

Le centre coloré NV du diamant : un capteur quantique multifonctionnel

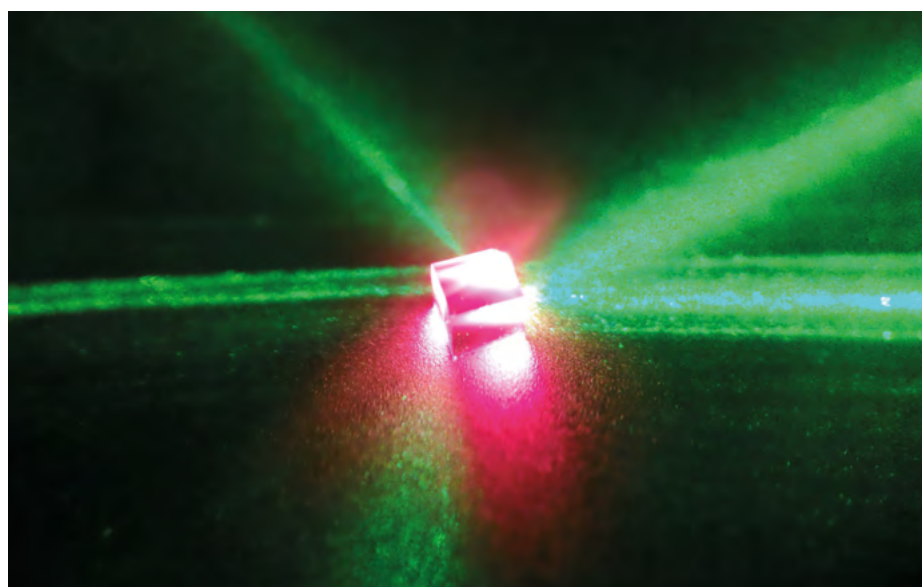
Vincent Jacques (vincent.jacques@umontpellier.fr), **Aurore Finco** et **Isabelle Robert-Philip**

Laboratoire Charles Coulomb (LCC, UMR CNRS et Université de Montpellier), Campus Triolet,
Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5

Les défauts ponctuels dans les solides sont des systèmes très prometteurs pour le développement de capteurs quantiques, dont les performances sont susceptibles de dépasser celles de leurs homologues classiques grâce à l'extrême sensibilité des systèmes quantiques élémentaires à leur environnement.

Au sein de cette nouvelle famille de capteurs, le centre coloré NV du diamant est devenu une plateforme incontournable en raison de ses performances sans équivalent et de sa grande diversité d'applications, notamment pour l'imagerie magnétique à l'échelle nanométrique. Cet article décrit le principe de fonctionnement et les récents développements des capteurs et imageurs quantiques basés sur le centre NV du diamant.

Bien que le diamant soit perçu, à juste titre, comme un matériau de grande pureté, l'intérêt croissant qu'il suscite chez les physiciens est en grande partie lié aux propriétés de ses défauts cristallins, constitués par des impuretés en substitution et/ou des lacunes de carbone. Ces défauts sont communément dénommés centres colorés parce qu'ils sont responsables de la couleur des cristaux de diamant : teinte jaune pour un dopage en azote, bleue en présence d'atomes de bore ou encore verte lorsque le diamant est riche en lacunes (voir aussi le premier article de ce dossier). Sous l'impulsion de l'industrie de la joaillerie dans les années 1950, plusieurs centaines de centres colorés ont été étudiés et répertoriés dans le diamant. Parmi cette grande diversité de défauts, le centre coloré azote-lacune (NV) a reçu une attention particulière au cours des vingt dernières années, en raison des propriétés exceptionnelles de son état de *spin* électronique^(a) qui ouvrent de nombreuses perspectives d'applications dans le domaine



Fluorescence dans le rouge des centres NV dans le diamant excités par un laser vert.

