



Università degli Studi di Torino
Scuola di Scienze della Natura

Corso di Laurea Magistrale in Fisica delle tecnologie
avanzate

Tesi di Laurea Magistrale

SVILUPPO DI UN APPARATO PER LA MISURAZIONE DELLA RISONANZA MAGNETICA RIVELATA OTTICAMENTE DA CENTRI DI COLORE IN DIAMANTE

Candidato:
Matteo Crema

Relatore:
Prof. Paolo Olivero

Co-relatore:
Dott. Jacopo Forneris

Anno Accademico 2015-2016

*Alla mia famiglia,
e alla mia cara Floriana...*

INDICE

CAPITOLO 1.....	8
1 Introduzione teorica.....	8
1.1 Il diamante.....	8
1.1.1 Struttura cristallina.....	9
1.1.2 Proprietà elettriche	10
1.1.3 Proprietà ottiche	10
1.1.3.1 Emettitori di singolo fotone	11
1.1.4 Produzione	12
1.1.5 Classificazione.....	13
1.1.5.1 Nanodiamanti.....	14
1.2 Il complesso azoto-vacanza	15
1.2.1 Caratteristiche e applicazioni	15
1.2.2 Micro-magnetometria	15
1.2.3 Proprietà fisiche	17
1.2.4 Produzione centri NV	17
1.2.5 Stati di carica	18
1.2.6 Struttura elettronica del centro NV	20
1.2.7 Hamiltoniana del centro NV	22
1.3 Risonanza magnetica rivelata otticamente (ODMR).....	24
1.3.1 Sensibilità	26
1.4 Microscopia confocale.....	27
1.4.1 Risoluzione spaziale.....	28
1.4.2 Sezionamento ottico	30
1.5 Funzione di autocorrelazione del secondo ordine	31
1.5.1 Interferometro di Hanbury Brown–Twiss	34
CAPITOLO 2.....	36
2.1 Microscopio confocale	36
2.1.1 Accoppiamento e allineamento del microscopio.....	38
2.2 Acquisizione mappe	39
2.3 Spettrometro in fotoluminescenza	40
2.4 Interferometro di Hanbury Brown and Twiss	41
2.4.1 Funzione di autocorrelazione e interferometro di HBT	43
2.5 Apparato per la risonanza magnetica rivelata otticamente.....	45

2.6 Produzione dei campioni di nanodiamanti	47
2.6.1 Irraggiamento.....	47
2.6.2 Annealing.....	47
CAPITOLO 3.....	49
3.1 Campioni.....	49
3.1.1 Campione di nanodiamanti	49
3.1.1.1 Processo chimico prima dell'irraggiamento	49
3.1.1.2 Irraggiamento	50
3.1.1.3 Trattamento termico	51
3.1.1.4 Trattamento chimico dopo <i>annealing</i> e deposizione	52
3.1.2 Campione di diamante monocristallino	52
3.2 Basette di supporto	53
3.4 Risonanza magnetica rivelata otticamente (ODMR).....	55
3.4.1 Campione di diamante monocristallino	55
3.4.1.1 Acquisizione mappe in fotoluminescenza	55
3.4.1.3 Misure di ODMR con campo magnetico esterno	62
3.4.1.4 Misure ODMR in funzione della frequenza del laser.....	67
3.4.2 Nanodiamanti.....	69
3.4.2.1 Acquisizione mappe in fotoluminescenza	69
3.4.2.2 Misure di autocorrelazione $g^{(2)}(\tau)$	70
3.4.2.3 Misure ODMR in assenza di campo magnetico esterno	72
Conclusioni	80
Ringraziamenti.....	82
BIBLIOGRAFIA	84

SOMMARIO

Nell'ambito della Fisica sperimentale vi è una costante ricerca di nuovi metodi e strumenti per eseguire misurazioni con le più alte sensibilità e accuratezza possibili. Per quanto riguarda la micro-magnetometria, la ricerca è rivolta alla definizione di una sonda in grado di misurare il momento magnetico con sensibilità tale da arrivare alla rivelazione di un singolo spin elettronico o nucleare. Poiché molti elementi hanno un proprio momento magnetico nucleare, una tecnica con risoluzione spaziale nanometrica consentirebbe di estrarre informazioni su quali atomi compongono una molecola e la loro disposizione tri-dimensionale.

Negli ultimi anni sono stati condotti molti esperimenti per migliorare il rilevamento di campi magnetici. Allo stato dell'arte, troviamo come principali strumenti le sonde di Hall, i sensori SQUID (*Superconducting Quantum Interference Devices*) e i sensori di forza. Una nuova tecnica per la misura di campi magnetici arriva dallo studio dei centri di colore azoto-vacanza in diamante. Il centro azoto-vacanza è un difetto all'interno della struttura cristallina del diamante che ha proprietà uniche dal punto di vista opto-elettronico. Si tratta di un emettitore di singolo fotone ad alta efficienza e con uno stabile segnale in fotoluminescenza, che si può formare anche in diamanti di dimensioni nanometriche. L'intensità delle sue transizioni ottiche è fortemente legata al suo stato di spin elettronico, anche a temperatura ambientale. Questo consente di ricavare, tramite una tecnica di risonanza magnetica rivelata otticamente, deboli campi magnetici che vanno a perturbare il sistema. Dal momento che il diamante è chimicamente inerte, questo materiale può essere ampiamente utilizzato in ambito biosensoristico, offrendo il vantaggio di rendere utilizzabile il difetto azoto-vacanza anche a temperatura ambiente, a sostanziale differenza dei sensori SQUID.

Questa Tesi è incentrata su un'attività svolta presso i laboratori di ottica quantistica dell'INRiM (Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica) .

In una prima fase si sono allestiti e allineati un microscopio confocale e un interferometro per la caratterizzazione di singoli centri azoto-vacanza in diamante. Successivamente, è stato implementato un sistema per la misurazione della risonanza magnetica rivelata otticamente, sia in assenza che in presenza di un campo magnetico esterno, da un campione di diamante monocristallino caratterizzato da un'alta concentrazione di centri NV. Altre misure dello stesso tipo sono state

acquisite in assenza di campo magnetico esterno da campioni di nanodiamanti depositati su vetrino, come parte conclusiva del lavoro.

La Tesi è strutturata come segue:

CAPITOLO 1 – Introduzione teorica: si presenta la teoria alla base del diamante, della strumentazione implementata e del centro azoto-vacanza come sensore di campi magnetici.

CAPITOLO 2 – Apparato sperimentale: si descrivono gli strumenti allestiti e utilizzati per le misure di risonanza magnetica rivelata otticamente, e per la preparazione dei campioni di nanodiamanti.

CAPITOLO 3 – Misure e risultati: si descrivono le procedure utilizzate per l'acquisizione delle misure, e si riportano i risultati ottenuti per i diversi campioni analizzati.

Conclusioni si riassumono i risultati ottenuti e si evidenziano le prospettive future per la continuazione del lavoro sperimentale.

CAPITOLO 1

1 Introduzione teorica

1.1 Il diamante

Il diamante è una delle forme allotropiche in cui può presentarsi il carbonio (vedi figura 1.2). Il carbonio è un elemento del IV gruppo con configurazione elettronica $[\text{He}]2s^2 2p^2$ e i suoi orbitali possono ibridizzarsi in diversi modi (sp , sp^2 , sp^3), consentendo di legarsi ad altri elementi o combinandosi in numerose forme allotropiche.

Osservando il diagramma di fase del carbonio riportato in figura 1.1 si rileva come in condizioni ambientali normali (temperatura 300 K - pressione 100 kPa) la forma più stabile sia rappresentata dalla grafite.

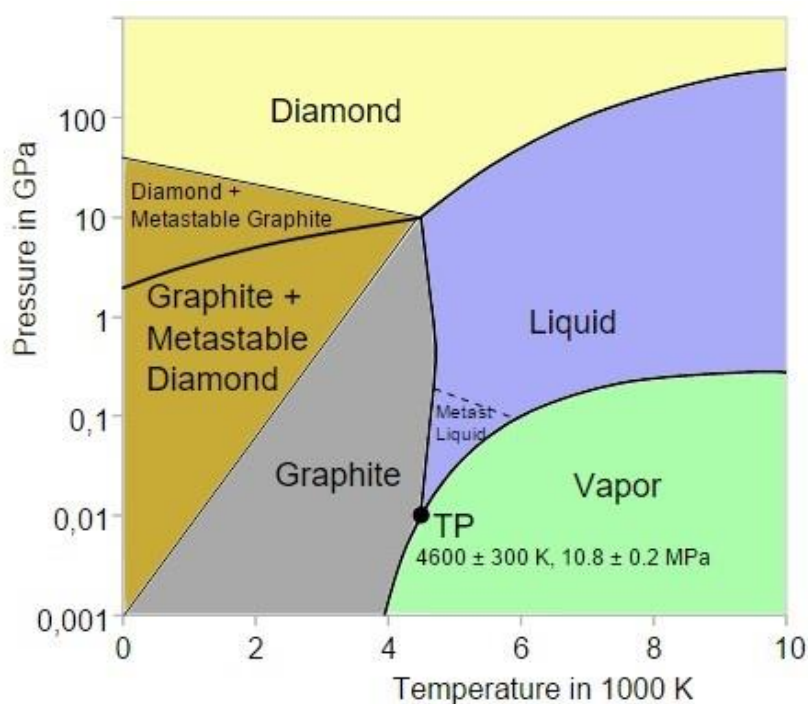


Figura 1.1 Diagramma di fase del carbonio

Quest'ultima ha gli orbitali ibridizzati sp^2 , e si tratta della configurazione che massimizza l'energia di legame a differenza delle altre forme allotropiche. Il diamante è quindi una forma metastabile del carbonio, ma l'energia necessaria per la transizione a grafite è così alta che non avviene tramite un processo spontaneo. Risulta quindi essere stabile da un punto di vista cinematico ma non termodinamico. Il diamante esiste in forma stabile ad alte pressioni (dell'ordine del Gpa) fino a temperature di 4000 K (punto di fusione). A temperature superiori al punto di fusione il suo stato dipende dalla pressione, dove può trovarsi in fase liquida, o a pressioni ancora più basse in fase gassosa.

1.1.1 Struttura cristallina

Dal punto di vista cristallografico il diamante è basato su un reticolo cubico a facce centrate, con un parametro di cella a_0 pari a 3,57 Å, nel quale gli atomi di carbonio occupano le posizioni (0,0,0) e (1/4,1/4,1/4). Tale struttura ha una densità di massa pari a 3.54 g cm⁻³, più alta della grafite (2.26 g cm⁻³), ed una densità atomica di 1.77×10^{23} cm⁻³. Gli atomi all'interno del reticolo sono ibridizzati sp^3 e sono disposti in strutture tetraedriche.

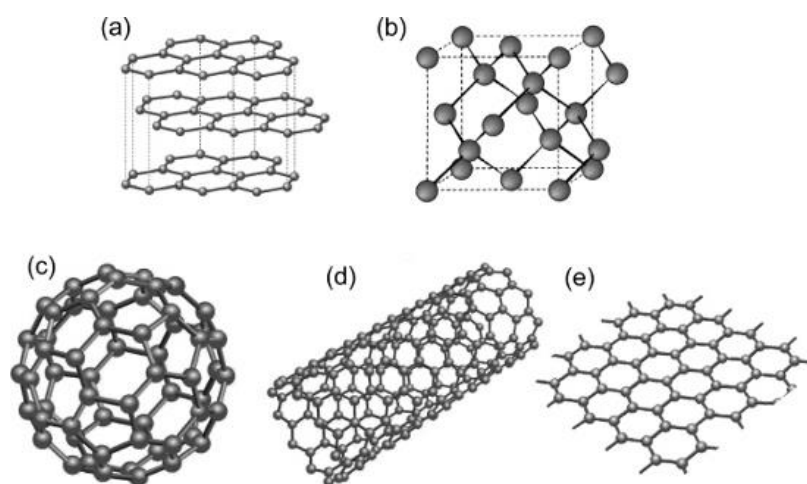


Figura 1.2 Forma allotropiche del carbonio. (a) Grafite, (b) Diamante, (c) Fullerene, (d) Nanotubi, (e) Grafene.

1.1.2 Proprietà elettriche

Gli atomi di carbonio del diamante, ibridizzati con legame sp^3 , dispongono di quattro orbitali e di quattro elettroni da usare nei legami con i primi vicini. Questi orbitali vanno a generare otto sotto-bande: quattro di queste corrispondono agli stati leganti della banda di valenza, mentre le restanti quattro corrispondono agli stati antileganti della banda di conduzione. La *gap* energetica tra queste due bande è di 5.5 eV e la transizione è indiretta. Questo grande intervallo di energia tra le due bande (banda proibita) rende il diamante un ottimo isolante elettrico.

1.1.3 Proprietà ottiche

Il grande valore di banda proibita rende il diamante otticamente trasparente in un largo intervallo di frequenza che va dal lontano infrarosso al vicino ultravioletto. Il suo indice di rifrazione è tra i più alti tra i materiali trasparenti nel visibile: mediamente vale $\langle n \rangle = 2.42$. Questo fa sì che abbia un'alta riflettanza (fino al 17%). Un valore così alto rappresenta un limite quando si vuole raccogliere la radiazione emessa da strutture situate all'interno del diamante, come nel caso di un centro azoto-vacanza.

All'interno del reticolo si possono formare numerosi difetti, che si dividono in difetti sostituzionali (quando un atomo di carbonio viene rimpiazzato da un altro elemento), vacanze (quando manca un atomo nel reticolo cristallino), ed interstiziali (quando degli atomi addizionali sono localizzati in posizioni non corrispondenti a nodi reticolari). Questi difetti sono naturalmente presenti nel diamante o possono essere ingegnerizzati durante la crescita di diamanti artificiali o mediante impiantazione ionica.

Queste imperfezioni introducono dei livelli elettronici permessi all'interno della banda proibita del diamante. Questi ultimi consistono in un livello fondamentale ed in uno o più stati eccitati con possibili transizioni radiative nella regione visibile dello spettro. In questo caso si parla di “centri di colore”.

Lo spettro di emissione di un centro di colore può essere misurato in fotoluminescenza: con questa tecnica, si eccita il centro con una sorgente laser e si misura la distribuzione spettrale dell'emissione luminosa. La sorgente di eccitazione deve avere una lunghezza d'onda inferiore rispetto a quella della transizione elettronica del difetto.

Nel caso in cui la transizione elettronica di rilassamento avvenga senza interazione con il reticolo, la banda spettrale di emissione è molto stretta ed è chiamata *zero-phonon line* (ZPL). Se durante la diseccitazione si verificano interazioni con i modi

vibrazionali del difetto, l'emissione avviene in bande spettrali caratteristiche, solitamente chiamate "repliche fononiche".

1.1.3.1 Emettitori di singolo fotone

Nell'ambito dell'ottica quantistica, sono largamente richieste delle sorgenti di singolo fotone, oppure dispositivi che si comportino in modo approssimabile a queste ultime. Per essere definita tale, una sorgente di singolo fotone deve emettere un fotone alla volta, con alta efficienza e su diretta richiesta dell'utilizzatore ("on demand"). Le caratteristiche che deve avere una sorgente di singolo ideale sono: la probabilità prossima allo zero di emettere più di due fotoni alla volta, un elevato rateo di emissione ed essere monocromatica.

In questo senso, qualunque atomo intrappolato, molecola e difetto in un solido, possono essere usati come una sorgente di singolo fotone se hanno una transizione radiativa alla lunghezza d'onda desiderata. Il principale problema nell'ingegnerizzazione di una sorgente di singolo fotone a stato solido consiste nel riuscire a intrappolare un determinato atomo (o molecola) in una certa regione isolata dello spazio e nell'avere un'emissione stabile. Ovvero, non devono manifestarsi effetti di *photobleaching* o *blinking* [1].

È possibile realizzare delle pseudo-sorgenti di singolo fotone anche usando dei laser impulsati. Facendo operare un laser impulsato con un'opportuna attenuazione ottica, la probabilità che in un impulso venga emesso più di un fotone può essere resa arbitrariamente piccola. La principale limitazione di questi strumenti è che sono di tipo probabilistico quindi non è possibile sapere con esattezza in quale impulso verrà emesso un singolo fotone (anziché zero o più di uno).

Un'altra tecnica per generare un singolo fotone si basa sull'effetto della *Parametric Down Conversion*. Un cristallo non lineare (come per esempio la calcite) separa i fotoni incidenti di un fascio che colpisce il cristallo in coppie di fotoni a più bassa energia, conservando nel processo l'energia totale e il momento. L'efficienza di questo processo è molto bassa e si stima che viene generata una coppia ogni 10^{12} fotoni incidenti [2]. I due fotoni della coppia emessa sono fortemente correlati (in direzione e/o in lunghezza d'onda) e vengono generati in modo simultaneo (entro pochi fs). Quindi, possono essere separati ed è possibile utilizzare il primo come *trigger* per il secondo fotone (il segnale).

Tra le attuali soluzioni tecnologiche alternative a quelle convenzionali succitate, l'utilizzo di difetti otticamente attivi nei solidi sta diventando prominente. Tra tutti i materiali, il diamante si sta imponendo come un sistema prominente per ospitare dei difetti che si comportino come sorgenti di singolo fotone. Questo deriva dalla sua

ampia banda spettrale di trasparenza, che copre tutto lo spettro nel visibile, e dal fatto che la sua ampia *gap* elettronica può ospitare un grande numero di transizioni elettroniche (ad oggi sono più di 500 i difetti scoperti in diamante[3]). Inoltre, la sua bassa densità fononica a temperatura ambiente riduce la probabilità di avere transizioni non radiative.

Dato un difetto, si definisce la sua efficienza quantica come la probabilità che esso ha di diseccitarsi in modo radiativo. Per essere una buona sorgente di singolo fotone, tale efficienza deve essere almeno dell'ordine del 10%. Un problema che si rileva in diversi difetti, anche nel diamante, è che possono diseccitarsi transendo attraverso livelli metastabili con lunghi tempi di vita media. Questo rende il centro otticamente inattivo per lunghi periodi.

Il complesso azoto-vacanza presenta ottime caratteristiche in questo senso. Ha un'efficienza quantica prossima all'unità, un rateo di emissione molto stabile, mentre l'apparente svantaggio di essere caratterizzato da un canale di decadimento non radiativo attraverso uno stato metastabile consente in realtà di implementare avanzati schemi di controllo di spin, come si vedrà più avanti.

1.1.4 Produzione

Gli elevati costi dei diamanti naturali e la loro scarsa riproducibilità per usi tecnologici o industriali hanno reso necessario lo sviluppo di tecniche di sintesi per la produzione sistematica di campioni artificiali con le caratteristiche desiderate. Le principali tecniche di sintesi del diamante artificiale sono le seguenti:

High Pressure High Temperature (HPHT): con questa tecnica un campione di carbonio (tipicamente grafite) viene portato a valori di temperatura e pressione alle quali la forma allotropica del diamante è energeticamente favorita. Si tratta di un metodo efficace e diretto ma non permette un accurato controllo sulla concentrazione delle impurità, particolarmente perché nel processo di crescita sono necessari elementi catalizzatori (Fe, Ni, etc.). I campioni prodotti in questo modo hanno scarse proprietà ottiche e vengono usati principalmente in ambito meccanico, o come substrati per la crescita CVD.

Chemical Vapour Deposition (CVD): in questo processo il diamante è cresciuto tramite epitassia. La deposizione di sottili strati di materiale (poli)cristallino avviene su un substrato massivo, solitamente anch'esso cristallino, che ne indirizza la crescita e ne determina le proprietà strutturali. L'epitassia può definirsi omoepitassia quando il materiale epitassiale è lo stesso del substrato massivo, oppure eteroepitassia, quando il materiale epitassiale è chimicamente differente dal substrato. Nella camera

di crescita si crea un plasma attorno al substrato, attivando tramite microonde (o altre sorgenti di energia) delle molecole di idrocarburi (solitamente metano) che hanno la funzione di introdurre atomi di carbonio e idrogeno in camera. In questo modo si crea un plasma di carbonio e idrogeno altamente reattivo chimicamente. Mentre il carbonio si deposita progressivamente sul substrato creando sia legami sp^3 che sp^2 , l'idrogeno del plasma ha la funzione di rompere i più deboli legami della grafite. Quest'ultima viene pertanto erosa preferenzialmente rispetto al diamante, che si deposita progressivamente. Altri gas (come azoto e boro) possono essere introdotti in camera per creare determinati difetti luminescenti durante il processo di crescita. Rispetto alla HPHT, la tecnica CVD richiede più tempo, ma consente un maggiore controllo sulla qualità del diamante cresciuto e sulla concentrazione delle sue impurità.

1.1.5 Classificazione

La classificazione del diamante è basata sul suo grado di purezza. I principali difetti vengono dalla presenza nel reticolo di atomi di azoto e di boro, e tale classificazione si basa proprio sulla loro concentrazione all'interno del materiale. Un altro tipo di classificazione, attualmente più diffusa, si basa sulle specifiche applicazioni per cui un campione è adatto. In questo senso le diverse tipologie di materiale vengono chiamate *mechanical*, *optical*, *electronic* o *quantum grade*.

Tipo Ia: annovera i diamanti più comuni in natura, che hanno un'alta concentrazione di atomi di azoto compresa tra 100 ppm e 1000 ppm. Questa alta concentrazione fa sì che l'azoto si trovi aggregato all'interno del reticolo. I diamanti di tipo Ia hanno scarse proprietà ottiche e la durezza è l'unica caratteristica che viene sfruttata in ambito tecnologico (*mechanical grade*).

Tipo Ib: annovera diamanti molto rari in natura, che sono caratterizzati da una concentrazione di azoto fino a 500 ppm, incorporato nel cristallo in forma sostituzionale. L'azoto introduce una banda di assorbimento che aumenta a frequenze caratteristiche del verde e del blu, inducendo una colorazione gialla ai diamanti. Questo tipo di campioni viene tipicamente sintetizzato usando la tecnica HPHT.

Tipo IIa: annovera diamanti molto rari in natura, che sono caratterizzati da una concentrazione di azoto inferiore a 10 ppm. L'alto livello di purezza li rende trasparenti o anche classificati come *optical grade* in quanto trovano principalmente applicazione nel campo dell'ottica. Tipicamente questi diamanti vengono cresciuti in laboratorio tramite la tecnica CVD.

Tipo IIb: annovera i diamanti più rari in natura, che sono caratterizzati da una concentrazione di azoto inferiore rispetto al tipo IIa. La presenza del boro di circa 1ppm diventa significativa rispetto a quella di azoto, e garantisce un comportamento simile a quello di un semiconduttore di tipo p. Lo spettro di assorbimento del boro fa sì che questi diamanti siano colorati di un blu chiaro o grigio.

1.1.5.1 Nanodiamanti

Con nanodiamanti si indicano generalmente dei campioni che hanno delle dimensioni inferiori ai 500 nm. A queste dimensioni si presentano degli effetti fisici diversi rispetto a campioni di diamante monocristallino. I più rilevanti sono i seguenti:

- modifica della vita media dei centri di colore (a causa di un fenomeno detto *Purcell effect* [4]);
- traendo vantaggio della biocompatibilità del diamante, questi nanocristalli possono essere facilmente internalizzati nel corpo di cellule viventi. Sono funzionali per portare all'interno delle stesse determinate sostanze chimiche (grazie alle proprietà chimiche della loro superficie), o essere usati come marcatori luminosi.

Esistono diverse tecniche per la sintesi dei nanodiamanti. Una di queste prevede una crescita CVD con un tempo di crescita breve, che comunque permette di controllarne le dimensioni. Un'altra tecnica per la sintesi dei nanocristalli di diamante consiste nel detonare alcuni esplosivi contenenti carbone all'interno di una camera metallica. Questi nanocristalli sono chiamati "nanodiamanti da detonazione". Durante l'esplosione, la pressione e la temperatura nella camera di sintesi raggiungono valori sufficientemente elevati da convertire il carbonio in diamante. Immersa in acqua, la camera dopo l'esplosione si raffredda rapidamente, impedendo la conversione del diamante appena formato in grafite più stabile [5].

Un terzo metodo si basa sulla frammentazione di campioni monocristallini di diamante sintetizzati con tecnica HPHT o CVD.

1.2 Il complesso azoto-vacanza

1.2.1 Caratteristiche e applicazioni

Per le sue proprietà, il centro azoto-vacanza (che a seguire sarà spesso riferito come “NV”) ha una grande varietà di applicazioni in ambito quanto-ottico e sensoristico. Come vedremo nei paragrafi seguenti, in cui verrà trattata la sua struttura elettronica, il centro NV oltre ad essere una sorgente di singolo fotone si presta ad essere usato anche come bit quantistico [6]. Per questi motivi viene usato anche nell’ambito della metrologia quantistica [7] e della crittografia quantistica [8]. Può essere usato come sonda per campi magnetici [9] ed elettrici [10]. In ambito biologico [11], su scale nanometriche può essere utilizzato come sensore locale per la registrazione delle attività cellulari e neuronali.

1.2.2 Micro-magnetometria

Tra queste diversi applicazioni, quella di interesse per questa Tesi è la micro-magnetometria. Allo stato dell’arte il centro NV si prospetta come un ottimo candidato per misure di campi magnetici dell’ordine della decina di $\text{nT}/(\text{Hz})^{1/2}$ [12] a temperatura ambiente, e con una risoluzione spaziale in grado di risolvere strutture nanometriche [13].

Questi risultati e queste prospettive sono possibili grazie al grande tempo di coerenza (a temperatura ambiente) dello spin del centro NV ed alla possibilità di essere localizzato molto vicino al campione sotto analisi. Le attuali tecnologie non sono in grado di misurare un singolo spin nucleare, a meno che la distanza campione-sonda non sia sufficientemente piccola. Un altro limite degli altri strumenti come i sensori SQUID, già accennati, è la necessità di lavorare a temperature criogeniche, che rende impossibili le misure in ambito biologico.

