

MICROSCOPIE MAGNÉTIQUE À SPIN UNIQUE

Vincent JACQUES^{1*}, Mathieu MUNSCH² et Marc CHAIGNEAU³

¹Laboratoire Charles Coulomb, Université de Montpellier and CNRS, 34095 Montpellier, France

²QNAMI AG, Hofackerstrasse 40B, CH-4132, Muttenz, Switzerland

³HORIBA France SAS, 91120 Palaiseau, France

*vincent.jacques@umontpellier.fr



Les méthodes expérimentales permettant de détecter la résonance de spin électronique de défauts ponctuels du diamant ouvrent de nouvelles perspectives pour le développement de capteurs quantiques à haute sensibilité. De tels capteurs ont notamment démontré des performances exceptionnelles pour l'imagerie magnétique aux échelles nanométriques, conduisant à une transition accélérée vers des solutions commerciales.

<https://doi.org/10.1051/photon/202110832>

Article publié en accès libre sous les conditions définies par la licence Creative Commons Attribution License CC-BY (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), qui autorise sans restrictions l'utilisation, la diffusion, et la reproduction sur quelque support que ce soit, sous réserve de citation correcte de la publication originale.

La mesure de signaux magnétiques de faibles amplitudes avec une résolution spatiale à l'échelle nanométrique est un outil essentiel dans de nombreux domaines de recherche, allant de la science des matériaux, à la physique mésoscopique, et la biophysique. C'est naturellement aussi un enjeu majeur pour comprendre les propriétés de matériaux magnétiques émergents qui suscitent un intérêt pour le développement de nouveaux dispositifs spintroniques. Bien que les physiciens disposent d'une grande diversité de techniques de magnétométrie à haute sensibilité, cartographier une distribution de champ magnétique de façon quantitative et non-perturbative avec une résolution spatiale nanométrique reste encore aujourd'hui un important défi expérimental. Dans ce contexte, la dernière décennie a connu l'émergence d'une nouvelle génération de capteurs magnétiques

exploitant les propriétés de systèmes quantiques individuels. De tels capteurs quantiques, qui s'appuient sur des méthodes expérimentales initialement développées pour l'information quantique, promettent des performances exceptionnelles en raison de leur extrême sensibilité à l'environnement. Parmi un grand nombre de systèmes quantiques élémentaires utilisés comme capteurs, le centre coloré NV du diamant suscite un intérêt croissant pour l'imagerie magnétique, car il offre une combinaison sans précédent de résolution spatiale et de sensibilité, ceci même à température ambiante. De telles performances ont motivé un transfert rapide de ces magnétomètres quantiques vers l'industrie, conduisant à l'apparition en 2020 de premiers produits commerciaux, à peine une dizaine d'années après les premières démonstrations expérimentales en laboratoire. Dans cet article, nous introduirons le principe de fonctionnement de la microscopie magnétique à centre

NV, puis nous illustrerons ses performances à travers l'imagerie de matériaux antiferromagnétiques. Enfin, nous présenterons les étapes clés qui ont permis la mise sur le marché d'une première solution commerciale.

LE CENTRE NV DU DIAMANT, UN CAPTEUR MAGNÉTIQUE DE DIMENSION ATOMIQUE

Le centre coloré NV du diamant correspond à l'association d'une impureté atomique d'azote (N) et d'une lacune (V pour *vacancy*), placés sur deux sites adjacents de la maille de diamant [Fig. 1(a)]. Ce défaut cristallin ponctuel, auquel sont associés des niveaux d'énergie électroniques placés entre la bande de valence et la bande de conduction du diamant, se comporte comme un « atome artificiel » à l'état solide [Fig. 1(b)]. Sous illumination optique par un laser vert, le centre NV produit une photoluminescence efficace dans le rouge, qui permet un adressage optique à l'échelle individuelle à

