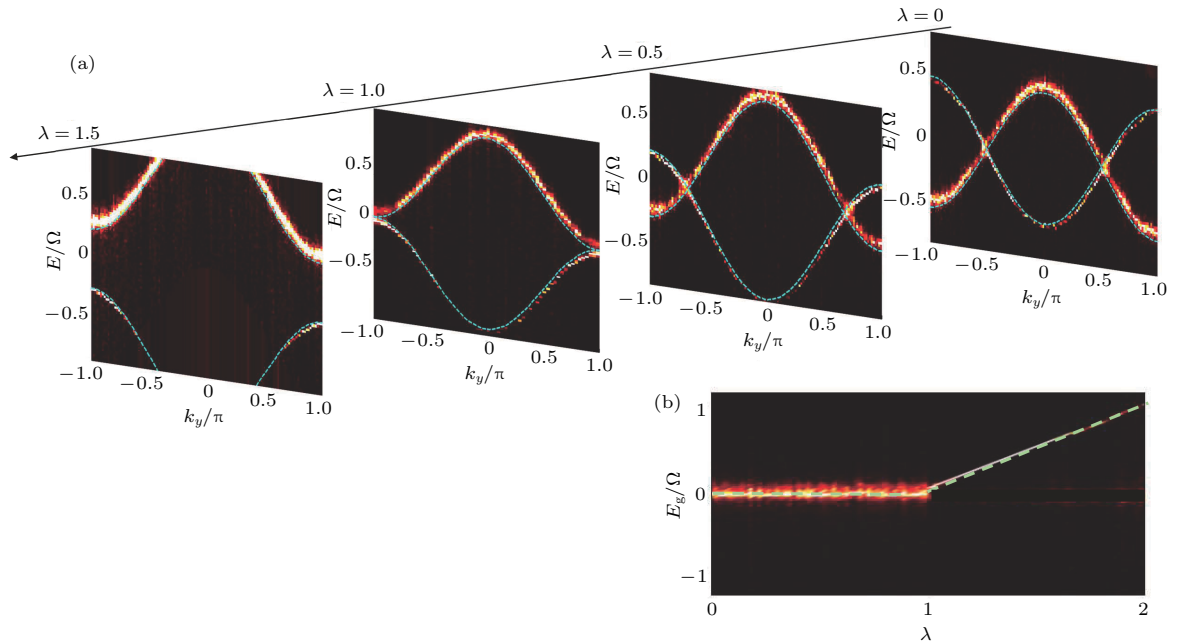


图5 通过改变参数 λ 研究从拓扑半金属到绝缘体的拓扑相变 [23] (a) λ 分别对于 0, 0.5, 1, 1.5 时 $k_x \approx 0$ 平面能带结构, 可以观察到 λ 从 1 再到大于 1, Dirac 点数目由 4 变为 2 在变为 0, 表明系统能隙逐渐打开, 发生从拓扑半金属到绝缘体的拓扑相变; (b) 第一布里渊区的最小能隙量级随参数 λ 的变化, 与理论预言一致

Fig. 5. Quantum phase transitions from a topological gapless semimetal to a gapped insulator as changing parameter λ [23]. (a) Spectroscopy at $k_x \approx 0$ for various λ . From right to left λ are 0, 0.5, 1.0 and 1.5, respectively. It is seen that when λ is increased from 0 to 1, then larger than 1, the number of Dirac-like points decreases from 4, to 2, then to 0, where the gap gradually is opened, demonstrating that a topological PT invariant semimetal phase transits to a normal insulator phase. (b) magnitude of minimum energy gap in the first Brillouin zone as a function of λ , as predicted theoretically.

利用超导电路系统还可以考察拓扑电荷的 Z_2 性质. 对于一些具有代表性的 λ 值, 能谱如图 5 所示, 可以观察到 Z_2 类型能带交叉点合并直至消失的过程. 根据拓扑能带理论的一般性原理可知, 即使保持 PT 对称性, 两个能带交叉点 $\nu_{Z_2} = 1$ 合并成一个平庸拓扑电荷的能带交叉点 $\nu_{Z_2} = 2 \equiv 0 \pmod{2}$, 也将使能隙打开. 如图 5(a) 所示, 实验中从 2 连续增加变量 λ . 在 $k_x = 0$ 平面上, 当 $\lambda = 0$ 时, 两个能带交叉点分别在 $k_y = \pm\pi/2$, 当 λ 平滑地增加, 两个能带交叉点逐渐相互靠近 (注意布里渊区具有周期性), 然后, 当 $\lambda = 1$, 在布里渊区边界处两个能带交叉点合并为一个新的能带交叉点, 根据拓扑能带理论, 这是一个拓扑平庸点, 当 $\lambda > 1$ 时, 可以观察到具有平庸拓扑电荷的能带交叉点打开, 拓扑半金属转变为平庸绝缘体, 这验证了理论预言, 如图 5(b).

4.2 Hopf-link 半金属

除了具有能量节点的能带结构, 人们还理论预言了具有能量节线的拓扑能带结构. 这些节线还可

以形成链状结构, 比如 Hopf-link. 一个典型的描述 Hopf-link 半金属的哈密顿量 (设为无量纲的) 在准动量空间 (即 $\mathbf{K}$ 空间) 中可以描述为 [24]:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(\mathbf{K}) &= f_1(K)\sigma_1 + f_2(K)\sigma_3, \\ f_1(K) &= \sin k_y \cos k_z - \sin k_x \cos k_z, \\ f_2(K) &= 2 \cos k_x + 2 \cos k_y + \chi,\end{aligned}\quad (4)$$

其中 σ_i ($i = 1, 3$) 为泡利矩阵, χ 为可调参数.

由哈密顿量 (4) 可知, 两个曲面 $S_x: f_1(K) = 0$ 和 $S_y: f_2(K) = 0$ 在布里渊区内相交形成两条节线, 并且两条节线成双螺旋结构, 考虑到布里渊区的周期性, 如图 1 所示, 双螺旋结构投影, 即导带和价带接触点构成一个 Hopf 链 [24] (如图 6(a) 所示).

考虑哈密顿量 (4) 的对称性, 对于一个没有自旋轨道耦合的系统, 时间反演算子作用于哈密顿量 (4) 得 $T\mathcal{H}(\mathbf{K})T^{-1} = \mathcal{H}^*(-\mathbf{K})$, 空间反演算子作用于哈密顿量 (4) 得 $P\mathcal{H}(\mathbf{K})P^{-1} = \mathcal{H}(-\mathbf{K})$, 即独立的时间反演对称性和空间反演对称性都是破缺的; 而考虑 PT 联合对称性, 得 $[\mathcal{H}(\mathbf{K}), PT] = 0$, 即这个相也受到 PT 联合对称性的拓扑保护 [24].

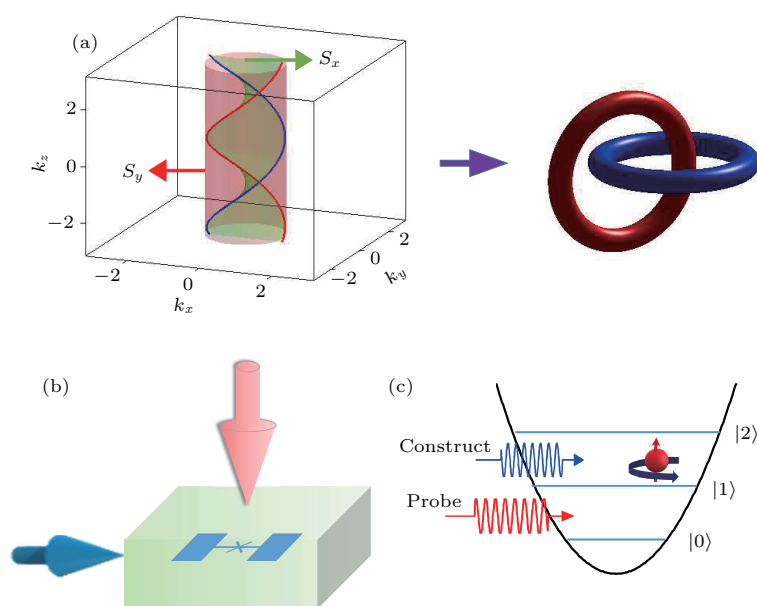


图 6 实验方案 [26] (a) 曲面 S_x 和 S_y 在布里渊区内相交形成与 Hopf 链拓扑等价的两条双螺旋结构节线; (b) 实验上用于模拟 Hopf-link 半金属有效哈密顿量的 3D Transmon 样品; (c) Transmon 的能级结构图解, 最低的三个能级用于量子模拟

Fig. 6. (a) Nodal lines with a double-helix structure formed by the intersection of two surface S_x and S_y , it is topologically equivalent to a Hopf-link; (b) a superconducting transmon embedded in three-dimensional cavity are driven by designed microwaves, realizing the effective Hamiltonian to simulate Hopf-link semimetals; (c) the schematic energy structure of a transmon, the lowest three energy levels are used to do the simulation [26].

理论预言参数 χ 对拓扑半金属的双螺旋节线的形成起重要作用^[27], 因此首先可以利用超导电路系统测量随着 χ 的变化, Hopf-link 半金属能带结构的变化. 采用前面提到的实验方案, 系统初始状态设定处于 $|0\rangle$ 态, 预先设置参数范围为第一布里渊区, 即 $(k_x, k_y, k_z) \in [-\pi, \pi] \times [-\pi, \pi] \times [-\pi, \pi]$, 逐渐改变 k_x, k_y, k_z 的值, 从共振峰能谱可得到半金属在第一布里渊区的完整能带. 能带结构节点即能量零点能够从能带中直接得到. 如图7所示, 不难发现第一布里渊区的节点可以形成一条节线. 当 $\chi = -3$ 时, 能够观测到双螺旋结构, 且节线位置与理论计算结果符合得很好, 这表明该方案成功实现了Hopf-link 半金属的能带模拟. 随着 χ 的增加, 曲面 S_y 扩张, 导致双螺旋结构发生剧烈改变, 在 $\chi = 0$ 时, S_y 接触布里渊区边界, 双螺旋结构畸变, 在 $\chi = 2$ 时, S_y 形成一个中心位于 (π, π) 的圆柱, 曲面 S_x, S_y 的交集依然保持双螺旋结构.

与PT半金属情形相似, 利用超导电路系统

的可调控性也能够探究Hopf-link 半金属的拓扑相变和拓扑稳定性. 首先可以引入一个附加项 $H'_1 = \lambda \sin k_y \sigma_1$ 来研究link-unlink 拓扑相变, 其中 H'_1 以 Ω 为单位, λ 为可调参数, 图8(a)所示为 λ 依次为不同值时半金属的节线结构, 当 $\lambda < 1$ 时, 两条节线相互连接, 逐渐增加至 $\lambda > 1$, 两条节线分离, 形成两个拓扑不连接的孤立圆环, 对于 $\lambda = 1$, 节线相交于一点, 可以认为该点即为拓扑相变的临界点. 考虑到哈密顿量(4)与PT对易, Hopf-link 半金属应当受PT联合对称性保护, 为了验证这一点, 可在哈密顿量(4)中添加一项微扰 $H'_2 = \eta \sigma_3$, 其中 H'_2 以 Ω 为单位. 此时哈密顿量(4)的P, T对称性均被破坏, 但是保持PT联合对称性, 实验表明随着 η 的增加, 能带结构逐渐扭曲, 并且位于布里渊区的节线位置逐渐变化. 然而, 节线依然形成双螺旋结构, 没有打开能隙, 如图8(b), 这支持Hopf-link 结构受PT联合对称性的拓扑保护的理论.

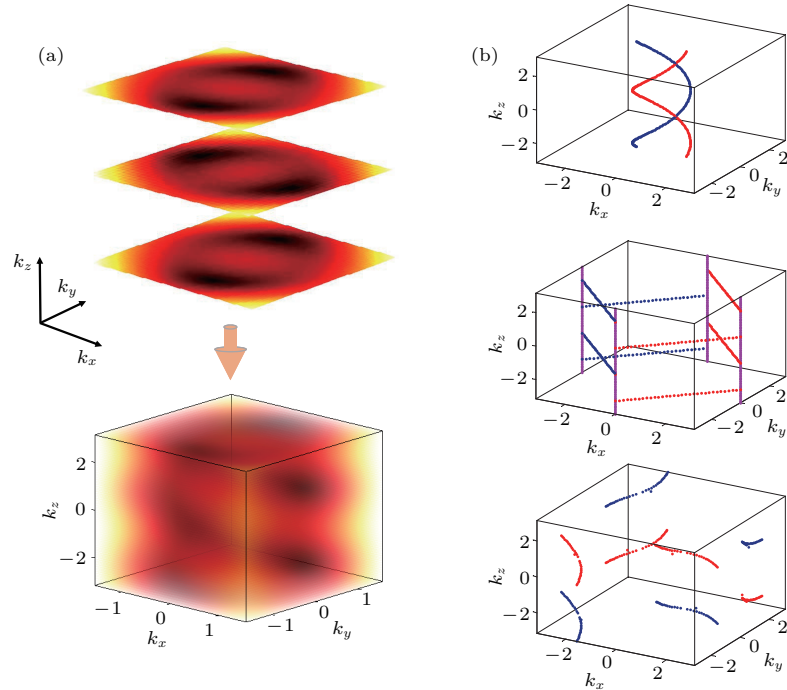


图7 Hopf-link 半金属在第一布里渊区的能带结构^[26] (a) 上图表示在区间 $[-\pi, \pi]$ 内逐步变化 k_z 得到的等能线, 下图表示综合等能线得到Hopf-link 半金属的节线, 为了清晰地绘制无限能带结构, 可以选定 (k_x, k_y) 测量范围为 $[-\pi/2, \pi/2] \times [-\pi/2, \pi/2]$; (b) 从上到下参数 χ 分别等于 $-3, 0, 2$ 时的节线

Fig. 7. (a) Measurement of the band structure of the Hopf-link semimetal in the first Brillouin zone. Top panel: contour plots of the energy gap with varying k_z gradually in the range of $[-\pi, \pi]$. Bottom panel: By collecting all these contour plots together, we obtain the nodal lines of the Hopf-link semimetal. To image the gapless band structure clearly, we set the range of (k_x, k_y) as $[-\pi/2, \pi/2] \times [-\pi/2, \pi/2]$. (b) Nodal lines obtained from the measured energy spectrum for various χ . From top to bottom: $\chi = -3, 0$, and 2 , respectively^[26].

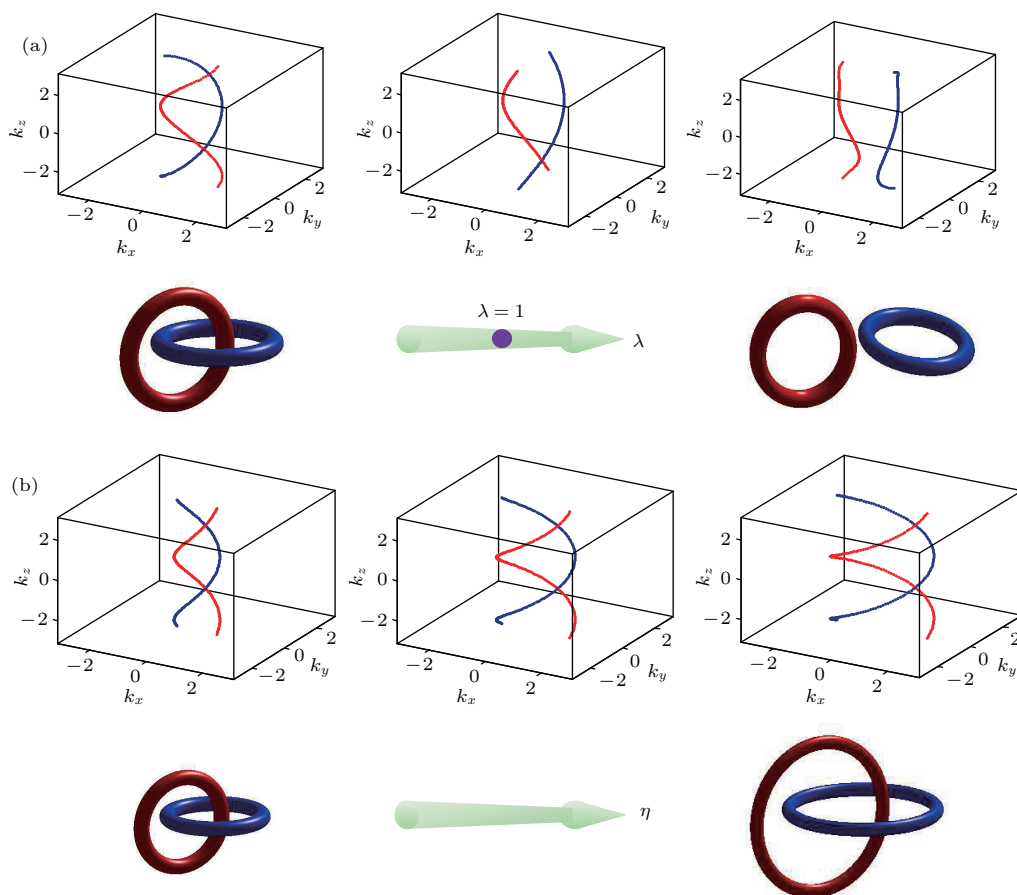


图8 两种具有代表性的微扰作用下节线的拓扑性质^[26] (a) 引入微扰 $H'_1 = \lambda \sin k_y \sigma_1$ 后, Hopf-link 半金属的 link-unlink 相变, 从左到右分别为参数 $\lambda = 0.5, 1.0, 1.5$ 时的节线位置, 正如理论预言, $\lambda = 1$ 为临界点, 此时两条节线仅相交一点; (b) 引入微扰 $H'_2 = \eta \sigma_3$ 时, Hopf-link 半金属的拓扑稳定性, 从左到右分别为参数 $\eta = -0.5, 0.5, 1.5$ 时的节线位置

Fig. 8. (a) Link-unlink transition of the Hopf-link semimetal after we added $H'_1 = \lambda \sin k_y \sigma_1$ to the Hamiltonian (4). From left to right: nodal lines with $\lambda = 0.5, 1.0$, and 1.5 , respectively. As predicted, $\lambda = 1$ is the critical point, where two nodal rings only touch at one point. (b) Stability of the Hopf-link against the perturbation of $H'_2 = \eta \sigma_3$. From left to right: nodal lines with $\eta = -0.5, 0.5$, and 1.5 , respectively^[26].

拓扑不变量是一个与拓扑现象紧密相关的特征量. 描述Hopf链拓扑性质的拓扑示性数为连环数. 理论上通过测量系统沿参数空间的封闭路径绝热演化积累的Berry相位可以得到连环数的信息^[25]. 通过绝热方法在超导电路中测量Berry相位是一种十分方便的方法^[28,29].

如图9(a)所示, 对于具体的实验, 我们需要在布里渊区内设计一条穿过Hopf链的封闭路径以测量Berry相位, 此时整个绝热演化过程由两部分构成, 由紫色虚线标志的部分, 穿过Hopf链, 贡献了Berry相位 π , 由灰色虚线标志的部分, 对Berry相位没有贡献. 在实验设计上, 必须将动量空间的回路映射到超导电路系统的参数空间. 理论上, 由紫色虚线标志的回路 Bloch 球面上经线等价, 不失一般性, 可以设计一条测地

线以取代原始路径, 测地线选取 $\{\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z\} = \{\sin \theta \cos \phi + \Lambda_1, \Lambda_2 \sin \phi, \cos \theta \cos \phi + \Lambda_1\}$ 其中 $\theta \in [0, \pi], \phi \in [0, 2\pi]$ 为球面坐标. 通过调整参量 Λ_1 和 Λ_2 , 即可在布里渊区构造任何封闭路径. 这里我们利用 Ramsey 干涉技术, 测量绝热演化后的 Berry 相位. 通过调整参数, 可以移动 $\mathbf{K}$ 空间封闭路径的位置. 如图9(d)所示, 在 $k_z = 0$ 平面沿 k_x 轴移动紫色虚线的位置, 原本环绕红色节线的回路不再环绕任何节线, 测得的几何相位在 $k_x = \pi/3$ 突然由 π 变为 0, 这表明在这个临界点, 参数空间的封闭路径不再是测地线. 同时, 通过在 $k_x = 0$ 平面沿 k_z 轴移动回路, 原本环绕红色节线的回路开始环绕蓝色节线, 在 $k_z = \pi/2$ 时 Berry 相位突然由 π 跃变至 $-\pi$. 综上, 在第一布里渊区测量的 Berry 相位很好地描述了 Hopf 链的拓扑性质.

