

文章编号: 1000-4734(2021)02-0109-11

矿物中的色心: 以金刚石氮心为例

陈丰

(中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 色心是矿物颜色的主要形成机制之一, 含色心的矿物有钾盐、石盐、萤石、石英和金刚石等。本文主要介绍金刚石中的色心, 金刚石中有众多的缺陷, 特别是其中的氮心。氮心由一个置换碳的氮和一个空位组成, 包括电中性的 NV^0 和带负电的 NV^- , NV^- 心可以用作室温量子比特。本文叙述了 NV^- 心的结晶构造和电子结构, 以及通过 NV^- 心的光致发光、电子自旋和核自旋一步步地建立电子和核的量子比特。最后, 讨论了氮心在量子信息、传感器和生命科学等领域的应用前景。

关键词: 色心; 金刚石; 氮心; 光致发光; 电子自旋; 核自旋; 量子比特

中图分类号: P571

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.055

作者简介: 陈丰, 男, 1933 年生, 研究员, 从事矿物学研究. E-mail: kwhy2012@126.com

Color center in minerals: taking diamond nitrogen center as an example

CHEN Feng

(State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: Color center is one of the main color-forming mechanisms of minerals. Minerals with color centers include sylvine, halite, fluorite, quartz, and diamond. In this paper, the color center of diamond has been mainly introduced. There are many defects in diamond, especially the nitrogen center. The nitrogen center consists of a carbon-substituted nitrogen and a vacancy, including the electrically neutral NV^0 and negatively charged NV^- . The NV^- center can be used as quantum bit (qubit) at room temperature. In this paper, the crystal structure and electronic structure of the NV^- center have been described, and the qubits of electrons and nuclei have been gradually established step by step through the photoluminescence, electron spin, and nuclear spin of the NV^- center. Finally, the application prospective of nitrogen centers in fields of the quantum information, sensors, and life sciences have been discussed.

Keywords: Color center; diamond; nitrogen center; photoluminescence; electron spin; nuclear spin; quantum bit (qubit)

1 矿物中的色心

色心 (color center), 或称颜色中心, 是能吸收可见光的晶体缺陷, 是矿物颜色的主要形成机制之一。最简单的色心是钾盐 (KCl) 中的 F 心。F 命名来自德文 “Farbe” (彩色) 一词。F 心是由 1 个负离子点阵空位 (Vacancy, 简化为 V) 束缚 1 个电子构成, 2 个相邻的 F 心构成 1 个 M 心, 3 个 F 心形成 1 个 R 心, 这些是在碱卤化物中常见的色心^[1]。如果 F 心的最近邻有 1 个碱金属置换离子 (例如钾盐中的 Na^+), 称为 F_A 心, 对应含有 1 个最近邻碱金属离子的 F 聚集体的其它色心, 相应地称为 M_A 心和 R_A 心。如果 F 心的最近邻有 2 个碱金属置换离子, 称为 F_B 心、 M_B 心和 R_B 心^[2]。2 个卤素离子俘获空穴构成 V_K 心。

收稿日期: 2020-07-10

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(编号: 41931077); 战略性先导专项(编号: XDB41020300); 青促会优秀会员项目(编号: Y201867)

矿物色心研究始于离子键的碱卤化物和氟化物,例如,石盐、钾盐和萤石等。表 1 列出石盐和钾盐晶体主要色心的参数^[3-6]。对于共价键的金刚石,它的色心是由点阵空位和各种杂质离子构成(表 2)。

表 1 和表 2 给出这些矿物色心的主要吸收峰,这些吸收峰所对应的光,并不是矿物的颜色,矿物颜色是吸收光所对应的补色(表 3)。例如,金刚石的 N3 和 N2 心吸收 415~480 nm (蓝光),呈现黄色的补色,即所谓“Cape 黄”^[21]。

矿物中的色心在 20 世纪 60 年代和 70 年代得到了广泛的研究,并逐渐用于光电子器件。80 年代后固体激光器的发展,出现金刚石等色心矿物激光器,90 年代金刚石开始进入量子器件领域。

2 金刚石及其缺陷

金刚石是碳的同素异形体,它的碳原子与周围 4 个碳原子共价键合,形成 O_h^7 -Fd3m 结构。金刚石的独特特性源于其结构,它是最硬的物质,是电绝缘体或宽禁带半导体(300 K 时 5.5 eV),也是极好的热导体,热导率高于金、银和铜^[22]。

人们普遍认为金刚石是完美无瑕的,但其实存在着大量晶体缺陷和各种杂质,可显著改变其某些性质,可以影响其硬度,甚至使之半导体化,例如,对于含硼的蓝色金刚石。纯净、无缺陷的金刚石

表 1 石盐和钾盐晶体主要色心参数

Table 1. Parameters of main color centers in NaCl and KCl crystals

色心	结构模式	石盐		钾盐	
		λ_{\max}/nm	T_a/K	λ_{\max}/nm	T_a/K
F	$V_A^+ e^-$	464 (300 K) 448 (5 K)	500	560 ^[6]	
F^-	$V_A^+ 2e^-$	510 (140 K)	>140		
F_B	$2Na^+ V_A^+ e^-$			636 ^[2]	
F_C	$3Na^+ V_A^+ e^-$			620 ^[2]	
F_2	$2V_A^+ 2e^-$	720 (300 K)	500		
$(F_2^+)_{H(OH)}$	$(OH)^+ 2V_A^+ 2e^-$	288 ^[4]			
$(F_2^+)_{H(K^+,OH)}$	$(K^+,OH)^+ 2V_A^+ 2e^-$	285 ^[4]			
$(F_2^+)_{H(Rb^+,OH)}$	$(Rb^+,OH)^+ 2V_A^+ 2e^-$	265 ^[4]			
$(F_2^+)_{H(Li^+,OH)}$	$(Li^+,OH)^+ 2V_A^+ 2e^-$	255 ^[4]			
$(F_2^+)_{H(Cu^+,OH)}$				265 ^[5]	
$(F_2^+)_{H(O^+ V_A^+,OH)}$				293 ^[5]	
F3R1	$3V_A^+ 3e^-$	544 (300 K)	500		
F3R2		596 (300 K)			
F4N1	$4V_A^+ 4e^-$	825 (300 K)	415		
F4N2		930 (300 K)	430		
V				215 ^[6]	
V2				231 ^[5]	
V3	$X_3^- = X^0 X^- X^0$	210 (300 K)	500	220 ^[5]	
H	X_2^- / X^-	330 (5 K)	80		
H1	H_{A1}	260 (5 K)	80		
H2	H_{A2}	345 (5 K)	80		
M				815 ^[6]	
N				1020 ^[6]	
R_1				680 ^[6]	
R_2				740 ^[6]	
VK	$X_2^- / 2X^-$	378 (80 K)	160		
Small F-center aggregates	nF	563 (300 K)	~470		
Na or Li colloids different size	metal particle	500~700 (300 K)	\cong 900		
α	V_A^+	+173 (5 K)			
I	X_{int}^-	-188 (5 K)	~20		
I_2^-				355 ^[5]	
I_2				491 ^[5]	

