



HAL
open science

Vers le développement de technologies quantiques à base de spins nucléaires dans le diamant

Pierre Jamonneau

► **To cite this version:**

Pierre Jamonneau. Vers le développement de technologies quantiques à base de spins nucléaires dans le diamant. Physique Quantique [quant-ph]. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLN052 . tel-01450323

HAL Id: tel-01450323

<https://theses.hal.science/tel-01450323v1>

Submitted on 31 Jan 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2016SACLN052

THÈSE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY
PRÉPARÉE À
L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE PARIS-SACLAY

ÉCOLE DOCTORALE n°572

Ondes et Matière

Spécialité de doctorat : Physique quantique

Par

M. Pierre Jamonneau

Vers le développement de technologies quantiques
à base de spins nucléaires dans le diamant

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 28 octobre 2016.

Composition du Jury :

M.TREPS Nicolas	Professeur des universités Université Pierre et Marie Curie	Président du jury
M.SUTER Dieter	Professeur des universités Université de Dortmund	Rapporteur
M.TAMARAT Philippe	Professeur des universités Université de Bordeaux	Rapporteur
M.ARIMONDO Ennio	Professeur des universités Université de Pise	Examineur
M.BERTET Patrice	Chargé de recherche CEA Saclay	Encadrant
M.JACQUES Vincent	Chargé de recherche Laboratoire Charles Coulomb	Co-Directeur de thèse
M.ROCH Jean-François	Professeur des universités ENS Paris-Saclay - LAC	Directeur de thèse

*A Fanny,
Que la flamme continue de briller
de mille feux.*

■ *Ce n'est jamais l'utilité d'une action qui en fait la valeur morale. Seul enrichit l'humanité, d'une façon durable, celui qui en accroît les connaissances et en renforce la conscience créatrice.* ■

Magellan

STEPHEN ZWEIG

Remerciements

Maintenant que ces trois années de thèse touchent à leur fin, je souhaite remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Tout d'abord, je remercie Vincent, pour avoir si brillamment encadré ma thèse. Tu as su durant trois ans me guider dans mes recherches. Au travers de discussions et de conseils scientifiques j'ai ainsi pu beaucoup apprendre à ton contact et cela toujours dans la bonne humeur qui te caractérise. Je retiendrai aussi tes conseils culinaires donnés au Chili qui me permettront à l'avenir de concocter de bons petits plats à Fanny.

Un grand merci à Patrice pour m'avoir accueilli durant la deuxième partie de ma thèse dans le groupe Quantronics du CEA Saclay et pour avoir suivi mon travail durant cette période. Cette partie de ma thèse a été extrêmement épanouissante scientifiquement. Ceci grâce à tes conseils et aux discussions que nous avons pu avoir qui m'ont toujours encouragé à aller le plus loin possible dans la modélisation et la compréhension des phénomènes physiques.

Mes remerciements vont aussi à Jean-François, qui a été mon directeur de thèse et avec qui j'ai eu le plaisir d'enseigner l'optique à l'ENS de Cachan. Par tes conseils sur l'enseignement de l'optique et sur la pédagogie, tu m'as conforté dans mon envie de m'orienter vers une carrière d'enseignant.

Les résultats présentés dans ce mémoire s'inscrivent pour beaucoup dans la continuité du travail de thèse d'Anaïs qui a bien voulu me confier son "bébé". Je te souhaite un belle réussite à Montpellier où j'en suis certain ta bonne humeur et ton caractère "breton" vont donner lieu à de bons moments de vie dans le labo. Je remercie l'ensemble de l'équipe nanodiam du laboratoire Aimé Cotton avec qui j'ai passé la première moitié de ma thèse. Tout d'abord la partie "spin" de l'équipe dont j'ai fait partie avec Margaritha qui continue à manipuler avec beaucoup de patience l'ensemble de ses diamants et Gabriel qui n'a fait qu'un bref passage chez nous mais avec qui c'est toujours un plaisir d'aller discuter sur Paris. Viens ensuite les "magnétiseurs" cachés de l'autre côté du rideau avec Thomas mon acolyte des TD d'optique et qui a bien voulu m'accompagner nager les midis, ça a été un plaisir de travailler et d'échanger avec toi, Jean-Philippe pour ses bonnes idées, Loïc pour m'avoir initié aux NVs lors de mon stage de licence, Luis et Isabell pour les bons moments passés ensemble en salle de manip', Ludo et sa presse people, Timothée qui devient le nouveau magnétiseur à froid. Merci aussi à Simon et ses souris, Soroush le danseur de Tango, Aliou pour les moments passés à discuter ensemble au pavillon des jardins, Géraud pour avoir toujours gardé sa bonne humeur même dans les moments difficiles. Cette courte liste ne saurait être exhaustive

et mes remerciements vont plus généralement à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer de près ou de loin au Laboratoire de Photonique quantique et moléculaire et au Laboratoire Aimé Cotton et qui ont fait de cette première partie de thèse un bon moment qui restera gravé dans ma mémoire.

Je tiens à remercier nos collaborateurs chiliens, Jeronimo et Ignacio, tout d'abord pour leur aide sur la partie théorique de modélisation de nos expériences mais aussi et surtout pour les bons moments passés ensemble à Santiago. Cette semaine passé au Chili en votre compagnie reste un des moments inoubliables de cette thèse.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Daniel et à tout le groupe Quantronics du CEA Saclay pour m'avoir accueilli en son sein durant la deuxième partie de ma thèse. Je tiens à remercier tout particulièrement Yui avec qui j'ai mis en place l'expérience de microscopie confocale pour tous les bons moments passés ensemble à aligner l'optique en salle de manip'. Un grand merci à Audrey, Camille, Kidy et Chloé, mes camarades de rédactions de thèse pour leur soutien durant cette période. De manière générale je remercie l'ensemble des membres du groupe Quantronics pour m'avoir tant appris sur la physique durant mon passage au CEA. Mes remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel du SPEC que j'ai pu côtoyer dans cette deuxième partie de thèse.

La recherche est une chose mais l'enseignement en est une autre aussi importante, c'est pour cela que mes remerciements et ma profonde gratitude vont aussi aux membres du département de physique de l'ENS de Cachan. C'est ainsi avec nostalgie que je quitte le département de physique pour aller vers de nouveaux horizons. Je remercie Emmanuelle alors directrice du département pour m'avoir permis d'effectuer ma mission d'enseignement au département de physique. Merci à Zina pour sa gentillesse et son aide précieuse. Je remercie également Christian inépuisable soutien des verts, Simon et Luc pour tous les services qu'ils m'ont rendus. Merci aussi à Jean-Baptiste pour sa bienveillance et sa disponibilité. Je remercie également Arnaud pour son aide et sa bonne humeur communicative. Enfin, un grand merci aussi à Colin pour le développement du FPGA et sa disponibilité lorsque ce dernier devient capricieux.

Pour finir, je tiens à remercier infiniment Fanny pour son indéfectible soutien durant toutes ces années. Par ta présence, ton ouverture d'esprit et ta patience, tu as été la clé de voûte de la continuité de ce travail qui arrive comme un aboutissement pour tous les deux. Tu resteras certainement ma lectrice la plus tenace pour éradiquer les fautes d'orthographe du mémoire.

Je remercie aussi toute ma famille, belle-famille et mes amis pour leur soutien précieux et sans faille.

Pour finir, je remercie Dieter Suter et Philippe Tamarat pour avoir accepté d'être rapporteur de mon travail de thèse, Ennio Arimondo pour sa présence dans mon jury de thèse en tant qu'examinateur et Nicolas Treps pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Table des matières

Introduction	7
1 Le centre NV comme détecteur de spins nucléaires individuels dans le diamant	13
1.1 Le centre NV : un détecteur quantique à l'échelle atomique	15
1.1.1 Propriétés fondamentales du centre NV	15
1.1.2 Un détecteur quantique	21
1.1.3 Propriétés de cohérence	23
1.1.4 Implantation de centres NV	28
1.2 Détection de spins nucléaires dans le diamant	29
1.2.1 Couplage hyperfin intrinsèque avec le spin nucléaire de l'atome d'azote	30
1.2.2 Couplages cohérents aux spins nucléaires de ^{13}C	34
2 Polarisation de spins nucléaires de ^{13}C dans le diamant	43
2.1 Etat de l'art des techniques de polarisation de spins nucléaires de ^{13}C dans le diamant	44
2.1.1 Pompes optiques au croisement de niveaux dans l'état excité	45
2.1.2 Mesure projective d'un spin nucléaire unique	49
2.2 Polarisation de spins nucléaires à fort couplage anisotrope	53
2.2.1 Manipulation cohérente d'un spin nucléaire de ^{13}C	54
2.2.2 Polarisation en régime permanent	58
2.2.3 Construction séquentielle de la polarisation	61
2.2.4 Efficacité du processus de polarisation	64
3 Piégeage cohérent de population d'un spin nucléaire unique	71
3.1 CPT d'un spin nucléaire unique à température ambiante	75
3.1.1 Système en Λ et relaxation dans le domaine micro-onde	75
3.1.2 CPT d'un spin nucléaire en régime séquentiel	77
3.1.3 Oscillation de Rabi dans le système en Λ	79
3.2 Observer et manipuler l'état noir	81
3.2.1 Accumulation de population dans l'état noir	81
3.2.2 Equations de taux appliquées au CPT	83
3.2.3 Manipulation cohérente d'un spin nucléaire par CPT	86
3.3 Relaxation dans le système en Λ	88
3.3.1 Etude de la dépolarisation de spin nucléaire sous illumination optique	88
3.3.2 Contrôle temporel de la relaxation	92

4	Vers la détection micro-onde d'un centre NV unique	97
4.1	Sensibilité de RPE au spin unique	100
4.1.1	Principe de l'expérience	100
4.1.2	Couplage spin-résonateur	102
4.1.3	Vers une sensibilité au spin unique	105
4.2	Cohérence d'un centre NV unique en régime de champ magnétique nul	107
4.2.1	Transitions d'horloge en régime de champ nul	108
4.2.2	Centres NV natifs dans un échantillon à concentration naturelle en impuretés de ^{13}C	111
4.2.3	Centres NV natifs dans un échantillon isotopiquement enrichi en ^{12}C	115
4.2.4	Centres NV proches d'une surface	118
4.3	Vers la détection micro-onde d'un centre NV unique	122
4.3.1	Implantation de centres NV	122
4.3.2	Spin nucléaire d'azote ^{15}N sous champ magnétique transverse . .	128
4.3.3	Résonateur LC sur diamant	134
	Conclusion	138
A	Montage expérimental	141
A.1	Détection optique de centres NV uniques	141
A.1.1	Microscopie optique confocale	141
A.1.2	Corrélation d'intensité	143
A.2	Contrôle de l'état de spin	145
A.2.1	Création du champ micro-onde	145
A.2.2	Séquences impulsionnelles	145
A.2.3	Alignement du champ magnétique statique	145
B	Dynamique des populations dans le système à 4 niveaux	147
B.1	Evolution des populations durant la séquence de polarisation de ^{13}C . .	147
B.1.1	Séquence de polarisation	147
B.1.2	Description en terme d'équations de taux	148
B.2	Dynamique séquentielle de CPT d'un spin nucléaire unique	152
B.2.1	Séquence de pompage CPT à résonance à 2-photons	152
B.2.2	Probabilité de pompage par séquence α_p	154
B.3	Dynamique de polarisation de spin nucléaire de ^{15}N	155
B.3.1	Séquence de polarisation	155
B.3.2	Interprétation des résultats expérimentaux	156
C	Polarisation d'un système de spins de la famille N	159
C.1	Manipulation cohérente du spin nucléaire de ^{13}C	159
C.1.1	Structure des niveaux d'énergie	159
C.1.2	Oscillation de Rabi du spin nucléaire	160
C.2	Polarisation en régime permanent	161

D Orientations des centres NV dans le diamant	163
D.1 Orientations des centres NV par rapport aux faces du diamant	163
D.2 Direction du champ magnétique	165
Bibliographie	167

Introduction

A l'heure des mégadonnées, du traitement et de l'échange d'informations de masse, le développement de nouvelles technologies liées à l'information est un défi important de notre société. Pour répondre à ce besoin grandissant, le monde de l'infiniment petit régi par les lois de la physique quantique offre d'importantes possibilités de développement technologique. Par exemple, dans le domaine de l'informatique, l'utilisation d'un système quantique à deux niveaux en tant que bit de base permet de représenter l'information, non plus seulement en terme binaire par 0 ou 1, mais par un état quantique qui peut être la superposition des états $|0\rangle$ et $|1\rangle$ du système à deux niveaux [1]. L'intérêt pour l'information quantique a été suscité en 1985 par David Deutsch [2], qui fut le premier à montrer explicitement qu'un ordinateur quantique basé sur l'utilisation de bits quantiques surpassait un ordinateur classique dans la rapidité d'exécution de certaines tâches. Dans le domaine de l'informatique comme dans bien d'autres domaines, l'utilisation des ressources de la physique quantique pourrait ainsi permettre de surpasser les capacités des technologies actuelles.

L'enjeu important du développement des technologies quantiques a motivé la recherche vers les applications possibles des systèmes quantiques connus dans les laboratoires. Le domaine de la physique atomique fut un des précurseurs dans l'émergence des technologies quantiques. Le développement du pompage optique [3, 4, 5] à la fin des années 50 a ouvert la voie vers la manipulation des états quantiques des atomes. De nombreuses expériences ont alors vu le jour mettant en lumière de nouveaux phénomènes physiques dont certains ont fait irruption dans notre vie de tous les jours. Pour n'en citer qu'un, la découverte des résonances noires [6] liées au phénomène de piégeage cohérent de population dont les largeurs fréquentielles sont intrinsèquement beaucoup plus fines que les résonances atomiques naturelles, ont permis une définition ultraprécise de la seconde [7] qui est utilisée dans les appareils de géolocalisation. Une nouvelle étape a été franchie en 1980 lorsque l'équipe de Hans Dehmelt a réussi à détecter un ion unique piégé dans un piège électrostatique [8]. Cette réalisation expérimentale a ouvert la voie vers l'utilisation des ions piégés comme brique élémentaire de nouvelles technologies quantiques. En effet, chaque ion piégé peut être adressé et manipulé à l'échelle unique par l'action de champs lasers. Les ions interagissent entre eux *via* les modes vibrationnels du piège [9]. L'interaction permet alors de créer un état intriqué des ions dans le piège, l'équipe de Reiner Blatt à Innsbruck a ainsi démontré la réalisation d'un état intriqué composé de quatorze ions piégés [10]. La création de tels états intriqués sont à la base de l'implémentation des protocoles de calcul quantique [11]. Les ions piégés ont permis les premières réalisations expérimentales des protocoles d'information quantique qui avaient vu le jour théoriquement avec Shor et Groover [12, 13]. Aujourd'hui, les ions piégés restent parmi les systèmes les plus performants dans les domaines des technologies quantiques de l'information. Un des problèmes majeurs ren-

contrés actuellement par cette technologie réside dans l’optimisation de la géométrie des pièges afin d’augmenter le nombre d’ions piégés et ainsi d’accroître le nombre de bits quantiques disponibles.

Les avancées en physique atomique ont motivé les recherches de systèmes quantiques dans la matière condensée présentant des propriétés similaires à celles des ions piégés. Ainsi, les spins électroniques et nucléaires d’impuretés dans les semi-conducteurs et dans les molécules ont été les premiers à attirer l’attention. Ces systèmes quantiques à deux niveaux étaient bien connus en résonance magnétique nucléaire (RMN) où ils étaient manipulés sous forme d’ensemble [14]. En 1990, Michel Orrit et Jacky Bernard ont démontré la première détection de molécules à l’échelle unique par microscopie de fluorescence [15]. A partir de ce point, trouver des systèmes quantiques pouvant être isolés à l’échelle unique est devenu un défi de la recherche en matière condensée. Un des avantages de la matière condensée réside dans la panoplie des techniques développées par l’industrie des semi-conducteurs permettant d’implanter et de structurer les matériaux à l’échelle nanométrique [16]. Ceci permet de créer des systèmes présentant des niveaux d’énergie quantifiés, appelés atomes artificiels. Ainsi, la fabrication de nanostructures semi-conductrices permet de confiner un électron ou un trou unique dans un espace de dimension nanométrique où il présente des niveaux d’énergie quantifiés [17]. L’implantation d’impuretés dans les matériaux semi-conducteurs est à la base de l’utilisation de spin électronique et nucléaire associés à des défauts dans le diamant [18, 19] ou le silicium [20] comme système à deux niveaux. Enfin, les jonctions supraconductrices qui sont des objets macroscopiques au sens du nombre d’atomes composant le système permettent d’isoler un système à deux niveaux effectif dans les circuits à basse température [21, 22, 23, 24]. Cette liste ne saurait être exhaustive, il existe aujourd’hui une grande diversité d’atomes artificiels.

Le développement des technologies quantiques basées sur l’utilisation de ces atomes artificiels visent à reproduire les expériences qui ont fait le succès de la physique atomique. Ainsi, le pompage optique, la manipulation cohérente et la lecture monocoup de l’état quantique du système ont pu être implémentés avec les bits quantiques supraconducteurs [23, 24], les défauts azote-lacune (NV) dans le diamant [25, 26] ou encore avec les donneurs de phosphore dans le silicium [20]. Ces systèmes sont aujourd’hui à la pointe de la recherche et compétiteurs des ions piégés dans la réalisation des expériences d’information quantique. Par exemple, la première violation expérimentale de l’inégalité de Bell sans échappatoire a été réalisée par l’équipe de Ronald Hanson en implémentant l’intrication de deux centres NV du diamant à froid distant de 1.3 km [27]. Ainsi, les atomes artificiels sont aujourd’hui de bons candidats pour la réalisation pratique de technologies quantiques dans des domaines variés tels que le traitement de l’information [28, 27], les capteurs [29, 30], ou à l’interface avec la biologie et la médecine [31, 32].

Plan du mémoire

Mon travail de thèse s’inscrit dans le contexte du développement des nouvelles technologies quantiques basées sur l’utilisation d’atomes artificiels. Je me suis parti-

culièrement intéressé aux possibilités offertes par les spins nucléaires dans le diamant. Cependant, détecter et manipuler les spins nucléaires à l'échelle individuelle est une tâche difficile, il est nécessaire d'utiliser un spin électronique voisin comme détecteur auxiliaire de l'état de spin nucléaire. L'étude des propriétés des systèmes de spins hybrides électronique-nucléaire dans le diamant est au cœur de mon travail de thèse. Ce mémoire de thèse est divisé en quatre parties.

Le premier chapitre (§1) constitue une introduction aux propriétés du centre NV du diamant qui sera utilisé comme détecteur de spins nucléaires. Ce défaut présente un spin électronique qui peut être initialisé et mesuré de manière tout optique, et manipuler de manière cohérente par l'action de champs micro-ondes. La présence d'un spin nucléaire couplé par interaction hyperfine au spin électronique se manifeste alors par une modification des spectres de résonance magnétique du centre NV. Cette méthode de détection permet aussi de modifier et de contrôler les états propres du système de spins couplés en combinant l'action d'un champ magnétique statique au caractère anisotrope de l'interaction hyperfine. Il est alors possible de créer un schéma de niveau présentant une structure en double système en Λ dans le domaine micro-onde. Ce schéma proche de ce qui peut être observé en physique atomique nous permettra de mettre en place une nouvelle méthode de polarisation et de revisiter le phénomène de CPT avec un spin nucléaire unique.

Dans le deuxième chapitre (§2), nous allons nous intéresser à l'initialisation des spins nucléaires de ^{13}C . Pour commencer, nous allons dresser brièvement un état de l'art des différentes techniques de polarisation de spins nucléaires de ^{13}C dans le diamant. Nous soulignerons en particulier la limitation intrinsèque de ces méthodes par le caractère anisotrope de l'interaction hyperfine. Après cet état de l'art, nous présenterons une nouvelle technique de polarisation basée sur le transfert de l'état quantique polarisé optiquement du centre NV à un spin nucléaire de ^{13}C couplé par interaction hyperfine. Cette méthode présente l'avantage de tirer profit du caractère anisotrope de l'interaction hyperfine pour manipuler de manière cohérente l'état du spin nucléaire. Elle s'affranchit donc des limitations dues au caractère anisotrope de l'interaction hyperfine et permet de polariser des familles de couplage de spins nucléaires qui restaient jusqu'alors inaccessibles aux méthodes de polarisation existantes.

Dans le troisième chapitre (§3), nous allons revisiter le phénomène de piégeage cohérent de population (CPT), qui a été un des succès de la physique atomique, en l'appliquant à un spin nucléaire unique dans le diamant à température ambiante. Cette expérience requiert deux ingrédients fondamentaux, une structure d'énergie à trois niveaux présentant un schéma en Λ , *i.e.* où les deux niveaux fondamentaux partagent le même état excité, et un phénomène de relaxation irréversible permettant de transférer les populations de l'état excité vers les états fondamentaux. Ces ingrédients peuvent être réunis en tirant profit des propriétés particulières du système de spins couplés. Tout d'abord, la structure de niveaux du système de spins en présence d'un champ magnétique statique permet d'isoler un système en Λ dans le domaine micro-onde impliquant les états de spin nucléaire. Ensuite, nous verrons qu'en tirant profit des

propriétés du défaut NV, il est possible de contrôler expérimentalement la relaxation dans le système en Λ . Ces propriétés combinées à un contrôle cohérent du système en Λ par des champs micro-ondes simultanés permet de réaliser le piégeage cohérent de population d'un spin nucléaire de ^{13}C unique à température ambiante. Le contrôle expérimental de la relaxation dans le système en Λ permet de séparer temporellement le phénomène de relaxation de la manipulation cohérente des populations du système en Λ . Ceci nous a permis d'étudier un nouveau régime du phénomène de CPT réalisé en régime séquentiel. Nous verrons qu'il est ainsi possible d'observer la construction séquentielle de l'état noir de pompage ainsi que l'apparition de nouvelles résonances noires dans la représentation spectrale du CPT.

Le quatrième chapitre (§4) sera consacré à la détection micro-onde du spin électronique unique associé au centre NV. En effet, comme nous le verrons, l'illumination laser nécessaire à la mesure de l'état de spin électronique est responsable d'une relaxation accélérée des cohérences et des populations du spin nucléaire. En vue de d'utilisation de ce système de spins dans les technologies quantiques, il est important de s'affranchir de l'illumination laser en développant une détection micro-onde de l'état de spin électronique, ce qui permettra en plus de développer une interface avec les circuits supraconducteurs au travers de systèmes quantiques hybrides [33, 34]. Cette expérience repose sur le principe des techniques de résonance paramagnétique électronique (RPE) poussées à la limite ultime de détection d'un spin électronique unique. Un résonateur supraconducteur dont la fréquence de résonance est proche de celle du spin électronique est fabriqué à la surface du diamant. En appliquant un champ magnétique, le spin est porté à résonance avec le résonateur, la présence du spin se manifeste alors par une chute du facteur de qualité du résonateur. Pour mener à bien ce projet, il est nécessaire d'utiliser des spins électroniques présentant de long temps de cohérence permettant d'optimiser le couplage au résonateur. Nous étudierons alors la cohérence des centres NV en régime de champ magnétique nul où il a été montré par *Dolde et al.* [35] que le temps de cohérence augmentait dû à la protection du spin contre les fluctuations magnétiques environnantes. Nous verrons que ce comportement observé dans le diamant massif est difficilement conciliable avec la proximité de la surface de l'échantillon et l'augmentation du bruit de champ électrique pour des centres NV implantés. Enfin, nous détaillerons les dernières avancées de ce projet vers la détection micro-onde d'un spin électronique unique.

Le centre NV comme détecteur de spins nucléaires individuels dans le diamant

Sommaire

1.1 Le centre NV : un détecteur quantique à l'échelle atomique	15
1.1.1 Propriétés fondamentales du centre NV	15
1.1.2 Un détecteur quantique	21
1.1.3 Propriétés de cohérence	23
1.1.4 Implantation de centres NV	28
1.2 Détection de spins nucléaires dans le diamant	29
1.2.1 Couplage hyperfin intrinsèque avec le spin nucléaire de l'atome d'azote	30
1.2.2 Couplages cohérents aux spins nucléaires de ^{13}C	34

Introduction

Les spins nucléaires à l'état solide sont parmi les systèmes les plus prometteurs pour le développement des technologies quantiques en matière condensée [36]. En effet, les spins nucléaires sont des systèmes capables de conserver la cohérence d'un état quantique sur des temps pouvant aller jusqu'à plusieurs heures [37]. Cette incroyable propriété résulte de la faible valeur du rapport gyromagnétique du noyau, qui assure un haut degré d'isolation de ces systèmes par rapport au bruit magnétique environnant, responsable de la destruction de l'état quantique. En contrepartie, détecter et manipuler l'état quantique d'un spin nucléaire à l'échelle individuelle est une tâche difficile. Etant très bien découplé du champ magnétique extérieur, leur détection à l'échelle individuelle reste inaccessible aux techniques de résonance magnétique nucléaire conventionnelles. Une méthode de détection alternative pouvant être mise en œuvre consiste à utiliser un spin électronique auxiliaire, que l'on sait observer et manipuler, couplé de manière cohérente par interaction hyperfine avec le spin nucléaire que l'on souhaite étudier [38]. L'objet de ce chapitre est de montrer comment cette méthode peut être mise en œuvre en utilisant le spin électronique d'un défaut azote-lacune (NV) du diamant comme détecteur auxiliaire [39, 40].

Le défaut NV du diamant est composé d'un atome d'azote (N) en substitution d'un atome de carbone sur un site adjacent à une lacune (V) de la matrice de diamant [Figure 1.1]. Il est l'objet d'études intensives depuis sa détection à l'échelle unique en 1997 [18]. En effet, le centre NV se comporte comme un atome artificiel niché dans la matrice de diamant, émettant une lumière de photoluminescence parfaitement stable dans le rouge [41]. Un point fort du centre NV réside dans ses propriétés de spin électronique. L'état fondamental du défaut est un état triplet de spin $S = 1$ qui peut être (i) polarisé par pompage optique, (ii) manipulé de manière cohérente par l'action de champs micro-ondes [26] et (iii) lu au travers d'une simple mesure du signal de photoluminescence [42]. De façon remarquable, le temps de cohérence de l'état de spin électronique peut atteindre plusieurs millisecondes, ceci même à température ambiante [43]. Ces propriétés de spin ont été à la base des nombreuses applications des centres NV, aussi bien comme capteurs à l'échelle atomique [31, 44, 35] que pour la réalisation de protocoles d'information quantique à température ambiante [45, 46, 47].

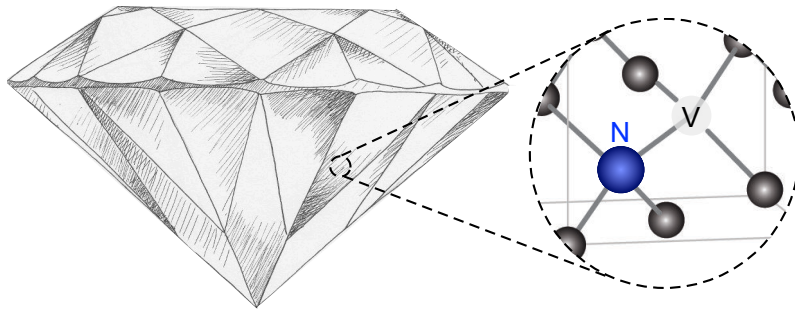


FIGURE 1.1 – Structure cristalline du centre NV du diamant, composé d'un atome d'azote (N) en substitution d'un atome de carbone sur le site adjacent d'une lacune (V) de la matrice de diamant.

Au cours de ce chapitre, nous allons montrer comment le spin électronique associé à un centre NV peut être utilisé comme détecteur quantique de spins nucléaires individuels dans le diamant [39]. Dans une première partie, nous allons détailler les propriétés du centre NV. Nous commencerons par discuter ses propriétés de photoluminescence ainsi que son observation à l'échelle individuelle. Puis, nous en viendrons à ses propriétés de spin électronique et nous montrerons qu'il peut être polarisé et mesuré de manière tout optique à température ambiante, et que son état quantique peut être manipulé de manière cohérente par l'action d'un champ micro-onde [26]. Enfin, nous détaillerons les propriétés de cohérence du spin électronique ainsi que les différentes sources de décohérence dans le diamant [48].

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la détection de spins nucléaires dans le diamant au travers de l'interaction hyperfine avec le spin électronique du centre NV. Nous commencerons par étudier l'interaction avec le spin nucléaire de l'atome d'azote constitutif du centre NV lui-même [49, 19]. Le spin électronique peut aussi se coupler de manière cohérente à des impuretés paramagnétiques de ^{13}C présentes dans la matrice de diamant. Nous verrons que l'effet d'un champ magnétique statique combiné au caractère anisotrope de l'interaction hyperfine permet de réaliser une ingénierie des états quantiques de ce système de spins en interaction [39].

1.1 Le centre NV : un détecteur quantique à l'échelle atomique

Le centre NV s'est particulièrement démarqué ces dernières années dans le cadre du développement de capteurs à l'échelle atomique [50]. En effet, la possibilité de détecter un centre NV unique, couplé à ses remarquables propriétés de spin électronique, font de ce défaut un très bon candidat comme capteur des champs magnétique [51, 52], électrique [35] et thermique [31, 30, 53] à l'échelle nanométrique. Nous allons montrer que le centre NV peut également être utilisé comme détecteur de spins nucléaires individuels dans le diamant.

Cette partie constitue une introduction aux propriétés du centre NV qui seront utiles par la suite. Nous allons présenter les propriétés fondamentales de photoluminescence et de spin électronique associées au centre NV qui sont à la base de son utilisation en temps que capteur. Nous montrerons que le spin électronique du centre NV constitue un système quantique qui peut être mesuré et initialisé optiquement, et manipulé de manière cohérente par l'action d'un champ micro-onde. Nous en viendrons alors à étudier les propriétés de cohérence du spin électronique et nous verrons que la présence d'impuretés paramagnétiques dans le diamant constitue une des sources principales de décohérence du spin électronique. Enfin, nous montrerons que le centre NV peut être créé artificiellement par implantation.

1.1.1 Propriétés fondamentales du centre NV

Le diamant est un matériau semi-conducteur qui présente un large gap de 5.49 eV. Il est optiquement transparent dans la bande de longueur d'onde allant de l'UV jusqu'à l'infra-rouge lointain. Ce matériau peut être l'hôte de plus de 500 centres optiquement actifs [54] qui vont du simple défaut interstitiel ou substitutionnel à des agrégats d'impuretés tels que le centre NV qui est composé d'un atome d'azote et d'une lacune. Les propriétés optiques de ces défauts sont responsables de la couleur des cristaux de diamant. Le centre NV est par exemple responsable de la couleur rose des diamant. Nous allons détailler dans cette section les propriétés de photoluminescence et de spin électronique associées au centre NV.

Structure électronique

La structure en énergie du centre NV est imposée par ses propriétés de symétrie spatiale. L'axe joignant l'atome d'azote à la lacune représente un axe de symétrie d'ordre 3 du défaut, ce qui l'associe au groupe ponctuel de symétrie C_{3v} [Figure 1.2 - (a)]. La théorie du groupe C_{3v} [55, 56, 57] associée à des calculs *ab initio* [58] permet de créer et d'ordonner en énergie les orbitales moléculaires du système [Figure 1.2 - (b)].

Le défaut est intrinsèquement constitué de cinq électrons non appariés. Trois d'entre eux proviennent des atomes de carbone voisins de la lacune et les deux derniers sont apportés par l'atome d'azote. Cette forme neutre à cinq électrons est notée NV^0 [59]. Cependant, le centre NV se présente généralement sous sa forme chargée négativement NV^- , où un électron excédentaire de la matrice de diamant est piégé au voisinage du

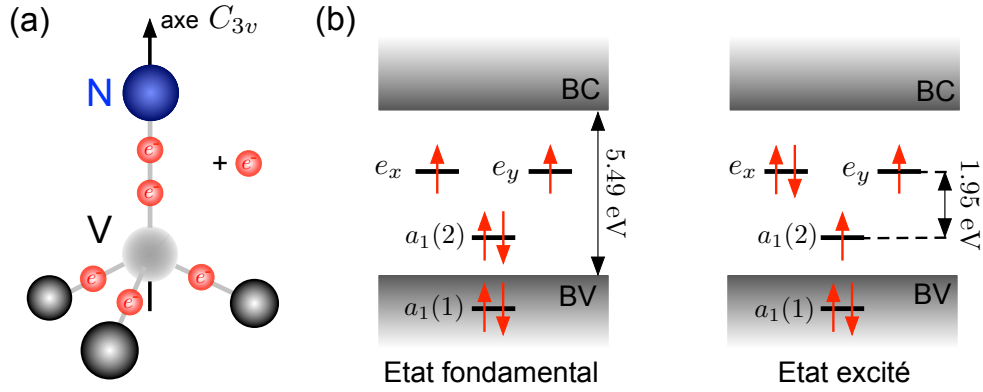


FIGURE 1.2 – (a) Schéma de la structure du centre NV. Le défaut possède une symétrie appartenant au groupe ponctuel C_{3v} . Le système est composé de six électrons dont cinq proviennent des électrons non appariés des atomes voisins de la lacune. Le sixième provient de la matrice de diamant et est piégé au voisinage du défaut. (b) Structure en énergie du centre NV. Les niveaux d'énergie du défaut satisfaisant la symétrie C_{3v} sont positionnés dans le gap du semiconducteur entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). Le remplissage électronique montre que le niveau fondamental et le premier état excité sont séparés en énergie de 1.95 eV et présentent chacun deux électrons non appariés.

défaut. Le système compte alors un total de six électrons. La conversion de charge entre le centre NV^0 et NV^- est l'objet de nombreuses études [60, 61, 62] qui sortent du cadre de cette thèse. *Dans la suite, nous allons exclusivement travailler avec le centre NV^- , nous omettrons donc l'exposant (-) par soucis de simplicité.*

Le remplissage des orbitales moléculaires suivant le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund est présenté en Figure 1.2 - (b) [55]. L'état fondamental du centre NV correspond au remplissage complet des orbitales symétriques non-dégénérées a_1 et au semi-remplissage des orbitales dégénérées e . Le premier état excité électronique correspond à la promotion d'un électron de l'orbitale $a_1(2)$ vers une des orbitales e . Cette transition nécessite un apport d'énergie de 1.95 eV correspondant à une transition optique de longueur d'onde $\lambda = 637$ nm [58].

Propriétés optiques

Un schéma simplifié des niveaux d'énergie impliqués dans la transition optique du centre NV est présenté en Figure 1.3 - (a). L'interaction électrons-phonons dans le cristal [63] modifie les caractéristiques spectrales de l'interaction du centre NV avec la lumière. Les spectres d'absorption et d'émission sont très larges (~ 100 nm) et décalés par rapport à la raie à zéro phonon à 637 nm [Figure 1.3 - (b)]. Ce décalage Stokes permet de séparer spectralement l'excitation du centre NV, typiquement par un faisceau laser vert à 532 nm, de son émission de fluorescence dans le rouge.

La photoluminescence du centre NV présente la propriété remarquable d'être parfaitement stable à température ambiante. Contrairement à d'autres systèmes luminescents tels que les boîtes quantiques [64] ou les molécules [65], il ne présente pas de photoblanchiment ni de clignotement. Cette propriété est à la base de son utilisation en temps que marqueur luminescent en biologie [66, 41]. L'équipe de François Treussart du laboratoire Aimé Cotton utilise par exemple des nanodiamants pour étudier le tra-

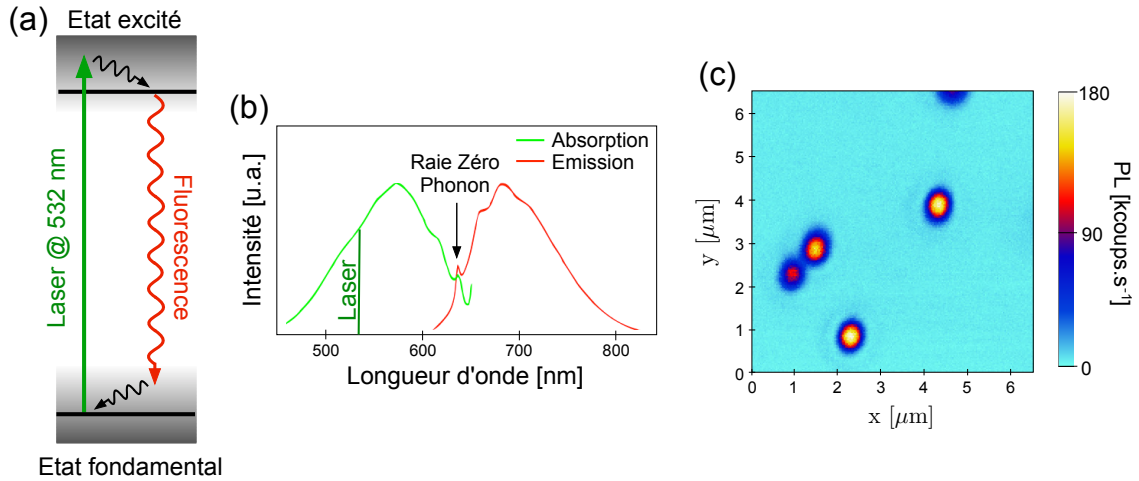


FIGURE 1.3 – (a) Schéma de niveaux simplifié de la transition optique du centre NV. Les flèches noires correspondent à une relaxation par phonons. (b) Spectres d'absorption et d'émission du centre NV. (c) Carte de photoluminescence (PL) d'un échantillon de diamant mesuré par microscopie optique confocale. Chaque maximum de photoluminescence correspond à un centre NV unique.

fic neuronal. Ils ont ainsi pu observer, par microscopie de fluorescence, le déplacement d'un nanodiamant accroché à un moteur moléculaire le long de micro-tubules [67] et démontrer une différence dans le transport inter-neuronal entre des individus sains et d'autres atteints d'autisme [68].

Le centre NV a pu être isolé à l'échelle unique pour la première fois en 1997 par *Gruber et al.* [18]. Ceci a été possible en utilisant une technique de microscopie optique confocale de fluorescence. Une carte typique de photoluminescence enregistrée dans un échantillon de diamant ultrapur est présentée en Figure 1.3 - (c). Chaque maximum de photoluminescence correspond à l'émission de photons issue d'un centre NV unique. *Durant ma thèse, j'ai été amené à utiliser une technique similaire de microscopie confocale, les détails concernant le dispositif expérimental sont donnés dans l'annexe A.*

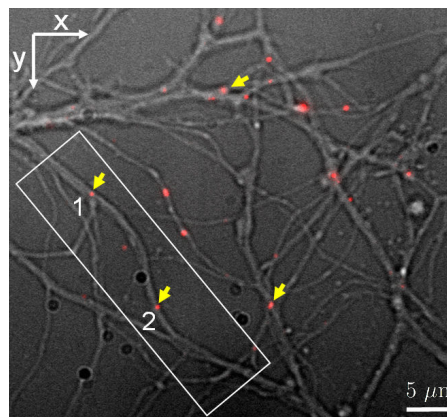


FIGURE 1.4 – Image en lumière blanche d'un réseau de dendrites sur laquelle a été superposée l'image en fluorescence de nanodiamants internalisés (en rouge). Cette image est extraite de la thèse de *S. Haziza* [68]

Propriétés de spin

En plus de présenter une photoluminescence parfaitement stable à température ambiante, le centre NV a été intensivement étudié pour ses propriétés de spin électronique.

L'état fondamental du centre NV présente deux électrons non appariés [Figure 1.2 - (b)] dont la configuration de plus basse énergie est un état triplet de spin $S = 1$. La structure fine du défaut est donnée uniquement par l'interaction d'échange entre les deux électrons non appariés, l'interaction spin-orbite étant nulle au premier ordre par effet de symétrie [55]. L'interaction d'échange produit une levée de dégénérescence entre les états $|0_e\rangle$ et $|\pm 1_e\rangle$ de spin électronique à hauteur de $D \approx 2.87$ GHz. Les états $|0_e\rangle$ et $|\pm 1_e\rangle$ correspondent respectivement aux projections $m_s = 0$ et $m_s = \pm 1$ du spin suivant l'axe de quantification donné par l'axe azote-lacune du centre NV.

L'état excité est aussi un état triplet de spin $S = 1$ avec deux électrons non-appariés [Figure 1.2 - (b)]. La structure fine résulte de l'interaction d'échange spin-spin et de l'interaction spin-orbite [55, 56, 57]. La spectroscopie des niveaux d'énergies de l'état excité a été étudiée à 4 K pour s'affranchir des couplages aux phonons du cristal [69, 70, 71, 72]. A température ambiante, l'effet Jahn-Teller dynamique [73] moyenne les différentes branches orbitales résultant en une structure de spin similaire à celle de l'état fondamental avec une interaction spin-spin résiduelle $D^{ex} \approx 1.43$ GHz [70] séparant en énergie les états de projection $m_s = 0$ ($|0_e^{ex}\rangle$) et $m_s = \pm 1$ ($|\pm 1_e^{ex}\rangle$) du spin suivant l'axe du centre NV.

L'analyse des règles de sélection liées aux transitions dipolaires électriques à température ambiante montrent que les transitions radiatives, entre l'état fondamental et l'état excité du centre NV, doivent conserver la projection du spin électronique suivant l'axe du défaut $\Delta m_s = 0$. Une fois que le centre NV est porté dans l'état excité par un laser vert, il y reste en moyenne un temps $\tau_{ex} \approx 10$ ns [74]. Deux voies de désexcitation sont ensuite possibles. D'une part, le défaut peut émettre un photon optique de fluorescence. Ce processus radiatif doit satisfaire à la règle de sélection $\Delta m_s = 0$ et donc conserver l'état de spin électronique. D'autre part, le défaut peut relaxer par un processus non radiatif *via* un état métastable¹ de durée de vie $\tau_{met} \approx 200$ ns [75]. Le couplage intersystèmes conduisant à l'état métastable dépend de l'état de spin électronique. En première approximation, seules les populations de spin $m_s = \pm 1$ de l'état excité peuvent passer dans l'état métastable et ce dernier ne relaxe que vers l'état de spin $m_s = 0$ de l'état fondamental. La dynamique des populations de spin est à la base des deux propriétés fondamentales du centre NV [Figure 1.5 - (a)].

Dynamique de spin électronique sous illumination optique

A l'équilibre thermodynamique, le spin électronique du centre NV est thermalisé avec la matrice de diamant à 300 K par interaction avec les phonons du cristal. La distribution de Boltzmann conduit alors à un état thermique de spin électronique, entièrement dépolarisé. L'illumination laser vient cependant perturber cet équilibre thermodynamique. En effet, au cours des cycles optiques, les populations initialement de projection $m_s = \pm 1$ ont une forte probabilité de relaxer vers l'état fondamental *via*

1. La spectroscopie de l'état métastable montre l'existence de deux niveaux singulets de spin séparés par une transition dans l'infra-rouge à 1042 nm [75, 76].

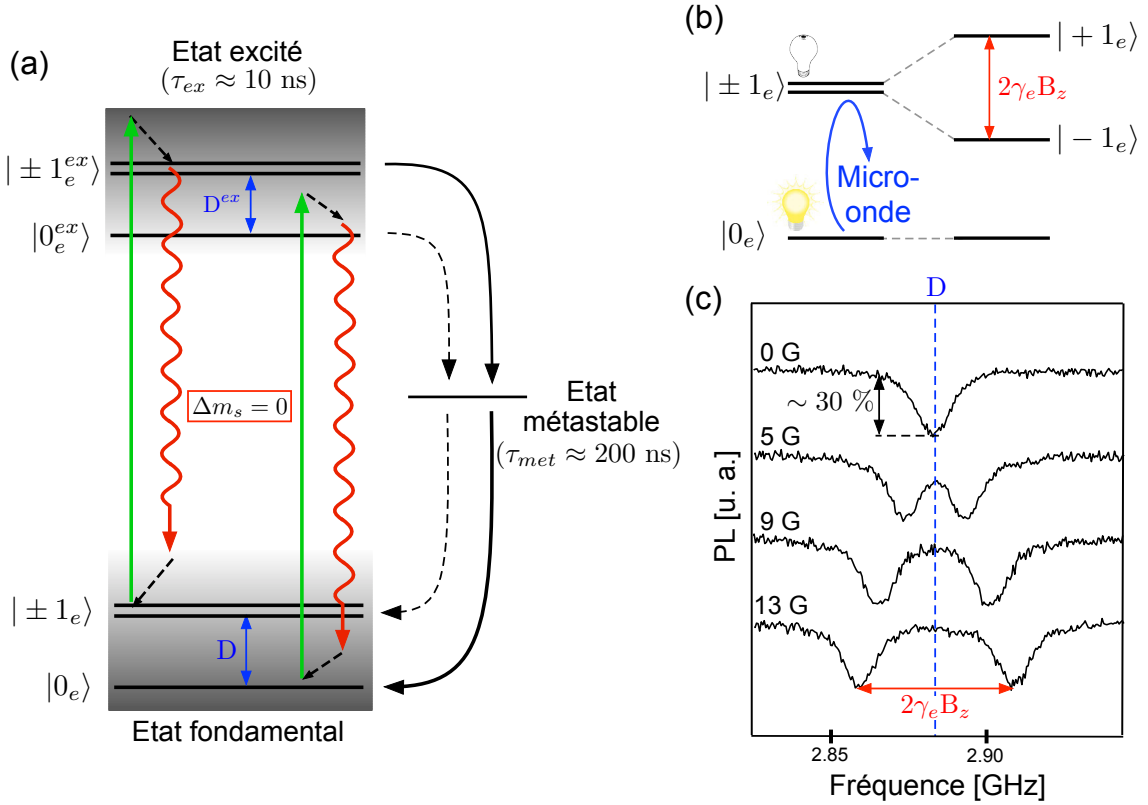


FIGURE 1.5 – Schéma de la structure fine de l'état excité et fondamental du centre NV. $D \approx 2.87$ GHz et $D^{ex} \approx 1.43$ GHz représentent respectivement les interactions spin-spin dans l'état fondamental et excité. Les règles de sélection imposent que les transitions optiques conservent la projection de spin électronique et satisfassent $\Delta m_s = 0$. Les populations ainsi portées dans l'état excité, de durée de vie $\tau_{ex} \approx 10$ ns, peuvent relaxer, soit en émettant un photon rouge de fluorescence, soit par voie non radiative *via* l'état métastable, de durée de vie $\tau_{met} \approx 200$ ns. Les transitions vers l'état métastable dépendent de l'état du spin électronique. Les flèches en ligne solide indiquent une plus forte probabilité de transition que les flèches en pointillés. (b) Structure de niveaux de spin électronique dans l'état fondamental en présence d'un champ magnétique statique B_z . (c) Spectres de résonance magnétique enregistrés avec un centre NV unique pour différentes amplitudes du champ magnétique statique.

l'état métastable. Ce processus de relaxation non radiatif ne conserve pas la projection de spin et décroît préférentiellement vers l'état $|0_e\rangle$ [Figure 1.5 - (a)]. Les populations sont alors piégées dans la projection $m_s = 0$ où elles participent aux cycles optiques qui conservent la projection de spin électronique $\Delta m_s = 0$. Ainsi, au bout de quelques cycles optiques, environ 80 % des populations sont piégées dans l'état $|0_e\rangle$ [77], ce qui correspond à une température de spin effective de ≈ 0.1 mK [74]. *Le spin électronique du centre NV est ainsi polarisé efficacement dans l'état $|0_e\rangle$ par pompage optique.*

De plus, le processus de relaxation *via* l'état métastable est un processus non radiatif. Ainsi, les populations initialement dans $|\pm 1_e\rangle$ émettent moins de photons de fluorescence que les populations de l'état $|0_e\rangle$ qui ne sont pas couplées à l'état métastable. Les états $|\pm 1_e\rangle$ sont appelés états "sombres" alors que l'état $|0_e\rangle$ est appelé état "brillant" [Figure 1.5 - (c)]. *Le signal de photoluminescence émis par le centre NV dépend de son état de spin électronique.*

Ces deux propriétés fondamentales du centre NV du diamant peuvent être mises à profit pour réaliser la détection optique de la résonance magnétique de spin électronique (ODMR).

Détection optique de la résonance de spin électronique

En l'absence de champ magnétique, la levée de dégénérescence entre les états de spin $|0_e\rangle$ et $|\pm 1_e\rangle$ est donnée par l'interaction spin-spin $D \approx 2.87$ GHz. Cette transition peut être détectée en appliquant un champ magnétique micro-onde et en enregistrant le signal de photoluminescence émis par le défaut pour chaque valeur de la fréquence du champ. Par cette méthode, il est possible de construire un spectre de résonance magnétique tel que celui présenté sur la Figure 1.5 - (c). Lorsque la fréquence du champ micro-onde est en résonance avec la transition de spin, les populations de l'état "brillant" $|0_e\rangle$ sont portées dans l'état "sombre" $|\pm 1_e\rangle$. Il s'ensuit une chute du signal de photoluminescence permettant la détection optique de la résonance de spin d'un centre NV unique [18].

En présence d'un champ magnétique statique B_z appliqué suivant l'axe du centre NV, la dégénérescence des états $|+1_e\rangle$ et $|-1_e\rangle$ est levée par effet Zeeman. Deux chutes de photoluminescence apparaissent alors sur les spectres de résonance magnétique [Figure 1.5 - (c)], correspondant aux transitions $|0_e\rangle \rightarrow |-1_e\rangle$ et $|0_e\rangle \rightarrow |+1_e\rangle$. Les raies sont séparées en fréquence de $2\gamma_e B_z$ avec $\gamma_e = 2.8$ MHz.G⁻¹ le rapport gyromagnétique électronique.

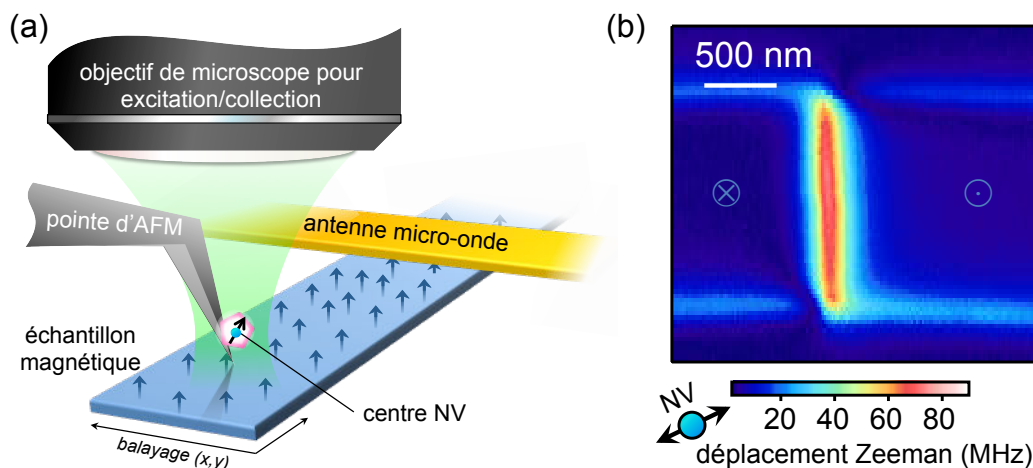


FIGURE 1.6 – Schéma de principe de la magnéto-métrie NV à balayage. (b) Image du champ magnétique de fuite d'une paroi de domaine dans un film ferromagnétique ultramince de Ta|CoFeB|MgO mesurée par magnéto-métrie NV à balayage. Cette figure est extraite de la thèse de *T. Hingant* [78]

La sensibilité de la fréquence de résonance de spin avec l'amplitude du champ magnétique a conduit à d'importantes applications du centre NV dans le domaine de la magnéto-métrie. D'une part, les ensembles de spins de centres NV présentent une sensibilité en champ magnétique qui peut atteindre quelques pT/ $\sqrt{\text{Hz}}$ [79, 80]. Grâce à un tel dispositif, *Barry et al.* [32] ont ainsi pu détecter le champ magnétique créé par le

potentiel d'action d'un seul neurone. D'autre part, un centre NV unique constitue un capteur de champ magnétique de taille atomique [50]. Récemment, s'est ainsi développée la magnétométrie par balayage [29] où un centre NV unique attaché à une pointe de microscope à force atomique est balayé au dessus d'un échantillon magnétique [Figure 1.6]. Cette méthode a permis de déterminer la nature des parois de domaine dans les films ferromagnétiques ultraminesces [51, 81] ou encore d'observer à basse température les vortex dans un matériau supraconducteur [44]. Les applications du centre NV en tant que capteur ne se cantonnent pas seulement à la magnétométrie. En effet, la fréquence de résonance de spin est également sensible aux champs électriques [35] et à la température locale [30, 53] ce qui ouvre la voie vers de nombreuses applications aussi bien en physique qu'à l'interface avec la biologie [31].

Dans la suite de ce chapitre, le spin électronique est placé en présence d'un champ magnétique statique B_z ce qui permet d'isoler un système à deux niveaux effectif composé des états $|0_e\rangle$ et $|-1_e\rangle$, correspondant à la transition de plus basse fréquence sur les spectres de la Figure 1.5 - (c). Nous allons maintenant montrer que le centre NV constitue un détecteur quantique qui peut être manipulé de manière cohérente par l'action de champs micro-ondes.

1.1.2 Un détecteur quantique

La manipulation cohérente du spin électronique peut être démontrée au travers de la réalisation d'oscillations de Rabi. Pour cela, le spin doit être manipulé de manière séquentielle, où les périodes d'initialisation et de lecture optiques de l'état de spin sont séparées temporellement de la manipulation cohérente par le champ d'excitation micro-onde.

Réponse impulsionnelle de la photoluminescence

Nous allons tout d'abord nous intéresser à la réponse en photoluminescence du centre NV durant une impulsion laser [74, 82]. L'émission de photons durant l'impulsion dépend fortement de l'état de spin électronique initial du centre NV [Figure 1.7 - (a)]. Lorsque le spin est initialement préparé dans l'état $|0_e\rangle$, le signal de photoluminescence décroît jusqu'à atteindre un régime stationnaire. Ceci est dû au couplage inter-système vers l'état métastable qui, bien que faible pour la projection $m_s = 0$ de spin électronique, piège une partie des populations dans un état non radiatif. Lorsque le spin électronique est initialement préparé dans l'état $|-1_e\rangle$, la photoluminescence commence par décroître à cause du fort couplage inter-système qui conduit les populations vers l'état métastable. Les populations ainsi piégées sont libérées par la relaxation spontanée de l'état métastable, ce qui conduit à une augmentation du niveau de photoluminescence émis pour finalement converger vers l'état stationnaire.

Pour distinguer optiquement les états $|0_e\rangle$ et $|-1_e\rangle$, le signal de photoluminescence émis par le centre NV est intégré au début de l'impulsion. Le contraste de lecture de l'état de spin est défini par

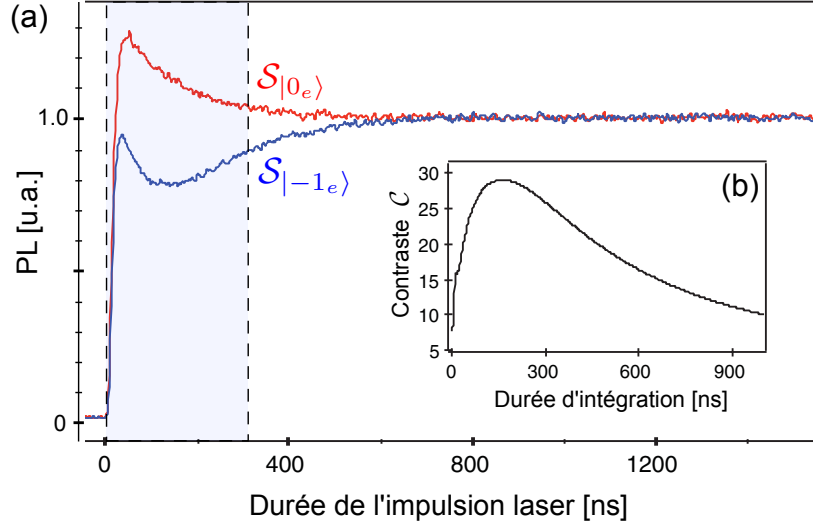


FIGURE 1.7 – (a) Réponse en photoluminescence (PL) du centre NV, initialement préparé dans l'état de spin $|0_e\rangle$ (courbe rouge) ou $|-1_e\rangle$ (courbe bleue), en fonction de la durée de l'impulsion laser. (b) Contraste de lecture optique de l'état de spin électronique en fonction de la durée d'intégration du signal depuis le début de l'impulsion. Cette Figure est extraite de l'article de *Dréau et al.* [82].

$$\mathcal{C} = \frac{\int_0^{T_{int}} \mathcal{S}_{|0_e\rangle}(t') - \mathcal{S}_{|-1_e\rangle}(t') dt'}{\int_0^{T_{int}} \mathcal{S}_{|0_e\rangle}(t') dt'} , \quad (1.1)$$

avec $\mathcal{S}_{|0_e\rangle}$ (resp. $\mathcal{S}_{|-1_e\rangle}$) l'intensité de photoluminescence lorsque le spin est initialement préparé dans l'état $|0_e\rangle$ (resp. $|-1_e\rangle$) et T_{int} le temps d'intégration du signal depuis le début de l'impulsion. L'évolution du contraste avec la durée d'intégration du signal est représentée en Figure 1.7 - (b). La courbe présente un maximum autour de 30 % pour une durée d'intégration de l'ordre de 200 ns à saturation [82].

Pour polariser efficacement le spin électronique, nous allons par la suite utiliser une impulsion laser de durée $2 \mu s$ suivie d'un temps d'attente de $1 \mu s$ permettant la relaxation des populations de l'état métastable vers l'état $|0_e\rangle$. La lecture de l'état de spin sera obtenue par intégration du signal de photoluminescence durant les premières 300 ns de l'impulsion laser.

Oscillation de Rabi de spin unique

La séquence d'impulsions utilisée pour réaliser une oscillation de Rabi de spin électronique est présentée en Figure 1.8 - (a). Une impulsion laser de durée $2 \mu s$ suivie d'un temps d'attente de $1 \mu s$ permet de polariser le spin électronique dans l'état $|0_e\rangle$. Le spin électronique est ensuite manipulé de manière cohérente par une impulsion micro-onde de durée variable T . L'état final de spin électronique est mesuré en intégrant le signal de photoluminescence émis par le défaut durant les premières 300 ns d'une impulsion laser de durée $2 \mu s$. Cette séquence est réalisée pour différentes durées T de l'impulsion micro-onde puis l'ensemble de l'expérience est répétée en continu pour moyennner le signal de photoluminescence reçu.

Un signal d'oscillation de Rabi typique obtenu avec cette séquence pour un centre

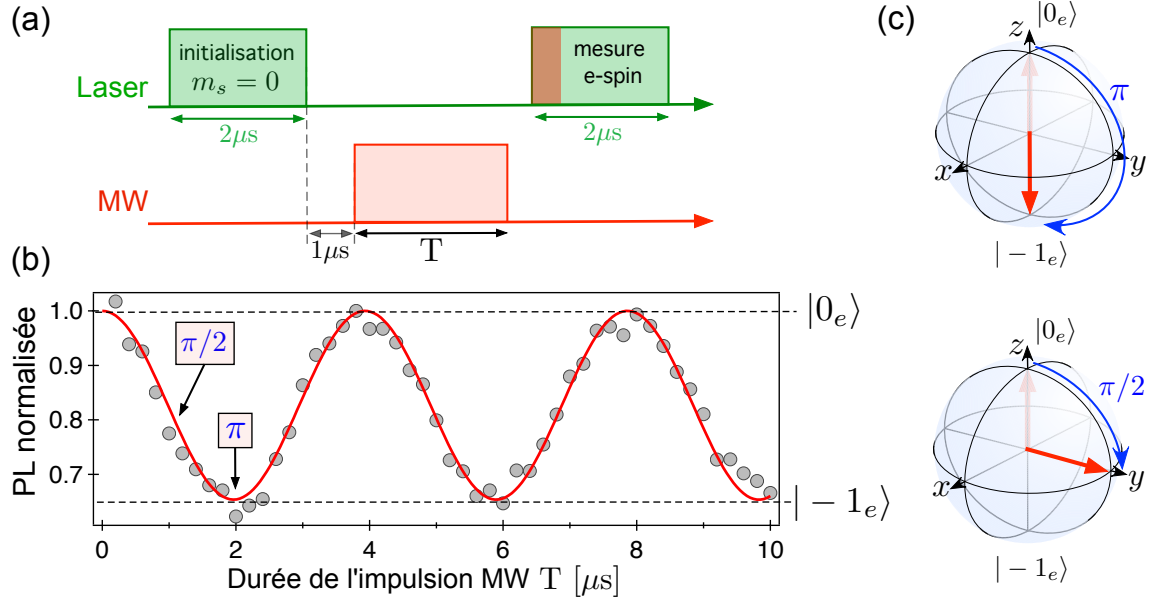


FIGURE 1.8 – (a) Séquence d’impulsions utilisée pour réaliser une oscillation de Rabi de spin électronique. (b) Signal de photoluminescence (PL) normalisé en fonction de la durée de l’impulsion micro-onde (MW). L’oscillation correspond à une oscillation de Rabi entre les états $|0_e\rangle$ et $|-1_e\rangle$ de spin électronique. (c) Evolution de l’état quantique du spin dans la sphère de Bloch pour une impulsion micro-onde $\pi/2$ et π suivant l’axe x .

NV unique est présenté en Figure 1.8 - (b). La photoluminescence oscille entre un niveau ”brillant” associé à l’état $|0_e\rangle$ et un niveau ”sombre” associé à l’état $|-1_e\rangle$. Cette expérience démontre l’oscillation cohérente du spin entre les états $|0_e\rangle$ et $|-1_e\rangle$ sous l’effet du champ micro-onde [26]. La fréquence de l’oscillation de Rabi est contrôlée par l’amplitude du champ magnétique micro-onde appliqué [83, 84].