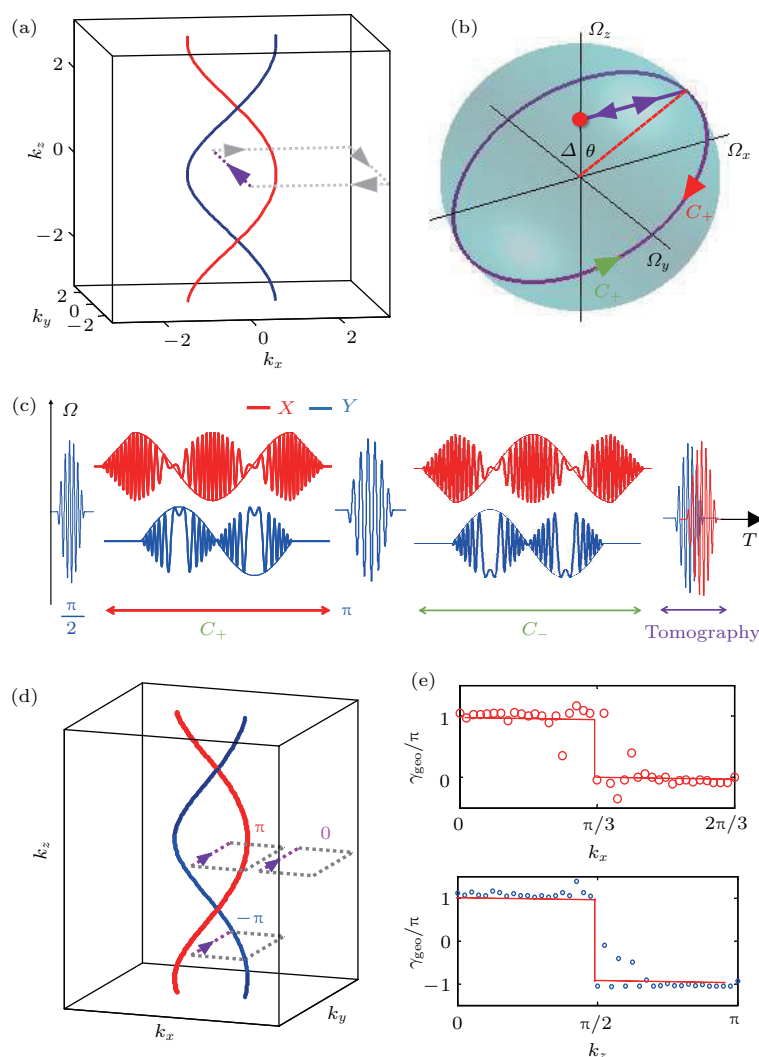


图9 构造闭合回路测量 Berry 相位 [26] (a) 在第一布里渊区内沿一条封闭路径 (虚线) 测量积累的 Berry 相位的实验方案; (b) 量子比特在与 (a) 中准动量空间相对应的参数空间中的演化路径; (c) 测量量子比特沿 (b) 中所示路径演化而积累的 Berry 相位的时序方案; (d) Berry 相位对演化路径的依赖性, 实验测量了三个典型的 Berry 相位值: π , $-\pi$ 和 0; (e) Berry 相位分别作为 k_x (上图) 和 k_z (下图) 的函数

Fig. 9. (a) Schematic of an example of closed path (dashed line) in the first Brillouin zone to accumulate Berry phase, from which the linking number can be characterized; (b) evolving path in parameter space of qubit mapped from momentum space in (a); (c) schematic of time profile to probe Berry phase accumulated from the evolution in (b); (d) dependance of the Berry phase carried on the loop of the closed path, there are three typical values: π , $-\pi$ and 0; (e) berry phase measured as a function of k_x (top panel) and k_z (down panel), respectively [26].

5 自旋为1的系统: Maxwell金属

利用超导量子电路还可以模拟一些高自旋系统. 例如, 最近新奇的费米型元激发引起了研究者的广泛兴趣, 理论预言, 在一些三重或多重简并点的能带结构中将出现不同于 Dirac 费米子或 Weyl 费米子的新型费米子——整数赝自旋费米子 [30].

一个具有代表性的描述赝自旋-1自由费米子的哈密顿量 (设为无量纲的) 在准动量空间 (即 $\mathbf{K}$

空间) 中可以描述为 [31]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(\mathbf{K}) &= \mathbf{R}_1 S_1 + \mathbf{R}_2 S_2 + \mathbf{R}_3 S_3, \\ \mathbf{R}_1 &= \sin k_x, \quad \mathbf{R}_2 = \cos k_y, \\ \mathbf{R}_3 &= \Lambda + 2 - \cos k_x - \cos k_y - \cos k_z, \end{aligned} \quad (5)$$

其中 $\mathbf{K} = (k_x, k_y, k_z)$ 表示准动量, Λ 为可控参量, $\mathbf{R}_i (i = 1, 2, 3)$ 为自旋-1 矩阵.

对于上述模型的哈密顿量, 选择合适的 Λ , 在第一布里渊区存在三个能带, 其中能量为零的平带 (flat band) 位于另外两个能带中间. 在

某些点三个能带相互接触, 形成三重简并点. 例如, 当 $|A| < 1$, 能带有两个三重简并点在 $M_{\pm} = (0, 0, \pm \arccos A)$ 处, 在 $M_{\pm}$ 附近有效哈密顿量为 $\mathcal{H}_{\pm}(q) = q_1 S_1 + q_2 S_2 \pm \alpha q_3 S_3$, 其中, $\alpha = \sqrt{1 - A^2}$, $q = K - M_{\pm}$. 该方程与描述光子的动量空间 Maxwell 方程相似, 因此低能自旋 -1 元激发可由动量空间 Maxwell 方程有效描述^[31,32]. 在这个意义上, 类似于自旋 -1/2 系统的 Dirac 点和 Weyl 点, 三重简并点称为 Maxwell 点.

由上述哈密顿量描述的自旋 -1 系统存在由 A 决定的两个不同的拓扑相, 当 $|A| < 1$, 系统能带中

具有一对 Maxwell 点, 即处于 Maxwell 金属相, 当 $|A| > 1$, 系统能隙打开, 即处于拓扑平庸的绝缘相, 在临界点 $|A| = 1$, 两个 Maxwell 点合并, 然后在能带中心处消失, 表明此时系统发生了拓扑相变. 相图和典型的能带结构如图 10 所示.

也可以从拓扑不变量角度分析 Maxwell 金属. 根据微分几何, 描述 Maxwell 点 $M_{\pm}$ 的拓扑示性数是 Chern 数, Chern 数可以用动量空间中封闭流形 S 上的面积分表示:

$$C_{\pm} = \frac{1}{2\pi} \oint F_{\pm} \cdot dS = \pm 2,$$

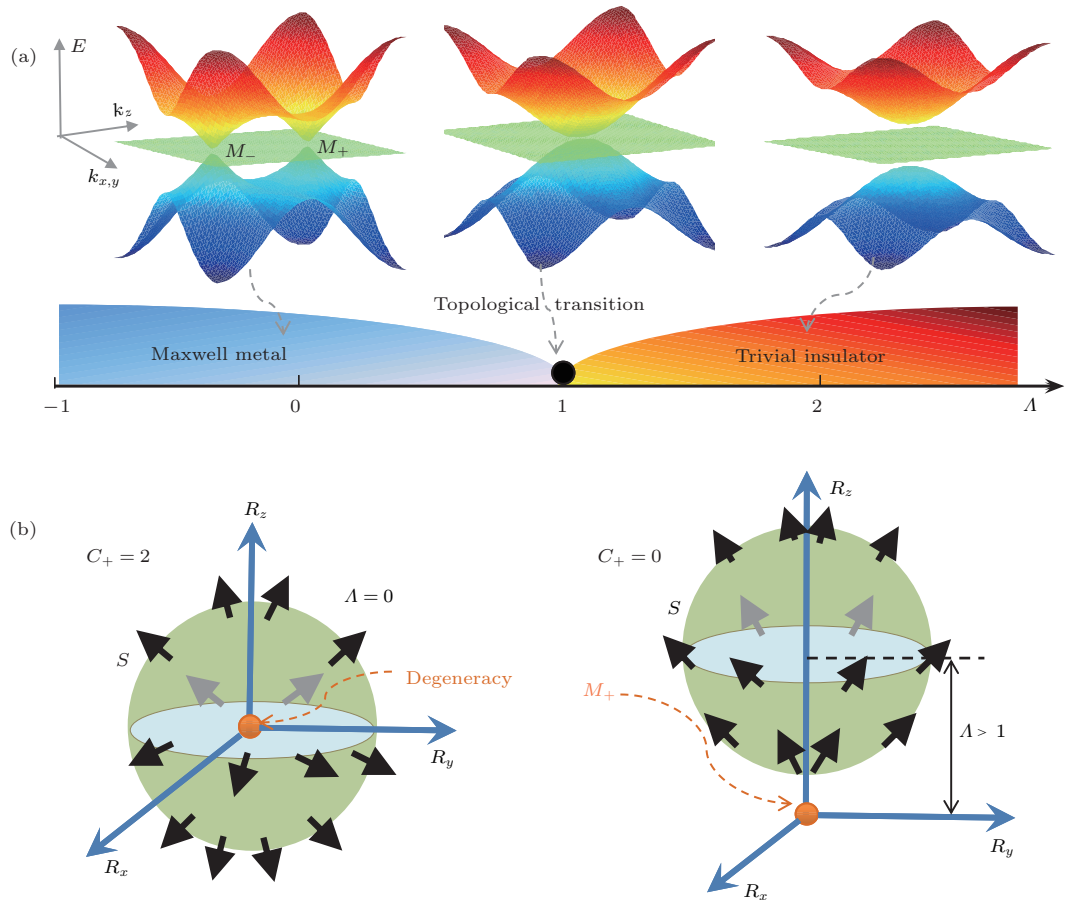


图 10 自旋 -1 元激发系统的相图及拓扑直观解释^[33] (a) 自旋 -1 元激发系统关于参数 A 的相图, 从左到右: 当 $|A| = 0$ 时, 系统处于 Maxwell 金属相, 此时能谱出现一对 Maxwell 点; 当 $A = 1$, 系统发生拓扑相变, 此时两个 Maxwell 点合并; 当 $A = 2$, 系统处于拓扑平庸的绝缘相, 此时能隙打开, Maxwell 点消失; (b) 金属相与绝缘相拓扑性质差异的几何直观解释, 当球面流形 S 沿 z 方向退化 A 距离, Berry 流矢量在拓扑非平庸与拓扑平庸相具有本质的不同, 当 $A = 0$ ($A > 1$), Berry 流矢量完全 (不完全) 缠绕球面, 二者分别给出 Chern 数 $C_+ = 2$ ($C_+ = 0$)

Fig. 10. Phase diagram and geometric illustration of the spin-1 Maxwell system^[33]. (a) Phase diagram of the Maxwell system with respect to the parameter A . From left to right: the energy spectra for the Maxwell metal phase with a pair of Maxwell points denoted by $M_{\pm}$ ($A = 0$), the topological transition point with the merging of the two points ($A = 1$), and the trivial insulator phase with band gaps ($A = 2$); (b) geometric illustrations of the topological difference between the two distinct phases when the spherical manifold S moves from the degeneracy in the z direction by distance A . The Berry flux vectors are schematically presented by arrows, showing the different signature textures for the topological and trivial phases: the vectors fully (do not) wind around in the topological (trivial) case with $A = 0$ ($A > 1$), giving the Chern number $C_+ = 2$ ($C_+ = 0$).

其中 $F_{\pm}$ 表示 Berry 曲率. 因此, 拓扑相变可以由半径为 1 的球面流形沿 z 方向退化的距离 Λ 的运动表示. 如图 10(b) 所示当 $|\Lambda| < 1$, 系统处于具有非平庸拓扑电荷的 Maxwell 金属相, Chern 数 $C_{\pm} = \pm 2$, 当 $|\Lambda| > 1$, 系统处于具有平庸拓扑电荷的绝缘相, Chern 数 $C_{\pm} = 0$.

利用超导量子电路加上微波驱动, 可以对 Maxwell 金属进行精确模拟. 与自旋 1/2 系统不同, 由于哈密顿量 $\mathcal{H}(K) = R_1 S_1 + R_2 S_2 + R_3 S_3$, 因此需要利用一个三能级系统模拟哈密顿量. 由于超导量子电路是一个多能级系统, 该实验需要选取能量最低的四个能态, 记为 $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$, 其中 $|0\rangle$ 作为辅助能态, $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$ 与微波场耦合, 构建需要模拟的哈密顿量. 不失一般性, 为了方便, 在模拟中可以设 $k_y = 0$. 先将系统初始化在 $|0\rangle$ 态, 在给定 k_x 和 k_z 的驱动微波下, 系统的本征态为 $|0_d\rangle$ 和 $|\pm\rangle$, 一个探测微波脉冲将系统从 $|0\rangle$ 态抽运到本征

态, 通过测量微波吸收共振峰, 即可得到能谱. 改变 k_x 和 k_z , 可以得到不同能谱, 将能谱作为 k_x 和 k_z 的函数, 即得到该拓扑体系在第一布里渊区的完整能带结构, 如图 11 所示. 与图 10 的理论结果一致, 自旋 -1 的 Maxwell 系统的拓扑性质依赖于 Λ . 如图 11(a)–(c) 所示, 通过实验可以测量具有代表性的 Λ 值的能谱. 对于 $\Lambda = 0$, 系统处于 Maxwell 金属相, 位于 $(0, \pm\pi/2)$ 的一对 Maxwell 点在 k_x - k_z 平面被观测到; 当 Λ 增加到 1 时, 两个 Maxwell 点合并, 表明发生了拓扑相变; 随着 Λ 进一步增加, Maxwell 点在能带中心消失, 系统变为平庸绝缘体. 通过包含 Maxwell 点的横截面 $k_x = 0$ 的 E - k_z 平面, 可以更清晰地观测到相变, 如图 11(d)–(f) 所示. 能谱的共振峰可以直接得到本征能量 $E_{\pm}$, 正如理论预言, 当 $\Lambda = 1$ 时, 色散关系从平带的 Maxwell 点附近的线性关系变为平方关系.

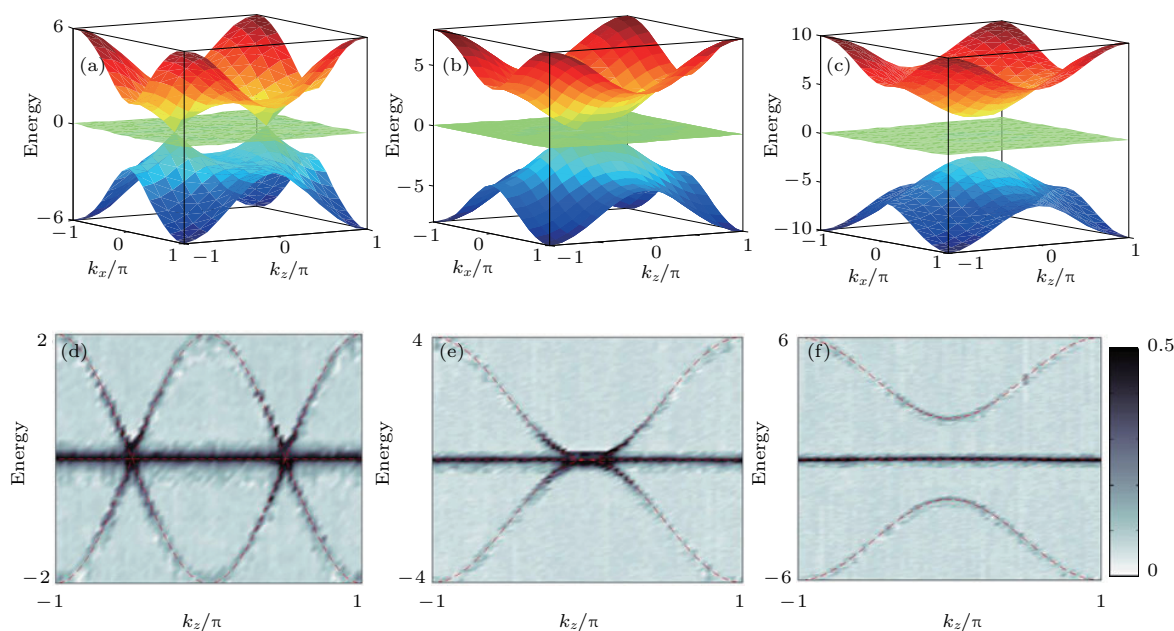


图 11 实验所测能带结构^[33] (a), (b), (c) 表示参数 $\Lambda = 0, 1, 2$ 时系统在第一布里渊区的完整能带结构; (d), (e), (f) 表示参数 $\Lambda = 0, 1, 2$ 时系统在包含 Maxwell 点的横截面 $k_x \approx 0$ 的 E - k_z 平面的能带结构; 在 Maxwell 金属相可以观测到线性色散关系, 理论计算结果用红色虚线表示

Fig. 11. Measured Maxwell bands^[33]: (a), (b), (c) are band structures in the first Brillouin zone for $\Lambda = 0, 1, 2$, respectively; (d), (e), (f) show the corresponding cross sections of band structures containing Maxwell points in E - k_z ($k_x \approx 0$) plane of (a) to (c). A linear dispersion is observed in the Maxwell metal phase. The theoretical calculations are plotted with the red dashed lines.

将测量自旋 -1/2 系统的 Berry 曲率的动力学方法推广至自旋 -1 系统^[34], 可以测量 Maxwell 点的 Chern 数. 因为辅助能级在这个测量中不再需要, 因此只需选取超导 Transmon 中最低的三个能级, 分别记为 $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$. 在参数空间球面流形

上需要设计一条包围 Maxwell 点 $M_{\pm}$ 的闭合回路. 不失一般性, 实验中可以选 $\{\Omega_{12}, \Omega_{13}, \Omega_{23}\} = \{\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta + \Lambda\}$, 其中 $\theta \in [0, \pi]$, $\phi \in [0, 2\pi]$ 为球面坐标, 通过制备初始三能级态 $(|2\rangle + i|3\rangle)/\sqrt{2}$, 即 S_3 的本征态, 使演化路径起点

位于北极点. 然后, 倾斜角度 θ 使系统沿子午线 $\phi = 0$ 准绝热演化. 最后, 在某一时间 t_{measure} 停

止准绝热演化, 并对此三能级系统实行层析. 对任意 t_{measure} , 我们可以通过测量 $\langle S_2 \rangle$ 的值计算 Berry

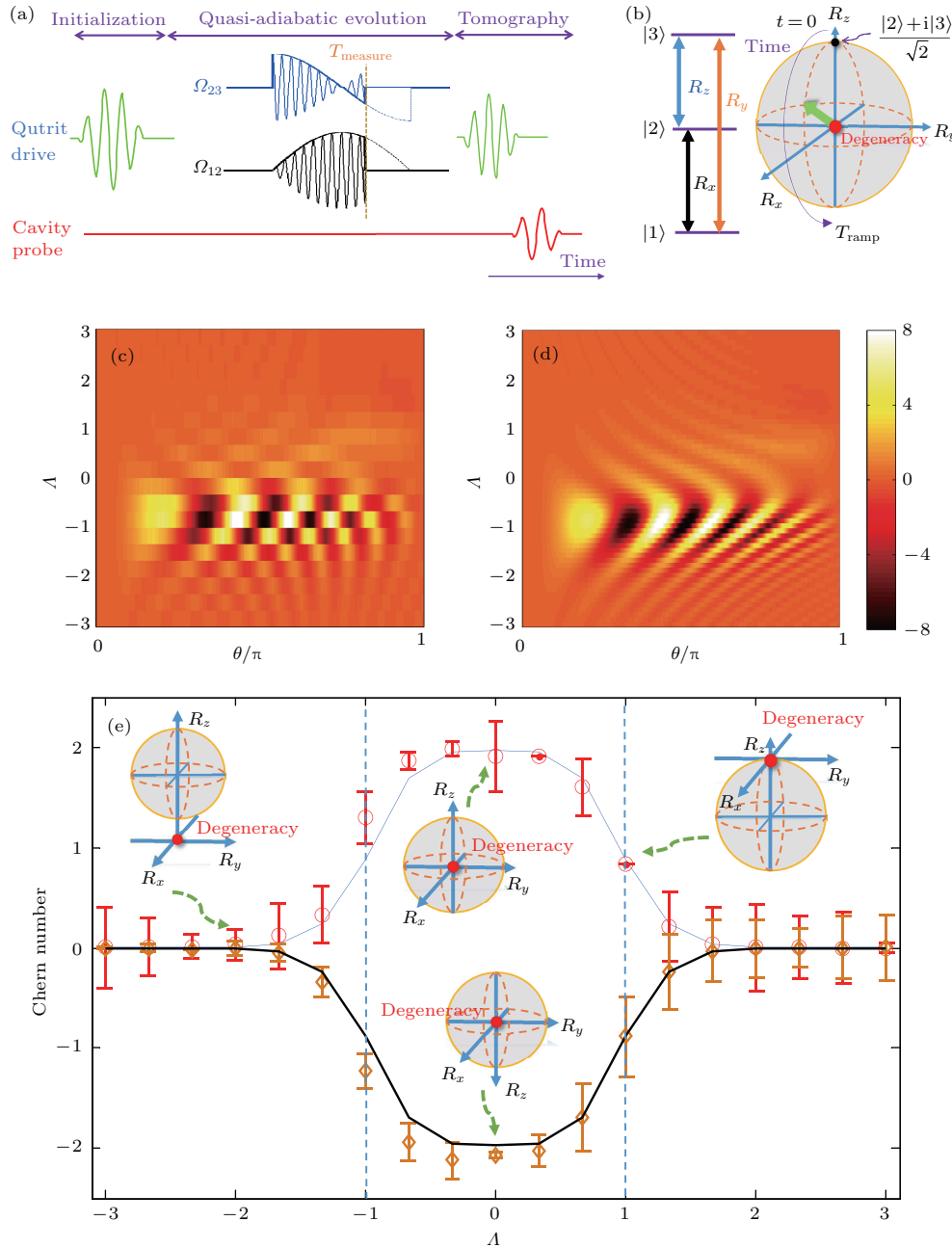


图 12 测量 Maxwell 点的 Chern 数^[33] (a) 表示测量 Chern 数的微波时序三态原子 (qutrit) 初始态位于 $(|2\rangle + i|3\rangle)/\sqrt{2}$, 驱动微波使原子沿子午线做准绝热演化, 经过时间 t_{measure} 后对末态做层析; (b) 三个最低能级耦合微波用于构建赝自旋 -1 系统的哈密顿量, 设计微波时序使系统在参数空间的球面流形上沿子午线 $\phi = 0$ 演化; (c), (d) 表示测量得到的作为 θ 和 Λ 的函数的 Berry 曲率振荡图案表示非绝热响应; (e) 表示测量得到的作为参数 Λ 的函数的 Chern 数, 当 $|\Lambda| < 1$ 时, $|C_{\pm}| \approx 2$ 表明系统具有非平庸拓扑电荷, 即系统处于 Maxwell 金属相; 当 $|\Lambda| > 1$ 时, $|C_{\pm}| \approx 0$, 表明系统具有平庸拓扑电荷, 即系统处于绝缘相

Fig. 12. (a) Time profile for the measurement of Chern number. The qutrit state is initialized at $(|2\rangle + i|3\rangle)/\sqrt{2}$ and then evolves quasi-adiabatically during a non-adiabatic ramp, which is followed by state tomography; (b) three lowest energy levels $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$ coupled by pulses $R_{x,y,z}$ are used to construct the spin-1 Hamiltonian, and the pulse sequence results in a parameter-space motion along the $\phi = 0$ meridian on the spherical manifold; (c) and (d) The measured and simulated (with the measured decoherence time of the transmon) Berry curvature as functions of θ and Λ . The oscillation pattern suggests a non-adiabatic response; (e) the measured (circles and diamonds) and simulated (solid line) Chern numbers as a function of Λ for the Maxwell points. For $|\Lambda| < 1$, $|C_{\pm}| \approx 2$ indicates the Maxwell points in the topological Maxwell metal phase; for $|\Lambda| > 1$, $|C_{\pm}| \approx 0$ indicates the system in the trivial insulator phase^[33].