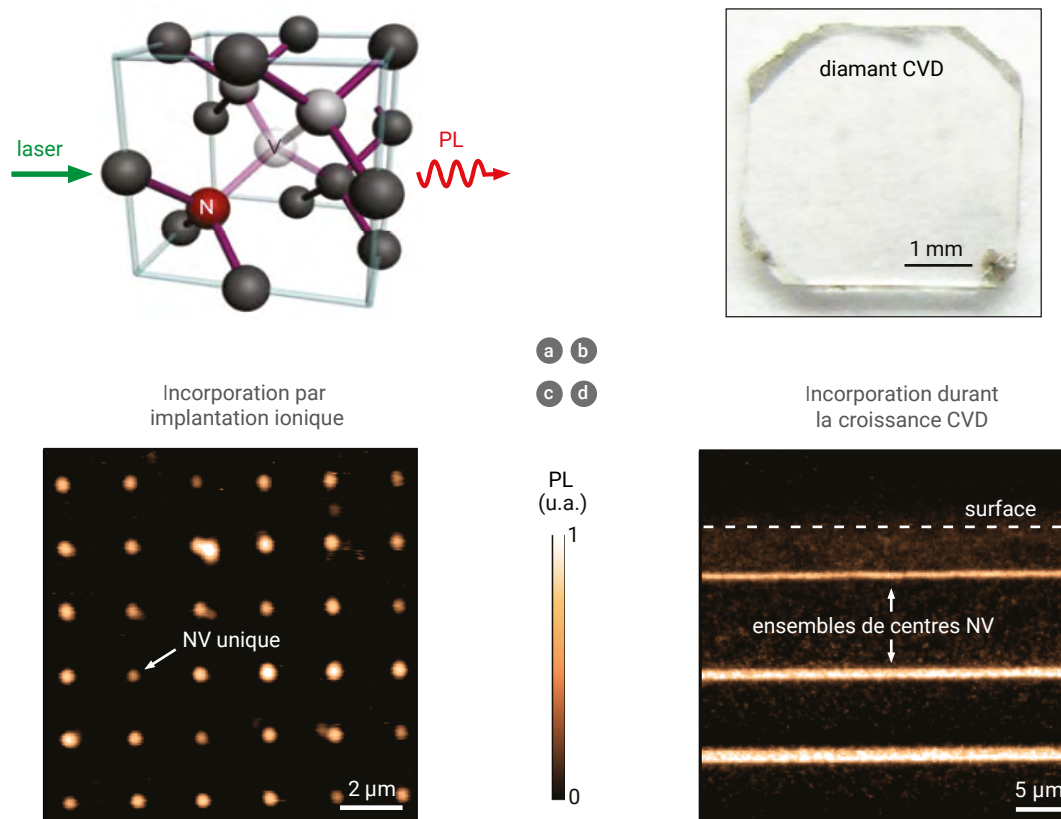
© Jonathan Breeze, Imperial College London.

des technologies quantiques. Le *spin* électronique du centre NV peut, par exemple, être employé comme *bit* quantique à l'état solide pour la réalisation de protocoles liés au traitement quantique de l'information, ou comme capteur ultrasensible pour sonder diverses grandeurs physiques à l'échelle nanométrique. Dans cet article, nous nous concentrons sur l'utilisation des centres NV comme capteurs quantiques.

Le centre coloré NV du diamant

Comme illustré par la figure 1a, le centre NV correspond à l'association d'une impureté atomique d'azote (N) et d'une lacune de carbone (V pour *vacancy*) placés sur deux sites adjacents de la maille du diamant. Ce défaut ponctuel, auquel sont associés des niveaux d'énergie électroniques discrets

>>>



1. Centre coloré NV du diamant.

(a) Structure atomique du centre coloré NV du diamant qui produit un signal de photoluminescence (PL) dans le rouge sous illumination par un laser vert (voir figure page précédente).

(b) Échantillon de diamant monocristallin de haute pureté obtenu par croissance CVD assistée par plasma.

(c) Cartographie de PL d'un échantillon de diamant massif monocristallin de haute pureté au sein duquel un réseau de centres NV a été créé par implantation ionique d'azote à travers des ouvertures nanométriques.

(d) Signal de PL produit par des couches de centres NV créées en modifiant la température durant la croissance CVD du diamant.

