



FACULTAD DE CIENCIAS
Grado en Física

TRABAJO FIN DE GRADO

Curso 2021-2022

Vacantes de Nitrógeno en nanodiamantes

Ana González Currás

Tutores:
María Vélez Fraga
Jonathan Rodríguez Fernández

Agradecimientos

A mis tutores, María y Jonathan, por su implicación, paciencia y dedicación.

A mi familia por su apoyo y por celebrar mis logros como suyos.

A Diego, por escucharme y creer en mi.

Y a mis amigos, porque no habría sido lo mismo sin ninguno de vosotros.

Índice general

1. Introducción	1
2. Defectos puntuales.	5
2.1. Vacantes de la red.	5
2.2. Defectos de Frenkel.	6
2.3. Centros de color.	9
2.3.1. Centros F.	9
2.3.2. Propiedades ópticas.	11
3. Centros NV.	16
3.1. Estructura de niveles.	21
3.2. Métodos de fabricación.	23
3.3. Fluorescencia.	27
4. Aplicaciones.	32
4.1. Magnetómetro.	33
4.1.1. Campo magnético del centro NV.	33
4.1.2. Centro NV en la punta magnética del microscopio AFM.	37
5. Conclusiones.	41

Capítulo 1

Introducción

Un 'sólido perfecto' se caracteriza por presentar una composición periódica de átomos o iones que forman una red tridimensional. De manera que cabe esperar que las propiedades físicas de los sólidos sean consecuencia de su estructura periódica. Experimentalmente se observa que las propiedades esperadas del sólido ideal difieren de las del sólido real. Esta diferencia se puede atribuir a la existencia de **defectos puntuales** en la estructura tridimensional [1].

La primera vez que se demostró esta estructura periódica fue en 1912 cuando von Laue, Friedrich y Knipping llevaron a cabo un experimento de difracción de rayos X a través de un cristal de sulfato de cobre primero, y posteriormente sobre otros del mineral blenda.

Tras este primer experimento de difracción de rayos X por un cristal para demostrar su estructura periódica, toda la primera etapa en el desarrollo de la Física del Estado Sólido ha estado dedicada al análisis de la estructura periódica y al estudio de las propiedades que derivan de ella.

No obstante, es a partir de la Segunda Guerra Mundial (1939-1945) cuando los estudios sobre las imperfecciones de las redes cristalina reciben una mayor atención. En parte, esto se debió a la necesidad de conocer el efecto que los flujos de partículas presentes en los reactores nucleares tenían sobre los materiales empleados como combustibles. Actualmente el estudio de los defectos ha permitido un conocimiento más preciso de la estructura de los sólidos, de su simetría local y de multitud de propiedades físicas como el transporte y el comportamiento mecánico, entre otros.

Cada átomo de carbono del diamante está unido a otros cuatro para formar una red cristalina. Los **centros NV** en diamantes se generan cuando un átomo

de nitrógeno ocupa el lugar que le corresponde a un átomo de carbono en la red y el átomo adyacente es una vacante. Un aspecto muy interesante de los defectos NV es que pueden usarse como sensores estudiando su fotoluminiscencia. Como emiten luz roja cuando se irradian con luz verde en función del nivel m_S en el que se encuentre el electrón, estas imperfecciones permiten la detección ultrasensible de estados de spin electrónicos.

El motivo por el cual es necesario que los centros NV se encuentren en diamantes a escala nanométrica es, en primer lugar, porque los nanodiamantes son estructuras altamente ordenadas con un índice de refracción tan alto como para confinar la luz en su interior, además de presentar una alta conductividad térmica y una baja actividad de interacción. Estos, combinados con centros NV, permiten el desarrollo de sistemas con una gran **sensibilidad magnética**. Por otro lado, el tamaño es idóneo para que sólo exista un defecto NV en la estructura del nanodiamante.

Con el fin de comprender la relevancia de estos defectos y sus infinitas posibilidades, se pone como ejemplo su aplicación en los **termómetros subcelulares**.

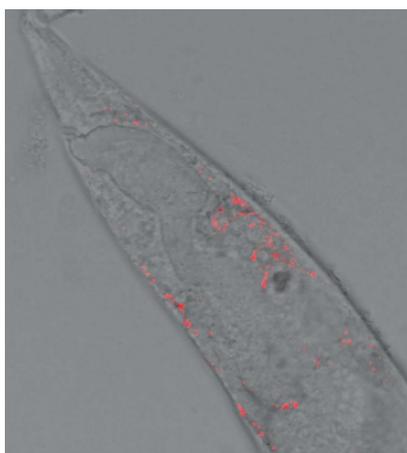


Figura 1.1. Fluorescencia de los nanodiamantes (puntos rojos) en un gusano *Caenorhabditis elegans* colocado sobre un plato de cristal. Imagen obtenida a partir de un microscopio confocal tras aplicar un láser verde. Tiene un diámetro de $80\mu m$ [2].

Los centros NV en diamantes se pueden usar como un sensor microscópico biológico debido a su capacidad de detección, a su estabilidad química y a no ser tóxicos para los organismos vivos. Se ha demostrado que conocer el spin de los centros NV permite detectar variaciones en la temperatura de hasta $0.22\text{ }^{\circ}C$ sin causar daños. En concreto, estos defectos sirven como sensores cuánticos muy precisos para medir los cambios de la temperatura en vivo [2]. Este es un progreso relevante, pues conocer la temperatura de los organismos vivos proporciona información directa sobre sus actividades biológicas.

Al iluminar un centro NV con un láser verde, uno de los dos electrones localizados pasa al primer estado excitado y, cuando el electrón excitado se relaja y vuelve al estado fundamental, el centro NV emite luz roja. Los termómetros con nanodiamantes se han probado para monitorizar la temperatura en el interior de gusanos *Caenorhabditis elegans*. En la Figura 1.1 se muestran nanodiamantes con defectos NV en el interior de un gusano de esta especie de un 1 mm de largo. Para obtenerla, la muestra se ha colocado sobre un plato con fondo de vidrio y se ha usado un microscopio confocal para estudiar la fluorescencia de estos defectos en el interior del gusano.

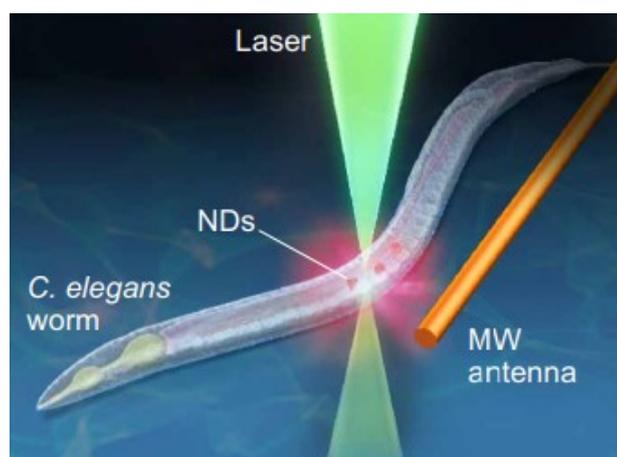


Figura 1.2. Montaje experimental para medir la temperatura de los centros NV en el interior del gusano. Los termómetros cuánticos con nanodiamantes se incorporan al gusano y se mide el espectro de resonancia magnética detectado ópticamente (ODMR) de los defectos NV al aplicar un láser verde y ondas de microondas (MW) [3].

El sistema empleado para realizar el experimento se basa en un microscopio confocal de fluorescencia unido a un irradiador de ondas de microondas que inicializa el sistema. El espectro de la *resonancia magnética detectada ópticamente* (ODMR) de los centros NV se mide como una disminución de la fluorescencia inducida mediante un láser con una cierta longitud de onda. Esta excita la relajación no fluorescente desde el nivel excitado al fundamental, como se explica más adelante a lo largo del trabajo.

A pesar de que el hecho de poder conocer la temperatura a partir de la intensidad de fluorescencia de los defectos NV es un avance muy significativo, en este trabajo se profundiza en la capacidad de los centros para detectar con una gran precisión el spin electrónico mediante espectros de resonancia. Esto se denomina **magnetómetro** y se pueden obtener resultados a escala nanométrica de la variación del campo magnético.

De manera que primero se explican los defectos puntuales en general, los centros de color y sus propiedades ópticas [4], lo que permite comprender los aspectos básicos de las imperfecciones para aplicarlos al tema principal del trabajo. En siguiente lugar, se desarrolla la física de los centros NV en detalle, tanto su simetría como su estructura electrónica, los diversos métodos de fabricación y su fotoluminiscencia [5]. Por último, se estudia en profundidad una de las múltiples aplicaciones que presentan las vacantes de nitrógeno en nanodiamantes, que es la del magnetómetro. Es decir, a partir de la intensidad de la luminiscencia y de la frecuencia del espectro de resonancia del spin, se puede conocer el campo magnético al que está sometido el centro NV. Para ello, se han empleado conocimientos adquiridos en asignaturas como Física del Estado Sólido, específicamente todo lo relacionado a redes cristalinas y sus propiedades. También se han abarcado conceptos relativos a la Física Atómica, como la estructura de niveles, y de la Óptica, como es el caso de la fotoluminiscencia y las propiedades ópticas.

Capítulo 2

Defectos puntuales.

Con el fin de comprender la física de los centros NV, se van a explicar primero los defectos puntuales y los centros de color. De esta manera, se puede abordar de una manera más precisa el tema principal del trabajo al aplicar los conocimientos básicos a un sistema más complejo.

Los defectos puntuales son impurezas químicas, posiciones vacantes en la red y átomos situados en sus posiciones no regulares, también conocidos como átomos intersticiales. Estos, al igual que la naturaleza de los cristales, determinan muchas propiedades relevantes de los sólidos. Es el caso del color, la conductividad de algunos semiconductores, la luminiscencia, ciertas propiedades plásticas y mecánicas de los sólidos, entre otros. Cabe destacar que la difusión de átomos a través de los sólidos puede ser acelerada en gran medida mediante imperfecciones [4].

2.1. Vacantes de la red.

Existen diferentes tipos de imperfecciones puntuales. El caso más sencillo es el de una vacante en la red, también llamado **defecto de Schottky**[4]. Este se origina cuando un átomo del interior de la red de un cristal es trasladado a una posición de la superficie de la misma. Además, lleva aparejado un aumento del volumen del cristal [6].

Es posible conocer diferentes propiedades relevantes de las vacantes en la red. Es el caso de la probabilidad, P , de que exista una vacante en un cristal monoatómico. Esta se calcula mediante el factor de Boltzmann para el equilibrio térmico,

$$P = \exp(-E_V/k_B T), \quad (2.1)$$

siendo E_V la energía que se necesita para que un átomo vaya desde una posición interior de la red del cristal hasta la superficie.

También se puede calcular la concentración de vacantes en el equilibrio para un cristal con N átomos. Tiene la siguiente forma,

$$\frac{n}{N} = \exp(-E_V/k_B T), \quad (2.2)$$

siendo n el número de vacantes en equilibrio, E_V la energía necesaria para trasladar un átomo desde la red del interior del cristal a la superficie y K_B la constante de Boltzmann. Se puede apreciar que la concentración de vacantes en el equilibrio aumenta con la temperatura.

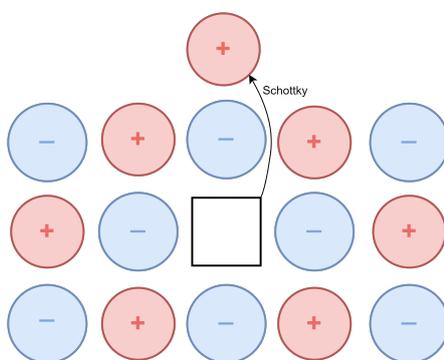


Figura 2.1. Defecto de Schottky en un cristal iónico. Las vacantes mediante un cuadrado. La flecha indica el desplazamiento del ion positivo desde el interior de la red a la superficie del cristal.

Por otro lado, los cristales iónicos se mantienen electrostáticamente neutros cuando se forma un número similar de vacantes positivas y negativas. De manera que el número de vacantes en el equilibrio se calcula mediante la siguiente expresión,

$$n = N \exp(-E_P/2k_B T), \quad (2.3)$$

siendo E_P la energía de formación de un par.

2.2. Defectos de Frenkel.

Otro tipo de imperfección es el denominado **defecto de Frenkel**. En este caso, el átomo se traslada desde una posición de la red a una posición intersticial, es decir, que no suele estar ocupada normalmente. La concentración de defectos de este tipo en el equilibrio se calcula de igual forma que para los defectos de Schottky.

Considerando que el número de posiciones en la red, N , y posiciones intersticiales, N' , es mucho mayor que el número de defectos de Frenkel, n , se obtiene que,

$$n = (NN')^{\frac{1}{2}} \exp(-E_I/2k_B T), \quad (2.4)$$

siendo E_I la energía que se emplea en llevar un átomo desde una posición de la red a una intersticial.

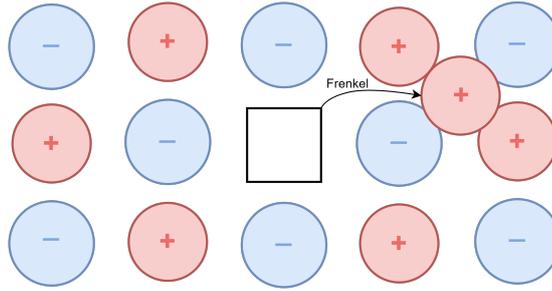


Figura 2.2. Defecto de Frenkel en un cristal iónico. La flecha indica el desplazamiento del ion positivo desde el interior de la red a una posición intersticial del cristal.

La difusión de una vacante en una dirección dentro del cristal es equivalente a la difusión de un átomo en la dirección opuesta. Además, para el caso de los haluros alcalinos, lo más corriente es que presenten defectos de Schottky. Sin embargo, en haluros de plata puros las vacantes más comunes son los defectos de Frenkel.