曲率, 当 $\Lambda = 0$ 时, 实验测得对于 Maxwell 点 $M_{\pm}$, Chern 数分别为 $C_+ = 1.98 \pm 0.34$, $C_- = -2.14 \pm 0.05$.

为了进一步理解拓扑相变, 可以利用超导电路系统测量 Maxwell 点的作为 θ 和 Λ 的函数的 Berry 曲率. 如图 12 所示, 在 $\Lambda = 0$ 时, Chern 数 $|C_{\pm}| \approx 2$, 表明体系具有非平庸拓扑电荷, 即处于拓扑非平庸相——Maxwell 金属相. 通过沿 R_3 轴移动变化 Λ , 当 $|\Lambda| < 1$ 时, 依然有 $|C_{\pm}| \approx 2$ 表明系统依然处于拓扑非平庸相, 当 $|\Lambda| > 1$ 时, $|C_{\pm}| \approx 0$, 表明系统不具有非平庸拓扑电荷, 故处于平庸绝缘体相. 因此拓扑相变发生在 $|\Lambda| = 1$ 时, 此时 Chern 数在两个分立值之间发生突变. 值得注意的是, 实验数据显示在临界点 Chern 数的转变不是突变式的, 这主要是因为超导量子电路存在有限的退相干时间.

利用超导三能级系统可以帮助我们研究具有非常规的拓扑能带结构凝聚态物质——Maxwell 金属的拓扑性质. 事实上, 利用上述模型, 还可以进一步模拟赝自旋-1 粒子的相对论粒子动力学. 同时, 通过充分利用超导人工原子的更多能级, 可以模拟具有更高自旋量子数元激发的拓扑体系的能带.

6 总结与展望

本文主要介绍了利用单比特超导电路系统对拓扑材料能带结构的模拟, 在此基础上研究了拓扑体系的物理性质, 如拓扑保护、拓扑相变、拓扑不变量等. 鉴于在实际材料中研究拓扑性质的困难, 上述实验结果表明基于超导电路系统的量子模拟器作为一个强大的工具有助于对拓扑体系更深入的研究, 为研究拓扑体系的物理性质提供了一种独特的思路. 当然, 耦合多比特系统是目前研究的重要方向, 它可以在模拟更复杂的拓扑体系方面发挥重要作用. 比如 UCSB 的研究团队利用两比特超导电路系统成功地模拟出描述拓扑系统的重要模型——Haldane 模型^[35]. 但是由于多比特体系难以实现精确调控, 目前国际上利用超导电路系统进行拓扑量子模拟主要仍是基于少数量子比特体系实现的. 但利用多比特模拟更加复杂的甚至具有相互作用的凝聚态系统仍然是以后发展的重要方向. 可以预见, 随着模拟方案的优化和调控技术手段的提

高, 利用多比特体系研究拓扑材料的实验方法也将日趋成熟, 拓扑量子模拟这个方向将会不断发展.

参考文献

- [1] Feynman R P 1982 *Int. J. Theor. Phys.* **21** 467
- [2] Greiner M, Mandel O, Esslinger T, Hänsch T W, Bloch I 2002 *Nature* **415** 39
- [3] Atala M, Aidelsburger M, Barreiro J T, Abanin D, Kitagawa T, Demler E, Bloch I 2013 *Nature Phys.* **9** 795
- [4] Houck A, Tureci H, Koch J 2012 *Nature Phys.* **8** 292
- [5] You J, Nori F 2011 *Nature* **474** 589
- [6] Paik H, Schuster D I, Bishop L S, Kirchmair G, Cate-lani G, Sears A P, Johnson B R, Reagor M J, Frunzio L, Glazman L I, Girvin S M, Devoret M H, Schoelkopf R J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 240501
- [7] Georgescu I, Ashhab S, Nori F 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 153
- [8] Lloyd S 1996 *Science* **273** 1073
- [9] Buluta I, Nori F 2009 *Science* **326** 108
- [10] Cirac J, Zoller P 2012 *Nature Phys.* **8** 264
- [11] Reed M D 2013 *Ph. D Dissertation* (New Haven: Yale University)
- [12] Girvin S M, Devoret M H, Schoelkopf R J 2009 *Phys. Scri.* **T137** 014012
- [13] Schuster D I 2007 *Ph. D Dissertation* (New Haven: Yale University)
- [14] Reed M D, DiCarlo L, Johnson B R, Sun L, Schuster D I, Frunzio L, Schoelkopf R J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 173601
- [15] Li J, Paraoanu G S, Cicak K, Altomare F, Park J I, Simonds R W, Sillanpää M A, Hakonen P J 2012 *Sci. Rep.* **2** 645
- [16] Ekert A, Ericsson M, Hayden P, Inamori H, Jones J A, Daniel K L, Vedral V 2000 *J. Mod. Optic* **47** 2501
- [17] Aidelsburger M, Lohse M, Schweizer C, Atala M, Barreiro J T, Nascimbene S, Cooper N R, Bloch I, Goldman N 2015 *Nature Phys.* **11** 162
- [18] Leek P J, Fink J M, Blais A, Bianchetti R, Göppl M, Gambetta J M, Schuster D I, Frunzio L, Schoelkopf R J 2007 *Science* **318** 1889
- [19] Yuan X X, He L, Wang S T, Deng D L, Wang F, Lian W Q, Wang X, Zhang C H, Zhang H L, Chang X Y, Duan M L 2017 *Chin. Phys. Lett.* **34** 060302
- [20] Deng D L, Wang S T, Sun K, Duan M L 2018 *Chin. Phys. Lett.* **35** 013701
- [21] Qi X L, Zhang S C 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1057
- [22] Zhao Y X, Schnyder A P, Wang Z D 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 156402
- [23] Tan X S, Zhao Y X, Liu Q, Xue G M, Yu H F, Yu Y 2017 *npj Quantum Mater.* **2** 60
- [24] Chen W, Lu H Z, Hou J M 2017 *Phys. Rev. B* **96** 041102
- [25] Chang P Y, Yee C H 2017 *Phys. Rev. B* **96** 081114
- [26] Tan X S, Li M M, Li D Y, Dai K Z, Yu H F, Yu Y 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 172601
- [27] Yan Z B, Bi R, Shen H T, Lu L, Zhang S C, Wang Z 2017 *Phys. Rev. B* **96** 041103

- [28] Abanin D A, Kitagawa T, Bloch I, Demler E 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 165304
- [29] Xiao D, Chang M, Niu Q 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1959
- [30] Bradlyn B, Cano J, Wang Z J, Vergniory M G, Felser C, Cava R J, Bernevig B A 2016 *Science* **353** 5037
- [31] Stone M 2016 *Int. J. Mod. Phys. B* **30** 1550249
- [32] Zhu Y Q, Zhang D W, Yan H, Xing D Y, Zhu S L 2018 ArXiv:1610.05993 [cond-mat. quant-gas]
- [33] Tan X S, Zhang D W, Liu Q, Xue G M, Yu H F, Zhu Y Q, Yan H, Zhu S L, Yu Y 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 130503
- [34] Gritsev V, Polkovnikov A 2012 *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **109** 6457
- [35] Roushan P, Neill C, Chen Y, Kolodrubetz M, Quintana C, Leung N, Fang M, Barends R, Campbell B, Chen Z, Chiaro B, Dunsworth A, Jeffrey E, Kelly J, Megrant A, Mutus J, O'Malley P, Sank D, Vainsencher A, Wenner J, White T, Polkovnikov A, Cleland A N, Martinis J M 2014 *Nature* **515** 241

SPECIAL TOPIC — Quantum states generation, manipulation and detection

Topological quantum material simulated with superconducting quantum circuits*

Yu Xiang-Min Tan Xin-Sheng Yu Hai-Feng† Yu Yang‡

(School of Physics, Nanjing University, National key Laboratory of Microstructures, Nanjing 210093, China)

(Received 16 October 2018; revised manuscript received 16 November 2018)

Abstract

During the past decades, the exploration of new topological material and the study of their novel physical properties have become a hot topic in condensed matter physics. However, it is hard to realize various topological materials and observe their physical properties that have been predicted theoretically due to the limitation of experimental techniques, such as fabrication, parameter control, and measurement. This situation makes quantum simulation a way alternative to simulating large quantum systems. In general, quantum simulation can be implemented by some controllable quantum systems. As a kind of all-solid state device, superconducting quantum circuit is an artificial quantum system that has great advantage in scalability, integration, and controllability, which provides an important scheme to realize the quantum simulator. In this paper, we review our recent results of quantum simulation in the space- time inversion symmetry protected topological semimetal bands, Hopf-link semimetal bands, and topological Maxwell metal bands with superconducting quantum circuits. These results show that the superconducting circuit is a promising system for simulating the quantum many-body system in condensed matter physics.

Keywords: superconducting quantum circuits, quantum simulation, topological quantum material, topological phase transitions

PACS: 03.67.Ac, 82.25.-j, 71.10.-w, 03.65.Vf

DOI: 10.7498/aps.67.20181857

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFA0301802) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11274156, 11504165, 11474152, 61521001).

† Corresponding author. E-mail: hfyu@nju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yuyang@nju.edu.cn

量子点操控的光子探测和圆偏振光子发射

李天信 翁钱春 鹿建 夏辉 安正华 陈张海 陈平平 陆卫

Single photon detection and circular polarized emission manipulated with individual quantum dot

Li Tian-Xin Weng Qian-Chun Lu Jian Xia Hui An Zheng-Hua Chen Zhang-Hai Chen Ping-Ping
Lu Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 227301 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20182049

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20182049>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

耦合 Majorana 束缚态 T 形双量子点中的 Andreev 反射

Andreev reflection in a T-shaped double quantum-dot with coupled Majorana bound states

物理学报.2016, 65(13): 137302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.137302>

基于量子点和 MEH-PPV 的白光发光二极管的研究

White light emitting diode based on quantum dots and MEH-PPV

物理学报.2016, 65(6): 067301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.067301>

准一维半导体量子点中电偶极自旋共振的物理机理

The mechanisms of electric-dipole spin resonance in quasi-one-dimensional semiconductor quantum dot

物理学报.2015, 64(16): 167303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.167303>

电子-声子相互作用对平行双量子点体系热电效应的影响

Influences of electron-phonon interaction on the thermoelectric effect in a parallel double quantum dot system

物理学报.2015, 64(7): 077301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077301>

耦合锗量子点中空穴态对称特性研究

Asymmetry of hole states in vertically coupled Ge double quantum dot

物理学报.2014, 63(22): 227301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227301>

专题: 单量子态探测及其相互作用

量子点操控的光子探测和圆偏振光子发射*

李天信^{1)†} 翁钱春¹⁾²⁾ 鹿建³⁾ 夏辉¹⁾ 安正华³⁾⁴⁾
陈张海³⁾ 陈平平¹⁾ 陆卫¹⁾

1)(中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

2)(华东师范大学, 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241)

3)(复旦大学, 表面物理国家重点实验室, 先进材料研究所, 上海 200433)

4)(复旦大学, 微纳光子结构教育部重点实验室, 上海 200433)

(2018年11月19日收到; 2018年11月20日收到修改稿)

半导体量子点是研究光子与电子态相互作用的优选固态体系, 并在光子探测和发射两个方向上展现出独特的技术机遇. 其中基于量子点的共振隧穿结构被认为在单光子探测方面综合性能最佳, 但受到光子数识别、工作温度两个关键性能的制约. 利用腔模激子态外场耦合效应, 有望获得圆偏振态可控的高频单光子发射. 本文介绍作者提出的量子点耦合共振隧穿(QD-cRTD)的光子探测机理, 利用量子点量子阱复合电子态的隧穿放大, 将QD-cRTD光子探测的工作温度由液氢提高至液氮条件, 光电响应的增益达到 10^7 以上, 并具备双光子识别能力; 同时, 由量子点能级的直接吸收, 原型器件获得了近红外的光子响应. 在量子点光子发射机理的研究方面, 作者实现了量子点激子跃迁和微腔腔模共振耦合的磁场调控, 在Purcell效应的作用下增强激子自旋态的自发辐射速率, 从而增强量子点中左旋或右旋圆偏振光的发射强度, 圆偏度达到90%以上, 形成一种光子自旋可控发射的新途径.

关键词: 单光子探测, 单光子发射, 量子点, 光学微腔

PACS: 73.21.La, 85.60.Gz, 85.60.-q

DOI: 10.7498/aps.67.20182049

1 引言

1.1 光子、电子分别是研究自由空间和固体环境中量子单态的主要媒介, 也是未来量子技术的候选载体

在微观量子态中, 光子态不受温度影响, 并具有独一无二的传输速度和量子状态保持能力, 使得光子成为最适合的量子信息载体. 另一方面, 得益于对电学和电子学的研究积累和广泛利用, 人类已具备精巧的电子态制备、观测和控制能力. 目前对光子、电子态的研究均已经进入了单粒子水平, 实现了一系列单量子态特征的观测和操控. 值得指出的是, 光子的内禀特性中, 偏振态尤其圆偏振态

是正交且完备的基矢; 而圆偏振光场的轴对称特性赋予光子更强的抗杂散干扰能力, 因此圆偏振光子在自由空间量子信息传递中相对目前常用的线偏振光子是更好的选择.

通过电子跃迁过程可以实现光电两类量子态之间能量和信息交换, 加上在各自空间优异的内禀特性, 光子和电子自然成为规划中的基于量子特征新技术的候选粒子. 为此, 近十年来光子-电子复合量子态的探索受到极大关注, 一些重要的光电量子操作得到示范印证^[1]. 在光子-电子相互作用的候选物质结构中, 受到三维空间束缚的全量子化能级体系是理想的耦合体系. 其中, 原子、分子具有典型的分立电子结构, 因而成为研究单光子发射、单分

* 国家自然科学基金(批准号: 91321311, 11574336)和上海市科委基础研究项目(批准号: 18JC1420400)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: txli@mail.sitp.ac.cn

子物理化学的热点. 不过原子对于光子的散射截面很低、稳定原子对实验环境要求较高, 限制了这类光子-电子作用体系在更广范围内被采用.

固态环境中, 半导体量子点具有类原子的电子结构, 并且在特定电子能态的设计和制备、借助电/磁等外场进行控制方面有很高的自由度. 另外, 量子点对光子的吸收截面比原子和简单分子高3个量级以上, 因此, 尽管多数量子点的子能级间距较小, 使光电量子过程的观测温度受到一定限制, 量子点仍然是研究单电子、单光子操作^[2]、光子-电子纠缠态^[3]首选的固态体系. 同时, 电子(激子)的自旋角动量对应了光子的圆偏振态, 因此量子点还是光子-电子自旋态交换的有效体系^[4].

1.2 量子点操控的光子发射和探测

1.2.1 量子点单光子源

光量子信息研究对光子源的要求体现在单光子(反聚束)、单色、不可区分性以及发射效率、频率和发射时间抖动等方面, 寻求高品质的理想单光子源是近年来光量子信息领域的一个重要研究方向. 其中半导体外延量子点的单光子发射首先由 Michler 等^[5]演示, 十年后 Salter 等^[6]实现了保真度达到0.82的量子点纠缠光子源. 与此同时, 在单光子源的波长、效率、线宽和发射频率方面也越来越接近光量子信息研究和应用的要求. 1) 光子波长: 应用不同材料(能隙)量子点可以得到可见至近红外的单光子源, 其中 InAs/InP 量子点可发射 $1.55\ \mu\text{m}$ 单光子^[7]. 2) 时间抖动: 微腔中量子点受 Purcell 效应驱动可以将激子的自发发射速率加快5倍以上, 达到 $0.1\text{--}0.2\ \text{ns}$ ($1.55\ \mu\text{m}$), 大幅改善了光子源的时间抖动特性^[8]. 3) 发射效率: 在线性光学量子计算中, 对单光子的发射和探测效率都有要求. 2005年 Bennetta 等^[9]报道了效率为 $0.1(g^2(0) = 0.02)$ 的光子发射, 2010年纠缠光子对的发射和收集综合效率达到80%^[3]. 4) 工作温度: 早在2000年, 室温量子点单光子发射就已经被演示, 但线宽有所展宽, 要获得不可分辨光子序列仍需要较低的温度^[10]. 5) 重复频率: 2009年, Bimberg 等^[11]将电驱动量子点单光子发射速度提高到 GHz 量级, 并且二阶关联函数 $g^2(0)$ 接近0.

需要说明的是, 上述量子点光子发射特性的显著进步离不开对人工光学微腔结构的利用. 迄

今已经有多种量子点-光子微腔结构被制备和研究, 包括回音壁共振腔、微柱共振腔、光子晶体微腔、等离子腔和纳米线-量子点结构等. 其中利用光子晶体微腔能获得相对更高的品质因子, $Q_{\text{GaAs}} \sim 7 \times 10^5$, 和更高的 Purcell 增强系数 (> 10 , 理论值超过100)^[12], 因此在近年量子点和光子强耦合作用中得到更多应用^[13]. 在提高光子收集效率方面, 将量子点置于纳米线中有利于光子的小角度定向发射, 这对单光子发射和收集效率有较高要求的应用有利^[14].

总体而言, 此前的量子点光子源研究注重单光子品质和适应量子信息技术的发射性能, 对于光子的重要内禀状态即圆偏振态关注较少. 在量子点光电作用中, 圆偏振光子态既是和激子自旋态守恒的基本参量, 同时也可能为特定的应用如自由空间量子通信提供优质的量子编码基矢.

自由空间量子通信需要面对大气层中链路的干扰(湍流、自然界背景光等因素), 从而导致信号弱、畸变大、背景噪声很强. 为此, 人们在正交线偏振调制的基础上提出圆偏调制. 该调制方式除具有线偏振调制的低误码率特性, 同时相比线偏振调制具有两个优点: 1) 使用中无需发射端和接收端偏振轴的对正, 圆偏调制比线偏调制多出了一个自由度(转动), 对于圆偏调制系统, 光信号的旋光方向不受通信终端的相对转动影响, 因此接收端仍然可以正常判断出传送的数据, 系统性能未受影响; 2) 圆偏振光在经历粒子散射时, 其散射场的分布为轴对称的均匀分布, 光强分布更均匀. 这种均匀分布有利于减少光强涨落造成的系统误判, 进一步降低误码率. 因此, 圆偏振调制技术在未来星地激光通信中有着广阔的发展前景.

1.2.2 量子点调控单光子测量

相对于单光子源, 单光子测量和更多学科的前沿研究相关联, 包括生物、医学、天文等学科对宽谱段的光子探测提出了要求, 因此单光子测量在一定程度上支持了这些学科前沿研究的推进. 同时, 光子探测引领着更宽广的技术应用. 在光量子信息领域, 光子探测是支撑技术之一, 比如通讯波长的单光子探测技术尚不够理想, 目前的量子信息传输试验主要限制在 Si 基单光子器件能检测的波段 ($< 1.1\ \mu\text{m}$). 在军事领域, 光波是主要的信息获取渠道, 也是对包括光子探测在内的极端性能技术有

紧迫需求的领域. 随着反雷达技术的日趋成熟, 电磁信息获取更加依赖主、被动模式的光学传感, 光子探测技术的每一点进步都可能改变对立双方信息获取能力的平衡. 从探测波长角度, 近红外及可见光子的能量较高, 探测方案更丰富, 技术水平都更成熟. 而红外波段的光子能量更低, 同时高性能光子探测的技术和科学价值更突出. 对于空间光电应用, 光子探测尤其是红外光子探测还可能触发全新的遥感模式, 即从对辐射能量的遥感跨向基于分子量子态辐射或吸收的精细遥感.

在新原理单光子探测方案中, 量子点控制的输运放大机理展示了适应未来量子技术要求的诱人特性, 如 1) 极低的暗计数率; 2) 极高的增益; 3) 探测波长的适应性; 4) 与量子点单光子源完全兼容的材料体系和工艺制程; 5) 为自旋守恒光子探测提供了可能.

目前国际上利用量子点进行单光子探测存在两种不同的探测机理: 一类是基于量子点俘获单个光生载流子以场效应方式调控二维电子气; 另一类是利用量子点带电引发近邻的双势垒共振隧穿电流, 实现非线性放大. 2009 年, 《Nature Photonics》综述文章^[15]对现有单光子探测器的性能进行了比较. 其中基于共振隧穿放大机理的量子点单光子探测器 (quantum dot resonant tunneling diodes, QD-RTD) 获得了最佳的性能参数评定 (figures of merit, 用于综合评定一款单光子探测器的性能). 2000 年, 东京大学 Komiyama 等^[16]报道在量子霍尔体系采用独特的量子点栅控技术实现了太赫兹波段的单光子探测, 但工作条件苛刻, 需要磁场和 50 mK 的极低温度. 与此同时, 东芝公司 Shields 等利用自组织生长量子点作为光敏浮栅, 在这种栅控量子器件 (QD-FET) 体系中观测到近红外波段的单光子探测效应. 2005 年, Blakesley 等^[17]利用量子点和双势垒共振隧穿二极管结合 (QD-RTD) 成功实现了 5 K 温度下的单光子探测.

