



Charge Control of Single NV Centers in Diamond

Christoph Nebel – christoph.nebel@iaf.fraunhofer.de

The control of the charge state of a single nitrogen-vacancy (NV) center is demonstrated by use of an in-plane Schottky-diode structure manufactured on hydrogen-terminated ultra-pure diamond. Single NV centers are generated in the depletion layer through the implantation of N atoms. By using an applied external reverse voltage, the band bending in the depletion region can be manipulated to change the charge state of the NV center. The charging/discharging properties pave the way towards new quantum-based data storage and processing technology.

1 *Hard disk drive: Writelread head and magnetic disk.*

Geöffnete Festplatte: Schreib-/Lesekopf und Magnetscheibe.

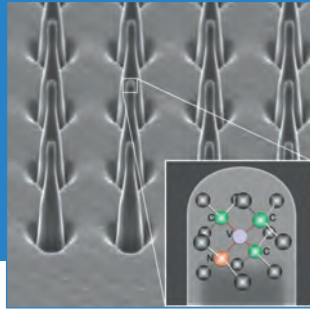
Quantum Properties of NV

The precise measurement of physical quantities is a key driving force in natural science and the basis for most technological advances. Quantum sensors based on the negatively charged nitrogen-vacancy (NV) center in diamond are therefore attracting increasing attention as NV spin probes have already been shown to sense a variety of quantities such as magnetic and electric fields, temperature, pressure, and force. The NV center has, however, three charge states and is located 2.94 eV above the valence band maximum (Fig. 1). Two electrons are unpaired, forming an electron spin triplet state, the degeneracy of which is lifted by spin-spin interaction into a singlet state $m_s = 0$ and a doublet state $m_s = \pm 1$, separated by 12 μeV (2.88 GHz) in the absence of a magnetic field. Owing to symmetry, the $m_s = \pm 1$ sublevels are degenerate at zero magnetic field. External

magnetic fields lift the degeneracy, leading to the appearance of two luminescence emission lines that are used for quantum magnetometry. If optically excited, the NV center shows a characteristic photoluminescence (PL) spectrum with a zero phonon line (ZPL) at 637 nm and strong phonon-assisted sidebands (Fig. 2). If one of the electrons is removed, a neutral NV^0 center is generated and is located at 1.2 eV above EV. This center shows no magnetic field effects and has a PL spectrum with a ZPL at 575 nm with strong Stokes-shifted vibronic side bands (Fig. 2). Removing a second electron, the center becomes positively charged (NV^+) and shows no PL.

In-plane Gate Transistor

To control the charge state of single NV centers, we created in-plane gate Schottky diode structures using aluminum as the



- Diamond
- NV center
- Quantum technology
- NV charge control
- Magnetometry
- In-plane Schottky diode

NV-Zentren in Diamant: Kontrolle des Ladungszustands

Der Ladungszustand eines einzelnen Stickstoff-Leerstellen (NV)-Zentrums kann durch Verwendung einer in-plane Schottky-Diodenstruktur kontrolliert werden, die auf einem mit Wasserstoff terminierten, ultrareinen Diamanten hergestellt wird. Einzelne NV-Zentren werden in der Verarmungsschicht durch Implantation von N-Atomen erzeugt. Durch Verwendung einer angelegten externen Sperrspannung kann die energetische Position des NV-Zentrums im Verarmungsbereich manipuliert und der Ladungszustand des NV-Zentrums verändert werden. Die Lade- und Entladungseigenschaften können einen neuen Weg zur quantenbasierten Datenspeicherung und Prozesstechnologie bieten.