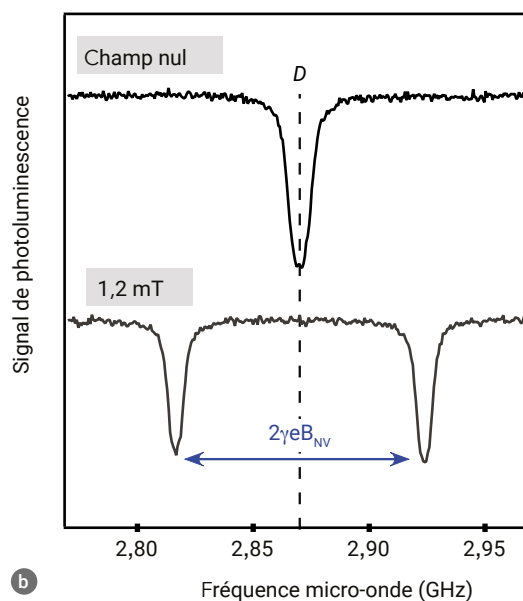
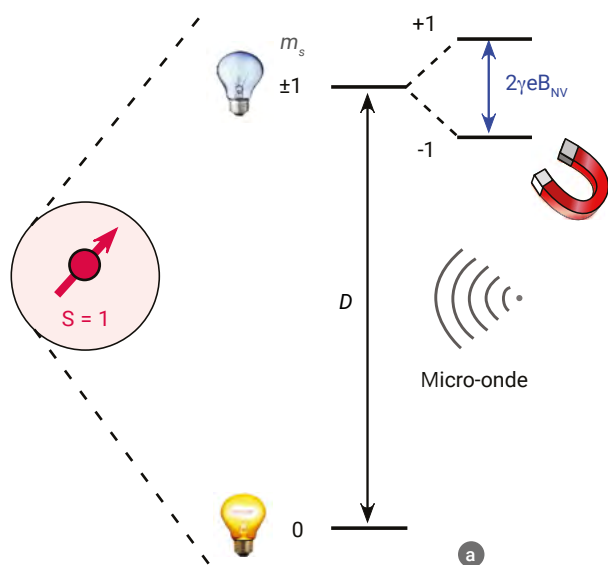
>>>

placés entre les bandes de valence et de conduction du diamant, se comporte en première approximation comme un *atome artificiel* niché dans une matrice solide. Sous excitation par un laser vert, le centre NV produit un signal de photoluminescence dans le rouge avec une efficacité quantique élevée (voir figure page précédente), qui permet un adressage optique de ce défaut à l'échelle individuelle par microscopie optique confocale, même à température ambiante.

Le développement des techniques de croissance du diamant par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) assisté par plasma a permis de contrôler de façon précise la teneur en impuretés, conduisant à des échantillons de diamant monocristallins ultrapurs dans lesquels la concentration résiduelle en azote est inférieure à 1 ppb (fig. 1b, voir aussi le deuxième article de ce dossier sur les méthodes de synthèse du diamant). Dans de tels cristaux, les centres

NV peuvent alors être créés par implantation ionique d'azote avec une résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètres (fig. 1c). Une autre approche permettant de former des centres NV de façon contrôlée consiste à modifier les conditions de la croissance CVD afin de faciliter l'incorporation d'impuretés d'azote dans des couches bien déterminées de l'échantillon (fig. 1d). Les travaux de recherche sur le centre NV du diamant sont essentiellement motivés par les remarquables propriétés de son état de *spin* électronique. Comme cela est illustré par la figure 2a, le niveau fondamental du centre NV est un niveau triplet de *spin* ($S = 1$) dont la dégénérescence est partiellement levée par l'interaction *spin-spin*, en un état doublet $m_s = \pm 1$ et un état singulet $m_s = 0$, qui sont séparés par $D \sim 2.87$ GHz en l'absence de perturbations extérieures. Sous illumination laser, le centre NV est polarisé dans l'état $m_s = 0$ par pompage optique et son signal de

photoluminescence est significativement plus intense lorsque cet état est peuplé. Ces deux propriétés permettent de détecter optiquement le signal de résonance de *spin* électronique. En effet, lorsqu'un centre NV, initialement polarisé dans l'état $m_s = 0$, est porté dans les états $m_s = \pm 1$ par une excitation micro-onde résonante, une chute du signal de photoluminescence est observée. En balayant la fréquence de l'excitation micro-onde, il est ainsi possible d'enregistrer le spectre de résonance magnétique du niveau fondamental par une simple détection du signal de photoluminescence (fig. 2b). Cette mesure, qui a été démontrée pour la première fois en 1997 à l'échelle d'un centre NV unique [1], se place au cœur du développement des centres NV comme capteurs quantiques, dont le principe repose sur la détection des variations de la fréquence de résonance de *spin* induites par une perturbation externe.



2. Détection optique de la résonance magnétique d'un centre NV unique dans le diamant à température ambiante.

(a) Structure simplifiée des états de spin électronique dans le niveau triplet fondamental du centre NV. La mesure du spectre de résonance magnétique est effectuée en enregistrant l'intensité de photoluminescence (PL) en fonction de la fréquence d'une excitation micro-onde. En présence d'un champ magnétique statique, la dégénérescence des états $m_s = \pm 1$ est levée par effet Zeeman.

