

专题: 磁共振技术

高压下的色心磁共振和量子传感*

刘刚钦^{1)2)†}

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

2) (中国科学院拓扑量子计算卓越创新中心, 北京 100190)

(2025 年 2 月 24 日收到; 2025 年 3 月 26 日收到修改稿)

高压极端条件是实现和调控新奇物态的重要途径, 磁共振技术是材料微观磁结构和磁性表征的重要方法, 两者的融合为物质科学前沿研究提供了新的机遇. 然而, 传统磁共振技术受限于自旋极化度低、信号探测效率差等因素, 难以实现超高压极端条件下微米级小样品的原位测量. 近年来, 以金刚石氮空位中心为代表的色心量子传感迅速发展, 为高压极端条件下的磁共振和原位量子传感提供了全新解决方案. 本文总结了高压极端条件对金刚石氮空位中心自旋和光学性质的影响, 梳理了高压下色心磁共振的基本现象和规律. 同时, 以高压下微区磁成像、压强探测、超导迈斯纳效应测量等应用为例, 本文还介绍了高压下色心量子传感的近期研究进展.

关键词: 量子传感, 氮空位中心, 高压极端条件, 迈斯纳效应**PACS:** 76.70.Hb, 61.72.jn, 03.67.-a, 07.35.+k**DOI:** 10.7498/aps.74.20250224**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250224

1 引言

高压条件, 特别是基于金刚石对顶砧的超高压极端条件对于凝聚态物理、材料科学、地球与行星科学的基础研究至关重要. 在探索新奇物态方面, 高压条件可实现电子结构和物态调控, 例如 H_3S , LaH_{10} 等富氢材料在高压下可在近室温进入超导状态^[1-4]. 在材料合成和性能优化方面, 高压极端条件可合成常压条件难以获得的超硬材料、含能材料等, 以及用于材料物性的优化^[5,6]. 在地球与行星科学领域, 金刚石对顶砧和激光加热技术可在实验室模拟地球内部的高温高压状态^[7,8], 为理解行星的内部结构和演化机制提供了独特的实验平台.

然而, 在高压极端条件下进行物性测量是极大的挑战. 以表征物质微观磁性的磁共振技术为例,

尽管在物质科学基础研究中被广泛地使用, 其在高压极端条件下的应用就受到诸多限制. 一方面, 通常实验中可实现和维持高压条件的样品体积较小, 且压强越高体积越小. 例如, 100 GPa 压强下样品腔体积仅为 1 nL 左右^[9]; 而传统磁共振技术受限于其较低的自旋极化度等因素, 需要 100 μL 以上的样品体积才能获得足够的信噪比, 这导致传统的磁共振技术仅能在常压或较低压强下工作. 另一方面, 实现高压条件所需的核心部件, 如金刚石、金属垫片、传压介质等, 也对传感器的放置位置和方式带来了较强限制, 进一步加剧了高压下磁共振测量的难度. 值得一提的是, 通过特殊设计的楞次线圈 (Lenz lenses), Meier 等^[10]实现了近 100 GPa 高压下的磁共振. 然而, 考虑到高压下物性表征的多样化需求, 特别是对微区磁性、压强、温度等物理量的灵敏测试需求, 亟需发展更加普适和适应更

* 科技创新 2030-“量子通信与量子计算机”重大项目 (批准号: 2023ZD0300600)、中国科学院 (批准号: YSBR100)、国家自然科学基金 (批准号: T2121001) 和北京市自然科学基金 (批准号: Z230005) 资助的课题.

† E-mail: gqliu@iphy.ac.cn

高压强的测量方案.

近年,以金刚石氮空位 (nitrogen-vacancy, NV) 中心为代表的色心量子传感为微区物性测量提供了全新解决方案. 色心结构广泛存在于金刚石、碳化硅、六方氮化硼等宽禁带材料中,其缺陷能级在光学激发下辐射出荧光,使得原本透明的材料表现出丰富的色彩,因此它们被称为“色心”. 对于一些特殊的色心,如金刚石 NV 中心、六方氮化硼中硼空位色心等,它们的光学跃迁显著地依赖于自旋状态,可通过光学方法实现自旋的高效极化和读出. 同时,色心自旋状态对其所处环境极为敏感,是天然的固态量子传感器,可实现纳米尺度的磁、力、热等物理量的灵敏测量. 更重要的是,结合金刚石自身优异的物理性质,基于 NV 中心的量子传感可在兆巴 ($1 \text{ Mba} = 100 \text{ GPa}$) 高压^[11-14]、上千开尔文高温^[15,16],以及特斯拉级强磁场^[17]等极端条件下工作,正在成为极端条件下微区物性测量的重要工具^[18].

本文聚焦高压极端条件下的金刚石 NV 中心磁共振和量子传感. 我们将从 NV 中心量子传感和金刚石对顶砧高压技术的结合引入,重点介绍高压极端条件对金刚石 NV 中心自身光学、自旋、核自旋超精细耦合等基本性质的影响;随后,我们以高压下微区磁测量和磁成像、压强测量、超导迈斯纳效应测量为例,介绍高压下金刚石量子传感的近期应用进展. 本文也涉及碳化硅和六方氮化硼色心的高压调控结果. 关于金刚石氮空位中心量子传感的基础知识和应用见综述文献^[19-29],高压下的磁共振技术亦有专门的讨论^[9].

2 金刚石对顶砧高压技术与自旋量子传感的结合

2.1 金刚石对顶砧简介

金刚石对顶砧 (diamond anvil cell, DAC) 是实验室实现高压极端条件的核心装置. 如图 1(a) 所示, DAC 由精密加工的金刚石、金属垫片、传压介质和机械加压系统等部件构成. 上下金刚石砧面和金属垫片中心的小孔构成了密闭的样品腔,其内部填充传压介质和装载样品. 通过机械装置对金刚石施加压力,可在样品位置实现超过兆巴高压的极端高压环境. 由于金刚石对可见光和 X 射线透明,通过 DAC 窗口可以方便地开展 X 射线和光学测试.

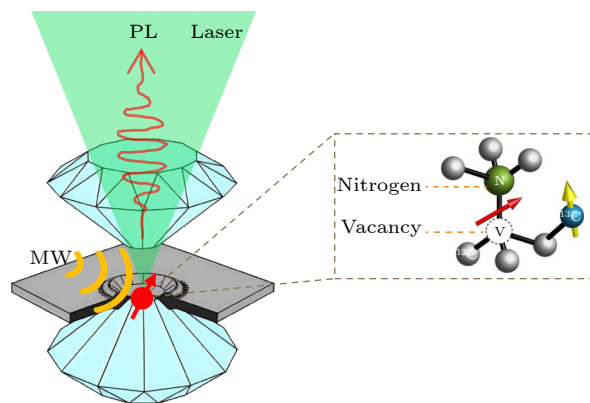


图 1 高压下的金刚石色心量子传感. 左图为金刚石对顶砧的基本结构,由两块特殊切割的金刚石和金属垫片构成,垫片中心孔内装载样品并填充传压介质,通过上下两片金刚石的挤压给样品施加高压. 右图为金刚石氮空位 (nitrogen-vacancy, NV) 中心的物理结构——由一个替代位氮原子和一个近邻空位构成. NV 中心自旋状态可通过光学方法高效地极化、操控和读出,可作为灵敏的纳米尺度量子传感器. 基于 NV 中心的量子传感完全兼容于金刚石对顶砧压机,为高压极端条件下的磁共振和微区磁测量提供了全新的方案

Fig. 1. Diamond NV center-based quantum sensing under high pressure. The figure on the left illustrates the basic structure of a diamond anvil cell, which consists of two specially cut diamonds and a metal seal. The sample is loaded into the central hole of the gasket, which is filled with a pressure-transmitting medium. High pressure is applied to the sample by compressing the upper and lower diamond anvils. The diagram on the right shows the physical structure of a nitrogen-vacancy (NV) center in diamond, which consists of a substituted nitrogen atom and an adjacent vacancy. The spin state of NV centers can be efficiently polarized, controlled and read out using optical methods, enabling sensitive quantum sensing at the nanoscale. NV-based quantum sensing is compatible with diamond anvil cells and provides a novel method to realize magnetic resonance and magnetic measurements under high pressure conditions.

金刚石对顶砧技术的起源可追溯到 1950 年, Lawson 等^[30,31]提出透过金刚石可实现高压下的 X 射线衍射测量. 经过不断的改进,金刚石对顶砧已成为高压研究的标志性工具. 20 世纪 80 年代后,随着激光加热、低温技术与同步辐射光源的发展, DAC 实现了更宽温度范围 (数千 K) 和更精准的物性测量. 在凝聚态物理和材料科学中, DAC 被广泛应用于探索物质在极端条件下的相变行为,如高压超导体的发现、金属氢的实验探索、地球内部矿物相变模拟等. DAC 独特的高压调控能力为揭示材料性质、设计功能材料提供了不可替代的实验平台,极大推动了高压物理、行星科学及材料科学等领域的发展.

2.2 金刚石 NV 中心量子传感

1997 年, Gruber 等^[32]用共聚焦显微成像分辨出了单个金刚石 NV 中心, 提出 NV 中心自旋可以作为量子比特的物理载体. 经过近 30 年的发展, 金刚石 NV 中心在量子计算、量子网络、量子传感等方向展现出极大的应用潜力, 这与 NV 中心独特的自旋和光学性质密切相关^[33]. 如图 2 所示, 金刚石 NV 中心基态是自旋三重态 ($S = 1$ 的电子自旋), 一般将量子比特或量子传感器的工作能级选定在基态 $|m_s = 0, \pm 1\rangle$ 上. 为了实现 NV 中心自旋状态的极化, 实验上通常会施加 532 nm 的激光脉冲. 在被激光激发后, $|m_s = 0\rangle$ 的自旋状态会辐射荧光光子后返回基态; 而 $|m_s = \pm 1\rangle$ 的自旋状态有更大概率通过自旋单态路径回到 $|m_s = 0\rangle$ 的状态. 仅需数微秒时间 NV 中心自旋就被极化到 $m_s = 0$ 的状态. 该过程也提供了读出 NV 自旋状态的高效便捷机制——激光激发下, $|m_s = 0\rangle$ 的状态发光较强, 为“亮态”; 而 $|m_s = \pm 1\rangle$ 态因其经历的自旋单态跃迁过程在可见光区没有辐射, 对应的发光较弱, 为“暗态”. 于是, 通过测量 NV 中心的荧光强

度就可以判断其所处的自旋状态.

下面介绍金刚石 NV 中心量子传感的基本原理. 作为固体晶格中的一个缺陷自旋, NV 中心自旋总在不断进动中, 其进动频率受到所处位置的晶格场、外加磁场和电场等因素的共同影响. 由于待测外场会影响 NV 中心进动频率, 而该频率可通过光探磁共振 (optically detected magnetic resonance, ODMR) 方法准确地测量出来^[19,32]. 以磁场探测为例, 在室温常压下, NV 中心基态 $|m_s = 0\rangle$ 和 $|m_s = \pm 1\rangle$ 之间存在 $D = 2.87$ GHz 的零场劈裂. 在外加磁场 B 下, 其基态哈密顿量为: $H = hDS_z^2 + g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$, 其中 $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$ 代表 NV 电子自旋算符, h 为普朗克常数, μ_B 为玻尔兹曼因子; 注意上述哈密顿量没有考虑电场、压强等参数耦合以及核自旋超精细相互作用. NV 中心对外加磁场的响应体现在 $\mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$ 一项上, 也就是塞曼效应 (Zeeman effect). 在具体实验中, 一般通过记录 NV 中心荧光强度随微波频率的变化来获得光探磁共振谱线, 如图 2(b) 所示. 在零场时, $|m_s = \pm 1\rangle$ 对应的跃迁频率简并, 只在 2.87 GHz 位置有一个共振谷; 而在 24 G 磁场下, 谱线分裂为三个共振谷, 其间距为 $2\gamma_e B$.

