

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2025.08.016

金刚石 NV^- 色心中近红外光对 自旋电荷态转换的影响研究

胡 钧¹, 钱 鹏¹, 张 恒², 张 杨¹, 马 钰¹

(1. 合肥工业大学 物理学院, 安徽 合肥 230601; 2. 合肥工业大学 微电子学院, 安徽 合肥 230601)

摘 要:文章利用近红外光对 532 nm 激光照射金刚石氮空位(nitrogen-vacancy, NV)色心产生的荧光时间轨迹进行调制,发现不同电子自旋初态下的调制深度并不相同;由于 589 nm 激光只激发处于负电性电荷态的色心(NV^- 色心),进而研究不同功率的 589 nm 激光单独激发色心和加入近红外光共同激发色心导致的电荷态布居变化。实验结果表明,近红外光能够加快 NV^- 色心电离的过程,但是不同电子自旋初态导致的电离速率有所差异,造成该差异的原因可能是近红外光对 NV^- 色心自旋单态的电离比激发态的电离具有更高的效率。文章研究结果对基于金刚石 NV^- 色心的自旋量子态读出和量子精密测量具有重要意义。

关键词:氮空位(NV)色心;电荷态;近红外光;自旋态

中图分类号:O431.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2025)08-1112-05

Study on the effect of near-infrared light on spin-charge state conversion in diamond NV^- color center

HU Jun¹, QIAN Peng¹, ZHANG Heng², ZHANG Yang¹, MA Yu¹

(1. School of Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230601, China; 2. School of Microelectronics, Hefei University of Technology, Hefei 230601, China)

Abstract:In this paper, the near-infrared light is used to modulate the fluorescence time track produced by the 532 nm laser irradiation on the diamond nitrogen-vacancy(NV) color center. It is found that the modulation depth is different under different initial states of electron spin. Because the 589 nm laser only excites the color center in the negatively charged state(NV^- color center), the change of the population of the charge state caused by the excitation of the color center alone by the 589 nm laser with different powers and the co-excitation with the near-infrared light is studied. The experimental results show that near-infrared light can accelerate the process of NV^- color center ionization, but the acceleration rate caused by different initial states of electron spin is different. The reason for this difference may be that the near-infrared light has a higher efficiency for the ionization of the spin singlet state than for the excited state. The above research results are of great significance to the spin quantum state readout and quantum precise measurement based on the diamond NV^- color center.

Key words:nitrogen-vacancy(NV) color center; charge state; near-infrared light; spin state

近 10 年来,金刚石中的氮空位(nitrogen-vacancy, NV)色心是量子计算^[1]、量子模拟^[2-3]以及

量子精密测量^[4]等领域的研究热点。电负性的氮空位(NV^-)色心具有易于被光学极化和读出以

收稿日期:2023-03-15;修回日期:2023-05-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11904070)

作者简介:胡 钧(1996—),男,安徽安庆人,合肥工业大学硕士生;

钱 鹏(1988—),男,甘肃张掖人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师,通信作者, E-mail:pqian@hfut.edu.cn.

及相干时间长^[5]等良好性质,因此基于 NV^- 色心的量子体系被广泛研究,如基于 NV^- 色心的自旋性质可以实现磁场测量^[6-7]、温度探测^[8]、多比特量子计算^[3]等。由文献^[9]实验结果可知,通常金刚石中的 NV^- 色心以电负性的 NV^- 存在的概率约 75%,以电中性 NV^0 存在的概率约 25%,这 2 种电荷态在激光照射下会发生转换。

电荷态之间的转换在诸多领域有重要应用,例如基于自旋电荷投影 (spin-to-charge conversion, SCC) 原理的自旋态光学读出^[10-12]、利用样品表面电极微纳加工的自旋态电子学读出^[13]、基于荧光调制的光学开关^[14-15]、超分辨显微成像^[16]以及长时间信息存储^[17]等,其中基于 SCC 的自旋态读出对于提高量子精密测量灵敏度有显著效果。2015 年,哈佛大学 Lukin 小组首次提出该方法并显著降低了自旋态读出噪声^[11];2018 年,纽约市立大学 Meriles 小组在系综样品中使用该方法实现了电子自旋态的读取^[12];2019 年,哈佛大学 Walsworth 小组详细研究了该方法在量子传感中的应用,并展示了 SCC 可以在自旋单次读取中降低 1 个数量级的噪声^[18]。

