

Collège de France – Mercredi 20 mai 2015

Centres NV du diamant : du matériau aux applications

Jean-François ROCH



Centres NV du diamant : du matériau aux applications

Plan

1. Les défauts ponctuels du diamant comme des « atomes artificiels »
2. Imagerie magnétique par résonance de spin du centre coloré NV
3. Ingénierie du centre coloré NV

Centres NV du diamant : du matériau aux applications

Plan

1. Les défauts ponctuels du diamant comme des « atomes artificiels »
2. Imagerie magnétique par résonance de spin du centre coloré NV
3. Ingénierie du centre coloré NV

Diamant : matériau aujourd'hui maîtrisé avec deux voies de synthèse

Presse HPHT

croissance à partir de
catalyseurs (Ni)



Element 6

Croissance CVD

dépôt sur substrat
adaptée à l'électronique



Element 6
LSPM (Villetaneuse)

Spectroscopie du diamant et défauts

- **Robertson, Fox & Davies** (Imperial College, 1930)
Caractérisation par absorption infrarouge des diamants naturels : “type I” (avec une bande intense $\approx 7.8 \mu\text{m}$) et “type II” (sans bande d’absorption spécifique)
- Sans explication jusqu’à **Kaiser & Bond** (Bell Labs, 1959)
 - Silicium : l’oxygène est la principale impureté
 - Application au diamant : l’absorption à $7.8 \mu\text{m}$ est due à des impuretés d’azote présentes dans le cristal

Le diamant de type I peut
contenir jusqu’à 0.1% d’azote
typiquement 100 ppm

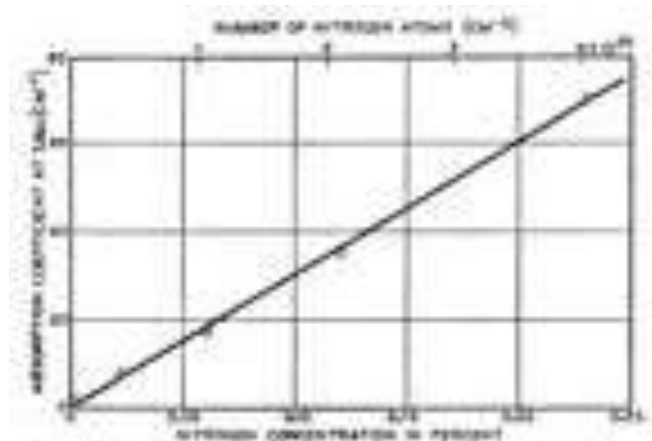
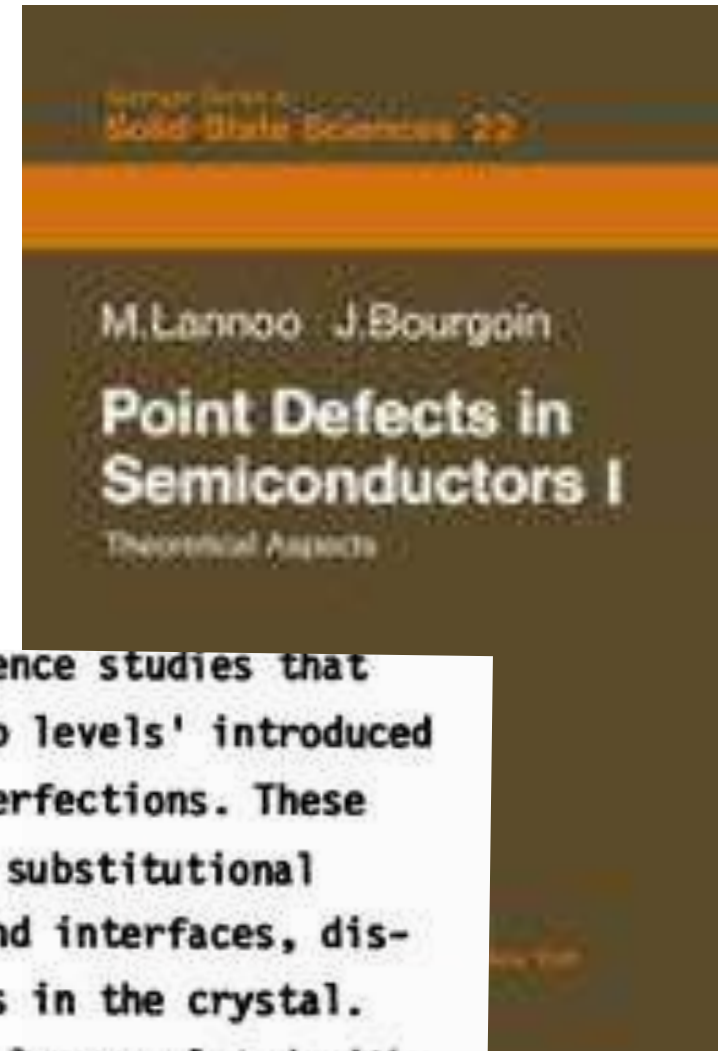


Fig. 4. Nitrogen content versus absorption coefficient at 7.8μ .

Insertion des impuretés d'azote ?

- **Smith, Sorokin, Gelles & Lasher (IBM) –1959**
Spectroscopie RPE montrant une résonance de spin électronique associée à ^{14}N : les atomes d'azote existent comme atomes individuels au sein du cristal. Par comparaison avec $[\text{N}] \sim 100$ ppm, l'intensité du signal EPR indique que la plupart des impuretés d'azote sont liées entre elles (par ex. paires de N).
- **Gordon Davies (et autres) – années 1970**
identification de nombreux “centres colorés” et leurs propriétés optiques (absorption et luminescence).
- Les défauts sont modifiables par irradiation (création de lacunes) puis traitement thermique (diffusion des lacunes et recombinaison avec les impuretés).

Compréhension de la structure des défauts des semiconducteurs



Yet, even at the beginning, it was known from luminescence studies that these simple concepts failed to describe the various 'deep levels' introduced near the middle of the energy gap by strong localized imperfections. These imperfections not only include some interstitial and many substitutional atoms, but also 'broken bonds' associated with surfaces and interfaces, dislocation cores and 'vacancies', i.e., vacant lattice sites in the crystal. In all these cases, the electronic structure can be strongly correlated with the details of the atomic structure and the atomic motion. Because these 'deep levels' are strongly localised, electron-electron correlations can also play a significant role, and any weak perturbation treatment from the perfect crystal structure obviously fails. Thus, approximate 'strong coupling' techniques must often be used, in line with a more chemical description of bonding.

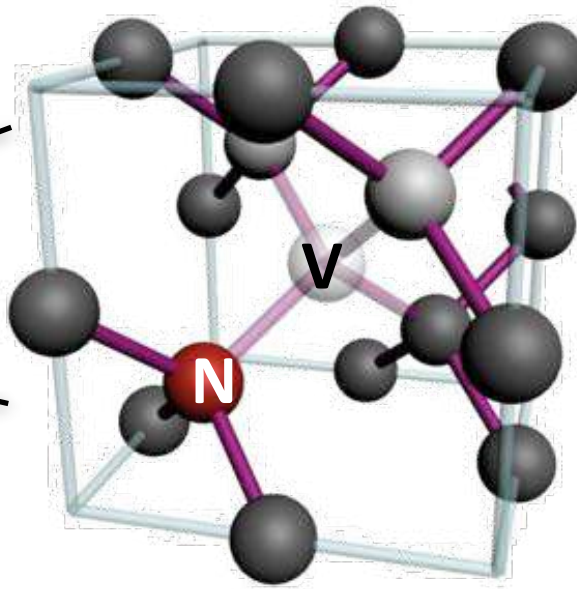
Préface de Jacques FRIEDEL

Impuretés d'azote dans le diamant

- Liaison entre une lacune dans la maille avec 3 atomes de N en substitution sur des sites voisins : centre N3
- Atome d'azote N en substitution lié à une lacune sur un site adjacent : **centre coloré NV**



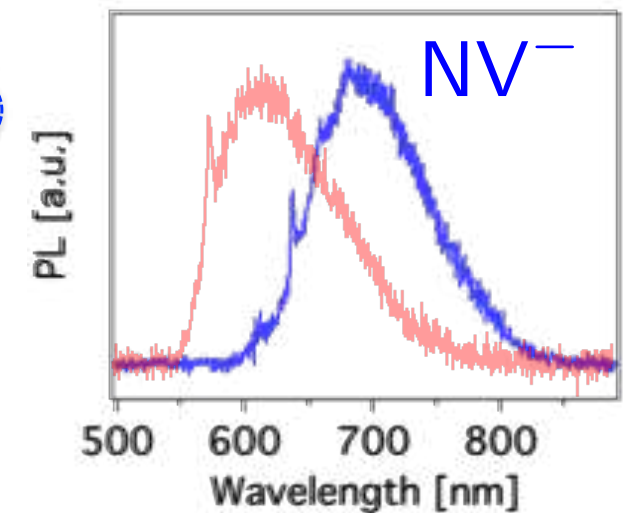
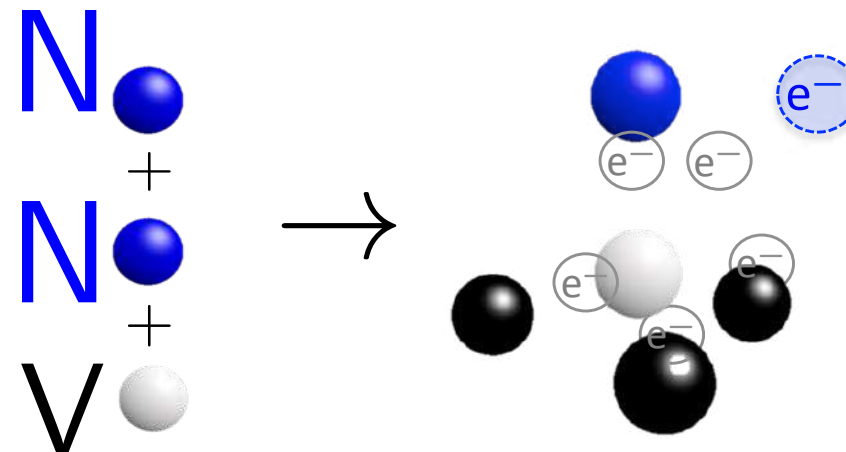
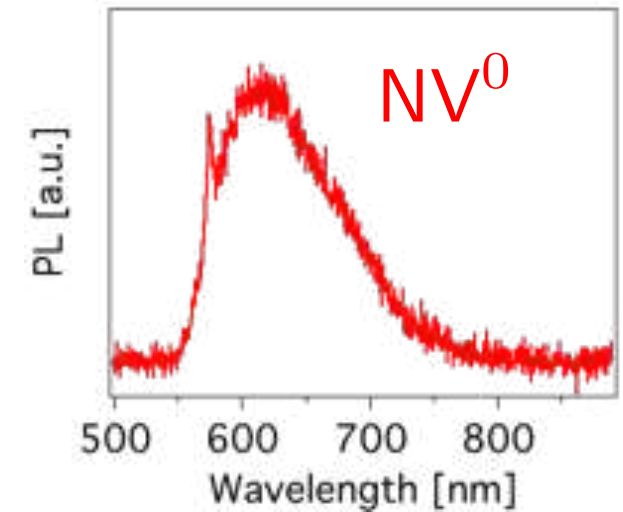
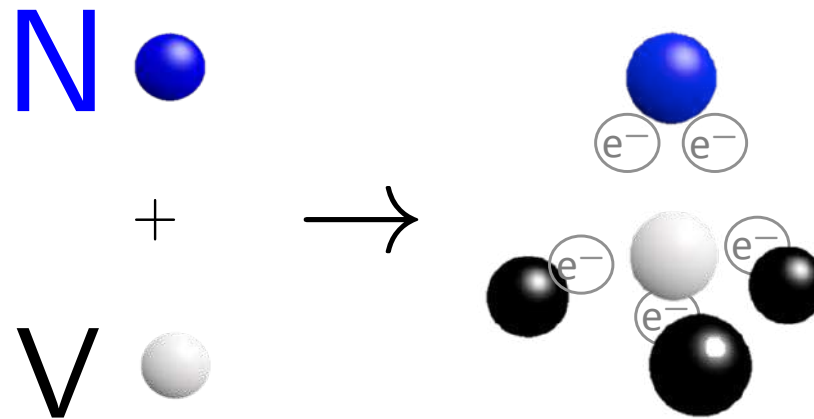
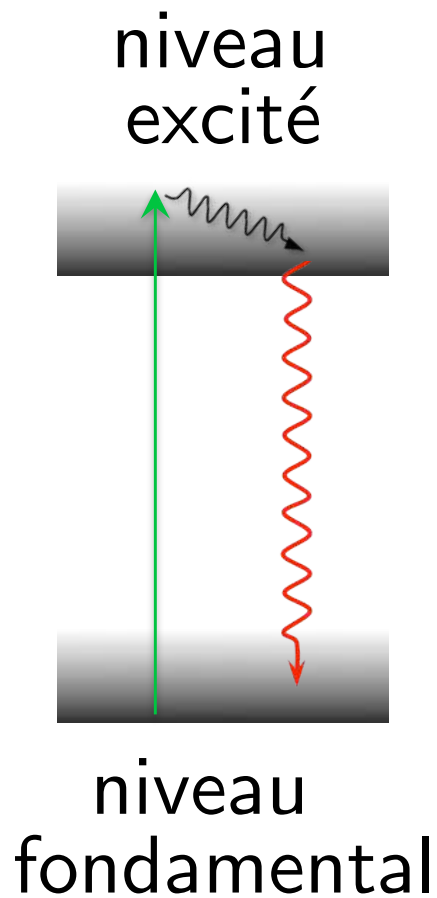
Diamant "Hortensia"
musée du Louvre



Structure
atomique

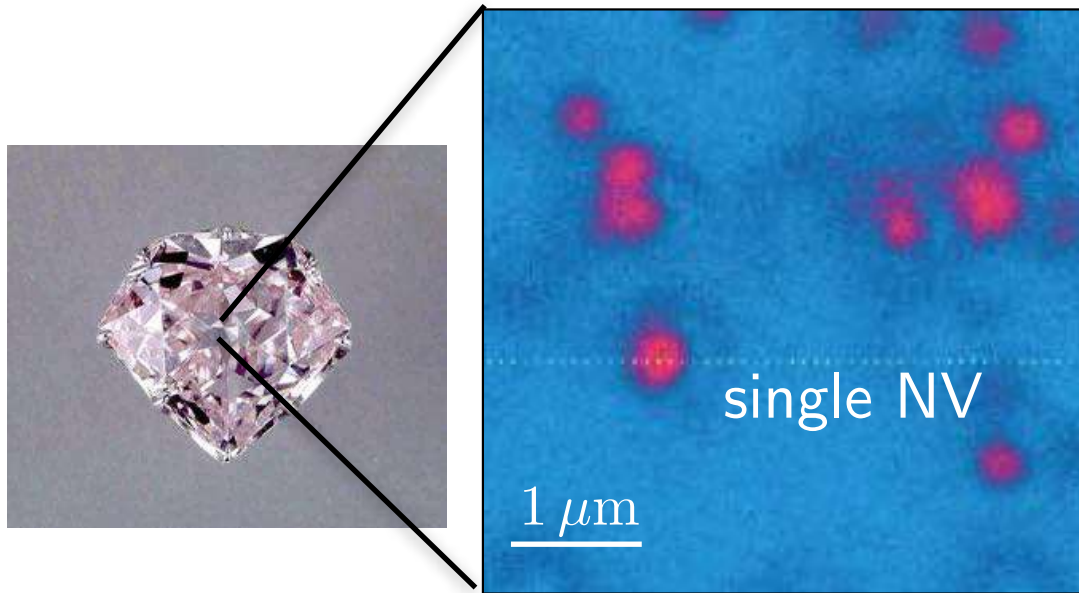
N: nitrogen
V: vacancy

Luminescence et état de charge



Centre NV du diamant observé comme système quantique élémentaire

- Jörg WRACHTRUP & Fedor JELEZKO – Gruber et al., Science 276, 2012 (1997)

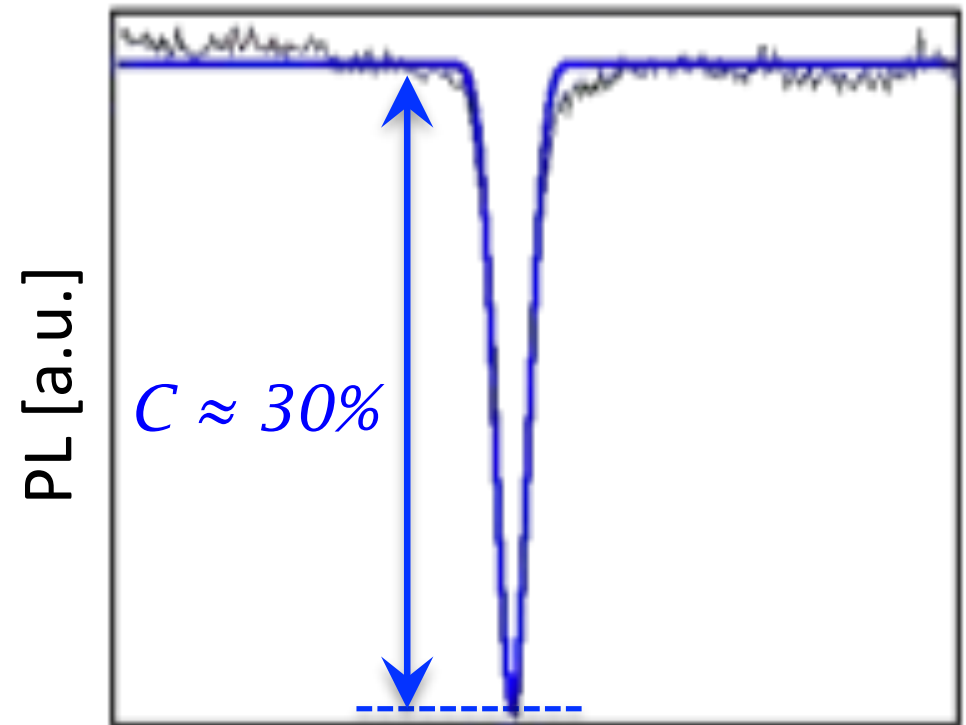
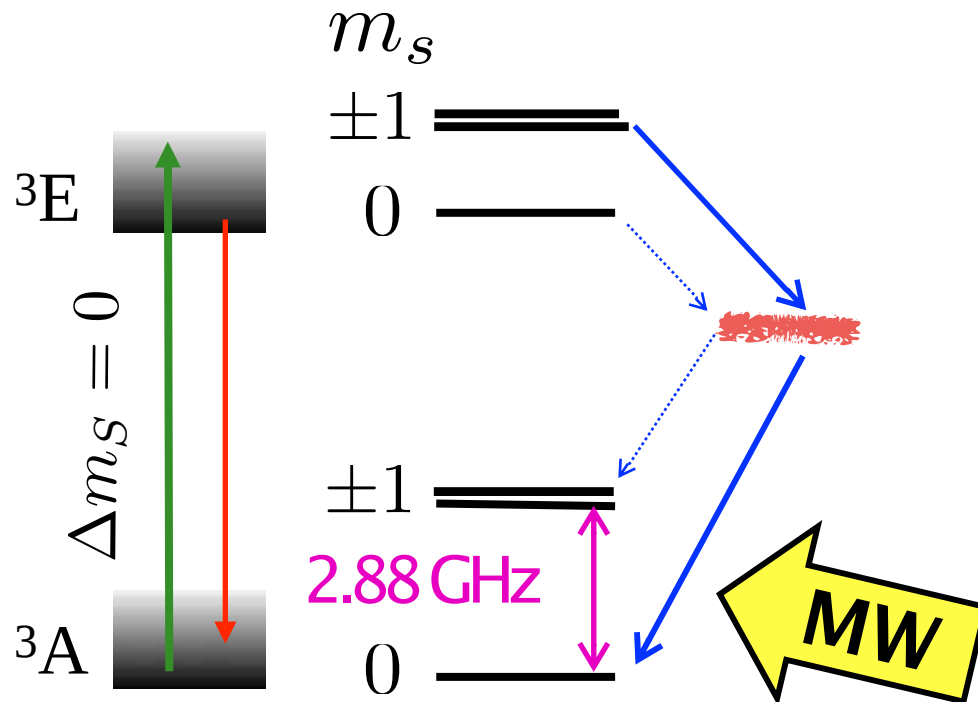


Thèse Alexios Beveratos (Institut d'Optique)

- Luminescence parfaitement stable à température ambiante : **source pratique et efficace de photon unique (Ph. Grangier)** pour la cryptographie quantique, les interférences à un photon,...
- **Spin électronique** qui peut être préparé et lu optiquement, et qui peut être manipulé au moyen d'impulsions micro-ondes

Résonance magnétique du centre NV-

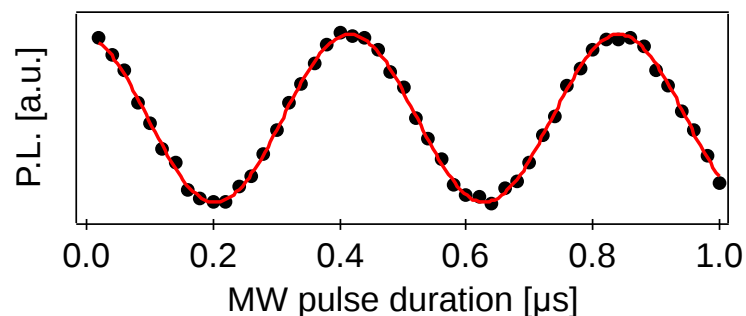
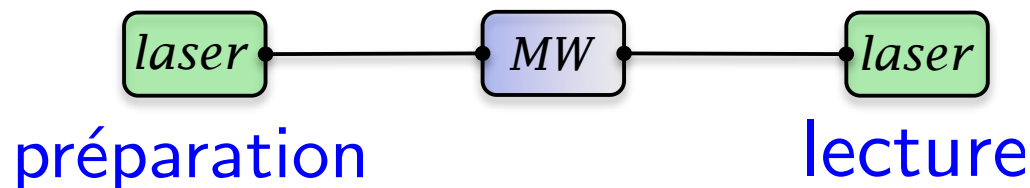
- Niveaux triplet de spin
- Axe de quantification z fixé par l'axe NV



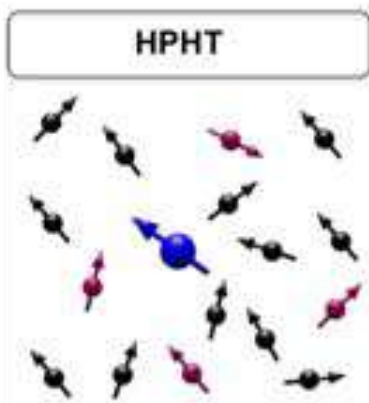
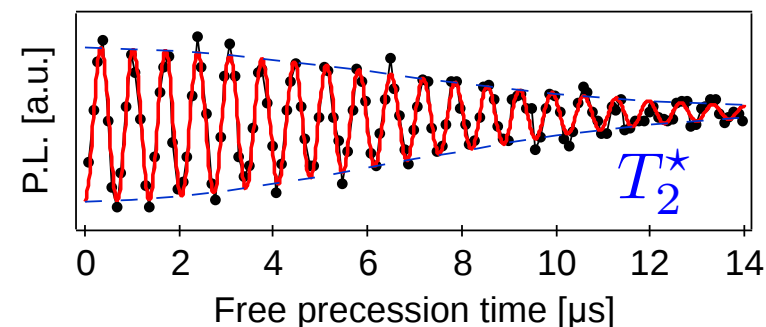
- Pompage optique dans l'état $m_s = 0$ du fondamental
- Luminescence fonction de l'état $m_s = 0$ ou $m_s = \pm 1$
- Détection optique d'un spin électronique unique
- Degré de liberté interne = qubit