Il est pratique de définir deux durées d’impulsions micro-ondes particulières. L’impulsion π dont la durée est définie par le premier minimum de l’oscillation de Rabi, conduit au retournement du spin électronique, par exemple de l’état $|0_e\rangle$ vers l’état $|-1_e\rangle$ [Figure 1.8 - (c)]. L’impulsion $\pi/2$ qui est de durée moitié, transforme l’état initial $|0_e\rangle$ en une superposition cohérente d’états de spin $(|0_e\rangle + |-1_e\rangle)/\sqrt{2}$ [Figure 1.8 - (c)].

Nous venons de voir que le spin électronique associé à un centre NV peut être détecté optiquement à l’échelle unique et manipulé par l’action combinée de champs laser et micro-onde. Dans la section suivante, nous allons discuter des propriétés de cohérence du spin électronique associé au centre NV.

1.1.3 Propriétés de cohérence

Une propriété importante permettant de définir le caractère quantique d’un système physique réside dans la capacité de ce système à préserver la cohérence d’un état quantique. La perte de cohérence des systèmes quantiques provient d’interactions non contrôlées avec leur environnement qui conduisent à la destruction de leurs propriétés quantiques, tendant ainsi vers un comportement classique. Il est donc crucial de pouvoir quantifier les propriétés de cohérence d’un système quantique et d’être en mesure de

comprendre et de contrôler les sources de décohérence liées à l'environnement.

Dans cette section, nous allons détailler les propriétés de cohérence du spin électronique associé au centre NV. Nous allons voir comment le temps de cohérence du spin électronique peut être estimé par la méthode standard des franges de Ramsey et qu'il est intrinsèquement lié à la pureté de l'échantillon de diamant utilisé [43].

Temps de cohérence T_2^*

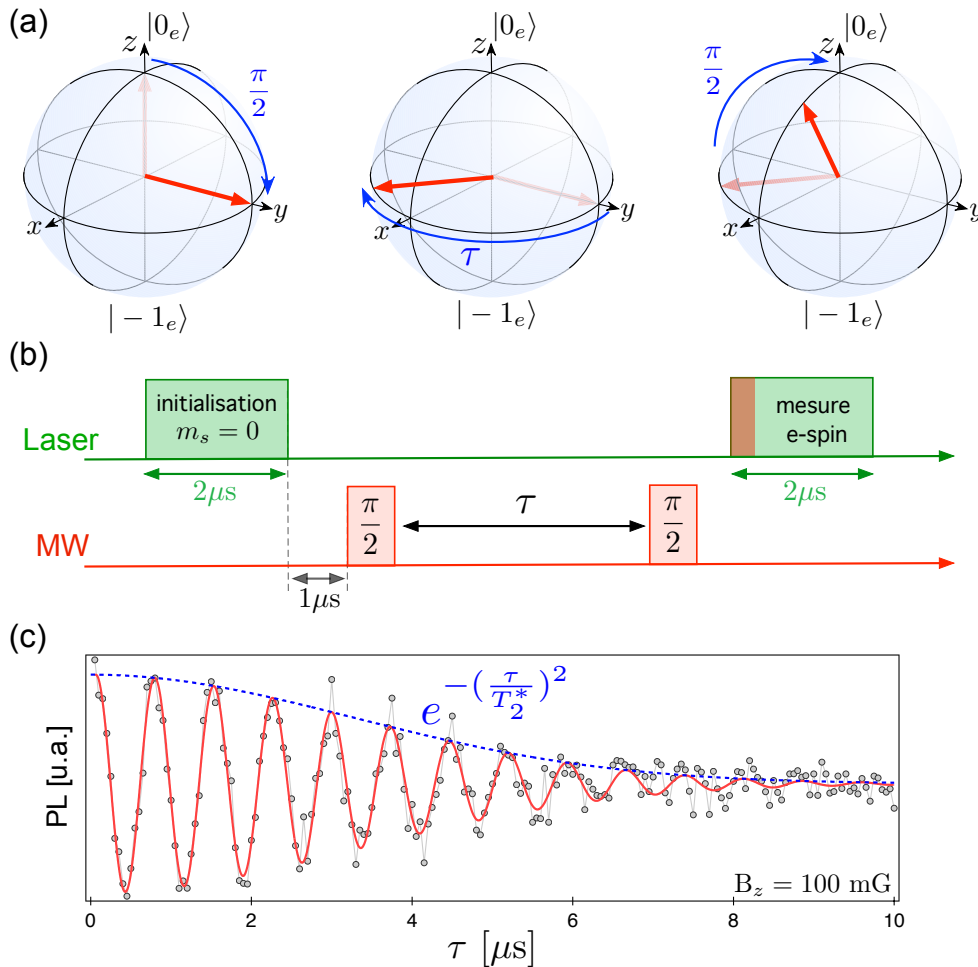


FIGURE 1.9 – (a) Evolution de l'état quantique du spin électronique (flèche en rouge) dans la sphère de Bloch durant la séquence de Ramsey. (b) Séquence d'impulsions utilisée pour implémenter la séquence de Ramsey sur le spin électronique d'un centre NV. (c) Signal de photoluminescence (PL) en fonction de la durée de précession τ de la séquence de Ramsey. L'oscillation est due au désaccord entre la fréquence d'excitation micro-onde et la fréquence de transition de spin. Le signal de Ramsey présente une enveloppe gaussienne dont le temps de décroissance à $1/e$ définit le temps de cohérence T_2^* du spin électronique. L'ajustement des données conduit à $T_2^* = 4.6 \pm 0.2 \mu\text{s}$

La méthode la plus simple pour évaluer la cohérence d'un système quantique consiste à mesurer la durée de vie, T_2^* , de ses cohérences lors de leur précession libre. Ceci peut être implémenté en réalisant une interférence de Ramsey. L'évolution de l'état quantique du spin électronique dans la sphère de Bloch durant la séquence de Ramsey est représentée en Figure 1.9 - (a). Le spin est initialisé dans l'état $|0_e\rangle$ par pompage optique. Une impulsion micro-onde $\pi/2$ permet de placer le spin dans un état de superposition

cohérente $(|0_e\rangle + |-1_e\rangle)/\sqrt{2}$. Les cohérences du système précèdent ensuite durant un temps τ à la fréquence de désaccord entre l'excitation micro-onde et la fréquence instantanée de la transition de spin [14]. Une seconde impulsion micro-onde $\pi/2$ permet de transférer l'état final des cohérences sur l'axe des populations, pour ainsi permettre la lecture de leur valeur à l'aide d'une impulsion laser. La séquence d'impulsions utilisée est schématisée en Figure 1.9 - (b).

Un signal typique de précession libre, enregistré sur un centre NV unique, est présenté en Figure 1.9 - (c). Le signal oscille à la fréquence de désaccord entre la fréquence d'excitation micro-onde et la fréquence de transition du spin électronique. Les oscillations s'amortissent avec une enveloppe gaussienne dont le temps de décroissance à $1/e$ définit le temps de cohérence $T_2^* = 1/\Gamma_2^*$ du spin électronique. Le caractère non-Markovien de l'environnement du centre NV [85] se traduit au travers de la forme gaussienne de l'enveloppe des oscillations de Ramsey [86]. Pour le signal de précession libre présenté en Figure 1.9 - (c), le temps de cohérence est de $T_2^* = 4.6 \pm 0.2 \mu\text{s}$.

Deux facteurs peuvent être les causes de la décohérence du spin électronique du centre NV dans le diamant. D'une part, la température peut influencer sur la cohérence du spin au travers de l'interaction avec les phonons du cristal. Cependant, il a été démontré expérimentalement que le temps de cohérence T_2^* du centre NV reste stable sur une plage de température allant de 20 mK [87] à 650 K [88]. Cette propriété remarquable du centre NV est due à la symétrie C_{3v} du défaut. Grâce à cette symétrie, l'interaction spin-orbite est nulle au premier ordre dans l'état fondamental [55]. Les phonons ne sont donc pas la cause de la décohérence du spin électronique du centre NV mais sont responsables de la relaxation longitudinale des populations, T_1 , qui est de l'ordre de 1 à 10 ms à température ambiante [89]. D'autre part, bien que le diamant soit majoritairement composé d'atomes de ^{12}C qui ne présentent pas de spin nucléaire, des impuretés paramagnétiques peuvent être présentes dans la matrice. Ces impuretés forment un bain de spins générant un champ magnétique fluctuant qui déphase l'état de spin électronique du centre NV. Cet effet est le processus dominant dans la décohérence du spin. Il est donc indispensable d'être en mesure de contrôler expérimentalement la pureté de l'échantillon de diamant hôte.

Echantillons de diamants artificiels

Le bain de spins peut être composé de deux espèces majoritaires : des spins électroniques d'atomes d'azote ($S_N = 1/2$) non convertis en centre NV, ou des spins nucléaires d'atomes de ^{13}C ($I = 1/2$). Ces impuretés paramagnétiques dans le diamant sont présentes à l'état naturel. Cependant, grâce au développement des techniques de croissance de diamants artificiels, il est devenu possible de contrôler l'abondance des impuretés dans le diamant et ainsi de contrôler l'environnement magnétique des centres NV.

Les premières croissances de diamants artificiels datent des années 1950 [90, 91]. Les échantillons sont alors obtenus en reproduisant les conditions thermodynamiques de pression et de température correspondantes à la zone de stabilité de la phase diamant du carbone [Figure 1.10 - (a)]. Cette technique de Hautes Pressions Hautes Températures (HPHT) ne permet cependant aucun contrôle sur l'abondance des impuretés dans le matériau. Les diamants HPHT contiennent typiquement une concentration de 100 ppm

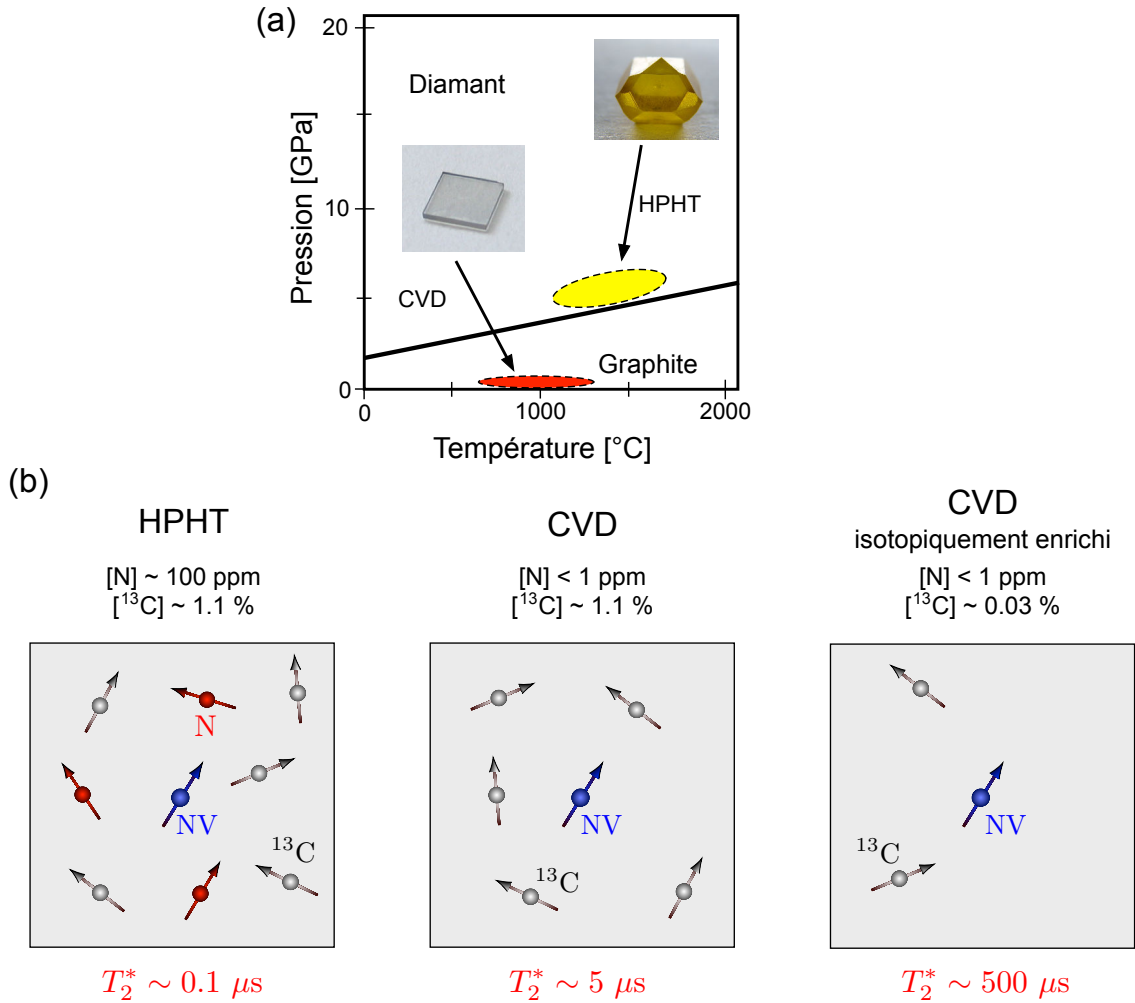


FIGURE 1.10 – (a) Diagramme de phase du carbone. Les conditions de création des diamants artificiels par les techniques de Hautes Pressions Hautes Températures (HPHT) et par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sont schématisées respectivement par les zones en jaune et en rouge. (b) Schéma de l'abondance des impuretés d'azote (N) et de ^{13}C dans les échantillons de diamant artificiels.

(parties par million) d'impuretés d'azote qui sont responsable de leur couleur jaune et environ 1.1 % d'impuretés de ^{13}C . Dans ces échantillons, le spin électronique du centre NV interagit majoritairement avec les spins électroniques associés aux impuretés d'azote ce qui limite le temps de cohérence à $T_2^* \sim 0.1 \mu\text{s}$.

Depuis 1992, s'est développée une nouvelle méthode de croissance de diamant utilisant un dépôt chimique en phase vapeur dont l'acronyme anglais est CVD pour *chemical vapour deposition* [92, 93]. Cette méthode consiste à favoriser la croissance du diamant par effet cinétique dans les conditions de pression et de température correspondantes à une région de stabilité thermodynamique du graphite [Figure 1.10 - (a)]. Pour cela, une souche de diamant typiquement de type HPHT est placée dans une chambre à vide en contact avec un mélange gazeux de méthane et d'hydrogène moléculaire. Le dépôt de carbone est assisté par un champ micro-onde produisant un plasma à l'intérieur de la chambre. La croissance de diamant s'effectue alors couche par couche en conservant l'axe cristallographique de la souche HPHT [94]. Grâce à cette technique, l'abondance des impuretés dans le diamant peut être maîtrisée par le contrôle de la pureté du gaz de

méthane utilisé [95]. Des échantillons de diamant ultrapurs contenant moins de 1 ppb d'impuretés d'azote et une abondance naturelle de 1.1 % en atomes de ^{13}C ont ainsi pu être obtenus [Figure 1.10 - (b)]. Le spin électronique du centre NV interagit alors majoritairement avec un bain de spin nucléaire ce qui a permis d'atteindre des temps de cohérence de l'ordre de quelques microsecondes.

Aujourd'hui, il est même possible d'aller encore plus loin et de purifier le diamant en diminuant la concentration en impuretés de ^{13}C . Pour cela, l'utilisation de mélanges gazeux enrichis en isotope ^{12}C permet de créer des échantillons de diamant avec des concentrations en ^{13}C pouvant atteindre 0.001 % [96]. Le temps de cohérence du spin électronique en est alors amélioré et atteint dans ce type d'échantillon $\sim 500 \mu\text{s}$ [43] [Figure 1.10 - (b)].

En parallèle des travaux effectués pour purifier le matériau de diamant, se sont développées les méthodes de découplage dynamique permettant d'étendre de manière artificielle le temps de cohérence du centre NV [97]. Pour cela, le spin électronique est retourné périodiquement de manière à compenser les déphasages introduits par le bain de spins nucléaires. Ces méthodes permettent d'atteindre un temps de cohérence de l'ordre de la milliseconde limité par le temps de relaxation de l'énergie T_1 .

Les expériences présentées dans les trois premiers chapitres de ce mémoire ont été réalisées avec des centres NV présents dans un échantillon de diamant CVD ultrapur, tel que $[N] \leq 1 \text{ ppm}$ et d'abondance naturelle en carbone soit $[^{13}\text{C}] = 1.1 \%$. Dans un tel échantillon, le temps de cohérence du spin électronique associé à un centre NV est typiquement de l'ordre de quelques microsecondes [Figure 1.9 - (c)].

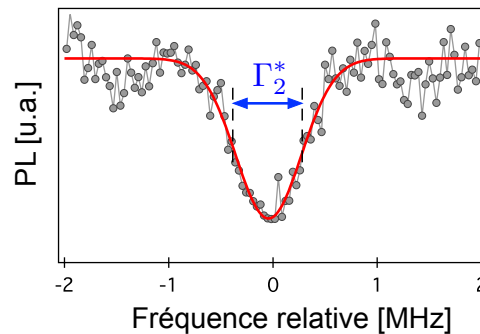


FIGURE 1.11 – Spectre ODMR enregistré avec un centre NV unique niché dans un diamant artificiel créé par CVD. La largeur de la résonance de spin est définie par le taux de décohérence du spin électronique $\Gamma_2^* = 1/T_2^*$.

L'interaction du centre NV avec son environnement magnétique, qui conduit à la décohérence du spin électronique, se traduit spectralement par un élargissement inhomogène de la raie de résonance magnétique [82]. La largeur de la raie ODMR est ainsi limitée par le taux de décohérence du spin électronique $\Gamma_2^* = 1/T_2^*$ [Figure 1.11]. Cette largeur limite la résolution spectrale du centre NV en tant que capteur [29, 39].

1.1.4 Implantation de centres NV

Les centres NV sont présents naturellement dans les diamants issus des réacteurs CVD. Ils résultent de la conversion en défaut NV de certaines impuretés d'azote incorporées durant la croissance. Le positionnement de ces impuretés à l'échelle individuelle dans le cristal est aléatoire. Cependant, certaines applications du centres NV nécessitent de contrôler le positionnement des défauts dans le diamant avec une précision nanométrique [52, 98, 99].

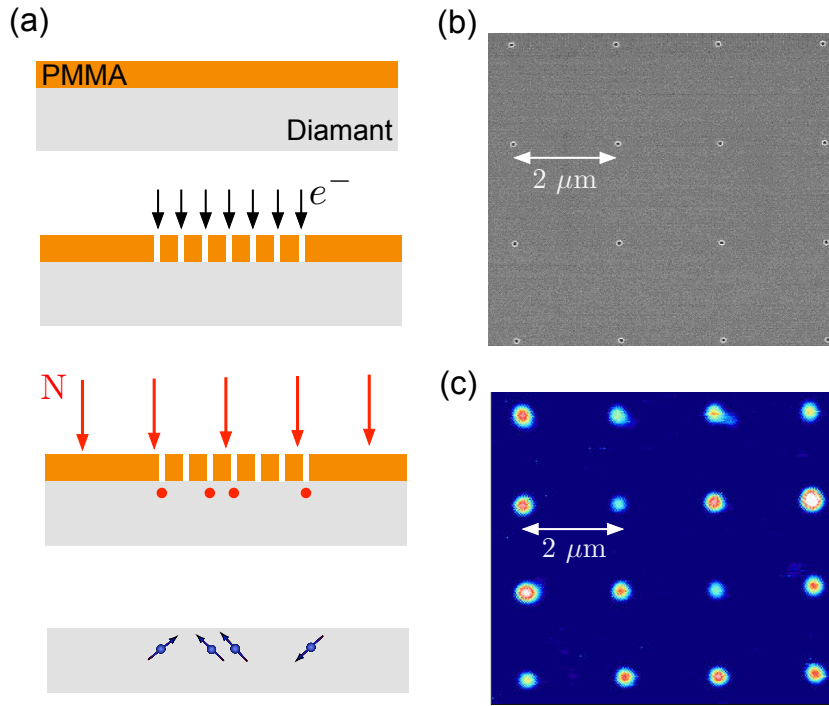


FIGURE 1.12 – (a) Schéma du protocole d'implantation d'ions azote (N) dans le diamant. Les ions azotes (en rouge) sont implantés au travers d'ouvertures dans une résine de PMMA (en orange). Les azotes sont convertis en centre NV (en bleu) par recuit sous vide. (b) Observation par microscopie électronique d'une zone d'implantation de la résine. La zone d'implantation correspond à un réseau de trous de pas de $2 \mu\text{m}$. (c) Observation par microscopie confocale d'une zone d'implantation après recuit de l'échantillon. Les maxima de photoluminescence correspondent à des centres NV implantés au travers des trous dans la résine de PMMA. Ces images sont tirées de l'article de *P. Spinicelli* [100].

De nos jours, l'implantation d'impuretés dans les matériaux semi-conducteurs est une technique bien maîtrisée qui s'est développée dans le cadre de la fabrication et de la miniaturisation des circuits imprimés [16]. Il est possible d'utiliser une technique d'implantation similaire pour créer des centres NV de manière déterministe dans le diamant [100, 101]. Un schéma illustrant le protocole d'implantation est présenté en Figure 1.12 - (a). Une résine de PMMA est déposée à la surface du diamant puis structurée par lithographie électronique, ce qui permet de créer des ouvertures dans la résine au travers desquelles les ions vont pouvoir être implantés [Figure 1.12 - (b)]. Le processus d'implantation repose sur une première phase d'irradiation de l'échantillon par des ions N^+ , suivi d'une phase de recuit sous vide à 900° , pour permettre la création des centres NV via la migration des lacunes vers les impuretés d'azote [Figure 1.12 - (c)].

Par cette méthode, le positionnement des centres NV dans le diamant peut ainsi atteindre une précision de l'ordre de ~ 10 nm [102], limité par la taille des ouvertures dans la résine. La profondeur de l'implantation est quant à elle contrôlée au travers de l'énergie du faisceau d'irradiation [103]. Cette technique a ainsi permis de créer des centres NV à quelques nanomètres de la surface du diamant présentant de long temps de cohérence [52]. Ces centres implantés sont à la base de l'utilisation du centre NV dans le domaine de la nano-RMN, permettant la détection de molécules de surfaces [104, 105] et plus récemment d'une protéine à l'échelle unique [52].

Une méthode alternative pour l'implantation des centres NV réside dans l'utilisation d'un faisceau d'ions azotes focalisé (FIB) [106]. Cette technique est en développement dans le groupe de Jean-François Roch au Laboratoire Aimé Cotton en collaboration avec l'entreprise Orsay Physics à Aix-en-Provence. Par l'utilisation d'un FIB à azotes, il est en principe possible d'atteindre une résolution spatiale ~ 5 nm sans utilisation de résine. Cette technique permet alors d'envisager de créer un réseau de centres NV implantés en interaction [Figure 1.12 - (c)], ce qui permettrait de développer les applications du centre NV en tant que bit quantique à température ambiante [107].

Nous venons de voir au cours de cette partie que le spin électronique associé au centre NV constitue un système quantique qui peut être polarisé par pompage optique, manipulé de manière cohérente par l'action d'un champ micro-onde et lu au travers de la mesure du signal de photoluminescence émis. De plus, le spin électronique associé au centre NV présente de remarquables propriétés de cohérence pour un système fonctionnant à température ambiante. Ces caractéristiques font de ce spin électronique un très bon détecteur des couplages cohérents aux spins nucléaires voisins. C'est ce que nous décrivons dans le paragraphe suivant.

1.2 Détection de spins nucléaires dans le diamant

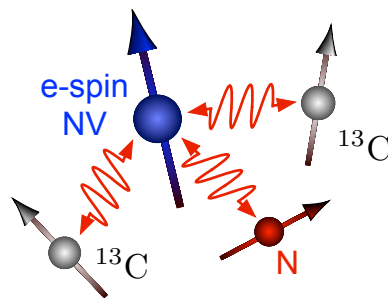


FIGURE 1.13 – Schéma représentatif du spin électronique associé à un centre NV en interaction avec des spins nucléaires voisins

Le spin électronique associé à un centre NV peut se coupler par interaction hyperfine aux spins nucléaires situés sur des sites cristallins voisins. Ces spins nucléaires sont associés à des impuretés paramagnétiques dans la matrice de diamant, correspondant soit à l'isotope ^{13}C de spin nucléaire $I_C = 1/2$ [39], soit à l'atome d'azote constitutif du centre NV lui-même [49]. Pour qu'un couplage hyperfin soit détecté sur les spectres de résonance de magnétique, il faut que son intensité dépasse le taux de décohérence du

spin électronique [39]. Dans ce cas, il est possible d'utiliser le couplage hyperfin pour détecter et manipuler l'état quantique du spin nucléaire [45].

Dans cette partie, nous allons décrire les différents couplages hyperfins pouvant exister entre le spin électronique associé à un centre NV et les spins nucléaires environnants. Tout d'abord, nous nous intéresserons au couplage du spin électronique avec le spin nucléaire de l'atome d'azote constitutif du défaut. Nous verrons ensuite que le centre NV peut aussi être couplé à des impuretés paramagnétiques de ^{13}C distribuées aléatoirement dans la matrice de diamant. Enfin, nous étudierons en détail l'évolution des états propres de ce système de spins couplés en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué suivant l'axe du centre NV. Nous montrerons en particulier qu'un champ magnétique statique combiné au caractère anisotrope de l'interaction hyperfine permet de réaliser une ingénierie des états quantiques du spin nucléaire associé au noyau de ^{13}C .

1.2.1 Couplage hyperfin intrinsèque avec le spin nucléaire de l'atome d'azote

Intéressons nous, pour commencer, à l'évolution d'un spin électronique associé à un centre NV dans l'état fondamental en présence d'un champ magnétique statique B_z appliqué suivant l'axe du défaut, noté z . Le Hamiltonien en fréquence du spin électronique associé à un centre NV s'écrit [108]

$$\hat{\mathcal{H}}_e = D\hat{S}_z^2 + \gamma_e B_z \hat{S}_z, \quad (1.2)$$

avec $\{x, y, z\}$ un trièdre orthogonal direct où la direction z correspond à l'axe du centre NV joignant l'atome d'azote à la lacune et $\hat{\mathbf{S}} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)^\dagger$ l'opérateur de spin électronique adimensionné. Le premier terme de ce Hamiltonien correspond à l'interaction spin-spin qui introduit une levée de dégénérescence entre les états $|0_e\rangle$ et $|\pm 1_e\rangle$ à hauteur de $D \approx 2.87$ GHz. Le second terme décrit la contribution de l'effet Zeeman, correspondant à l'interaction du spin électronique avec un champ magnétique statique B_z . Le rapport gyromagnétique électronique est $\gamma_e = 2.8$ MHz.G $^{-1}$. Cette expression du Hamiltonien de spin électronique est valable hors du régime de champ magnétique nul où, comme nous le verrons dans le chapitre 4, nous devons prendre en compte les termes de contraintes dans le diamant.

Considérons tout d'abord le spin électronique en interaction avec le spin nucléaire de l'atome d'azote constitutif du défaut. Deux isotopes de l'élément azote sont présents dans le diamant. L'isotope ^{14}N , de spin nucléaire $I_{^{14}\text{N}} = 1$, est l'isotope majoritaire dans le diamant naturel, il représente ~ 99.6 % de l'élément azote. L'isotope ^{15}N , de spin nucléaire $I_{^{15}\text{N}} = 1/2$, est quant à lui beaucoup plus rare et représente seulement ~ 0.4 % de l'élément azote dans le diamant naturel.

Interaction hyperfine avec le spin nucléaire de ^{14}N

Nous allons considérer ici un centre NV composé d'un atome d'azote d'isotope 14 de spin nucléaire $I_{^{14}\text{N}} = 1$. Le Hamiltonien du système de spins couplés s'écrit

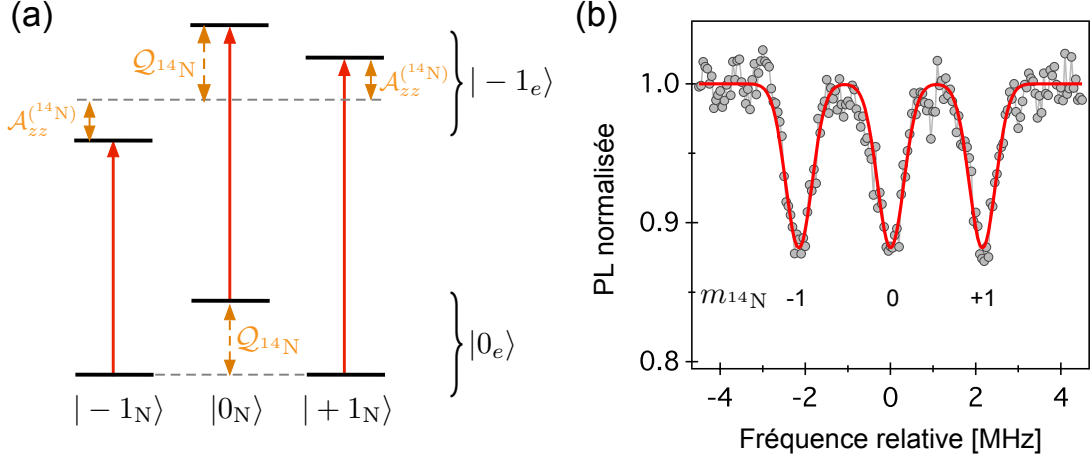


FIGURE 1.14 – (a) Diagramme d’énergie des états quantiques du spin électronique associé à un centre NV en interaction avec le spin nucléaire de l’atome de ^{14}N constitutif du défaut. Le spin électronique est restreint au sous-espace $\{|0_e\rangle, |-1_e\rangle\}$. Les états $|j_N\rangle$ avec $j \in \{-1, 0, +1\}$ réfèrent aux états de spin nucléaire de ^{14}N de projections respectives suivant l’axe du centre NV $m_{14\text{N}} \in \{-1, 0, +1\}$. Le décalage Zeeman nucléaire n’est pas représenté. (b) Spectre ODMR de la transition $|0_e\rangle - |-1_e\rangle$ enregistré avec un centre NV composé d’un atome de ^{14}N .

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}_e + \gamma_n^{(14\text{N})} B_z \hat{I}_z^{(14\text{N})} + \mathcal{Q}_{14\text{N}} \left(\hat{I}_z^{(14\text{N})} \right)^2 + \hat{\mathbf{S}} \cdot \underline{\underline{\mathcal{A}}}^{(14\text{N})} \cdot \hat{\mathbf{I}}^{(14\text{N})}. \quad (1.3)$$

Le premier terme de ce Hamiltonien correspond à l’évolution du seul spin électronique qui est décrit par le Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_e$ de l’équation (1.2). Le deuxième terme correspond à l’effet Zeeman associé au spin nucléaire de ^{14}N dont l’état quantique est décrit par l’opérateur de spin nucléaire adimensionné $\hat{\mathbf{I}}^{(14\text{N})} = (\hat{I}_x^{(14\text{N})}, \hat{I}_y^{(14\text{N})}, \hat{I}_z^{(14\text{N})})^\dagger$ et $\gamma_n^{(14\text{N})} = 0.31 \text{ kHz}\cdot\text{G}^{-1}$ [109] est le rapport gyromagnétique du noyau de ^{14}N . Le troisième terme représente l’interaction quadrupolaire électrique, qui provient de la non-symétrie sphérique du noyau du fait que $I_{14\text{N}}$ est supérieur à $1/2$ [110]. La constante d’interaction quadrupolaire est $\mathcal{Q}_{14\text{N}} = -4.95 \text{ MHz}$ [19]. Le dernier terme décrit l’interaction hyperfine entre le spin électronique et le spin nucléaire du noyau de ^{14}N . L’interaction hyperfine résulte, d’une part de l’interaction de contact de Fermi isotrope dû au recouvrement des fonctions d’onde de spins et d’autres part, de l’interaction dipôle-dipôle magnétique à caractère anisotrope. Dans le cas de l’interaction avec le spin nucléaire du noyau de ^{14}N constitutif du défaut, l’interaction de contact est dominante et l’interaction dipolaire n’introduit qu’une faible déviation par rapport au cas isotrope. L’interaction hyperfine est représentée au travers du tenseur $\underline{\underline{\mathcal{A}}}^{(14\text{N})}$ qui s’écrit dans la base $\{x, y, z\}$ associée au centre NV

$$\underline{\underline{\mathcal{A}}}^{(14\text{N})} = \begin{pmatrix} \mathcal{A}_\perp^{(14\text{N})} & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{A}_\perp^{(14\text{N})} & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{A}_{zz}^{(14\text{N})} \end{pmatrix}. \quad (1.4)$$

Le tenseur est diagonal car le spin nucléaire associé à l’azote ^{14}N est supposé posséder la même symétrie que le centre NV [49]. Les composantes de l’interaction hyperfine

sont bien connues et ont été évaluées par des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) $\mathcal{A}_\perp^{(14\text{N})} = -2.70$ MHz [49] et $\mathcal{A}_{zz}^{(14\text{N})} = -2.16$ MHz [19]. La forte valeur de la constante d'interaction spin-spin $D \approx 2.87$ GHz par rapport à l'amplitude du couplage hyperfin au spin nucléaire de ^{14}N protège le spin électronique des retournements induits par l'interaction hyperfine. Nous pouvons donc appliquer l'approximation séculaire pour le spin électronique et négliger les termes invoquant les opérateurs \hat{S}_x et \hat{S}_y . Le Hamiltonien du système de spin se réécrit

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}_e + \gamma_n^{(14\text{N})} B_z \hat{I}_z^{(14\text{N})} + \mathcal{Q}_{14\text{N}} \left(\hat{I}_z^{(14\text{N})} \right)^2 + \mathcal{A}_{zz}^{(14\text{N})} \hat{S}_z \hat{I}_z^{(14\text{N})} . \quad (1.5)$$

Les états propres de ce Hamiltonien correspondent aux états $|m_s, m_{14\text{N}}\rangle$ des opérateurs de spin électronique (\hat{S}_z) et de spin nucléaire (\hat{I}_z) suivant l'axe z du défaut. Les spins électronique et nucléaire correspondent respectivement à $S = 1$ et $I_{14\text{N}} = 1$ ainsi, les nombres quantiques m_s et $m_{14\text{N}}$ peuvent prendre une des trois valeurs possibles : $\{-1, 0, +1\}$.

Le diagramme d'énergie des états quantiques résultant de l'interaction du spin électronique associé à un centre NV avec le spin nucléaire du noyau de ^{14}N est schématisé en Figure 1.14 - (a). Le spin électronique est restreint au sous-espace $\{|0_e\rangle, |-1_e\rangle\}$. Les axes de quantification du spin nucléaire pour les projections $m_s = 0$ et $m_s = -1$ étant colinéaires suivant l'axe z , la transition dipolaire magnétique de spin électronique induite par le champ micro-onde doit donc conserver la projection de spin nucléaire suivant l'axe du centre NV, soit $\Delta m_{14\text{N}} = 0$. La structure hyperfine liée au spin nucléaire de ^{14}N présente donc trois transitions autorisées, correspondantes aux chutes de photoluminescence observées sur le spectre ODMR de la Figure 1.14 - (b). L'écart hyperfin entre ces raies est donné par la composante longitudinale de l'interaction $\mathcal{A}_{zz}^{(14\text{N})} = -2.16$ MHz.

Interaction hyperfine avec le spin nucléaire de ^{15}N

Considérons maintenant un centre NV composé d'un atome de ^{15}N qui présente un spin nucléaire $I_{15\text{N}} = 1/2$. Le Hamiltonien d'interaction du spin électronique associé à un centre NV avec le spin nucléaire du noyau de ^{15}N s'écrit

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}_e + \gamma_n^{(15\text{N})} B_z \hat{I}_z^{(15\text{N})} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \underline{\underline{\mathcal{A}}}^{(15\text{N})} \cdot \hat{\mathbf{I}}^{(15\text{N})} . \quad (1.6)$$

L'opérateur $\hat{\mathbf{I}}^{(15\text{N})} = (\hat{I}_x^{(15\text{N})}, \hat{I}_y^{(15\text{N})}, \hat{I}_z^{(15\text{N})})^\dagger$ décrit l'état quantique du spin nucléaire de ^{15}N . Le premier terme de ce Hamiltonien correspond comme précédemment à l'évolution du seul spin électronique gouvernée par le Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_e$ de l'équation (1.2). Le second terme décrit l'effet Zeeman associé au spin nucléaire de ^{15}N en présence d'un champ magnétique statique B_z suivant l'axe du défaut, $\gamma_n^{(15\text{N})} = -0.43$ kHz.G $^{-1}$ [109] est le rapport gyromagnétique du noyau de ^{15}N . Le dernier terme correspond à l'interaction hyperfine entre le spin nucléaire de ^{15}N et le spin électronique associé au centre NV. Cette interaction est décrite par le tenseur

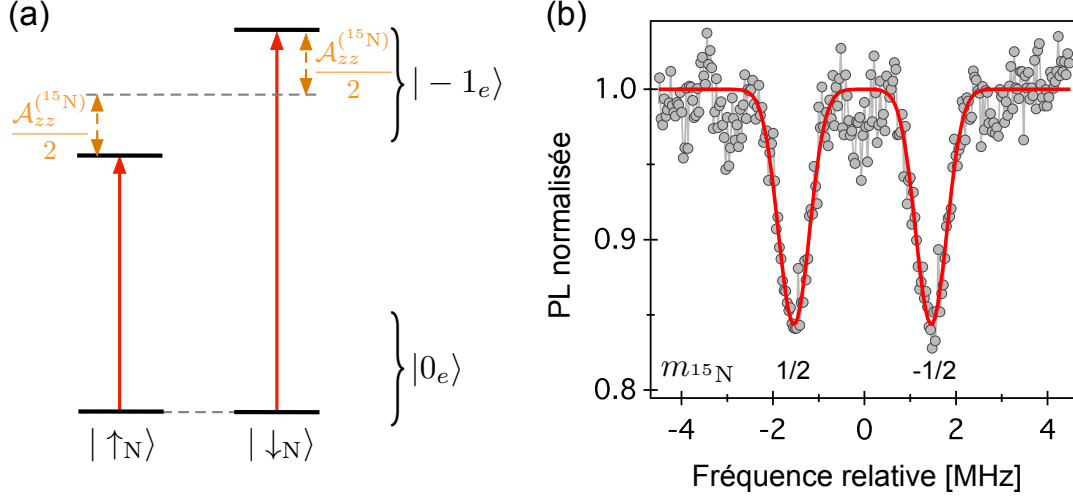


FIGURE 1.15 – (a) Diagramme d’énergie des états quantiques du spin électronique associé à un centre NV en interaction avec le spin nucléaire de l’atome de ^{15}N constitutif du défaut. Le spin électronique est restreint au sous-espace $\{|0_e\rangle, |-1_e\rangle\}$. Les états $|j_N\rangle$ avec $j \in \{\uparrow, \downarrow\}$ réfèrent aux états de spin nucléaire de ^{15}N de projections respectives suivant l’axe du centre NV $m_{15\text{N}} \in \{+1/2, -1/2\}$. Le décalage Zeeman nucléaire n’est pas représenté. (b) Spectre ODMR de la transition $|0_e\rangle - |-1_e\rangle$ enregistré avec un centre NV composé d’un atome de ^{15}N .

$$\underline{\underline{\mathcal{A}}}^{(15\text{N})} = \begin{pmatrix} \mathcal{A}_{\perp}^{(15\text{N})} & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{A}_{\perp}^{(15\text{N})} & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{A}_{zz}^{(15\text{N})} \end{pmatrix}, \quad (1.7)$$

dans la base $\{x, y, z\}$ liée au centre NV. Les composantes de l’interaction hyperfine mesurées par expériences de RPE sont $\mathcal{A}_{\perp}^{(15\text{N})} = 3.65$ MHz et $\mathcal{A}_{zz}^{(15\text{N})} = 3.03$ MHz [49, 111]. Dans l’approximation séculaire pour le spin électronique, le Hamiltonien d’interaction de l’équation (1.6) se simplifie selon

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}_e + \gamma_n^{(15\text{N})} B_z \hat{I}_z^{(15\text{N})} + \mathcal{A}_{zz}^{(15\text{N})} \hat{S}_z \hat{I}_z^{(15\text{N})}. \quad (1.8)$$

Les états propres de ce Hamiltonien correspondent à ceux des opérateurs de spin électronique \hat{S}_z et de spin nucléaire $\hat{I}_z^{(15\text{N})}$ suivant l’axe z du défaut. Les états propres de $\hat{I}_z^{(15\text{N})}$ sont notés $|\uparrow_N\rangle$ et $|\downarrow_N\rangle$ de projections respectives suivant l’axe z , $m_{15\text{N}} \in \{+1/2, -1/2\}$.

La structure hyperfine du centre NV, dans le sous-espace de spin électronique $\{|0_e\rangle, |-1_e\rangle\}$, résultant de l’interaction de son spin électronique avec le spin nucléaire du noyau de ^{15}N est représentée en Figure 1.15 - (a). Les axes de quantification de spin nucléaire sont identiques dans les états $m_s = 0$ et $m_s = -1$ de spin électronique. Ainsi, les transitions dipolaires magnétiques de spin électronique conservent la projection de spin nucléaire suivant l’axe du défaut, soit $\Delta m_{15\text{N}} = 0$. Deux transitions de spin électronique sont alors autorisées, ce qui donne lieu à deux chutes de photoluminescence dans les spectres ODMR [Figure 1.15 - (b)]. L’écart hyperfin entre ces raies est donné par $\mathcal{A}_{zz}^{(15\text{N})} = 3.03$ MHz.

Notons que, l'isotope 15 de l'azote est l'isotope majoritairement utilisé pour les implantations dans le diamant. En effet, sa faible abondance à l'état naturel ($\sim 0.04\%$) assure que l'observation de centres NV constitués d'atomes de ^{15}N est effectivement un produit de l'implantation. [cf. §1.1.4]

Au cours des chapitres 2 et 3, nous allons considérer des centres NV natifs dans un échantillon de diamant ultrapur, composés d'atomes de ^{14}N . Nous reviendrons sur la physique du spin nucléaire de ^{15}N dans le chapitre 4, où nous démontrerons une méthode de polarisation de ce spin nucléaire.

Le travail que j'ai effectué durant ma thèse est basé sur l'étude du couplage hyperfin du spin électronique du centre NV avec les spins nucléaires de ^{13}C . Dans un souci de simplification, nous omettons le spin nucléaire de l'atome d'azote qui, bien que intrinsèque à la structure du défaut, ne joue aucun rôle dans les travaux sur les ^{13}C présentés dans les chapitres suivants.

1.2.2 Couplages cohérents aux spins nucléaires de ^{13}C

Le diamant naturel est constitué majoritairement d'atomes de ^{12}C qui ne présentent pas de spin nucléaire. Cependant, environ 1.1 % des sites sont substitués par une impureté paramagnétique de ^{13}C qui possède un spin nucléaire $I_C = 1/2$. Contrairement à l'atome d'azote qui est intrinsèquement lié à la structure du défaut, les impuretés de ^{13}C sont aléatoirement placées dans la matrice de diamant.

Nous considérons maintenant un centre NV en interaction hyperfine avec le spin nucléaire d'un noyau de ^{13}C voisin. En omettant le spin nucléaire de l'azote intrinsèque au centre NV, le Hamiltonien du système de spins NV- ^{13}C s'exprime sous la forme

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_e + \gamma_n B_z \hat{I}_z + \hat{\mathbf{S}} \cdot \underline{\underline{\mathcal{A}}} \cdot \hat{\mathbf{I}}, \quad (1.9)$$

avec \mathcal{H}_e le Hamiltonien du spin électronique donné par l'équation (1.2), $\hat{\mathbf{I}} = (\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z)^\dagger$ l'opérateur adimensionné de spin nucléaire, $\gamma_n = 1.07 \text{ kHz} \cdot \text{G}^{-1}$ [109] le rapport gyromagnétique du noyau de ^{13}C et $\underline{\underline{\mathcal{A}}}$ le tenseur décrivant l'interaction hyperfine entre le spin électronique associé à un centre NV et le spin nucléaire d'un noyau de ^{13}C . Les impuretés de ^{13}C peuvent être localisées à une distance de plusieurs sites cristallographiques du défaut NV. Dans ce cas, l'interaction de contact de Fermi, résultant du recouvrement des fonctions d'onde de spins [58], devient alors négligeable devant l'interaction dipolaire magnétique à caractère anisotrope. Le tenseur d'interaction hyperfine s'écrit dans la base $\{x, y, z\}$ associée au centre NV

$$\underline{\underline{\mathcal{A}}} = \begin{pmatrix} \mathcal{A}_{xx} & \mathcal{A}_{yx}^* & \mathcal{A}_{zx}^* \\ \mathcal{A}_{yx} & \mathcal{A}_{yy} & \mathcal{A}_{zy}^* \\ \mathcal{A}_{zx} & \mathcal{A}_{zy} & \mathcal{A}_{zz} \end{pmatrix}. \quad (1.10)$$

Dans l'approximation séculaire pour le spin électronique, le Hamiltonien du système de spins se réécrit

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_e + \gamma_n \mathbf{B}_z \hat{I}_z + \mathcal{A}_{zz} \hat{S}_z \hat{I}_z + \frac{\mathcal{A}_{ani}}{2} \hat{S}_z (e^{-i\phi} \hat{I}_+ + e^{i\phi} \hat{I}_-) , \quad (1.11)$$

où $\mathcal{A}_{ani} = \sqrt{\mathcal{A}_{zx}^2 + \mathcal{A}_{zy}^2}$, $\tan \phi = \mathcal{A}_{zy}/\mathcal{A}_{zx}$ et $\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$. Le caractère anisotrope de l'interaction hyperfine entre le spin électronique et le spin nucléaire de ^{13}C est responsable de l'apparition d'un terme d'interaction transverse à l'axe du centre NV proportionnel à \mathcal{A}_{ani} .

Par la suite, nous supposons $\mathcal{A}_{zz} \geq 0$. Les états propres de l'opérateur \hat{I}_z sont notés $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ et ceux du Hamiltonien (1.11) sont notés $|\psi_i\rangle$. Considérons tout d'abord le sous-espace des projections de spin électronique $m_s = 0$ ($|0_e\rangle$) et $m_s = -1$ ($|-1_e\rangle$). Les états propres du système de spins s'écrivent

$$|\psi_1\rangle = |0_e, \uparrow\rangle \quad (1.12)$$

$$|\psi_2\rangle = |0_e, \downarrow\rangle \quad (1.13)$$

$$|\psi_3\rangle = |-1_e, +\rangle = |-1_e\rangle \otimes \left[\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |\uparrow\rangle + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\phi} |\downarrow\rangle \right] \quad (1.14)$$

$$|\psi_4\rangle = |-1_e, -\rangle = |-1_e\rangle \otimes \left[-\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\phi} |\uparrow\rangle + \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |\downarrow\rangle \right] , \quad (1.15)$$

où θ est le paramètre de mélange d'états de spin nucléaire défini par

$$\tan \theta = \frac{\mathcal{A}_{ani}}{\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n \mathbf{B}_z} . \quad (1.16)$$

Les énergies propres correspondantes sont

$$\nu_1 = \frac{\gamma_n \mathbf{B}_z}{2} \quad (1.17)$$

$$\nu_2 = -\frac{\gamma_n \mathbf{B}_z}{2} \quad (1.18)$$

$$\nu_3 = \Sigma - \frac{1}{2} \sqrt{\mathcal{A}_{ani}^2 + (\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n \mathbf{B}_z)^2} \quad (1.19)$$

$$\nu_4 = \Sigma + \frac{1}{2} \sqrt{\mathcal{A}_{ani}^2 + (\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n \mathbf{B}_z)^2} . \quad (1.20)$$

où $\Sigma = D - \gamma_e \mathbf{B}_z$ est l'énergie du spin électronique. Ainsi, l'axe de quantification du spin nucléaire dans $m_s = -1$, défini par l'angle θ , relève de la compétition entre le terme longitudinal $|\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n \mathbf{B}_z|$ et le couplage hyperfin anisotrope \mathcal{A}_{ani} . Il peut être contrôlé expérimentalement au travers de l'amplitude du champ magnétique \mathbf{B}_z , nous pouvons alors isoler deux cas limites.

Régime $|\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n \mathbf{B}_z| \gg \mathcal{A}_{ani}$

Nous considérons tout d'abord le régime $|\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n \mathbf{B}_z| \gg \mathcal{A}_{ani}$, correspondant à $\theta \rightarrow 0$ ($\mathbf{B}_z \ll \mathcal{A}_{zz}$) ou $\theta \rightarrow \pi$ ($\mathbf{B}_z \gg \mathcal{A}_{zz}$). Dans ce cas, l'axe de quantification du spin nucléaire dans l'état $m_s = -1$ est colinéaire à l'axe du centre NV. Les états propres du système de spins, pour $\theta \rightarrow 0$, s'écrivent alors

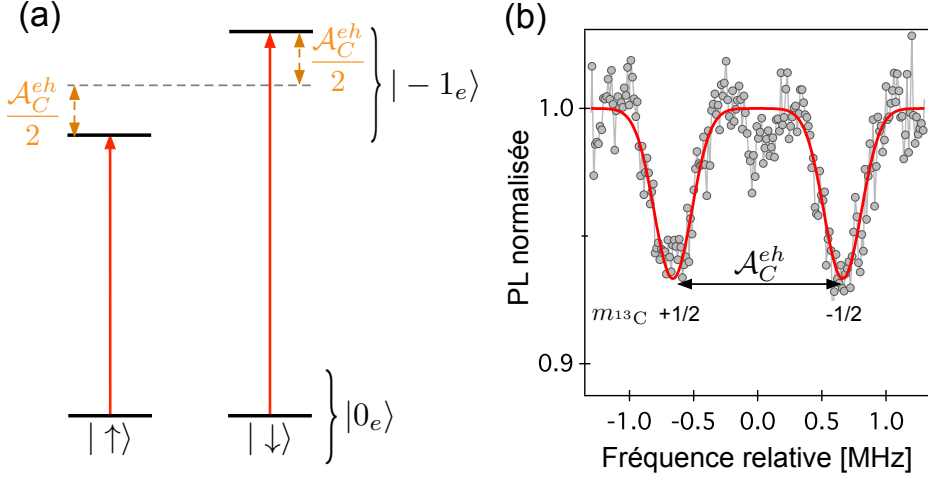


FIGURE 1.16 – (a) Diagramme des niveaux d’énergies du système de spins en champ nul $B_z = 0$. Les états propres de spin nucléaire correspondent aux états propres de l’opérateur \hat{I}_z notés $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$. (b) Spectre ODMR de la transition $|0_e\rangle - |-1_e\rangle$ du spin électronique associé à un centre NV en interaction hyperfine avec le spin nucléaire d’un noyau de ^{13}C appartenant à la famille I de couplage.

$$|\psi_1\rangle = |0_e, \uparrow\rangle \quad (1.21)$$

$$|\psi_2\rangle = |0_e, \downarrow\rangle \quad (1.22)$$

$$|\psi_3\rangle \approx |-1_e, \uparrow\rangle \quad (1.23)$$

$$|\psi_4\rangle \approx |-1_e, \downarrow\rangle . \quad (1.24)$$

Les axes de quantification du spin nucléaire pour les projections $m_s = 0$ et $m_s = -1$ de spin électronique sont donc identiques. Ainsi, les transitions dipolaires magnétiques de spin électronique doivent conserver la projection du spin nucléaire suivant l’axe du défaut [Figure 1.16 - (a)]. Deux transitions apparaissent alors sur les spectres ODMR correspondantes à $|\psi_1\rangle \rightarrow |\psi_3\rangle$ d’une part et $|\psi_2\rangle \rightarrow |\psi_4\rangle$ d’autre part [Figure 1.16 - (b)]. L’écart hyperfin entre ces deux transitions est donné en champ magnétique nul par $\mathcal{A}_C^{eh} = \sqrt{\mathcal{A}_{ani}^2 + \mathcal{A}_{zz}^2}$ [39].

Une étude systématique des différents écarts hyperfins dûs au couplage entre le spin électronique associé à un centre NV et des spins nucléaires de ^{13}C individuels a été réalisée dans le groupe durant la thèse de A. Dréau [39]. L’étude a porté sur un ensemble de 400 centres NV individuels, situés dans un échantillon de diamant ultrapur d’abondance naturelle en impuretés de ^{13}C (1.1 %). Pour chacun des centres NV, un spectre ODMR en présence d’un champ magnétique $B_z = 20$ G a été enregistré. Dans environ ~ 25 % des cas, les centres NV présentent un couplage cohérent à un noyau de ^{13}C voisin. L’amplitude de ce couplage est alors extraite des spectres de résonance magnétique.

La Figure 1.17 résume les différentes valeurs de couplage hyperfin mesurées dans cette étude. La distribution des écarts hyperfins est discrète et s’ordonne par famille. Chaque famille est liée au positionnement d’un noyau de ^{13}C sur un site particulier de la matrice de diamant. Les calculs *ab-initio* prenant en compte l’interaction de contact

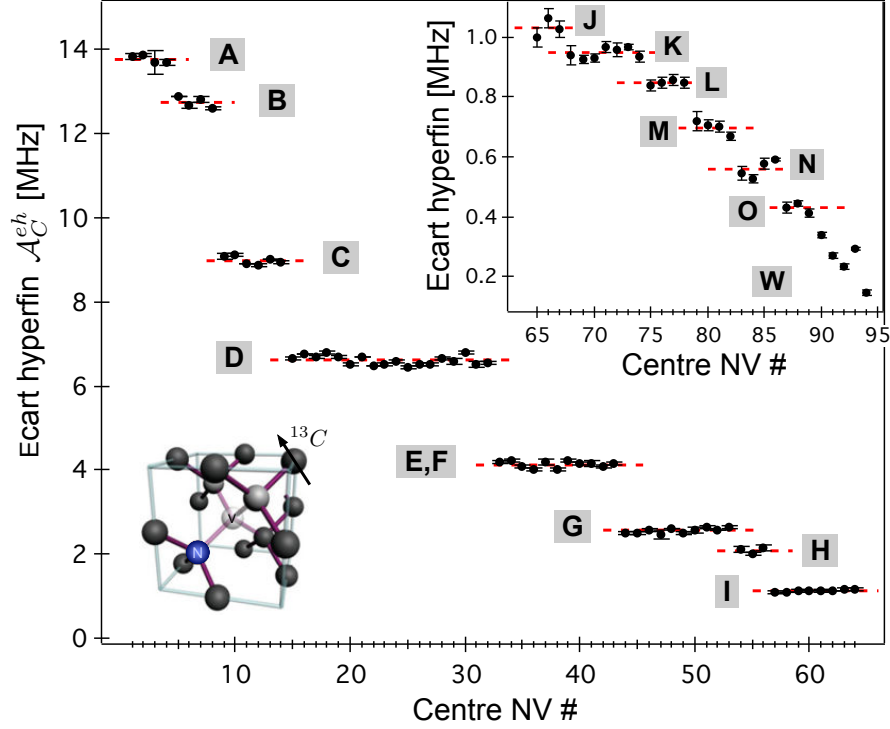


FIGURE 1.17 – Distribution des écarts hyperfins liés au couplage avec des spins nucléaires de ^{13}C , mesurés pour un champ magnétique $B_z \approx 20$ G. La séparation hyperfine liée au ^{13}C positionné sur le premier site voisin de la lacune et de valeur ≈ 130 MHz [58], n'est pas représentée. Les écarts hyperfins se regroupent sous forme de familles (de A à O) correspondantes aux différents sites de la matrice de diamant pouvant être occupés par une impureté de ^{13}C [58, 49]. Ces données sont extraites de l'article de *Dréau et al.* [39].

de Fermi et l'interaction dipolaire magnétique permettent d'attribuer à chacune de ces familles un groupe de sites cristallographiques équivalents dans la matrice de diamant [112, 40, 58]. Cependant, ces calculs restent limités par le niveau d'approximation utilisé pour décrire l'interaction hyperfine et tendent à minimiser l'amplitude du couplage hyperfin [112].

La détection des couplages hyperfins est limitée par le taux de décohérence du spin électronique Γ_2^* , qui fixe la largeur de la raie de résonance magnétique. Ainsi, pour un centre NV situé dans un diamant CVD ultrapur, la résolution du spin électronique comme détecteur de spins nucléaires est ~ 200 kHz [cf. §1.1.3]. L'ensemble des spins nucléaires plus faiblement couplés que Γ_2^* forment un quasi-continuum d'états accessibles qui est responsable de l'élargissement inhomogène de la transition de spin électronique.

Régime de fort couplage anisotrope $\mathcal{A}_{ani} \gg |\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B_z|$

Lorsque le champ magnétique appliqué B_z augmente, l'amplitude du terme longitudinal $|\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B_z|$ diminue. Pour $\gamma_n B_z \approx \mathcal{A}_{zz}$, nous atteignons le régime où le couplage hyperfin anisotrope est dominant $\mathcal{A}_{ani} \gg |\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B_z|$. Dans ce cas, l'axe de quantification du spin nucléaire dans $m_s = -1$ est imposé par la composante anisotrope de l'interaction, il fait donc maintenant un angle $\theta \approx \pi/2$ avec l'axe du centre NV. Ceci se traduit par un anti-croisement de niveaux de spin nucléaire [Figure 1.18 - (a)]. Lorsque $\gamma_n B_z = \mathcal{A}_{zz}$, les états propres du système de spins deviennent

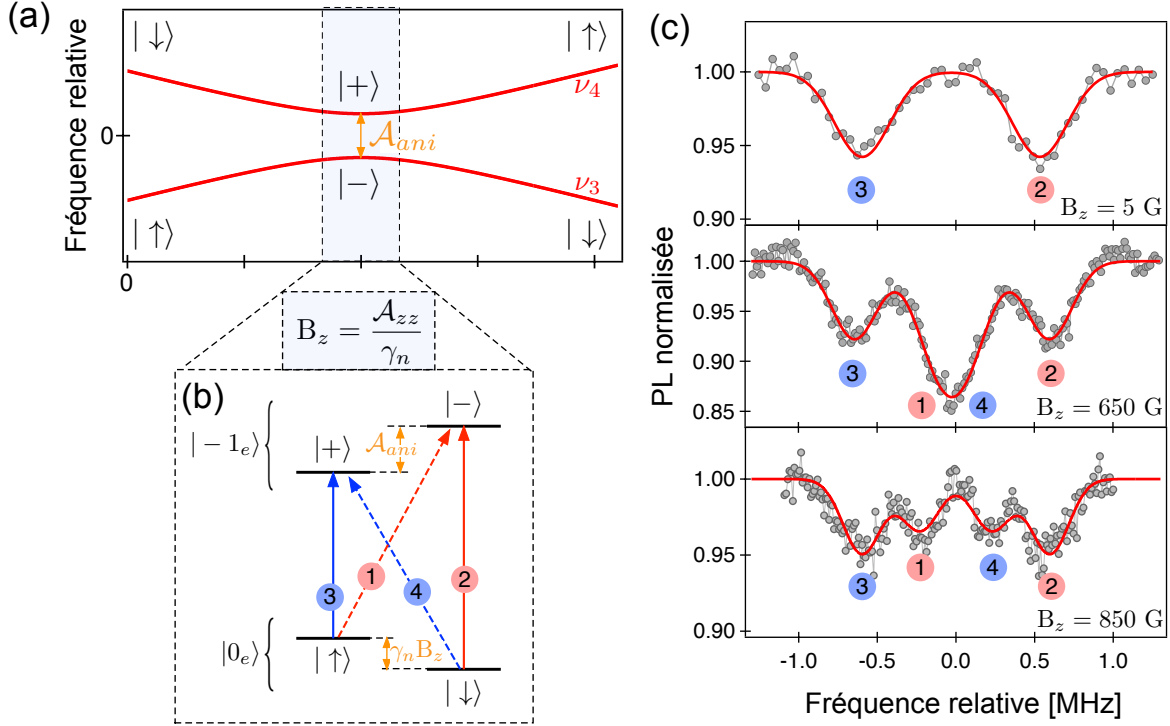


FIGURE 1.18 – Effet de la composante anisotrope de l’interaction hyperfine sur l’évolution en champ magnétique d’un centre NV couplé à un ^{13}C . (a) Evolution des énergies propres ν_3 et ν_4 en fonction du champ magnétique appliqué B_z relativement à l’énergie du spin électronique Σ . (b) Diagramme des états quantiques du système de spins à l’anti-croisement de niveaux de spin nucléaire pour $B_z = \mathcal{A}_{zz}/\gamma_n$. L’axe de quantification dans l’état $m_s = -1$ est maintenant orthogonal à l’axe du centre NV ce qui rend possible deux nouvelles transitions de spin électronique jusqu’alors interdites schématisées en pointillés. Les transitions de spin électronique sont numérotées de 1 à 4. (c) Spectres ODMR d’un centre NV couplé à un spin nucléaire de ^{13}C de la famille I pour différents champs magnétiques. Lorsque le système s’approche de l’anti-croisement de niveaux de spin nucléaire, deux raies supplémentaires apparaissent dans le spectre, correspondantes aux transitions 1 et 4 de spin électronique.

$$|\psi_1\rangle = |0_e, \uparrow\rangle \quad (1.25)$$

$$|\psi_2\rangle = |0_e, \downarrow\rangle \quad (1.26)$$

$$|\psi_3\rangle = | -1_e, + \rangle = | -1_e \rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} [| \uparrow \rangle + | \downarrow \rangle e^{i\phi}] \quad (1.27)$$

$$|\psi_4\rangle = | -1_e, - \rangle = | -1_e \rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} [-e^{-i\phi} | \uparrow \rangle + | \downarrow \rangle] . \quad (1.28)$$

Les états de spin nucléaire dans $m_s = -1$ sont maintenant des superpositions cohérentes des états $| \uparrow \rangle$ et $| \downarrow \rangle$, notées $| + \rangle$ et $| - \rangle$, dont l’écart en énergie est donné par l’interaction hyperfine anisotrope $\nu_4 - \nu_3 = \mathcal{A}_{ani}$. Les axes de quantification du spin nucléaire étant différents dans les états $m_s = 0$ et $m_s = -1$, deux nouvelles transitions de spin électronique, précédemment interdites deviennent alors autorisées [Figure 1.18 - (b)].