La conductividad eléctrica en los cristales iónicos no se basa en el desplazamiento de electrones, sino de iones. Es por esto por lo que se denomina **conductividad iónica** y su estudio es una herramienta fundamental en el análisis de defectos en las redes. Cuando un sólido presenta un gradiente de concentración de vacantes o impurezas, N , entonces existe un flujo de movimiento de estos, J_N , a través del sólido. Estos parámetros se relacionan mediante la **ley de Fick**, que presenta un signo negativo para simbolizar que la difusión tiene lugar desde las regiones de concentración alta hacia las de concentración baja,

$$J_N = -D \text{grad } N, \quad (2.5)$$

siendo J_N el número de átomos que atraviesan la unidad de área por unidad de tiempo y D la constante de difusión, que tiene la siguiente dependencia con la temperatura.

$$D = D_0 \exp(-E/k_B T). \quad (2.6)$$

siendo E la energía de activación del proceso.

Además, se cumple que las vacantes e impurezas se distribuyen de manera uniforme en el equilibrio. Para que se produzca la difusión, el átomo debe superar la barrera de energía potencial del átomo vecino.

De manera general, los dos tipos de imperfecciones, Schottky y Frenkel, pueden encontrarse simultáneamente en un mismo cristal. No obstante, es más frecuente encontrar predominancia de un tipo debido a que sus energías de formación son significativamente diferentes [6]. Si se conoce esta energía, es posible conocer el tipo de desorden predominante.

En los cristales iónicos, la energía de formación de estos defectos está directamente relacionada con la polarización que resulta de su creación. Esta, a su vez, depende de la constante dieléctrica y del radio iónico del cristal. Por ejemplo, en el caso del NaCl con radios similares, las imperfecciones Schottky son más comunes. Sin embargo, cuando la diferencia entre los dos radios es mayor, los huecos intersticiales son más amplios y es más sencillo alojar al ion más pequeño, que en muchas ocasiones es el catión. Es el caso del AgBr [6]. Cabe destacar que los defectos Frenkel se encuentran con una mayor frecuencia en los cristales con una constante dieléctrica alta, pues la contribución de la energía de polarización es mayor.

Otro factor relevante es la energía de van der Waals. Debido a la proximidad con los iones vecinos y a que deriva de las fuerzas de dispersión, esta es mayor cuando el ion está en una posición intersticial que cuando se encuentra en una posición reticular. En consecuencia, cuanto mayor es la energía de van der Waals, mayor es el aumento de energía al cambiar a una posición intersticial. Es por esto por lo que los cristales con altas energías de van der Waals presentan una mayor disposición a tener defectos de Frenkel.

Esta demostrado que el desorden Schottky predomina en los haluros alcalinos [6], caracterizado por presentar el mismo número de vacantes aniónicas y catiónicas.

2.3. Centros de color.

Existen varias formas de colorear un cristal de haluro alcalino puro, transparente en toda la región del espectro visible. Pueden introducirse impurezas químicas, bombardearlo con rayos X, rayos γ , electrones y neutrones, o introducir un exceso del ion metálico. Además, se puede obtener un haluro coloreado mediante la electrólisis, que también puede dar lugar a defectos tipo 'centro de color'.

Se define un centro de color como un defecto de la red capaz de absorber la luz visible [4]. La diferencia con una vacante corriente que afecta a la absorción en el ultravioleta es que el centro de color es capaz de colorear los cristales de haluros alcalinos.

2.3.1. Centros F.

El caso más sencillo de un centro de color que contiene un electrón atrapado se denomina **centro F** y se puede producir aumentando la temperatura del cristal con vapor alcalino en exceso o por irradiación usando rayos X [4].

Un centro F ha sido identificado como una vacante de ion negativo con un electrón en exceso ligado a la vacante. La distribución de los electrones en exceso se encuentran sobre los iones metálicos positivos más próximos a la posición vacante. Cabe destacar que el efecto de una vacante de ion negativo en una red periódica perfecta corresponde a una carga positiva aislada, que puede atraer y enlazar un electrón. Es por esto por lo que un electrón es capaz de desplazarse por el cristal y quedar ligado a una posición vacante de ion negativo. En otras palabras, una vacante aniónica se caracteriza por presentar una carga neta positiva. De manera que cuando un electrón se acerca, puede quedarse retenido bajo la influencia del campo de potencial de la vacante. Este electrón no está completamente confinado sino que ejerce interacciones con los primeros y segundos iones vecinos [6].

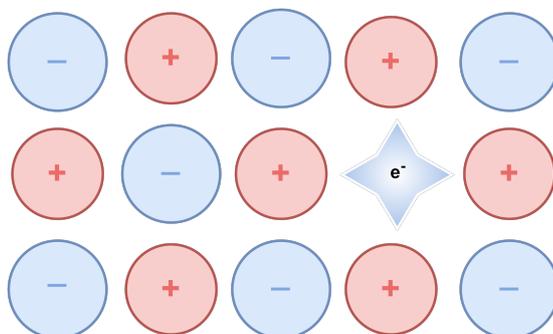


Figura 2.3. Centro F. Electrón ligado a una vacante de ion negativo distribuido sobre los iones positivos adyacentes (modelo propuesto por Boer).

Existen centros más complejos que son grupos de centros F. Es el caso de un **centro M**, formado por dos centros F, o un **centro R**, formado por tres centros F.

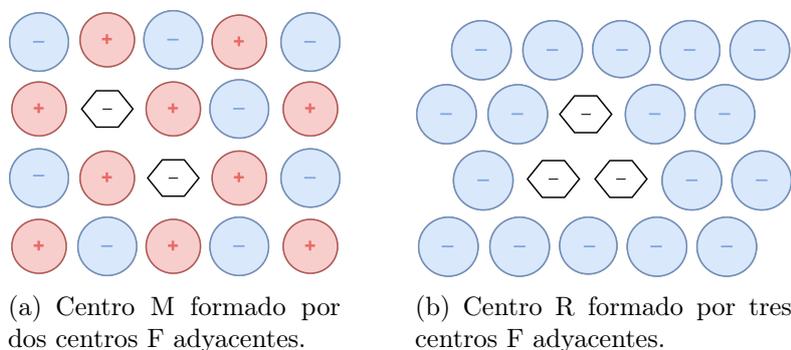


Figura 2.4. Casos de centros de color más complejos.

Los centros M se pueden formar cuando un centro F se asocia con una pareja vacante aniónica-vacante catiónica. También existen centros R_2 formados por dos centros F adyacentes. Un centro R_1 se puede considerar como un centro R_2 ionizado al ser la asociación de un centro F con una única vacante aniónica, es decir, un electrón compartido entre dos vacantes aniónicas [6].

También hay otro tipo de centros denominados **centros V_K** que se caracterizan por no tener vacantes ni otros átomos. Estos se generan cuando un par de iones negativos atrapan un hueco y forman un centro de color.

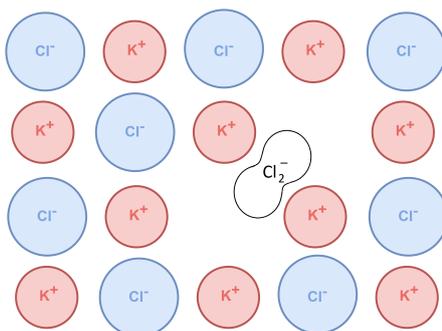


Figura 2.5. Centro V_K formado por un par de iones negativos que atrapan un hueco. En este caso, el Cl_2^- en KCl .

Cuando se irradia con rayos X el KCl , que es un cristal de haluro alcalino, se observa que aparecen en la región visible del espectro tres bandas de absorción denominadas F, V y M. La aparición de cada banda de absorción se corresponde con la existencia de un centro de color del cristal, que normalmente se denomina con la misma letra. La banda F es más intensa y aparece en la región de los

5000 Å y 6000 Å. La banda V se encuentra en el lado ultravioleta de la banda F y la M entre los 8000 Å y los 9000 Å. Durante esta irradiación, se produce la disociación de algunos electrones en electrones libres y vacantes electrónicas, que se transportan a lo largo del cristal. La combinación de estos electrones con vacantes iónicas da lugar a los distintos centros F y M. Por otro lado, la unión de las vacantes electrónicas con vacantes iónicas origina los centros V [6].

Estos tipos de centros se identifican en función de sus frecuencias de absorción ópticas.

2.3.2. Propiedades ópticas.

Para poder desarrollar los siguientes capítulos, es importante comprender por qué sucede el fenómeno del cambio de color de los llamados *centros de color*. Estos se pueden estudiar a partir de la espectroscopia óptica.

Los defectos puntuales presentan una carga efectiva que les permite actuar como centros de atracción para los huecos o electrones. De manera que, cada hueco o electrón atrapado por el defecto constituye un sistema ligado de niveles de energía capaces de caer en la región prohibida [1]. Esto implica que los centros de color son capaces de absorber la luz que reciben cuando esta tiene la frecuencia característica de las transiciones entre su nivel fundamental y los diversos niveles excitados. Así, se proporciona al sólido una **coloración típica**. En otras palabras, aparecen estados de energía en el gap debido a la pérdida de la **periodicidad** de la red tridimensional del sólido.

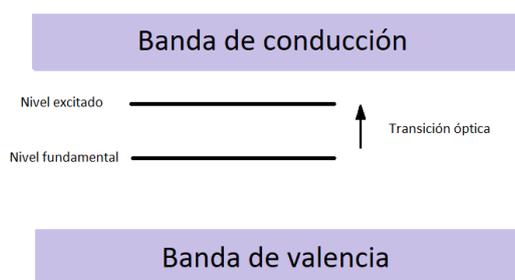


Figura 2.6. Diagrama de la energía en un cristal que presenta niveles en el gap como consecuencia de la pérdida de la periodicidad por la existencia de un centro de color.

Los distintos centros que existen aparecen cuando hay defectos en el material, por lo que la banda de absorción óptica toma el nombre de dicho centro (F, M, R, etc.). Aunque los centros F se han observado en un gran número de compuestos inorgánicos (MgO, CaO, BaO, etc.) y en otros muchos tipos de materiales, los casos más estudiados son los **centros F en haluros alcalinos**, de los que ya se ha hablado en el apartado anterior. Estos se caracterizan por presentar una banda

bien definida en el espectro, como se puede observar en la Figura 2.7.

Los centros F en los haluros alcalinos se caracterizan porque su estado fundamental es el 1s, mientras que el primer estado excitado se compone por los estados 2s y 2p. Además, los espectros de absorción y emisión de estos centros muestran un gran desplazamiento de Stokes (1-2 eV), es decir, una gran diferencia entre las posiciones de los máximos de banda de los espectros de absorción y emisión de la misma transición electrónica. También se aprecian anchos de banda bastante amplios (0.2-0.3 eV) [7]. En consecuencia, estas características indican un acoplamiento electrón-fonón fuerte.

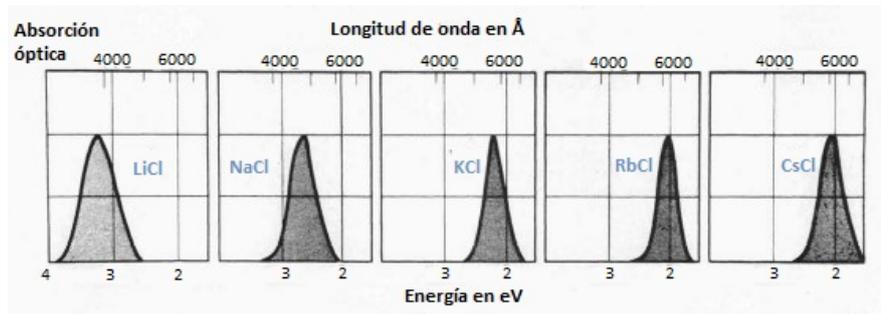


Figura 2.7. Absorción óptica para ciertos haluros alcalinos que presentan centros F frente a la longitud de onda. Se denominan bandas F [4].

Los estados localizados en el gap del centro F se pueden entender como un electrón encerrado en una caja ($V(r) = 0, r < d$ y $r > d$; $V(r) = \infty, r \in [0, d]$), siendo el tamaño del ion, d , proporcional a la constante de red, a . Con el fin de relacionar ambas magnitudes, se debe tener en cuenta que la estructura de $NaCl$, $LiCl$, KCl y $RbCl$ es cúbica centrada en las caras o FCC ($a = 2d$), mientras que el $CsCl$ presenta una estructura cúbica simple o SC ($a = \frac{1}{\sqrt{3}}d$).

Tras resolver la ecuación de Schrödinger para un electrón en un pozo de potencial infinito,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.7)$$

y sabiendo que la función de onda es cero fuera de la caja y continua en todo el espacio,

$$\psi(x) = 0 \text{ si } r = 0 \text{ y } r = d \quad (2.8)$$

se obtiene que

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (2.9)$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -k^2\psi(x) \quad (2.10)$$

con $k = \frac{2mE}{\hbar^2}$. Reordenando esta expresión se tiene que la energía es proporcional al inverso de d al cuadrado,

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{8md^2} \quad (2.11)$$

Así, aplicando este modelo al caso del centro F, se obtiene que la energía de transición del electrón es igual a,

$$\Delta E = E_{2p} - E_{1s} = 2^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{8md^2} - 1^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{8md^2} = 3 \frac{\pi^2 \hbar^2}{8md^2} \quad (2.12)$$

siendo E_{1s} la energía del estado fundamental, E_{2p} la energía del estado excitado y m la masa efectiva del electrón.

Esto se puede demostrar representando la energía calculada mediante la ecuación (2.12) con los datos experimentales de las bandas F correspondientes a los haluros alcalinos de la *Tabla 1* en [8]. Estos datos se resumen en la siguiente tabla.