注: T_a -色心热稳定的退火温度, λ_{\max} 吸收谱主峰峰位波长; 结构模式中, V_A^+ 是阴离子空位, e^- 是电子, X^- 是负电荷阴离子, X^0 是中性阴离子, X_2^- 和 X_3^- 是带电荷的阴离子分子, X_{int}^- 是间隙位置上的带电荷阴离子; H_{A1} 和 H_{A2} 分别是杂质 A_1 和 A_2 旁的 H 心; nF 是 F 心的簇。

透明无色, 然而金刚石会呈现多种颜色。从钢灰色、到白色、蓝色、绿色、黄色、橙色、红色、紫色、棕色和黑色。金刚石含有包体、间隙杂质或结构缺陷, 这些导致其着色。例如, 黑色金刚石是由石墨或硫化物等显微包体或微观断裂引起; 不透明或乳白色金刚石也是由显微包体产生; 粉红色和红色来自温度和压力引起的晶格塑性变形; 紫色金刚石是由晶格畸变和高氢含量共同造成。而更多的颜色源自金刚石中的色心^[22]。

金刚石颜色是评价钻石的4个价值因素之一。金刚石的颜色分级系统表明, 金刚石越无色, 品级越高, 价值越高。但浓郁的粉红或蓝色钻石例外(例如, 希望钻石), 反而可能极大地提高其价值。2009年7克拉(相当1.4g)的蓝色钻石在拍卖会上拍出950万美元, 每克拉超过130万美元。2013年1颗橙色钻石以每克拉240万美元价格售出。2016年日内瓦佳士得(Christie)拍卖行再次打破记录, 14.62克拉的鲜亮蓝色钻石以5060万美元售出。而2017年4月1颗粉红色钻石在香港拍卖会上以7120万美元(5.53亿港元)价格卖给周大福企业^[22]。

这些色心为珠宝行业提供了美学品相, 而且其中许多具有非常有趣的自旋和光学特性, 在未来的光量子器件中有潜在的应用^[22]。

表2 金刚石中的色心

Table 2. Color centers in diamond crystals

色心	结构模式	λ_{\max}/nm	备注	文献
N9		236		[7]
5RL		270		[7]
N4		344		[7]
ND1		394		[7]
N3	3NV	415		[8]
TR12		470		[9]
N2		478 宽带	联系 N3 或杂质 N	[8]
		480 宽带		[8]
S2		489		[10]
S3		497		[10]
H4	4N2V	496	联系 B 集合体	[8]
H3	(N-V-N) ⁰	503.2		[8]
3H	间隙 C	503.5	辐射产生, 联系 GR1	[8]
S1		503 和 511		[7]
	与 He 有关	535 和 560		[11]
		550 宽带	联系塑性变形	[8]
NV ⁰	NV	575	与 637 缺陷共生, 个别天然粉红晶体	[8]
		595	联系辐射和退火	[8]
	SiV ⁻	602		[12]
GeV	GeV ⁻	603		[13]
	SnV ⁻	620		[12]
NV ⁻	NV ⁻	637	联系 575 缺陷	[8]
	间隙 B	648		[9]
	SiV ⁻	738		[14-15]
GR1	V	741 和 745	大多数 I _a 和 II _a , 蓝、绿色金刚石	[7-8]
Cr 心		749		[16]
	与 Cr 有关	756		[17]
	Ni/Si	768		[15]
	BV	776		[9]
	Ni/N	783		[18]
Xe 心	可能 V-Xe-V	794 和 811		[19]
Ne8	替代 Ni4N	797		[20]
N1		825		[7]
	SiV ⁰	946		[12]
H2	(N-V-N) ⁻	986 宽带	紧密联系着 H3, 通常是 I _a 型经高温高压处理的证据	[8]

注: 结构模式中 V 表示空位。

表3 吸收光颜色与物质颜色的相关

Table 3. The relationship between absorbed and original colors of substances

吸收光颜色	λ/nm	物质颜色
紫	400~435	绿黄
蓝	435~480	黄
绿蓝	480~490	橙
蓝绿	490~500	红
绿	500~560	紫红
黄绿	560~580	紫
黄	580~600	蓝
橙	600~650	绿蓝
红	650~750	蓝绿

金刚石中的杂质有氮、硼、氢、硅、磷、镍、钴、氧以及可能的硫、锰和钨。其中特别是氮，是金刚石的主要杂质。根据氮的含量和类型，金刚石可以分为 2 大类和几个亚类（表 4）^[22]。

表 4 金刚石的分类和性质

Table 4. Classification and properties of the diamond

分类		吸收限/nm	w(N)	氮杂质特征	颜色	
I 型	I _a	I _a A	320	0.1%	氮原子成对	无色
		I _a B	320	0.1%	大的偶数聚集体	黄到棕色
	I _b	320	0.1%	单个孤立顺磁性氮	黄，偶尔棕色	
II 型	II _a	225	<10×10 ⁻⁶	几乎无杂质	粉红、红或棕色	
	II _b	225	<10×10 ⁻⁶	有硼杂质	浅蓝或灰色	

I 型金刚石以氮原子为主要杂质，约 98% 的宝石钻石是 I_a 型金刚石，其中大多是 I_aA 和 I_aB 型的混合物。I_b 型占天然金刚石的 0.1%^[22]。

II 型金刚石中氮没有明显的可见吸收峰，在红外区有吸收峰，有不同的荧光特性。II_a 型金刚石比较罕见，占宝石钻石的 1.8%，但在澳大利亚产品中占很大比例。它的颜色源于晶体生长过程中的塑性变形而引发的结构异常。II_b 型占宝石钻石的 0.1%，常有分散的硼，呈浅蓝色。但是，II_a 型也可能出现蓝灰色，并与硼无关。II 型中有绿色钻石，由辐射产生的 GR1 色心引起。II_b 金刚石是半导体，具有低的核自旋浓度^[22]。