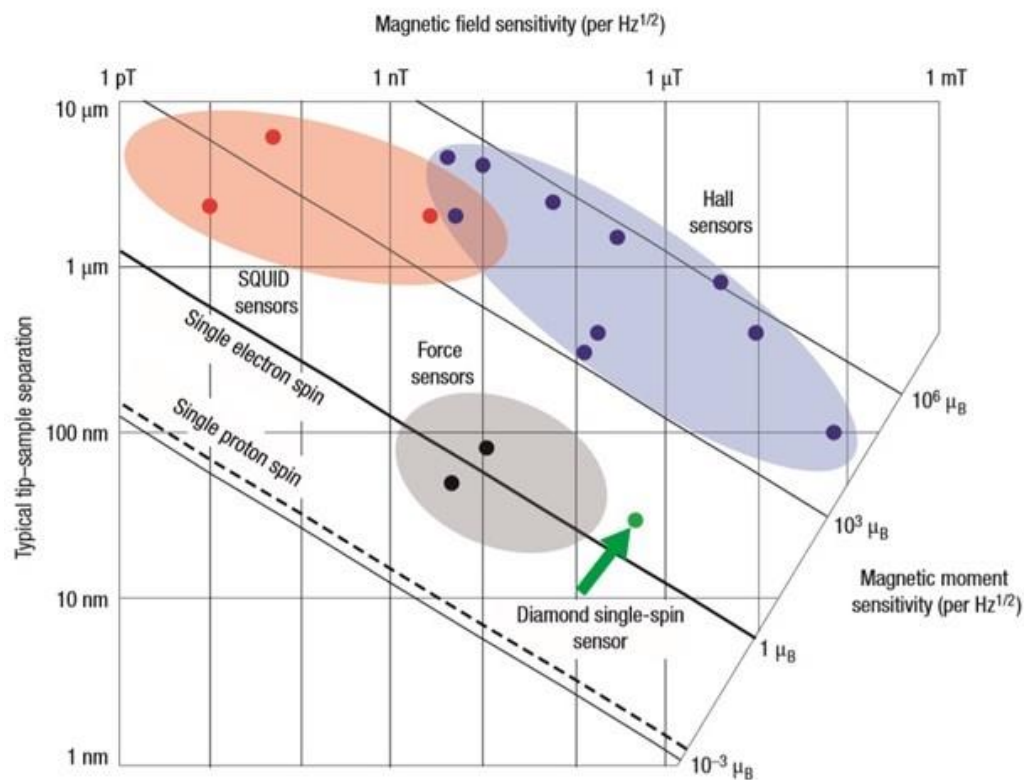


Figura 1.3 Stato dell'arte delle attuali tecnologie per la micro magnetometria. Sull'asse verticale si trova la distanza media del campione dallo strumento. Sull'asse orizzontale la sensibilità [31].

1.2.3 Proprietà fisiche

Insieme alla singola vacanza sostituzionale, il centro NV è probabilmente il più conosciuto e comune difetto nel diamante. È formato da un atomo di azoto sostituzionale contiguo ad una vacanza. Il sistema ha una simmetria piramidale (C_{3v}), ed ha come asse di simmetria la direzione che congiunge l'atomo di azoto con la vacanza. Visto che la struttura del diamante è tetraedrica, ci sono in totale quattro possibili orientazioni del difetto rispetto al cristallo circostante, che sono tra di loro equiprobabili.

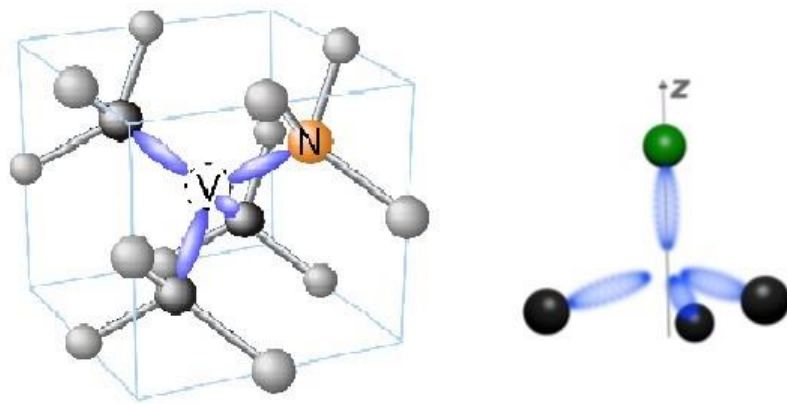


Figura 1.4 Schema del complesso azoto-vacanza. A sinistra un esempio nel reticolo, a destra si evidenzia la simmetria piramidale rispetto all'asse z di simmetria.

1.2.4 Produzione centri NV

Il centro NV è un difetto naturalmente presente nel diamante. L'azoto è l'impurità che con maggiore probabilità si trova all'interno del reticolo, infatti spesso non è necessario impiantarli. Tipicamente invece le vacanze si trovano in densità inferiore nel reticolo cristallino.

Le vacanze possono essere create danneggiando il campione, usando elettroni ad alta energia oppure ioni accelerati aventi energia nell'ordine di grandezza dei MeV[14]. Siccome l'azoto intrinseco è distribuito statisticamente nel cristallo, per definire la formazione dei centri più localizzati è possibile usare dei fasci di ioni azoto, che nello stesso tempo impiantano gli atomi N e danneggiano il reticolo formando le vacanze necessarie. Cambiando l'energia del fascio, è inoltre possibile controllare la profondità a cui si verranno a formare i centri. Per aumentare ulteriormente la

densità di vacanze, il campione può essere irraggiato con ioni ^{12}C , che non vanno ad aggiungere altre impurità alla struttura cristallina.

Per simulare l'interazione di ioni energetici con il diamante si usa tipicamente il codice Monte Carlo SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) sviluppato da Ziegler e Biersach [15]. Impostando la simulazione con un numero sufficientemente elevato di ioni, si può ricavare la densità media e la distribuzione spaziale delle vacanze (e eventualmente degli atomi di azoto) che vengono creati, consentendo di determinare i parametri ideali nel processo di impiantazione.

Dopo la creazione di vacanze (e l'eventuale impiantazione di atomi di azoto) all'interno del cristallo, è necessario un ulteriore processo per formare i centri NV. Il campione viene riscaldato a temperature di circa 800 K, in modo che le vacanze migrino nel cristallo e si posizionino vicino all'azoto. Questo processo avviene con una buona efficienza perché è energeticamente favorito [16].

Il processo di impiantazione che è stato implementato per i campioni di nanodiamanti, studiato nella fase sperimentale della mia Tesi, verrà presentato in dettaglio nel capitolo 3.

1.2.5 Stati di carica

Il complesso NV si presenta naturalmente con 5 elettroni. 3 elettroni sono associati ai legami con gli atomi di carbonio che circondano la vacanza (*"dangling bonds"*), mentre gli altri 2 elettroni corrispondono ai *dangling bonds* dall'azoto. Questa configurazione del complesso è globalmente neutra, e viene indicata come "centro NV⁰". Lo spin totale di questo sistema ha un valore $S = 1/2$ [17].

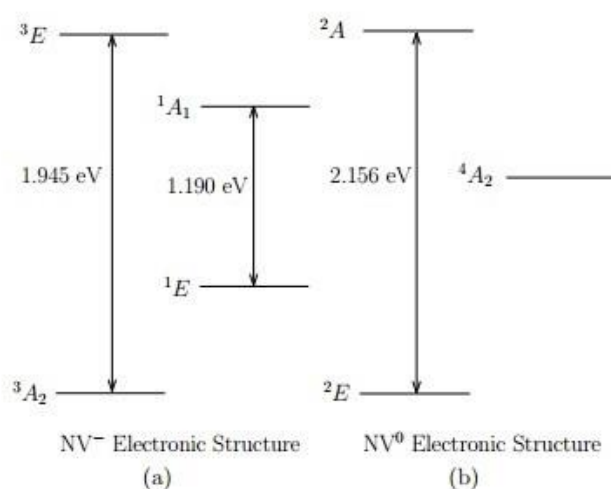


Figura 1.5 (a) struttura elettronica del centro NV⁻ (b) struttura elettronica centro NV⁰. I livelli 3A_2 e 3E sono stati di tripletto. 1A 1E sono stati di singoletto. 4A_2 sono stati di quartetto metastabili di NV⁰ e 2A , 2E sono gli stati di doppietto.

La sua Zero-Phonon-Line (ZPL) è situata a 575 nm, e le sue repliche fotoniche si estendono fino a 650 nm.

Una comune configurazione di carica alternativa a quella del centro NV^0 ha 6 elettroni, e viene indicata come NV^- . In questo caso, l'elettrone addizionale è intrappolato dal difetto dal reticolo circostante. La configurazione negativa del centro è caratterizzata da un tripletto spin $S = 1$. Il sistema elettronico del centro NV^- presenta, oltre agli stati fondamentale ed eccitato di tripletto, anche due stati metastabili di singoletto (vedi figura 1.4), che ricoprono un ruolo fondamentale nelle misure di magnetometria, come descritto nei paragrafi successivi. La ZPL si trova a 637 nm, e la banda fononica si estende fino a 800 nm.

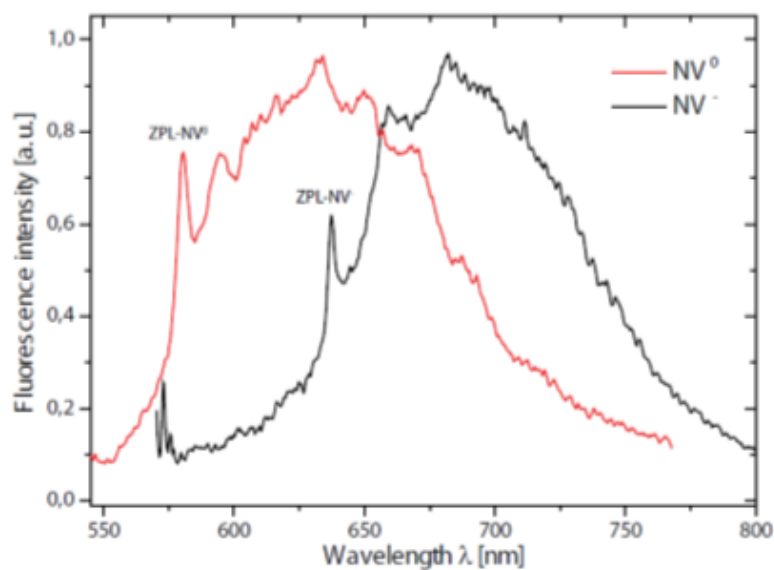


Figura 1.6 In rosso lo spettro di NV^0 , e in nero lo spettro di NV^- . Si osserva come la ZPL sia solo una piccola percentuale della radiazione totale che viene emessa.

La presenza di uno stato di carica rispetto all'altro dipende dalla posizione del livello di Fermi nel diamante (che a sua volta dipende primariamente dalla concentrazione di atomi di azoto), e dalle terminazioni della superficie che può trovarsi legata ad altri elementi come idrogeno e ossigeno [18]. Per esempio, nel caso di terminazioni idrogeno, i centri NV prossimi alla superficie interagiscono con il momento di dipolo elettrico dell'idrogeno. In questo caso lo stato NV^0 è più probabile perché il livello di Fermi è più basso del livello di energia dello stato NV^- . Alternativamente, centri NV prossimi ad una superficie ossidata vengono a trovarsi con maggior probabilità nello stato NV^- . Poiché l'interazione è inversamente proporzionale al quadrato della distanza, questo effetto è osservabile per i primi 20 nm di profondità dalla superficie. I nanodiamanti risentono quindi pesantemente delle terminazioni superficiali.

1.2.6 Struttura elettronica del centro NV⁻

Il centro NV nella sua configurazione negativa è di primario interesse per le sue proprietà nell'attività svolta nell'ambito di questa Tesi. Pertanto, per semplicità, da qui in avanti ogni volta che si accennerà al centro NV, sarà inteso che questo si trovi nello stato NV⁻.

Il centro NV possiede due elettroni disaccoppiati, che contribuiscono allo spin totale del sistema $S = 1$. Lo stato fondamentale (3A_2) e lo stato eccitato (3E) sono dei tripletti di spin, dove le lettere indicano il tipo di simmetria degli orbitali [19].

Nello stato fondamentale ci sono quindi tre possibili stati di spin. Lo stato con $m_s = 0$, e i due stati degeneri con $m_s = \pm 1$ (degeneri in assenza di un campo magnetico esterno). A causa dell'interazione spin-orbita, esiste una differenza di energia tra lo stato con $m_s = 0$ e gli stati degeneri con $m_s = \pm 1$. Questi ultimi sono situati ad un'energia superiore rispetto allo stato $m_s = 0$ di un valore in frequenza pari a $D_f = 2.87$ GHz. La stessa cosa avviene anche con gli stati eccitati con una differenza in frequenza pari a $D_e = 1.42$ GHz.

Eccitando il centro con una sorgente laser coerente nel verde (tipicamente alla lunghezza d'onda di 532 nm) il sistema transisce allo stato eccitato preservando il suo stato di spin. Si tratta di una eccitazione non risonante in quanto l'energia fornita è maggiore di quella della transizione. Nel sistema avviene una transizione non radiativa dagli stati vibrazionali eccitati allo stato 3E . Questo ha una vita media che dipende dal tipo di campione: nel caso di diamante monocristallino la vita media del difetto nello stato eccitato vale 12 ns [20], mentre nel caso di nanodiamanti questa vale 25 ns [21]. Questa differenza è attribuibile all'effetto Purcell: a causa delle loro piccole dimensioni dei nanodiamanti (tipicamente inferiori alla lunghezza d'onda di emissione), i centri NV in essi inglobati hanno esperienza di un indice di rifrazione efficace inferiore a quello del diamante.

Il centro NV può transire dallo stato eccitato allo stato fondamentale attraverso diversi canali, che dipendono dal suo stato di spin m_s .

Consideriamo inizialmente il caso $m_s = \pm 1$.

In questa situazione il sistema ha due possibili canali di rilassamento. Il primo è tramite una transizione radiativa, che riporta il sistema direttamente allo stato fondamentale preservando lo spin. Questa transizione corrisponde ad una lunghezza d'onda di 637 nm. Il secondo canale di rilassamento avviene tramite una transizione attraverso gli stati di singoletto 1A e 1E con una probabilità del 30%. In questo secondo caso il sistema rilassa in modo non-radiativo dallo stato 3E allo stato 1A , e

successivamente dallo stato 1A allo stato 1E emettendo radiazione nell'infrarosso ($\lambda = 1043$ nm). Il livello 1E ha una vita media di 220 ns: dopo questo tempo il sistema rilassa in modo non radiativo al livello fondamentale ma con $m_s = 0$. Questo processo in letteratura viene indicato come *inter-system-crossing*, dal momento che prevede una variazione dello spin del difetto da $m_s = \pm 1$ a $m_s = 0$.

Alternativamente, se si trova nello stato fondamentale $m_s = 0$ (e quindi nello stato eccitato caratterizzato dallo stesso spin), il sistema ha una bassa probabilità di decadere non radiativamente attraverso gli stati metastabili, e dal livello eccitato 3E transisce direttamente al livello fondamentale, emettendo radiazione alla lunghezza d'onda di 637 nm.

Le suddette transizioni sono schematizzate in figura 1.7.

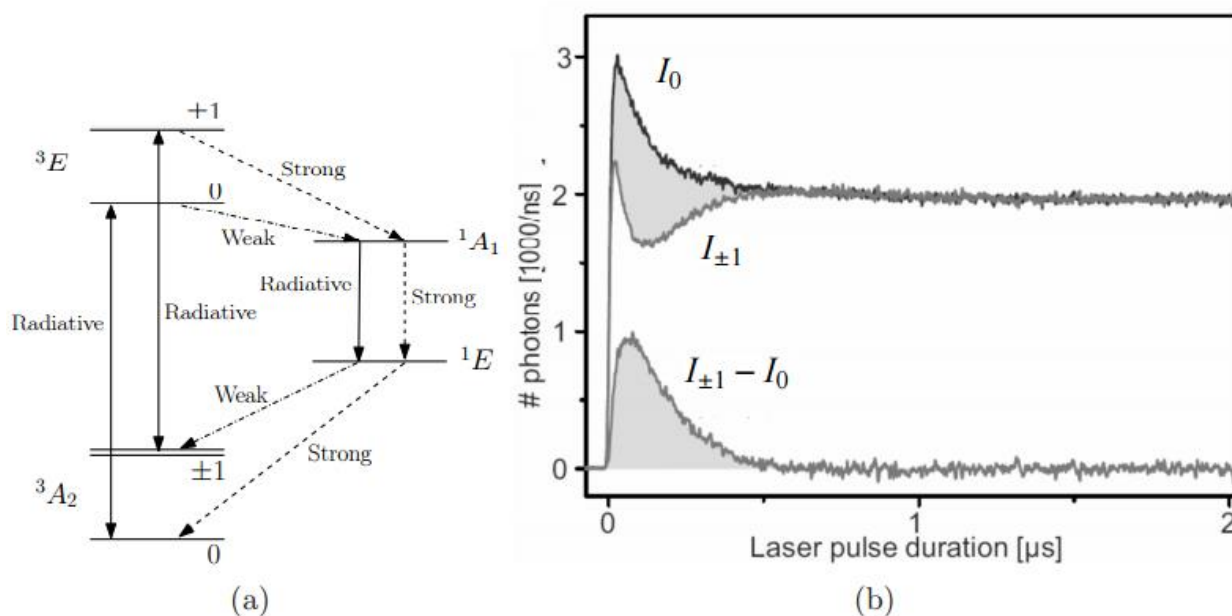


Figura 1.7 (a) struttura elettronica centro NV con le possibili transizioni. Le linee tratteggiate indicano transizioni non radiative (b) Esempio di fotoluminescenza I_{ms} [22]. I_0 è la fotoluminescenza dello stato luminoso $m_s=0$. $I_{\pm 1}$ è la fotoluminescenza degli stati di buio degeneri.

Pertanto, eccitando il sistema con una sorgente laser e misurando l'intensità di radiazione emessa si può inferire lo stato elettronico di spin in cui si trova il sistema, visto che gli stati $m_s = 0$ sono più "luminosi" degli stati $m_s = \pm 1$. Come spiegato sopra, questo è dovuto al fatto che questi hanno una probabilità del 30% di decadere in modo non radiativo.

Questa misura è distruttiva perché, indipendentemente dallo stato iniziale, dopo un certo periodo il sistema si trova inizializzato nello stato $m_s = 0$.

1.2.7 Hamiltoniana del centro NV

L'obiettivo della presente Tesi è quello di utilizzare i centri NV come dei sensori dei campi magnetici. Per capire quali sono i diversi effetti che si hanno in presenza di una perturbazione magnetica consideriamo la Hamiltoniana del sistema:

$$H = D_{gs} \left(S_z^2 - \frac{1}{3} [S(S+1)] \right) + E(S_x^2 + S_y^2) + g\mu_B \vec{B} \vec{S} + \vec{S} \sum A_J \vec{I}_J \quad (1.1)$$

Dove $D_{gs} = 2.57$ GHz è la differenza in frequenza tra gli stati di spin nello stato fondamentale come accennato nel paragrafo precedente (“*zero field splitting*”). $\vec{S} = (S_x, S_y, S_z)$ è il vettore dello spin elettronico, che ha come componenti le matrici di un sistema spin $S = 1$.

$$S_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, S_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, S_z = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

E è lo stress meccanico locale, g è il fattore di Landé dell'elettrone, μ_B è il magnetone di Bhor, e A_J è il tensore dell'interazione tra lo spin elettronico del centro NV ed un altro generico spin \vec{I}_J (lo spin dell'azoto e gli altri spin degli atomi vicini al centro).

Il primo termine dell'equazione comprende l'interazione spin-orbita che causa la divisione tra gli stati con $m_s = 0$ e $m_s = \pm 1$ di $D_{gs} = 2.87$ GHz. Il secondo termine tiene conto di eventuali stress meccanici esterni che agiscono sul diamante. In condizioni normali questo termine è trascurabile per i campioni di diamante monocristallini dove la simmetria del centro non è alterata da stress meccanici significativi. Per i campioni policristallini, e per i nanodiamanti, anche in assenza di campo magnetico si può osservare una separazione tra gli stati $m_s = \pm 1$ dovuta a effetti di stress meccanico [22].

Il terzo termine considera l'effetto Zeeman quando il sistema viene perturbato da un campo magnetico. L'effetto Zeeman si osserva massimamente quando il campo magnetico è parallelo alla direzione del momento magnetico del centro NV (tipicamente presa come la direzione z), che coincide con il suo asse di simmetria [23].

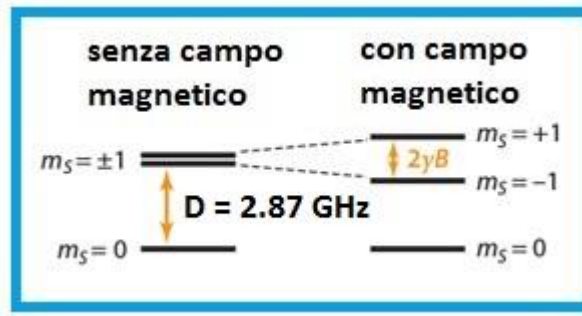


Figura 1.8 Effetto Zeeman. Separazioni degli stati degeneri dello stato fondamentale del centro NV [23].

Se si considera il campo magnetico B parallelo all'asse z , la separazione tra i due stati $m_s = +1$ e $m_s = -1$ vale:

$$h\Delta\nu = 2g_e\mu_B B_z \quad (1.3)$$

$$g_e = 2.002; \mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} J; h = 6.626 \cdot 10^{-34} J s \quad (1.4)$$

L'ultimo termine dell'equazione tiene conto delle interazioni con gli spin nucleari. Per esempio lo stesso atomo di azoto del complesso azoto-vacanza ha uno spin non nullo e nel caso del ^{14}N vale $S = 1$. Ci sono tre possibili proiezioni di questo spin ed a causa dell'accoppiamento con esso gli stati $m_s = \pm 1$ (del sistema NV) si dividono in tre sottolivelli formando una struttura iperfine.

Altri esempi di accoppiamento con spin contigui al centro NV sono rappresentati dall'isotopo dell'azoto ^{15}N e del carbonio ^{13}C , che hanno spin nucleare $I = 1/2$ e provocano una divisione in due sottolivelli degli stati dello spin.

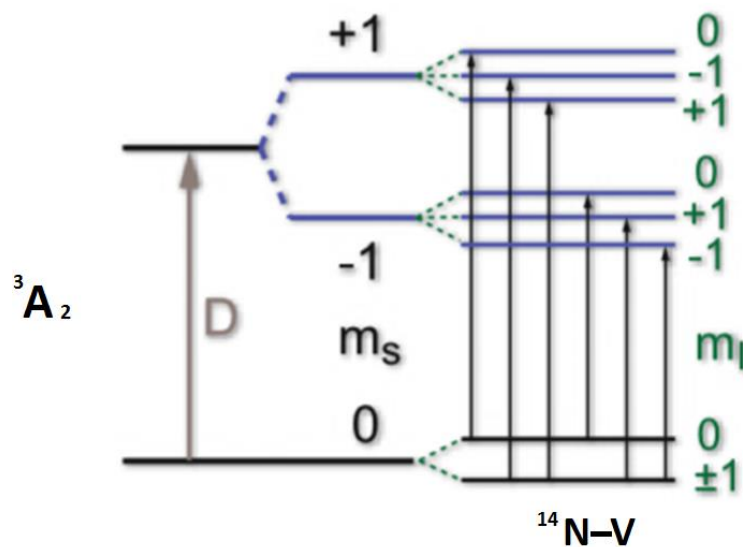


Figura 1.9: struttura elettronica dello stato fondamentale di tripletto del centro NV considerando l'effetto Zeeman e il momento magnetico dell'atomo di azoto.

1.3 Risonanza magnetica rivelata otticamente (ODMR)

Usando la tecnica di risonanza magnetica rivelata otticamente è possibile misurare lo stato di spin del sistema NV e quindi investigare la sua struttura elettronica con una misura di fotoluminescenza.

Per questo tipo di misura il centro NV è continuamente sottoposto all'azione di un laser per l'eccitazione (532nm) e di un campo a microonde. In questa tecnica si misura la fotoluminescenza in funzione della frequenza delle microonde che vengono applicate al campione. In assenza di campo magnetico esterno, quando viene raggiunta la frequenza di risonanza tra lo stato $m_s = 0$, e gli stati degeneri $m_s = \pm 1$, l'emissione del centro NV diminuisce come mostrato in figura 1.10.

Se si aggiunge l'effetto di un campo magnetico esterno si deve tenere conto dell'effetto Zeeman. Lo stato “dark” $m_s = \pm 1$ viene suddiviso in due stati sotto-livelli. Come mostrato in figura 1.11, la misura di ODMR in questo caso mostra due picchi in corrispondenza delle frequenze di risonanza del sistema relative alle transizioni $m_s = 0 \rightarrow 1$ e $m_s = 0 \rightarrow -1$. Le due frequenze di risonanza sono simmetriche rispetto alla frequenza di ODMR senza campo magnetico esterno, e sono tanto più distanziate tanto più il campo magnetico si proietta sulla direzione dell'asse del centro NV.

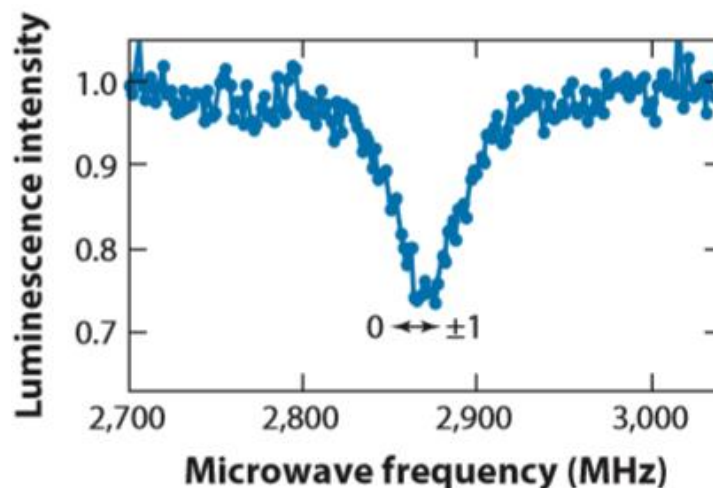


Figura 1.10 ODMR dello stato fondamentale senza campo magnetico esterno. Il picco è in corrispondenza della frequenza di risonanza tra gli stati dello spin [29].

È possibile rilevare più di due picchi quando si studia il segnale da un grande *ensemble* di centri anziché da un singolo centro. Quando siamo in presenza di più centri, avremo tanti picchi quante sono le possibili proiezioni del campo magnetico rispetto alle diverse orientazioni dell'asse dei centri NV (4, nel caso di un monocristallo). L'intensità dello spettro ODMR in funzione della frequenza ν può essere espressa come:

$$I(\nu) = R \left[1 - C f \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu} \right) \right] \quad (1.5)$$

Dove R è il rateo di emissione dei fotoni incidenti, C è il contrasto (ovvero la differenza nel rateo di emissione tra lo stato $m_s = 0$ e gli stati $m_s = \pm 1$, in corrispondenza della frequenza di risonanza), f è la funzione che si adatta meglio al profilo della curva (curva Lorentziana), $\Delta\nu$ è la larghezza del picco (FWHM), e ν_0 è la frequenza di risonanza.

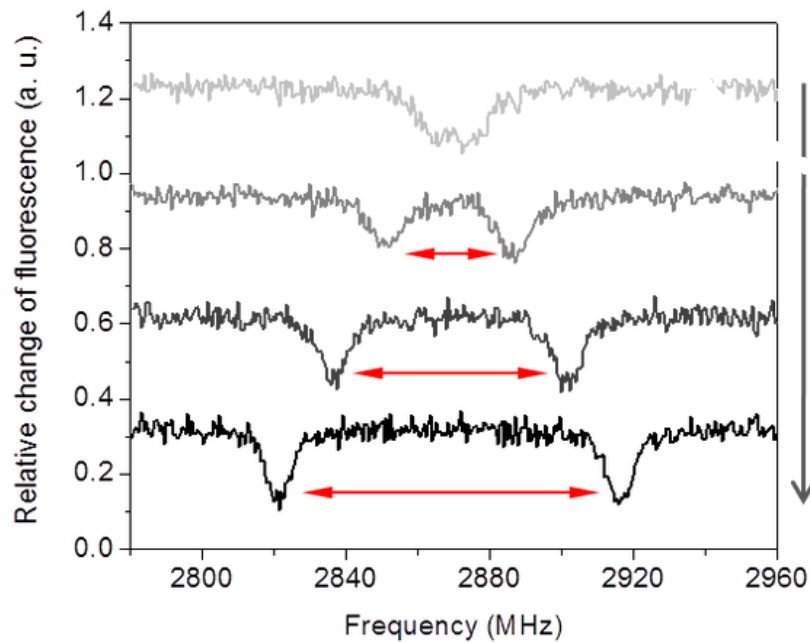


Figura 1.11 ODMR dello stato fondamentale con campo magnetico a diverse intensità crescenti. I picchi sono in corrispondenza della frequenza di risonanza tra gli stati luminosi e quelli di buio [30].

