

利用 NV 色心量子传感技术实现富氢化物超导抗磁成像

陈昊昊¹ 黄晓丽^{1,†} 崔田^{1,2}

(1 吉林大学物理学院 超硬材料国家重点实验室 长春 130012)

(2 宁波大学物理科学与技术学院 宁波 315211)

2024-04-30 收到

† email: huangxiaoli@jlu.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20240506

近年来,富氢化合物超导体的研究为室温超导体的发现提供了新的方向和契机^[1,2]。借助高压技术,新型硫氢化物 H_3S 和镧氢化物 LaH_{10} 分别实现了创纪录的200 K和250 K超导转变温度^[3-8]。因此,富氢化合物被认为是室温超导体的最佳候选体系之一,形成了一类新的、在高压下呈现高 T_c 的超导材料——氢基超导体,已成为材料、物理等诸多领域的研究热点。富氢化合物的制备依赖于高温高压条件,其中压力由金刚石对顶砧装置(DAC)产生(通常大于100 GPa),而高温条件通过原位激光加热产生(通常大于1500 K)。这些要求极大地限制了制备样品的尺寸,并造成了目标超导样品的不均匀性,为高压原位实验表征带来了极大的挑战。目前,富氢化物的超导转变主要通过四电极法测量零电阻态进行表征。相比电输运测量使用的金属电极,用于迈斯纳抗磁性测量的感应线圈、超导量子干涉器件等传统磁探测元

件受到尺寸及压力的影响,难以集成到金刚石压腔内,并且获得的超导富氢化物的抗磁信号均比较微弱。采用感应线圈、超导量子干涉器件等传统磁学表征方法,富氢化物的磁学测量在极限压力、磁场灵敏度以及空间分辨率等方面受到极大制约。发展相关的磁探测手段并实现超高压下的精确磁测量不仅是超导氢化物更是整个高压研究领域亟待解决的关键问题,也将有力地促进超高压下磁学研究发展。因此,亟需发展新技术突破超高压下富氢化合物超导迈斯纳效应测量的瓶颈,同时实现零电阻和迈斯纳效应的协同测量,破除富氢化物超导体长久以来存在的争论,夯实富氢化合物超导电性的完整证据链。

NV色心是金刚石内部由氮的替代位与相邻的碳空位共同组成的点缺陷,可通过离子注入、化学气相沉积(CVD)生长、高温高压合成、激光直写等方法制备。实验上利用光探测磁共振

(ODMR)的方法,通过表征NV色心电子自旋能级在外磁场中塞曼劈裂的情况来进行磁场的探测。NV色心磁探测方法不仅具有较高的磁场灵敏度和空间分辨率,还非常易于集成到金刚石对顶砧装置中。首先,NV色心的母体就是金刚石,可以均匀分布在金刚石砧面,形成几乎无数个天然的磁探测元件。其次,NV色心磁探测主要分为微波激励和荧光采集两个过程,可分别借助高压电输运及光学测量的优势。前人对NV色心在高压下的应用已经

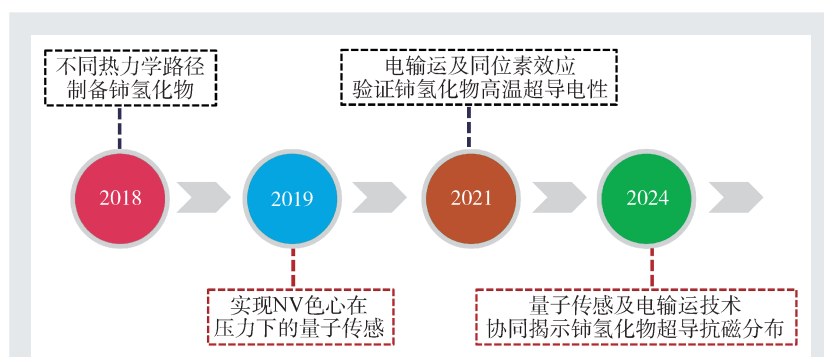


图1 研究团队在铈氢高温超导体的制备与表征方面的研究进程。早期,吉林大学研究团队在高压下合成具有类金属氢子晶格的超氢化物 CeH_9 ;随后,来自美国的合作团队利用NV色心实现高压下磁性与应力的测量;之后,吉林大学研究团队率先在实验上发现铈氢化物在百万大气压以下具有超过100 K的超导转变温度。近期,联合团队极大地拓展了NV色心量子传感技术应用的压力范围,并首次实现了对富氢化物超导体在亚微米尺度的抗磁成像