Pour illustrer ce phénomène, nous allons considérer plus particulièrement un centre NV couplé à un spin nucléaire de ^{13}C appartenant à la famille I dont le couplage hy-

perfin en champ nul est $\mathcal{A}_C^{eh} = 1.13$ MHz [Figure 1.17]. La Figure 1.18 - (c) montre des spectres de résonance magnétique enregistrés avec ce système de spins pour différentes amplitudes du champ magnétique statique B_z . En régime de faible champ magnétique, correspondant au cas traité dans la section précédente, seulement deux transitions de spin électronique sont observées. Lorsque le champ magnétique augmente, l'influence de la composante anisotrope de l'interaction hyperfine \mathcal{A}_{ani} grandit et les états $|\psi_3\rangle$ et $|\psi_4\rangle$ deviennent des superpositions des états $| -1_e, \uparrow\rangle$ et $| -1_e, \downarrow\rangle$. Deux raies supplémentaires apparaissent alors dans les spectres ODMR du centre NV, correspondantes aux transitions $|\psi_1\rangle \rightarrow |\psi_4\rangle$ et $|\psi_2\rangle \rightarrow |\psi_3\rangle$. *Ces deux transitions sont appelées par la suite transitions interdites ce qui permet de les différencier des transitions $|\psi_2\rangle \rightarrow |\psi_4\rangle$ et $|\psi_1\rangle \rightarrow |\psi_3\rangle$ qui sont appelées transitions autorisées en référence au cas de la section précédente.*

L'amplitude relative des transitions interdites et autorisées est donnée par le recouvrement des états de spin nucléaire [39]

$$\mathcal{R} = \frac{|\langle - | \uparrow \rangle|^2}{|\langle + | \uparrow \rangle|^2} = \frac{|\langle + | \downarrow \rangle|^2}{|\langle - | \uparrow \rangle|^2} = \tan^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (1.29)$$

Les transitions de spin électronique sont d'amplitudes identiques lorsque les états de spin nucléaire dans $m_s = -1$ correspondent à une superposition maximale des états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$, *i.e.* pour $\gamma_n B_z = \mathcal{A}_{zz}$.

Structure de niveaux du système de spins à l'anti-croisement de niveaux de spin nucléaire

Pour compléter la diagonalisation du Hamiltonien du système de spin donné par l'équation (1.11), nous considérons maintenant la projection $m_s = +1$ ($|+1_e\rangle$) de spin électronique. Les états propres du système de spins s'écrivent

$$|\psi_5\rangle = |+1_e, +'\rangle = |+1_e\rangle \otimes \left[\cos \left(\frac{\theta'}{2} \right) |\downarrow\rangle + \sin \left(\frac{\theta'}{2} \right) e^{i\phi} |\uparrow\rangle \right] \quad (1.30)$$

$$|\psi_6\rangle = |+1_e, -'\rangle = |+1_e\rangle \otimes \left[-\sin \left(\frac{\theta'}{2} \right) e^{-i\phi} |\downarrow\rangle + \cos \left(\frac{\theta'}{2} \right) |\uparrow\rangle \right], \quad (1.31)$$

avec

$$\tan \theta' = \frac{\mathcal{A}_{ani}}{\mathcal{A}_{zz} + \gamma_n B_z}. \quad (1.32)$$

Nous choisissons B_z tel que $\gamma_n B_z \approx \mathcal{A}_{zz}$. Ainsi, $|\mathcal{A}_{zz} + \gamma_n B_z| \gg \mathcal{A}_{ani}$ et donc $\theta' \approx 0$. Les états propres deviennent

$$|\psi_5\rangle = |+1_e, \downarrow\rangle \quad (1.33)$$

$$|\psi_6\rangle = |+1_e, \uparrow\rangle. \quad (1.34)$$

Il n'y a donc aucun mélange d'états de spin nucléaire dans $m_s = +1$ [Figure 1.19 -

(a)]. Les énergies propres correspondantes sont

$$\nu_5 = D + \gamma_e B_z - \frac{1}{2}(\mathcal{A}_{zz} + \gamma_n B_z) \quad (1.35)$$

$$\nu_6 = D + \gamma_e B_z + \frac{1}{2}(\mathcal{A}_{zz} + \gamma_n B_z) . \quad (1.36)$$

L'axe de quantification du spin nucléaire est donc le même pour les projections $m_s = 0$ et $m_s = +1$ de spin électronique. Ainsi, seulement deux transitions de spin électronique conservant la projection de spin nucléaire peuvent être observées dans les spectres de résonance magnétique [Figure 1.19 - (b)].

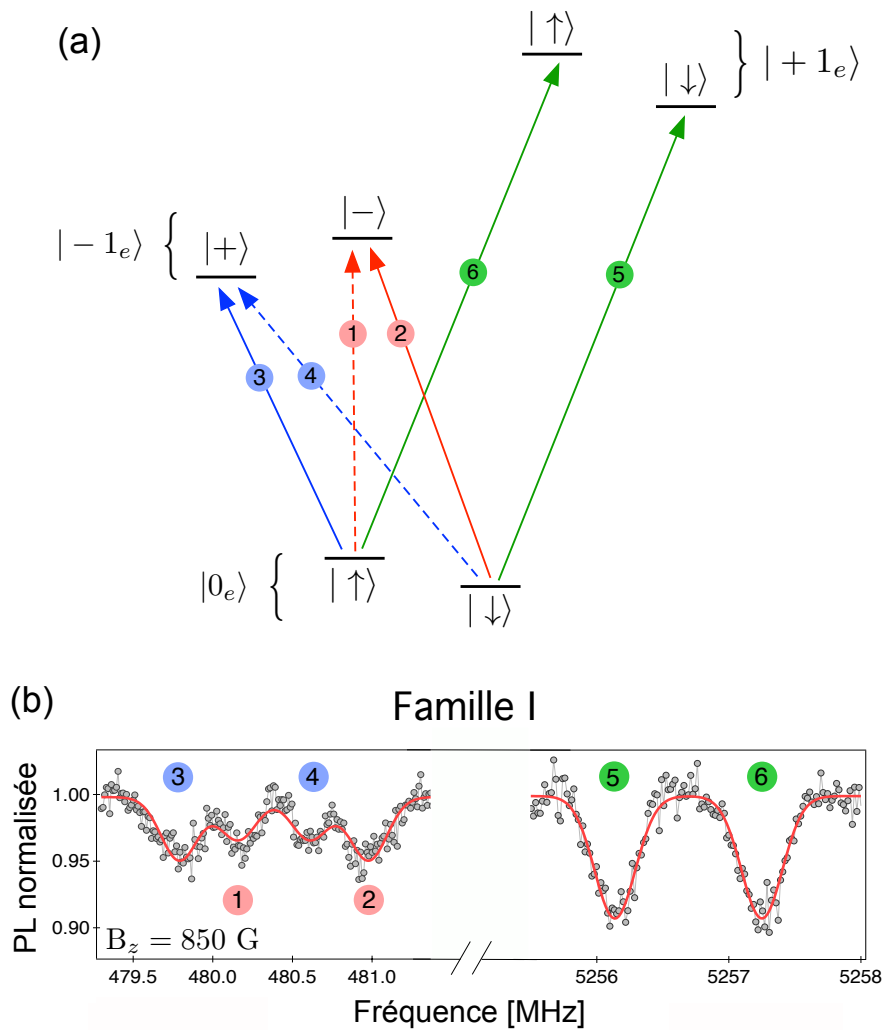


FIGURE 1.19 – (a) Schéma de niveaux du spin électronique d'un centre NV couplé par interaction hyperfine au spin nucléaire d'un noyau de ^{13}C . Les états propres du spin nucléaire sont représentés pour les projections de spin électronique suivant l'axe du centre NV $m_s = 0$ ($|0_e\rangle$), $m_s = -1$ ($| -1_e\rangle$) et $m_s = +1$ ($| +1_e\rangle$). Le système couplé de spins est amené proche de l'anti-croisement de niveaux de spin nucléaire en appliquant un champ magnétique B_z tel que $\gamma_n B_z \approx \mathcal{A}_{zz}$ (en supposant $\mathcal{A}_{zz} \geq 0$). Les flèches indiquent les transitions de spin électronique possibles. (b) Spectres de résonance magnétique pour un système de spins de la famille I enregistrés à $B_z = 850$ G. Le mélange d'états de spin nucléaire apparaît dans la branche basse du spectre comme $\mathcal{A}_{zz} \geq 0$ [39].

La Figure 1.19 - (a) présente un diagramme complet des états quantiques du système de spins proche de l'anti-croisement de niveaux de spin nucléaire, $\gamma_n B \approx \mathcal{A}_{zz}$. Les différentes transitions de spin électronique sont numérotées de 1 à 6. Le système de spins présente une structure de niveaux très particulière modelée par l'interaction hyperfine. Les transitions 1 à 4 forment ainsi un double système en Λ qui sera à la base des techniques de polarisation et de manipulation cohérente par CPT du spin nucléaire développées dans les chapitres suivants. Les transitions 5 et 6, insensibles à l'interaction hyperfine anisotrope, nous permettront de mesurer optiquement l'état de spin nucléaire suivant l'axe du centre NV.

Cette structure de niveaux dans le domaine des micro-ondes est très similaire à ce qui est connu pour les atomes dans le domaine optique [9]. Cette similitude va nous permettre d'adapter les expériences développées dans le cadre de la physique atomique à notre système de spins.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu voir que le centre NV constitue un système prometteur pour la détection des spins nucléaires dans le diamant. Isolé à l'échelle individuelle [18], le spin électronique du centre NV peut être initialisé par pompage optique, manipulé de manière cohérente avec des champs micro-ondes [26] et lu au travers du niveau de signal de photoluminescence émis par le défaut. Ces propriétés font du spin électronique du centre NV un système maniable qui permet de réaliser l'interface vers la détection [39, 40] et la manipulation de spins nucléaires dans le diamant [45, 96, 36]. L'interaction hyperfine du centre NV aux spins nucléaires de ^{13}C présente la particularité d'être anisotrope dû à l'interaction dipolaire magnétique. Combinée à l'effet d'un champ magnétique statique, l'anisotropie de l'interaction hyperfine permet de réaliser une ingénierie des états quantiques de ce système de spins [39]. Par la suite, nous allons tirer profit de la structure de niveaux particulière de ce système pour mettre en place une méthode de polarisation de l'état de spin nucléaire [cf. Chapitre 2] ainsi que pour revisiter les méthodes de CPT bien connu en physique atomique avec un spin nucléaire unique dans le diamant [cf. Chapitre 3].

Polarisation de spins nucléaires de ^{13}C dans le diamant

Sommaire

2.1	Etat de l'art des techniques de polarisation de spins nucléaires de ^{13}C dans le diamant	44
2.1.1	Pompage optique au croisement de niveaux dans l'état excité	45
2.1.2	Mesure projective d'un spin nucléaire unique	49
2.2	Polarisation de spins nucléaires à fort couplage anisotrope	53
2.2.1	Manipulation cohérente d'un spin nucléaire de ^{13}C	54
2.2.2	Polarisation en régime permanent	58
2.2.3	Construction séquentielle de la polarisation	61
2.2.4	Efficacité du processus de polarisation	64

Introduction

Nous avons vu au chapitre précédent que les spins nucléaires de ^{13}C dans le diamant pouvaient être détectés au travers de leur interaction avec le spin électronique associé à un centre NV. Les spins nucléaires de ^{13}C sont des candidats sérieux pour la réalisation de mémoires quantiques à l'état solide [36, 113, 37]. En effet, étant très bien découplés de l'environnement, ils présentent des temps de cohérence pouvant atteindre plusieurs secondes à température ambiante [96]. Cependant, avant toute utilisation, le spin nucléaire doit pouvoir être initialisé dans un état quantique bien déterminé [1, 9]. A l'équilibre thermodynamique, le spin nucléaire est thermalisé avec la matrice de diamant à température ambiante. La distribution de Boltzman conduit alors à un état thermique entièrement dépolarisé. Pour initialiser l'état de spin nucléaire, il est donc indispensable de mettre en place des techniques de polarisation efficaces [114, 40, 39]. Pour cela, il est possible de mettre à profit l'interaction hyperfine avec le spin électronique du centre NV, qui peut être utilisée non seulement pour lire mais aussi pour manipuler de manière cohérente l'état du spin nucléaire.

Dans ce chapitre, nous allons détailler différentes méthodes permettant la polarisation des spins nucléaires de ^{13}C dans le diamant. Dans un premier temps, nous présenterons les techniques existantes de polarisation. Nous détaillerons ainsi la polarisation de spin nucléaire au croisement de niveaux de spin électronique dans l'état excité

[111, 40, 39]. Cette méthode vise à transférer la polarisation optique du spin électronique au spin nucléaire. Nous décrirons ensuite une méthode de polarisation basée sur la mesure projective de l'état de spin nucléaire qui permet de réaliser une préparation conditionnelle de son état quantique [115, 96, 39]. Dans un second temps, nous allons présenter une nouvelle méthode de polarisation de spin nucléaire basée sur l'échange des états quantiques du centre NV et du spin nucléaire [36, 116]. Pour cela, nous allons mettre à profit la composante anisotrope de l'interaction hyperfine pour manipuler l'état quantique de spin nucléaire. Cette technique est complémentaire des deux précédentes et en les combinant, il est possible de polariser n'importe quel spin nucléaire de ^{13}C dans le diamant dont l'amplitude du couplage excède le taux de décohérence du centre NV.

2.1 Etat de l'art des techniques de polarisation de spins nucléaires de ^{13}C dans le diamant

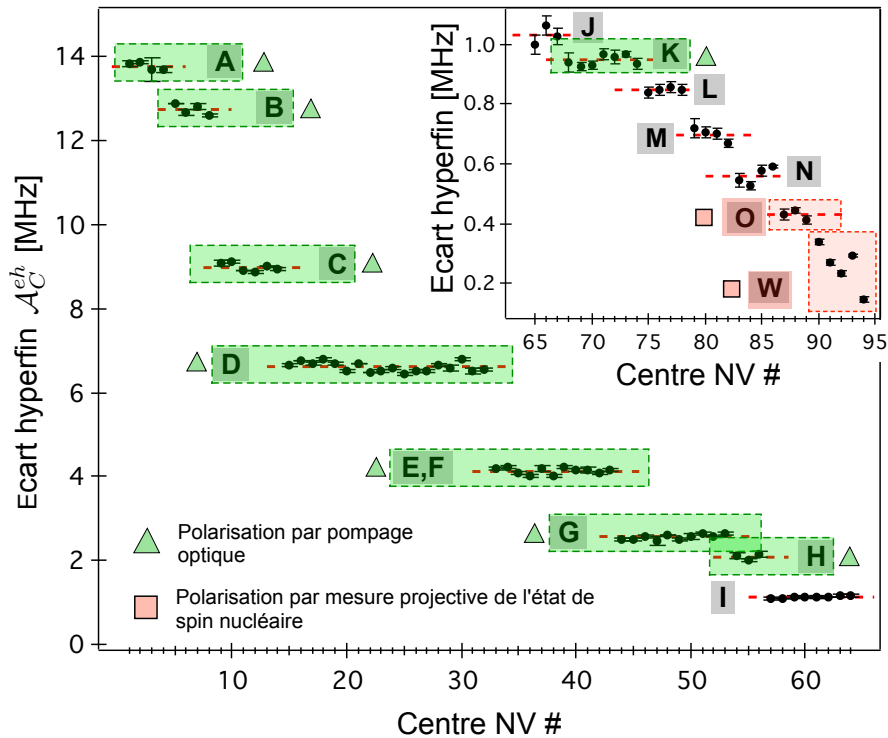


FIGURE 2.1 – Distribution des écarts hyperfins liés au couplage avec des spins nucléaires de ^{13}C . Les familles de couplage repérées en vert (triangles) correspondent aux spins nucléaires dont l'état peut être polarisé par pompage optique au croisement de niveaux dans l'état excité [39, 111, 40]. Les famille O et W repérées en rouge (carré), représentent les spins nucléaires de ^{13}C dont l'état peut être initialisé par mesure projective [114, 96, 115]. Ces données sont extraites de l'article de *Dréau et al.* [39]

Depuis la détection à l'échelle individuelle de spin nucléaire, différentes techniques de polarisation ont été développées. Nous allons passer en revue dans cette partie deux grandes méthodes de polarisation. Tout d'abord, nous détaillerons une méthode de polarisation qui met à profit un croisement de niveaux de spin électronique dans l'état

excité du centre NV. Cette méthode utilise l'interaction hyperfine pour transférer la polarisation optique du spin électronique au spin nucléaire. Nous verrons que cette technique est efficace principalement pour les familles de ^{13}C présentant un fort couplage hyperfin [en vert sur la Figure 2.1]. Ensuite, nous présenterons une méthode permettant de réaliser une mesure projective de l'état de spin nucléaire, ce qui permet de faire une préparation conditionnelle de son état quantique. Cette technique n'est cependant utilisable que dans le cas d'un faible couplage hyperfin correspondant aux familles O et W [en rouge sur la Figure 2.1]. Nous verrons que l'efficacité de chacune de ces deux techniques est limitée par les retournements de spin nucléaire induits par la composante anisotrope de l'interaction hyperfine.

2.1.1 Pompage optique au croisement de niveaux dans l'état excité

La dynamique des populations du centre NV sous illumination optique conduit à une polarisation efficace du spin électronique dans l'état $|0_e\rangle$. Les spins nucléaires quant à eux sont insensibles à l'effet du laser et restent dans un état thermique complètement dépolarisé. Il est possible cependant de tirer profit de l'interaction hyperfine entre le spin électronique et les spins nucléaires voisins pour transférer la polarisation de spin électronique aux spins nucléaires.

Hamiltonien du système de spins

Nous allons considérer dans cette partie le spin électronique dans l'état excité du centre NV. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1 [cf. §1.1.1], l'état excité du centre NV présente une structure de spin similaire à celle de l'état fondamental [69, 55, 56]. Elle résulte du moyennage de l'interaction spin-orbite à température ambiante, par un processus de type Jahn-Teller dynamique lié au couplage avec les phonons de la matrice de diamant [73]. En présence d'un champ magnétique statique B_z suivant l'axe du défaut, noté z , le Hamiltonien du spin électronique dans l'état excité du centre NV s'écrit

$$\hat{\mathcal{H}}_e^{ex} = D^{ex} (\hat{S}_z^{ex})^2 + \gamma_e B_z \hat{S}_z^{ex}, \quad (2.1)$$

où $\hat{\mathbf{S}}^{ex} = (\hat{S}_x^{ex}, \hat{S}_y^{ex}, \hat{S}_z^{ex})^\dagger$ est l'opérateur de spin électronique adimensionné dans l'état excité, $D^{ex} = 1.43 \text{ GHz}$ [69] la levée de dégénérescence en champ nul dans l'état excité et $\gamma_e = 2.8 \text{ MHz.G}^{-1}$ le rapport gyromagnétique électronique. L'évolution des énergies propres du spin électronique provoquée par l'effet Zeeman est représentée en Figure 2.2. Les niveaux $|0_e^{ex}\rangle$ et $|-1_e^{ex}\rangle$ de spin électronique se croisent lorsque le champ magnétique appliqué suivant l'axe du défaut atteint $B_z = D^{ex}/\gamma_e = 510 \text{ G}$. Nous allons voir que ce croisement de niveaux de spin électronique modifie l'interaction hyperfine aux spins nucléaires de ^{13}C environnants.

Considérons maintenant le spin électronique associé à un centre NV dans l'état excité en interaction hyperfine avec le spin nucléaire d'un noyau de ^{13}C voisin ($I_C = 1/2$). Le Hamiltonien d'interaction de ce système de spins s'écrit

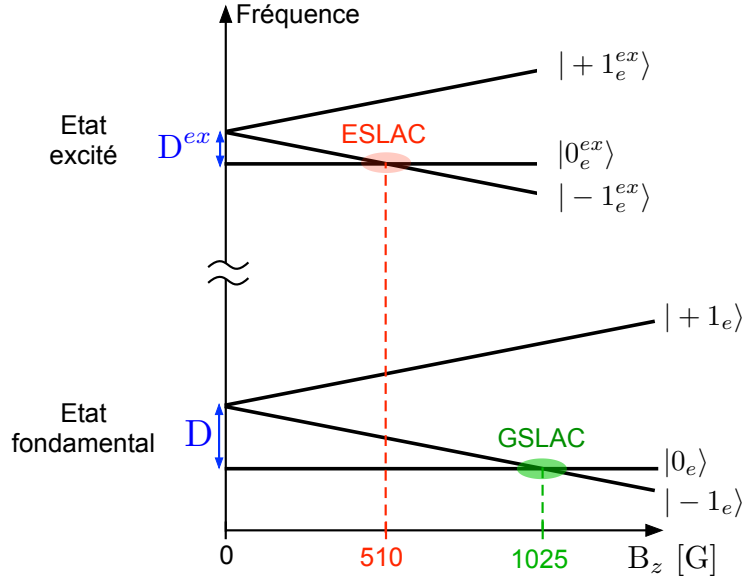


FIGURE 2.2 – Evolution des fréquences propres du spin électronique dans l'état fondamental et excité en fonction du champ magnétique appliqué B_z . Le diagramme fait apparaître des croisements de niveaux de spin électronique. Le croisement de niveaux dans l'état excité (ESLAC) entre les états $|0_e^{ex}\rangle$ et $|-1_e^{ex}\rangle$ intervient pour $B_z = 510$ G alors que le croisement de niveaux dans l'état fondamental (GSLAC) entre $|0_e\rangle$ et $|-1_e\rangle$ apparaît pour $B_z = 1025$ G.

$$\hat{\mathcal{H}}^{ex} = \hat{\mathcal{H}}_e^{ex} + \gamma_n B_z \hat{I}_z + \hat{\mathbf{S}}^{ex} \cdot \underline{\underline{\mathcal{A}}}^{ex} \cdot \hat{\mathbf{I}}, \quad (2.2)$$

avec $\hat{\mathbf{I}} = (\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z)^\dagger$ l'opérateur adimensionné de spin nucléaire, $\gamma_n = 1.07 \text{ kHz} \cdot \text{G}^{-1}$ le rapport gyromagnétique nucléaire de ^{13}C et $\underline{\underline{\mathcal{A}}}^{ex}$ le tenseur d'interaction hyperfine dans l'état excité.

Par souci de simplification, nous allons dans un premier temps négliger le caractère anisotrope de l'interaction hyperfine $\mathcal{A}_{ani}^{ex} = 0$. Le tenseur d'interaction hyperfine s'écrit alors

$$\underline{\underline{\mathcal{A}}}^{ex} = \begin{pmatrix} \mathcal{A}_{xx}^{ex} & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{A}_{yy}^{ex} & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{A}_{zz}^{ex} \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Considérons le sous-espace de spin électronique $\{|0_e^{ex}\rangle, |-1_e^{ex}\rangle\}$. Proche du croisement de niveaux de spin électronique, l'approximation séculaire utilisée dans le chapitre précédent [cf. §1.2.2] ne peut plus être appliquée. L'écart en énergie entre les niveaux de spin électronique devient de l'ordre de grandeur de l'interaction hyperfine avec le spin nucléaire du noyau de ^{13}C . Il est alors possible que des retournements de spin électronique soient induits par échange d'énergie résonant avec le spin nucléaire. Le Hamiltonien du système de spins prend la forme

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_e^{ex} + \gamma_n B_z \hat{I}_z + \mathcal{A}_{zz}^{ex} \hat{S}_z^{ex} \hat{I}_z + \frac{\mathcal{A}_{\perp}^{ex}}{2} (\hat{S}_+^{ex} \hat{I}_- + \hat{S}_-^{ex} \hat{I}_+), \quad (2.4)$$

où $\mathcal{A}_{\perp}^{ex} = (\mathcal{A}_{xx}^{ex} + \mathcal{A}_{yy}^{ex})/2$ et $\hat{S}_{\pm}^{ex} = \hat{S}_x^{ex} \pm i\hat{S}_y^{ex}$. Un nouveau terme apparaît alors dans

le Hamiltonien qui est proportionnel aux opérateurs $\hat{S}_+^{ex} \hat{I}_-$ et $\hat{S}_-^{ex} \hat{I}_+$ et d'amplitude \mathcal{A}_\perp^{ex} . Ce terme traduit l'échange résonant d'énergie entre les spins électronique et nucléaire par un processus de flip-flop. Au croisement de niveaux, cette interaction couple les états $|0_e^{ex}, \downarrow\rangle$ et $|-1_e^{ex}, \uparrow\rangle$, ce qui modifie la dynamique des populations du système de spins sous illumination optique et, comme nous allons le voir, conduit à la polarisation du spin nucléaire de ^{13}C .

Processus de polarisation

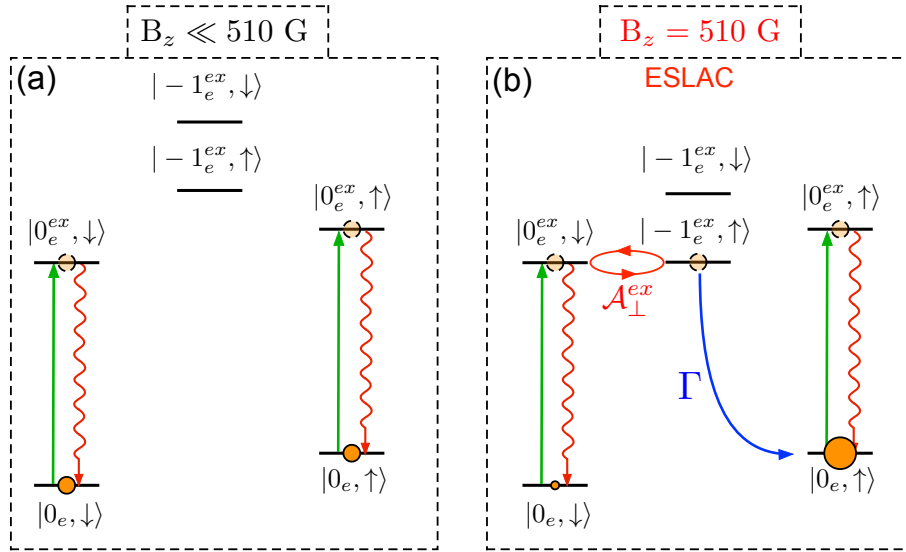


FIGURE 2.3 – Schéma de principe du processus de polarisation d'un spin nucléaire de ^{13}C au croisement de niveaux de spin électronique dans l'état excité. (a) Schéma de niveaux du spin électronique couplé à un spin nucléaire de ^{13}C en faible champ magnétique ($\gamma_n B_z \ll D^{ex}$). Les transitions optiques conservent l'état de spin nucléaire, aucune polarisation du spin nucléaire n'est alors possible. (b) Schéma de niveaux du spin électronique couplé à un spin nucléaire de ^{13}C au croisement de niveaux dans l'état excité (ESLAC). Le couplage hyperfin transverse est résonant, ce qui permet de transférer les populations de l'état $|0_e^{ex}, \downarrow\rangle$ vers l'état $|-1_e^{ex}, \uparrow\rangle$ et ainsi de polariser le spin nucléaire.

L'évolution des populations du système de spins sous illumination optique est représentée en Figure 2.3. Pour un faible champ magnétique, le spin électronique est loin du croisement de niveaux dans l'état excité et le terme de flip-flop n'est pas résonant. Dans ce cas, les transitions optiques conservent la projection de spin nucléaire. Aucune polarisation n'est donc observée, le spin nucléaire reste dans son état thermique initial [Figure 2.3 - (a)]. Par contre, lorsque le champ magnétique porte le spin électronique proche du croisement de niveaux dans l'état excité, les états $|0_e^{ex}, \downarrow\rangle$ et $|-1_e^{ex}, \uparrow\rangle$ ont la même énergie et le terme de flip-flop devient résonant. Il s'ensuit un transfert de populations efficace de l'état $|0_e^{ex}, \downarrow\rangle$ vers $|-1_e^{ex}, \uparrow\rangle$, lequel est repompé optiquement *via* l'état métastable dans l'état $|0_e, \uparrow\rangle$. Ainsi, au bout de quelques cycles optiques, le spin nucléaire est alors polarisé par pompage optique dans l'état $|\uparrow\rangle$ [Figure 2.3 - (b)].

Ce phénomène se manifeste sur les spectres ODMR où les deux raies, correspondantes aux projections du spin nucléaire suivant l'axe du centre NV, deviennent d'amplitudes inégales au croisement de niveaux [Figure 2.4 - (a)]. Le ratio des amplitudes

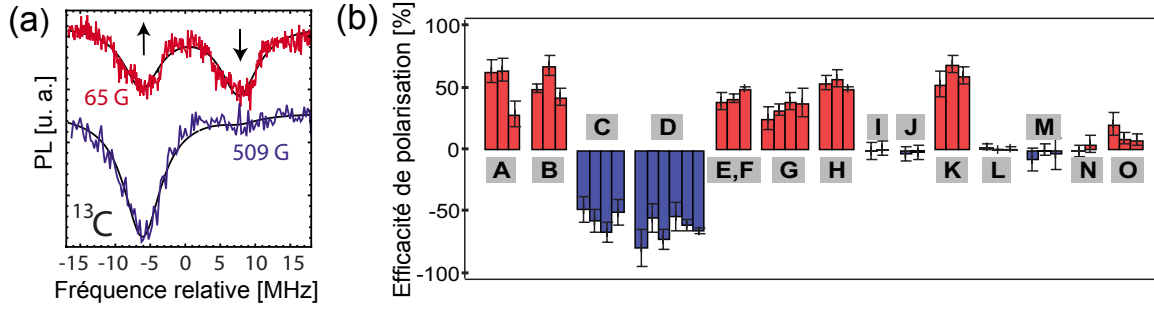


FIGURE 2.4 – (a) Spectres de résonance magnétique d’un centre NV couplé à un ^{13}C appartenant à la famille A. Le spin nucléaire de ^{13}C se polarise lorsque le spin électronique approche du ESLAC pour $B_z = 510$ G. Une seule chute de photoluminescence est alors observable sur les spectres ODMR correspondante à un état polarisé de ^{13}C suivant l’axe du centre NV. Ces données sont extraites de l’article de *Smeltzer et al.* [19]. (b) Efficacité de polarisation du spin nucléaire de ^{13}C au croisement de niveaux dans l’état excité pour les différentes familles de couplage. Une polarisation positive (resp. négative) indique un couplage longitudinal \mathcal{A}_{zz} positif (resp. négatif). Cet histogramme est extrait de l’article de *Dréau et al.* [39].

de ces raies définit l’efficacité de polarisation de cette technique. La première observation expérimentale de la polarisation de spins nucléaires au croisement de niveaux a été réalisée en 2009 [111] pour un spin nucléaire de ^{15}N intrinsèque au défaut. Cette technique a ensuite été adaptée aux spins nucléaires de ^{13}C [19].

L’efficacité de cette méthode de polarisation a été mesurée par *Dréau et al.* [39] pour les différentes familles de couplage de ^{13}C [Figure 2.4 - (b)]. Il apparaît alors que ce processus de polarisation est efficace pour les spins nucléaires de ^{13}C les plus proches du centre NV et qui présentent un fort couplage hyperfin. Ceci peut être expliqué par la compétition de deux processus de retournement de spin nucléaire dûs à l’interaction hyperfine.

- Premièrement, la polarisation est d’autant plus efficace que la probabilité de flip-flop de spins durant un cycle optique est importante. Si on note $\tau_{ex} \approx 10$ ns [74] le temps de vie moyen de l’état excité du centre NV, un transfert de population de spins maximal sera obtenu pour $\mathcal{A}_{\perp}^{ex} \sim 1/\tau_{ex}$. Dans ce cas, seules quelques cycles optiques sont nécessaires à la polarisation du spin nucléaire. Lorsque le couplage transverse diminue, $\mathcal{A}_{\perp}^{ex} \ll 1/\tau_{ex}$, l’état de spin nucléaire reste quasiment inchangé durant un cycle optique et l’efficacité du processus de polarisation diminue aussi.
- Deuxièmement, nous avons négligé jusqu’à maintenant le caractère anisotrope de l’interaction hyperfine. Cependant, ce terme devient prédominant pour les familles de faibles couplages hyperfins [39, 112]. Il introduit dans le Hamiltonien un terme de retournement de spin nucléaire qui s’écrit

$$\hat{\mathcal{H}}_{ani}^{ex} = \frac{\mathcal{A}_{ani}^{ex}}{2} \hat{S}_z^{ex} \left(e^{-i\phi} \hat{I}_+ + e^{i\phi} \hat{I}_- \right). \quad (2.5)$$

Ce terme couple les états $|-1_e^{ex}, \uparrow\rangle$ et $|-1_e^{ex}, \downarrow\rangle$ ce qui a pour effet de dépolari- ser le spin nucléaire en repompant les populations dans l’état $|0_e, \downarrow\rangle$. Il entre ainsi directement en compétition avec le terme de flip-flop responsable de la polarisation de spin nucléaire.

Finalement, cette méthode de polarisation est efficace pour les spins nucléaires dont l'interaction hyperfine est à caractère isotrope, $\mathcal{A}_{\perp}^{ex} \gg \mathcal{A}_{ani}^{ex}$, proche de l'interaction de contact de Fermi et présentant un fort couplage hyperfin ce qui permet d'assurer un transfert de population efficace dans l'état excité, $\mathcal{A}_{\perp}^{ex} \sim 1/\tau_{ex}$. L'interaction de Fermi isotrope étant prédominante dans l'interaction hyperfine avec les premiers voisins du centre NV, le processus de polarisation est donc d'autant plus efficace que les spins nucléaires sont proches du défaut et présentent un fort couplage hyperfin, comme observé expérimentalement par *Dréau et al.* [39]. Le caractère anisotrope de l'interaction hyperfine est donc une limitation intrinsèque de cette méthode de polarisation.

2.1.2 Mesure projective d'un spin nucléaire unique

Au cours du chapitre précédent, nous avons montré que le spin électronique associé à un centre NV constitue un détecteur pour les spins nucléaires environnants. Nous allons voir que cette propriété peut être mise à profit pour mesurer en temps réel l'état du spin nucléaire [115, 96, 114] et ainsi conduire à la polarisation du spin nucléaire de ^{13}C par post-sélection.

Principe de la mesure projective

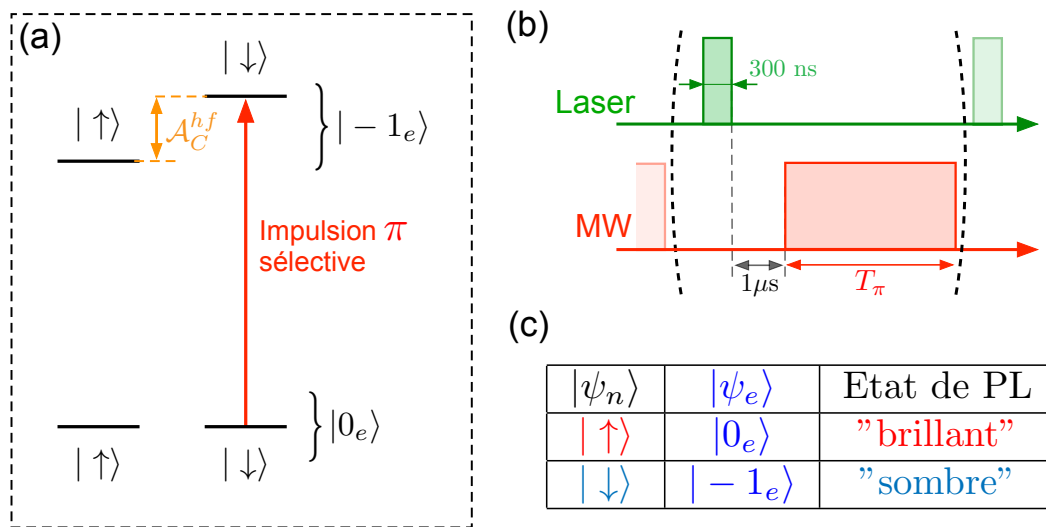


FIGURE 2.5 – Schéma de niveaux du spin électronique associé à un centre NV en interaction hyperfine avec le spin nucléaire d'un noyau de ^{13}C . Le spin électronique est restreint au sous-espace $\{|0_e\rangle, |-1_e\rangle\}$. (b) Séquence d'impulsions utilisée pour réaliser la mesure projective de l'état de spin nucléaire. La durée de l'impulsion micro-onde (MW), T_{π} , est choisie pour être sélective sur la transition de spin électronique correspondant à l'état de spin nucléaire $|\uparrow\rangle$. (c) Table de vérité de la séquence présentée en (b).

Considérons un système de spins composé du spin électronique associé à un centre NV en interaction hyperfine avec le spin nucléaire d'un noyau de ^{13}C . Le spin électronique constitue un système pouvant être aisément mesuré au travers du signal de photoluminescence émis par le défaut. Il est possible de tirer profit de cette propriété pour mesurer l'état de spin nucléaire.

Le schéma de niveaux du système de spins est représenté en Figure 2.5 - (a). L'excitation micro-onde sélective de la transition de spin électronique correspondant à l'état $|\downarrow\rangle$ de spin nucléaire permet de réaliser une préparation conditionnelle de l'état de spin électronique $|\psi_e\rangle$ dépendant de l'état de spin nucléaire initial $|\psi_n\rangle$ ¹. En effet, considérons le spin électronique initialement polarisé dans $|0_e\rangle$, si le spin nucléaire se trouve dans l'état $|\downarrow\rangle$, le champ micro-onde est résonant avec la transition de spin ce qui transfère la population de spin électronique dans l'état $|-1_e\rangle$. Le défaut se trouve alors dans l'état "sombre" et émet un faible niveau de photoluminescence. Au contraire, si le spin nucléaire est initialement dans l'état $|\uparrow\rangle$, le champ micro-onde n'est pas résonant avec la transition du système de spins et le spin électronique reste dans l'état "brillant" $|0_e\rangle$ qui émet un fort niveau de photoluminescence [Figure 2.5 - (c)]. Par cette méthode, une simple lecture du signal de photoluminescence permet de mesurer l'état de spin nucléaire suivant l'axe du centre NV.

Cette technique est implémentée par la séquence d'impulsions présentée en Figure 2.5 - (b). Une impulsion micro-onde π de durée T_π est utilisée pour réaliser une excitation sélective du spin électronique sur l'état de spin nucléaire $|\downarrow\rangle$. Cette impulsion est suivie d'une impulsion laser de durée 300 ns permettant de mesurer l'état final de spin électronique et de le repolariser par pompage optique dans l'état $|0_e\rangle$.

En pratique, cette séquence est répétée un grand nombre de fois pour moyennner le signal de photoluminescence et ainsi pouvoir distinguer les deux projections de spin électronique. En effet, pour un centre NV émettant $180 \text{ kcoups.s}^{-1}$, seulement 0.05 photons sont effectivement détectés lors d'une impulsion laser de durée 300 ns. Pour obtenir un bon rapport signal à bruit, la séquence doit donc être répétée plusieurs milliers de fois. A chaque mesure, l'état du spin nucléaire de ^{13}C est projeté suivant l'axe du centre NV, dans un des états $|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$.

Sauts quantiques d'un spin nucléaire de ^{13}C

La première réalisation de la mesure projective de spin nucléaire dans le diamant a été réalisée par *Neuman et al.* [115] avec le spin nucléaire d'un noyau de ^{14}N . Cette méthode a ensuite été appliquée au spin nucléaire de ^{13}C , tout d'abord avec un spin nucléaire faiblement couplé dans un échantillon enrichi en ^{12}C par *Maurer et al.* [96], puis dans un échantillon à abondance naturelle en ^{13}C par *Dréau et al.* [114]. Dans la suite, nous allons décrire l'expérience réalisée dans le groupe par *A. Dréau* durant sa thèse. Le spin nucléaire considéré dans cette étude présente un écart hyperfin $\mathcal{A}_C^{hf} = 220 \text{ kHz}$. La durée de l'impulsion micro-onde est alors fixée à $T_\pi = 4 \mu\text{s}$ permettant de réaliser l'excitation sélective d'une des transitions hyperfines.

Une évolution typique du signal de photoluminescence émis par le centre NV durant la répétition de la séquence d'impulsions est présentée par la Figure 2.6 - (a). Cette trace est enregistrée en présence d'un champ magnétique $B_z \approx 1610 \text{ G}$ appliqué suivant l'axe du centre NV. Chaque point indique le nombre de photons accumulés durant un temps d'acquisition de 120 ms. Il apparaît des sauts quantiques de l'état de spin nucléaire durant la mesure, ce qui est caractéristique d'une mesure projective correspondant à

1. Cette opération correspond à l'implémentation d'une porte *C-Not* dans les termes de l'information quantique.

une mesure forte de l'état de spin nucléaire [117]. L'observation du centre NV dans un état brillant indique que le spin nucléaire est dans l'état $|\uparrow\rangle$, au contraire, lorsque le centre NV est dans un état sombre, le spin nucléaire se trouve dans l'état $|\downarrow\rangle$.

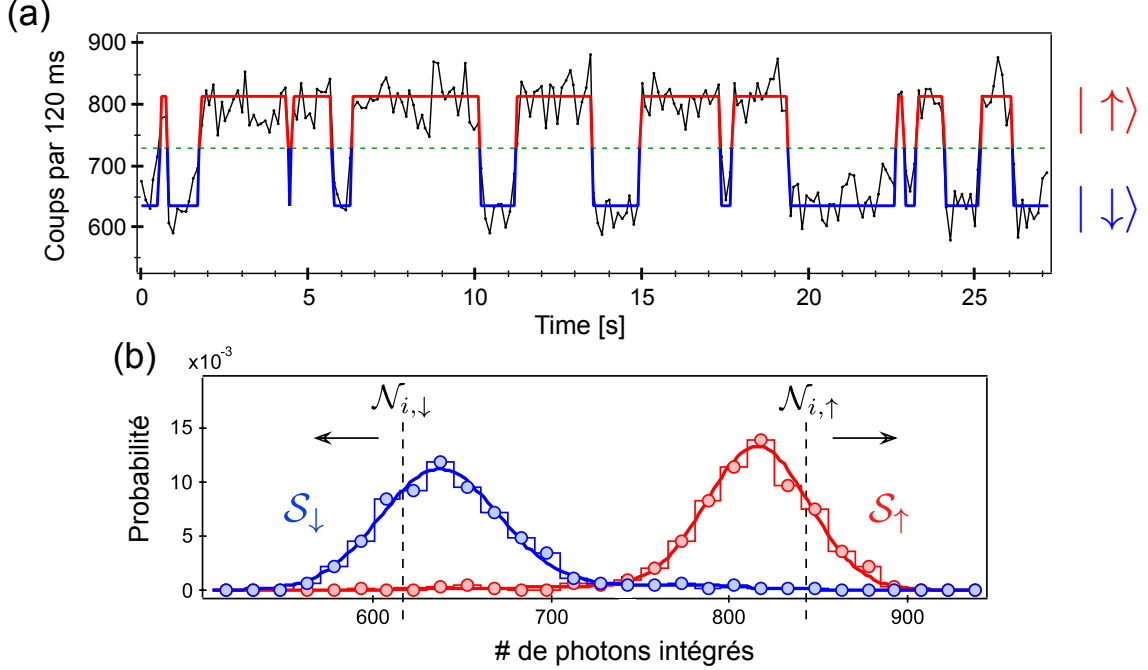


FIGURE 2.6 – (a) Evolution temporelle du signal de photoluminescence résultant de la séquence décrite par la Figure 2.5 - (b). Chaque point correspond au nombre de photons détectés dans une fenêtre d'acquisition de durée 120 ms. Cette courbe a été enregistrée pour un centre NV présentant une interaction hyperfine d'amplitude $\mathcal{A}_C^{hf} = 220$ kHz en présence d'un champ magnétique $B_z \approx 1610$ G. (b) Distribution de probabilité du nombre de photons mesurés durant le temps d'intégration de 120 ms en fonction de l'état de spin nucléaire $S_{\uparrow(\downarrow)}$. Ces figures sont extraites de l'article de *Dreau et al.* [114].

Cette mesure peut être utilisée pour réaliser une lecture de l'état instantané du spin nucléaire et aussi pour polariser son état quantique. La Figure 2.6 - (b) présente les distributions de probabilité du nombre de photons détectés en fonction de l'état de spin nucléaire. Cet histogramme montre deux distributions distinctes, chacune correspondante à une projection du spin nucléaire suivant l'axe du centre NV. La polarisation dans l'état $|\uparrow\rangle$ (resp. $|\downarrow\rangle$) de spin nucléaire est atteinte lorsque le nombre de photons émis par le centre NV est supérieur (inférieur) à un seuil $\mathcal{N}_{i,\uparrow}$ (resp. $\mathcal{N}_{i,\downarrow}$) [Figure 2.6 - (b)]. Cette méthode assure que l'état de spin nucléaire est préparé dans l'état voulu par mesure projective. L'efficacité de cette méthode de polarisation est définie par la position des seuils d'initialisation $\mathcal{N}_{i,\uparrow(\downarrow)}$. En choisissant les seuils de manière à ne sélectionner que les événements rares des queues de distribution de probabilité, la fréquence d'initialisation diminue car moins d'événements dépassant le seuil sont effectivement détectés mais la fidélité de l'état de spin nucléaire ainsi créé augmente car la discrimination entre les états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ de spin nucléaire s'améliore. *Dreau et al.* [114] ont ainsi démontré une fidélité d'initialisation par cette méthode qui dépasse 99 %.

Effet de la mesure sur la dynamique de spin nucléaire

Pour des seuils d'initialisation donnés, l'efficacité de polarisation est limitée par les retournements de spin nucléaire s'effectuant pendant la durée d'acquisition nécessaire à la mesure projective, ici de 120 ms. Les basculements de spin nucléaire sont une conséquence de la répétition de la séquence de mesure. Au travers de l'interaction hyperfine, le spin électronique est la cause de retournements aléatoires de spin nucléaire. Ce phénomène peut être vu comme une rétro-action quantique de la mesure projective sur l'état de spin nucléaire [118].

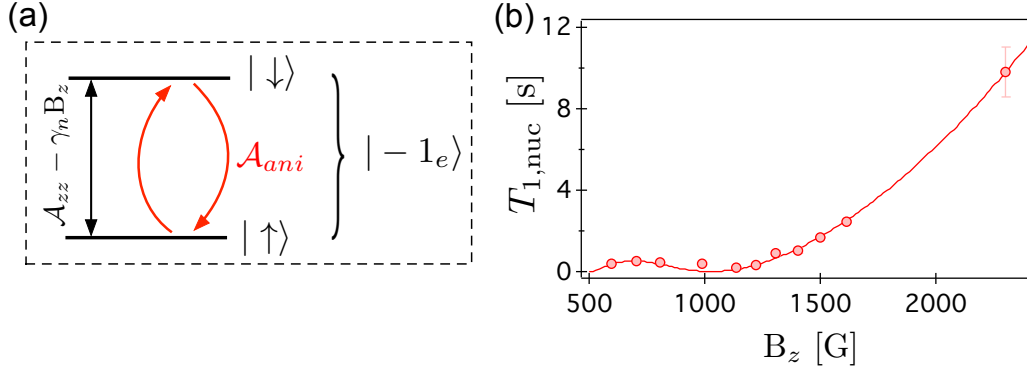


FIGURE 2.7 – (a) Schéma illustrant l'effet de l'interaction hyperfine sur la dynamique du spin nucléaire de ^{13}C dans l'état $| -1_e \rangle$ de spin électronique. Le terme longitudinal de l'interaction introduit une levée de dégénérescence des états de spin nucléaire à hauteur de $\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B_z$ alors que le terme anisotrope \mathcal{A}_{ani} conduit à des retournements de spin nucléaire. (b) Evolution du temps de relaxation de spin nucléaire $T_{1,nuc}$ avec l'amplitude du champ magnétique B_z . Cette courbe est extraite de l'article de *Dréau et al.* [114].

Le Hamiltonien du système de spins dans l'approximation séculaire est donné par l'équation (1.11) du chapitre 1 [cf. §1.2.2], il s'écrit

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_e + \gamma_n B_z \hat{I}_z + \mathcal{A}_{zz} \hat{S}_z \hat{I}_z + \frac{\mathcal{A}_{ani}}{2} \hat{S}_z \left(e^{-i\phi} \hat{I}_+ + e^{i\phi} \hat{I}_- \right) . \quad (2.6)$$

Cette expression du Hamiltonien n'est valable que loin des croisements de niveaux de spin électronique pour que l'approximation séculaire puisse être appliquée. Le terme longitudinal de ce Hamiltonien est responsable d'une levée de dégénérescence dans l'état $m_s = -1$ des états de spins nucléaires $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ à hauteur de $\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B_z$. Partageant le même axe que le centre NV, le terme longitudinal conserve l'état de spin nucléaire suivant z , il n'introduit donc aucun retournement de spin nucléaire [Figure 2.7 - (a)]. Par contre, le terme anisotrope est proportionnel aux opérateurs \hat{I}_+ et \hat{I}_- responsables des retournements de spin nucléaire. En dehors des croisements de niveaux de spin électronique, la partie anisotrope de l'interaction hyperfine constitue le terme dominant la relaxation du spin nucléaire [Figure 2.7 - (a)]. Le taux de relaxation de spin nucléaire $\gamma_{1,nuc} = 1/T_{1,nuc}$ s'écrit alors

$$\gamma_{1,nuc} = \frac{1}{T_{1,nuc}} \propto \frac{\mathcal{A}_{ani}^2}{\mathcal{A}_{ani}^2 + (\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B_z)^2} . \quad (2.7)$$

Pour diminuer le taux de relaxation du spin nucléaire dû à l'interaction hyperfine et ainsi augmenter l'efficacité de polarisation, deux méthodes sont possibles.

- Premièrement, il est possible d’augmenter le champ magnétique appliqué suivant l’axe du centre NV. Ceci a pour effet d’accroître l’écart en énergie entre les états hyperfins $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ par effet Zeeman et ainsi de diminuer la probabilité de retournement de spin nucléaire. L’évolution du temps de relaxation est alors quadratique avec le champ magnétique ce qui correspond à la partie de fort champ de la courbe représentée en Figure 2.7 - (b). Le temps de relaxation peut atteindre plusieurs secondes pour $B_z \sim 2000$ G. Dans ce cas, les sauts quantiques peuvent aussi être observés au travers de mesures ODMR successives où la raie de résonance magnétique saute entre deux valeurs séparées de l’écart hyperfin associé au spin nucléaire de ^{13}C [85].
- Deuxièmement, le couplage hyperfin au spin nucléaire doit présenter une faible composante anisotrope \mathcal{A}_{ani} . Ceci peut être réalisé en utilisant des spins nucléaires faiblement couplés typiquement des familles O et W de couplage [Figure 2.1]. Les spins nucléaires de ^{13}C situés plus proches du défaut NV peuvent aussi présenter un faible couplage \mathcal{A}_{ani} dû au caractère isotrope de l’interaction de Fermi dominante pour les sites cristallographiques premiers voisins du centre NV. Cependant, pour ces familles de fort couplage hyperfin, la composante transverse de l’interaction hyperfine \mathcal{A}_\perp n’est pas négligeable même loin des croisements de niveaux de spin électronique et devient le processus dominant dans la relaxation de spin nucléaire. Dans ce cas, les sauts quantiques deviennent tellement rapides qu’ils ne peuvent alors être observés par cette technique qu’à très fort champ magnétique [115].

Encore une fois, pour cette méthode de polarisation, le couplage anisotrope est une limitation de l’efficacité de polarisation. Dans la suite, nous allons développer une méthode de polarisation qui met à profit le couplage hyperfin anisotrope.

2.2 Polarisation de spins nucléaires à fort couplage anisotrope

Nous venons de décrire au cours la partie précédente deux grandes méthodes de polarisation. La première, utilise le croisement de niveaux de spin électronique dans l’état excité [cf. §2.1.1] et s’applique aux spins nucléaires présentant un fort couplage hyperfin, *i.e.* aux familles allant de A à H [39] [en vert sur la Figure 2.1]. La seconde, est basée sur la mesure projective de l’état de spin nucléaire [cf. §2.1.2] et ne peut être réalisée qu’avec des spins nucléaires faiblement couplés, *i.e.* appartenant aux familles O et W [114] [en rouge sur la Figure 2.1]. L’efficacité de ces deux techniques de polarisation est limitée intrinsèquement par le caractère anisotrope de l’interaction hyperfine. Il reste cependant que les familles de couplage allant de I à N, ne peuvent être polarisées par aucune de ces techniques [Figure 2.1].

Nous proposons dans cette partie une nouvelle méthode de polarisation de spin nucléaire qui tire profit du caractère anisotrope de l’interaction hyperfine. Cette technique est inspirée des expériences de *Dutt et al.* [36] et de *Shim et al.* [116] où le spin nucléaire est initialisé par transfert cohérent de l’état polarisé de spin électronique. Nous allons réaliser un schéma équivalent en utilisant l’interaction hyperfine anisotrope pour

manipuler de manière cohérente l'état du spin nucléaire. Le transfert de polarisation est implémenté au travers d'une séquence d'impulsions permettant la manipulation sélective des spins électronique et nucléaire. La polarisation du spin nucléaire apparaît alors directement dans les spectres ODMR où une des raies hyperfines devient plus prononcée démontrant ainsi une déviation par rapport à l'état thermique. De plus, le caractère séquentiel de cette méthode de polarisation nous permettra d'étudier la construction étape par étape de la polarisation de spin nucléaire. Cette dynamique de polarisation peut être modélisée par les équations de taux de l'évolution des populations du système de spins durant la séquence, ce qui permettra de mettre en lumière les limites de cette méthode de polarisation. Notre technique présente l'avantage de pouvoir être appliquée aux familles de couplage hyperfin allant de I à N [en bleu sur la Figure 2.18] précédemment inaccessibles. Elle vient ainsi compléter le paysage des techniques de polarisation de spins nucléaires ^{13}C dans le diamant.

2.2.1 Manipulation cohérente d'un spin nucléaire de ^{13}C

Notre technique de polarisation est basée sur le transfert cohérent de l'état quantique polarisé du centre NV au spin nucléaire d'un noyau de ^{13}C . Le transfert d'un état entre deux bits quantiques est une opération logique bien établie dans le domaine de l'information quantique. Elle nécessite d'être en mesure de manipuler de manière cohérente chacun des systèmes quantiques [116]. Nous avons montré précédemment que le spin électronique peut être manipulé par l'action d'un champ micro-onde et initialisé par pompage optique. La méthode usuelle pour manipuler le spin nucléaire repose sur l'utilisation d'impulsions radio-fréquences [19]. Cependant, cette technique demande d'importantes puissances à cause du faible rapport gyromagnétique du noyau. Nous allons montrer dans cette partie qu'il est possible de manipuler de manière cohérente l'état quantique du spin nucléaire grâce à l'interaction hyperfine anisotrope avec le spin électronique associé à un centre NV.

Systeme de spins

Dans la suite, nous considérons un spin électronique associé à un centre NV en interaction hyperfine avec un spin nucléaire de ^{13}C appartenant à la famille I de couplage, dont l'écart hyperfin est de $\mathcal{A}_C^{hf} = 1.13$ MHz. Nous avons déjà étudié l'évolution des états propres de ce système de spins en fonction du champ magnétique dans le chapitre 1 [cf. §1.2.2]. Rappelons simplement l'expression du Hamiltonien régissant l'évolution de ces spins en interaction

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_e + \gamma_n B_z \hat{I}_z + \mathcal{A}_{zz} \hat{S}_z \hat{I}_z + \frac{\mathcal{A}_{ani}}{2} \hat{S}_z (e^{-i\phi} \hat{I}_+ + e^{i\phi} \hat{I}_-) , \quad (2.8)$$

où $\hat{\mathcal{H}}_e$ décrit l'évolution du seul spin électronique donné par l'équation (1.2), \mathcal{A}_{zz} et \mathcal{A}_{ani} représentent respectivement les composantes longitudinale et anisotrope de l'interaction hyperfine. *Dreau et al.* [39] ont réalisé la spectroscopie de cette famille de couplage, ils ont ainsi pu évaluer les composantes de l'interaction hyperfine $\mathcal{A}_{zz}^{ref} = 1.02$ MHz et $\mathcal{A}_{ani}^{ref} = 0.51$ MHz. Nous allons travailler avec ce système de spin proche de l'anti-croisement de niveaux de spin nucléaire. Pour cela, un champ magnétique

$\gamma_n B_z \approx \mathcal{A}_{zz}$, *i.e.* $B_z \approx 950$ G [39], est appliqué suivant l'axe du centre NV. La structure en énergie des états propres du Hamiltonien du système de spins est résumé par la Figure 2.8 - (a). Les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ dans $m_s = -1$ résulte de l'habillage des états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ par le champ d'interaction hyperfine anisotrope \mathcal{A}_{ani} [cf. §1.2.2]. Cette structure de niveaux en double systèmes en Λ ne pourra cependant être observée expérimentalement que si l'impulsion micro-onde π utilisée pour manipuler le spin électronique est d'une durée, T_π , longue par rapport au temps caractéristique d'évolution du champ hyperfin anisotrope, soit $T_\pi \gg 1/\mathcal{A}_{ani}$. Cette condition est nécessaire à l'établissement des états habillés de spin nucléaire dans $m_s = -1$.

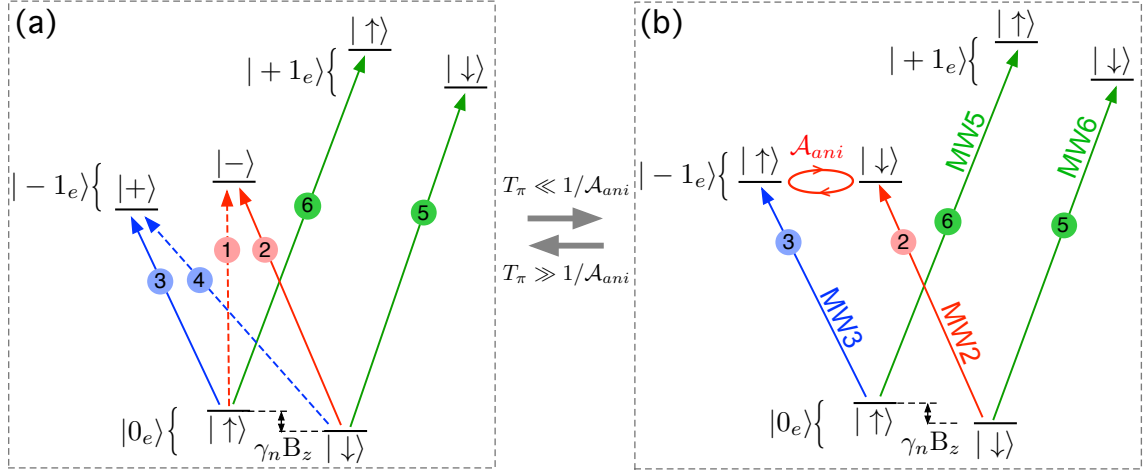


FIGURE 2.8 – Schéma de niveaux d'un spin électronique de centre NV couplé par interaction hyperfine au spin nucléaire d'un noyau de ^{13}C . Le système couplé de spins est amené à l'anti-croisement de niveaux de spin nucléaire en appliquant un champ magnétique B_z tel que $\gamma_n B_z = \mathcal{A}_{zz}$ (en supposant $\mathcal{A}_{zz} \geq 0$). (a) Schéma de niveaux des états propres du système de spins. Cette structure d'énergie apparaît lorsque la durée de l'impulsion micro-onde π , notée T_π , utilisée pour retourner le spin électronique de $m_s = 0$ vers $m_s = -1$ est longue par rapport au temps caractéristique d'évolution du champ hyperfin anisotrope dans $m_s = -1$ soit $T_\pi \gg 1/\mathcal{A}_{ani}$. (b) Schéma de niveaux du système de spins représenté dans la base $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ pour le spin nucléaire. Le terme anisotrope de l'interaction hyperfine se traduit par une précession des états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ dans $m_s = -1$. Cette structure de niveaux est observable expérimentalement lorsque la durée de l'impulsion micro-onde π utilisée pour retourner le spin électronique de $m_s = 0$ vers $m_s = -1$ est courte par rapport au temps caractéristique d'évolution du champ hyperfin anisotrope soit $T_\pi \ll 1/\mathcal{A}_{ani}$.

Dans la suite, nous allons tirer profit du terme anisotrope d'interaction hyperfine dans $m_s = -1$ pour manipuler de manière cohérente l'état de spin nucléaire. Ceci est réalisable en manipulant le spin électronique avec une impulsion micro-onde π dont la durée T_π est choisie telle que $1/\mathcal{A}_{ani} \gg T_\pi$. Dans ce cas, le champ hyperfin anisotrope n'a pas le temps d'habiller les états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ dans $m_s = -1$. La base $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ constitue alors la base naturelle pour le spin nucléaire dans $m_s = -1$ [Figure 2.8 - (b)]. En choisissant de plus $T_\pi \gg 1/\gamma_n B_z$, il est possible d'exciter de manière sélective la transition de spin électronique $|0_e, \downarrow\rangle \rightarrow |-1_e, \downarrow\rangle$ et ainsi de préparer le système de spin dans l'état $|-1_e, \downarrow\rangle$. Une fois dans $m_s = -1$, l'état $|\downarrow\rangle$ de spin nucléaire n'étant pas un état propre du Hamiltonien total donné par l'équation (2.8), le spin nucléaire commence alors à précesser sous l'effet de la composante anisotrope de l'interaction hyperfine \mathcal{A}_{ani} . Le schéma d'énergie du système de spins sous excitation rapide du spin

électronique est représenté en Figure 2.8 - (b). Nous allons voir que la précession dans $m_s = -1$ peut être utilisée pour réaliser une manipulation cohérente de l'état de spin nucléaire.