(b) Spectres de résonance magnétique enregistrés pour un centre NV unique en champ nul (courbe du haut) et pour un champ magnétique de 1.2 mT (courbe du bas).

Un nouvel outil pour l'imagerie magnétique à haute sensibilité

L'application la plus emblématique des capteurs à centre NV est la mesure d'un champ magnétique statique [2-4], qui lève la dégénérescence des états $m_s = \pm 1$ par effet Zeeman, conduisant ainsi à un dédoublement de la résonance de *spin* (fig. 2b). L'écart en fréquence est alors donné par $\Delta = 2Y_e B_{NV}$, où B_{NV} correspond à la projection du champ magnétique suivant l'axe de symétrie du centre NV et $Y_e = 28 \text{ GHz/T}$ désigne le rapport gyromagnétique de l'électron. La sensibilité du centre NV à un champ magnétique statique (DC) est liée au temps de cohérence de son état de *spin* électronique, qui fixe la largeur spectrale de la résonance magnétique. Pour un centre NV unique placé au sein d'un échantillon de diamant ultrapur obtenu par croissance CVD, ce temps de cohérence peut atteindre quelques dizaines de microsecondes, conduisant à une sensibilité^(b) de l'ordre de $100 \text{ nT/Hz}^{1/2}$. De plus, en utilisant des séquences d'écho de *spin* pour découpler le centre NV des fluctuations lentes de son environnement, le temps de cohérence

peut être prolongé jusqu'à la milliseconde à température ambiante. Ce temps de cohérence record pour un système quantique à l'état solide permet d'utiliser le centre NV pour la détection d'un champ magnétique alternatif (AC) synchronisé avec une séquence d'écho de *spin* avec une sensibilité de quelques $\text{nT/Hz}^{1/2}$. Si l'utilisation d'un centre NV unique offre un volume de détection intrinsèquement nanométrique, il est également possible d'utiliser un ensemble de centres NV afin d'augmenter le signal de photoluminescence et ainsi améliorer la sensibilité magnétique du capteur jusqu'à atteindre le régime sub- $\text{pT/Hz}^{1/2}$, au prix d'une perte en résolution spatiale. Notons cependant que ces performances sont dégradées lorsque le capteur NV est situé à proximité directe de la surface du diamant, ce qui constitue la géométrie privilégiée dans les dispositifs d'imagerie magnétique décrits dans la suite de cet article.

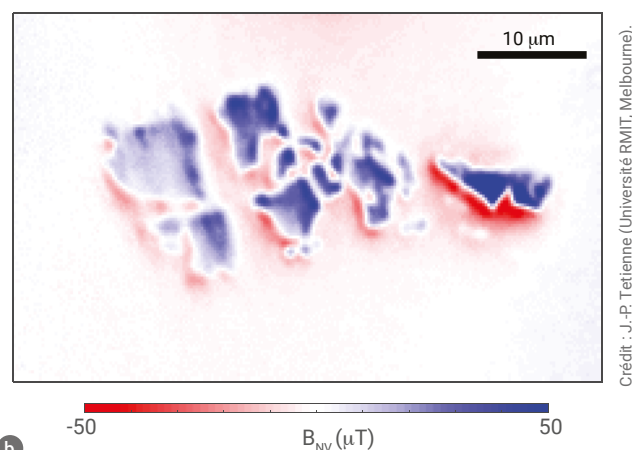
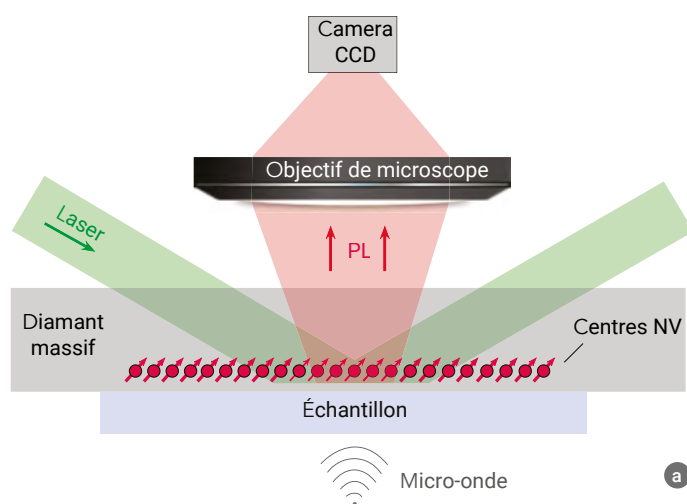
La cartographie d'une distribution de champ magnétique peut être obtenue en utilisant différentes configurations de mesure. Une première approche consiste à déposer un échantillon d'intérêt sur un



En raison de sa relative facilité d'utilisation, la microscopie magnétique NV en champ large a été rapidement adoptée dans des domaines de recherche variés incluant notamment la géophysique, le biomagnétisme, et la physique de la matière condensée.