Manipulation cohérente du spin

- Oscillation de Rabi



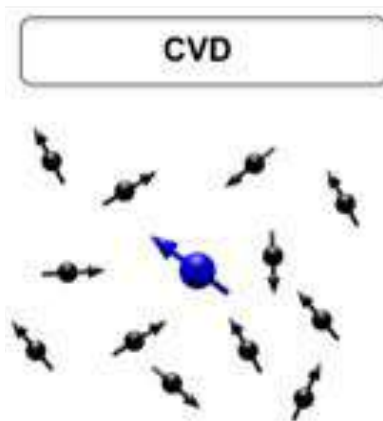
- Franges de Ramsey



$$[N] \simeq 100 \text{ ppm}$$

$$[^{13}\text{C}] = 1.1\%$$

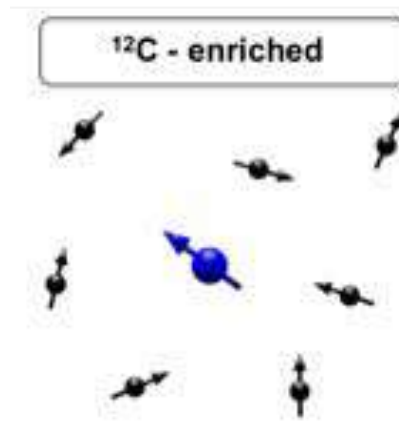
$$T_2^* \leq 1 \mu\text{s}$$



$$[N] \leq 1 \text{ ppb}$$

$$[^{13}\text{C}] = 1.1\%$$

$$T_2^* \simeq qq \mu\text{s}$$



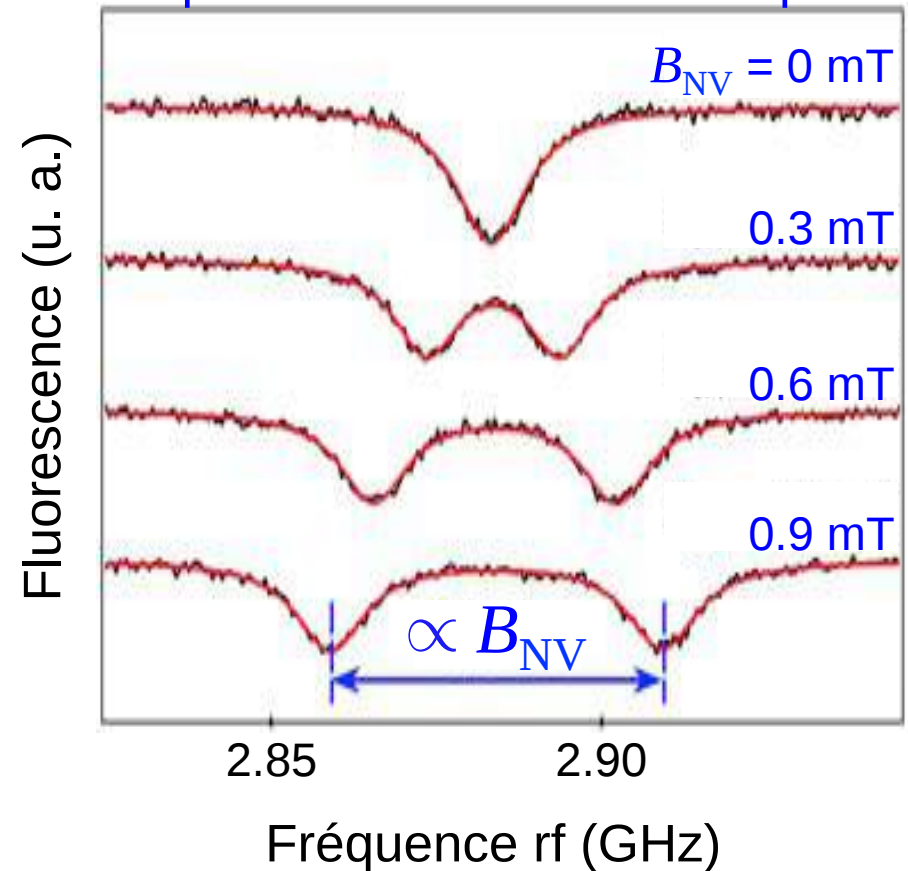
$$[N] \leq 1 \text{ ppb}$$

$$[^{13}\text{C}] = 0.01\%$$

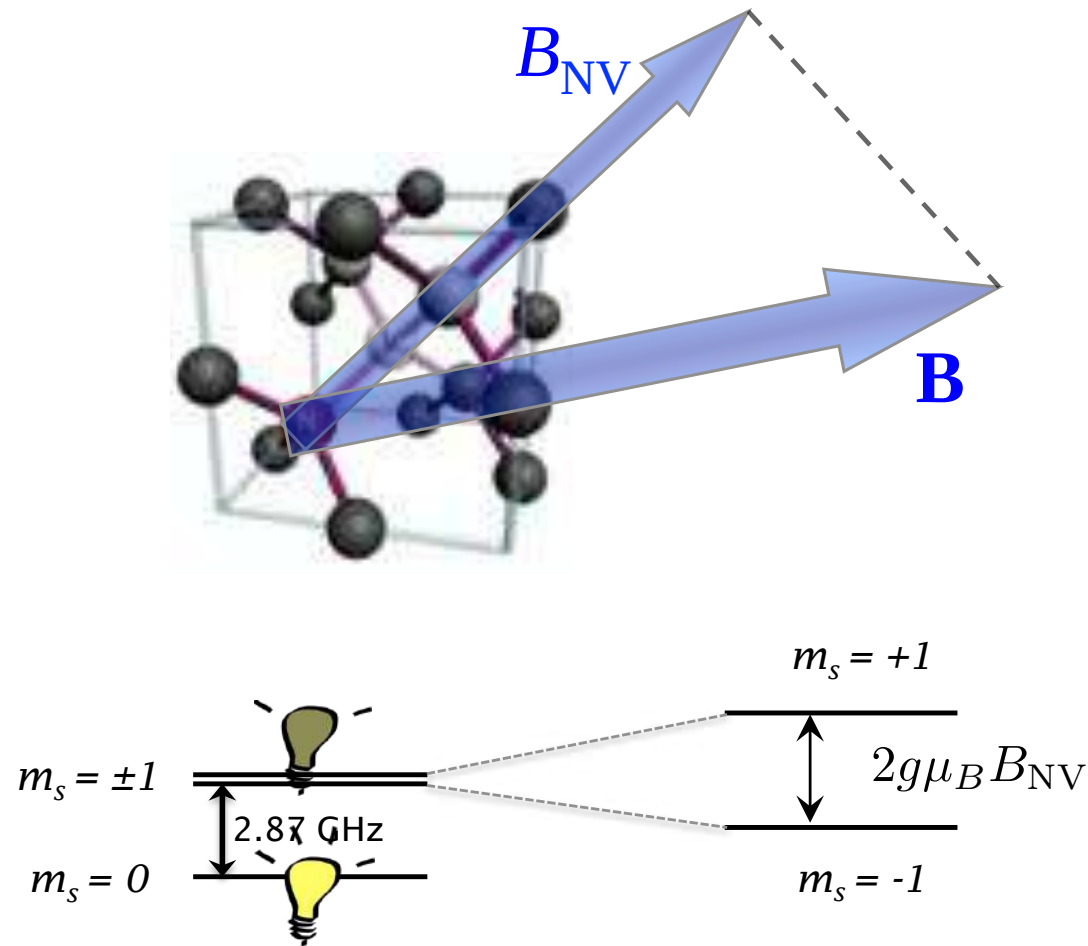
$$T_2^* \simeq 100 \mu\text{s}$$

Effet du champ magnétique

Spectre de résonance de spin



Centre NV = **magnétomètre**
de dimension **atomique**,
de sensibilité **$\sim 1 \mu\text{T}$**



Maze et al., Nature 455, 644 (2008)

Balasubramanian et al., Nature 455, 648 (2008)

$$g_{NV} = 2.0030 \longrightarrow 28 \text{ MHz/mT}$$

Centres NV du diamant : du matériau aux applications

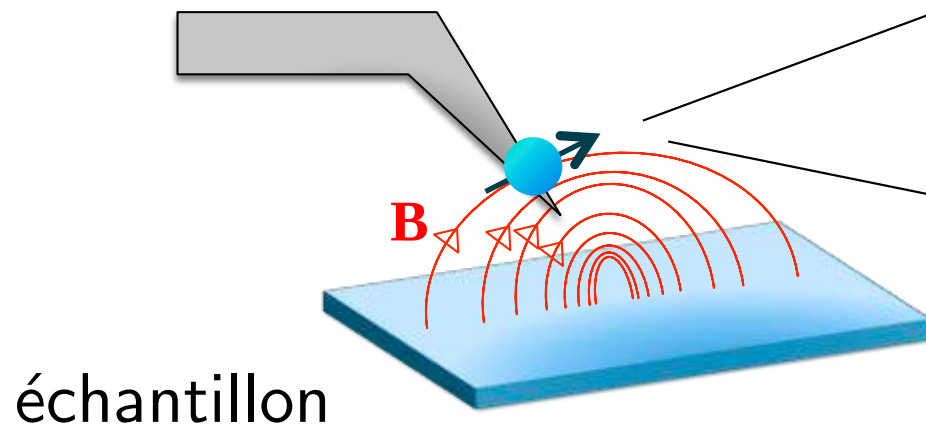
Plan

1. Les défauts ponctuels du diamant comme des « atomes artificiels »
2. Imagerie magnétique par résonance de spin du centre coloré NV
3. Ingénierie du centre coloré NV

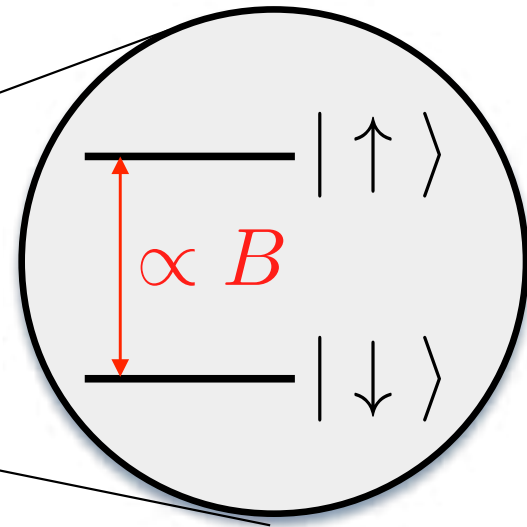
Détection magnétique avec un spin

● Principe

spin électronique
sur pointe à balayage



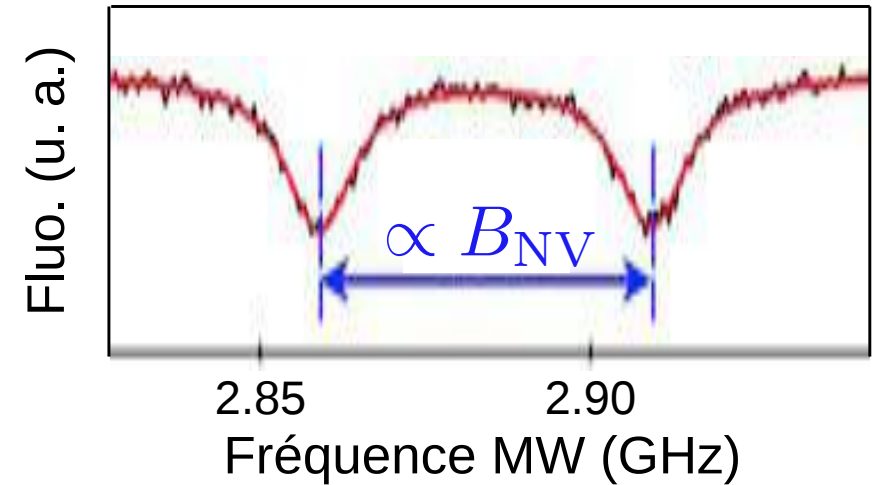
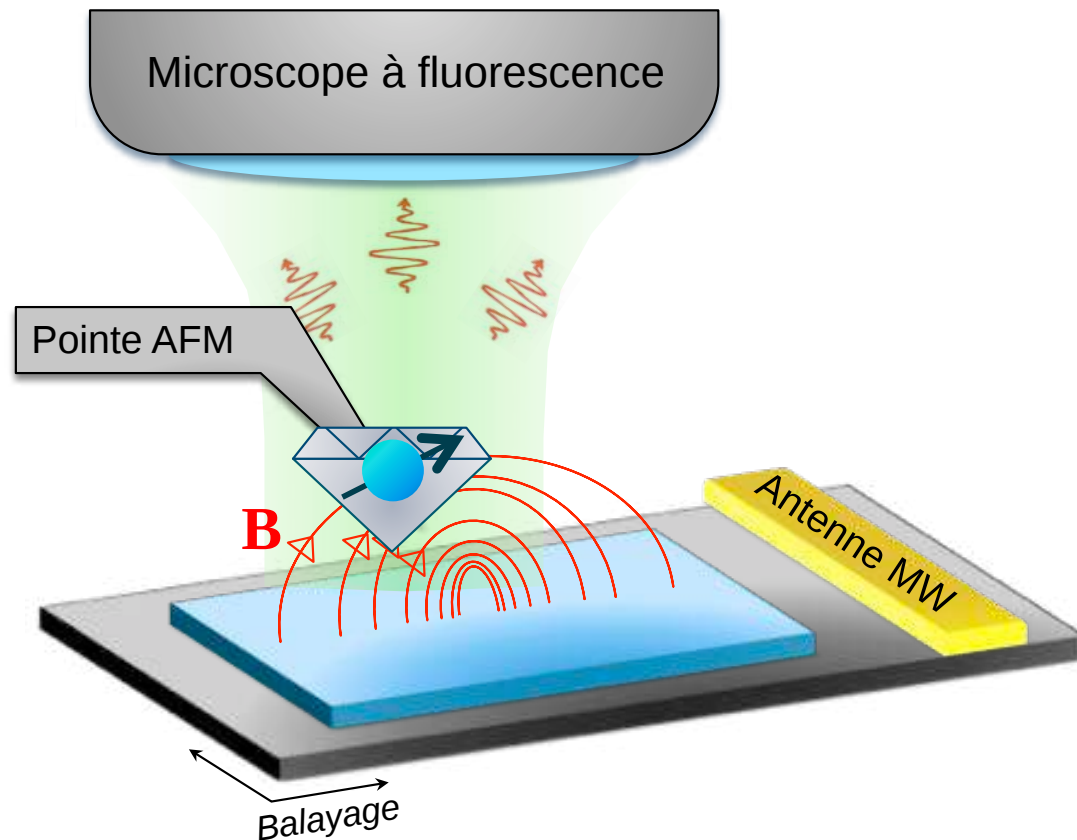
effet Zeeman



B. M. Chernobrod & G. P. Berman, J. Appl. Phys. 97, 014903 (2005)

- Réalisable avec une pointe AFM dont l'extrémité est fonctionnalisée par un nanodiamant. Ce nanodiamant contient un centre NV unique dont la résonance de spin est détectée optiquement.

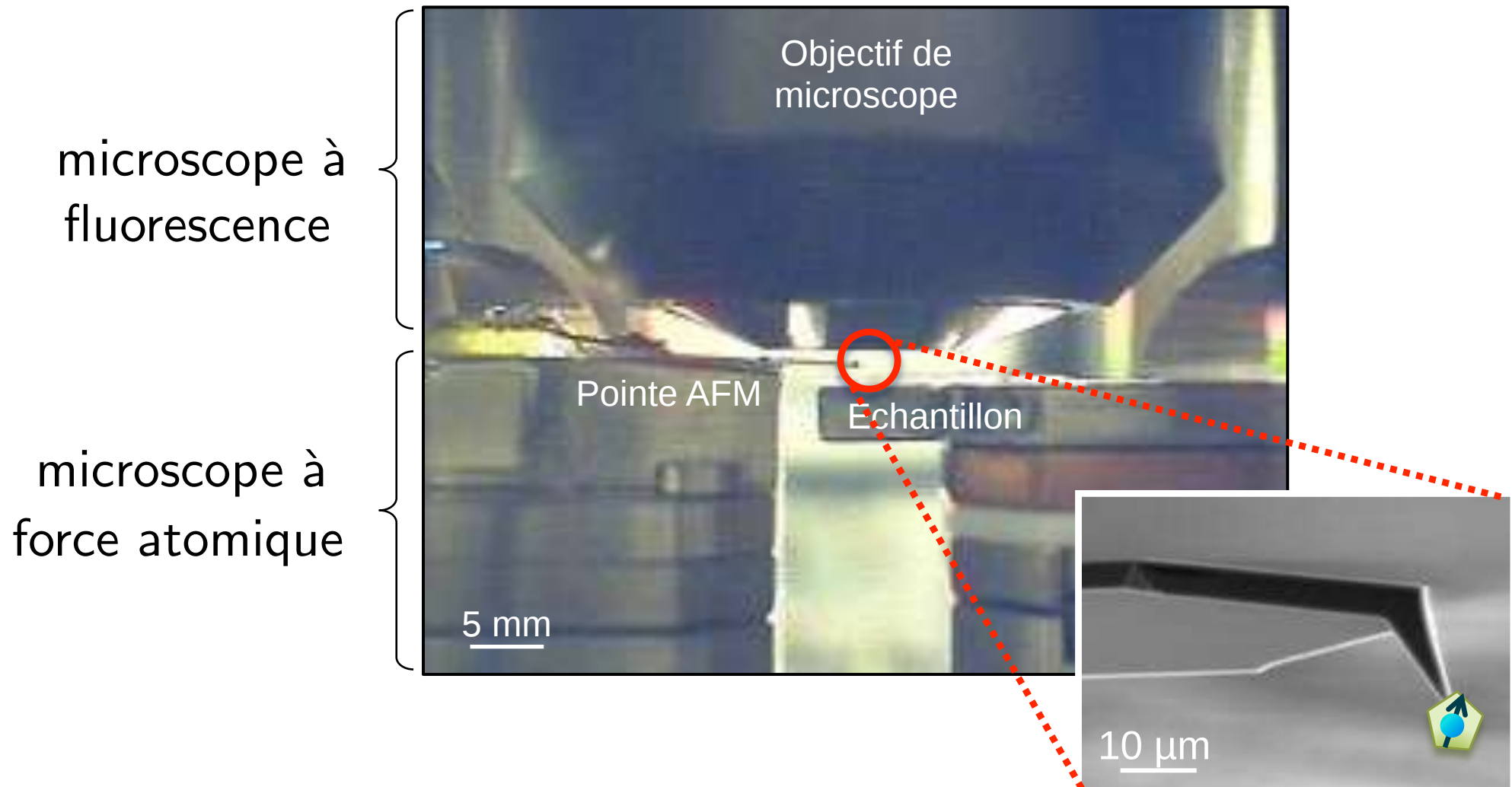
Détection magnétique avec un spin



Imagerie **quantitative** de la composante B_{NV}

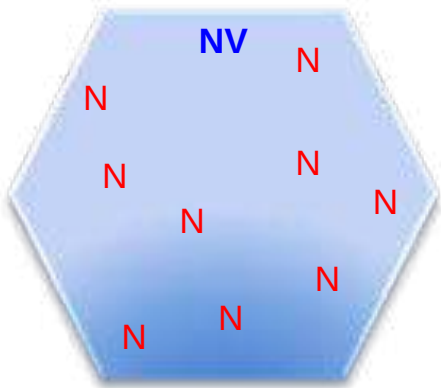
- avec un volume de mesure $< (1 \text{ nm})^3$
- aux conditions **ambiantes**

- Thèses de Loïc Rondin et de Jean-Philippe Tétienne
- L. Rondin et al., Rep. Prog. Phys. **77**, 056503 (2014)

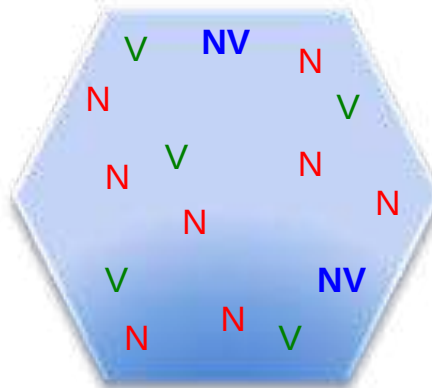


Créer des centres NV dans un nanodiamant

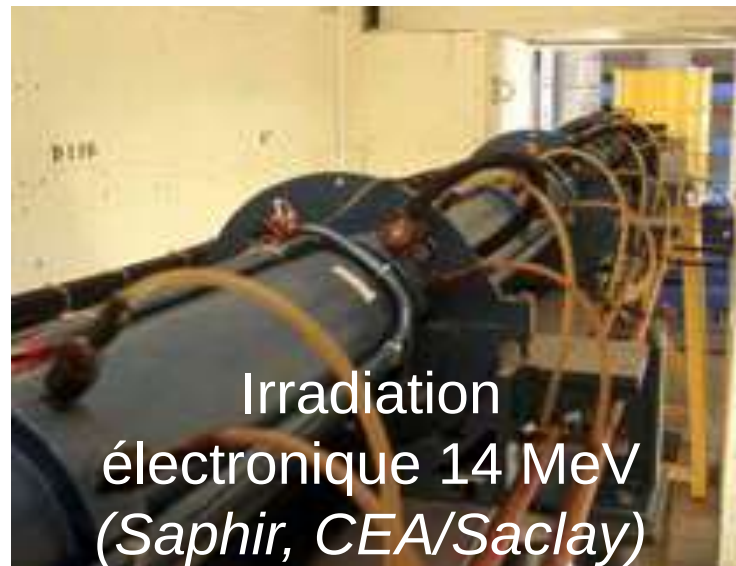
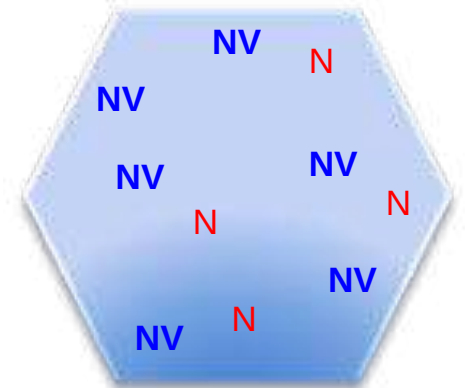
diamant riche
en azote N
[N] ~100 ppm



irradiation
générant des
lacunes V

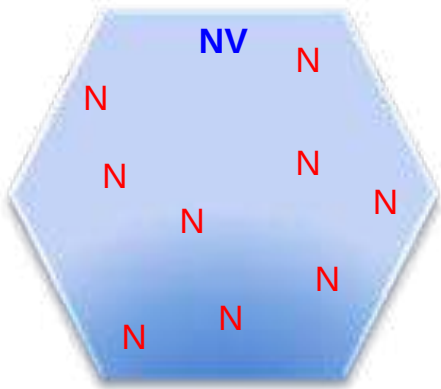


recuit à 800°C
pour créer les
centres NV

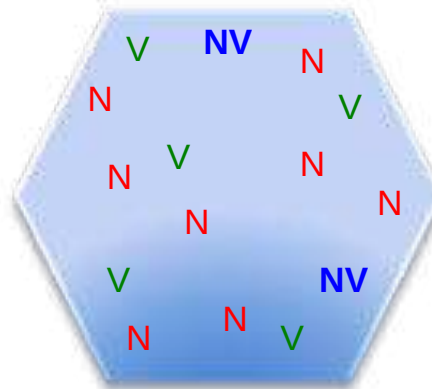


Créer des centres NV dans un nanodiamant

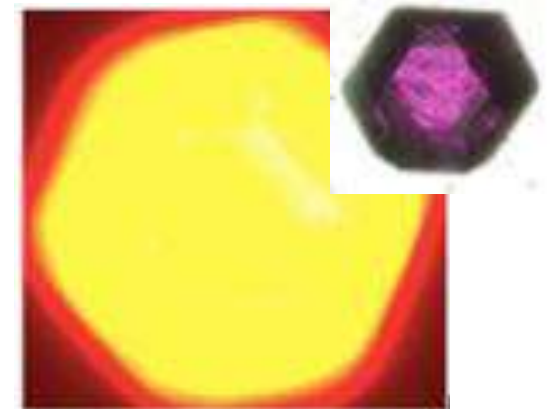
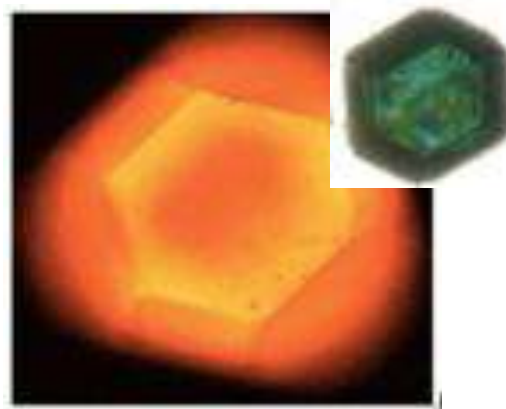
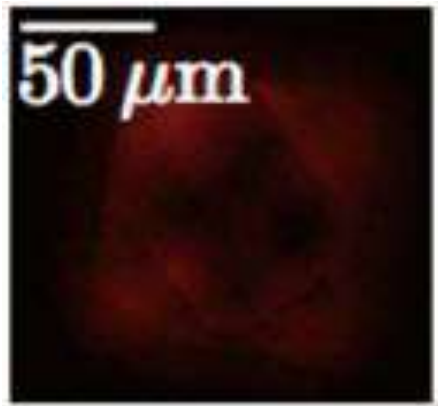
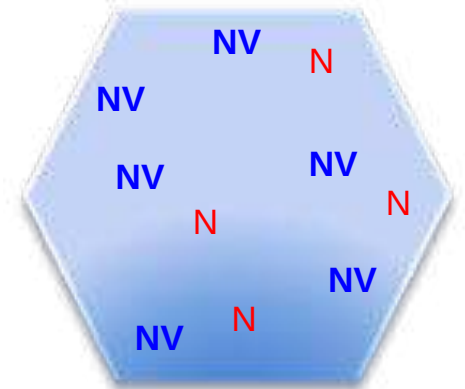
diamant riche
en azote N
[N] ~100 ppm



irradiation
générant des
lacunes V



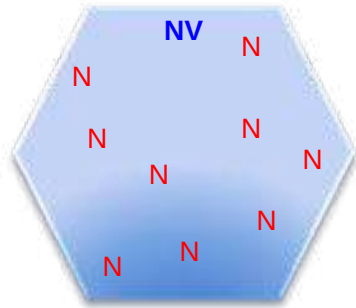
recuit à 800°C
pour créer les
centres NV