目前, 量子点调控隧穿放大进行光子探测的瓶颈问题一是单光子响应的有效工作温度低, 二是不能进行光子数分辨, 成为这类探测方案广泛应用的主要障碍. 事实上, 量子点的全维度分立电子能级结构决定了它具有相对其他低维量子态更强的抗热扰动特性, 因此优化零维-二维组合电子态, 充分发挥前者电子结构和后者共振放大机理的温度不敏感性, 是决定较高温度光子探测的科学问题.

本文介绍一种量子点耦合隧穿模型, 将量子点的能态与共振隧穿二极管的共振态联系起来, 成为一种新的光子高灵敏探测途径, 实质性地提升量子点隧穿放大光子探测的关键性能, 如量子点光子探测的有效工作温度、光子分辨能力等. 同时, 利用磁场调控量子点激子跃迁和微腔腔模的共振耦合, 在 Purcell 效应的作用下增强激子自旋态的自发辐射速率, 实现圆偏度达到 90% 以上的单光子发射, 形成一种光子自旋可控发射的新途径.

2 量子点隧穿放大光子探测的新机理

2.1 量子点耦合共振隧穿二极管 (QD-cRTD)

国际上已经报道的 QD-RTD 探测器是基于量子点被光生载流子注入后引起局部电势的变化, 进而带动邻近共振隧穿状态的移动, 实现隧穿放大光子探测, 这一过程总体上还是利用了量子点电荷注入后的经典库仑作用^[16,17]. 当量子点与共振隧穿量子阱互相靠近时, 由于衰减态的存在, 两个量子受限体系中的局域电子波函数可能发生相互作用, 当满足一定条件时, 两个体系中的独立能态之间有可能形成一个耦合的新能态.

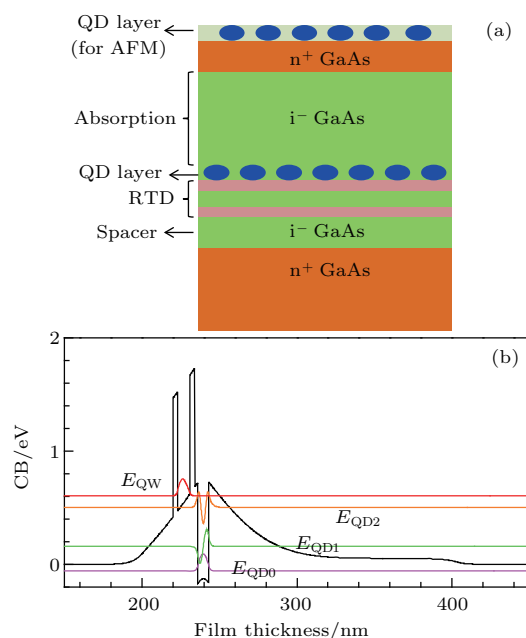


图 1 (a) 量子点耦合共振隧穿二极管结构和 (b) 导带能级示意图^[18]

Fig. 1. (a) Structure of the quantum dot coupled resonant tunneling diode (QD-cRTD); (b) calculated conduction band structure and each energy state of the device^[18].

在模型计算中, 用 InAs 量子阱代替量子点, 从而进行了沿着器件结构生长方向的一维局域态理论计算. 由于电子的实际分布会对能带有一定的影响, 所以必须考虑自洽地求解薛定谔方程和泊松方程, 才能更准确地描述 QD-RTD 体系中的量子能态对应分布. 通过计算发现量子点中存在三个能级, 并且由于量子点势能在导带的自洽性拱起, 导致量子点的第二激发态能够趋近量子阱中的局域能态 [18].

进一步的研究表明, 量子点与量子阱之间的耦合效率还会受到另一个重要结构参数的影响: RTD 势垒层的厚度. 即使量子阱与量子点之间的局域能级能够匹配上, 如果 RTD 的 AlAs 势垒层较厚, 会导致量子阱中的电子波函数无法通过衰减态延伸到量子点区域, 那么两个量子体系之间的耦合还是不会发生. 我们将 AlAs 势垒层的厚度从原先的 3 nm 变为 6 nm, 并进行相同的计算. 当量子点的高度为 6.6 nm 时, 量子阱局域能级与量子点激发态能级匹配, 满足前述条件. 但是通过相应的电子波函数分布计算后发现, 两个能态之间并没有波函数之间的关联, 即没有在空间上形成重叠, 因此两个能态之间是完全独立的. 我们的研究表明, 只有 AlAs 势垒层小于 4 nm 时, 才有能级耦合的可能.

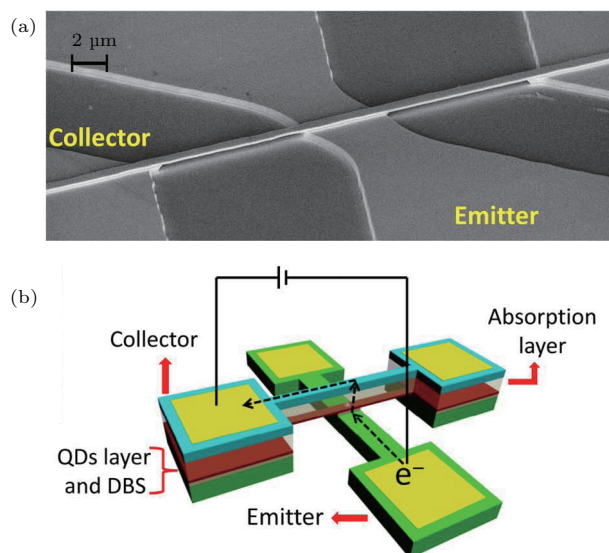


图2 (a) 交叉桥结构的 QD-cRTD 器件扫描电子显微 (SEM) 图; (b) 正偏压时 QD-cRTD 器件的电流通道 [19]
Fig. 2. (a) Scanning electron microscope image of QD-cRTD device with cross-wire freestanding bridge; (b) electron path from bottom contact (emitter) to top contact (collector) under positive bias for single-photon detection [19].

能够使量子点与量子阱发生耦合作用的两个必要条件为:

- 1) 量子点中的激发态能级能够与量子阱中的局域能级匹配;
- 2) 量子点与量子阱之间势垒层较薄, 使电子波函数的衰减态能够延伸到另一侧.

更有效的量子点与量子阱之间的耦合作用可以通过进一步减薄 RTD 势垒层的厚度. 计算了当 RTD 的 AlAs 势垒层减薄至 2.5 nm 时, 量子阱与量子点激发态之间非常强的耦合作用 (电子波函数基本重叠), 意味着在量子点中单个电子的缺失会立即通过这种量子耦合作用被量子阱局域能级感知到. 即此时量子点可以通过量子耦合作用来影响 RTD 的隧穿特性, 而不是经典的库仑耦合作用.

2.2 QD-cRTD 器件的光子响应

从以上的理论计算及分析中可以看到, 量子点与量子阱之间的耦合需要比较苛刻的条件. 实际 QD-cRTD 器件中有效区域内只有少部分量子点能够满足此耦合条件. 所以在器件进行光子探测过程中, 也存在着这两类量子点的贡献区别.

无光照时 (蓝线), 器件的电流值一直保持恒定. 当有微弱入射光时 (平均入射光子数约每秒 1.4 个), 器件的电流开始上升, 可以看到, 器件的电流上升呈现两种状态, 一种是以大台阶电流跳变的方式进行, 另外一种是以连续的斜线方式增长. 其实这两类电流的增长来自于两类不同量子点的贡献. 与量子阱能态耦合的量子点贡献了台阶状的大电流跳变, 而非耦合量子点则贡献了斜线式的光电流.

2.3 QD-cRTD 器件光子统计实验及光子数分辨

对 QD-cRTD 器件进行长时间的光子计数测试, 特别是在不同平均入射光子数下. 需要提及的是, 由于器件的工作点可能会随着光照慢慢漂移, 特别是在长时间光子探测过程中, 而器件单光子响应幅度对电压工作点是敏感的, 工作点的微弱漂移可能导致器件光子统计峰的展宽 (或漂移). 因此, 在长时间光子统计实验中, 需要对器件施加周期性的重置操作.

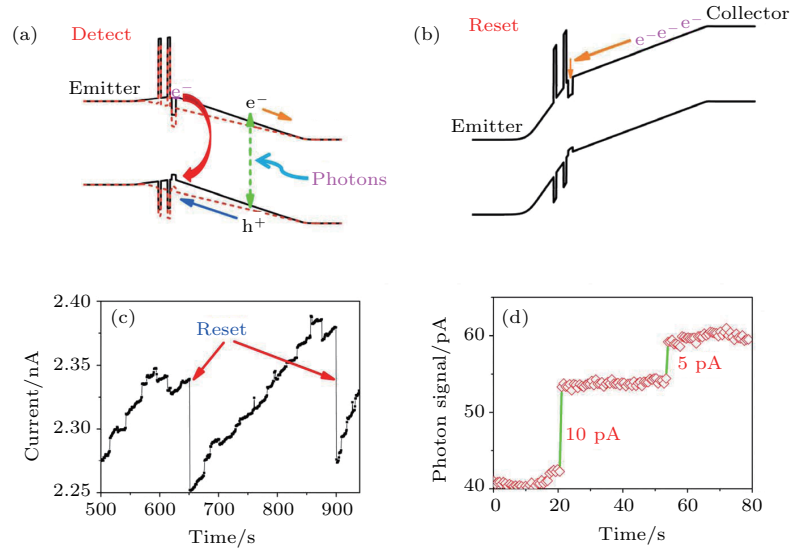


图3 (a) 探测和(b)重置状态下量子点耦合共振隧穿二极管的能级示意图; (c) 重置电注入和 (d) 光子响应引起的电流台阶 [19]

Fig. 3. (a) Band diagrams of QD-cRTD when positively biased for single-photon measurements before (dark line) and after (red line) absorption photons; (b) band diagram of QD-cRTD when negatively biased for efficient electron-injecting operation; (c) time trace of single-photon detection with proposed electron-injecting operation; (d) quantized step-like current signal due to different photon-number states detected [19].

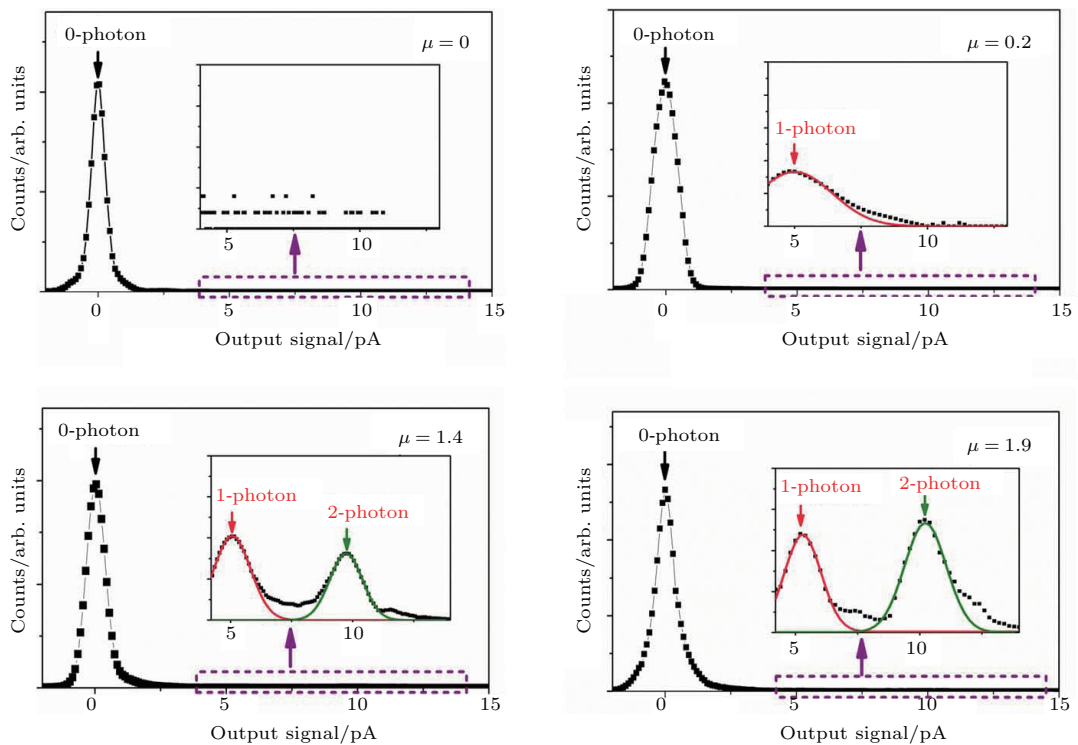


图4 量子点耦合共振隧穿二极管的光子数识别 (4.2 K) [19]

Fig. 4. Photon-number-discrimination detection under different illumination levels in 4.2 K [19].

原型器件长时间光子计数统计结果表明, 在平均入射光子数为 1.4 和 1.9 时, 器件的电流变化输出分别在 0, 5.0 和 10.0 pA 处形成统计峰, 在时间轴上分辨出的量子化的电流台阶跳变信号, 我们可以

得出这样一个结论: 0, 5.0 和 10.0 pA 三个峰位的形成分别是器件对 0 个光子、1 个光子和 2 个光子的吸收做出的不同响应. 可以看出不同平均入射光子数下各个峰位的相对幅度在变化. 当平均入射光子

数只有0.2时, 单光子的吸收占主导, 而双光子的吸收概率则较低, 表现为在10.0 pA处无明显统计峰. 在平均入射光子数为1.4时, 单光子峰的统计数相比于双光子峰还较高, 但在平均入射光子数为1.9时, 情况则相反, 表明此时器件对双光子的吸收相比于单光子已占优势. 基于这一系列实验结果, 我们确信已经证明了该器件对入射光子数具有一定的分辨能力^[19]. 虽然目前我们只演示了器件对0光子、1光子及2光子的分辨, 但这已经是基于共振隧穿效应的单光子探测器在该项重要性能上的突破. 而此前该类型器件被《Nature Photonics》综述文章评定为不具备光子数分辨能力.

对量子点施加电子预填充或电子预清空操作可以显著地影响量子点耦合隧穿光响应特性. 利用反向偏置(−1.6 V)可以对量子点进行电子填充, 而正向大偏置电压(+7 V)则可以清空量子点中储存的电子. 从器件在周期性的不同重置脉冲下(−1.6 V或+7 V)光电流的积累情况来看, 在对量子点进行周期性的电子填充后, 器件能够在更高入射光强下保持线性响应, 而对器件施加量子点电子清空操作则使器件迅速饱和. 针对这一特性, 我们提出了在反偏量子点耦合隧穿下, 器件进行有效光

探测的工作模式. 在反偏下, 双势垒下方是电子耗尽区, 光生空穴随施加的电场漂移至电子耗尽区并由于量子点的库仑吸引作用而被束缚在耗尽区内, 从而拉低了共振隧穿二极管中的共振态能级, 引发共振隧穿电流. 因此, 量子点层储存的电子数目决定了器件光探测的动态范围. 对量子点施加有效的电子注入能够拓展器件的光探测能力. 利用这一光子探测机理, 在80 K下测试到了单光子吸收引起的电流跃变^[20].

表1 不同温度下QD-cRTD的光子数分辨能力^[19]

Table 1. Probabilities of correctly determining the photon number states^[19].

Temperature	Photon number	Decision region	Percent correct
4.2 K	0	$I_{\text{step}} \leq 4.0 \text{ pA}$	~100
	1	$4.0 \text{ pA} < I_{\text{step}} \leq 7.5 \text{ pA}$	90
	2	$7.5 \text{ pA} < I_{\text{step}} \leq 14.0 \text{ pA}$	98
77 K	0	No step-like feature	~100
	1	$2.80 \text{ pA} < I_{\text{step}} \leq 8.89 \text{ pA}$	89
	2	$8.89 \text{ pA} < I_{\text{step}} \leq 21.0 \text{ pA}$	85

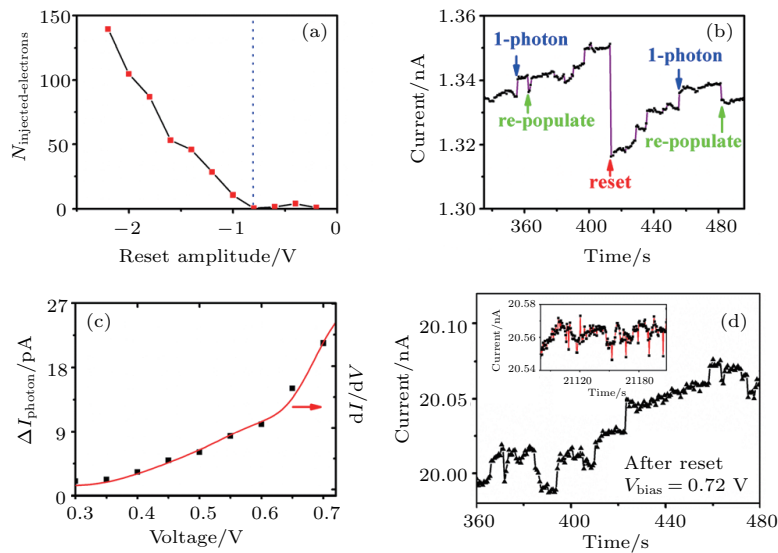


图5 80 K 温度下 QD-cRTD 对电子注入和光子注入的响应 (a) 注入电子数随脉冲偏置电压的变化; (b) 光注入和电注入器件的时间响应; (c) 光电流以及微分电流随偏压的变化; (d) 0.72 V 偏压下的光子响应^[20]

Fig. 5. (a) The number of injected-electrons varies as the amplitude of the reset pulse; (b) time-resolved measurements of single-photon detection with reset operation at 0.46 V; (c) left, strength of single-photon induced signal compared to working voltage; right, differential conductance of different voltage derived from I - V characteristic without illumination; (d) time-resolved measurements of single-photon detection at 0.72 V, inset is fast random reset occurs without resetting^[20].

2.4 QD-cRTD 器件的近红外光子响应

在 QD-cRTD 器件对不同波长光子响应的光电流谱测试中, 利用合适的反向非共振隧穿电流能够对量子点进行电子态的重新设定(即重置操作), 从而消除量子点“记忆效应”的影响. 周期性地对器件进行快速电子注入, 并连续改变入射波长, 只要变换波长的时间间隔大于重置周期, 就可以通过锁相获取不同波长入射下器件的响应变化情况, 从而得到精细的光电流谱数据.

以往报道的常规 QD-RTD 器件由 GaAs 层吸收光子, 因此光子水平的响应探测截止于 820 nm 左右, 而从图 6(a) 可以看到, 采用耦合结构的 QD-

cRTD 器件的响应可以一直拓展到 1.3 μm 近红外通讯波段. 更精细的光电流谱数据表明, 在 1.1 μm 波长附近量子点的带间跃迁也起主导作用.

利用长通滤光片(截止波长 1000 nm)滤除可见光后, 测试得到器件在近红外波段的响应情况, 发现在 1100 nm 入射波长附近有一个凸起. 该器件结构进行微区光致激光(PL)谱测试也表明了 1100 nm 附近的 InAs 量子点跃迁. 因此在近红外光电流谱数据中观察到的 1100 nm 峰对应了量子点带间跃迁所引起的光响应. 利用这一探测机理, 成功地检测到了 1.1 μm 单光子吸收所引起的电流跳变 [21].

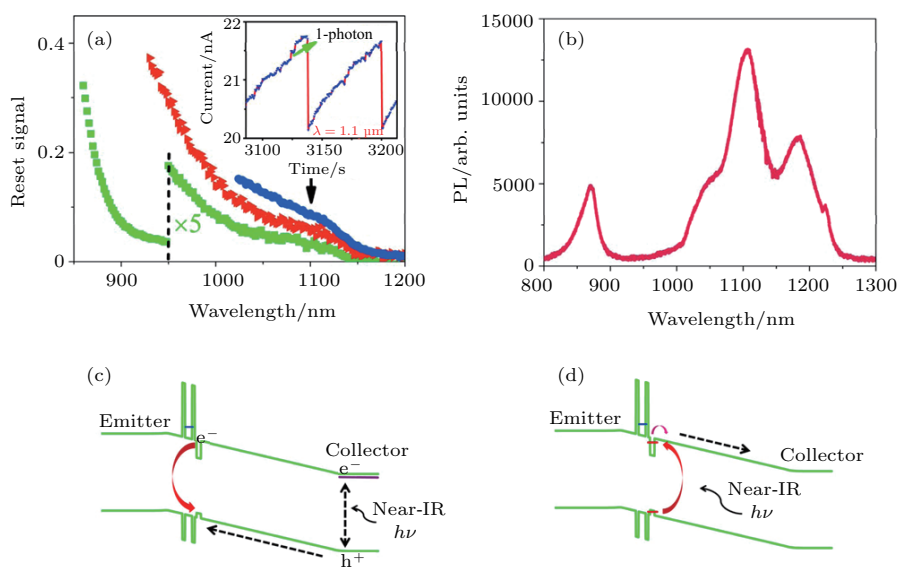


图 6 (a) 近红外波段 QD-cRTD 器件的光电流谱, 插图是器件对波长 1100 nm 光子的时间响应; (b) 器件结构的显微荧光谱; (c) GaAs 层吸收和 (d) 量子点吸收时的能带示意图 [21]

Fig. 6. (a) Photocurrent spectrum in the near-infrared with different reset frequency and cut-off wavelength filter (square-green dot, reset ~ 600 Hz; triangle-red dot, reset ~ 160 Hz, and round-blue reset ~ 100 Hz); inset shows time-resolved single-photon signal with 1100 nm incident photons at 80 K; (b) μ -PL spectra of the device; (c) band diagram of near-infrared detection by n-doped GaAs collector; (d) band diagram of near-infrared photon detection by interband absorption of QDs [21]

3 量子点圆偏振光子发射

3.1 磁场中单个量子点的塞曼效应与抗磁效应

在磁场中, 由于电子与空穴能级的塞曼效应, 导致其与自旋相关的能态简并的消除, 对于电子态, 分裂为自旋为 $1/2$ 和 $-1/2$ 的自旋态, 而对于空穴分裂为总角动量为 $3/2$ 和 $-3/2$ 的空穴态, 量子点中的电子与空穴能级在磁场中分裂前后的能级结

构如图 7 所示. 由于跃迁选择定则的限制, 自旋量子数的差 $\Delta M = \pm 1$, 因此只有自旋为 $1/2$ 的电子与 $3/2$ 的空穴, 以及自旋为 $-1/2$ 的电子与 $-3/2$ 的空穴束缚形成激子, 能够辐射复合并发出光子, 我们称其为亮激子态.

