DOI：10.11858/gywlxb.20261146

两种新型高压探测手段：高压下的超快光谱探测与金刚石氮空位中心量子传感*

孟养浩，文俊彦，于晓辉

（中国科学院物理研究所，北京 100190）

摘　要：压力是调控量子材料电子结构与相互作用的基本热力学参量，但金刚石对顶砧的封闭结构长期制约着高压下的原位测量能力。近年来兴起的高压超快光谱与金刚石氮空位中心量子传感两项技术，分别在时间与空间维度上突破了这一制约：前者借助飞秒泵浦-探测测量准粒子弛豫与相干集体激发，能够在高压下标识结构相变与电子拓扑转变，并定量提取密度波能隙、超导能隙与电声耦合强度；后者将原子尺度的自旋探针与金刚石对顶砧结合，实现了高压下磁场、应力的微米级原位成像，为高压下的磁相变以及超导转变提供了高灵敏度且具有空间分辨率的测试手段。本文系统介绍两项技术的实验原理、分析方法与代表性应用，并展望其在高压量子材料研究中的协同发展前景。

关键词：高压；超快光谱；金刚石氮空位中心；量子传感；超导

中图分类号：O521.3　　**文献标识码：**A

录用稿件，非最终出版稿

压力是凝聚态物理中最重要的外部调控参量之一。与化学掺杂相比，压力能够在不引入额外化学无序的前提下，连续调控原子间距、轨道重叠、能带宽度、晶体场、交换相互作用以及电子-声子耦合强度，因此特别适用于研究量子相变、拓扑相变、金属-绝缘体转变、密度波和超导等物理现象[1-3]。然而，传统的高压实验主要依赖电输运、X 射线衍射、拉曼光谱和红外光谱等常规测量手段。其中，电输运测量对宏观导电通道非常敏感，但通常难以区分共存的电子序；X 射线衍射和常规拉曼光谱虽能够精确追踪晶体结构及晶格振动，但对微弱电子能隙、短程有序以及不同准粒子弛豫通道的分辨能力有限；而高压红外和电子拉曼光谱则容易受到金刚石吸收、荧光背景及样品尺寸的限制。仅依赖传统的静态测量往往难以回答压力诱导相变中的微观问题，例如相变首先发生在电子、自旋还是晶格自由度中，不同有序态之间是竞争还是共存，以及能隙和耦合强度如何随压力连续演化。此外，高压下的经典磁测量手段（如超导量子干涉仪（SQUID）测量和交流磁化率测量）也受限于微小的样品尺寸及高压腔庞大的背景信号，不仅难以提取弱磁样品的本征信号，还缺乏空间分辨能力。因此发展新的高压探测手段十分重要。

超快光谱为这些问题提供了一个动力学维度。其基本思路是利用飞秒泵浦脉冲将体系瞬时推离平衡态，再用时间延迟可控的探测脉冲记录反射率、透射率或其他光学量的变化。准粒子弛豫时间、不同动力学分量的振幅、相干声子的频率和阻尼，都可能在能隙打开、费米面重构或结构相变处出

*收稿日期：2026-08-17；修回日期：2026-10-27
第一作者：孟养浩（1998—），男，博士，主要从事高压超快光谱研究. E-mail：mengyh16@iphy.ac.cn
通讯作者：文俊彦（1997—），男，博士，主要从事高压量子传感研究. E-mail：wenjunyan@iphy.ac.cn

现异常[4,5]。因此，高压超快光谱兼具高压连续调控和飞秒时间分辨的优势，能够把传统的压力-温度相图扩展为包含弛豫通道、能隙尺度和多自由度耦合信息的动力学相图。

与超快光谱几乎并行发展的另一条技术路线，是以金刚石氮空位（NV）中心为代表的高压量子传感技术[6,7]。NV 中心是金刚石晶格中原子尺度的缺陷。其电子自旋态可通过激光初始化与读出，并通过微波实现相干操控，而且其哈密顿量对局域磁场、压力（应力）、温度和电场都极为敏感。尤为重要的是，NV 中心可以直接集成在产生压力的金刚石压砧砧面浅层或样品腔内，从而在金刚石对顶砧（DAC）中实现微米乃至亚微米尺度的原位磁成像与应力测量——这恰好填补了高压研究中超导迈斯纳效应、磁相变等磁性表征长期缺乏空间分辨手段的空白。

这两条技术路线共享同一个实验平台：超快泵浦-探测与 NV 中心光探测磁共振都透过金刚石压砧对样品腔进行光学激发与读出，在物理信息上高度互补——前者提供准粒子弛豫、能隙尺度与电声耦合的时间分辨信息，后者提供磁场与应力的空间分辨信息；在镍氧化物和富氢化物等高压超导典型体系中，两类技术已被应用于同一物理问题的不同侧面。本文系统综述这两项高压原位新技术：第 1 节介绍高压超快光谱的实验原理与技术实现，第 2 节讨论非平衡弛豫过程与常用分析模型，第 3 节介绍 NV 中心量子传感的物理基础，第 4 节介绍 NV 中心与 DAC 的结合实现高压量子传感，第 5 节介绍两类技术的代表性应用，第 6 节给出小结与展望。

1. 高压超快光谱的实验原理与技术实现

典型的高压超快反射实验采用金刚石对顶砧产生压力。样品、红宝石标压颗粒和传压介质被装入金属垫片的微小样品腔中，再将压机置于室温平台或低温恒温器内（图 1）[8]。泵浦光首先激发样品，探测光经过可移动延迟线后到达样品表面，并记录有泵浦（R）和无泵浦条件（R_0）下反射率的相对变化。实验信号通常写作：

$$\Delta R/R = (R - R_0)/R_0 \tag{1}$$

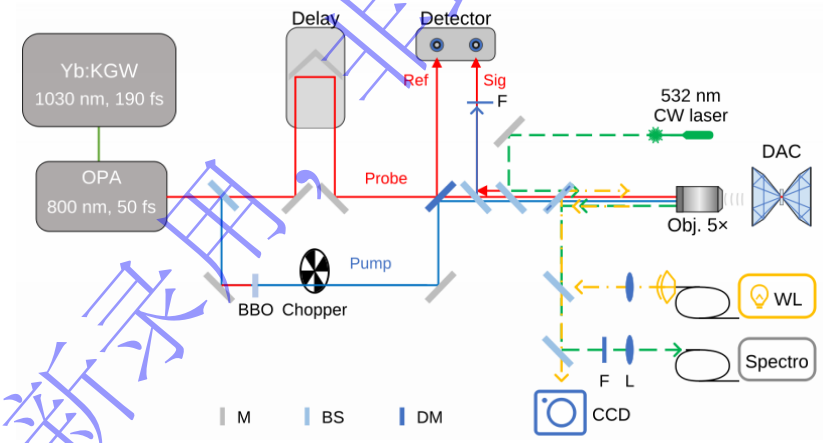


图 1 原位高压超快泵浦-探测实验系统示意图。泵浦脉冲与经延迟线的探测脉冲共线聚焦于 DAC 内的样品，平衡探测器记录瞬态反射率变化；532 nm 连续激光与光谱仪用于红宝石荧光原位标压，白光与 CCD 用于样品成像。[8]

Figure 1 Schematic diagram of the in-situ high-pressure ultrafast pump-probe experimental system. The pump pulse and the probe pulse passing through the delay line are collinearly focused on the sample inside the DAC. A balanced detector records the transient reflectivity variation. The 532 nm continuous-wave laser and spectrometer are employed for in-situ pressure calibration via ruby fluorescence, while white light and a CCD camera are used for sample imaging.[8]

高压环境给光路设计带来了几个特殊要求。首先，金刚石压砧的有效通光孔径很小，样品横向尺寸往往只有几十至数百微米，因此泵浦光和探测光通常采用共线或近共线结构，并通过长工作距离显微物镜聚焦到同一位置。其次，泵浦光和探测光均需穿过金刚石压砧，金刚石及其表面产生的散射会使部分泵浦光泄漏到返回的探测光路中。为有效抑制泵浦散射背景，可通过倍频等方式使泵浦光与探测光具有不同波长，并在探测端结合二向色镜和窄带滤光片进行光谱分离。为了提升信噪比，通常需要引入参考光路或平衡探测，将未经样品反射的探测光作为参考，以抑制激光强度噪声和环境噪声。泵浦光还需通过斩波器调制，并使用锁相放大器提取与调制频率同步的微弱信号。

最新录用，非最终出版稿

压力标定、样品成像和温度测量同样是系统不可分割的部分。常用的红宝石荧光标压需要一套独立的连续激光和光谱仪，并且在低温实验中必须注意荧光峰本身的温度漂移。显微成像系统用于寻找样品、检查光斑重合以及监测加压后的样品形貌。对于强关联材料，还应特别关注传压介质的静水压条件、金刚石折射率对信号符号的影响、样品厚度和取向、局部压力梯度以及泵浦加热。由于金刚石的折射率可能高于某些样品，瞬态反射率的符号甚至可能与真空中的常压实验相反，因此高压数据的正负号不能简单照搬常压经验，而应结合 Fresnel 公式和具体光学常数进行判断。

2. 非平衡弛豫过程与常用分析模型

飞秒脉冲吸收后，材料通常经历几个相互衔接的时间阶段。最初几十至数百飞秒内，高能载流子通过电子-电子散射快速热化，形成可由有效电子温度描述的准费米-狄拉克分布。随后，在亚皮秒至数皮秒尺度上，电子通过电子-声子、电子-自旋或其他电子-玻色子耦合通道向低能自由度传递能量。最后，非平衡声子通过非谐衰减、扩散和热传导恢复到环境温度，时间尺度可延伸到数十皮秒甚至纳秒。实验曲线因此常被表示为若干指数衰减分量与相干振荡分量之和，并与仪器响应函数卷积。快分量通常反映电子热化或电子-玻色子能量交换，慢分量则可能来自跨能隙复合、声子瓶颈、陷阱态或热扩散。不同体系中这些分量的物理归属并不唯一，必须结合温度、压力、泵浦能量密度、偏振以及其他静态测量共同判断。

对于没有明显能隙限制、能够近似用若干准热平衡子系统描述的情况，常采用有效温度模型或两温度模型[9]。模型将电子、强耦合声子、其他晶格声子以及必要时的自旋激发分别赋予有效温度，并用耦合常数描述它们之间的能量流。最简单的两温度模型可写为$C_e\frac{dT_e}{dt}=-G(T_e-T_l)+P(t)$和$C_l\frac{dT_l}{dt}=G(T_e-T_l)$，其中$C_e$和$C_l$分别是电子和晶格热容，$G$是电子-晶格耦合常数。式中 T_e、T_l 分别为电子和晶格温度，P(t) 为泵浦激光加热功率项。电子温度衰减时间与 Eliashberg 谱函数的二阶矩$\lambda\langle\Omega^2\rangle$[10]密切相关，因此压力引起的声子硬化、态密度变化或电子–声子耦合重整化，都能够通过快弛豫时间表现出来。