在对 NV^- 色心自旋电荷态转换动力学过程的研究中,近红外波段激光已有广泛应用。2013 年,西班牙 Quidant 小组发现 1 064 nm 激光对 NV^- 色心荧光的快速光学调制现象^[14];2020 年中国科学技术大学孙方稳小组指出不同功率的近红外 766 nm 激光对 NV^- 色心荧光具有增强或抑制作用^[19];2021 年,中国科学技术大学张琪课题组利用 1 064 nm 激光提高电荷态转化速率,实现了高保真度的电子自旋单次读取^[20]。但在这些研究中,电子自旋究竟是更容易从激发态还是从单态电离仍然存在争议,而近红外光在电离过程中起着关键作用。因此,探究近红外光在自旋电荷态转换中如何发挥作用具有重要意义。

1 实验装置

实验室自建的光学共聚焦系统如图 1 所示。用于自旋操控及读出的绿色激光 (532 nm) 和用于电离或读出 NV^- 布居的黄色激光 (589 nm) 经过二合一光纤耦合准直器后输出,然后经由显微物镜 (Olympus, N. A. = 1.45) 聚焦到金刚石样品上; NV^- 色心辐射出的荧光按原路返回并进入同一物镜,经双色镜 1 过滤,再由双色镜 2 反射之后通过小孔进行空间滤波,最终穿过滤波片进入单光子探测器;1 040 nm 近红外光(下文中近红外

光均指 1 040 nm) 通过双色镜 2 之后,在双色镜 1 处与二合一耦合器出来的激光合束一起进入物镜 (部分元件未画出)。

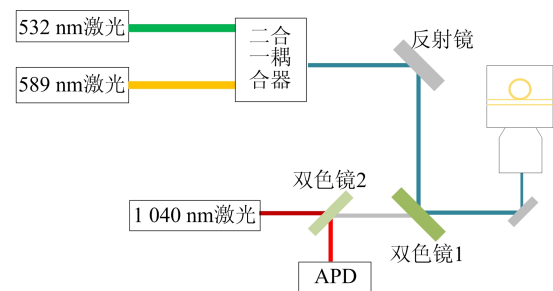


图 1 NV^- 色心共聚焦实验平台示意图

实验所需的微波信号由矢量信号发生器 (Rohde & Schwarz, SMIQ03B) 产生,微波信号经由微波放大器放大之后输入课题组自行研制的欧米伽环形辐射结构,将微波辐射到金刚石样品上;激光和微波控制所需的脉冲信号由实验室自制的脉冲发生器和高速时间数字转换器产生和采集得到;实验中使用的金刚石样品为采购于 Element Six 公司的 type II-a 型金刚石,其抛光面为 [100] 晶面,尺寸为 2 mm×2 mm×0.5 mm。

2 NV^- 能级结构与电荷态转换

NV^- 的能级具有基态三重态、激发态三重态以及 1 个亚稳单态,能级图如图 2 所示。处于 NV^- 色心基态 $|0\rangle$ ($|\pm 1\rangle$, 在零磁场状态下它处于简并状态) 的电子在激光泵浦下跃迁至激发态 $|0\rangle$ ($|\pm 1\rangle$), 保持自旋不变。激发态的电子通过 2 种途径回到基态: ① 自发辐射跃迁回到基态, 释放荧光 (被单光子计数器 APD 收集); ② 激发态的电子有一定概率发生系间交叉 (inter-system crossing, ISC) 到达亚稳单态, 然后回到基态 $|0\rangle$ 态。激发态 $|\pm 1\rangle$ 比激发态 $|0\rangle$ 发生系间交叉的概率大, 且亚稳单态的寿命约 250 ns, 因此, NV^- 色心可以进行光学读出和初始化。 NV^0 的能级结构由基态 $|\pm 1/2\rangle$ (简并状态) 和激发态 $|\pm 1/2\rangle$ 组成。