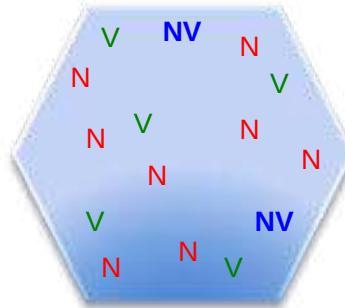
Photoluminescence d'un micro-cristal de diamant sous excitation verte

Créer des centres NV dans un nanodiamant

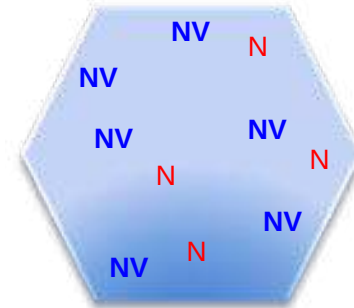
diamant riche
en azote N
[N] ~100 ppm



irradiation
générant des
lacunes V



recuit à 800°C
pour créer les
centres NV



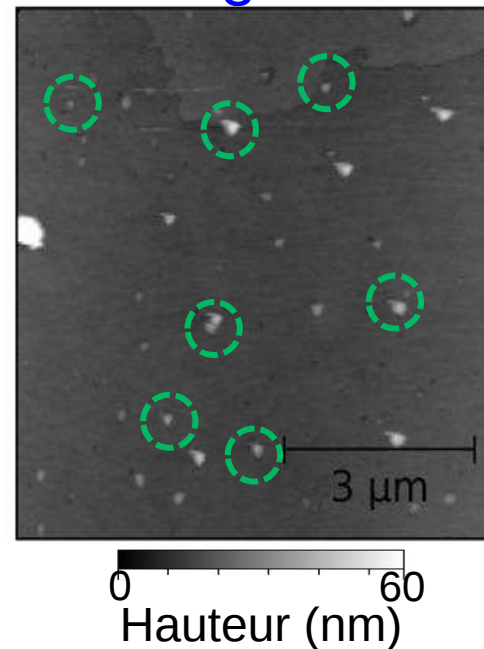
➔ Peut s'appliquer à une poudre de nanodiamants

nanoparticules de diamant
de taille entre
10 nm et 60 nm

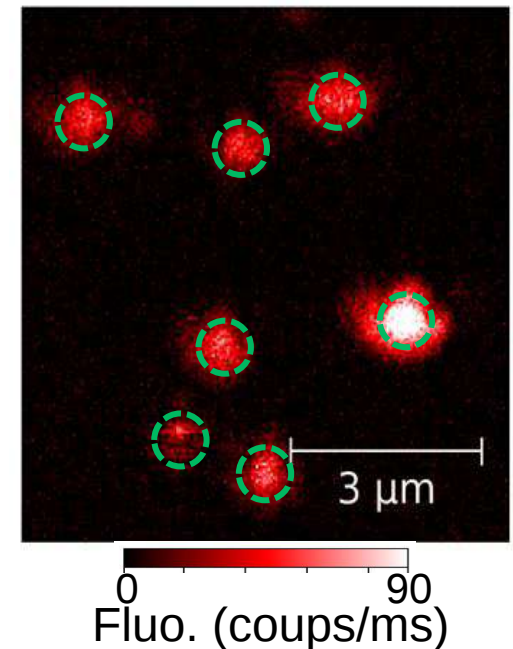
Collaboration
Thierry Gacoin et
Géraldine Dantelle (PMC)

Rondin et al., PRB 82, 115449 (2010)

Image AFM



Fluorescence

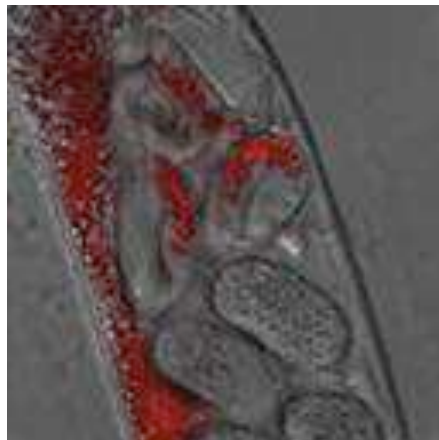


Nanodiamants fluorescents en biologie

- Fluorescence intrinsèque, stable à T ambiante
- Pas de cytotoxicité induite par les nanodiamants

“Diamond jewelry” for C-Elegans worms

Courtesy of Huan-Chen CHANG (Academia Sinica, Taipei)



N. Mohan et al., Nano Letters 10, 3692 (2010)

Nanodiamants dans des neurones

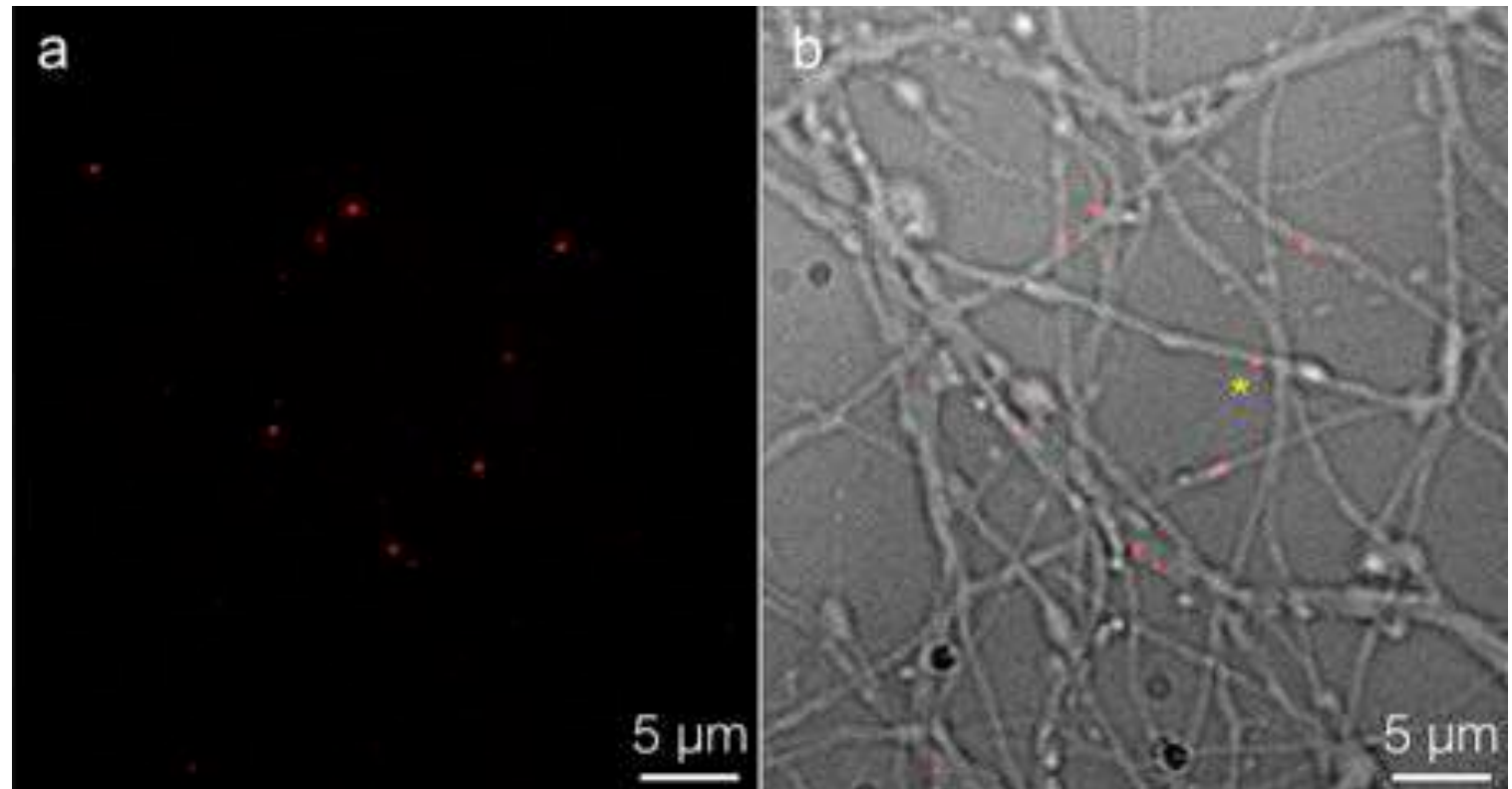
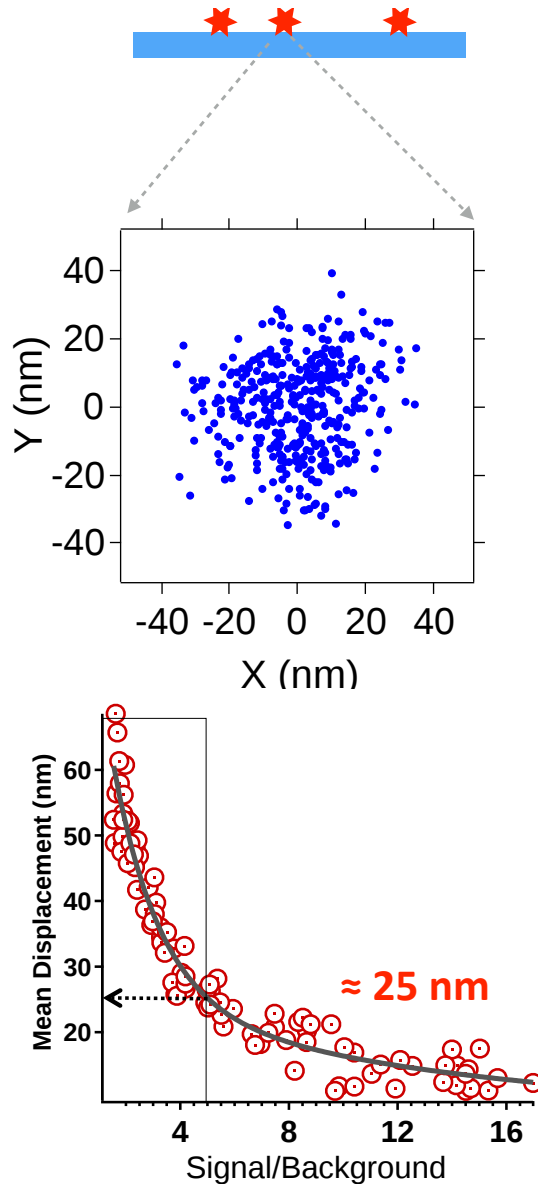
Etude du trafic cellulaire le long de dendrites

François Treussart and Michel Simmoneau (ENS Cachan)

Trajectoires des nanodiamants

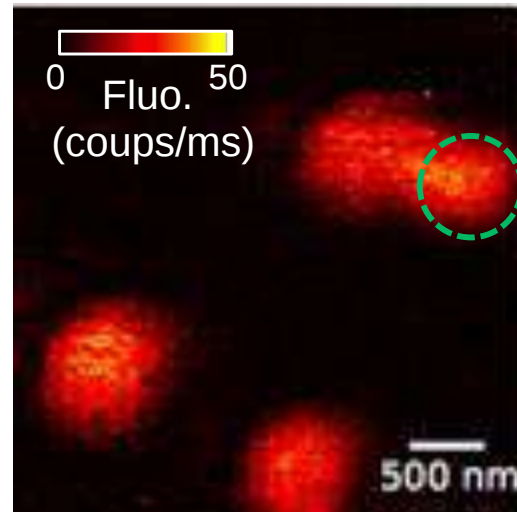
temps réel +
persistance (2.5s)

superposées avec
l'image de la cellule

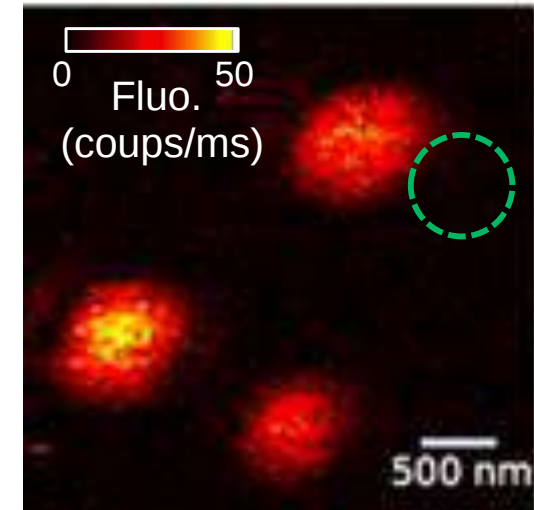


Greffage du nanodiamant sur la pointe

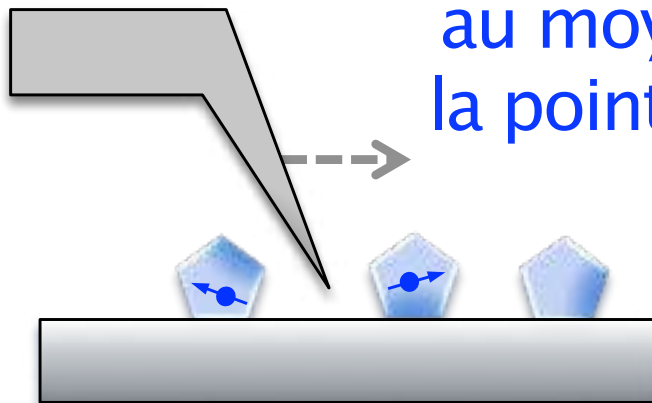
avant accrochage



après accrochage

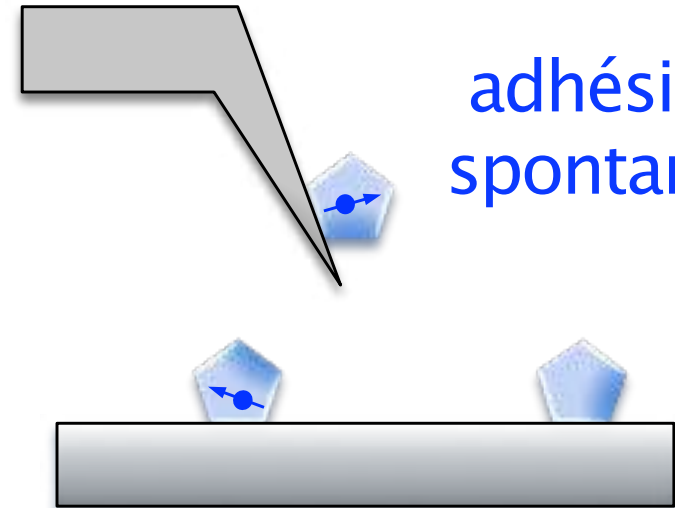


accrochage in-situ
au moyen de
la pointe AFM



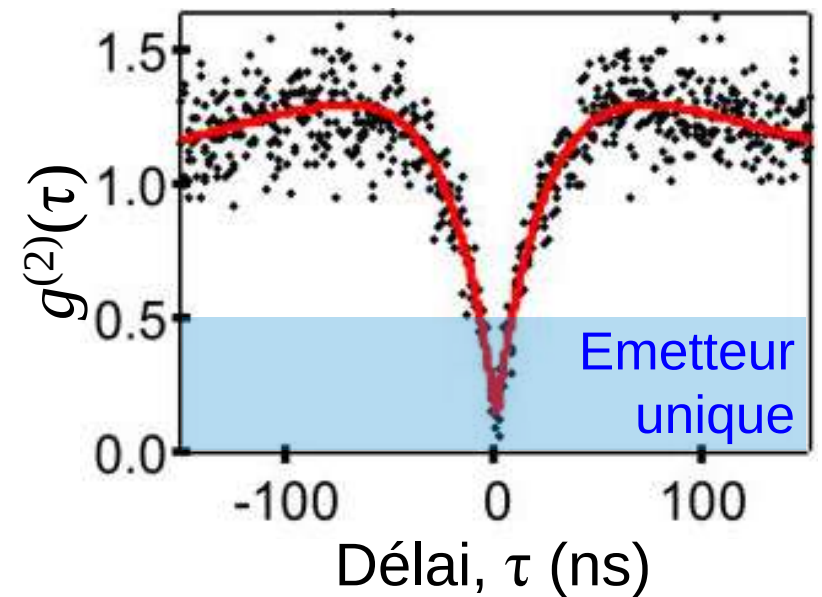
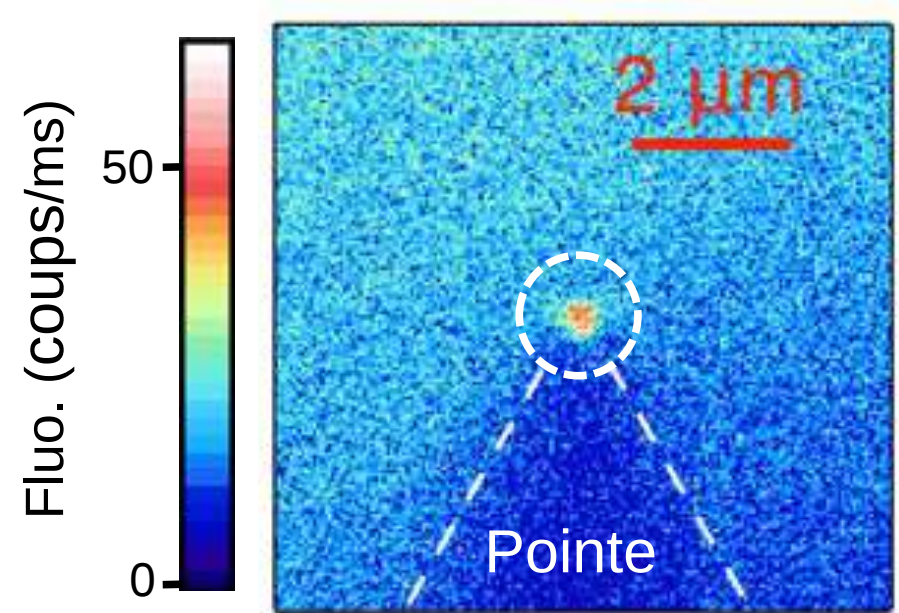
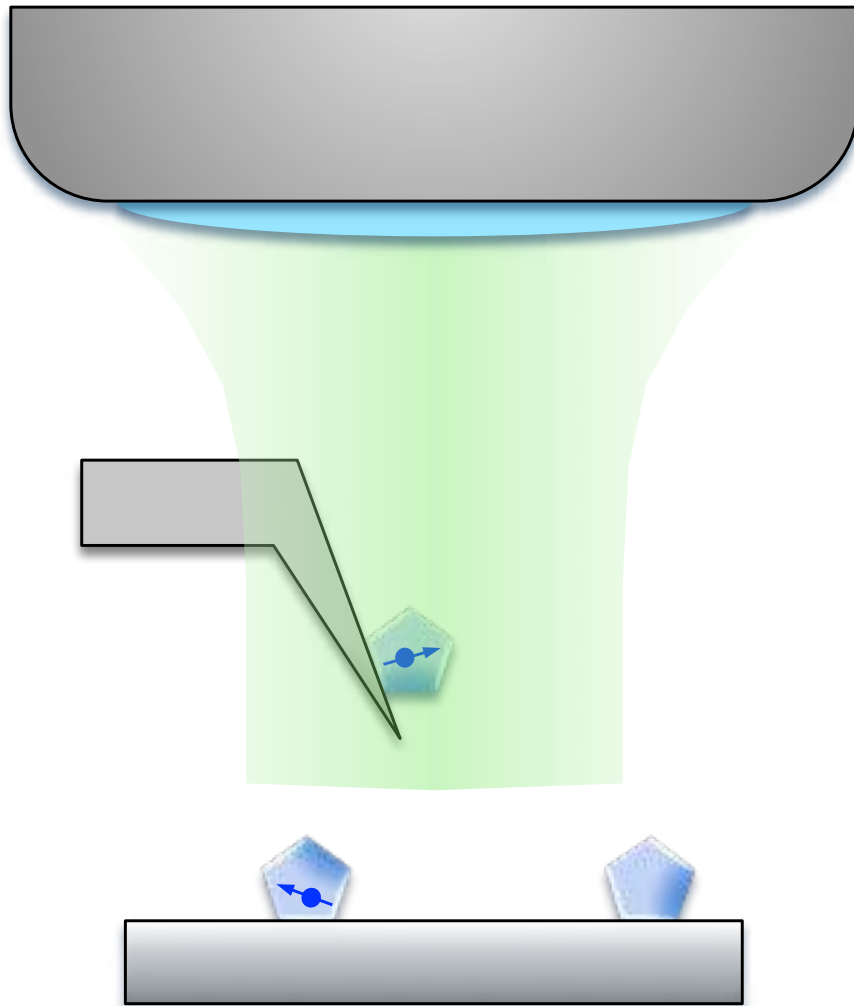
nanodiamants sur
une lame de verre