1.3.1 Sensibilità

Qualunque fluttuazione del campo magnetico δB induce una divisione rispetto alla frequenza di risonanza centrale $D = 2.87$ GHz per effetto Zeeman. I fotoni emessi hanno un rumore “shot” poiché qualunque sorgente, anche la più stabile, ha fluttuazioni di intensità dovute al fatto che la radiazione è costituita da singoli fotoni ed i loro tempi di arrivo sono in prima approssimazione casuali. Per una misura di durata Δt , questo rumore provoca una deviazione standard proporzionale a $\sqrt{I\Delta t}$. Se il contrasto R del picco di risonanza è basso, questo rumore è un limite alla sensibilità della misura e influisce sul minimo valore δB_{min} che si può rilevare.

Secondo la relazione seguente la sensibilità è definita come [24]:

$$\eta \left(\frac{T}{\sqrt{\text{Hz}}} \right) = \delta B_{min} \sqrt{\Delta t} \approx \frac{h}{g\mu_B} \cdot \frac{\sqrt{R}}{\max \left| \frac{\partial I}{\partial \nu_0} \right|} \quad (1.6)$$

$$\eta \approx P_f \cdot \frac{h}{g\mu_B} \cdot \frac{\Delta \nu}{C\sqrt{R}} \quad (1.7)$$

In questa espressione P_f è un parametro numerico che dipende dal tipo di curva. Per una Gaussiana $P_G = \sqrt{e/8 \ln 2} \approx 0.70$, mentre per una curva Lorentziana $P_L \approx 0.77$ [24].

La larghezza $\Delta \nu$ è limitata dal rateo di sfasamento disomogeneo dello spin elettronico dello centro NV. Questo sfasamento è determinato dalle interazioni con gli spin delle impurità presenti nella matrice cristallina. Un esempio di queste impurità sono gli spin nucleari dell'isotopo carbonio ^{13}C , che agiscono applicando delle precessioni causali allo spin del singolo centro NV.

Un altro fattore di allargamento di tipo lorentziano è dato dalla potenza del laser e dalla potenza delle microonde [25]. Per avere un picco più stretto, e quindi migliorare la sensibilità della misura del campo magnetico esterno, è necessario ridurre l'intensità del laser e delle microonde. La controparte di questo procedimento è la significativa riduzione del rateo di emissione R , e del contrasto C .

1.4 Microscopia confocale

Per studiare i centri NV in diamante monocristallino o in campioni di nanodiamanti viene usata la tecnica della microscopia confocale in fotoluminescenza a singolo fotone. La tecnica offre il vantaggio di consentire di visualizzare i diversi piani ottici di un campione con una risoluzione spaziale che si avvicina alla lunghezza del laser di eccitazione. Il termine “confocale” deriva dal fatto che ci sono 3 punti del sistema tra loro confocali, che sono: la sorgente laser, il campione e il punto di raccolta.

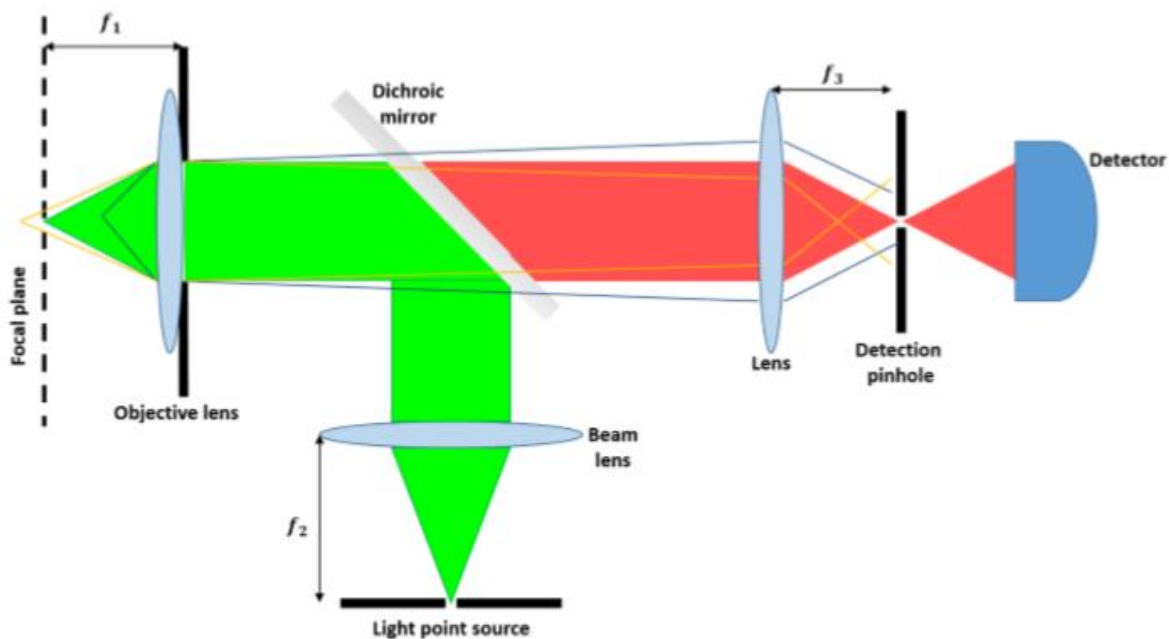


Figura 1.12 schema del microscopio confocale. Le linee di colore blu e giallo indicano i fotoni emessi da piani ottici differenti che non riescono ad entrare nell'iride.

Gli elementi fondamentali che compongono un microscopio confocale sono i seguenti: una sorgente luminosa di eccitazione, uno specchio dicroico, un obiettivo e un iride per la raccolta della luce emessa dal campione.

La luce emessa dalla sorgente laser è focalizzata all'infinito in un fascio cilindrico tramite una lente. Dopo di questa, il fascio incontra lo specchio dicroico dal quale viene riflesso e inviato verso il campione, passando prima per un obiettivo che lo focalizza. Il campione, sotto l'effetto dell'eccitazione laser, emette radiazione di fotoluminescenza ad una lunghezza d'onda superiore a quella incidente che attraversa lo specchio dicroico, e raggiunge il punto di raccolta dove viene misurato il segnale.

Per riuscire ad eccitare un piccolo volume del campione, l'obiettivo posto davanti ad esso deve avere una grande apertura numerica. Nonostante questo, tutti gli emettitori che sono dentro o vicini al cono di luce di eccitazione possono contribuire

al segnale misurato, e quindi rendere difficile l'individuazione di un singolo centro. Per questo motivo è stato aggiunto un diaframma/iride prima di inviare il segnale ad un rivelatore, in modo da raccogliere solo la radiazione emessa da un punto del piano ottico messo a fuoco (piano focale).

Il microscopio confocale acquisisce misurazioni puntuali. Quindi è necessario muovere il campione per scansionare una piccola area e ottenere una mappa in fotoluminescenza del campione.

1.4.1 Risoluzione spaziale

L'immagine che si può ottenere dal microscopio confocale è limitata da due fattori consistenti negli effetti di aberrazione ottica e di diffrazione della luce.

L'aberrazione può essere minimizzata ottimizzando al meglio l'allineamento dello strumento, mentre la diffrazione rappresenta il limite ultimo della risoluzione. Qualunque oggetto subisce nei pressi della pupilla dell'obiettivo l'effetto della diffrazione, e questo vale anche per oggetti puntiformi, che risulteranno avere un'immagine di dimensioni finite.

Per stimare le dimensioni assiali e trasversali di un oggetto, si usa quella che è definita in letteratura come la *Point Spread Function* (PSF). Per ogni microscopio, l'immagine di un oggetto è data dalla convoluzione di questa funzione (PSF) con la funzione che rappresenta l'oggetto (OBJ).

$$I(x, y, z) = OBJ(x, y, z) \otimes PSF(x, y, z) \quad (1.8)$$

Se l'oggetto ha dimensioni molto piccole, possiamo approssimare la funzione OBJ con una funzione “delta di Dirac” nello spazio tridimensionale.

$$OBJ(x, y, z) = \delta^3(x, y, z) \quad (1.9)$$

In questo caso l'immagine coincide con la PSF del microscopio, e si può utilizzare per calcolare il potere risolutivo di quest'ultimo.

È possibile calcolare in modo analitico (in approssimazione parassiale) la distribuzione della luce, ovvero la PSF della radiazione di eccitazione, vicino al piano focale dell'oggetto, considerando un'onda elettromagnetica incidente che entra nell'obiettivo e che viene focalizzata. Si definisce questa funzione I_p , che viene definita come segue:

$$I_p(\rho, \theta, 0) = \frac{2[J_1(v)]^2}{v^2} \quad ; \quad v = \frac{2\pi}{\lambda} \rho n \sin \alpha \quad (1.10)$$

Dove z è l'asse ottico, ρ è la distanza dall'asse ottico, J_1 è la funzione di Bessel al primo ordine, λ è la lunghezza d'onda della radiazione, α è la semi-apertura del cono di luce uscente dalla lente dell'obiettivo e n è l'indice di rifrazione del mezzo compreso tra obiettivo e campione.

Dall'equazione deriva che la radiazione non viene interamente focalizzata in un punto ma in una zona spaziale di dimensioni finite. In letteratura questa zona luminosa viene indicata come disco di Airy, ed è circondata da una serie di dischi concentrici di intensità sempre minore come si vede dalla figura 1.13.

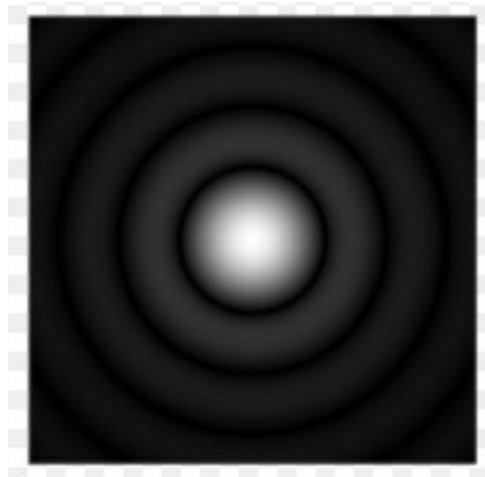


Figura 1.13 Immagine del disco di Airy. La scala di grigio rappresenta le zone più intense (bianche) e quello meno intense (nere).

Il raggio del disco di Airy si può calcolare per il valore di v per il quale

$I_p(R, \rho, 0) = 0$, ovvero $v = 3.83$. Si ottiene:

$$R = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} = \frac{0.61\lambda}{N.A.} \quad (1.11)$$

Il reciproco di questo valore rappresenta la risoluzione nelle direzioni perpendicolari all'asse ottico. Il termine N.A. è definito come l'apertura numerica dell'obbiettivo.

Per definire la risoluzione spaziale nella direzione dall'asse ottico si riconsidera la funzione I_p con $\rho = 0$, ottenendo:

$$I_p(0, \theta, z) = \left[\sin\left(\frac{u}{4}\right) \frac{4}{u} \right]^2 ; \quad u = \frac{2\pi}{n\lambda} z N.A.^2 \quad (1.12)$$

La distanza tra un massimo e il primo minimo vicino nell'intensità, può essere considerata la distanza minima alla quale si possono distinguere due punti e vale la seguente relazione:

$$R_z = 2 \frac{n\lambda}{N.A.^2} \quad (1.13)$$

Sulla base di quanto detto possiamo affermare che il fascio di eccitazione non sarà mai focalizzato in un solo punto (in una regione in generale di forma ellittica), e che le risoluzioni spaziali (sia assiale che laterale) dipendono dalla lunghezza d'onda e dall'apertura dell'obiettivo.

Questa descrizione riguarda la distribuzione del fascio di eccitazione sul piano focale del campione. Consideriamo ora l'immagine di ritorno che arriva al microscopio. Nel caso in cui un emettitore sia sul piano focale alla giusta distanza focale, la luce emessa attraversa la pupilla dell'obiettivo e viene focalizzata all'infinito. Per questo, una seconda lente viene aggiunta per focalizzare il fascio di emissione nel punto di raccolta (iride). L'ingrandimento di questo sistema è dato da $M = f_3/f_1$, dove f_3 e f_1 sono rispettivamente la distanza focale dell'obiettivo e della lente. Per ragioni di geometria ottica, la distribuzione dell'intensità della luce sul piano focale dell'immagine ha la stessa distribuzione di quella sul piano confocale (I_p), dove è collocato il campione. L'immagine risulta però modificata di un fattore di scala M nelle direzioni trasversali e assiali.

1.4.2 Sezionamento ottico

Nel sistema ottico confocale tutta la radiazione che arriva da piani ottici non messi a fuoco non può raggiungere il rivelatore, perché viene bloccata dall'iride. Il profilo di intensità è definito dal quadrato della PSF, quindi l'energia che arriva sull'obiettivo si può calcolare come [26]:

$$\int PSF^2 dx dy \quad (1.14)$$

In un microscopio confocale sia l'intensità della radiazione di eccitazione, sia quella della radiazione luminescente raccolta sono descritte dalla stessa PSF, quindi, la probabilità di rivelazione di un fotone è proporzionale al quadrato della PSF e l'integrale diventa [26]:

$$\int PSF^2 dx dy \sim \frac{1}{z^2} \quad z \gg \lambda \quad (1.15)$$

Si vede come il valore dell'energia dato dall'integrale diminuisca allontanando o avvicinando il campione rispetto al piano focale. In altre parole, l'intensità di un'immagine di un oggetto su un certo piano ottico diventa sempre meno intensa allontanandosi dal fuoco. Questa caratteristica fondamentale permette di rilevare immagini di un campione su diversi piani ottici spostandolo lungo l'asse ottico z .

1.5 Funzione di autocorrelazione del secondo ordine

Data una sorgente luminosa, questa si può classificare in base alla statistica temporale dei fotoni che vengono emessi. Nel caso più semplice si può considerare una sorgente di luce monocromatica perfettamente coerente. In questo caso è possibile dimostrare che la statistica dei fotoni emessi segue una distribuzione poissoniana [27]:

$$P(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}} \quad , \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.16)$$

Per una distribuzione di questo tipo è noto che la varianza e deviazione standard valgono rispettivamente:

$$(\Delta n^2) = \bar{n} \quad , \quad \Delta n = \sqrt{\bar{n}} \quad (1.17)$$

Invece, qualunque sorgente che presenta delle fluttuazioni maggiori rispetto ad una sorgente perfettamente coerente avrà una distribuzione super-poissoniana che ha una deviazione standard maggiore del caso precedente.

$$\Delta n > \sqrt{\bar{n}} \quad (1.18)$$

Un esempio di questo tipo di sorgenti sono le sorgenti di luce termica (come lampadine e lampade a scarica) che seguono una distribuzione di Bose-Einstein.

$$P_w(n) = \frac{1}{\bar{n} + 1} \left(\frac{\bar{n}}{\bar{n} + 1} \right)^n \quad (1.19)$$

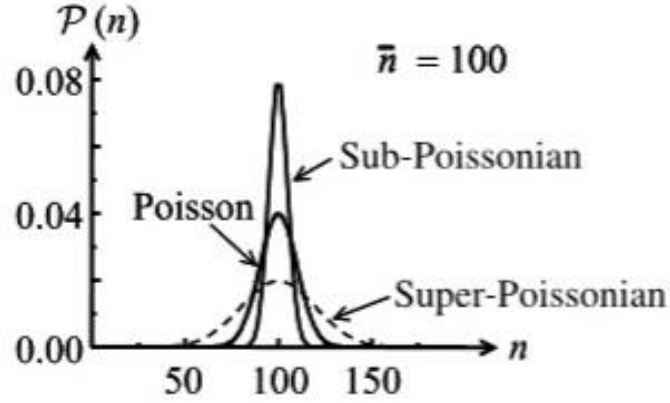


Figura 1.14 Comparazione delle diverse distribuzioni statistiche di tipo poissoniano. Le distribuzioni sono rappresentate tutte con lo stesso valore medio $\bar{n} = 100$.

Da un punto di vista classico non è possibile ottenere una distribuzione migliore di quella della sorgente perfettamente coerente. Ma una sorgente di tipo quantistico, come un emettitore di singolo fotone, mostra una distribuzione con una deviazione standard inferiore al limite poissoniano, ovvero $\Delta n < \sqrt{\bar{n}}$. Si definisce questa distribuzione sub-poissoniana.

Non conoscendo a priori la distribuzione statistica di una sorgente, per classificarla si usa misurare la funzione di auto-correlazione del secondo ordine $g^{(2)}(\tau)$, definita come [27]:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} = \frac{\langle E^-(t)E^-(t+\tau)E^+(t+\tau)E^+(t) \rangle}{\langle E^-(t)E^+(t) \rangle^2} \quad (1.20)$$

Dove $I(t)$ e $I(t+\tau)$ sono le intensità dell'onda elettromagnetica rispettivamente ai tempi t e $t+\tau$. Per un'onda monocromatica perfettamente coerente di intensità I , si può dimostrare che:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} = \frac{I^2}{I^2} = 1 \quad (1.21)$$

Questa relazione vale per tutti i valori τ perché I è assunta essere costante nel tempo.

Nel caso di una sorgente di singolo fotone la situazione cambia ed è necessario riscrivere la funzione con un approccio quantistico usando gli operatori di creazione e distruzione bosonici:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle a^\dagger(t)a^\dagger(t+\tau)a(t)a(t+\tau) \rangle}{\langle a^\dagger(t)a(t) \rangle^2} \quad (1.22)$$

Considerando che l'operatore numero è dato da $\hat{n} = a^\dagger a$, si può semplificare la funzione di correlazione, che al tempo $\tau = 0$ diventa:

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle \hat{n}^2 \rangle - \langle \hat{n} \rangle^2}{\langle \hat{n} \rangle^2} \quad (1.23)$$

L'autostato del numero di fotoni $|n\rangle$, è detto stato di Fock. Nel caso in cui $n = 1$, si ottiene $g^{(2)}(0) = 0$. Questo risultato rappresenta la conferma matematica che nel caso in cui si abbia una sorgente di singolo fotone, ovvero quando questa emette un solo fotone ad un dato tempo t , la probabilità di rivelarne un secondo al medesimo istante è nulla.

Si può vedere nella figura 1.15 l'andamento teorico della funzione $g^{(2)}(\tau)$ per una sorgente di singolo fotone nel caso di eccitazione con un laser in continua e con un laser impulsato.

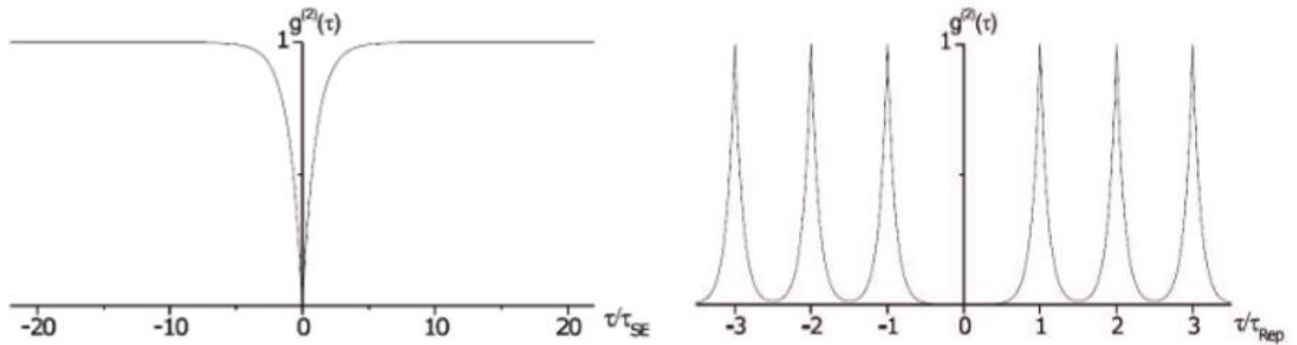


Figura 1.15: andamento teorico per la funzione di auto correlazione nel caso di una sorgente laser in continua (sinistra) e di una sorgente laser impulsata (destra). Nel caso del grafico a destra la $g^{(2)}$ di un emettitore di singolo fotone si manifesta con la mancanza del picco centrale a $\tau = 0$.

1.5.1 Interferometro di Hanbury Brown–Twiss

La figura 1.16 mostra lo schema dell'apparato utilizzato per caratterizzare sorgenti di singolo fotone.

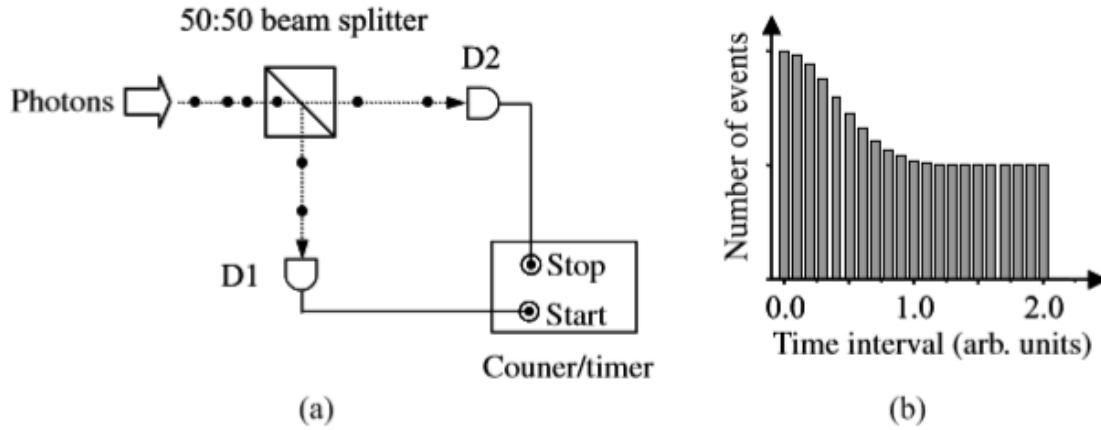


Figura 1.16: (a) esperimento di Hanbury Brown–Twiss con un flusso di fotoni incidente su un beam splitter. L’elettronica (counter/timer) misura il tempo tra due diversi fotoni incidenti e ne fa un statistica costruendo un istogramma. (b) esempio di istogramma per un sorgente di luce “bunched” [28].

Un fascio di fotoni incide su un *beam splitter* 50:50 che direziona i fotoni in modo casuale verso uno dei due rivelatori (D1, D2). Gli impulsi generati dai due rivelatori azionano un cronometro che misura il tempo che intercorre tra due segnali. Un rivelatore dà il segnale di “start” alla misura, il secondo ferma la misura e rende lo “start” di nuovo disponibile. Oltre a ciò, un contatore misura quante volte un certo intervallo di tempo viene registrato tra due eventi consecutivi. Il risultato finale è un istogramma che mostra il numero di coppie di eventi registrati per ogni intervallo di tempo τ tra il segnale di start e di stop.

Siccome l’intensità è proporzionale al numero di fotoni incidenti si può riscrivere la funzione $g^{(2)}(\tau)$ [28] come segue:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle n_1(t)n_2(t+\tau) \rangle}{\langle n_1(t) \rangle^2} \quad (1.24)$$

Dove n_i il numero di fotoni registrati dal rivelatore i -esimo al tempo t . La funzione diventa dipendente dalla probabilità condizionata di registrare un fotone con il primo rivelatore (D1) al tempo t ed uno con il secondo rivelatore (D2) al tempo $t + \tau$. Quindi ciò che l’istogramma dell’esperimento misura è effettivamente la funzione di auto-

correlazione al secondo ordine nell'interpretazione quantistica della radiazione elettromagnetica.

Supponiamo che il fascio incidente sia fatto da singoli fotoni, distanziati temporalmente in modo regolare l'uno dall'altro di un tempo τ (emissione di una sorgente di singolo fotone ad alta efficienza). Se un fotone che colpisce il *beam splitter* va sul rivelatore D1, dà il segnale di start alla misura. Per $t < \tau$ non è possibile che la misura sia fermata perché ancora nessun fotone è arrivato al *beam splitter*. Solo dopo un tempo τ c'è il 50% di probabilità che un fotone venga direzionato sul rivelatore D2 e dia il segnale di stop. Risulta evidente che per $\tau = 0$ non venga registrato nessun evento e il valore $g^{(2)}(0)$ sarà nullo.

Per concludere, in base al valore della funzione $g^{(2)}(0)$ la luce viene classificata come segue:

- “Bunched light”: $g^{(2)}(0) > 1$
- “Coherent light”: $g^{(2)}(0) = 1$
- “Antibunched light”: $g^{(2)}(0) < 1$

Nella figura 1.17 viene rappresentata in modo schematico la differenza tra questi tipi di radiazione in termini di fasci di fotoni. Come riferimento consideriamo il caso in cui i fotoni sono distanziati da intervalli temporali casuali. Dall'altra parte il caso in cui sono distanziati in modo costante, e il caso nel quale sono disposti in modo irregolare muovendosi in gruppi. Questi tre casi corrispondono rispettivamente al tipo di luce coerente, “antibunched” e “bunched”.

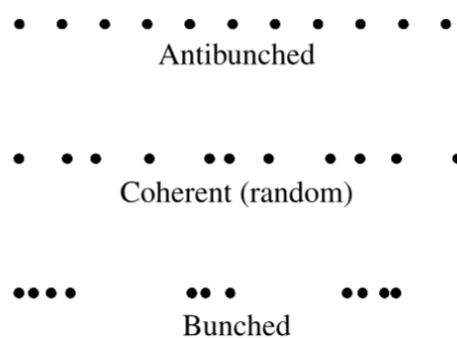


Figura 1.17: Rappresentazione in termini di fasci di fotoni della luce coerente, “bunched” e “antibunched”.

CAPITOLO 2

In questo capitolo viene descritto l'apparato sperimentale sviluppato nell'ambito dell'attività di Tesi. Verrà presentato nel dettaglio il microscopio confocale e la strumentazione per la generazione delle microonde.

Verrà inoltre descritta la camera di annealing utilizzata per il trattamento termico dei nanodiamanti.

2.1 Microscopio confocale

La funzione del microscopio confocale è quella di acquisire delle mappe in fotoluminescenza dei campioni, per localizzare i centri NV ed identificare le zone migliori per l'acquisizione delle misure di ODMR.