研究表明, NV^- 色心在 532、637 nm 等激光照射下的电荷态转换是双光子过程^[9]。首先, 处于 NV^- 基态的电子吸收 1 个光子后被泵浦到激发态, 再吸收 1 个光子使得 1 个电子被激发到导带, 实现电离并转化为 NV^0 的基态; 同样, 处于 NV^0 基态的电子吸收 1 个光子后被泵浦到激发态, 再吸收 1 个光子从价带中捕获 1 个电子实现复合, 使得 NV^0 转化为 NV^- ^[12]。根据已有的研究结果可知,

近红外光在 NV 色心电荷态转换过程中影响最大的是双光子过程的第 2 个过程^[12]。

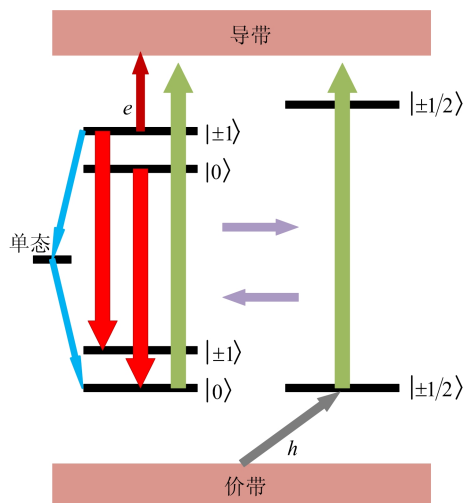
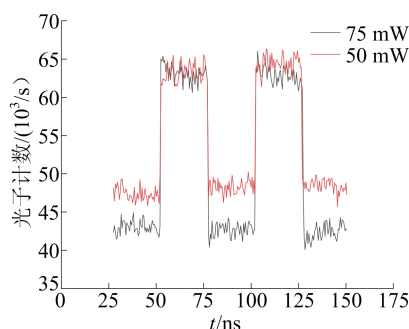


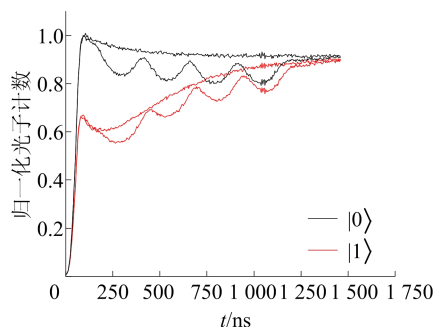
图 2 能级图

3 实验过程与结果讨论

近红外光调制荧光的实验结果如图 3 所示。



(a) 不同功率的近红外光对荧光实时计数的调制



(b) 光功率做正弦振荡的近红外光调制下的荧光飞行曲线

图 3 近红外光调制荧光实验结果

实验中将绿色激光(300 μW)和近红外光同时作用到 NV^- 色心,然后控制近红外光的通断,使其每隔 25 ns 开通一次且持续时长也为 25 ns。较低的黑(红)数据点是 75 mW(50 mW)的

近红外光与绿色激光共同作用下 NV^- 色心产生的荧光光子计数,较高的数据点是绿色激光单独作用下 NV^- 色心产生的荧光光子计数。由图 3a 可知,绿色激光激发下 NV^- 色心产生的荧光光子计数在有近红外光加入时出现下降,并且这种下降深度随着近红外光的光功率增加而增加。上述实验现象产生的原因在于近红外光的加入使得 NV^- 色心电荷态发生电离,部分 NV^- 转化为了 NV^0 ,导致 NV^- 色心产生的荧光实时减少。

依据上述规律,本文使用光功率做正弦振荡的近红外光进行荧光时间轨迹的实时调制。实验过程如下:首先,使用绿色激光进行自旋态的初始化;然后,稍加等待(施加共振微波可以将初始自旋态 $|0\rangle$ 翻转到 $|1\rangle$);最后,利用绿色激光读出 NV^- 色心的荧光时间轨迹,并在此过程中施加比绿色激光读出脉冲延后约 150 ns 的光功率做正弦振荡的近红外光(50 mW)。