Oscillation de Rabi de spin nucléaire

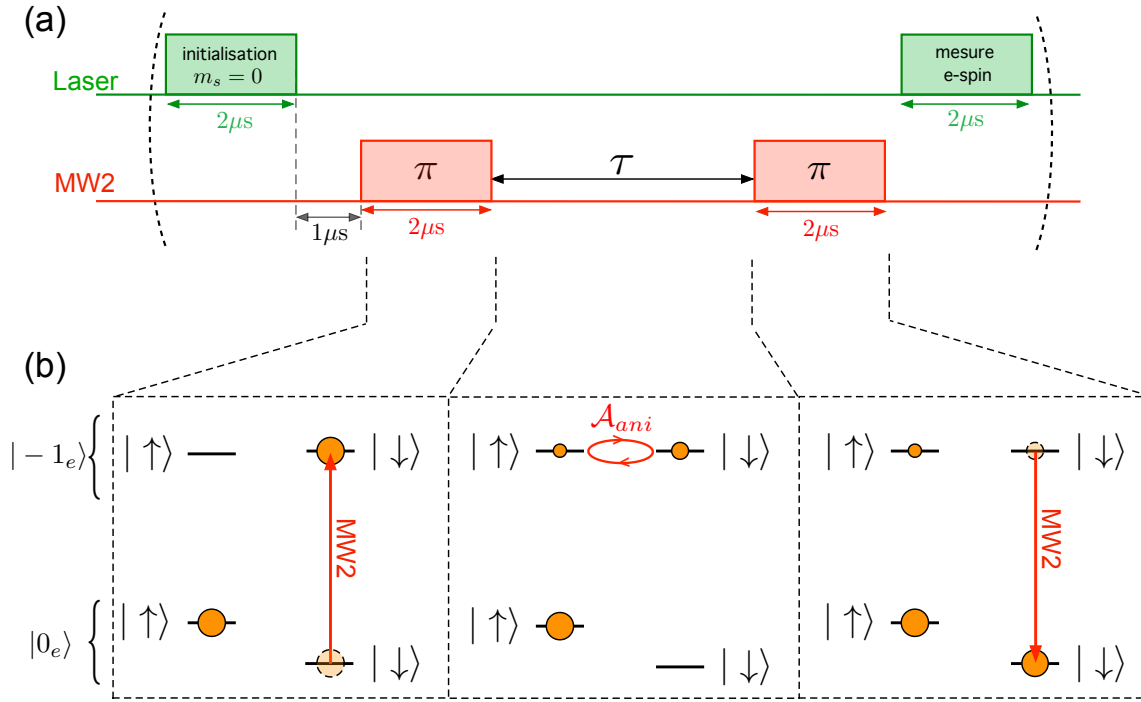


FIGURE 2.9 – (a) Séquence d’impulsions utilisée pour réaliser une oscillation de Rabi de spin nucléaire. (b) Evolution des populations du système de spins durant la séquence d’impulsions représentée en (a). Le champ MW2 est résonant avec la transition 2 sur la Figure 2.8.

La séquence utilisée pour réaliser l’oscillation du Rabi de spin nucléaire est représentée en Figure 2.9 - (a). Tout d’abord, le spin électronique est polarisé dans l’état $m_s = 0$ par une impulsion laser d’une durée de $2\mu s$. Ensuite, les populations de l’état de spin nucléaire $|\downarrow\rangle$ sont transférées de $m_s = 0$ vers $m_s = -1$ par une impulsion π micro-onde (MW2) sélective sur l’état de spin nucléaire [Figure 2.9 - (b)]. Le spin nucléaire précesse alors dans $m_s = -1$ durant une durée variable τ sous l’effet de la composante anisotrope de l’interaction hyperfine \mathcal{A}_{ani} . Puis, une nouvelle impulsion π micro-onde permet de ramener le résidu de population de spin nucléaire $|\downarrow\rangle$ dans l’état de spin électronique $m_s = 0$. L’état final du spin électronique est mesuré en appliquant une impulsion laser et en intégrant les premières 300 ns du signal de photoluminescence émis. L’expérience est réalisée en continu pour moyennner le signal de photoluminescence reçu.

Le signal de photoluminescence en fonction du temps de précession du spin nucléaire τ est présenté en Figure 2.10. La photoluminescence est une image directe de la population de spin nucléaire restante dans $|-1_e, \downarrow\rangle$ après la précession. Ainsi, l’oscillation de Rabi du spin nucléaire dans $m_s = -1$ se manifeste par une oscillation du signal de photoluminescence émis par le centre NV. Le premier minimum de l’oscillation corres-

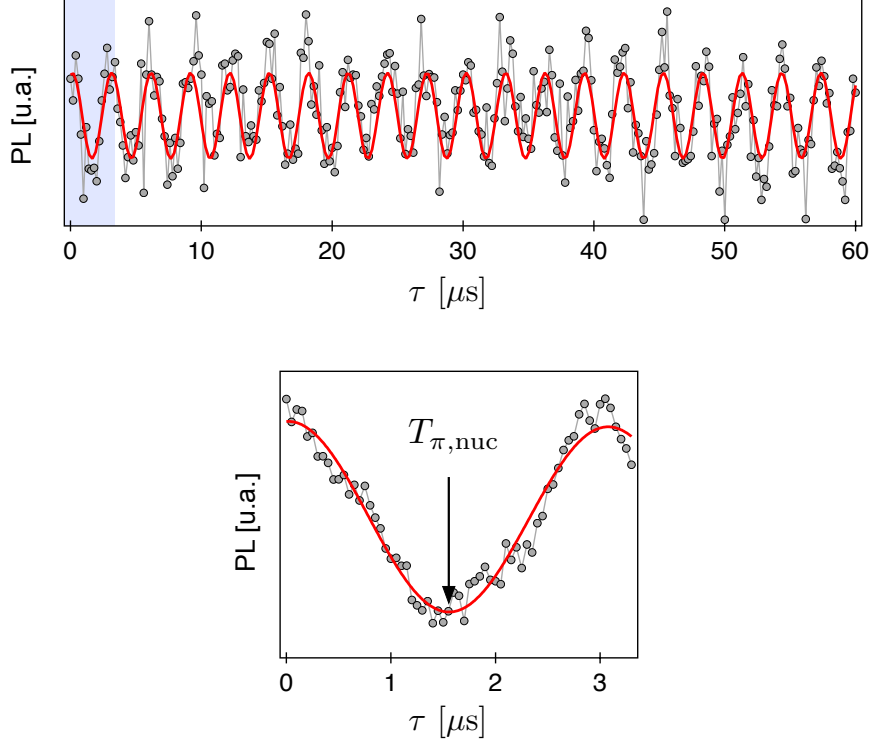


FIGURE 2.10 – Signal de photoluminescence du centre NV en fonction du temps de précession du spin nucléaire τ résultant de la séquence présentée en Figure 2.9 - (b). L’oscillation de photoluminescence est l’image de l’oscillation de Rabi du spin nucléaire dans l’état $m_s = -1$. La courbe du bas représente un agrandissement de la première oscillation. Le temps $T_{\pi,\text{nuc}}$ est la durée de précession correspondant à un retournement maximal du spin nucléaire pour le champ magnétique considéré. Ces données ont été obtenues pour un système de spin de la famille I en présence d’un champ magnétique $B_z = 800$ G.

pond à la durée de précession, notée $T_{\pi,\text{nuc}}$, pour laquelle un retournement maximal du spin nucléaire est obtenu. Ces données ont été enregistrées avec un système de spins de la famille I en présence d’un champ magnétique $B_z = 800$ G. Pour ce système, nous trouvons $T_{\pi,\text{nuc}} = 1.8 \pm 0.1 \mu\text{s}$. Le paragraphe suivant est consacré à l’étude de l’évolution de la durée $T_{\pi,\text{nuc}}$ en fonction du champ magnétique proche de l’anti-croisement de niveaux.

Spectroscopie de l’interaction hyperfine

L’oscillation de Rabi de spin nucléaire dans $m_s = -1$ est induite par le terme d’interaction hyperfine anisotrope \mathcal{A}_{ani} . Ce terme de couplage est d’autant plus efficace que les états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ dans $m_s = -1$ sont résonants, ce qui est atteint lorsque le système de spins est porté à l’anti-croisement de niveaux de spin nucléaire pour $\gamma_n B_z = \mathcal{A}_{zz}$. Lorsque le champ magnétique s’écarte de cette condition, il en résulte une levée de dégénérescence des états hyperfins $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ à hauteur de $\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B_z$ [Figure 2.11 - (a)]. L’oscillation de Rabi est alors désaccordée, son amplitude diminue et sa fréquence augmente. Pour un état de spin nucléaire $|\downarrow\rangle$, la probabilité $\mathcal{P}_{|\downarrow\rangle}(\tau)$ de trouver le spin nucléaire dans l’état $|\downarrow\rangle$ après un temps τ de précession dans $m_s = -1$ est donné par

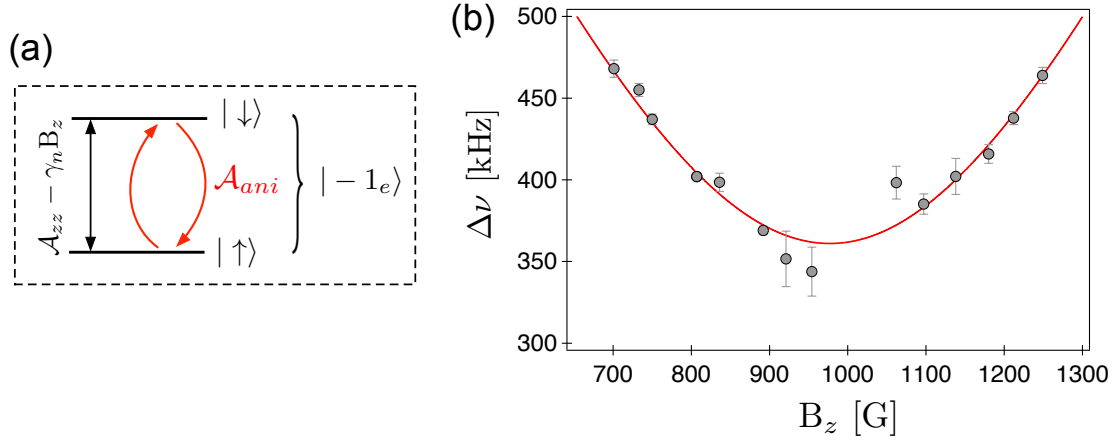


FIGURE 2.11 – (a) Schéma illustrant l’effet de l’interaction hyperfine sur l’état du spin nucléaire de ^{13}C dans l’état $| -1_e \rangle$ de spin électronique. Le terme longitudinal de l’interaction introduit une levée de dégénérescence des états de spin nucléaire à hauteur de $\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B_z$ alors que le terme anisotrope \mathcal{A}_{ani} conduit à une oscillation de Rabi du spin nucléaire. (b) Fréquence de l’oscillation de Rabi nucléaire $\Delta\nu$ en fonction du champ magnétique B_z . La ligne solide est un ajustement par l’équation (2.10) décrivant l’anti-croisement de niveaux de spin nucléaire. L’ajustement conduit à $\mathcal{A}_{zz} = 1047 \pm 6$ kHz et $\mathcal{A}_{ani} = 360 \pm 3$ kHz.

$$\mathcal{P}_{|\downarrow\rangle}(\tau) = \frac{\mathcal{A}_{ani}^2}{\mathcal{A}_{ani}^2 + (\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B)^2} \cos^2 \left(\pi \sqrt{\mathcal{A}_{ani}^2 + (\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B)^2} \tau \right). \quad (2.9)$$

La fréquence de cette oscillation dépend donc du champ magnétique B_z selon

$$\Delta\nu = \sqrt{\mathcal{A}_{ani}^2 + (\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B_z)^2}. \quad (2.10)$$

La Figure 2.11 présente l’évolution de la fréquence de Rabi $\Delta\nu$ en fonction du champ magnétique B_z . L’ajustement de cette courbe par l’équation (2.10) permet d’accéder aux amplitudes des composantes de l’interaction hyperfine $\mathcal{A}_{zz} = 1047 \pm 6$ kHz et $\mathcal{A}_{ani} = 360 \pm 3$ kHz. Les valeurs obtenues par cette méthode de spectroscopie de l’interaction hyperfine sont en bon accord avec les mesures de spectroscopie ODMR réalisée par *A. Dréau* [39] ainsi qu’avec les calculs *ab-initio* réalisés par *Nizovtsev et al.* [112].

En tirant profit de l’interaction hyperfine, nous avons montré qu’il est possible de manipuler de manière cohérente l’état quantique d’un spin nucléaire unique. Nous allons maintenant dans la prochaine partie mettre en pratique cette technique pour réaliser la polarisation du spin nucléaire d’un noyau de ^{13}C .

2.2.2 Polarisation en régime permanent

Notre technique de polarisation de spin nucléaire repose sur l’échange de l’état quantique polarisé optiquement du spin électronique d’un centre NV avec l’état d’un spin nucléaire de ^{13}C . La séquence utilisée pour réaliser l’échange des états quantiques entre le spin électronique et nucléaire est décrite en Figure 2.12 - (a).

Le spin électronique est initialement polarisé dans $m_s = 0$ par pompage optique. Les populations de spin nucléaire $|\downarrow\rangle$ sont ensuite transférées dans $m_s = -1$ par l’action

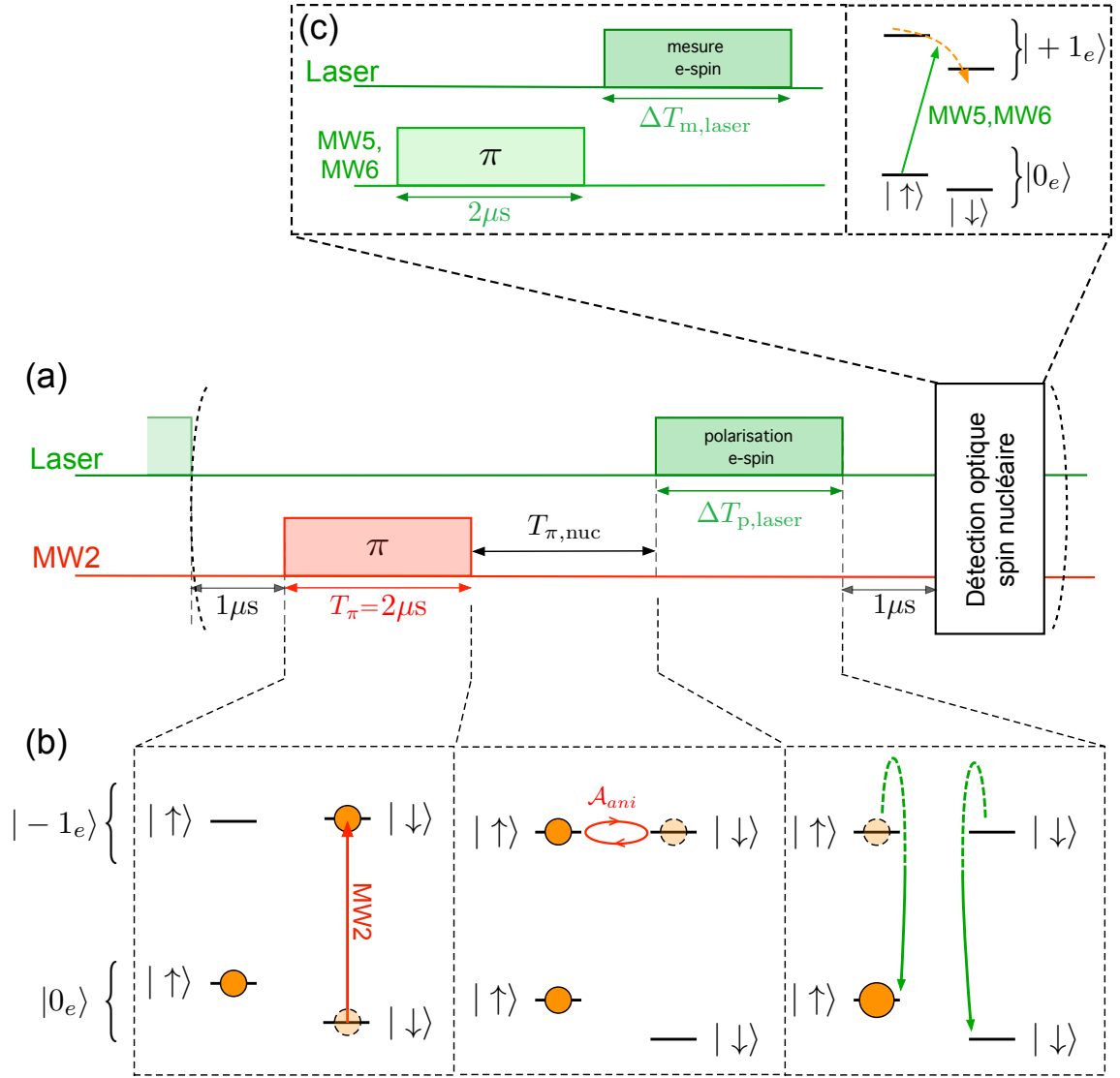


FIGURE 2.12 – (a) Séquence d’impulsions utilisée pour la polarisation de spin nucléaire. La durée laser pour la polarisation de spin électronique est $\Delta T_{p, laser} = 1 \mu s$. (b) Détail de l’évolution des populations du système de spins sous l’effet de la séquence de polarisation décrite en (a). (c) Séquence de détection optique de l’état de spin nucléaire. Le champ MW_{HF} est balayé sur la transition $|0_e\rangle \rightarrow |-1_e\rangle$. La durée de l’impulsion laser de mesure de l’état de spin électronique est $\Delta T_{m, laser} = 1 \mu s$.

d’une impulsion π sur le champ MW2. Une fois dans $m_s = -1$, les populations de spin nucléaire précessent sous l’effet du couplage hyperfin anisotrope durant $T_{\pi,nuc}$, ce qui transfère ainsi les populations du système de spins dans l’état $|-1_e, \uparrow\rangle$. Le spin nucléaire est alors polarisé dans l’état $|\uparrow\rangle$, nous avons ainsi échangé l’état polarisé optiquement de spin électronique avec l’état thermique de spin nucléaire. Une nouvelle impulsion laser de durée notée $\Delta T_{p,laser} = 1 \mu s$ permet de repolariser le spin électronique du centre NV dans $m_s = 0$. Ainsi, au travers de cette séquence, le système de spins est polarisé dans l’état $|0_e, \uparrow\rangle$. L’évolution des populations durant la séquence est décrite en Figure 2.12 - (b). La polarisation du système de spins dans l’état $|0_e, \downarrow\rangle$ est réalisée en remplaçant le champ MW2 par le champ MW3 [Figure 2.8 - (b)].

L’état final de spin nucléaire est mesuré optiquement grâce à la séquence d’impulsions présentée en Figure 2.12 - (c). Une impulsion π micro-onde appliquée sur la

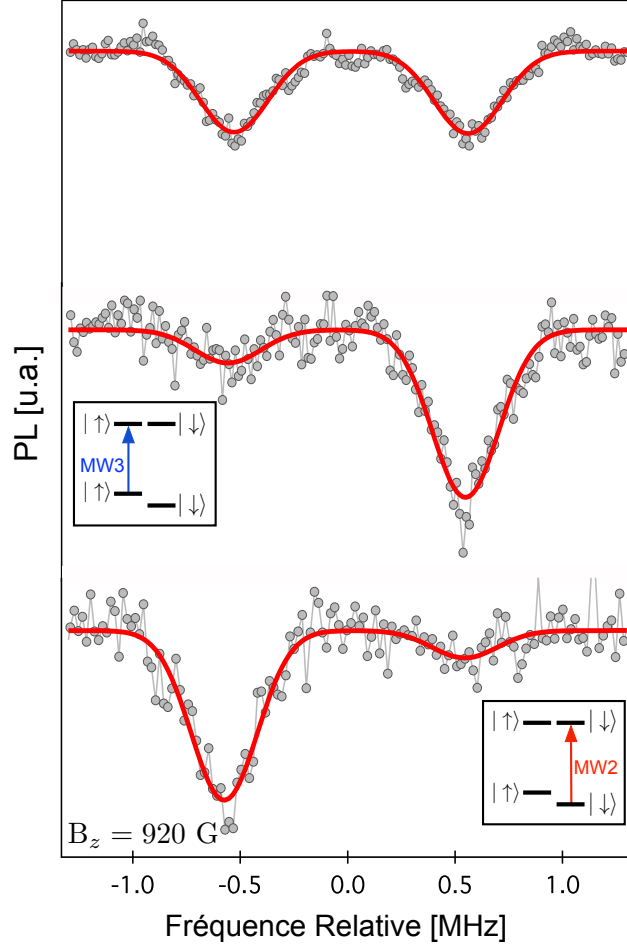


FIGURE 2.13 – Spectres de résonance magnétique de la transition $|0_e\rangle \rightarrow |+1_e\rangle$ de spin électronique en présence d'un champ magnétique $B_z = 920 \text{ G}$. La courbe du haut est un spectre enregistré sans séquence de polarisation. Le spin nucléaire est dans un état thermique. Les courbes au centre et en bas sont respectivement les spectres de résonance magnétique correspondants à un spin nucléaire polarisé dans l'état $|\downarrow\rangle$ (micro-onde appliquée sur MW3) et $|\uparrow\rangle$ (micro-onde appliquée sur MW2).

transition $|0_e\rangle \rightarrow |+1_e\rangle$ (notée MW5 ou MW6) permet de transférer sélectivement les populations de spin nucléaire $|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$ dans l'état $m_s = +1$ de spin électronique. Nous choisissons d'utiliser la transition $|0_e\rangle \rightarrow |+1_e\rangle$ de spin électronique pour lire l'état de spin nucléaire car l'état $m_s = +1$ n'est pas affecté par l'interaction hyperfine anisotrope, ce qui assure une mesure des populations des états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ qui n'est pas biaisée par un mélange d'états de spin nucléaire. L'état final de spin électronique est lu en intégrant le signal de photoluminescence durant 300 ns au début d'une impulsion laser de durée $\Delta T_{m,\text{laser}} = 1 \mu\text{s}$. Le niveau de photoluminescence émis par le centre NV est alors une image directe de la population de l'état $|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$ de spin nucléaire. Pour comparer les populations des deux états de spin nucléaire, la fréquence de l'impulsion micro-onde est balayée autour de la transition de spin électronique $|0_e\rangle \rightarrow |+1_e\rangle$, ce qui résulte en un spectre ODMR où l'amplitude des transitions hyperfines est liée aux populations respectives des états de spin nucléaire [Figure 2.13]. L'ensemble de cette séquence constituée de l'étape de polarisation et de l'étape de lecture est répété de manière continue pour moyenner le signal de photoluminescence reçu.

La Figure 2.13 montre le spectre de résonance de spin électronique correspondant à la transition $|0_e\rangle \rightarrow |+1_e\rangle$. Le spectre du haut de la figure correspond au cas où la séquence de polarisation n'est pas appliquée et donc où le spin nucléaire est dans un état thermique. Deux raies hyperfines de même amplitude sont observées car les états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ sont également peuplés. Lorsque la séquence de polarisation est appliquée, soit avec le champ MW2 (en bas) ou MW3 (au centre), une des raies hyperfines devient plus prononcée, ce qui est la démonstration de la polarisation du spin nucléaire par la séquence présentée précédemment. En choisissant le champ micro-onde appliqué, MW2 ou MW3, il est possible de polariser le spin nucléaire dans un état déterminé $|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$.

La polarisation de spin nucléaire reste cependant imparfaite. Pour comprendre et mettre en lumière les paramètres importants influant sur le processus de polarisation, nous allons dans la suite étudier de manière quantitative la dynamique de construction de l'état polarisé de spin nucléaire.

2.2.3 Construction séquentielle de la polarisation

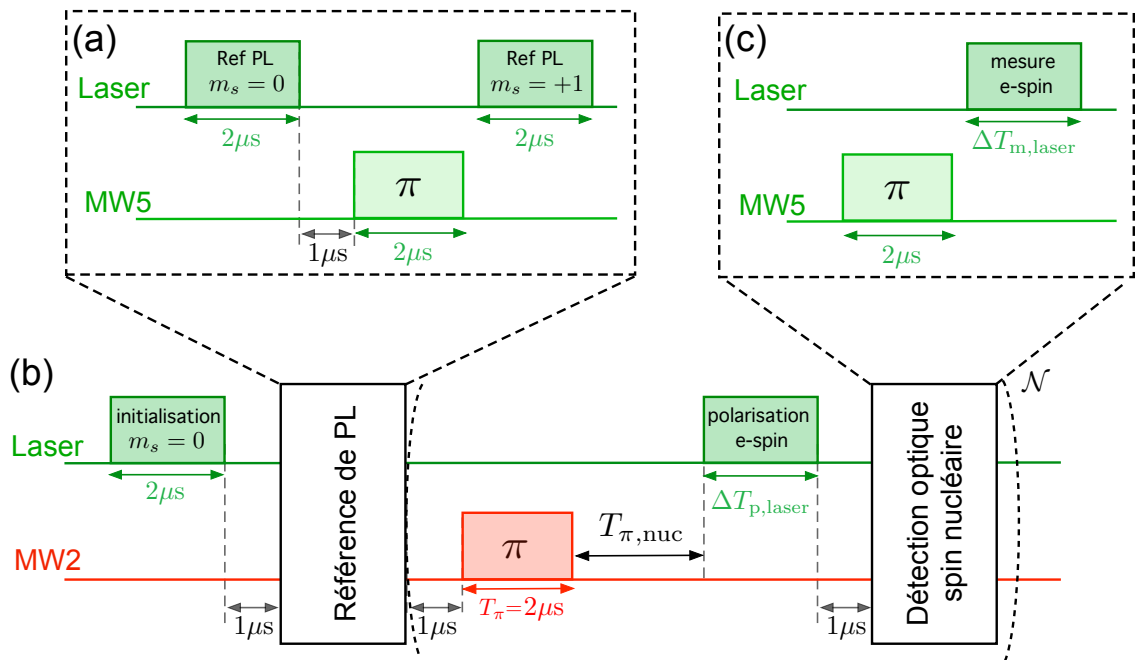


FIGURE 2.14 – (a) Séquence de référence permettant de faire la correspondance entre le signal de photoluminescence et les populations de spin électronique. (b) Séquence d'impulsions utilisée pour observer le régime transitoire de polarisation. La séquence de polarisation est appliquée \mathcal{N} fois au système de spins et l'état du spin nucléaire est mesuré à chaque séquence de polarisation grâce à la méthode de mesure optique de spin nucléaire détaillée précédemment [cf. §2.2.2]. (c) Séquence de détection optique de l'état de spin nucléaire. Cette séquence permet de mesurer la population de l'état $|\downarrow\rangle$ de spin nucléaire à chaque répétition de la séquence de polarisation. Pour mesurer la population de l'état $|\uparrow\rangle$, l'impulsion micro-onde est appliquée sur le champ MW6. La durée de l'impulsion laser de mesure de l'état de spin électronique est $\Delta T_{m,\text{laser}} = 1\mu\text{s}$. La durée totale d'illumination laser durant la séquence de polarisation de spin nucléaire est $T_L = \Delta T_{p,\text{laser}} + \Delta T_{m,\text{laser}}$.

L'étude quantitative de la polarisation de spin nucléaire nécessite une phase préa-

lable d'étalonnage permettant d'établir la correspondance entre le signal de photoluminescence mesuré et les populations de spin électronique. Pour cela, une séquence de référence est ajoutée au début de la séquence de polarisation [Figure 2.14 - (a)]. Tout d'abord, le spin électronique est initialisé dans $m_s = 0$ par une impulsion laser. La référence de spin électronique dans $m_s = 0$ est obtenue en intégrant le signal de photoluminescence durant 300 ns au début d'une seconde impulsion laser. Puis, une impulsion π sur le champ MW5 transfère la moitié des populations du système de spins dans l'état $|+1_e, \downarrow\rangle$. L'intégration du signal de photoluminescence durant 300 ns au début de l'impulsion laser suivante donne une référence pour l'état de spin électronique $m_s = +1$. En supposant (i) que les niveaux de photoluminescence, depuis les états $m_s = +1$ et $m_s = -1$ sont identiques, et (ii) que la relation entre photoluminescence et populations de spin électronique est linéaire, cette séquence donne une relation quantitative entre les populations de spin électronique et le niveau de photoluminescence.

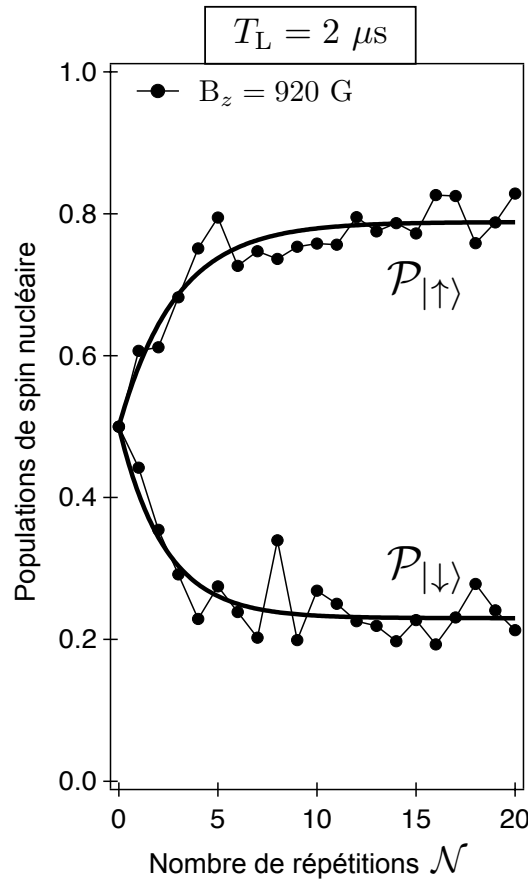


FIGURE 2.15 – Populations de spin nucléaire de l'état $|\uparrow\rangle$ ($\mathcal{P}_{|\uparrow\rangle}$) et de l'état $|\downarrow\rangle$ ($\mathcal{P}_{|\downarrow\rangle}$) après \mathcal{N} séquences de polarisation. Résultats obtenus avec la séquence d'impulsions décrite en Figure 2.14. Ces données ont été enregistrées en présence de champ magnétique B_z de 920 G et pour une durée laser totale dans la séquence T_L de $2 \mu s$. La ligne solide correspond à ajustement des données par l'équation (2.27).

La séquence de polarisation de spin nucléaire détaillée précédemment est alors appliquée \mathcal{N} fois [Figure 2.14 - (b)]. A chaque répétition de la séquence, la population de spin nucléaire est mesurée en appliquant la séquence de mesure optique de l'état de spin nucléaire présentée dans le paragraphe 2.2.2. L'impulsion π micro-onde de cette séquence de mesure est appliquée de manière fixe sur le champ MW5 (resp. MW6)

pour sonder les populations de l'état $|\downarrow\rangle$ (resp. $|\uparrow\rangle$) de spin nucléaire. Le niveau de photoluminescence mesuré est comparé à l'étalonnage réalisé par la séquence de référence PL, ce qui nous permet de déterminer la valeur de la population de l'état de spin nucléaire.

Le résultat de cette mesure est présenté en Figure 2.15. Le spin nucléaire initialement dans un état thermique ($\mathcal{P}_{|\uparrow\rangle} = \mathcal{P}_{|\downarrow\rangle} = 0.5$) est polarisé sous l'action de la séquence dans l'état $|\uparrow\rangle$. Ainsi, la population $\mathcal{P}_{|\uparrow\rangle}$ atteint en typiquement 5 séquences un régime stationnaire de polarisation de spin nucléaire correspondant à une population $\mathcal{P}_{|\uparrow\rangle} \approx 0.8$.

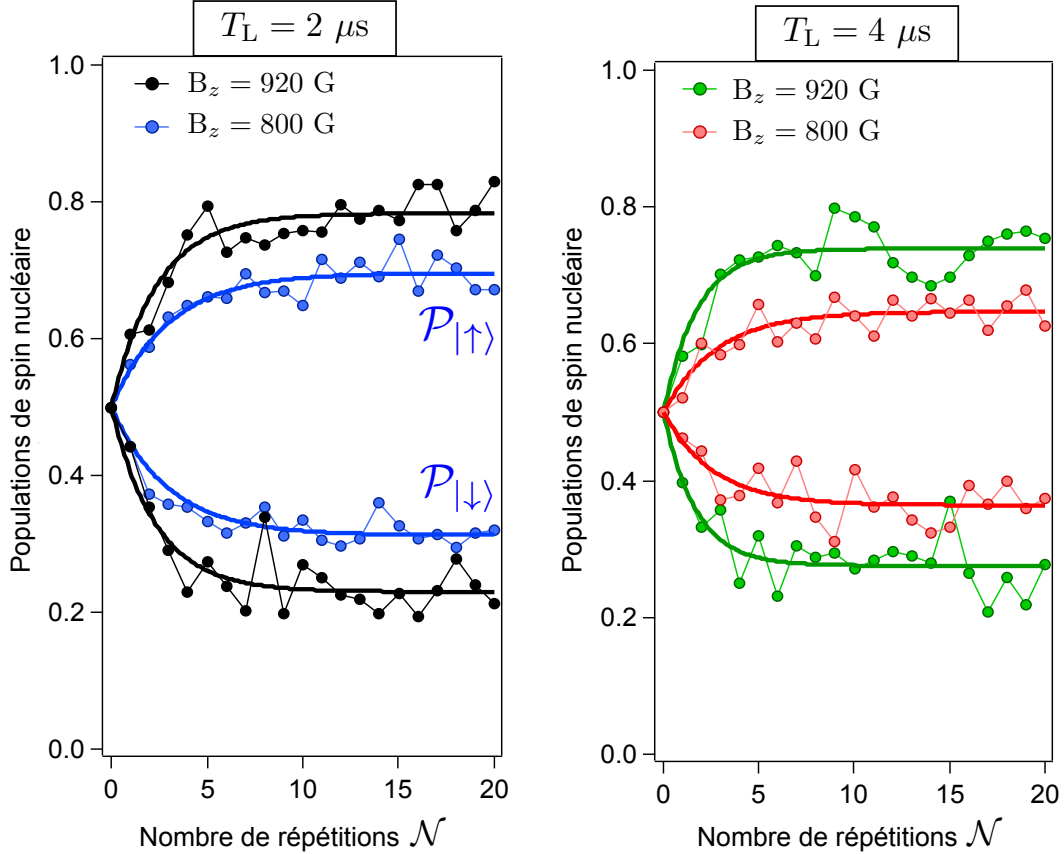


FIGURE 2.16 – Populations de spin nucléaire de l'état $|\uparrow\rangle$ ($\mathcal{P}_{|\uparrow\rangle}$) et de l'état $|\downarrow\rangle$ ($\mathcal{P}_{|\downarrow\rangle}$) après \mathcal{N} séquences de polarisation. Ces données ont été enregistrées en présence de champ magnétique B_z de 920 G et 800 G, et pour deux durées lasers totales dans la séquence T_L de $2 \mu s$ et $4 \mu s$. Les lignes solides correspondent aux ajustements par l'équation (2.27).

Cette expérience a également été réalisée en modifiant l'amplitude du champ magnétique B_z et la durée laser totale dans la séquence $T_L = \Delta T_{p, \text{laser}} + \Delta T_{m, \text{laser}}$. Nous observons que l'efficacité de cette technique de polarisation est d'autant meilleure que le système de spins est proche de l'anti-croisement de niveaux de spin nucléaire, *i.e.* que le champ magnétique s'approche de la condition $\gamma_n B_z = \mathcal{A}_{zz}$ [Figure 2.16]. De plus, l'illumination laser durant la séquence introduit un effet de dépolarisation du spin nucléaire ce qui limite le taux de polarisation final pouvant être atteint [36]. Pour quantifier et pour comprendre les paramètres importants dans le processus de polarisation de spin nucléaire, nous allons décrire dans la partie suivante l'évolution des populations du système en terme d'équations de taux.

2.2.4 Efficacité du processus de polarisation

Modélisation par les équations de taux

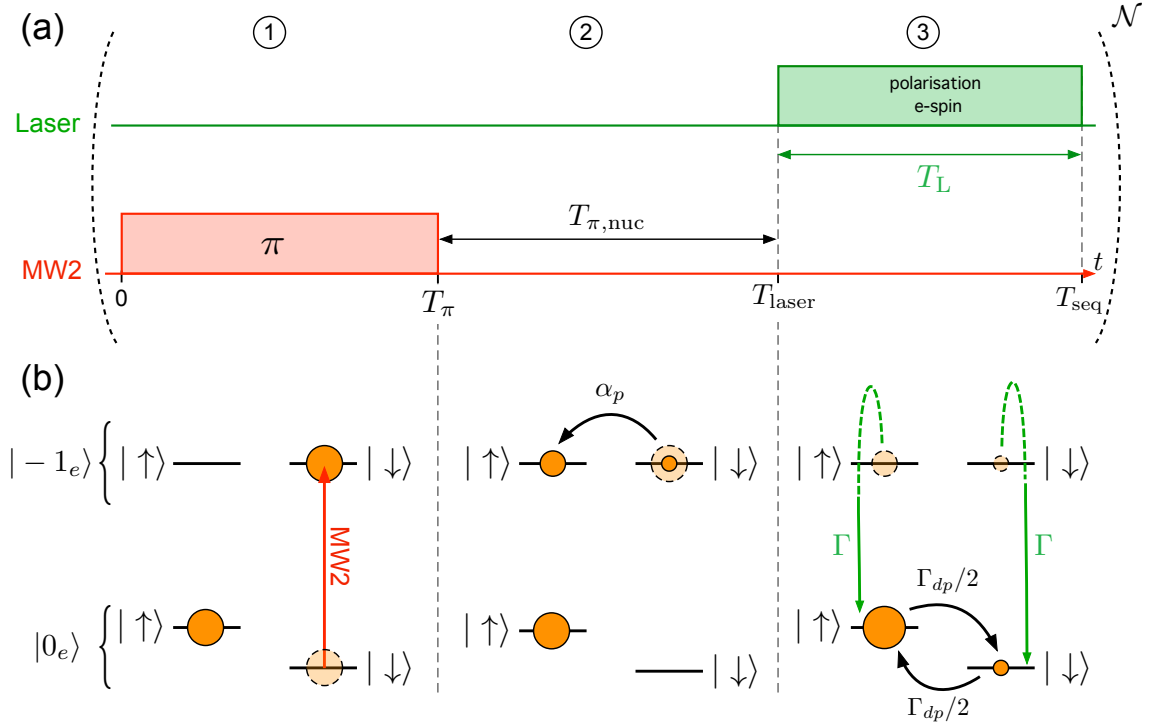


FIGURE 2.17 – (a) Séquence de polarisation de spin nucléaire. La durée de l’impulsion laser $T_L = \Delta T_{p, \text{laser}} + \Delta T_{m, \text{laser}} = T_{\text{seq}} - T_{\text{laser}}$ représente la durée totale d’illumination laser dans la séquence expérimentale [Figure 2.12]. (b) Evolution des populations du système de spins durant la séquence. L’efficacité de retournement du spin nucléaire par la précession dans $m_s = -1$ est notée α_p . Le taux de polarisation optique du spin électronique est notée Γ et le taux de dépolarisation de spin nucléaire induite par le laser est notée Γ_{dp} .

Considérons le système de spins initialement dans l’état où le spin électronique est polarisé optiquement dans $m_s = 0$ et le spin nucléaire est dans un état thermique. Sur ce système est alors appliqué \mathcal{N} séquences de polarisation, chacune étant composée de trois parties distinctes [Figure 2.17].

1. Une impulsion π sur le champ MW2 correspondant à la transition $|0_e, \downarrow\rangle \rightarrow |-1_e, \downarrow\rangle$ réalise un retournement de spin électronique supposé idéal.
2. Un temps d’attente $T_{\pi, \text{nuc}}$ permet le retournement du spin nucléaire au travers de la précession dans $m_s = -1$ avec une efficacité α_p . Cette efficacité est donnée par l’amplitude de l’oscillation de Rabi nucléaire dans $m_s = -1$, qui est limitée par le désaccord du champ magnétique par rapport à la condition d’anti-croisement de niveaux de spin nucléaire $\gamma_n B_z = \mathcal{A}_{zz}$ [cf. §2.2.1].
3. Une impulsion laser initialise le spin électronique dans $m_s = 0$ avec un taux Γ et permet ainsi de polariser le système de spins dans l’état $|0_e, \uparrow\rangle$. L’illumination laser conduit aussi à la dépolarisation du spin nucléaire avec un taux Γ_{dp} . Le déphasage induit par l’illumination optique résulte de fluctuations aléatoires de l’interaction hyperfine. En effet, l’interaction hyperfine est différente dans les états fondamentaux et excités du centre NV, à cause du déplacement de la densité

électronique du défaut entre ces deux états. Dans l'état fondamental, la densité électronique est localisée majoritairement sur la lacune alors que dans l'état excité une partie de la densité électronique se déplace vers l'atome d'azote [58]. Ces fluctuations de densité électronique engendrent des modifications de l'interaction hyperfine entre le spin électronique du centre NV et le spin nucléaire de ^{13}C . Les axes de précession du spin nucléaire dans l'état fondamental, $\vec{\omega}_f$, et excité, $\vec{\omega}_e$, du centre NV ne sont donc pas colinéaires. Une phase $\delta\phi = |\vec{\omega}_e - \vec{\omega}_f|/\Gamma$ est ainsi accumulée durant un cycle optique. Le caractère aléatoire du processus d'absorption-émission des photons conduit à une marche aléatoire de la phase totale accumulée par le spin nucléaire, ce qui résulte en la destruction de son état quantique qui relaxe vers un état thermique [119].

Isolons tout d'abord la $\mathcal{N}^{\text{ème}}$ séquence de polarisation. Les populations de spin nucléaire dans $m_s = 0$ au début de la séquence \mathcal{N} sont égales à celles de la fin de la séquence $(\mathcal{N} - 1)$, notées $\mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)}$ pour l'état $|0_e, \uparrow\rangle$ et $\mathcal{P}_{|0_e, \downarrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)}$ pour l'état $|0_e, \downarrow\rangle$. En supposant l'initialisation du centre NV dans $m_s = 0$ idéale, ces populations vérifient $\mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} + \mathcal{P}_{|0_e, \downarrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} = 1$. Après l'impulsion π sur le champ MW2 qui transfère les populations de $|0_e, \downarrow\rangle$ vers $|-1_e, \downarrow\rangle$, les populations au temps T_π du système de spins s'écrivent

$$P_{|0_e, \downarrow\rangle}(T_\pi) = 0 \quad (2.11)$$

$$P_{|0_e, \uparrow\rangle}(T_\pi) = \mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} \quad (2.12)$$

$$P_{|-1_e, \downarrow\rangle}(T_\pi) = \mathcal{P}_{|0_e, \downarrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} \quad (2.13)$$

$$P_{|-1_e, \uparrow\rangle}(T_\pi) = 0 . \quad (2.14)$$

La précession du spin nucléaire dans $m_s = -1$ induit un retournement de spin nucléaire d'efficacité notée α_p . Les populations au temps T_{laser} de la séquence sont

$$P_{|0_e, \downarrow\rangle}(T_{\text{laser}}) = 0 \quad (2.15)$$

$$P_{|0_e, \uparrow\rangle}(T_{\text{laser}}) = \mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} \quad (2.16)$$

$$P_{|-1_e, \downarrow\rangle}(T_{\text{laser}}) = [1 - \alpha_p] \mathcal{P}_{|0_e, \downarrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} \quad (2.17)$$

$$P_{|-1_e, \uparrow\rangle}(T_{\text{laser}}) = \alpha_p \mathcal{P}_{|0_e, \downarrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} . \quad (2.18)$$

Durant l'illumination laser, la polarisation du système de spins dans l'état $|0_e, \uparrow\rangle$ par initialisation optique du centre NV dans $m_s = 0$ entre en compétition avec la dépolarisation de spin nucléaire induite par laser [36]. Comme ces phénomènes sont simultanés, nous devons résoudre les équations de taux du système durant l'impulsion laser. Les équations d'évolution des populations s'écrivent

$$\frac{dP_{|0e,\downarrow\rangle}}{dt} = \Gamma P_{|-1e,\downarrow\rangle}(t) + \frac{\Gamma_{dp}}{2} (P_{|0e,\uparrow\rangle}(t) - P_{|0e,\downarrow\rangle}(t)) \quad (2.19)$$

$$\frac{dP_{|0e,\uparrow\rangle}}{dt} = \Gamma P_{|-1e,\uparrow\rangle}(t) - \frac{\Gamma_{dp}}{2} (P_{|0e,\uparrow\rangle}(t) - P_{|0e,\downarrow\rangle}(t)) \quad (2.20)$$

$$\frac{dP_{|-1e,\downarrow\rangle}}{dt} = -\Gamma P_{|-1e,\downarrow\rangle}(t) \quad (2.21)$$

$$\frac{dP_{|-1e,\uparrow\rangle}}{dt} = -\Gamma P_{|-1e,\uparrow\rangle}(t) . \quad (2.22)$$

La conservation des populations dans le système de spins donne

$$P_{|0e,\downarrow\rangle}(t) + P_{|0e,\uparrow\rangle}(t) + P_{|-1e,\downarrow\rangle}(t) + P_{|-1e,\uparrow\rangle}(t) = 1 . \quad (2.23)$$

En intégrant les équations (B.11) et (B.12) pour $t \in [T_{\text{laser}}, T_{\text{seq}}]$ avec la condition initiale pour $t = T_{\text{laser}}$ donnée par les relations (B.7) et (B.8) respectivement, les populations dans $m_s = -1$ s'écrivent

$$P_{|-1e,\downarrow\rangle}(t) = \mathcal{P}_{|0e,\downarrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} [1 - \alpha_p] e^{-\Gamma(t-T_{\text{laser}})} \quad (2.24)$$

$$P_{|-1e,\uparrow\rangle}(t) = \mathcal{P}_{|0e,\downarrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} \alpha_p e^{-\Gamma(t-T_{\text{laser}})} . \quad (2.25)$$

L'équation d'évolution de la population du niveau de pompage (B.10) devient

$$\frac{dP_{|0e,\uparrow\rangle}}{dt} + \Gamma_{dp} P_{|0e,\uparrow\rangle}(t) = \mathcal{P}_{|0e,\downarrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} e^{-\Gamma(t-T_{\text{laser}})} \left[\Gamma \alpha_p - \frac{\Gamma_{dp}}{2} \right] + \frac{\Gamma_{dp}}{2} . \quad (2.26)$$

La résolution de cette équation différentielle est détaillée en annexe B. La population de l'état de pompage à la fin de la $\mathcal{N}^{\text{ème}}$ séquence de polarisation $P_{|0e,\uparrow\rangle}(T_{\text{seq}}) = \mathcal{P}_{|0e,\uparrow\rangle}^{(\mathcal{N})}$ s'écrit

$$\mathcal{P}_{|0e,\uparrow\rangle}^{(\mathcal{N})} = \frac{\alpha_p + \alpha_{dp}(0.5 - \alpha_p)}{\alpha_p + \alpha_{dp}(1 - \alpha_p)} - 0.5 \frac{\alpha_p(1 - \alpha_{dp})}{\alpha_p + \alpha_{dp}(1 - \alpha_p)} \exp\left(-\frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}_s}\right) , \quad (2.27)$$

avec $\alpha_{dp} = 1 - e^{-\Gamma_{dp} T_L}$ la probabilité de dépolarisation par séquence et $\mathcal{N}_s = -1/\ln(1 - \alpha_p - \alpha_{dp}(1 - \alpha_p))$ le nombre caractéristique de séquences pour atteindre le régime permanent. En régime stationnaire, la population de l'état polarisé est

$$\mathcal{P}_{|0e,\uparrow\rangle}^{(\infty)} = \frac{\alpha_p + \alpha_{dp}(0.5 - \alpha_p)}{\alpha_p + \alpha_{dp}(1 - \alpha_p)} . \quad (2.28)$$

Dans ce régime, l'efficacité de la séquence de polarisation de spin nucléaire égale les pertes de populations dues à la dépolarisation laser. Lorsque la séquence est très efficace $\alpha_p \gg \alpha_{dp}$, $\mathcal{P}_{|0e,\uparrow\rangle}^{(\infty)} = 1$ et le spin nucléaire est entièrement polarisé. Dans le cas contraire, si la dépolarisation laser domine, $\alpha_{dp} \gg \alpha_p$, $\mathcal{P}_{|0e,\uparrow\rangle}^{(\infty)} = 1/2$ et le spin nucléaire reste dans un état thermique.

Ajustement de la dynamique de polarisation

La dynamique de polarisation observée expérimentalement [Figure 2.16], peut être ajustée par l'équation (2.27) obtenue par modélisation de la dynamique des populations dans le système par les équations de taux. Cet ajustement permet d'extraire les valeurs des coefficients de polarisation α_p et de dépolarisation α_{dp} par séquence en fonction des paramètres expérimentaux B_z et T_L . Ces valeurs sont résumées dans le Tableau 2.1.

T_L (μs)	B_z (G)	α_p	α_{dp}	$T_{1,\text{nuc}}^{\text{laser}}$ (μs)
2	800	0.13 ± 0.02	0.17 ± 0.03	11 ± 3
2	920	0.21 ± 0.04	0.14 ± 0.03	13 ± 4
4	800	0.11 ± 0.04	0.21 ± 0.04	17 ± 6
4	920	0.24 ± 0.05	0.22 ± 0.05	16 ± 7

TABLEAU 2.1 – Résultats des ajustements des courbes expérimentales de la Figure 2.16 par l'équation (2.27).

Les valeurs du coefficient de polarisation mesurées montrent que α_p ne dépend que du champ magnétique appliqué et pas de la durée laser durant la séquence. Cette observation est consistante avec le modèle où α_p représente l'amplitude de l'oscillation de Rabi nucléaire et ne dépend que du paramètre de mélange d'états de spin nucléaire θ , *i.e.* de B_z . Il caractérise l'efficacité en polarisation de la séquence d'impulsions. Cependant, la limitation principale du coefficient de polarisation vient de l'impulsion π sur le champ MW2. En effet, cette impulsion doit être sélective sur un état de spin nucléaire et donc la durée de l'impulsion doit être telle que $T_\pi \gg 1/\gamma_n B_z \approx 1 \mu\text{s}$. Pour satisfaire cette condition, une impulsion MW2 de $2 \mu\text{s}$ est utilisée. Cependant, cette durée doit aussi être petite devant la durée de précession du spin nucléaire dans $m_s = -1$ pour que la technique de polarisation soit efficace. Ceci se traduit par $T_{\pi,\text{nuc}} \gg T_\pi$ avec $T_{\pi,\text{nuc}} \approx 1.5 \mu\text{s}$. Cette dernière condition n'est pas satisfaite dans notre expérience et donc les populations commencent à précesser dans $m_s = -1$ alors que le transfert de population venant de $m_s = 0$ n'est pas achevé. Ce point constitue le facteur limitant principal de l'efficacité de polarisation dans nos expériences.

Le coefficient de dépolarisation n'est quant à lui sensible qu'à la durée laser dans la séquence. Ceci traduit l'effet dépolarisant de l'illumination optique. Par l'expression du coefficient $\alpha_{dp} = 1 - e^{-\Gamma_{dp} T_L}$ donnée par l'équation (2.27), il est possible de déduire un ordre de grandeur du temps de vie des populations du spin nucléaire sous illumination optique $T_{1,\text{nuc}}^{\text{laser}} = 1/\Gamma_{dp} \approx 15 \mu\text{s}$ [Tableau 2.1] à saturation. Le temps de vie des populations du spin nucléaire est fortement réduit par rapport à sa valeur intrinsèque à cause des fluctuations d'interaction hyperfine lors des transitions optiques du centre NV [36, 119]. Ainsi, la polarisation du spin nucléaire sera d'autant plus importante que la durée laser dans la séquence est faible. Cependant, la répétition de la séquence de polarisation nécessite la repolarisation optique du centre NV et donc l'utilisation d'une impulsion laser d'une durée de l'ordre de la microseconde à saturation. Ceci limite donc la polarisation de spin nucléaire pouvant être obtenue par cette méthode.

L'étude du régime transitoire de polarisation de spin nucléaire a permis de mettre en lumière les facteurs limitants l'efficacité de cette technique de polarisation. Ainsi,

l'efficacité de polarisation sera d'autant plus importante que la condition sur la durée de l'impulsion micro-onde $T_{\pi,\text{nuc}} \gg T_{\pi} \gg 1/\gamma_n B_z$ pourra être satisfaite. Pour cela, il faut considérer d'autres familles de couplage présentant un fort couplage longitudinal \mathcal{A}_{zz} , permettant de satisfaire aisément la condition $T_{\pi} \gg 1/\gamma_n B_z$ proche de l'anti-croisement de niveaux de spin nucléaire, et un faible couplage anisotrope \mathcal{A}_{ani} [39, 112] de telle sorte que $T_{\pi,\text{nuc}} \gg T_{\pi}$. La polarisation de spin nucléaire ne serait alors limitée que par le désaccord à l'anti-croisement de niveaux et par la dépolarisation induite par l'illumination optique et pourrait être augmentée en diminuant les durées des impulsions lasers.

Conclusion

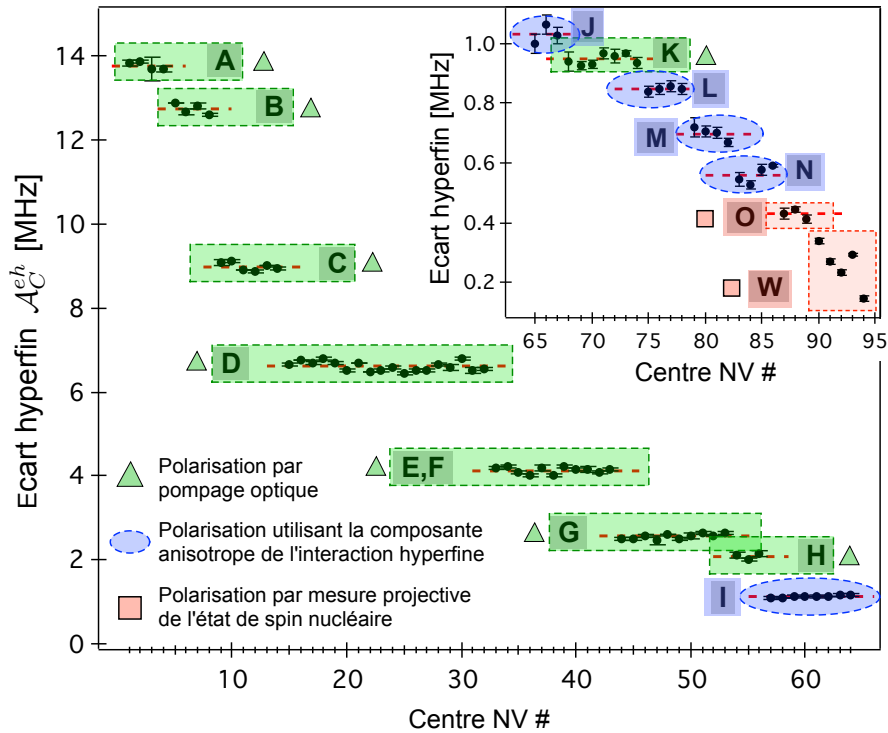


FIGURE 2.18 – Distribution des écarts hyperfins liés au couplage avec des spins nucléaires de ^{13}C . Les familles de couplage repérées en vert (triangles) correspondent aux spins nucléaires dont l'état peut être polarisé par pompage optique au croisement de niveaux dans l'état excité [cf. §2.1.1] [39, 111, 40]. Les familles O et W repérées en rouge (carré), représente les spins nucléaires de ^{13}C dont l'état peut être initialisé par mesure projective [cf. §2.1.2] [114, 96, 115]. Les familles entourées en bleu peuvent être polarisées en exploitant le caractère anisotrope de l'interaction hyperfine pour transférer de manière cohérente l'état polarisé de spin électronique au spin nucléaire. Ces données sont extraites de l'article de *Dréau et al.* [39]

Ce chapitre nous a permis de présenter une technique de polarisation basée sur le transfert de l'état quantique polarisé optiquement du centre NV au spin nucléaire d'un noyau de ^{13}C voisin. Pour cela, nous avons tiré profit du caractère anisotrope de l'interaction hyperfine pour manipuler de manière cohérente le spin nucléaire et ainsi réaliser l'échange des états quantiques des spins. Grâce à cette méthode, nous avons pu démontrer la polarisation d'un spin nucléaire de ^{13}C appartenant à la famille I

de couplage. Cette famille de couplage restait jusqu'alors insensible aux techniques de polarisation existantes dû à la forte composante anisotrope de son interaction hyperfine avec le centre NV. La technique que nous avons mis en place vient compléter le paysage des techniques de polarisation des spins nucléaires de ^{13}C dans le diamant [Figure 2.18]. Elle s'applique aux spins nucléaires de ^{13}C des familles de couplage allant de I à N [cf. Annexe C] qui présentent une forte composante anisotrope d'interaction hyperfine. Ainsi, chacune des familles de couplage aux spins nucléaires de ^{13}C peuvent maintenant être initialisées par une des techniques de polarisation présentées au cours de ce chapitre [Figure 2.18].

L'efficacité de cette technique de polarisation est limitée par notre capacité à manipuler le spin électronique de manière sélective sur l'état de spin nucléaire et plus rapidement que la précession de spin nucléaire induite par l'interaction hyperfine. Pour s'affranchir de cette contrainte, il est possible de tirer profit de la structure particulière des niveaux d'énergie du système de spins proches du croisement de niveaux de spin nucléaire. En effet, le diagramme d'énergie présente une structure sous forme de double système en Λ et peut donc être utilisé pour réaliser une expérience de piégeage cohérent de populations du spin nucléaire. Dans le prochain chapitre, nous allons détailler la réalisation expérimentale du piégeage cohérent de population d'un spin nucléaire de ^{13}C .

Piégeage cohérent de population d'un spin nucléaire unique

Sommaire

3.1	CPT d'un spin nucléaire unique à température ambiante	75
3.1.1	Système en Λ et relaxation dans le domaine micro-onde . . .	75
3.1.2	CPT d'un spin nucléaire en régime séquentiel	77
3.1.3	Oscillation de Rabi dans le système en Λ	79
3.2	Observer et manipuler l'état noir	81
3.2.1	Accumulation de population dans l'état noir	81
3.2.2	Equations de taux appliquées au CPT	83
3.2.3	Manipulation cohérente d'un spin nucléaire par CPT	86
3.3	Relaxation dans le système en Λ	88
3.3.1	Etude de la dépolariation de spin nucléaire sous illumination optique	88
3.3.2	Contrôle temporel de la relaxation	92

Introduction

Le piégeage cohérent de population fut découvert en 1976 à Pise dans le groupe de Adriano Gozzini, alors qu'ils étudiaient les résonances radio-fréquences du sodium. En observant l'absorption d'un champ laser multimode dans une longue cellule de sodium soumise à un gradient de champ magnétique axial, Alzetta et ses collègues [6] découvrirent la présence de résonances noires sur le trajet du faisceau d'où aucune fluorescence n'était émise [Figure 3.1]. Il ont mis en évidence que ces résonances noires apparaissaient pour des positions dans la cellule où l'écart en fréquence séparant les deux niveaux Zeeman fondamentaux correspondait à la différence de fréquence entre deux modes du laser. L'explication de ce phénomène réside dans le piégeage des populations des atomes dans un état où ils ne peuvent plus absorber de lumière [120, 121]. Cet état, appelé "état noir", est une superposition linéaire des deux états fondamentaux, pour laquelle il y a interférence destructive des amplitudes de probabilité des transitions vers l'état excité induites par les deux modes du laser.