在低温条件下对量子点样品做变磁场扫描, 在 0—5 T 内其 PL 光谱如图 7 所示. 随着磁场的增加, 可以看到每一条谱线均分裂为两支能量不同而强度基本相同的谱线, 并且一支向高能侧偏移, 另一支向低能侧移动, 这正是由于单量子点中单激子在

磁场中所受到的塞曼效应和抗磁效应的共同作用所导致的结果. 利用磁场, 可以实现对单个量子点中自旋态的操控, 而不同的电子空穴自旋态所形成的激子由于具有特定的自旋配置, 因而有望实现具有特定偏振光子的发射.

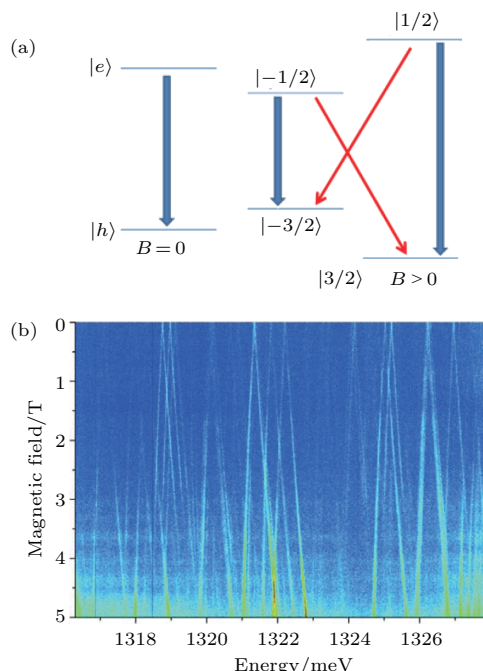


图7 (a) 单量子点中电子与空穴基态能级在磁场中的分裂示意图; (b) 5 K 温度下单量子点荧光信号在 0—5 T 磁场范围内的 mapping 图

Fig. 7. (a) Ground state energy levels of electron and hole in single QD with magnetic field; (b) photoluminescent mapping of individual QDs in 0–5 T magnetic field at 5 K.

3.2 磁场作用下激子自旋态自发辐射率的选择性调制

在磁场中, 激子的塞曼效应与抗磁效应的共同作用使激子能级与腔模的能量失谐连续可调, 我们同样观察到了单量子点激子发光强度随失谐的变化, 实现了磁场对珀塞尔效应的调控; 并且由于塞曼分裂导致有选择性地将激子的其中一支自旋态与腔模耦合, 增强了其自发辐射速率, 而另一支由于失谐较大而未和腔模发生明显耦合. 相对于单量子点中两支自旋态的自发辐射强度相当的情况, 通过塞曼效应与珀塞尔效应的共同作用, 我们将其其中一支的自发辐射强度相对于另一支提高了 26 倍左右. 为了更深入地理解磁场调控的珀塞尔效应, 我们提出了四能级的量子点能级模型, 通过解四能级速率方程, 对我们的实验结果进行了模拟. 理论计算与实验符合比较好, 这更加有力地证明了通过

磁场调控单量子点微腔耦合强度以及选择性增强自旋相关的量子点自发辐射速率的科学意义与可行性.

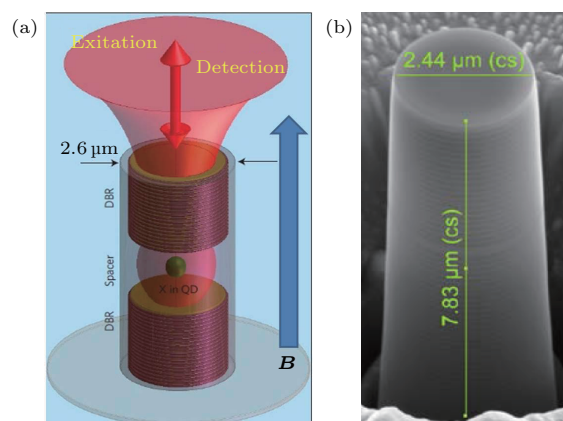


图8 (a) 法拉第配置下量子点微腔耦合系统的荧光探测示意图; (b) 深度 7.83 μm , 直径 2.44 μm 微腔的 SEM 图 [22]

Fig. 8. (a) Sketch map of photoluminescence study on QD-cavity in magnetic field; (b) SEM image of a QD-cavity with diameter of 2.44 μm [22].

对一根直径约为 2.6 μm 的微柱微腔进行了变磁场 PL 光谱的测量. 图 9 所示为温度 10 K 时不同磁场下微腔与量子点耦合体系的 PL 光谱. 从图中我们可以分辨出来自于单个量子点中的激子发光, 标为 X. 随着磁场强度的升高, 由于塞曼效应 X 分裂成两支, 我们将其分别标为 X^+ 与 X^- (表示总角动量为 -1 与 $+1$ 的激子态). 在激子发光能量的高能侧, 我们看到了一个展宽较宽的谱峰, 且随着磁场的增加其峰位基本不受影响, 因此我们将其指认为微腔的本征腔模, 腔模的展宽大约为 270 μeV , 从中可以得到其品质因子 $Q \approx 4800$. 可以看到, 单量子点激子的能量在磁场中受塞曼效应和抗磁效应的共同影响, 因此其发光峰位随磁场表现出近乎二次方形式的变化, 而腔模的能量位置基本不变, 也正说明了磁场对于 GaAs 和 AlAs 材料的折射率基本没有影响. 对不同磁场下的 PL 光谱用 Lorentz 函数进行多峰拟合, 可以得到量子点中的激子发光能量、发光强度以及展宽等信息, 用于研究磁场对单量子点微腔耦合系统的调控作用.

通过对单个量子点中两支激子自旋态的强度以及线宽分析, 我们证明了利用磁场可以同时调节具有不同自旋的激子态与腔模的失谐, 进而有效地调控它们之间的耦合和珀塞尔效应. 至此, 我们首次在实验上实现了单量子点微腔耦合系统中珀塞尔效应的磁调控 [22].

振度的提高. 这里的强度比只提高了3倍, 主要原因是Purcell系数较低造成的. 在获得的高质量量子点微柱微腔样品上, 我们通过改变磁场调控了激子与腔模的耦合, 在Purcell效应的作用下增强激子自旋态的自发辐射速率, 从而增强量子点中左旋或右旋圆偏振光的发射强度, 圆偏度达到90%以上(如图11).

3.3 量子点光子源原型机

为了将InGaAs自组织量子点的优异单光子发光性能从实验室演示阶段进一步地推广到实用阶段, 利用此次生长的高质量样品结合35 K温区的斯特林型脉管制冷机, 我们设计了低振动紧凑型高发射速率的单光子发射原型机, 如图12所示.

量子点光子源原型机的基本性能如下: 工作温度 ≤ 35 K, 功率 0.5—0.8 W; 发射波长 950 nm, 光纤输出; 发射频率 120 MHz; 震动幅度优于 200 nm; 单次工作连续工作时间大于 50 h, 温度稳定性优于 0.2 K.

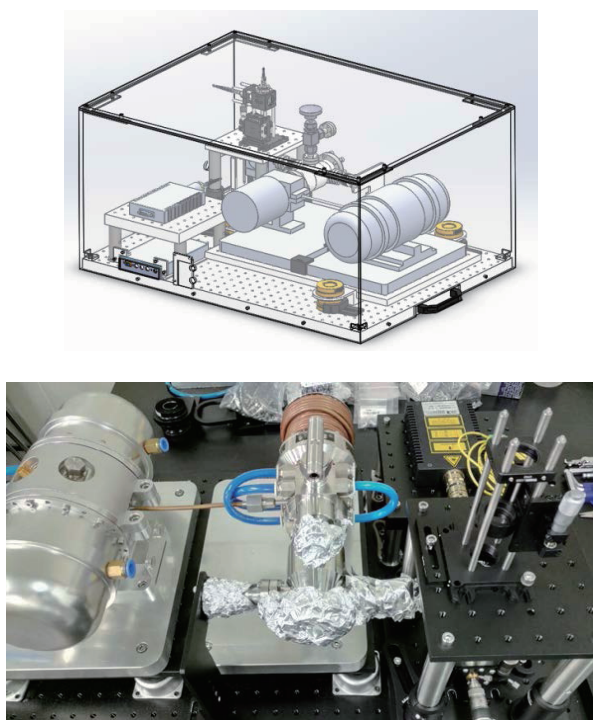


图12 35 K温区的120 MHz发射速率单光子发射原型机

Fig. 12. QD single photon source in 35 K dewar.

4 结 论

本文介绍了以量子点为核心的半导体光子探测和发射研究的新进展, 通过量子点-量子阱-量子

点-微腔复合结构的构造, 分别利用耦合电子态隧穿和微腔-激子自旋内秉特征的调控, 实现了光子探测的有效温度、光子数识别能力上的突破和光子自旋态(圆偏振)的选择性发射.

1) 介绍作者提出的零维-二维半导体耦合量子结构, 使得量子点光子探测的能力突破极低温和光子数识别的原理性局限. 量子点共振隧穿(QD-RTD)机理被认为是综合性能最优的光子探测方案, 但一直受制于液氮工作温度和不能进行光子数识别, 不能适应多数应用尤其是空天技术应用的要求. 本文通过电子态的耦合设计, 制备了量子放大光子探测原型器件, 将光子探测的工作温度由液氮提高至液氮条件(77 K), 并且量子点主导的光电响应增益达到 10^7 以上. 在此基础上, 通过对QD-RTD隧穿状态的调制, 实现了双光子识别能力; 并引入量子点能级吸收机理, 实现了近红外光子响应. 预计在进一步解决光子吸收效率方面的短板后, 这类探测机理可望成为未来光电技术有竞争力的可集成光子传感方案.

2) 通过量子点中激子态的自旋内秉特征的调制实现光子的自旋选择性发射. 实现了对微腔量子点中激子-光子耦合的有效调控, 通过磁场、电场、温度等外界手段实现激子与腔模的强耦合, 并从理论上进行相关计算、模拟, 揭示量子点中的激子态与微腔光场的耦合机理. 实验验证表明这一机理可以获得圆偏振度大于90% (最高95%)的光子束, 成为光子态编码有竞争力的候选方式. 同时35 K温区量子点光子源原型机的小型化、低功耗、高可靠和易操作性对于量子信息的实验研究和空间环境应用等是必要的.

参考文献

- [1] Buckley S, Rivoire K, Vučković J 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 126503
- [2] Yuan Z L, Kardynal B E, Stevenson R M, Shields A J, Lobo C J, Cooper K, Beattie N S, Ritchie D A, Pepper M 2002 *Science* **295** 102
- [3] Douse A, Suffczyński J, Beveratos A, Krebs O, Lemaître A, Sagnes I, Senellart P 2010 *Nature* **466** 217
- [4] Carter S G, Sweeney T M, Kim M 2013 *Nature Photon.* **7** 329
- [5] Michler P, Kirazl A, Becher C, Schoenfeld W V, Petroff P M, Zhang L D, Hu E, Imamoglu A 2000 *Science* **290** 2282
- [6] Salter C L, Stevenson R M, Farrer I, Nicoll C A, Ritchie D A, Shields A J 2010 *Nature* **465** 594

- [7] Miyazawa T, Nakaoka T, Usuki T, Arakawa Y, Take-moto K, Hirose S, Okumura S, Takatsu M, Yokoyama N 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 161104
- [8] Birowosuto M D, Sumikura H, Matsuo S, Taniyama H, van Veldhoven P J, Nötzel R, Notomi M 2012 *Sci. Rep.* **2** 32
- [9] Bennetta A J, Unitta D C, Atkinsonb B P, Ritchieb D A, Shields A J 2005 *Opt. Express* **13** 50
- [10] Michler P, Imamoglu A, Mason M D, Carson P J, Ge-offrey F S, Steven K B 2000 *Nature* **406** 968
- [11] Bimberg D, Stock E, Lochmann A, Schliwa A, Tofflinger J A, Kalagin A K 2009 *IEEE Photon. J.* **1** 58
- [12] Toishi A, Englund D, Faraon A, Vučković J 2009 *Opt. Express* **17** 14618
- [13] Kim H, Bose R, Thomas C, Solomon G S, Waks E 2013 *Nature Photon.* **7** 373
- [14] Claudon J, Bleuse J, Malik N S, Bazin M, Jaffrennou P, Gregersen N, Sauvan C, Lalanne P E, Gérard J M 2010 *Nature Photon.* **4** 174
- [15] Hadfield R H 2009 *Nature Photon.* **3** 696
- [16] Komiyama S, Astafiev O, Antonov V, Hirai H 2000 *Nature* **403** 405
- [17] Blakesley J C, See P, Shields A J, Kardynał B E, Atkinson P, Farrer I, Ritchie D A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 067401
- [18] Weng Q C, An Z H, Xiong D Y, Zhu Z Q 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 108503
- [19] Weng Q H, An Z H, Zhang B, Chen P P, Chen X S, Zhu Z Q, Lu W 2015 *Sci. Rep.* **5** 9389
- [20] Weng Q C, An Z H, Zhu Z Q, Song J D, Choi W J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 051113
- [21] Weng Q C, An Z H, Xiong D Y, Zhang B, Chen P P, Li T X, Zhu Z Q, Lu W 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 031114
- [22] Ren Q J, Lu J, Tan H H, Wu S, Sun L X, Zhou W H, Xie W, Sun Z, Zhu Y Y, Jagadish C, Shen S C, Chen Z H 2012 *Nano Lett.* **12** 3455

SPECIAL TOPIC — Quantum states generation, manipulation and detection

Single photon detection and circular polarized emission manipulated with individual quantum dot^{*}

Li Tian-Xin^{1)†} Weng Qian-Chun¹⁾²⁾ Lu Jian³⁾ Xia Hui¹⁾ An Zheng-Hua³⁾⁴⁾
Chen Zhang-Hai³⁾ Chen Ping-Ping¹⁾ Lu Wei¹⁾

1) (National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

2) (Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

3) (State Key Laboratory of Surface Physics and Institute of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China)

4) (Key Laboratory of Micro and Nano Photonic Structures (Ministry of Education) Fudan University, Shanghai 200433, China)
(Received 19 November 2018; revised manuscript received 20 November 2018)

Abstract

Studies on quantum dots (QDs) provide great opportunities in single photon detection as well as single circular polarized photon emission, which are the key technology for future quantum information processing. For single photon detection, the quantum-dot-resonant-tunneling-diode (QD-RTD) is evaluated as one of the most promising scheme but still suffering from the ultralow working temperature (~ 5 K) and lack the capability to discriminate photon numbers. Here we demonstrate a photon-number-resolving detector based on quantum dot coupled resonant tunneling diodes (QD-cRTD). Individual QDs coupled closely with adjacent quantum well (QW) of resonant tunneling diode operate as photon-gated switches which turn on (off) the RTD tunneling current when they trap photon-generated holes (recombine with injected electrons). With proper decision regions defined, 1-photon and 2-photon states are resolved in 4.2 K with excellent probabilities of accuracy of 90% and 98% respectively. Further, by identifying step-like photon responses, the photon-number-resolving capability is sustained to 77 K, making the detector a promising candidate for advanced quantum information applications where photon-number-states should be accurately distinguished. On the other hand, we firstly performed the magneto-optical studies on single InGaAs/GaAs self-assembled QDs. We observed the exciton Zeeman splitting and diamagnetic shift of a single QD under magnetic field, and the exciton g factor and diamagnetic coefficient was extracted by fitting the magnetic field dependent PL energies. By comparing with theories, we discussed on the effect of QD size, shape and composition on these two parameters. Based on these work, we investigated the single QD exciton-cavity mode coupling effect under external magnetic field. By first time we observed the interaction of Zeeman splitted exciton spin states with the cavity mode and realized the selective enhancement of the SE rate of the exciton state with specific spin configuration by means of magnetic manipulation of Purcell effect. In this sense, single QD emission with higher circular polarization degree under non-polarized excitation was realized. Our results have high potential to open up a way to novel quantum light sources and quantum information processing applications based on cavity quantum electrodynamics effects.

Keywords: photon detection, single photon source, quantum dot, micro-cavity

PACS: 73.21.La, 85.60.Gz, 85.60.-q

DOI: 10.7498/aps.67.20182049

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91321311, 11574336) and the STCSM (Grant No. 18JC1420400).

[†] Corresponding author. E-mail: txli@mail.sitp.ac.cn

复杂氧化物中电子相分离的量子调控

王文彬 朱银燕 殷立峰 沈健

Quantum manipulation of electronic phase separation in complex oxides

Wang Wen-Bin Zhu Yin-Yan Yin Li-Feng Shen Jian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 227502 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20182007

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20182007>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

过渡金属掺杂的扶手椅型氮化硼纳米带的磁电子学特性及力-磁耦合效应

Magneto-electronic properties and mechano-magnetic coupling effects in transition metal-doped armchair boron nitride nanoribbons

物理学报.2017, 66(23): 238501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.238501>

石墨烯沟道全自旋逻辑器件开关特性

Switching characteristics of all-spin logic devices based on graphene interconnects

物理学报.2017, 66(20): 208501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.208501>

三角形石墨烯量子点阵列的磁电子学特性和磁输运性质

Magneto-electronic and magnetic transport properties of triangular graphene quantum-dot arrays

物理学报.2017, 66(13): 138501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.138501>

基于钴和坡莫合金纳米磁体的全自旋逻辑器件开关特性研究

Switching characteristics of all spin logic devices based on Co and Permalloy nanomagnet

物理学报.2016, 65(9): 098501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.098501>

界面铁掺杂锯齿形石墨烯纳米带的自旋输运性能

Spin transport properties for iron-doped zigzag-graphene nanoribbons interface

物理学报.2016, 65(6): 068503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.068503>

专题: 单量子态探测及其相互作用

复杂氧化物中电子相分离的量子调控*

王文彬¹⁾ 朱银燕²⁾ 殷立峰²⁾³⁾ 沈健^{1)2)3)†}

1)(复旦大学微纳电子器件与量子计算机研究院, 上海 200433)

2)(应用表面物理国家重点实验室, 复旦大学物理系, 上海 200433)

3)(人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2018年11月12日收到; 2018年11月19日收到修改稿)

复杂氧化物可以呈现出高温超导、庞磁阻以及多铁效应等诸多新奇的物理现象. 这类材料中的电荷/自旋/轨道和晶格自由度之间的强耦合相互作用, 可以导致多种相互竞争且能量非常接近的电子态的空间共存, 这就是电子相分离现象. 如果可以将材料的空间尺寸缩小到电子相分离的特征长度, 其物理性质甚至电子关联作用本身都会发生根本的变化, 从而有可能实现复杂氧化物中的量子调控. 本文综述了我们课题组在过去几年中针对复杂氧化物中电子相分离的量子调控取得的进展, 内容包括: 发现了锰氧化物边缘电子态, 通过氧化物微纳加工技术, 实现了量子态空间分布的调控, 提高了庞磁阻锰氧化物的临界温度; 研究了当材料空间尺度小于其电子相分离特征尺度时电子相分离的表现, 确定了在电子相分离消失以后体系的磁结构; 通过超晶格生长技术调控了材料中的掺杂有序度, 对锰氧化物中大尺度的电子相分离的物理机理从实验上给出了解释.

关键词: 复杂氧化物, 电子相分离, 量子调控, 自旋电子器件**PACS:** 75.47.Gk, 85.75.-d, 75.47.Lx**DOI:** 10.7498/aps.67.20182007

1 引言

复杂氧化物体系具有引人注目的可调控性, 在这类体系中, 由于电子之间的强相互作用和维度限制, 自旋、轨道、电荷与晶体结构之间紧密关联, 呈现出了包括高温超导电性、金属绝缘体相变 (metal-insulator transition)、相分离 (phase separation) 和多铁性 (multiferroic) 等极其丰富的物理特性, 是应用前景最为广阔的材料体系之一^[1-4]. 其中, 庞磁阻效应 (colossal magnetoresistance, CMR)^[5,6] 的发现, 使得锰氧化物体系作为复杂氧化物体系中极具特色的一类材料而备受关注^[5]. 在该体系中, 各种序参量之间的强相互作用, 导致多种相互竞争

的、能量非常接近的电子态在空间共存, 这就是电子相分离现象^[7,8]. 一方面电子态在空间的分布是非常不均匀的, 会形成具有特征尺度的电子畴, 这些电子畴的存在往往会直接减弱材料对外界物理参数的响应敏感度, 削弱其宏观物性的可调控性. 另一方面, 当材料的空间尺寸接近电子之间的相互作用的特征长度时, 其物理性质甚至电子关联作用本身都可能发生根本变化, 从而出现新的物性, 产生新的调控机理. 因此在具有电子相分离现象的锰氧化物材料中, 如果能将这类体系空间尺度缩小到电子相分离的尺度, 就可以充分发挥其材料的调控能力, 在真正意义上实现该类材料中的量子调控^[9].