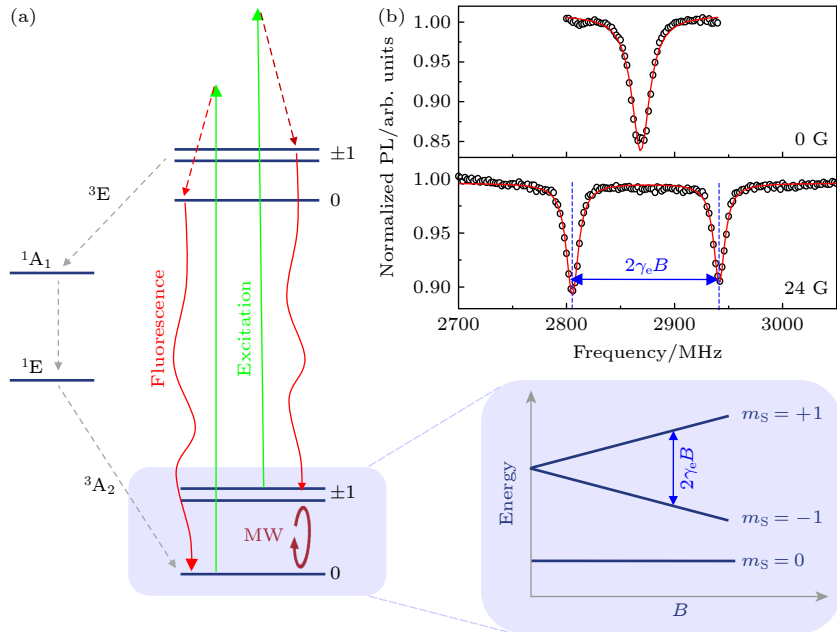


图 2 金刚石 NV 中心量子传感工作原理 (a) 金刚石 NV 中心自旋能级结构和光学跃迁, 右侧为基态能级随外加磁场的变化规律 (塞曼效应); (b) 典型的光探磁共振 (ODMR) 谱线, 上图为零场 ODMR 谱线, 下图为外加 24 G ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$) 磁场的结果; 通过拟合共振频率, 可以得到 NV 中心所处位置的磁场信息

Fig. 2. Working principle of diamond quantum sensing: (a) The energy level structure and the optical transitions of NV centers in diamond; the right diagram shows the ground states of an NV center under different external magnetic fields (Zeeman effect); (b) typical optically detected magnetic resonance (ODMR) spectra. Top: ODMR spectrum at zero-field. Bottom: ODMR spectrum under an external magnetic field of 24 G ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$). By fitting the resonance frequency of the ODMR spectra, we can determine the strength and orientation of the magnetic field.

若施加一个外磁场, $|m_s = +1\rangle$ 和 $|m_s = -1\rangle$ 对应的跃迁频率出现了 $2g\mu_B B$ 的差异, 反映在 ODMR 谱线的双峰劈裂特征上. 通过实验测量和分析 ODMR 谱共振峰位, 即可获得 NV 中心所处位置的磁场信息. 需要说明的是, 除了直接测量 ODMR 谱, 还可以通过脉冲调控, 磁场梯度等技术实现更丰富的自旋磁共振测量^[19,29].

2.3 量子传感与金刚石对顶砧的结合

通过上面讨论可知, 金刚石 NV 中心量子传感的实验实现需要激光激发、微波调控、荧光收集 3 个基本条件, 分别对应 NV 自旋量子态的极化、操控和读出 3 个环节. 考虑与金刚石对顶砧技术的结合: 激光激发和荧光探测均可通过透明的金刚石窗口实现, 如图 1 所示. 与常压下金刚石 NV 中心光探磁共振实验相比, 由于金刚石对顶砧自身的厚度和高折射率, 透过对顶砧进行 NV 中心的光学激发和探测效率显著降低. 为了缩短信号采集时间和提升信噪比, 高压下的金刚石 NV 中心量子调控实验均使用了集群 NV 中心. 微波调控方面, 可以通过对顶砧砧面上布置微波天线来施加, 一般使用铂或金等金属作为微波天线. 考虑到金属垫片一般为金属导电材质, 需要做好微波天线和垫片之间的绝缘.

目前有两种方法可将 NV 中心引入金刚石对顶砧中. 其一是使用透明无色心的金刚石对顶砧, 然后将包含 NV 中心的金刚石 (微米颗粒、纳米颗粒、以及块材金刚石) 布置在传压介质中^[11,34–37]. 该方法不需要提前处理金刚石对顶砧, 工艺相对简单; 由于金刚石颗粒完全包裹在传压介质中, 可实现相对较好的静水压条件, 同时能尽量靠近待测样品, 获得较强信号. 该方法的缺点是 NV 中心的分布和取向难以控制, 不利于实现待测物理量的空间成像. 另外, 在接近 100 GPa 的高压区间, 金刚石颗粒中的 NV 中心荧光大幅降低, ODMR 谱线展宽和零场劈裂明显增加, 详见下文讨论.

引入 NV 中心的另外一种方法是直接在金刚石砧面上进行离子注入和高温退火^[12–14,38–40]. 离子注入可以在金刚石中引入空位及氮原子, 随后的高温退火 (大于 600 °C) 可以让晶格中的空位移动, 与氮原子结合形成稳定的 NV 中心结构^[41]. 通过控制注入离子的能量和剂量, 可获得不同深度和密度的金刚石 NV 中心. 该方法引入的 NV 中心具有取向确定, 分布均匀等优势, 更适于进行砧面上物

理场的空间成像. 需要说明的是, 金刚石对顶砧的切割方式会显著地影响其表面的 NV 中心的光学和自旋性质; 对于较高压强下的实验, 使用 (111) 切割的金刚石对顶砧可以实现较高的 ODMR 对比度及探测灵敏度, 详见下文讨论.

3 高压极端条件对色心自旋和光学性质的调控

为了更好地理解和应用高压极端条件下的金刚石 NV 中心量子传感, 首先需要掌握高压条件对金刚石 NV 中心自身性质的调控规律. 本节将梳理常压至 140 GPa 区间 (目前最高工作压强下) 金刚石 NV 中心光学和自旋状态随压强变化规律, 对比分析高压下影响 NV 中心测磁灵敏度的主要因素. 进一步地, 结合动态核自旋极化技术, 还将展示高压下 ^{14}N 核磁共振实验结果, 讨论电子自旋-核自旋超精细相互作用随压强变化规律.

3.1 高压极端条件对 NV 中心光学性质的影响

2014 年, Doherty 等^[34] 首次报道了高压下金刚石 NV 中心光探磁共振实验结果, 该实验使用的 NV 中心来自 CVD 生长的单晶金刚石, 传压介质为 NaCl 和 Ne. 在 0—40 GPa 范围内, 作者发现 NV 中心的零声子线 (zero-phonon line, ZPL) 随压强的增大而线性增大; 如果按照该斜率外推, 压强达到 60 GPa 时 NV 中心 ZPL 将达到 2.3 eV, 实验所用的 532 nm 将不能激发 NV 中心. 如图 3(a) 所示, ZPL 代表了 NV 中心激发态到基态的直接跃迁频率 (无声子参与的辐射过程), ZPL 的移动反映了压强对 NV 中心能级结构的影响. 随后, Lyapunin 等^[42] 在 80 K 低温测量了常压至 51.7 GPa 范围内的 NV 中心 ZPL, 实验使用了 He 作为传压介质, 结果显示在高压区间 NV 中心 ZPL 随压强的变化趋缓, 而不是完全的线性规律.

近年来, 金刚石 NV 中心的实验研究进入了兆巴区间. 通过将包含集群 NV 中心的微米金刚石装载在 KBr 传压介质中, Dai 等^[11] 发现在接近 140 GPa 的高压下, 部分微米金刚石中 NV 中心仍然可以被 532 nm 激光所激发. 如图 3(c) 所示, 通过采集不同压强下的 NV 中心光致激发光谱, 观测到光谱随压强整体蓝移, 但移动速率在高压区明显减缓.

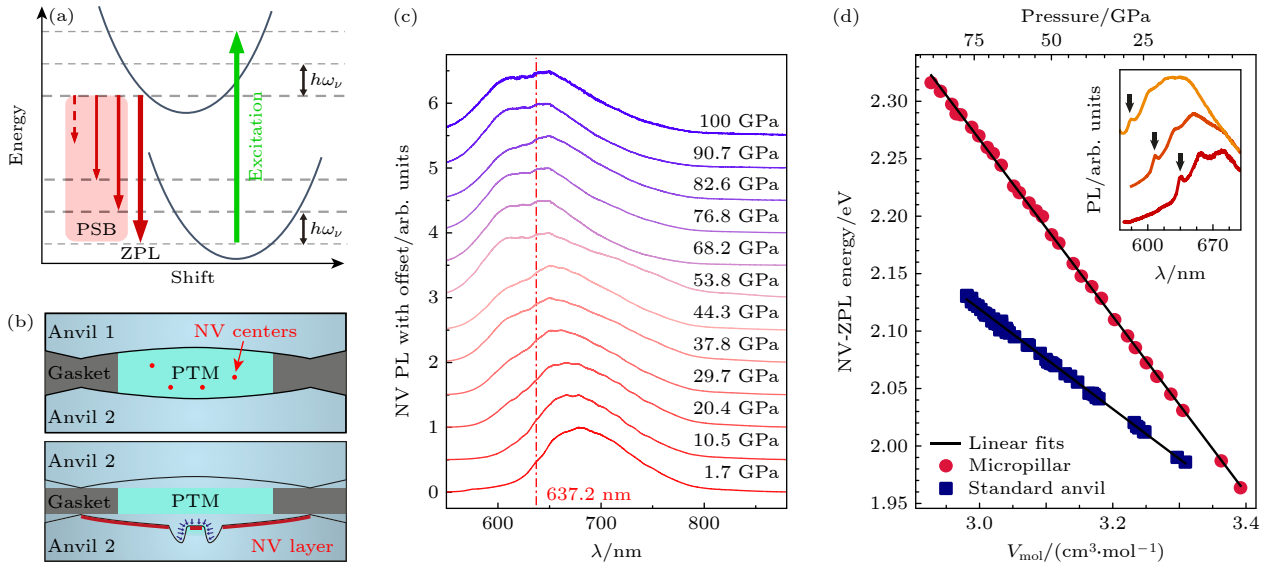


图 3 高压极端条件对金刚石 NV 中心光学性质的影响 (a) 零声线 (ZPL) 和声子边带 (PSB) 的示意图^[11]; (b) 金刚石对顶砧高压腔中引入 NV 中心的两种方法, 上图为在传压介质中放置包含 NV 中心的金刚石颗粒, 下图为在对顶砧砧面上制备 NV 中心^[12]; (c) 不同压强下金刚石 NV 中心的荧光光谱, 激发光源为 532 nm 激光, 该实验使用的 NV 中心来自微米金刚石颗粒^[11]; (d) 金刚石 NV 中心 ZPL 随压强变化规律, 该实验使用了砧面上的 NV 中心, 结果显示静水压条件对于实现高压 ODMR 至关重要^[12]

Fig. 3. The influence of pressure on the optical properties of NV centers: (a) Schematic representation of the zero-phonon line (ZPL) and the phonon sideband (PSB) ^[11]; (b) two methods for placing NV centers in the DAC high-pressure chamber, the top diagram shows placement of diamond particles with NV centers in the pressure-transmitting medium, and the bottom diagram shows fabrication of shallow NV centers on the diamond culet ^[12]; (c) PL spectra of NV centers under different pressures, the experiment is performed with 532 nm laser excitation and NV centers in microdiamond ^[11]; (d) pressure dependence of the ZPL, the experiment is performed with shallow NV centers on the culet, the results emphasize the importance of the hydrostatic environment for ODMR at high pressure ^[12].