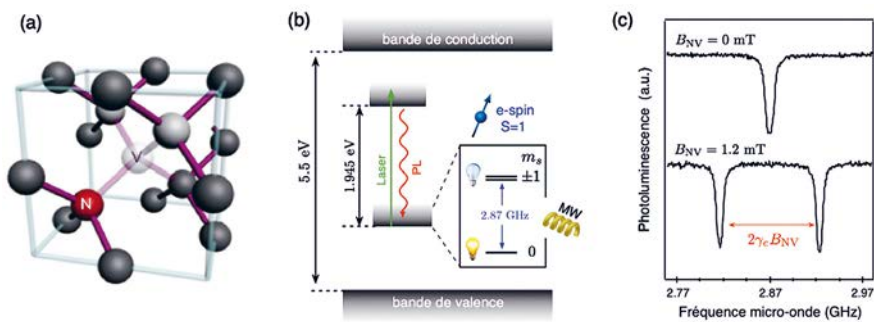


Figure 1 : (a) Centre coloré NV dans le cristal de diamant. (b) Structure simplifiée des niveaux d'énergie décrivant un comportement d'atome artificiel avec des niveaux d'énergie placés dans la bande interdite du diamant. L'intensité de photoluminescence (PL) dépend de l'état de spin dans le niveau fondamental. (c) Détection optique du spectre de résonance magnétique pour un centre NV unique en champ nul et pour un champ $B_{NV} = 1.2$ mT.

température ambiante. Une propriété remarquable du centre coloré NV a trait à son spin électronique. 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 $m_s = 0$, séparés de $D=2.87$ GHz en l'absence de champ magnétique [cf. Fig. 1(b)]. L'analyse des règles de sélection liées au spin lors de transitions radiatives indique (i) qu'un centre coloré NV unique est polarisé efficacement dans l'état $m_s = 0$ par pompage optique, et (ii) que l'intensité de photoluminescence est considérablement plus élevée lorsque l'état $m_s = 0$ est peuplé [cf. Fig. 1(b)]. Ces deux propriétés permettent de mettre en œuvre une technique de détection optique de la résonance magnétique. En effet, lorsqu'un centre NV initialement polarisé dans l'état $m_s = 0$ par pompage optique, est porté dans l'état $m_s = \pm 1$ par un champ magnétique oscillant à la fréquence micro-onde de résonance à 2.87 GHz, une chute du signal de photoluminescence est observée [Fig. 1(c)]. Cette mesure, qui permet d'évaluer précisément la position de la résonance magnétique, a été démontrée pour la première fois en 1997 à l'échelle d'un centre NV unique, au moyen d'un simple dispositif de microscopie optique confocale fonctionnant à température ambiante [1]. Elle est désormais couramment utilisée dans le cadre d'expériences liées à l'information quantique, qui exploitent l'état de spin électronique d'un centre NV du diamant comme bit quantique à l'état solide.

La mesure optique du spectre de résonance magnétique peut également être mise à profit pour réaliser un magnétomètre à haute sensibilité. En effet, lorsqu'un champ magnétique est appliqué au voisinage du centre NV, la dégénérescence des états $m_s = \pm 1$ est levée par effet Zeeman, conduisant à un dédoublement de la raie de résonance [Fig. 1(c)]. L'écart en fréquence est alors simplement donné par $\Delta = 2\gamma_e B_{NV}$, où B_{NV} correspond à la projection du champ magnétique suivant l'axe de quantification du centre NV et $\gamma_e = 28$ GHz/T désigne le rapport gyromagnétique de l'électron. Le centre NV peut ainsi être utilisé comme une sonde de champ magnétique de dimension atomique, dont la sensibilité est assurée par le très long temps de cohérence de son état de spin électronique [2,3].

IMAGERIE MAGNÉTIQUE AUX ÉCHELLES NANOMÉTRIQUES

Le principe de fonctionnement d'un magnétomètre NV à balayage est décrit schématiquement par la figure 2. Une pointe en diamant contenant un centre coloré NV unique à son extrémité est intégrée dans un microscope à force atomique (AFM), permettant ainsi de déplacer de façon contrôlée la sonde NV à proximité d'une structure magnétique à caractériser. Un microscope optique confocal est couplé à l'AFM afin d'exciter optiquement le centre NV positionné au bout de la pointe et de mesurer son spectre de résonance magnétique au moyen d'une excitation micro-onde résonante. ●●●