>>>



Crédit : J.-P. Tetienne (Université RMIT, Melbourne).

3. Cartographie magnétique à centres NV en champ large.

(a) Principe de la microscopie magnétique à centre NV en champ large. Le capteur est un cristal de diamant comportant une couche de centres NV proche de la surface en contact avec l'échantillon à cartographier. L'ensemble est soumis à un champ micro-onde accordable en fréquence et le spectre de résonance magnétique est obtenu par la détection du signal de photoluminescence en fonction de la fréquence micro-onde à chaque pixel de la caméra, de façon simultanée pour tous les pixels.

(b) Exemple de distribution de champ magnétique produite par un échantillon de triiodure de vanadium VI_3 de 10 nm d'épaisseur déposé à la surface du cristal de diamant.

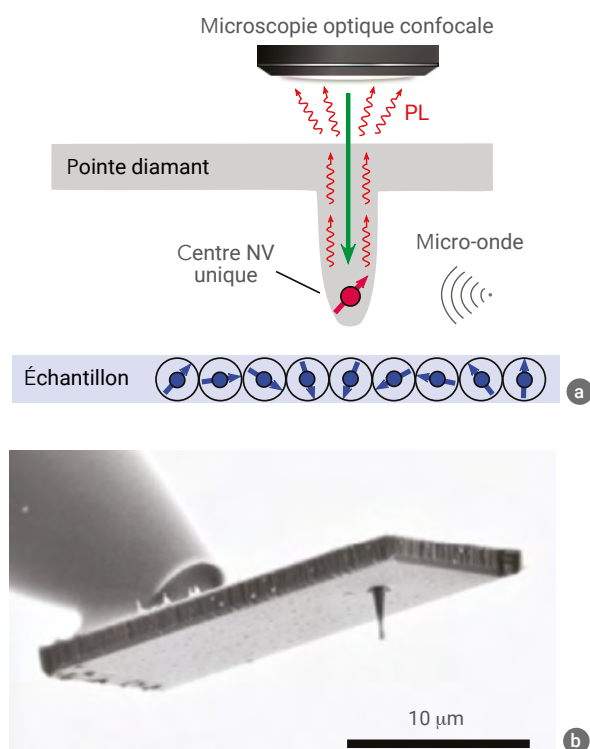
>>>

cristal de diamant massif au sein duquel une couche de centres NV a été créée près de la surface, soit durant la croissance CVD, soit par implantation ionique (fig. 3). Le signal de photoluminescence produit par les centres NV est imagé sur une caméra CCD au moyen d'un microscope optique en champ large et un spectre de résonance magnétique est enregistré simultanément à chaque pixel de la caméra. L'analyse du déplacement Zeeman des fréquences de résonance de *spin* permet alors de construire une image quantitative du champ magnétique produit par l'échantillon avec une résolution spatiale limitée par la diffraction (~ 500 nm). En raison de sa relative facilité d'utilisation, la microscopie magnétique NV en champ large a été rapidement adoptée dans des domaines de recherche variés incluant notamment la géophysique, le biomagnétisme, et la physique de la matière condensée [5]. Cette méthode d'imagerie peut également être mise en œuvre dans des conditions extrêmes de pression, au-delà de 1 Mbar, en intégrant les centres NV au sein d'une cellule à enclume en diamant [6]. Il s'agit d'une approche particulièrement prometteuse pour sonder la supraconductivité à haute température critique dans les matériaux superhydrures sous pression, via l'imagerie locale de l'effet Meissner^(c) [7].