Lo schema del microscopio assemblato nell'ambito della Tesi è riportato in figura 2.1. Si vede che questo è composto da una parte principale, con gli elementi strumentali fissi dello strumento, e da una parte con elementi strumentali intercambiabili. Quest'ultima si divide nel sistema di acquisizione delle mappe in

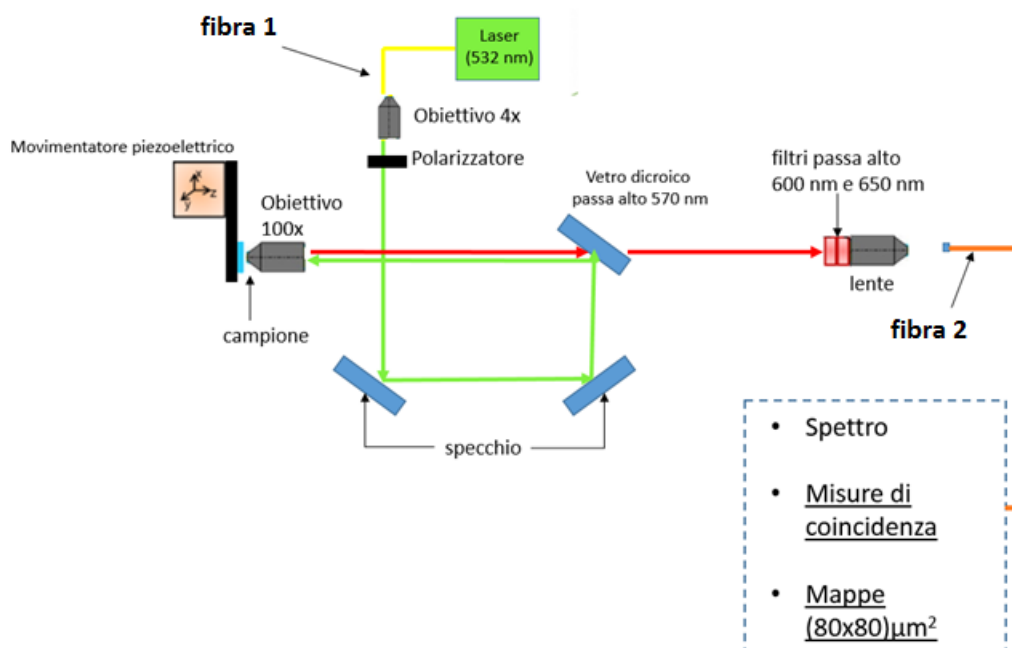


Figura 2.1: Schema del microscopio confocale. La freccia in verde rappresenta la propagazione della radiazione laser fino al campione. In rosso la radiazione emessa dal campione che raggiunge l'iride. All'interno del riquadro tratteggiato vengono evidenziate le diverse configurazioni nelle quali può lavorare lo strumento.

fotoluminescenza, in un monocromatore per l'acquisizione degli spettri e in un interferometro "Hanbury Brown and Twiss".

Si descriveranno adesso i diversi componenti del sistema di microscopia nell'ordine cronologico con cui sono stati montati e allineati.

La sorgente di eccitazione è un laser impulsato (**Nd- YAG LDH-FA Series PicoQuant**) che emette alla lunghezza d'onda di 531 nm. È in grado di generare impulsi da una frequenza minima 2.5 MHz a una frequenza massima di 80 MHz.

Il fascio uscente dal laser entra in un obiettivo ad aria (**Olympus 20×**) che lo focalizza ed entra in una fibra ottica multi-modale (**fibra 1**). Il fascio in uscita dalla fibra ottica viene espanso da un secondo obiettivo ad aria (**Olympus 4×**) e fatto riflettere da degli specchi in modo da raggiungere lo specchio dicroico passa-alto con una lunghezza d'onda di taglio pari 570 nm. La radiazione laser incidente viene quindi riflessa da quest'ultimo e direzionata verso il campione. Prima del campione il fascio viene focalizzato da un obiettivo (**Olympus 100×**) ad immersione ad olio (l'olio utilizzato ha un indice di rifrazione $n = 1.518$). Il campione è montato su un movimentatore piezo-elettrico che consente traslazioni nelle direzioni perpendicolari all'asse ottico x e y con sensibilità nanometrica (10 nm), fino coprire un'area di $80 \times 80 \mu\text{m}^2$. Anche lungo l'asse ottico z il movimentatore ha un *range* 80 μm . Il movimentatore è controllato in remoto dal sistema di acquisizione tramite un programma LabView che controlla la posizione e acquisisce i dati.

In conseguenza dell'eccitazione dei centri NV del campione, il sistema rilassa emettendo radiazione nell'intervallo spettrale del rosso, secondo lo spettro di emissione del centro NV (si veda la figura 1.6). L'emissione in fotoluminescenza, che è rappresentata nella figura 2.1 con una freccia in rosso, attraversa l'obiettivo e arriva allo specchio dicroico. A differenza della radiazione eccitante, la radiazione emessa ha una lunghezza d'onda maggiore e non viene riflessa dallo specchio dicroico ma lo attraversa fino a raggiungere la lente. Quest'ultima ha il compito di focalizzare la luce emessa dentro l'iride dove è situata la seconda fibra multi-modale (**fibra 2**) che raccoglie i fotoni emessi. Sono stati anche aggiunti due filtri passa-alto con lunghezze d'onda di taglio pari a 600 nm e 650 nm, rispettivamente. Questi sono essenziali per riuscire a misurare solo i fotoni emessi dai centri NV, filtrando la maggior parte della radiazione di fondo emessa dal laser e dalla fluorescenza spuria degli altri elementi della catena ottica. I filtri sono stati scelti in questo modo, anche con lo scopo di filtrare l'emissione dei centri NV che sono nello stato di carica neutro, trasmettendo invece tutta la banda fononica dei centri NV⁻.

2.1.1 Accoppiamento e allineamento del microscopio

Il processo di allineamento è molto importante per ridurre gli effetti di aberrazione e gli astigmatismi, e migliorare il più possibile la qualità delle immagini del microscopio.

Primariamente, si è realizzato l'accoppiamento del laser con la fibra ottica (**fibra 1**) tramite un movimentatore micrometrico su cui è fissata una estremità della fibra. Il laser è stato impostato alla frequenza di 10 MHz e si è ottenuta una potenza in uscita dalla fibra ottica di circa 2 mW.

Successivamente è stata regolata la distanza dell'obiettivo 4× in modo da avere un fascio focalizzato all'infinito e con un profilo circolare.

Una volta che il fascio ha raggiunto lo specchio dicroico è stato allineato l'asse ottico del sistema. Per fare questo è stato collegato alla fibra ottica multi-modale (**fibra 2**) un secondo laser, con emissione nel rosso, come mostrato in figura 2.2.

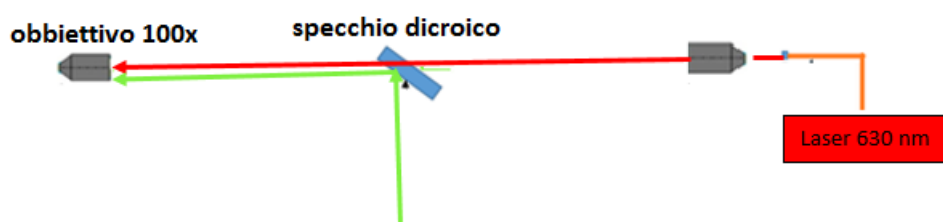


Figura 2.2: Schema di allineamento dell'asse ottico. A destra è stato aggiunto un di laser 630 nm in fibra, che emette verso l'obiettivo 100×

Si è cercato di rendere coassiali i fasci laser rosso e verde nel tratto che va dallo specchio dicroico all'obiettivo 100×. Questo risultato si è ottenuto agendo con viti micrometriche, di cui dispongono i vari elementi di fissaggio, al fine di direzionare nel modo opportuno i fasci laser.

2.2 Acquisizione mappe

Per acquisire una mappa in fotoluminescenza da un campione, la fibra ottica (**fibra 2**) viene collegata ad un rivelatore che invia dei segnali TTL ad un contatore.

Il rivelatore consiste in un Single Photon Avalance Photo-Diode (**SPAD, SPCM-AQR-15**), con un “*dead time*” di 50 ns secondo le specifiche fornite dal costruttore, una incertezza sul singolo evento di 350 ps, e un rateo di conteggi di buio pari a 100 Hz. Il contatore consiste di un modello **Agilent 5313A**.

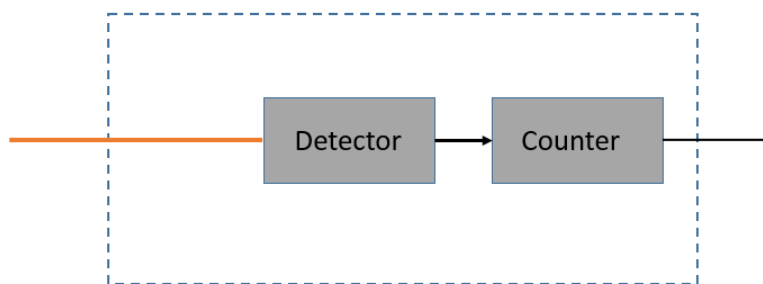


Figura 2.3: Schema del sistema di acquisizione mappe. Il detector è collegato a un contatore che è collegato al sistema di acquisizione computerizzato. La fibra in arancione è la **fibra 2** collegata all'iride del microscopio.

Il computer, tramite un programma in LabView, controlla il movimentatore piezo-elettrico su cui è posto il campione, e acquisisce il numero di fotoni rivelati in corrispondenza di ogni posizione, acquisendo quindi una mappa pixel per pixel.

Il sistema di acquisizione consente all'utente di definire i seguenti parametri: dimensioni della zona da mappare fino ad un massimo di $80 \times 80 \mu\text{m}^2$, tempo di acquisizione per ogni punto, e risoluzione (nm/pixel).

Oltre ad una mappa sul piano trasversale all'asse ottico è possibile effettuare delle misure di fotoluminescenza muovendosi solo lungo l'asse ottico z . Per un determinato valore di z si osserva un massimo nell'emissione in corrispondenza della messa a fuoco dei centri di colore nel campione.

Dopo avere acquisito una mappa, il sistema di acquisizione consente, tramite un cursore con precisione nanometrica, di osservare in tempo reale l'emissione di un punto del campione. Si tratta di una funzione essenziale che permette di determinare se l'emettitore sotto analisi è messo a fuoco, e se ha una emissione stabile nel tempo (come ci si aspetta dai centri NV).

2.3 Spettrometro in fotoluminescenza

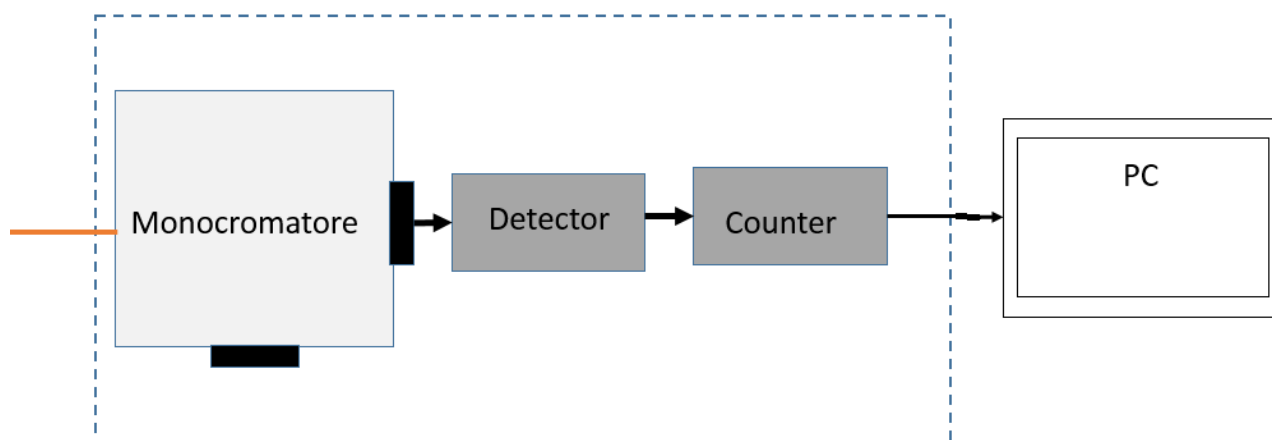


Figura 2.4: Schema dello spettrometro in fotoluminescenza. La fibra in arancione è la **fibra 2** collegata all'iride del microscopio.

In questa configurazione la fibra ottica dall'iride viene collegata con un monocromatore (**Acton Series SP-2150i**). Quest'ultimo ha una risoluzione spettrale di 5 nm e dispone di due differenti reticoli di diffrazione. Un reticolo ha una densità di 1200 righe/mm ed opera in un intervallo spettrale che è compreso tra 200 nm e 1400 nm, mentre il secondo ha una densità di 600 righe/mm e lavora in un intervallo spettrale compreso tra 200 nm e 2800 nm. Il monocromatore è controllato dal sistema di acquisizione tramite un programma in LabView che permette di impostare la selezione di una determinata lunghezza d'onda.

La radiazione uscente dal monocromatore viene quindi misurata in intensità dal rivelatore (**SPAD**) che invia il segnale al contatore. In questo modo, con un approccio seriale, è possibile misurare lo spettro di emissione dell'emettitore.

2.4 Interferometro di Hanbury Brown and Twiss

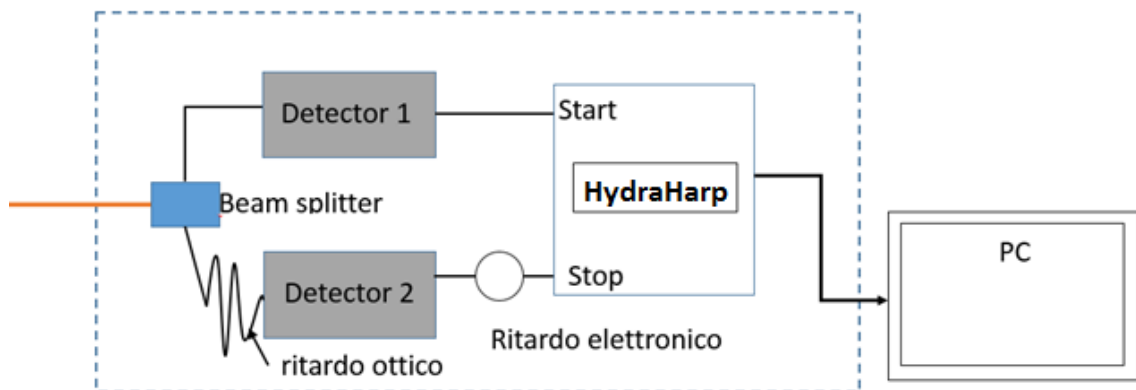


Figura 2.5: Schema Interferometro di Hanbury Brown and Twiss

Per identificare le proprietà di emissione di singoli centri di colore è stato configurato il seguente apparato. L'estremità della fibra ottica (**fibra**) è collegata a un beam-splitter 50:50 che divide i fotoni incidenti in modo casuale verso i due rivelatori dello stesso tipo di quello succitato. Con lo scopo di creare una differenza nella lunghezza dei cammini ottici sui due rami dell'interferometro, sono introdotti sia ritardi ottici che elettronici. L'elettronica di acquisizione che segue ai due rivelatore consiste in un modulo **HydraHarp 400**. Le sue funzioni sono quelle di generare un segnale logico proporzionale al tempo che intercorre tra il segnale di START e il segnale di STOP (Time Amplitude to Converter, **TAC**) e di registrare la distribuzione statistica dei ritardi lavorando come un Multi Channel Analyser (**MCA**). Il modulo dispone di un massimo di 65336 canali con la possibilità di registrare eventi con una risoluzione temporale di 1 ps.

Il modulo HydraHarp è collegato al sistema di acquisizione, che a sua volta genera l'istogramma dei tempi di ritardo.

Come estensivamente trattato nella sezione 1.5 del capitolo 1, l'istogramma rappresenta l'andamento della funzione di autocorrelazione $g^{(2)}(\tau)$. Avendo introdotto dei ritardi ottici ed elettronici, la funzione di autocorrelazione risulterà traslata. Pertanto, l'eventuale picco di *anti-bunching* viene misurato al tempo τ_0 , corrispondente alla differenza di cammino ottico introdotta tra i due rami dell'interferometro. Tali ritardi vengono impostati in modo da definire una posizione arbitraria del picco di *anti-bunching* e facilitare quindi l'acquisizione.

Per le misure condotte con il laser impulsato, si può calcolare il valore di $g^{(2)}(0)$ dall'istogramma ottenuto con la seguente procedura.

L'asse delle ascisse dell'istogramma, che rappresenta il numero del canale, va opportunamente tarato nella scala dei tempi moltiplicando per il rapporto tra l'intervallo temporale dell'acquisizione e il numero totale di canali.

L'asse delle ordinate dell'istogramma viene invece normalizzato nel seguente modo:

$$y_0(t) = \frac{y(t)}{R_1 R_2 w T} \quad (2.1)$$

Dove $R_{1,2}$ sono i ratei di conteggio misurati dai due rivelatori, w è il tempo di acquisizione totale e T è il periodo di pulsazione del laser. Dato che si usa un beam-splitter 50:50, si ha che $R_1 = R_2$.

Si può quindi calcolare come segue il valore del coefficiente α descritto nel paragrafo 2.4.1, per ottenere il valore di $g^{(2)}(0)$.

$$\alpha = \frac{P(\text{click}_{D1}, \text{click}_{D2})}{P(\text{click}_{D1})P(\text{click}_{D2})} \quad (2.2)$$

I fattori a numeratore nella formula precedente possono essere calcolati come l'area in corrispondenza del picco di *anti-bunching*. Il termine a denominatore è invece

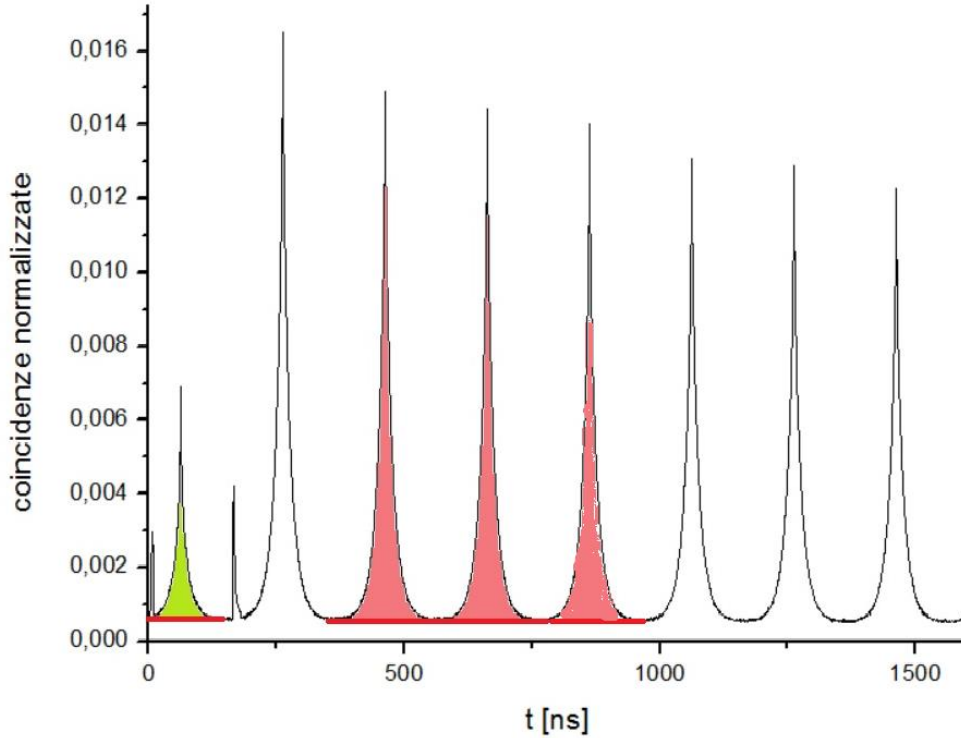


Figura 2.6: il grafico mostra come viene selezionata l'area dei picchi per il conto della $g^{(2)}(0)$. In verde l'area del picco di antibunching e in rosso le aree dei picchi in corrispondenza di altri impulsi laser. In entrambi i casi è stata sottratta la baseline.

calcolato con l'area di un qualsiasi picco che non presenta l'effetto a ritardo non-nullo.

Come mostrato in figura 2.6, l'area viene calcolata dopo aver opportunamente sottratto il contributo della radiazione di fondo.

L'area di un picco che non presenta l'effetto di *anti-bunching* è stata stimata mediando su più picchi in corrispondenza dei diversi tempi di ritardo corrispondenti agli impulsi del laser. Nel calcolo del valore di $g^{(2)}(0)$ si è usato mediare su almeno 3 aree diverse in modo da avere una migliore accuratezza ed una stima dell'incertezza associata alla misura.

2.4.1 Funzione di autocorrelazione e interferometro di HBT

Si è visto come tramite l'interferometro di Hanbury Brown and Twiss si ottenga un istogramma con la distribuzione dei ritardi. Da questo è possibile ricavare la funzione di autocorrelazione del secondo ordine e quindi qualificare la natura della luce irradiata dall'emettitore.

Consideriamo la probabilità che k degli n fotoni incidenti vengano rilevati dal rivelatore #1. Primariamente, è necessario considerare l'effetto del beam-splitter, che ha una probabilità di trasmettere (o riflettere) un fotone incidente pari al 50%. La probabilità di trasmissione di un numero k di fotoni al rivelatore #1 è data dalla distribuzione binomiale:

$$BS(k|n) = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{k! (n-k)!} \quad (2.3)$$

I rivelatori utilizzati hanno un comportamento di tipo “click / no click”, ovvero possono determinare l'arrivo di uno o più fotoni senza discriminare il numero di fotoni che arrivano in un intervallo corrispondente alla risoluzione temporale degli stessi. Per calcolare la probabilità di registrazione di k eventi su n , consideriamo quindi l'efficienza dei rivelatori che supponiamo essere uguale per entrambi, e pari a η . Per definizione, la probabilità che il rivelatore #1 non rilevi un numero n fotoni incidenti è data da:

$$P(\text{no click}|\eta, n) = (1 - \eta)^n \quad (2.4)$$

Viceversa, la probabilità di rivelare n fotoni è data da:

$$P(\text{click}|\eta, n) = 1 - (1 - \eta)^n \quad (2.5)$$

Pertanto, partendo da n fotoni iniziali che raggiungono il beam-splitter, la probabilità di rilevare con il rivelatore #1 gli n fotoni incidenti è:

$$\begin{aligned} P(\text{click}_{D1}|n) &= \sum_{k=0}^n BS(k|n)P(\text{click}_{D1}|\eta, k) = \\ 1 - \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2}(1 - \eta) \right]^n &= 1 - \left[1 - \frac{\eta}{2} \right]^n \end{aligned} \quad (2.6)$$

In modo analogo, per il secondo rivelatore raggiunto da $m = n - k$ fotoni si ricava quanto segue:

$$P(\text{click}_{D2}|n - k) = 1 - \left(1 - \left[1 - \frac{\eta}{2} \right] \right)^n \quad (2.7)$$

Dati n fotoni incidenti, la probabilità che venga registrato un evento in contemporanea dai 2 rivelatori è data da:

$$\begin{aligned} &P(\text{click}_{D1}, \text{click}_{D2}|n) \\ &= \sum_{k=0}^n BS(k|n)P(\text{click}_{D1}|\eta, k)P(\text{click}_{D2}|\eta, (n - k)) \\ &= 1 - 2 \left(1 - \frac{\eta}{2} \right) + 1(1 - \eta)^n \end{aligned} \quad (2.8)$$

Si può introdurre il parametro α , definito come il rapporto tra la probabilità di avere eventi di coincidenza su entrambi i rivelatori e la probabilità di rivelazione dei singoli detector.

$$\alpha = \frac{P(\text{click}_{D1}, \text{click}_{D2})}{P(\text{click}_{D1})P(\text{click}_{D2})} \quad (2.9)$$

Dove:

$$P(\text{click}_{D1}, \text{click}_{D2}) = \sum_{n=0}^{\infty} P(\text{click}_{D1}, \text{click}_{D2}|n) |\beta_n|^2 \quad (2.10)$$

$$P(\text{click}_{D1}) = \sum_{n=0}^{\infty} P(\text{click}_{D1}|n) |\beta_n|^2 \quad (2.11)$$

Il termine $|\beta_n|^2$ rappresenta la distribuzione statistica della radiazione incidente sul beam-splitter. Nel caso di un emettitore di singolo fotone (statistica sub-

poissoniana), è possibile esprimere la distribuzione come una funzione “delta di Dirac”, ovvero: $|\beta_n|^2 = \delta_{n,1}$. Le equazioni precedenti diventano quindi:

$$P(click_{D1}) = \sum_{n=0}^{\infty} P(click_{D1}|n)|\beta_n|^2 = \frac{\eta}{2}$$

$$P(click_{D2}) = \eta - \frac{\eta}{2}$$

$$P(click_{D1}, click_{D2}) = 0 ; \alpha = 0$$

Il valore di α ottenuto in questo calcolo corrisponde al valore della funzione di autocorrelazione $g^{(2)}(0)$ per un emettitore di singolo fotone. Le stesse considerazioni si possono fare considerando anche altre statistiche corrispondenti ad una sorgente coerente (si ottiene un valore $g^{(2)}(0) = 1$) ed una sorgente termica ($g^{(2)}(0) = 2$) [32,33]. Si può concludere quindi che tramite l’interferometro di HBT è possibile stimare sperimentalmente il valore della funzione di autocorrelazione del secondo ordine e quindi qualificare la natura (super-poissoniana / poissoniana / sub-poissoniana) di una sorgente luminosa.

2.5 Apparato per la risonanza magnetica rivelata otticamente

Dopo avere allineato il microscopio confocale, è stato configurato l’apparato che consente di applicare campi di microonde (**MW**) ai campioni, e quindi di effettuare misure di risonanza magnetica rivelata otticamente, come riportato nella Sezione 1.3 del capitolo 1.

Gli strumenti utilizzati a questo scopo sono i seguenti:

- Generatore di MW: EXGX -Series RF Vector Signal Generator.
- Amplificatore (ZHL-16W-S+) +40 dbm.
- Analizzatore: N1996A Agilent CSA Spectrum Analyzer.
- Attenuatore: Bird 25-6T-MN.
- Magnete: Eclipse 20mm Alnico Deep Pot Magnet

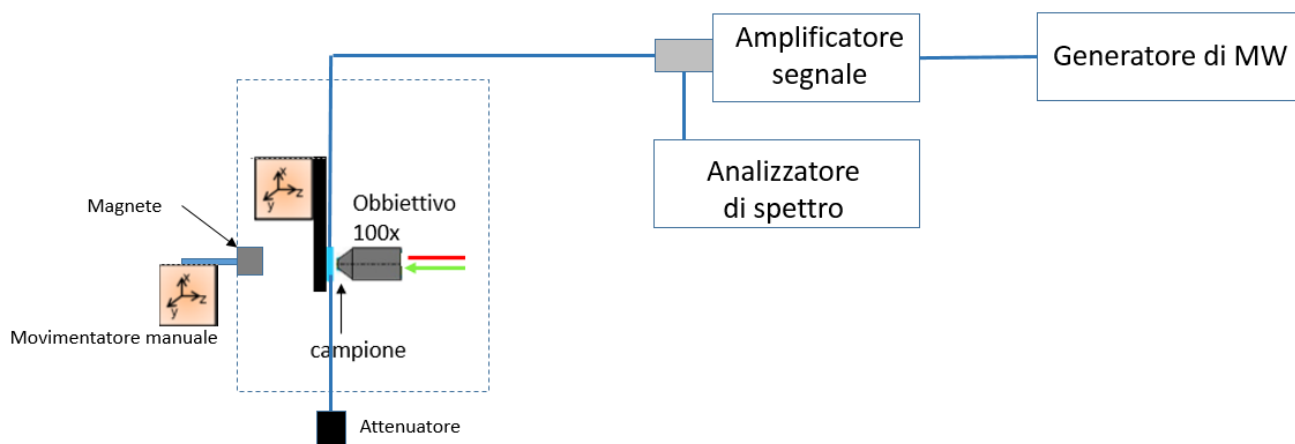


Figura 2.6: Schema apparato per la generazione delle microonde. L'obiettivo 100× è rappresentato per chiarire la posizione dell'asse ottico del microscopio confocale.