当超导、电荷密度波（CDW）、自旋密度波（SDW）或其他有序态打开能隙后，Rothwarf-Taylor（RT）模型（图 2b）[11, 12]更为常用。准粒子跨越能隙复合时会释放能量大于或接近2Δ的高频玻色子，而这些玻色子又可以重新打破配对或把电子激发到能隙之上，从而形成“声子瓶颈”。模型用准粒子数密度n和高频玻色子N的耦合速率方程描述复合、再激发和玻色子逸散。随着温度接近相变温度，能隙$\Delta(T)$减小，高频玻色子的再激发效率增强，弛豫时间常出现显著增长甚至准发散。同时，瞬态信号振幅的温度依赖包含热激发准粒子密度的信息，通过合理假设能隙的温度函数，可以同时拟合相变温度和零温能隙。

需要注意的是，指数拟合和 RT 模型并非自动给出唯一物理结论。判断一个慢分量是否对应超导、SDW 或 CDW，仍需比较其出现温度、信号符号、弛豫时间、压力演化和其他实验结果。对于赝能隙这类不完全抑制费米能级态密度的状态，弛豫机制也可能不同于完整能隙：赝能隙越大，可供载流子散射和回到平衡态的中间态越少，弛豫时间反而可能增长。因此，在实际综述中应把“动力学特征”和“序的物理指认”明确区分，前者来自实验，后者依赖多种证据的综合。

最新录用，非最终出版稿

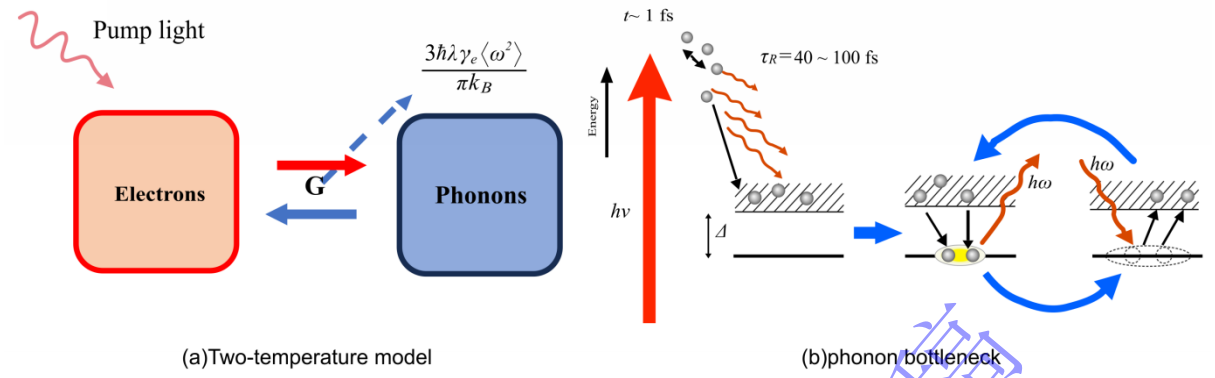


图 2 非平衡弛豫分析中两类常用模型的示意图。（a）两温度模型：泵浦能量先沉积于电子子系统，再经电子-晶格耦合常数 G 传递至晶格，电子温度衰减率与 Eliashberg 谱函数二阶矩 $\lambda\langle\omega^2\rangle$成正比；（b）声子瓶颈图像：准粒子跨越能隙 Δ 复合时释放高频声子，高频声子重新激发准粒子，形成 Rothwarf-Taylor 瓶颈，弛豫时间因而携带能隙信息。

Figure 2 Schematic illustration of two commonly used models for nonequilibrium relaxation analysis. (a) Two-temperature model: The pump energy is first deposited into the electronic subsystem and then transferred to the lattice via the electron–lattice coupling constant *G*. The decay rate of the electron temperature is proportional to the second moment of the Eliashberg spectral function $\lambda\langle\omega^2\rangle$. (b) Phonon-bottleneck picture: Quasiparticles recombine across the energy gap Δ and emit high-frequency phonons. These high-frequency phonons re-excite quasiparticles, giving rise to the Rothwarf–Taylor bottleneck, such that the relaxation time carries information about the energy gap.

3. 金刚石 NV 中心量子传感的物理基础

金刚石 NV 中心是金刚石晶格中一种典型的荧光点缺陷，由一个取代碳原子的氮原子与相邻的晶格空位结合而成（图 3a）[6]。得益于稳定的理化性质与独特的电子结构，NV 中心已在物理学、生物学等诸多领域得到广泛研究与应用。NV 中心的基态为 S=1 的电子自旋三重态，忽略核自旋时，其基态能级可用磁量子数 m_s=0，±1 标记。在无外磁场和应力的情况下，m_s=±1 能级简并，与 m_s=0 之间的能级差对应约 2870 MHz 的共振频率，因此可通过施加微波实现对 NV 中心自旋态的调控与制备。

在 532 nm 激光辐照下，NV 中心的电子从基态跃迁至激发态，随后通过辐射跃迁或系间窜越（intersystem crossing, ISC）途径返回基态（图 3b）。处于激发态的 m_s=±1 电子更倾向于经由 ISC 过程返回基态，其间几乎不发射荧光，故称为“暗态”；而 m_s=0 电子主要通过辐射跃迁返回基态并伴随较强的荧光发射，称为“亮态”。基于这一荧光强度差异，可以通过测量 NV 中心的荧光强度实现自旋态的光学读出；利用激光辐照还可以将自旋布居极化到 m_s=0 态，实现量子态初始化。由激光极化、微波调控和荧光读出构成的顺磁共振测量方案，称为光探测磁共振（optically detected magnetic resonance, ODMR）[7,13]。

NV 中心电子自旋基态的哈密顿量可写为

$$H = g\mu_B \mathbf{B}\cdot\mathbf{S} + D\left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3}\right] + E\left(S_x^2 - S_y^2\right) \tag{2}$$

其中 **S** 为电子自旋算符，**B** 为外磁场矢量，g 为朗德因子，μ_B 为玻尔磁子，D 和 E 为零场劈裂参数（室温常压下 D≈2870 MHz），z 轴通常取沿氮原子与空位连线方向（N-V 轴）。该哈密顿量已忽略电子自旋与核自旋的超精细相互作用等较弱项；在多数弱磁场条件下，零场劈裂项占主导地位，外磁场则通过塞曼项直接作用于自旋态。更重要的是，零场劈裂参数 D 和 E 会受到压力、应变、电场和温度等物理量的影响，相应的耦合常数已在理论和实验上确定。基于这一机制，NV 中心可作为高灵敏的量子传感器，用于探测磁场、压力、应变、电场和温度等多种物理量[14-18]：既可通过 ODMR 谱直接提取 NV 中心局域的磁场、压力和温度信息，也可通过测量自旋弛豫时间与相干时间，探测周期性的交变电磁场乃至自旋涨落、电荷涨落等非周期性动态信号[19-20]。

录用稿件，非最终出版稿

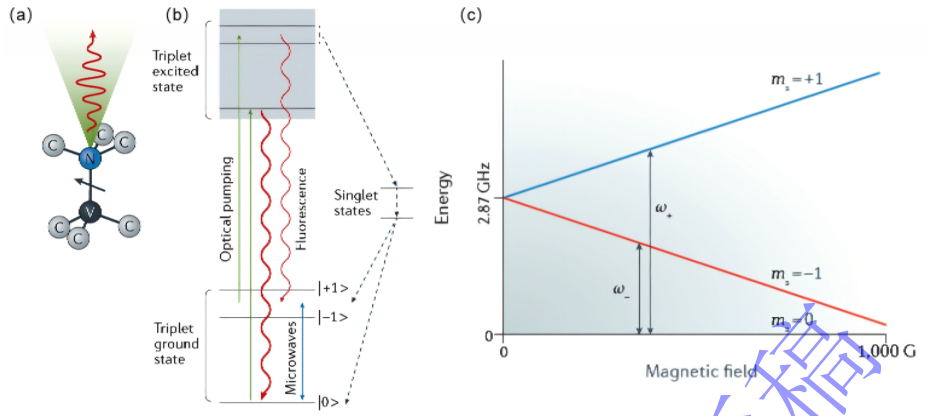


图 3 金刚石 NV 中心的（a）晶格结构（b）能级结构及其（c）在外磁场下的塞曼劈裂。（a）NV 中心由替位氮原子（N）与相邻空位（V）构成；（b）其基态与激发态均为自旋三重态，m_s=±1 激发态电子倾向于经单重态的系间窜越无辐射返回基态，由此产生的荧光强度差异构成 ODMR 读出 NV 中心量子态的物理基础。（c）NV 自旋的能级随沿 NV 轴方向施加的磁场大小发生塞曼分裂。[6]

Figure 3 Lattice structure (a), energy level structure (b), and external magnetic-field-induced Zeeman splitting (c) of diamond NV centers. (a) The NV center consists of a substitutional nitrogen atom (N) and an adjacent lattice vacancy (V). (b) Both its ground and excited states are spin triplets. Electrons in the excited state with m_s=±1 tend to non-radiatively decay to the ground state via singlet-state intersystem crossing, and the resulting fluorescence intensity difference serves as the physical basis for NV-center quantum-state readout via ODMR. (c) The energy levels of NV spins undergo Zeeman splitting as a function of the magnetic field applied along the NV axis.[6]

4. NV 中心与 DAC 的结合：高压量子传感的实现

鉴于 NV 中心具备极高的探测灵敏度与空间分辨率，将其与 DAC 技术相结合，可有效突破传统高压测量方法缺乏高空间分辨率能力的瓶颈，实现极端压力环境下的多物理量原位测量。在实验方案上，NV 中心与 DAC 的集成主要通过两种策略实现（图 4）：一是将含有 NV 中心的微米级金刚石颗粒放置于 DAC 的样品腔中[21]；二是通过离子注入技术，将 NV 中心直接制备到金刚石压砧的砧面浅层[22-24]。两种方式各有优势：前者能够提供更强的荧光信号，且对样品腔内环境的响应更为直接；后者则更便于对砧面上任意位置的目标物理量进行二维空间扫描探测。