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
$d(\text{\AA})$	2.57	2.81	3.14	3.27	3.56

Figura 2.8. Resumen de los datos experimentales de los tamaños de los iones, d , en ángstroms de los haluros alcalinos de [8] empleados para representar los resultados obtenidos.

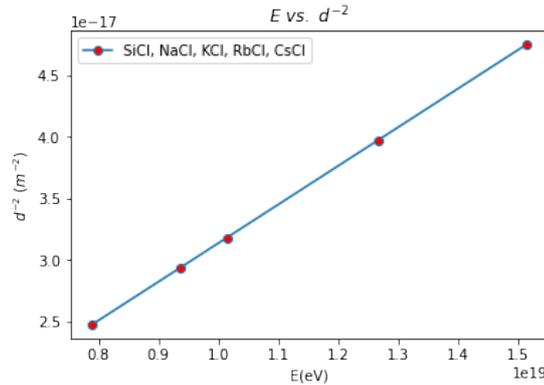


Figura 2.9. Energía de transición entre el nivel fundamental y el primer excitado de diversos haluros alcalinos frente al inverso del tamaño del ion, d , al cuadrado [8].

Se puede observar que al cambiar d para cada haluro alcalino, la relación entre las magnitudes se mantiene lineal. Así, se puede concluir que tomar el modelo de un electrón en un pozo de potencial infinito y aplicarlo al caso del centro F en este tipo de materiales es correcto.

Además, la longitud de onda que corresponde al máximo observable de la banda de absorción del centro F depende de d a partir de la **relación de Mollwo** [8],

$$\lambda_{max} = 667d^2 \quad (2.13)$$

con los valores de d en ángstroms (\AA).

Estas fórmulas solo se pueden aplicar a aquellos haluros alcalinos que cristalicen en estructuras FCC, por lo que en este caso se debe excluir el CsCl del desarrollo.

Como ya se dijo antes en este apartado, existe una relación directa entre el tamaño del ion, d , y el parámetro de la red, a . Aplicando esto y usando de nuevo los datos experimentales de [8], se obtiene la siguiente representación.

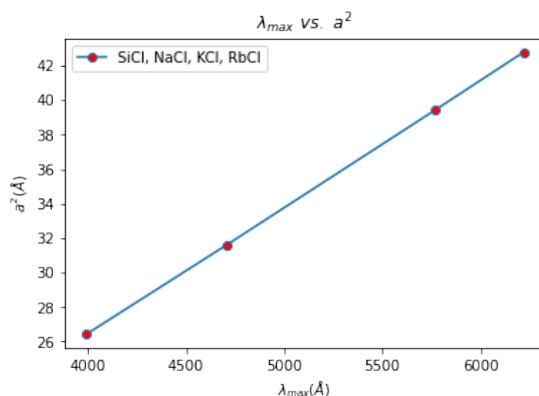


Figura 2.10. Longitud de onda del máximo observable de la banda de absorción del centro F frente al cuadrado del parámetro de red.

Como era de esperar, la relación es lineal y ambas magnitudes son directamente proporcionales. Con el fin de obtener unos resultados más precisos, se ha usado la aproximación (4) en [8] para los centros F,

$$\lambda_{max} = 703d^{1.84} \quad (2.14)$$

con $d = \frac{1}{2}a$ en angstroms (\AA).

Se puede observar que el exponente de d ya no es al cuadrado. Esto se debe a que no se trata exactamente de una caja. Esta proporción proviene de que la energía también se puede expresar como,

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.15)$$

Debido a la existencia de los nuevos niveles de energía de los centros de color en los sólidos, estos se convierten en fotoconductores. Es decir, los huecos o los electrones cercanos a las bandas de conducción o de valencia se pueden excitar

con la luz para que pasen a estas bandas. También es posible extinguir los centros de color de un determinado sólido empleando la luz mediante un proceso similar que permite utilizar los centros de color como medio de información reversible. El hueco o el electrón atrapado por el centro pasa a la banda de conducción o de valencia, pero en este caso es enviado de nuevo a otra imperfección. De manera que desaparece la banda de absorción óptica y se blanquea el cristal.

Cabe mencionar que el gran interés que presentan estos estudios está conectando con la búsqueda de mejores materiales de centelleo y almacenamiento. También juegan un papel relevante en la ciencia de superficies clásica y en las recientes investigaciones de nanomateriales.

Una vez conocidos los niveles energéticos de los centros F, será más sencillo explicar en el siguiente apartado el caso de los centros NV.

Capítulo 3

Centros NV.

Los diamantes están constituidos por átomos de carbono, cada uno de estos unido a otros cuatro átomos formando una red cristalina. Tienen multitud de características interesantes, como una elevada transparencia óptica, inercia química y dureza mecánica. Además, la red cristalina de los diamantes se encuentra casi libre de spines nucleares debido a que el isótopo de carbono más abundante tiene spin nuclear cero [9]. En consecuencia, la red presenta un ruido magnético bajo y los spines electrónicos de los centros de color pueden tener tiempos de coherencia tan largos como para alcanzar el rango de los milisegundos a temperatura ambiente.

No obstante, al presentar el mayor índice de refracción conocido en la naturaleza ($n = 2.4$) y un alto coeficiente de reflexión al aplicar las ecuaciones de Fresnel, la extracción de la luz de los centros de color en diamantes se convierte en un desafío que a menudo exige la estructuración del diamante con el fin de obtener estructuras fotónicas o el uso de nanodiamantes. En otras palabras, un porcentaje de la luz de la fotoluminiscencia queda confinada en el interior de los centros de color como consecuencia de la reflexión total. Esto implica una fuerte relación entre los campos de la fotónica de diamantes, la nanofabricación y la detección empleando centros de color [9].

En las redes cristalinas de los diamantes pueden existir vacantes o encontrarse átomos de otro elemento. Este es el caso de los **centros NV**, en donde un átomo de nitrógeno ocupa la posición de un átomo de carbono y el átomo adyacente es una vacante, Figura 3.1(a).

En la Figura 3.1(b) se puede observar con más detalle la estructura atómica de un centro NV: los tres átomos de carbono, la vacante y el átomo de nitrógeno. Al tratarse de un centro compuesto, su simetría influye en que los niveles energéticos

dependen de su orientación. Por otro lado, como los centros NV son anisótropos, se puede emplear el spin para medir el campo y observar como este varía. Esto convierte a este tipo de centros en excelentes sensores del campo magnético.

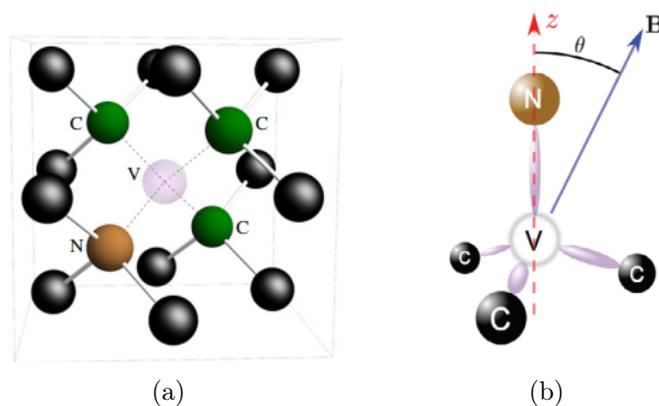


Figura 3.1. (a) Esquema de una vacante de nitrógeno en una red de diamante. La vacante en blanco, los primeros átomos vecinos de carbono a la vacante en verde, el átomo de nitrógeno en marrón y los segundos átomos vecinos de carbono en negro [10]. (b) Estructura atómica de un centro NV. Un campo magnético se aplica con determinado ángulo θ con respecto al eje Z [11].

El átomo de nitrógeno presenta cinco electrones de valencia, tres unidos a los átomos de carbono mediante un enlace covalente y los otros dos sin enlazar, por lo que se denominan par solitario. En el caso de la vacante, esta tiene tres electrones sin enlazar, uno desapareado y otros dos unidos mediante un enlace cuasi-covalente. En consecuencia, el centro NV^0 es **paramagnético** y tiene un único electrón desapareado.

Por otro lado, los centros NV se caracterizan por presentar un grupo puntual de **simetría** C_{3v} con un par vacante-nitrógeno orientado en la dirección cristalina [111]. Las operaciones de simetría son permutaciones de átomos que transforman el centro en uno que no es posible distinguir del original. En este caso, al tratarse del grupo C_{3v} , esto significa que contiene los elementos de simetría C_3 y tres σ_v .

El elemento de simetría C_3 simboliza una rotación con un eje propio de orden 3, con 3 posiciones equivalentes. De manera que la molécula no cambia después de una rotación de 120° ($\frac{360^\circ}{3}$). Además, los tres elementos σ son otro tipo de operación de simetría denominada **reflexión**. Las reflexiones en torno a estos planos de simetría cambian un átomo por otro situado a la misma distancia al otro lado del plano. En este caso, los planos σ_v simbolizan planos verticales. Este grupo de simetría se resume en el esquema de la Figura 3.2.

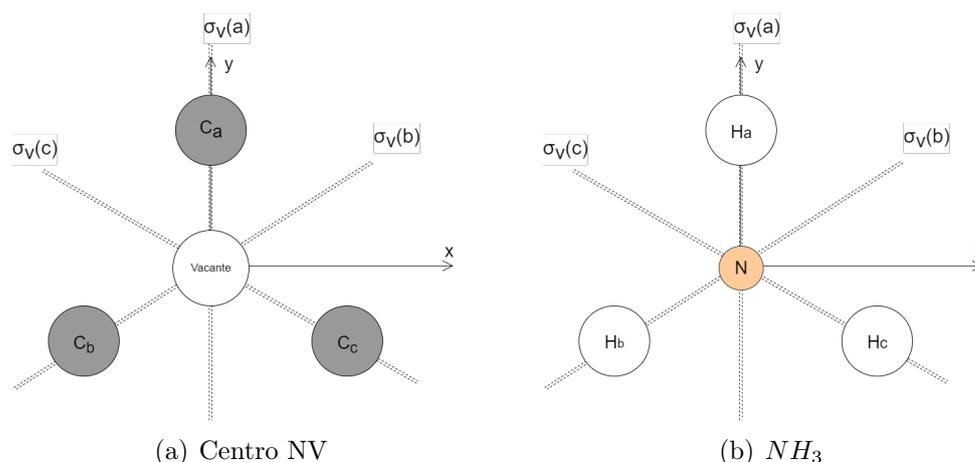


Figura 3.2. Simetría C_{3v} del centro NV. Se puede apreciar la similitud estructural con la molécula NH_3 . $3\sigma_v$ contiene los enlaces entre la vacante y los carbonos en (a), mientras que en (b) corresponden a los enlaces entre el nitrógeno y los hidrógenos. En el caso del centro NV, el átomo de nitrógeno se ha excluido del esquema al no participar en la simetría. Adaptado de [12]

Como consecuencia de la semejanza que existen entre la estructura del centro NV y de la molécula NH_3 , se emplea la notación de los orbitales moleculares del NH_3 para designar los niveles energéticos de los centros [12]. Con el fin de comprender esto, se analiza el caso de la molécula NH_3 y se generaliza para los centros NV.

La molécula de NH_3 , también conocida como amoníaco, se describe como una molécula piramidal con un par solitario de electrones y simetría C_{3v} . Para describir los orbitales moleculares, se observa esta molécula desde el eje C_3 , o z , pasando el plano yz por uno de los átomos de hidrógeno. Para el centro NV, se hace pasar por uno de los átomos de carbono. Además, como se consideran tres orbitales $1s$ de hidrógeno, hay tres grupos de orbitales, uno con simetría A_1 y dos con simetría E .

De manera que se aplica el *método del operador de proyección*, que permite dilucidar cómo deben combinarse los orbitales atómicos con el fin de adaptar las combinaciones lineales a la simetría que define el grupo de orbitales. Para ello, se debe determinar el impacto de la simetría de cada grupo puntual en un orbital atómico de un conjunto de orbitales atómicos idénticos, como es el caso de los tres orbitales de hidrógeno $1s$. Por ejemplo, en la Figura 3.2(b), C_3 transforma H_a en H_b y la operación E deja invariante el orbital H_a del hidrógeno $1s$. Finalmente, se obtienen combinaciones lineales de estos orbitales atómicos de los hidrógenos $1s$ que coinciden con las simetrías de las representaciones irreducibles A_1 , A_2 y E , Figura 3.3 [12].

C_{3v}	E	C_3	C'_3	$\sigma_v(a)$	$\sigma_v(b)$	$\sigma_v(c)$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	-1
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$

Figura 3.3. Representación irreducible del grupo C_{3v} . En la cabecera de las filas aparecen las tres clases diferentes de operaciones de simetría del grupo puntual de simetría C_{3v} . E es la identidad, C_3 y C'_3 las rotaciones propias de 120° en ambos sentidos y las tres σ los planos de simetría verticales de la reflexión. En la cabecera de las columnas aparecen las representaciones irreducibles, que se definen a partir de los elementos de simetría correspondientes. Son la identidad, E , y los orbitales invariantes con respecto al eje principal C_3 o z , A_1 y A_2 . Los valores de la tabla correspondientes a la especie de simetría A_1 son de orden uno y corresponden a las transformaciones sobre el eje z . Estos valores son todos 1, ya que todas las transformaciones sobre el eje z lo transforman en él mismo. Con A_2 cambia el signo del orbital al hacer la rotación en sentido contrario, pues el subíndice 2 implica que la representación es antisimétrica con respecto al eje perpendicular al principal. Como el eje z queda inalterado, todas las reflexiones se puede escribir como $E + A_1$ (o $E + A_2$). Las matrices en la fila de E son las matrices de rotación de orden 2 que definen las transformaciones sobre los ejes x e y . En la diagonal, $\pm \cos 120^\circ$, lo demás, $\pm \sin 120^\circ$ [12]

Cabe mencionar que la dirección cristalina $[111]$ de la estructura física de un centro NV mencionada anteriormente se representa como en la siguiente imagen.