图 3b 中:没有振荡的 2 条数据线分别是绿色激光单独作用得到的初始自旋态为 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 的荧光时间轨迹;呈正弦振荡的 2 条数据线是利用近红外光调制得到的初始自旋态为 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 的荧光时间轨迹。从图 3b 的实验结果可以看出,不同初始自旋态在光功率做正弦振荡的近红外光调制下,呈现出不同的调制深度。对于这种差异性,本文猜测可能是不同自旋态对近红外光的响应存在差异,但由于 NV^- 色心在绿色激光的泵浦过程中伴随着电荷态的互相转换,从而造成该实验结果差异性的原因很难被唯一确定。

为进一步探究近红外光在不同自旋初态的 NV^- 色心电离过程中发挥作用的具体机制,本文开展近红外光伴随黄色激光电离 NV^- 色心的实验。这是由于黄色激光几乎不能激发 NV^0 ,可以规避电荷态发生相互转换对实验造成的干扰。

首先进行黄色激光单独电离 NV^- 色心的实验,如图 4a 所示。实验序列为:① 采用绿色激光(532 nm, 300 μW , 20 μs)进行电荷态布居度和电子自旋态的初始化,初始化完成后稍加等待,然后通过施加共振微波将自旋态翻转到 $|1\rangle$ (若不施加此共振微波则初始自旋态为 $|0\rangle$);② 采用高功率的黄色激光(589 nm, 约 65 ns)电离 NV^- 色心;③ 采用低功率的黄色激光(589 nm, 5 μW , 25 ms)进行电荷态布居度的读出。

黄色激光电离 NV^- 色心的实验结果如图 4b 所示,可以看出,黄色激光电离自旋初态为 $|0\rangle$ 的 NV^- 色心的速率比电离自旋初态为 $|1\rangle$ 的 NV^-

色心的速率更大。这是由于在电子自旋初态为 $|1\rangle$ 的 NV⁻ 色心被黄色激光电离的过程中,总是有一部分电子通过系间交叉布居到图 2 所示能级图中的亚稳单态,使得这部分 NV⁻ 布居被保存。

利用与图 4a 中相似的序列,在黄色激光电离 NV⁻ 色心的过程中加入近红外光(约 1 040 nm, 50 mW, 80 ns),得到的实验结果如图 4c 所示。对比图 4b 与图 4c 可以看出,有近红外光加入时电离 NV⁻ 色心的速率加快,并且自旋初态为 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 的 NV⁻ 色心被电离后剩余的电荷态布居度之间的差值明显减小,即表明近红外光促进黄色激光电离 NV⁻ 色心的速率与自旋初态相关。

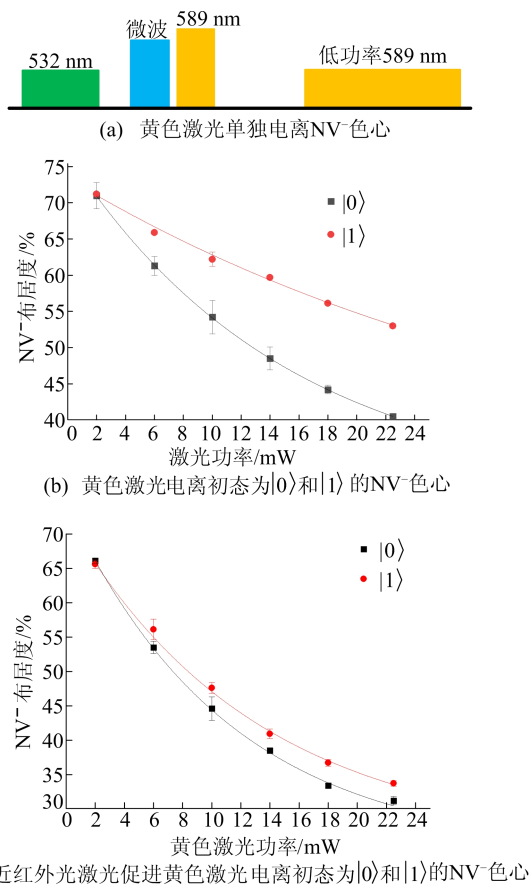


图 4 NV⁻ 色心电荷态电离实验图

为了定量地描述黄色激光单独电离 NV⁻ 色心电荷态的速率以及近红外光对此过程的影响,本文利用文献[9]中的公式进行拟合,得到表示 NV⁻ 色心被电离的速率 r ,即