Afin de tirer profit de la dimension atomique du capteur et ainsi améliorer la résolution spatiale des cartographies magnétiques, une seconde approche consiste à intégrer un centre NV unique dans un microscope à sonde locale (fig. 4a). Les progrès des techniques de nanofabrication du diamant par gravure permettent l'ingénierie de pointes dans des cristaux de diamant CVD de haute pureté [8], à l'extrémité desquelles un centre NV unique est créé par implantation ionique (fig. 4b). Une fois intégrée dans un microscope à force atomique (AFM), une telle pointe en diamant permet de balayer de façon contrôlée le capteur NV à proximité d'un échantillon d'intérêt. Encouplant l'AFM à un microscope optique confocal, il est alors possible de mesurer le déplacement Zeeman de la résonance magnétique du centre NV en chaque point de l'échantillon au moyen d'une excitation micro-onde. Bien que le volume de détection, et donc la limite de résolution intrinsèque, soient fondamentalement fixés par l'extension spatiale de la fonction d'onde de *spin* électronique du centre NV (< 1 nm), le pouvoir séparateur du microscope magnétique reste cependant limité par la distance entre la sonde NV et l'échantillon, qui est typiquement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les meilleures pointes en diamant disponibles à ce jour.

Le magnétomètre à balayage ainsi obtenu permet de réaliser des cartographies quantitatives du champ magnétique avec une sensibilité de l'ordre de quelques $\mu\text{T}/\text{Hz}^{1/2}$ (fig. 4c). En tirant profit de l'oscillation mécanique de la pointe, il est également possible de convertir un champ magnétique statique en un champ alternatif et ainsi utiliser les protocoles de mesures AC à base de séquences d'écho de *spin*. Cette méthode, appelée gradiométrie, améliore la sensibilité de détection jusqu'à environ $100 \text{ nT}/\text{Hz}^{1/2}$.

En plus d'être quantitative et vectorielle, la mesure est également non perturbative, ce qui permet de réaliser des comparaisons directes avec des prédictions théoriques, et elle peut être réalisée sur tout type de matériaux aussi bien à température ambiante que dans un environnement cryogénique. Aucune autre technologie de microscopie magnétique à balayage n'offre actuellement une telle combinaison de fonctionnalités. Suite aux premières démonstrations de faisabilité réalisées il y a une dizaine d'années [4], la magnéto-métrie NV à balayage a trouvé de nombreuses applications en physique de la matière condensée, parmi lesquelles l'étude de textures de *spin* chirales dans des couches ferromagnétiques ou antiferromagnétiques [9], telles que des parois de domaines, des

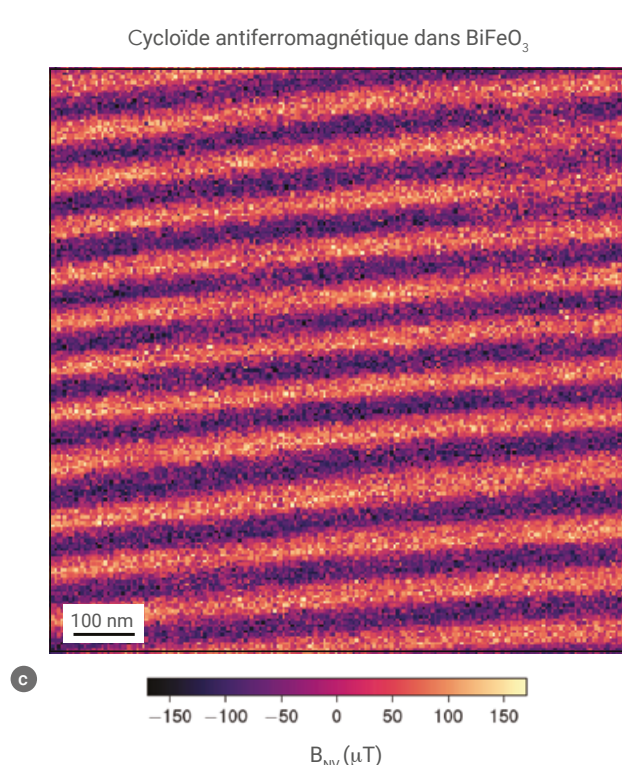


4. Microscopie NV à balayage

(a) Principe de fonctionnement. Un centre coloré NV unique positionné à l'extrémité d'une pointe AFM en diamant est déplacé de façon contrôlée au voisinage d'une structure magnétique à caractériser. Un microscope confocal est associé au microscope AFM afin de mesurer le déplacement Zeeman de la résonance magnétique du centre NV en chaque point de l'échantillon au moyen d'une excitation micro-onde.

(b) Pointe en diamant commerciale contenant un centre NV unique à son extrémité. Crédit : Société Qnami (<https://qnami.ch/>).