进行了一定的探索。2019年, 3篇 *Science* 工作连发, 验证了NV色心用于高压磁测量的可行性与优势, 极大地推动了该领域的发展^[9-11], 为表征富氢化物的超导抗磁性提供了新的方法。前期, 吉林大学研究团队率先在百万大气压以下获得了超导性能优异的、具有类金属氢子晶格的超氢化物 CeH_9 和 CeH_{10} ^[12, 13]。本工作中^[14], 联合团队创新地使用金刚石的[111]面作为砧面, 结合电输运及NV色心磁测量技术, 表征了Ce-H样品的零电阻、抗磁性以及磁通钉扎效应, 有力地证实了富氢化物的高温超导电性(图1)。

NV色心在单晶金刚石中共有4种可能的取向, 其哈密顿量受到外磁场矢量的作用。图2(a)为光探测磁共振过程中NV色心电子跃迁以及外磁场条件下其基态能级的变化。电子自旋三重基态和激发态的能量差为1.945 eV (637 nm), 且各自都分裂为单简并的 $m_s = 0$ 和双简并的 $m_s = \pm 1$ 自旋态。此外, 还有一个 $m_s = 0$ 的中间亚稳态。在较短波长的激光作用下(如532 nm), 电子由基态跃迁到激发态。处于激发态的大部分电子根据选

择定则, 通过辐射跃迁回到基态。但是, 大约有30%的 $m_s = \pm 1$ 态的电子会先落到中间态再返回基态, 主要过程为非辐射跃迁, 不会产生探测范围内的荧光信号。因此, 当施加的微波频率满足基态中电子自旋共振(ESR)时, 更多的电子跃迁到 $m_s = \pm 1$ 态, 从而导致荧光的减弱。在常压无外磁场条件下, 双简并的 $m_s = \pm 1$ 态和单简并的 $m_s = 0$ 态间能级差为2.87 GHz。在加压过程中, 零场分裂能进一步增加。在外磁场中, 塞曼效应会导致 $m_s = \pm 1$ 态进一步劈裂, 增加 $2\gamma B$ 的能量差。如图2(b)所示, 实验上利用吸收峰劈裂的程度来测量各方向上磁场的大小。NV色心能够应用在高压磁测量领域的关键在于其 C_{3v} 对称性的保持。在非静水压力条件下, 不同取向的NV色心受到不同的应力作用, 导致对称性发生变化, 出现共振吸收峰的劈裂、弱化及展宽。因此, 改善NV色心所处环境的静水压性是提高压力下荧光对比度的可行方法。然而, 对于分布在金刚石压砧内的NV色心而言, 由于压砧内部主要是沿单轴方向的压力, 静水压性很难得到有效的改善。如图2(c)所