$$P = P_{st} + (P_0 - P_{st}) \exp(-0.06rI) \quad (1)$$

其中: P_{st} 为稳定状态下的电荷态布居; P_0 为初始态的电荷态布居; I 为黄色激光的功率。

NV⁻ 色心被电离的速率 r 的具体数值见表 1 所列。表 1 中, r_0 、 r_1 分别对应电离自旋初态为

$|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 的速率。

表 1 589 nm 黄色激光电离 NV⁻ 色心的速率 单位: μs^{-1}

速率	无近红外光	有近红外光
r_0	0.55	1.28
r_1	0.28	1.14

由表 1 可知,有近红外光参与 NV⁻ 色心电离时,电离速率 r_0 、 r_1 分别增加 2.33 倍和 4.07 倍,并且 r_1 约为 r_0 的 1.75 倍。这种差异可能来源于近红外光对 NV⁻ 色心亚稳单态的电离比对激发态的电离具有更高的效率,导致原本保存在亚稳单态的电子发生电离,从而使 NV⁻ 的布居度进一步减少。

为了验证上述猜想,本文进行 NV⁻ 色心亚稳单态被近红外光电离的实验,如图 5 所示。

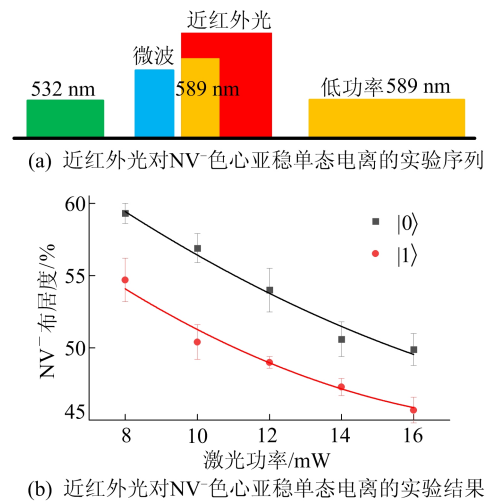


图 5 近红外光对 NV⁻ 色心亚稳单态电离的实验图

实验序列如图 5a 所示。首先采用绿色激光(532 nm, $300 \mu\text{W}$, $20 \mu\text{s}$)进行电荷态布居度和电子自旋态的初始化,完成后稍加等待,接着通过施加共振微波将自旋态翻转到 $|1\rangle$ (若不施加此共振微波则初始自旋态为 $|0\rangle$);然后采用高功率黄色激光(589 nm, 约 65 ns)和近红外光(1 040 nm, 约 365 ns)同时开始电离 NV⁻ 色心;最后采用低功率黄色激光(589 nm, $5 \mu\text{W}$, 25 ms)进行电荷态布居度的读出。由文献[9]实验结果可知,近红外光单独作用时不能电离 NV⁻ 色心,因此上述实验序列中多出的 300 ns 近红外光是为了电离 NV⁻ 色心亚稳单态上的电子。若近红外光能够电离 NV⁻ 色心亚稳单态上的电子,则该实验所测结果将呈现出自旋初态为 $|1\rangle$ 的 NV⁻ 色心被电离后剩

余的电荷态布居度比自旋初态为 $|0\rangle$ 的低。

实验测量的结果如图 5b 所示。从图 5b 可以看出,实验结果与上述定性分析一致,即表明近红外光对 NV^- 色心亚稳单态的电离比对激发态的电离具有更高的效率。

4 结 论

本文利用光功率做正弦振荡的近红外光实现了对 NV^- 色心荧光时间轨迹的实时调制,测量了黄色激光单独电离 NV^- 色心的速率以及近红外光对此过程的加速速率。实验结果表明,本文实验条件下 50 mW 的近红外光促进黄色激光电离自旋初态为 $|1\rangle$ 的 NV^- 色心的速率比促进黄色激光电离自旋初态为 $|0\rangle$ 的 NV^- 色心的速率快了约 1.75 倍,这是由于近红外光对 NV^- 色心亚稳单态的电离比对激发态的电离具有更高的效率。

本文的实验结果对理解和应用电荷态转换过程以及进一步利用近红外光进行 NV^- 色心的自旋电荷态调制具有重要意义。

[参 考 文 献]