Il generatore delle microonde lavora in un intervallo di frequenze compreso tra 9 kHz e 3 GHz. La potenza relativa (rispetto ad un valore massimo di 0.0398 W) del campo MW generato va da -144 dbm a +16 dbm. Per aumentare la potenza in uscita è stato aggiunto un amplificatore alimentato in tensione, che amplifica il segnale di ingresso di 40 dbm. L'analizzatore inserito nel circuito di generazione delle MW misura la potenza riflessa/assorbita dal campione e la frequenza del segnale, consentendo il controllo in tempo reale del corretto funzionamento del sistema.

I cavi utilizzati per portare le microonde sono dei connettori (cavi coassiali, **Type N**) che hanno una banda passante che si estende fino a 11 GHz. Per evitare che il segnale, una volta superato il campione, possa essere riflesso e causare interferenza, è stato aggiunto un attenuatore per le MW con impedenza di 50 Ω .

Per consentire l'applicazione di campi magnetici esterni ai campioni, è stato costruito un movimentatore manuale in grado di spostare un magnete nelle tre direzioni spaziali. Il magnete ha forma cilindrica e genera un campo magnetico di circa 10 mT a contatto della sua superficie circolare. Come si vede dalla figura 2.6 è posizionato sull'asse ottico del microscopio confocale dietro al porta-campioni.

Il sistema di generazione delle microonde è controllato con il computer da un programma in LabView che permette di impostare i seguenti parametri:

- Intervallo di frequenza in cui effettuare la scansione
- Incremento in frequenza della scansione
- Tempo di acquisizione per ciascuna frequenza della scansione
- Potenza delle microonde
- Tempo di acquisizione totale

Riassumendo, il sistema composto dal microscopio confocale e dall'apparato per la generazione di microonde, consente di effettuare le misure di risonanza magnetica rivelata otticamente.

2.6 Produzione dei campioni di nanodiamanti

I nanodiamanti utilizzati hanno subito un processo di irraggiamento e un successivo processo di annealing per creare i centri azoto-vacanza. Vale la pena di precisare che l'impiantazione ionica non è stata condotta dal candidato per questioni organizzative relative alla radio-protezione, ma che comunque il candidato ha preso parte all'attività di pianificazione dei parametri di impiantazione. Nei successivi paragrafi si descrive l'apparato utilizzato.

2.6.1 Irraggiamento

Il processo di irraggiamento è stato svolto presso i Laboratori Nazionali di Legnaro usando un fascio di protoni di 2 MeV. La fluenze di impiantazione utilizzate sono di $F = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

2.6.2 Annealing

Il processo di processamento termico (*annealing*) è stato svolto invece presso i Laboratori di Fisica dello Stato Solido dell'Università di Torino. L'apparato strumentale è composto da una camera di riscaldamento collegata ad una pompa per il vuoto di tipo Scroll, per raggiungere una pressione di 10^{-2} – 10^{-3} mbar, controllata da un sensore Pirani. Il trattamento termico viene svolto in atmosfera controllata di N₂ per evitare processi di ossidazione del diamante. Dopo aver raggiunto le suddette condizioni di vuoto, l'azoto viene introdotto in camera. Vale la pena di precisare che

l'utilizzo di un gas azoto nel processo di *annealing* non ha nulla a che vedere con la formazione dei centri azoto-vacanza. Al contrario, è esclusivamente funzionale a creare un ambiente chimicamente inerte all'interno della camera stessa.

Il riscaldatore (**SU-200-HH, MeiVac**) opera per effetto Joule ed è collegato ad una termocoppia di tipo K per la misura in tempo reale della temperatura in camera, che a sua volta in modo retro-attivo determina la tensione da erogare all'elemento riscaldante.

L'intervallo di temperatura può essere impostato tramite un sistema di controllo sviluppato in ambiente "LabView".

L'apparato ha due sistemi di raffreddamento, viste le alte temperature che può raggiungere. Il primo è un sistema ad aria che consiste in un ventilatore posto sopra la camera, il secondo in un sistema ad acqua composto da un tubo che raffredda direttamente le pareti.

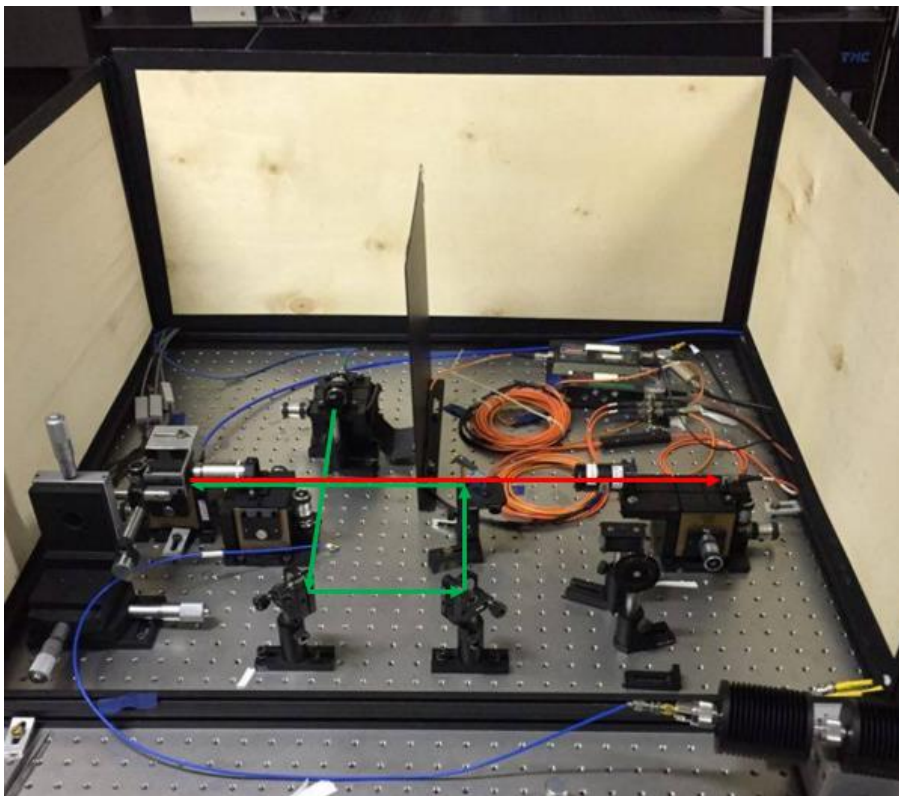


Figura 2.7: foto del microscopio montato e allineato su un banco ottico nei laboratori nazionali dell'INRiM. Le frecce indicano la direzione del laser (verde) e della luce di emissione (rosso).

CAPITOLO 3

3.1 Campioni

In questa parte vengono descritti i campioni utilizzati per le misurazioni. Nel caso del campione monocristallino vengono riportate solamente le caratteristiche fornite dal produttore, mentre per il campione di nanodiamanti anche i vari processi per la sua preparazione.

3.1.1 Campione di nanodiamanti

I nanodiamanti utilizzati sono stati prodotti dalla *Element Six* tramite la tecnica di frammentazione di diamanti HPHT, e appartengono alla categoria dei diamanti tipo Ib (vedi Sezione 1.1.5). Le loro dimensioni possono variare da alcuni nm fino a 250 nm.

Inizialmente i nanodiamanti sono stati processati con dei trattamenti chimici per rimuovere la presenza di elementi contaminanti superficiali. Successivamente, sono stati creati dei centri NV al loro interno tramite un processo di irraggiamento con ioni e un successivo *annealing*.

3.1.1.1 Processo chimico prima dell'irraggiamento

Il trattamento chimico dei campioni precedente alla fase di irraggiamento è stato svolto presso i laboratori del centro inter-dipartimentale *Nanostructured Interfaces and Surfaces* (NIS) di Torino, seguendo un protocollo definito in un precedente lavoro di tesi svolto presso il gruppo in Fisica dello Stato Solido dell'Università di Torino [34].

La polvere di nanodiamanti è stata inizialmente sottoposta a bagno chimico, alla temperatura di circa 90 °C per un tempo complessivo di 72 ore, in soluzione di acido solforico e acido nitrico ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 9 : 1$), in grado di rimuovere gli elementi contaminanti presenti nella polvere di nanodiamanti.

Al fine di separare campioni e acido, la soluzione è stata filtrata a vuoto con un crogiolo *Gooch* in modo da avere in sospensione solo singoli cristalli di nanodiamanti e minimizzare la formazione di agglomerati. La soluzione filtrata ha un pH acido che è stato neutralizzato usando ammoniaca concentrata, che porta alla formazione di $(\text{NH}_4)^+\text{NO}_3$. Quest'ultimo consiste di un composto salino altamente

solubile in acqua. Per questo motivo la soluzione di nanodiamanti è stata travasata in provette da centrifuga e diluita con acqua distillata. Successivamente è stato effettuato un bagno sonico per ottenere una dispersione più omogenea possibile, prima di centrifugare i campioni alla velocità di 1000 giri/minuto per un tempo complessivo di 15 minuti. Il processo di diluzione / bagno sonico / centrifuga è stato ripetuto 3 volte per rimuovere i reagenti chimici utilizzati.

Dopo questo procedimento è stato possibile depositare i nanodiamanti. Da un wafer di silicio sono stati ricavati frammenti di dimensioni di 1 cm^2 che sono stati posti sopra il piano di un fornello da laboratorio riscaldato oltre $100\text{ }^\circ\text{C}$. Usando una pipetta si è prelavata la soluzione con i nanodiamanti in sospensione, e su ogni frammento di wafer di silicio si è depositata una goccia. In questo modo il calore provoca l'evaporazione del liquido, lasciando depositare sul substrato di silicio solamente i nanodiamanti che formano uno strato di circa $10\text{ }\mu\text{m}$. In questo modo i nanodiamanti sono pronti per il processo di irraggiamento.

3.1.1.2 Irraggiamento

I campioni di nanodiamanti contengono una concentrazione di azoto sostituzionale nativo sufficientemente elevata per la creazione di complessi azoto-vacanza. Questi diamanti sono del tipo Ib, e rispetto agli atomi di carbonio, hanno una concentrazione di 100 ppm di atomi di azoto.

Dal momento che il diamante ha una densità atomica pari a $\rho = 1.77 \times 10^{23}\text{ cm}^{-3}$, la densità di atomi di azoto è pari a $\rho_N = 1.77 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$.

Il processo di irraggiamento è necessario alla creazione delle vacanze reticolari richieste per la formazione del complesso. Questa attività è stata eseguita presso i Laboratori Nazionali di Legnaro (INFN), con un fascio di protoni con energia di 2 MeV a differenti fluenze di impiantazione. L'irraggiamento è stato compiuto precedentemente all'inizio delle attività di tesi svolte direttamente dal candidato.

La scelta della fluenza di impiantazione è stata effettuata in modo da ottimizzare la concentrazione di centri NV, affinché ogni nanodiamante ne contenga mediamente 1, e sia quindi un emettitore di singolo fotone.

Per poter determinare il profilo di danneggiamento si usa il codice di simulazione Monte Carlo SRIM (*Simulation of Range of Ions in Matter*) che richiede come input le informazioni sul fascio di protoni e sul campione bersaglio. Inserendo nel codice SRIM i dati della densità di massa del diamante (3.54 g cm^{-3}) e la sua energia di danneggiamento di 50 eV [35], si ottiene una densità lineare di vacanze pressoché costante di $\lambda = 10^3\text{ cm}^{-1}$ fino al picco di Bragg (ossia per profondità di penetrazione inferiori ai $20\text{ }\mu\text{m}$).

Se si assume che la densità di vacanza create sia proporzionale alla fluenza del fascio si ottiene:

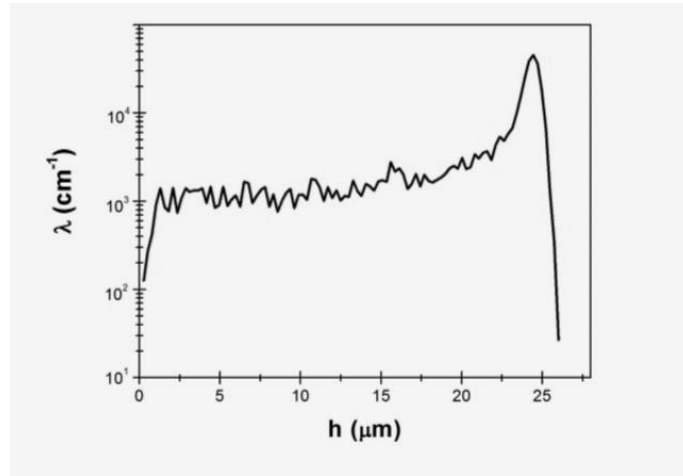


Figura 3.1: densità lineare di vacanze nel diamante in funzione della profondità di penetrazione del fascio. Il grafico è stato ottenuto usando la densità di massa del diamante monocristallino (3.52 g cm^{-3}) e un'energia di danneggiamento pari a 50 eV [35].

$$\rho_v = \lambda \cdot F \quad (3.1)$$

L'efficienza di creazione del centro NV è di circa 1%, ovvero ogni 100 vacanze create si crea soltanto un centro NV. Considerando che in media il volume dei nanodiamanti (stimato in [34]) vale $V_{nd} = 2.7 \times 10^{-16} \text{ cm}^3$, per avere mediamente un singolo centro in ognuno di essi la densità di centri NV deve essere $\rho_{NV} = 3.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Tenendo conto di questi fattori si ricava che la densità di vacanza deve essere di circa $3.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, e il valore di fluenza ottimale pari a:

$$F = 3.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \quad (3.2)$$

Tenendo conto dei risultati ottenuti nel lavoro di tesi precedente già accennato[35], si è deciso di irraggiare i campioni di nanodiamanti con un fascio di protoni con fluenza di $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

3.1.1.3 Trattamento termico

Dopo il processo di irraggiamento i nanodiamanti sono stati sottoposti a trattamento termico (*annealing*) per favorire la formazione dei centri NV. Questo processo è stato svolto presso i laboratori di Fisica dello Stato Solido dell'università di Torino con la strumentazione descritta nel paragrafo 2.6.2 del capitolo 2.

Il trattamento è stato eseguito nelle seguenti condizioni:

- Temperatura: 800 °C per la durata complessiva di un'ora
- Pressione: 800 mbar in un'atmosfera controllata di N₂

3.1.1.4 Trattamento chimico dopo *annealing* e deposizione

Questo passaggio è importate per rimuovere le impurità (in particolare le contaminazioni organiche) introdotte maneggiando il campione nelle fasi di irraggiamento e trattamento termico, che possono provocare un forte segnale di fotoluminescenza di fondo sovrapposto a quello dei centri NV. Questa attività è stata svolta presso i laboratori del centro inter-dipartimentale *Nanostructured Interfaces and Surfaces* (NIS) dell'Università di Torino.

Al fine di separare i nanodiamanti dal substrato di silicio il campione è stato immerso in una soluzione di H₂SO₄ e sonicato per circa 20 minuti. Successivamente, per eliminare i residui organici è stato aggiunto perossido di idrogeno per formare una soluzione di H₂SO₄ : H₂O₂ = 3 : 1 che viene chiamata “soluzione Piranha”.

Quest'ultima ha una elevata acidità, tale da dissolvere anche i depositi di ossidi di metalli e carbonati.

Dopo questo trattamento i nanodiamanti sono pronti per essere depositati su substrato. Per la deposizione si è utilizzato di nuovo un *hotplate*, e come substrato un vetrino (cover-slip dimensione 20×20×0.17 mm³).

Il vetrino è stato posto sopra l'*hotplate* ad una temperatura di 340 °C (punto di ebollizione dell'acido), e con un pipetta è stata depositata sopra al vetrino una singola goccia della soluzione di nanodiamanti precedentemente trattata.

3.1.2 Campione di diamante monocristallino

Il campione monocristallino è stato prodotto dalla *ElementSix* [36] con una tecnica CVD, ha dimensioni di 3×3×0.3 mm³ ed è classificato come “*optical grade*”, appartenendo al tipo IIa. Da specifiche fornite dalla casa produttrice, il campione ha una concentrazione di azoto sostituzionale [N] < 1ppm e di boro [B] < 0.05 ppm.

Il complesso azoto-vacanza viene creato naturalmente nel processo di crescita CVD, e si stima la formazione di un centro NV ogni 200 atomi di azoto. La densità di centri azoto vacanza risulta quindi essere:

$$\rho_{\text{NV}} = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad (3.3)$$

Questo valore è troppo elevato perché possa essere osservato un singolo centro isolato.

3.2 Basette di supporto

Al fine di utilizzare i campioni per le misure con il microscopio confocale e per le misure di risonanza magnetica rivelata otticamente, sono stati sviluppati degli appositi supporti per applicare le microonde in corrispondenza del campione. Sono state realizzate delle basette usando una linea a *micro-strip*, che è costituita da un piano di massa metallico e da una striscia di materiale conduttore di larghezza minore, separati da uno strato di materiale dielettrico.

Si è utilizzato il teflon come substrato dielettrico, mentre per il materiale conduttore un foglio di rame lungo $35\text{ }\mu\text{m}$ con larghezza ottimizzata per minimizzare le perdite di segnali MW con frequenza compresa nell'intervallo 0-3 GHz [37].

Il segnale MW viene portato alla microstriscia tramite dei connettori SMA, che vengono collegati a cavi coassiali che arrivano dal generatore. I campioni sono montati in modo centrale sulla basetta, e ricevono le microonde attraverso un filo di rame (dimensioni del filo $\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ di spessore e $300\text{ }\mu\text{m}$ di larghezza) che passa sopra alla superficie del campione. Il filo è stato contattato con la microstriscia usando della pasta di argento.

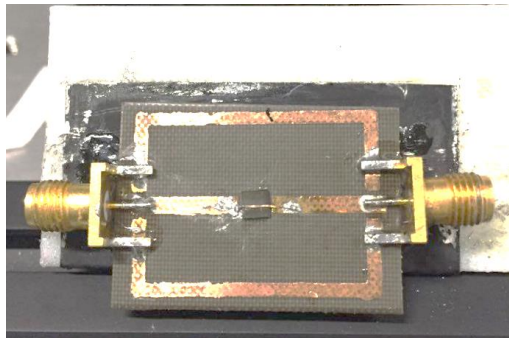


Figura 3.2a: Immagine del campione di diamante monocristallino montato sopra la basetta di teflon con i connettori SMA sui lati. Si distingue il filo di rame che porta il segnale montato sulla superficie del campione.

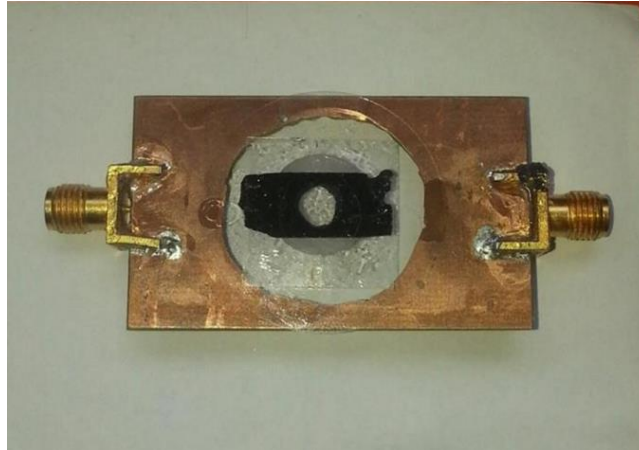


Figura 3.2b: Immagine del campione di nanodiamanti depositati su vetrino posizionati sulla basetta prima dell'implementazione del filo per le MW.

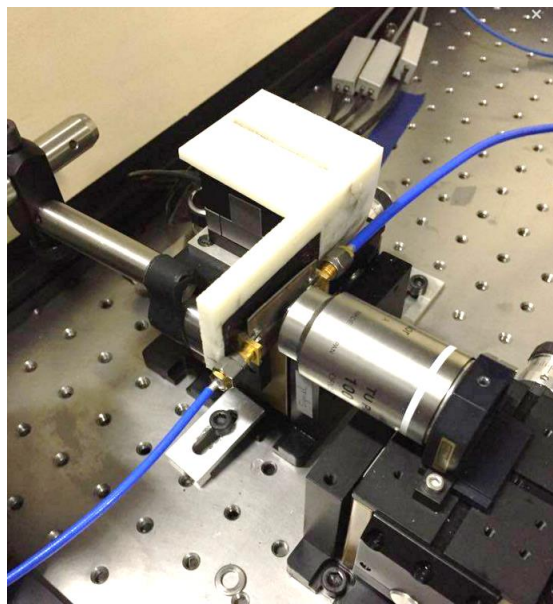


Figura 3.3: Immagine della basetta con il campione montato davanti all'obiettivo 100× del microscopio confocale. Si possono notare i cavi coassiali collegati ai connettori della basetta che portano il segnale.

3.4 Risonanza magnetica rivelata otticamente (ODMR)

In questa sezione verranno illustrati le operazioni preliminari e le modalità di acquisizione dati ODMR presso l'apparato di microscopia confocale, per entrambi i campioni utilizzati. Il primo campione studiato è stato quello di diamante monocristallino: in una prima fase si è utilizzato il microscopio confocale per acquisire delle mappe della superficie e individuare le zone migliori per le misure di ODMR (con e senza campo magnetico esterno), tenendo conto della posizione del filo di rame che porta il segnale delle microonde. Per il secondo campione (dispersione di nanodiamanti) sono state eseguite in una prima fase delle misure per verificare la presenza di singoli centri NV. Successivamente è stato aggiunto il filo di rame per la generazione delle microonde e sono state eseguite alcune misure di ODMR in assenza di campo magnetico esterno.

3.4.1 Campione di diamante monocristallino

Si è scelto di iniziare con il campione monocristallino poiché, come vedremo nei paragrafi seguenti, lavorare con insiemi di centri NV ad alte concentrazioni presenta una fotoluminescenza più intensa e risente in misura minore degli effetti di eventuali imperfezioni reticolari del substrato.

3.4.1.1 Acquisizione mappe in fotoluminescenza

Al fine di ottenere delle buone mappe della superficie del campione si sono seguiti determinanti passaggi che sono elencati in questo paragrafo.

Come prima cosa, attraverso il programma in LabView, viene acquisita una mappa in fotoluminescenza sul piano x - z al fine di identificare con accuratezza la posizione del piano focale della superficie del campione.

È possibile verificare che la distanza focale trovata sia quella che massimizza l'intensità di emissione, grazie ad una funzione del programma ("Point Rate") che visualizza in tempo reale il rateo di conteggi del rivelatore.

Successivamente viene acquisita una mappa in fotoluminescenza sul piano x - y che corrisponde al piano della superficie del campione. Nella figura 3.4 si riporta la mappa ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$) del campione monocristallino eseguita con una risoluzione di 350 nm/pixel e un tempo di acquisizione per ogni punto di 10 ms .

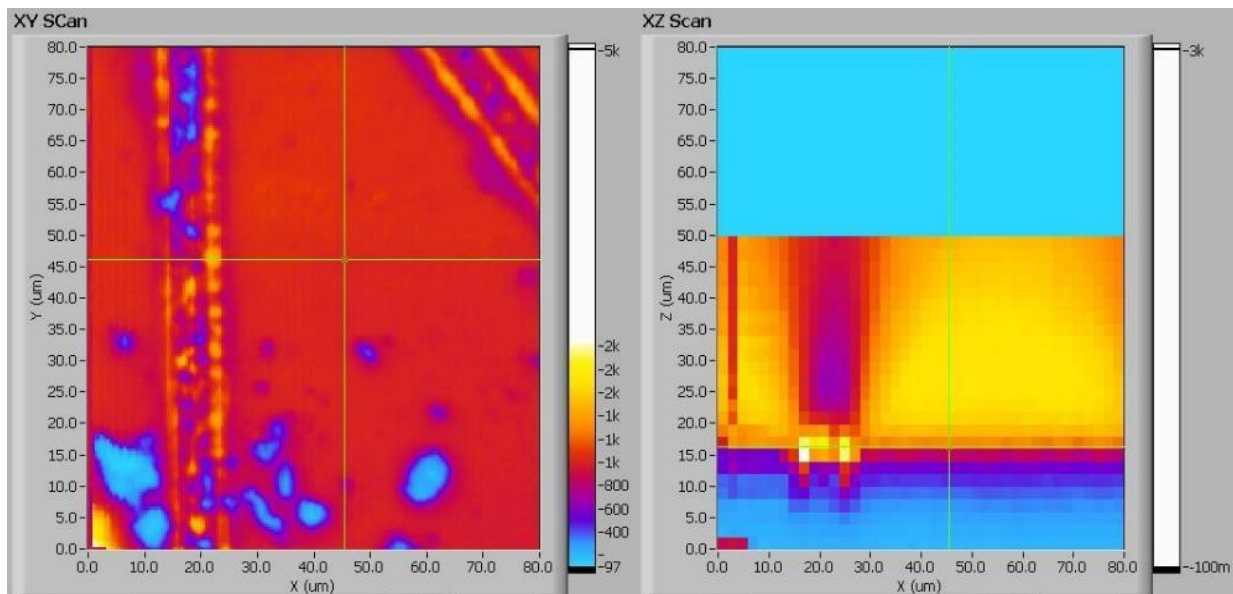


Figura 3.4: A destra l'immagine in fotoluminescenza per trovare la superficie del campione eseguita lungo il piano x-z. A sinistra l'immagine della mappa in fotoluminescenza della superficie del campione. La scala dei conteggi è divisa di un fattore 1000, quindi con 5K di fondo scala si ha in realtà 5M.

Come atteso, la densità di centri NV è estremamente elevata (si stimano circa 100 centri NV μm^{-2}), pertanto non è possibile isolare un singolo centro e la superficie del campione risulta essere omogenea dal punto di vista della luminescenza.

Per il campione monocristallino, vista la sua distribuzione omogenea di centri NV, qualunque zona è potenzialmente ottimale per misure di ODMR su *ensemble*. Si rende quindi necessario stimare la distanza della regione di interesse dal filo che genera le microonde.

Per individuare il filo il campione è stato spostato in altezza, lungo l'asse y, con il movimentatore manuale di 100 μm e sono state acquisite delle mappe seguendo i passaggi citati precedentemente.