在器件应用方面, 由于复杂氧化物体系具有丰

* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0300702)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2014CB921104)、国家自然科学基金 (批准号: 11504053)、上海市学术带头人项目 (批准号: 18XD1400600, 17XD1400400) 和上海市科委基础研究项目 (批准号: 18JC1411400, 18ZR1403200) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: shenj5494@fudan.edu.cn

富的自旋序, 可以出现铁磁、反铁磁、亚铁磁以及螺旋磁有序等, 这些不同的自旋态间能量相差极小, 在外场驱动下可以历经不同的自旋态, 因此相对于存在化学界面的传统异质结结构, 复杂氧化物体系具有独特的无化学界面的自旋/电子界面. 在锰氧化物体系中, 电子相分离畴的尺度与空间分布具有很强的随机性, 如果可以人工控制电子畴的空间分布, 并通过外场限域调控, 就有可能实现无化学界面的不同自旋序结构的空问可控排列, 这不仅避免了复杂化学界面对器件性能的影响, 而且能够对器件单元进行实时构筑、擦除及修改, 实现在同一关联电子材料上制备自旋存储和逻辑运算相结合的原型自旋电子器件.

在小尺度下的量子调控研究和器件制备中, 最关键的是要制备高质量的低维可控的单晶材料. 研究者利用微纳加工技术的进步, 制备了小尺度的复杂电子体系, 研究了复杂电子体系在小尺度下的新奇量子现象以及量子调控效应.

2 锰氧化物中的铁磁金属边缘态及其量子调控

对称性破缺及其相关的边缘态现象是凝聚态物理中一个非常重要的概念和领域, 原子的周期性有序排列形成了物质的晶格, 原子的电子态在空间的周期性叠加形成了物质的能带结构, 给出了物质材料多样的物理特性. 这些原子的排布与能带结构在材料的内部都具有高度的对称性. 然而随着维度的降低, 在三维材料的二维界面或表面、二维材料的一维边界或者一维材料的端点都会产生相应的对称性破缺现象, 有可能诱导出许多与其内部特性不同的新奇物性.

近些年来, 针对锰氧化物等复杂关联体系中的对称性破缺相关现象, 对薄膜样品和多晶晶粒的表面态已经有了一定的研究. 例如 $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ 薄膜中产生的表面再构和表面偏析^[10], 以及双钙钛矿结构的层状锰氧化物中由于表面晶格参数改变和 Jahn-Teller 畸变减弱带来的绝缘性的表面态^[11,12]. 同时, 在多晶颗粒锰氧化物中, 由于晶界边缘的缺陷等因素而导致的晶粒表面类似的反铁磁绝缘倾向也有报道^[13,14]. 这些表面态都呈现了一种相较于体材料而言更加绝缘和非铁磁性的倾向, 大大降低了材料的金属-绝缘体转变温度, 使其

在应用方面受到了很大的制约与影响. 在物理成因方面, 由于氧化物的复杂性和各物理量间的强相互关联, 上述体系的表面效应虽然都可能起源于对称性的破缺, 但往往还伴随着许多诸如化学偏析、晶格参数的改变以及表面再构的产生等复杂的综合效应, 因而很难十分清楚地阐明由其本征的对称性破缺效应带来的影响. 此外, 在复杂氧化物这一庞大而复杂的材料体系中是否会存在由于对称性破缺而产生的边缘态效应还未见有相关的研究与报道.

在众多锰氧化物材料中, $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO) 具有亚微米到微米量级的相分离尺度, 是目前已知的锰氧化物材料中相分离尺度最大的^[15]. 因其大尺度相分离畴拥有良好的可观测性, LPCMO 已成为研究观测对称性破缺效应及其尺度效应的最为理想的材料. 我们制备了生长在 $\text{SrTiO}_3(001)$ (STO) 衬底上的钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ 薄膜材料, 利用变温强场磁力显微镜和输运测量技术, 实空间观测研究了其边界上的边缘态及其对输运特性的影响.

我们通过激光脉冲分子束外延方法生长出了高质量的 LPCMO 单晶薄膜, 利用传统光刻与 $\text{KI}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 1) 湿法刻蚀技术, 进一步将制备好的薄膜样品加工成不同宽度的条带状样品. 通过原子力显微镜 (AFM) 和磁力显微镜 (MFM) 在实空间观测并研究了 LPCMO 样品的形貌与磁畴结构, 以及其相分离特性. 图 1(a) 和图 1(b) 分别是在室温零磁场下, 10 μm 宽的 LPCMO 条带样品 (80 nm 厚) 的 AFM 和 MFM 图像. 由于 LPCMO 样品的居里温度 (T_C) 远远低于 300 K (80 nm 薄膜样品约为 210 K), 所以 MFM 图像呈现均一的信号. 对比图 1(a) 和图 1(b) 可以看出, 利用磁力显微镜的抬起模式, 以 100 nm 的抬起高度并适当地调整扫描面的反馈参数, 已经可以在 MFM 图像中很好地去除样品的形貌信息.

在条带样品的两侧边界, 可以看到非常明显的铁磁边缘态的存在. 与此同时, 如图 1(c) 中黑色虚框区域的放大图所示, 在样品的中间区域依然存在着通常可观测到的 μm 尺度的相分离磁畴^[15–17]. 样品中心区域内散布的磁性较强的信号来源于样品生长时散落的多晶靶材颗粒. 图 1(c) 中黑色虚线所示部分的谱线及其相应的磁畴结构示意图 1(d) 和图 1(e). 可以看到, 边缘态的铁磁信号

的强度是样品中心区域的相分离磁畴信号的10倍. 当扫描方向旋转 90° 沿着条带样品走向进行扫描时, 并不影响样品边缘态的信号, 由此可以排除样品的边缘态信号是由扫描和针尖效应带来的. 在

10 K下, 该研究对样品边缘态信号随磁场的变化进行了观测. 样品边缘态磁信号呈现出明显的磁滞和剩余磁化等现象, 也进一步证实了样品边缘态具有铁磁性.

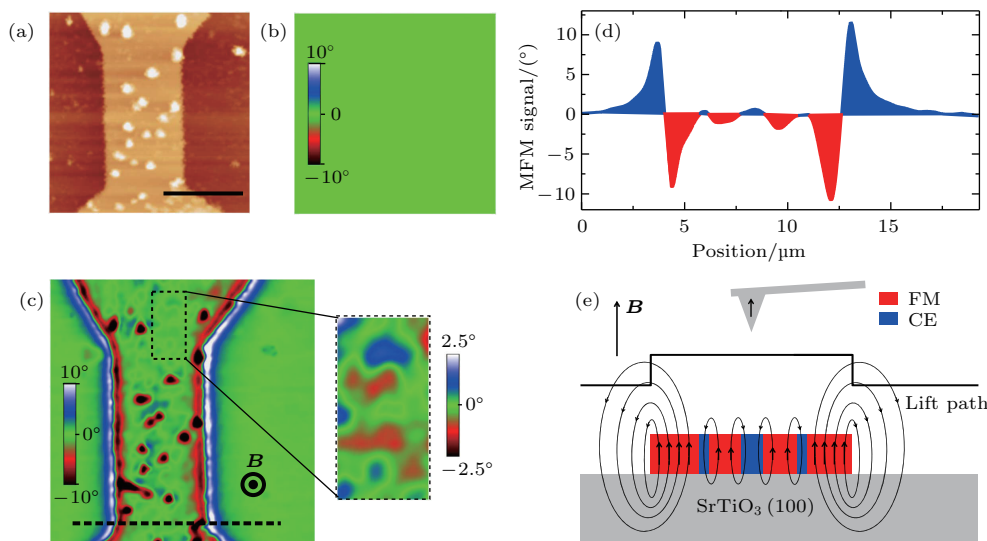


图1 条带 LPCMO/STO 样品的几何形貌与磁畴结构^[16] (a), (b) 300 K 零场下, 10 μm 条带 LPCMO 样品的 AFM 和 MFM 图像 ($25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$); (c) 120 K, 9 T 磁场 (垂直样品表面) 下, 10 μm 条带 LPCMO 样品的 MFM 图像 ($25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$) 以及虚框区域的放大图像 ($3 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$); (d) 图 (c) 中黑色虚线框所示部分的谱线; (e) 图 (d) 中谱线所对应的磁畴结构示意图, 图中铁磁金属态标注为红色, 反铁磁电荷有序态标注为蓝色; 针尖抬起高度 100 nm

Fig. 1. The geometry and magnetic structures of LPCMO strip on SrTiO_3 (100)^[16]: (a) Atomic force microscopy and (b) MFM images of the 10 μm LPCMO strip at 300 K under zero field. (c) The MFM image of the 10 μm LPCMO strip at 120 K under magnetic field ($B = 9 \text{ T}$, pointing out of the sample surface) and the zoom-in of the dotted areas ($3 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$). Scanned areas in (a)–(c) are $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$. The black scale bar in Fig. (a) is 10 μm . (d) Line profile of the dashed black line in Fig. (c). (e) Its corresponding schematic of the magnetic structures during the MFM imaging process.

与此同时, 该研究还表征了边缘态在不同尺度样品中的表现. 图2为不同宽度下条带状样品随温度变化的MFM图像. 对于10 μm 宽的样品, 随着温度的降低, 铁磁边缘态信号的强度和横向尺寸不断增长, 但是依然可以和样品中央区域的电子相分离磁畴明显区分开来. 对3 μm 宽的样品, 边缘态信号在200 K时依然可以与中央区域的相分离磁畴明显区分. 但是在低温下, 随着其横向尺寸不断扩展, 铁磁相最终合并在一起. 在1.5 μm 宽的样品中这一现象则更为明显, 两侧的边缘态在200 K时就连接在一起并占据了整个样品. 这说明当样品较窄、边缘态相隔较近时, 两侧边缘态的连接使得在较窄样品中的铁磁信号相比薄膜样品中的边缘态信号显著地增强.

为了进一步研究边缘态及其尺度效应对样品宏观输运特性的影响, 我们对薄膜样品和1.5 μm 宽

的条带样品的输运特性进行了对比测量. 从图3(a)和图3(b)可以明显看到, 当磁场小于7 T时, 条带状样品的低温电阻率要远低于薄膜样品的低温电阻率, 并且表现出了更高的金属-绝缘体转变温度. 这一结果也和MFM图像中得到的结果相符合. 输运测量的结果说明了条带状样品边缘态不仅是铁磁性的, 并且也是金属性的. 当磁场大于7 T时, 反铁磁电荷有序态被磁场所压制, 整个样品呈现更强的金属性. 所以高场低温下薄膜的金属态电阻率会低于条带状样品的金属态电阻率, 如图3(c)和图3(d)所示. 在9 T磁场下, 条带样品依然给出了较薄膜样品更高的金属-绝缘体转变温度. 这也与图2中的MFM观测结果相一致. 图3(e)对条带样品和薄膜样品的金属-绝缘体转变 (MIT) 温度随磁场的变化进行了比较, 5 T磁场下条带状样品的金属-绝缘体转变温度相较薄膜高出100 K以上.

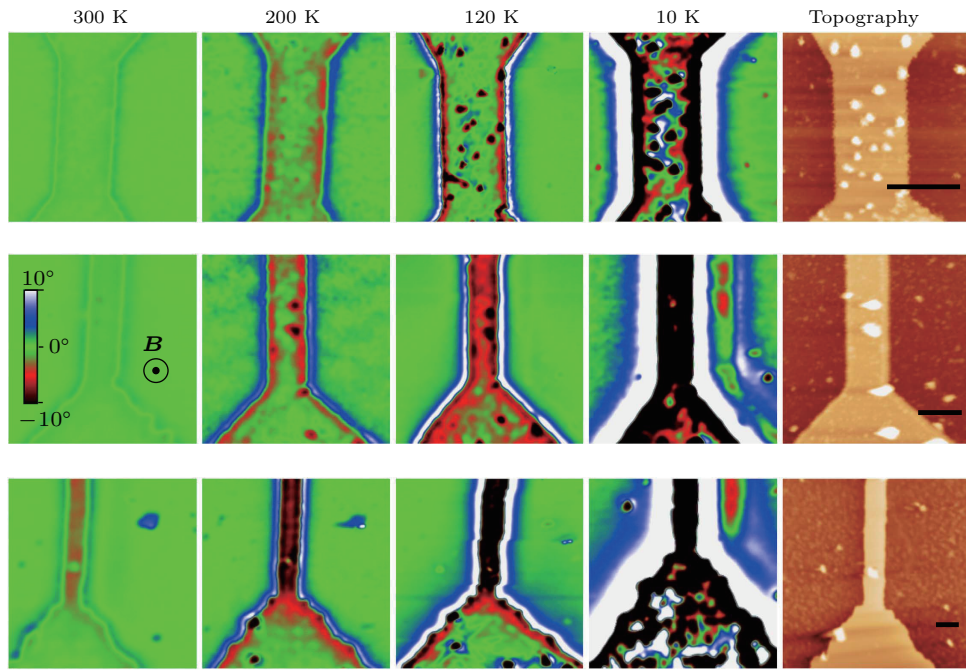


图2 LPCMO 边缘态随条带宽度和温度的变化^[16] 9 T 磁场下, (a) 10 μm , (b) 3 μm 和 (c) 1.5 μm 宽条带样品的 MFM 图像及其形貌: (a) 扫描范围 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$; (b), (c) 扫描范围 15 $\mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$; (a), (b), (c) 图中的标尺分别为 10, 3 和 1.5 μm ; 铁磁边缘态在较窄的样品边缘得到显著增强, 给出了更强的 MFM 信号

Fig. 2. Strip width and temperature dependence of LPCMO edge phases^[16]. The MFM images of LPCMO under 9 T field (B is pointing out of the sample surface) with (a) 10 μm , (b) 3 μm and (c) 1.5 μm strips, followed by their topography images. Scanned areas are 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ in (a), and 15 $\mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ in (b), (c). The black scale bars are 10 μm in (a), 3 μm in (b) and 1.5 μm in (c). In narrow strips, the edge phases show great enhancement of magnetic signals and give much higher Curie temperatures.

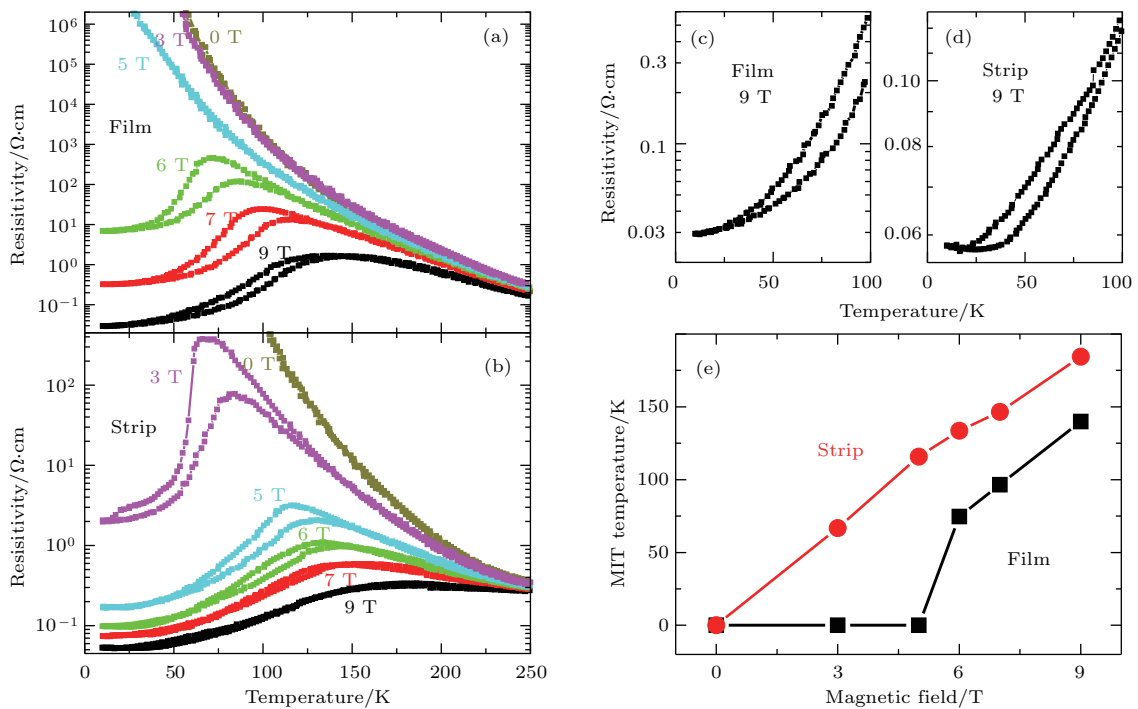


图3 LPCMO 薄膜样品 (a) 和 1.5 μm 宽条带样品 (b) 的输运特性; (c), (d) 低温 9 T 下 (a), (b) 样品输运特性的放大图; (e) 不同磁场下, 薄膜样品与条带样品金属-绝缘体转变温度 (降温过程) 的比较, 较窄的条带样品呈现更高的金属-绝缘体转变温度^[16]

Fig. 3. The transport properties of LPCMO. The transport data of (a) the LPCMO film and (b) the 1.5 μm strip under magnetic fields of 0 T (dark yellow), 3 T (magenta), 5 T (cyan), 6 T (green), 7 T (red) and 9 T (black). (c), (d) Magnification of the film and 1.5 μm strip transport data under 9 T at low temperatures. (e) The comparison of metal-insulator transition (MIT) temperatures between the film (black squares) and the 1.5 μm strip (red dots) derived from the cooling curve in (a), (b)^[16].

值得注意的是, 图3中两块样品来源于同一块均匀的母体样品, 两者仅仅在几何尺寸上有一定的差别, 就产生了超过6个数量级的低温电阻率的变化, 同时整个样品的金属-绝缘体转变行为也有显著改变. 由此可知, 在小尺度时, 边缘态效应可以对样品的整个宏观物性产生巨大的影响.

在该工作中, 还通过各种实验排除了样品边缘损伤、化学偏析以及衬底应力效应等对边缘态信号的影响^[13,14,18-20], 并通过模型化计算和Monte Carlo模拟从理论上给出了边缘态的来源和形成机理. 利用低温Monte Carlo模拟, 在二维的 16×8 晶格上分别运用完整的周期性边界条件和半周期性边界条件模拟了没有边缘的薄膜材料和有两个边缘的条带样品. 运用周期性边界条件的自旋结构在整个晶格中呈现完好的zig-zag链^[21], 而边缘处的对称性破缺会打破原有的自旋结构, 形成铁磁的边缘态^[22,23]. 相较于面内亚稳态的自旋结构, 由于反铁磁结构在层间是以更加稳固的反铁磁耦合形式存在, 因而材料在对称性破缺的表面处未能形成相应的表面态, 而仅在面内边缘处破坏了其自旋结构, 形成了更倾向于铁磁性的边缘态. 模型化模拟证实了LPCMO体系中铁磁边缘态的产生很可能是反铁磁电荷有序态在样品边缘的对称性破缺所导致的.

由于边缘态的存在能够极大地改善材料的宏观物性, 操控边缘态的空间分布将为其物性的调控提供一个全新的途径. 通过在LPCMO薄膜上制备一系列的孔洞(antidots)阵列^[24-26], 生成了有序的、微米尺度的铁磁金属环, 并以此调控了锰氧化物的金属-绝缘体转变温度以及电阻率.

在 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的LPCMO的薄膜样品上, 微加工出了不同密度的直径为 $1.2 \mu\text{m}$ 的antidot孔洞阵列, 密度从小到大, 依次标记为D1—D5 (对应的圆心间距分别为20, 10, 5, 4.1, $3.3 \mu\text{m}$). 系统性的测量了这一系列样品在不同磁场下的性质^[27,28]. 零磁场下的电输运结果如图4所示.

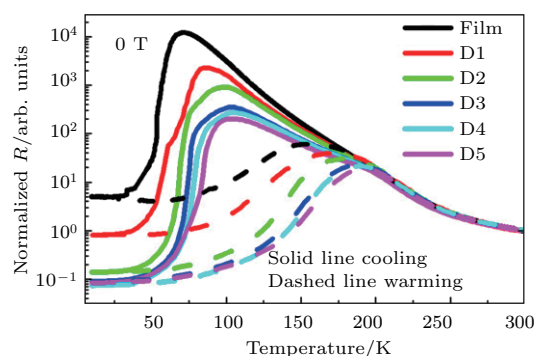


图4 零磁场下样品的输运性质^[29]

Fig. 4. Temperature dependence of normalized resistance for different density samples measured at 0 T^[29].

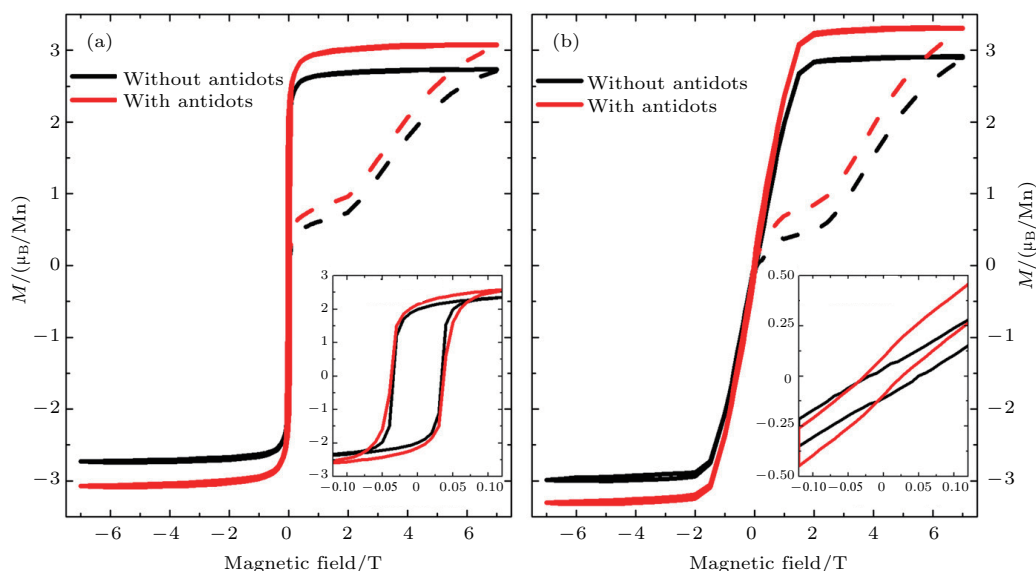


图5 (a) 薄膜样品与antidot样品面内测量初始磁化(虚线)与磁滞回线; (b) 薄膜样品与antidot样品面外测量初始磁化(虚线)与磁滞回线; (a)和(b)插图为零场附近磁滞回线的详细信息^[29]

Fig. 5. Hysteresis loop (solid line) and initial magnetization (dashed line) of a 60-nm LPCMO film is measured in the in-plane (a) and out-of-plane (b) direction, before and after the highest density antidots (D5) fabricated in it. Stronger magnetizations in antidot samples than in the film in both directions are shown. (a) and (b) Insets are detailed information of the hysteresis loop around zero field^[29].