adhésion
spontanée

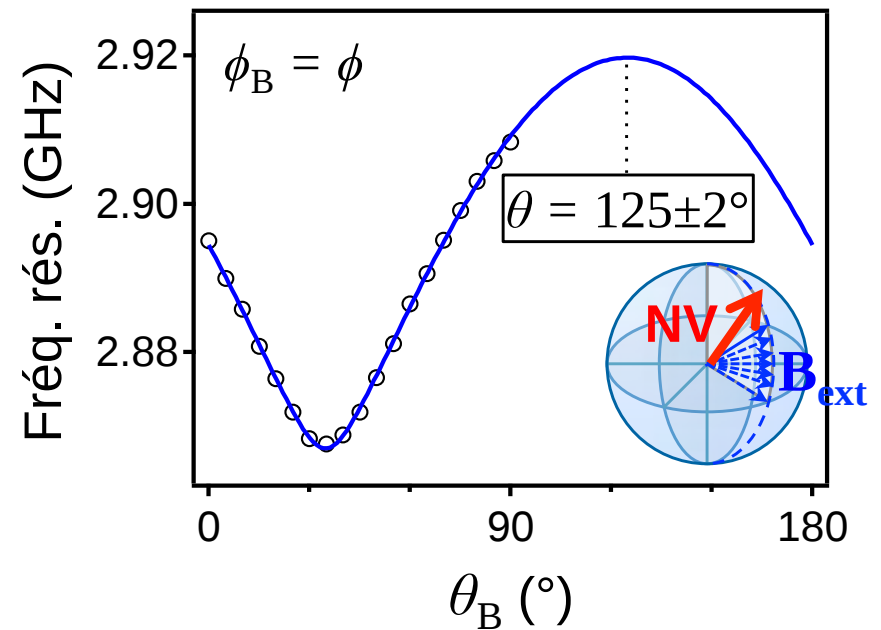
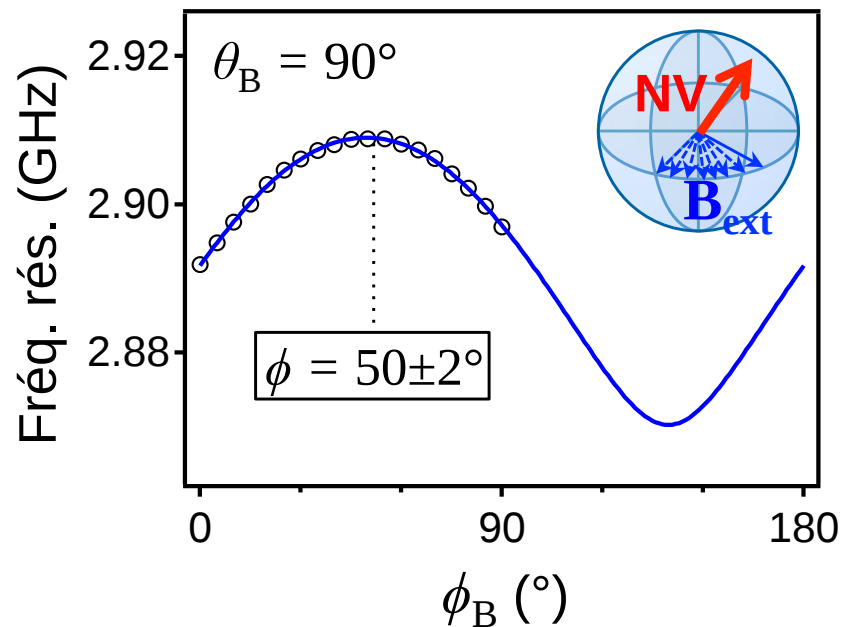
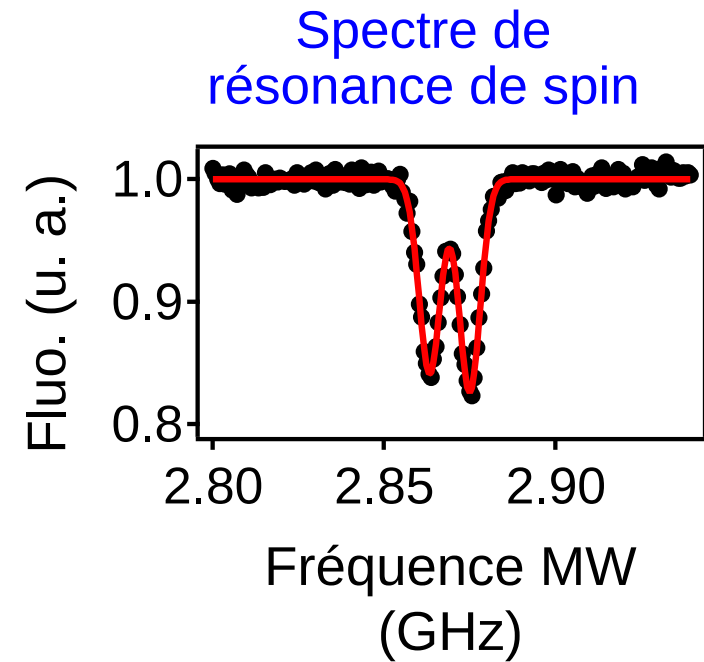
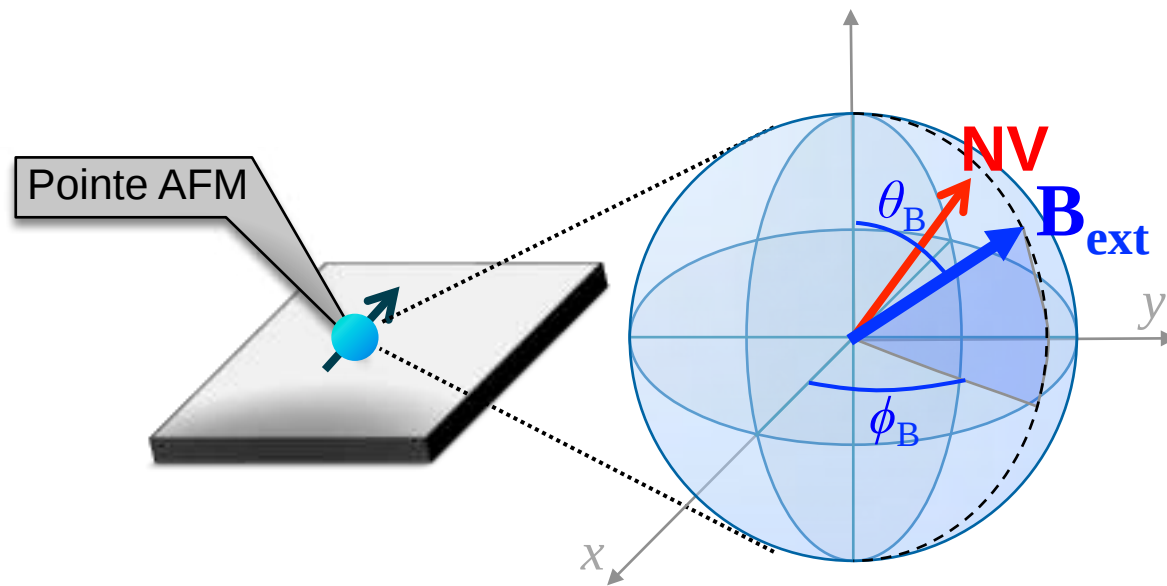


Centre NV unique sur la pointe

microscope optique confocal



Caractérisation du capteur magnétique

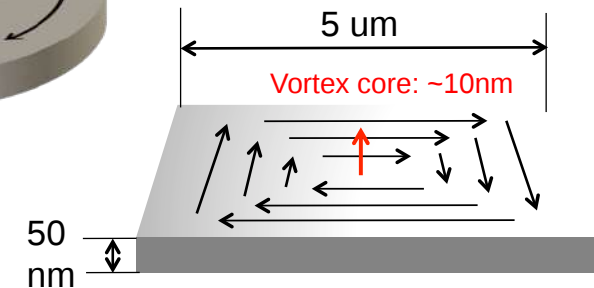
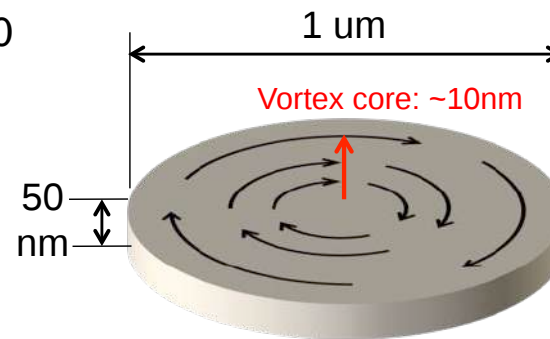


Vortex magnétique

André Thiaville
et Stanislas Rohart



- Disque de permalloy $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$
 - Taille entre 100 nm jusqu'à quelques microns
 - Epaisseur de 10 nm à quelques microns



- Aimantation en vortex avec un cœur de l'ordre de 10 nm

• Imagerie par microscopie à force magnétique (MFM)

- Courbure parasite des domaines dû à l'interaction avec la pointe magnétique
- Image difficilement quantitative

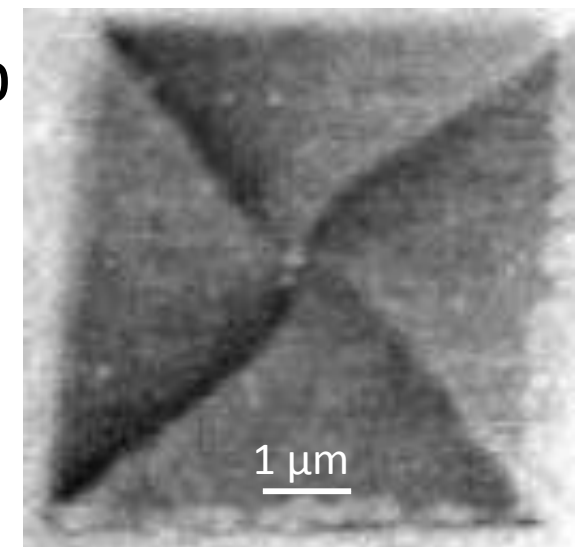
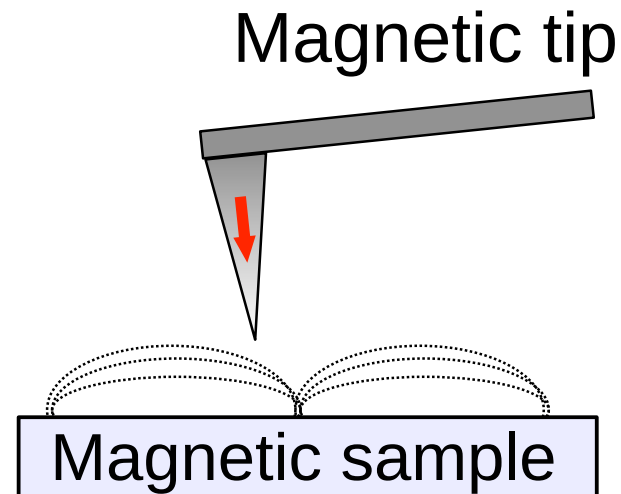
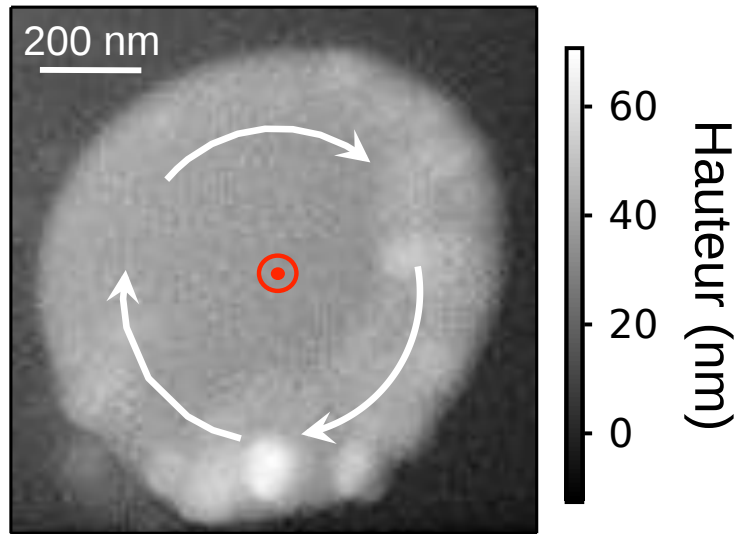


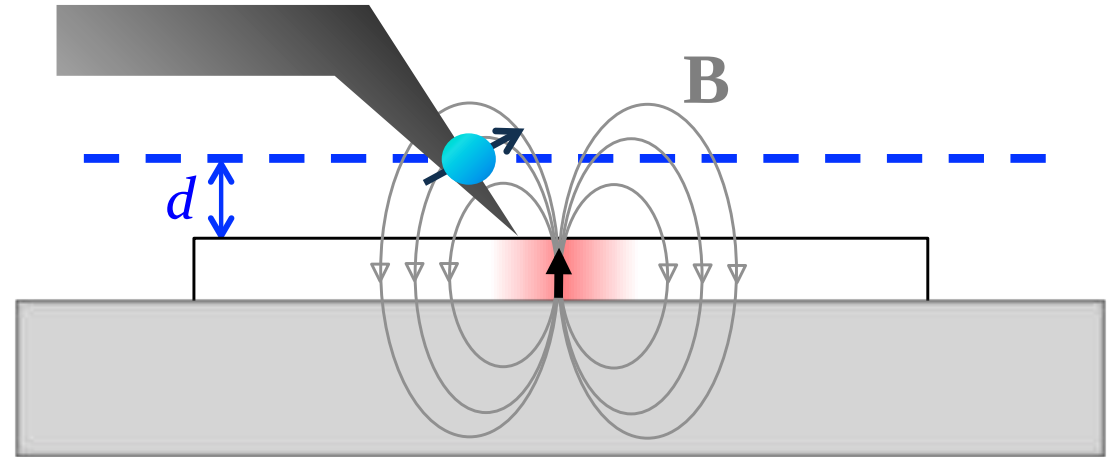
image MFM

Imagerie du vortex par centre NV

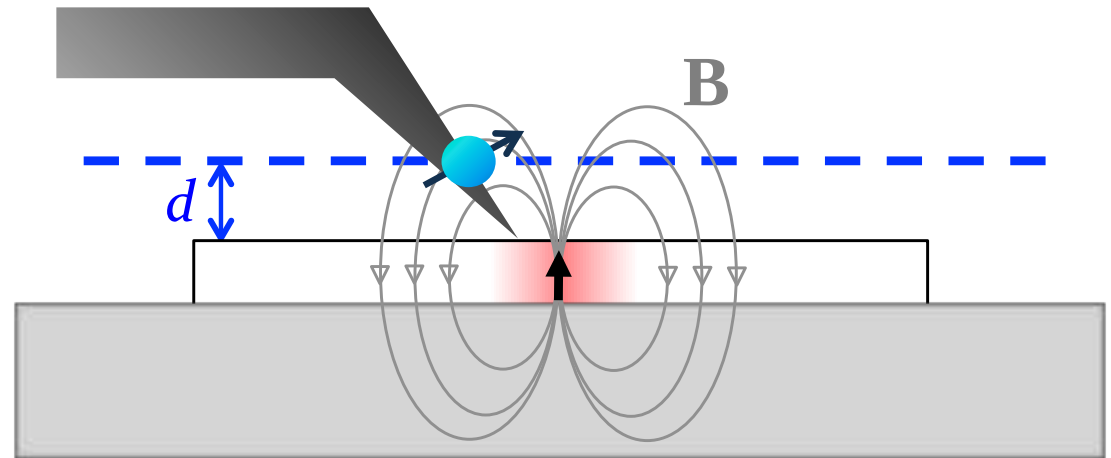
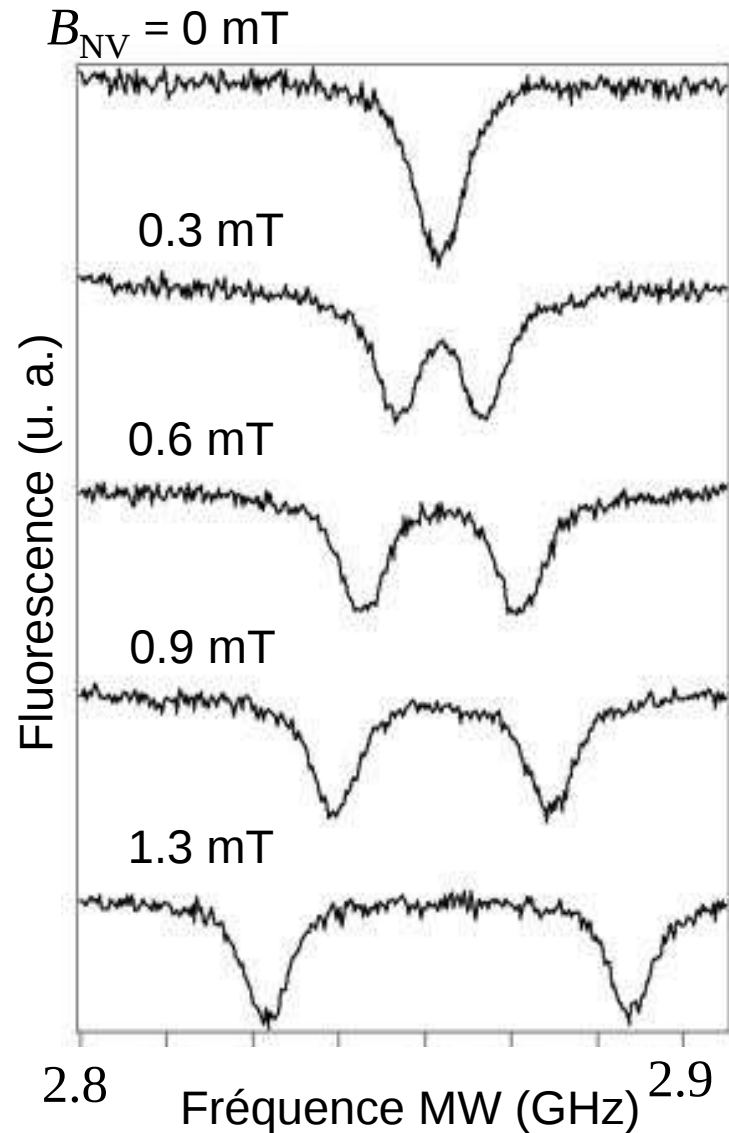
Image AFM



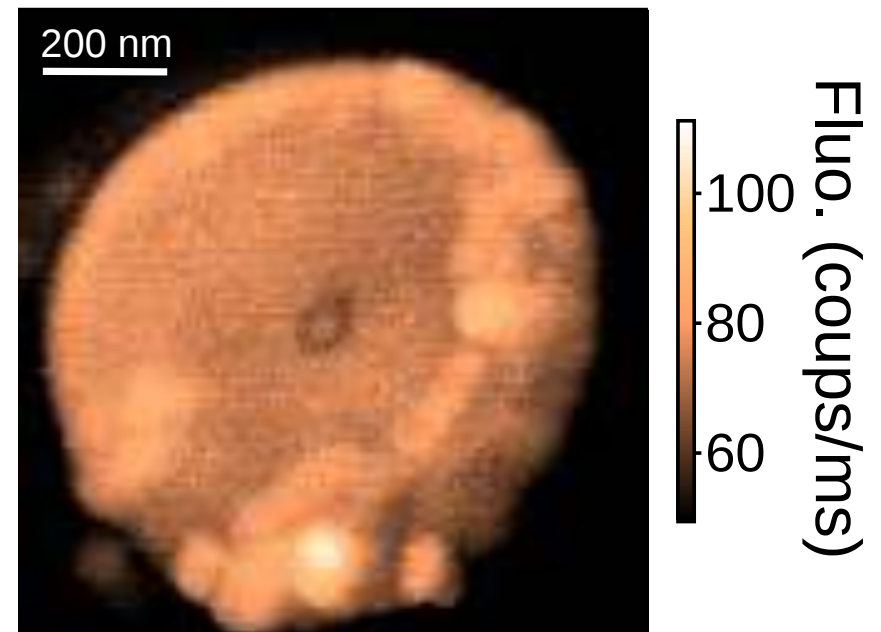
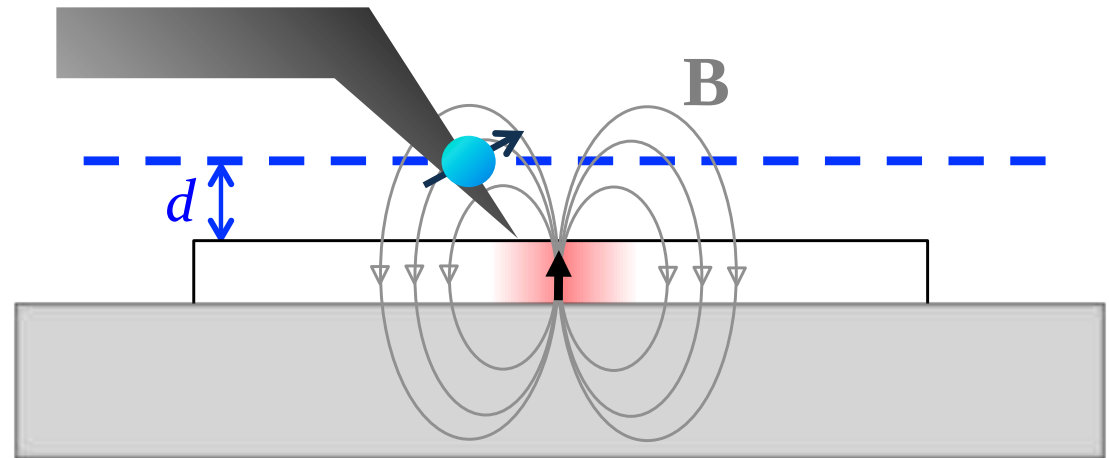
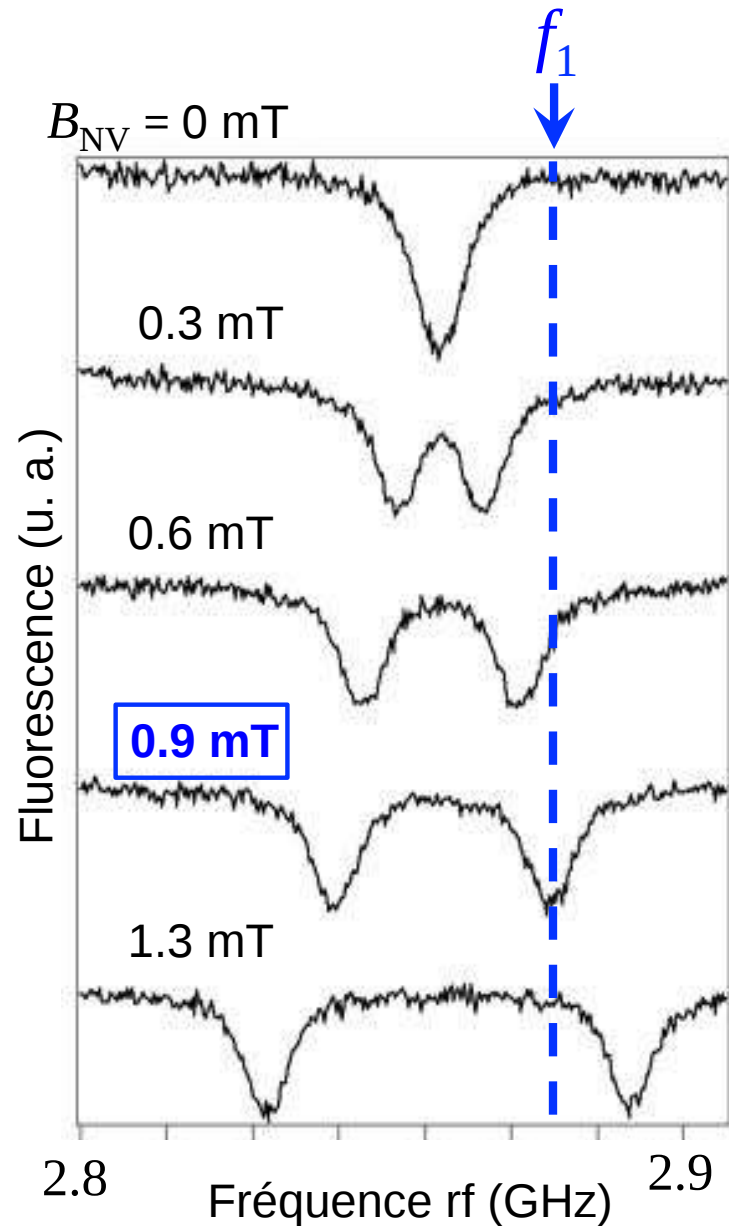
Microdisque de Ni₈₀Fe₂₀