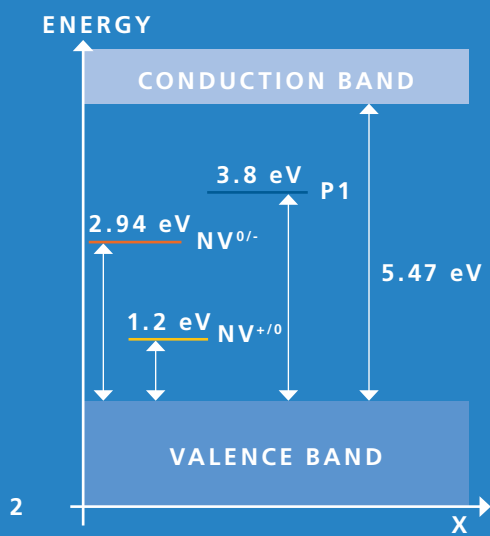
2×10^{23}
 cm^{-3}

Quantenphysikalische Eigenschaften des NV-Zentrums

Die genaue Messung von physikalischen Größen ist eine der treibenden Kräfte in den Naturwissenschaften und die Grundlage für jeden technologischen Fortschritt. Die Quantenphysik legt eine Höchstgrenze für die Genauigkeit der Messungen fest. Quantensensoren auf der Grundlage des negativ geladenen Stickstoff-Leerstellen (NV)-Zentrums im Diamant erhalten immer größere Aufmerksamkeit, da NV-Spinsonden gezeigt haben, dass sie eine Vielzahl von Größen, wie magnetische und elektrische Felder, Temperatur und Druck sowie Kraft, erfassen können. Das NV-Zentrum hat drei Ladezustände und liegt 2,94 eV oberhalb des Valenzbandmaximums. Zwei Elektronen sind ungepaart und bilden einen Elektronenspin-Triplet-Grundzustand, dessen Degeneration durch Spin-Spin-Wechselwirkung in

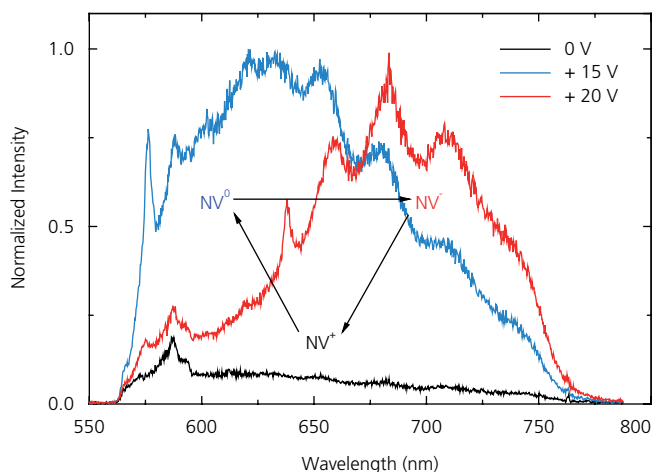
einen Singulett-Zustand $m_s = 0$ und einen Dublett-Zustand $m_s = \pm 1$ – getrennt durch 2,88 GHz in Abwesenheit eines Magnetfeldes – aufgehoben wird. Aufgrund der Symmetrie sind die $m_s = \pm 1$ Zustände des NV-Zentrums bei keinem externen Magnetfeld degeneriert, was zu einer einzigen Resonanzlinie in der optisch detektierten magnetischen Resonanz-Messung (ODMR) führt. Ein externes Magnetfeld hebt die Entartung von $m_s = \pm 1$ auf. Nun sind zwei Linien detektierbar. Dieses Zentrum zeigt eine charakteristische Photolumineszenz, die in Abb. 2 gezeigt wird. Bei 637 nm wird eine Nullphononen-Linie (ZPL) des negativ geladenen NV-Zentrums mit einer starken Phononen-induzierten Seitenbande beobachtet. Wird ein Elektron entfernt, entsteht ein neutrales NV^0 -Zentrum mit einem Zustand, der 1,2 eV über EV liegt. Dieses Zentrum weist jedoch keine magnetischen Feldeffekte auf. Das Spektrum zeigt eine

*Single NV center in
 $2 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ atoms.
Expected magnetic field
sensitivity: $10^{-10} \text{ THz}^{0.5}$.
Ein NV-Zentrum in
 $2 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ Atomen.
Erwartete magnetische
Empfindlichkeit: $10^{-10} \text{ THz}^{0.5}$.*