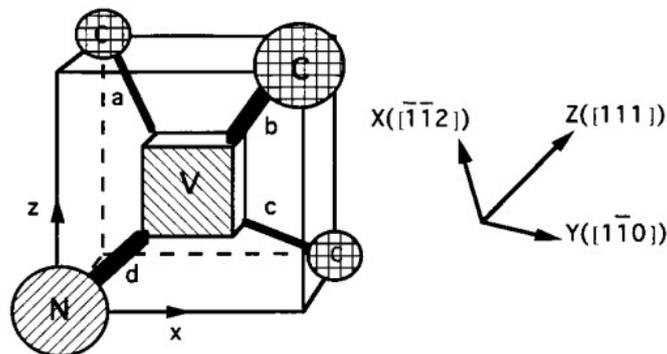


Figura 3.4. Estructura física de un centro NV. Consiste en una impureza de nitrógeno (N) adyacente a una vacante de carbono (V). Las direcciones de enlace de los orbitales moleculares del centro están etiquetados con a, b, c y d [13].

La vacante de carbono y el nitrógeno están tetraédricamente coordinados entre sí y también con los tres átomos de carbono. Esto significa que el átomo central $[000]$, en este caso la vacante, se encuentra en el centro enlazado químicamente con los otros cuatro sustituyentes que se encuentran en las esquinas de un tetraedro.

En función de su carga eléctrica, los centros NV existen cargados negativamente, NV^- , o neutros, NV^0 . Su identificación se basa en sus líneas ópticas de cero fonones (ZPLs) a 1.945 eV (637 nm) y 2.156 eV (575 nm), respectivamente, [10]. Estas son las que se observan en la Figura 3.5. Una línea de cero fonones es una transición directa en la que no están involucrados fonones. Generalmente, la absorción de luz por transiciones energéticas del defecto ocasiona la producción de fonones, pero puede ocurrir que el electrón absorba luz y pase a un nivel energético superior sin generar ni un solo fonón si la banda de absorción es muy delgada. Por otro lado, también presentan espectros vibrónicos que se extienden desde su ZPLs a una mayor energía en absorción y a una menor energía en emisión. Las bandas vibrónicas de emisión se reflejan en la Figura 3.6. Para el caso del centro NV^- , se observa una ZPL infrarrojo adicional a 1190 eV (1042 nm) cuando se ilumina ópticamente con una energía superior a 1945 eV [10]. Cabe destacar que el hecho de que las ZPLs se encuentren bien definidas y nítidas indica que las transiciones ópticas ocurren entre niveles de defectos discretos que están dentro de la banda prohibida del diamante. Esto implica que los niveles de la banda de conducción no están involucrados en las transiciones ópticas.

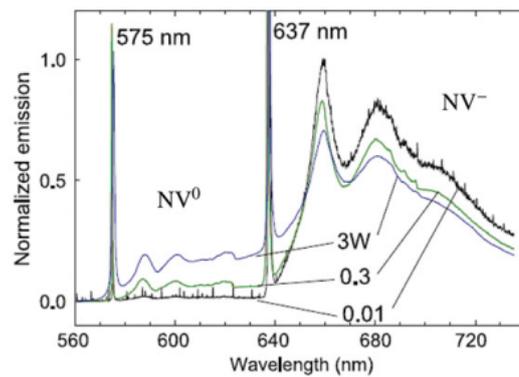


Figura 3.5. Emisión normalizada de una muestra con centros NV^0 y NV^- a 10 K. Se observan las líneas ópticas de cero fonones (ZPLs) del centro NV^- a 637 nm y del centro NV^0 a 575 nm [10].

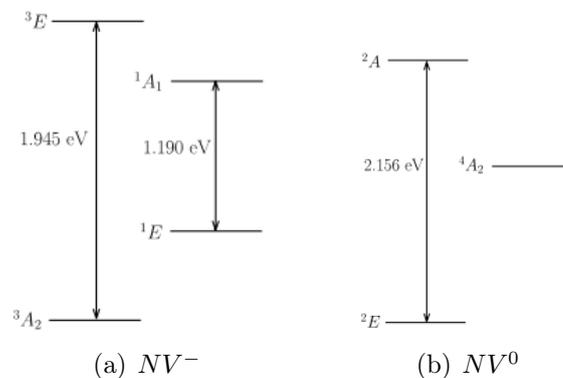


Figura 3.6. Esquema de la estructura electrónica de un centro NV^- y otro NV^0 [10].

3.1. Estructura de niveles.

La rotura de la simetría de la red tridimensional del sólido como consecuencia del centro NV se ve reflejada en la estructura de niveles.

Los niveles fundamentales de los centros NV están caracterizados por el número cuántico m_s , que puede valer -1, 0 y +1 y representa la proyección del spin sobre el eje z del centro NV. A temperatura ambiente y sin efecto de campo magnético, los niveles -1 y +1 están degenerados y separados del nivel 0 por una energía de 2.88 GHz [9]. Al aumentar la temperatura, disminuye la diferencia de energía y al aplicar un campo magnético aparece una separación de niveles entre los estados degenerados.

La estructura de niveles de energía de un centro NV con carga negativa (NV^-) es un sistema de singletes y tripletes. El nivel fundamental es un triplete 3A_2 y el primer nivel excitado es el 3E . Sin embargo, el centro NV^0 no presenta tripletes, su nivel fundamental es el 2E y el primer nivel excitado es el 2A_1 .

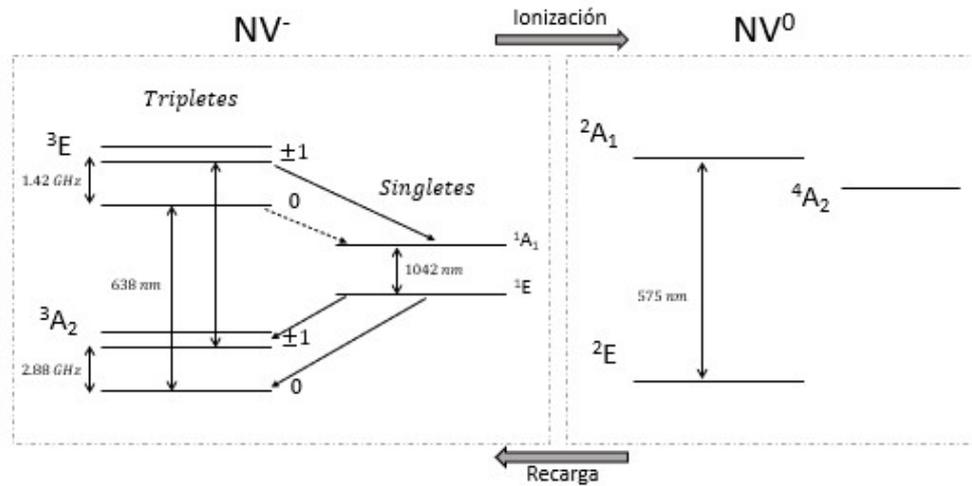


Figura 3.7. Esquema de un centro NV con carga negativa y de un centro NV sin carga. La notación de los niveles es una combinación lineal de orbitales atómicos debido a disponer de una simetría similar al NH_3 . Se puede quitar un electrón del centro NV^- para que sea neutro. También se puede excitar un centro NV^0 para que un electrón de la banda de valencia sea recargado en un centro NV^- [9].

Cuando hay una transición desde el nivel fundamental 3A_2 y el 3E excitado tiene lugar la fotoluminiscencia visible del centro NV. Existe una gran probabilidad de que esta transición ocurra e implica una línea de cero fonones (ZPL) de 637 nm a temperatura ambiente [9]. Además, como resultado de las transiciones asistidas por fonones, el ZPL es estrecho y va acompañado de una banda lateral ancha de fonones que abarca casi unos 100 nm de ancho espectral.

El triplete del nivel fundamental del centro NV^- representa los tres estados del spin con los valores de $m_s = 0, +1, -1$. Desde un nivel con $m_s = 0$ se produce la transición entre 3A_2 y 3E con una fotoluminiscencia intensa y sin haber niveles intermedios. Sin embargo, desde un estado $m_s = -1, +1$ hay una gran probabilidad de que ocurra una transición a los estados singletes. De manera que, como el centro se queda en estos estados un tiempo de 200 ns aproximadamente, la fotoluminiscencia visible se reduce. Esto implica que se puede obtener una diferencia mayor del 20 % en el espectro entre los dos estados del spin. Además, una forma común de llevar a cabo las transiciones entre los niveles con distintos valores del spin es mediante el uso de ondas de microondas.

Entre los singletes 1A_1 y 1E del centro NV^- se produce una transición en el espectro del infrarrojo (1042 nm), lo que implica un proceso no radiativo y una fotoluminiscencia cuatro órdenes de magnitud menor que la visible. No obstante, las transiciones entre los singletes son útiles como sensores. La absorción a través de la transición desde el singlete 1E al singlete 1A_1 depende de la población en los niveles involucrados. Estos niveles están principalmente poblados por los estados con $m_s = \pm 1$ del triplete, por lo que la absorción del infrarrojo controla las resonancias de spin en el triplete, permitiendo la medición de campos magnéticos.

Es posible quitar un electrón del centro NV^- transformándolo en un centro NV^0 . Generalmente, esto ocurre cuando un centro NV^- en un nivel excitado absorbe un fotón, haciendo que un electrón pase a la banda de conducción y se convierta en un electrón libre. Para convertir el centro NV^0 de nuevo en un centro cargado negativamente, es necesario excitar el centro NV^0 para cambiar el nivel de Fermi. Si un electrón de los orbitales inferiores del centro sin carga es excitado, un electrón de la banda de valencia puede ser recargado en el centro NV^- . Cabe mencionar que las radiaciones con longitudes de onda comprendidas entre 637 y 575 nm solo son capaces de excitar el centro NV^- y no el NV^0 , lo que permite detectar la carga del centro NV.

Además, los estados del spin de los centros NV cambian su nivel de energía como respuesta al efecto de un campo magnético externo. Esta propiedad es de gran interés y tiene multitud de aplicaciones que se verán en siguientes apartados.

3.2. Métodos de fabricación.

En este apartado se explican diferentes formas de obtener diamantes y de introducir centros NV. Las propiedades de los diamantes y sus aplicaciones se ven influenciadas principalmente por su pureza y cristalinidad. Además, la disposición tan especial de los átomos de carbono que constituyen los diamantes no solo convierte a este en el material más duro en la *escala de Mohs*, sino que también hace que sea inerte frente a las modificaciones químicas.

Hay muchas maneras de clasificar los diamantes, pero una de estas se basa en tener cuenta su **origen** [9]. Existen diamantes naturales, diamantes sintéticos creados a alta temperatura y presión mediante protocolos de tratamientos hidrotermales (en inglés, *via synthetic hydrothermal high-pressure high temperature protocols* o HPHT), los creados a partir de un tratamiento de ondas de choque como la detonación y los obtenidos por pirólisis de gases de hidrocarburos a baja presión en deposición química de vapor (CVD).

Una de las formas más comunes de obtener centros NV es mediante la **deposición química de vapor (CVD)** [14]. Para ello, una mezcla de metano, hidrógeno y nitrógeno se calienta a altas temperaturas empleando ondas de microondas para formar un plasma. Los átomos de carbono del metano y los átomos de nitrógeno se van depositando generando capas que forman una película de diamante con una cierta concentración de impurezas de nitrógeno. Todo el proceso es modulado por el hidrógeno.

Una vez formadas las capas, se bombardea con electrones la película de diamante con el fin de crear vacantes en posiciones aleatorias, como se esquematiza en la Figura 3.9(a). Cabe mencionar que, además de electrones, existe una gran variedad de partículas de alta energía que se pueden emplear para bombardear el diamante como protones, neutrones, fotones gamma o iones.

Posteriormente, como las vacantes están inmóviles a temperatura ambiente, se calienta el diamante a una temperatura superior a 700°C . Además, el nitrógeno de sustitución genera tensión en la red del diamante, capturando las vacantes en movimiento y produciendo los centros NV. En la Figura 3.9(b), las circunferencias discontinuas rojas representan las vacantes y los círculos azules,

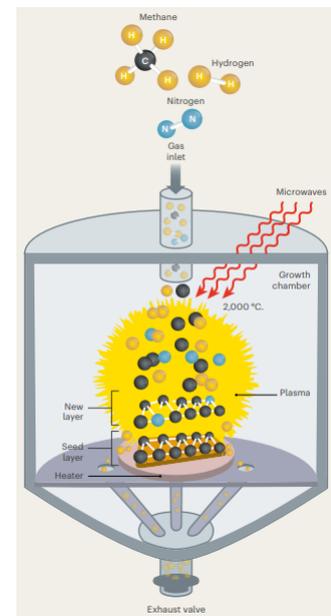


Figura 3.8. Deposición química de vapor (CVD) para sintetizar diamantes [14].

los átomos de nitrógeno. Cabe mencionar que los centros de vacantes de nitrógeno se alinean con la dirección de crecimiento preferentemente.

El producto final es un átomo artificial con sus propias propiedades cuánticas. Los centros NV tienen tres posibles estados del spin: up, down y una combinación de estos dos. Los diamantes están formados generalmente por 12 átomos de carbono con spin neutro, por lo que el spin del centro NV no se ve afectado por los átomos vecinos. Además, debido a la rigidez del diamante, los estados cuánticos se mantienen estables a temperatura ambiente [2]. Esta propiedad cuántica tiene diferentes aplicaciones, que se tratarán con más detalle en siguientes apartados.