在另一个压强突破 100 GPa 的 NV 中心实验中, Hilberer 等^[12]对比了静水压条件对 NV 光学性质的影响, 该实验使用的是对顶砧砧面注入产生的 NV 中。如图 3(b) 所示, 为改善高压下 NV 中心所处位置的静水压条件, 他们利用聚焦离子束在 DAC 砧面上刻蚀了一个 2 μm 深的环形槽。传压介质可以填充到这个槽中, 使得内部的金刚石 NV 中心获得更接近各向同性的压强。图 3(d) 所示为在微结构内部和外部的 NV 中心 ZPL 随压强的变化规律。可见, 处在更好静水压条件的 NV 中心可以工作到更高的压强; 另外, 加压方式也是影响 NV 中心 ZPL 随压强移动速率的重要因素。需要注意的是, 该实验使用的金刚石砧面为 (001) 切割, 而金刚石切割方向也是影响 NV 中心工作压强的重要因素。

3.2 高压极端条件对 NV 中心自旋性质的影响

接下来讨论压强对 NV 中心自旋能级的影响。如图 4(a), (b) 所示, 考虑对顶砧高压环境下的单个金刚石 NV 中心, 压强将带来两方面的影响。一

方面, 各向同性的压力 (理想的静水压条件), 或沿着 NV 中心量子化轴 (金刚石 [111] 方向) 施加的力, 会引起 NV 中心零场劈裂的移动, 实验表现为 ODMR 谱线中心频率的增大。另一方面, 垂直于 NV 中心量子化轴的力, 会引起 NV 中心自旋状态的重组, 形成新的本征态, 实验表现为零场 ODMR 谱线的劈裂。在实际的实验测量中, 通常激光光斑内有多个 NV 中心贡献荧光信号, 而不同 NV 中心所处位置的压强常常存在梯度, 且压强越高梯度越高^[38], 这使得高压下的 ODMR 谱线出现压强梯度引起的额外展宽^[11]。图 4(c) 展示了不同压强下的金刚石 NV 中心零场 ODMR^[14], 随着压强的增大, 谱线中心峰位往高频移动, 谱线的劈裂逐渐增加, 共振谷的线宽也逐渐增大, 注意该实验使用了 (111) 切割砧面上的浅层 NV 中心。

下面重点分析 NV 中心零场劈裂值 D 随压强的变化规律。对于包裹在 KBr 传压介质中的 NV 中心, 如图 4(d) 所示, 不同取向的 NV 中心零场劈裂随压强变化规律几乎一致, 可以用多项式公式来描述: $D = D_0 + A_1P + A_2P^2$, 其中 $D_0 = (2.88 \pm$

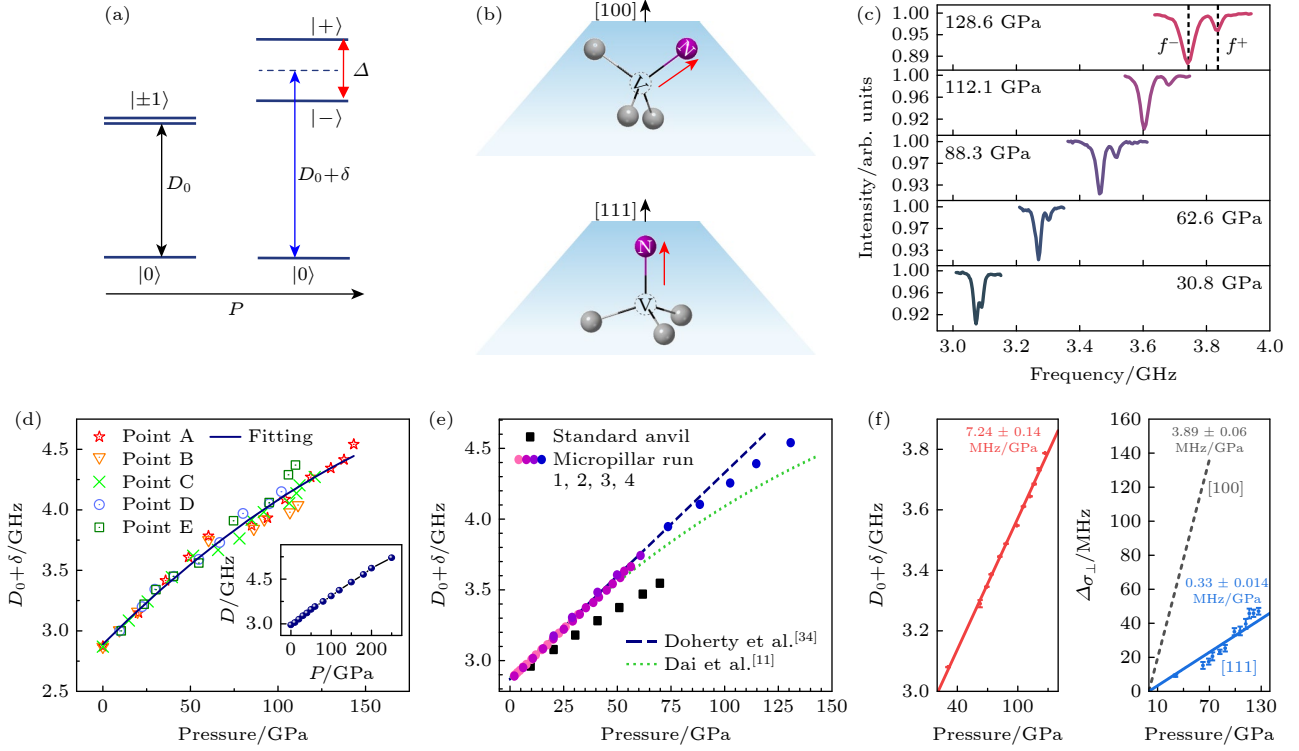


图4 高压极端条件对金刚石 NV 中心自旋性质的影响 (a) 压强对 NV 中心基态能级的影响; (b) 沿 (100) 和 (111) 晶向切割的金刚石对顶砧砧面上 NV 中心的受力示意; (c) 不同压强下的 NV 中心零场 ODMR 谱线, 数据来自 (111) 切割的对顶砧砧面浅层 NV 中心^[14]; (d), (e) 实验测量的 NV 中心零场劈裂值 D 随压强变化规律, 其中 (d) 图来自传压介质中的微米金刚石^[11]; (e) 图来自 (100) 切割的砧面浅层 NV 中心^[12]; (f) 图来自 (111) 切割的砧面浅层 NV 中心^[11,14]

Fig. 4. The influence of pressure on the spin properties of NV centers: (a) Ground states of NV centers with and without external pressure; (b) schematic representation of NV orientation and diamond cut direction; (c) ODMR spectra of NV centers under different pressures, the experiment is performed with shallow NV centers in (111) cut diamond^[14]; (d), (e) pressure dependence of zero-field splitting, D ; data are acquired with (d) NV centers in microdiamond^[11], (e) shallow NV centers in (100) cut diamond^[12], and (f) shallow NV centers in (111) cut diamond^[11,14].

0.03) GHz, $A_1 = (14.8 \pm 1.0)$ MHz/GPa, $A_2 = (-27 \pm 7)$ kHz/GPa²^[11]. 对于对顶砧砧面上的浅层 NV 中心, 其零场劈裂的变化规律显著依赖于金刚石的切割方向: 对于 (111) 切割的金刚石, 实验给出 NV 中心零场劈裂随压强变化的斜率为 (7.24 ± 0.1) MHz/GPa^[14]; 对于 (001) 切割的金刚石, 实验给出 NV 中心零场劈裂随压强变化斜率为 (9.68 ± 0.8) MHz/GPa^[12]. 通过环形微槽填充传压介质来改善 (001) 切割砧面上 NV 中心压强环境后, D 值随压强变化斜率可增至 (13.41 ± 0.14) MHz/GPa, 接近包裹在传压介质中微米金刚石颗粒的实验结果^[12]. 值得一提的是, 金刚石 NV 中心零场劈裂随压强的变化规律提供了一种原位的、高空间分辨的 (微米级) 的压强标定方法.

3.3 高压极端条件对 NV 中心测磁灵敏度的影响

下面主要分析高压条件对金刚石 NV 中心量

子传感探测灵敏度的影响. 以磁场测量为例, 基于 ODMR 谱的磁场测量灵敏度估算公式为^[19,29]

$$\eta \approx \frac{h}{g\mu_B} \frac{\Delta\nu}{C\sqrt{L_0}},$$

其中 $g \approx 2.0$ 为朗德因子, μ_B 为玻尔兹曼因子, h 为普朗克常数, 这三者均为常数; 与实验灵敏度直接相关的是实际探测到的荧光强度 L_0 , ODMR 谱线的线宽 $\Delta\nu$ 和对比度 C . 从量子精密测量灵敏度的角度来看, 高压极端条件赋予 ODMR 谱线的新特征主要是负面的. 首先, 非轴向压强带来的能级劈裂 Δ 会降低 NV 中心在低场区间的测磁灵敏度, 只有在外加磁场较大 (例如 $2g\mu_B B \gg \Delta$) 时, NV 自旋才能基本恢复塞曼效应的响应. 其次, 压强梯度会带来 ODMR 线宽增加 $\Delta\nu$ 和对比度 C 的降低, 而两者都会降低 NV 中心量子传感的灵敏度. 第三, 金刚石压机结构的限制使得高压下荧光信号收集只能使用长工作距离和低数值孔径的物镜, 实际可收集的 NV 中心荧光强度 L_0 相对于常压实验大

幅降低. 另外, 上述效应会随着压强的进一步升高而愈发严重. 除了这些特征, 在一些实验中, 研究人员还观测到 ODMR 信号反转现象^[12,13], 即共振频率不再是一个“谷”, 而是一个“峰”. 可见, 高压下金刚石 NV 中心的基本性质和调控规律还有很多值得深入研究的问题.

总体来看, 在提升金刚石 NV 中心量子传感的工作压强的同时, 尽量减少或消除高压条件所带来的负面影响是金刚石量子传感的重要推进方向. 图 5 汇总了近期高压下金刚石 NV 中心量子传感的实验压强和测磁灵敏度^[14](图中也包括 SiC 色心的高压实验结果). 可见, 通过将金刚石颗粒包裹在传压介质中, 利用相对较好的静水压环境可以实现高达 140 GPa 的 ODMR 测量, 但是压强梯度带来的线宽和荧光发光速率的降低使得对应实验的测磁灵敏度较低, 均在 $10 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ 以上, 且压强越高灵敏度越低. 对于 (001) 切割砧面上的金刚石 NV 中心, 目前实现的最高压强为 130 GPa 左右, 相应的灵敏度约为 $100 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$. 对于 (111) 切割砧面上的金刚石 NV 中心, 已实现的最高工作压强是近 140 GPa, 同时其测磁灵敏度可达到 $\mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ 量级. 该方案可以实现较好灵敏度的原因是高压下与金刚石 (111) 切割方向不匹配的 NV 中心不再发光 (见图 4(b) NV 中心方向与金刚石切割方向示意图), 仅留下与加压方向取向一致的 NV 中心发光, 相应的 ODMR 谱线对比度大幅提升. 总体来看, 不断提升的工作压强和探测灵敏度为金刚石量子传感的应用奠定了坚实基础.

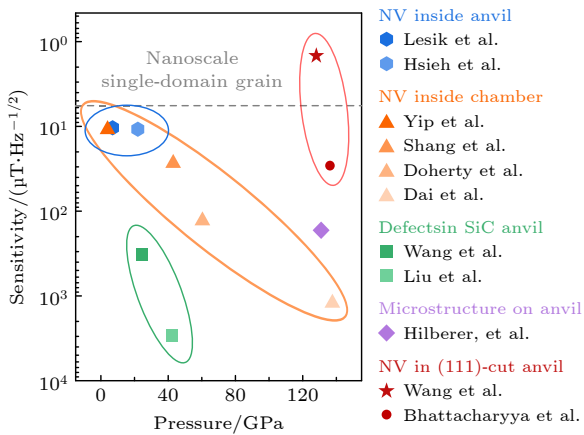


图 5 基于固态色心的量子传感工作压强和测磁灵敏度^[14]

Fig. 5. Working pressure and sensitivity of color center-based quantum sensing^[14].