2 *The NV center's energy level scheme for different charge states. The nitrogen defect state (P1) is also shown. Das Energieschema des NV-Zentrums für verschiedene Ladungszustände. Ebenfalls gezeigt ist der Stickstoffdefektzustand (P1).*

Schottky contact on H-terminated diamond. Single NV centers were generated in the vicinity of the Schottky contact by means of nitrogen implantation close to the Al contact in combination with thermal annealing. At zero bias voltage no photoluminescence can be detected. However, applying a reverse potential of +15 V gives rise to the appearance of the photoluminescence of a single NV⁰ center (Fig. 3), which becomes negatively charged (NV⁻) at +20 V. The PL properties of



3 *Photoluminescence spectra of a single NV center in its three different charge states. The peak at 587 nm is due to second-order Raman scattering. Photolumineszenzspektren eines einzelnen NV-Zentrums in seinen drei unterschiedlichen Ladungszuständen. Die Linie bei 587 nm ist durch Raman-Streuung zweiter Ordnung bedingt.*

a single NV center as a function of charge state are shown in Fig. 2. To measure the dynamics of charging/discharging we applied pulsed reverse electric fields to the Al contact. The result is summarized in Fig. 4. The electron emission from NV⁻ or NV⁰ takes place within 10 ns, while the formation of NV⁰ and NV⁻ from NV⁺ requires 100 ns and 330 ns respectively.

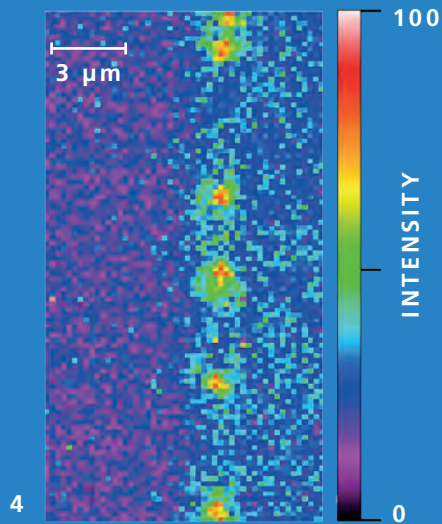
The charge state switching phenomena are due to band bending at the Al-Schottky contact arising from the reverse voltages applied. At zero electric field, the NV center is positively charged (NV⁺) and the Fermi level is below the NV^{+/0} transition level. No PL can be detected. With rising reverse potential the band bending increases, shifting the Fermi level above the NV^{+/0} and finally above the NV^{0/-} level. This leads firstly to the detection

of a PL spectrum arising from the neutral NV⁰ center, followed by the PL spectrum of the NV⁻ center at higher reverse potential.

Using the planar Schottky diode device therefore enables the charge state of a single NV center to be stabilized or changed, so that the extraordinary optical and spin properties can be used for many quantum physical applications. In addition, by switching from NV⁻ to NV⁺ and vice versa, it opens the door to quantum storage applications. In a quantum memory, the electron spin information relating to the NV⁻ center, which has a limited phase coherence time, can be transferred to a long-living nuclear spin (¹³C). After the spin transformation, the electron will be removed to form NV⁺. To read out the nuclear spin, the NV⁺ is transferred again to NV⁻ by electron injection and the nuclear spin is then transferred to the electron spin again, which can be used for further data processing. For the processing, storage, optical manipulation, and read out of quantum information, switching between NV⁻ and NV⁺ is therefore a key requirement that paves the way towards new data processing and memory technologies.

Acknowledgement

Please note that this research has been performed in close collaboration with the team led by Jörg Wrachtrup, University of Stuttgart, and Jan Meijer University of Leipzig. The details have been published in a) Beilstein J. Nanotechnol. 2016, 7, 1727–1735, b) Scientific Reports Vol. 5, Article Nb. 12160, 2015, and c) Scientific Reports Vol. 4, Article Nb. 3634, 2014.