Imagerie du vortex par centre NV

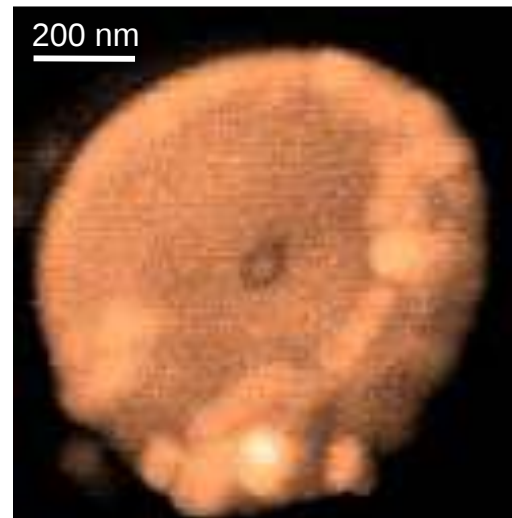
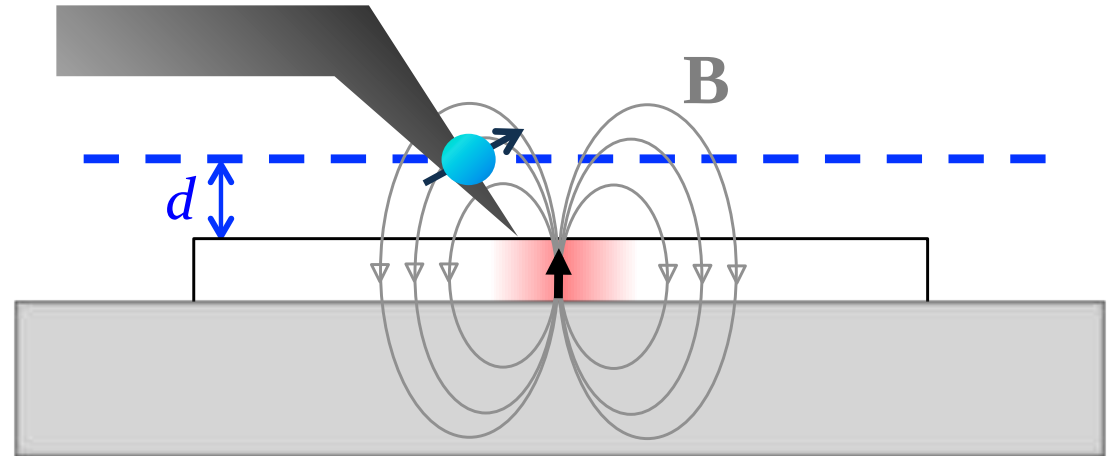
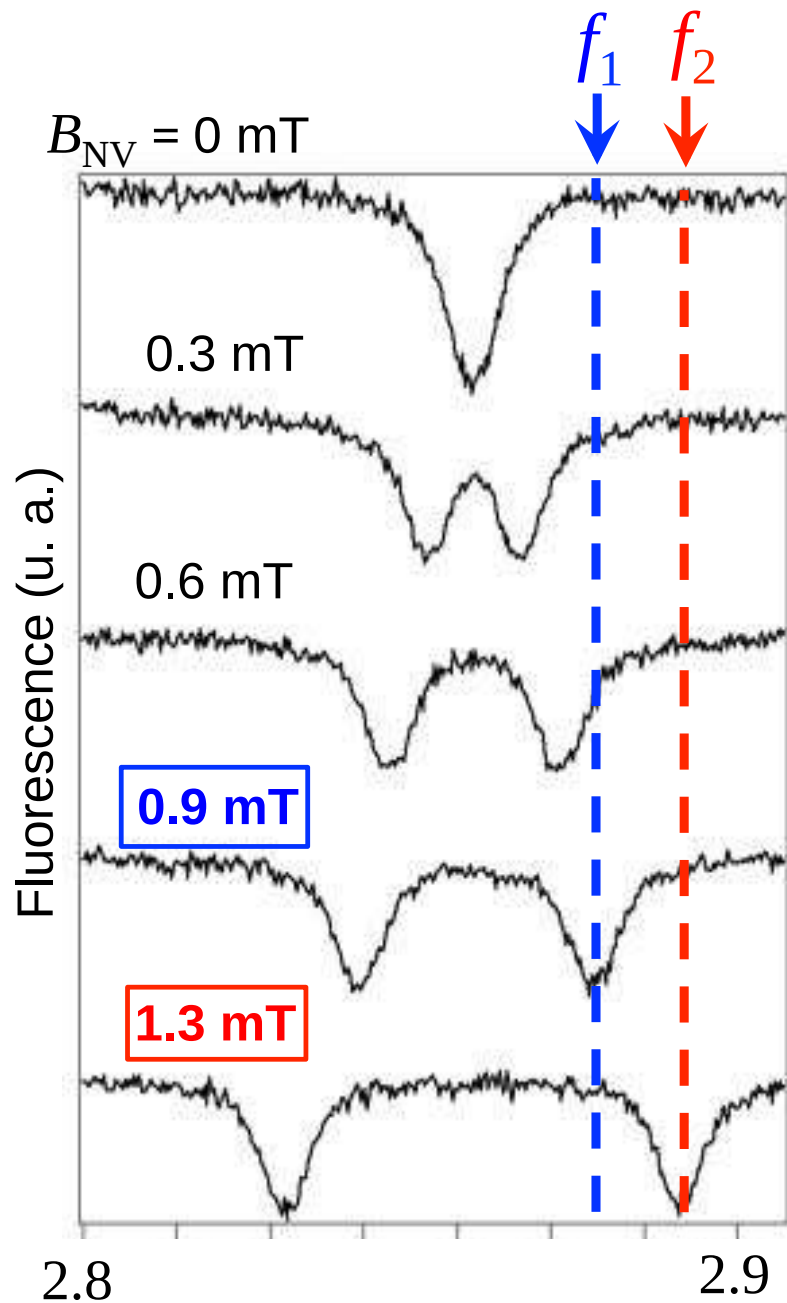


Imagerie du vortex par centre NV

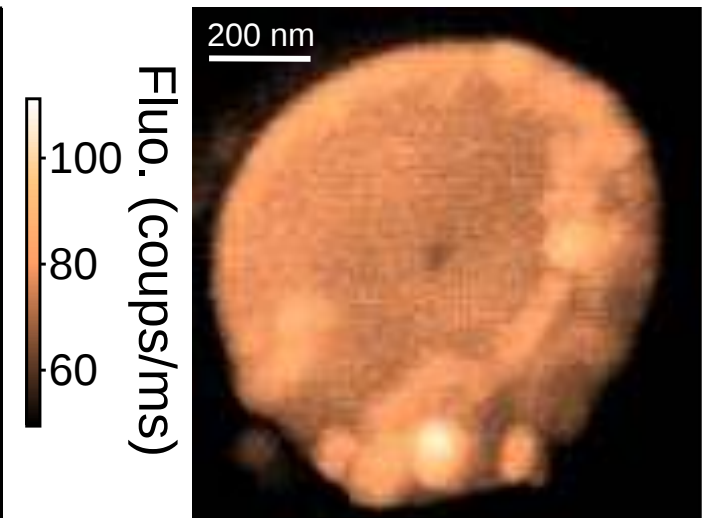


Iso-champ @ 0.9 mT

Imagerie du vortex par centre NV

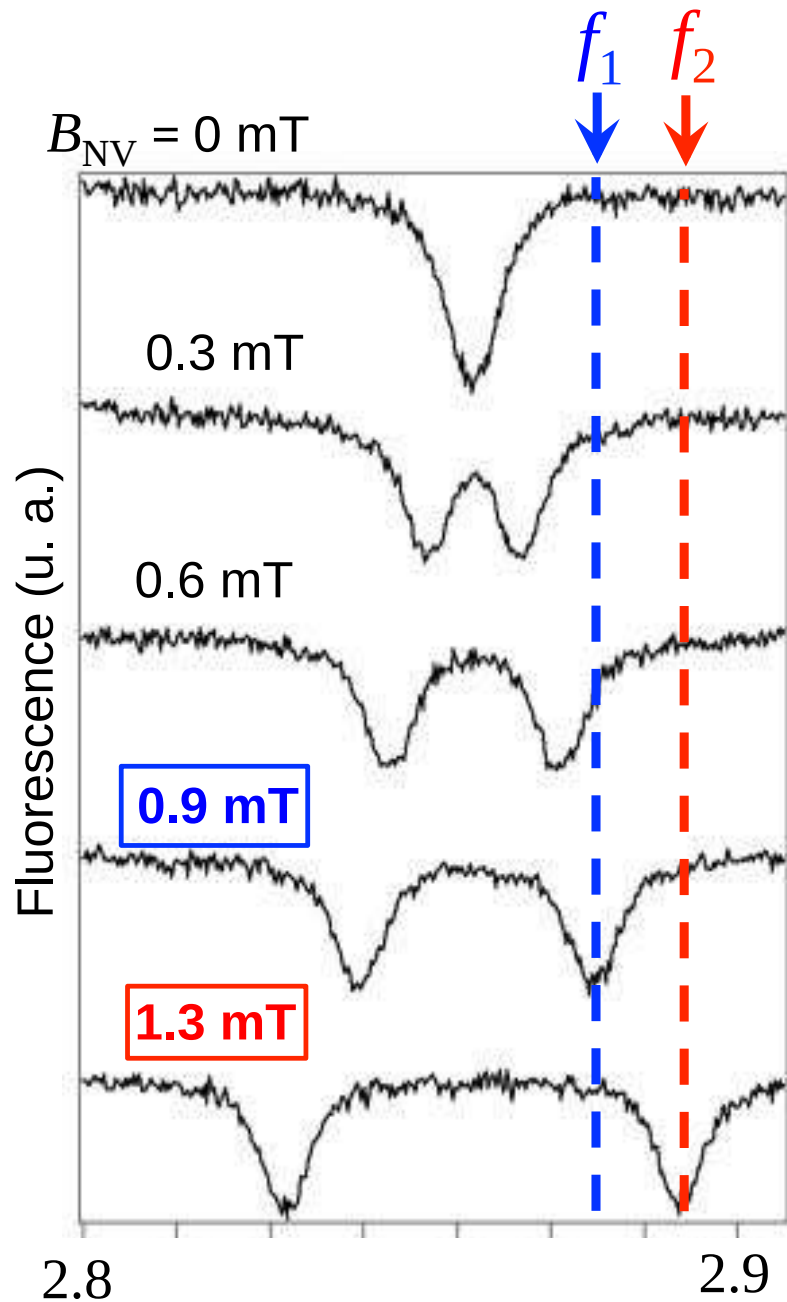


Iso-champ @ 0.9 mT



Iso-champ @ 1.3 mT

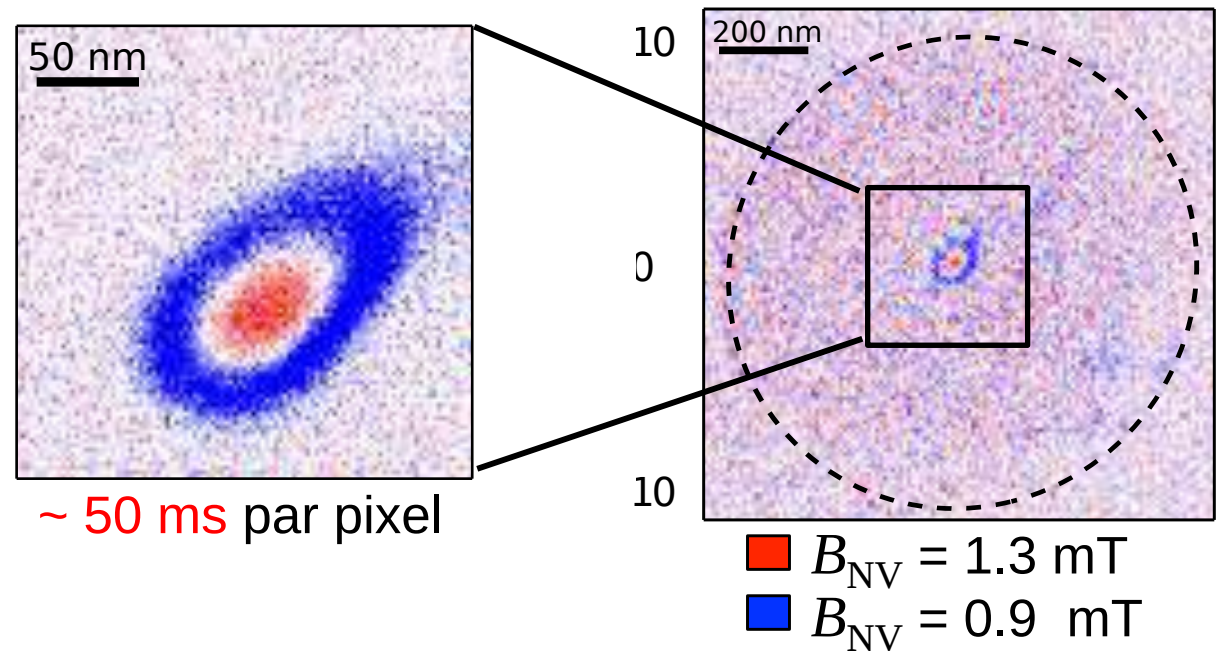
Imagerie du vortex par centre NV



Iso-champ @ 0.9 mT



Iso-champ @ 1.3 mT



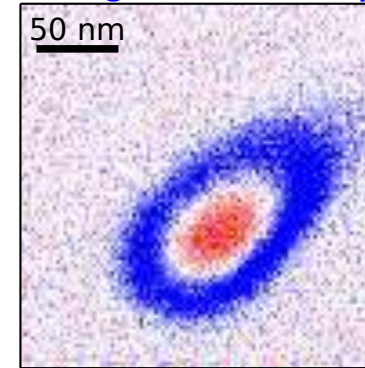
Magnétométrie NV

- Images du cœur de vortex

Rondin et al., Nature Communications 4, 2279 (2013).

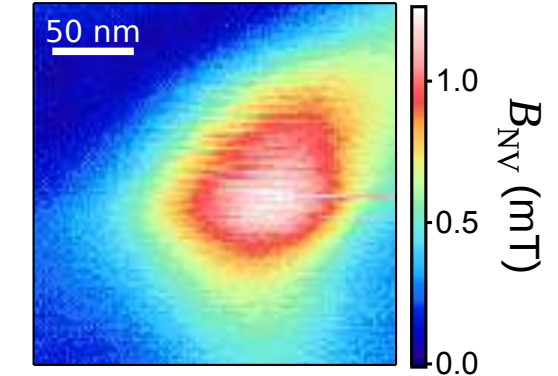
Tetienne et al., Phys. Rev. B 88, 214408 (2013).

Image iso-champ



~ 50 ms par pixel

Image quantitative



~ 500 ms par pixel

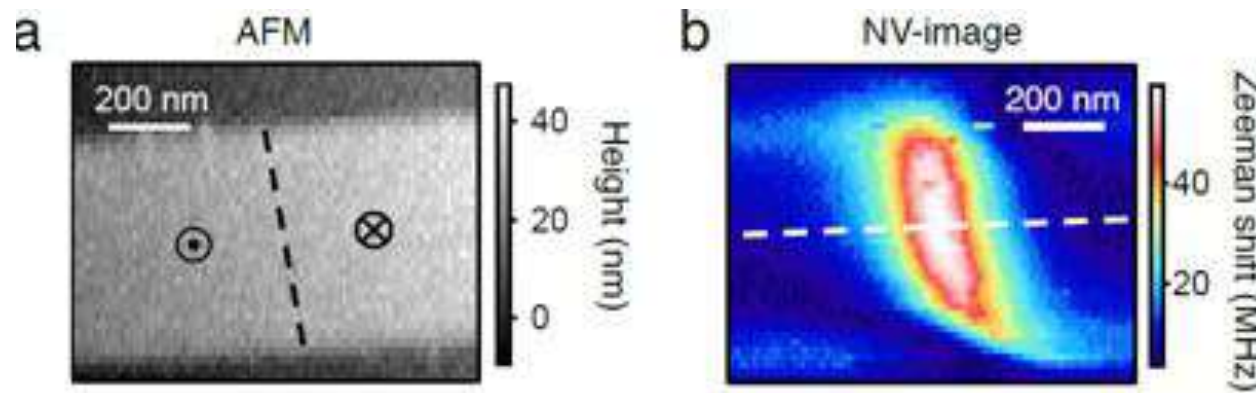
- Technique adaptée à l'étude **quantitative** de nombreux types d'échantillons et de phénomènes magnétiques :

- Sauts aléatoires de parois dans un fil magnétique

Tetienne, Hingant et al., Science 344, 6190 (2014)

- Détermination de la nature d'une paroi, Bloch ou Néel

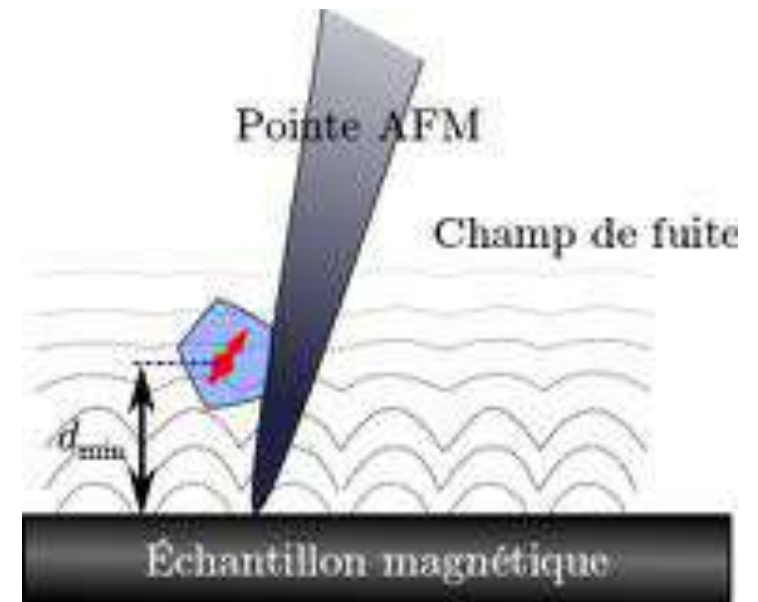
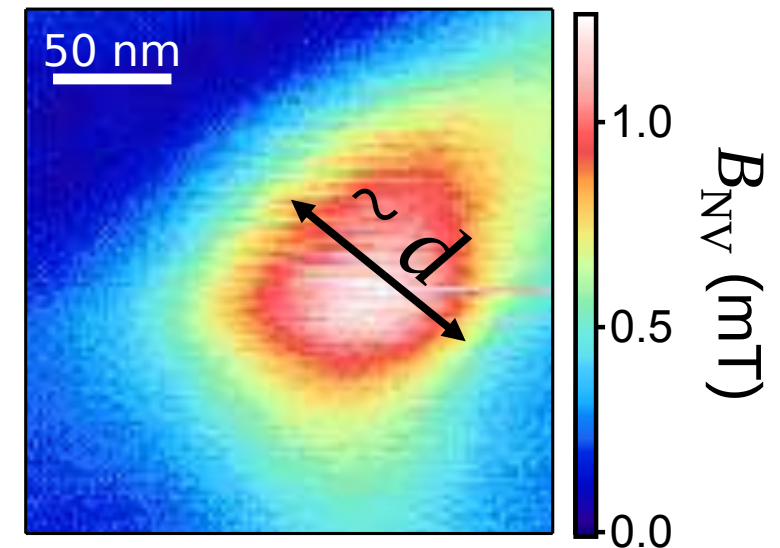
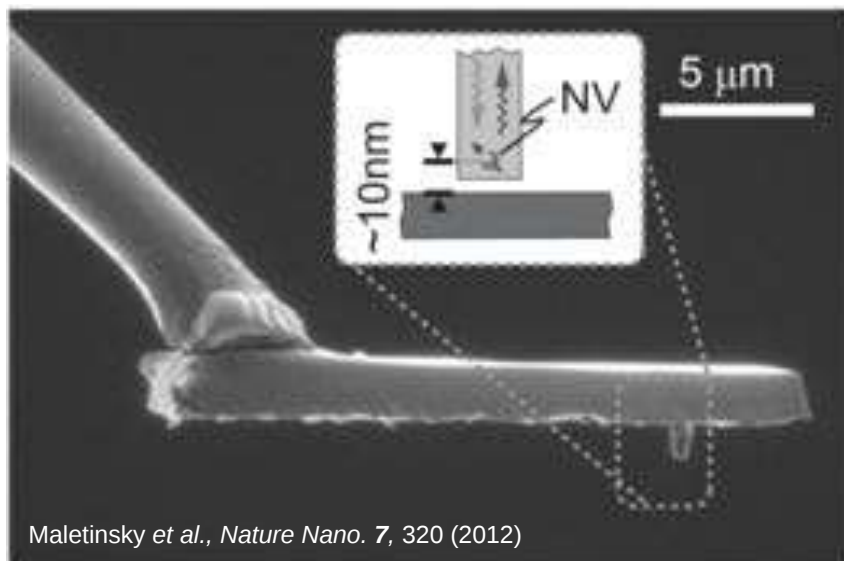
Tetienne, Hingant, et al., Nature Com. 6, 6733 (2015)



Sensibilité et résolution

- Pouvoir séparateur limité par la “hauteur de vol” (50 à 100 nm)
- Distribution de B cartographiée avec un volume de mesure $(1 \text{ nm})^3$
- Sensibilité limitée par le temps de cohérence dans le nanodiamant