3.4 高压下的 ^{14}N 核磁共振

相对于电子自旋, 核自旋的旋磁比弱 3 个数量级, 因此相同条件下核自旋具有更长的量子态相干时间; 同时, 对核自旋的操控也更加困难一些. 在金刚石中, ^{13}C 核自旋 (自然丰度占比 1.1%) 和 ^{14}N 核自旋是最常见的核自旋. 借助光探测磁共振技术, 可以实现 NV 中心近邻核自旋的相干操控, 为构筑高压下的量子传感提供了一个新的自由度. 本节讨论高压下 NV 中心 ^{14}N 核自旋的一种动态极化机制, 探索高压对核自旋超精细相互作用的影响^[43].

在金刚石 NV 中心的激发态能级反交叉点 (excited state level anti-crossing, ESLAC), 通过简单的光学脉冲即可实现高效的核自旋动态极化^[44]. 操作之前, 处于热平衡态的 ^{14}N 核自旋几乎没有极化度, 3 个状态上的布居数接近均等分布. 沿着 NV 轴方向施加约 500 G ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$) 的磁场, 可将 NV 中心激发态能级移动到反交叉点附近, 此时 NV 中心激发态 $|m_s = 0\rangle$ 和 $|m_s = -1\rangle$ 能级几乎重合, 使 $|0, -1\rangle \longleftrightarrow |-1, 0\rangle$ 和 $|0, 0\rangle \longleftrightarrow |-1, +1\rangle$ (其中第 1 位代表电子自旋状态, 第 2 位代表核自旋状态, 下同) 的跃迁较容易发生. 如果此时施加激光脉冲, 可将 NV 中心电子自旋和 ^{14}N 核自旋构成的复合系统直接极化到 $|0, +1\rangle$, 如图 6(a) 所示^[43]. 该过程也提供了 ^{14}N 核自旋状态的光学读出方法. 另外, 除了基于 ESLAC 的极化方法, 还有一些其他方法可以实现 NV 中心近邻核自旋的动态极化, 感兴趣的读者可以通过相关文献进一步了解^[45,46].

对 ^{14}N 核自旋的操控需要施加与其频率共振的射频 (radio-frequency, RF) 脉冲. 图 6(b) 所示为电子自旋和核自旋的复合系统的能级结构. 由于 NV 中心电子自旋和 ^{14}N 核自旋的耦合较强, 电子自旋的状态将显著地影响核自旋的共振频率. 从极化获得的 $|0, +1\rangle$ 态出发, 仅需一个射频脉冲即可实现 $|0, +1\rangle \longleftrightarrow |0, 0\rangle$ 的核自旋翻转, 我们将该操作记作 RF_0 , 其频率为 $f_{\text{RF}0} = Q + \gamma_n B$, 其中 Q 为核自旋的四极矩, $\gamma_n = 0.3077 \text{ kHz/G}$ 是 ^{14}N 核的旋磁比. 我们也可以先施加一个微波 π 脉冲, 将复合系统制备到 $|-1, +1\rangle$ 再进行核自旋操控. 此时电子自旋处在 $|m_s = -1\rangle$ 的状态, ^{14}N 核自旋在对应子空间的跃迁频率为 $f_{\text{RF}1} = Q + A_{//} + \gamma_n B$, 其中 $A_{//}$ 代表了电子自旋和核自旋的超精细相互作用. 注意表达式中 Q 和 $A_{//}$ 与 NV 中心所处位置的压强和温度等参数有关^[43].

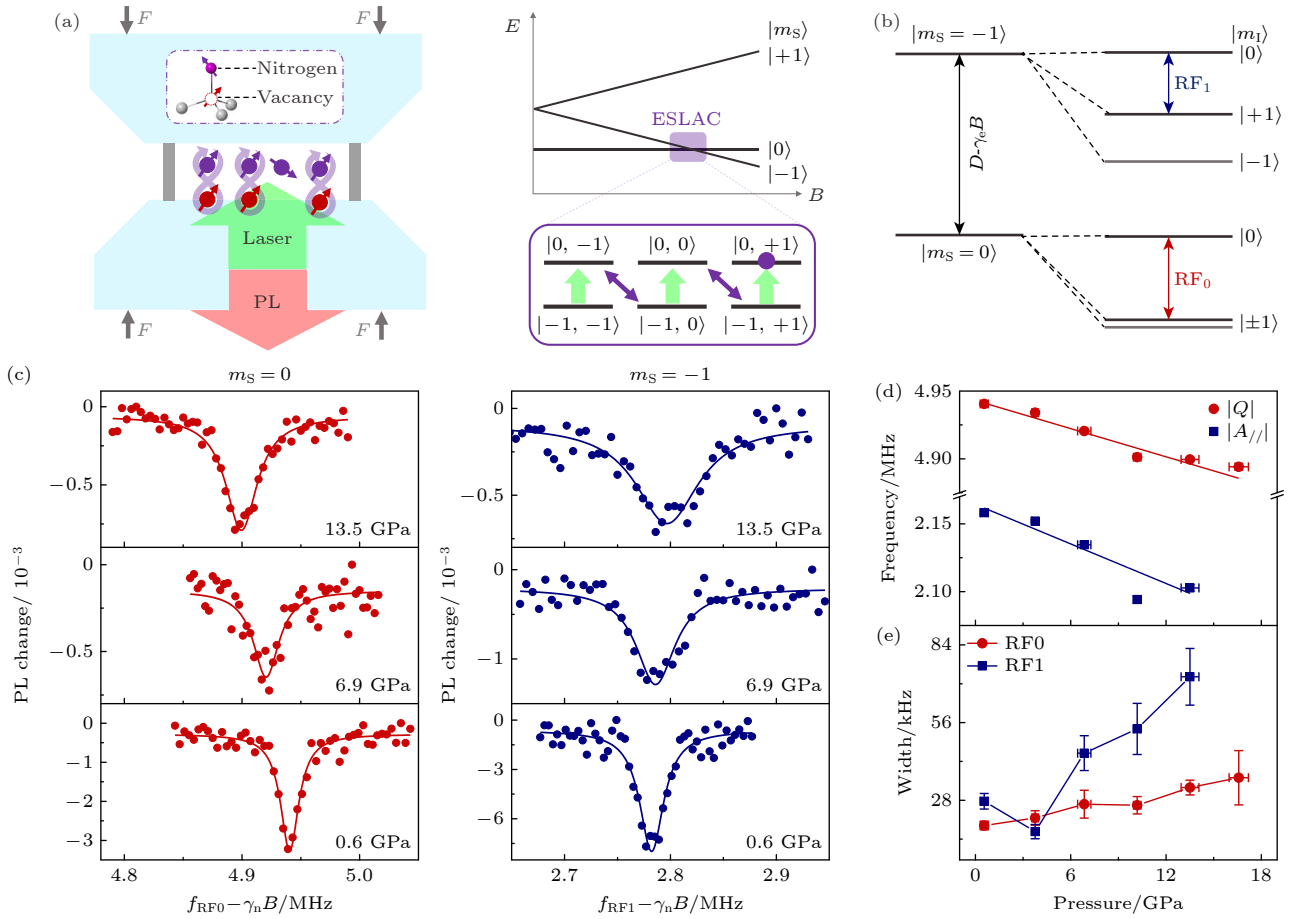


图 6 高压下金刚石中 ^{14}N 核磁共振^[43] (a) 基于金刚石 NV 中心的高压磁共振示意图 (左), 在激发态能级交叉点附近实现 ^{14}N 核自旋的动态极化 (右); (b) 电子自旋-核自旋耦合系统的能级结构, 磁共振探测的频率用箭头标出; (c) 典型的金刚石内 ^{14}N 核磁共振谱线, 左侧数据 NV 中心处于 $|m_s = 0\rangle$ 态, 右侧数据 NV 中心处于 $|m_s = -1\rangle$ 态; (d) ^{14}N 核自旋四极矩项 Q 和超精细耦合参数 $A_{//}$ 随压强变化规律; (e) NMR 谱线宽随压强依赖关系

Fig. 6. NMR of ^{14}N spin ensemble under high pressure^[43]: (a) Schematic representation of high-pressure NMR enabled by NV centers (left), dynamical nuclear spin polarization of ^{14}N nuclear spin at ESLAC (right); (b) energy levels of the coupled electron and nuclear spin system, with the transitions of the NMR measurements labeled; (c) typical NMR spectra of ^{14}N spin ensemble under different pressures, NV electron spins in the $|m_s = 0\rangle$ state (left), NV electron spins in the $|m_s = -1\rangle$ state (right); (d) absolute value of Q (red) and $A_{//}$ (blue) as a function of pressure; (e) pressure dependence of the width of ^{14}N NMR spectra.

图 6(c), (d) 所示为高压下金刚石 NV 中心 ^{14}N 核自旋的核磁共振谱. 实验使用的是 NV 中心来自粒径约 $1\ \mu\text{m}$ 的微米金刚石, 传压介质为 KBr, 外加磁场为 460 G ($1\ \text{G} = 10^{-4}\ \text{T}$), 且沿着选定 NV 中心的量子化轴方向施加. 在较低的压强下, ^{14}N 核自旋的磁共振信号和常压结果类似, 对于 NV 中心在 $|m_s = 0\rangle$ 和 $|m_s = -1\rangle$ 的两个状态, 核自旋的共振频率分别为 4.96 MHz 和 2.16 MHz. 随着压强的增大, 核自旋磁共振谱线出现明显的左移现象, 对应的移动速率为 $dQ/dP = (3.5 \pm 0.4)\ \text{kHz/GPa}$ 和 $dA_{//}/dP = (4.9 \pm 1.1)\ \text{kHz/GPa}$. 核自旋的四极矩项与其所在位置的电场梯度有关, 而超精细相互作用同时受到偶极相互作用和费米接触作用 (Fermi contact interaction) 的影响. 两者的绝对

值都随着压强的增大而减小, 推测是因为加压使得 NV 中心电子波函数一定程度远离了 ^{14}N 原子核. 除了中心频率的移动, ^{14}N 核自旋磁共振信号随压强增加还出现了明显的展宽, 如图 6(e) 所示, 这与电子自旋磁共振谱线的展宽原因相同, 都是集群 NV 中心所处位置的压强梯度引起的^[43].

在获得 ^{14}N 核自旋磁共振频率之后, 可以进一步实现高压下的核自旋量子态的相干操控和探索其自旋相干性质. 基于自由感应衰减 (free induction decay, FID) 序列, 实验测得微米金刚石 ^{14}N 核自旋的退相位时间 $T_{2\text{N}}^* = (70 \pm 10)\ \mu\text{s}$. 该值与实验获得的近 30 kHz NMR 谱线宽度基本吻合, 但与室温下高纯单晶中毫秒级的退相位时间相比明显偏短. 通过测量同样条件下的 NV 中心电子自

旋弛豫时间 $T_{1e} = (354 \pm 31) \mu\text{s}$ 可知, 核自旋的相干性质受限于电子自旋的 T_{1e} . 通过使用自旋环境更加纯净的金刚石单晶, 有望大幅提升核自旋的相干时间.

总体来看, 高压条件增大了核自旋操控的技术难度, 改变了磁共振频率, 但工作原理和操控方法与常压条件并无不同. 沿着该方向, 后续亟需探索的问题是如何利用 NV 中心进行金刚石体外核自旋的极化和探测, 使得高压下的核磁共振适用于更普适的样品, 满足更多的测试需求 [9].

3.5 碳化硅和六方氮化硼中色心的高压调控

前文讨论集中在金刚石 NV 中心, 但所涉及的高压下色心自旋量子调控的物理原理和实验技术对于其他固态色心也有参考意义. 不同的材料体系和色心结构在实际应用中具备其特定的优势 [47], 它们与高压技术的结合带来了更多的机会.