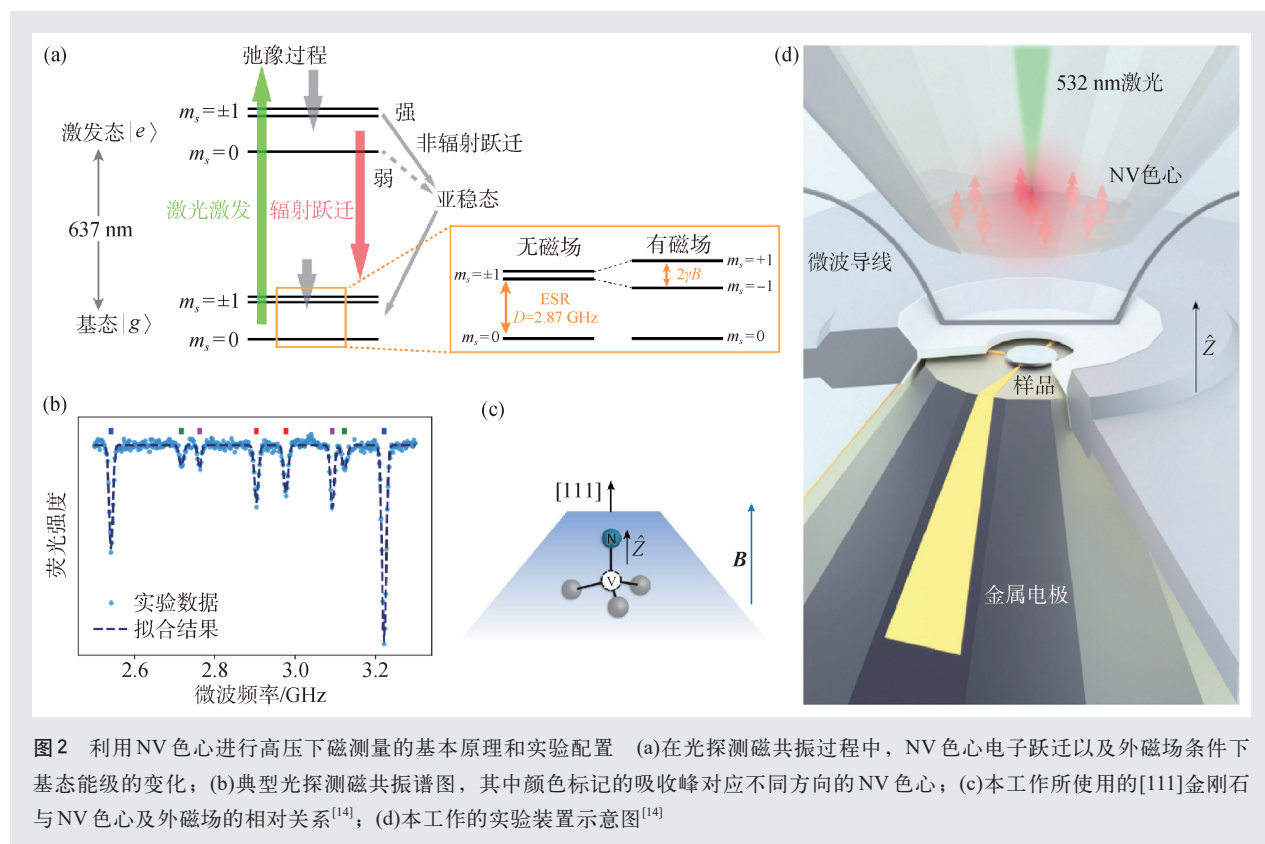


图2 利用NV色心进行高压下磁测量的基本原理和实验配置 (a)在光探测磁共振过程中, NV色心电子跃迁以及外磁场条件下基态能级的变化; (b)典型光探测磁共振谱图, 其中颜色标记的吸收峰对应不同方向的NV色心; (c)本工作所使用的[111]金刚石与NV色心及外磁场的相对关系^[14]; (d)本工作的实验装置示意图^[14]

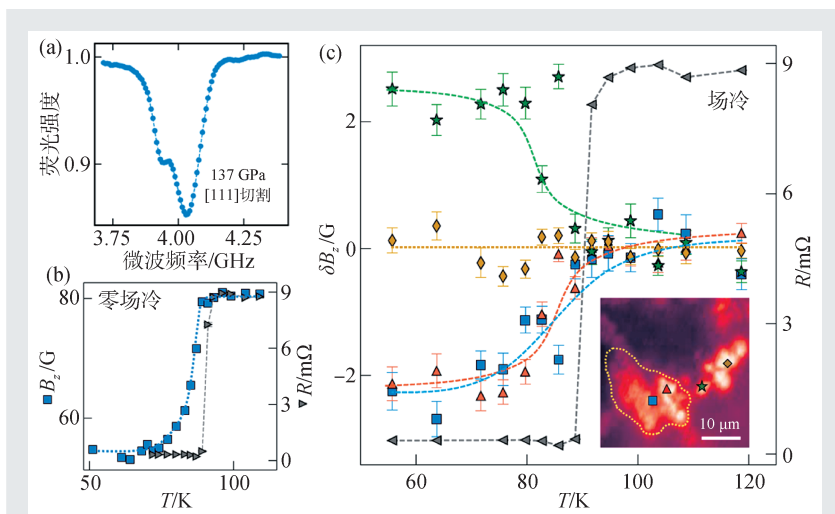


图3 利用NV色心探测Ce-H超导样品的抗磁性 (a)零场下NV色心的光探测磁共振谱图; (b)零场冷条件下的升温过程中,电阻及磁场随温度的变化,其中磁场测量点为(c)中蓝色正方形符号的位置; (c)场冷条件下的降温过程中,电阻及磁场随温度的变化,磁场测量点与插图中各符号对应。其中,插图是样品腔照片,虚线表示实验确定的超导区域