图中实线为降温的过程, 虚线为升温的过程, 在本实验中关注其降温过程. 在零外场下, 最高密度的 antidots 样品 (D5) 的金属-绝缘体转变温度比对照的参考薄膜高了 40 K 左右. 这一金属-绝缘体转变温度的提高是非常巨大的, 因为这是在没有对样品做任何掺杂改变或者施加外磁场的情况下的结果. 此外, 随着 antidots 密度的增加, 样品在金属-绝缘体转变温度下的电阻率 (即最大电阻率) 也大幅下降, 最高密度的样品 D5 的金属-绝缘体转变电阻率比参考薄膜下降了 60 多倍.

Antidots 样品的面内 (in-plane) 和面外 (out-of-plane) 的磁性测量, 结果如图 5(a) 和图 5(b) 所示. 可以看到, antidot 阵列的样品磁矩都比薄膜样品的饱和磁矩要大^[15,17], 通过计算发现 antidot 阵列样品在面内与面外的饱和磁矩分别比薄膜样品高 12% 和 13%. 而从初始磁化曲线 (图 5(a) 和图 5(b) 中的虚线) 可以看出小场下磁矩快速上升的一个平台, antidot 阵列样品的磁性比薄膜样品要大许多, 这也说明了 antidot 样品在电子相分离时铁磁金属态的比例更高^[30,31].

由此可见, 利用 antidots 来操控边缘态的空间分布是一种既不需要改变掺杂、也不需要引入新材料或者外磁场就可以改变复杂氧化物性质的方法.

3 锰氧化物中空间尺度限制对相分离的量子调控

小于锰氧化物电子相分离尺度的纳米颗粒的物性已经得到广泛的研究, 但是电子相分离现象随空间尺度限制的变化过程仍然是未知的, 而发生变化的临界尺度是否与电子相分离特征尺度有关也是未知的. 人们普遍认为, 在具有大尺度电子相分离的体系中, 相互竞争的电子相具有不同的电荷密度, 由于长程库仑相互作用, 大尺度电子相分离会消耗很高的库仑相互作用能, 因此它的存在必然有其他的物理机理存在^[5,8,32-34].

该工作在一系列具有大尺度电子相分离特征尺度的 LPCMO 材料的不同直径的圆盘结构中, 通过宏观磁性测量和 MFM 扫描, 观察了电子相分离在不同直径 LPCMO 圆盘中的表现, 得到了电子相分离随空间尺度的变化过程, 结合微磁学模拟, 得到了在电子相分离消失后, LPCMO 圆盘体系所处的磁结构.

在 LPCMO 薄膜样品上, 通过微纳加工技术制备了半径分别为 500 nm, 800 nm, 1 μm , 2 μm ,

3.8 μm , 7 μm 和 20 μm 的圆盘阵列. 首先, 对每一个直径的 LPCMO 圆盘样品进行了磁化强度随温度变化的测量 (magnetization vs temperature, MT 曲线), 如图 6 所示, 所加外磁场为 1000 Oe, 薄膜样品的数据也作为参考列在其中. 在直径大于 1 μm 的样品中可以观察到明显的热滞现象, 磁性和输运性质中的热滞现象是电子相分离体系的重要特征之一. 为了更仔细地观察 MT 曲线, 将 500 nm 和 800 nm 直径样品的数据放大, 并用不同颜色表示其降温 and 升温过程, 可以发现在 800 nm 直径样品中仍然存在微小的热滞现象^[35], 但是 500 nm 直径样品热滞已经完全消失, 很可能说明在 500 nm 样品中不存在电子相分离态, 电子相分离消失的临界尺寸可能介于 500 nm 和 800 nm 之间.

800 nm 直径及以上的样品的磁化曲线分别在 220 K 和 50 K 左右存在两个拐点, 220 K 处的拐点对应的是反铁磁电荷有序相开始出现的温度, 50 K 的拐点对应的是铁磁态的转变温度. 在 500 nm 直径样品的磁化曲线中, 220 K 处的拐点消失, 由此推测在该样品中可能不存在反铁磁电荷有序相^[5,36].

初始磁化曲线和 MH 曲线之间的区别是判断一个体系是否存在电子相分离的有效判据. 图 6(e)–(h) 展示了 5 K 下各个直径的 LPCMO 圆盘的磁化强度随外加磁场的变化曲线, 曲线分为两个部分, 红色的曲线为初始磁化曲线, 黑色的是磁滞回线. 在直径大于 800 nm 的样品中, 初始磁化曲线和 MH 曲线有明显的区别, 导致这个现象的原因是在这些体系中铁磁金属相和反铁磁电荷有序相的共存. 样品由零场降温至 5 K 后, 慢慢增加外磁场, 样品中初始状态的铁磁相被迅速地拉动, 磁化方向沿外磁场方向排列. 随着磁场继续增大, 体系中的反铁磁电荷有序相转变成铁磁相, 从而使初始磁化曲线继续随磁场增大. 电荷有序相一旦被转变为铁磁相, 即使外磁场减小, 依然保持铁磁相, 进而得到了在图中看到的磁滞回线. 因此, 800 nm 直径及以上 LPCMO 圆盘体系中同时出现了铁磁金属相和反铁磁电荷有序相, 即处于电子相分离态. 在 500 nm 直径的 LPCMO 圆盘样品中, 初始磁化曲线和磁滞回线完全重合, 表明在该样品的初始状态中并不存在电荷有序相, 只存在铁磁相^[35,37,38]. 同时实验还观察到, 随着样品空间尺寸的减小, 样品的饱和场慢慢增大. 这是因为空间形状发生了改变, 面内尺寸的减小增加了样品在外加磁场方向的退磁场而导致的.

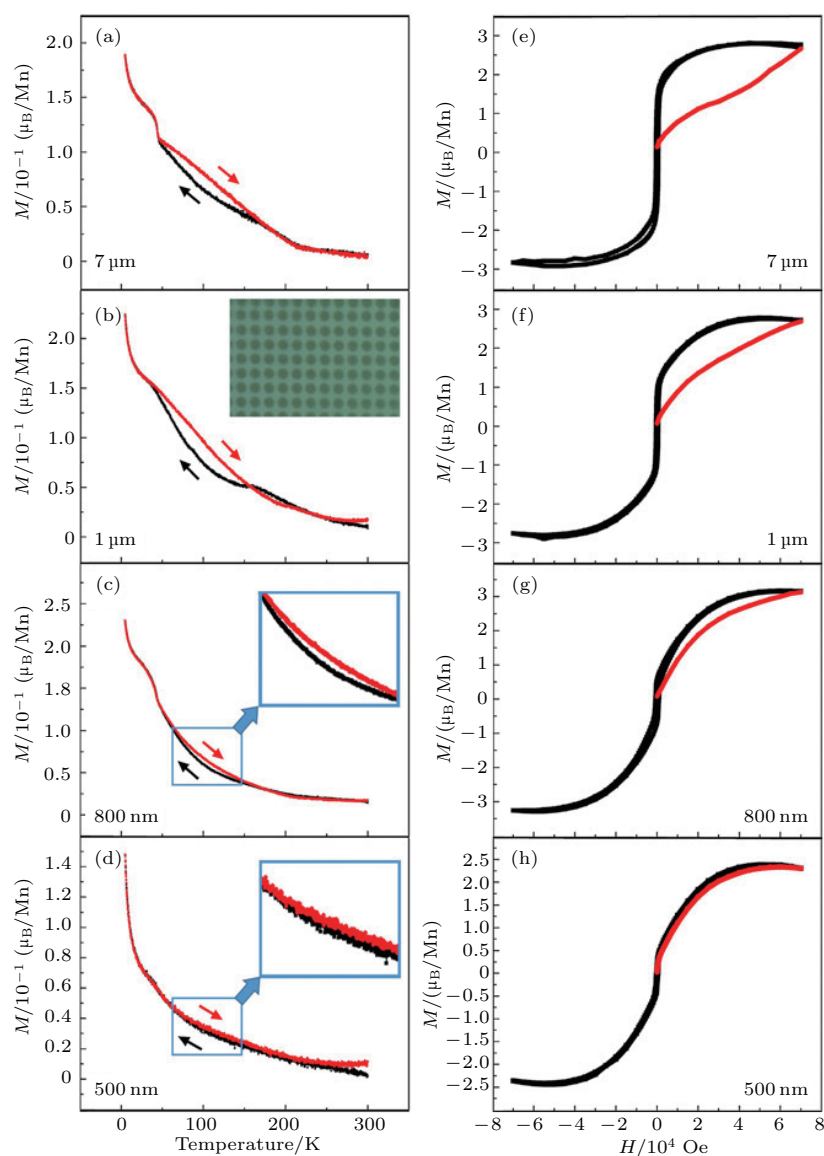


图6 (a)—(d) 不同直径 LPCMO 圆盘磁化强度 (磁场为 1000 Oe) 随温度变化的关系, 黑线为降温曲线, 红线为升温曲线; (e)—(h) 不同直径 LPCMO 圆盘在 5 K 下的初始磁化曲线和 MH 曲线, 红线为初始磁化曲线, 黑线为磁滞回线 [37]

Fig. 6. (a)–(d) Temperature dependence of magnetization (black lines for cooling and red lines for warming) under 1000 Oe. (e)–(h) Initial magnetization (red lines) and hysteresis loop (black lines) at 5 K of arrays of LPCMO disks [37].

通过宏观磁性测量的结果推断该体系存在一个由空间尺度限制诱导的电子相分离态向铁磁单相的转变. 对 LPCMO 圆盘在 10, 100 和 180 K 三个温度进行 MFM 的测量. 这三个温度分别对应了 MFM 测量系统能稳定扫描的最低温度、LPCMO 薄膜样品金属-绝缘体相变温度以及电荷有序相开始出现的温度. 图 7(a) 为 AFM 扫描得到的形貌图, 图 7(b)—(d) 为三个温度的 MFM 扫描图. 在扫描过程中, 外磁场方向垂直于样品表面, 大小为 1 T. MFM 图中的红色和黑色代表铁磁相; 而绿色

和蓝色的部分代表非铁磁相, 此非磁相即为反铁磁电荷有序绝缘相 [15,16].

如图 7 所示, 在除 500 nm 直径以外的 LPCMO 圆盘样品中, 均存在铁磁金属相和反铁磁电荷有序绝缘相共存的电子相分离态 [15,39], 虽然铁磁相的比例和强度随着温度的下降有比较明显的增强, 但是在 10 K 处依然保持着电子相分离态. 而这样的电子相分离态在 500 nm 直径样品中始终没有观测到, 整个圆盘都呈现铁磁相. 对 MFM 图像进一步的研究发现, 除了各个 LPCMO 圆盘的铁磁相强度

随温度降低变强外, 通过计算 100 K 时各个样品中的铁磁相的比例, 可以看到随着样品圆盘直径的减小, 铁磁相比例逐渐上升, 直至整个圆盘呈现出铁磁相. 因此, 样品圆盘的直径越小, 对电子相分离的空间限制就越大, 当临近电子相分离的特征长度时, 这种效应最为明显.

为了进一步证明 500 nm 直径的 LPCMO 圆盘不存在电子相分离态, 该工作在不同温度下进行了 MFM 测量. 由于体系在 220 K 以下才会出现电子相分离态, 因此实验中选取了 20—200 K 的温度

区间对 500 nm 直径的圆盘进行 MFM 表征.

从图 8 中可以看到, 在整个测量的温区内 500 nm 直径的 LPCMO 圆盘样品中只有铁磁金属相单独存在, 没有发现电子相分离态. 随着温度的上升, 铁磁信号强度逐渐减弱, 这与之前测量的 MT 曲线提供的信息是一致的. 接着, 该工作通过微磁学模拟的方法模拟了 500 nm 直径、60 nm 高的圆盘的 MFM 测量结果, 从变化的趋势和变化的数量上, 模拟的结果和实际 MFM 扫描结果都符合得很好.

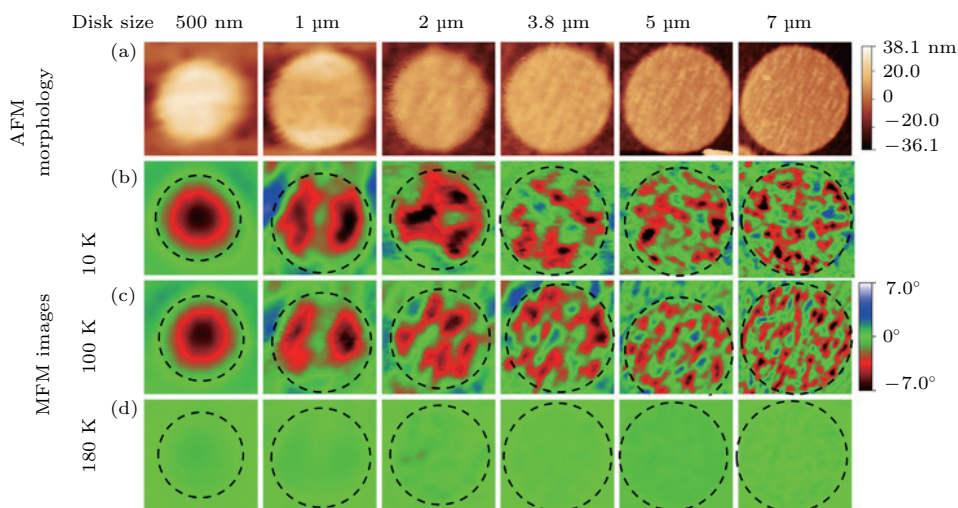


图 7 (a) 500 nm, 1 μm , 2 μm , 3.8 μm , 5 μm 和 7 μm LPCMO 圆盘的 AFM 图像; (b)–(e) 10, 100 和 180 K, 1 T 磁场下不同直径 LPCMO 圆盘的 MFM 图像 [37]

Fig. 7. (a) AFM images of LPCMO disks with sizes of 500 nm, 1 μm , 2 μm , 3.8 μm , 5 μm , and 7 μm in diameter. (b)–(e) The MFM images of LPCMO disks under 1 T field (external magnetic field direction is pointing perpendicularly to the sample surface plane) taken at 10 K (b), 100 K (c), and 180 K (d) [37].

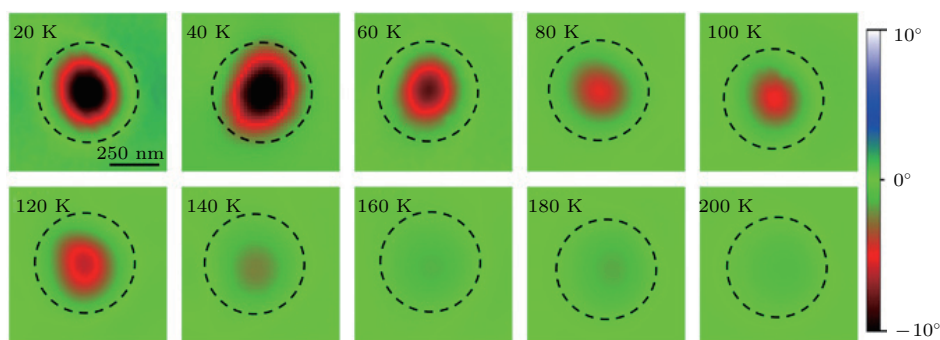


图 8 500 nm 直径 LPCMO 圆盘在不同温度下的 MFM 图像 [37]

Fig. 8. MFM images of 500-nm disks taken from 20 K to 200 K [37].

结合宏观磁性的测量、MFM 扫描和微磁学模拟结果, 可以看到一个由空间尺度限制诱导的由铁磁金属态和反铁磁电荷有序绝缘相共存的电子相分离态到铁磁金属态单相的转变. 这个转变的空间临界尺度在 500 nm 至 800 nm 之间, 此范围正好符

合 LPCMO 体系的电子相分离的特征尺度. 同时根据 MFM 扫描和微磁学模拟的结果推断出当不存在电子相分离态时, 体系的基态磁结构为铁磁单畴, 这是由于当样品的空间尺度减小到小于电子相分离尺度时, 系统必须选择一个能量更低的状态, 而

铁磁单畴由于前文提到的铁磁边缘态的存在, 是一个更低的能量态. 同时, 这个结果证明了锰氧化物中的大尺度的电子相分离不消耗库仑相互作用能, 否则, 空间尺度的减小会产生更小尺度的电子相分离而不是转变为单相的铁磁金属态^[9].

4 锰氧化物中化学有序掺杂对相分离的量子调控

化学掺杂是影响电子相分离的一个重要因素, 掺杂元素的空间分布往往是无序的, 如果能实现对掺杂元素在空间排列的调控, 做到空间有序排列, 就可以去除晶体结构在空间的不均匀性, 并由此实现对复杂氧化物中电子畴空间排列的人工调控^[40–42]. 利用超晶格生长技术, 该工作制备了Pr元素有序掺杂的LPCMO体系(O-LPCMO), 并与常规的Pr元素无序掺杂的LPCMO薄膜(R-LPCMO)进行了比较, 研究了化学有序掺杂对锰氧化物体系的电子相分离尺度和宏观物性的影响^[43,44].

该工作用激光分子束外延技术, 在(100)晶向的钛酸锶(SrTiO_3)衬底上外延生长了 $[(\text{LCMO})_2/(\text{PCMO})_1]$ 超晶格薄膜样品^[45], 整个生长过程中通过反射高能电子衍射仪(RHEED)严格控制了每一层的激光脉冲数量, 使得LCMO层和PCMO层的界面非常清晰, 如图9所示.

O-LPCMO和R-LPCMO两块薄膜样品的电输运性质如图10所示. 图中黑线是O-LPCMO的 R - T 曲线, 红线是R-LPCMO的 R - T 曲线, 箭头标出了降温 and 升温过程.

可以看到, 两块样品的电阻率随温度变化的曲线具有显著的差别. 首先O-LPCMO薄膜的金属-绝缘体相变温度(T_P)比R-LPCMO薄膜提高了近100 K. 此外, O-LPCMO薄膜在 T_P 处的电阻率比R-LPCMO薄膜在 T_P 处的电阻率小了近3个量级, 低温电阻率小了两个量级. 相比于O-LPCMO薄膜, R-LPCMO具有明显的热滞现象, 说明R-LPCMO样品的电子相分离尺度比较大. 同时, O-LPCMO薄膜在金属-绝缘体相变过程中, 直接由顺磁绝缘态转变到铁磁金属态, 而R-LPCMO薄膜在降温过程中有一个明显的电阻率上扬的过程, 说明R-LPCMO薄膜经历了顺磁绝缘态先变成电荷有序态再转变为铁磁金属态的过程.

在电阻率随温度变化的曲线中表现出来的 T_P 的显著升高以及金属性的显著提升, 预示着O-LPCMO薄膜中的铁磁性可能比R-LPCMO薄膜有所增加. 在对三块样品的磁性研究中, 从室温(300 K)施加一个平行于样品表面的小磁场(100 Oe), 降温测磁矩随温度变化.

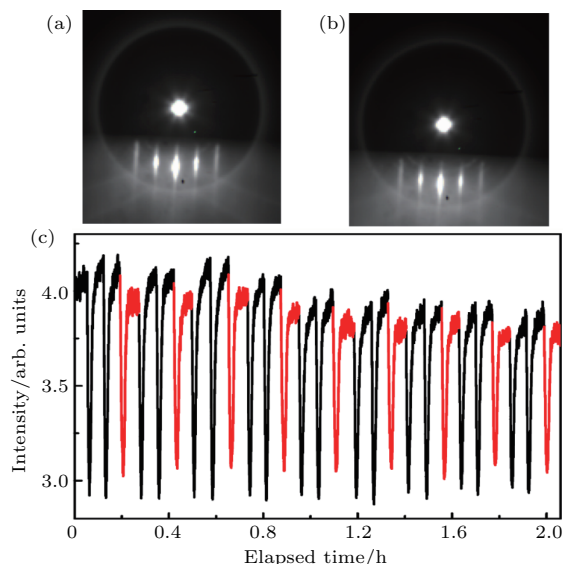


图9 (a) STO衬底的RHEED衍射斑; (b) 样品的RHEED衍射斑; (c) 样品生长过程中RHEED衍射斑的振荡曲线, 黑色为LCMO层的振荡, 红色PCMO层的振荡^[46]

Fig. 9. (a), (b) RHEED image for the substrate and the sample; (c) RHEED intensity oscillation during the unit cell by unit cell growth of LCMO (black) and PCMO (red)^[46].

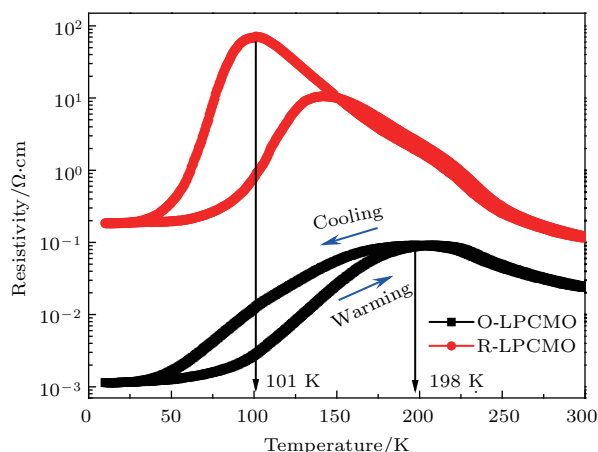


图10 O-LPCMO和R-LPCMO薄膜在零场下的 R - T 曲线^[46]

Fig. 10. Temperature-dependent resistivity measurement at zero magnetic field^[46].