碳化硅具备类似金刚石的物理性质, 也可以用

于制备高压对顶砧, 但 SiC 在晶体尺寸、微加工难度、使用成本等方面优于金刚石. 2023 年, Wang 等 [48] 实现了 4H-SiC 中硅空位 (V_{Si} , 见图 7(a)) 色心的高压调控. 该实验直接使用了 SiC 对顶砧砧面上的浅层色心. 在 0—25 GPa 的压强范围内, 加压引起的 V_{Si} 零场劈裂移动速率 dD/dP 为 $(0.31 \pm 0.1) \text{ MHz/GPa}$, 该值仅为金刚石 NV 中心相应结果的 1/50; 同期他们还研究了高压对 SiC 双空位 (divacancy) 色心 PL5 和 PL6 的调控规律 [49], 对应的 dD/dP 分别为 $(25.1 \pm 0.2) \text{ MHz/GPa}$ 和 $(11.8 \pm 0.3) \text{ MHz/GPa}$. 如图 7 所示, 这些实验都发现随着压强的增大, SiC 中色心 ODMR 信号出现明显的线宽增大和对比度降低等现象, 这与金刚石 NV 中心高压下的实验现象类似.

另一类备受关注的体系是六方氮化硼 (hBN) 中的色心. 由于 hBN 的二维层状结构特点, 易于转移, 可与二维材料、薄膜材料以及各种样品表面方便地结合. hBN 中研究较多的色心结构是带负电

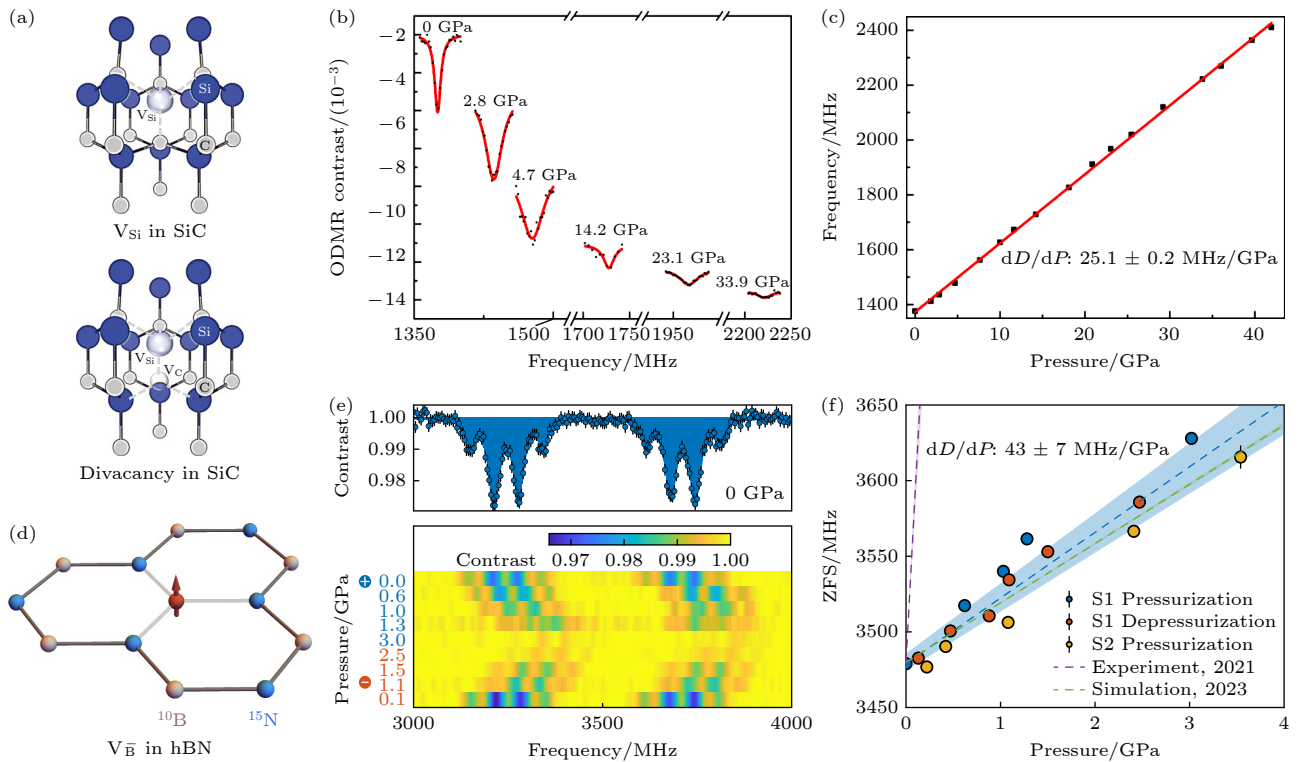


图 7 基于 SiC 和 hBN 中色心的高压量子传感 (a) 4H-SiC 中的 Si 空位 (V_{Si}) 色心 (左) 和双空位色心 (右) 物理结构 [47]; (b), (c) 双空位色心 PL5@SiC 的 ODMR 谱线和对应零场劈裂值随压强变化规律 [49]; (d) hBN 中带负电的 B 空位 V_{B}^- 物理结构; (e), (f) V_{B}^- @hBN 在不同压强下 ODMR 谱线和对应零场劈裂值随压强变化规律 [50]

Fig. 7. High-pressure quantum sensing with color centers in SiC and hBN: (a) The physical structure of Si vacancy and divacancy in 4H-SiC [47]; (b), (c) typical ODMR spectra of the PL5@SiC divacancy center and the pressure dependence of its zero-field splitting [49]; (d) the physical structure of B vacancy in hBN, V_{B}^- ; (e), (f) typical ODMR spectra of V_{B}^- @hBN and the pressure dependence of its zero-field splitting [50].

的硼空位 (V_B^-), 具有类似于金刚石 NV 中心的能级结构. 近期, He 等^[50]报道了高压下的 hBN- V_B^- 色心高压调控结果. 如图 7(e), (f) 所示, 该色心零场劈裂随压强移动速率为 (43 ± 0.3) MHz/GPa, 接近金刚石 NV 中心的 3 倍, 有望用于实现灵敏的原位压强测量.

4 高压下金刚石 NV 中心量子传感应用进展

本节通过一些具体的应用案例介绍高压极端条件下金刚石量子传感实验研究进展. 由于具备微米级的空间分布率和极高的探测灵敏度, 特别是和金刚石对顶砧高压技术的完美兼容特点, 使得基于 NV 中心的量子传感在高压物性测量方面获得了越来越多的关注, 近期在高压下微区磁测量和磁成像, 超导迈斯纳效应测量等方面取得了系列突破.

4.1 高压下的磁测量和磁成像

作为一个自旋缺陷, 金刚石 NV 中心是天然的磁传感器, 高压下的磁测量也是其受到最多关注的应用方向. 在原理验证阶段, 国际上多个研究组进行了压强调控的磁相变过程研究. 基于微米金刚石中的 NV 中心, Shang 等^[35]测量了铈铁硼 ($Nd_2Fe_{14}B$) 磁性颗粒的压强诱导磁相变过程. 常压下铈铁硼处于铁磁态, 随着压强的增大, 其磁性在 6 GPa 附近开始降低, 并在 10 GPa 以上完全进入顺磁状态. 基于 DAC 砧面上的浅层 NV 中心和宽场成像技术, Lesik 等^[39]测量了直径约 5 μm 的单质铁颗粒的近邻磁场分布, 实验获得了 0—30 GPa 范围内其磁性随压强的变化规律, 观测到压强带来的单质铁的 $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ 相变过程. Hsieh 等^[38]也用砧面浅层 NV 中心, 结合共聚焦显微成像技术, 研究了单质铁颗粒的压强调控相变过程, 实验给出相变临界压强为 13.6 GPa; 在同一个工作中, 他们还表征了单质钆 (Gd) 的 P - T 相图, 展示了金刚石 NV 中心量子传感在磁噪音谱表征方面的独特优势. Shelton 等^[37]采用集群纳米金刚石中 NV 中心为传感器, 实验测量了 11.4 μm 的单质铁颗粒随压强的磁相变过程. Zhong 等^[51]测量了 DAC 内电流引起的磁场分布.

近期, 金刚石 NV 中心高压磁测量进入了兆巴压强区间, 进一步拓展了该技术的应用范围. 基于

(111) 切割金刚石对顶砧面上的浅层 NV 中心, Wang 等^[14]在近 130 GPa 的压强下实现了约 $1 \mu T/\sqrt{Hz}$ 的测磁灵敏度, 并基于该技术研究了磁铁矿颗粒 (主要成分为 Fe_3O_4) 在兆巴高压下的磁性. 作为地壳中分布广泛且磁性稳定的矿物, 磁铁矿的磁性表征对古地磁学和地球磁场演化等问题具有重要意义, 而高压极端条件如何调控其磁性是一个关键环节. 该实验在室温进行, 粒径约 5 μm 的 Fe_3O_4 颗粒被装载在金刚石对顶砧中, 实验使用的传压介质为 KBr. 通过砧面上不同位置 NV 中心的逐点 ODMR 测量, 可在高压下直接获得样品内部磁畴分布情况, 如图 8(f)—(j) 所示.

进一步地, 通过不同压强下的磁性测量, 实验观测到了随着压强的增大, 磁铁矿从亚铁磁性 (α - Fe_3O_4) 到弱铁磁性 (β - Fe_3O_4), 最终到顺磁性 (γ - Fe_3O_4) 的磁性转变过程, 两次相变先后发生在近 30 GPa 和 70 GPa. 通过样品外侧的近邻 NV 中心, 可以测量样品的整体磁性, 图 8(c) 所示为磁铁矿宏观磁性随压强演化规律. 对于样品正下方的 NV 中心, 由于受到样品产生的磁场梯度影响, 其 ODMR 谱线在低压区 (α - Fe_3O_4) 几乎没有对比度; 随着样品进入磁性较弱的 β - Fe_3O_4 相, 样品正下方的 NV 中心才给出一定对比度的 ODMR 谱, 同时谱线展现出较大的展宽. 随着压强的进一步增大, ODMR 谱线展宽逐渐被抑制, 反映出样品磁性和局部磁场梯度的逐渐消失, 如图 8(d) 所示. 在更高的压强下 (> 70 GPa), ODMR 谱的劈裂和线宽都显示出样品不再具备宏观磁性. 这些结果澄清了关于 β - Fe_3O_4 低压强区间 (< 40 GPa) 磁性状态的争议, 同时排除了室温下从 65 GPa—120 GPa 压力范围内磁性恢复的可能性.

4.2 高压下氢化物超导迈斯纳效应测量

高压极端条件在超导物性和超导机理研究中被广泛地使用. 压强可以改变晶体结构, 影响电子结构, 增强电子-声子耦合或电子关联效应, 从而提升超导临界温度 T_C . 其中一个备受关注的体系是高压下的富氢化合物: 2015 年, Drozdov 等^[2]发现 H_3S 在近 150 GPa 的高压下其超导转变温度可达 203 K, 2019 年又报道了 LaH_{10} 样品在 170 GPa 高压下 T_C 高达 250 K, 已经接近室温^[3,4]. 随后, 高压下的 YH_9 , CeH_6 等更多氢化物超导体被陆续发现^[52,53].