金刚石中有复杂的晶格缺陷（图 1）。缺陷影响金刚石的性能，最显著的影响是金刚石的颜色和导电率。经常出现的缺陷有 A 聚合体、B 聚合体、C 心和小片体等多种缺陷，包括矿物中常见的 Frenkel 缺陷（碳原子从正常晶格点位上移到间隙位置并留下晶格空位）、孤立的碳间隙、间隙复合物、孤立空位（例如，GR1~8）、空位-间隙配合物、多空位配合物、位错，还有矿物中少见的缺陷，例如，空隙石（天然金刚石中的八面体纳米团簇，是小片体热降解产物。空隙含有大量的氮分子），以及空位和间隙与氮、硼、镍等的相互作用产物^[23]。

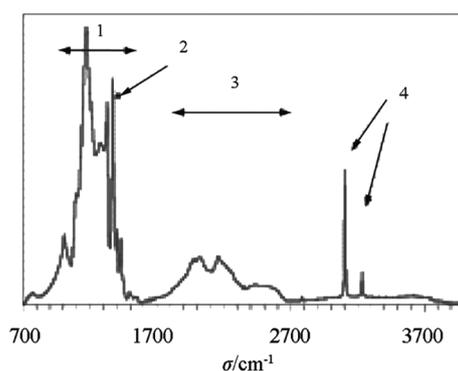
A 聚合体是天然金刚石中最常见缺陷。由 1 对中性最近邻氮原子置换 1 对碳原子组成。紫外吸收在约 310 nm，无色，在 1282 cm⁻¹ 处^[23] 的最强峰通常用于估算 A 聚合体的氮浓度^[23]。

B 聚合体由 4 个氮原子置换碳原子组成，归为 I_aB 型。B 聚合体无色，也没有紫外或可见吸收，红外吸收峰在 1332 cm⁻¹。大多数宝石金刚石是 A、B 聚合体和 N3 心的混合物^[23]。

C 心是金刚石晶格内置换碳的电中性孤立氮原子，在电子顺磁共振谱中很容易观测到。人造金刚石中常含大量 C 心，C 心呈深黄到棕色，是 I_b 型的特征。红外吸收峰值在 1344 cm⁻¹，可用于测量 C 心浓度^[23]。

大多数天然金刚石的(100)晶面上含扩展的平面缺陷，称为小片体。其尺寸从纳米到数十微米，在发光显微镜下很容易观察到。目前公认的小片体模型是大量规则排列的碳间隙。红外吸收光谱的 1359~1375 cm⁻¹ 和 330 cm⁻¹ 处有明显吸收峰，首峰的峰位取决于小片体的尺寸。电子显微镜下直接观察到（图 2）小片体有以 1000 nm 为中心的宽光致发光，据此推断小片体“带隙”为 1.7 eV^[23]。

金刚石中已经发现了 100 多个色心。其中多由光谱和电子自旋共振（EPR）进行确认。1997 年对单个带负电荷的氮空位（NV⁻）心的检测是金刚石量子技术发展的里程碑。观察到单个 NV⁻ 心是光稳



1-氮杂质吸收区(主为 B 心), 2-小片体, 3-金刚石晶格自吸收, 4-3107 和 3237 cm⁻¹ 的氮峰^[23]

图 1 I_aB 型金刚石的红外吸收谱

Fig. 1. Infrared absorption spectrum of type I_aB diamond.

定的单光子发射器, 它在量子网络中的应用, 以及对电子自旋和核自旋的光学控制引起人们极大的兴趣^[24]。20年来人们不断发现 NV 心的新应用方向, 不仅是量子信息、更深入到物理学和生命科学等领域。

3 金刚石中的氮心

氮空位中心 (NV 心) 是金刚石中众多缺陷之一。NV 心由 1 个置换碳的氮和 1 个空位组成 (图 3), 包括电中性的 NV^0 和带负电的 NV^- , 后者更为重要。NV 心实验样品多采用缺陷较少的人造 II 型金刚石, 例如高压高温 (HPHT) 和化学气相沉积 (CVD) 等方法生长的金刚石, 然后用高能电子、质子、 C_2 或 N_2 辐照或注入, 这些杂质原子再经过 $700\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 退火, 与空位结合, 提高 NV 心产率^[25-27]。

图 4 给出 NV^- 的电子结构图。实验表明, NV^- 基态电子态是自旋三重态 3A_2 (自旋 $S=1$), 位于金刚石导带边缘以下 3.6 eV 。基态的自旋子能级 $m_S=0$ 和 $m_S=\pm 1$ (m_S 为 NV 心沿 z 轴自旋投影的量子数), 由于自旋-自旋相互作用, 零场分裂为 2.87 GHz 。 NV^- 的激发态 3E 比基态高 1.945 eV (在导带下 1.7 eV), 也是自旋三重态, 自旋子能级 $m_S=0$ 和 $m_S=\pm 1$ 被零场分裂为 1.42 GHz 。 NV^- 的基态与激发态通过 637 nm (1.945 eV) 的零声子线 (ZPL) 强烈光学跃迁相连接, 并且两侧有声子边带 (PSB)。在基态和激发态之间还有 2 个单重态: 1E (基态) 和 1A_1 (激发态), 它们间隔 1.190 eV (1042 nm), 能产生尖锐的红外 ZPL。这些单重态的数目和性质长期以来是学者争论的内容^[25-27]。

首先讨论 NV^- 心的光致发光 (图 4)。光致发光是指物体依赖外界光源照射获得能量, 产生激发而导致发光的现象。它大致经过吸收、能量传递及光发射 3 个阶段。光致发光可作为在室温初始化和读出自旋量子比特的标准方法^[26-27]。

当 NV^- 心被激发时 (例如, 使用 532 nm 绿色激光, 图 4 中绿色箭头), 迅速进入电子激发三重态 3E 之一。随后, 出现光致发光 (实线箭头), 即激发态向基态三重态的光辐射, 在 637 nm 处有 1 个特征零声子线 (ZPL, 亮红色), 和宽约 $640\sim 800\text{ nm}$ 的声子边带 (PSB, 暗红色)。荧光衰减曲线在 $m_S=0$ 和 $m_S=\pm 1$ 的时间常数分别为 12.0 ns (约 15 MHz) 和 7.8 ns 。激发和辐射衰变中的光跃迁主要是自旋守恒的辐射。衰变也可以通过中间层 1A_1 和 1E 的非辐射途径 (虚、空黑色断线箭头) 来进行, 是自旋选择的, 导致 3E 的 $m_S=\pm 1$ 自旋亚能级与 3A_2 的 $m_S=0$ 之间的耦合比 3E 的 $m_S=0$ 和 3A_2 的 $m_S=\pm 1$ 之间的耦合更强, 这决定了发光强度对自旋的依赖关系。另外, 从 1E 到 3A_2 自旋子能级的非辐射衰变对于 2 个自旋子能级都是相似的, 从而导致从 3E 的 $m_S=\pm 1$ 到 3A_2 的 $m_S=0$ 的非辐射衰变率比从 3E 的 $m_S=0$ 到