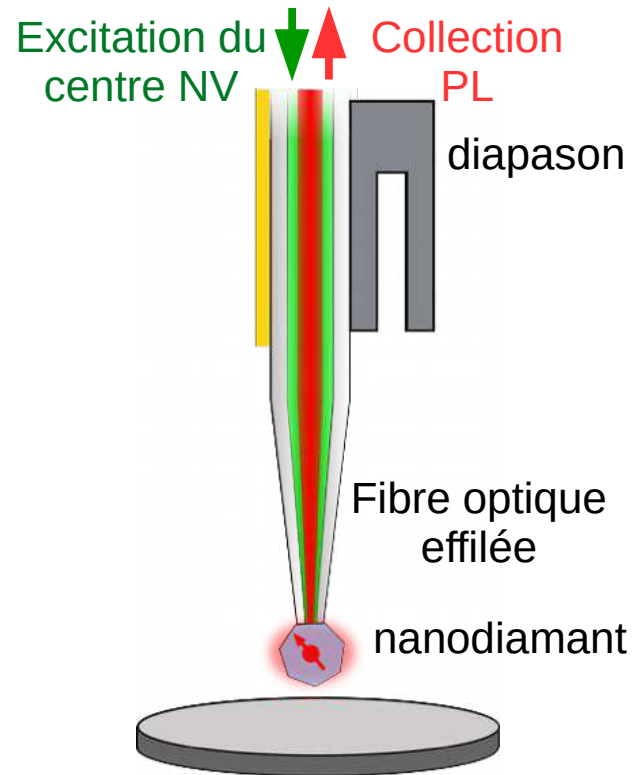
Solution : pointe taillée en diamant



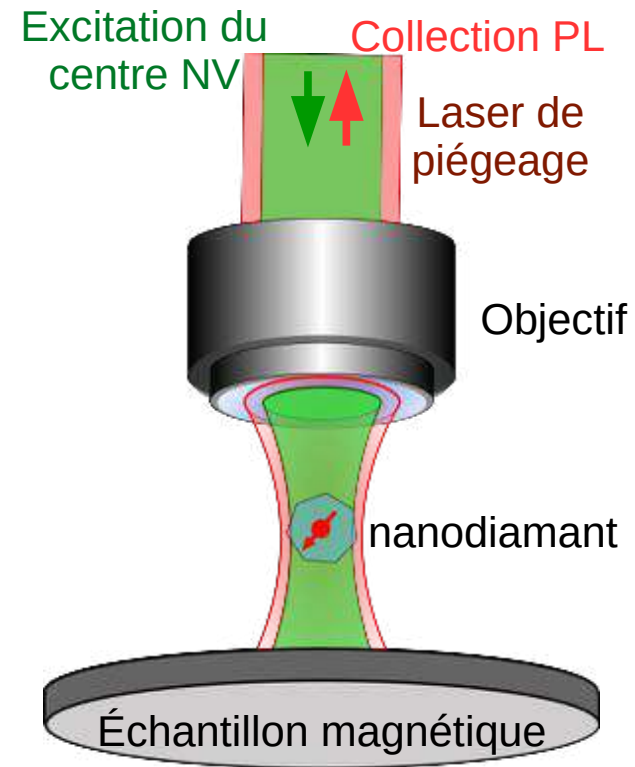
Basel, MIT/Harvard, Santa Barbara

Approches alternatives

- D'autres types de magnétomètres à balayage



optique intégrée
environnement cryogénique

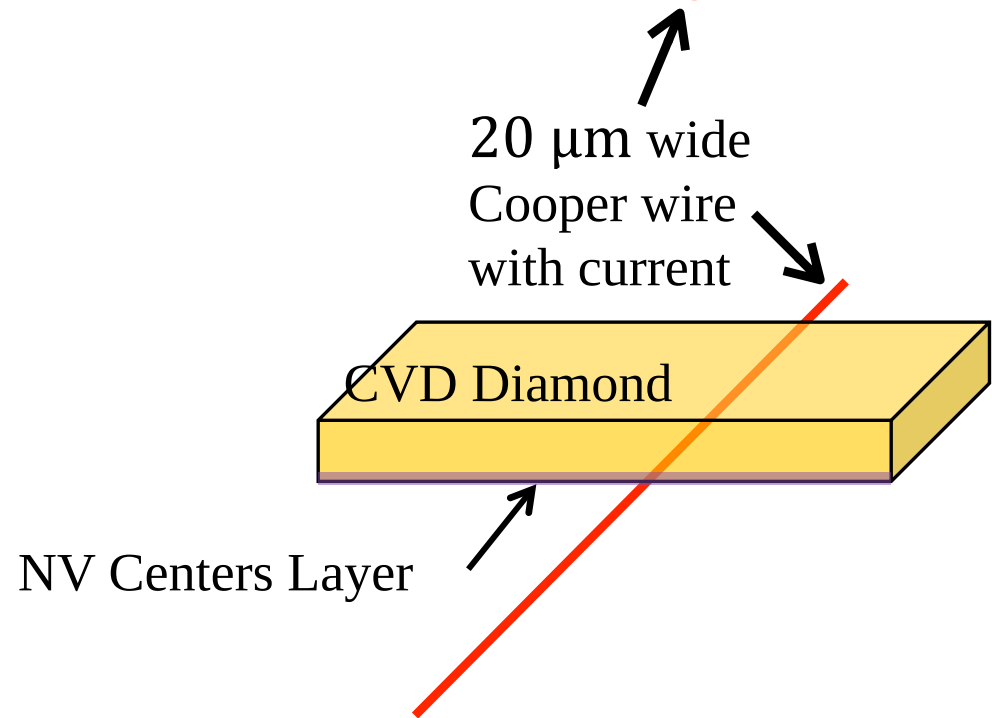
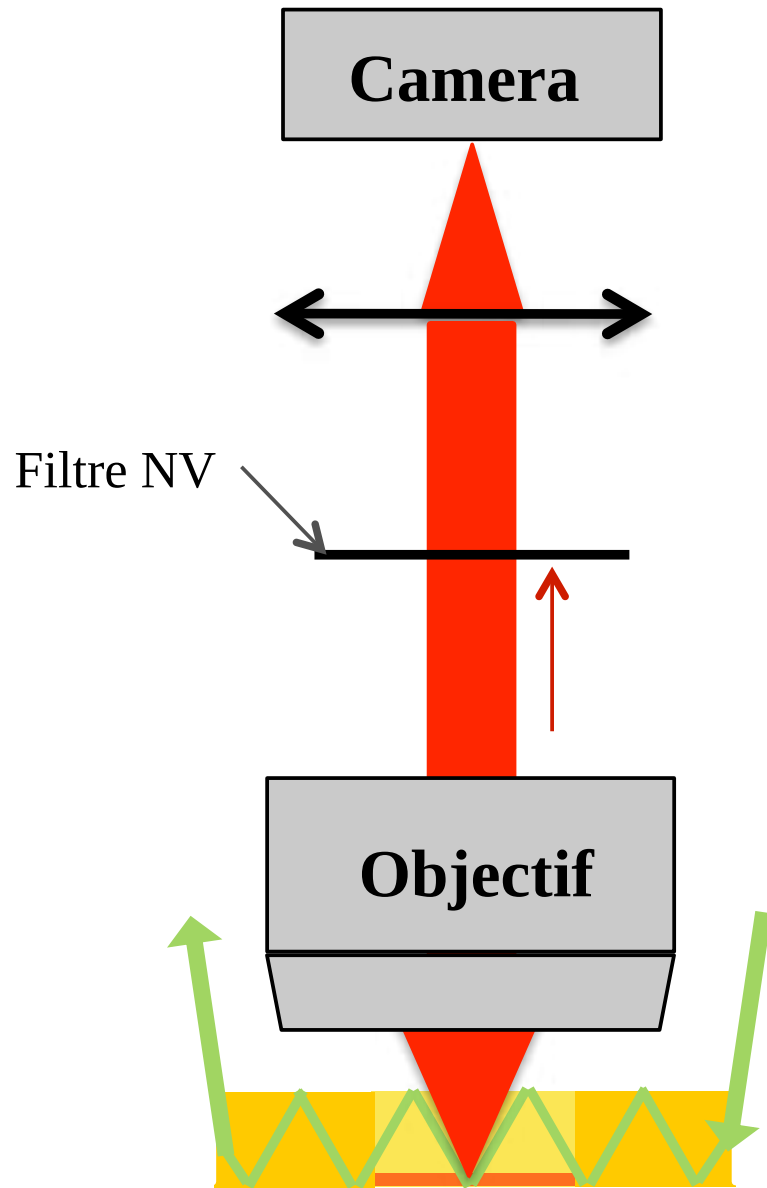


plus de pointe !
adapté à la biologie
et à la microfluidique

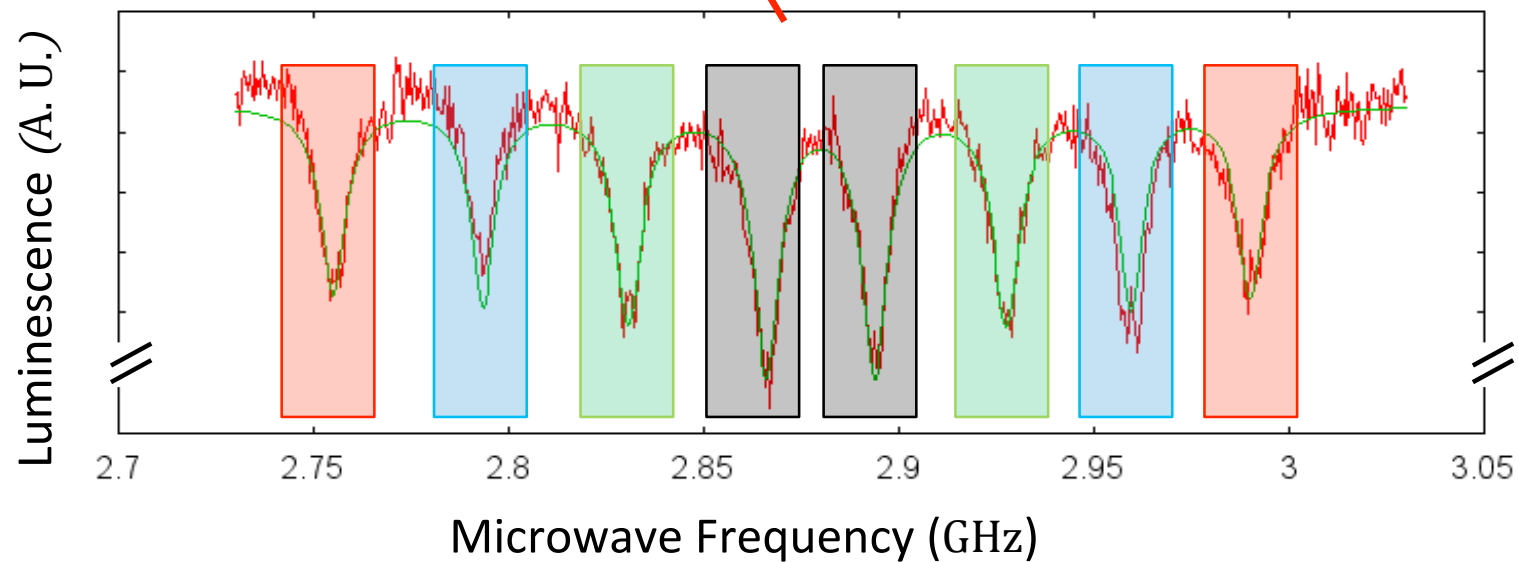
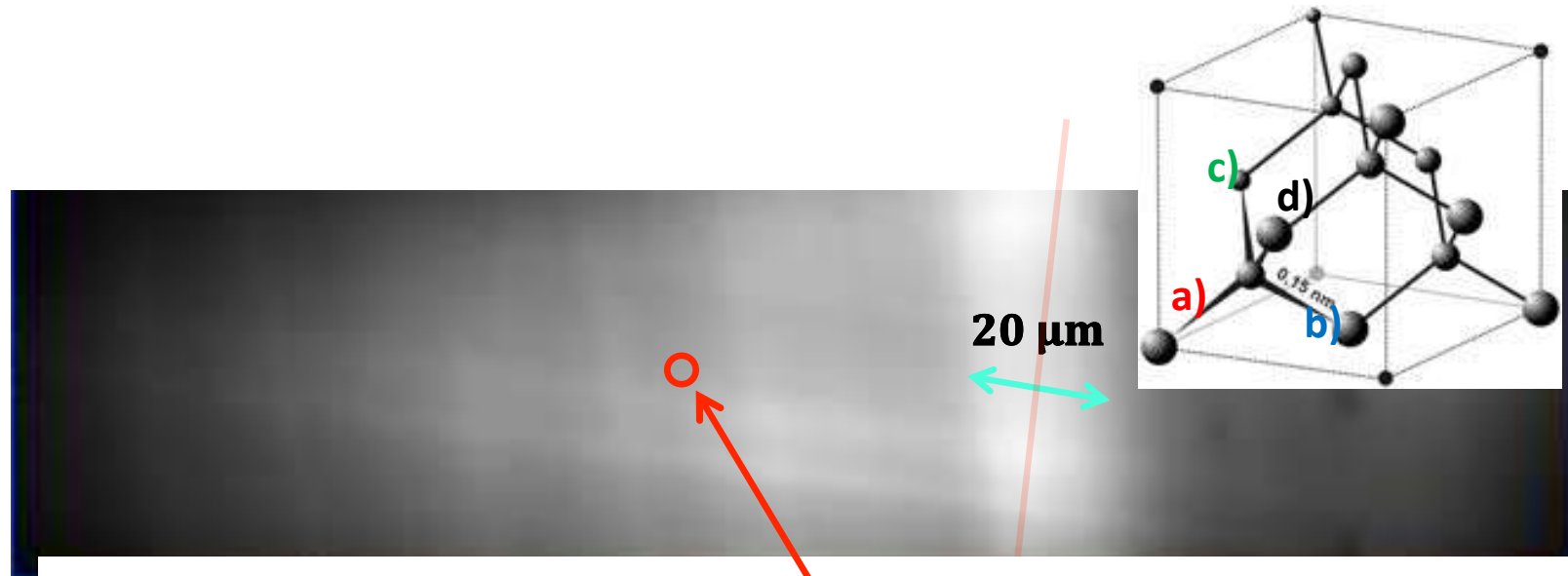
- Cartographie du champ magnétique par microscopie en "champ large" (collaboration LAC & Thales)

Imagerie magnétique en champ large

Luminescence enregistrée par la caméra



Pixel = spectre de résonance magnétique

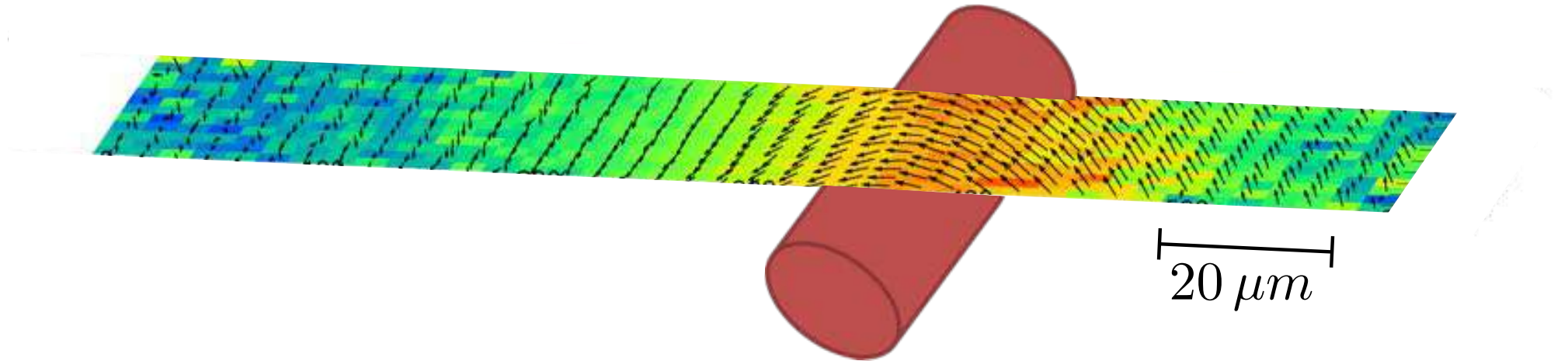


jeu de 4 informations corrélées

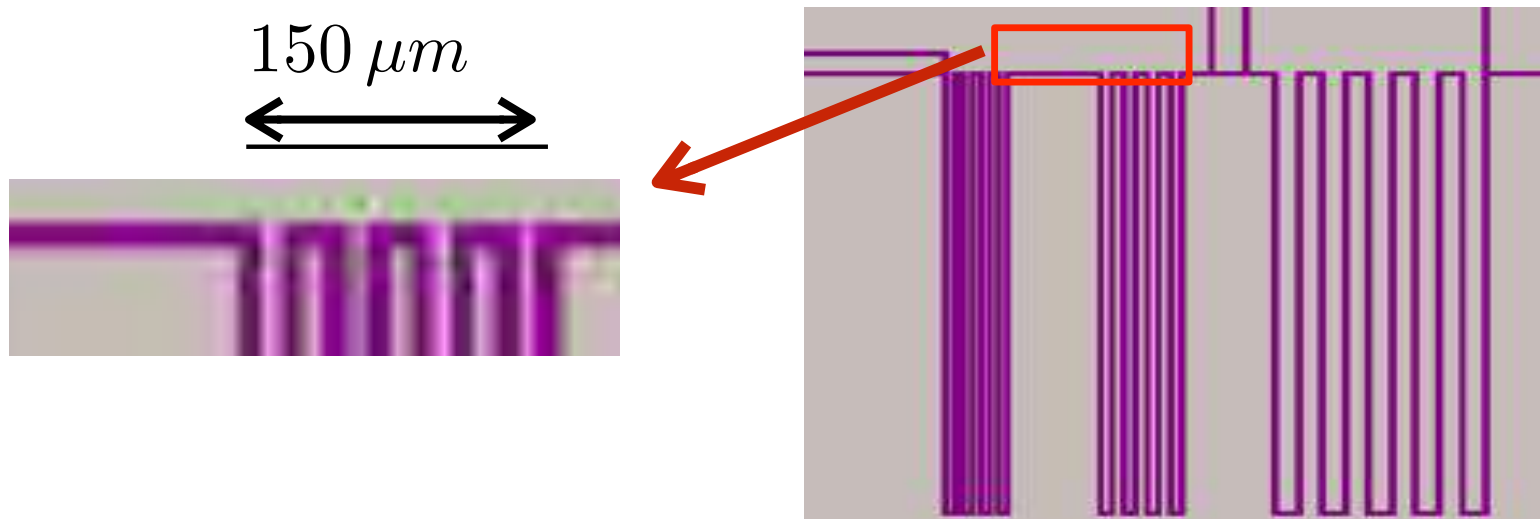
→ (B_x, B_y, B_z) par maximum de vraisemblance

Champ magnétique d'un fil...

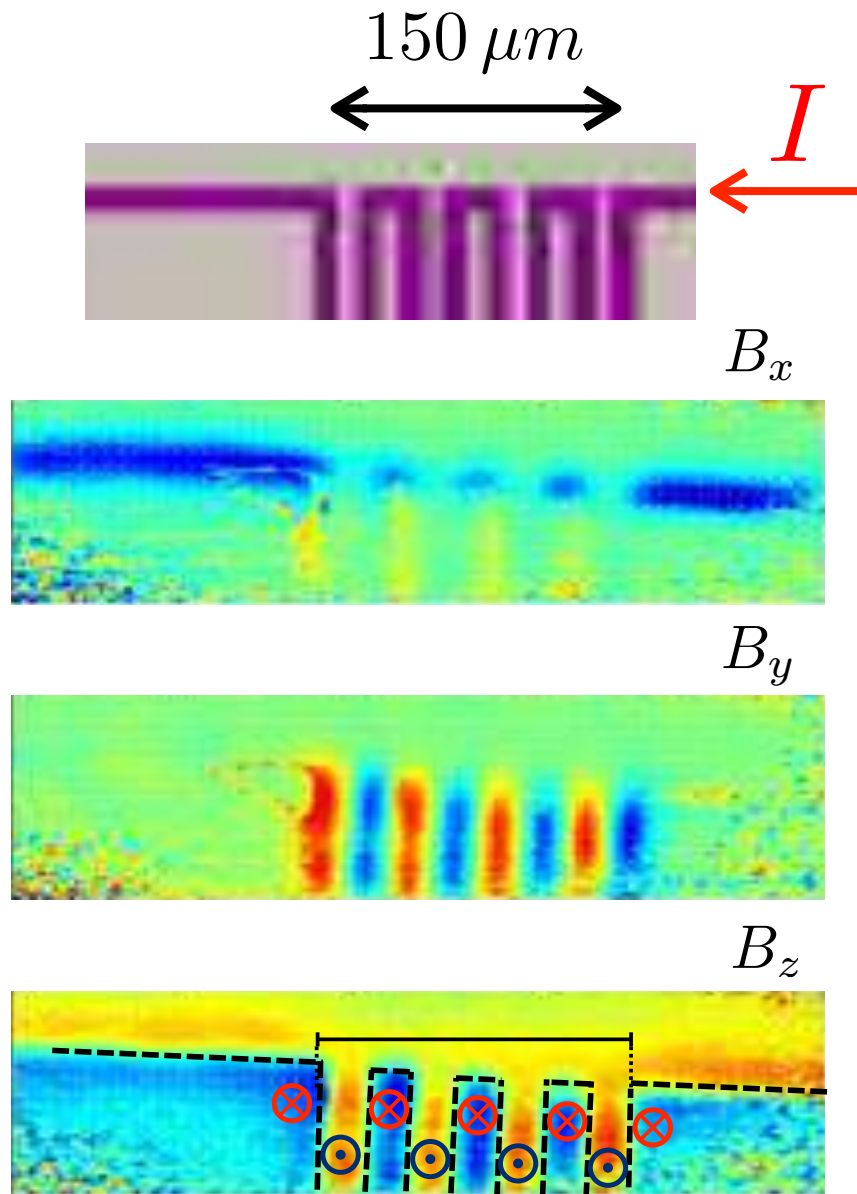
résolution : celle du microscope optique ~ 400 nm



...Permet de retrouver une distribution de courant en micro-électronique



Cartographie de la densité de courant



inversion par TF
de la loi de Biot et Savart

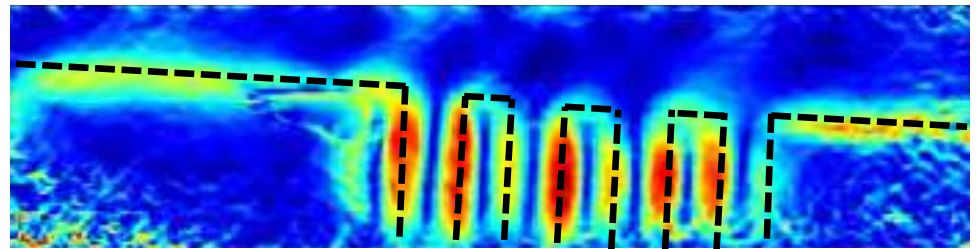
$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\vec{j}(\vec{r} - \vec{r}') \times (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} d^3 r'$$

par transformée de Fourier

+ équation de continuité
de la densité de courant

$$\text{div } \vec{j} = 0$$

cartographie de $||j||$



→ application à la détection de défaillance

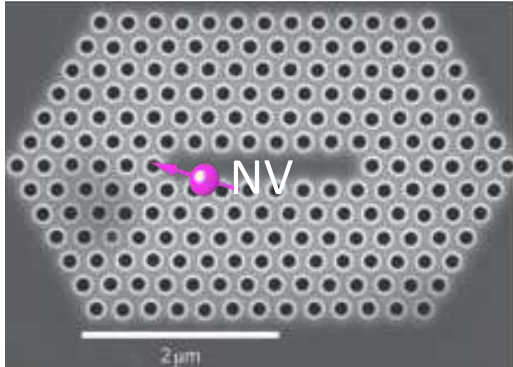
Centres NV du diamant : du matériau aux applications

Plan

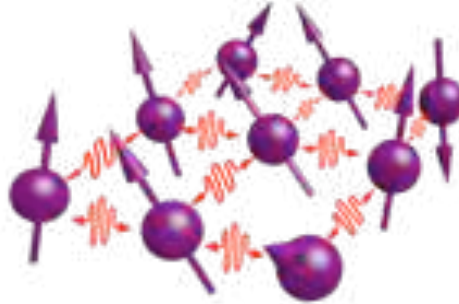
1. Les défauts ponctuels du diamant comme des « atomes artificiels »
2. Imagerie magnétique par résonance de spin du centre coloré NV
3. Ingénierie du centre coloré NV

Ingénierie du centre NV : quelques “défis”

couplage d'un centre NV
à un cristal photonique

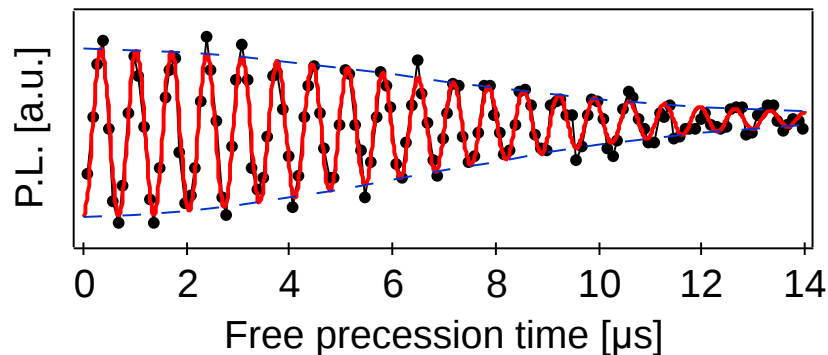


réseau de centres NV
couplés magnétiquement

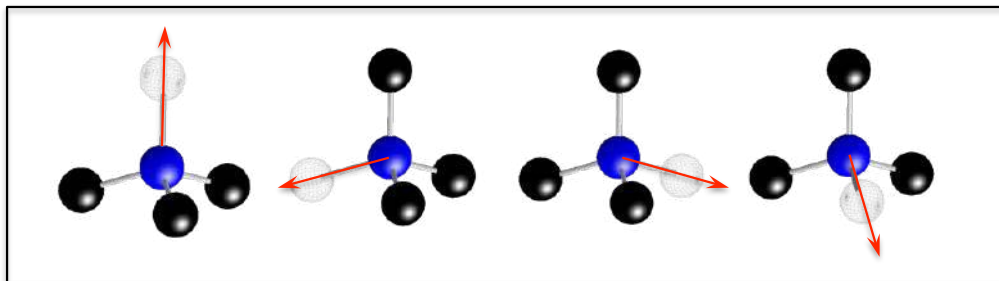


Créer
un centre NV
avec une résolution
de ~ 20 nm ?

temps de cohérence T_2^*



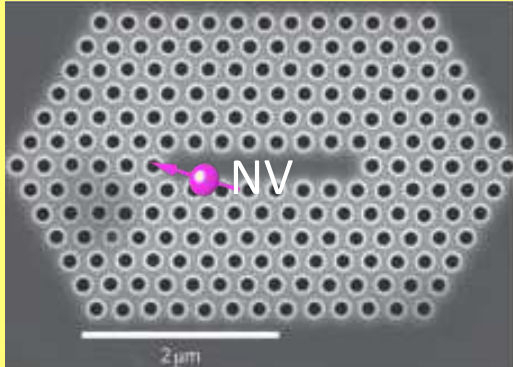
Protéger le centre NV
des fluctuations
magnétiques ?