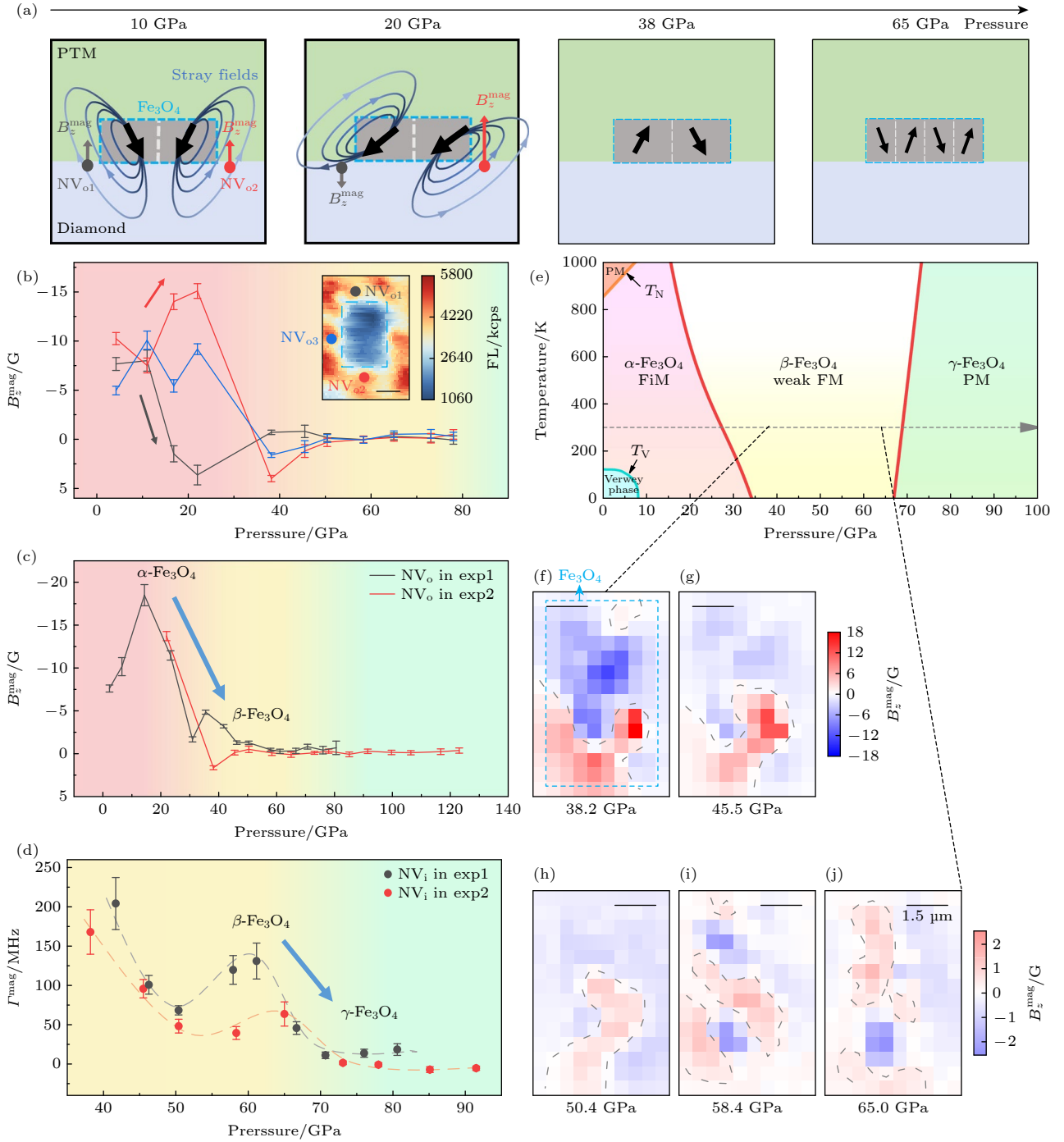


图 8 兆巴高压下的 Fe_3O_4 颗粒磁成像和磁相变过程测量^[14] (a) 磁畴和近邻磁场随压强的演化示意图; (b), (c) 对顶砧选定位置 (见图中标记) 处的磁场 B_z^{mag} 随压强变化规律; (d) ODMR 线宽 Γ^{mag} 随压强变化规律; (e) Fe_3O_4 的相图, FM 代表铁磁, FiM 代表亚铁磁, PM 代表顺磁; (f)–(j) 在压强为 38.2、45.5、50.4、58.4 和 65.0 GPa 下的局部磁成像, 外加磁场约为 240 G 下对 exp2 中 Fe_3O_4 表面的磁场成像; 蓝色点划线标记了样品边界, 灰色点划线标记了磁畴边界

Fig. 8. Magnetism evolution of magnetite to megabar pressures^[14]: (a) Schematic diagram of the evolution of magnetic domains and their stray magnetic fields in magnetite with pressure; (b), (c) pressure dependence of the magnetite magnetic field B_z^{mag} at the selected positions; (d) pressure dependence of the linewidth broadening Γ^{mag} ; (e) the phase diagram of Fe_3O_4 , FM stands for ferromagnetic, FiM stands for ferrimagnetic, and PM stands for paramagnetic; (f)–(j) magnetic field imaging of the surface of Fe_3O_4 in exp2 with an external magnetic field of ~ 240 G at pressures of 38.2, 45.5, 50.4, 58.4 and 65.0 GPa, respectively. The dashed blue line in (e) marks the Fe_3O_4 sample and dashed gray lines mark the magnetic domain wall.

为了验证超导现象, 需要零电阻和完全抗磁性 (迈斯纳效应) 两个独立的实验证据. 上文提到

的高压下的超导体, 都有较明确的零电阻实验现象, 而超导迈斯纳效应的实验证据却相对缺乏.

以实现近室温超导的 LaH_{10} 体系为例^[3], 在 *Nature* 期刊同期刊发的评述文章^[54] 写到“最后一个判据, 迈斯纳效应的观测, 目前尚未实现, 因为样品太小” (原文为: The final criterion — observation of the Meissner effect — is currently unattainable because the samples are too small). 在兆巴高压下, 典型的样品尺寸仅有数 $10\ \mu\text{m}$, 常用的交流磁化率方法由于探测灵敏度较低, 难以在超高压下获得可靠的实验信号. 基于 SQUID 的测量方法具有极高的测磁灵敏度, 但只能对压机整体进行测量, 导致金刚石对顶砧组件贡献的信号远大于高压腔内微小样品的信号. 这些技术挑战使得高压富氢体系的超导抗磁结果备受争议.

基于金刚石 NV 中心的量子传感为高压下氢化物超导抗磁研究提供了重要的解决方案. 在原理验证阶段, 该技术被用于观测高压下 MgB_2 (7 GPa) 和 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.59}\text{P}_{0.41})_2$ (0—3 GPa) 样品的超导抗磁现象测量^[36,39]. 最近, Bhattacharyya 等^[13] 报道了 CeH_9 超导迈斯纳效应的直接观测结果. 实验使用了 (111) 切割金刚石砧面上的浅层 NV 中心作为高压极端条件下的原位传感器, NV 中心的深度

为 50 nm. CeH_9 样品由氨硼烷 (ammonia borane, NH_3BH_3) 和铈单质 (Ce, 纯度 99.8%) 在高压下激光加热合成, 对应的反应过程为 $\text{Ce} + \text{NH}_3\text{BH}_3 \rightarrow \text{CeH}_x + \text{cBN}$. 图 9(b) 所示为其中一个样品的荧光扫描图, 白色虚线标记了高压腔内样品边界. 为表征样品的超导抗磁行为, 作者首先使用了零场冷-场热的测试序列, 如图 9(a) 所示. 在零场下将样品冷却到 T_C (约 90 K) 以下, 然后加上偏置磁场, 对空间上不同位置的 NV 中心进行 ODMR 测量以获得样品近邻区域的磁场分布. 图 9(c) 的 ODMR 谱线来自图 9(b) 中的蓝色标记点, 在 T_C 以下温度, 该位置的磁场明显小于外加偏置场的大小; 随着温度的升高, NV 中心感受到局部磁场逐渐增至和外加偏置场一样, 这说明测试位置的样品展现出了明显的抗磁行为. 同时, 通过对该样品进行电阻测量, 发现样品抗磁行为出现温度 (71 K) 低于电阻转变为零温度, 见图 9(d) 对比.

为定量表征样品的抗磁行为, 可以定义参数 $s = \Delta B_z / \Delta H_z$, 即 NV 中心感受到的局部磁场和外加磁场的比值, $s < 1$ 说明存在抗磁现象. 实验测得的最小 s 值为 0.52, 显示出极强的抗磁性质.

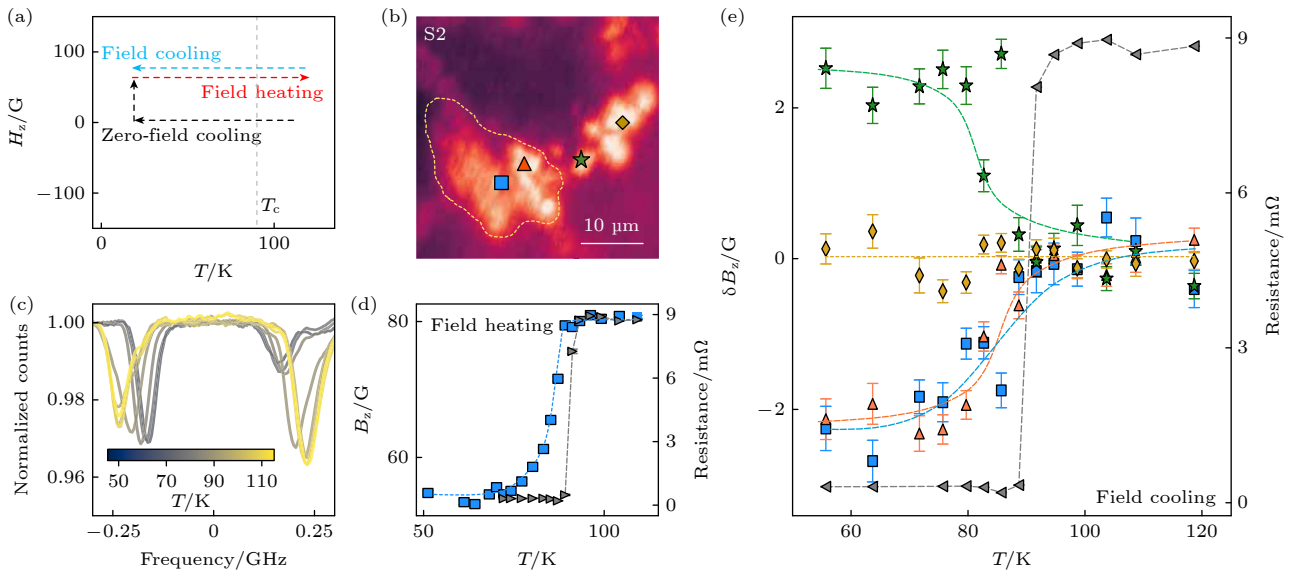


图 9 高压下 CeH_9 超导迈斯纳效应的实验测量^[13] (a) 测量抗磁现象的实验序列; (b) 样品及近邻区域的共聚焦荧光图; (c) 样品上蓝色标记位置在不同温度下的 ODMR 谱线, 该数据对应外加磁场为 $H_z = 79\ \text{G}$, 且在零场降温后采集, 随着温度升高和靠近 T_C , ODMR 劈裂逐渐增加; (d) 局部磁场 (左侧 Y 轴) 和四电极法测量电阻 (右侧 Y 轴) 随温度变化, 零场降温后加场升温测试; (e) 在 $H_z = 79\ \text{G}$ 磁场下, 降温过程中局部磁场和电阻随温度变温规律, 电阻在 $T_C \approx 91\ \text{K}$ 时出现明显转变

Fig. 9. Imaging the Meissner effect in CeH_9 under high pressure^[13]: (a) The experimental sequence for probing local diamagnetism; (b) confocal fluorescence image of the sample, ODMR spectroscopy is performed at the labeled points; (c) NV ODMR spectra collected at the blue spatial point in (b) on field heating at $H_z = 79\ \text{G}$ (following zero-field cooling), the ODMR splitting increases as T is increased across T_C ; (d) the local field, B_z (left y-axis) and the four-point resistance (right y-axis) as a function of temperature; (e) simultaneous measurements of four-point resistance (right y-axis) and the change in the local field, ΔB_z (left y-axis) on field cooling with $H_z = 79\ \text{G}$, the measured resistance identifies a clear transition at $T_C \approx 91\ \text{K}$.

进一步, 研究人员还进行了场冷过程的局部磁场测量, 见图 9(e), 在样品内部观测到了相对弱一些的抗磁行为, 同时在样品边界上观测到局部磁场增加的现象, 这与场冷过程中超导样品将磁感线排除其体外的图像一致. 在场冷后去掉外磁场, 样品上部分位置表现出额外的剩余磁场, 推测是样品中存在磁通钉扎行为, 作者通过改变外场大小和进一步的变温过程证实了该图像^[13].