In figura 3.5 è riportata una mappa in fotoluminescenza acquisita nelle immediate vicinanze (15 μm) del filo. La zona in blu indica la posizione filo che si trova su un altro piano focale, e quindi presenta un basso numero di conteggi rispetto alla superficie del campione, che è messa a fuoco. Tenendo conto degli spostamenti effettuati lungo l'asse y, possiamo stimare che in figura 3.4 la posizione del cursore indica un punto che si trova ad una distanza di $\sim 195 \mu\text{m}$ dal bordo superiore del filo. In questo punto sono state eseguite le prime misure di ODMR in assenza di campo magnetico esterno.

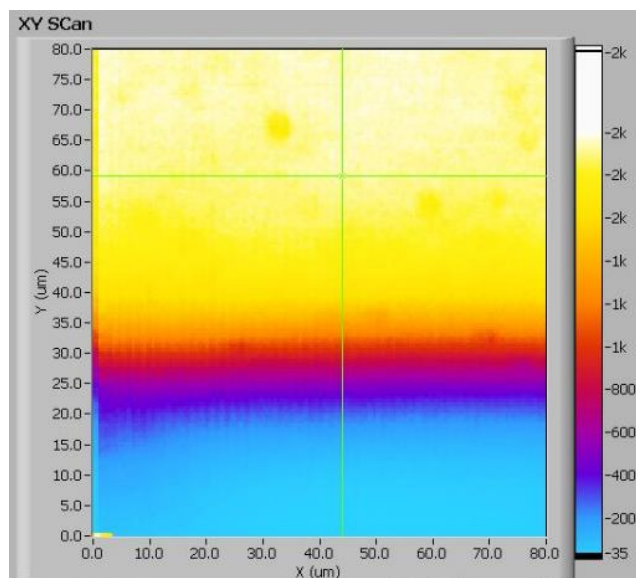


Figura 3.5: Mappa in fotoluminescenza della superficie del campione nei pressi del brodo del filo che porta le microonde.

Punto A: per eseguire le misure di ODMR è stato utilizzato l'apparato per la generazione delle microonde descritto nel paragrafo 2.5 del capitolo 2.

Per queste misure la frequenza di pulsazione del laser è fissata a 10 MHz, mentre la frequenza delle microonde viene fatta variare dal sistema di controllo. I seguenti parametri sono stati impostati:

- Intervallo di frequenza: da 2.80 GHz a 2.95 GHz
- *Step* in frequenza: 0.00025 GHz
- Tempo di acquisizione singolo punto: 15 ms
- Potenza microonde: 10 dbm (0.01 W)
- Distanza dal filo: $\sim 195 \mu\text{m}$
- Tempo di acquisizione totale: 1000 s

Con un tempo di acquisizione totale di 1000 s sono stati svolti dal programma 29 rampe in frequenza consecutivi nell'intervallo riportato. L'intensità di fotoluminescenza in funzione della frequenza applicata, normalizzata rispetto al valore massimo dei conteggi, è riportata nel grafico 3.1.

Successivamente sono state eseguite delle misure di ODMR con gli stessi parametri della misura precedente ma variando la potenza delle microonde. I dati ottenuti alle diverse potenze sono stati normalizzati e rappresentati nel grafico 3.2.

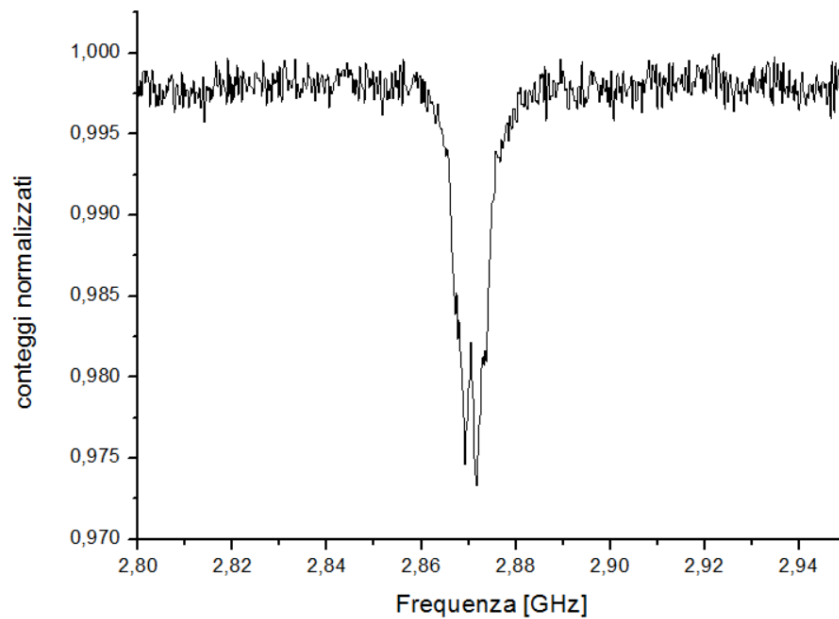


Grafico 3.1: Grafico dei dati di ODMR, in assenza di campo magnetico esterno, sul campione monocristallino alla potenza di 10 dbm (0.01W). Distanza dal filo: 195 μm .

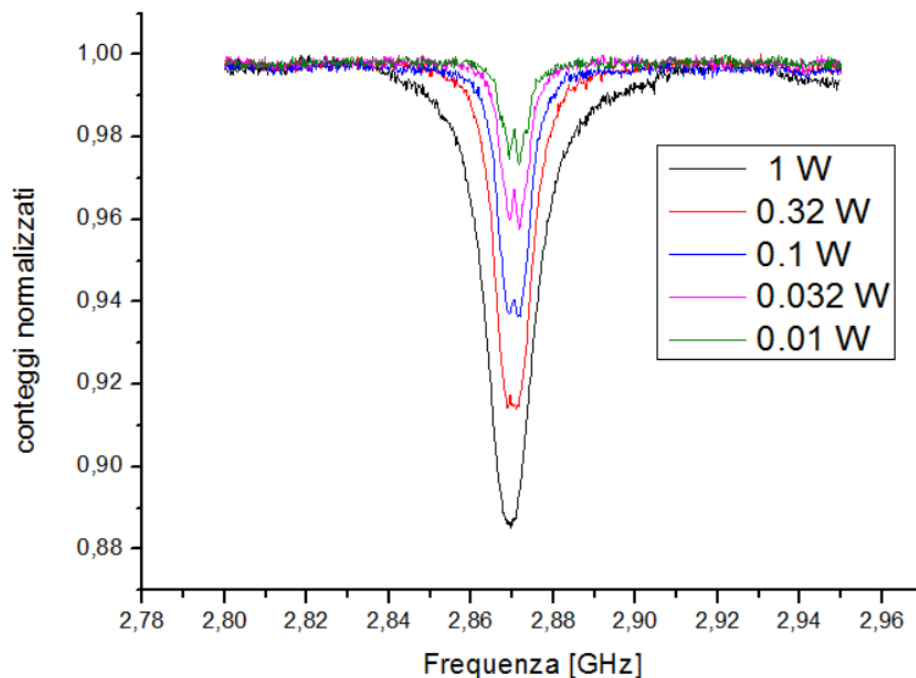


Grafico 3.2: Grafico dei dati di ODMR in assenza di campo magnetico esterno sul campione monocristallino alla potenza delle microonde di 10 dbm (0.01 W), 15 dbm (0.032 W), 20 dbm (0.1 W), 25 dbm (0.32 W) e 30 dbm (1 W). Distanza dal filo: 195 μm .

I dati sperimentali sono stati interpolati con una funzione Lorentziana ed è stato ricavato il valore della posizione centrale del picco, come riportato in Tabella 3.1.

Potenza (W)	X _c (MHz)		
0.01	2869.60	±	0.07
0.032	2870.31	±	0.07
0.1	2870.51	±	0.08
0.32	2870.72	±	0.09
1	2870.8	±	0.1

Tabella 3.1: Valore della posizione del picco di ODMR in assenza di campo magnetico per il campione monocristallino. Distanza dal filo: 195 μm.

Per i valori più bassi della potenza si osserva una divisione del picco rispetto al valore centrale, questo è dovuto alla presenza di un campo magnetico residuo.

$$f(x) = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{(x - x_c)^2 + w^2} \quad (3.4)$$

Per calcolare il valore di questo campo magnetico sono stati usati i dati acquisiti alla potenza di 0.032 W e si è ricavato il seguente valore:

$$h\Delta\nu = 2g_e\mu_b B; B_{residuo} = (64,13 \pm 0,08) \mu T \quad (3.5)$$

L'ordine di grandezza è quello del campo magnetico terrestre. Dal database del *National Centers for Environmental Information* (NOAA) [38] viene dato il valore del campo magnetico medio in funzione delle coordinate geografiche. Per la città di Torino, dove sono state prese le misure, il campo magnetico vale:

$$B_{T,Torino} = (46,34 \pm 0,15) \mu T \quad (3.6)$$

I due valori di campo magnetico non sono compatibili tra di loro, questo significa che il campione e/o la strumentazione, presentano della magnetizzazione residua che si somma all'effetto del campo magnetico terrestre. Si rileva inoltre che si sta misurando la componente del campo magnetico terrestre che si proietta nella direzione dell'asse ottico dei centri NV.

Un'altra causa di divisione del picco può essere dovuta alla presenza di irregolarità nel reticolo come accennato nel paragrafo 1.2.7. Trattandosi di un campione monocristallino questo effetto si può considerare trascurabile.

Punto B: Un'altra serie di misure analoga a quelle appena descritte è stata fatta in un'altra zona del campione, ad una distanza minore dal filo che porta il segnale delle microonde. Seguendo lo stesso procedimento del punto precedente è stata fatta una acquisizione in fotoluminescenza (vedi figura 3.6) in modo da individuare il punto di acquisizione del segnale ODMR. La nuova distanza dal filo è stata stimata, utilizzando delle strutture luminescenti di riferimento presenti sul campione, come in 125 μm dal bordo superiore del filo. I dati ottenuti sono riportati nel grafico 3.3, e sono stati interpolati sempre con una funzione Lorentziana.

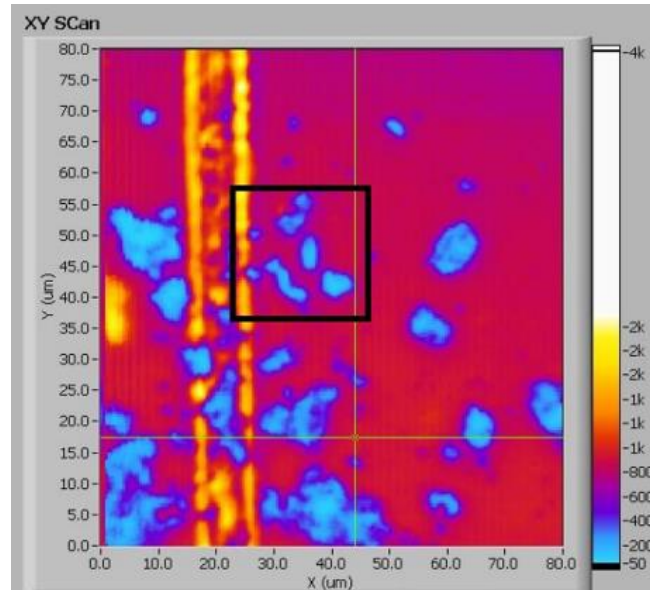


Figura 3.6: mappa in fotoluminescenza della superficie del campione alla distanza di 125 μm dal filo. Il cursore indica la posizione del punto di acquisizione delle misure di ODMR.

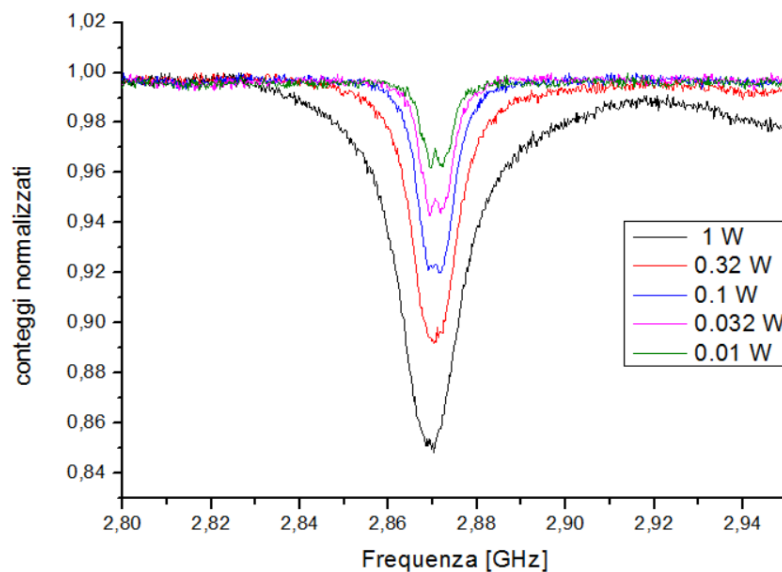


Grafico 3.3: Grafico dei dati di ODMR in assenza di campo magnetico esterno sul campione monocristallino alla potenza delle microonde di 10 dbm (0.01 W), 15 dbm (0.032 W), 20 dbm (0.1 W), 25 dbm (0.32 W) e 30 dbm (1 W). Distanza dal filo; 125 μm .

Potenza (W)	X _c (MHz)		
0.01	2869.78	±	0.07
0.032	2870.47	±	0.07
0.1	2870.75	±	0.09
0.32	2870.95	±	0.1
1	2871.06	±	0.1

Tabella 3.2: Valore della posizione del picco di ODMR in assenza di campo magnetico esterno per il campione monocristallino. Distanza dal filo: 125 μm .

Potenza (W)	FWHM (MHz)			Contrasto %		
0.01	6.53	±	0.14	2.4	±	0.1
0.032	6.90	±	0.12	4.1	±	0.1
0.1	7.76	±	0.1	6.6	±	0.1
0.32	9.3	±	0.1	9.2	±	0.1
1	12.8	±	0.1	11.7	±	0.1

Potenza (W)	FWHM (MHz)			Contrasto %		
0.01	6.73	±	0.14	3.5	±	0.1
0.032	7.28	±	0.12	5.7	±	0.1
0.1	8.3	±	0.1	8.4	±	0.1
0.32	10.9	±	0.1	11.0	±	0.1
1	16.0	±	0.2	14.5	±	0.1

Tabella 3.3: (A) valore della FWHM e il contrasto dei picchi a diversa potenza per il punto a 195 μm . (B) valore della FWHM e il contrasto dei picchi a diversa potenza per il punto a 125 μm .

Si è osservato come a distanza inferiore dal filo, a parità di potenza erogata, otteniamo un migliore contrasto del picco, ma aumenta la sua larghezza (FWHM). Nel paragrafo 1.3.1 si è visto come in presenza di un campo magnetico esterno la sensibilità con cui si può misurare la divisione indotta dall'effetto Zeeman dipenda direttamente dalla larghezza (FWHM) dei picchi di risonanza. Infatti, come si vede dai grafici 3.2 e 3.3, per potenze superiori a 0.1 W non è possibile distinguere la divisione indotta dalla magnetizzazione residua.

3.4.1.3 Misure di ODMR con campo magnetico esterno

Al fine di applicare un campo magnetico esterno, un magnete è stato posto dietro la basetta del campione con orientazione parallela all'asse ottico del microscopio confocale, come mostrato in Figura 3.3. Quello che ci si aspetta è un aumento della divisione dei picchi rispetto alla frequenza centrale di 2.87 GHz. Il punto nel quale sono state eseguite queste misure si trova alla distanza di 60 μm dal bordo superiore del filo. I dati sono stati acquisiti a 3 diverse distanze del magnete dal campione [(4.00 \pm 0.01) cm, (3.00 \pm 0.01) cm, (2.00 \pm 0.01) cm], e con i seguenti parametri:

- Intervallo di frequenza: da 2.80 GHz a 2.95 GHz
- *Step* in frequenza: 0.00025 GHz
- Tempo di acquisizione per *step* in frequenza: 10 ms
- Potenza microonde: 10 dbm (0.01 W)
- Distanza dal filo: $\sim 60 \mu\text{m}$
- Tempo di acquisizione totale: 800 s

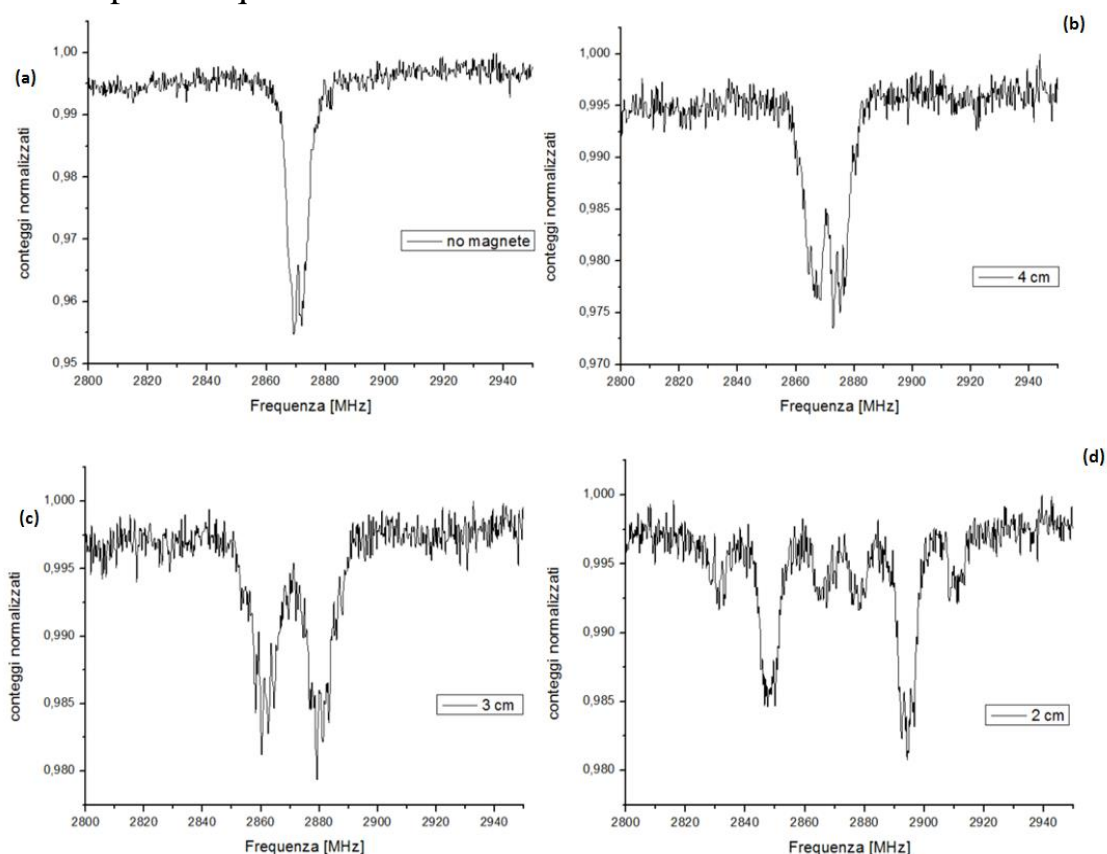


Grafico 3.4: (a) Grafico dati ODMR in assenza di campo magnetico. (b) Grafico dati ODMR con magnete distante 4 cm dal campione. (c) Grafico dati ODMR con magnete distante 3 cm dal campione. (d) Grafico dati ODMR con magnete distante 2 cm dal campione. Tutti i dati sono stati acquisiti con una potenza MW di 0.01 W.

Una seconda serie di misure è stata acquisita aumentando la potenza delle microonde a 0.1 W ed utilizzando gli stessi parametri elencati precedentemente. I dati ottenuti sono riportati nel Grafico 3.5.

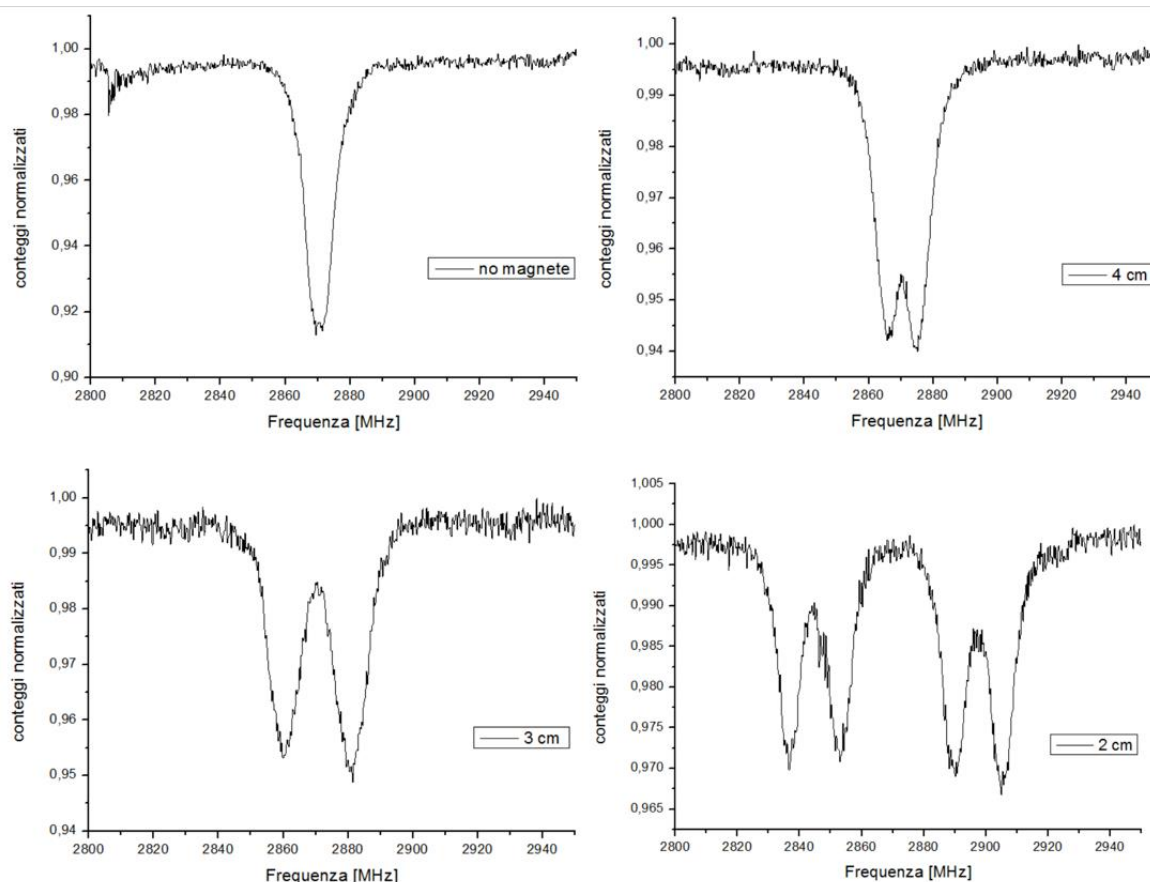


Grafico 3.5: (a) Grafico dati ODMR in assenza di campo magnetico. (b) Grafico dati ODMR con magnete distante 4 cm dal campione. (c) Grafico dati ODMR con magnete distante 3 cm dal campione. (d) Grafico dati ODMR con magnete distante 2 cm dal campione. Tutti i dati sono stati acquisiti con una potenza MW di 0.1 W.

Dai grafici riportati 3.4 e 3.5 risulta evidente la separazione dei livelli indotta dall'avvicinamento del magnete al campione. All'aumentare dell'intensità del campo magnetico l'effetto Zeeman rimuove la degenerazione degli stati $m_s = \pm 1$ dello stato fondamentale del centro NV, aumentando la separazione delle frequenze di risonanza. Si può notare che quando il magnete è sufficientemente vicino al campione è possibile apprezzare la struttura dei due minimi di risonanza, formati dalla convoluzione di due distinte coppie di picchi disposti simmetricamente rispetto alla frequenza centrale in assenza di campo magnetico. Questo è dovuto al fatto che stiamo svolgendo delle misure di ODMR su un grande insieme di centri NV, ciascuno dei quali può essere orientato in 4 modi diversi all'interno del reticolo cristallino tetraedrico del diamante. Di conseguenza, il campo magnetico esterno ha 4 possibili modi di proiettarsi lungo l'asse dei centri.

Per determinare in modo univoco l'intensità e la direzione spaziale del campo magnetico esterno, è infatti necessario separare le risonanze relative a tutti e quattro gli assi cristallografici. A questo scopo, il magnete è stato ulteriormente avvicinato ad una distanza di 1 cm dal campione e si sono acquisiti i dati riportati nel Grafico 3.6.

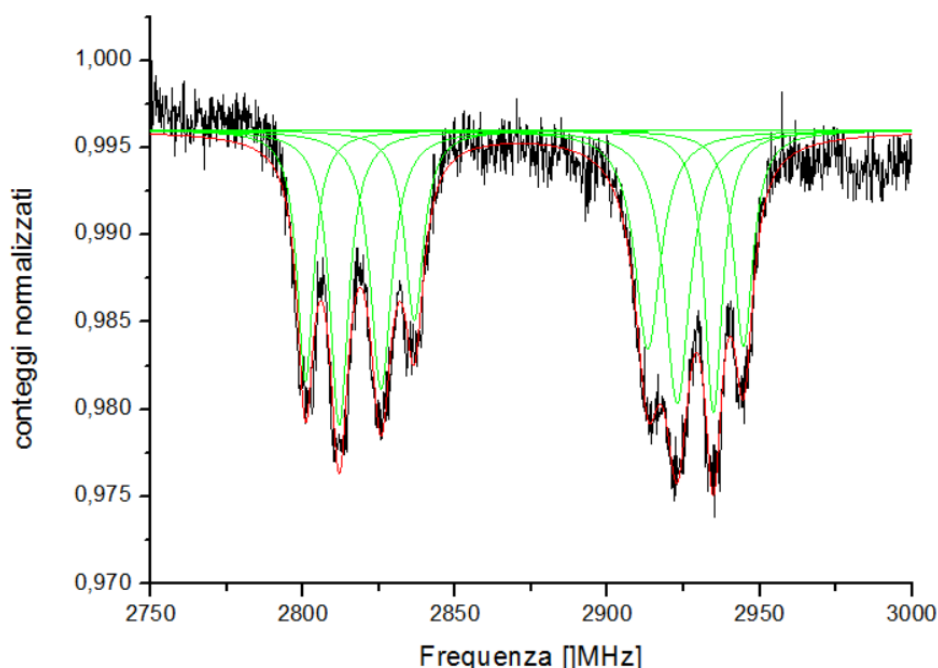


Grafico 3.6: ODMR con il magnete alla distanza di un cm dal campione. Le 4 coppie di picchi sono le diverse possibili proiezioni del campo magnetico sull'asse di simmetria dei centri NV dell'ensemble.

Al fine di determinare la posizione delle coppie dei minimi di risonanza, i dati sono stati interpolati con una curva Lorentziana. Nella tabella 3.4 è riportata la differenza in frequenza tra le coppie di picchi e il valore assoluto della proiezione del campo magnetico sul rispettivo asse del centro NV. I valori sono stati corretti rispetto alla magnetizzazione residua.

$\Delta\omega$ (MHz)			B (mT)		
143.91	\pm	0.17	b_1	2.5692	\pm 0.0004
122.92	\pm	0.15	b_2	2.1944	\pm 0.0005
97.3	\pm	0.2	b_3	1.737	\pm 0.001
76.7	\pm	0.2	b_4	1.371	\pm 0.001

Tabella 3.4: Differenza in frequenza tra le 4 coppie di minimi di risonanza e il corrispondente valore di campo magnetico.