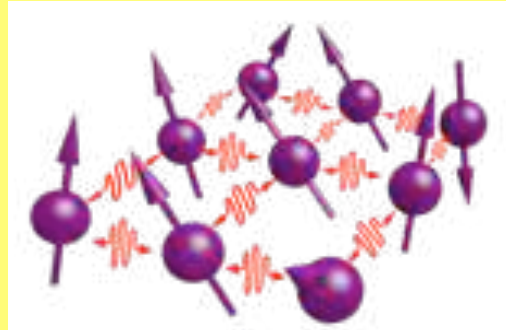
Contrôler l'orientation
du centre NV
par rapport au cristal ?

Ingénierie du centre NV : quelques “défis”

couplage d'un centre NV
à un cristal photonique

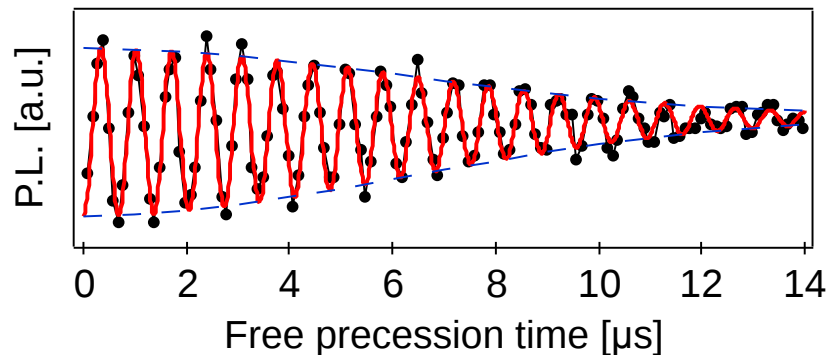


réseau de centres NV
couplés magnétiquement

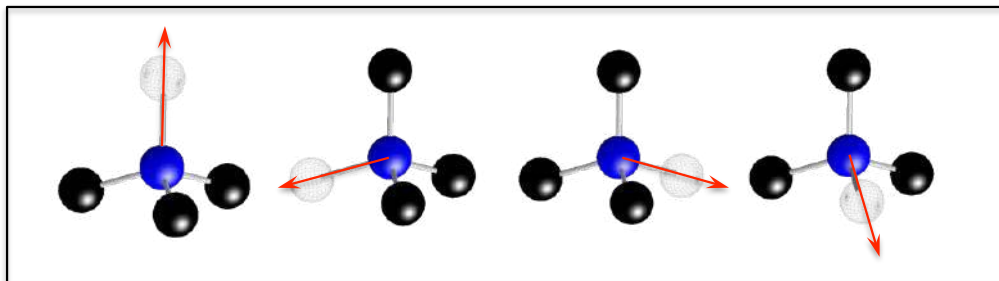


Créer
un centre NV
avec une résolution
de ~20 nm ?

temps de cohérence T_2^*



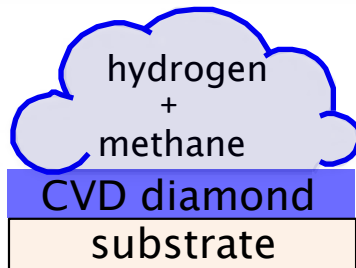
Protéger le centre NV
des fluctuations
magnétiques ?



Contrôler l'orientation
du centre NV
par rapport au cristal ?

Techniques pour la fabrication des centres NV

Centres NV natifs (aléatoires)



plasma

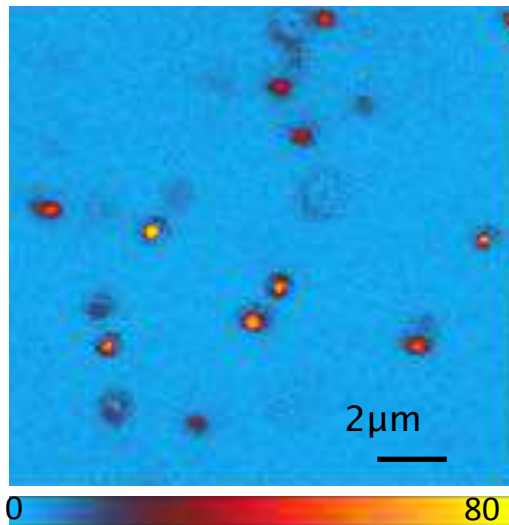


Réacteur CVD au LSPM

$[N] \approx 100 \text{ ppb}$

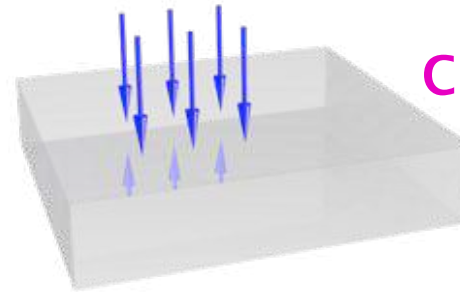


$[N] \approx 1 \text{ ppb}$



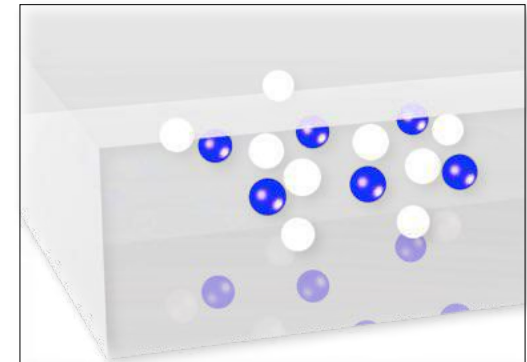
Centres NV implantés

Nitrogen

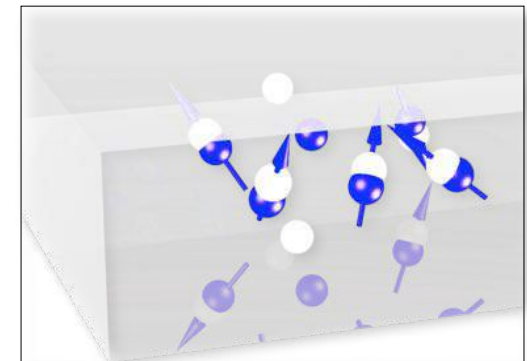


couche ultrapure
diamant CVD

Implantation
des atomes
d'azote et
création de
lacunes

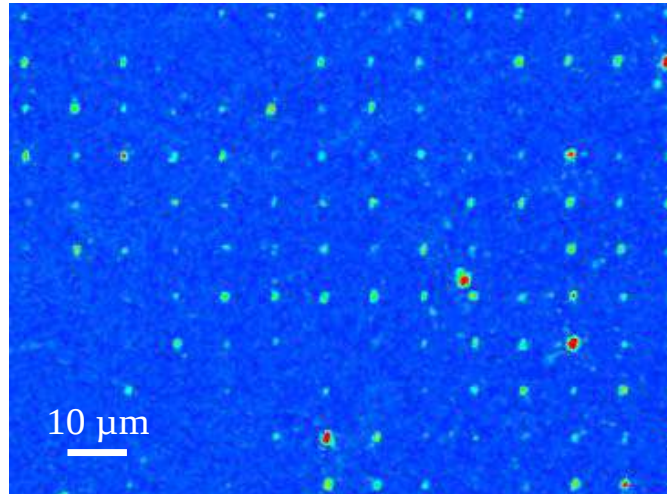


Recuit
800°C – 2h
conduisant à la
formation des
centres NV



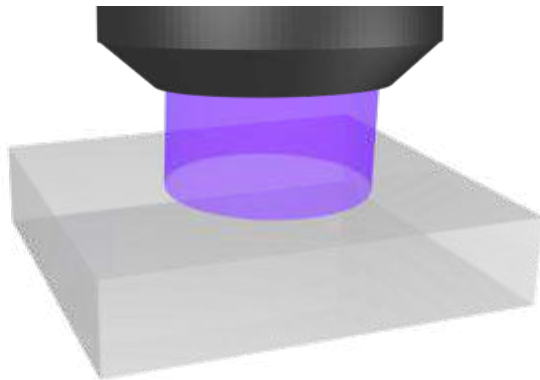
Implantation d'ions

J. Meijer et al., Appl. Phys. Lett. **87**, 261909 (2005)

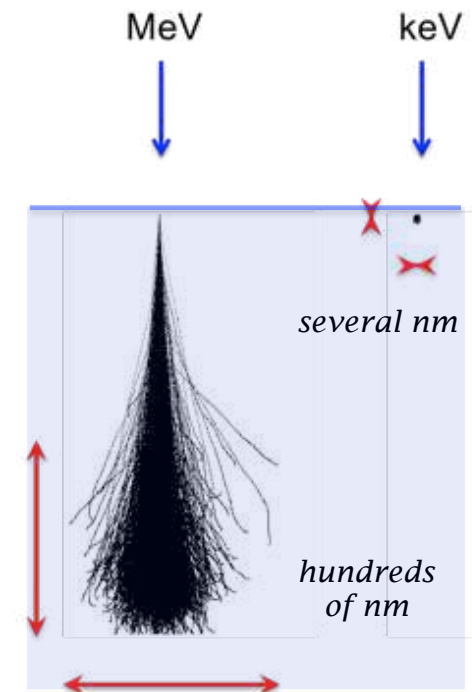
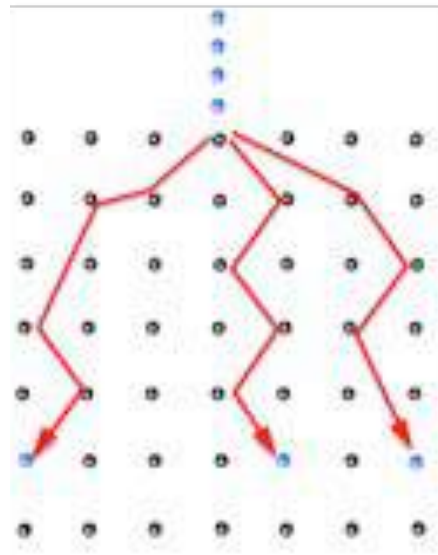


faisceau d'ions N^+
d'énergie 2 MeV
focalisé
sur un spot de 500 nm
sur l'échantillon

- Taille du faisceau

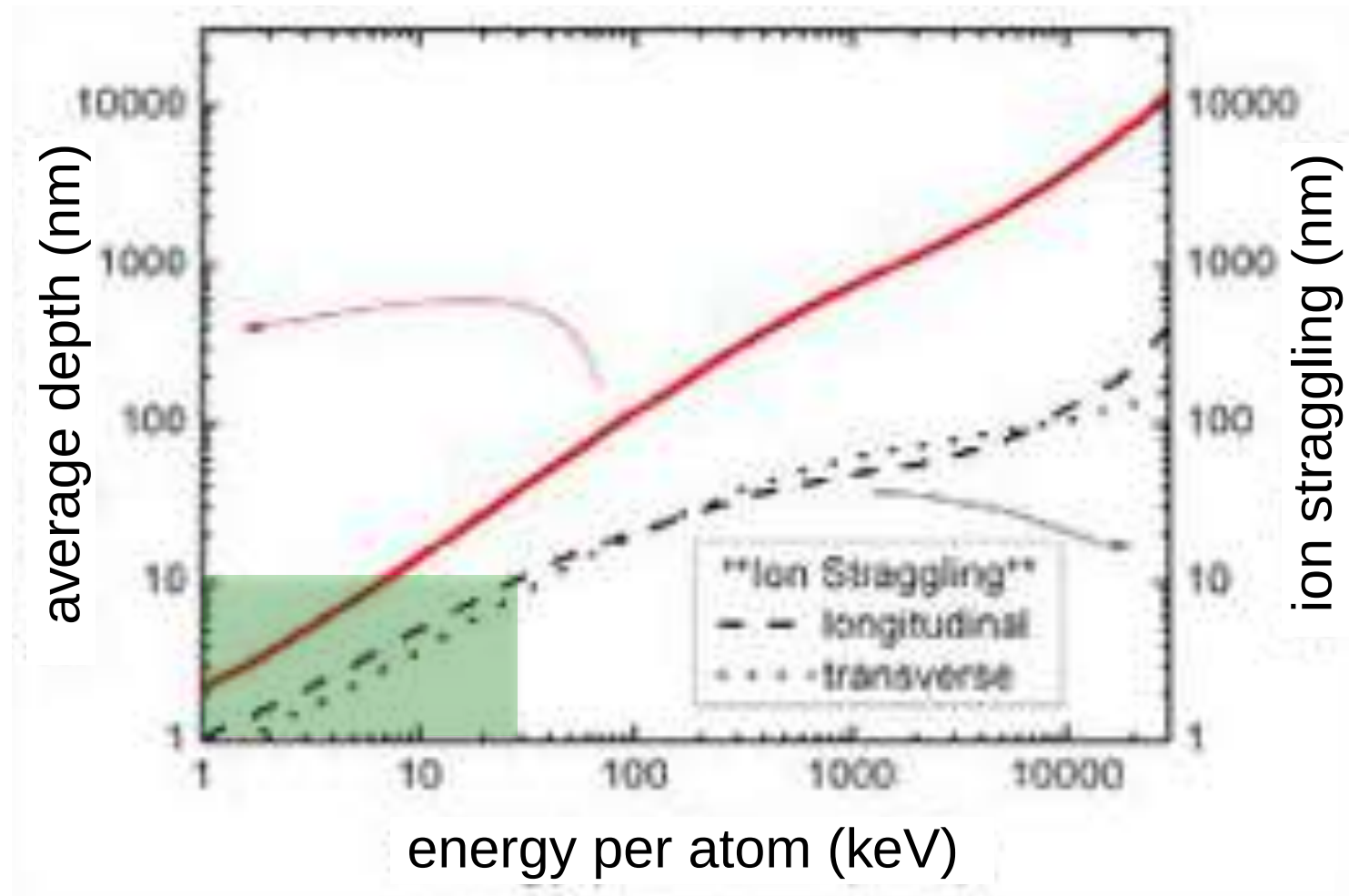


- “Straggling”



Energie des ions et straggling latéral

Simulation Monte Carlo – Code SRIM



Une implantation à ± 10 nm requiert une énergie des ions inférieure à 30 keV

Taille du faisceau d'ions

- Implantation à travers des nano-trous

ENS Cachan, Bochum (now Leipzig), Thales

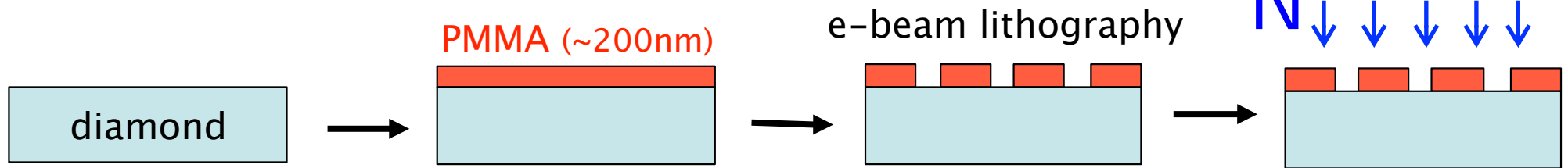
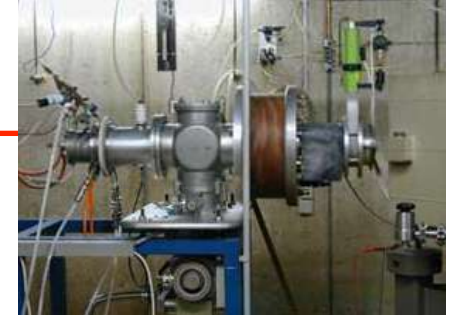
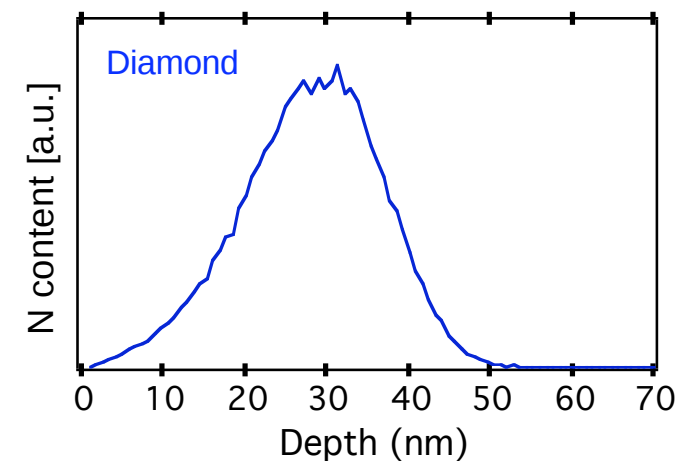
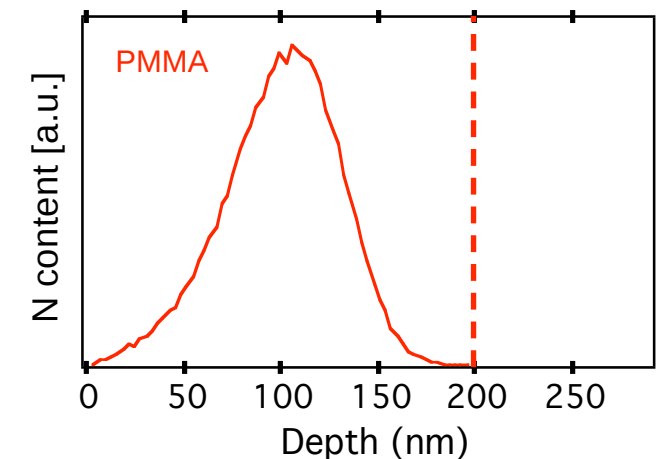
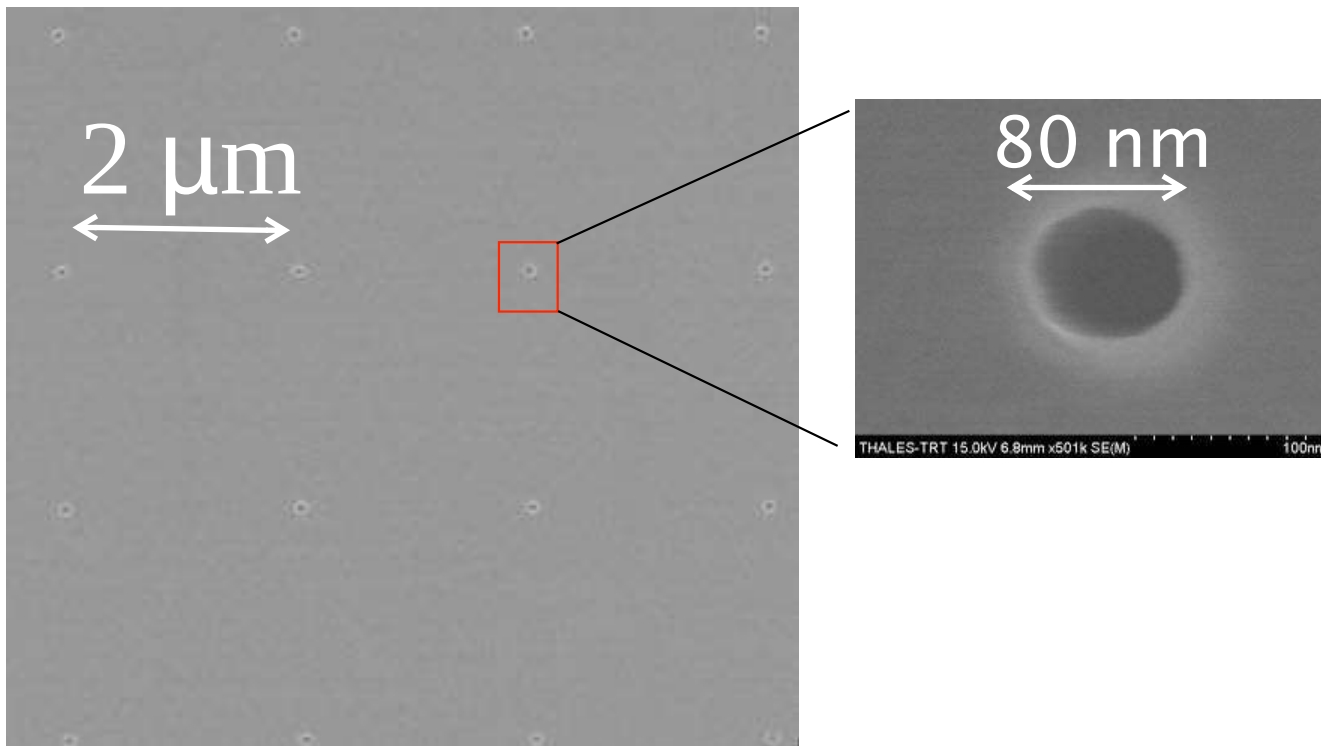


image MEB du masque



Implantation à travers un masque de trous

image MEB du
masque d'implantation

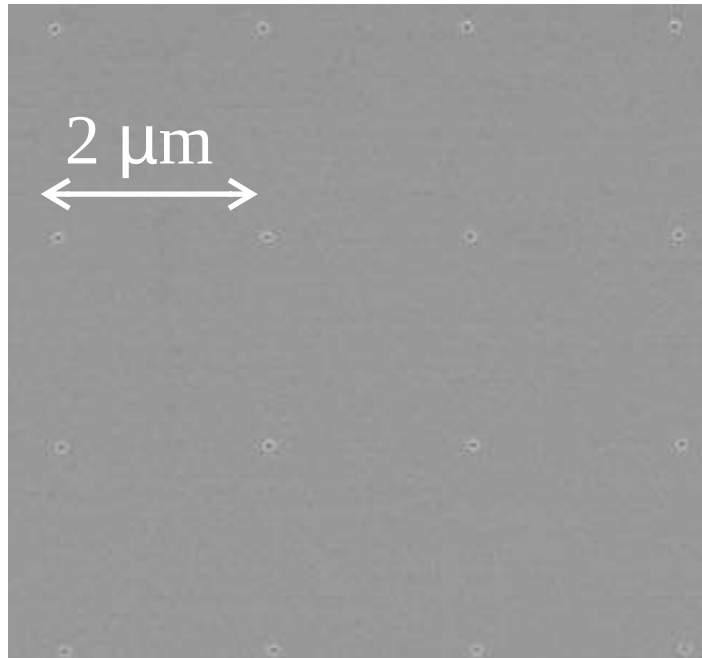
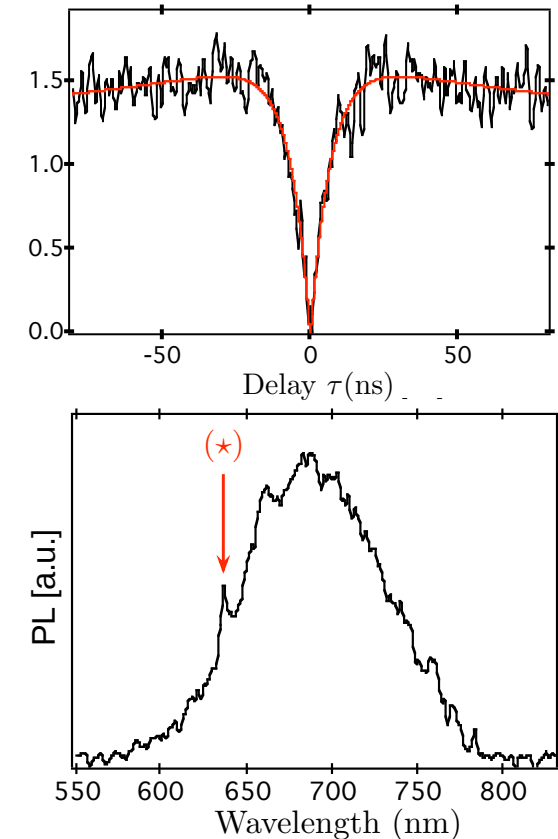
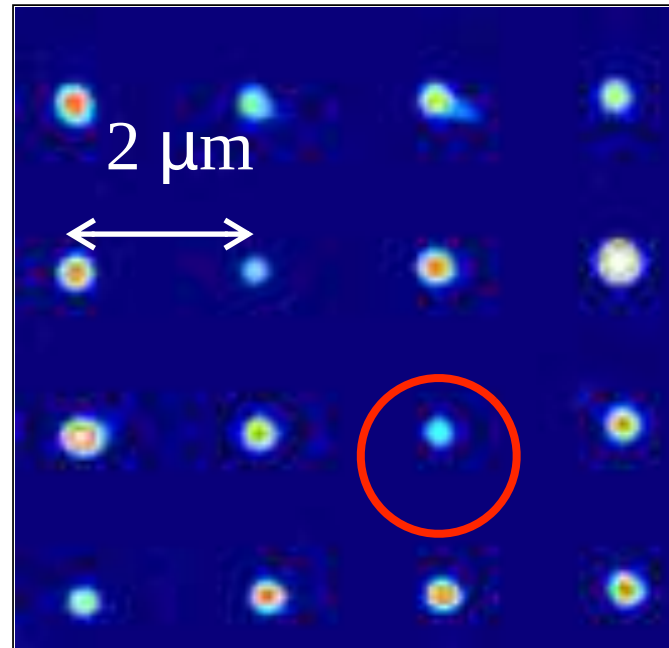