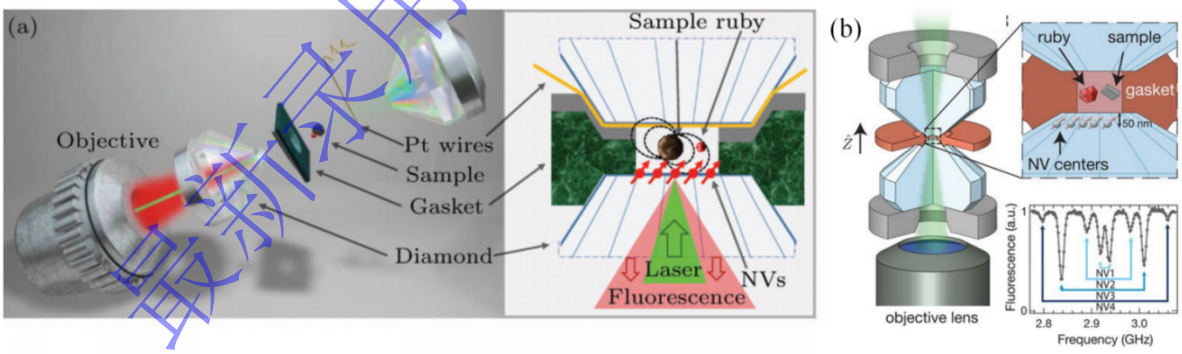


图 4 金刚石 NV 中心与 DAC 结合的两种途径。（a）将含 NV 中心的微米金刚石颗粒装入样品腔；[25]（b）将 NV 中心注入金刚石压砧砧面浅层。[26]

Figure 4 Two approaches for integrating diamond NV centers with DACs. (a) Microdiamond grains containing NV centers are loaded into the sample chamber.[25] (b) NV centers are implanted into the shallow layer of the diamond anvil culet.[26]

将 NV 中心与 DAC 相结合以实现高压环境下的量子传感探测，其发展经历了一系列关键的技术验证与突破。2014 年，Doherty 等人[15]首先利用 DAC 研究了 NV 中心零声子线与零场劈裂参数 D 随压力的变化规律，发现在高达 60 GPa 的压力范围内参数 D 随压力呈近线性增长，为利用 NV 中心进行压力传感奠定了基础。2019 年，Shang 等人[25]设计了高效的微波天线构型，成功表征了高压环境下微米金刚石中 NV 中心的 Rabi 振荡与自旋相干性质，并利用该技术观测了永磁体

录用稿件，非最终出版稿

$Nd_2Fe_{14}B$ 在高压下的磁相变过程，高压下的磁场探测灵敏度可达 20 μT/√Hz，证实了 NV 中心在高压磁测量中的巨大潜力。随后，Yip 等人[27]以微米金刚石中的集群 NV 中心为量子传感器，对铁基超导体 $BaFe_2(As_{0.59}P_{0.41})_2$ 进行了高压原位磁测量，观测到在约 20 K 时的超导迈斯纳效应，该结果与交流磁化率测量高度吻合。同一时期，Hsieh 等人[26]通过离子注入技术将 NV 中心制备在距砧面约 50 nm 的浅层，从而实现了对砧面任意位置物理量的空间分辨表征：他们精确定量了高压下砧面的应力分布，压力测量精度可达 0.01 GPa，并观测了 Fe 和 Gd 的高压磁相变过程；Lesik 等人[28]同样采用砧面浅层注入方案，成功探测到 Fe 的高压磁相变以及 MgB_2 在高压下的超导转变。上述工作标志着 NV 中心与 DAC 结合的高压量子传感构想已成功转化为实际的测量技术；在此之后，NV 中心逐渐成为高压条件下表征超导转变与磁相变的重要且可靠的手段[29]。

5. 代表性应用

本章将系统介绍上述两类技术的代表性应用。前三节主要聚焦超快光谱在高压下的典型应用：第 5.1 节讨论压力驱动的能带拓扑、费米面重构与电子结构演化；第 5.2 节结合非平衡动力学模型，提取电荷序与晶格自由度耦合的定量信息；第 5.3 节剖析超导配对能标与竞争序的关系，揭示该技术在量子材料相图研究中的独特价值。第 5.4 至 5.5 节则转向 NV 中心量子传感技术在高压下的应用：第 5.4 节以 Ruddlesden-Popper（R-P）相镍氧化物为例，展示非均匀弱信号超导体高压迈斯纳效应的原位磁成像探测；第 5.5 节则探讨了兆巴压力极端条件下的 NV 中心量子传感技术及其发展前景。

5.1 压力驱动的能带拓扑与费米面重构

静水压通过压缩晶格改变跃迁积分与带宽，可驱动电子拓扑转变（ETT）、Lifshitz 转变乃至结构相变。由于 DAC 的封闭结构使角分辨光电子能谱等动量分辨手段失效，时间分辨的瞬态反射率成为少数能在高压下原位追踪电子结构重构的光学手段。本节的三项工作展示了这一探针由浅入深的三个层次：以动力学参数的不连续变化标识结构相变（Bi_2Se_3），以实验与理论联合指认光激发通道并重构能带演化（Cd_3As_2），以及以激光加热效应的反常压力依赖反演费米面演化（$ZrTe_3$）。

Yang 等人[30]将瞬态反射率系统地发展为高压结构相变的动力学探针，对拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 在最高 31 GPa 下开展了泵浦-探测与拉曼联合测量。该工作的核心论点是：超快弛豫参数与相干声子行为在压力下的不连续变化能够精确标识各级结构相变与电子拓扑转变（图 5）。具体而言，快弛豫时间在约 3 GPa 处出现极大值，对应 R-3m 相内的电子拓扑转变；A_{1g} 相干光学声子的阻尼率在 3 GPa 以下缓慢下降、随后转为上升，同样指向该转变。在 11.5、18.9 和 28 GPa 处，弛豫参数出现明显跳变，分别对应 R-3m→C2/m、C2/m→C2/c 以及进入高压 I4/mmm 相的结构相变序列，与同步辐射结果一致。尤为值得注意的是，在 C2/m 相（11.5–18.9 GPa）中观测到两个低频 A_g 对称性相干声子模（约 1.34 和 1.75 THz），它们同时出现在拉曼光谱与瞬态反射信号中，为高压单斜相的对称性提供了独立的时间域证据。该工作表明，瞬态反射率不仅能感知电子态密度重构，其相干声子谱还可作为高压晶体结构判定的补充手段。

录用稿件，非最终出版稿

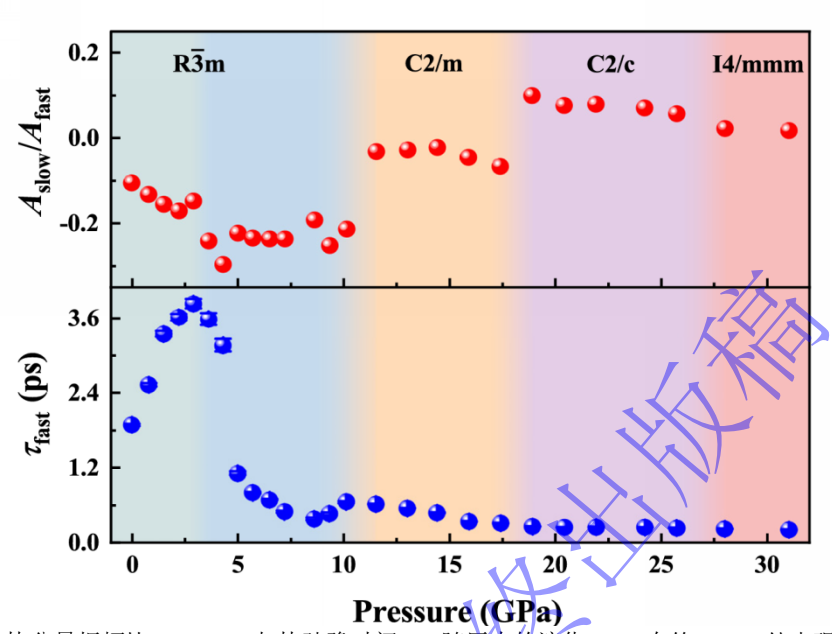


图 5 Bi_2Se_3 中慢、快分量振幅比 A_{slow}/A_{fast} 与快弛豫时间 τ_{fast} 随压力的演化。τ_{fast} 在约 3 GPa 处出现极大值，对应 R-3m 相内的电子拓扑转变；11.5、18.9 和 28 GPa 处的跳变分别对应 R-3m→C2/m、C2/m→C2/c 结构相变及 I4/mmm 高压相的出现。[30]

Figure 5 Pressure evolution of the amplitude ratio A_{slow}/A_{fast} of slow and fast components and the fast relaxation time τ_{fast}. τ_{fast} shows a maximum at about 3 GPa, corresponding to the electronic topological transition within the R-3m phase. The jumps at 11.5, 18.9, and 28 GPa correspond to the R-3m→C2/m, C2/m→C2/c structural phase transitions and the appearance of the high-pressure I4/mmm phase, respectively. [30]

与 Bi_2Se_3 侧重相变标识不同，Arora 等人[31]工作的重点在于实验与理论的联合：通过瞬态反射测量与基于介电函数的两温度模型计算相互印证，逐一指认拓扑半金属 Cd_3As_2 在压力下各光激发通道的物理来源，并由此重构其能带演化。在最高 11.3 GPa 的测量中，ΔR/R 信号呈现负的快分量与正的慢分量，理论分析将其分别归属为带间跃迁的 Pauli 阻塞效应与带内载流子弛豫，两温度模型能够重现完整的动力学演化；主要弛豫时间从常压的 2.0±0.1 ps 小幅缩短至高压下的 1.7±0.1 ps。分析表明，约 3 GPa 以上的数据必须借助引入二次型带隙打开（quadratic band opening）的修正哈密顿量才能描述，这一压力恰好对应已知的四方到单斜结构相变及伴随的金属-半导体转变（约 2.5–2.6 GPa），即 Dirac 半金属在压力下的半导体化；约 9 GPa 处的第二个特征压力对应结构相变，激活能从约 200 meV 跃升至约 400 meV，并伴随一个全新的亚皮秒正分量（约 0.7 ps）出现，其微观来源尚不明确。该工作的价值在于确立了高压瞬态反射信号的通道分解范式：唯有将时间域数据与能带层面的介电函数建模相结合，才能把弛豫分量的压力演化转化为具体的电子结构信息。

Zhang 等人[32]对准一维材料 $ZrTe_3$ 的研究展示了另一条路径：该工作的核心是将通常被视为干扰的激光加热效应本身转化为电子结构探针。$ZrTe_3$ 常压下兼具 CDW 与超导，高压下呈现 CDW 穹顶（峰值约 2 GPa，约 5 GPa 消失），并在 5 GPa 以上出现新的超导相，全程无结构相变。研究发现，激光加热特征在 2 GPa 以下显著增强——作者将其归因于压力下准一维性的增强阻碍了垂直链方向的热扩散——而在 6 GPa 以上完全消失。结合 0、3、8 GPa 下的能带模拟，作者指出费米面口袋在约 2 GPa 与 7 GPa 附近的合并使费米能级态密度增大，既为准粒子提供了额外的衰减通道，也通过增大电子热容抑制了温升；同时 2–6 GPa 间反射率上升减少了光吸收，共同导致加热效应的反常抑制。此外，声学回声周期从常压的 802 ps 缩短至 20.2 GPa 的 380 ps，直接给出声速随压力增大的时间域测量。该工作说明，瞬态反射信号中的热学分量与声学分量同样承载着费米面重构与晶格硬化的信息。