(c) Exemple de cartographie magnétique générée par l'ordre antiferromagnétique cycloïdal dans un cristal de BiFeO_3 . La distance de vol entre le centre NV et la surface de l'échantillon, qui détermine la résolution spatiale du microscope, se situe autour de 50 nm. Ce type de mesure ne peut être effectué avec aucune autre technique de microscopie magnétique à balayage à ce jour.



skyrmions ou des cycloïdes de *spin*^(d), qui sont au cœur des développements actuels en spintronique. La magnétométrie NV à balayage est également un outil de choix pour l'étude des matériaux bidimensionnels (2D) [10], que ce soit *via* l'imagerie de distribution de courant pour l'étude du transport hydrodynamique dans les conducteurs 2D, ou bien pour l'analyse de l'ordre magnétique dans les aimants 2D jusqu'à la limite de la monocouche. Les performances de la magnétométrie NV à balayage et sa grande diversité d'applications ont motivé un transfert technologique rapide vers l'industrie, conduisant à des premiers microscopes commerciaux disponibles dès 2020. En seulement quelques années, cette technique a atteint un niveau de maturité permettant son utilisation en routine par des chercheurs non spécialistes des capteurs quantiques.

Un capteur multifonctionnel

Les développements actuels de la microscopie NV à balayage s'orientent principalement vers l'extension de ses modalités d'imagerie. Au-delà de la mesure d'un champ magnétique statique ou oscillant, le centre NV peut aussi être utilisé pour localiser des sources de bruit magnétique en mesurant les variations de son temps caractéristique de relaxation de *spin* [9]. Cette méthode, communément appelée *relaxométrie*, est particulièrement prometteuse pour étudier la physique des ondes de *spin*. En combinant magnétométrie et relaxométrie, la microscopie NV pourrait par exemple permettre d'approfondir la compréhension des mécanismes couplant ondes de *spin* et textures magnétiques au sein de parois de domaines formant des guides d'ondes de *spin* nanométriques. Le centre NV permet également de détecter un champ électrique en enregistrant le décalage de la fréquence de réso-

nance induite par l'effet Stark. Les difficultés expérimentales proviennent ici de la faible susceptibilité du centre NV au champ électrique par rapport au champ magnétique, et de l'écrantage du champ électrique par la surface du diamant. Cependant, en utilisant des protocoles de détection gradiométrique pour améliorer la sensibilité de la mesure, il a récemment été démontré que l'électrométrie NV à balayage permet de cartographier le champ électrique généré par des parois de domaines dans des couches minces de matériaux ferroélectriques [11]. Par rapport à d'autres techniques d'imagerie comme par exemple la microscopie à force piézoélectrique (PFM), l'avantage de l'électrométrie NV ne réside pas dans sa sensibilité ou sa résolution spatiale, mais plutôt dans la possibilité de réaliser une mesure simultanée du champ électrique et du champ magnétique avec le même instrument. Cette fonctionnalité, qui n'a pas encore été démontrée à ce jour, ouvrirait de nombreuses

>>>



- 1• A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. Borczyskowski, "Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers", *Science* **276** (1997) 2012-2014.
- 2• J.R. Maze *et al.*, "Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond", *Nature* **455** (2008) 644-647.
- 3• G. Balasubramanian *et al.*, "Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions", *Nature* **455** (2008) 648-651.
- 4• L. Rondin, J.-P. Tetienne, T. Hingant, J.-F. Roch, P. Maletinsky and V. Jacques, "Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond", *Reports on Progress in Physics* **77** (2014) 056503 (revue).
- 5• S.C. Scholten, A.J. Healey, I.O. Robertson, G.J. Abrahams, D.A. Broadway, J.-P. Tetienne, "Widefield quantum microscopy with nitrogen-vacancy centers in diamond: Strengths, limitations, and prospects", *Journal of Applied Physics* **130** (2021) 150902 (revue).
- 6• M. Lesik *et al.*, "Magnetic measurements on micrometer-sized samples under high pressure using designed NV centers", *Science* **366** (2019) 1359-1362.
- 7• P. Bhattacharyya *et al.*, "Imaging the Meissner effect in hydride superconductors using quantum sensors", *Nature* **627** (2024) 73-79.
- 8• P. Appel *et al.*, "Fabrication of all diamond scanning probes for nanoscale magnetometry", *Review of Scientific Instruments* **87** (2016) 063703.
- 9• A. Finco and V. Jacques, "Single spin magnetometry and relaxometry applied to antiferromagnetic materials", *APL Materials* **11** (2023) 100901 (revue).
- 10• Marchiori *et al.*, "Nanoscale magnetic field imaging for 2D materials", *Nature Reviews Physics* **4** (2022) 49-60 (revue).
- 11• W.S. Huxter, M.F. Sarott, M. Trassin, C.L. Degen, "Imaging ferroelectric domains with a single-spin scanning quantum sensor", *Nature Physics* **19** (2023) 644-648.
- 12• N. Aslam *et al.*, "Quantum sensors for biomedical applications", *Nature Reviews Physics* **5** (2023) 157-169 (revue).