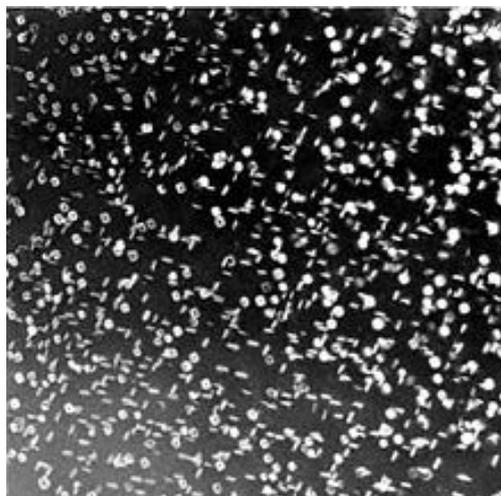


图 2 垂直等轴晶格轴观测金刚石中小片体的电镜照片, 图像宽 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ ^[23]

Fig. 2. Electron micrograph for platelets in diamond views normal to the cubic axis. Image width is $1.5\text{ }\mu\text{m}$.

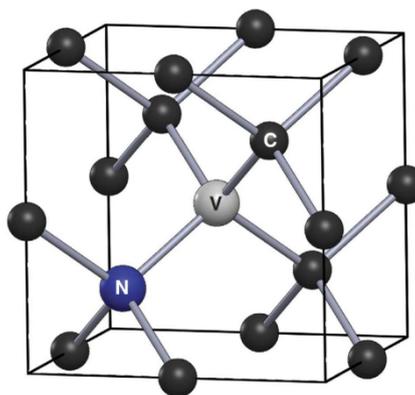


图 3 金刚石氮空位缺陷晶体结构示意图^[26]

Fig. 3. Schematics of the crystal structure for the nitrogen-vacancy defect in diamond.

3A_2 的 $m_s = \pm 1$ 之间的非辐射衰减速率更快。当这些非辐射衰变途径与 ZPL 辐射衰变竞争时, 处于 3E 激发态之外的最弱非辐射衰变的自旋子能级将变得最亮。因此, $m_s = \pm 1$ 状态的荧光比 $m_s = 0$ 状态的荧光要小, 初始荧光的差异高达 40%, 这取决于偏振度和读出效率的变化^[26-27]。

在低温下单个 NV^- 的共振激发出现了不均匀展宽的 ZPL, 宽约为 100 MHz, 而由 ZPL 产生的发光强度相对于 PSB 仅为几个百分点。在室温下 ZPL 的非均匀展宽高得多, 约 1000 GHz。 NV^0 心的 ZPL 在 575 nm, PSB 从 580 nm 到 650 nm。根据发光光谱和电子自旋共振 (ESR) 谱可以区分 2 种 NV 心。同时, 即使在金刚石纳米晶中, 在非共振激发下, 这 2 种电荷态都具有非常高的光稳定性, 可以用扫描共聚焦荧光显微镜进行鉴定和研究 (图 5)^[26-27]。

上面介绍了 NV 心的光致发光, 下面将讨论如何把 NV 心用作室温量子比特。当然, 需要先解释一下量子比特。量子比特是量子计算机存储和运算的基本单位。它对应的是经典计算机中的“比特”。比特指的是计算体系中仅有 2 个可能状态, 一般用“0”和“1”来表示, 就像开关的开和关。量子比特也是系统有两态。例如, 单光子的极化 (垂直偏振和水平偏振) 或电子的自旋 (向上和向下)^[28]。

经典计算机中比特的状态只有 0 或 1。量子比特也是 2 个状态, 通常认为是“0”和“1”。但根据量子力学的叠加原理, 量子比特的一般是“0”和“1”两者的相干叠加, 可以表示为 2 个正交基态(或基矢)的线性叠加, 即 $|0\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$ 和 $|1\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$ 。等式左侧是量子力学中的狄拉克(Dirac)符号, 读作“ket 0”和“ket 1”^[28]。

把 NV 心用作室温量子比特可以分 2 步来完成。首先通过光学极化和测量的机制完成电子自旋; 进而, 通过施加交流磁场的脉冲来控制自旋状态。当然, 这一切的基础是 NV 心在室温下有极好的光稳定性和毫秒相干时间(在 77 K 达到 1 s); 其次, 建立包括基于电子自旋和近邻 ^{14}N 和 ^{13}C 核自旋的量子寄存器, 即基于核自旋的量子寄存器^[26-27]。

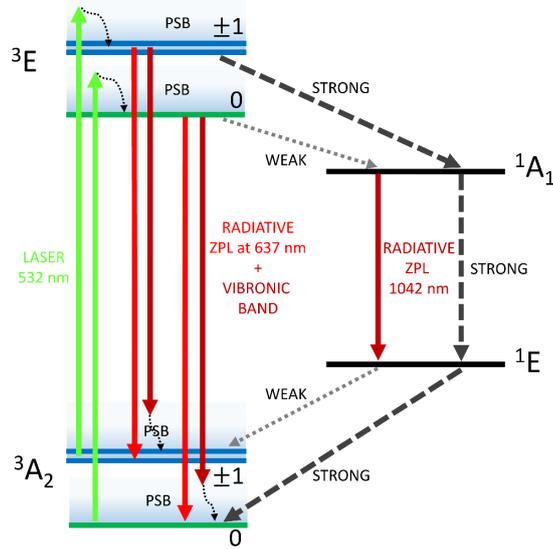
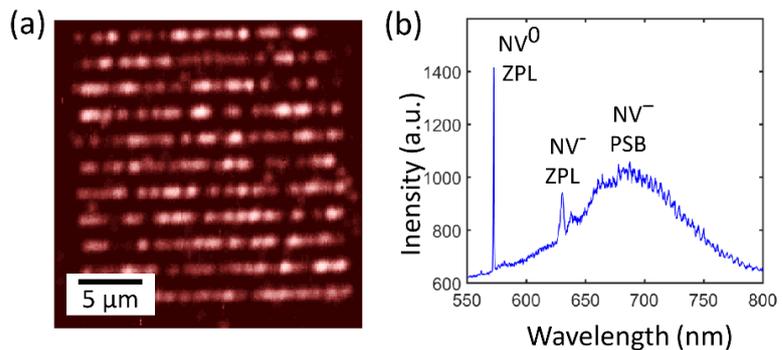


图 4 NV^- 心光激发电子跃迁原理图^[26]
Fig. 4. Schematics of the electronic transitions for the NV^- center upon optical excitation.