CHINA INTERNATIONAL OPTOELECTRONIC EXPO

23rd

CIOE 2021

WORLD'S LEADING OPTOELECTRONIC EVENT

SEPTEMBER 1-3, 2021
Shenzhen World Exhibition & Convention Center

EXHIBITION AREA: 160,000 M²
EXHIBITORS: 3,000+
VISITORS: 95,000+

WWW.CIOE.CN/EN

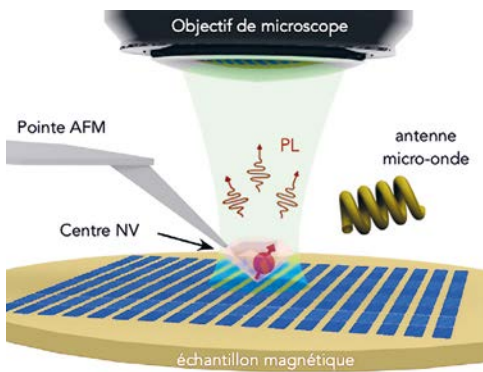


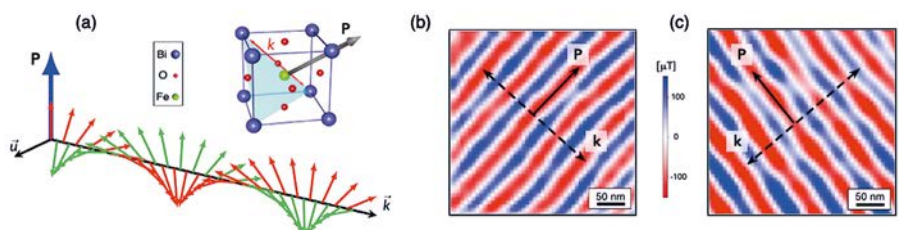
Figure 2 : Principe de la magnétométrie NV à balayage.

La cartographie du champ magnétique est alors obtenue en mesurant le déplacement Zeeman de la résonance magnétique en chaque point de l'échantillon [4]. Le volume de détection, et donc la limite de résolution intrinsèque, est ici fondamentalement fixé par l'extension spatiale de la fonction d'onde de spin électronique du centre NV, laquelle est de l'ordre de quelques angströms. En pratique, 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. Le magnétomètre ainsi obtenu permet de réaliser des cartographies quantitatives et vectorielles du champ magnétique, avec une sensibilité pouvant atteindre $100 \text{ nT}/\text{Hz}^{-1/2}$. De plus, la mesure est non perturbative et elle peut être réalisée à température ambiante sans aucune restriction sur le choix des matériaux étudiés. La combinaison de toutes ces fonctionnalités n'est actuellement offerte par aucun autre dispositif de microscopie magnétique. Après les premières expériences de preuve de principe réalisées il y a une dizaine d'années [5,6], la magnétométrie NV à balayage a rapidement trouvé de nombreuses applications en physique de la matière condensée, incluant l'étude de textures de spin chirales dans des couches ferromagnétiques ultraminces, l'imagerie de courant dans des composants à base de graphène, ou encore l'analyse de l'ordre magnétique dans des aimants bidimensionnels jusqu'à la limite de la monocouche.

UN NOUVEL OUTIL POUR L'ÉTUDE DES MATÉRIAUX ANTIFERROMAGNÉTIQUES

La magnétométrie NV permet également d'étudier la physique des matériaux antiferromagnétiques, qui suscitent actuellement un vif intérêt pour le développement de dispositifs spintroniques ultra-rapides à faible consommation énergétique et hautes densités de stockage [7]. Dans de tels matériaux, l'alignement antiparallèle entre moments magnétiques voisins résulte en une aimantation quasiment nulle, conduisant à des signaux magnétiques extrêmement faibles, qui ne peuvent pas être imagés aux échelles nanométriques par les techniques de microscopie magnétique conventionnelles. Il s'agit d'un obstacle majeur à la compréhension fondamentale des propriétés de ces matériaux et au développement de la spintronique antiferromagnétique. Il a été démontré récemment que la magnétométrie NV offre une solution à ce problème [8]. À titre d'exemple, la figure 3 montre une image de la distribution de champ magnétique produite par la rotation cycloïdale de l'ordre antiferromagnétique dans la ferrite de bismuth, BiFeO_3 . Ce matériau multiferroïque est très étudié en raison de la coexistence en son sein d'un ordre antiferromagnétique et d'un ordre ferroélectrique à température ambiante. Le couplage magnéto-électrique entre ces deux ordres en fait un matériau de choix pour des applications utilisant un champ électrique pour contrôler le magnétisme.