最终录用稿，非最终出版稿

上述三项工作覆盖了从标识相变、重构能带到反演费米面的不同深度。它们的共同启示是，高压瞬态反射信号中几乎每一个可测分量——弛豫时间、相干声子频率与阻尼、声学回声乃至热背景——都可以在恰当的分析框架下对应到具体的电子结构演化，这正是该技术在 DAC 几何限制下的独特优势。

5.2 电荷序与晶格自由度的耦合

CDW、混合价态间的电荷转移等电荷有序相的建立与瓦解，都深度牵涉晶格自由度。超快光谱在这一问题上的独特能力有二：相干声子可直接“读出”有序相的结构畸变及其对称性；非平衡动力学模型则可把皮秒级弛豫反演为电声耦合强度的定量数值。本节的两个案例分别体现这两种能力。

Trigo 等人[33]对混合价态钙钛矿 $Cs_2Au_2I_6$ 的研究是相干声子应用的范例，其核心贡献在于揭示压力与光激发在驱动结构响应上的深刻相似性，并由此判定电荷转移激发态的局域极化子本性。该化合物常压下为 Au(I)/Au(III)混合价态畸变相，其 B_{1g} 对称性畸变对应一个 3.7 THz 的相干声子模；高压测量显示该模在约 6.6 GPa 消失，标志混合价态向单价态转变（5.5 GPa）引发的结构重排，7 GPa 以上则出现一组 4 THz 以上的新声子模。关键证据来自三脉冲实验：先用 550 nm 拉伸脉冲将体系制备到价间电荷转移（IVCT）激发态，再用 400 nm 脉冲激发相干声子、800 nm 脉冲探测；结果显示 IVCT 态上的声子频率瞬时降至约 85%，并在约 4 ps 内恢复 97%以上。IVCT 态短于 4 ps 的寿命表明，名义上的 Au^{2+}并非巡游金属态，而是局域的小极化子；而压力与光激发诱导出相似结构响应这一事实，则把 IVCT 过程与结构相变直接联系起来。该工作示范了相干声子作为结构探针、泵浦序列作为态制备手段的组合如何辨析电荷序的微观本性，这一思路此后被延伸到 DAC 高压环境。

Zhang 等人[34]对 2H-TaS_2 的研究则代表了定量提取电声耦合的路线。该工作的重点不是定性指认相变，而是利用非平衡模型分析双声子弛豫，把快弛豫时间转化为 Eliashberg 函数的二阶矩 $\lambda_q\langle\omega^2\rangle$（常压值约 140±3 meV²），从而将电声耦合强度 λ_q 与费米面态密度 N(0)这两个通常纠缠在一起的因素分离开来。测量发现，双声子线宽与快弛豫时间在 10 GPa 以下变化温和、以上则急剧增大，同时声学支慢分量的权重在 10 GPa 以上明显增强。定量分析给出：λ_q 随压力单调下降；而 λ_qN(0)在低压下略微下降、越过 10 GPa 后显著上升，意味着 N(0)在高压下反常增大（图 6）。这一转折点恰好对应 CDW 序消失与超导转变温度 T_c 达到峰值的区间，作者由此提出自洽的物理图景：电声耦合的减弱抑制了与之竞争的 CDW，N(0)的增大在约 10 GPa 附近抵消了 λ_q 下降对超导的不利影响，而更高压力下 λ_q 的持续降低最终压低 T_c；作者并推测 10 GPa 附近可能发生 Lifshitz 转变。该工作表明，高压超快数据在模型辅助下可以定量分解超导穹顶背后各微观因素的消长。

最新录用，非最终出版稿

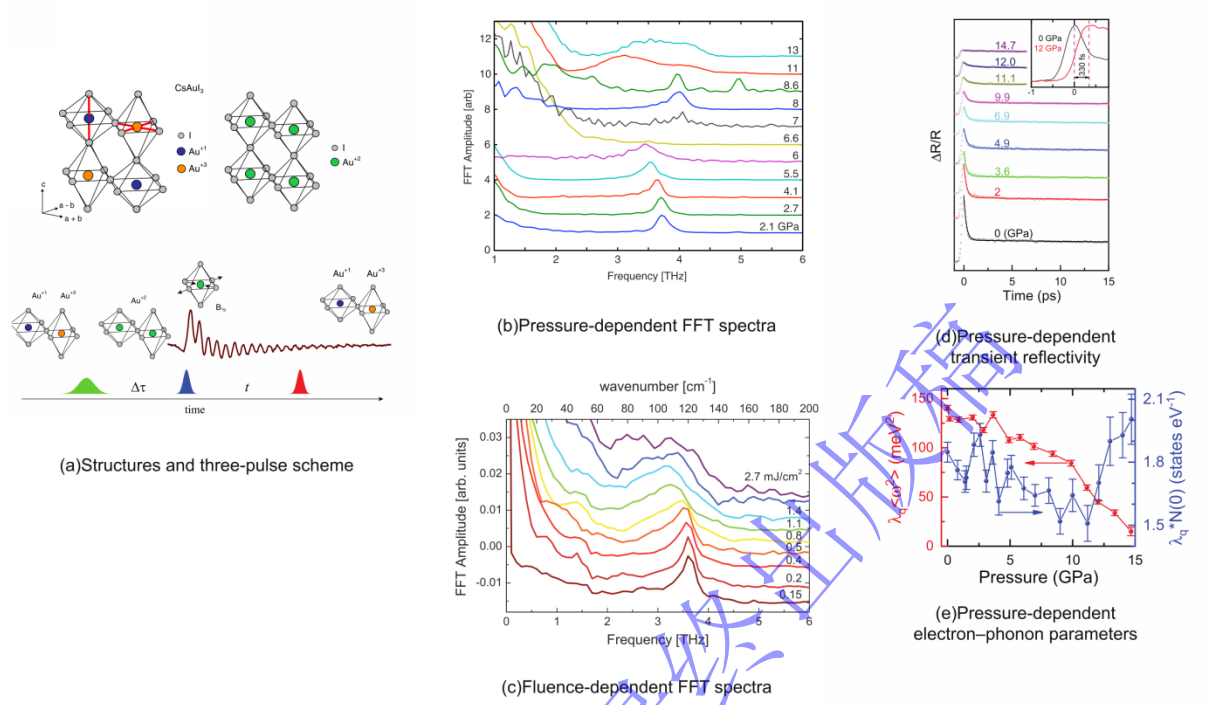


图 6 高压超快光谱对电荷转移、相干声子与电声耦合的探测。（a）$Cs_2Au_2I_6$ 的混合价态 Au(I)/Au(III)与单价态 Au(II)结构，以及三脉冲测量方案：绿色脉冲制备价间电荷转移激发态，蓝色脉冲激发相干声子，红色脉冲探测反射率变化；Δτ 和 t 分别为前两脉冲及后两脉冲间的延迟。[33]（b）不同压力下相干振荡的快速傅里叶变换（FFT）频谱。[33]（c）3.5 GPa 下不同泵浦能量密度对应的 FFT 频谱；加压与增强光激发均引起声子软化和展宽。[33]（d）2H-TaS_2 在不同压力下的瞬态反射率变化 ΔR/R，插图比较 0 和 12 GPa 下的早期动力学。[34]（e）Eliashberg 谱函数二阶矩 $\lambda_q\langle\omega^2\rangle$（红色，左轴）与 $\lambda_q N(0)$（蓝色，右轴）随压力的变化，N(0)为费米能级处的电子态密度。[34]

Figure 6 Probing charge transfer, coherent phonons, and electron–phonon coupling via high-pressure ultrafast spectroscopy. (a) Mixed-valence Au(I)/Au(III) and single-valence Au(II) structures of $Cs_2Au_2I_6$, and the three-pulse measurement scheme: the green pulse prepares the intervalence charge-transfer excited state, the blue pulse excites coherent phonons, and the red pulse probes the reflectivity change; Δτ and t denote the delays between the first two pulses and the last two pulses, respectively. [33] (b) Fast Fourier transform (FFT) spectra of coherent oscillations under different pressures. [33] (c) FFT spectra at 3.5 GPa for different pump fluences; both pressure application and enhanced photoexcitation induce phonon softening and broadening. [33] (d) Transient reflectivity change ΔR/R of 2H-TaS2 at various pressures, with the inset comparing the early-time dynamics at 0 and 12 GPa. [34] (e) Pressure dependence of the second moment of the Eliashberg spectral function $\lambda_q\langle\omega^2\rangle$ (red, left axis) and $\lambda_q N(0)$ (blue, right axis), where N(0) is the electronic density of states at the Fermi level. [34]

5.3 超导配对能标及其与密度波等竞争序的演化

高压是诱导和调控超导的洁净手段，但 DAC 使绝大多数谱学手段失效，超导能隙与配对能标的实验测定长期缺位。近年来高压低温超快光谱的突破改变了这一局面：RT 模型框架下的声子瓶颈分析，使超导能隙、密度波能隙都能在高压下被原位提取并追踪其压力演化。

笼型氢化物是近室温超导的代表体系，但其超导能隙与电声耦合强度长期缺乏实验测定。Wu 等人[35]的工作核心正在于首次将超快光谱推进到兆巴量级：在 165 GPa 的低温条件下测量 $LaH_{10\pm\delta}$ 的准粒子动力学，从实验上同时定出超导能隙与电声耦合强度。慢分量的振幅与寿命在 T_c=219±4 K 处呈现声子瓶颈的临界行为，RT 模型拟合给出 Δ(0)=53±5 meV，能隙比 $2\Delta(0)/k_BT_c$=5.6 明显超过 BCS 弱耦合值 3.5，并与理论预言的 5.54 一致；能隙参数 ϑ=1.95 大于弱耦合极限 1.74，同样指向强耦合。更重要的是，其利用 Allen 关系的温度依赖与光通量依赖两种推广形式独立提取 Eliashberg 二阶矩，两种方法互洽，给出 $\lambda\langle\Omega^2\rangle=(2.4\pm0.1)\times10^4$ meV²，进而估计电声耦合常数 λ=2.58±0.11，与理论值 2.67 高度吻合。这是“强电声耦合导致笼型氢化物近室温超导”这一 BCS

图像的第一个直接实验证据，也证明了超快光谱在百 GPa 量级超高压与低温联合条件下的可行性。

在铁基超导中，Li 等人[36]首次将高压超快光谱与高压拉曼联合应用于铁硫族化合物 $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$（超快测量 0.2–9.2 GPa，拉曼延伸至 14 GPa），其重点是用两条独立证据链锁定电声耦合增强与 T_c 极大值之间的关联。超快方面，电子弛豫时间随压力缩短、至 2.2 GPa 后转为延长，由 Allen 关系提取的 $\lambda\langle\omega^2\rangle$在约 2.2 GPa 出现增强；拉曼方面，$A_{1g}$ 模在约 2.3 GPa 软化约 6 cm^{-1}、线宽出现约 40 cm^{-1}的局域极大，由线宽估计的 $\lambda N(0)$同步增大。两条证据共同指向 2.2–2.3 GPa 处电声耦合的显著增强，恰与文献报道的 T_c 峰值区间（2.3–2.5 GPa）重合；此外 2.3 GPa 以上出现约 123 cm^{-1}的新拉曼峰，标识单斜相的出现。该工作确立了“超快+拉曼”联合诊断电声耦合的范式，也把 T_c 穹顶与微观耦合强度直接挂钩。