(a) 含 NV^- (亮点) 线性阵列的金刚石衬底的共焦扫描图; (b) NV^- 和 NV^0 的金刚石样品的室温发光光谱, 其中 ZPL 峰值已标明, NV^- 的 PSB 在 650 nm 到 800 nm 之间^[26]

图 5 扫描共聚焦显微镜下的 NV^- 和发光光谱
Fig. 5. Scanning confocal micrograph for NV^- center and the PL spectrum for the NV^- and NV^0 centers.

对于发光导致的自旋极化，研究表明 NV^- 的光学动力学可用于自旋态的光学读出，同时利用 NV^- 心基态 3A_2 的 $m_S=0$ 和 $m_S=\pm 1$ 自旋子能级能进行电子自旋极化。由于自旋相互作用基态三重态 3A_2 的 $m_S=0$ 和 $m_S=\pm 1$ 自旋子能级之间有 2.87 GHz 的零场分裂。如果用 532 nm 激光激发 NV^- 的同时，用低功率微波 (MW, 约 2.87 GHz) 脉冲辐照，会出现 $m_S=0$ 和 $m_S=\pm 1$ 自旋子能级之间的电子自旋反复跃迁，记为 $|0\rangle \leftrightarrow \pm|1\rangle$ 。这是由激光和微波联合激发的一种电子自旋形成的量子比特。这可以用电子自旋共振 (ESR) 探测到，由于自旋共振跃迁的测量是光学的，这种方法也被称为光学探测磁共振 (ODMR) [26-27]。

这样，使用一个与 $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ 跃迁共振的微波场，会引起基态三重态 3A_2 的 $m_S=0$ 和 $m_S=\pm 1$ 两个自旋子能级之间的相干布居数振荡，通过自旋依赖的发光来测量 $m_S=0$ 子能级中的粒子数，可以检测到这 2 个子能级之间的相干布居数振荡，这种布居振荡的标准脉冲序列，称为 Rabi 章动。通过控制脉冲的相位和持续时间， NV^- 自旋态可以被操纵，和执行各种更复杂的脉冲序列 [26-27]。

Rabi 现象对应于驱动的电子自旋动力学，还能观察到自由(非驱动)自旋动力学。它从产生一个具有 $\pi/2$ 的微波脉冲的量子比特自旋本征态，然后经过系统自由进化，最后脱离量子比特态。整个变化时间长度 τ ，是以微波脉冲开始，进入量子比特态，再衰减返回原始态，再经历下一个微波脉冲，不断重复。这个变化序列被称为 Ramsey 脉冲序列，通常用于测量电子自旋去相位时间 T_2 ，即电子自旋，或量子比特的持续时间。 T_2 可以通过扫描 2 个毫米波脉冲之间的时间间隔 τ 内 Ramsey 自由感应衰减曲线的高斯衰减包络时间来测定 [26-27]。

研究表明，退相时间是由于量子比特的电磁环境不均匀而形成。对于 NV^- 自旋主要的不均匀性是每个 NV^- 心所经历的局部自旋环境变化，以及由于周围自旋环境动力学而引起的局部磁场时间波动。标准合成金刚石样品(不经同位素提纯)含有天然的 1.1% 丰度的 ^{13}C 。它的核自旋为 1/2(相对于无自旋的 ^{12}C)，通过偶极超精细耦合与 NV^- 的电子自旋相互作用是 NV^- 自旋退相位的普遍原因，而核自旋分别为 1 和 1/2 的 ^{14}N 和 ^{15}N (注入样品)的贡献较小，这些非均匀和随时间波动的磁场都能造成自旋退相 [26-27]。

为了延长相干性时间采用了各种方法。例如，在 2 个 $\pi/2$ 脉冲之间施加 1 个 π 脉冲、增加毫米波 π 脉冲的数目，使 NV^- 电子自旋与其环境中的磁杂质进一步解耦等 [26-27]。

上面我们提到金刚石样品中的 ^{13}C 和 ^{14}N 等都能造成电子自旋的退相，这是事物的一个方面，实际上利用这一关联，我们可以对核自旋进行操纵。下面我们将讨论单个电子自旋及其对附近单个核自旋的相干操纵，以建立一个可控的核自旋量子比特 [26-27]。

先考虑 ^{13}C 核 (图 6) 的情况。 NV^- 心基态中的长寿命自旋三重态，可以使用光学和微波激励来初始化、操纵和测量 (图 7)。某些近邻 ^{13}C 核 (图 7) 凭借它们更强的超精细相互作用和增强的磁矩，可以彼此区别，也可以与环境

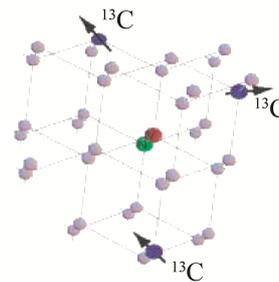


图 6 NV^- 心附近 ^{13}C 环境的说明 [29]

Fig. 6. Illustration of the ^{13}C environment near the NV^- center.

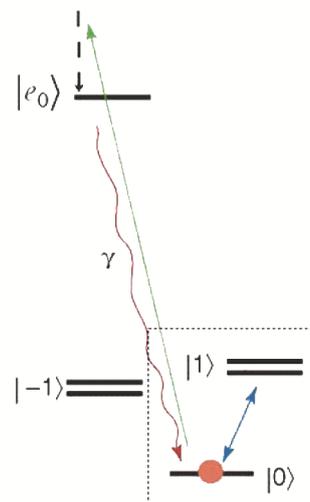


图 7 由 NV^- 电子自旋和附近 ^{13}C 核自旋形成的耦合自旋系统能级图 [29]

Fig. 7. Level diagram for the coupled spin system formed by the NV^- electron spin and a nearby ^{13}C nuclear spin.