Pour décrire plus précisément ce phénomène, considérons un système atomique à 3 niveaux dans une configuration dite en Λ , où deux niveaux fondamentaux, $|1\rangle$ et $|2\rangle$,

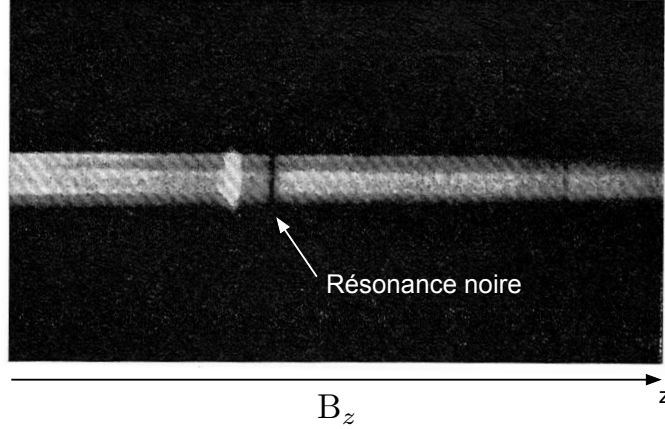


FIGURE 3.1 – Fluorescence d’une cellule de sodium soumise à un gradient de champ axial B_z et éclairée par un faisceau laser multimode faisant un angle de 10 degrés avec l’axe du champ magnétique. La résonance noire observée correspond au piégeage cohérent des atomes dans un état noir qui n’émet pas de fluorescence. Ces données sont extraites de l’article de *Alzetta et al.* [6]

partagent le même état excité $|3\rangle$. L’atome est éclairé par deux champs lasers avec une relation de phase, l’un étant à résonance avec la transition $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$ et l’autre désaccordé en fréquence de la résonance $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ d’une valeur δ , appelé désaccord à 2-photons [Figure 3.2 - (a)]. Lorsque la fréquence du deuxième laser est balayée autour de la fréquence de transition $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$, l’atome absorbe tout d’abord de plus en plus la lumière, puis à l’approche de la résonance, *i.e.* lorsque δ approche la valeur nulle, l’absorption s’arrête [Figure 3.2 - (c)]. C’est le phénomène de piégeage cohérent de population (CPT) [122]. Pour comprendre cela, il est commode d’introduire, lorsque $\delta = 0$, une nouvelle base orthonormée pour les niveaux fondamentaux, $\{|D\rangle, |B\rangle\}$ définie par [123]

$$|D\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}} (\Omega_2|1\rangle - \Omega_1 e^{-i\psi}|2\rangle) \quad (3.1)$$

$$|B\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}} (\Omega_1|1\rangle + \Omega_2 e^{-i\psi}|2\rangle) , \quad (3.2)$$

avec Ω_1 et Ω_2 les pulsations de Rabi des champs lasers associés respectivement aux transitions $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$ et $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$, et ψ leur phase relative. Les états $|B\rangle$ et $|D\rangle$ sont communément appelés état brillant et noir. L’interaction atome-champs, représentée par le Hamiltonien en fréquence \hat{V} , s’écrit à résonance dans l’approximation de l’onde tournante

$$\hat{V} = \frac{\Omega_1}{4\pi} |3\rangle\langle 1| + \frac{\Omega_2}{4\pi} e^{i\psi} |3\rangle\langle 2| + c.c. \quad (3.3)$$

où *c.c.* représente le complexe conjugué. L’amplitude de probabilité de transition de l’état noir vers l’état excité est donnée par $\langle 3|\hat{V}|D\rangle$. L’interférence des amplitudes de probabilité des transitions $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$ et $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ conduit à $\langle 3|\hat{V}|D\rangle = 0$. Ainsi, la population de l’état noir n’absorbe pas de photons et ne participe pas aux cycles

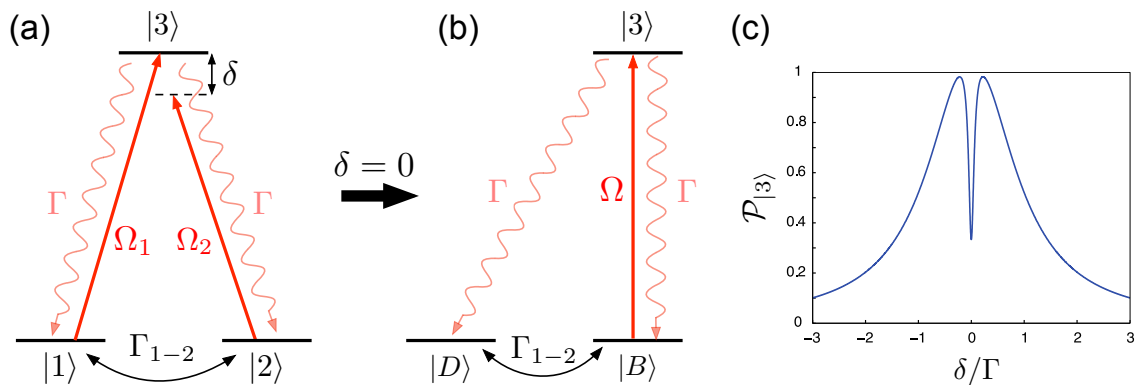


FIGURE 3.2 – (a) Schéma de principe du piégeage cohérent de population. Un système atomique en Λ est illuminé par deux champs lasers de pulsations de Rabi Ω_1 et Ω_2 . La fréquence du laser 2 est balayée autour de la transition $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$. Les taux Γ et Γ_{1-2} représentent respectivement le taux d'émission spontanée et de décohérence des niveaux fondamentaux. (b) Lorsque les lasers sont en résonance, les états fondamentaux peuvent s'écrire comme un état noir $|D\rangle$ insensible à l'action des champs lasers et un état brillant $|B\rangle$ excité par un champ effectif de pulsation $\Omega = (\Omega_1^2 + \Omega_2^2)^{1/2}$. Après quelques cycles optiques le système est piégé par pompage optique dans l'état noir. (c) Simulation de la probabilité de trouver le système dans l'état excité en fonction du désaccord à 2-photons δ normalisé par le taux d'émission spontanée Γ . Le CPT est manifeste dans la chute de l'occupation de l'état excité proche du désaccord à 2-photons nul démontrant le pompage dans un état noir.

d'absorption-émission de l'atome. Au contraire, l'état brillant est couplé à l'état excité par l'amplitude de transition $\langle 3|\hat{V}|B\rangle = \Omega/4\pi$ avec $\Omega = \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}$ [Figure 3.2 - (b)]. La population de l'état brillant peut être portée dans l'état excité par les champs lasers où elle relaxe par émission spontanée vers les états fondamentaux $|D\rangle$ et $|B\rangle$ avec une égale probabilité. Ainsi, après quelques cycles d'absorption-émission, le système atomique est piégé dans l'état noir [123, 124] qui est un état cohérent des états fondamentaux initiaux, et dont la composition est contrôlée par les amplitudes des pulsations de Rabi et par la phase entre les champs lasers. L'état noir est insensible à l'interaction avec les champs lasers lorsque le désaccord à 2-photons δ est nul. De plus, la largeur fréquentielle sur laquelle peut être observé le CPT, notée $\Delta\delta$, est donnée par [123]

$$\Delta\delta = \frac{\Omega^2}{(2\pi)^2\Gamma} + \Gamma_{1-2}, \quad (3.4)$$

avec Γ le taux d'émission spontanée et Γ_{1-2} le taux de décohérence de la transition $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$. Le premier terme de l'équation (3.4) est lié à l'élargissement inhomogène de la résonance noire par les puissances lasers alors que le second terme définit la largeur intrinsèque de la résonance noire donnée par le taux de décohérence de la transition entre les niveaux fondamentaux $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Comme généralement $\Gamma_{1-2} \ll \Gamma$, la résonance noire est beaucoup plus étroite que la résonance naturelle de l'atome [Figure 3.2 - (c)].

Le phénomène de CPT est intensivement utilisé en physique atomique où il a trouvé de nombreuses applications. Par exemple, il a été appliqué au ralentissement de la lumière. En effet, la largeur étroite de la résonance noire provoque une variation rapide de l'indice optique du milieu et donc un ralentissement efficace de la lumière jusqu'à des vitesses pouvant atteindre 17 m.s^{-1} [125, 126, 127, 128]. Ceci a ouvert la voie vers la réalisation de mémoire quantique optique permettant le stockage de l'état quantique

de la lumière dans un milieu atomique [129, 130, 131]. D'autres applications tirent profit du caractère piégeant de l'état noir pour réaliser le pompage d'un ensemble atomique dans la classe de vitesse nulle, conduisant au refroidissement des atomes à des températures inférieures à la température de recul induite par l'absorption de photons lors du refroidissement laser [132, 124]. Le contrôle de la composition de l'état noir par l'amplitude des champs lasers permet également de réaliser des expériences d'interférométrie de Ramsey tout optique pour la métrologie [7] ou de manipuler de manière adiabatique l'état quantique d'un système [133, 134].

Le CPT a plus récemment été utilisé pour la manipulation de spins électroniques individuels à l'état solide. Avec les possibles applications de ces systèmes en tant que bits quantiques [36, 113], leur manipulation rapide et cohérente dans le domaine micro-onde est devenue un enjeu majeur. En effet, de part leur faible rapport gyromagnétique la manipulation de l'état de spins électroniques à des vitesses de l'ordre du gigahertz nécessite des puissances micro-ondes importantes. Le CPT permet de s'affranchir du contrôle micro-onde en utilisant un système en Λ optique pour préparer l'état de spin. Pour trouver un tel système en Λ , les matériaux sont portés à température cryogénique permettant d'isoler spectralement les transitions optiques et de s'affranchir de l'effet des vibrations du cristal. Ces techniques ont été utilisées pour la manipulation de spins d'électrons ou de trous piégés dans des boîtes quantiques semi-conductrices [135, 136, 137], d'ions terres rares dans des cristaux [138] ou encore de centres colorés dans le diamant tels que les centres SiV [139, 140] ou les centres NV [141, 142, 143]. Comme pour les ensembles atomiques, le phénomène de CPT a aussi trouvé des applications plus larges. Par exemple, dans l'amélioration du temps de cohérence d'un spin électronique [144, 145] ou encore par la manipulation adiabatique de l'état d'un spin électronique pour le calcul quantique holonomique [146].

En parallèle à ces expériences dans le domaine optique, le phénomène de CPT a récemment été observé dans le domaine micro-onde avec des circuits supraconducteurs. Il a tout d'abord été mis en évidence avec un circuit présentant un schéma de niveaux en Λ [147], puis plus récemment, avec un circuit supraconducteur équivalent à un système à deux niveaux couplé à une cavité micro-onde [148]. L'interaction entre la cavité et le système à deux niveaux donne accès à une structure des niveaux d'énergie en Λ permettant de réaliser une expérience de CPT. Ces expériences permettent ainsi d'imaginer transférer les applications déjà bien connues dans le domaine optique, telle que le ralentissement de la lumière, dans le domaine micro-onde [148].

Dans ce chapitre, nous proposons de réunir les deux domaines précédemment mentionnés et de réaliser le piégeage cohérent de population d'un spin nucléaire unique à température ambiante en utilisant des champs micro-ondes [149]. Pour cela, nous allons tirer profit de l'interaction hyperfine entre le spin électronique associé à un centre NV et le spin nucléaire d'un noyau de ^{13}C . Ce système de spins possède la particularité de présenter un schéma de niveaux en Λ dans le domaine micro-onde, ce qui nous permettra de réaliser le piégeage cohérent de population du spin nucléaire de ^{13}C . Nous étudierons alors la construction de l'état noir en régime transitoire et nous démontrerons la manipulation cohérente du spin nucléaire par CPT. Nous discuterons ensuite de l'effet de l'illumination laser sur l'état de spin nucléaire et en particulier son effet sur la

cohérence de l'état de spin nucléaire créée par CPT. Enfin, nous étudierons l'influence de la séquence d'impulsions utilisée pour réaliser l'expérience de CPT sur sa représentation spectrale. En particulier nous discuterons l'apparition de nouvelles résonances noires dues au régime séquentiel dans lequel est réalisée l'expérience.

3.1 CPT d'un spin nucléaire unique à température ambiante

Réaliser une expérience de CPT dans le domaine micro-onde avec un spin nucléaire permettrait d'associer les longs temps de cohérence des spins nucléaires à l'état solide aux applications déjà bien connues du CPT dans le domaine de la physique atomique en matière de contrôle cohérent des systèmes quantiques et de la réalisation de mémoires quantiques.

Cette partie détaille la réalisation expérimentale du piégeage cohérent de population du spin nucléaire d'un noyau de ^{13}C dans le diamant. Tout d'abord, les ingrédients fondamentaux du CPT seront réunis : une structure de niveaux d'énergie en Λ et une relaxation irréversible dans le domaine micro-onde pour permettre le pompage dans un état noir. Puis, l'utilisation d'une séquence d'impulsions micro-ondes et lasers permettra de réaliser l'expérience de CPT sur le spin nucléaire d'un noyau de ^{13}C . Enfin, nous verrons que le système en Λ peut être manipulé de manière cohérente à résonance à 2-photons.

3.1.1 Système en Λ et relaxation dans le domaine micro-onde

Pour réaliser une expérience de CPT d'un spin nucléaire de ^{13}C , il faut réunir deux ingrédients essentiels. Tout d'abord, cette expérience nécessite un schéma de niveaux avec une structure en Λ où deux niveaux fondamentaux de spin nucléaire partagent le même état excité [120]. Pour cela, il est utile de tirer profit de la structure de niveaux particulière du système de spins couplés composé du spin électronique d'un centre NV en interaction hyperfine avec le spin nucléaire d'un noyau de ^{13}C . Ce système de spins a déjà été étudiée aux cours du chapitre 1 [cf. §1.2.2] et du chapitre 2 [cf. §2.2.1]. Le spin nucléaire de ^{13}C considéré ici appartient à la famille I, correspondant à un couplage hyperfin d'amplitude $\mathcal{A}_C^{hf} = 1.13$ MHz. En présence d'un champ magnétique statique $B_z = 850$ G appliqué suivant l'axe du centre NV, le système de spins approche la condition $\gamma_n B_z = \mathcal{A}_{zz}$ correspondant à un anti-croisement de niveaux de spin nucléaire pour la projection de spin électronique $m_s = -1$ ($| - 1_e \rangle$) [cf. §1.2.2]. Dans ce cas, les états propres du spin nucléaire dans $m_s = -1$ correspondent aux états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ définis par

$$|+\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |\uparrow\rangle + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\phi} |\downarrow\rangle \quad (3.5)$$

$$|-\rangle = -\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\phi} |\uparrow\rangle + \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |\downarrow\rangle, \quad (3.6)$$

où les paramètres θ et ϕ définis dans le chapitre 1 [cf. §1.2.2] sont fixés par l'interaction hyperfine entre le spin électronique du centre NV et le spin nucléaire du noyau de ^{13}C . En considérant le sous espace de spin électronique $\{|0_e\rangle, |-1_e\rangle\}$, quatre transitions de spin électronique conservant le spin nucléaire sont observées dans les spectres de résonance magnétique [Figure 3.3 - (b)]. Le système de spins présente une structure à 4 niveaux sous forme de double système en Λ dans le domaine micro-onde. L'utilisation d'un champ micro-onde sélectif permet alors d'isoler un de ces systèmes en Λ , par exemple $\{|0_e, \uparrow\rangle, |0_e, \downarrow\rangle, |-1_e, -\rangle\}$ [Figure 3.3 - (a)].

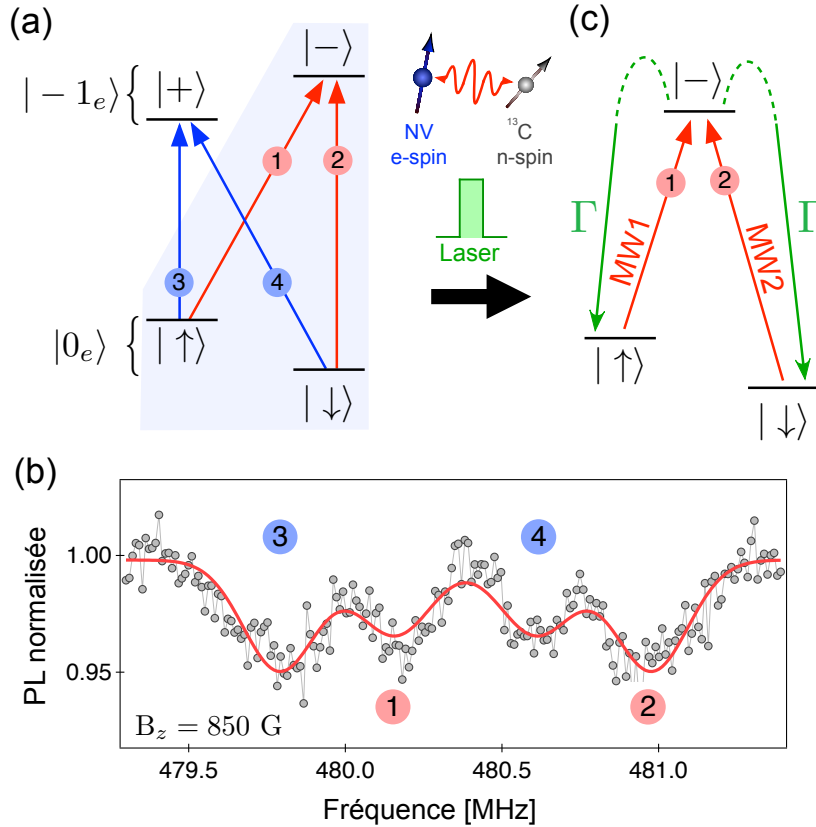


FIGURE 3.3 – (a) Schéma de niveaux d'un système de spins composé du spin électronique d'un centre NV et du spin nucléaire d'un noyau de ^{13}C en interaction hyperfine. Un champ magnétique statique porte le système proche de l'anti-croisement de niveaux de spin nucléaire dans $m_s = -1$. Un système en Λ dans le domaine micro-onde composé des états $\{|0_e, \uparrow\rangle, |0_e, \downarrow\rangle, |-1_e, -\rangle\}$ peut être isolé pour ce système. (b) Spectre de résonance magnétique du système de spins considéré. Le système appartient à la famille I de couplage. En présence d'un champ magnétique de $B_z = 850$ G, le système approche l'anti-croisement de niveaux de spin nucléaire. Le paramètre de mélange d'état de spin nucléaire est $\theta = 1.14$. (c) La polarisation de spin électronique sous illumination laser permet d'induire et de contrôler expérimentalement la relaxation dans le système en Λ .

Le deuxième ingrédient indispensable pour réaliser une expérience de CPT est l'existence d'un processus irréversible de relaxation de l'état excité vers les états fondamentaux. Ce processus est une pierre angulaire du pompage du système dans l'état noir. Dans le cas des atomes, ce processus est assuré par l'émission spontanée, qui fait relaxer naturellement l'atome vers les états fondamentaux. Dans notre expérience, le processus qui gouverne la relaxation de l'état excité $|-\rangle$ vers les états fondamentaux est la relaxation longitudinale de l'état de spin électronique du centre NV. Cependant,

ce processus, dont la durée T_1 est de l'ordre de quelques millisecondes à température ambiante, est bidirectionnel et conduit le système vers un état thermique. Pour induire une relaxation efficace du système de spins dans le domaine micro-onde, nous utilisons le pompage sous illumination laser du spin électronique du centre NV dans l'état $|0_e\rangle$. Les populations de l'état excité $|-\rangle$ correspondant à la projection de spin électronique $| - 1_e\rangle$ sont transférées sous illumination optique dans les états fondamentaux de spin nucléaire $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ correspondants à $|0_e\rangle$. Le taux de relaxation du système en Λ , noté Γ , correspond donc au taux de repolarisation du spin électronique sous illumination laser à saturation ($\Gamma \sim 1/300 \text{ ns}^{-1}$) [74]. Avec cette technique, la relaxation dans le système en Λ est contrôlée expérimentalement au travers de l'utilisation d'impulsions lasers [Figure 3.3 - (c)]. Ce paramètre de contrôle sur la relaxation du système est un des éléments clés pour la réalisation du CPT du spin nucléaire.

Nous disposons maintenant des ingrédients nécessaires pour la réalisation de l'expérience de CPT. En appliquant deux champs micro-ondes simultanément MW1 et MW2 respectivement sur les transitions $|0_e, \uparrow\rangle \rightarrow | - 1_e, -\rangle$ et $|0_e, \downarrow\rangle \rightarrow | - 1_e, -\rangle$ à résonance à 2-photons, les états fondamentaux de spin nucléaire peuvent être décrits dans la base des états $\{|D\rangle, |B\rangle\}$ définis par

$$|D\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}} \left(\Omega_2 |\uparrow\rangle - \Omega_1 e^{-i\psi} |\downarrow\rangle \right) \quad (3.7)$$

$$|B\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}} \left(\Omega_1 |\uparrow\rangle + \Omega_2 e^{-i\psi} |\downarrow\rangle \right) , \quad (3.8)$$

avec Ω_1 et Ω_2 les pulsations de Rabi respectives des champs MW1 et MW2 et ψ leur différence de phase. Les états $|B\rangle$ et $|D\rangle$ correspondent aux états brillant et noir du spin nucléaire. L'état $|D\rangle$ est découplé des champs électromagnétiques micro-ondes d'excitation par interférence entre les deux amplitudes de transition du système en Λ . De manière similaire au cas des atomes, l'état noir est un état piège pour les populations de spin nucléaire. Dans la partie suivante, nous allons présenter la réalisation expérimentale du CPT d'un spin nucléaire.

3.1.2 CPT d'un spin nucléaire en régime séquentiel

Notre expérience de CPT est réalisée en régime séquentiel. La séquence d'impulsions utilisée est présentée en Figure 3.4 - (b). Deux champs micro-ondes notés MW1 et MW2 [Figure 3.4 - (a)] sont appliqués simultanément permettant de créer l'interférence quantique entre les deux amplitudes de transition. Des impulsions de durée $6 \mu\text{s}$ sont utilisées pour s'assurer de l'excitation sélective des transitions du système de spins. Le laser est ensuite allumé durant 300 ns pour induire la relaxation dans le système en Λ et donc pomper l'état de spin nucléaire dans l'état noir. La durée de l'impulsion laser est choisie pour limiter la dépolarisation de spin nucléaire inhérente à l'illumination optique et pour assurer un contraste maximum lors de l'enregistrement des spectres de résonance magnétique [82].

Tout d'abord, le champ MW1 est placée à résonance ($\delta_1 = 0$) et la fréquence du

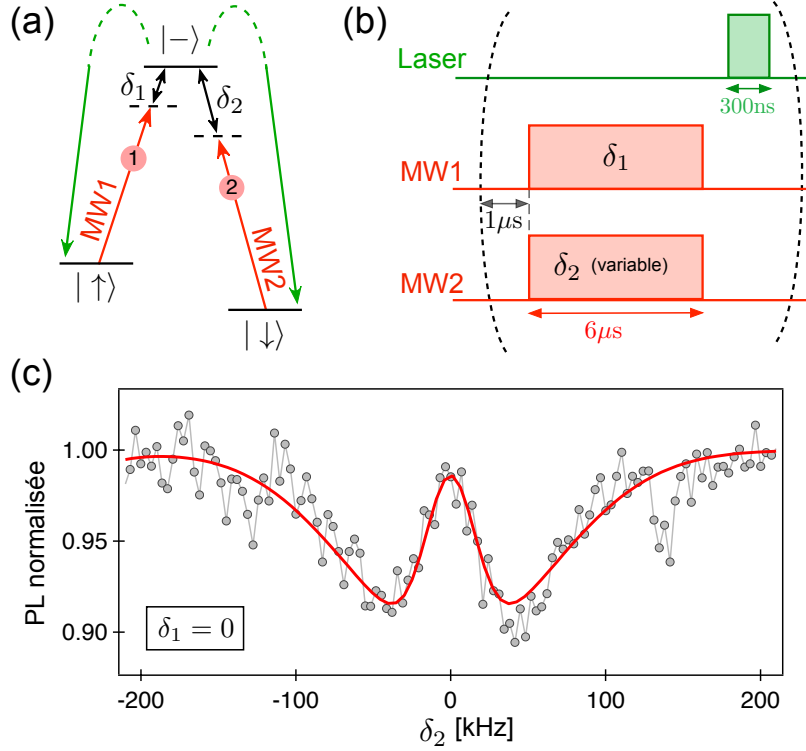


FIGURE 3.4 – (a) Système en Λ manipulé par l'action de deux champs micro-ondes. La relaxation est contrôlée expérimentalement par l'illumination optique du système de spins. (b) Séquence d'impulsions utilisée pour réaliser le CPT du spin nucléaire. La puissance de la MW2 est choisie de telle sorte que l'impulsion micro-onde soit une impulsion π pour la transition et donc pour maximiser le contraste de la résonance de spin. (c) Résonance CPT observée dans un spectre ODMR. La MW1 est en résonance ($\delta_1 = 0$) alors que MW2 est balayée autour de la transition. Pour chaque point du spectre, la séquence précédente est répétée $\mathcal{N} = 2000$ fois avant d'incrémenter la valeur de δ_2 .

champ MW2 est balayée autour de la transition $|\uparrow\rangle \rightarrow |- \rangle$. La séquence CPT présentée précédemment est répétée $\mathcal{N} = 2000$ fois pour chaque valeur du désaccord δ_2 alors que la photoluminescence est enregistrée. Le résultat de cette mesure est présenté en Figure 3.4 - (c). En superposition de la chute de photoluminescence naturelle due à la transition de spin électronique, il apparaît un pic de photoluminescence au voisinage du désaccord à 2-photons nul. Cette augmentation de la photoluminescence est caractéristique du phénomène de CPT et indique le piégeage des populations du spin nucléaire dans les états fondamentaux de projection $m_s = 0$ de spin électronique, conduisant ainsi à un fort niveau de photoluminescence. Cette expérience représente la première preuve du CPT d'un spin nucléaire unique à température ambiante. De manière surprenante, le contraste de la résonance noire est proche de l'unité ($\approx 90\%$) ce qui indique que la cohérence de spin nucléaire est conservée lors de l'illumination laser. Nous détaillerons ce point dans une partie suivante. L'expérience a été répétée pour différente valeur du désaccord δ_1 [Figure 3.5]. La position du pic de CPT se déplace en accord avec la condition de résonance à 2-photons $\delta = \delta_1 - \delta_2 = 0$. Cet effet vient conforter l'interprétation de ce phénomène en terme de piégeage de l'état du spin nucléaire par CPT à température ambiante.

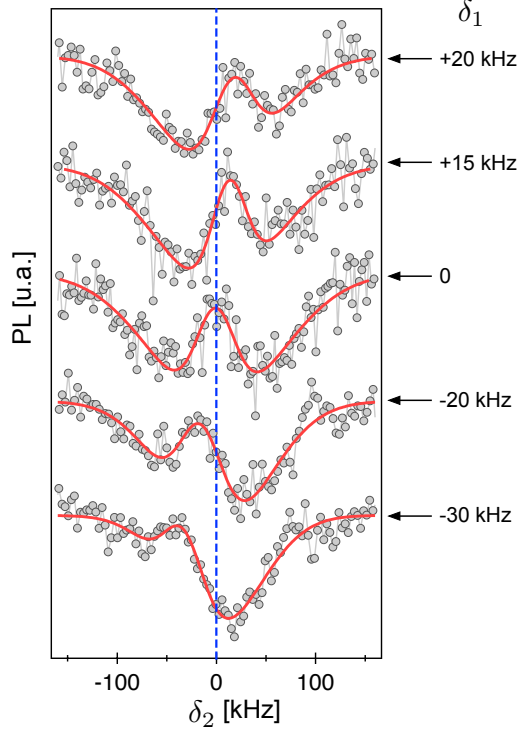


FIGURE 3.5 – Spectres montrant l'évolution de la résonance CPT pour différentes valeurs du désaccord à 1-photon δ_1 . La résonance CPT apparaît toujours au désaccord à 2-photon nul $\delta = \delta_1 - \delta_2 = 0$.

3.1.3 Oscillation de Rabi dans le système en Λ

L'interférence quantique entre les transitions du système en Λ , caractéristique du phénomène de CPT, se manifeste aussi dans la dynamique du système sous excitation micro-ondes. En effet, l'action des champs micro-ondes sur le système en Λ se traduit dans la base $\{|D\rangle, |B\rangle, |-\rangle\}$, définie précédemment par les équations (3.7) et (3.8), par une oscillation de Rabi entre les états $|B\rangle$ et $|-\rangle$. Pour en réaliser l'observation, nous utilisons la séquence présentée en Figure 3.6 - (a). Une impulsion laser de $2 \mu\text{s}$ suivie d'un temps d'attente de $1 \mu\text{s}$ permet de polariser le spin électronique dans $m_s = 0$. Le spin nucléaire est initialement dans un état thermique. Deux impulsions MW1 et MW2 simultanées à résonance à 2-photons ($\delta = \delta_1 - \delta_2 = 0$) d'une durée τ sont ensuite utilisées pour induire l'oscillation de Rabi. L'état final du système est mesuré en enregistrant la photoluminescence durant 300 ns au début d'une impulsion laser longue d'une durée de $100 \mu\text{s}$ permettant de réinitialiser le spin nucléaire dans l'état thermique initial [36]. Cette expérience est répétée pour plusieurs durées des impulsions micro-ondes τ puis l'ensemble de l'expérience est répétée en continue pour moyennner le signal de photoluminescence. Les pulsations de Rabi Ω_1 et Ω_2 sont contrôlées expérimentalement au travers des puissances des champs MW1 et MW2.

La Figure 3.6 - (b) présente le résultat de cette mesure pour deux valeurs des amplitudes des champs micro-ondes. La courbe du haut correspond au cas où seul le champ MW2 est allumée ($\Omega_1 = 0$). Dans ce cas, $|B\rangle = |\downarrow\rangle$ et $|D\rangle = |\uparrow\rangle$, on observe alors l'oscillation de Rabi entre les états $|\downarrow\rangle \rightarrow |-\rangle$. L'ajustement de cette oscillation de Rabi conduit à la pulsation $\Omega_2 = 8.70 \pm 0.05 \cdot 10^5 \text{ rad.s}^{-1}$. La courbe du

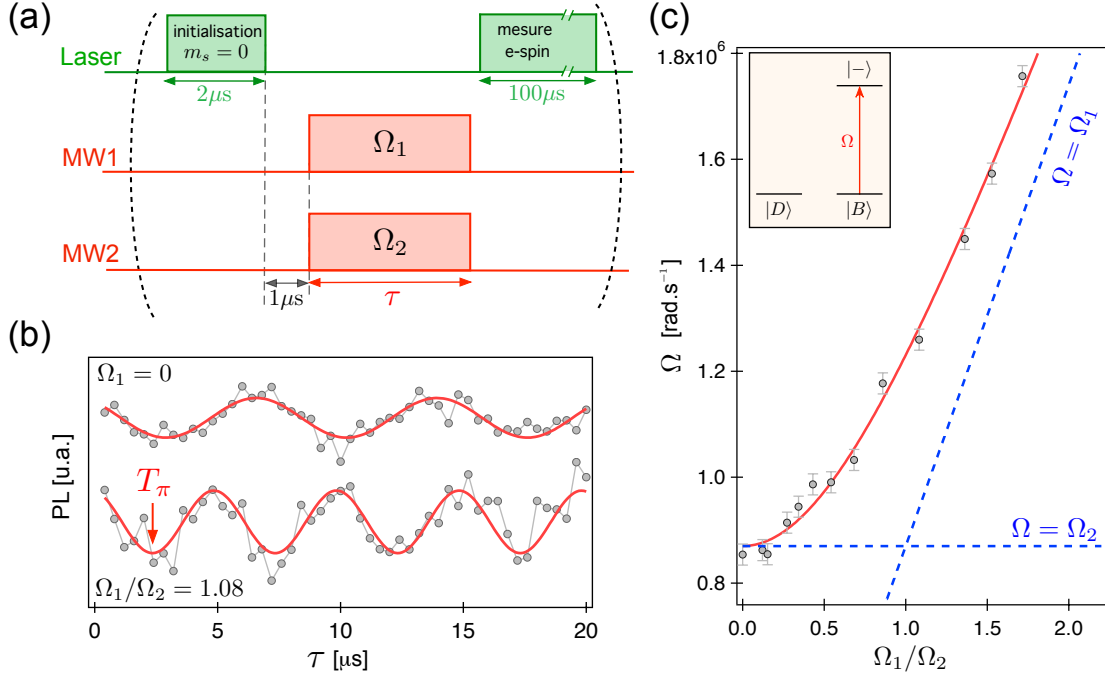


FIGURE 3.6 – (a) Séquence d’impulsions utilisée pour réaliser les oscillations de Rabi dans le système en Λ . Les deux champs micro-ondes de pulsations de Rabi Ω_1 et Ω_2 sont appliqués simultanément durant une durée τ variable. L’état final du système de spins est mesuré par le niveau de photoluminescence émise lors de la dernière impulsion laser. (b) Signal de photoluminescence en fonction de la durée des impulsions micro-ondes. La courbe du haut a été obtenue pour $\Omega_1 = 0$ et $\Omega_2 = 8.70 \pm 0.05 \cdot 10^5 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. La courbe du bas correspond à $\Omega_1/\Omega_2 = 1.08$ avec $\Omega_2 = 8.70 \pm 0.05 \cdot 10^5 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ et présente une oscillation de Rabi de pulsation $\Omega = 1.26 \pm 0.02 \cdot 10^6 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Le temps T_π est la durée des impulsions micro-ondes correspondant à une impulsion π sur la transition $|B\rangle \rightarrow |-\rangle$. (c) Pulsation de l’oscillation de Rabi Ω en fonction du rapport Ω_1/Ω_2 . La pulsation Ω_2 est gardée constante alors que Ω_1 est augmentée. La courbe solide correspond au tracé de l’expression théorique $\Omega = \Omega_2 \sqrt{1 + (\Omega_1/\Omega_2)^2}$ où $\Omega_2 = 8.70 \cdot 10^5 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$.

bas de la Figure 3.6 - (b), présente l’oscillation de Rabi dans le système à 3 niveaux lorsque le champ MW1 est allumé à une puissance telle que $\Omega_1/\Omega_2 = 1.08$. Dans ce cas, les états brillant et noir sont des superpositions linéaires maximales des états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$. On observe alors une augmentation de la pulsation de l’oscillation de Rabi qui atteint $\Omega = 1.26 \pm 0.02 \cdot 10^6 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, soit une augmentation d’un facteur $1.44 \sim \sqrt{2}$ par rapport au cas précédent [Figure 3.6 - (b)]. Cet effet est caractéristique de l’interférence quantique entre les deux amplitudes de transitions et donc de la création de cohérences de spin nucléaire par CPT.

Pour quantifier ce phénomène, la pulsation de l’oscillation de Rabi est extraite par ajustement des courbes expérimentales pour différentes valeurs des amplitudes des champs MW1 et MW2. L’amplitude du champ MW2 est maintenue constante à $\Omega_2 = 8.70 \cdot 10^5 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ alors que l’amplitude du champ MW1 est augmentée. La Figure 3.6 -(c) présente la pulsation de l’oscillation de Rabi en fonction du rapport des pulsations de Rabi des champs micro-ondes Ω_1/Ω_2 . Lorsque $\Omega_2 \gg \Omega_1$, l’oscillation de Rabi correspond à une oscillation de populations entre les états $|\downarrow\rangle \rightarrow |-\rangle$. De même, dans le cas où $\Omega_1 \gg \Omega_2$, l’oscillation de Rabi s’effectue entre les états $|\uparrow\rangle \rightarrow |-\rangle$. Ces cas

limites correspondent aux régimes asymptotiques représentés sur la Figure 3.6 - (c). Par contre, si $\Omega_1 \approx \Omega_2$, l'interférence quantique entre les amplitudes de transitions apparaît et crée une cohérence entre les deux niveaux fondamentaux initiaux. Ceci conduit à une oscillation de Rabi accélérée de pulsation $\Omega = \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}$. Cette expression tracée en rouge sur la Figure 3.6 - (c) concorde avec les données expérimentales et vient confirmer la présence de cohérences de spin nucléaire créées par CPT.

Il est alors possible de définir une durée d'impulsions micro-ondes π qui maximise le transfert de populations vers l'état excité. Par la suite, la durée des impulsions micro-ondes est choisie pour correspondre à une impulsion π pour la transition $|B\rangle \rightarrow |-\rangle$.

3.2 Observer et manipuler l'état noir

Dans cette partie, nous allons tirer profit du caractère séquentiel de notre expérience de CPT pour observer la dynamique des populations dans le système à 3 niveaux. Tout d'abord, nous allons observer expérimentalement l'accumulation de population dans l'état noir par itération de la séquence de pompage. La dynamique des populations du système lors de répétitions successives de la séquence de CPT peut être expliqué en terme d'équations de taux, ce qui nous permettra de mettre en lumière les paramètres gouvernant le processus de CPT à résonance. Enfin, au travers du contrôle de la composition de l'état noir, nous démontrerons la manipulation cohérente du spin nucléaire sous l'action de champs micro-ondes.

3.2.1 Accumulation de population dans l'état noir

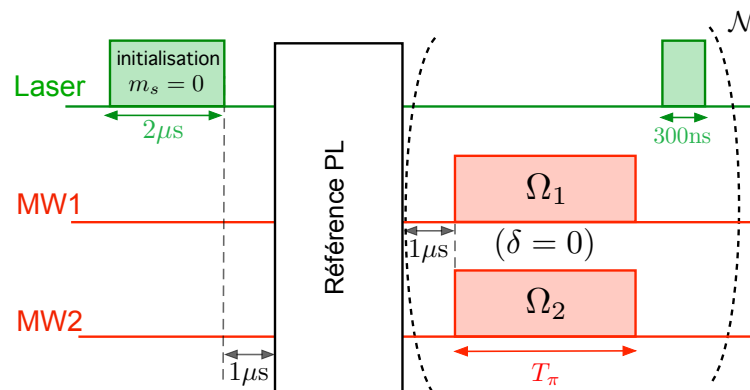


FIGURE 3.7 – Séquence d'impulsions permettant d'observer l'accumulation de populations dans l'état noir. La séquence de référence, décrite dans le chapitre précédent, permet de faire la correspondance entre le signal de photoluminescence et les populations de spin électronique. La durée des impulsions micro-ondes est choisie pour correspondre à une impulsion π sur la transition $|B\rangle \rightarrow |-\rangle$.

Le caractère séquentiel de notre expérience de CPT offre l'opportunité d'étudier l'accumulation étape par étape des populations dans l'état noir [150]. La séquence d'impulsions permettant la réalisation expérimentale est présentée en Figure 3.7 - (a). Le spin électronique est tout d'abord pompé optiquement dans sa projection $m_s = 0$ par l'action d'une impulsion laser de $2 \mu s$ combinée à un temps d'attente de $1 \mu s$. Puis,

la correspondance entre le niveau de signal de photoluminescence émis et les populations de spin électronique est établie grâce à une mesure de référence. Cette mesure a été décrite et utilisée dans le chapitre précédent [cf. §2.2.3]. Ensuite, la séquence de pompage CPT est appliquée \mathcal{N} fois. Elle est composée de deux impulsions MW1 et MW2 à résonance à 2-photons ($\delta = \delta_1 - \delta_2 = 0$), d'une durée T_π choisie pour correspondre à une impulsion π pour la transition $|B\rangle \rightarrow |-\rangle$. Les populations de l'état excité $|-\rangle$ sont finalement pompées dans l'état noir par la relaxation du système en Λ induite par une impulsion laser de durée 300 ns.

A chaque répétition de la séquence de CPT, la photoluminescence émise durant l'impulsion laser de 300 ns est enregistrée [Figure B.2 - (b)]. Ceci permet de déterminer la population de la projection $m_s = -1$ de spin électronique, et donc la population de l'état excité $|-\rangle$ au début de l'impulsion laser, notée $\mathcal{P}_{|-\rangle}^{(\mathcal{N})}$ pour la $\mathcal{N}^{\text{ème}}$ répétition de la séquence de CPT. L'étude de l'évolution des populations dans le système en Λ sera l'objet de la partie suivante. Nous verrons qu'il est possible de relier la population $\mathcal{P}_{|-\rangle}^{(\mathcal{N})}$ mesuré expérimentalement à la population de l'état noir à la fin de la séquence ($\mathcal{N} - 1$), notée $\mathcal{P}_{|D\rangle}^{(\mathcal{N}-1)}$. La relation liant ces deux quantités, pour $\mathcal{N} \geq 1$, est simplement donnée par

$$\mathcal{P}_{|D\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} = 1 - \mathcal{P}_{|-\rangle}^{(\mathcal{N})} . \quad (3.9)$$

Ainsi, la mesure de la photoluminescence à l'étape \mathcal{N} conduit directement à l'évaluation de la population de l'état noir à l'étape ($\mathcal{N} - 1$).

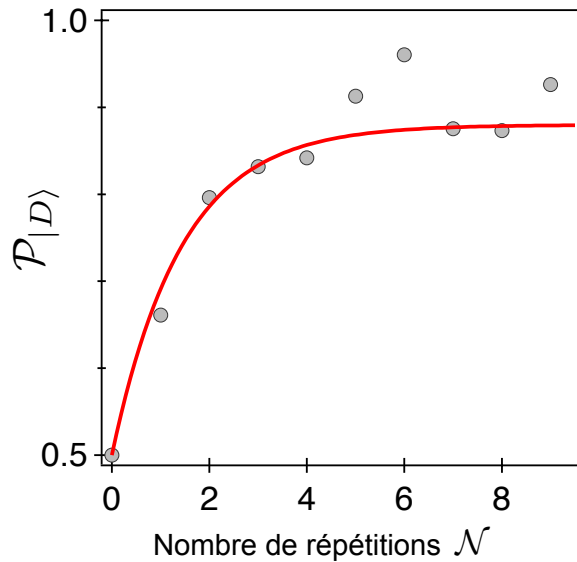


FIGURE 3.8 – Population de l'état noir $\mathcal{P}_{|D\rangle}$ en fonction du nombre de répétitions, \mathcal{N} , de la séquence de pompage. L'expérience est réalisée avec $\Omega_1/\Omega_2 = 0.64$. La courbe solide est un ajustement des données par le modèle développé dans la partie 3.2.2. Ce qui conduit au nombre caractéristique de séquences pour atteindre l'état stationnaire $\mathcal{N}_s = 1.4 \pm 0.3$.

Pour cette expérience, les puissances des champs micro-ondes sont telles que $\Omega_1/\Omega_2 = 0.64$. La Figure 3.8 présente la population de l'état noir en fonction du nombre de répétitions de la séquence de CPT. Le système démarre de l'état thermique correspondant à $\mathcal{P}_{|D\rangle}^{(0)} = 0.5$, puis la population de l'état noir augmente exponentiellement avec le nombre

de répétitions de la séquence de CPT jusqu'à saturer à une valeur de $\mathcal{P}_{|D\rangle}^{(\infty)} \sim 0.88$, définissant l'efficacité du processus de CPT. Pour comprendre les paramètres importants dans le processus de CPT, nous proposons de décrire, dans la partie suivante, la dynamique des populations du système en Λ durant les séquences CPT successives.

3.2.2 Equations de taux appliquées au CPT

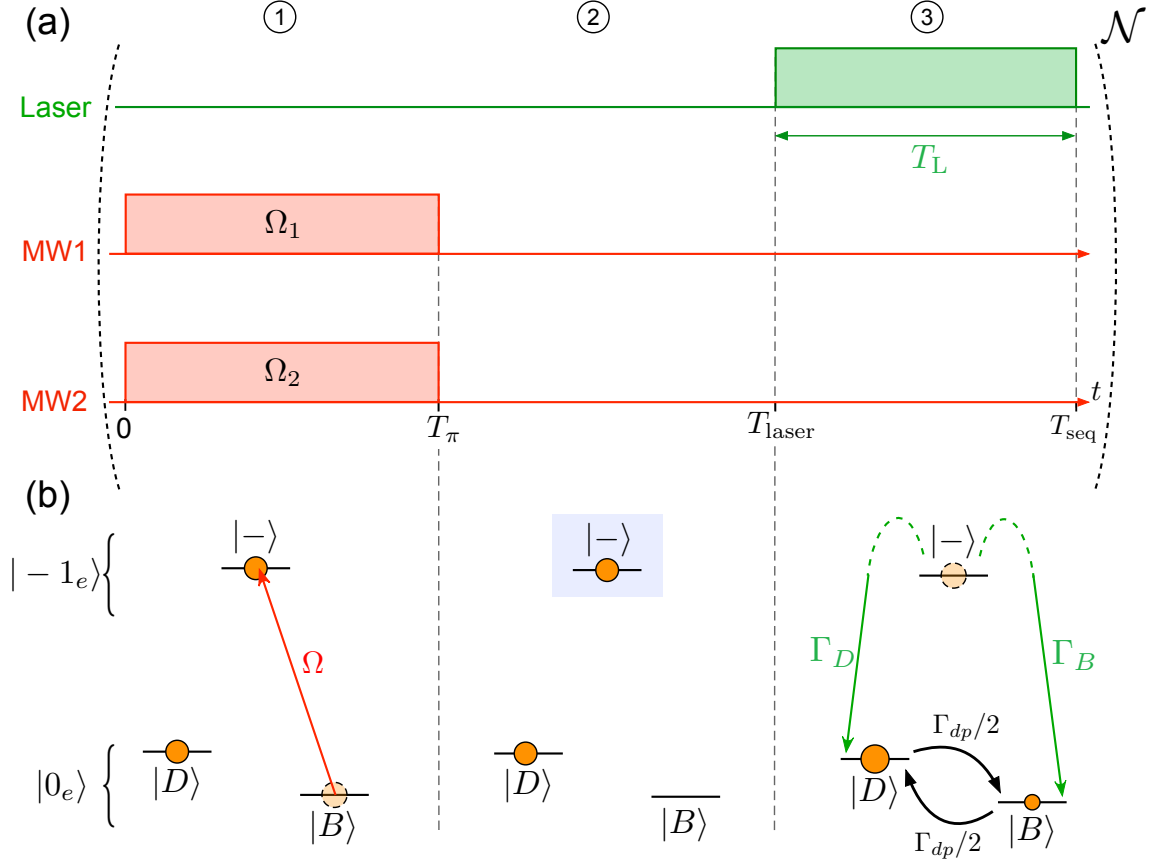


FIGURE 3.9 – (a) Séquence de polarisation de spin nucléaire. La durée de l'impulsion laser est notée $T_L = T_{\text{seq}} - T_{\text{laser}}$. La séquence est répétée \mathcal{N} fois. (b) Evolution des populations dans le système à 3 niveaux sous l'action de la séquence d'impulsions. Les champs micro-ondes induisent une oscillation de Rabi entre les états $|B\rangle$ et $|-\rangle$ à une pulsation $\Omega = \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}$. La population de l'état $|-\rangle$ (carré bleu) est mesurée au travers du niveau de signal de photoluminescence émis durant l'impulsion laser de la séquence de pompage. Les taux Γ_D et Γ_B représentent respectivement les taux de relaxation vers les états $|D\rangle$ et $|B\rangle$. La dépolarisation de spin nucléaire induite par l'illumination optique est décrite par le taux Γ_{dp} .

A résonance à 2-photons, $\delta = \delta_1 - \delta_2 = 0$, l'expérience de CPT peut être décrite par un modèle basé sur des équations de taux décrivant les mouvements de populations dans la base $\{|D\rangle, |B\rangle, |-\rangle\}$ définie précédemment par les équations (3.7) et (3.8). Le spin nucléaire étant initialement dans un état thermique, les états fondamentaux $|D\rangle$ et $|B\rangle$ sont également peuplés. La séquence de CPT est ensuite appliquée \mathcal{N} fois. Chaque séquence de CPT est composée de 3 parties distinctes [Figure B.2].

1. Deux impulsions micro-ondes simultanées réalisent un transfert de population de l'état $|B\rangle$ vers l'état $|-\rangle$. La durée des impulsions micro-ondes est choisie pour correspondre à une impulsion π pour la transition $|B\rangle \rightarrow |-\rangle$.

2. Un temps d'attente de durée $T_{\text{laser}} - T_{\pi} = 100$ ns durant lequel les populations n'évoluent pas.
3. Une impulsion laser permet d'induire la relaxation dans le système en Λ . Les taux de relaxation sont notés Γ_D et Γ_B respectivement vers les états $|D\rangle$ et $|B\rangle$. Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'illumination laser est aussi une source de déphasage de l'état de spin nucléaire et induit une relaxation accélérée de l'état de spin vers l'état thermique avec un taux noté Γ_{dp} .

Pour décrire l'expérience, nous allons tout d'abord nous intéresser à la $\mathcal{N}^{\text{ème}}$ répétition de la séquence de CPT. Les mouvements de populations durant la séquence d'impulsions sont représentés en Figure B.2 - (b). Au début de la séquence, à $t = 0$, les populations des états $|B\rangle$ et $|D\rangle$ sont égales à leurs populations à la fin de la séquence ($\mathcal{N}-1$), notées respectivement $\mathcal{P}_{|B\rangle}^{(\mathcal{N}-1)}$ et $\mathcal{P}_{|D\rangle}^{(\mathcal{N}-1)}$. En considérant la polarisation optique de spin électronique comme idéale, ces populations sont reliées par $\mathcal{P}_{|B\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} + \mathcal{P}_{|D\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} = 1$. Sous l'action des champs micro-ondes, seule la population de l'état $|B\rangle$ est affectée par le Hamiltonien d'interaction atome-champ dont l'expression est donnée par l'équation (3.3). Ainsi, les populations initialement dans $|B\rangle$ entament une oscillation de Rabi entre l'état brillant $|B\rangle$ et l'état excité $|-\rangle$ à une pulsation $\Omega = \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}$ avec Ω_1 et Ω_2 les pulsations de Rabi respectives des champs MW1 et MW2. A la fin des impulsions micro-ondes, la population de l'état $|-\rangle$, notée $\mathcal{P}_{|-\rangle}^{(\mathcal{N})}$, est donnée par

$$\mathcal{P}_{|-\rangle}^{(\mathcal{N})} = P_{|-\rangle}(T_{\pi}) = P_{|-\rangle}(T_{\text{laser}}) = \mathcal{P}_{|B\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} = 1 - \mathcal{P}_{|D\rangle}^{(\mathcal{N}-1)}. \quad (3.10)$$

Une impulsion laser est ensuite utilisée pour induire la relaxation dans le système en Λ . Le pompage dans l'état noir induit par la relaxation entre alors en compétition avec la dépolarisation de spin nucléaire due à l'illumination optique, Γ_{dp} . Comme ces phénomènes sont simultanés, nous devons résoudre les équations de taux régissant l'évolution des populations durant l'impulsion laser pour déterminer la population finale de l'état noir. Pour cela, nous définissons la probabilité de pompage par séquence, $\alpha_p = |\langle -|D\rangle|^2$, qui correspond au recouvrement de l'état excité $|-\rangle$ avec l'état noir $|D\rangle$. Ce coefficient définit la probabilité pour les populations de l'état $|-\rangle$ d'être transférées par la relaxation dans l'état $|D\rangle$. Il est relié au taux de relaxation du système par

$$\Gamma_D = \Gamma\alpha_p = \Gamma|\langle -|D\rangle|^2 \quad (3.11)$$

$$\Gamma_B = \Gamma(1 - \alpha_p) = \Gamma|\langle -|B\rangle|^2, \quad (3.12)$$

avec Γ le taux de polarisation optique du spin électronique du centre NV dans l'état $m_s = 0$. En général, $\Gamma_D \neq \Gamma_B$, le système en Λ présente donc une asymétrie qui peut être contrôlée expérimentalement au travers du recouvrement α_p par modification de la composition de l'état noir $|D\rangle$ en changeant les pulsations de Rabi des champs micro-ondes ou par modification de la composition de l'état $|-\rangle$ en changeant le champ magnétique statique appliqué B_z . Les équations de taux durant l'impulsion laser s'écrivent

$$\frac{dP_{|- \rangle}}{dt} = -\Gamma\alpha_p P_{|- \rangle} - \Gamma(1 - \alpha_p)P_{|- \rangle} = -\Gamma P_{|- \rangle}, \quad (3.13)$$

$$\frac{dP_{|D \rangle}}{dt} = -\frac{\Gamma_{dp}}{2}(P_{|D \rangle} - P_{|B \rangle}) + \Gamma\alpha_p P_{|- \rangle}, \quad (3.14)$$

$$\frac{dP_{|B \rangle}}{dt} = \frac{\Gamma_{dp}}{2}(P_{|D \rangle} - P_{|B \rangle}) + \Gamma(1 - \alpha_p)P_{|- \rangle}. \quad (3.15)$$

La conservation des populations dans le système implique

$$P_{|D \rangle}(t) + P_{|B \rangle}(t) + P_{|- \rangle}(t) = 1. \quad (3.16)$$

En intégrant l'équation (3.13) pour $t \in [T_{\text{laser}}, T_{\text{seq}}]$, avec la condition initiale donnée par l'équation (3.10), la population de l'état $|- \rangle$ s'écrit

$$P_{|- \rangle}(t) = P_{|- \rangle}(T_{\text{laser}})e^{-\Gamma(t-T_{\text{laser}})} = \left[1 - \mathcal{P}_{|D \rangle}^{(\mathcal{N}-1)}\right] e^{-\Gamma(t-T_{\text{laser}})}. \quad (3.17)$$

A l'aide des équations (3.16) et (3.17), l'équation d'évolution de la population de l'état noir (3.14) devient

$$\frac{dP_{|D \rangle}}{dt} + \Gamma_{dp}P_{|D \rangle}(t) = P_{|- \rangle}(T_{\text{laser}})e^{-\Gamma(t-T_{\text{laser}})} \left[\Gamma\alpha_p - \frac{\Gamma_{dp}}{2}\right] + \frac{\Gamma_{dp}}{2}. \quad (3.18)$$

$$= \mathcal{P}_{|B \rangle}^{(\mathcal{N}-1)} e^{-\Gamma(t-T_{\text{laser}})} \left[\Gamma\alpha_p - \frac{\Gamma_{dp}}{2}\right] + \frac{\Gamma_{dp}}{2}. \quad (3.19)$$

Cette équation est en tout point semblable à l'équation (2.26) du chapitre précédent en associant formellement $|D \rangle \leftrightarrow |0_e, \uparrow \rangle$ et $|B \rangle \leftrightarrow |0_e, \downarrow \rangle$. La résolution de cette équation différentielle est détaillée en annexe B. Le spin nucléaire étant initialement dans un état thermique $\mathcal{P}_{|B \rangle}^{(0)} = \mathcal{P}_{|D \rangle}^{(0)} = 0.5$, la population de l'état noir à la fin de la $\mathcal{N}^{\text{ème}}$ séquence de CPT $P_{|D \rangle}(T_{\text{seq}}) = \mathcal{P}_{|D \rangle}^{(\mathcal{N})}$ s'écrit

$$\mathcal{P}_{|D \rangle}^{(\mathcal{N})} = \frac{\alpha_p + \alpha_{dp}(0.5 - \alpha_p)}{\alpha_p + \alpha_{dp}(1 - \alpha_p)} - 0.5 \frac{\alpha_p(1 - \alpha_{dp})}{\alpha_p + \alpha_{dp}(1 - \alpha_p)} \exp\left(-\frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}_s}\right), \quad (3.20)$$

avec $\alpha_{dp} = 1 - e^{-\Gamma_{dp}T_L}$ la probabilité de dépolarisation par séquence, $T_L = T_{\text{seq}} - T_{\text{laser}}$ la durée de l'impulsion laser et $\mathcal{N}_s = -1/\ln(1 - \alpha_p - \alpha_{dp}(1 - \alpha_p))$ le nombre caractéristique de séquences pour atteindre le régime permanent. La population de l'état noir en régime stationnaire est

$$\mathcal{P}_{|D \rangle}^{(\infty)} = \frac{\alpha_p + \alpha_{dp}(0.5 - \alpha_p)}{\alpha_p + \alpha_{dp}(1 - \alpha_p)}. \quad (3.21)$$

Nous retrouvons dans cette expérience la même compétition que dans le chapitre précédent entre la probabilité de pompage par séquence définie par le paramètre α_p et la dépolarisation induite par le laser décrite par le coefficient α_{dp} . Ainsi, lorsque le CPT est très efficace $\alpha_p \gg \alpha_{dp}$, $\mathcal{P}_{|D \rangle}^{(\infty)} = 1$ et le spin nucléaire est parfaitement pompé dans l'état noir. Au contraire, dans le cas où la dépolarisation domine $\alpha_{dp} \gg \alpha_p$, $\mathcal{P}_{|D \rangle}^{(\infty)} = 0.5$ et le spin nucléaire reste dans un état thermique.

La dynamique d'accumulation de population dans l'état noir par itération de la séquence de CPT, présentée en Figure 3.7, peut être ajustée par l'équation (B.30) obtenu par la description de la dynamique du système en terme d'équations de taux. L'ajustement des données expérimentales conduit aux coefficients $\alpha_p = 0.43 \pm 0.07$ et $\alpha_{dp} = 0.12 \pm 0.03$. Le nombre caractéristique de séquences permettant d'atteindre l'état stationnaire est $\mathcal{N}_s = 1.4 \pm 0.03$. Ainsi, l'état noir se construit étape par étape par accumulation de populations piégées par les séquences de CPT successives. Dans une partie suivante, nous verrons comment la dépolarisation par séquence et par là même la valeur stationnaire des populations de l'état noir dépend de l'illumination laser. Nous allons maintenant nous intéresser à la composition de l'état de spin nucléaire créé par cette technique.

3.2.3 Manipulation cohérente d'un spin nucléaire par CPT

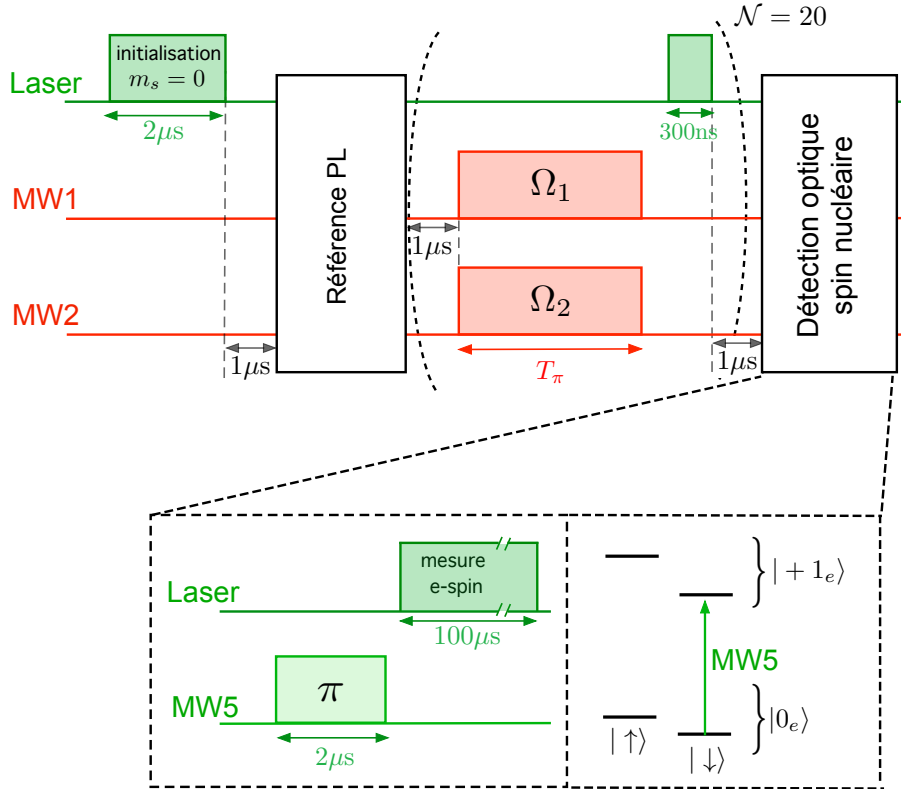


FIGURE 3.10 – Séquence d'impulsions permettant de mesurer la projection de l'état de pompage sur l'état de population $|\downarrow\rangle$. Pour cela, la séquence de CPT est répétée 20 fois pour atteindre l'état stationnaire de pompage puis une séquence de détection optique de l'état de spin nucléaire [cf. §2.2.2] permet de déterminer la projection sur l'état $|\downarrow\rangle$ de l'état de spin nucléaire créé par CPT.

Pour analyser la composition de l'état de spin nucléaire dans lequel le système est piégé par la séquence de CPT, nous utilisons la séquence d'impulsions présentée en Figure 3.10. Le spin nucléaire est préparé dans l'état stationnaire de pompage par répétition de la séquence de CPT à résonance à 2-photons ($\mathcal{N} = 20$). La projection sur l'état de population $|\downarrow\rangle$ de l'état de spin nucléaire ainsi créé, est mesurée par une

séquence de détection optique de l'état de spin nucléaire qui a été introduit dans le chapitre 2 [cf. §2.2.2]. Pour cela, une impulsion π , d'une durée de $2 \mu s$, sur le champ MW5 porte les populations de $|0_e, \downarrow\rangle$ dans l'état $|+1_e, \downarrow\rangle$. L'état final de spin électronique est mesuré en enregistrant le signal de photoluminescence émis durant les 300 ns au début d'une impulsion laser de $100 \mu s$. Cette longue impulsion laser permet de réinitialiser le spin nucléaire dans l'état thermique initial. L'expérience est répétée pour moyenner le signal de photoluminescence mesuré.

Cette mesure nous permet de déterminer la probabilité pour le spin nucléaire d'être dans l'état $|\downarrow\rangle$ à la fin des séquences CPT. Cependant, comme montré précédemment, le processus de CPT ne conduit pas à une préparation parfaite du spin nucléaire dans l'état de pompage dû au processus de dépolarisation induit par le laser. Ainsi, en notant ρ_{nuc} la matrice densité du spin nucléaire après les séquences CPT, la mesure donne accès à la quantité $\langle \downarrow | \rho_{nuc} | \downarrow \rangle$. En régime stationnaire, en considérant le spin électronique polarisé optiquement dans $m_s = 0$, cette probabilité pour le spin nucléaire s'écrit

$$\langle \downarrow | \rho_{nuc} | \downarrow \rangle = \mathcal{P}_{|D\rangle}^{(\infty)} |\langle \downarrow | D \rangle|^2 + (1 - \mathcal{P}_{|D\rangle}^{(\infty)}) |\langle \downarrow | B \rangle|^2, \quad (3.22)$$

avec $\mathcal{P}_{|D\rangle}^{(\infty)}$ la population de l'état piége en régime permanent. Celle-ci est mesurée comme précédemment en enregistrant la photoluminescence émise durant les séquences de CPT successives. La conservation des populations implique $|\langle \downarrow | D \rangle|^2 + |\langle \downarrow | B \rangle|^2 = 1$. Ainsi, la probabilité de trouver dans l'état $|\downarrow\rangle$ un système initialement préparé dans l'état piége $|D\rangle$ est donnée en régime stationnaire par

$$|\langle \downarrow | D \rangle|^2 = \frac{\langle \downarrow | \rho_{nuc} | \downarrow \rangle - (1 - \mathcal{P}_{|D\rangle}^{(\infty)})}{2\mathcal{P}_{|D\rangle}^{(\infty)} - 1}. \quad (3.23)$$

Cette équation nous permet d'évaluer la composition de l'état piége $|D\rangle$ dans la base des états de population $\{|\downarrow\rangle, |\uparrow\rangle\}$. La Figure 3.11 présente le résultat de la mesure de la probabilité $|\langle \downarrow | D \rangle|^2$ en fonction du rapport des pulsations de Rabi des champs micro-ondes Ω_1/Ω_2 . Dans le cas où $\Omega_1 \ll \Omega_2$, la probabilité $|\langle \downarrow | D \rangle|^2 \approx 0$ donc $|D\rangle \approx |\uparrow\rangle$. Dans le cas contraire, lorsque $\Omega_1 \gg \Omega_2$, la probabilité $|\langle \downarrow | D \rangle|^2 \approx 1$ et $|D\rangle \approx |\downarrow\rangle$. Entre ces deux cas extrêmes, l'état de pompage présente une composition intermédiaire des états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$.