示,相比于高压实验常用的[100]的金刚石,我们发现在[111]方向切割的金刚石中,NV色心可以是垂直于砧面的方向。此时,即使在高压条件下, C_{3v} 的对称性也能得到很好的保持;对于其余三个等效的方向,对称性的破坏几乎完全抑制了ODMR的信号,同时也避免了其他方向的NV色心产生的影响。实验上,我们选用[111]切割的金刚石,通过离子注入的方法形成NV色心,选择能够稳定到较低压力的、超导性能优异的铈氢化合物作为研究对象,并创新地提出对同一样品在特定压力下同时进行电学和磁学表征的实验方案(图2(d))。基于该实验配置,研究团队实现了铈氢化合物超导体的零电阻和迈斯纳效应的协同测量。

如图3(c)插图中较亮的区域所示,高温高压下生成的超导样品主要集中在激光加热的位置。在137 GPa、连续测量模式下,我们获得了高达15%的荧光对比度(图3(a));磁场探测灵敏度达到 $35 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ 。在NV色心系综均匀分布的情况下,空间分辨率主要取决于共聚焦荧光显微系统的精度,因此利用NV色心进行高压下的磁成像可以达到亚微米级的空间分辨率。我们选取了样品上四个不同的位置,研究了场冷(FC)和零场冷(ZFC)条件下样品在超导转变时对外磁场的作

并且同步进行了零电阻的测量。ZFC测试时,我们首先将样品零场降温至超导转变温度以下,然后利用亥姆霍兹线圈垂直于金刚石砧面施加79 G的外磁场。在升温至超导转变温度以上后,观察到样品对外磁场的排斥消失(图3(b)),证明了铈氢化物样品具有超导抗磁性。如图3(c)所示,在FC条件下,磁通钉扎效应导致样品的抗磁信号比较微弱,但实验仍捕捉到了明显的转变。根据超导转变后磁场分布的变化,我们确定了超导态的区域。NV色心磁测量的结果为富氢化物的超导迈斯纳效应提供了有力的实验证据。

借助NV色心磁测量技术的高磁场灵敏度及空间分辨率,我们首次实现了高温高压条件下制备的铈氢样品的超导抗磁成像,使高压下富氢化合物超导体的实验研究达到了崭新的高度,破除了富氢化物超导体长久以来存在的争论。这项研究成功实现了百万大气压条件下高灵敏度和空间分辨的磁探测,为极端条件下微量样品的磁学测量开辟了广阔的研究空间。该项研究成果近期刊登在*Nature*杂志上^[14]。

参考文献

- [1] Ashcroft N W. *Phys. Rev. Lett.*, 1968, 21: 1748
- [2] Ashcroft N W. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92: 187002
- [3] Duan D *et al.* *Sci. Rep.*, 2014, 4: 6968
- [4] Drozdov A P *et al.* *Nature*, 2015, 525: 73
- [5] Huang X *et al.* *Natl. Sci. Rev.*, 2019, 6: 713
- [6] Peng F *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2017, 119: 107001
- [7] Liu H *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2017, 114: 6990
- [8] Drozdov A P *et al.* *Nature*, 2019, 569: 528
- [9] Hsieh S *et al.* *Science*, 2019, 366: 1349
- [10] Yip K Y *et al.* *Science*, 2019, 366: 1355
- [11] Lesik M *et al.* *Science*, 2019, 366: 1359
- [12] Li X. *Nat. Commun.*, 2019, 10: 3461
- [13] Chen W *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2021, 127: 117001
- [14] Bhattacharyya P *et al.* *Nature*, 2024, 627: 73