的其它部分区分开来,使我们能够单独地处理单个核自旋,并将由此产生的电子-核耦合系统作为量子寄存器^[29]。

通过控制 NV^- 电子自旋和电子与核自旋态之间的相干作用,可以操纵金刚石晶格中的单个核自旋。考虑一个涉及 NV^- 电子自旋与单个近端 ^{13}C 核自旋相互作用的系统(图 8),当电子处于 $m_s=0$ 时,超精细相互作用消失。当电子处于 $m_s=1$ 状态时,超精细相互作用在核自旋态 $\{|1, \downarrow\rangle, |1, \uparrow\rangle\}$ 之间引入分裂的 ω_1 。这超精细分裂 ω_1 在图 8 的右图中可以看到^[29]。

因此,我们可以在核自旋上选择地翻转电子自旋态。如果施加一个与核自旋量子化轴垂直的弱磁场,则当电子自旋处于 $m_s=0$ 状态时,核自旋在 Larmor 频率扩展。当电子自旋在 $m_s=1$ 时,大的超精细分裂 ω_1 阻止了 Larmor 进动。通过选择性地在超精细跃迁区 $|0, \downarrow\rangle \leftrightarrow |1, \downarrow\rangle$ 上驱动 π 脉冲,然后等待时间 $\tau=\pi/\omega_L$ (图 9 表示为 π_L),我们可以勾画出核自旋叠加映射到电子自旋上,即 $|0\rangle \otimes (\alpha|\downarrow\rangle + \beta|\uparrow\rangle) \rightarrow |\downarrow\rangle \otimes (\alpha|1\rangle + \beta|0\rangle)$ 的图像(图 9)。这一图像表明,由于它们独特的超精细分裂和拉莫频率能够完全控制特定的、个别的核自旋^[29]。

研究表明,不管 ^{13}C , 还是 ^{14}N , 都能够通过激光和微波脉冲激发建立 NV^- 心的电子自旋态与核自旋态的关联,以及随后用光学方法读出电子自旋和核自旋态^[29-30]。

利用光学和微波辐射控制金刚石中 NV^- 心的电子自旋,证明了电子和核自旋量子比特的稳健初始化和室温下它们之间量子态的传递。此外,即使在光学极化和电子自旋态的测量过程中,核自旋量子比特也能很好地与电子自旋分离。最后,观察到单个核自旋量子比特之间的相干作用,证明了它们的优良相干性。说明这些寄存器可用作可扩展的、光学耦合的量子信息系统的基础。继而,可以通过偶极耦合实现两个 NV^- 心之间的纠缠、自旋与光子之间的相干耦合、自旋光子纠缠、光子介导的长距离预言纠缠、和高保真的一对量子门^[29]。

上述研究表明, NV^- 心的核自旋 (^{14}N 或 ^{13}C 核) 有很长的自旋相干时间,可以被初始化,纠缠,并且读出。这些是实现量子计算机的主要候选技术。继续进行 NV^- 心的量子信息实验是重要的,其最终目标是建立一台 NV^- 心量子计算机或模拟器。内容包括^[27]:

- 1) NV^- 心的电子自旋作为辅助的“量子比特”(用于初始化和读出);
- 2) NV^- 心的 ^{14}N 或 ^{13}C 核自旋作为系统的“量子比特”(用于长期储存);

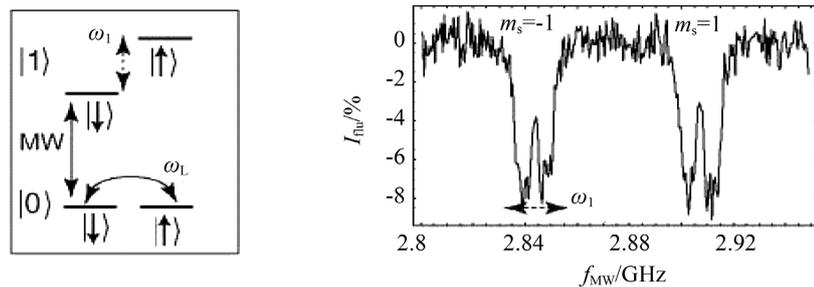


图 8 施加共振微波 (MW) 产生单电子自旋跃迁 $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$, 此跃迁过程中可以解析出与 ^{13}C 自旋态 $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ 相关的超精细结构^[29]

Fig. 8. A single electron spin transition $|0\rangle$ to $|1\rangle$ addressed with resonant microwaves (MW), and hyperfine structure associated with the ^{13}C spin states $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ resolved within this transition.

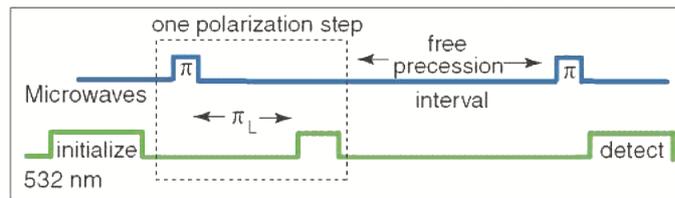


图 9 通过电子自旋来建立和测量 $|\downarrow\rangle$ 核自旋极化的实验脉冲序列^[29]: 上面曲线在两个微波脉冲 π 之间有一个极化步骤(虚线框)和自由进动

Fig. 9. The establishment and measurement of experimental pulse sequences of nuclei spin polarization $|\downarrow\rangle$ through the electron spin.

- 3) 单个 (不可分辨的) ${}^3E \rightarrow {}^3A_2$ 的 ZPL 光子 (用于缠绕 NV^- 心电子自旋);
- 4) ${}^3E \rightarrow {}^3A_2$ 光子 (用于 NV^- 心电子自旋读出)。

NV^- 心的量子信息研究作为一种重要的固体自旋系统, 它的优点是具有较长的相干时间和可行的自旋终态、操纵和读出, 并且可以应用半导体工业常用的纳米制造技术来制作和集成自旋量子比特, 从而实现纳米级的 NV^- 心及其集成器件。而 NV^- 心的室温运作更可以降低量子工程中超低温装置和供电装置的建造和运营成本, 但与其竞争技术一样, 目前 NV^- 量子信息能力仍然有限。例如, 由于光子收集能力差 (20%) 和 NV^- 发射 ZPL 光子的可能性很小 (只有几个百分点), 实验率很慢, 实验者试图产生纠缠核, 但每 10 分钟才成功 1 次。虽然有人计划用 NV^- 偶极耦合等方法来实现量子网络, 但目前最多使用 2 个 NV^- 中心进行纠缠。尽管 NV^- 量子技术有望建立可伸缩的量子网络, 并利用制造技术实现基于光子学的实现, 为了在 NV^- 量子技术赶上更成熟的竞争对手, 仍有许多工作要做^[25-27]。

除了量子信息之外, NV^- 心传感器近年也受到广泛关注。有意思的是, NV^- 量子信息实验与 NV^- 传感实验有许多相似的技术挑战, 包括保持量子比特叠加和实现高保真度的快速读出, 而且两者都得益于许多相同的技术改进。例如, 动态解耦脉冲序列扩展 T_2 , 提高灵敏度和量子比特相干时间; 改进光收集、忠实读出和灵敏度提高; 提高来自不同 NV^- 心的荧光光子的纠缠成功率; 量子误差校正保护量子比特不受退相干; 允许量子比特初始化的量子不破坏测量, 并能将许多 NV^- 电子态测量存储在一个长寿命的核状态中, 而无需单独读出等^[28]。