La projection de l'état noir théoriquement créé par le processus de CPT, dont l'expression est rappelée par l'équation (3.7), sur l'état de population $|\downarrow\rangle$ s'écrit

$$|\langle \downarrow | D \rangle|^2 = \frac{(\Omega_1/\Omega_2)^2}{1 + (\Omega_1/\Omega_2)^2}. \quad (3.24)$$

La courbe rouge de la Figure 3.11 représente le tracé de l'équation (3.24). Cette expression théorique présente un bon accord avec la mesure de la composition de l'état de pompage résultant de notre expérience. Ainsi, l'état de pompage obtenu se comporte, en fonction de Ω_1/Ω_2 , comme l'état noir attendu dans le processus de CPT. Ceci constitue une preuve supplémentaire que l'interprétation de ce phénomène comme CPT

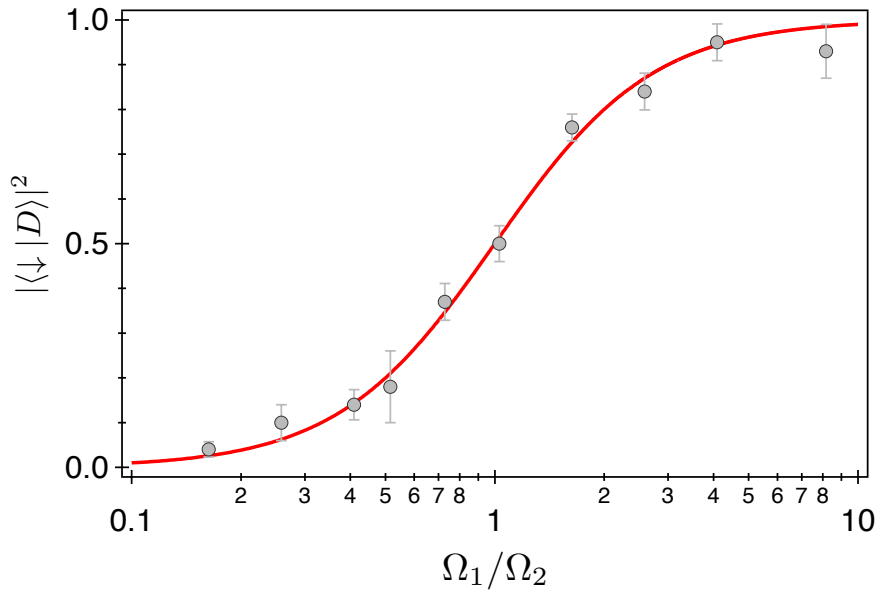


FIGURE 3.11 – Projection de l'état de pompage $|D\rangle$ sur l'état de population $|\downarrow\rangle$ en fonction du rapport des oscillations de Rabi Ω_1/Ω_2 des champs micro-ondes. La courbe rouge est le tracé de l'équation (3.24) décrivant la composition théorique de l'état noir obtenu par CPT.

d'un spin nucléaire unique est correct. De plus, nous venons ici de démontrer une nouvelle méthode de manipulation cohérente de l'état de spin nucléaire au travers du contrôle de la composition de l'état noir. Cependant, il nous reste à démontrer la présence de cohérences créées par le phénomène de CPT. Ce sujet est traité dans la partie suivante en considérant l'effet de l'illumination optique sur l'état de spin nucléaire.

3.3 Relaxation dans le système en Λ

La préparation de l'état noir dans le régime séquentiel permet le contrôle de chaque étape du processus de CPT. En effet, nous venons de voir qu'il était possible de contrôler l'évolution des populations dans le système et d'en observer la dynamique. Nous proposons maintenant d'étudier le processus de relaxation qui est contrôlé au travers de l'illumination laser. Nous étudierons tout d'abord l'influence de la durée laser sur l'état de spin nucléaire. Puis, par le contrôle temporel de la relaxation dans le système, nous observerons l'apparition de nouvelles résonances noires dans la représentation spectrale du CPT.

3.3.1 Etude de la dépolarisation de spin nucléaire sous illumination optique

L'utilisation d'impulsions lasers, permettant de générer le processus de relaxation dans le système en Λ , représente un ingrédient essentiel de l'expérience de CPT décrite dans ce chapitre. Cependant, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, l'illumination optique induit une dépolarisation du spin nucléaire et accélère la relaxation du spin vers l'état thermique. Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de

la durée laser sur l'efficacité du processus de CPT. Pour cela, nous allons tout d'abord étudier la dépolarisation dans le cas où l'état noir est proche d'un état de population. Puis nous verrons que la dépolarisation dépend de l'état noir considéré et en particulier de sa cohérence. Ceci nous mènera à l'observation de la cohérence de spin nucléaire créée par CPT.

Influence de la durée laser

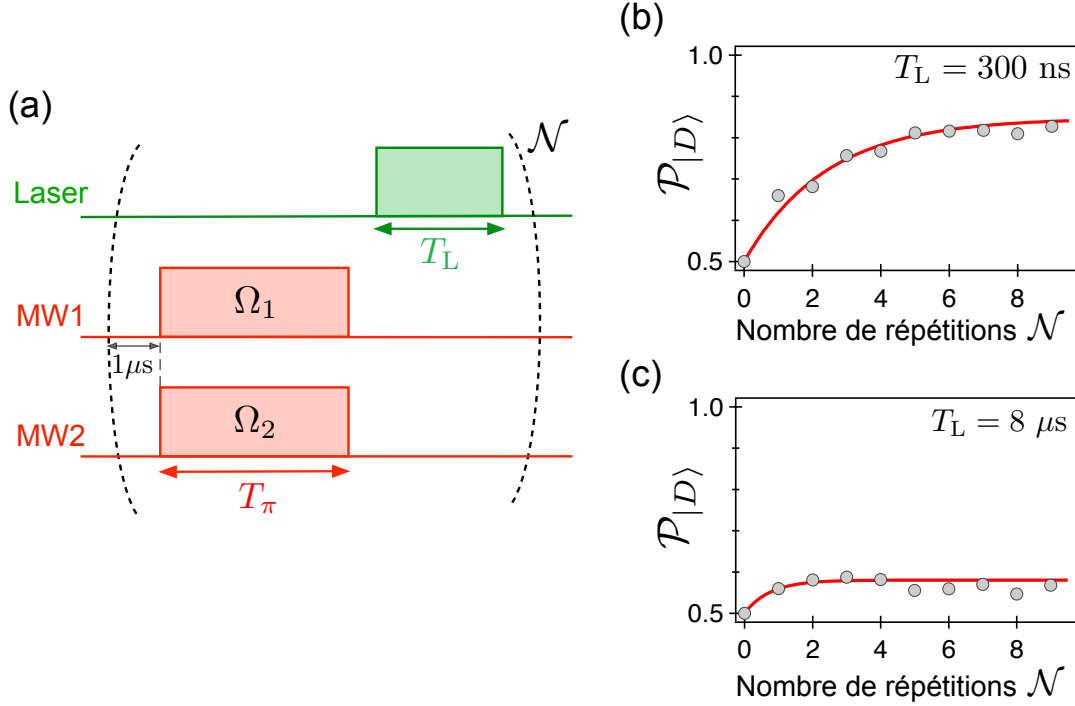


FIGURE 3.12 – (a) Séquence d'impulsions permettant d'observer l'accumulation de populations dans l'état noir [cf. 3.2.1]. La durée des impulsions micro-ondes, notée T_π , est choisie pour correspondre à une impulsion π pour la transition $|B\rangle \rightarrow |-\rangle$. (b) et (c) Population dans l'état noir $\mathcal{P}_{|D\rangle}$ en fonction du nombre de répétitions de la séquence de CPT. Les puissances des champs micro-ondes sont choisies telles que $\Omega_1/\Omega_2 = 0.26$ et les durées laser sont fixées à (b) $T_L = 300 \text{ ns}$ et (c) $T_L = 8 \mu\text{s}$.

Pour étudier l'effet de la durée laser sur le processus de CPT, l'expérience de mesure de la population de l'état noir en fonction du nombre de séquences de pompage est répétée pour différentes durées de l'impulsion laser, T_L [Figure 3.12 - (a)]. Les puissances des champs micro-ondes sont choisies telles que $\Omega_1/\Omega_2 = 0.26$. L'état noir ainsi créé est proche de l'état de population $|D\rangle \approx |\uparrow\rangle$. Le résultat de cette expérience est présenté en Figure 3.12 - (b) et - (c). On observe, comme lors de l'expérience de polarisation de spin nucléaire du chapitre précédent, que l'état final du processus de CPT s'approche de l'état thermique $\mathcal{P}_{|D\rangle} = 0.5$, lorsque la durée de l'impulsion laser augmente.

Pour quantifier ce phénomène, les résultats expérimentaux sont ajustés par l'équation (B.30) afin d'extraire la probabilité de dépolarisation par séquence α_{dp} . La Figure 3.13 présente la probabilité α_{dp} pour différentes durées lasers. Cette expérience montre une augmentation de la probabilité de dépolarisation par séquence lorsque la durée d'illumination optique augmente. Comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre précé-

dent, l'illumination optique du centre NV est la cause d'une fluctuation aléatoire de l'interaction hyperfine, ce qui se traduit par un déphasage du spin nucléaire et donc un retour accéléré vers un état thermique. Les taux de dépolarisation $\Gamma_{1,\text{nuc}}^{\text{laser}}$ et de déphasage $\Gamma_{2,\text{nuc}}^{\text{laser}}$ du spin nucléaire sont ainsi augmentés sous illumination optique [36, 119].

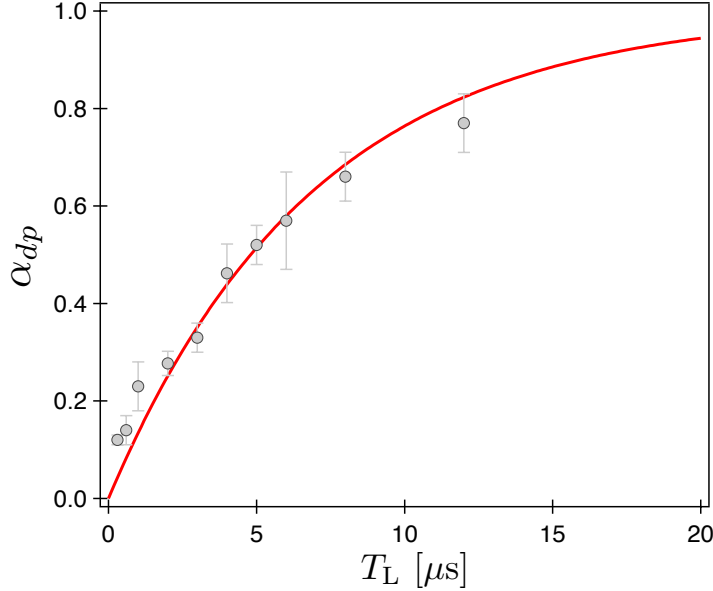


FIGURE 3.13 – Probabilité de dépolarisation par séquence α_{dp} en fonction de la durée laser T_L . La courbe rouge est un ajustement des données par l'expression $\alpha_{dp} = 1 - e^{-\Gamma_{dp}T_L}$. Ceci conduit au temps de relaxation $T_{1,\text{nuc}}^{\text{laser}} = 1/\Gamma_{dp} = 7.0 \pm 0.4 \mu\text{s}$.

Pour évaluer le temps de relaxation du spin nucléaire, les données expérimentales de la Figure 3.13 sont ajustées par l'expression de $\alpha_{dp} = 1 - e^{-\Gamma_{dp}T_L}$ avec Γ_{dp} le taux de dépolarisation du spin nucléaire sous illumination laser. Le système étant préparé dans un état noir proche d'un état de population, le temps de relaxation mesuré ici correspond au temps de relaxation longitudinal du spin nucléaire $T_{1,\text{nuc}}^{\text{laser}}$. L'ajustement des données conduit à $T_{1,\text{nuc}}^{\text{laser}} = 1/\Gamma_{dp} = 7.0 \pm 0.4 \mu\text{s}$ à puissance optique de saturation. Nous retrouvons le même ordre de grandeur pour $T_{1,\text{nuc}}^{\text{laser}}$ que dans le chapitre précédent. Les expériences de CPT et de polarisation nucléaire ont été réalisées sur deux systèmes de spins différents appartenant à la même famille de couplage. Une légère différence dans l'amplitude du couplage hyperfin entre ces deux systèmes peut expliquer l'écart entre les valeurs de $T_{1,\text{nuc}}^{\text{laser}}$ mesurées.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'effet de ce déphasage sur un état de superposition présentant des cohérences créées par CPT.

Cohérence du spin nucléaire créée par CPT

Nous avons démontré précédemment la manipulation des populations de spin nucléaire par CPT. Cependant, le processus de CPT doit aussi créer une cohérence de spin nucléaire. La cohérence dépend du rapport des amplitudes des pulsations de Rabi suivant l'équation

$$\langle D | \downarrow \rangle \langle \uparrow | D \rangle = \frac{\Omega_1/\Omega_2}{1 + (\Omega_1/\Omega_2)^2}. \quad (3.25)$$

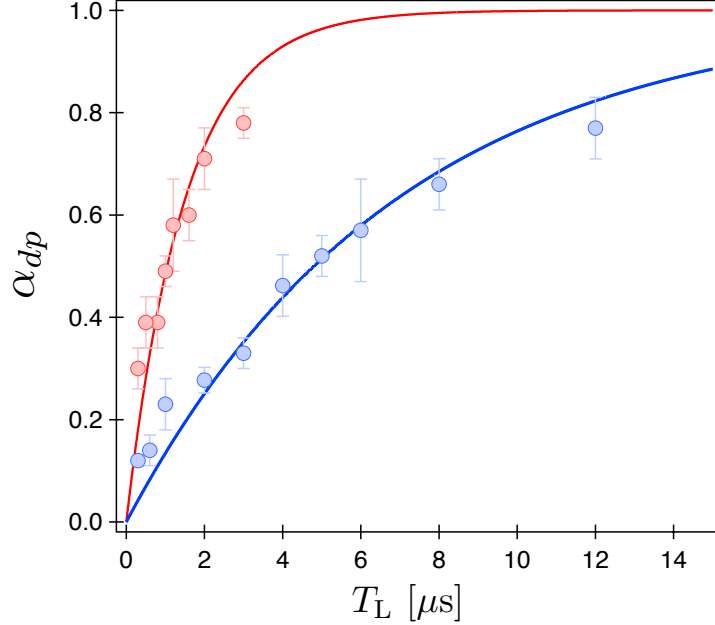


FIGURE 3.14 – Probabilité de dépolariation par séquence α_{dp} en fonction de la durée de l’impulsion laser T_L . Les puissances micro-ondes sont choisies telles que $\Omega_1/\Omega_2 = 0.26$ pour la courbe bleue et $\Omega_1/\Omega_2 = 1.08$ pour la courbe rouge. L’ajustement de la courbe bleue conduit à $T_{1,\text{nuc}}^{\text{laser}} = 7.0 \pm 0.4 \mu\text{s}$ et l’ajustement de la courbe rouge donne $T_{2,\text{nuc}}^{\text{laser}} = 1.5 \pm 0.1 \mu\text{s}$.

Elle est maximale pour $\Omega_1 = \Omega_2$, ce qui correspond au cas où l’état noir est une superposition maximale des états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$, $|D\rangle = (|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle)/\sqrt{2}$. Dans ce cas, la projection sur l’état de population est $|\langle D|\downarrow\rangle|^2 = 0.5$ ce qui n’est pas différent d’un état thermique, alors que la cohérence est maximale $\langle D|\downarrow\rangle\langle\uparrow|D\rangle = 0.5$. La relaxation de cet état de spin nucléaire vers l’état thermique se fait sans mouvement de population mais par disparition des cohérences de spin nucléaire. La mesure du temps de relaxation du spin nucléaire correspond alors à la mesure du temps de relaxation des cohérences $T_{2,\text{nuc}}^{\text{laser}} = 1/\Gamma_{2,\text{nuc}}^{\text{laser}}$.

Pour réaliser cette expérience, les amplitudes des champs micro-ondes utilisés dans la préparation de l’état noir sont donc choisies telles que $\Omega_1/\Omega_2 = 1.08$. Comme précédemment, la probabilité de dépolariation par séquence, α_{dp} , est mesurée pour différentes durées de l’impulsion laser, T_L . Les données en rouge sur la Figure 3.14 représentent le résultat de cette expérience. L’ajustement des données par l’équation (B.30) conduit à un temps de relaxation des cohérences de spin nucléaire sous illumination optique $T_{2,\text{nuc}}^{\text{laser}} = 1.5 \pm 0.1 \mu\text{s}$. Cette valeur est inférieure au temps de relaxation mesuré précédemment pour un état de population (courbe bleue en Figure 3.14). Ceci montre que la composition de l’état noir créé lorsque $\Omega_1/\Omega_2 = 1.08$ et $\Omega_1/\Omega_2 = 0.26$ diffère dans leurs natures et donc que le processus de CPT créé des cohérences de spin nucléaire lorsque $\Omega_1 \approx \Omega_2$.

Les cohérences de spin nucléaire semblent être plus sensibles à l’illumination laser que les populations, $\Gamma_{1,\text{nuc}}^{\text{laser}} \leq \Gamma_{2,\text{nuc}}^{\text{laser}}$. Ces taux sont fixés par la précession du spin nucléaire durant l’illumination laser. La phase aléatoire accumulée par la précession autour de l’axe de quantification dans l’état fondamental du centre NV contribue au déphasage $\Gamma_{2,\text{nuc}}^{\text{laser}}$. Alors que la précession autour de l’axe orthogonal à l’axe de quantification

dans l'état fondamental induit la relaxation longitudinale $\Gamma_{1,\text{nuc}}^{\text{laser}}$. Les relaxations ainsi créées sont en général d'amplitudes différentes dépendant de la différence d'interaction hyperfine entre l'état fondamental et excité du centre NV [119].

Dans cette partie, nous avons démontré la présence de cohérences induites par le processus de CPT en étudiant la relaxation de l'état noir vers l'état thermique initial. Ceci nous a permis d'étudier l'effet de l'illumination optique du système dans la création de l'état noir.

3.3.2 Contrôle temporel de la relaxation

Le contrôle de la relaxation du système en Λ par des impulsions lasers. Permet également de varier le temps T_{seq} entre deux excitations micro-ondes et d'étudier son effet sur la construction de l'état noir.

Résonances noires multiples

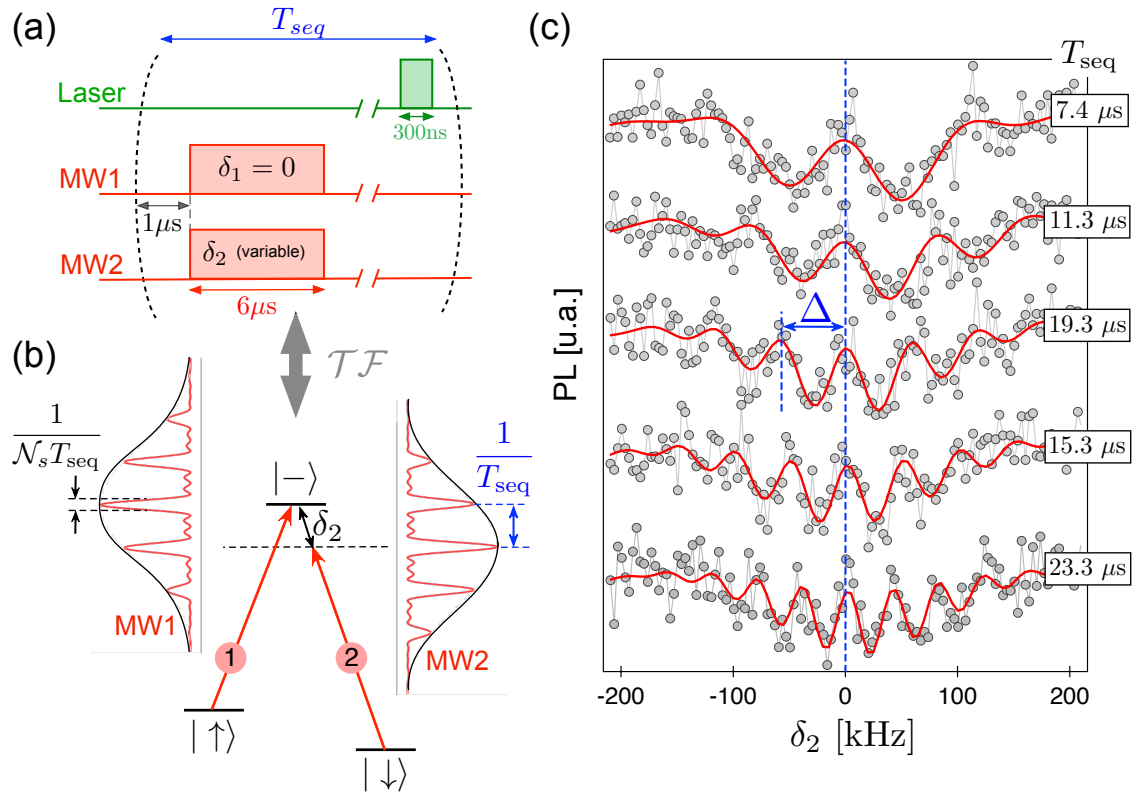


FIGURE 3.15 – (a) Séquence d'impulsions utilisée pour réaliser le CPT d'un spin nucléaire. La fréquence de la MW1 est fixée en résonance, $\delta_1 = 0$, alors que la fréquence de MW2, δ_2 , est balayée autour de la transition $|\downarrow\rangle \rightarrow |-\rangle$. La durée totale de la séquence CPT, T_{seq} , est contrôlée en modifiant l'intervalle de temps entre la fin des impulsions micro-ondes et le début de l'impulsion laser. (b) Spectres ODMR obtenus avec la séquence CPT pour différentes valeurs de la durée de séquence T_{seq} . La différence de fréquence entre le pic central et le premier pic latéral est notée Δ . (c) Représentation fréquentielle de la séquence d'impulsions vue par le spin nucléaire. Le système en Λ est excité par des peignes de fréquences.

La durée totale de la séquence CPT, T_{seq} , est contrôlée en modifiant l'intervalle de temps séparant les impulsions micro-ondes de l'impulsion laser [Figure 3.15 - (a)]. Des

spectres de résonance magnétique semblables à celui décrit dans la partie 3.1.2 peuvent aussi être enregistrés pour différentes durées de la séquence d'impulsions. Pour cela, le champ MW1 est placé en résonance, $\delta_1 = 0$, avec la transition $|\uparrow\rangle \rightarrow |-\rangle$ alors que la fréquence du champ MW2 est balayée autour de la transition $|\downarrow\rangle \rightarrow |-\rangle$. La photoluminescence est enregistrée pour chaque répétition de la séquence d'impulsions permettant de déterminer la probabilité de transition du spin électronique de $m_s = 0$ vers $m_s = -1$. La séquence est répétée $\mathcal{N} = 2000$ fois pour moyenner le signal de photoluminescence reçu, puis la fréquence du champ MW2, δ_2 , est incrémentée.

Les spectres de résonance magnétique obtenus sont présentés en Figure 3.15 - (b). Un réseau de résonances noires apparaît dans le spectre lorsque la durée de séquence augmente. Chacune de ces résonances indique que le spin nucléaire est piégé dans un état qui n'interagit pas avec les champs micro-ondes. Il est ainsi possible d'observer le phénomène de CPT pour des désaccords à 2-photons non nuls. La période, Δ , du réseau de résonances noires évolue avec la durée de séquence. La Figure 3.16 - (a) montre que la période évolue suivant $\Delta^{-1} = T_{\text{seq}}$. De plus, la largeur des résonances noires s'affine de manière significative lorsque la durée de la séquence augmente [Figure 3.16 - (b)]. Pour comprendre ces observations, nous devons analyser la séquence de CPT dans le domaine spectral.

Peignes de fréquences micro-ondes

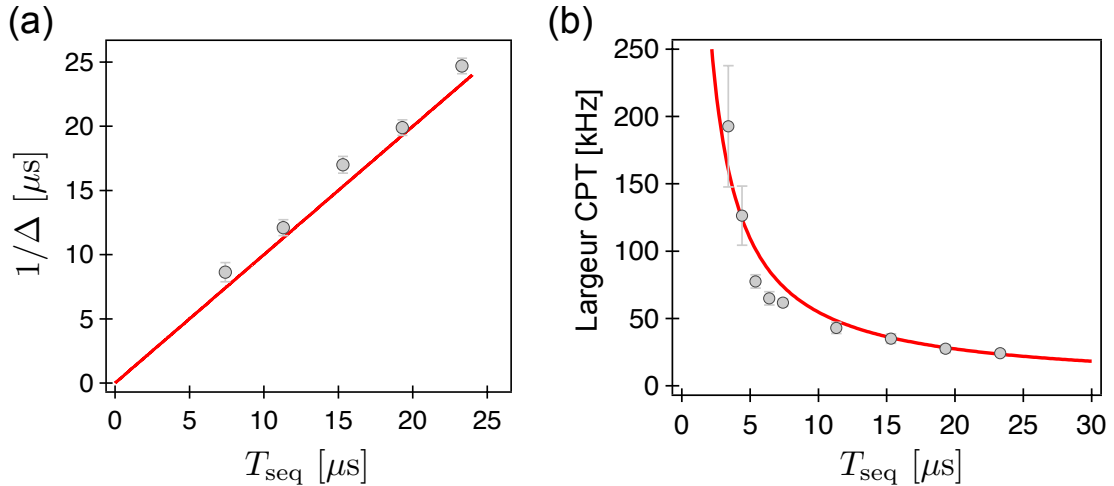


FIGURE 3.16 – Fréquence du réseau de résonances noires Δ^{-1} en fonction de la durée de séquence T_{seq} . La courbe rouge correspond au tracé de $\Delta^{-1} = T_{\text{seq}}$. (b) Largeur des résonances noires en fonction de la durée de séquence T_{seq} . La courbe rouge est un ajustement des données par la fonction $[\mathcal{N}_s T_{\text{seq}}]^{-1}$, conduisant à $\mathcal{N}_s = 1.8 \pm 0.1$.

Dans la partie 3.2.1, nous avons vu que l'établissement de l'état noir en régime stationnaire nécessitait l'interaction avec plusieurs séquences de CPT successives. Ceci signifie que le spin nucléaire interagit avec un nombre caractéristique de séquences de CPT, \mathcal{N}_s , avant d'atteindre l'état noir. Dans le domaine spectral, la succession de \mathcal{N}_s impulsions micro-ondes de durée T_{MW} se répétant tout les T_{seq} correspond à un peigne de fréquences dont les dents sont séparées de T_{seq}^{-1} avec une enveloppe de largeur fréquentielle T_{MW}^{-1} [Figure 3.15 - (c)]. De plus, la largeur de chacune des dents est

donnée par $[\mathcal{N}_s T_{\text{seq}}]^{-1}$, avec \mathcal{N}_s le nombre caractéristique de séquences CPT requises pour atteindre l'état stationnaire de spin nucléaire.

En suivant cette analyse, le phénomène de CPT apparaît dès que deux dents des peignes micro-ondes correspondant à MW1 et MW2 [Figure 3.15 - (c)] se recouvrent. Ce qui est le cas dès que le désaccord à deux photons δ est tel que $\delta = nT_{\text{seq}}^{-1}$ avec n un nombre entier. Ainsi, nous retrouvons ici que l'intervalle en fréquence entre deux résonances noires successives est $\Delta = T_{\text{seq}}^{-1}$ comme observé expérimentalement [Figure 3.16 - (a)]. De plus, l'ajustement de la largeur des résonances noires observées [Figure 3.16 - (b)] par l'expression de la largeur des dents du peigne micro-onde $[\mathcal{N}_s T_{\text{seq}}]^{-1}$ conduit à $\mathcal{N}_s = 1.8 \pm 0.1$. Cette valeur est en bon accord avec celle déjà mesurée au travers de l'expérience de construction séquentielle de l'état noir [Figure 3.8]. Ceci confirme l'interprétation par les peignes de fréquences micro-ondes du phénomène de résonances noires multiples.

La dynamique du phénomène de CPT en régime séquentiel, où la relaxation est séparée temporellement du contrôle cohérent, diffère drastiquement de sa version continue étudiée en physique atomique. En effet, en régime continu, le pompage par CPT résulte de la compétition entre la manipulation cohérente du système par les champs lasers et le taux de relaxation, Γ , par émission spontanée. Cette compétition se manifeste par une largeur fréquentielle de la résonance noire donnée par $\Omega_2^2 / ((2\pi)^2 \Gamma)$ dans le cas où $\Omega_1 \ll \Omega_2$ et où la décohérence de l'état fondamental est négligée [125]. Dans notre expérience, la relaxation étant temporellement découplée de l'excitation cohérente, elle ne joue aucun rôle dans la largeur des résonances noires. Cette largeur est alors gouvernée par la durée de séquence T_{seq} et par le nombre caractéristique de répétition nécessaire pour atteindre le régime permanent \mathcal{N}_s . Ce dernier paramètre pourraient être contrôlés en modifiant l'aire des impulsions micro-ondes pour rendre l'accumulation de populations dans l'état noir plus ou moins efficace.

La largeur des résonances noires est cependant limitée intrinsèquement par deux paramètres du système de spins. Tout d'abord, l'état noir de spin nucléaire ne peut exister que si T_{seq} est plus court que le temps de relaxation longitudinal du spin électronique du centre NV, $T_{1,e} = 1/\Gamma_{1,e}$. Au delà de ce temps, le spin électronique est thermalisé avec la matrice de diamant et les états $m_s = 0$ et $m_s = -1$ sont également peuplés, ce qui détruit l'état noir de spin nucléaire. Le temps $T_{1,e}$ est limité à quelques millisecondes à température ambiante par les vibrations du cristal mais peut atteindre plusieurs secondes à température cryogénique [89]. Le deuxième paramètre important est le temps de déphasage intrinsèque du spin nucléaire en l'absence d'illumination laser $T_{2,\text{nuc}}^* = 1/\Gamma_{2,\text{nuc}}^*$. Le temps de séquence se doit d'être plus court que $T_{2,\text{nuc}}^*$ pour que la cohérence nucléaire de l'état noir soit préservée. Le temps de cohérence $T_{2,\text{nuc}}^*$ peut atteindre plusieurs secondes à température ambiante [96]. Ainsi, la limite fondamentale à la largeur spectrale du phénomène de CPT est donnée par $\Gamma_0 = \max\{\Gamma_{1,e}, \Gamma_{2,\text{nuc}}^*\} \approx \text{kHz}$, mais peut atteindre potentiellement le régime sub-Hertz à basse température et dans des échantillons isotopiquement enrichis en ^{12}C [96]. De telles largeurs des résonances noires peuvent ouvrir la voie vers des applications des spins nucléaires dans le domaine de la métrologie [7].

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons démontré le piégeage cohérent de population d'un spin nucléaire unique à température ambiante. L'interaction hyperfine entre le spin nucléaire d'un noyau de ^{13}C et le spin électronique d'un centre NV nous a permis d'isoler une structure de niveaux d'énergie en Λ . Un des points essentiels de notre travail a été l'utilisation de la propriété de polarisation optique du spin électronique du centre NV pour créer une relaxation artificielle dans le système en Λ nucléaire. Ceci nous a conduit à une réalisation séquentielle du processus de CPT. Nous avons alors été en mesure d'étudier la construction de l'état noir en régime transitoire et donc d'observer l'accumulation de populations dans l'état de pompage. La construction de l'état noir par accumulation d'excitations successives créées par les séquences de CPT, conduit à l'apparition de résonances noires multiples dans le domaine spectral. Nous avons alors montré qu'en régime séquentiel le phénomène de CPT se manifeste aussi pour des désaccords à 2-photons non nuls et que la largeur des résonances noires ne dépend que du processus d'accumulation d'excitations du spin nucléaire.

La réalisation de cette expérience est conditionnée sur notre capacité à induire la relaxation dans le système en Λ micro-onde. Pour le système de spins considéré durant ce chapitre, nous avons pu tirer profit de la propriété très particulière de polarisation de spin électronique du centre NV sous illumination optique. Cependant, comme nous l'avons démontré, l'illumination laser détruit l'état quantique du spin nucléaire et donc limite l'efficacité du processus de CPT. Pour aller plus loin, nous devons réussir à nous affranchir de l'illumination optique pour la détection du spin électronique et la relaxation dans le système en Λ . Une technique intéressante repose sur le couplage d'ensemble de spins électroniques à un résonateur micro-onde supraconducteur [33]. Ce système quantique hybride porté à une température de 20 mK, permet, en tirant profit des techniques développées dans le domaine des circuits quantiques, de réaliser la détection micro-onde de 150 spins électroniques en 1 s d'intégration [151]. Cette méthode poussée à la limite ultime de détection d'un spin électronique unique, nous permettra de nous affranchir complètement de l'illumination laser du centre NV et ainsi de réaliser la manipulation et la détection du spin électronique via des champs micro-ondes [152]. Dans le chapitre suivant, nous allons détailler la mise en place de cette expérience de détection micro-onde du spin électronique associé à un centre NV unique.

Vers la détection micro-onde d'un centre NV unique

Sommaire

4.1	Sensibilité de RPE au spin unique	100
4.1.1	Principe de l'expérience	100
4.1.2	Couplage spin-résonateur	102
4.1.3	Vers une sensibilité au spin unique	105
4.2	Cohérence d'un centre NV unique en régime de champ magnétique nul	107
4.2.1	Transitions d'horloge en régime de champ nul	108
4.2.2	Centres NV natifs dans un échantillon à concentration naturelle en impuretés de ^{13}C	111
4.2.3	Centres NV natifs dans un échantillon isotopiquement enrichi en ^{12}C	115
4.2.4	Centres NV proches d'une surface	118
4.3	Vers la détection micro-onde d'un centre NV unique	122
4.3.1	Implantation de centres NV	122
4.3.2	Spin nucléaire d'azote ^{15}N sous champ magnétique transverse	128
4.3.3	Résonateur LC sur diamant	134

Introduction

Le centre NV du diamant a suscité un grand engouement dans le domaine de l'information quantique [114, 153] et des capteurs quantiques [51, 52, 35, 30] au vu de ses intéressantes propriétés de spin électronique qui sont de plus couplées à ses propriétés optiques. En effet, comme nous l'avons détaillé au chapitre 1, le spin électronique du centre NV possède deux propriétés optiques importantes à température ambiante. Tout d'abord, le niveau de photoluminescence émise sous excitation laser verte ($\lambda = 532 \text{ nm}$) par le centre NV dépend de son état de spin électronique ce qui permet de réaliser une détection optique de la résonance de spin [18, 82]. De plus, sous illumination laser, le spin électronique se polarise par pompage optique dans l'état $m_s = 0$ suivant l'axe du centre NV [74]. En contrepartie, l'illumination optique du centre NV perturbe son environnement. Pour les applications en tant que capteur, l'utilisation du laser a bien

souvent des effets néfastes sur les échantillons à caractériser. Par exemple, dans les expériences de détection de bio-molécules à l'échelle nanométrique par résonance paramagnétique électronique (RPE) [52], il peut conduire à l'ionisation des molécules à étudier et à un échauffement local de l'échantillon [51, 104]. De plus, le centre NV lui-même est photo-ionisé sous illumination optique passant de l'état NV^- à NV^0 [154, 155, 156] ce qui crée d'importantes fluctuations de charges dans l'environnement immédiat du centre NV [157]. Nous verrons dans ce chapitre que cet effet peut devenir un facteur limitant de la cohérence du spin. Enfin, concernant les applications à l'information quantique basées sur les spins nucléaires dans le diamant, nous avons démontré au cours des chapitres précédents que l'illumination laser est responsable d'une relaxation accélérée de l'état quantique de spin nucléaire vers un état thermique [36], ce qui s'est avéré être un des facteurs limitant dans l'efficacité du processus de CPT du spin nucléaire. Pour s'affranchir des inconvénients liés à l'illumination laser du centre NV, il semble être intéressant de développer une méthode alternative de détection du spin électronique.

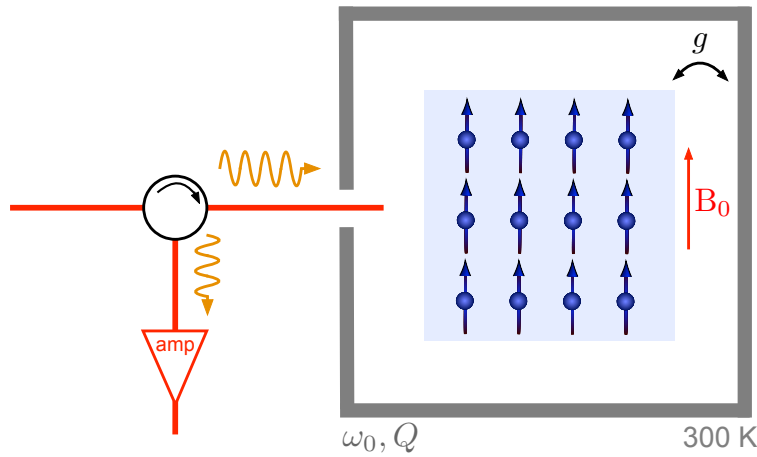


FIGURE 4.1 – Schéma de principe du fonctionnement d'un spectromètre RPE standard. Un ensemble de spins est placé dans une cavité micro-onde de fréquence $\omega_0/2\pi$ et de facteur de qualité Q . Le paramètre g représente le couplage d'un spin au champ électromagnétique de la cavité. Un champ magnétique B_0 permet de modifier la fréquence de précession des spins par effet Zeeman. Le facteur de qualité de la cavité est mesuré en enregistrant après amplification (amp) le signal réfléchi par la cavité. Lorsque les deux systèmes sont à résonance, le facteur de qualité chute dû à l'absorption d'une partie de la puissance micro-onde par les spins.

Une alternative possible est de réaliser une détection micro-onde du spin électronique, selon le principe même des expériences usuelles de RPE [14]. Un échantillon contenant un ensemble de spins électroniques à étudier est placé dans une cavité micro-onde. Un champ magnétique statique permet de modifier la fréquence de résonance des spins par effet Zeeman. Lorsque la fréquence des spins est résonante avec la cavité, une partie de la puissance du champ micro-onde est absorbée par les spins, ce qui est détecté après amplification comme un changement du facteur de qualité de la cavité micro-onde [Figure 4.1]. Il est possible de montrer que la sensibilité d'un tel spectromètre RPE est donnée par [151]

$$S = \frac{1}{p} \sqrt{n} \sqrt{\frac{\kappa \Gamma_2^*}{g^2}} \frac{1}{\sqrt{\Gamma_1}}, \quad (4.1)$$

où p est la polarisation des spins électroniques, $n = S[\omega]/\hbar\omega$ le nombre de photons de bruit dans la bande de détection, Γ_2^* et Γ_1 sont respectivement les taux de relaxation des cohérences et des populations des spins, $\kappa = \omega_0/Q$ représente les pertes de la cavité micro-onde et g est la constante de couplage d'un spin au champ électromagnétique de la cavité. La sensibilité RPE décrit la capacité des spins à absorber les photons présents dans la cavité. Pour cela, les spins doivent interagir fortement avec le champ électromagnétique au travers de g et être capable d'effectuer des cycles d'absorption-émission rapidement, ce qui est décrit par le taux Γ_1 .

Pour un spectromètre RPE conventionnel, fonctionnant à 300 K, cette sensibilité est de l'ordre de 10^{13} spins/ $\sqrt{\text{Hz}}$. Essentiellement, deux facteurs limitent la sensibilité d'un tel spectromètre RPE.

- Le couplage de chaque spin $g/2\pi \approx 5$ mHz est plusieurs ordres de grandeurs plus faibles que les pertes de la cavité $\kappa = \omega_0/Q \approx 10^6$ s $^{-1}$ et que le taux de relaxation des spins $\Gamma_2^* \approx 10^6$ s $^{-1}$. Ainsi, seule une faible proportion des photons micro-ondes entrant dans la cavité sont effectivement absorbés par les spins.
- L'expérience étant réalisée à température ambiante, la polarisation de spin électronique est très faible $p = 7 \cdot 10^{-4}$ et le bruit dans la ligne de détection atteint $n \approx 10^3$ photons provenant du bruit thermique et du bruit introduit par l'amplification.

Récemment, l'équipe de Patrice Bertet et Daniel Estève du groupe Quantronics au CEA Saclay [151] a réussi à porter cette sensibilité jusqu'à $N_{min} = 1.7 \cdot 10^3$ spins/ $\sqrt{\text{Hz}}$. Pour cela, un ensemble de spins de bismuth dans un cristal de silicium sur lequel a été fabriqué un résonateur LC micro-onde en aluminium est porté à la température de 20 mK dans un réfrigérateur à dilution. A cette température qui vérifie $k_B T \ll \hbar\omega_0$, les spins électroniques sont polarisés, $p \approx 1$, et l'aluminium qui compose le résonateur micro-onde devient supraconducteur, il présente alors un facteur de qualité $Q = 3 \cdot 10^5$ à une fréquence de $\omega_0/2\pi = 7.24$ GHz. Avec ce système, le couplage d'un spin de bismuth au champ du résonateur atteint $g/2\pi = 55$ Hz. De plus, le bruit dans la ligne de détection est amené à la limite quantique de $n \approx 0.5$ photons par l'utilisation d'un amplificateur paramétrique Josephson (JPA) [158, 159] fonctionnant en mode dégénéré où une quadrature du champ est amplifiée sans ajout de bruit. Cette expérience a ainsi démontré une amélioration de la sensibilité de la spectrométrie RPE de près de 4 ordres de grandeur par rapport à l'état de l'art [160, 161, 162]. Cependant, la détection de spins uniques reste encore hors de portée de tels systèmes.

Ce groupe de recherche travaille maintenant à une nouvelle amélioration de la sensibilité de leur technique de spectrométrie EPR [151] ce qui devrait permettre de détecter un spin électronique unique au résonateur supraconducteur. J'ai eu la chance de pouvoir intégrer leur équipe durant ma thèse pour travailler sur ce projet. La collaboration entre le groupe Quantronics et le groupe de Jean-François Roch et Vincent Jacques du LAC/ENS Cachan est bien établie depuis la réalisation des premières expériences sur les systèmes quantiques hybrides [33, 163, 87]. Ma contribution à consister en la

mise en place d'une expérience de microscopie confocale sur le site du CEA Saclay et en la participation aux caractérisations des échantillons de diamants utilisés pour le projet. Ce chapitre est consacré au travail que j'ai effectué dans le groupe Quantronics et détaille le principe et les avancées du projet de détection micro-onde d'un centre NV unique.

Dans un premier temps, je vais détailler les différents aspects du projet de détection d'un spin unique. En particulier, nous verrons que l'utilisation d'une nanostructure à proximité du spin permet d'augmenter le couplage entre le spin et le résonateur et ainsi d'atteindre la sensibilité requise. Nous tenterons alors d'appliquer expérimentalement cette méthode au spin électronique associé à un centre NV unique dans le diamant. Pour cela, il sera nécessaire d'utiliser des spins proches de la surface du diamant et présentant de longs temps de cohérence. Ceci, nous amènera à étudier les sources de décohérence dans le diamant. En particulier, nous étudierons la compétition entre le bruit électrique et magnétique en régime de champ magnétique nul dans la décohérence du spin électronique associé à un centre NV unique. Enfin, dans la dernière partie, seront détaillées les avancées du projet vers la détection micro-onde d'un spin électronique unique dans le diamant.

4.1 Sensibilité de RPE au spin unique

Dans cette partie, nous allons détailler le principe d'une expérience permettant de réaliser la détection d'un spin électronique unique. A partir du système expérimental développé par *Bienfait et al.* [151], nous allons améliorer la sensibilité de RPE en augmentant la constante de couplage g entre le spin et le champ électromagnétique du résonateur. Ceci est rendu possible par l'utilisation d'une constriction nanométrique de la géométrie du résonateur à proximité du spin. Le fort confinement de la densité de courant dans la nanostructure permet d'augmenter localement le champ magnétique créé par le résonateur et donc le couplage magnétique au spin. Nous verrons que la présence du spin se manifeste par une chute du signal réfléchi par le résonateur en régime continu. Cette méthode permet de détecter la présence d'un spin unique en un temps d'acquisition de l'ordre de la milliseconde.

4.1.1 Principe de l'expérience

Le montage expérimental que nous proposons d'utiliser pour détecter un spin unique est représenté en Figure 4.2 - (a). Un résonateur LC planaire supraconducteur, de fréquence $\omega_r/2\pi$, est fabriqué sur un substrat de diamant CVD. Le résonateur est composé de deux électrodes (capacité C_r) et d'un fil joignant les électrodes (inductance L_r). La supraconductivité du résonateur est assurée en portant l'échantillon à une température de 20 mK dans un réfrigérateur à dilution. Le spin électronique associé à un centre NV se couple magnétiquement au résonateur micro-onde au travers du champ créé par la structure. Pour augmenter ce couplage, le champ du résonateur est fortement confiné au voisinage du spin électronique par la présence d'un court

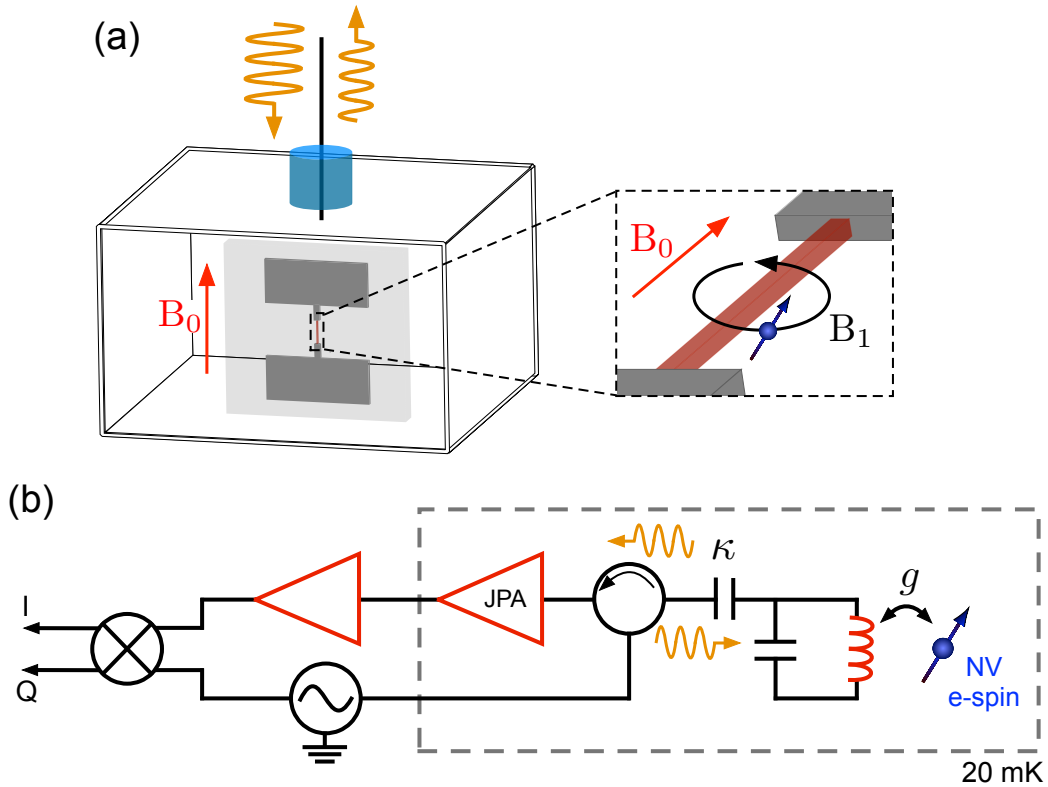


FIGURE 4.2 – (a) schéma du montage expérimental. Un résonateur LC supraconducteur fabriqué sur diamant constitué de deux électrodes (capacité C) et d'un fil (inductance L) est inséré dans une cavité micro-onde 3D. Une constriction nanométrique est réalisée au niveau du fil sous laquelle se situe le spin électronique. (b) Schéma électrique équivalent du montage de détection. Le résonateur est couplé capacitivement à la ligne de détection. Le champ sortant de la cavité est amplifié une première fois à 20 mK par un amplificateur paramétrique Josephson (JPA) puis successivement par un amplificateur cryogénique HEMT (High Electron Mobility Transistor) et des amplificateurs à température ambiante. Le signal amplifié est finalement mesuré par détection homodyne.

nanofil ($\sim 20 \times 20$ nm de dimension transverse) supraconducteur dans l'inductance du résonateur [zoom Figure 4.2 - (a)].

L'échantillon de diamant avec résonateur est placé dans une cavité micro-onde 3D [164] dont la fréquence du premier mode propre est 500 MHz supérieure à la fréquence du résonateur. Des encoches métalliques sont usinées dans la structure de la cavité pour permettre le maintien de l'échantillon. Le champ électromagnétique de la cavité est quant à lui couplé à une ligne de transmission extérieure grâce à une antenne insérée dans la cavité. Ce dispositif est utilisé comme porte échantillon et réalise un couplage capacitif entre la ligne de transmission et le résonateur sur diamant [Figure 4.2 - (b)].

Le résonateur est sondé par un signal micro-onde envoyé par la ligne de transmission. Nous supposons par la suite que le couplage entre l'antenne et le résonateur est choisi tel que le facteur de qualité du résonateur atteint $Q \approx 10^5$ une fois placé dans la cavité [151]. De plus, les pertes internes du résonateur seront négligées grâce à la supraconductivité, de telle sorte que tout le signal disponible est émis dans la ligne de détection. Après passage par un circulateur, le signal réfléchi par la cavité est amplifié par un amplificateur paramétrique Josephson (JPA) [158, 159] à 20 mK puis par un amplificateur bas bruit HEMT (High Electron Mobility Transistor) à 4 K. Les deux

quadratures $I(t)$ et $Q(t)$ du signal sont obtenues après démodulation par détection homodyne.

L'utilisation d'un JPA dans la chaîne d'amplification représente un élément clé de la détection d'un spin unique. En effet, fonctionnant à 20 mK, il n'ajoute alors, lors de l'amplification du signal, que le minimum de bruit autorisé par la physique quantique [158]. En mode non dégénéré, où les deux quadratures du signal sont amplifiées, le nombre de photons de bruit introduits durant l'amplification est de $n = 1$ correspondant à l'ajout des fluctuations quantiques du vide. En mode dégénéré, où l'amplificateur est sensible à la phase, une quadrature du signal est amplifiée sans ajout de bruit soit $n = 0.5$. Ce procédé a déjà permis d'améliorer la sensibilité de RPE [151] et nous permettra ici d'atteindre la limite de détection d'un spin unique.

4.1.2 Couplage spin-résonateur

Nous allons exposer ici le principe de notre expérience de détection d'un spin électronique unique. Pour cela, nous étudierons tout d'abord l'origine physique du couplage du spin au résonateur puis par l'étude de la sensibilité de RPE, nous mettrons en lumière les paramètres importants de l'expérience.

Hamiltonien du système

Dans cette expérience, le système de spin considéré consiste en un spin électronique associé à un centre NV unique. La fréquence de précession du spin est contrôlée expérimentalement au travers d'un champ magnétique statique \mathbf{B}_0 créé par un système de bobines de Helmholtz 3-axes [Figure 4.2 - (a)]. Ce champ est appliqué parallèle au plan du résonateur pour éviter tout effet néfaste pour la supraconductivité. Le spin est décrit en présence du champ magnétique statique par le Hamiltonien en fréquence

$$\mathcal{H}_e = D\hat{S}_z^2 + \gamma_e \mathbf{B}_0 \cdot \hat{\mathbf{S}}, \quad (4.2)$$

avec $D = 2.88$ GHz l'interaction spin-spin à 20 mK [33], $\gamma_e = 2.8$ MHz.G⁻¹ le rapport gyromagnétique électronique et $\hat{\mathbf{S}} = \{\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z\}^\dagger$ représente l'opérateur de spin électronique adimensionné. Pour l'instant, dans un souci de simplification, l'interaction hyperfine avec le spin nucléaire de l'atome d'azote constitutif du centre NV n'est pas prise en compte dans ce Hamiltonien. Le spin nucléaire de l'atome d'azote ne joue aucun rôle dans le couplage du spin électronique au résonateur. En effet, la fréquence du résonateur est supposée de $\omega_r/2\pi = 2.9$ GHz ce qui ne permet pas d'induire des retournements de spin nucléaire dont les transitions sont de l'ordre du MHz. Nous reviendrons sur l'effet de la présence du spin nucléaire d'azote dans la dernière partie de ce chapitre.

Les diamants utilisés pour ce projet présentent une surface orientée suivant l'axe cristallographique (100). Supposons que le champ magnétique statique \mathbf{B}_0 est appliqué suivant l'axe (110) dans le plan du résonateur. Un centre NV suivant l'axe [111] du cristal ressent un champ magnétique projeté sur son axe de symétrie de $B_{0,z} = \|\mathbf{B}_0\| \cos \alpha$ avec $\alpha = 35.7^\circ$ [Figure 4.3 - (a)]. Tant que l'amplitude du champ magnétique est telle que $\gamma_e \|\mathbf{B}_0\| \ll D$, les états propres du spin électronique sont définis suivant l'axe du

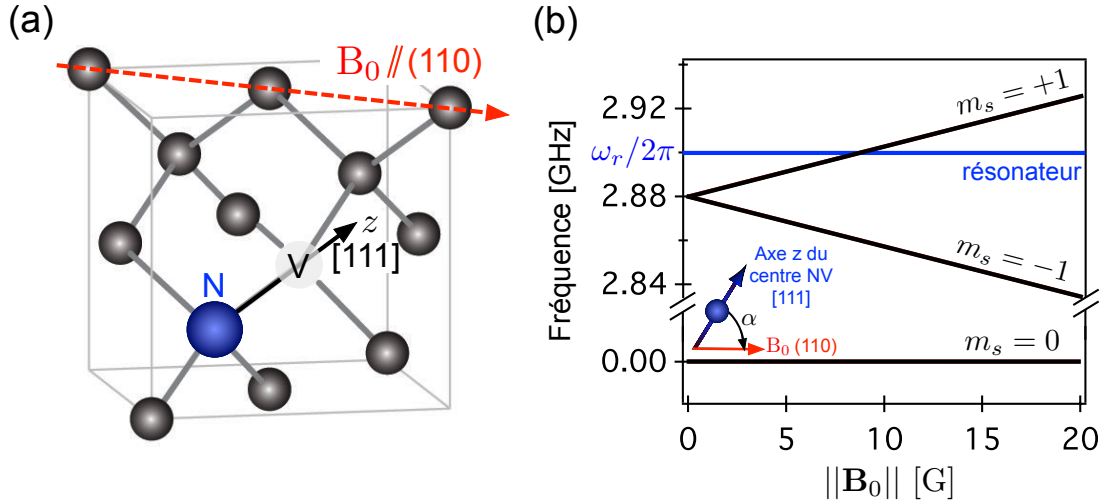


FIGURE 4.3 – (a) Schéma de la matrice de diamant. Le champ magnétique \mathbf{B}_0 est appliqué suivant l'axe (110) du cristal alors que l'axe du centre NV est colinéaire à l'axe cristallographique [111]. Un angle $\alpha = 35.7^\circ$ sépare ces deux directions. (b) Schéma de niveaux d'énergie du spin électronique d'un centre NV. La projection du champ magnétique \mathbf{B}_0 sur l'axe du centre NV introduit un coefficient $\cos(35.7^\circ)$ dans l'évolution des énergies propres.

centre NV et notés $\{|0_e\rangle, |-1_e\rangle, |+1_e\rangle\}$ d'énergie $Dm_s^2 + \gamma_e B_{0,z} m_s$ avec respectivement $m_s = 0, -1, +1$ la projection de l'état de spin électronique sur l'axe du défaut. Il est alors possible d'utiliser un champ magnétique \mathbf{B}_0 dont l'amplitude peut aller jusqu'à 1000 G ce qui nous permettra d'accorder la fréquence de précession des spins en résonance avec la fréquence du résonateur $\omega_r/2\pi$. En supposant $\omega_r/2\pi = 2.9$ GHz, un champ magnétique $B_{0,z} = 7$ G est suffisant pour porter la transition $|0_e\rangle \rightarrow |+1_e\rangle$ en résonance avec le résonateur [Figure 4.3 - (b)].

Le résonateur de fréquence $\omega_r/2\pi$ est décrit par le Hamiltonien

$$\mathcal{H}_r = \frac{\omega_r}{2\pi} a^\dagger a, \quad (4.3)$$

où a (resp. a^\dagger) est l'opérateur d'annihilation (resp. création) du champ dans le résonateur. Le spin électronique se couple au résonateur au travers du champ magnétique créé au niveau de la nanostructure $\mathbf{B}_1 = \delta\mathbf{B}(a + a^\dagger)$, où $\delta\mathbf{B}$ est la fluctuation quantique du vide estimée à la position du spin [Figure 4.2 - (a)]. Le Hamiltonien d'interaction spin-résonateur s'écrit

$$\mathcal{H}_{int} = \gamma_e \mathbf{B}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (4.4)$$

$$= (a + a^\dagger) \delta\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}. \quad (4.5)$$

Lorsque la fréquence de la transition $|0_e\rangle \rightarrow |+1_e\rangle$ du spin électronique est proche de la résonance avec la fréquence du résonateur $\omega_r/2\pi$, les deux systèmes, spin et résonateur, peuvent échanger de l'énergie grâce au couplage magnétique. Le Hamiltonien d'interaction se réécrit proche de résonance

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{g}{2\pi} (\sigma_+ a + \sigma_- a^\dagger), \quad (4.6)$$

avec

$$\frac{g}{2\pi} = \gamma_e \delta \mathbf{B} \cdot \langle 0_e | \hat{\mathbf{S}} | +1_e \rangle \quad (4.7)$$

la constante de couplage entre le spin et le résonateur, $\sigma_+ = | +1_e \rangle \langle 0_e |$ et $\sigma_- = | 0_e \rangle \langle +1_e |$. Pour obtenir l'expression (4.7) nous avons appliqué l'approximation de l'onde tournante où les termes d'interaction non résonants $\sigma_+ a^\dagger$ et $\sigma_- a$ ont été négligés. Le Hamiltonien total du système $\mathcal{H}_s + \mathcal{H}_r + \mathcal{H}_{int}$ prend la forme du Hamiltonien de Jaynes-Cummings connu dans le cadre de l'électrodynamique quantique en cavité [165].

Sensibilité RPE

Nous allons maintenant évaluer la sensibilité du dispositif que nous venons de décrire. Rappelons tout d'abord l'expression de la sensibilité d'un spectromètre RPE donnée dans l'introduction de ce chapitre

$$S = \frac{1}{p} \sqrt{n} \sqrt{\frac{\kappa \Gamma_2^*}{g^2}} \frac{1}{\sqrt{\Gamma_1}} . \quad (4.8)$$

Le résonateur supraconducteur présente un facteur de qualité $Q = 10^5$ pour une fréquence de résonance de $\omega_r/2\pi = 2.9$ GHz. Les pertes $\kappa = 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ sont dues au couplage à la ligne de transmission. Pour assurer la supraconductivité du résonateur et la polarisation du spin électronique $p = 1$, le système est porté à une température de 20 mK dans un réfrigérateur à dilution. Le signal micro-onde réfléchi par le résonateur est collecté par la ligne à transmission puis amplifié par un JPA en mode dégénéré. L'utilisation du JPA en mode dégénéré permet de porter le bruit dans la ligne de détection à la limite quantique où $n = 0.5$ ce qui correspond aux fluctuations quantiques du vide.

Malgré la présence du nanofil dans la géométrie du résonateur, le couplage du spin unique au champ micro-onde sera très probablement en régime de couplage faible $\kappa \gg g$. Dans ce cas, la présence de la cavité se manifeste par une modification de l'environnement électromagnétique du spin ce qui se traduit par une augmentation du taux d'émission spontanée Γ_1 . Cet effet est connu sous le nom d'effet Purcell [166], il a été intensivement étudié dans le domaine de l'optique quantique [167] et a été observé récemment pour la première fois avec des spins dans le groupe Quantronics [152]. Le taux de relaxation longitudinal Γ_1 d'un spin unique étant naturellement extrêmement long à 20 mK [87, 168], l'émission spontanée est donc toujours limitée par l'effet Purcell [152]. L'expression du taux d'émission spontanée devient alors $\Gamma_1 = \Gamma_p$ avec

$$\Gamma_p = \frac{4g^2}{\kappa} . \quad (4.9)$$

Cet effet est à la base de notre méthode de détection de spin unique. En effet, l'amplitude du champ réfléchi par le résonateur résulte de l'interférence destructive entre le champ micro-onde d'excitation et le champ émis spontanément par le spin. Ceci donne lieu à une diminution du signal réfléchi qui est d'autant plus importante que le taux d'émission spontanée du spin par effet Purcell est grand. La sensibilité du dispositif RPE s'écrit alors $S = 2\sqrt{n\Gamma_2^*}/\Gamma_p$. Le taux de relaxation des cohérences Γ_2^* du spin n'est

en général pas limité radiativement par l'effet Purcell, il dépend majoritairement de l'interaction du spin avec son environnement magnétique dans le cristal.

Ainsi, pour porter la sensibilité du dispositif RPE au spin unique, nous devons faire en sorte de maximiser la constante de couplage g tout en conservant de faibles taux de décohérence aussi bien pour le spin Γ_2^* que pour le résonateur κ .

4.1.3 Vers une sensibilité au spin unique

Pour réussir à détecter un spin unique, nous devons choisir les propriétés du système de spin et du résonateur de manière à maximiser la sensibilité de RPE.

Système de spin

Le temps de cohérence d'un spin électronique associé à un centre NV est limité par son interaction avec son environnement magnétique dans le diamant. Ainsi, pour s'assurer que le centre NV présente un long temps de cohérence, nous allons utiliser un échantillon de diamant isotopiquement enrichi en ^{12}C , pour lequel l'abondance en impuretés de ^{13}C est réduite à hauteur de 0.002 %. Pour des échantillons similaires, des temps de cohérence pouvant atteindre $\sim 400 \mu\text{s}$ ont été mesurés pour des spins électroniques de centres NV natifs [96].

La constante de couplage g dépend de l'élément de matrice de la transition de spin $\langle 0_e | \hat{\mathbf{S}} | +1_e \rangle$. Ce terme est inhérent au système de spin considéré. Pour le spin électronique associé à un centre NV, on trouve $\langle 0_e | S_x | \pm 1_e \rangle = 1/\sqrt{2}$ et $\langle 0_e | S_y | \pm 1_e \rangle = \pm i/\sqrt{2}$. Pour augmenter g , nous ne pouvons pas influencer sur l'élément de matrice de la transition de spin. Nous devons donc définir une géométrie du système spin-résonateur qui maximise $\|\delta\mathbf{B}\|$.