>>>

perspectives pour l'étude du couplage entre l'ordre magnétique et l'ordre électrique dans les matériaux multiferroïques.

Une plateforme pour la résonance magnétique nucléaire à l'échelle nanométrique

Une autre application importante des capteurs NV est la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) d'échantillons de taille nanométrique [12]. En tirant profit de protocoles avancés de découplage dynamique basés sur le phénomène d'écho de *spin*, un centre NV peut être utilisé pour détecter le signal de résonance de *spins* nucléaires placés à la surface du diamant, avec une sensibilité à l'échelle de la molécule unique et une résolution spectrale suffisante pour détecter le déplacement chimique des noyaux. Ces performances sans équivalent pourraient permettre de déterminer la structure et les changements de conformation de molécules uniques telles que des protéines. À long terme, on peut aussi envisager la réalisation de mesures RMN dans une architecture de microscopie NV à balayage. Le principal défi est ici de stabiliser un centre NV unique à proximité directe de la surface d'une pointe en diamant, tout en préservant son état de charge et la cohérence de son état de *spin*. Ces deux paramètres sont en effet significativement dégradés pour un centre NV proche de la surface. Parmi de multiples facteurs impliqués dans ce phénomène dont l'origine microscopique reste imparfaitement comprise, citons par exemple des modifications du niveau de Fermi qui conduisent à des processus de conversion d'état de charge

du centre NV, ou l'existence d'un bain d'impuretés paramagnétiques de surface qui introduit une source additionnelle de décohérence. De nombreux travaux de recherche en sciences des matériaux cherchent actuellement à identifier des stratégies de passivation de la surface du diamant qui permettraient de limiter la dégradation des performances des capteurs NV placés proches de la surface.

Au-delà des centres NV du diamant

Le centre NV est le capteur quantique à l'état solide le plus avancé à ce jour, que ce soit en termes de performances ou de possibilités d'applications dans des domaines de recherche variés. Toutefois, l'exploration de solutions alternatives qui seraient susceptibles d'élargir la gamme de fonctionnalités offertes par le centre NV reste un domaine très actif de recherche. Citons notamment l'étude d'autres centres colorés dans le diamant (SiV, GeV, SnV...) ou dans des matériaux avec une forte potentialité d'intégration à grande échelle comme le carbure de silicium (SiC), le nitrure de gallium (GaN) ou le silicium. Depuis quelques années, une attention particulière est également accordée au développement de capteurs quantiques 2D exploitant les propriétés de centres colorés placés dans des feuillets de nitrure de bore hexagonal (h-BN) d'épaisseur atomique. Une telle plateforme pourrait offrir une proximité ultime entre le capteur et un échantillon d'intérêt. Au-delà des centres NV du diamant, le potentiel des capteurs quantiques basés sur des défauts ponctuels dans les solides est encore loin d'être épuisé. ■

(a) Comme un grand nombre de défauts ponctuels à l'état solide, le centre NV existe selon divers états de charge. Dans cet article, nous nous intéresserons uniquement à la forme chargée négativement NV⁻ du défaut, qui sera noté NV par souci de simplification.

(b) L'unité communément utilisée pour exprimer la sensibilité en métrologie est en Hz^{-1/2} (ici nT/Hz^{1/2}). C'est la quantité détectable en 1 s d'intégration avec un rapport signal-sur-bruit égal à 1. Si on intègre pendant 100 s, la sensibilité est améliorée d'un facteur 10.

(c) L'effet Meissner correspond au phénomène d'expulsion du champ magnétique par un matériau supraconducteur en dessous d'une température caractéristique du matériau.

(d) Voir par exemple A. Thiaville, « La chiralité en nanomagnétisme et électronique de *spin* », *Reflets de la Physique* **76** (2023) 11 pour la description d'une cycloïde de *spin* (fig.1) et d'un skyrmion (fig.5).