对于传感器而言, NV^- 心光信号的光谱形状和强度对温度、应变、电场和磁场等外界扰动都很敏感。然而, 利用前者感知这些扰动是不现实的, 因为金刚石必须处于低温使 NV^- 信号锐化。更现实的方法是使用发光强度 (而不是线), 当微波频率应用于与基态能级分裂相匹配的金刚石时, 发光强度会产生强烈共振。光学检测到的磁共振信号即使在室温下也是尖锐的, 可用于微型传感器。这样的传感器能在 100 s 的平均时间内探测到几个纳米级的磁场或大约 10 V/cm 的电场在千赫频率下的变化。这种灵敏度允许探测位于离 NV^- 中心几十纳米的一个电子产生的磁场或电场。利用同样的机制, 可以测量高分辨率的温度、热导率和机械应力^[25-27]。

NV^- 传感器最适合于需要纳米空间分辨率的传感应用, 最令人兴奋的是在各种新领域, 甚至是极端条件下的使用。例如, 用磁成像技术研究磁细菌中 50 nm 铁磁颗粒、陨石中 10~100 μm 颗粒和免疫磁标记癌细胞、感受几纳米之外的顺磁和核自旋或一个环状神经元中的磁场、测定磁薄膜中的磁畴壁和涡。探测单分子核磁共振和顺磁自旋、探测超导体中 Meissner 效应和磁流旋涡、以及测量活细胞上的温度等^[25-27]。

当人们更深入地了解金刚石中 NV^- 心的性质, 就不断发现它的新应用方向, 不仅是量子信息、还有物理学和生命科学等其他领域。结合量子信息处理 (QIP) 应用, 金刚石中的 NV^- 心作为单光子来源得到广泛研究。 NV^- 心纳米粒子最相关的是生物技术和纳米医学中的应用, 由于金刚石的化学惰性和生物相容性。活细胞可以栖息在金刚石衬底上, 并能在不中毒的情况下吸收纳米金刚石。 NV^- 心已经被用于靶向给药, 荧光生物标记, 和生物体内长期跟踪和成像。由于其没有细胞毒性, 可以被功能化, 在活细胞内携带特定的物质, 同时粒子中的发光中心可以被光学识别, 并在目标组织中被跟踪 (图 10)^[27,31]。

NV^- 心的研究已成为当今一个竞争激烈的领域, 每年在最负盛名的科学期刊上会发表数十篇论文。2018 年 5 月 “Nature” 发表了 NV^- 心第 1 个连续波室温微波激射器 (Maser, 脉泽), 使用 532 nm 泵浦的 NV^- 心, 在高辐射系数微波腔内, 外加磁场 4300 G, 连续脉泽振荡在约 9.2 GHz 处产生相干信号, 这开创了 NV^- 心在微波领域的发展前景^[32-34]。

具有光学活性的金刚石 NV^- 心, 能够产生单光子脉冲, 是目前已知的室温光稳定的材料, 在量子计算和量子密码学中有许多潜在的应用价值。它也带动其它光学中心研究, 如金刚石的 SiV 心^[12,18,35]、GeV 心^[17-18,36]、NiV 心^[10,12]、XeV 心^[8]、NeV 心和 CrV 心^[37] 等。它们表现出了各种的光子特性, 如

寿命短、零声子线(ZPL)发射的优势和能通过 Starke 效应等方法进行光谱调谐的不同特性。

谈到新的矿物材料时,经常有人问“这是天然的吗?”“什么地方产出?”。好像不是自然界出现的,就不是地质人员的事。事实上这是一种误解,工业化之后,出现了多个学科,学科分工细化。但是,分工不是分家。一个重要的攻关项目,往往需要多学科专家的精诚合作。在“氯羟铜矿:新的物质状态——量子自旋液体”^[38]一文中,我们特别强调物理学家提出“物理学和矿物学的交叉问题”。当前量子技术处于大发展的前期,急需各种新材料。

物理学家有理论,有实验,但物理学常用的物质结构不过数十种,很难应对。而面对具有 3000 多种的矿物,以及更多的矿物种和众多的矿物缺陷,矿物学提供了一个更大的自由驰骋广阔空间,而多样的矿物晶体生长方法,以及多年的矿物合成实验经验,都为新材料准备了难得的技术储备。所以,物理学和矿物学的交叉是互通有无,合作共享,事半功倍的。日本矿物学会年会中的矿物材料部分每年都报告许多矿物新材料的晶体生长、实验合成等内容,甚至包括人体结石,就是一个现实的例子。总之,面对层出不穷矿物新材料,和即将进入量子矿物学时代,今天我国矿物学者应当解放思想,勇于担当,顺应天时地利,抓住机遇,锐意进取,力争在世界舞台上有所建树。

参 考 文 献:

- [1] 基泰尔 C. 固体物理导论[M]. 北京: 科学出版社, 1979: 598-602.
- [2] Schneider I. F centers in additively colored KCl: NaCl crystals[J]. *Phys Rev*, 1969, 177 (8): 1324-1328.
- [3] Schwartz K, Volkov A E, Sorokin M V, et al. Effect of electronic energy loss and irradiation temperature on color-center creation in LiF and NaCl crystals irradiated with swift heavy ions[J]. *Phys Rev B*, 2008, 78: 024120.
- [4] Wu J h, Lin J M. Preparation of NaCl color center laser crystals and perturbation effect of ions [J]. *J Cryst Growth*, 2002, 240(3): 495-500.
- [5] Wang F, Gua H-G, Qin F, et al. Production and conversion of color centers in OH- doped KCl polycrystals colored electrolytically [J]. *Physica B*, 2010, 405: 981-984.
- [6] Dickinson J T, Langford S C, Avanesyan S M, et al. Color center formation in KCl and KBr single crystals with femtosecond laser pulses [J]. *Appl Surf Sci*, 2007, 253(19): 7874-7878.
- [7] Walker J. Optical absorption and luminescence in diamond [J]. *Rep Prog Phys*, 1979, 42: 1605-1659.
- [8] Breeding C M, Shigley J E. The “type” classification system of diamond and its importance in gemology [J]. *Gems & Gem*, 2009, (2): 96-111.
- [9] Eaton-Magaña S, Ardon T. Temperature effects on luminescence centers in natural type II_b diamonds [J]. *Diamond & Rel Mater*, 2016, 69: 86-95.
- [10] Hainschwang T, Fritsch E, Notari F, et al. The origin of color in natural C center bearing diamonds [J]. *Diamond & Rel Mater*, 2013, 39: 27-40.
- [11] Prestopino G, Marinelli M, Milani E, et al. Photo-physical properties of He-related color centers in diamond [J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 111: 11105.
- [12] Thiering G, Gali A. Ab initio magneto-optical spectrum of group-IV vacancy color centers in diamond [J]. *Phys Rev X*, 2018, 8(2): 021063.
- [13] Bhaskar M K, Sukachev D D, Sipahigil A, et al. Quantum nonlinear optics with a germanium-vacancy color center in a nanoscale diamond waveguide [J]. *Phys Rev Lett*, 2017, 118(22): 223603.