从图11可以看出, O-LPCMO样品先表现出铁磁性, 在同样外场条件下(100 Oe)降温到10 K,

R-LPCMO 表现出较小的磁矩. 这里要说明是, 两个样品都在 230 K 以上就开始表现出铁磁性, 但 T_P 都低于 200 K. 说明样品开始产生铁磁性的温度远远高于样品的金属-绝缘性转变温度. 其原因可能是由于 $M-T$ 曲线的测量过程中外加了一个磁场, 降温 and 加磁场都会促进样品转变为铁磁金属态. 而在 $R-T$ 曲线测量中并没有加外磁场. 此外, 测 $M-T$ 曲线时, 只要样品开始产生磁性就可以探测到, 磁矩就开始慢慢增加; 但是 $R-T$ 曲线要从绝缘态变成金属态, 必须有一个导通的过程, 在降温过程中, 铁磁畴不断新增并慢慢长大, 当样品中的铁磁体积占比达到一定值, 超过逾渗临界值, 电阻才会突然变小, 从绝缘态转变到金属态. 从图 11 的初始磁化曲线中可以看出, 在外磁场的作用下, O-LPCMO 样品比 R-LPCMO 更容易磁化变成铁磁态, 且铁磁体积含量占比是 R-LPCMO 的三倍左右. 这在 $M-T$ 曲线中也得到了很好的体现, 在 T_C 以下, O-LPCMO 的磁化强度是 R-LPCMO 磁化强度的 2—3 倍. 所以, O-LPCMO 中铁磁性占主导, 在电输运中的表现就是具有更高的金属-绝缘体相变温度和更小的电阻率.

前面的电输运结果和磁性测量结果都证明, O-LPCMO 体系的铁磁性比 R-LPCMO 要强, 相同

温度下铁磁体积含量占比更高. 为了更加直观地给出证据, 该工作中用 MFM 测试了两块样品在磁场下降温的磁畴变化情况, 如图 12(a) 和图 12(b) 所示. 测试过程中, 样品上施加另外一个与样品表面垂直的 1 T 磁场. 作为参考, 图 12(c) 给出了样品施加 1 T 垂直磁场下测得的降温电输运结果.

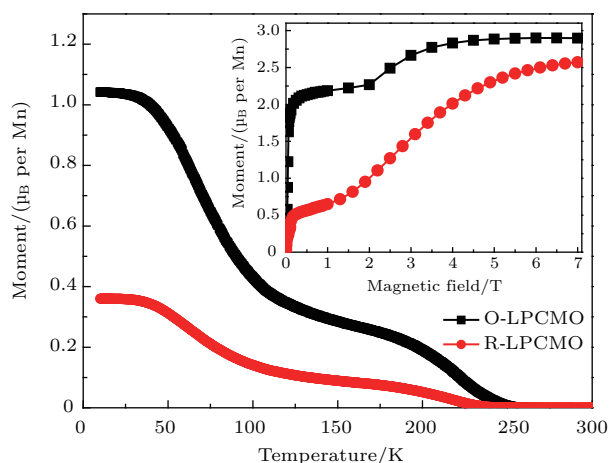


图 11 O-LPCMO 和 R-LPCMO 薄膜的 $M-T$ 曲线和初始磁化曲线 [46]

Fig. 11. Temperature-dependent magnetization measurement at 100 Oe. The insert shows the initial magnetization curves measured at 10 K after cooling from room temperature under zero magnetic field [46].

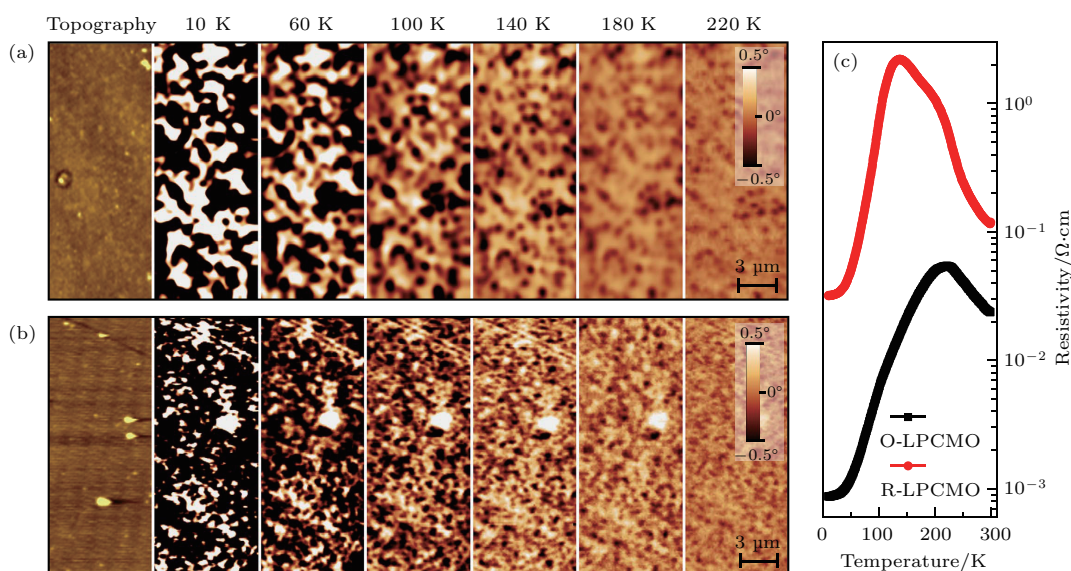


图 12 R-LPCMO (a) 和 O-LPCMO (b) 的 MFM 测试结果及 1 T 降温的 $R-T$ 曲线 (a), (b) 分别是 R-LPCMO 和 O-LPCMO 在 1 T 垂直磁场下随温度变化的 MFM 图; 扫描区域为 $7 \mu\text{m} \times 14 \mu\text{m}$, 图中的信号为负 (棕色 $\rightarrow$ 暗黑色) 的是铁磁金属态, 信号为正 (棕色 $\rightarrow$ 亮白色) 的是反铁磁电荷有序态; (c) 薄膜样品在 1 T 磁场下降温的 $R-T$ 曲线 [46]

Fig. 12. MFM images of R-LPCMO and O-LPCMO. Temperature-dependent MFM images of (a) R-LPCMO and (b) O-LPCMO under 1 T field cooling (the magnetic field was applied perpendicular to sample surface). Scanning areas are $7 \mu\text{m} \times 14 \mu\text{m}$. The negative signal indicates FMM state, while positive signal is AFM-CO state. The AFM morphological images are measured from the same area as the MFM scan. (c) Temperature dependent resistivity measured under 1 T field cooling [46].

从MFM图上可以看出, O-LPCMO的铁磁畴比较细碎, 且铁磁相的比例比较高, 随着降温过程较早地连成一片. 而R-LPCMO的铁磁畴相对较大, 且铁磁相的比例较低, 到较低的温度才连成片, 这与电输运中的O-LPCMO具有较高的金属-绝缘相变温度和较小的电阻率的结果是一致的. 通过图12的MFM图像, 可以直接估算样品的铁磁相体积百分比, 以及这个比值随温度的变化情况. 对于O-LPCMO薄膜, 220 K是它在1 T磁场下的金属-绝缘体相变温度, 到140 K时已经过了其相变温度, 铁磁畴都已经连成片, 所以它具有几个面积非常大的畴. 尽管大部分铁磁畴还分布在面积较小的区域, 但因为这几个超级大的连成片的畴的存在, 使得O-LPCMO在140 K的铁磁畴平均面积大大提高. 而对于R-LPCMO, 220 K还处于绝缘态, 直到140 K才是它在1 T磁场下降温的金属-绝缘体相变温度. 基于上述分析, 对比了两块样品在相变温度处的磁畴大小发现, Pr的有序掺杂, 大大地缩小了LPCMO体系的电子相分离.

为了验证R-LPCMO体系中有大尺度的电子相分离, 而O-LPCMO体系的电子相分离已经显著减小, 实验中分别对两块样品进行了空间尺度受限的电输运测试. 利用微纳加工技术, 将两块薄膜都加工成1 μm 宽度的细线, 图13为O-LPCMO和R-LPCMO细线样品的电输运性质, 可以看到R-LPCMO的 R - T 曲线上在相变温度附近有明显的跳变[47,48], 而O-LPCMO的 R - T 曲线相当光滑. 改变磁场或者降温都会引起一级相变, 而一级相变对于一个单独的畴来说, 会引起 R - T 曲线上明显的跳变, 这就是R-LPCMO发生跳变的原因. 而对于Q-LPCMO样品来说, 电子相分离尺度远远小于细线的宽度, 所以其在相变过程中的跳变被平均了, 导致 R - T 曲线比较光滑. R - T 曲线上的跳变再次证明了R-LPCMO体系具有大尺度的电子相分离, 而Pr有序掺杂的O-LPCMO体系的电子相分离尺度已大大减小.

基于随机场Ising模型的蒙特卡罗模拟, 该工作数值模拟了化学掺杂对电子相分离的影响. 模拟结果显示, Pr元素的无序掺杂是诱导大尺度电子相分离的主要原因. 当用超晶格结构实现Pr元素层状有序时, 这种纳米尺度的有序调制, 最终会对大尺度的电子相分离产生影响[49,50].

该工作利用超晶格生长实现了Pr元素在

LPCMO体系中的空间有序排列, 并通过MFM直接观察到Pr元素的有序掺杂不仅大幅地减小了LPCMO体系的电子相分离尺度, 而且在同等温度下使铁磁金属畴的体积占比明显增加. 这种电子相分离的改变, 在宏观物性上也有强烈体现. 从测量结果上看, Pr元素有序掺杂的LPCMO比常规LPCMO体系表现出更强的铁磁金属性, 其中金属-绝缘体相变温度提高了近100 K.

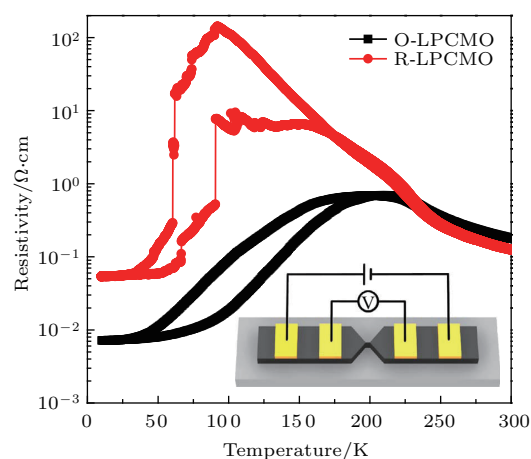


图13 O-LPCMO和R-LPCMO加工成1 μm 细线的 R - T 曲线[46]

Fig. 13. Temperature-dependent resistivity of O-LPCMO strip (black) and R-LPCMO strip (red)[46].

5 总结与展望

本文回顾了我们课题组在过去几年中针对复杂氧化物体系LPCMO体系的量子调控方面开展的研究工作. 研究发现: 在强关联锰氧化物纳米带中存在着由于对称性破缺而产生的铁磁金属边缘态, 该边缘态具有比母体材料明显更高的金属-绝缘体转变温度、更低的电阻率和更强的磁矩; 该边缘态具有很强的尺度效应, 随着纳米带宽度的减小, 边缘态效应逐渐增强, 对材料宏观物性的影响越来越大. 通过微纳加工, 在薄膜样品中引入了密度、尺度可调的纳米孔阵列, 不仅将体系的相变温度提高了110 K, 还实现了人工调控量子态的空间有序排布. 在此基础上, 研究了LPCMO中当空间尺度小于电子相分离的特征尺度时电子相分离的行为, 发现了一种由空间尺度限制诱导的、铁磁金属相和反铁磁电荷有序绝缘相共存的电子相分离态到铁磁金属相纯相的转变, 推断出当不存在电子相分离态时, 体系的基态磁结构为铁磁单畴. 此外, 对LPCMO体系的大尺度电

子相分离的物理机理从实验上给出了解释, 证明了Pr元素随机分布引起的无序性是LPCMO体系中大尺度电子相分离的根本起因. 通过以上一系列的研究, 实现了对电子畴的本征尺度以及空间排列方式的调控. 后续将研究如何对电子畴的形状、密度、位置、尺寸、空间排列同时进行调控, 尤其是研究多场联动下调控电子相分离的机理与技术, 通过无化学界面的不同自旋序结构的空问可控排列, 最终构筑基于同一材料的原型自旋电子器件.

感谢复旦大学物理系杜恺博士、张凯博士、邵剑博士以及东南大学董帅教授的讨论.

参考文献

- [1] Lu D H, Yi M, Mo S K, Erickson A S, Analytis J, Chu J H, Singh D J, Hussain Z, Geballe T H, Fisher I R, Shen Z X 2008 *Nature* **455** 81
- [2] Dai P C, Hu J P, Dagotto E 2012 *Nat. Phys.* **8** 709
- [3] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55
- [4] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [5] Dagotto E, Hotta T, Moreo A 2001 *Physics Reports* **344** 1
- [6] Tokura Y 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 797
- [7] Moreo A, Yunoki S, Dagotto E 1999 *Science* **283** 2034
- [8] E D 2003 *Springer, Heidelberg* pp 313
- [9] Liang L Z, Li L, Wu H, Zhu X H 2014 *Nanoscale Research Letters* **9** 1
- [10] Dulli H, Dowben P A, Liou S H, Plummer E W 2000 *Phys. Rev. B* **62** 14629
- [11] Nascimento V B, Freeland J W, Saniz R, Moore R G, Mazur D, Liu H, Pan M H, Rundgren J, Gray K E, Rosenberg R A, Zheng H, Mitchell J F, Freeman A J, Veltruska K, Plummer E W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 227201
- [12] Freeland J W, Gray K E, Ozyuzer L, Berghuis P, Badica E, Kavich J, Zheng H, Mitchell J F 2005 *Nat. Mater.* **4** 62
- [13] Podzorov V, Kim B G, Kiryukhin V, Gershenson M E, Cheong S W 2001 *Phys. Rev. B* **64** 140406
- [14] Bingham N S, Lampen P, Phan M H, Hoang T D, Chinh H D, Zhang C L, Cheong S W, Srikanth H 2012 *Phys. Rev. B* **86** 064420
- [15] Uehara M, Mori S, Chen C H, Cheong S W 1999 *Nature* **399** 560
- [16] Du K, Zhang K, Dong S, Wei W G, Shao J, Niu J B, Chen J J, Zhu Y Y, Lin H X, Yin X L, Liou S H, Yin L F, Shen J 2015 *Nat. Commun.* **6** 6179
- [17] Zhang L W, Israel C, Biswas A, Greene R L, de Lozanne A 2002 *Science* **298** 805
- [18] Soh Y A, Aeppli G, Mathur N D, Blamire M G 2000 *Phys. Rev. B* **63** 020402
- [19] Soh Y A, Evans P G, Cai Z, Lai B, Kim C Y, Aeppli G, Mathur N D, Blamire M G, Isaacs E D 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 7742
- [20] Gillaspie D, Ma J X, Zhai H Y, Ward T Z, Christen H M, Plummer E W, Shen J 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08S901
- [21] Wollan E O, Koehler W C 1955 *Phys. Rev.* **100** 545
- [22] Taran S, Chaudhuri B K, Das A, Nigam A K, Kremer R K, Chatterjee S 2007 *Journal of Physics-Condensed Matter* **19** 216217
- [23] Ma J X, Gillaspie D T, Plummer E W, Shen J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 237210
- [24] Martin J I, Nogues J, Liu K, Vicent J L, Schuller I K 2003 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **256** 449
- [25] Li H, Li L, Liang H X, Cheng L, Zhai X F, Zeng C G 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 082414
- [26] Kovylyina M, Erekhinsky M, Morales R, Villegas J E, Schuller I K, Labarta A, Batlle X 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 152507
- [27] Frankovsky R, Luetkens H, Tambornino F, Marchuk A, Pascua G, Amato A, Klauss H H, Johrendt D 2013 *Phys. Rev. B* **87** 174515
- [28] Salamon M B, Jaime M 2001 *Reviews of Modern Physics* **73** 583
- [29] Zhang K, Du K, Liu H, Zhang X G, Lan F L, Lin H X, Wei W G, Zhu Y Y, Kou Y F, Shao J, Niu J B, Wang W B, Wu R Q, Yin L F, Plummer E W, Shen J 2015 *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **112** 9558
- [30] Urushibara A, Moritomo Y, Arima T, Asamitsu A, Kido G, Tokura Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 14103
- [31] Mahendiran R, Maignan A, Hebert S, Martin C, Hervieu M, Raveau B, Mitchell J F, Schiffer P 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 286602
- [32] Burgy J, Moreo A, Dagotto E 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 097202
- [33] Ahn K H, Lookman T, Bishop A R 2004 *Nature* **428** 401
- [34] Schmalian J, Wolynes P G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 836
- [35] Demko L, Kezsmarki I, Mihaly G, Takeshita N, Tomioka Y, Tokura Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 037206
- [36] Ghivelder L, Parisi F 2005 *Phys. Rev. B* **71** 184425
- [37] Shao J, Liu H, Zhang K, Yu Y, Yu W C, Lin H X, Niu J B, Du K, Kou Y F, Wei W G, Lan F L, Zhu Y Y, Wang W B, Xiao J, Yin L F, Plummer E W, Shen J 2016 *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **113** 9228
- [38] Ward T Z, Gai Z, Guo H W, Yin L F, Shen J 2011 *Phys. Rev. B* **83** 125125
- [39] Fath M, Freisem S, Menovsky A A, Tomioka Y, Aarts J, Mydosh J A 1999 *Science* **285** 1540
- [40] Moshnyaga V, Sudheendra L, Lebedev O I, Koster S A, Gehrke K, Shapoval O, Belenchuk A, Damaschke B, van Tendeloo G, Samwer K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 107205

- [41] RodriguezMartinez L M, Attfield J P 1996 *Phys. Rev. B* **54** 15622
- [42] Moreo A, Mayr M, Feiguin A, Yunoki S, Dagotto E 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5568
- [43] Gibert M, Zubko P, Scherwitzl R, Iniguez J, Triscone J M 2012 *Nat. Mater.* **11** 195
- [44] Rogdakis K, Viskadourakis Z, Petrovic A P, Choi E, Lee J, Panagopoulos C 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 023120
- [45] May S J, Ryan P J, Robertson J L, Kim J W, Santos T S, Karapetrova E, Zarestky J L, Zhai X, te Velthuis S G E, Eckstein J N, Bader S D, Bhattacharya A 2009 *Nat. Mater.* **8** 892
- [46] Zhu Y Y, Du K, Niu J B, Lin L F, Wei W G, Liu H, Lin H X, Zhang K, Yang T Y, Kou Y F, Shao J, Gao X Y, Xu X S, Wu X S, Dong S, Yin L F, Shen J 2016 *Nat. Commun.* **7** 11260
- [47] Zhai H Y, Ma J X, Gillaspie D T, Zhang X G, Ward T Z, Plummer E W, Shen J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 167201
- [48] Ward T Z, Liang S, Fuchigami K, Yin L F, Dagotto E, Plummer E W, Shen J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 247204
- [49] Bouzerar G, Cepas O 2007 *Phys. Rev. B* **76** 020401
- [50] Dong S, Yu R, Yunoki S, Alvarez G, Liu J M, Dagotto E 2008 *Phys. Rev. B* **78** 201102

SPECIAL TOPIC — Quantum states generation, manipulation and detection

Quantum manipulation of electronic phase separation in complex oxides*

Wang Wen-Bin¹⁾ Zhu Yin-Yan²⁾ Yin Li-Feng²⁾³⁾ Shen Jian^{1)2)3)†}1) (*Institute for Nanoelectronics Devices and Quantum Computing, Fudan University, Shanghai 200433, China*)2) (*State Key Laboratory of Surface Physics, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)3) (*Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing 210093, China*)

(Received 12 November 2018; revised manuscript received 19 November 2018)

Abstract

Complex oxides system displays exotic properties such as high temperature superconductivity, colossal magnetoresistance and multiferroics. Owing to the strong correlation between lattice, spin, charge and orbital degrees of freedom, competing electronic states in complex oxides system often have close energy scales leading to rich phase diagrams and spatial coexistence of different electronic phases known as electronic phase separation (EPS). When the dimension of complex oxides system is reduced to the length scale of the correlation length of the EPS, one would expect fundamental changes of the correlated behavior. This offers a way to control the physical properties in the EPS system. In this paper, we review our recent works on electronic phase separation in complex oxide systems. We discovered a pronounced ferromagnetic edge state in manganite strips; by using lithographic techniques, we also fabricated antidot arrays in manganite, which show strongly enhanced metal-insulator transition temperature and reduced resistance. Moreover, we discovered a spatial confinement-induced transition from an EPS state featuring coexistence of ferromagnetic metallic and charge order insulating phases to a single ferromagnetic metallic state in manganite. In addition, by using unit cell by unit cell superlattice growth technique, we determined the role of chemical ordering of the dopant in manganite. We show that spatial distribution of the chemical dopants has strong influence on their EPS and physical properties. These works open a new way to manipulate EPS and thus the global physical properties of the complex oxides systems, which is potentially useful for oxides electronic and spintronic device applications.

Keywords: complex oxides system, electronic phase separation, quantum manipulation, spintronic device**PACS:** 75.47.Gk, 85.75.-d, 75.47.Lx**DOI:** 10.7498/aps.67.20182007

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFA0300702), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2014CB921104), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11504053), the Program of Shanghai Academic Research Leader, China (Grant Nos. 18XD1400600, 17XD1400400), and Shanghai Municipal Natural Science Foundation, China (Grant Nos. 18JC1411400, 18ZR1403200).

† Corresponding author. E-mail: shenj5494@fudan.edu.cn