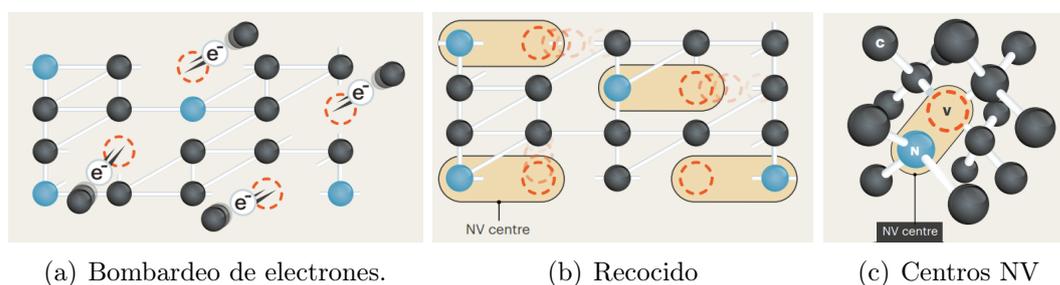


Figura 3.9. Creación de centros NV mediante la deposición química de vapor (CVD) [14].

Por otro lado, los diamantes sintéticos creados a alta temperatura y presión (**HPHT**) comenzaron a producirse en los años 50 y presentan las mismas propiedades químicas y físicas que los diamantes naturales. El proceso de formación comienza con una pequeña semilla de diamante que se coloca en carbono puro y se somete a calor y presión intensos. Estos valores llegan hasta las 55000 atmósferas y los 3400K. Como consecuencia de estas condiciones extremas, similares a las que sufren los diamantes en el interior de la tierra, el carbono se derrite alrededor de la semilla, lo que significa que comienza a formarse el diamante. Posteriormente, se enfría cuidadosamente para formar el diamante definitivo.

Los nanodiamantes obtenidos por el **método de detonación** se originan cuando se detona una mezcla de explosivos de trinitrotolueno (TNT) y ciclonita (RDX) en una cámara cerrada. El resultado son nanodiamantes de unos $5nm$ de tamaño al cabo de varios microsegundos que se generan por las reacciones químicas que tienen lugar en la parte delantera de la onda de detonación. Esto se debe a que los gases resultantes en una detonación de estos explosivos presentan una elevada cantidad de carbono libre que, como consecuencia de las altas presiones y temperaturas alcanzadas, adopta la fase de diamante. Aunque en una expansión adiabática la presión y temperatura disminuyen más rápido de lo normal contribuyendo a la transición de fase de diamante a grafito, a una temperatura

determinada la tasa de grafitización disminuye. Esto significa que la proporción de carbono producto de la detonación que pasa de la fase diamante a grafito es despreciable.

Las condiciones óptimas para la detección de estos diamantes en la onda de detonación y su posterior conservación son una presión alta y una temperatura relativamente baja, por debajo de la temperatura de grafitización (*condiciones de Chapman-Jouquet* [15]). En concreto, el rango de temperaturas y presiones oscila sobre los 2000K y los 120 GPa, Figura 3.10. Esta temperatura depende en gran medida de la conductividad del medio. De manera que, para que se generen los diamantes debe tener lugar una transferencia rápida del calor producido en la explosión y de la masa entre los productos y el medio refrigerante en la cámara de detonación. Esto significa que la eficiencia de este proceso para fabricar diamantes es directamente proporcional a la capacidad de refrigeración.

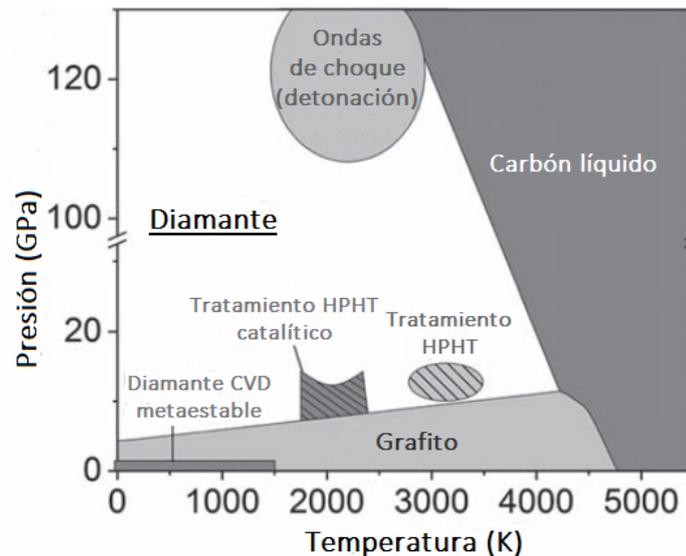


Figura 3.10. Diagrama de fases del diamante. Se representa la temperatura en Kelvin (K) en el eje x frente a la presión en GPa en el eje y. Se diferencian los distintos procedimientos de fabricación de diamantes y sus propiedades. A temperaturas cercanas a los 0 K y presiones más bajas, entre 0 GPa y 1500 GPa, se encuentran los diamantes metaestables por CVD. Los tratamientos HPHT oscilan entre los 2000 K y 3500 K y presentan presiones cercanas a 12 GPa. Por otro lado, la detonación se caracteriza por temperaturas medias de aproximadamente 2000 K y presiones muy altas, incluso mayores a 120 GPa. En el diagrama también aparecen el grafito, a presiones bajas y temperaturas desde cerca de los 0 K a los 5000 K, y el carbón líquido, a temperaturas altas y presiones desde cerca de los 0 GPa a más de 120 GPa. [9].

En la Figura 3.10 se observan los distintos regímenes de temperatura y presión empleados en la obtención de diamantes mediante ondas de choque, protocolos HPHT y también diamantes metaestables por CVD. El resultado de los tratamientos HPHT y CVD son diamantes con varios centros de color que se producen

adaptando los aditivos en la cámara de reacción. Además, los diamantes obtenidos por detonación (DND) requieren generalmente de un tratamiento especial posterior con el fin de eliminar las capas sp^2 de grafito. Para ello, se puede sumergir el diamante en una mezcla hirviendo de ácidos minerales oxidantes, como el HNO_3 o H_2SO_4 , y posteriormente recocerlo térmicamente al vacío para una óptima estabilización de las propiedades espectrales.

Los diamantes resultantes mediante los diferentes métodos de fabricación tienen usos determinados en función de las propiedades obtenidas durante el proceso. Los diamantes que surgen de los tratamientos de detonación (DND) son usados frecuentemente como abrasivos con fines industriales mientras que los obtenidos con HPHT o CVD son más adecuados para aplicaciones cuánticas.

Como se ha comentado en este apartado, en los métodos HPHT y CVD el crecimiento del diamante se inicia generalmente en un sustrato o semilla. Las semillas más pequeñas conocidas se denominan *nanodiamantes*. Son estructuras rígidas con una red tridimensional compacta de enlaces covalentes que presentan un ordenamiento periódico similar al diamante. Estos actúan como sustrato, es decir, a partir de este pequeño cristal se va formando el definitivo.

Los centros de color se pueden introducir en los diamantes mediante dos métodos [9]. En primer lugar, existe la posibilidad de crear centros de color en el proceso del crecimiento del diamante usando determinados precursores. Es el caso de la obtención de centros NV como consecuencia de combinar el dopaje de nitrógeno durante el crecimiento del diamante y aplicar posteriormente una gran dosis de ^{12}C a través de aberturas a escala nanométrica. El ^{12}C facilita la formación de la vacante en el cristal y controla la densidad de centros NV sin aumentar el dopaje de nitrógeno [16]. Esta técnica permite crear una capa localizada de vacantes sin modificar su tiempo de coherencia. Además, como el spin nuclear del ^{12}C es nulo, este no modifica el spin del centro NV.

En ocasiones, los centros NV también se generan por la existencia de nitrógeno de fondo en el proceso. No obstante, es importante controlar cuidadosamente la densidad del centro y su profundidad en la superficie del diamante, especialmente para aplicaciones en detección. Es el caso de las capas delgadas con centros NV producidas mediante CVD usando dopaje δ . Este dopaje permite controlar la creación de centros NV cerca de la superficie introduciendo gas de N_2 durante la deposición química de vapor [17]. Una ventaja de formar centros NV directamente durante la formación del diamante es la obtención de una alineación preferencial en lugar de alinearse a lo largo de todas las direcciones.

La otra opción es la producción de impurezas una vez finalizado el proceso de fabricación de los diamantes. Para ello, se puede usar irradiación de neutrones, electrones, protones o implantación de iones. Este método permite controlar la fluencia y la profundidad de implantación. No obstante, durante el proceso del bombardeo del cristal con electrones se produce la ruptura del entorno de la impureza incrustada. Esto significa que se necesita un recocido para que la estructura se reordene.

3.3. Fluorescencia.

Una de las propiedades más útiles de los centros NV es su **fotoluminiscencia**, es decir, la capacidad de emitir radiación luminosa al absorber fotones. Esto ocurre porque los fotones excitan a los electrones del centro desde un nivel inferior a un nivel de energía más alto. Concretamente, la **fluorescencia** se caracteriza por la emisión de energía como radiación con una longitud de onda diferente a la absorbida. Este fenómeno permite conocer el estado de spin de los centros NV. De manera que, como el spin de los centros NV se puede alterar mediante radiación electromagnética, por aplicación de un campo magnético y por radiación de microondas o luz, estos se puedan usar como sensores.

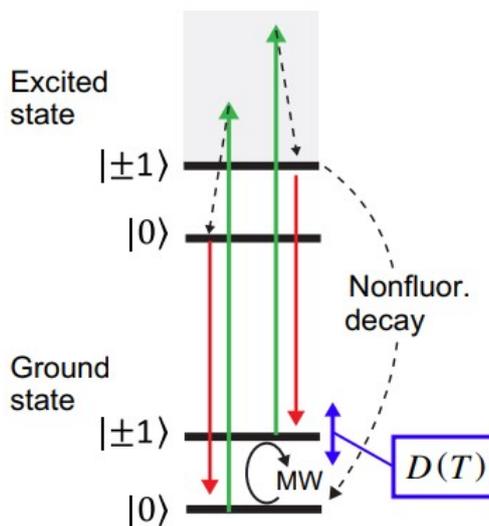


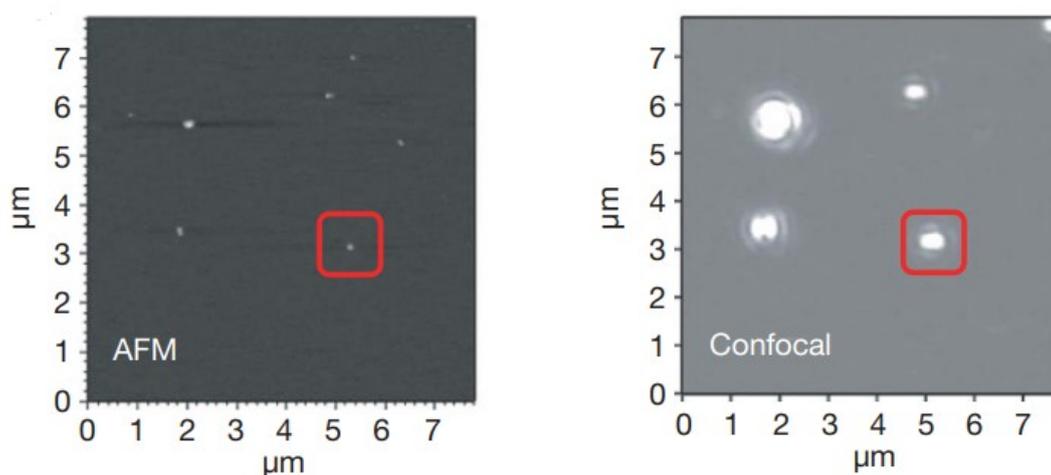
Figura 3.11. Diagrama de energía de los niveles excitado y fundamental de los centros NV con sus estados asociados del spin. Las flechas verdes representan la excitación de los electrones al aplicar un láser verde. Las flechas rojas simbolizan la fluorescencia de los defectos NV al volver al estado fundamental. Las ondas de microondas excitan los electrones desde el nivel con $m_S = 0$ al nivel con $m_S = \pm 1$ del nivel fundamental, separados por $D(T)$, que es la diferencia entre los picos de resonancia. La siguiente excitación óptica inicia la transición no fluorescente desde el nivel con $m_S = \pm 1$ del estado excitado hasta el estado con $m_S = 0$ del estado fundamental, representado por una flecha discontinua. [3].

Los centros NV son fotoluminiscentes, lo que significa que cuando estos se iluminan con luz verde **emiten luz roja**. En concreto, emiten luz roja cuando se irradian con una longitud de onda mayor que la correspondiente a la del rojo, pues así los electrones llegan a la banda de conducción y se pueden desexcitar. Además, la intensidad de la emisión depende del estado cuántico del centro NV, por lo que se pueden conocer los cambios en el spin al aplicar ondas de microondas o un campo magnético mediante la alteración del brillo de la emisión [2].

Cuando una radiación láser con una longitud de onda dentro del espectro visible alcanza el diamante con el centro NV, esta excita los electrones pasando del triplete 3A al 3E manteniendo el spin constante. Es decir, desde un nivel con $m_S = 0$ del estado fundamental a un nivel con igual valor de m_S en el estado excitado, y lo mismo con $m_S = \pm 1$. Esto implica que la absorción conserva el spin. Como se puede apreciar en la Figura 3.12, la señal de la fotoluminiscencia es mucho más intensa si el estado inicial es el de $m_S = 0$ porque todas las desexcitaciones son radiativas, mientras que disminuye para $m_S = \pm 1$, pues se trata de una transición no fluorescente. Volviendo a la Figura 3.7, se puede ver que para este último caso existe una transición alternativa en el infrarrojo.