Sr_2IrO_4 本身并非超导体，但 Wu 等人[37]的工作在方法学上具有开创性：这是首个原位高压超快泵浦-探测研究，并首次报道了压力诱导的声子瓶颈效应。在 0–44.5 GPa 的室温测量中，约 0.42 ps 的快分量不随压力变化；慢分量寿命在约 20 GPa 呈现准发散、振幅同时出现极小——按照 RT 图像，这是能隙在临界区收缩的标志，与此前静态高压研究中 20 GPa 处电荷能隙从约 60 meV 收缩至约 30 meV 的结果相呼应。作者特别指出，该瓶颈行为在形式上与超导能隙关闭时的弛豫发散完全相似，只是此处不存在库珀配对。此外，30–700 ps 的最慢分量被归因于热扩散或压力调控的局域自旋涨落，而快分量振幅在 32 GPa 的极小值对应结构相变。该工作验证了 RT 瓶颈分析对非超导能隙体系的适用性，为后续镍基、铜基高压研究提供了方法论模板。

Ruddlesden-Popper（R-P）相镍氧化物是近年高压超导研究的重点体系。2023 年，Sun 等人[3]发现双层镍氧化物 $La_3Ni_2O_7$ 在 14 GPa 以上出现近 80 K 的超导迹象，并已得到多个课题组的独立验证[38]。$La_3Ni_2O_7$ 的正常态密度波序在压力下的命运成为理解其配对机制的关键。Meng 等人[39]的工作重点是构建 $La_3Ni_2O_7$ 基于超快光谱的温度-压力相图：在最高 34.2 GPa 的测量中，常压 151 K 以下出现声子瓶颈，RT 拟合给出约 66 meV 的密度波能隙；结合 RIXS、μSR 与 NMR 结果，低压区密度波（DW-I）被归属为 SDW。随压力升高，SDW 转变温度从 151 K 降至 13.3 GPa 的 110 K，能隙降至约 20 meV，26 GPa 附近瓶颈信号弱到无法提取；作者指出，13.3–26 GPa 区间的微弱瓶颈可能源自少量 $La_4Ni_3O_{10}$ 杂相，且由于超导体积分数低、超快光谱为体敏感探测，超导信号本身难以被捕捉。引人注目的是，29.4 GPa 以上瓶颈行为在约 135 K 重新出现，标志第二个密度波相（DW-II）形成，作者将其归属为理论预言的 CDW（图 7）。该工作的核心物理结论是：SDW 在 13.3 GPa 以上的抑制与输运测量中超导的出现恰好重合，加之理论表明纯电声耦合不足以解释其超导，反铁磁涨落很可能是该体系的配对媒介——这使 $La_3Ni_2O_7$ 在配对机制图景上与铜基、铁基非常规超导呈现相似性。

三层镍氧化物 $La_4Ni_3O_{10}$ 呈现了与双层体系互补的图景[40]。Xu 等人[41]工作的重点是同时追踪密度波与超导两类能隙在压力下的命运：密度波转变温度从常压 136 K 缓慢降至 13 GPa 的 110 K，随后在 17.4 GPa 突然消失——恰与约 15 GPa 单斜到四方的结构相变同步；而密度波能隙从 55 meV 骤降至 13 GPa 的 19 meV，能隙的压制远快于转变温度，作者提示这可能反映能隙各向异性的重分布或竞争量子涨落。值得注意的是，全程只观测到单一密度波能隙，表明 SDW 与 CDW 分量在压力下保持耦合而非解耦，与 $La_3Ni_2O_7$ 的相图形成对照。密度波塌缩之后，17.4 GPa 起低温区出现类似 MgB_2 与电子掺杂铜氧化物的“慢上升”分量，RT 分析给出超导转变温度从 17.4 GPa 的 17 K 升至 25.6 GPa 的 23 K，超导能隙在 25.6 GPa 约为 3 meV，$2\Delta_{SC}/k_BT_c$ 约 3.0（Δ_{SC} 为超导能隙，k_B 为玻尔兹曼常数），接近弱耦合 s 波与部分电子掺杂铜氧化物的取值；通量线性依赖进一步表明该能隙为全隙。超导与密度波在相图上泾渭分明的“分离相区”表明二者强烈竞争，密度波的压制是超导出现的前提。

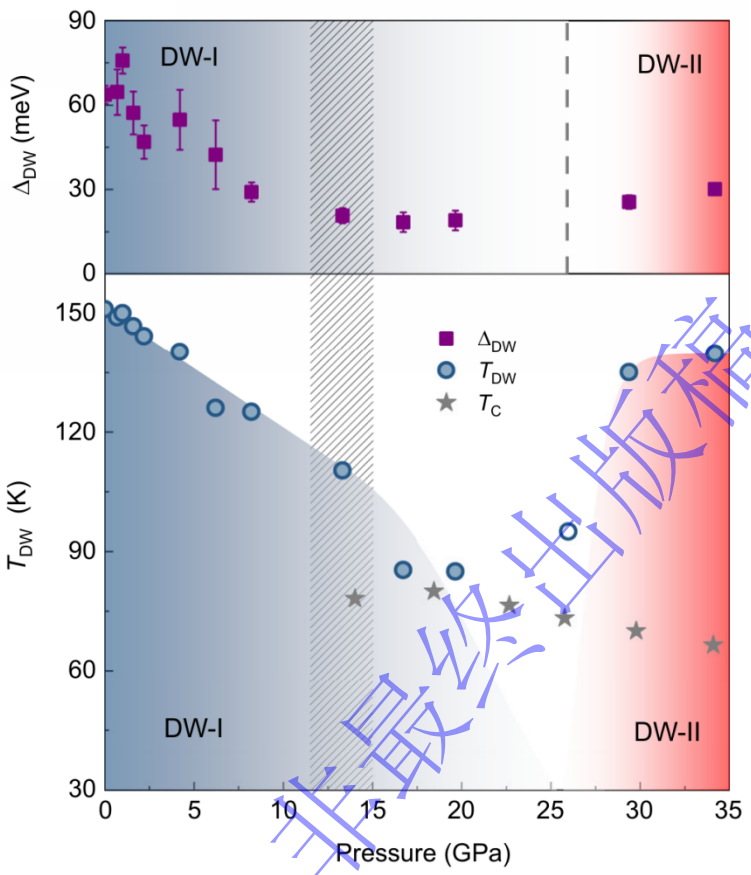


图 7 基于泵浦-探测光谱构建的 $La_3Ni_2O_7$ 温度-压力相图。上、下两图分别为密度波能隙 Δ_{DW} 与转变温度 T_{DW} 随压力的演化：低压区 DW-I 随压力显著受抑，26 GPa 附近瓶颈信号消失（空心圆），29.4 GPa 以上出现第二密度波相 DW-II；星号为电阻测量的超导转变温度 T_c。[39]

Figure 7 Temperature–pressure phase diagram of $La_3Ni_2O_7$ constructed from pump–probe spectroscopy. The upper and lower panels show the pressure evolution of the density-wave gap Δ_{DW} and transition temperature T_{DW}, respectively; DW-I is strongly suppressed with pressure in the low-pressure region, the bottleneck signal vanishes near 26 GPa (open circles), and a second density-wave phase DW-II emerges above 29.4 GPa; the asterisks denote the superconducting transition temperature Tc from resistivity measurements.[39]

5.4 R-P 相镍氧化物高压超导迈斯纳效应以及原位磁成像

R-P 相镍氧化物是两类新技术交汇应用的典型案例——5.3 节已介绍其高压超导的发现与超快光谱对其密度波能隙的追踪（图 7）；然而，作为超导另一重要判据的迈斯纳效应却长期未被观测到：$La_3Ni_2O_7$ 样品的超导抗磁信号十分微弱，早期交流磁化率测量仅在转变温度处看到微小的信号下降（图 8）。Zhou 等人[42]对 $La_3Ni_2O_7$ 单晶的系统磁性研究表明，其交流抗磁性远弱于标准钒样品，直流磁化率测量甚至未能探测到抗磁信号，估算的超导体积分数不足 0.5%。微观结构研究揭示了信号微弱的根源：Dong 等人[43]利用多切片电子叠层成像发现光学浮区法生长的单晶中存在大量氧缺陷，而溶胶-凝胶法多晶样品则含有 La_2NiO_4、$La_4Ni_3O_{10}$ 等杂相；Wang 等人[44]通过 Pr 掺杂制备的高纯度多晶 $La_2PrNi_2O_7$ 显著抑制了杂相并获得交流抗磁证据，但直流抗磁性证据依然缺失。超导组分少、空间分布不均、信号微弱——这些特性恰好处于传统磁测量手段的探测能力之外。NV 中心极高的探测灵敏度与空间分辨率，使其成为检验该体系迈斯纳效应的理想工具。