Image confocale
de l'échantillon implanté

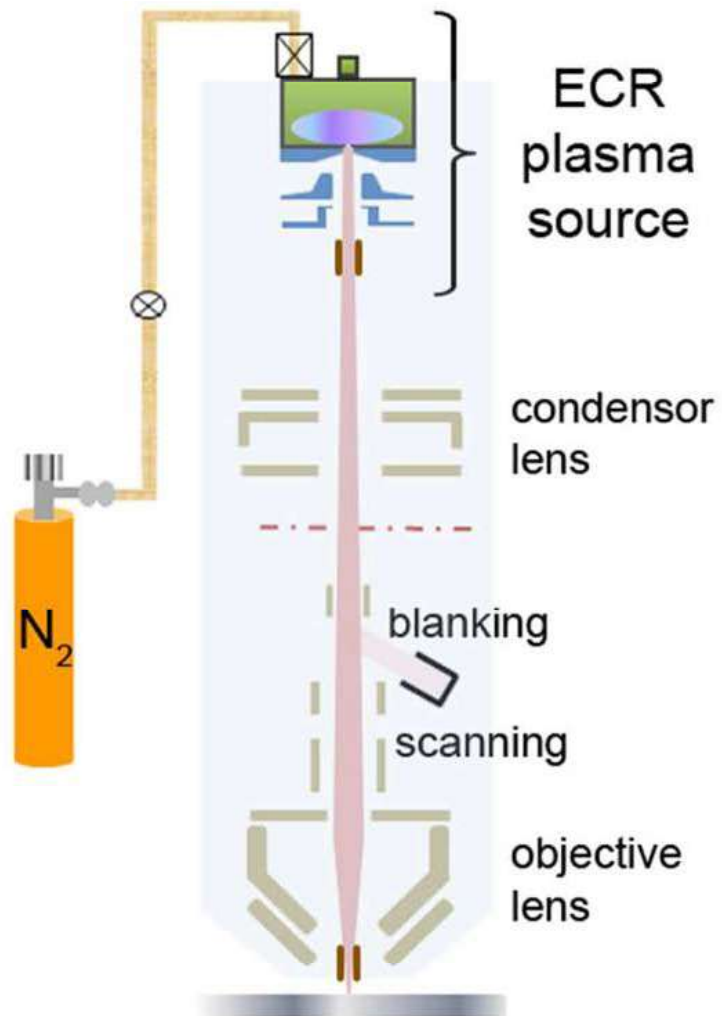


Solution efficace pour créer un réseau de centres NV
P. Spinicelli et al., New J. Phys. **13**, 025014 (2011)

Défi expérimental: trous de diamètre inférieur à 30 nm
Voir les résultats récents de Dirk Englund (MIT)
arXiv:1412.6600 (2015)

Colonne duale ion-électron

NANOSOLUTIONS
by
ORSA Y PHYSICS

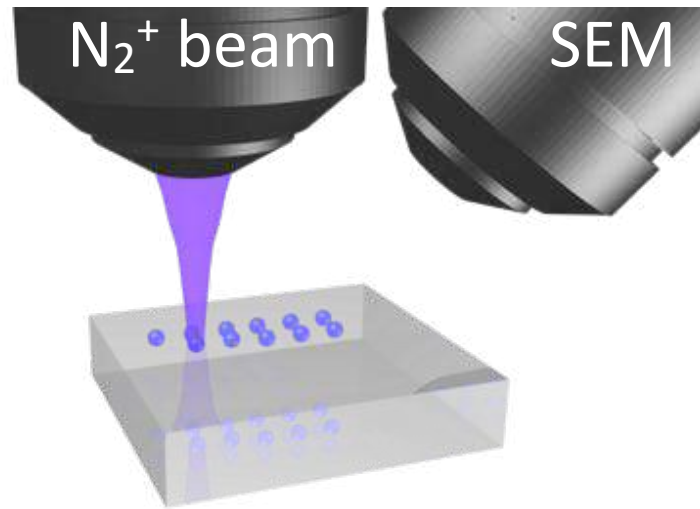


Pierre SUDRAUD
(1944-2015)

Contrairement
aux FIB “classiques”
(gallium), peut
fonctionner avec
une grande variété
de gaz :

- xenon (milling)
- **azote**
- oxygène

Création de centres NV par technologie FIB



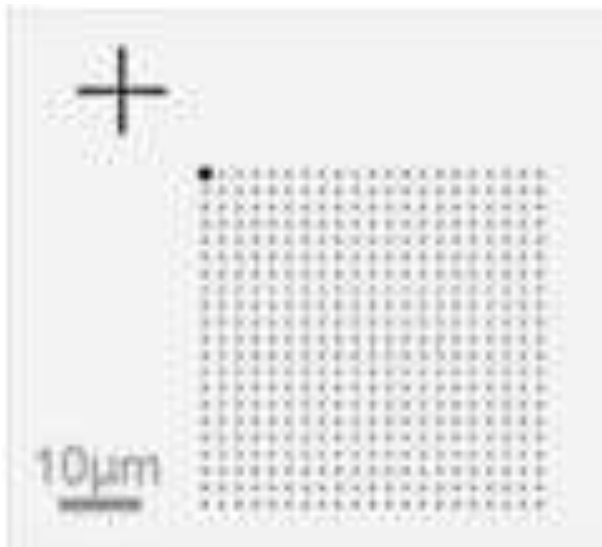
Couche diamant CVD 200 μm CVD

$N < 1\text{ppb}$

Energie cinétique des ions **15 keV**

Profondeur d'implantation **20 nm**

Straggling **6 nm**



Pattern
d'implantation

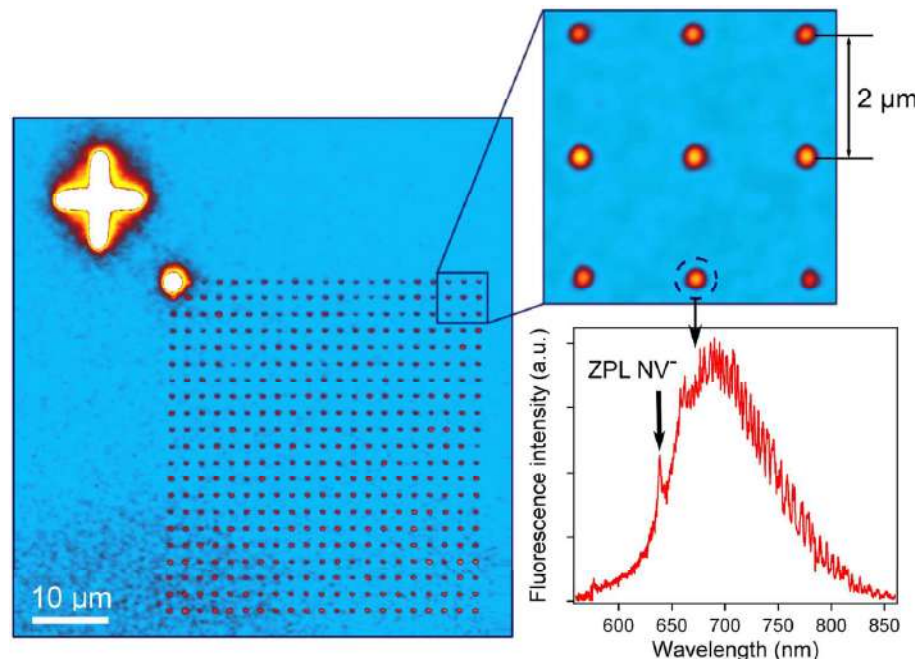
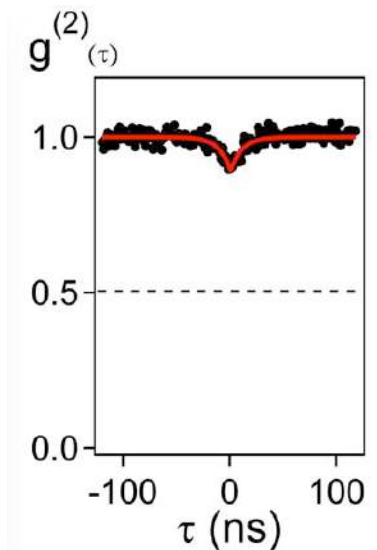
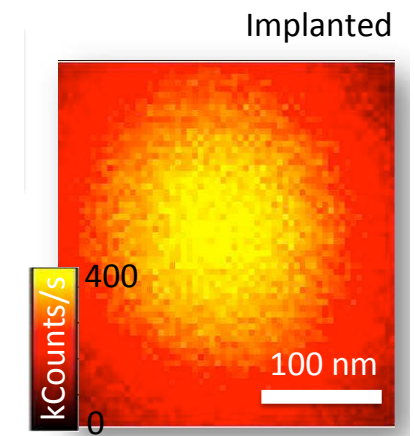
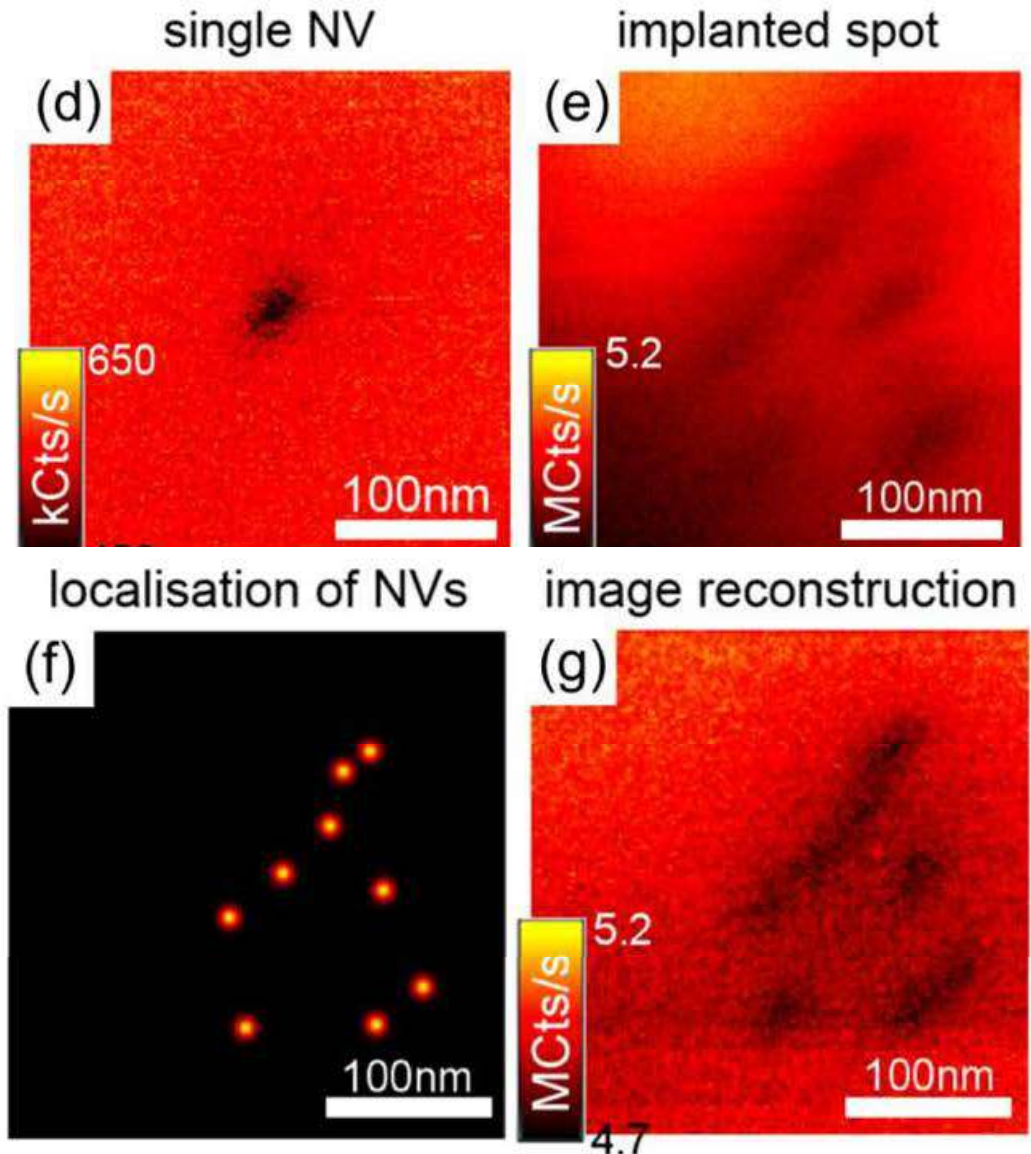
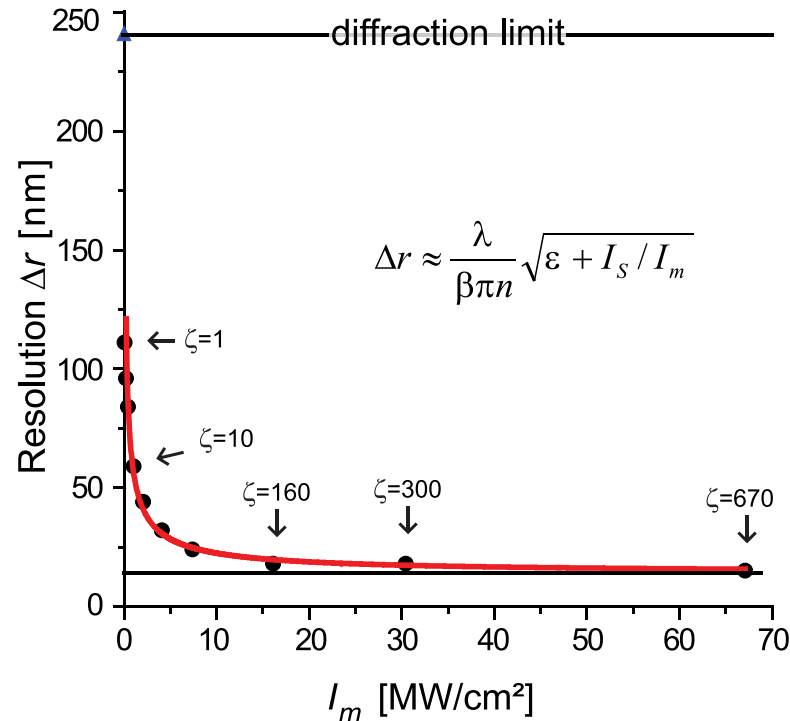
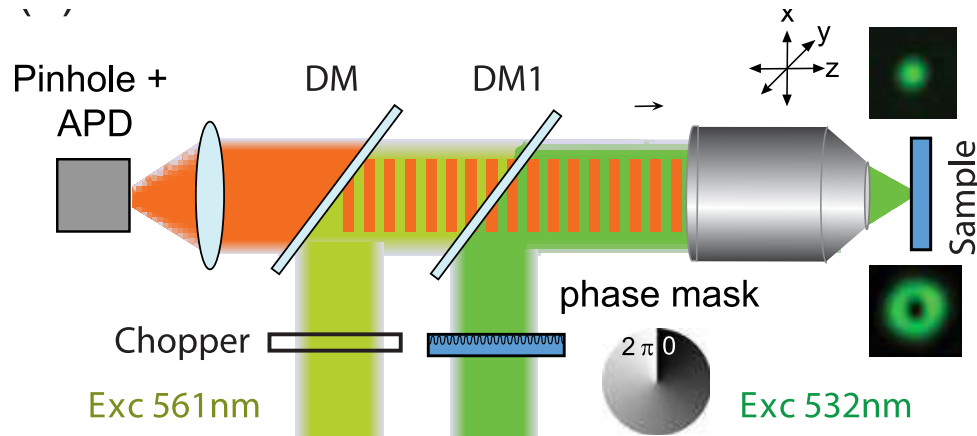


Image en microscopie confocale
après recuit de l'échantillon:
7 à 9 centres NV par spot



Résolution de l'implantation par GSD

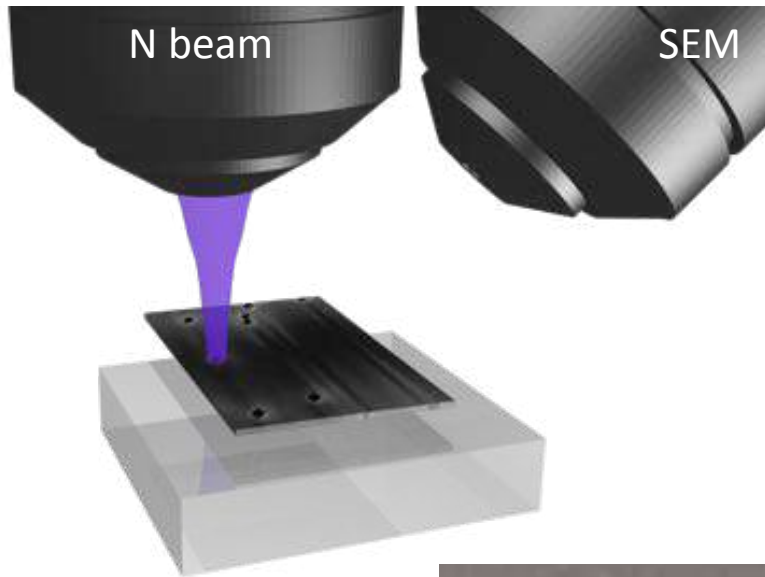
E. Rittweger et al. Eur. Phys. Lett. **86**, 14001 (2009)



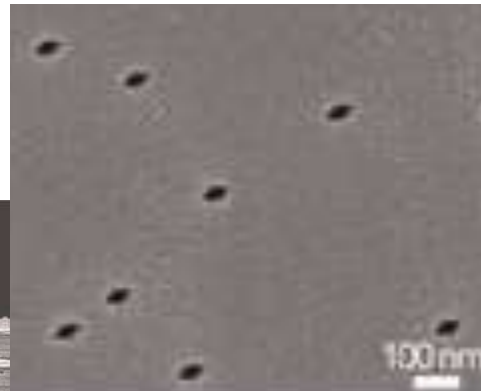
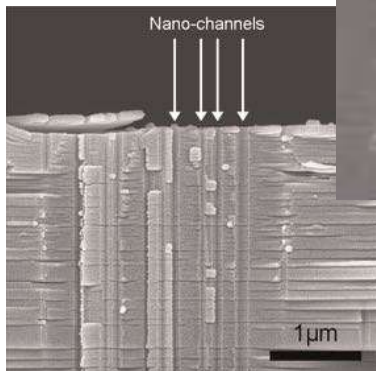
M. Lesik et al., Phys Stat Solidi A (2013)

ANR Envie-FIB - Programme P2N 2013

- Projet entre LAC et Orsay Physics pour la construction d'une machine optimisée pour cette application, avec l'ajout d'un masque (channeling des ions)
- Actuellement en test à Orsay Physics
- Complétée par une colonne d'électrons

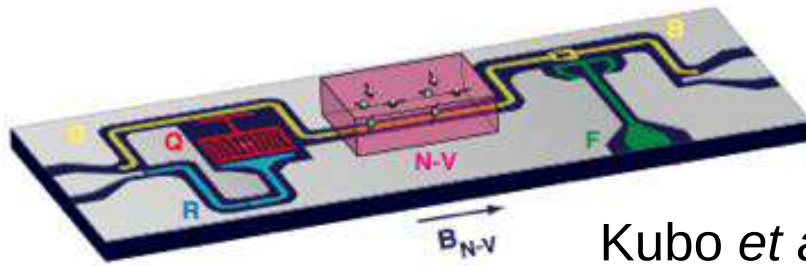


xy mask
mica foil [*]



Conclusion

- Le centre NV du diamant a conduit à de très nombreuses applications au cours des dernières années :
 - Qubit de spin pour l'information quantique
 - Source de photon unique
 - Sonde de champ magnétique, de E, de T, pour la biologie...
 - Développement de systèmes hybrides par couplage à des résonateurs mécaniques ou à des qubits supraconducteurs



Kubo et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 220501 (2011)

- Ces applications progressent avec un contrôle de plus en plus poussé du matériau, à l'échelle nanométrique
- D'autres défauts ponctuels des solides sont actuellement (re)découverts comme "systèmes quantiques élémentaires"
Par exemple : **les lacunes dans SiC**

**Vincent
Jacques**



**François
Treussart**



Doctorants et post-docs

- Jean-Philippe Tétienne
- Margarita Lesik
- Thomas Hingant
- Pierre Jamonneau
- Isabell Gross
- Luis Martinez
- Loïc Rondin
- Anaïs Dréau
- Ludovic Mayer
- Piernicola Spinicelli

Collaborations

- Jan Meijer & Sébastien Pezzagna (Leipzig)
- A. Tallaire, J. Achard et A. Gicquel (Villetaneuse)
- Thierry Debuisschert (Thales R&T)
- Patrice Bertet et Daniel Estève (CEA)
- Yannick Dumeige (Lannion)
- André Thiaville & Stanislas Rohart (LPS, Orsay)
- Dafiné Ravelosona (IEF, Orsay)
- Géraldine Dantelle & Thierry Gacoin (PMC)
- J. Wrachtrup (Stuttgart) & F. Jelezko (Ulm)
- Stefan Hell (Göttingen)
- Dima Budker (Berkeley/Mainz)
- Huan-Chen Chang (Academia Sinica – Taipei)