Figure 3 : (a) Structure schématique de l'ordre antiferromagnétique cycloïdal dans BiFeO_3 . La direction de propagation de la cycloïde (\mathbf{k}) est perpendiculaire à la polarisation ferroélectrique (\mathbf{P}). (b,c) Cartographie du champ magnétique produit par la cycloïde pour deux orientations différentes du vecteur polarisation.



La magnétométrie NV permet de mettre en évidence ce couplage de façon directe à travers l'observation d'une variation de la direction de propagation de la cycloïde antiferromagnétique lorsque la polarisation ferroélectrique est modifiée [Fig. 3(b-c)]. De telles mesures, qui ne peuvent être effectuées avec aucune autre technique de microscopie magnétique à ce jour, ont établi la magnétométrie NV à balayage comme un outil unique pour sonder l'ordre antiferromagnétique aux échelles nanométriques.

UN TRANSFERT RAPIDE VERS L'INDUSTRIE

De telles performances ont motivé un transfert rapide des magnétomètres NV à balayage vers l'industrie. L'explosion des activités de recherche et développement en spintronique a intensifié le besoin de méthodes fiables et précises pour explorer les propriétés de matériaux magnétiques aux échelles nanométriques. Afin d'atteindre un public varié constitué de scientifiques et d'ingénieurs de recherche, une solution instrumentale commerciale doit répondre à plusieurs exigences, incluant stabilité, reproductibilité et simplicité d'utilisation. Ceci est d'autant plus important lorsque le produit final combine un grand nombre de technologies de pointe, voire émergentes (capteurs quantiques, microscopie à force atomique ultra-stable, lecture optique confocale d'un centre coloré unique). Une première étape essentielle a été franchie avec le développement d'un procédé reproductible de micro-fabrication permettant la réalisation de pointes AFM à partir de diamant de très haute pureté, offrant une amélioration considérable des propriétés quantiques du centre NV, ainsi que de sa localisation à l'extrémité de la pointe [5]. Ce procédé, reposant sur des techniques de lithographie et de gravure sèche empruntées à l'industrie du semi-

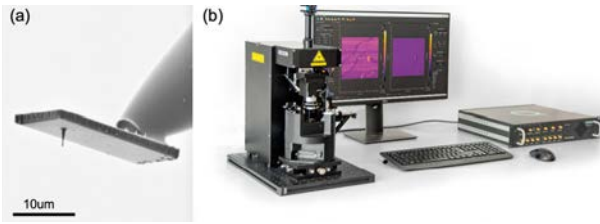


Figure 4 : (a) Photographie par microscopie électronique à balayage d'une pointe en diamant contenant un centre NV unique à son extrémité, le Quantilever™. (b) Qnami ProteusQ, le premier magnétomètre NV à balayage commercial réalisé en partenariat entre les sociétés Qnami (Suisse) et HORIBA Scientific (France)