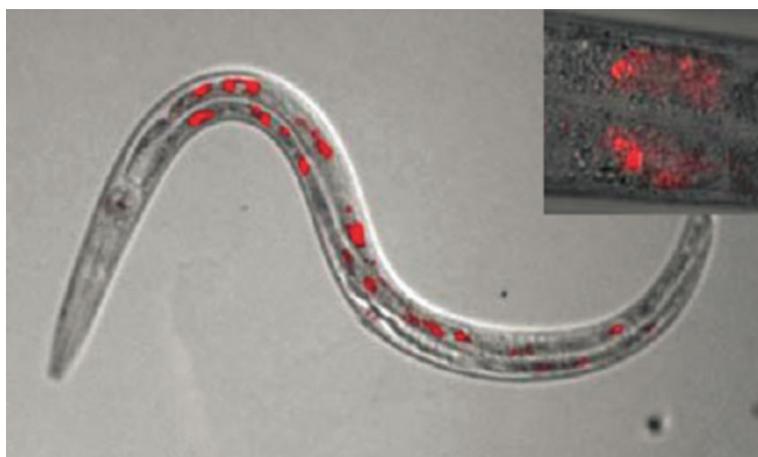


图 10 用右旋糖苷包裹的荧光纳米金刚石(红色)喂养的秀丽纤杆线虫 (*Caenorhabditis elegans*), 内嵌一幅 100 倍放大的图像显示肠壁细胞内的纳米金刚石^[31]

Fig. 10. The image for *Caenorhabditis elegans* fed with dextran-coated fluorescent nanodiamonds (red). Inset for a 100 times magnified image showing nanodiamonds within the intestinal cells.

- [14] Häußler S, Thiering G, Dietrich A, et al. Photoluminescence excitation spectroscopy of SiV^- and GeV^- color center in diamond [J]. *New J Phys*, 2017, 19(6): 063036.
- [15] Steinmetz D, Neu E, Meijer J, et al. Single photon emitters based on Ni/Si related defects in single crystalline diamond [J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2011, 102(3): 451-458.
- [16] Aharonovich I, Castelletto S, Johnson B C, et al. Chromium single photon emitters in diamond fabricated by ion implantation [J]. *Phys Rev B*, 2010, 81: 121201.
- [17] Aharonovich I, Castelletto S, Prawer S. Novel single photon emitters based on color centers in diamond [J]. *AIP Conf Proc*, 2011, 1399: 997.
- [18] Wu E, Jacques V, Treussart F, et al. Single-photon emission in the near infrared from diamond colour centre [J]. *J Lumin*, 2006, 119/120: 19-23.
- [19] Sandstrom R, Ke L, Martin A, et al. Optical properties of implanted Xe color centers in diamond [J]. *Opt Comm*, 2018, 411: 182-186.
- [20] Rabeau J R, Chin Y L, Prawer S, et al. Fabrication of single nickel-nitrogen defects in diamond by chemical vapor deposition [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 131926.
- [21] 豆丁网. 物质颜色和吸收光颜色的对应关系—互补色关系[J/OL]. <http://www.docin.com/p-1026099750.html>.
- [22] Wikipedia. Diamond color [EB/OL]. https://en.wikipedia.org/wiki/Diamond_color.
- [23] Wikipedia. Crystallographic defects in diamond [EB/OL]. https://en.wikipedia.org/wiki/Crystallographic_defects_in_diamond.
- [24] Gruber A, Dräbenstedt A, Tietz C, et al. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers [J]. *Science*, 1997, 276: 2012-2014.
- [25] Wikipedia. nitrogen-vacancy center (N-V center) [EB/OL]. https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrogen-vacancy_center, 20190127.
- [26] Scarabelli D. Advanced quantum electronic and spin systems: Artificial graphene and nitrogen-vacancy centers in diamond [D/OL]. Columbia University. ProQuest 10182150, <http://proquest.calis.edu.cn/Detail.aspx?pid=6h%2buB%2fsL2FWcPm27xA55YA%3d%3d>, 2016.
- [27] Kehayias P M. Exploring basic properties and applications of nitrogen-vacancy color centers in diamond [D/OL]. California University. ProQuest, 10150751, <http://proquest.calis.edu.cn/Detail.aspx?pid=%2fs43zM9N87ycPm27xA55YA%3d%3d>, 2015.
- [28] Wikipedia. Qubit [EB/OL]. <https://en.wikipedia.org/wiki/Qubit>, 20190110.
- [29] Gurudev-Dutt M V, Childress L, Jiang L, et al. Quantum register based on individual electronic and nuclear spin qubits in diamond [J]. *Science*, 2007, 316: 1312-1316.
- [30] Ajoy A, Bissbort U, Lukin M D, et al. Atomic-scale nuclear spin imaging using quantum-assisted sensors in diamond [J]. *Phys Rev X*, 2015, 5: 011001.
- [31] Schirhagl R, Chang K, Loretz M, et al. Nitrogen-vacancy centers in diamond: Nanoscale sensors for physics and biology [J]. *Annu Rev Phys Chem*, 2014, 65: 83-105.
- [32] Liu R-B. A diamond age of masers [J]. *Nature*, 2018, 555: 447-449.
- [33] Breeze J D, Salvadori E, Sathian J, et al. Continuous-wave room-temperature diamond maser [J]. *Nature*, 2018, 555: 493-498.
- [34] Wikipedia. Maser [EB/OL]. <https://en.wikipedia.org/wiki/Maser>, 20181123.
- [35] Wikipedia. Silicon-vacancy center (Si-V) [EB/OL]. https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon-vacancy_center_in_diamond, 20170913.
- [36] Iwasaki T, Ishibashi F, Miyamoto Y, et al. Germanium-vacancy single color centers in diamond [J]. *Sci Rep*, 2015, 5(1): 12882.
- [37] Muller T, Aharonovich I, Wang Z, et al. Phonon-induced dephasing of chromium color centers in diamond [J]. *Phys Rev B*, 2012, 86: 195210.
- [38] 陈丰. 氯羟铜矿: 新的物质状态——量子自旋液体 [J]. *矿物学报*, 待刊.