4 *Spatial map of single NV centers (red-yellow spots) as detected in the depletion region of the Al contact for a reverse potential of +15 V. Räumliche Abbildung einzelner NV-Zentren (rot-gelbe Punkte), wie sie im Verarmungsbe- reich des Al-Kontakts für eine Sperrspannung von +15 V nachgewiesen wurden.*

ZPL bei 575 nm, mit ebenfalls starken Stokes verschobenen vibronischen Seitenbändern. Schließlich wird durch Entfernung eines weiteren Elektrons das Zentrum positiv geladen (NV^+). Dieser Zustand zeigt keine Photolumineszenz.

In-plane Gate Transistor

Durch Variation des Fermi-Niveaus in Bezug auf die NV-Energien kann eine Einstellung des Ladungszustands durch Elektroden erreicht werden. Am Fraunhofer IAF wählten wir eine Schottky-Diodenstruktur, wie in Abb. 3 dargestellt, wobei Aluminium als Schottky-Metall auf H-terminiertem Diamant gewählt wurde. Als Ohm'scher Kontakt wurde Au genutzt. Durch eine Stickstoffimplantation nahe dem Al-Kontakt in Kombination mit einer Temperung bei 800 °V in Vakuum wurden dann NV-Zentren erzeugt. Liegt keine Spannung am Al-Kontakt an, kann keine Photolumineszenz detektiert werden. Wird eine zunehmend größere Sperrspannung angelegt, z. B. +15 V, kann das leuchtende NV^0 beobachtet werden. Bei Sperrspannungen um die 20 V wird das NV^0 Zentrum in NV^- umgeladen. Die dynamische Ladungszustandsvariation einzelner NV-Zentren, wurde durch Anlegen gepulster Spannungen untersucht und wird in Abb.3 gezeigt. Die Elektronenemission von NV^- oder die Erzeugung von NV^+ ist jeweils ein zweistufiger Vorgang mit einer intermediären NV^0 -Bildung. Im allgemeinen erfolgt die Elektronenemission innerhalb von 10 ns, während die Bildung von NV^0 und NV^- ausgehend von NV^+ 100 ns bzw. 330 ns benötigt.

Die Schaltphänomene sind in Abb. 2 schematisch dargestellt. Aufgrund der

Bandbiegung am Schottky-Kontakt sind beide NV^- -Ladungsübergangsniveaus nahe der Oberfläche bei keiner Spannung unbesetzt. Es kann deshalb kein PL detektiert werden. Aufgrund einer Sperrspannung werden die Übergangsniveaus als Funktion der angelegten Spannung kontinuierlich unterhalb des Fermi-Niveaus verschoben, so dass zunächst die NV^0 -Emission und dann bei höheren Sperrspannungen die NV^- -Emission eintritt.

Die Verwendung dieser in-plane Schottky-Diode ermöglicht es, das NV-Zentrum gezielt einzustellen, sodass dessen außergewöhnliche optischen und Spin-Eigenschaften für viele quantenphysikalische Anwendungen genutzt werden können. Darüber hinaus wird durch die Möglichkeit den Zustand umzuschalten, die Tür zu Quanten-Rechner-Anwendungen geöffnet. In einem Quantencomputer kann der Elektronenspin des NV-Zentrums für die schnelle Informationsverarbeitung und der Spin des z. B. ^{13}C -Nukleus für Langzeitskala-Informationsspeicherung verwendet werden. Dies wird den Weg hin zur Realisierung eines skalierbaren Quantencomputers eröffnen.

Danksagung

Die Ergebnisse dieser Forschung wurden in enger Zusammenarbeit mit dem Team von Jörg Wrachtrup (Universität Stuttgart) und Jan Meijer (Universität Leipzig) erarbeitet. Details finden sich in a) Beilstein J. Nanotechnol. 2016, 7, 1727–1735, b) Scientific Reports Vol. 5, Article Nb. 12160, 2015 and c) Scientific Reports Vol. 4, Article Nb. 3634, 2014.

10 – 300
ns

Charging dynamics.

Dynamik der Ladungsveränderung.