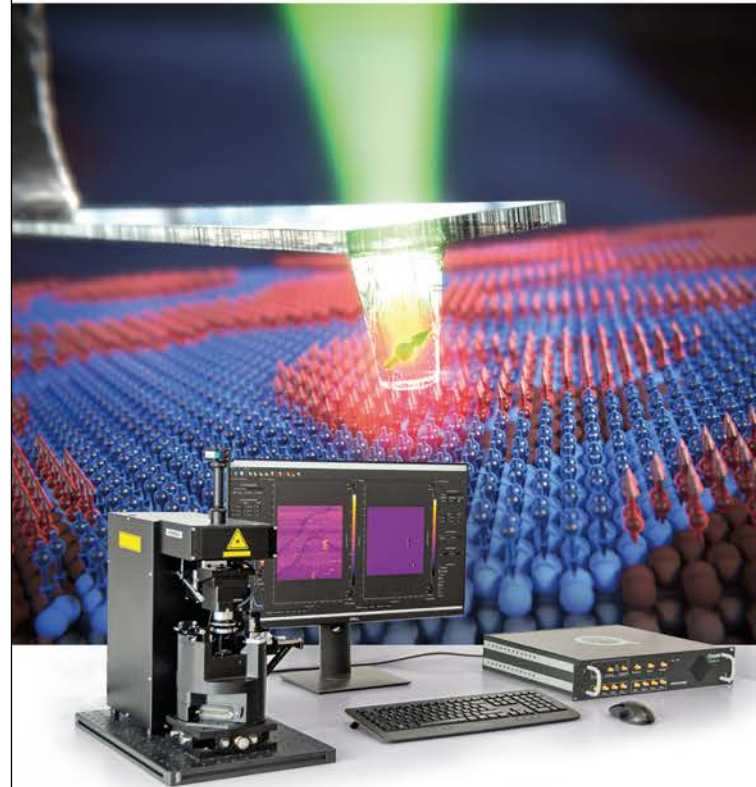
conducteur, a permis une augmentation et une mise à l'échelle des performances du composant central de la technologie [cf. Fig 4.(a)]. Le développement consécutif d'une plateforme instrumentale permettant l'intégration de ce nouveau capteur quantique est également remarquable. D'une part, le choix des composants, et la réalisation d'une plateforme dédiée permet d'offrir commercialement des performances supérieures aux meilleurs prototypes expérimentaux réalisés jusque-là (taille d'image, vitesse d'acquisition, sensibilité). D'autre part, l'intégration dans une interface utilisateur simplifiée de protocoles de mesures nouveaux utilisant les propriétés quantiques du centre NV permet de viser un public large, au-delà de la communauté d'experts en mécanique quantique, jusque dans l'industrie. La figure 4(b) présente ce premier magnétomètre NV à balayage commercial, réalisé en partenariat par les entreprises Qnami et HORIBA.

CONCLUSION

La magnéto-métrie NV à balayage apparaît aujourd'hui comme un nouvel outil prometteur pour l'exploration de matériaux émergents, la compréhension de phénomènes magnétiques aux échelles nanométriques et le développement de nouveaux dispositifs spintroniques. Outre son extrême sensibilité aux champs magnétiques, le capteur NV peut également être utilisé pour sonder des champs électriques *via* l'effet Stark, ou bien des variations de température et de pression. Ces propriétés en font un capteur multifonctionnel, permettant d'envisager de nombreuses applications dans des domaines de recherche variés allant de la microélectronique, à la physique des hautes pressions et à la biophysique. ●

RÉFÉRENCES

- [1] A. Gruber *et al.*, *Science* **276**, 2012-2014 (1997)
- [2] G. Balasubramanian *et al.*, *Nature* **455**, 648-651 (2008)
- [3] J. R. Maze *et al.*, *Nature* **455**, 644-647 (2008).
- [4] L. Rondin *et al.*, *Rep. Prog. Phys.* **77**, 056503 (2014).
- [5] P. Maletinsky *et al.*, *Nature Nanotechnology* **7**, 320-324 (2012).
- [6] L. Rondin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 153118 (2012).
- [7] V. Baltz *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **90**, 015005 (2017).
- [8] I. Gross *et al.*, *Nature* **549**, 252-256 (2017).



ProteusQ™

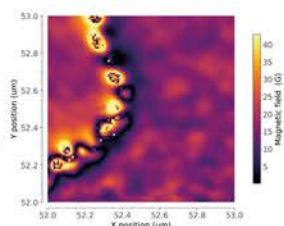
Le premier microscope quantique pour l'analyse de matériaux magnétiques

Caractéristiques :

- Magnétomètre à balayage de centre NV
- Analyse non perturbative
- Sensibilité atomique
- Résolution nanométrique
- Intuitif et ergonomique
- Compatible avec de multiples modes AFM

Applications :

- Spintronique antiferromagnétique
- Ferroaimants ultra-fins
- Matériaux multiferroïques
- Matériaux 2D
- Skyrmions, Magnons



Cartographie du champ magnétique sur un antiferroaimant synthétique



horiba.com/en_en/nv-magnetometry



Qnami AG, Basel, Switzerland