4.3 高压下镍氧化物超导迈斯纳效应测量

最近另一个备受关注的超导体系统是 Ruddlesden-Popper (R-P) 系列的 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$) 镍氧化物. 2023 年, Sun 等^[55] 报道 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶在 14 GPa 高压下出现 T_C 约 80 K 的高温超导电性, 引起了国内外研究人员的广泛关

注. 尽管该系列样品的超导状态不需要极端高压条件, 但相关样品存在化学组分不均匀、内顶角氧空位以及单层和三层 R-P 相共存等特点, 这使得该体系超导迈斯纳效应的实验测量较为挑战^[56]. 例如, 基于交流磁化率测量方式, Zhou 等^[57] 发现 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品中超导体积占比不足 1%.

近期, 通过采用离子半径较小的 Pr 部分替代 La 来抑制 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中其他 R-P 相交织共生问题, Wang 等^[56] 成功制备了纯度较高的 $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 多晶样品, 在近 20 GPa 的压强下观测到 T_C 约 60 K 超导现象. 随后, Wen 等^[40] 基于 NV 中心对该样品进行了高压下超导迈斯纳效应的直接测量. 实验使用了 (111) 切割金刚石对顶砧内的浅层 NV 中心, 两次实验分别使用了硅油和 KBr 为传压介质. 图 10(a) 展示了使用硅油作为传压介质时对顶

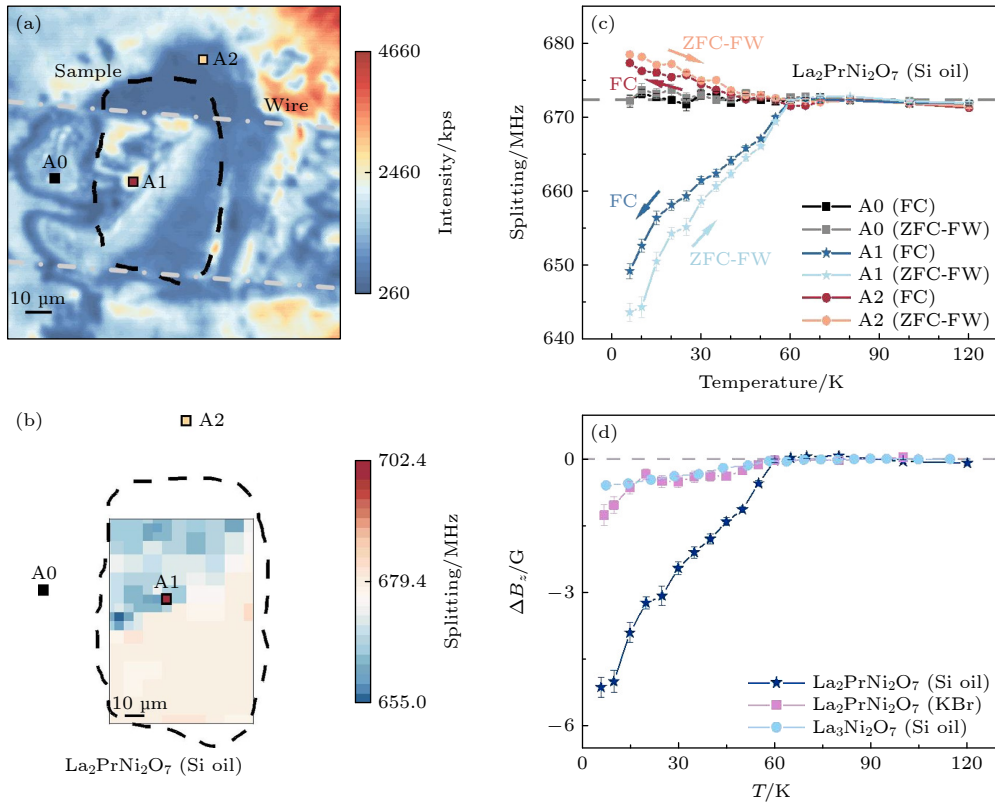


图 10 高压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 和 $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 超导迈斯纳效应的原位测量^[40] (a) $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 样品的共聚焦荧光扫描图, 传压介质为硅油; (b) 零场冷却到 7 K 后外加 120 G 磁场时的磁成像, 其中蓝色区域磁场小于外加磁场, 是典型的抗磁区域; (c) 典型位置的 NV 中心测得磁场随温度变温规律. 其中 A_0 远离样品, 为测量参考点; A_1 在样品上, 低温区呈现出明显的抗磁现象; A_2 区在样品边缘, 低温下观测到了局部磁场增强, 在零场冷却加场升温 (ZFC-FW) 和场冷 (FC) 实验中观测到了相似现象, 外加磁场大小为 120 G; (d) 不同样品和传压介质产生的超导抗磁信号对比, 外加磁场均为 120 G

Fig. 10. Probing the Meissner effect in pressurized bilayer nickelate $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ ^[40]: (a) Fluorescence image of sample A ($\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ in silicon oil); (b) magnetic field imaging under an external magnetic field of $H_z = 120$ G after zero-field cooling of the sample to 7 K, the blue area shows clear diamagnetism; (c) ODMR splitting of three selected points under ZFC-FW and FC measurements, point A_0 is far away from the sample and serves as a reference, point A_1 is on the sample and local demagnetization is observed at low temperature, point A_2 is located at the sample edge and a local enhancement of magnetic field is observed, similar phenomena are observed in the ZFC-FW and FC measurements, (d) comparison of the diamagnetism effect of the three samples during the ZFW-FW measurement, the external magnetic field is about 120 G.

砧内 $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 样品的共聚焦荧光扫描图, 其中黑色虚线描出了样品边界位置. 在对样品进行零场降温后, 通过施加 120 G 的偏置磁场并对样品区域进行逐点 ODMR 测量, 发现样品上较大区域 (图 10(b) 的蓝色区域) 存在明显的抗磁行为, 即这些位置的 NV 中心感受到的局部磁场均小于外加偏置场. 接下来, 通过监测样品上典型位置的磁场随温度变温规律, 进一步确定了超导抗磁现象. 如图 10(c) 所示, A_1 点位于样品上, 低温下出现典型的抗磁信号; A_2 点在样品边界, 在低温下表现出局部磁场增强; A_0 点在样品外, 低温下其局部磁场和外加偏置场一致. 随着温度的升高, 上述位置感受到的抗磁 (或局部磁场增大) 均逐渐减小, 到 60 K 时所有位置都感受到一样的磁场. 另外, 在相同磁场下进行场冷实验, 这几个位置也观测到相应的局部磁场变化, 但抗磁幅度略有减弱.

研究团队对比了 KBr 和硅油两种传压介质对 $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 样品抗磁信号的影响. 硅油在样品装载时及低压区为液态, 能提供更好的静水压环境. 作为固体传压介质, KBr 提供的静水压条件相对差一些. 传压介质引起的压强条件区别也体现在了 $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 样品的抗磁信号上. 一方面, KBr 作为传压介质样品中出现抗磁的相对面积更小 (有抗磁信号面积和所有测试面积之比). 另一方面, 在相同的偏置磁场 (120 G) 下, 比较两个样品中实验测得的最强抗磁信号, 硅油中的样品抗磁幅度是 KBr 中样品信号幅度 2 倍以上, 见图 10(d) 所示. 这些结果显示了静水压条件有利于实现镍氧化物超导抗磁现象.

实验还研究了硅油中的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品的抗磁行为. 与前面的实验流程一致, 在近 20 GPa 的压强下, 通过对样品上不同位置进行零场冷-加场测试, 发现一些局部磁场减弱的信号. 结合场冷和场热数据, 实验进一步确定了信号来自样品超导抗磁行为. 值得说明的是, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品的抗磁信号较弱, 在 120 G 的偏置磁场下, 其抗磁信号带来的 NV 中心 ODMR 谱线变化, 与空间上不同位置压强梯度带来的 ODMR 变化相当. 为消除压强不均一对抗磁信号的影响, 实验还测量了零外磁场下的 NV 中心压强分布, 结合压强和磁场与 NV 中心的不同耦合关系, 将两者进行有效解耦, 给出了明确的超导抗磁信号^[40].

5 结论和展望

本文汇总了高压极端条件下, 特别是兆巴高压下金刚石 NV 中心光学和自旋性质, 讨论了高压下影响金刚石量子传感灵敏度的几个核心因素. 通过高压下磁铁矿的磁性测量, 氢化物 CeH_9 、镍氧化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 超导迈斯纳效应测量这几个具体案例, 介绍了金刚石 NV 中心高压磁共振和量子传感的近期研究进展. 总体来看, 金刚石 NV 中心已可用于常压到 140 GPa 高压下的原位磁性表征, 空间分辨率接近 1 μm , 高压下测磁灵敏度可达 1 $\mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$, 这为高压极端条件下的原位磁测量, 特别是兆巴高压下超导迈斯纳效应测量提供了重要工具. 当然, 为实现近室温超导体如 H_2S , LaH_{10} 的原位表征, 尚需进一步提升金刚石 NV 中心的工作压强. 一方面, 可以采用基于 (111) 切割的金刚石对顶砧等方式, 让压强尽量保持与 NV 中心一样的对称性, 有望进一步提升其工作压强; 另一方面, 通过液态或气态传压介质来提供更好的静水压, 对于极端高压下的信号提取也是至关重要的.

对于凝聚态物理、地球科学、材料科学等领域的前沿研究, 高压极端条件与极低温或高温, 以及强磁场等极端条件的联合将带来更丰富的调控手段. 金刚石 NV 中心 ODMR 的最高工作温度已接近 1400 K^[16], 最高工作磁场接近 8 T^[17] (均为单一指标). 同时, 除了作为磁传感器, 金刚石 NV 中心对所处位置的压强、温度、电场等物理量都有可靠的响应, 可作为高压下多物理量联合测量传感器^[20]. 可见, 金刚石 NV 中心磁共振和量子传感技术的快速发展为综合极端条件下物性测量提供了新的机遇^[22].

最后, 值得一提的是, 本文主要以金刚石 NV 中心为讨论对象, 同时提及了高压极端条件对 SiC 和 hBN 中多种色心自旋的量子调控进展. 可见, 随着高压科学和色心量子传感的进一步发展和深度融合, 更加丰富和有趣的结果将会不断呈现, 让我们拭目以待.

参考文献

- [1] Wang H, Tse J S, Tanaka K, Iitaka T, Ma Y M 2012 *PNAS* **109** 6463
- [2] Drozdov A P, Erements M I, Troyan I A, Ksenofontov V, Shylin S I 2015 *Nature* **525** 73