Per determinare il campo magnetico si sono considerati i seguenti versori che rappresentano le possibili orientazioni dei vertici di un tetraedro in un riferimento cartesiano tridimensionale.

$$\begin{aligned}\vec{u}_1 &= \sqrt{2/3} \left(0, 1, \frac{1}{\sqrt{2}}\right) ; \vec{u}_2 = \sqrt{2/3} \left(0, -1, \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \\ \vec{u}_3 &= \sqrt{2/3} \left(1, 0, -\frac{1}{\sqrt{2}}\right) ; \vec{u}_4 = \sqrt{2/3} \left(-1, 0, -\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\end{aligned}\quad (3.7)$$

I dati sperimentali rappresentano le proiezioni del campo magnetico sui quattro versori suddetti. Quello che si ottiene è quindi un sistema di 4 equazioni e 3 incognite, che consentono di determinare la direzione ed il verso del vettore campo magnetico.

Il sistema è stato risolto con le seguenti condizioni:

$$\begin{cases} \vec{u}_1 \cdot \vec{B} = b_1 \\ \vec{u}_2 \cdot \vec{B} = -b_2 \\ \vec{u}_3 \cdot \vec{B} = -b_3 \end{cases}\quad (3.8)$$

Dove b_1, b_2, b_3 sono le proiezioni del campo magnetico in una determinata direzione.

In questo modo sono state ricavate le componenti del campo magnetico e con la quarta condizione ($\vec{u}_4 \cdot \vec{B} = b_4$) è stato verificato che la suddetta scelta dei segni fosse coerente. Nel sistema di riferimento del microscopio confocale, in cui l'asse z corrisponde all'asse ottico, il campo magnetico risulta avere le seguenti componenti.

$$\begin{cases} B_X = (-1.898 \pm 0.004) \text{ mT} \\ B_Y = (0.325 \pm 0.005) \text{ mT} \\ B_Z = (2.918 \pm 0.004) \text{ mT} \end{cases}\quad (3.9)$$

Nella figura 3.7 è stato rappresentato il vettore del campo magnetico nel sistema di riferimento del microscopio confocale.

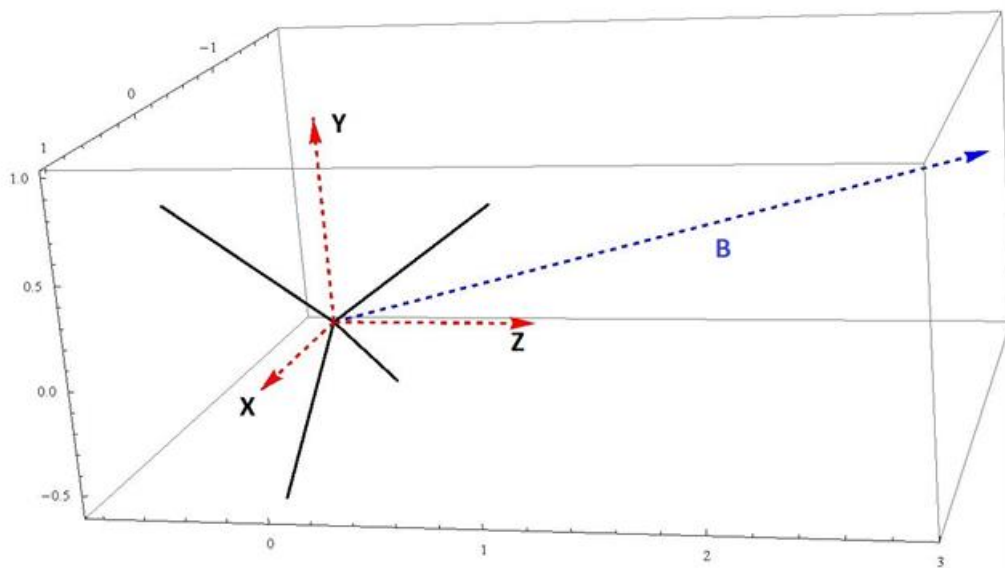


Figura 3.7: rappresentazione schematica della direzione del campo magnetico nel sistema di riferimento del microscopio confocale. L'asse z è l'asse ottico. In nero sono rappresentate le 4 orientazioni dei centri NV lungo le quali si proietta il campo magnetico. La superficie del campione corrisponde al piano x - y .

3.4.1.4 Misure ODMR in funzione della frequenza del laser

Dal campione di diamante monocristallino sono state acquisite delle misure di ODMR variando la frequenza di impulsazione del laser, mantenendo costanti il campo magnetico esterno e la potenza delle microonde. Il magnete è stato posizionato a 3 cm dal campione e le microonde ad una potenza di 0.1 W. I parametri di misura impostati sono i medesimi adottati per le misure riportate al paragrafo 3.4.1.3.

Il laser utilizzato è in grado di emettere impulsi da una frequenza minima di 2.5 MHz fino alla frequenza massima di 80 MHz, scalando progressivamente la frequenza stessa di un fattore 2. I dati ottenuti per le diverse frequenze sono riportati nel Grafico 3.7.

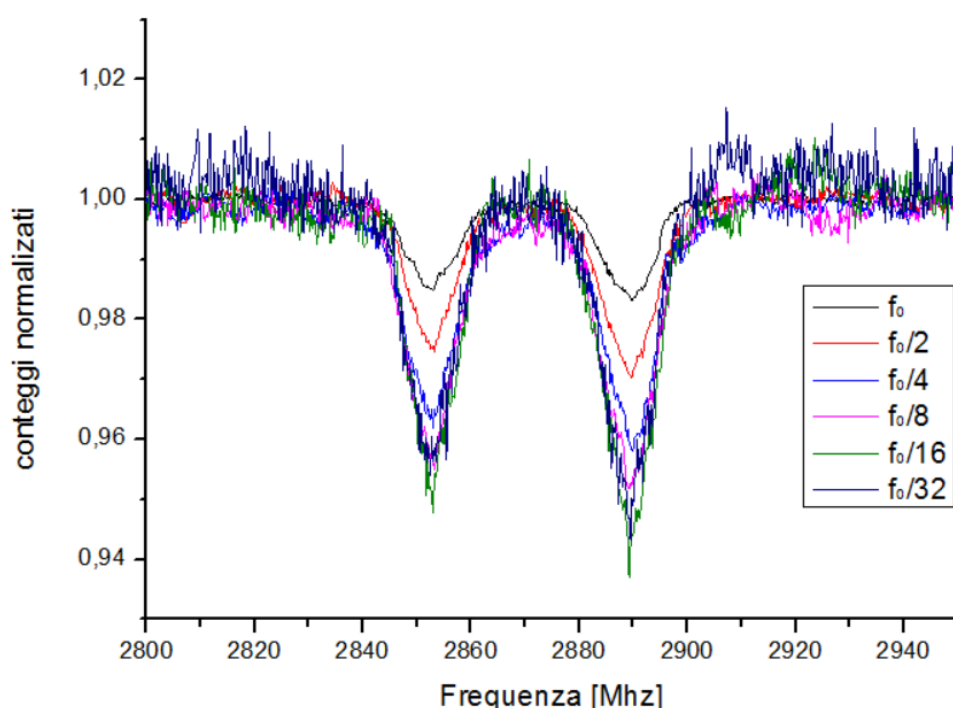


Grafico 3.7: misure di ODMR in funzione della frequenza del laser. Potenza delle microonde costante a 0.1 W e magnete fisso alla distanza di 3 cm dal campione.

I dati ottenuti sono stati interpolati con una curva Lorentziana per stimare il contrasto del segnale in fotoluminescenza alle frequenze di risonanza. Come si osserva dal Grafico 3.8, all'aumentare del periodo di impulsazione del laser, il contrasto aumenta fino ad un massimo del 5% per un periodo di impulsazione di 200 ns. Per meglio interpretare questo andamento consideriamo cosa accade al sistema all'arrivo di un impulso del laser.

Al primo impulso tutti i centri NV vengono inizializzati nello stato fondamentale con $m_s = 0$. Quando la frequenza delle microonde è uguale alla prima frequenza di risonanza (si considera il picco alla frequenza minore del grafico 3.7), il sistema oscilla tra gli stati $m_s = 0$ e $m_s = -1$, e all'arrivo del secondo impulso lo stato di spin viene letto misurando la fotoluminescenza. Per frequenze elevate, lo stato di spin viene letto otticamente in un tempo non sufficiente a popolare lo stato di spin ± 1 . Il contrasto aumenta quindi al decrescere della frequenza del laser impulsato, indicando un aumento della popolazione di quest'ultimo stato. La decrescita del contrasto per il periodo di impulsazione di 400 ns può indicare una decrescita della popolazione relativa dello stato di spin ± 1 per effetto della radiazione delle microonde, oppure può essere indotta da una perdita di coerenza dell'*ensemble* di centri NV.

Quando il periodo di impulsazione è più basso, infatti, le oscillazioni dei centri NV acquisiscono una fase per effetto degli altri spin vicini. La fase accumulata dai centri, nel tempo tra un impulso e l'altro, induce una perdita di coerenza dell'*ensemble* di centri NV diminuendo il contrasto della misura.

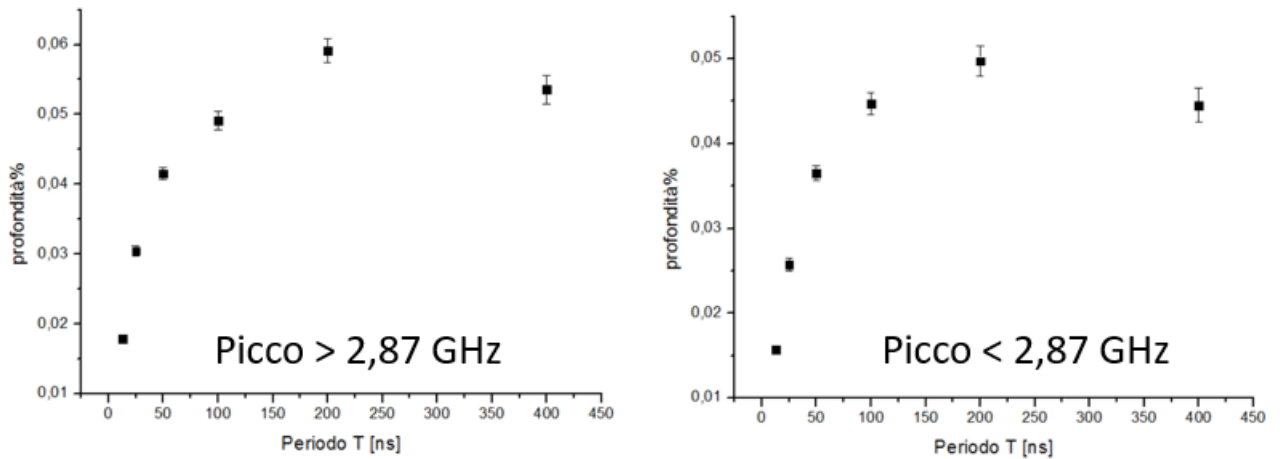


Grafico 3.8: Il grafico riporta la profondità dei picchi del grafico 3.7 in funzione del periodo degli impulsi del laser. Per $t < 200$ ns il sistema viene inizializzato troppo di frequente e il contrasto è inferiore. Per $t > 200$ ns prevale la perdita di coerenza tra i centri NV dell'*ensemble*.

3.4.2 Nanodiamanti

In questa sezione vengono descritte le misure effettuate sui nanodiamanti. In una prima fase il campione consistente nella dispersione di nanodiamanti su substrato di vetro viene mappato per individuare la presenza di nanodiamanti contenenti singoli centri NV. Una volta appurata la presenza nanodiamanti contenenti singoli centri, il campione viene studiato mediante misure di ODMR in assenza di campo magnetico esterno.

3.4.2.1 Acquisizione mappe in fotoluminescenza

Per queste misure il microscopio confocale descritto nel paragrafo 2.1 del capitolo 2 è stato modificato con l'aggiunta di un filtro passa-basso (**FES 700**), dopo il polarizzatore, e di un diaframma. Tale modifica dell'apparato sperimentale ha consentito di ottenere una migliore confocalità del microscopio. Oltre a questo è stato utilizzato solamente un filtro passa-alto con lunghezza d'onda di taglio a 650 nm, a differenza della precedente configurazione nella quale era presente anche un filtro passa-alto con lunghezza d'onda di taglio a 600 nm. Con il laser impostato alla frequenza di impulsazione a 5 MHz è stata acquisita una mappa sul piano x - y di dimensioni ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$), riportata in figura 3.8.

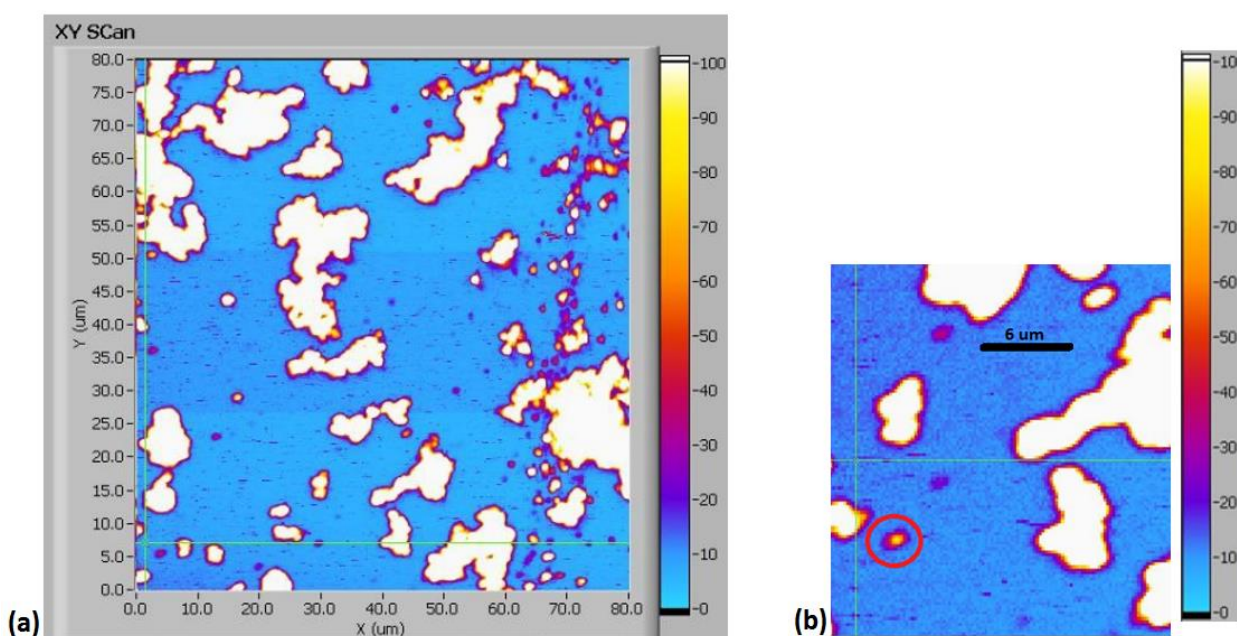


Figura 3.8: (a) mappa ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$) x - y del campione di nanodiamanti. Le zone luminose più grandi sono agglomerati di nanodiamanti e i punti più piccoli sono singoli nanodiamanti. (b) immagine di un nanodiamante con un singolo centro NV.

3.4.2.2 Misure di autocorrelazione $g^{(2)}(\tau)$

Al fine individuare nanodiamanti con singoli centri NV nella regione mappata è stato utilizzato l'interferometro di Hanbury-Brown e Twiss presentato nel paragrafo 2.4 del capitolo 2. La mappa riportata in Figura 3.8(a) è stata scansionata in modo accurato. In Figura 3.8(b) si evidenzia, cerchiato in rosso, il primo nanodiamante con singolo centro NV individuato.

Questo singolo centro NV presenta i seguenti valori di segnale (S) e di rumore (B):

$$S = (78.5 \pm 1.0) \text{ kconteggi/s}$$

$$B = (12.5 \pm 0.1) \text{ kconteggi/s}$$

Il segnale di rumore è stato acquisito misurando il rateo di conteggi da una zona adiacente al centro NV.

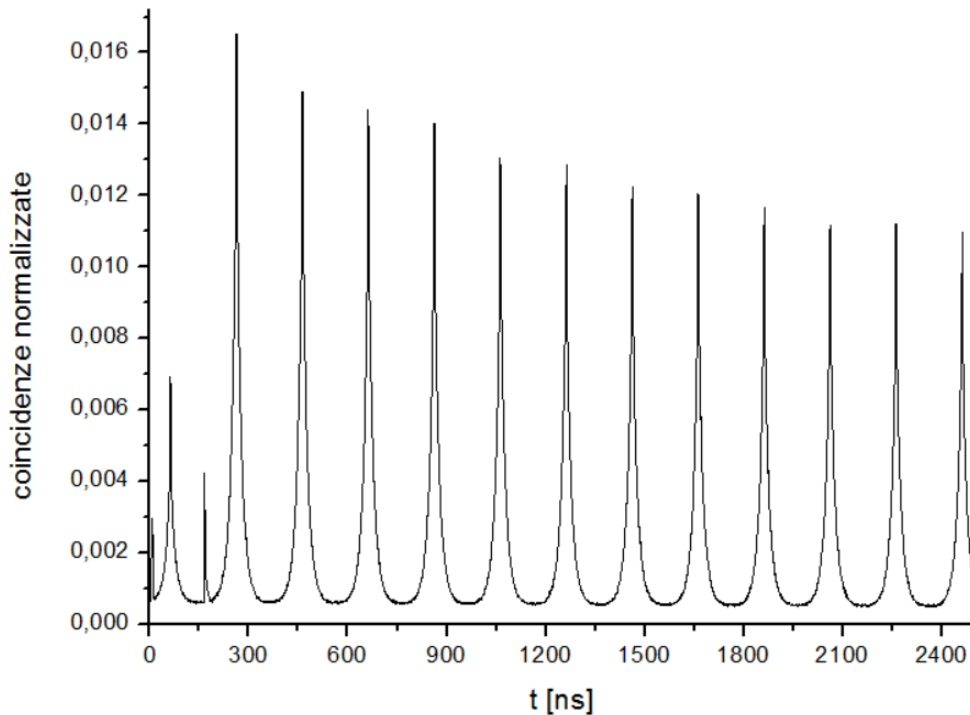


Grafico 3.9: dati della misura di coincidenza sul singolo centro NV_1 nella scala dei tempi.

Il ritardo elettronico applicato ad un ramo dell'interferometro è di 42 ns e il numero di canali utilizzati dal modulo “HydraHarp” è 65536, ognuno dei quali ha una finestra temporale di 0.512 ns (l'ampiezza temporale totale della finestra è di circa 33 μ s). I dati delle misure di auto-correlazione nella scala dei tempi sono riportate nel Grafico 3.9.

Dalla posizione dei picchi risulta evidente il periodo del laser di 200 ns. Dallo studio delle code invece è possibile determinare la vita media del singolo centro mediante interpolazione con una curva di decadimento esponenziale.

Si può notare, intorno al picco di *anti-bunching*, la presenza di due picchi più stretti. Questi sono definiti come picchi di “*backflash*” e sono dovuti alla radiazione emessa da un rivelatore quando viene colpito da un fotone. I portatori di carica nella giunzione p-n del fotodiodo, dove avviene l’effetto valanga all’interno del detector, producono una radiazione nel vicino infrarosso che entra dentro la fibra ottica e viene letta dall’altro rivelatore. Questi picchi sono l’evidenza della rilevazione della presenza di ciascun rivelatore da parte del suo “gemello”. Il segnale di *backflash* può rappresentare un problema quando si sovrappone al picco di *anti-bunching*, e nel caso bisogna regolare opportunamente il ritardo tra i 2 rami dell’interferometro di HBT. A ben vedere, la possibilità di modificare il tempo di ritardo tra i 2 rami dell’interferometro si rivela utile esattamente in questo tipo di circostanza.

Per calcolare il valore della funzione $g^{(2)}(0)$ si sono seguiti i passaggi descritti nel paragrafo 2.4 e del paragrafo 2.4.1 del capitolo 2. Per convertire l’asse delle ascisse nella scala dei tempi di ritardo si è moltiplicato il numero di canali per il valore di 0.512 ns, mentre l’asse delle ordinate è stato normalizzato usando i seguenti parametri:

- $R_1 = R_2 = (78.5 \pm 1.0)$ kcps è il rateo medio di conteggi al secondo di entrambi i detector sul centro NV.
- $w = 1200$ s è il tempo totale di acquisizione dati.
- $T = 200$ ns è il periodo di impulsazione del laser.

Una volta normalizzati i dati, è possibile calcolare il valore della funzione $g^{(2)}(0)$ come il rapporto tra la probabilità di rivelare eventi di coincidenza e la probabilità di rivelare eventi non coincidenti. Questo valore corrisponde al rapporto tra l’area sottesa al picco di *anti-bunching* e l’area di un altro picco qualsiasi in corrispondenza di un impulso laser. Si noti che tutte le aree sono valutate rispetto alla *baseline* determinata dalla radiazione di fondo.

Se (come per il caso considerato) il valore $g^{(2)}(0)$ ottenuto è inferiore a 0.5 si può concludere che l’emettitore sotto esame consiste di un nanodiamante contenente un singolo centro NV.

Con la stessa procedura sono stati indagati anche altri punti della mappa della figura 3.8(a). I risultati sono riportati in Tabella 3.5.

Centro	Segnale [conteggi s ⁻¹]			Fondo [conteggi s ⁻¹]			$g^{(2)}(0)$		
NV_1	78	±	1	12.5	±	0.1	0.24	±	0.04
NV_2	48.8	±	0.2	9.5	±	0.2	0.20	±	0.03
NV_3	101	±	2	9.5	±	0.2	0.771	±	0.014
NV_4	75.8	±	0.6	9.5	±	0.2	0.52	±	0.02
NV_5	57.0	±	0.2	10.2	±	0.2	0.852	±	0.015
NV_6	126.3	±	0.3	10.2	±	0.2	0.71	±	0.02
NV_7	111.2	±	0.2	10.2	±	0.2	0.74	±	0.02
NV_8	58.6	±	0.1	10.2	±	0.2	0.36	±	0.02
NV_9	55.7	±	1.4	10.2	±	0.2	0.66	±	0.02
NV_10	73.6	±	0.6	8.0	±	0.2	0.27	±	0.02
NV_11	56.2	±	0.3	8.0	±	0.2	0.40	±	0.03
NV_12	61.9	±	0.3	12.3	±	0.4	0.26	±	0.02

Tabella 3.5: Valori di segnale, fondo e la $g^{(2)}(0)$ calcolati per i diversi nanodiamanti studiati nella mappa nella figura 3.8(a). Sono stati evidenziati in grassetto nanodiamanti che presentano un singolo centro NV.

3.4.2.3 Misure ODMR in assenza di campo magnetico esterno

Lo scopo di queste misure è l'individuazione di singoli centri NV in nanodiamanti e l'acquisizione di misure ODMR da essi, in assenza di campo magnetico esterno.

In una prima fase si sono nuovamente effettuate delle mappe in fotoluminescenza per determinare la posizione del filo. È stato misurato un basso rateo di conteggi da parte di tutti i nanodiamanti a partire dal bordo superiore del filo fino ai primi 30 μm sul campione. Questa “zona d'ombra” è dovuta alla presenza del filo ad una distanza di alcune decine di μm dalla superficie, il quale intercetta parte del laser di pompa e della luminescenza emessa, nonché al fatto che la superficie non è perfettamente perpendicolare all'asse ottico del sistema.

Pertanto si è deciso di studiare i nanodiamanti ad una distanza maggiore ($\sim 35 \mu\text{m}$) dal bordo dell'antenna che porta il segnale delle microonde. La prima misura è stata eseguita su un agglomerato di nanodiamanti per confrontare il comportamento di *ensemble* di centri NV con i risultati ottenuti per il campione in diamante monocristallino.

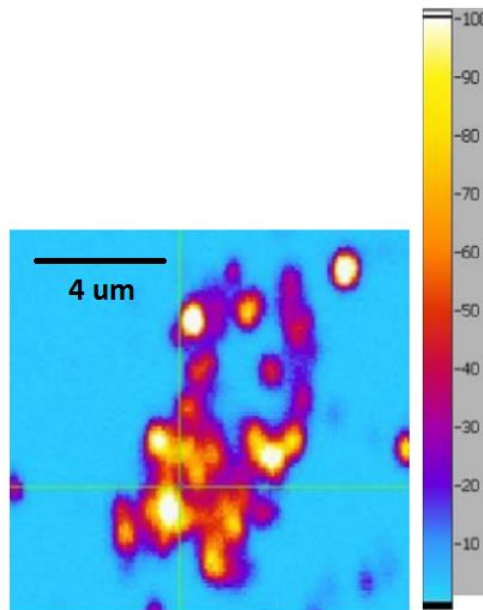


Figura 3.9: mappa dell'agglomerato di nanodiamanti dal quale è stata eseguita una misura di ODMR in assenza di campo magnetico esterno. Distanza dal filo: $\sim 45 \mu\text{m}$.

Con il laser impulsato ad una frequenza di 10 MHz sono state eseguite 2 misure a diversa potenza MW sull'agglomerato di nanodiamanti riportato in figura 3.9, utilizzando i seguenti parametri sperimentali:

- Intervallo di frequenza: da 2.80 GHz a 2.95 GHz
- *Step* in frequenza: 0.5 MHz
- Tempo di acquisizione singolo punto: 10 ms
- Potenza microonde: 20 dbm (0.1 W), 15 dbm (0.032 W)
- Distanza dal filo: $\sim 45 \mu\text{m}$
- Tempo di acquisizione totale: 800 s

Con questi parametri sono stati eseguiti dal programma 50 cicli di misura. I dati ottenuti sono riportati nel Grafico 3.10.

La Tabella 3.6 riporta i dati ottenuti interpolando i grafici con una curva Lorentziana. A differenza del campione monocristallino, i picchi di risonanza hanno una larghezza maggiore. Questo è dovuto al fatto che in un diamante monocristallino le orientazioni dei centri NV sono bene definite dalle direzioni cristallografiche. In un nanodiamante questo è sempre vero ma, è l'orientazione del nanodiamante stesso ad essere arbitraria rispetto al sistema circostante.