录用录用，非最终出版稿

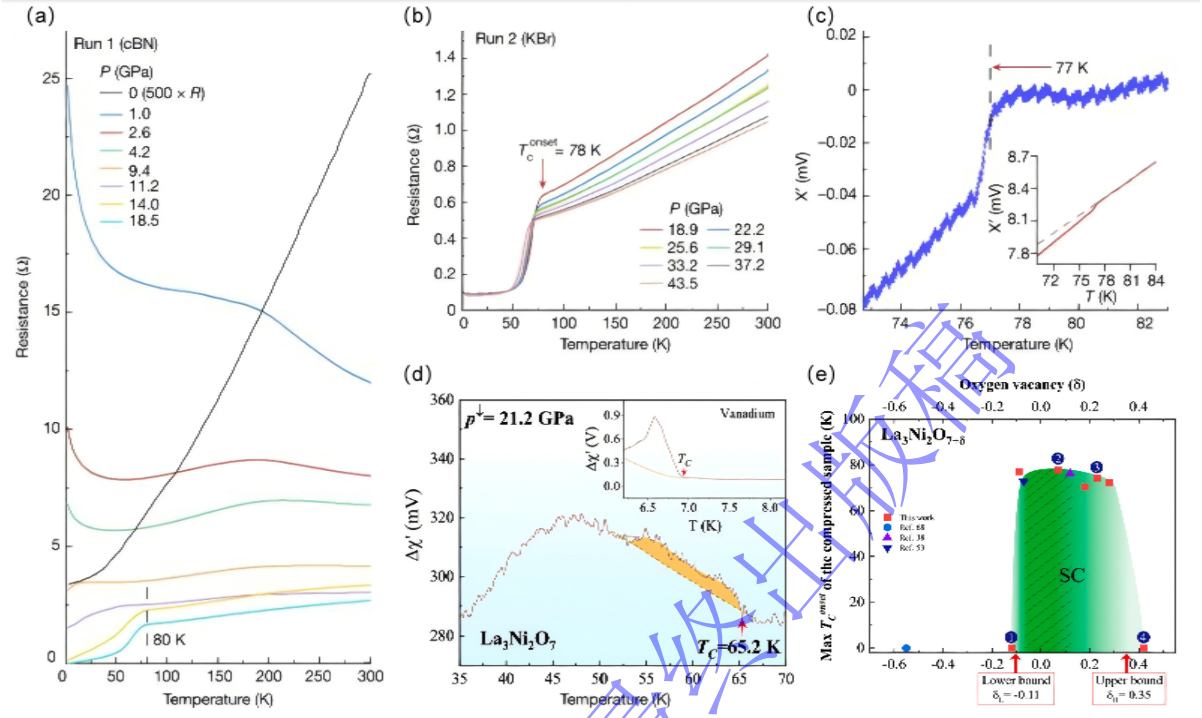


图 8 R-P 相双层镍氧化物 $La_3Ni_2O_7$ 的高压超导。（a）（b）单晶样品在 18.5 GPa 开始呈现出明显的电阻下降，其超导转变起始温度 T_c^{onset} 接近 80 K[3]；（c）（d）单晶样品微弱的超导抗磁信号[3,42]（图（d）中插图为标准超导样品钒的交流磁化率测量结果）；（e）R-P 相双层镍氧化物 $La_3Ni_2O_7$ 的超导电性仅存在于严格的氧含量区间内[42]（图（e）中 Ref. 68、Ref. 38、Ref. 53 为文献[42]原文的参考文献编号）。

Figure 8 High-pressure superconductivity in Ruddlesden–Popper (R-P) bilayer nickelate La3Ni2O7. (a)(b) The single-crystal sample exhibits a pronounced resistance drop starting at 18.5 GPa, with T_c^{onset} near 80 K[3]; (c)(d) Weak superconducting diamagnetic signals of the single-crystal sample [3,42]; (The inset in panel (d) shows the AC susceptibility measurement of a standard superconducting vanadium sample). (e) Superconductivity in R-P bilayer nickelate $La_3Ni_2O_7$ exists only within a narrow range of oxygen content [42](The Ref. 68, Ref. 38 and Ref. 53 in panel (e) are reference numbers in the original paper [42]).

Wen 等人[45]利用注入浅层 NV 中心的金刚石压砧，对溶胶-凝胶法合成的多晶 $La_2PrNi_2O_7$ 和多晶 $La_3Ni_2O_7$ 进行了高压 ODMR 测量：通过对比零场冷却升温（ZFC-FW）与场冷（FC）条件下样品上和样品外特征点的 ODMR 谱，首次为高压下双层镍氧化物的迈斯纳效应提供了关键实验证据（图 9），澄清了此前关于其体超导性质的争议。在升降温过程中，样品超导区域上方 NV 中心的自旋塞曼劈裂显著低于远离样品的参考点位，样品边缘则出现磁通聚集导致的劈裂抬升，且抗磁信号在～60 K 超导临界温度附近随温度升高完全消失。这一现象在不同大小和方向的磁场下依旧存在，排除了磁性杂质补偿造成的伪信号。为阐明超导区域非均匀分布的结构根源，该工作还结合拉曼光谱与 NV 磁成像开展协同测量，借助 NV 高空间分辨率精准定位样品内部超导区域与非超导区域并分别采集拉曼信号，对比发现 20 GPa 压力下非超导区域在 680 cm^{-1} 处出现归属于氧离子 B_{1g} 振动模的卫星特征峰，而超导区域该振动峰被显著抑制；结合密度泛函微扰理论（DFPT）计算证实，该卫星峰对应氧离子位移引发的不完全高压结构相变。同时研究设计了两组变量对照实验，系统解析传压介质与稀土掺杂对超导性能的调控规律：一方面分别采用液态硅油（高静水压环境）与固态 KBr（应力不均匀环境）封装 $La_2PrNi_2O_7$ 样品并测量其抗磁信号，对比 ODMR 抗磁成像结果可见硅油封装的样品超导区域占比、归一化抗磁信号强度均远高于 KBr 封装样品，证实静水压环境是提升超导性能的关键条件，另一方面将 Pr 掺杂的 $La_2PrNi_2O_7$ 样品与未掺杂母体 $La_3Ni_2O_7$（均以硅油为传压介质）的磁信号进行定量对比，发现 Pr 掺杂能够大幅增强迈斯纳抗磁强度。同期，Liu 等人[46]与 Mandyam 等人[47]也相继利用浅层注入压砧砧面的 NV 中心对 R-P 相双层镍氧化物开展高压

录用稿件，非最终出版稿

磁性测量，进一步验证了其迈斯纳效应，并将超导不均匀性的空间分布直接成像。这些工作共同表明，在抗磁信号微弱且空间分布不均的体系中，NV 磁成像具有传统磁测量无法替代的优势。

通过 $La_3Ni_2O_7$ 体系，我们可以更清楚地看到两类技术在同一材料中的互补性。高压超快光谱提供的是以时间分辨动力学为核心的体平均信息：它研究的是 $La_3Ni_2O_7$ 中 DW-I 和 DW-II 的能隙及转变温度随压力的演化，并揭示低压密度波被压制与超导出现之间的关联；但当超导体积分数很低且空间分布高度不均匀时，体平均的瞬态反射信号很难直接分离出微弱的超导动力学分量。NV 中心量子传感虽然不直接测量能隙，但是其可以通过微米尺度的局域磁场成像确认迈斯纳抗磁[45]，并进一步揭示超导区域在空间上的强烈不均匀性及其与局部结构、传压条件和样品成分之间的相关性[47]。因此，若能在同一 DAC、同一压力-温度点上对两类测量进行空间配准，可先利用 NV 磁成像定位超导区与非超导区，对这些区域分别进行泵浦-探测测量，从而直接比较局域密度波/准粒子动力学与局域迈斯纳响应之间的对应关系。由于在镍基超导体系中，静水压，样品质量，局域晶格结构等对于理解其超导机制十分重要，这种关联测量正是目前镍基超导最亟须的测量手段。值得一提的是，光学波段的空间光调制技术已得到广泛发展（例如液晶空间光调制器（SLM）能够对光场进行可编程的相位和振幅调制，并已广泛应用于波束整形、光束偏转和显微成像等领域[48]），这种关联测量已经有相当成熟的条件。

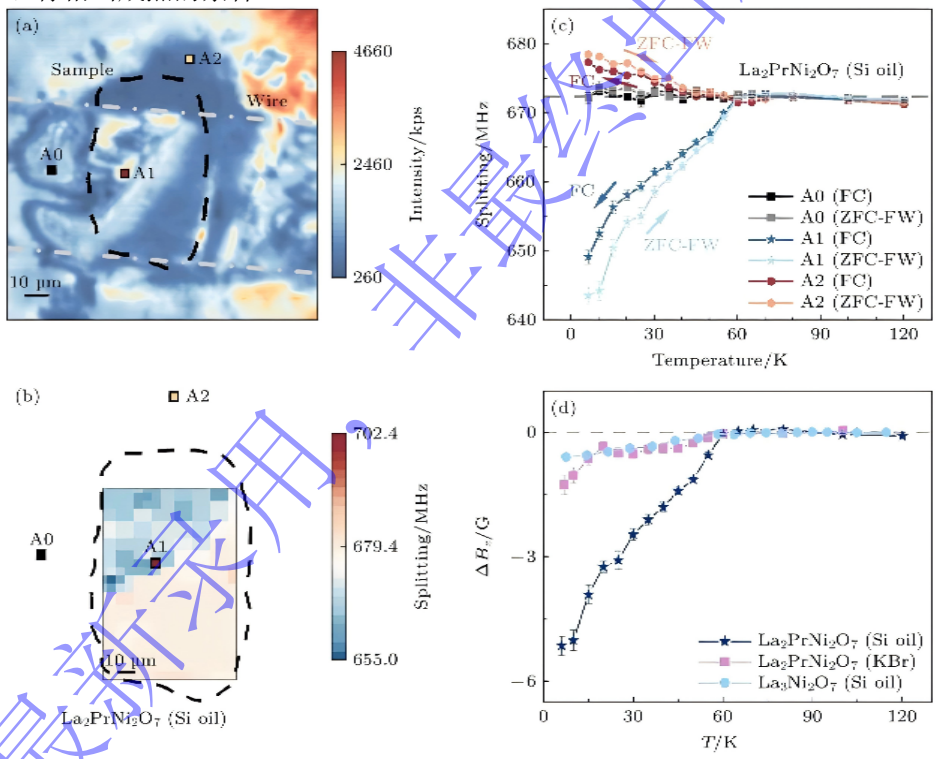


图 9 高压下 $La_3Ni_2O_{7-\delta}$ 与 $La_2PrNi_2O_7$ 超导迈斯纳效应的原位测量。[45]（a）$La_2PrNi_2O_7$ 样品的共聚焦荧光扫描图；（b）零场冷却至 7 K 后外加磁场时的磁成像，蓝色区域磁场低于外加磁场，为典型抗磁区；（c）典型位置的局域磁场随温度的变化：A0 为样品外参考点，A1 位于样品上并在低温区呈现明显抗磁，A2 位于样品边缘并在低温下观测到局部磁场增强；（d）不同样品与传压介质在相同磁场下的超导抗磁信号对比。

Figure 9 In-situ measurements of the superconducting Meissner effect in $La_3Ni_2O_{7-\delta}$ and La2PrNi2O7. [45] (a)45 Confocal fluorescence scanning image of the $La_2PrNi_2O_7$ sample; (b) Magnetic imaging after zero-field cooling to 7 K upon application of an external magnetic field. The blue regions exhibit magnetic fields lower than the applied field, corresponding to typical diamagnetic regions; (c) Temperature dependence of the local magnetic field at representative positions: A0 is the reference point outside the sample, A1 lies on the sample and shows obvious diamagnetism at low temperatures, and A2 is at the sample edge where local field enhancement is observed at low temperature; (d) Comparison of superconducting diamagnetic signals from different samples and pressure-transmitting media under the same magnetic field.