- [3] Drozdov A P, Kong P P, Minkov V S, Besedin S P, Kuzovnikov M A, Mozaffari S, Balicas L, Balakirev F F, Graf D E, Prakapenka V B, Greenberg E, Knyazev D A, Tkacz M, Eremets M I 2019 *Nature* **569** 528
- [4] Somayazulu M, Ahart M, Mishra A K, Geballe Z M, Baldini M, Meng Y, Struzhkin V V, Hemley R J 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 027001
- [5] Zhang L J, Wang Y C, Lv J, Ma Y M 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17005
- [6] Ekimov E A, Sidorov V A, Bauer E D, Mel'nik N N, Curro N J, Thompson J D, Stishov S M 2004 *Nature* **428** 542
- [7] Hirose K, Fei Y, Ma Y, Mao H K 1999 *Nature* **397** 53
- [8] Hu Q Y, Kim D Y, Yang W G, Yang L X, Meng Y, Zhang L, Mao H K 2016 *Nature* **534** 241
- [9] Meier T 2018 *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **93** 1
- [10] Meier T, Trybel F, Khandarkhaeva S, Steinle-Neumann G, Chariton S, Fedotenko T, Petitgirard S, Hanfland M, Glazyrin K, Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L 2019 *Phys. Rev. X* **9** 031008
- [11] Dai J H, Shang Y X, Yu Y H, Xu Y, Yu H, Hong F, Yu X H, Pan X Y, Liu G Q 2022 *Chin. Phys. Lett.* **39** 117601
- [12] Hilberer A, Toraille L, Dailledouze C, Adam M P, Hanlon L, Weck G, Schmidt M, Loubeyre P, Roch J F 2023 *Phys. Rev. B* **107** L220102
- [13] Bhattacharyya P, Chen W, Huang X, Chatterjee S, Huang B, Kobrin B, Lyu Y, Smart T J, Block M, Wang E, Wang Z, Wu W, Hsieh S, Ma H, Mandyam S, Chen B, Davis E, Geballe Z M, Zu C, Struzhkin V, Jeanloz R, Moore J E, Cui T, Galli G, Halperin B I, Laumann C R, Yao N Y 2024 *Nature* **627** 73
- [14] Wang M Q, Wang Y, Liu Z X, Xu G Y, Yang B, Yu P, Sun H Y, Ye X Y, Zhou J W, Goncharov A F, Wang Y, Du J F 2024 *Nat. Commun.* **15** 8843
- [15] Liu G Q, Feng X, Wang N, Li Q, Liu R B 2019 *Nat. Commun.* **10** 1344
- [16] Fan J W, Guo S W, Lin C, Wang N, Liu G Q, Li Q, Liu R B 2024 *Nano Lett.* **24** 14806
- [17] Fortman B, Mugica-Sanchez L, Tischler N, Selco C, Hang Y X, Holzer K, Takahashi C 2021 *J Appl. Phys.* **130** 083901
- [18] Liu G Q 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 066101 (in Chinese) [刘刚钦 2022 物理学报 **71** 066101]
- [19] Rondin L, Tetienne J P, Hingant T, Roch J F, Maletinsky P, Jacques V 2014 *Rep. Prog. Phys.* **77** 056503
- [20] Schirhagl R, Chang K, Loretz M, Degen C L 2014 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65** 83
- [21] Degen C L, Reinhard F, Cappellaro P 2017 *Rev. Mod. Phys.* **89** 035002
- [22] Casola F, Van Der Sar T, Yacoby A 2018 *Nat. Rev. Mater.* **3** 17088
- [23] Liu G Q, Liu R B, Li Q 2022 *Acc. Chem. Res.* **56** 95
- [24] Liu G Q, Xing J, Pan X Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 120302 (in Chinese) [刘刚钦, 邢健, 潘新宇 2019 物理学报 **68** 120302]
- [25] Dong Y, Du B, Zhang S C, Chen X D, Sun F W 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 160301 (in Chinese) [董杨, 杜博, 张少春, 陈向东, 孙方稳 2018 物理学报 **67** 160301]
- [26] Peng S J, Liu Y, Ma W C, Shi F Z, Du J F 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 167601 (in Chinese) [彭世杰, 刘颖, 马文超, 石发展, 杜江峰 2018 物理学报 **67** 167601]
- [27] Aslam N, Zhou H Y, Urbach E K, Turner M J, Walsworth R L, Lukin M D, Park H 2023 *Nat. Rev. Phys.* **5** 157
- [28] Wu Y, Weil T 2022 *Adv. Sci.* **9** 2200059
- [29] Barry J F, Schloss J M, Bauch E, Turner M J, Hart C A, Pham L A, Walsworth R L 2020 *Rev. Mod. Phys.* **92** 015004
- [30] Lawson A W, Tang T Y 1950 *Rev. Sci. Instrum.* **21** 815
- [31] Jayaraman A 1983 *Rev. Mod. Phys.* **55** 65
- [32] Gruber A, Dräbenstedt A, Tietz C, Fleury L, Wrachtrup J, von Borczyskowski C 1997 *Science* **276** 1202
- [33] Doherty M W, Manson N B, Delaney P, Jelezko F, Wrachtrup J, Hollenberg L C L 2013 *Phys. Rep.* **528** 1
- [34] Doherty M W, Struzhkin V V, Simpson D A, McGuinness L P, Meng Y F, Stacey A, Karle T J, Hemley R J, Manson N B, Hollenberg L C L, Prawer S 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 047601
- [35] Shang Y X, Hong F, Dai H J, Yu H, Lu Y N, Liu E K, Yu X H, Liu G Q, Pan X Y 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 086201
- [36] Yip K Y, Ho K O, Yu K Y, Chen Y, Zhang W, Kasahara S, Mizukami Y, Shibauchi T, Matsuda Y, Goh S K, Yang S 2019 *Science* **366** 1355
- [37] Shelton D P, Cabriaes W, Salamat A 2024 *Rev. Sci. Instrum.* **95** 083901
- [38] Hsieh S, Bhattacharyya P, Zu C, Mittiga T, Smart T J, Machado F, Kobrin B, Höhn T O, Rui N Z, Kamrani M, Chatterjee S, Choi S, Zaletel M, Struzhkin V V, Moore J E, Levitas V I, Jeanloz R, Yao N Y 2019 *Science* **366** 1349
- [39] Lesik M, Plisson T, Toraille L, Renaud J, Occelli F, Schmidt M, Salord O, Delobbe A, Debuisschert T, Rondin L, Loubeyre P, Roch J F 2019 *Science* **366** 1359
- [40] Wen J Y, Xu Y, Wang G, He Z X, Chen Y, Wang N N, Lu T L, Ma X L, Jin F, Chen L C, Liu M, Fan J W, Liu X B, Pan X Y, Liu G Q, Cheng J G, Yu X H 2024 arXiv: 2410.10275 <https://doi.org/10.48550/arXiv.2410.10275>
- [41] Meijer J, Burchard B, Domhan M, Wittmann C, Gaebl T, Popa I, Jelezko F, Wrachtrup J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 261909
- [42] Lyapin S G, Ilichev I D, Novikov A P, Davydov V A, Agafonov V N 2018 *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* **9** 55
- [43] Shang Y X, Hong F, Dai J H, Lu Y N, Yu H, Yu Y H, Yu X H, Pan X Y, Liu G Q 2022 arXiv: 2203.10511 <https://doi.org/10.48550/arXiv.2203.10511>
- [44] Jacques V, Neumann P, Beck J, Markham M, Twitchen D, Meijer J, Kaiser F, Balasubramanian G, Jelezko F, Wrachtrup J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 57403
- [45] London P, Scheuer J, Cai J M, Schwarz I, Retzker A, Plenio M B, Katagiri M, Teraji T, Koizumi S, Isoya J, Fischer R, McGuinness L P, Naydenov B, Jelezko F 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 067601
- [46] Liu G Q, Jiang Q Q, Chang Y C, Liu D Q, Li W X, Gu C Z, Po H C, Zhang W X, Zhao N, Pan X Y 2014 *Nanoscale* **6** 10134
- [47] Zhang G, Cheng Y, Chou J P, Gali A 2020 *Appl. Phys. Rev.* **7** 031308
- [48] Wang J F, Liu L, Liu X D, Li Q, Cui J M, Zhou D F, Zhou J Y, Wei Y, Xu H A, Xu W, Lin W X, Yan J W, He Z X, Liu Z H, Hao Z H, Li H O, Liu W, Xu J S, Gregoryanz E, Li C F 2023 *Nat. Mater.* **22** 489
- [49] Liu L, Wang J F, Liu X D, Xu H A, Cui J M, Li Q, Zhou J Y, Lin W X, He Z X, Xu W, Wei Y, Liu Z H, Wang P, Hao Z H, Ding J F, Li H O, Liu W, Li H, You L X, Xu J S, Gregoryanz E, Li C F, Guo G C 2022 *Nano Lett.* **22** 9943
- [50] He G H, Gong R T, Wang Z P, Liu Z W, Hong J, Zhang T X, Riofrio A L, Rehfsuss C, Chen M F, Yao C Y, Poirier T, Ye B T, Wang X, Ran S, Edgar J H, Zhang S X, Yao N Y, Zu C 2025 arXiv: 2501.03319
- [51] Zhong C, Wang Y P, Mai D, Ye C H, Li X D, Wang H, Dai R C, Wang Z P, Sun X Y, Zhang Z M 2024 *Nano Lett.* **24** 4993
- [52] Mao H K 2024 *Natl. Sci. Rev.* **11** nwae004
- [53] Eremets M I 2024 *Natl. Sci. Rev.* **11** nwae047
- [54] Hamlin J J 2019 *Nature* **569** 491
- [55] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, Liu Z J, Han Y F, Tang L Y, Mao Z Q, Yang P T, Wang B S, Cheng J G, Yao

D X, Zhang G M, Wang M 2023 *Nature* **621** 493
 [56] Wang N N, Wang G, Shen X L, Hou J, Luo J, Ma X P, Yang H X, Shi L F, Dou J, Feng J, Yang J, Shi Y Q, Ren Z A, Ma H M, Yang P T, Liu Z Y, Liu Y, Zhang H, Dong X L, Wang Y X, Jiang K, Hu J P, Nagasaki S, Kitagawa K, Calder S, Yan J Q, Sun J P, Wang B S, Zhou R, Uwatoko Y, Cheng J

G 2024 *Nature* **634** 579
 [57] Zhou Y Z, Guo J, Cai S, Sun H L, Li C Y, Zhao J Y, Wang P Y, Han J Y, Chen X T, Chen Y J, Wu Q, Ding Y, Xiang T, Mao H K, Sun L L 2025 *Matter Radiat. Extremes* **10** 027801

SPECIAL TOPIC—Technology of magnetic resonance

Magnetic resonance and quantum sensing with color centers under high pressures^{*}

LIU Gangqin^{1)2)†}

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

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

(Received 24 February 2025; revised manuscript received 26 March 2025)

Abstract

High-pressure extreme conditions are crucial for realizing novel states and regulating material properties, while magnetic resonance technology is a widely used method to characterize microscopic magnetic structures and magnetic properties. The integration of these two fields offers new opportunities for cutting-edge research in condensed matter physics and materials science. However, conventional magnetic resonance is limited by several factors, such as low spin polarization and low signal detection efficiency, which makes in-situ measurement of micrometer-sized samples under ultra-high pressure a challenge. Recent advances in quantum sensing with color centers in solids, in particular, the development of quantum sensors based on nitrogen vacancy (NV) centers in diamond, provide an innovative solution for magnetic resonance and in-situ quantum sensing under high pressure. This article summarizes the effects of high-pressure conditions on the spin and optical properties, as well as on the magnetic resonance of diamond NV centers. In addition, this article reviews recent advances in high-pressure quantum sensing through applications such as magnetic imaging, pressure detection, and the study of the superconducting Meissner effect under high pressure.

Keywords: quantum sensing, nitrogen-vacancy center, high pressure conditions, Meissner effect

PACS: 76.70.Hb, 61.72.jn, 03.67.-a, 07.35.+k

DOI: 10.7498/aps.74.20250224

CSTR: 32037.14.aps.74.20250224

^{*} Project supported by the Innovation Program for Quantum Science and Technology, China (Grant No. 2023ZD0300600), Chinese Academy of Sciences (Grant No. YSBR100), the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. Z2300005), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. T2121001).

[†] E-mail: gqliu@iphy.ac.cn

高压下的色心磁共振和量子传感

刘刚钦

Magnetic resonance and quantum sensing with color centers under high pressures

LIU Gangqin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 117601 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250224

CSTR: 32037.14.aps.74.20250224

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250224>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

极端条件下的金刚石自旋量子传感

Diamond spin quantum sensing under extreme conditions

物理学报. 2022, 71(6): 066101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212072>

基于金刚石氮-空位色心的温度传感

Temperature sensing with nitrogen vacancy center in diamond

物理学报. 2022, 71(6): 060302 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211822>

金刚石表面纳米尺度水分子的相变观测

Phase transition observation of nanoscale water on diamond surface

物理学报. 2022, 71(6): 067601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211348>

基于强相互作用核自旋系统的量子传感

Quantum sensing based on strongly interacting nuclear spin systems

物理学报. 2025, 74(11): 117401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250271>

金刚石氮-空位色心的原子自旋声子耦合机理

Atomic spin and phonon coupling mechanism of nitrogen-vacancy center

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

高频率分辨的金刚石氮-空位色心宽频谱成像技术

High-frequency resolution diamond nitrogen-vacancy center wide-spectrum imaging technology

物理学报. 2024, 73(6): 067601 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231833>