Para llevar a cabo las transiciones entre los niveles del estado fundamental con distinto valor del spin, se usan las ondas de microondas. Esto se debe a que la diferencia de energía entre los niveles con $m_S = 0$ y $m_S = \pm 1$ del estado fundamental es de 2.88 GHz, que coincide con la frecuencia de las ondas de microondas. De manera que es posible controlar el nivel inicial del electrón en la transición cuando pasa al primer nivel excitado desde el fundamental. Así, al irradiar con luz verde se inicializa el sistema con todos los electrones en el nivel con $m_S = 0$, que se caracteriza por presentar una desexcitación radiativa, mientras que con ondas de microondas se pueden excitar algunos electrones al nivel con $m_S = \pm 1$, nivel con desexcitación no radiativa. En consecuencia, se puede conocer cuánto se van a desexcitar los electrones al relajarse.

En la Figura 3.12 se observa la imagen de nanodiamantes con centros NV obtenida mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM) (a) y ópticamente por fluorescencia (b) [18]. El AFM se trata de una técnica de medida superficial que se fundamenta en la interacción de una punta con la superficie de la muestra y permite alcanzar una resolución nanométrica o incluso atómica. En el experimento llevado a cabo con el fin de obtener dichas imágenes, se ha controlado el número de centros. De manera que la muestra presenta un solo defecto por nanocristal de 40 nm. Esto se demuestra gracias a la función de autocorrelación de fluorescencia mediante la Figura 3.14(a).



(a) Topografía AFM. Tiene una resolución nanométrica, por lo que los puntos que se observan son más precisos que los de la imagen confocal. Cada punto es un nanodiamante.

(b) Fluorescencia. Imagen confocal con una resolución micrométrica. Los puntos grandes se corresponden con la luz roja que emite cada centro NV al excitarlo con luz verde.

Figura 3.12. Imagen real de nanodiamantes con centros NV mediante AFM (a) y ópticamente por fluorescencia (b) [18]. Se aprecia la diferencia de resolución entre las dos técnicas. Cada punto pequeño de (a) se corresponde con un punto grande de (b).

La *espectroscopia de correlación de fluorescencia* realiza un análisis de fluctuaciones de intensidad de fluorescencia emitida por partículas de pequeño tamaño. Esta fluorescencia emitida se analiza en un volumen mínimo de solución en el que la intensidad de fluorescencia fluctúa como consecuencia del movimiento browniano de las partículas. Este análisis proporciona el promedio de las partículas fluorescentes, que en este caso es uno al haber un único centro NV en la muestra.

Experimentalmente se ha observado que el subnivel de spin con número cuántico magnético $m_s = 0$ (estado brillante) dispersa aproximadamente un 30 % más de fotones que los subniveles $m_1 = \pm 1$ [18]. Por ello, cuando un campo resonante de microondas induce transiciones entre estos subniveles de spin electrónicos, destruye la polarización de spin resultando en una notable disminución de la fluorescencia del centro NV. Esto se puede apreciar experimentalmente analizando el espectro del spin electrónico de un centro NV mediante una resonancia del spin del electrón (ESR) como el de la Figura 3.14(b).

Se puede medir el campo magnético estudiando qué frecuencias de microondas producen cambios en la luz emitida por el centro NV al iluminarlo con luz verde. Esta técnica se conoce como *resonancia magnética detectada ópticamente* (ODMR).

En primer lugar, se observa el espectro de una resonancia magnética de un centro NV^- cuando no actúa ningún campo a una frecuencia de aproximadamente 2.88 GHz. La transición ocurre entre los subniveles $m_s = 0$ y $m_s = \pm 1$ del triplete del estado fundamental 3A_2 y se puede detectar por una resonancia paramagnética electrónica (EPR) o por una resonancia magnética mediante detección óptica (ODMR). Por este último procedimiento también se detecta a temperatura ambiente otro espectro a unos 1.42 GHz. Este se atribuye al triplete del estado excitado 3E . En la Figura 3.13 se observa este comportamiento experimental.

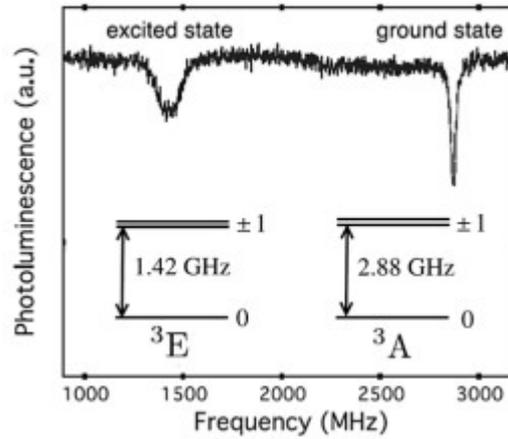


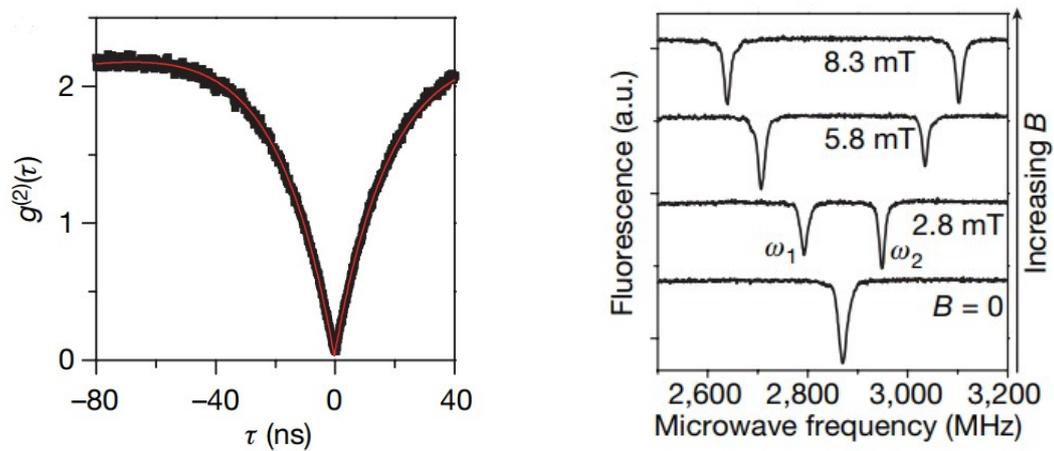
Figura 3.13. Espectro ODMR a temperatura ambiente de un único centro NV^- . Se observa el desdoblamiento a campo nulo de los subniveles $m_s = 0$ y $m_s = \pm 1$ de los estados 3A_2 (estado fundamental) y 3E (estado excitado) [10].

Para observar como se desdoblán las líneas en función del campo, se emplea la fluorescencia de los centros NV en diamantes al igual que las propiedades de emisión y absorción de los niveles cuánticos con distinto spin explicados anteriormente. Específicamente, los niveles con $m_s = -1, +1$ están degenerados cuando no hay ningún campo magnético actuando. Esto resulta en una única línea de resonancia en el espectro de la resonancia del spin electrónico (ESR).

Al aplicar un campo externo, disminuye la degeneración y en el espectro aparecen dos líneas más oscuras en lugar de una. Midiendo ω_1 y ω_2 del ESR se puede calcular el campo magnético externo con la siguiente fórmula,

$$(g\mu_B B)^2 = \frac{1}{3}(\omega_1^2 + \omega_2^2 - \omega_1\omega_2 - D^2) \quad (3.1)$$

siendo D un parámetro del spin del electrón en el nivel fundamental del centro NV [21] y g el g-factor del electrón ($g = 2.0$). Esto permite usar los centros NV como magnetómetros, lo que se explicará en mayor detalle más adelante.



(a) Función de autocorrelación de fluorescencia que demuestra la existencia de un único centro NV en la muestra. Se ha determinado a partir de un analizador multicanal rápido.

(b) Espectros de resonancia magnética detectados ópticamente (ODMR) para un solo centro NV. El campo magnético aumenta de abajo hacia arriba.

Figura 3.14. [18].

Capítulo 4

Aplicaciones.

Los centros NV presentan unas características y propiedades físicas muy interesantes para un amplio número de aplicaciones, pues su espectro es sensible a perturbaciones externas como el campo eléctrico, el campo magnético y la temperatura. Sin embargo, lo más conveniente es estudiar la intensidad de la luminiscencia al aplicar una frecuencia de microondas al diamante, pues esto coincide con la separación de los niveles con distinto valor de spin del estado fundamental.

Por otro lado, la capacidad de conocer el spin a partir del espectro del centro NV es muy útil y se puede aplicar a diferentes campos. En biología, se pueden detectar virus y células tumorales en la sangre con mucha más precisión que con otras técnicas debido a la buena compatibilidad del diamante con las células vivas. Esto se debe a que los diamantes no son corrosivos y presentan una gran estabilidad química [9].

Las vacantes de nitrógeno en nanodiamantes también se pueden emplear en computación cuántica para crear bits cuánticos [2]. Otra aplicación de los centros NV es la microscopía de barrido térmico para medir mapas espaciales con una gran resolución de la conductividad térmica y de la temperatura.

A continuación se explica en detalle una de las múltiples aplicaciones que presentan los centros NV en nanodiamantes actualmente. Es el caso del **magnetómetro**, ya sea para detectar centros NV en una muestra o incluyéndolos en la punta magnética del microscopio de fuerza atómica.

4.1. Magnetómetro.

Se denomina magnetómetro a un dispositivo capaz de cuantificar la señal magnética de una muestra. Mapear distribuciones de campos magnéticos con una alta resolución a escala nanométrica es de vital importancia para poder llevar a cabo estudios desde la biología hasta la ciencia de los materiales, así como para desarrollar nuevas aplicaciones en tecnología cuántica [5].

En los últimos años, se ha tratado de detectar campos magnéticos de diferentes formas obteniendo resultados con una sensibilidad extremadamente alta. Es el caso de dispositivos superconductores de interferencia cuántica [19] y sondas Hall basadas en semiconductores [20]. No obstante, en estos casos la resolución espacial está limitada a escala micrométrica. Una manera de obtener resultados a **escala nanométrica** evitando perturbaciones con una resolución y una sensibilidad sin precedentes es mediante el uso de **espectros de resonancia del spin de electrones (ESR)** aplicados a diamantes con un único centro NV [5].

Esto significa que, como es posible conocer en condiciones normales el spin de un único centro NV contenido en un diamante con una resolución nanométrica [18], se pueden emplear estos diamantes como magnetómetros para conocer las variaciones de un campo magnético. En este apartado, se describe el trabajo de Gopalakrishnan Balasubramanian et al. del Instituto de Física de la Universidad de Stuttgart en el que se emplea la **ecuación (3.1)** y las disposiciones experimentales de las Figura 4.5 y 4.1. con el fin de estudiar la capacidad que presentan estos centros para ser usados como un magnetómetro de vector de sonda.

Se describen dos experimentos complementarios realizados por el grupo de científicos mencionados anteriormente.

4.1.1. Campo magnético del centro NV.

Disposición experimental.

En el primer experimento, se dispone de un microscopio de fuerza atómica (AFM) que se combina con un microscopio confocal y con una sonda magnética caracterizada por presentar una punta afilada recubierta de silicio y de 30 nm de un material magnético. El microscopio AFM y el confocal se usan para posicionar la muestra y la punta magnética, Figura 4.1.

Para ello, se escanea la punta magnética al moverla sobre el nanodiamante. En cada punto, se miden la frecuencia del centro NV mediante un espectro de resonancia (ESR) similar al de la Figura 3.14(b) y la posición mediante el microscopio

AFM. Esto significa que lo que se determina por topografía es la distancia entre la muestra y la punta magnética en cada punto, localizando así la vacante NV. Con estos datos, mediante la ecuación (3.1) se obtiene el valor del campo magnético punto a punto.

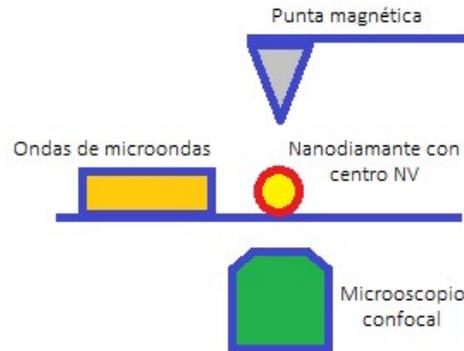


Figura 4.1. Microscopio de fuerza atómica (AFM) con una punta magnética usado para obtener una imagen bidimensional del centro NV [21].

Los datos experimentales obtenidos del campo creado por la punta magnética se ajustan usando una función Lorentziana, como se puede observar en la Figura 4.2. El perfil experimental se obtiene primero en la dirección horizontal y posteriormente en la vertical, resultando en un estudio bidimensional que permite determinar con una gran exactitud la posición del centro NV.

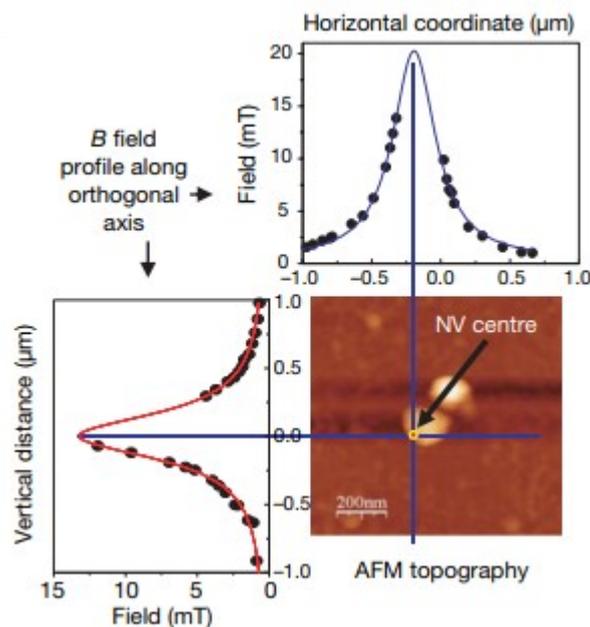


Figura 4.2. Perfil experimental del campo magnético para dos ejes ortogonales. La punta magnética se colocó en varios puntos paralelos a las líneas azules para medir los espectros ESR. Esto permite ubicar la única vacante NV [18].