- [1] CHEN B, GENG J, ZHOU F, et al. Quantum state tomography of a single electron spin in diamond with Wigner function reconstruction[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(4):041102.
- [2] MA H, GOVONI M, GALLI G. Quantum simulations of materials on near-term quantum computers[J]. *NPJ Computational Materials*, 2020, 6(1):85-88.
- [3] GUSTIANI C, DIVINCENZO D P. Blind three-qubit exact Grover search on a nitrogen-vacancy-center platform[J]. *Physical Review A*, 2021, 104(6):062422.
- [4] CHEN B, HOU X, GE F, et al. Calibration-free vector magnetometry using nitrogen-vacancy center in diamond integrated with optical vortex beam[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(11):8267-8272.
- [5] WOOD B D, STIMPSON G A, MARCH J E, et al. Long spin coherence times of nitrogen vacancy centers in milled nanodiamonds[J]. *Physical Review B*, 2022, 105(20):205401.
- [6] WELTER P, RHENSIUS J, MORALES A, et al. Scanning nitrogen-vacancy center magnetometry in large in-plane magnetic fields[J]. *Applied Physics Letters*, 2022, 120(7):074003.
- [7] BARSON M S J, OBERG L M, MCGUINNESS L P, et al. Nanoscale vector electric field imaging using a single electron spin[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(7):2962-2967.
- [8] SHIM J H, LEE S J, GHIMIRE S, et al. Multiplexed sensing of magnetic field and temperature in real time using a nitrogen-vacancy ensemble in diamond[J]. *Physical Review Applied*, 2022, 17(1):014009.
- [9] QIAN P, ZHAI Y, HU J, et al. Multicolor-illuminated charge-state dynamics of the nitrogen-vacancy center in diamond[J]. *Physical Review A*, 2022, 106(3):033506.
- [10] GIRI R, JENSEN R H, KHURANA D, et al. Charge stability and charge-state-based spin readout of shallow nitrogen-vacancy centers in diamond[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2023, 5(12):6603-6610.
- [11] SHIELDS B J, UNTERREITHMEIER Q P, DE LEON N P, et al. Efficient readout of a single spin state in diamond via spin-to-charge conversion[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(13):136402.
- [12] JAYAKUMAR H, DHOMKAR S, HENSHAW J, et al. Spin readout via spin-to-charge conversion in bulk diamond nitrogen-vacancy ensembles[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(12):122404.
- [13] YURGENS V, ZUBER J A, FLAGAN S, et al. Low-charge-noise nitrogen-vacancy centers in diamond created using laser writing with a solid-immersion lens[J]. *ACS Photonics*, 2021, 8(6):1726-1734.
- [14] GEISELMANN M, MARTY R, GARCÍA DE ABAJO F, et al. Fast optical modulation of the fluorescence from a single nitrogen-vacancy centre[J]. *Nature Physics*, 2013, 9(12):785-789.
- [15] JI P, DUTT M V G. Charge state dynamics of the nitrogen vacancy center in diamond under 1064-nm laser excitation[J]. *Physical Review B*, 2016, 94(2):024101.
- [16] WANG Q Y, WANG Z H, DU B, et al. Charge state depletion nanoscopy with a nitrogen-vacancy center in nanodiamonds[J]. *Optics Letters*, 2022, 47(1):66-69.
- [17] DHOMKAR S, JAYAKUMAR H, ZANGARA P R, et al. Charge dynamics in near-surface, variable-density ensembles of nitrogen-vacancy centers in diamond[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(6):4046-4052.
- [18] JASKULA J C, SHIELDS B J, BAUCH E, et al. Improved quantum sensing with a single solid-state spin via spin-to-charge conversion[J]. *Physical Review Applied*, 2019, 11(6):064003.
- [19] DU B, CHEN X D, ZHANG S C, et al. Fluorescence modulation of the nitrogen-vacancy center with competition between charge-state conversion and stimulated emission[J]. *JOSA B*, 2020, 37(5):1468-1473.
- [20] ZHANG Q, GUO Y, JI W, et al. High-fidelity single-shot readout of single electron spin in diamond with spin-to-charge conversion[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1):1-6.

(责任编辑 胡亚敏)