最新录用，非最终出版稿

5.5 兆巴极端条件下的 NV 中心传感与氢化物超导

当压力进入兆巴（100 GPa 以上）量级，氢化物超导体系给测量技术带来了最苛刻的挑战。氢化物超导体系的实验进展最早源自 2015 年，Drozdov 等人[1]发现 H_3S 的超导转变温度可达 203 K；随后，LaH_{10} 在约 170 GPa 下被报道展现出约 250 K 的近室温超导转变[2,49]，YH_9、CeH_9、CaH_6 等多种富氢化物超导体也相继被合成[50-51]。然而，兆巴压力下样品尺寸通常仅有数十微米：基于超导量子干涉仪（SQUID）的磁测量只能对 DAC 整体进行探测，存在金刚石压机背景信号难以扣除、信噪比低的问题；交流磁化率方法不仅灵敏度有限，也无法给出迈斯纳效应的空间信息。这些局限性使高压氢化物体系的超导抗磁结果长期存在争议[52]。

将 NV 中心的工作压力拓展至兆巴区间，需要克服高压下荧光减弱、ODMR 对比度下降与应力非均匀性等一系列问题。2022 年，Dai 等人[21]将含 NV 中心系综的微米金刚石颗粒装入 KBr 传压介质，发现 NV 中心在接近 140 GPa 的高压下仍能被 532 nm 激光激发并获得 ODMR 谱，除此之外，其在 80 GPa 下仍然能够实现 Rabi 振荡并且能实现磁测量，这证明了 NV 中心在兆巴区间实现稳定的量子传感测量是可行的。Hilberer 等人[22]在（100）晶面切割的压砧砧面刻蚀环形凹槽，通过环形凹槽将浅层 NV 中心与压砧剪切应力隔离并使其被传压介质包裹，有效改善了静水压环境。该方法大幅抑制了高压下偏应力导致的 ODMR 对比度衰减与非均匀谱线分裂，成功在高达 130 GPa 的兆巴级压力下保留了 NV 中心高效的量子磁传感能力。Bhattacharyya 等人[23]随后发现浅层 NV 中心注入的金刚石压砧的晶向也会影响其最大的工作压力。他们发现将 NV 中心注入（111）晶面切割的压砧浅层能极大提升其在兆巴压力下的光学对比度。Wang 等人[24]从第一性原理计算出发，揭示了高压下 NV 中心测量能力失效的物理机制：垂直于 NV 轴的偏应力分量会破坏 NV 中心的 C_{3v} 对称性，导致电子排列重新分布，这使得自旋态由 S=1 退化为 S=0 态，从而丧失量子传感的能力。而沿 NV 轴向的单轴应力则能维持其对称性与 S=1 的自旋三重态。由于金刚石压砧产生的单轴应力主要垂直于砧面，采用（111）晶面切割的压砧可以使 [111] 轴向的 NV 中心正好平行于单轴应力方向，从而将垂直偏应力分量降至最低，避免了 NV 中心的对称性破缺。（见图 10（b））基于这一原理，他们将 NV 中心注入至[111]砧面的压砧中，将 130 GPa 下的 ODMR 光学对比度大幅提升了约 30%，并将谱线线宽压制在约 20 MHz，实现了灵敏度约 1 μT/√Hz 的高灵敏度亚微米级空间分辨率的磁成像。利用该技术，他们研究了磁铁矿（Fe_3O_4）在直至 130 GPa 下的磁性演化过程，观测到了其从亚铁磁相（α-Fe_3O_4）经弱铁磁相（β-Fe_3O_4）再到顺磁相（γ-Fe_3O_4）的磁相变过程。

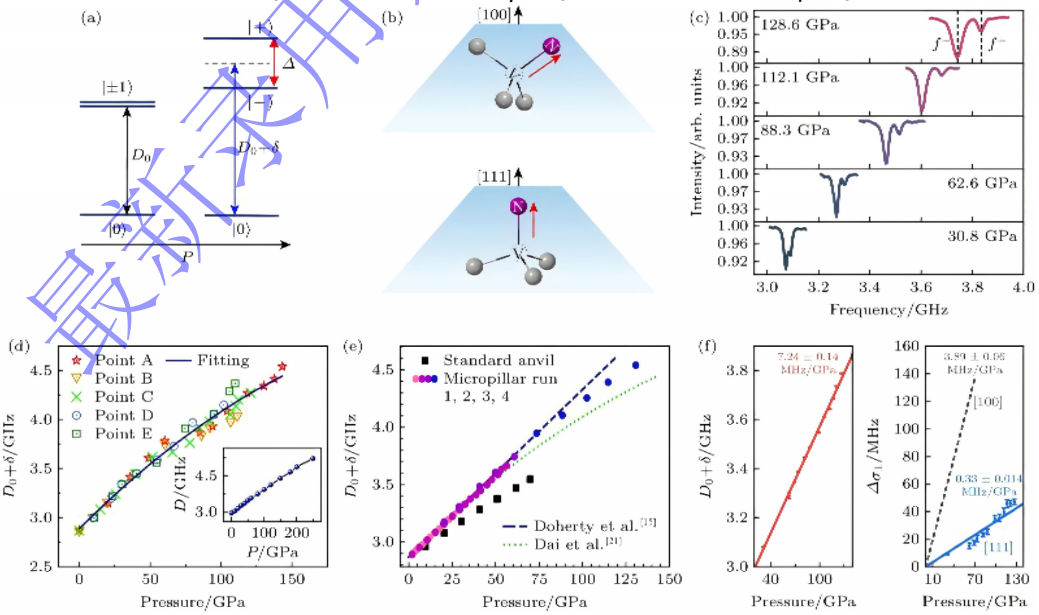


图 10 兆巴极端条件对 NV 中心自旋性质的影响。[29]（a）压力对 NV 中心基态能级的影响；（b）（100）与（111）晶向切割压砧砧面浅层 NV 中心的受力示意；（c）不同压力下（111）切割压砧浅层 NV 中心的零场 ODMR 谱线[24]；（d）—（f）零场劈裂参数 D 随压力的变化规律：传压介质中的微米金刚石[21]、（100）切割[22]与（111）切割[24]压砧浅层 NV 中心。

最新录用，非最终出版稿

Figure 10 Effects of megabar extreme conditions on the spin properties of NV centers. [29] (a) Influence of pressure on the ground-state energy levels of NV centers; (b) Schematic illustration of stress on shallow NV centers near the culet of (100)-cut and (111)-cut anvils; (c) Zero-field ODMR spectra of shallow NV centers in a (111)-cut anvil under different pressures [24]; (d)–(f) Pressure dependence of the zero-field splitting parameter D: microdiamonds in pressure-transmitting medium [21], shallow NV centers in (100)-cut [22] and (111)-cut [24] anvils.

在此基础上，Bhattacharyya 等人[23] 利用基于[111]晶向压砧的浅层 NV 中心量子传感平台，在兆巴压力下对氢化物超导体 CeH_9 的超导特性进行了测量。通过结合 ODMR 磁测量与同步四引线电输运测量，他们同时观测到接近零电阻的电输运特征和与迈斯纳效应相符的局域抗磁响应。进一步通过不同空间位置以及变温、变场条件下的测量，研究发现样品存在磁滞行为，证实了氢化物超导体 CeH_9 中的超导特性，并表明 NV 中心可用于兆巴压力下高压超导体的局域磁学研究。

6. 总结与展望

高压超快光谱与金刚石 NV 中心量子传感是高压量子材料研究中两条互补的核心技术路线。前者以飞秒时间分辨的动力学探测见长，后者以微米空间分辨的多参量量子传感为特色，二者分别从时间域和空间域、非平衡激发与平衡态磁性等维度，为揭示高压下电子态、有序序参量及耦合机制提供了不可替代的实验探测手段。

高压超快光谱以飞秒时间分辨的动力学探测见长，通过在 DAC 中引入飞秒泵浦-探测技术，把压力对平衡态能带和相互作用的连续调控，与非平衡准粒子和集体激发的时间分辨测量结合起来。该方法既可以利用快弛豫时间和相干声子阻尼识别电子拓扑及结构相变，也可以利用声子瓶颈和 RT 模型定量获得密度波、超导和赝能隙等能量尺度，并通过不同动力学通道的解耦揭示共存序之间的关系。Bi_2Se_3[30]、$La_3Ni_2O_7$[39]的研究分别代表了电子-晶格耦合以及密度波与超导竞争两类应用。随着宽带探测、太赫兹技术和多场耦合平台的发展，高压超快光谱有望从压力相变的高灵敏度“指纹探针”，进一步发展为操控和发现非平衡量子物态的重要手段。

金刚石 NV 中心量子传感把原子尺度的自旋探针直接集成进产生高压的 DAC 装置中，以微米级空间分辨率的多参量量子传感为特色。从零场劈裂的压力定标、砧面应力分布成像，到 R-P 相镍氧化物与氢化物超导迈斯纳效应的原位磁成像，NV 中心已在兆巴压力范围内证明了其作为磁场、应力与温度多参量传感器的能力，有效解决了高压抗磁测量信噪比低、缺乏空间分辨的长期瓶颈。随着 NV 中心测量技术的进一步发展，有望进一步拓展其可探测物理量，发挥其高空间分辨率多参量传感器的优势，逐渐实现高压下压力、应变、电场、温度甚至周期性的交变电磁场乃至自旋涨落、电荷涨落等非周期性动态信号的探测，成为高压量子物态研究的关键测量手段。

面向未来，两条技术路线的发展呈现出清晰的交汇趋势。例如，镍基超导的配对机制、氢化物超导的体超导性质与亚稳相、压力诱导的拓扑与关联电子态等问题，都需要动力学与磁性、时间分辨与空间分辨信息的相互印证。可以预见，高压超快光谱与 NV 中心量子传感的协同发展，将持续为高压量子材料的研究提供不可替代的实验手段。已有实验分别证明，NV 磁成像能够与拉曼光谱在同一高压样品上进行空间配准[45]，高压超快光谱也能够与拉曼等谱学手段联合使用[30,36]；这些进展表明，低温条件、显微光学和高压本身均不构成两类技术联合的原则性障碍。诚然，这一联合方案仍然面临若干实际技术挑战，例如飞秒泵浦引起的瞬态加热可能导致 NV 共振频率随温度漂移，微波天线、电输运电极和超快光路也需要共同适配 DAC 有限的样品空间和光学孔径；不过，这些挑战并非难以克服，通过合理的光路设计即可实现。

致谢：本工作得到了综合极端条件实验装置 (https://cstr.cn/31123.02.SECUF) 的支持。

参考文献

[1] DROZDOV A P, EREMETS M I, TROYAN I A, et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system [J]. Nature, 2015, 525(7567): 73–76.

[2] SOMAYAZULU M, AHART M, MISHRA A K, et al. Evidence for superconductivity above 260 K in lanthanum superhydride at megabar pressures [J]. Physical Review Letters, 2019, 122(2): 027001.

录用稿件，非最终出版稿

[3] SUN H L, HUO M W, HU X W, et al. Signatures of superconductivity near 80 K in a nickelate under high pressure [J]. Nature, 2023, 621(7979): 493–498.

[4] GIANNETTI C, CAPONE M, FAUSTI D, et al. Ultrafast optical spectroscopy of strongly correlated materials and high-temperature superconductors: a non-equilibrium approach [J]. Advances in Physics, 2016, 65(2): 58–238.

[5] DONG T, ZHANG S J, WANG N L. Recent development of ultrafast optical characterizations for quantum materials [J]. Advanced Materials, 2023, 35(27): 2110068.