Medida de la frecuencia del espectro de resonancia de spin (ESR).

Para escanear el campo magnético al que se somete la muestra con el centro NV, es necesario rastrear el cambio de la frecuencia, ν_R , en el espectro ESR. Para ello, se aplican consecutivamente dos frecuencias de microondas diferentes, ν_+ y ν_- , y se calcula la variación de la fotoluminiscencia $\mathcal{D}(\bar{\nu}) = \mathcal{S}(\nu_+) - \mathcal{S}(\nu_-)$, es decir, la diferencia entre los picos de resonancia [21].

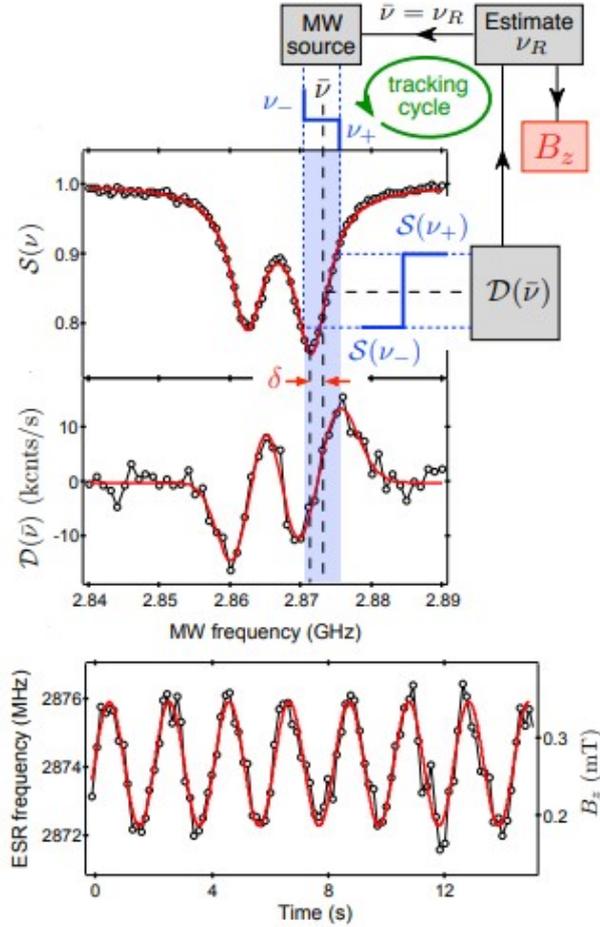


Figura 4.3. Medida a tiempo real de la frecuencia del espectro ESR. Arriba, el espectro ESR de la fotoluminiscencia $\mathcal{S}(\nu)$ detectado ópticamente y frecuencia del campo. En medio, señal de retroalimentación $\mathcal{D}(\bar{\nu})$, que a primer orden coincide con su primera derivada evaluada en la frecuencia de resonancia ν_R . De ahí se deduce el campo magnético B . Abajo, medida real del campo magnético creado por una corriente alterna de 9.5 Hz [21].

Además, $\mathcal{D}(\bar{\nu})$ se puede usar como señal de retroalimentación y compararla con un valor deseado para rastrear la frecuencia del ESR, pues si se cumple que $\bar{\nu} = \nu_R + \delta$ con δ más pequeña que el ancho de línea del espectro ESR, entonces la señal de retroalimentación es proporcional a primer orden al cambio de la frecuencia, es decir, a la variación del campo magnético.

Como se aprecia en la Figura 4.3, el monitoreo de $\mathcal{D}(\bar{\nu})$ permite el mapeo cuantitativo del campo magnético. De manera que se mide el cambio en la frecuencia de un punto a otro con un tiempo de muestreo de 100 ms y, como se cumple que a primer orden $\bar{\nu} = \nu_R$, aplicando la ecuación (3.1) se determina el campo magnético.

Los resultados se comprueban con las medidas del campo magnético creado por una corriente alterna pasando por una bobina que aparecen en la Figura 4.3.

Sensibilidad del campo magnético.

Se puede comprobar la resolución de la técnica llevada a cabo escaneando la punta magnética en las proximidades de un nanocrystal con un único centro NV al mismo tiempo que se excita con un campo de microondas de frecuencia fija [18].

En la Figura 4.7 se observa la intensidad del campo magnético que sufre el centro NV medida con el microscopio confocal en cientos de posiciones realizando desplazamientos nanométricos de la punta magnética. Cada punto se corresponde con un valor de campo magnético concreto y se representa frente a la distancia. Además, la intensidad de fluorescencia disminuye considerablemente cuando la frecuencia de microondas está en resonancia con la división del subnivel de spin. Esto resulta en un anillo oscuro como el de la Figura 4.7.

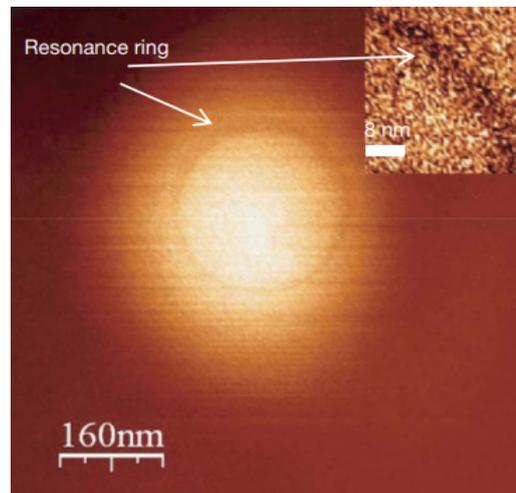


Figura 4.4. Fluorescencia del centro NV al aplicar un campo magnético constante en función del tiempo frente a la distancia a la punta magnética. Los puntos brillantes corresponden a zonas que no están en resonancia con el campo B, mientras que los puntos oscuros sí. Es por esto por lo que se observan anillos de resonancia más oscuros correspondientes al campo de 3 mT y a la frecuencia de 2,780 MHz, pues la fluorescencia disminuye en esas posiciones. Para obtener esta imagen, se han realizado desplazamientos nanométricos de la punta magnética midiendo en cientos de posiciones. [18].

Lo que ocurre es que a pesar de que el campo magnético es constante a lo largo del eje de cuantificación del centro NV, este queda cortado bidimensionalmente por el anillo que resulta de la resonancia. Además, el ancho del anillo es de $80\mu Tnm^{-1}$ y se obtiene dividiendo el ancho de línea de resonancia magnética entre el gradiente del campo. En el recuadro de la Figura 4.7 se amplía una sección de un anillo con un ancho de 5 nm aproximadamente.

Cabe destacar que el anillo oscuro solo se puede observar si el eje del centro NV está orientado verticalmente y el campo magnético es simétrico radialmente. En este caso, esto se hace para permitir un mejor estudio y análisis de los resultados [18].

4.1.2. Centro NV en la punta magnética del microscopio AFM.

Disposición experimental.

Cuando un centro NV se encuentra en un campo magnético no homogéneo con un gradiente de campo conocido, los defectos se pueden emplear como **marcadores de spin** magneto-óptico. Para ello, en el segundo experimento un único centro NV se incorpora en la punta magnética AFM y actúa como magnetómetro para obtener imágenes de gran resolución [18]. Además, en este caso es la muestra magnética la que se desplaza mientras se llevan a cabo las medidas.

Como se aprecia en la Figura 4.5, se enfoca el extremo de la punta AFM con un láser que tiene una longitud de onda de 532 nm a través de un objetivo que se encuentra a una distancia de trabajo de 1mm. Esto permite recoger por el mismo objetivo la fotoluminiscencia emitida por un único centro NV colocado en el vértice de la punta y filtrarlo espectralmente de la luz del bombeo óptico verde mediante el divisor de haz dicróico y un filtro de paso de banda [21].

Luego, la luz se enfoca en un agujero de $50\mu m$ de diámetro y se dirige a los fotodiodos de silicio para el conteo de fotones. Independientemente de los escáneres AFM, el posicionamiento del centro NV en el foco del microscopio confocal se logra escaneando el rayo láser con un espejo de dirección rápida combinado con un par de lentes telecéntricas. Estos eliminan posibles faltas de precisión al no cambiar su aumento tras la focalización óptica [21].

Para conocer el campo magnético de la muestra con la sonda de barrido, se estudia la fotoluminiscencia del defecto NV dependiente del spin. Además, la distancia entre la punta y la muestra se ajusta usando el escaner piezoeléctrico.

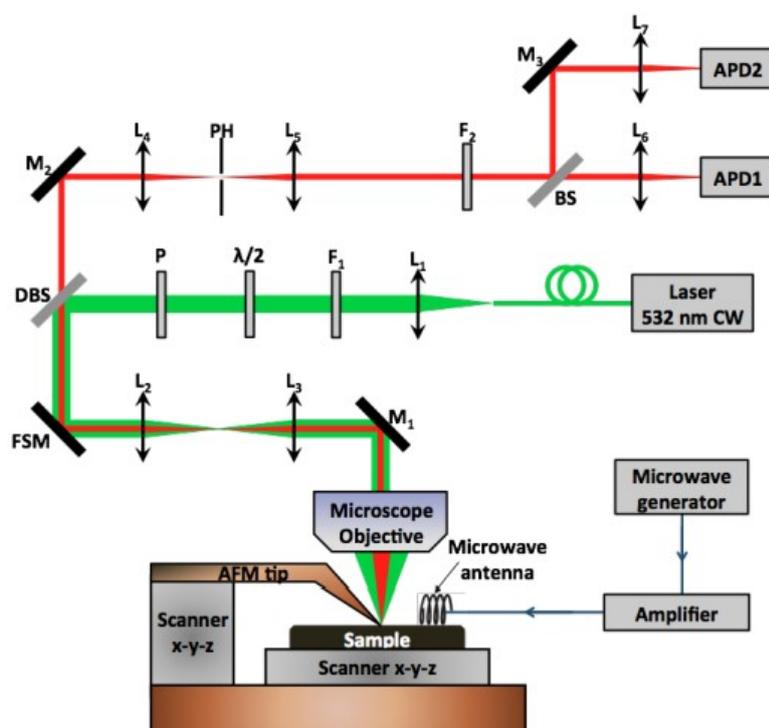


Figura 4.5. En la parte de abajo aparece el microscopio AFM y en la de arriba la relativa al microscopio confocal. Las L representan las lentes, F los filtros, P los polarizadores, BS los divisores de haces, BBS los divisores de haz dicroicos que distingan las longitudes de onda, M los espejos, FSM los espejos de dirección rápida para controlar los haces, PH el pinhole o agujero y ADP los fotodiodos de avalancha de silicio. Los distintos filtros, están centrados distintas longitudes de onda para separar la luz. F_1 en el verde para el bombeo óptico y F_2 en el rojo para la fotoluminiscencia [21].

Centro NV en la punta magnética.

Los nanocristales de diamantes que se emplean en este experimento son comerciales y la formación de defectos NV se lleva a cabo por irradiación de electrones de alta energía para posteriormente realizar un recocido a alta temperatura. Así, se injerta un nanodiamante con un único centro NV cargado negativamente en la punta del microscopio AFM. Este nanodiamante con un solo defecto se caracteriza ópticamente con anterioridad como se ha explicado en el primer experimento de este apartado [21].

Esto significa que en lugar de recubrir magnéticamente la punta, se incorpora el centro NV y se emplea como un magnetómetro de tamaño atómico que permite obtener imágenes con una resolución de sublongitud de onda. Esto se emplea para perfilar el campo magnético producido por una partícula magnética nanométrica. En la Figura 4.6 se esquematiza el montaje experimental con la punta con el centro NV y el campo magnético generado por la nanopartícula.

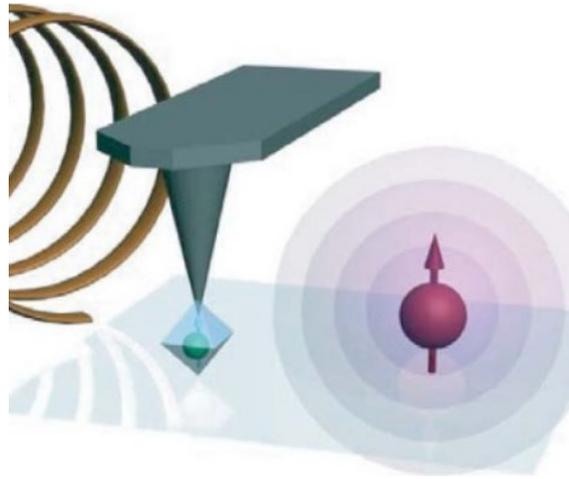


Figura 4.6. Diagrama del experimento de mapeo del campo magnético. La partícula magnética nanométrica en rojo se mapea a partir de la punta con el único centro NV. Este defecto se representa en verde dentro de un nanocrystal azul en el extremo de la punta magnética del microscopio AFM que aparece en negro [18].