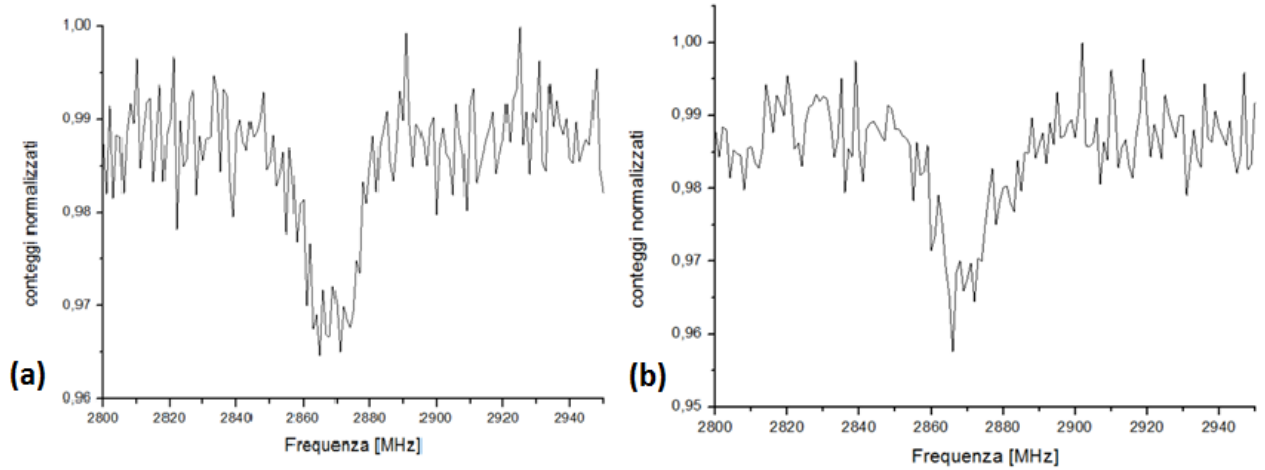


Grafico 3.10: misure di ODMR senza campo magnetico su un agglomerato di nanodiamanti a 45 μm dal filo. (a) potenza delle microonde: 0.032 W, (b) potenza delle microonde: 0.01 W.

Potenza (W)	X_c (MHz)			FWHM (MHz)			Contrasto%		
0.01	2868.4	\pm	0.6	16	\pm	2	2.4	\pm	0.2
0.032	2868.8	\pm	0.6	17	\pm	2	2.5	\pm	0.2

Tabella 3.6: La tabella riporta la posizione del picco e la larghezza per i dati del grafico 3.10

Successivamente sono stati studiati 2 singoli centri isolati in nanodiamante. Le relative mappe in fotoluminescenza sono riportate in Figura 3.10. Per valutare il valore della loro $g^{(2)}(0)$ è stato di nuovo utilizzato l'interferometro di *Hanbury Brown and Twiss* e i passaggi descritti nel paragrafo 3.4.2.2. Per il primo centro, indicato come NV_A, è stato ottenuto il seguente valore:

$$g^{(2)}(0) = (0.48 \pm 0.02) \quad (3.10)$$

Mentre per il secondo centro, indicato come NV_B, è stato ottenuto:

$$g^2(0) = (0.46 \pm 0.02) \quad (3.11)$$

I due centri NV_A e NV_B sono stati trovati rispettivamente a circa 50 μm e 60 μm dal bordo del filo.

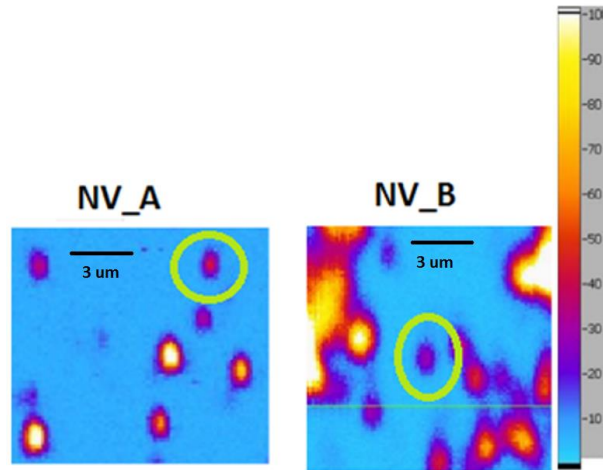


Figura 3.10: mappa in fotoluminescenza dei due nanodiamanti sotto esame: NV_A (sinistra) e NV_B (destra).

I parametri impostati per le misure di ODMR sul primo centro (NV_A) sono i seguenti:

- Intervallo di frequenza: da 2.79 GHz a 2.97 GHz
- *Step* in frequenza: 0.5 MHz
- Tempo di acquisizione singolo punto: 10 ms
- Potenza microonde: 15 dbm (0.032 W)
- Distanza dal filo: ~50 μm
- Tempo di acquisizione totale: 1200 s

I dati ottenuti sono riportati nel Grafico 3.11. Per visualizzare i due picchi è stato aumentato il tempo totale di acquisizione, al fine di aumentare il rapporto segnale:rumore con un maggiore numero di cicli di misura. La scelta della potenza MW di 32 mW è stata fatta osservando che con potenze maggiori (~0.1 W), durante la misura di ODMR l'emissione del centro NV diminuiva in modo considerevole. Dall'analisi dei dati sono stati trovati i seguenti valori:

$$x_{c1} = (2814.0 \pm 0.7) \text{ MHz}, x_{c2} = (2939.8 \pm 0.8) \text{ MHz} \quad (3.12)$$

$$\Delta w = (126 \pm 1) \text{ MHz} \quad (3.13)$$

Dove x_{c1} e x_{c2} sono le posizione dei picchi e Δw la loro differenza in frequenza.

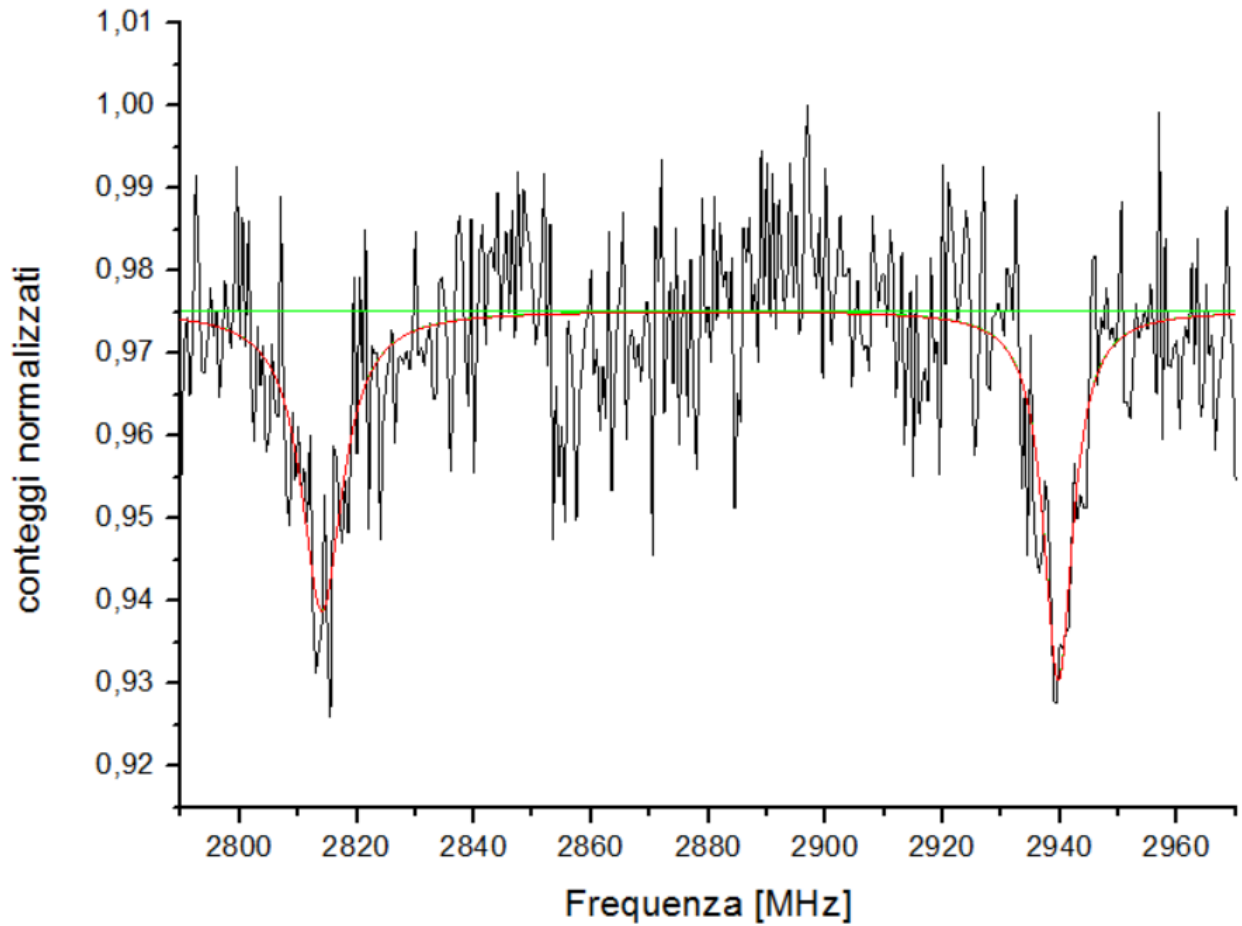


Grafico 3.11: misure di ODMR senza campo magnetico sul centro NV_A. La divisione dei livelli è dovuta alla presenza di un atomo ^{13}C tra i primi vicini alla vacanza del centro NV.

Considerando che il sistema è in assenza di campo magnetico esterno e il fatto che il campo magnetico terrestre non ha un'intensità tale da giustificare la suddivisione misurata tra gli stati $m_s = \pm 1$, questa può essere attribuita all'interazione del centro NV con lo spin nucleare di un atomo vicino. Nel caso specifico, la causa di questa divisione è dovuta ad un atomo di carbonio ^{13}C vicino alla vacanza del centro NV [39,40]. L'hamiltoniana del sistema in assenza di un campo magnetico esterno risulta:

$$H = S\hat{D}S + H_{HF}^{[1]} \quad (3.14)$$

Come riportato nel paragrafo 1.2.7, il primo termine dell'Hamiltoniana descrive l'interazione spin-spin tra i due elettroni del centro NV che causa la divisione tra gli stati $m_s = 0$ e $m_s = \pm 1$. Il secondo termine dell'Hamiltoniana descrive l'interazione dello spin nucleare di un atomo di carbonio ^{13}C contiguo al centro NV con lo spin elettronico del centro NV stesso.

$$H_{HF}^{[1]} = \hbar \sum_{KL} A_{KL}^{[1]} S_K \otimes I_L, \quad K, L = x, y, z \quad (3.15)$$

Dove il simbolo \otimes indica il prodotto di *Kronecker*, S_K sono le componenti cartesiane dell'operatore di spin elettronico con $S = 1$, I_L le componenti cartesiane dell'operatore spin nucleare $S = 1/2$, e A_{KL} è la matrice simmetrica del tensore di interazione.

In [39,40] vengono riportati i valori della matrice del tensore di interazione (espressi in MHz), nel sistema di riferimento di assi principali del centro NV:

$$A_{KL}^{[1]} = \begin{pmatrix} 123.3 & 0 & 0 \\ 0 & 198.7652 & -21.5166 \\ 0 & -21.5166 & 129.4348 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

La matrice da risolvere per trovare gli autovalori del sistema ha rango 6 (per prodotto il *Kronecker* si ha 3×2), pertanto anche il primo termine dell'Hamiltoniana va moltiplicato per una matrice unità 2×2 .

Il sistema è stato risolto con il software *Mathematica* e si sono ottenuti i seguenti risultati:

$$\lambda_{1,2} = -1918.23 \text{ MHz}, \quad \lambda_{3,4} = 1022.63 \text{ MHz}, \quad \lambda_{5,6} = 895.57 \text{ MHz} \quad (3.17)$$

Questi autovalori sono scalati rispetto ad una costante additiva ignota. Questo non rappresenta un problema dal momento che sperimentalmente si misura esclusivamente differenza tra gli stati dello spin dello stato fondamentale del centro NV. I valori calcolati sono stati riscaliati portando arbitrariamente l'autovalore più basso ($\lambda_{1,2}$) a 0.

$$\lambda'_{1,2} = 0, \quad \lambda'_{3,4} = 2940.86 \text{ MHz}, \quad \lambda'_{5,6} = 2813.83 \text{ MHz} \quad (3.18)$$

$$\Delta\lambda = \lambda'_{3,4} - \lambda'_{5,6} = 127.03 \text{ MHz} \quad (3.19)$$

Gli autovalori $\lambda_{1,2}$, $\lambda_{3,4}$, $\lambda_{5,6}$ sono direttamente corrispondenti agli stati $m_s = 0$, $m_s = +1$ e $m_s = -1$.

Il valore ricavato sperimentalmente di $[\Delta\omega = (126 \pm 1) \text{ MHz}]$ è compatibile con il valore calcolato con i parametri teorici (127.03 MHz). In natura la concentrazione di isotopi ^{13}C vale circa 1.1% e calcolando che ogni centro NV ha 3 atomi di carbonio, la probabilità che un singolo centro NV presenti questa configurazione dei livelli è del 3.3 %.

Per il secondo centro (NV_B) sono state acquisite delle misure ODMR con gli stessi parametri del centro NV_A. I dati ottenuti sono riportati nel Grafico 3.12.

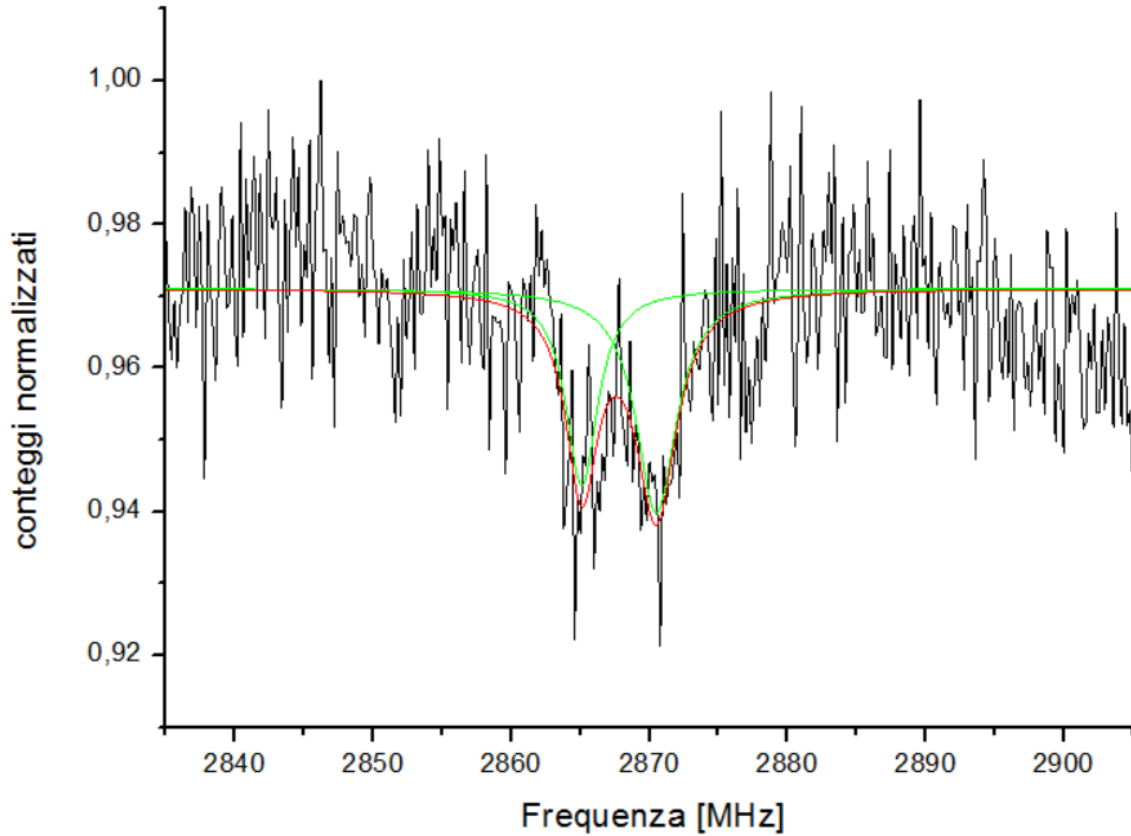


Grafico 3.12: misure di ODMR senza campo magnetico sul singolo centro NV_B

Anche in questo caso sono stati ottenuti 2 minimi di risonanza che sono stati interpolati con una curva Lorentziana come nel caso precedente. Si sono ottenuti i seguenti valori:

$$x_{c1} = (2865.1 \pm 0.4) \text{ MHz} , \quad x_{c2} = (2870.5 \pm 0.4) \quad (3.20)$$

$$\Delta w = (5.4 \pm 0.6) \text{ MHz} \quad (3.21)$$

Anche in questo caso è plausibile attribuire la suddivisione misurata alla presenza di uno spin “spaiato” interagente con il centro NV. In questo caso però non è possibile formulare un’attribuzione altrettanto precisa sulla base di informazioni disponibili in letteratura, e la formulazione di altre Hamiltoniane di interazione va oltre gli scopi di questa Tesi. A titolo semi-quantitativo, in [39,40] viene riportato che l’interazione

del centro NV con un atomo di ^{13}C terzo vicino al centro NV provoca una divisione dei livelli energetici di circa 11-14 MHz. Pertanto si può ragionevolmente ipotizzare che un atomo di carbonio ^{13}C si trova ad una distanza maggiore di un terzo vicino dal centro NV.

Conclusioni

In conclusione, questa attività di Tesi ha conseguito l'obiettivo proposto che consisteva nello sviluppo, nell'ambito dell'esistente collaborazione tra i gruppi di Fisica dello Stato Solido dell'Università di Torino e di Ottica Quantistica dell'Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica, del primo apparato per la misurazione della risonanza magnetica rivelata otticamente (ODMR) da centri di colore in diamante.

Più precisamente, è stato allestito e configurato con successo un microscopio confocale e un interferometro di Hanbury-Brown-Twiss (HBT) per caratterizzare singoli centri azoto-vacanza in campioni di diamante. È stato inoltre implementato un sistema per la generazione di campi a microonde il quale, opportunamente integrato con il microscopio confocale, ha permesso di studiare due diversi campioni di diamante (rispettivamente mono- e nano-cristallino) con misure ODMR.

Dopo l'allestimento dell'apparato strumentale, in una prima fase è stato caratterizzato mediante ODMR un campione di diamante monocristallino che incorporava un'alta concentrazione di centri NV. Consistentemente con quanto riportato in letteratura, si è misurato un valore dello zero-field-splitting pari a 2.87 GHz. Utilizzando un campo magnetico esterno è stato possibile osservare la suddivisione Zeeman degli stati di spin per le diverse orientazioni cristallografiche dei centri NV nel reticolo. In particolare è stato possibile misurare vettorialmente un campo magnetico esterno con precisione di 1 μ T, determinando quindi il modulo e la direzione spaziale del campo magnetico rispetto al sistema di riferimento del laboratorio.

Successivamente sono stati studiati dei nanodiamanti precedentemente irraggiati con un fascio di protoni a 2 MeV ad una fluensa di $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ e trattati termicamente. I nanodiamanti sono stati depositati su un vetrino e sono stati individuati singoli centri isolati calcolando il valore della funzione di autocorrelazione al secondo ordine utilizzando l'interferometro di HBT. Anche per questo campione sono state effettuate delle misure di ODMR su singoli centri NV incorporati in nanodiamanti in assenza di campo magnetico esterno. Altre misurazioni sono state portate a termine su due singoli centri (caratterizzati da valori della funzione di autocorrelazione pari a $g(2)(0) = 0.48 \pm 0.02$ e $g(2)(0) = 0.46 \pm 0.02$, rispettivamente). Sul primo centro è stata misurata una separazione degli spin dello stato fondamentale pari a $(\Delta\omega = 126 \pm 1) \text{ MHz}$, compatibilmente con quanto predetto teoricamente da un'hamiltoniana di interazione del centro NV con un isotopo dell'atomo di carbonio ^{13}C prossimo alla vacanza. Anche sul secondo singolo centro

è stata misurata un'interazione con uno spin nucleare di atomo ^{13}C localizzato ad una maggiore distanza dal complesso NV.

I risultati ottenuti in questa Tesi precludono ad interessanti prospettive per futuri studi. In particolare, nell'immediato futuro l'obiettivo sarà di ridurre il rumore strumentale migliorando l'isolamento ottico e magnetico del microscopio. Si prevede inoltre di implementare un laser in grado emettere impulsi controllati in frequenza e in durata. In questo modo, con il sistema di generazione di microonde implementato nella Tesi, sarà possibile utilizzare più avanzati protocolli di risonanza magnetica per studiare le strutture iperfini dei singoli centri NV e implementare schemi di magnetometria ad alta sensibilità.

Ringraziamenti

Voglio ora ringraziare tutti coloro che mi hanno aiutato e supportato in questo lavoro di tesi.

Per primo voglio ringraziare il Prof. Paolo Olivero per avermi dato la possibilità di entrare nel gruppo “diamantisti” di Fisica dello Stato Solido. Gli sarò sempre grato per la disponibilità dimostrata, la pazienza, e per tutti i consigli che mi hanno aiutato nello svolgimento dell’attività di tesi.

Ringrazio il Dott. Jacopo Forneris per i suoi innumerevoli chiarimenti e consigli riguardanti l’attività sperimentale, senza il suo aiuto non mi sarebbe stato possibile raggiungere questi risultati.

Per gli stessi motivi sono grato al Dott. Andrea Tengattini con il quale ho condiviso la maggior parte del mio tempo nelle lunghe (e “buie”) ore di laboratorio, dimostrandosi una persona estremamente piacevole e con cui parlare davvero di tutto.

Ringrazio le altre persone del gruppo di Fisica dello Stato Solido: Federico Piccolo, Alfio Battiato, Sviatoslav Ditalia e Federico Bosia. Mi sono sentito parte di un gruppo ben affiatato che ha una grande passione per quello che fa, ed è proprio questa la cosa più importante. Grazie a loro ho imparato che la soddisfazione nell’ottenere un risultato, per quanto piccolo, è sempre più grande delle numerose difficoltà incontrate lungo il percorso.

Voglio ringraziare anche il Prof. Marco Truccato e tutti i ricercatori del gruppo di Marco Genovese presso i laboratori di ottica quantistica dell’INRiM. In particolar modo il Dott. Paola Traina e il Dott. Ivo De Giovanni che sono sempre stati gentili e disponibili durante questi mesi di lavoro.

Voglio ringraziare, infine, tutte quelle persone che, seppur involontariamente, posso non avere citato.

BIBLIOGRAFIA

1. M. D. Eisaman, Rev. Sci. Instrum. 82 071101 (2011)
2. <http://www.qolah.org/papers/CLEO-SanJose.pdf>
3. I. Aharonovich et al., Diamond-based single-photon emitters, Progress on Physics, 2011
4. E.M.Purcell et al, Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid, Physical Review, 1946
5. K. Iakoubovskii, Structure and defects of detonation synthesis nanodiamond, in Diamond and Related Materials, vol. 9, 2000, p. 861
6. W. Pfaff et al., Unconditional quantum teleportation between distant solid-state quantum bits, Science, 2014
7. Quantum Candela project, <http://www.quantumcandela.net/index.html>
8. R. Alléaume et al., Experimental open-air quantum key distribution with a singlephoton source, New Journal of Physics, 2004
9. L.P.McGuinness, Nanoscale Quantum Sensing Using Nitrogen-Vacancy Centres in Diamond, PhD Thesis, 2012
10. F.Dolde et al., Electric-eld sensing using single diamond spins, Nature Physics, 2011
- 11.A. Ermakova et al., Detection of a Few Metallo-Protein Molecules Using Color Centers in Nanodiamonds, Nano Letters, 2013
12. L. C. Bassett, F. J. Heremans, D. J. Christle, C. G. Yale, G. Burkard, B. B. Buckley, and D. D. Awschalom, Science (2014)

13. M. S. Grinolds, M. Warner, K. D. Greve, Y. Dovzhenko, L. Thiel, R. L. Walsworth, S. Hong, P. Maletinsky, and A. Yacoby, *Nat. Nano.* 9, 279 (2014)
14. G. Dantelle, a. Slablab, L. Rondin, F. Lain, F. Carrel, Ph Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, F. Treussart, and J. F. Roch. Efficient production of NV colour centres in nanodiamonds using high-energy electron irradiation. *Journal of Luminescence*, 130(9):1655–1658, 2010. ISSN 00222313. doi: 10.1016/j.jlumin.2009.12.003.
15. Doherty et al., The nitrogen-vacancy colour centre in diamond, *Physics Report*, 2013
16. M. D. Ziegler, J. F. Ziegler and J. P. Biersack. *SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter* (LuLu.com, 2008)
17. J. Meijer, B. Burchard, M. Domhan, C. Wittmann, T. Gaebel, I. Popa, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Generation of single color centers by focused nitrogen implantation. *Applied Physics Letters*, 87(26):261909, December 2005. ISSN 00036951
18. Vladimíra Petráková, Andrew Taylor, Irena Kratochvílová, František Fendrych, Jiří Vacík, Jan Kučka, Jan Štursa, Petr Čígler, Miroslav Ledvina, Anna Fišerová, Peter Kneppo, and Miloš Nesládek. Luminescence of nanodiamond driven by atomic functionalization: Towards novel detection principles. *Advanced Functional Materials*, 22(4):812–819, 2012
19. Tinkham M., *Group theory and quantum mechanics*, McGraw Hill, 1964
20. F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Temporal Coherence of Photons Emitted by Single Nitrogen-Vacancy Defect Centers in Diamond Using Optical Rabi-Oscillations. *Physical Review Letters*, 100(7):077401, February 2008
21. A. Beveratos et al., Nonclassical radiation from diamond nanocrystals, *Physical review A*, 2009
22. M. Steiner, P. Neumann, J. Beck, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 035205.

23. Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology Romana Schirhagl, Kevin Chang, Michael Loretz, and Christian L. Degen Department of Physics, ETH Zürich, 8093 Zürich, Switzerland (2014)
24. Realtime Magnetic Field Sensing and Imaging using a Single Spin in Diamond, Rolf Simon Schoenfeld and Wolfgang Harneit 2011
25. Experimental study of power broadening in a two-level atom M. L. Citron, H. R. Gray, C. W. Gabel, and C. R. Stroud, Jr. Phys. Rev. A 16, 1507 (1977).
26. A. Diaspro, Optical Fluorescence Microscopy (Springer, 2011) chap. 1
27. Glauber, R.J. Quantum theory of optical coherence: Selected papers and lectures. Wiley-VCH, Weinheim, 2007
28. Quantum Optics An Introduction MARK FOX Department of Physics and Astronomy University of Sheffield, cap 5,6,8
29. Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology Romana Schirhagl, Kevin Chang, Michael Loretz, and Christian L. Degen
30. Nanodiamonds for high-resolution sensing, Prof M. Tobar's group at University of Western Australia
31. C. Degen, Microscopy with single spins Nature Nanotechnology 3 (2008) 643
32. M. D. Eisaman, «Single-photon sources and detectors,» Review of scientific instruments, n. 071101, 2011
33. Single-Photon Generation and Detection: Physics and Applications, Alan Migdall
34. A. Marsura, Production and characterisation of nanodiamonds with single luminescent centres, Master Thesis, 2014

35. W. Wu et al. Molecular-dynamics study of single atom radiation damage in diamond, Physical Review B, 1994
36. www.e6cvd.com
37. http://www1.sphere.ne.jp/i-lab/ilab/tool/ms_line_e.htm
38. <http://www.ngdc.noaa.gov/geomag-web/#igrfwmm>
39. A. P. Nizovtseva, S. Ya. Kilina, P. Neumannb, F. Jelezkob, and J. Wrachtrupb a B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 2009
40. Quantum Registers Based on Single NV + $n^{13}\text{C}$ Centers in Diamond: II. Spin Characteristics of Registers and Spectra of Optically Detected Magnetic Resonance