Géométrie du résonateur

La constante de couplage g dépend des fluctuations quantiques du champ micro-onde $\delta\mathbf{B}$ évaluées à la position du spin. La fluctuation du courant micro-onde dans le nanofil qui donne lieu aux fluctuations de champ magnétique s'écrit [169]

$$\delta i = \omega_r \sqrt{\frac{\hbar}{2Z_r}}, \quad (4.10)$$

avec $\omega_r/2\pi$ la fréquence du résonateur et $Z_r = \sqrt{L_r/C_r}$ son impédance. Une estimation de l'amplitude de la fluctuation du champ magnétique $\delta\mathbf{B}$ est obtenue en supposant que le nanofil présente une section circulaire, ce qui conduit à des lignes de champ orthoradiales. D'après le théorème d'Ampère, l'amplitude de la fluctuation de champ magnétique s'écrit $\delta\mathbf{B} = \mu_0 \delta i / 2\pi r$ avec r la distance du spin au centre du nanofil. La fréquence du résonateur $\omega_r/2\pi = 2.9 \text{ GHz}$ est choisie pour être proche de la levée de dégénérescence en champ nul du spin $D = 2.88 \text{ GHz}$, ainsi seul un champ magnétique \mathbf{B}_0 modéré est nécessaire pour porter les deux systèmes en résonance. Pour maximiser $\delta\mathbf{B}$, il faut donc diminuer au maximum l'impédance du résonateur Z_r et amener le spin aussi proche que possible du nanofil pour minimiser r .

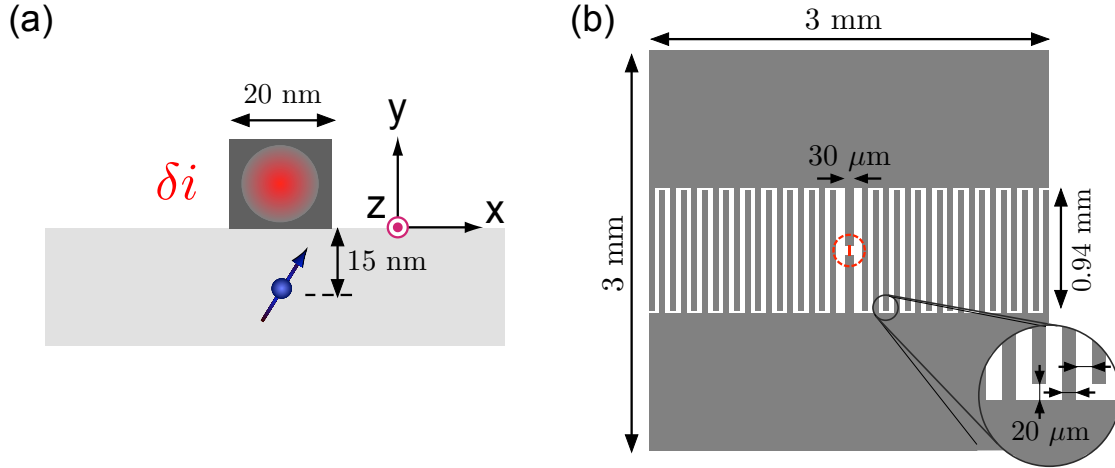


FIGURE 4.4 – (a) Schéma d’une coupe au niveau du nanofil. Un nanofil de 20 nm de largeur et de hauteur est positionné au-dessus d’un centre NV implanté à 15 nm dans un diamant. Le nanofil est parcouru par un courant $\delta i = 34$ nA. (b) Schéma de la géométrie du résonateur micro-onde avec nanofil représenté en rouge. Cette géométrie conduit à une impédance du résonateur de $Z_r = 15.3 \Omega$.

Pour minimiser r et contrôler le positionnement des spins dans le diamant, nous allons travailler avec des centres NV obtenus par implantation d’atomes d’azote au travers d’une résine. L’énergie du faisceau d’implantation permet de contrôler la profondeur des défauts NV qui est choisie de 20 nm pour limiter les effets néfastes de la proximité de la surface sur la cohérence du spin [52]. Le positionnement des centres NV est contrôlé par implantation d’atomes d’azote au travers d’ouvertures nanométriques dans la résine. Le nanofil est ensuite fabriqué juste au-dessus d’un centre NV particulier présentant un long temps de cohérence. Cette technique permet d’atteindre une distance entre le spin et le résonateur de $r = 20$ nm [Figure 4.4 - (a)]. Nous détaillerons dans la partie 4.3 la réalisation et la caractérisation de ces échantillons de diamant.

La géométrie du résonateur doit minimiser son impédance Z_r , ce qui implique de maximiser sa capacité C_r et minimiser son inductance L_r . Pour cela, nous proposons d’utiliser une capacité avec des doigts imbriqués [Figure 4.4 - (b)]. La capacité est composée de deux larges électrodes de 3 mm par 1 mm qui assurent le couplage capacitif à la ligne de transmission et de 36 paires de doigts imbriqués de 0.94 mm de long, 20 μm de large et espacés de 20 μm qui permettent d’augmenter la capacité du résonateur. L’inductance est réalisée par un fil reliant les deux électrodes de la capacité. Pour minimiser l’inductance, la largeur du fil doit être la plus grande possible en dehors de la région du nanofil. Pour cela nous utilisons un fil de 30 μm de large conduisant à une inductance de $L_r = 790$ pH. L’inductance cinétique de la nanostructure est ici négligée par rapport à l’inductance géométrique du fil. Cette géométrie du résonateur conduit à une fréquence de résonance $\omega_r/2\pi = 2.9$ GHz et présente une impédance de $Z_r = 15.3 \Omega$. La fluctuation du courant dans le nanofil correspondante est $\delta i = 34$ nA, ce qui conduit, pour un spin situé à $r = 15$ nm du nanofil, à une fluctuation de champ magnétique $\delta B = 0.34 \mu T$.

Pour un centre NV situé juste en dessous du nanofil, la fluctuation de champ $\delta \mathbf{B}$ est orthogonale à l’axe du centre NV. Dans ce cas, la constante de couplage est de

$g/2\pi = 6.7$ kHz. Ainsi, le temps de relaxation par effet Purcell est $\Gamma_p^{-1} = 25 \mu\text{s}$. En supposant un temps de cohérence du spin électronique proche de la surface de $\Gamma_2^{*-1} = 10 \mu\text{s}$, la sensibilité de notre dispositif évaluée à partir de l'équation (4.8) est $S = 0.056$ spins/ $\sqrt{\text{Hz}}$ ce qui permet de détecter un spin unique avec un rapport signal à bruit unité en un temps de moyennage de $T_M \approx 0.32$ ms.

Grâce à un tel dispositif expérimental, il est donc possible théoriquement de détecter un spin électronique unique associé à un centre NV du diamant en un temps d'acquisition de l'ordre de la milliseconde. Nous allons dans la suite de ce chapitre tenter de réaliser expérimentalement ce projet. Pour commencer, nous allons nous intéresser au temps de cohérence du spin électronique qui est un des paramètres importants du schéma de détection micro-onde.

4.2 Cohérence d'un centre NV unique en régime de champ magnétique nul

Bien que la matrice de diamant protège le spin électronique du centre NV contre l'effet des phonons, il reste sensible aux fluctuations du champ magnétique de l'environnement. Pour s'en affranchir, deux méthodes peuvent être utilisées. Premièrement, il est possible d'utiliser des échantillons de diamant isotopiquement enrichi en ^{12}C , où l'interaction avec le bain de spin nucléaire est réduite. Nous avons déjà vu que dans de tels échantillons, le temps de cohérence T_2^* de centres NV natifs peut atteindre plusieurs centaines de microsecondes [43, 96]. Deuxièmement, *Dolde et al* [35] ont réussi à tirer profit du Hamiltonien de spin électronique en champ magnétique nul pour créer des états propres de spin insensible aux fluctuations magnétiques. Cette technique permet d'augmenter d'un facteur de l'ordre de 10 le temps de cohérence du spin en régime de champ nul [Figure 4.5]. Cette expérience a été réalisée pour un centre NV situé dans un échantillon de diamant d'abondance naturelle en impuretés de ^{13}C ($[^{13}\text{C}] = 1.1\%$). Dans cette partie, nous allons tenter de combiner ces deux méthodes pour augmenter le temps de cohérence d'un centre NV dans un échantillon isotopiquement purifié.

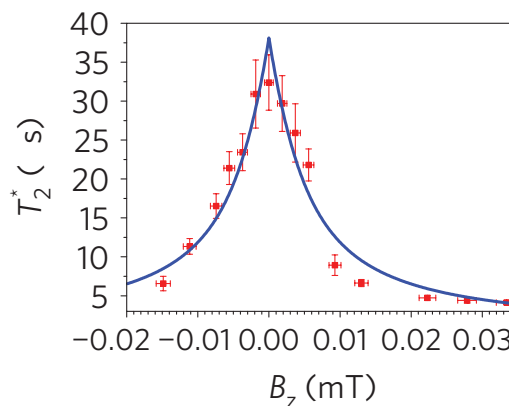


FIGURE 4.5 – Temps de cohérence T_2^* du spin électronique associé à un centre NV unique en fonction du champ magnétique appliqué suivant l'axe du défaut B_z . Cette courbe est extraite de l'article de *Dolde et al* [35]

Pour reproduire l'expérience de *Dolde et al*, nous allons commencer par étudier le comportement des états propres du spin dans le régime de faible champ magnétique. Nous verrons alors que dans ce régime, les états propres deviennent insensibles au premier ordre des fluctuations du champ magnétique. Ceci pose alors la question de la source de décohérence dominante dans le diamant en régime de champ magnétique nul. Pour y répondre, nous serons amenés à répéter l'expérience de *Dolde et al* en considérant des centres NV situés dans différents échantillons de diamant. Nous verrons alors que l'augmentation du temps de cohérence observée par *Dolde et al* n'est pas générale et dépend de l'environnement électrique et magnétique du centre NV.

4.2.1 Transitions d'horloge en régime de champ nul

Pour commencer, nous allons décrire le comportement des états propres du spin électronique associés à un centre NV unique en régime de faible champ magnétique statique. Nous verrons que la présence d'un terme de contrainte dû à la matrice de diamant, transverse à l'axe de quantification naturel du centre NV, donne lieu à un anti-croisement de niveaux de spin électronique en champ magnétique nul. Dans ce régime, le spin électronique du centre NV est découplé au premier ordre du champ magnétique et devient sensible au champ électrique local [35]. Ainsi, au travers de l'amplitude du champ magnétique statique appliqué sur l'axe du centre NV, il est possible de contrôler la sensibilité du spin aux champs électrique et magnétique.

Hamiltonien en régime de champ magnétique statique faible

Considérons le spin électronique associé à un centre NV du diamant en présence d'un champ électrique \mathbf{E} et d'un champ magnétique B_z appliqué suivant l'axe du centre NV. Le champ des contraintes \mathbf{C} venant des déformations locales de la matrice de diamant, agit sur le spin électronique comme un champ électrique, au travers de l'effet Stark linéaire [170, 56]. En notant le champ électrique effectif $\mathbf{R} = \mathbf{C} + \mathbf{E}$, le Hamiltonien du spin électronique en fréquence s'écrit [108, 35]

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \left(D + \frac{d_{\parallel} R_z}{h} \right) \hat{S}_z^2 + \gamma_e B_z \hat{S}_z - \frac{d_{\perp}}{h} \left[R_x (\hat{S}_x \hat{S}_y + \hat{S}_y \hat{S}_x) + R_y (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \right], \quad (4.11)$$

où $\hat{\mathbf{S}} = \{\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z\}^\dagger$ représente l'opérateur de spin électronique adimensionné, $d_{\parallel}/h = 0.35 \text{ Hz.cm.V}^{-1}$ et $d_{\perp}/h = 17 \text{ Hz.cm.V}^{-1}$ [171] sont les composantes longitudinale et transverse du moment dipolaire de la transition de spin et $\gamma_e = 2.8 \text{ MHz.G}^{-1}$ correspond au rapport gyromagnétique électronique. Par la suite, nous allons négliger l'effet Stark longitudinal par rapport à sa composante transverse car $d_{\parallel} \ll d_{\perp}$. Les états propres de ce Hamiltonien sont notés $\{|0_e\rangle, |+_e\rangle, |-_e\rangle\}$ où

$$|+_e\rangle = \cos\left(\frac{\theta_e}{2}\right) | + 1_e \rangle + \sin\left(\frac{\theta_e}{2}\right) e^{i\phi_e} | - 1_e \rangle \quad (4.12)$$

$$|-_e\rangle = \sin\left(\frac{\theta_e}{2}\right) | + 1_e \rangle - \cos\left(\frac{\theta_e}{2}\right) e^{i\phi_e} | - 1_e \rangle, \quad (4.13)$$

avec $\{|m_s\rangle\}$ les états propres de l'opérateur \hat{S}_z , $\tan(\phi_e) = R_y/R_x$ et

$$\tan \theta_e = \frac{\xi_{\perp}}{\beta_z} \quad (4.14)$$

est le paramètre de mélange d'états de spin électronique avec $\beta_z = \gamma_e B_z$ et $\xi_{\perp} = d_{\perp} \sqrt{R_x^2 + R_y^2}/h$. β_z correspond au champ magnétique statique appliqué suivant l'axe du centre NV et ξ_{\perp} décrit le champ électrique/conainte statique transverse à l'axe du défaut. Les énergies propres associées respectivement aux états $\{|0_e\rangle, |+_e\rangle, |-_e\rangle\}$ s'écrivent

$$\nu_0 = 0 \quad (4.15)$$

$$\nu_{\pm} = D \pm \sqrt{\xi_{\perp}^2 + \beta_z^2}. \quad (4.16)$$

Le paramètre de mélange d'états de spin électronique θ_e est contrôlé expérimentalement au travers de l'amplitude du champ magnétique statique appliqué suivant l'axe du centre NV donc de la valeur de β_z . Il décrit la compétition entre l'effet Zeeman longitudinal et l'effet Stark transverse dans la définition de l'axe de quantification du spin électronique [Figure 4.6].

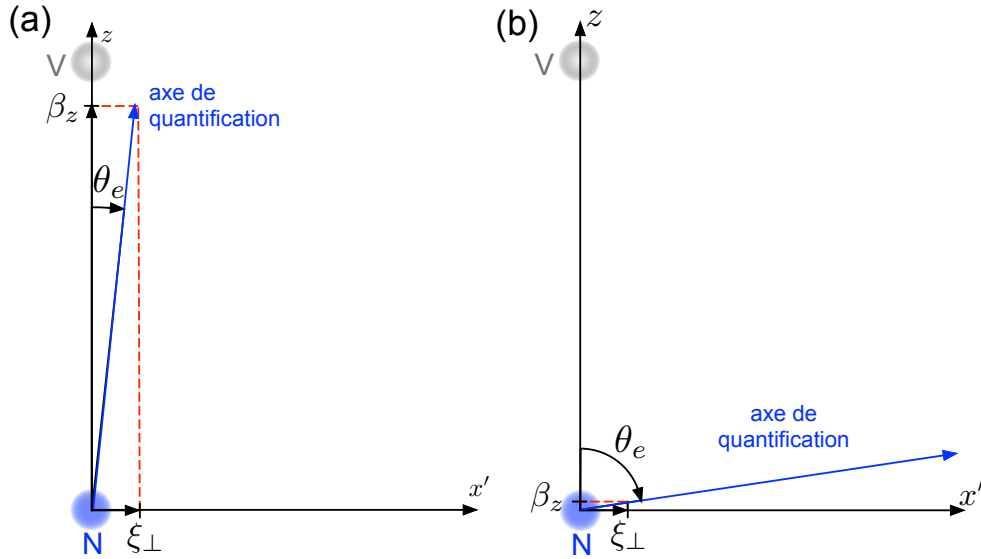


FIGURE 4.6 – Axe de quantification du spin électronique associé à un centre NV du diamant. (a) En régime de champ magnétique statique fort, $\beta_z \gg \xi_{\perp}$, l'axe de quantification est proche de l'axe z du centre NV. (b) En régime de champ magnétique faible, $\beta_z \ll \xi_{\perp}$, l'axe de quantification est orthogonal à l'axe du centre NV.

- En régime de champ magnétique fort, $\beta_z \gg \xi_{\perp}$, $\theta_e \approx 0$. Ce qui signifie que les états propres du Hamiltonien sont $\{|0_e\rangle, |+1_e\rangle, |-1_e\rangle\}$ correspondant aux projections du spin électronique suivant l'axe du centre NV [Figure 4.6 - (a)]. Dans ce régime dominé par l'effet Zeeman, les fréquences de transitions de spin sont $\nu_{\pm} = D \pm \beta_z$ [172]. Le spin électronique est alors sensible au bruit de champ magnétique local.

- En régime de faible champ magnétique, $\beta_z \ll \xi_\perp$, le mélange d'états de spin électronique est maximal, $\theta_e \approx \pi/2$. Les états propres sont $\{|0_e\rangle, |+_e\rangle, |-_e\rangle\}$ où

$$|+_e\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+1_e\rangle + e^{i\phi_e} |-1_e\rangle) \quad (4.17)$$

$$|-_e\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+1_e\rangle - e^{i\phi_e} |-1_e\rangle) , \quad (4.18)$$

définis suivant un axe de quantification donné par l'effet Stark transverse qui est perpendiculaire à l'axe du centre NV [Figure 4.6 - (b)]. Les énergies de transition de spin s'écrivent dans ce cas $\nu_\pm = D \pm \xi_\perp$. Elles évoluent linéairement avec le champ électrique local et sont indépendantes du champ magnétique appliqué. Dans ce régime de faible champ magnétique statique, le centre NV est découplé des fluctuations de premier ordre du champ magnétique de l'environnement mais devient sensible au bruit de champ électrique.

Ainsi, la sensibilité aux champs électrique et magnétique du spin électronique associé à un centre NV du diamant peut être contrôlé au travers du champ magnétique statique appliqué suivant l'axe du centre NV.

Anti-croisement de niveaux de spin électronique

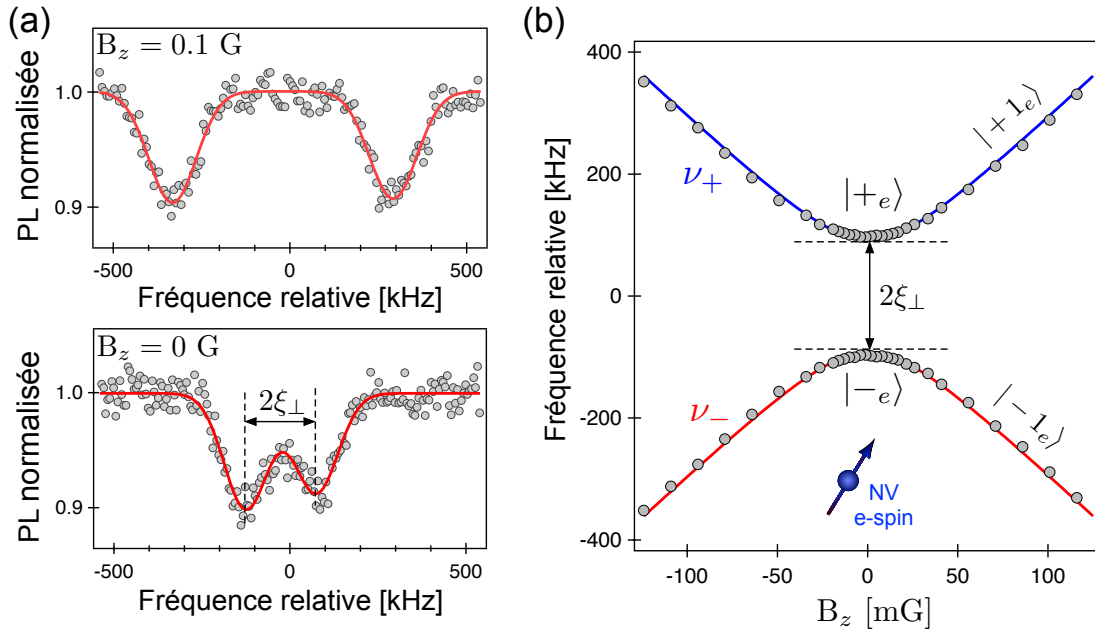


FIGURE 4.7 – (a) Spectres ODMR enregistrés pour des champs magnétiques appliqués de $B_z = 0.1$ G et $B_z = 0$ G. (b) Fréquences de résonance de spin électronique, ν_+ et ν_- , relatives à l'interaction spin-spin D en fonction du champ magnétique appliqué B_z . Le terme de contrainte transverse d'amplitude ξ_\perp induit un anti-croisement de niveaux de spin électronique en régime de faible champ magnétique. Les courbes solides sont des ajustements des données par l'équation (4.16).

Pour observer expérimentalement la compétition entre l'effet Zeeman et l'effet Stark, nous allons étudier le comportement des transitions de spin en fonction du champ

magnétique B appliqué sur l'axe du centre NV. Considérons un centre NV natif dans un échantillon de diamant créé par CVD, ce défaut situé à quelques microns sous la surface du diamant est composé d'un atome d'azote d'isotope ^{14}N de spin nucléaire $I_N = 1$. Par la suite, nous allons réaliser une excitation sélective de la projection $m_I = 0$ du spin nucléaire de l'azote, le Hamiltonien de spin électronique donné par l'équation (4.11) n'est donc pas modifié par la présence du spin nucléaire.

Un champ magnétique statique B_z généré par une bobine est appliqué suivant l'axe du centre NV. Pour chaque valeur de B_z , un spectre ODMR est réalisé permettant de déterminer les fréquences des transitions de spin électronique [Figure 4.7 - (a)]. L'évolution des fréquences de transitions relativement à l'interaction spin-spin D est représentée en Figure 4.7 - (b). A fort champ magnétique statique, les fréquences de transitions évoluent linéairement avec le champ magnétique. L'effet Zeeman est alors dominant et le spin électronique est sensible au champ magnétique local. Lorsque le champ magnétique appliqué approche la valeur nulle, l'effet Stark transverse devient prédominant et il se produit alors un anti-croisement de niveaux de spin électronique [Figure 4.7 - (b)]. Dans ce régime, le spin est sensible au champ électrique transverse. L'écart en énergie au croisement de niveau est $\Delta\nu = \nu_+ - \nu_- = 2\xi_\perp$. L'évolution des fréquences relatives des transitions de spin est ajustée par l'équation (4.16). Ces ajustements présentés en courbes solides sur la Figure 4.7 - (c) conduisent à la valeur du champ électrique/contrainte statique transverse $\xi_\perp = 93 \pm 2$ kHz. Cette valeur est typique des centres NV natifs dans les échantillons obtenus par croissance CVD. La valeur de ξ_\perp peut atteindre quelques MHz dans le cas de nanodiamants où les contraintes internes issues de la croissance HPHT (Haute Pression Haute Température) ainsi que de l'écrasement peuvent devenir importantes.

Nous venons de voir que la sensibilité du spin peut être contrôlée expérimentalement au travers du champ magnétique statique appliqué sur l'axe du centre NV. Nous allons maintenant tirer profit de ce système pour protéger le spin électronique contre les fluctuations magnétiques de l'environnement responsables de la décohérence.

4.2.2 Centres NV natifs dans un échantillon à concentration naturelle en impuretés de ^{13}C

Au cours de cette section, nous allons reproduire l'expérience de *Dolde et al.* [35]. Pour cela, nous allons considérer un centre NV natif dans un diamant massif créé par CVD présentant une concentration naturelle en impuretés paramagnétiques de ^{13}C ($[^{13}\text{C}] = 1.1\%$). Nous allons dans un premier temps étudier le comportement du temps de cohérence T_2^* du spin électronique en fonction du champ magnétique. Puis nous discuterons les contributions des bruits magnétique et électrique à la décohérence du spin électronique associé à un centre NV unique.

Evolution du temps de cohérence avec le champ magnétique

Le centre NV considéré dans cette expérience présente un champ électrique/contrainte statique de $\xi_\perp = 120$ kHz. Pour évaluer le temps de cohérence T_2^* du spin électronique, les signaux de précession libre des cohérences sont enregistrés en implémentant des

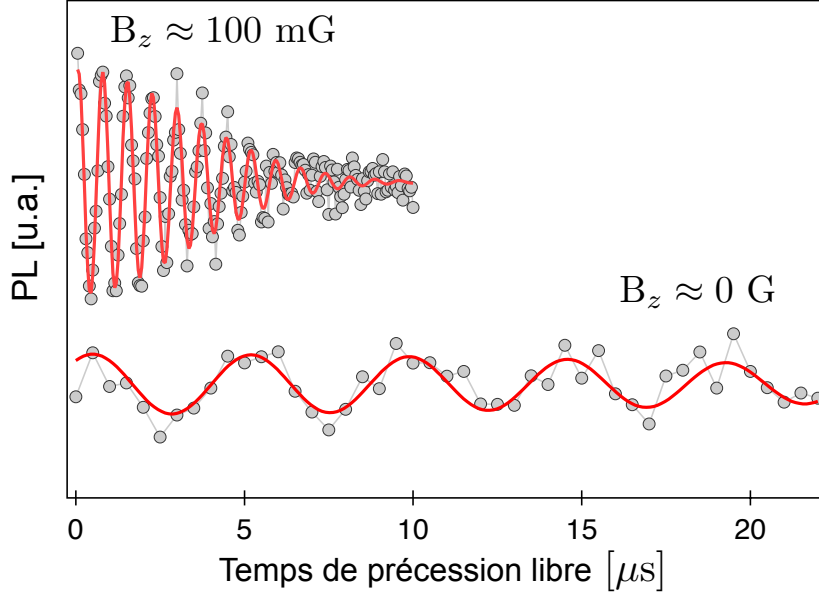


FIGURE 4.8 – Signaux de précession libre enregistrés sur un centre NV unique natif dans un échantillon créé par CVD présentant une concentration naturelle en ^{13}C (1.1 %) à $B_z \approx 100$ mG et à $B_z \approx 0$ G. Les courbes solides sont des ajustements des données par la fonction $\cos(2\pi \Delta \tau) \exp(-(\tau/T_2^*)^2)$, avec τ le temps de précession libre et Δ le désaccord en fréquence entre le champ micro-onde et la transition de spin électronique.

séquences de Ramsey [cf. §1.1.3]. Des signaux typiques enregistrés pour $B_z \approx 100$ mG et $B_z \approx 0$ G sont présentés en Figure 4.8.

Pour $B_z \approx 100$ mG, correspondant au régime de fort champ magnétique statique, $\beta_z \gg \xi_\perp$, le comportement du spin électronique est gouverné par l’effet Zeeman. La décohérence est alors dominée par les fluctuations magnétiques du bain de spins nucléaires. Le signal de précession libre correspondant est présenté par la courbe supérieure de la Figure 4.8. L’ajustement de cette courbe conduit à un temps de cohérence $T_{2,\beta_z \gg \xi_\perp}^* = 5.4 \pm 1.5 \mu\text{s}$.

Pour $B_z \approx 0$ G, correspondant au régime de champ magnétique faible, $\beta_z \ll \xi_\perp$, les états propres du spin électronique deviennent insensibles au champ magnétique $\langle \pm | \hat{S}_z | \pm \rangle = 0$. Le spin électronique est alors protégé au premier ordre contre les fluctuations magnétiques induites par le bain de spins nucléaires. Le signal de précession libre mesuré en régime de champ magnétique faible correspond à la courbe inférieure de la Figure 4.8. Nous observons alors une augmentation du temps de cohérence qui atteint $T_{2,\beta_z=0}^* = 37 \pm 8 \mu\text{s}$.

L’évolution du temps de cohérence du spin électronique en fonction du champ magnétique statique appliqué est présentée en Figure 4.9. Nous retrouvons le même comportement que celui observé par *Dolde et al.*, où le temps de cohérence présente une augmentation en régime de champ nul [Figure 4.5]. Nous voudrions souligner que la valeur atteinte par le temps de cohérence du système pour $\beta_z = 0$ est de l’ordre de $T_{2,\beta_z=0}^* \approx 35 \mu\text{s}$ aussi bien dans notre expérience que dans celle de *Dolde et al.* Dans ce régime, le système est insensible au premier ordre des fluctuations magnétiques de l’environnement. Pour comprendre les sources de bruits à l’origine de la décohérence en champ nul, nous allons détailler dans la section suivante l’évolution de la sensibilité

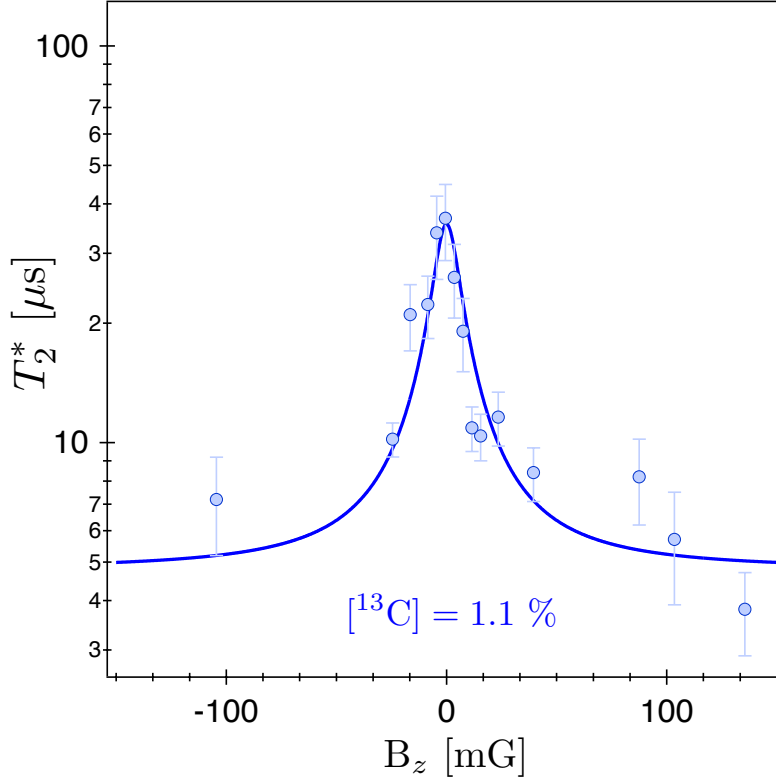


FIGURE 4.9 – Temps de cohérence T_2^* du spin électronique en fonction du champ magnétique statique appliqué B_z . La courbe solide est un ajustement par une fonction lorentzienne utilisée comme guide pour les yeux.

du spin aux fluctuations des champs électrique et magnétique en fonction du champ magnétique statique B_z appliqué suivant l'axe du défaut.

Influences des différentes sources de bruit sur le temps de cohérence

Les fluctuations des champs électrique et magnétique autour de leurs valeurs moyennes β_z et ξ_\perp , sont décrites par les deux variables aléatoires, $\delta\beta_z$ et $\delta\xi_\perp$. Considérons le sous-espace de spin électronique $\{|0_e\rangle, |+_e\rangle\}$, la fluctuation de la fréquence de transition de spin, notée $\delta\nu$, induite par les bruits électrique et magnétique s'écrit

$$\delta\nu = \sqrt{(\xi_\perp + \delta\xi_\perp)^2 + (\beta_z + \delta\beta_z)^2} - \sqrt{\xi_\perp^2 + \beta_z^2}. \quad (4.19)$$

Cette fluctuation conduit à la décohérence du spin électronique qui est mesurée au travers du signal de précession libre. Pour implémenter la séquence de Ramsey, le spin est préalablement polarisé dans l'état $|0_e\rangle$, puis la séquence d'impulsions micro-ondes $\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2}$ est utilisée [cf. §1.1.3]. Le signal de précession libre correspondant à la probabilité de trouver le spin dans l'état $|0_e\rangle$ pour une durée de précession τ s'écrit

$$\mathcal{P}_{|0_e\rangle}(\tau) = [1 - \cos(\psi + \delta\psi)]/2. \quad (4.20)$$

Dans cette équation, $\delta\psi = \int_0^\tau 2\pi\delta\nu dt$ et $\psi = \int_0^\tau 2\pi\Delta dt$ avec $\Delta = \nu_+ - \nu_{\text{MW}}$ le désaccord en fréquence entre le champ micro-onde d'excitation et la transition de spin électronique $|0_e\rangle \rightarrow |+_e\rangle$. En supposant que $\delta\psi$ est distribuée sur une loi gaussienne,

cette probabilité s'écrit après moyennage sur un grand nombre de réalisations de l'expérience

$$\langle \mathcal{P}_{|0_e\rangle}(\tau) \rangle = [1 - e^{-\langle \delta\psi^2 \rangle / 2} \cos(\psi)] / 2 . \quad (4.21)$$

Ainsi, pour calculer le temps de cohérence estimé par la mesure du signal de précession libre, nous devons évaluer la variance de la phase accumulée durant la séquence

$$\langle \delta\psi^2 \rangle = 4\pi^2 \int_0^\tau dt \int_0^\tau dt' \langle \delta\nu(t') \delta\nu(t) \rangle . \quad (4.22)$$

Par la suite, nous allons considérer des fonctions de corrélations des bruits à décroissances exponentielles [50]

$$\langle \delta\xi_\perp(t') \delta\xi_\perp(t) \rangle = \sigma_{\xi_\perp}^2 \exp(-|t - t'| / \tau_{\xi_\perp}) \quad (4.23)$$

$$\langle \delta\beta_z(t') \delta\beta_z(t) \rangle = \sigma_{\beta_z}^2 \exp(-|t - t'| / \tau_{\beta_z}) , \quad (4.24)$$

où $\{\tau_{\beta_z}, \tau_{\xi_\perp}\}$ et $\{\sigma_{\beta_z}, \sigma_{\xi_\perp}\}$ représentent respectivement les temps de corrélations et les écarts types des bruits magnétique et électrique. De plus, les différentes sources de bruit sont supposées sans corrélations et lentements variables $\tau \ll (\tau_{\beta_z}, \tau_{\xi_\perp})$ [50, 85]. Considérons deux cas limites

- Supposons que $\beta_z \gg \xi_\perp$. Dans ce régime, la fréquence de la transition de spin évolue linéairement avec le champ magnétique, $\nu_+ = D + \beta_z$. La fluctuation en énergie associée est

$$\delta\nu_{\beta_z \gg \xi_\perp} = \delta\beta_z . \quad (4.25)$$

La variance de la phase accumulée s'écrit alors

$$\langle \delta\psi^2 \rangle = 4\pi^2 \sigma_{\beta_z}^2 \tau^2 . \quad (4.26)$$

Ce qui conduit à une décroissance gaussienne du signal de précession libre sur un temps caractéristique

$$T_{2, \beta_z \gg \xi_\perp}^* = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma_{\beta_z}} . \quad (4.27)$$

La décohérence est ici gouvernée par le bruit de champ magnétique. Ce régime correspondant au régime de fort champ magnétique statique, nous permet d'évaluer l'amplitude du bruit magnétique, σ_{β_z} .

- Supposons maintenant que $\beta_z = 0$. Dans ce cas, pour de faibles amplitudes de bruits $\xi_\perp \gg (\sigma_{\beta_z}, \sigma_{\xi_\perp})$, la fluctuation de la fréquence de la transition de spin est donnée par

$$\delta\nu_{\beta_z=0} = \delta\xi_\perp + \frac{\delta\beta_z^2}{2\xi_\perp} . \quad (4.28)$$

Le premier terme de cette équation décrit le bruit électrique alors que le second

terme correspond aux fluctuations magnétiques de second ordre. En effet, bien que le spin électronique soit protégé à l'anti-croisement de niveaux contre le bruit magnétique au premier ordre car $\langle \pm | \hat{S}_z | \pm \rangle = 0$, il reste sensible aux fluctuations magnétiques de second ordre. Ainsi, de manière générale, il n'est pas évident d'isoler la contribution de chacun de ces deux termes à la décohérence du spin.

A partir des mesures du temps de cohérence présentées en Figure 4.9, nous pouvons évaluer les amplitudes des bruits responsables de la décohérence dans les régimes de fort champ magnétique et de faible champ magnétique. En régime de fort champ magnétique, pour un centre NV natif dans le diamant, la décohérence est dominée par le bruit de champ magnétique créé par le bain de spin nucléaire. L'amplitude de la fluctuation magnétique mesurée dans cet échantillon est $\sigma_{\beta_z} = 41.5 \pm 2.6$ kHz. Dans le régime de champ magnétique nul, le temps de cohérence mesuré correspond à un bruit d'amplitude $\sigma_0 = 6 \pm 0.3$ kHz. Cependant, il est impossible de conclure quant à la nature du bruit dominant la décohérence en champ nul. Le bruit de champ électrique (σ_{ξ_\perp}) et la fluctuation de second ordre en champ magnétique ($\sigma_{\beta_z}^2/2\xi_\perp \approx 5$ kHz) peuvent conduire tout les deux à une augmentation du temps de cohérence en régime de champ nul dans cet échantillon de diamant.

Pour quantifier la variation du temps de cohérence en fonction du champ magnétique, nous définissons le paramètre \mathcal{R} tel que

$$\mathcal{R} = \frac{T_{2,\beta_z=0}^*}{T_{2,\beta_z \gg \xi_\perp}^*}. \quad (4.29)$$

Lorsque le temps de cohérence augmente en régime de champ nul, ce qui correspond au comportement observé expérimentalement, le coefficient $\mathcal{R} \geq 1$. Dans notre expérience, nous mesurons $\mathcal{R} = 6.9 \pm 2.4$.

Dans la partie suivante, nous allons tenter d'appliquer cette méthode pour améliorer la cohérence d'un centre NV situé dans un échantillon isotopiquement purifié.

4.2.3 Centres NV natifs dans un échantillon isotopiquement enrichi en ^{12}C

Considérons maintenant, un centre NV natif, avec $\xi_\perp = 50$ kHz, dans un échantillon de diamant créé par CVD et enrichi en isotope ^{12}C . La concentration en impuretés paramagnétiques de ^{13}C est réduite à $[^{13}\text{C}] = 0.002\%$. Cet échantillon utilisé dans le cadre du projet de détection de spin unique, est créé par recroissance d'une couche de diamant CVD isotopiquement enrichie sur une souche de diamant CVD ultrapur commercial (Element6). La recroissance est réalisée dans le groupe japonais de *T. Teraji* du *National Institute for Materials Science*. Les signaux de précession libre enregistrés pour différents champs magnétiques statiques sont présentés en Figure 4.10.

Pour $B_z \approx 100$ mG, correspondant au régime de fort champ magnétique statique, $\beta_z \gg \xi_\perp$, la décohérence du spin est provoquée par les fluctuations de champ magnétique du bain de spins nucléaires. Le signal de précession libre correspondant est présenté par la courbe supérieure de la Figure 4.10. L'ajustement de cette courbe conduit à un temps de cohérence $T_{2,\beta_z \gg \xi_\perp}^* = 100 \pm 12$ μs , ce qui correspond à une fluctuation de champ magnétique d'amplitude $\sigma_{\beta_z} = 2.20 \pm 0.06$ kHz. Cette valeur est inférieure

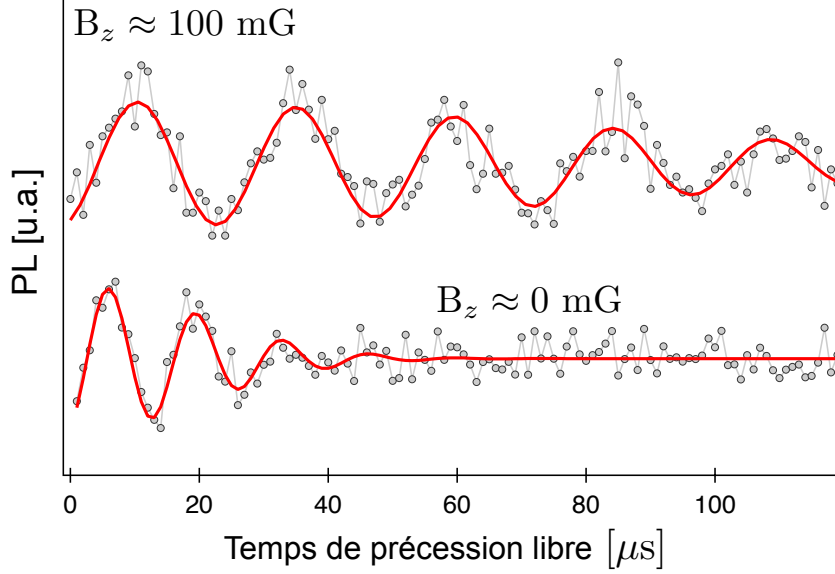


FIGURE 4.10 – Signaux de précession libre enregistrés sur un centre NV unique natif dans un échantillon créé par CVD enrichi en ^{12}C à $B_z \approx 100$ mG et à $B_z \approx 0$ G. Les courbes solides sont des ajustements des données par la fonction $\cos(2\pi \Delta \tau) \exp(-(\tau/T_2^*)^2)$, avec τ le temps de précession libre et Δ le désaccord en fréquence entre le champ micro-onde et la transition de spin électronique.

à l'amplitude des fluctuations magnétiques mesurées précédemment pour l'échantillon de concentration naturelle en impuretés de ^{13}C . La purification de l'échantillon a ainsi permis d'améliorer le temps de cohérence dans le régime de fort champ magnétique [48] en diminuant simplement la concentration en impuretés paramagnétiques de ^{13}C qui sont responsables de la fluctuation de champ magnétique et donc de la décohérence.

Pour $B_z \approx 0$ G, correspondant au régime de champ magnétique faible, $\beta_z \ll \xi_\perp$, le spin électronique est alors protégé au premier ordre contre les fluctuations magnétiques induites par le bain de spins nucléaires. Le signal de précession libre enregistré dans le régime de champ magnétique faible est présenté par la courbe inférieure de la Figure 4.10. De manière surprenante, et contrairement au cas de l'échantillon à concentration naturelle en ^{13}C , nous observons ici une chute drastique de la cohérence du spin électronique. L'ajustement des données expérimentales conduit à $T_{2,\beta_z=0}^* = 28 \pm 3 \mu\text{s}$ ce qui correspond à un bruit d'amplitude $\sigma_0 = 8.0 \pm 0.2$ kHz. Le paramètre $\mathcal{R} = 0.28 \pm 0.05 \leq 1$ est caractéristique d'une chute du temps de cohérence en champ nul.

L'évolution du temps de cohérence du spin électronique en fonction du champ magnétique statique appliqué est présentée en Figure 4.11. La chute du temps de cohérence en champ nul indique que dans ce régime, le processus de décohérence dominant est dû aux fluctuations du champ électrique σ_{ξ_\perp} . En effet, si les fluctuations magnétiques de second ordre constituaient le processus dominant dans la décohérence en champ nul, nous devrions observer un pic de cohérence car les fluctuations de second ordre sont d'amplitude plus faible que celles de premier ordre ($\sigma_{\beta_z} \gg \sigma_{\beta_z}^2/2\xi_\perp$).

Ainsi, dans le cas d'un centre NV situé dans un échantillon isotopiquement purifié, $\xi_\perp \gg (\sigma_{\beta_z}, \sigma_{\xi_\perp})$ et $\sigma_{\xi_\perp} \gg \sigma_{\beta_z}^2/2\xi_\perp$, la fluctuation de la fréquence de la transition de spin donnée par l'équation (4.19) se simplifie et s'exprime en fonction du champ magnétique

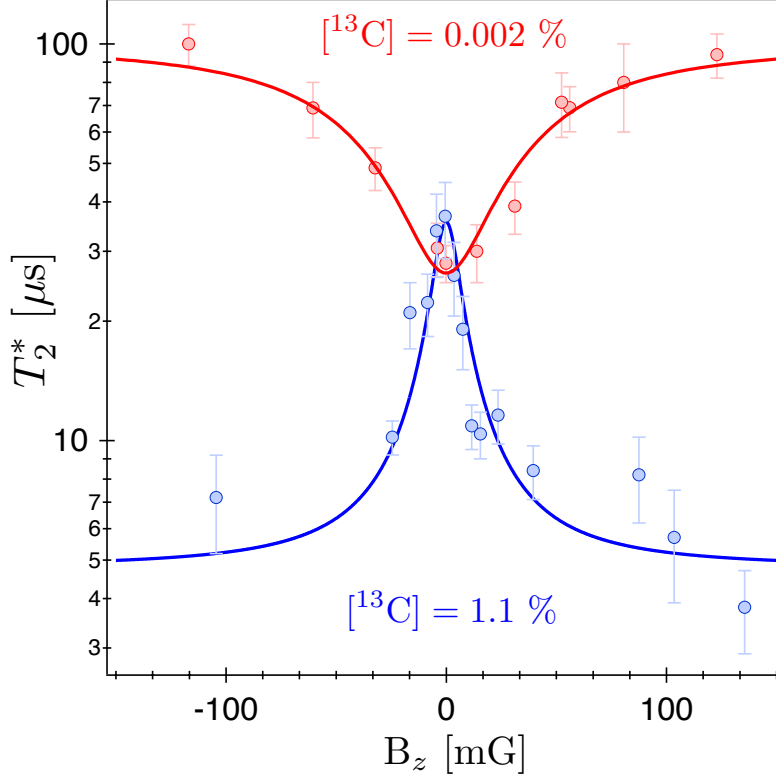


FIGURE 4.11 – Temps de cohérence T_2^* du spin électronique en fonction du champ magnétique statique appliqué B_z . La courbe en rouge correspond aux données obtenues pour un centre NV situé dans un échantillon isotopiquement purifié. La courbe solide rouge est le tracé de l'équation (4.31). Les données en bleu correspondent à l'échantillon à concentration naturelle en ^{13}C étudié précédemment [cf. §4.2.2]. La courbe solide bleue est un ajustement par une fonction lorentzienne utilisée comme guide pour les yeux.

appliqué selon

$$\delta\nu = \delta\xi_{\perp} \sin(\theta_e) + \delta\beta_z \cos(\theta_e) , \quad (4.30)$$

avec θ_e le paramètre de mélange d'états de spin électronique défini par l'équation (4.14). L'évolution du temps de cohérence T_2^* avec le champ magnétique appliqué β_z s'écrit alors

$$T_2^* = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma_{\xi_{\perp}}} \sqrt{\frac{1 + \left(\frac{\beta_z}{\xi_{\perp}}\right)^2}{1 + \left(\frac{\beta_z}{\xi_{\perp}}\right)^2 \left(\frac{\sigma_{\beta_z}}{\sigma_{\xi_{\perp}}}\right)^2}} . \quad (4.31)$$

L'évolution de T_2^* décrite par l'équation (4.31) est tracée sur la Figure 4.11 et présente un bon accord avec la courbe expérimentale [Figure 4.11]. En régime de champ nul, le temps de cohérence est donné par $T_{2,\beta_z=0}^* = 1/\sqrt{2}\pi\sigma_{\xi_{\perp}}$, il est limité par les fluctuations électriques dont l'amplitude est de $\sigma_{\xi_{\perp}} = \sigma_0 = 8.0 \pm 0.2$ kHz. Cette expérience révèle la présence d'une importante source de bruit de champ électrique dans le diamant massif. Ce bruit peut provenir de l'ionisation du centre NV sous illumination optique. En effet, par absorption de deux photons, les porteurs de charges peuvent être promus dans la bande de conduction [154, 155, 156] conduisant à l'ionisation du centre

NV^- en NV^0 . Ce mécanisme a permis récemment de démontrer la détection électrique par mesure du photo-courant des résonances de spins électroniques associées à un ensemble de centres NV [157]. Dans notre expérience, les fluctuations de charges dues à la photo-ionisation du centre NV produisent un bruit de champ électrique, qui devient la source de décohérence dominante en champ nul. Ce bruit de champ électrique est intrinsèquement lié à l'illumination optique du centre NV, et donc à notre méthode de polarisation et de lecture de l'état de son spin électronique. Dans les échantillons de diamant enrichis en isotope ^{12}C , l'utilisation d'un champ magnétique statique permet de protéger le spin contre cette source de bruit intrinsèque de champ électrique [Figure 4.11].

Nous tenons à mettre l'accent sur le fait que les temps de cohérence mesurés en champ nul pour un centre NV dans un échantillon isotopiquement purifié et dans un échantillon à concentration naturelle en impuretés de ^{13}C sont du même ordre de grandeur. Ceci constitue un argument quant au caractère électrique du bruit en champ nul dans les échantillons à abondance naturelle en impuretés de ^{13}C . Le bruit électrique observé dans l'échantillon de ^{12}C étant intrinsèque à la mesure optique de l'état de spin électronique du centre NV, il doit aussi limiter la cohérence des spins dans les échantillons à abondance naturelle en impuretés de ^{13}C .

Nous venons de démontrer que l'ingénierie du matériaux de diamant ne pouvait pas être combinée avec l'ingénierie des états de spin électronique pour augmenter le temps de cohérence en champ nul du centre NV. La source de bruit électrique dominante dans la décohérence en champ nul est intrinsèquement liée à notre méthode de mesure optique du spin électronique. En détectant le spin de manière micro-onde, cette source de bruit n'est alors plus une limitation et il pourrait alors être possible d'observer une augmentation du temps de cohérence en régime de champ nul dans un échantillon isotopiquement purifié.

4.2.4 Centres NV proches d'une surface

Dans les parties précédentes, l'étude de différents échantillons de diamant massifs nous a permis de comprendre l'effet des fluctuations magnétiques σ_{β_z} sur le temps de cohérence du spin électronique associé à un centre NV unique. Nous proposons maintenant d'étudier l'influence du bruit électrique $\sigma_{\xi_{\perp}}$ sur la cohérence du spin. Pour cela, nous allons nous intéresser à des centres NV proches de la surface des échantillons de diamant où le bruit de champ électrique est augmenté par la présence de charge en surface.

Centres NV implantés

Nous considérons maintenant un centre NV créé artificiellement proche de la surface du diamant. Pour cela, des ions $^{15}N^{2+}$ ont été implantés à une énergie de 10 keV dans un échantillon de diamant créé par CVD présentant une concentration naturelle en ^{13}C (1.1 %). Le diamant a ensuite été recuit à 900 °C sous vide (10^{-6} Torr) pendant 2 h puis nettoyé dans un mélange d'acide porté à ébullition. Ce procédé permet de créer

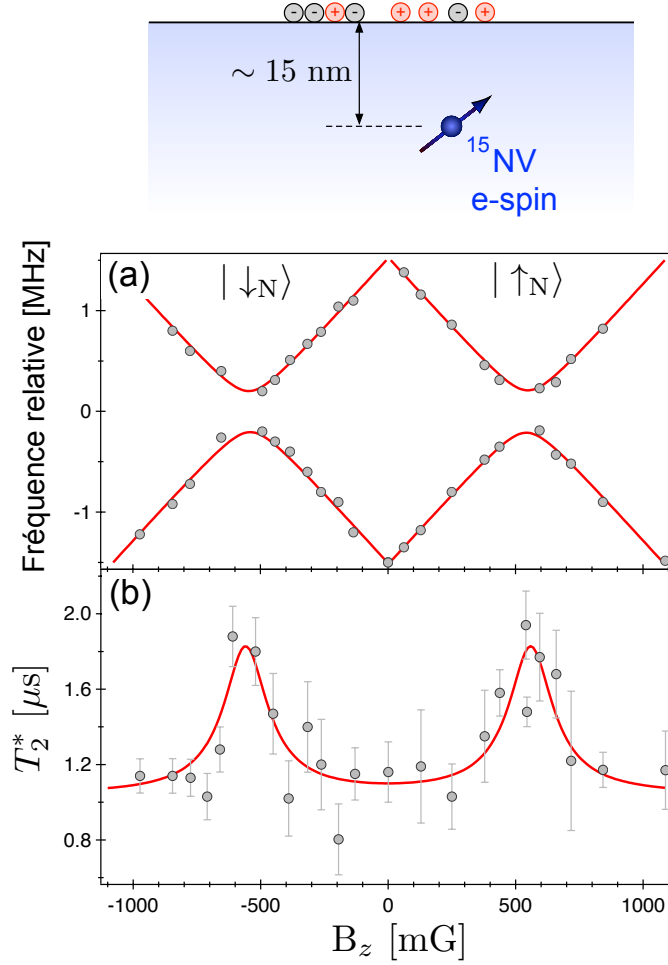


FIGURE 4.12 – (a) Fréquences de résonance de spin électronique relative à l’interaction spin-spin D en fonction du champ magnétique appliqué B_z pour un centre NV composé d’un atome de ^{15}N . Chaque anti-croisement correspond à une projection de l’état de spin nucléaire de ^{15}N sur l’axe du centre NV, $|\uparrow_{\text{N}}\rangle$ ou $|\downarrow_{\text{N}}\rangle$. (b) Temps de cohérence T_2^* en fonction du champ magnétique B_z pour un centre NV implanté à ~ 15 nm de la surface d’un diamant créé par CVD avec concentration naturelle en ^{13}C (1.1 %). L’amplitude du champ électrique/contrainte statique est $\xi_{\perp} = 230$ kHz. La courbe solide est un ajustement des données par deux fonctions Lorentziennes séparées d’un couplage hyperfin de 3.03 MHz [173, 49].

des centres NV dont la profondeur est estimée à ~ 15 nm par simulation avec le logiciel SRIM. Ces défauts sont constitués d’atomes d’azote d’isotope ^{15}N qui présentent un spin nucléaire $I_{^{15}\text{N}} = 1/2$ caractérisé par une interaction hyperfine de $\mathcal{A}_{^{15}\text{N}}^{eh} = 3.03$ MHz [173, 49] avec le spin électronique du centre NV.

L’interaction hyperfine avec le spin nucléaire du noyau de ^{15}N ($I_{^{15}\text{N}} = 1/2$) est responsable d’un champ magnétique statique additionnel β_h dont l’amplitude dépend de la projection de spin nucléaire suivant l’axe du centre NV selon $\beta_h = \mathcal{A}_{^{15}\text{N}}^{eh} m_{^{15}\text{N}}$ avec $m_{^{15}\text{N}} = \pm 1/2$. Ainsi, l’anti-croisement de niveaux de spin électronique est atteint lorsque $\beta_z + \beta_h = 0$, *i.e.* pour $\beta_z = \pm \mathcal{A}_{^{15}\text{N}}^{eh}/2$. Deux anti-croisements de niveaux séparés en fréquence de $\mathcal{A}_{^{15}\text{N}}^{eh} = 3.03$ MHz sont donc observables, chacun de ces anti-croisements correspond à une des projections du spin nucléaire de ^{15}N , $|\uparrow_{\text{N}}\rangle$ ou $|\downarrow_{\text{N}}\rangle$, suivant l’axe du centre NV [Figure 4.12 - (a)]. L’évolution du temps de cohérence T_2^* en fonction du champ magnétique pour un centre NV unique implanté est présentée en Figure 4.12

- (b). Nous observons alors deux pics de cohérence, associés aux anti-croisements de niveaux de spin électronique, dont les amplitudes sont réduites par rapport à l'expérience réalisée dans la partie 4.2.2 avec des centres NV situés quelques microns sous la surface. La présence de charges à la surface du diamant conduit à une augmentation de l'amplitude du bruit électrique $\sigma_{\xi_{\perp}}$ [174] et du bruit magnétique σ_{β_z} . Cependant, nous observons encore des pics de cohérence aux croisements de niveaux de spin électronique et $\mathcal{R} = 1.5 \pm 0.2 \geq 1$ ce qui montre que le bruit magnétique reste la source prédominante de décohérence du spin électronique.

Il a été démontré récemment par *Kim et al.* [174] que pour des centres NV implantés à ~ 5 nm de la surface dans un échantillon isotopiquement purifié, la décohérence est dominée par le bruit de champ électrique même loin des croisements de niveaux. Dans ce cas, la composante longitudinale de l'effet Stark $\xi_{\parallel} = d_{\parallel}R_z/h$ doit être prise en compte dans le modèle. Le bruit électrique longitudinal devient la source de décohérence principale en régime de champ magnétique fort ($\beta_z \gg \xi_{\perp}$). Le paramètre \mathcal{R} défini par l'équation (4.29) devient alors $\mathcal{R} = \sigma_{\xi_{\parallel}}/\sigma_{\xi_{\perp}} = d_{\parallel}/d_{\perp}$ avec $\sigma_{\xi_{\parallel}}^2$ la variance du bruit de champ électrique longitudinal. Ainsi, une diminution importante du temps de cohérence T_2^* est attendue aux croisements de niveaux car $\mathcal{R} = d_{\parallel}/d_{\perp} \approx 1/50 \ll 1$. Dans notre expérience, nous n'observons pas ce comportement et la décohérence reste dominée par le bruit magnétique comme $\mathcal{R} \geq 1$. Cependant, l'échantillon que nous avons utilisé est différent de celui considéré par *Kim et al.*, en particulier concernant la profondeur des centres NV. De plus, l'expérience de *Kim et al.* [174] a été réalisée en utilisant des séquences de découplages dynamiques qui ne sont pas sensibles aux mêmes fréquences du spectre de bruit que la séquence de Ramsey. Ainsi, il serait intéressant de combiner les deux techniques pour déterminer la densité spectrale des bruits électrique et magnétique ressentis par le spin électronique.

Centres NV dans un nanodiamant

Continuer à augmenter le bruit de champ électrique $\sigma_{\xi_{\perp}}$, nécessite de trouver un système où l'effet de la surface est dominant sur les effets de volume. Pour cela, nous avons été amenés à considérer un centre NV unique dans un nanodiamant. Les nanodiamants utilisés sont obtenus à partir d'écrasement de diamants massifs créés sous HPHT. Les centres NV sont ensuite créés par irradiation électronique de haute énergie (13.6 MeV) suivie d'un recuit à 800 °C sous vide (10^{-6} Torr). Les nanodiamants sont ensuite oxydés par recuit sous oxygène à 550 °C pendant 2 h pour éliminer les résidus graphitiques et obtenir des centres NV stables.

L'évolution du temps de cohérence T_2^* en fonction du champ magnétique B_z pour un centre NV situé dans un nanodiamant de 30 nm est présentée en Figure 4.13. Le temps de cohérence chute au croisement de niveaux, ce qui indique que $\sigma_{\xi_{\perp}} \gg \sigma_{\beta_z}$ et donc que le bruit de champ électrique est la source principale de décohérence dans ce nanodiamant. Nous retrouvons ici le même comportement du temps de cohérence que dans l'échantillon isotopiquement purifié. L'ajustement des données par l'équation (4.31) conduit à $\sigma_{\beta_z} = 409 \pm 7$ kHz ($T_{2,\beta_z \gg \xi_{\perp}}^* = 550 \pm 40$ ns) et $\sigma_{\xi_{\perp}} = 1360 \pm 50$ kHz ($T_{2,\beta_z=0}^* = 165 \pm 25$ ns), ce qui correspond à $\mathcal{R} = 0.3 \pm 0.05$. La chute de cohérence dans le cas du nanodiamant, présente une largeur à mi-hauteur plus importante en terme de

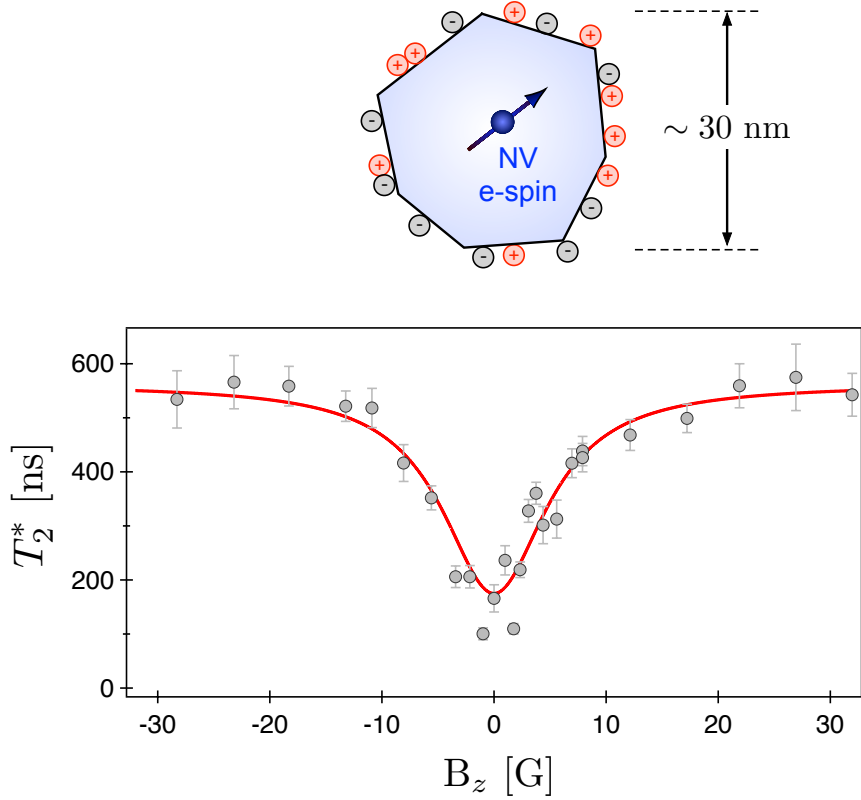


FIGURE 4.13 – Temps de cohérence T_2^* en fonction du champ magnétique B_z pour un centre NV unique dans un nanodiamant de 30 nm de diamètre. L’amplitude du champ électrique/contrainte statique est $\xi_{\perp} = 7$ MHz. La courbe solide est un ajustement des données par l’équation (4.31) conduisant à $\sigma_{\beta_z} = 409 \pm 7$ kHz et $\sigma_{\xi_{\perp}} = 1364 \pm 47$ kHz.

champ magnétique ($\Delta B_z = 9.6$ G) que celle observée pour l’échantillon isotopiquement purifié ($\Delta B_z = 73$ mG). Ceci est dû au fort champ de contrainte statique $\xi_{\perp} = 7$ MHz dans le nanodiamant qui conduit à un anti-croisement de niveaux s’étendant sur une plus grande plage de champ magnétique que dans le cas de l’échantillon purifié où $\xi_{\perp} = 50$ kHz.