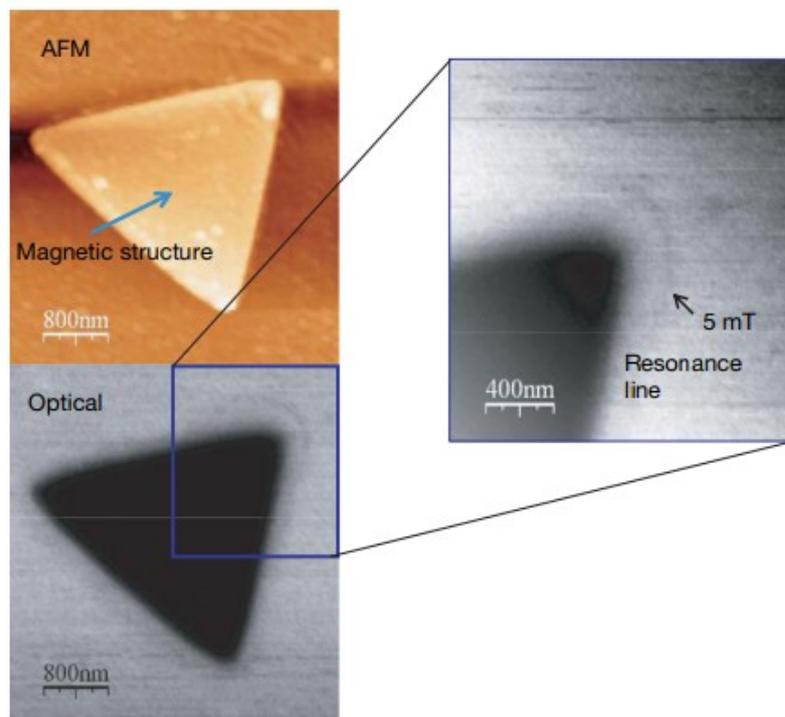


Figura 4.7. En la figura de arriba se observa una imagen de la nanoestructura magnética del níquel hecha con litografía de electrones y medida con el microscopio AFM. En la figura de abajo, una imagen magneto-óptica de la misma estructura pero usando un único centro NV en la punta del microscopio AFM como fuente de luz y magnetómetro. En el recuadro de la derecha se amplía la estructura con la señal fluorescente escaneada mediante el centro NV unido a la punta del microscopio AFM cuando se aplican ondas de microondas resonantes a una frecuencia de 2.750 MHz. La flecha indica una línea de resonancia con una inducción magnética de 5mT [18].

De manera que se emiten ondas de microondas en resonancia con el spin del defecto NV colocado en la punta magnética para que sea posible observar la fluorescencia de la vacante y medir el campo magnético. Como se ha explicado anteriormente, al irradiar el centro NV con luz verde, este emite luz roja como consecuencia de la transición de un electrón desde el estado excitado al nivel fundamental [18].

En este experimento se consigue observar una imagen magneto-óptica de una estructura magnética triangular a partir de un único defecto NV como fuente de luz. Para ello, se calcula el campo magnético registrando varias líneas de resonancia a diferentes frecuencias de microondas. En los resultados experimentales, la zona oscura de la segunda foto de la Figura 4.7 representa la estructura magnética triangular obtenida a partir del centro NV. Además, la línea oscura cercana a las esquinas corresponde a las regiones en donde se cumplen las condiciones para la resonancia magnética del centro NV en la punta magnética. En este caso, aparece una isolínea de campo constante de 5mT. Sin embargo, si se aplicase otra frecuencia de resonancia se observaría otra línea diferente.

Generalmente, la sensibilidad del magnetómetro compuesto por la vacante NV se obtiene por el ancho de línea de la transición en el espectro ESR.

Capítulo 5

Conclusiones.

En los últimos años, los defectos en sólidos con estructuras cristalinas periódicas han permitido el desarrollo en diversos campos de investigación como la medicina o la computación cuántica. Esto se debe al papel fundamental de las impurezas sobre las propiedades físicas de los sólidos.

Los nanodiamantes están constituidos por átomos de carbono y presentan una variedad de fascinantes propiedades mecánicas, químicas, ópticas y biológicas, como la transparencia óptica o la inercia química. Cabe destacar que la red cristalina de los diamantes presenta un ruido magnético bajo como consecuencia de que el isótopo de carbono más abundante tiene spin nuclear nulo. Por otro lado, el mayor índice de refracción presente en la naturaleza es el de los diamantes.

Existen diferentes tipos de defectos, como los defectos de Schottky y de Frenkel, que son más frecuentes en distintos tipos de cristales. En el caso de los cristales iónicos y de los haluros alcalinos, es más común encontrarse con imperfecciones Schottky, mientras que los defectos de Frenkel aparecen con una mayor frecuencia en cristales con constantes dieléctricas y energías de van der Waals altas.

También existe una gran variedad de clases de centros de color y se identifican conociendo sus frecuencias de absorción ópticas, que son propias de las transiciones entre su nivel fundamental y los niveles excitados. Esto es lo que les proporciona su coloración característica como consecuencia de perder la periodicidad en sus redes cristalinas.

Los centros NV están formados por un átomo de nitrógeno, una vacante adyacente y tres átomos de carbono. Presenta una simetría C_{3v} y disponen de un par vacante-nitrógeno en la dirección [111] de su estructura cristalina. Por otro lado, existen centros NV neutros, NV^0 , y cargados negativamente, NV^- , que se

pueden distinguir en función de sus líneas ópticas de cero fonones (ZPLs), a 575 nm y 637 nm, respectivamente.

La estructura de niveles del centro NV^- es un sistema de singletes y tripletes. En estos últimos, el número cuántico m_S puede valer 0 o ± 1 . Es importante tener en cuenta que entre los niveles del estado fundamental del centro NV^- con distinto valor del spin, las transiciones se llevan a cabo mediante radiación de microondas. Además, se pueden obtener nanodiamantes con defectos NV mediante diversos procedimientos en función de su utilidad. Existe la deposición química de vapor (CVD), los procesos de altas temperaturas y presiones (HPHT) o el método de detonación.

La fluorescencia es una propiedad por la que se emite radiación luminosa al absorber fotones. En el caso de los centros NV, estos emiten luz roja cuando se les irradia con luz verde o con una longitud de onda capaz de que sus electrones alcancen la banda de conducción. Los electrones que parten del nivel con $m_S = 0$ del estado fundamental producen una relajación radiativa. Sin embargo, aquellos electrones que parten desde el nivel $m_S = \pm 1$, presentan decaimiento no radiativo. La fluorescencia se puede observar mediante una imagen confocal en la que los puntos corresponden con centros NV que emiten luz roja.

Otra propiedad importante es la de conocer el campo magnético a partir de las frecuencias de un espectro de resonancia magnética (ODMR) de un centro NV. Esto permite que los centros NV actúen como magnetómetros. En este trabajo se analizan dos experimentos diferentes. Uno con el centro NV en la muestra y otro insertándolo en la punta magnética.

En el primer experimento se emplea un microscopio de fuerza atómica (AFM) y un microscopio confocal que permiten posicionar el centro NV de la muestra mediante un perfil experimental en dos dimensiones para los dos ejes ortogonales. En cada punto se mide la frecuencia del centro NV y la distancia muestra-punta para determinar el valor del campo magnético a partir de la diferencia entre los picos de resonancia. Al estudiar la fluorescencia del centro NV y representar la intensidad del campo magnético frente a la distancia medida punto a punto en cada desplazamiento de la punta magnética, se observa que cuando la fluorescencia disminuye aparecen puntos oscuros que forman un anillo.

En el otro experimento, el centro NV se inserta en la punta magnética del microscopio AFM y actúa como marcador de spin para perfilar el campo magnético producido por una partícula magnética nanométrica. Para ello, se irradia con ondas de microondas en resonancia con el spin del defecto para poder observar y medir la fluorescencia. Esto permite calcular el campo magnético de la muestra.

Al observar las imágenes hechas con litografía de electrones, se aprecian puntos oscuros en resonancia con el campo y puntos brillantes que no lo están. Es el motivo por lo que aparece una isolínea oscura de campo magnético constante.

Por último, un futuro estudio y aplicación de las vacantes de nitrógeno es el de conocer la temperatura a partir de la variación de la fluorescencia del centro NV. Esto permite determinar propiedades biológicas de seres vivos incluso en movimiento, como se ha hecho para los gusanos *Caenorhabditis elegans*. Así, se deja de manifiesto que el desarrollo de los centros NV viene de la mano de grandes avances tecnológicos y su progreso es esperanzador teniendo en cuenta las aplicaciones de las que se podrían disponer.

Bibliografía

- [1] F.AGUILLÓ-LÓPEZ, *Defectos reticulares en sólidos*, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, ISSN 0336-3175 , Vol. 14, N^o. 1, 1975 , págs. 25-32.
- [2] NEIL SAVAGE, *Quantum diamond sensors*, Nature, Vol. 591, 2021, S27.
- [3] FUJIWARA, MASAZUMA, ET AL., *Real-time nanodiamond thermometry probing in vivo thermogenic responses*, Science advances, Vol. 6, N^o. 37, 2020, eaba9636.
- [4] KITTEL, CHARLES, *Introducción a la física del estado sólido. Capítulo 18: Defectos puntuales*, Reverté, 2012.
- [5] RONDIN, L., TETIENNE, J. P., SPINICELLI, P., ET AL, *Nanoscale magnetic field mapping with a single spin scanning probe magnetometer*, Applied Physics Letters , Vol. 100, N^o, 15, 2012, págs. 153118.
- [6] A. G. VERDUCH, *Imperfecciones en sólidos cristalinos*, Investigador Científico del C. S. I. C, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, ISSN 0366-3175, Vol. 3, N^o. 2, 1964, págs. 153-196.
- [7] POPOV, A. I., KOTOMIN, E. A., Y MAIER, J., *Basic properties of the F-type centers in halides, oxides and perovskites*, Nuclear Instrument and Methods in Physics Research Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms, Vol. 268, N^o. 19, 2010, págs. 3084-3089.
- [8] IVEY, HENRY F, *Spectral Location of the Absorption Due to Color Centers in Alkali Halide Crystals*, PHYSICAL REVIEW, VOL. 72, N^o. 4, 1947, PÁGS. 341.
- [9] RADTKE, M., BERNARDI, E., SLABLAB, A., NELZ, R. Y NEU, E, *Nanoscale sensing based on nitrogen vacancy centers in single crystal diamond and nanodiamonds: achievements and challenges*, Nano Futures, Vol. 3, N^o. 4, 2019, págs. 042004.

- [10] DOHERTY, M. W., MANSON, N. B., DELANEY, P., JELEZKO, F., WRACHTRUP, J., Y HOLLENBERG, L. C., *'The nitrogen-vacancy colour centre in diamond'*, Physics Reports, Vol. 528, N^o 1, 2013, págs. 1-45.
- [11] TETIENNE, J. P., RONDIN, L., SPINICELLI, P., CHIPAUX, M., DEBUISCHERT, T., ROCH, J. F. Y JACQUES, V., *Magnetic-field-dependent photodynamics of single NV defects in diamond: an application to qualitative all-optical magnetic imaging*, NEW JOURNAL OF PHYSICS, VOL. 14, N^o. 10, 2012, PÁGS. 103033.
- [12] KAUFFMAN, GEORGE B. *Inorganic Chemistry*, (Miessler, Gary L., Tarr, Donald A.), 2000, págs. 117-168.
- [13] LENEFF, A. Y RAND, S. C., *Electronic structure of the N-V center in diamond: Theory*, Physical Review B, Vol. 53, N^o. 20, 1995, págs. 13441.
- [14] ASHOUR, MOHAMED, *The jewel in the detector*, Nature, Vol. 5, N^o. 7851, 2021, págs. S38-S39.
- [15] CHAPMAN, DAVID LEONARD, *On the rate of explosion in gases*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, Vol. 47, N^o. 284, 1899, págs. 90-104.
- [16] OHNO, K., JOSEPH HEREMANS, F., DE LAS CASAS, C. F., MYERS, B. A., ALEMÁN, B. J., BLESZYNSKI JAYICH, A. C. Y AWSCHALOM, D. D., *Three-dimensional localization of spins in diamond using ¹²C implantation*, Applied Physics Letters, Vol. 105, N^o 5, 2014, págs. 052406.
- [17] OHNO, K., JOSEPH HEREMANS, F., BASSETT, L. C., MYERS, B. A., TOYLI, D. M., BLESZYNSKI JAYICH, A. C ET AL., *Engineering shallow spins in diamond with nitrogen delta-doping*, Applied Physics Letters, Vol. 101, N^o. 8, 2012, págs. 082413.
- [18] BALASUBRAMANIAN, G., CHAN, I. Y., KOLESOV, R., AL-HMOUD, M., TISLER, J., SHIN, C, ET AL. , *Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions*, Nature, Vol. 455, N^o. 7213, 2008, págs. 648-651.
- [19] KIRTLEY. J. R., *Fundamental studies of superconductors using scanning magnetic imaging*, Reports on Progress in Physics, Vol. 73, N^o. 12, 2010, págs. 126501.
- [20] BUDKER, D. Y ROMALIS, M., *Optical magnetometry*, Nature Physics, Vol. 3, N^o. 4, 2007, págs. 227-234.

- [21] RONDIN, L., TETIENNE, J. P., SPINICELLI, P., DAL SAVIO, C., KARRAI, K., DANTELLE, G., ET AL., *Supplementary Information: Nanoscale magnetic field mapping with a single spin scanning probe magnetometer*, Applied Physics Letters, Vol. 100, N^o. 15, 2012, págs. 153118.
- [22] LOPATKA, A., *Nanodiamonds shine as subcellular thermometers*, Physics Today, Vol. 73, N^o. 11, 2020, págs. 20-21.
- [23] MILLER, J. L., *Diamond-defect magnetometry gets ready for the field*, Physics Today, Vol. 71, N^o. 8, 2018, págs. 16-18.
- [24] CLEVENSON, H., PHAM, L. M., TEALE, C., JOHNSON, K., ENGLUND, D. Y BRAJE, D., *Robust high-dynamic-range vector magnetometry with nitrogen-vacancy centers in diamond*, Applied Physics Letters, Vol. 112, N^o. 25, 2018, págs. 252406.
- [25] ASHCROFT, N. W. Y MERMIN, N. D., *Física del Estado Sólido*, Cengage Learning, 2011.