[6] CASOLA F, VAN DER SAR T, YACOBY A. Probing condensed matter physics with magnetometry based on nitrogen-vacancy centres in diamond [J]. Nature Reviews Materials, 2018, 3(1): 17088.

[7] RONDIN L, TETIENNE J-P, HINGANT T, et al. Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond [J]. Reports on Progress in Physics, 2014, 77(5): 056503.

[8] WU Y L, YIN X, HASAIEN J Z L, et al. On-site in situ high-pressure ultrafast pump-probe spectroscopy instrument [J]. Review of Scientific Instruments, 2021, 92(11): 113002.

[9] KAGANOV M I, LIFSHITZ I M, TANATAROV L V. Relaxation between electrons and the crystalline lattice [J]. Soviet Physics JETP, 1957, 4(2): 173–178.

[10] ALLEN P B. Theory of thermal relaxation of electrons in metals [J]. Physical Review Letters, 1987, 59(13): 1460–1463.

[11] ROTHWARF A, TAYLOR B N. Measurement of recombination lifetimes in superconductors [J]. Physical Review Letters, 1967, 19(1): 27–30.

[12] KABANOV V V, DEMSAR J, PODOBNIK B, et al. Quasiparticle relaxation dynamics in superconductors with different gap structures: theory and experiments on $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [J]. Physical Review B, 1999, 59(2): 1497–1506.

[13] GRUBER A, DRÄBENSTEDT A, TIETZ C, et al. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers [J]. Science, 1997, 276(5321): 2012–2014.

[14] ACOSTA V M, BAUCH E, LEDBETTER M P, et al. Temperature dependence of the nitrogen-vacancy magnetic resonance in diamond [J]. Physical Review Letters, 2010, 104(7): 070801.

[15] DOHERTY M W, STRUZHKIN V V, SIMPSON D A, et al. Electronic properties and metrology applications of the diamond NV^- center under pressure [J]. Physical Review Letters, 2014, 112(4): 047601.

[16] BALASUBRAMANIAN G, CHAN I Y, KOLESOV R, et al. Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions [J]. Nature, 2008, 455(7213): 648–651.

[17] VAN OORT E, GLASBEEK M. Electric-field-induced modulation of spin echoes of N-V centers in diamond [J]. Chemical Physics Letters, 1990, 168(6): 529–532.

[18] DOLDE F, FEDDER H, DOHERTY M W, et al. Electric-field sensing using single diamond spins [J]. Nature Physics, 2011, 7(6): 459–463.

[19] ZHAO N, HU J L, HO S W, et al. Atomic-scale magnetometry of distant nuclear spin clusters via nitrogen-vacancy spin in diamond [J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(4): 242–246.

[20] STEINERT S, ZIEM F, HALL L T, et al. Magnetic spin imaging under ambient conditions with sub-cellular resolution [J]. Nature Communications, 2013, 4: 1607.

[21] DAI J H, SHANG Y X, YU Y H, et al. Optically detected magnetic resonance of diamond nitrogen-vacancy centers under megabar pressures [J]. Chinese Physics Letters, 2022, 39(11): 117601.

[22] HILBERER A, TORAILLE L, DAILLEDOUZE C, et al. Enabling quantum sensing under extreme pressure: nitrogen-vacancy magnetometry up to 130 GPa [J]. Physical Review B, 2023, 107(22): L220102.

[23] BHATTACHARYYA P, CHEN W, HUANG X, et al. Imaging the Meissner effect in hydride superconductors using quantum sensors [J]. Nature, 2024, 627(8002): 73–79.

最新录用，非最终出版稿

[24] WANG M Q, WANG Y, LIU Z X, et al. Imaging magnetic transition of magnetite to megabar pressures using quantum sensors in diamond anvil cell [J]. Nature Communications, 2024, 15: 8843.

[25] SHANG Y X, HONG F, DAI J H, et al. Magnetic sensing inside a diamond anvil cell via nitrogen-vacancy center spins [J]. Chinese Physics Letters, 2019, 36(8): 086201.

[26] HSIEH S, BHATTACHARYYA P, ZU C, et al. Imaging stress and magnetism at high pressures using a nanoscale quantum sensor [J]. Science, 2019, 366(6471): 1349–1354.

[27] YIP K Y, HO K O, YU K Y, et al. Measuring magnetic field texture in correlated electron systems under extreme conditions [J]. Science, 2019, 366(6471): 1355–1359.

[28] LESIK M, PLISSON T, TORAILLE L, et al. Magnetic measurements on micrometer-sized samples under high pressure using designed NV centers [J]. Science, 2019, 366(6471): 1359–1362.

[29] 刘刚钦. 高压下的色心磁共振和量子传感 [J]. 物理学报, 2025, 74(11): 117601.

[30] YANG Y, MENG Y H, LU B R, et al. Ultrafast carrier and phonon dynamics in Bi_2Se_3 under high pressure [J]. Physical Review B, 2024, 109(6): 064307.

[31] ARORA V, MUTHU D V S, SANKAR R, et al. Ultrafast spectroscopy of the Dirac semimetal Cd_3As_2 under pressure [J]. Physical Review B, 2025, 111(6): 064101.

[32] ZHANG K, XIE J F, YANG J, et al. Extraordinary suppression of the laser heating effect in $ZrTe_3$ under pressure revealed by ultrafast spectroscopy [J]. Physical Review B, 2024, 109(11): 115130.

[33] TRIGO M, CHEN J, JIANG M P, et al. Ultrafast pump-probe measurements of short small-polaron lifetimes in the mixed-valence perovskite $Cs_2Au_2I_6$ under high pressures [J]. Physical Review B, 2012, 85(8): 081102(R).

[34] ZHANG K, JIANG H C, YANG J, et al. Pressure effects on the lattice vibrations and ultrafast photocarrier dynamics in 2H-TaS_2 [J]. Applied Physics Letters, 2020, 117(10): 101105.

[35] WU Y L, YU X H, HASAIEN J Z L, et al. Ultrafast dynamics evidence of strong coupling superconductivity in $LaH_{10\pm\delta}$ [J]. Nature Communications, 2024, 15: 9683.

[36] LI M Y, ZHOU Y, ZHANG K, et al. Pressure evolution of ultrafast photocarrier dynamics and electron-phonon coupling in $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$ [J]. Materials, 2022, 15(23): 8467.

[37] WU Y L, YIN X, HASAIEN J Z L, et al. High-pressure ultrafast dynamics in Sr_2IrO_4: pressure-induced phonon bottleneck effect [J]. Chinese Physics Letters, 2020, 37(4): 047801.

[38] WANG G, WANG N N, SHEN X L, et al. Pressure-induced superconductivity in polycrystalline $La_3Ni_2O_{7-\delta}$ [J]. Physical Review X, 2024, 14(1): 011040.

[39] MENG Y H, YANG Y, SUN H L, et al. Density-wave-like gap evolution in $La_3Ni_2O_7$ under high pressure revealed by ultrafast optical spectroscopy [J]. Nature Communications, 2024, 15: 10408.

[40] ZHU Y H, PENG D, ZHANG E K, et al. Superconductivity in pressurized trilayer $La_4Ni_3O_{10-\delta}$ single crystals [J]. Nature, 2024, 631(8021): 531–536.

[41] XU S X, WANG H, HUO M W, et al. Collapse of density wave and emergence of superconductivity in pressurized-$La_4Ni_3O_{10}$ evidenced by ultrafast spectroscopy [J]. Nature Communications, 2025, 16: 7039.

[42] ZHOU Y Z, GUO J, CAI S, et al. Investigations of key issues on the reproducibility of high-T_c superconductivity emerging from compressed $La_3Ni_2O_7$ [J]. Matter and Radiation at Extremes, 2025, 10(2): 027801.

[43] DONG Z H, HUO M W, LI J, et al. Visualization of oxygen vacancies and self-doped ligand holes in $La_3Ni_2O_{7-\delta}$ [J]. Nature, 2024, 630(8018): 847–852.

[44] WANG N N, WANG G, SHEN X L, et al. Bulk high-temperature superconductivity in pressurized tetragonal $La_2PrNi_2O_7$ [J]. Nature, 2024, 634(8034): 579–584.

最新录用，非最终出版稿

[45] WEN J Y, XU Y, WANG G, et al. Imaging the Meissner effect in pressurized bilayer nickelate with integrated multi-parameter quantum sensor [J]. National Science Review, 2025, 12(10): nwaf268.

[46] LIU L, GUO J N, HU D Y, et al. Evidence for the Meissner effect in the nickelate superconductor $La_3Ni_2O_{7-\delta}$ single crystal using diamond quantum sensors [J]. Physical Review Letters, 2025, 135(9): 096001.

[47] MANDYAM S V, WANG E, WANG Z, et al. Uncovering origins of heterogeneous superconductivity in $La_3Ni_2O_7$ [J]. Nature, 2026, 651(8104): 54–60.

[48] YANG Y Q, FORBES A, CAO L C. A review of liquid crystal spatial light modulators: devices and applications [J]. Opto-Electronic Science, 2023, 2(8): 230026.

[49] DROZDOV A P, KONG P P, MINKOV V S, et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures [J]. Nature, 2019, 569(7757): 528–531.

[50] MAO H K. Pressure-induced hydrogen-dominant high-temperature superconductors [J]. National Science Review, 2024, 11(7): nwae004.

[51] EREMETS M I. The current status and future development of high-temperature conventional superconductivity [J]. National Science Review, 2024, 11(7): nwae047.

[52] HAMLIN J J. Superconductivity near room temperature [J]. Nature, 2019, 569(7757): 491–492.

最新录用，非最终出版稿

Two Novel High-Pressure Probing Techniques: High-Pressure Ultrafast Spectroscopy and Quantum Sensing with Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond

MENG Yanghao, WEN Junyan, YU Xiaohui

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Pressure is a fundamental thermodynamic parameter for tuning the electronic structure and interactions in quantum materials. However, the enclosed geometry of diamond anvil cells has long constrained in-situ measurement capabilities under high pressure. In recent years, two emerging technologies—high-pressure ultrafast spectroscopy and quantum sensing with nitrogen-vacancy centers in diamond—have overcome this limitation in the temporal and spatial dimensions, respectively. The former utilizes femtosecond pump-probe measurements of quasiparticle relaxation and coherent collective excitations to identify structural phase transitions and electronic topological transitions under pressure, and to quantitatively extract density wave gaps, superconducting gaps, and electron-phonon coupling strengths. The latter integrates atomic-scale spin probes with diamond anvil cells to achieve micrometer-scale in-situ imaging of magnetic fields and stress, providing highly sensitive and spatially resolved detection means for magnetic phase transitions and superconducting transitions under high pressure. This article systematically introduces the experimental principles, analytical methods, and representative applications of both techniques, and discusses their synergistic prospects in the study of high-pressure quantum materials.

Keywords: high pressure; ultrafast spectroscopy; diamond nitrogen-vacancy center; quantum sensing; superconductivity

最新录用，非最终出版稿