Au cours de cette partie, nous avons étudié le temps de décroissance de signaux de précession libre T_2^* issu de séquences de Ramsey proche d’un anti-croisement de niveaux de spin électronique. En appliquant un champ magnétique statique B_z , nous avons pu contrôler la sensibilité du spin, le rendant sensible soit au champ électrique soit au champ magnétique, ce qui nous a permis d’étudier les contributions des bruits électrique et magnétique à la décohérence de centres NV uniques dans différents échantillons de diamant. Nous avons ainsi pu démontrer l’existence d’un bruit de champ électrique intrinsèque à l’illumination optique utilisée lors de la lecture et de la polarisation du spin électronique. De plus, l’étude de centres NV uniques implantés et situés dans un nanodiamant a permis de montrer que la proximité de la surface de l’échantillon induit une augmentation de l’amplitude du bruit électrique et donc une chute du temps de cohérence en champ nul. Une étude systématique des temps de cohérence à l’anti-croisement de niveaux en fonction des traitements de surface et de la profondeur des centres NV permettrait de calibrer cette expérience et de l’appliquer à la mesure de la profondeur de centres NV implantés [104].

4.3 Vers la détection micro-onde d'un centre NV unique

Cette partie est consacrée à la réalisation expérimentale du projet de détection micro-onde d'un spin unique présenté dans la section 4.1. Dans un premier temps, nous allons caractériser, par microscopie confocale, les propriétés de spins de centres NV implantés pour isoler ceux présentant les meilleurs temps de cohérence. L'utilisation d'un de ces défauts pour l'expérience de RPE assurera des conditions optimales pour le couplage spin-résonateur. Nous étudierons ensuite la précession sous champ magnétique transverse du spin nucléaire d'azote ^{15}N , constitutif des centres NV implantés. La précession du spin nucléaire nous permettra de mettre en œuvre une technique de polarisation dynamique de l'état de spin. Enfin, nous présenterons les premiers résultats de la fabrication sur diamant du résonateur supraconducteur avec nanofil grâce auquel nous devrions être en mesure de réaliser la détection micro-onde du spin électronique d'un centre NV unique.

4.3.1 Implantation de centres NV

La réalisation du projet de détection micro-onde d'un spin unique nécessite de travailler avec un spin présentant un long temps de cohérence et dont la position et la profondeur sont contrôlées. Pour cela, nous allons utiliser des centres NV implantés dans un échantillon de diamant isotopiquement purifié.

Implantation d'ions ^{15}N dans le diamant

L'implantation est réalisée dans un échantillon de diamant isotopiquement enrichi en ^{12}C , avec une concentration résiduelle de $[^{13}\text{C}] = 0.002\%$. Cet échantillon a été étudié dans la partie 4.2.3 où nous avons montré que les centres NV natifs présentent un temps de cohérence de $100\ \mu\text{s}$ hors du régime de champ nul. Ceci montre la bonne qualité de la couche enrichie en ^{12}C et permet d'être optimiste quant au temps de cohérence des centres implantés.

Le processus d'implantation de centres NV dans le diamant est schématisé en Figure 4.14 - (a). Tout d'abord, des marques de profondeur $\sim 1\ \mu\text{m}$ sont gravées dans le diamant par gravure ionique réactive (RIE). La forme des marques permet de repérer les différentes zones d'implantation. Pour cette expérience, nous avons réalisé 5 zones d'implantation identiques pour augmenter nos chances de trouver un centre implanté présentant un long temps de cohérence T_2^* .

Une résine de PMMA d'épaisseur $\sim 100\ \text{nm}$ est ensuite déposée sur le diamant. Dans chaque zone d'implantation, nous réalisons un réseau de 11×21 trous de diamètre $20\ \text{nm}$ au travers desquels les atomes du faisceau d'implantation vont pouvoir pénétrer dans le diamant [Figure 4.14 - (b)]. Le positionnement de ce réseau de trous par rapport aux marques gravées est réalisé avec une précision nanométrique par lithographie électronique. Par cette méthode, l'incertitude sur la localisation spatiale des centres NV implantés par rapport aux marques d'alignements est limitée par le diamètre des trous.

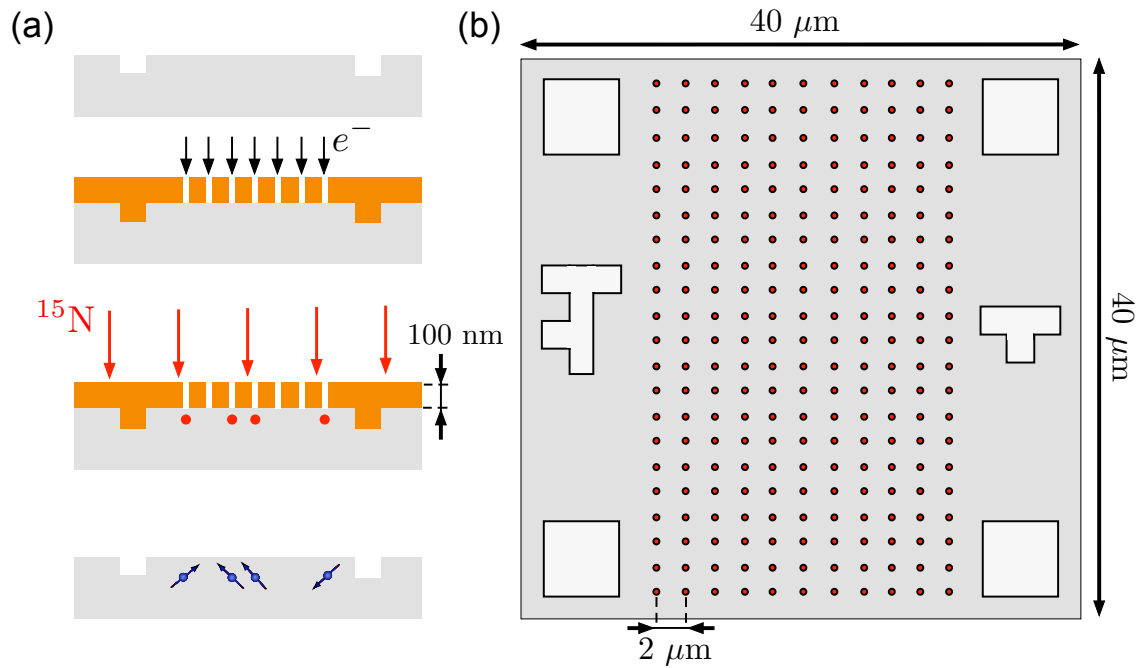


FIGURE 4.14 – (a) Schéma du processus d’implantation d’ions ^{15}N dans le diamant. Les ions ^{15}N (en rouge) sont implantés au travers de trou de 20 nm de diamètre dans une résine de PMMA (en orange). Les azotes sont convertis en centre NV (en bleu) par recuit sous vide. (b) Schéma d’une zone d’implantation. Les formes des marques gravées dans le diamant permettent d’identifier les zones d’implantation. Chaque zone est composée d’un réseau de 11×21 trous d’implantation de 20 nm de diamètre séparés de $2 \mu\text{m}$ (en rouge).

L’échantillon est alors envoyé à Leipzig en Allemagne dans le groupe de *J. Meijer* et *S. Pezzagna* pour implantation. Le diamant y est exposé à un faisceau d’ions $^{15}\text{N}^{2+}$ d’énergie 10 keV. Les ions arrivant au niveau de la résine sont stoppés alors que ceux passant dans les trous sont implantés dans le diamant. Les simulations SRIM indiquent que les atomes d’azote sont implantés à une profondeur moyenne de 15 nm. La fluence du faisceau est fixée à $10^3 \text{ }^{15}\text{N}/\mu\text{m}^2$ ce qui correspond à l’implantation de 0.3 ^{15}N /trou. Cette faible fluence permet d’éviter la présence de multiples atomes d’azote par trou ce qui aurait pour effet d’augmenter localement la concentration d’impuretés P1 (atomes d’azote non convertis en centre NV présentant un spin électronique) et de dégrader le temps de cohérence du spin électronique du centre NV.

Les azotes implantés sont convertis en centres NV par recuit de l’échantillon à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ sous vide (10^{-6} Torr) pendant 2 h. L’échantillon est ensuite nettoyé dans un mélange d’acides porté à ébullition pour éliminer les résidus graphitiques.

Dans ce processus, la précision de l’alignement du réseau de trous par rapport aux marques d’alignement est essentielle. C’est pourquoi les étapes de lithographie électronique (incluant la fabrication des marques elles-mêmes) sont réalisées sur le masqueur 100 kV du Laboratoire de Photonique et Nanostructure (LPN) à Marcoussis avec l’aide de D. Mailly, F. Pierre et E. de Cambris.

Observation des centres NV implantés

Le résultat de l’implantation est observé par microscopie confocale. La Figure 4.15 présente une carte de photoluminescence de la zone 5, avant et après le processus

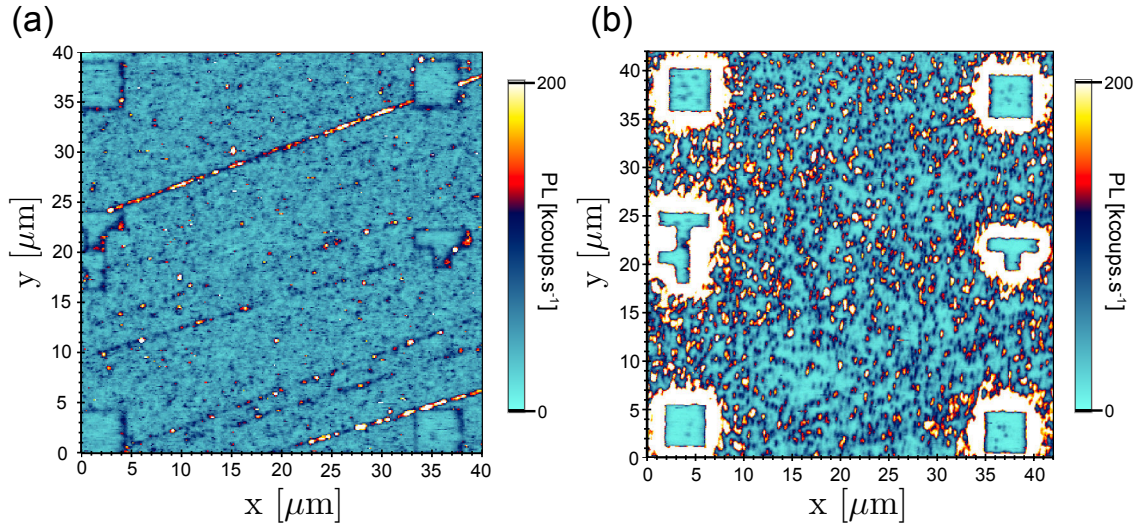


FIGURE 4.15 – Cartes de photoluminescence d’une zone du diamant (a) avant et (b) après le processus d’implantation.

d’implantation. Avant l’implantation, seuls quelques centres NV sont observés [Figure 4.15 - (a)] et tous correspondent à des centres natifs composés d’un atome de ^{14}N . Après l’implantation, un grand nombre de tâches lumineuses photostables apparaissent sur la zone [Figure 4.15 - (b)]. Les mesures de spectres ODMR sur plusieurs centres lumineux montrent qu’ils correspondent à des centres NV composés d’un atome de ^{15}N donc issus du processus d’implantation. Les atomes d’azote ont donc traversé la résine de PMMA et ont été implantés à la surface du diamant. Une explication possible est que l’épaisseur de la résine supposée être de 100 nm ait été légèrement plus faible permettant à certains atomes d’azote de passer au travers.

Trouver une aiguille dans une botte de foin

Pour la réussite du projet, nous devons positionner le nanofil juste au-dessus du spin électronique avec une précision de l’ordre de 10 nm. Ceci n’est possible qu’en utilisant les centres NV implantés sur le réseau initial qui a été positionné par rapport aux marques gravées avec une précision nanométrique par lithographie électronique.

A première vue il semble impossible de distinguer le réseau d’implantation de centres NV parmi l’ensemble des centres implantés [Figure 4.15 - (b)]. Cependant, les centres NV implantés au travers des trous doivent être arrivés dans le diamant avec une énergie plus importante que ceux qui sont passés au travers de la résine où ils ont été freinés. Ainsi, les centres NV appartenant au réseau seraient implantés plus profondément que les autres. Ils doivent donc être moins sensibles aux effets de surface et présenter des temps de cohérence T_2^* plus long.

Pour vérifier cela, nous avons superposé les positions attendues des réseaux de trous aux cartes de photoluminescence des différentes zones d’implantation [Figure 4.16 - (a)]. Nous avons alors mesuré le temps de cohérence de 171 centres NV dont la position coïncide avec un trou du réseau. Pour comparer, nous avons réalisé la même expérience sur 187 centres NV qui semblent être hors du réseau de trous. Le résultat de ces mesures est présenté par l’histogramme de la Figure 4.16 - (b). Les deux histogrammes montrent

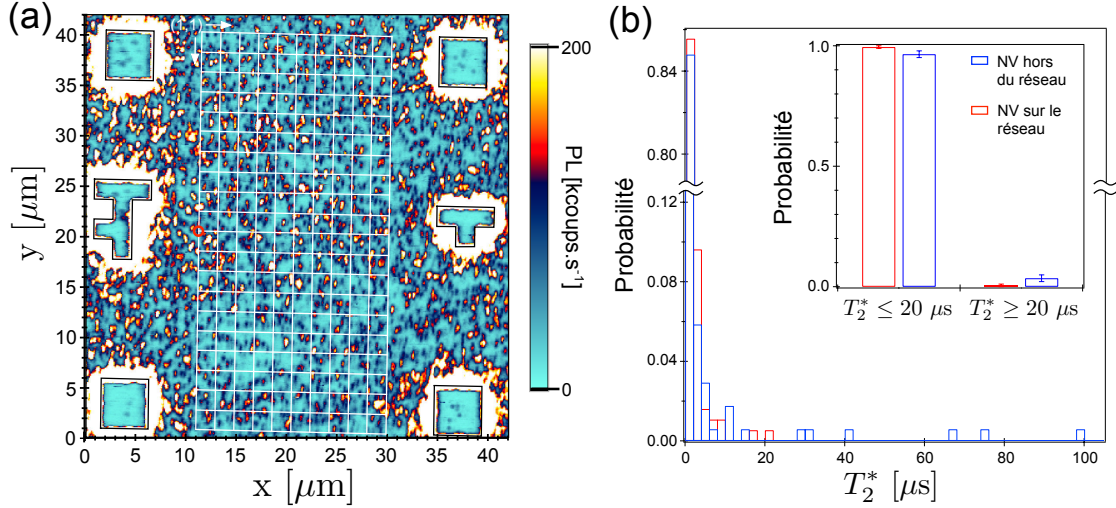


FIGURE 4.16 – (a) Carte de photoluminescence d'une zone implantée dans le diamant. Le réseau de trous d'implantation (intersection de la grille blanche) positionné par rapport aux marques gravées (contours noirs) est superposé à la carte de photoluminescence. Le centre NV8 étudié dans la suite est entouré en rouge. La position d'un trou du réseau est repéré ("ligne", "colonne") à partir du coin supérieur gauche de la grille. (b) Histogramme normalisé des temps de cohérence T_2^* mesuré pour des centres NV sur le réseau (bleu) et hors du réseau (rouge). En insertion est représenté un histogramme simplifié où les temps de cohérence mesurés sont discriminés par rapport à $T_2^* = 20 \mu s$ pour des centres NV sur le réseau (bleu) et en dehors du réseau (rouge).

une forte probabilité $\approx 84 \%$ de mesurer un temps de cohérence inférieur à $2 \mu s$ aussi bien pour des centres NV sur le réseau qu'en dehors du réseau. Ce qui signifie que la plupart des centres coïncidant avec les trous sont en réalité passés au travers de la résine. Cependant, dans le cas des centres sur le réseau, il apparaît quelques événements qui présentent des temps de cohérence allant jusqu'à $100 \mu s$. La probabilité de mesurer un temps de cohérence supérieur à $20 \mu s$ en considérant un centre NV sur le réseau est $\mathcal{P}_{on}(T_2^* \geq 20 \mu s) = 0.035 \pm 0.014$ alors que pour un centre en dehors du réseau, cette probabilité devient $\mathcal{P}_{out}(T_2^* \geq 20 \mu s) = 0.005 \pm 0.005$ [Figure 4.16 - (b)]. Ainsi, les centres NV présentant de long temps de cohérence semblent bien coïncider avec le réseau de trous, ce qui nous conforte dans l'idée de les utiliser dans l'expérience de RPE. Un récapitulatif des centres NV mesurés dont les temps de cohérence dépassent $20 \mu s$ est donné par la Table 4.1.

zone d'implantation	site	dénomination	$T_2^* [\mu s]$	orientation
1	(9,4)	NV9	67 ± 8	2
3	(2,3)	NV1	100 ± 10	1
3	(7,3)	NV7	28 ± 3	1
5	(3,5)	NV3	40 ± 4	1
5	(11,1)	NV8	75 ± 6	1
5	(13,4)	NV11	30 ± 4	1

TABLEAU 4.1 – Récapitulatif des propriétés des centres NV implantés localisés sur le réseau présentant des temps de cohérence $T_2^* \geq 20 \mu s$.

Nous allons dans la suite travailler avec le centre NV8 de la zone 5 d'implantation

dont le temps de cohérence est de $T_2^* = 75 \pm 6 \mu\text{s}$. Notons qu'en parallèle, un nouvel échantillon est préparé avec une épaisseur de résine supérieure, ce qui devrait permettre d'éviter le problème rencontré ici.

Caractérisation de centres NV

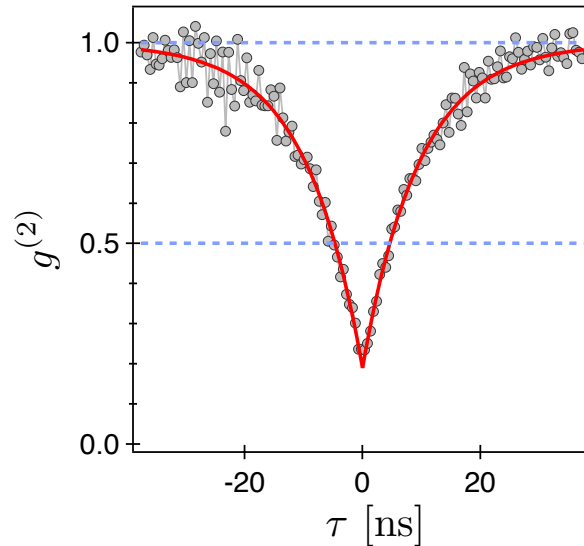


FIGURE 4.17 – Fonction d'autocorrélation normalisée $g^{(2)}(\tau)$ correspondante à l'émission de photons du centre NV8.

L'unicité du centre NV8 est caractérisée par sa fonction d'autocorrélation normalisée $g^{(2)}(\tau)$ mesurée par interférométrie de Hanbury-Brown et Twiss. La valeur de $g^{(2)}(\tau)$, présentée en Figure 4.17, chute au voisinage de $\tau = 0$ jusqu'à une valeur de $g^{(2)}(0) = 0.19 \pm 0.01 \leq 0.5$ ce qui est non seulement la signature du caractère quantique de la lumière émise par le centre NV mais démontre aussi le caractère unique de l'émetteur.

L'enregistrement de spectres ODMR montre le dédoublement de la raie de résonance électronique dû à l'interaction hyperfine avec le spin nucléaire du noyau d'azote. Pour le centre NV8, deux chutes de photoluminescence séparées de 3.00 ± 0.02 MHz sont observées sur les spectres, ce qui est caractéristique de l'interaction avec un spin nucléaire de ^{15}N issu de l'implantation [Figure 4.18 - (a)].

L'orientation des centres NV dans l'échantillon est un paramètre important dans la suite du projet. En effet, le couplage au résonateur sera d'autant plus efficace que le champ créé par le résonateur \mathbf{B}_1 est orthogonal à l'axe du centre NV. Pour déterminer les différentes orientations des centre NV de la Table 4.1, nous avons étudié l'évolution en fréquence de la résonance de spin électronique en fonction du champ magnétique statique appliqué [cf. Annexe D]. Les faces du diamant ayant été coupées suivant l'axe cristallographique (110), les 4 orientations des centres NV dans la matrice de diamant sont donc parallèles aux faces de l'échantillon. Ainsi, nous pouvons définir deux familles d'orientation dont la projection sur la surface est, pour l'une orthogonale et pour l'autre parallèle, à la structure de marques gravées [Figure 4.18 - (b)]. Les orientations déduites de l'étude en champ magnétique sont résumées dans le Tableau 4.1. Le centre NV8 appartient à la famille notée 1 et son axe est orthogonal à la structure.

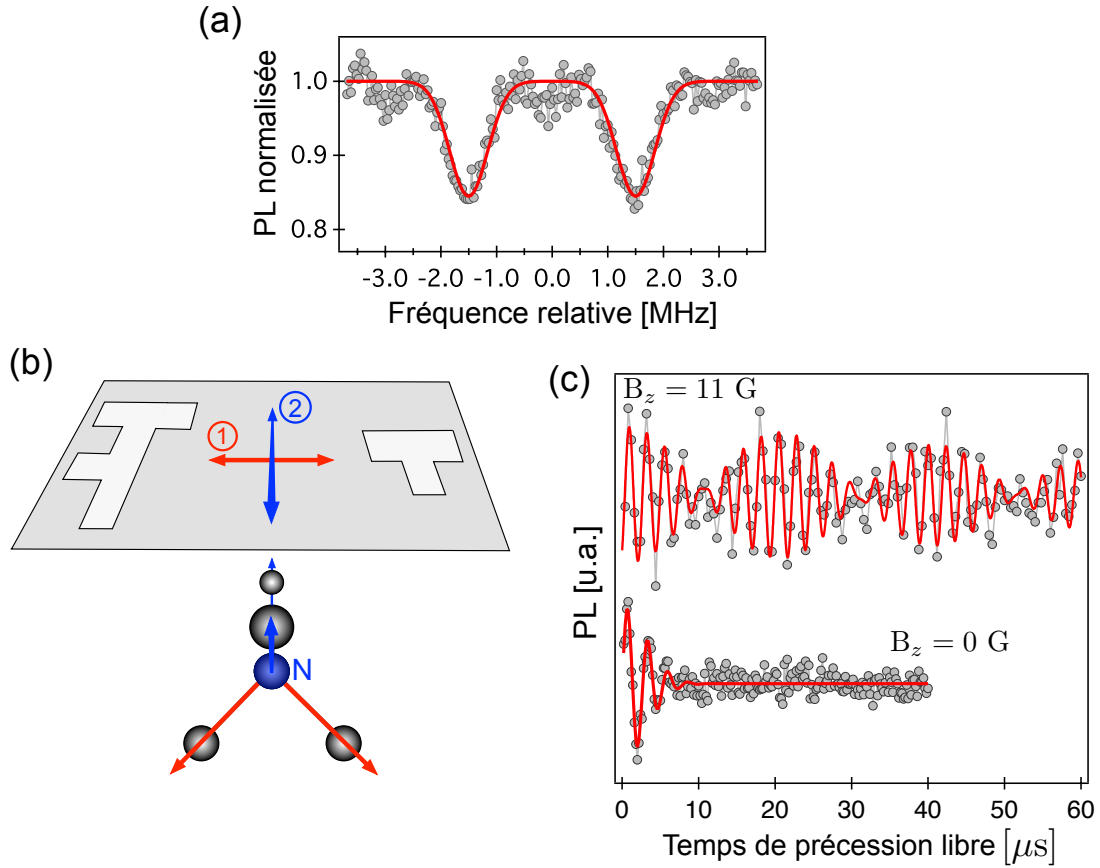


FIGURE 4.18 – (a) Spectre ODMR du spin électronique associé au centre NV8. Deux chutes de photoluminescence séparées de 3.00 ± 0.02 MHz sont la signature de l'atome ^{15}N constitutif du centre NV8. (b) Schéma des orientations possibles des centres NV dans la matrice de diamant. (c) Signaux de précession libres enregistrés pour des champs magnétiques appliqués suivant l'axe du centre NV8 de $B_z = 11$ G et $B_z = 0$ G.

Enfin, nous avons étudié le temps de cohérence du centre NV8 en régime de champ magnétique nul. La Figure 4.18 - (c) présente les signaux de précession libre enregistrés pour un champ magnétique de $B_z = 11$ G et $B_z = 0$ G suivant l'axe du centre NV. L'expérience est réalisée en utilisant des impulsions micro-ondes sélectives sur un des états de ^{15}N . Le temps de cohérence passe de $T_{2,\beta_z \gg \xi_\perp}^* = 75 \pm 6 \mu\text{s}$ pour $B_z = 11$ G à $T_{2,\beta_z=0}^* = 4.8 \pm 0.1 \mu\text{s}$ pour $B_z = 0$ G avec $\xi_\perp = 400$ kHz. Nous observons ici, comme dans le cas du centre natif dans la couche isotopiquement purifiée étudié dans la partie 4.2.3, une chute du temps de cohérence en champ nul. Cependant dans le cas du centre implanté, la chute de cohérence est d'amplitude plus importante présentant un coefficient $R = 0.064 \pm 0.006$. La cohérence en champ nul n'est alors plus limitée par le bruit électrique dans le diamant massif dû à l'illumination laser mais au bruit électrique créé par la surface du diamant. Cette expérience conforte notre hypothèse que ce centre est proche de la surface du diamant et constitue un candidat intéressant pour le couplage au résonateur.

Le signal de précession libre enregistré à $B_z = 11$ G présente un battement qui est dû à la précession du spin nucléaire de ^{15}N sous l'effet d'un faible champ magnétique transverse. Nous allons mettre en œuvre dans la partie suivante une méthode de

polarisation du spin nucléaire de ^{15}N tirant profit de cette précession.

4.3.2 Spin nucléaire d'azote 15 sous champ magnétique transverse

Le spin nucléaire d'azote composant le centre NV représente une ressource certaine pour les applications à l'information quantique. Son interaction avec le spin électronique étant fixée par la structure du défaut, elle est similaire pour l'ensemble des centres NV ce qui fait du spin nucléaire de l'atome d'azote un bon candidat comme bit quantique auxiliaire. Tout comme pour les spins nucléaires de ^{13}C , l'utilisation du spin nucléaire d'azote comme bit quantique nécessite de développer des techniques de polarisation efficaces. Il a ainsi été démontré que le spin nucléaire d'azote peut être polarisé à l'anti-croisement de niveaux dans l'état excité par interaction de flip-flop avec le spin électronique [111, 39] ou encore par mesure monocoup de son état de spin nucléaire [114, 115].

Nous proposons ici d'adapter la méthode de polarisation de ^{13}C développée par *Childress et al.* [175] à la polarisation du spin nucléaire d'un ^{15}N . Cette technique est basée sur la modification de l'axe de précession du spin nucléaire en présence d'un faible champ magnétique transverse. Contrairement aux méthodes de polarisation précédemment citées qui nécessitent un champ magnétique statique suivant l'axe du défaut de plusieurs centaines de gauss, le protocole de polarisation réalisé ici s'applique proche du régime de champ nul. Ce qui permet d'envisager de nouvelles applications en particulier avec les systèmes hybrides pour lesquels la supraconductivité de certains matériaux n'est pas compatible avec l'utilisation de fort champ magnétique.

Séquence de polarisation

Nous considérons ici un centre NV implanté composé d'un atome de ^{15}N qui présente un spin nucléaire $I_{^{15}\text{N}} = 1/2$. En présence d'un champ magnétique \mathbf{B} faisant un angle α avec l'axe du centre NV, le Hamiltonien du système de spins dans l'approximation séculaire pour le spin électronique s'écrit [cf. §1.2.1]

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_e + \gamma_n^{(^{15}\text{N})} B_z \hat{I}_z^{(^{15}\text{N})} + \gamma_{n,\perp}^{(^{15}\text{N})} B_\perp \hat{I}_x^{(^{15}\text{N})} + \mathcal{A}_{zz}^{(^{15}\text{N})} \hat{S}_z \hat{I}_z^{(^{15}\text{N})}, \quad (4.32)$$

où $\mathcal{H}_e = D\hat{S}_z^2 + \gamma_e B_z \hat{S}_z$ est le Hamiltonien de spin électronique, B_z et B_\perp sont respectivement les projections de \mathbf{B} suivant l'axe z et x dans la base associée au centre NV, $\gamma_n^{(^{15}\text{N})} = -0.43 \text{ kHz}\cdot\text{G}^{-1}$ le rapport gyromagnétique nucléaire de ^{15}N , $\gamma_{n,\perp}^{(^{15}\text{N})}$ est le facteur gyromagnétique nucléaire transverse augmenté par l'interaction hyperfine avec le spin électronique [175] et $\mathcal{A}_{zz}^{(^{15}\text{N})} = 3.03 \text{ MHz}$ le couplage hyperfin longitudinal. Par la suite, le spin électronique est restreint au sous-espace de projections $m_s = 0$ ($|0_e\rangle$) et $m_s = -1$ ($|-1_e\rangle$).

- Pour la projection $m_s = -1$ de spin électronique, tant que $\gamma_n^{(^{15}\text{N})} B_z \ll \mathcal{A}_{zz}^{(^{15}\text{N})}$, l'interaction hyperfine impose l'axe de précession du spin nucléaire suivant l'axe z du défaut. Dans ce cas les états propres du spin nucléaire sont ceux de $\hat{I}_z^{(^{15}\text{N})}$ correspondants à $|\uparrow_N\rangle$ et $|\downarrow_N\rangle$. La levée de dégénérescence entre les états de spin nucléaire est donnée par $\mathcal{A}_{zz}^{(^{15}\text{N})} = 3.03 \text{ MHz}$.

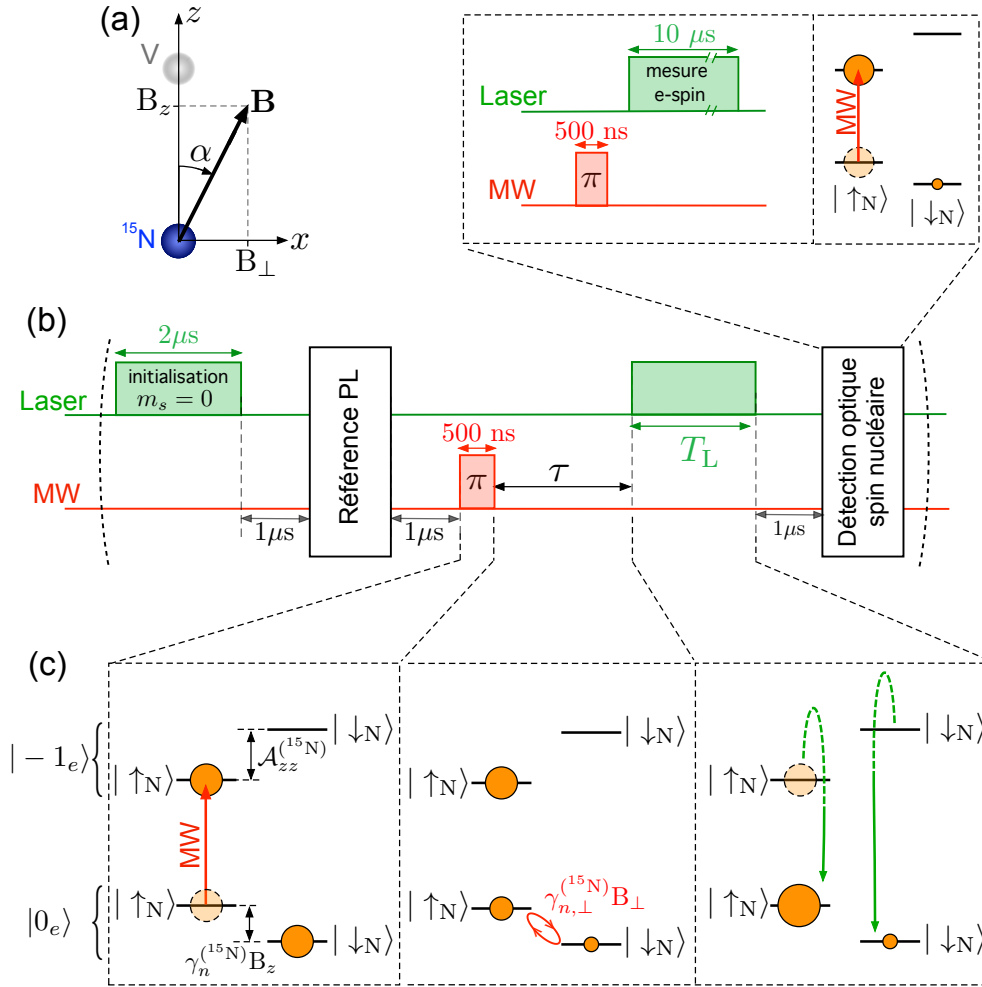


FIGURE 4.19 – (a) schéma du centre NV soumis à un champ magnétique \mathbf{B} . Le champ magnétique fait un angle α avec l’axe du centre NV. Le spin nucléaire de ^{15}N précesse autour de \mathbf{B} lorsque la projection de spin électronique est $m_s = 0$. (b) Séquence d’impulsions permettant de mesurer l’oscillation de Rabi du spin nucléaire de ^{15}N . La séquence de référence PL correspond à la séquence d’impulsions décrite dans les chapitres précédents. (c) Evolution des populations du système de spins pendant la séquence d’impulsions. Le spin électronique est restreint au sous-espace de projections $m_s = 0$ ($|0_e\rangle$) et $m_s = -1$ ($|-1_e\rangle$). Les états propres de l’opérateur \hat{I}_z sont notés $|\uparrow_N\rangle$ et $|\downarrow_N\rangle$.

- Pour la projection $m_s = 0$ de spin électronique, il n’y a pas d’interaction hyperfine et le spin nucléaire précesse autour de \mathbf{B} qui présente un angle noté α avec l’axe du centre NV [Figure 4.19 - (a)]. La partie longitudinale de l’effet Zeeman $\gamma_n^{(15\text{N})} B_z$ introduit une levée de dégénérescence des états nucléaires $|\uparrow_N\rangle$ et $|\downarrow_N\rangle$ alors que la partie transverse de l’effet Zeeman $\gamma_n^{(15\text{N})} B_\perp$ conduit une oscillation de Rabi entre ces deux états.

Le changement d’axe de précession du spin nucléaire entre les projections $m_s = 0$ et $m_s = -1$ est à la base du protocole de polarisation. Pour implémenter cette technique, nous utilisons la séquence d’impulsions présentée en Figure 4.19 - (b). Après avoir polarisé optiquement le spin électronique dans $m_s = 0$, la séquence de référence PL, détaillé dans la partie 2.2.3, est utilisée pour faire la correspondance entre le signal de photoluminescence et les populations de spin électronique.

Le spin nucléaire étant initialement à l’équilibre thermique, les états $|\uparrow_N\rangle$ et $|\downarrow_N\rangle$

sont également peuplés et présentent une population de 0.5. Une impulsion π micro-onde (MW) de durée 500 ns sélective sur l'état de spin nucléaire $|\uparrow_N\rangle$ transfère la population de l'état $|0_e, \uparrow_N\rangle$ dans l'état $|-1_e, \uparrow_N\rangle$. Cette population est alors figée car la précession est interdite par l'interaction hyperfine dans l'état de projection $m_s = -1$. La population de spin nucléaire $|\downarrow_N\rangle$, restante dans $m_s = 0$, entame une oscillation de Rabi sous l'effet de la composante transverse de l'effet Zeeman $\gamma_{n,\perp}^{(^{15}\text{N})} B_\perp$. Après un temps τ de précession, la population stockée dans $m_s = -1$ est renvoyée dans $m_s = 0$ grâce à une impulsion laser de durée T_L où elle s'ajoute à la population de spin nucléaire $|\uparrow_N\rangle$ issue de l'oscillation de Rabi. Il en résulte une polarisation du spin nucléaire dans l'état $|\uparrow_N\rangle$ qui est l'image de l'oscillation de Rabi dans $m_s = 0$. Les mouvements de populations durant cette séquence de polarisation sont schématisés en Figure 4.19 - (c).

La population finale de l'état $|0_e, \uparrow_N\rangle$ est mesurée par une séquence de détection optique de l'état de spin nucléaire [Figure 4.19 - (b)]. Pour cela, nous utilisons une impulsion micro-onde π de 500 ns sélective sur l'état de spin nucléaire $|\uparrow_N\rangle$ suivie d'une impulsion laser permettant de mesurer l'état du spin électronique par intégration du signal de photoluminescence émis par le centre NV durant les premières 300 ns de l'impulsion laser. L'impulsion laser est par ailleurs choisie de durée $10 \mu\text{s}$ pour que l'état du spin nucléaire soit réinitialisé dans son état thermique initial. Cette séquence est répétée en continu pour moyennner le signal de photoluminescence reçu.

Polarisation et oscillation de Rabi de spin nucléaire

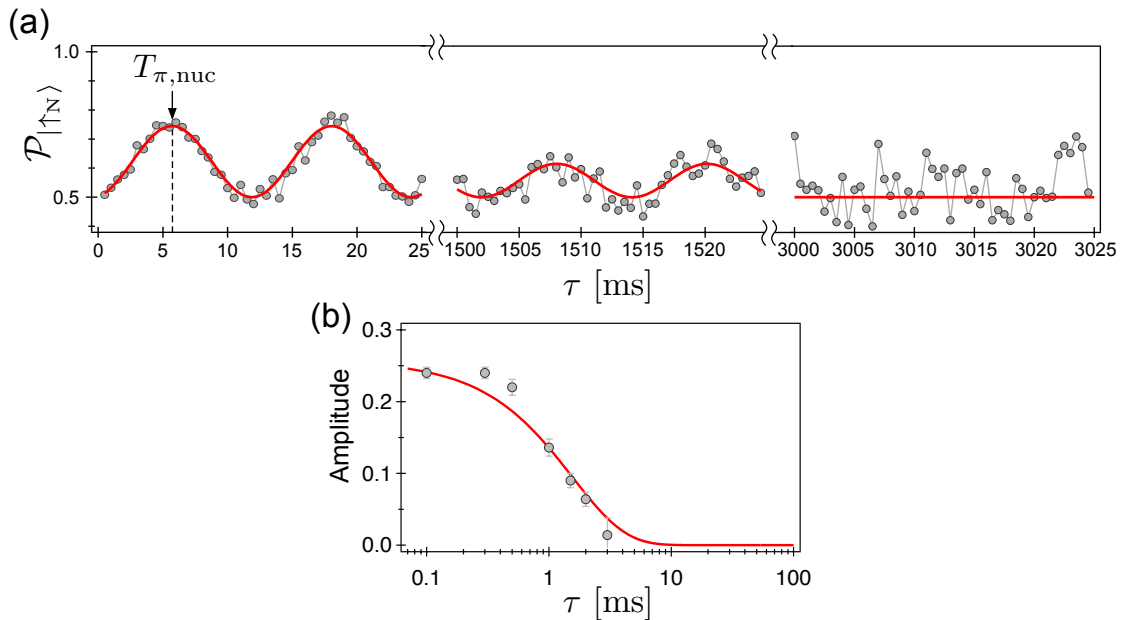


FIGURE 4.20 – (a) Population de l'état $|\uparrow_N\rangle$ de spin nucléaire, $\mathcal{P}_{|\uparrow_N\rangle}$, en fonction de la durée de précession τ du spin. La durée $T_{\pi, \text{nuc}}$ définit la durée τ correspondante à une impulsion π pour le spin nucléaire. (b) Amplitude de l'oscillation en fonction de la durée de précession τ . La courbe solide est un ajustement exponentiel des données. L'oscillation s'amortit sur un temps caractéristique $T_{1, \text{NV}} = 1.5 \pm 0.1$ ms.

Pour obtenir une polarisation efficace du spin nucléaire, il faut choisir de manière optimale la durée de précession τ pour qu'un maximum de population soit transféré

dans l'état $|\uparrow_N\rangle$ par l'oscillation de Rabi. Pour cela, nous avons répété la séquence de polarisation pour différentes durées de précession τ en fixant la durée laser à $T_L = 400$ ns.

Le résultat de cette expérience est présenté en Figure 4.20 - (a). La population de l'état $|\uparrow_N\rangle$ notée $\mathcal{P}_{|\uparrow_N\rangle}$ oscille en fonction de la durée de précession τ . Sa valeur minimale est de $\mathcal{P}_{|\uparrow_N\rangle} = 0.5$ ce qui correspond à la population initialement stockée dans $m_s = -1$ et donc au cas où aucune population n'a été ajoutée par l'oscillation de Rabi. La polarisation de spin nucléaire atteint son maximum $\mathcal{P}_{|\uparrow_N\rangle} = 0.76 \pm 0.01$ pour une durée de précession notée $T_{\pi,\text{nuc}}$ correspondante à un retournement maximal du spin nucléaire par l'oscillation de Rabi. L'ajustement des données par une fonction sinusoïdale conduit à $T_{\pi,\text{nuc}} = 6.16 \pm 0.07 \mu\text{s}$. L'amplitude de l'oscillation en fonction de la durée de précession est représentée en Figure 4.20 - (c). On observe une atténuation de l'amplitude de l'oscillation sur un temps caractéristique $T_{1,\text{NV}} = 1.5 \pm 0.1$ ms, obtenu par ajustement des données par une fonction exponentielle. Ce temps correspond au temps de relaxation longitudinale du spin électronique du centre NV à température ambiante [89] qui constitue le processus de relaxation dominant dans le système. Le spin électronique relaxe vers un état thermique non polarisé par interaction avec les phonons du cristal, ce qui détruit la cohérence de phase du spin nucléaire et amortit donc les oscillations de Rabi. L'amortissement de l'oscillation étant dû au spin électronique, le temps de cohérence du spin nucléaire semble supérieur à la milliseconde ce qui confirme l'intérêt porté à ce système dans le cadre de l'information quantique.

Effet du champ magnétique

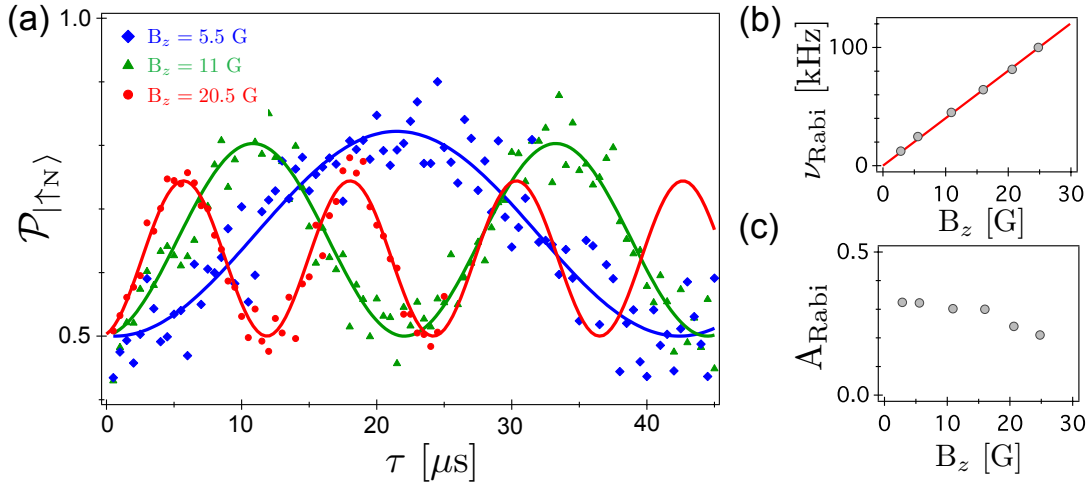


FIGURE 4.21 – (a) Population $\mathcal{P}_{|\uparrow_N\rangle}$ en fonction du temps de précession τ pour différentes projections B_z du champ magnétique sur l'axe du centre NV. Les courbes solides correspondent à des ajustements par une fonction sinusoïdale. (b) Fréquence de l'oscillation en fonction de B_z . La courbe solide est un ajustement linéaire des données conduisant au coefficient directeur $b = 4.0 \pm 0.1 \text{ kHz}\cdot\text{G}^{-1}$. (c) Amplitude de l'oscillation, A_{Rabi} , en fonction de B_z .

L'oscillation de Rabi du spin nucléaire est induite par le terme d'effet Zeeman nucléaire transverse $\gamma_{n,\perp}^{(^{15}\text{N})} B_{\perp}$. Nous avons donc étudié le comportement de l'oscillation de Rabi en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué $\|\mathbf{B}\|$. Pour cela, nous

avons répété l'expérience précédente en modifiant le courant passant dans la bobine. La Figure 4.21 - (a) présente la population $\mathcal{P}_{|\uparrow_N\rangle}$ en fonction du temps de précession τ enregistrée pour différentes valeurs de la projection du champ magnétique suivant l'axe du défaut, B_z . L'expression de la population $\mathcal{P}_{|\uparrow_N\rangle}$ en fonction de τ s'écrit

$$\mathcal{P}_{|\uparrow_N\rangle}(\tau) = 0.5 + 0.5 \frac{(\gamma_{n,\perp}^{(15\text{N})} B_\perp)^2}{(\gamma_n^{(15\text{N})} B_z)^2 + (\gamma_{n,\perp}^{(15\text{N})} B_\perp)^2} \cos^2 \left(\pi \sqrt{(\gamma_n^{(15\text{N})} B_z)^2 + (\gamma_{n,\perp}^{(15\text{N})} B_\perp)^2} \tau \right). \quad (4.33)$$

La fréquence de l'oscillation de Rabi du spin nucléaire est donnée par $\nu_{\text{Rabi}} = |\gamma_n^{(15\text{N})}| B_z \sqrt{1 + (\gamma_{n,\perp}^{(15\text{N})} / \gamma_n^{(15\text{N})})^2 \tan^2(\alpha)}$, avec $\tan(\alpha) = B_\perp / B_z$. Elle évolue donc linéairement avec la projection B_z du champ magnétique. Ce comportement correspond bien à l'observation expérimentale présentée en Figure 4.21 - (b). La mesure de la projection du champ magnétique suivant les quatre orientations des défauts NV dans le diamant permet d'estimer l'angle $\alpha = 29 \pm 2^\circ$. Des détails concernant l'estimation de l'angle α sont donnés dans l'annexe D. Nous sommes alors en mesure de déduire par ajustement des données de la Figure 4.21 - (b), la valeur du rapport gyromagnétique nucléaire augmenté dans l'état $m_s = 0$, $\gamma_{n,\perp}^{(15\text{N})} = -7.2 \pm 0.6 \text{ kHz}\cdot\text{G}^{-1}$.

Le rapport gyromagnétique nucléaire transverse, $\gamma_{n,\perp}^{(15\text{N})}$, est fortement augmenté par rapport à sa valeur naturelle, $\gamma_n^{(15\text{N})} = -0.43 \text{ kHz}\cdot\text{G}^{-1}$. L'interaction hyperfine transverse $\mathcal{A}_\perp^{(15\text{N})}$ avec le spin électronique [cf. §1.2.1], bien que non résonante pour $B_z \sim 20 \text{ G}$, est responsable d'une hybridation des états des spins nucléaire et électronique au second ordre des perturbations [175]. Il en résulte une composante électronique dans la sensibilité au champ magnétique transverse du spin nucléaire, ce qui se traduit par une augmentation de son facteur gyromagnétique $\gamma_{n,\perp}^{(15\text{N})}$.

La valeur expérimentale doit être comparée à la prédiction théorique de l'article de *Childress et al.* [175] où la théorie des perturbations conduit à $\gamma_{n,\perp}^{(15\text{N})} = \gamma_n^{(15\text{N})} - 2\gamma_e \mathcal{A}_\perp^{(15\text{N})} / D$ avec $\gamma_e = 2.8 \text{ MHz}\cdot\text{G}^{-1}$ le rapport gyromagnétique électronique, $\mathcal{A}_\perp^{(15\text{N})} = 3.65 \text{ MHz}$ le couplage hyperfin transverse et $D = 2.87 \text{ GHz}$ l'interaction spin-spin du centre NV. On trouve alors $\gamma_{n,\perp}^{(15\text{N}),\text{th}} = -7.5 \text{ kHz}\cdot\text{G}^{-1}$, ce qui est en bon accord avec notre mesure.

A partir de l'équation (4.33), nous pouvons réécrire l'amplitude de l'oscillation sous la forme

$$A_{\text{Rabi}} = 0.5 \frac{(\gamma_{n,\perp}^{(15\text{N})} / \gamma_n^{(15\text{N})})^2 \tan^2(\alpha)}{1 + (\gamma_{n,\perp}^{(15\text{N})} / \gamma_n^{(15\text{N})})^2 \tan^2(\alpha)} = 0.49. \quad (4.34)$$

Cette valeur de l'amplitude de l'oscillation ne correspond pas à celle mesurée expérimentalement qui est limitée $A_{\text{Rabi}} \approx 0.3$ en régime de faible champ magnétique [Figure 4.21 - (c)]. L'illumination laser joue ici un rôle important car elle conduit à la dépolarisation du spin nucléaire, ce qui limite l'amplitude de l'oscillation de Rabi. C'est le processus limitant de cette technique de polarisation. En augmentant le champ magnétique, l'amplitude reste stable jusqu'à un champ magnétique de $B_z = 15 \text{ G}$ puis chute au delà. Dans ce régime de fort champ magnétique, la fréquence de l'oscillation de Rabi devient comparable au temps de l'impulsion laser de repolarisation du spin

électronique. La précession des populations durant l'impulsion ne peut alors plus être négligée ce qui réduit encore l'amplitude de la polarisation atteignable.

Dépolarisation laser

Nous avons montré au cours des chapitres précédents que l'illumination laser conduisait à une dépolarisation accélérée de l'état de spin nucléaire d'un ^{13}C voisin. Dans ce contexte, il nous a aussi semblé intéressant d'étudier l'effet du laser sur le spin nucléaire de ^{15}N en mesurant la polarisation du spin nucléaire en fonction de la durée laser T_L dans la séquence. Pour cela, la durée de précession du spin dans la séquence de la Figure 4.19 - (b) est fixée à $T_{\pi,\text{nuc}}$ et la population $\mathcal{P}_{|\uparrow_{\text{N}}\rangle}$ est enregistrée en fonction de la durée laser.

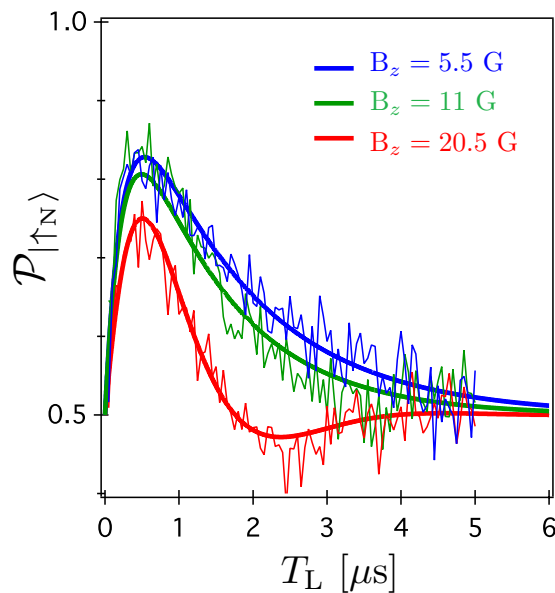


FIGURE 4.22 – Population $\mathcal{P}_{|\uparrow_{\text{N}}\rangle}$ en fonction de la durée de l'impulsion laser T_L pour différentes projections B_z du champ magnétique sur l'axe du centre NV. Les courbes solides sont des guides pour les yeux.

Le résultat de cette mesure est présenté en Figure 4.22 pour différentes valeurs de la projection du champ magnétique suivant l'axe du défaut B_z . Il est possible de distinguer deux phases dans l'évolution de $\mathcal{P}_{|\uparrow_{\text{N}}\rangle}$ en fonction de la durée laser. Tout d'abord la population augmente pendant ~ 500 ns correspondant au pompage du spin électronique dans $m_s = 0$ par l'impulsion laser qui polarise le spin nucléaire dans l'état $|\uparrow_{\text{N}}\rangle$. Puis la population décroît sur une durée caractéristique $\sim 2\mu\text{s}$ et retourne vers l'état thermique à cause de la dépolarisation induite par le laser. Ceci indique que le facteur limitant la polarisation en régime de faible champ n'est pas l'efficacité de l'oscillation de Rabi nucléaire mais la dépolarisation induite par le laser. Il faut donc trouver un compromis sur la durée laser entre polarisation du spin électronique du centre NV et dépolarisation induite par le laser. La polarisation de spin nucléaire atteint son maximum pour $T_L = 400$ ns.

De plus, nous observons un comportement atypique lorsque le champ magnétique augmente. Pour $B_z = 20.5$ G, un début d'oscillation apparaît en modulation de la courbe initiale. Ceci semble indiquer que le spin nucléaire précesse durant l'impulsion

laser car nous observons même une inversion de population $\mathcal{P}_{|\uparrow_N\rangle} \leq 0.5$ et donc une polarisation dans l'état $|\downarrow_N\rangle$. Cependant, la fréquence de cette oscillation est supérieure à la fréquence de l'oscillation de Rabi observée précédemment à ce champ magnétique. Une accélération de la précession peut être due au fort facteur gyromagnétique transverse dans l'état excité. L'interaction hyperfine y atteignant $\mathcal{A}^{(^{15}\text{N})}.\text{ex} \approx 60$ MHz [111], le facteur gyromagnétique est alors fortement augmenté par l'interaction avec le spin électronique ce qui conduit à une précession nucléaire sous champ magnétique transverse accélérée par les passages dans l'état excité optique du centre NV sous illumination laser.

Nous avons implémenté dans cette partie une méthode de polarisation séquentielle du spin nucléaire de ^{15}N qui permet d'atteindre un taux de polarisation de 82 %. Cette étude peut être poursuivie et complétée en étudiant de manière plus précise les processus qui gouvernent la dépolarisation du spin, ce qui peut permettre d'ajuster les paramètres de cette expérience pour optimiser l'efficacité de la polarisation du spin nucléaire de ^{15}N .

Retournons au projet de détection micro-onde du centre NV à basse température, le spin nucléaire de ^{15}N est à la base des applications en information quantique de ce projet. L'idée est que si le facteur de qualité du résonateur atteint $Q = 10^5$, correspondant à une largeur en fréquence de ~ 30 kHz, la résonance sera sélective sur un état de spin nucléaire particulier, par exemple $|\uparrow_N\rangle$. Le signal provenant du spin électronique ne sera alors détecté que si le spin nucléaire est dans l'état $|\uparrow_N\rangle$. Ceci constitue une mesure projective non-destructrice de l'état de spin nucléaire en un temps de l'ordre de la milliseconde et permettra d'observer les sauts quantiques du spin nucléaire [115, 114]. De plus, comme nous l'avons vu ici, le spin nucléaire peut être manipulé de manière cohérente par l'action d'un faible champ magnétique transverse permettant d'induire l'oscillation de Rabi entre les états $|\uparrow_N\rangle$ et $|\downarrow_N\rangle$ dans $m_s = 0$. Au vue de son très long temps de cohérence, il constitue une ressource intéressante pour l'information quantique.

4.3.3 Résonateur LC sur diamant

Nous avons à notre disposition un centre NV implanté dans le diamant présentant un long temps de cohérence de $T_2^* = 75 \pm 6$ μs . Nous devons maintenant fabriquer le résonateur LC à la surface du diamant en positionnant le nanofil juste au-dessus du centre NV. Le procédé de fabrication du résonateur avec nanofil sur diamant a été mis en place dans le groupe Quantronics par le travail de Audrey Bienfait, Yui Kubo, Sebastian Probst et Philippe Campagne-Ibarcq. Le résonateur est obtenu par évaporation d'aluminium au travers d'une résine de PMMA structurée par lithographie électronique. Le protocole d'alignement de la structure par microscopie électronique est réalisé au Laboratoire de Photonique et Nanostructure (LPN) à Marcoussis, il permet de contrôler le positionnement du nanofil par rapport aux marques gravées dans le diamant avec une précision nanométrique. Le nanofil est ainsi fabriqué à la position où se trouvait le trou d'implantation du centre NV considéré. L'incertitude sur le positionnement final de la nanostructure par rapport au centre NV est de l'ordre

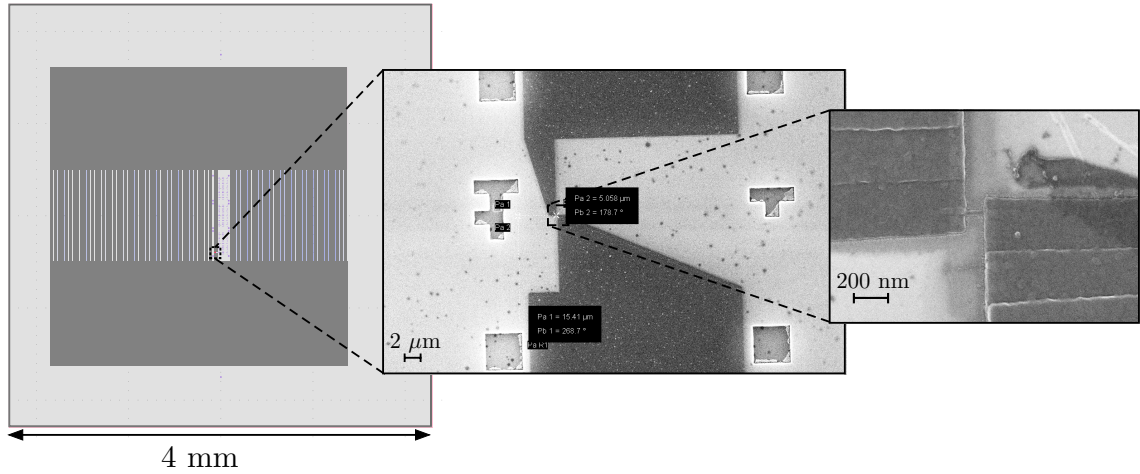


FIGURE 4.23 – Images par microscopie électronique à balayage du résonateur en aluminium réalisé sur diamant. Les images de gauche à droite correspondent à des zooms successifs autour du nanofil.

de 10 nm, limitée par la taille du trou d'implantation et par la diffusion des atomes d'azote lors de l'implantation. Je n'entrerai pas plus en détail dans le protocole de fabrication du résonateur car je n'ai pas été amené à y participer directement.

Des images par microscopie électronique du résonateur sur diamant sont présentées en Figure 4.23. L'axe du nanofil est choisi pour être colinéaire avec l'axe du centre NV de telle sorte que le champ magnétique créé par la nanostructure est transverse à l'axe du défaut ce qui assure un couplage optimal du spin au résonateur. Une fois que le résonateur est refroidi à la température de 20 mK, ses propriétés sont sondées en envoyant un signal micro-onde dans la ligne de transmission et en mesurant l'amplitude et la phase du signal réfléchi. Le résultat de cette mesure est présenté en Figure 4.24 et montre la présence d'une résonance à la fréquence $\omega_r/2\pi = 2.93548$ GHz.

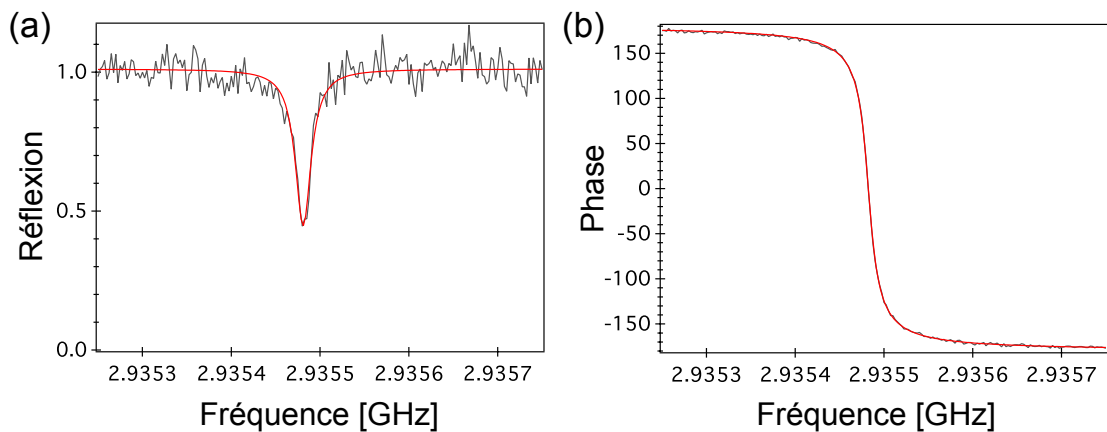


FIGURE 4.24 – Caractéristique du résonateur sur diamant. (a) Coefficient de réflexion normalisé et (b) phase relative du signal réfléchi en fonction de la fréquence.

Les caractéristiques du résonateur peuvent alors être déduites des ajustements de ces données [176]. Ainsi, le résonateur sur diamant présente des pertes internes $\kappa_L = 0.032 \mu\text{s}^{-1}$ et un couplage à la ligne de transmission $\kappa = 0.12 \mu\text{s}^{-1}$. Le couplage à la ligne de transmission est ici le paramètre limitant du facteur de qualité du résonateur

dans la cavité 3D qui est de $Q_{ext} = \omega_r/\kappa = 157820$. Dans ce régime de surcouplage, il est alors possible d'augmenter le facteur de qualité en diminuant le couplage vers la ligne de détection simplement en modifiant le positionnement des antennes dans la cavité 3D.

L'ensemble des briques élémentaires sont maintenant en place pour réaliser la détection micro-onde du spin électronique d'un centre NV unique. Les mesures sont en cours et nous l'espérons devraient nous révéler la présence du spin unique sous peu de temps.

Conclusion

La période de ma thèse passée dans le groupe Quantronics m'a permis de prendre part au projet de détection micro-onde d'un spin électronique unique. L'expérience de microscopie confocale que j'ai mise en place au SPEC du CEA Saclay, nous a permis de caractériser les échantillons de diamant implantés et d'isoler un centre NV unique dont le spin présente un temps de cohérence atteignant $T_2^* = 75 \mu s$. Le projet n'a pour l'instant pas encore porté ses fruits, mais le succès de la fabrication d'un résonateur sur diamant avec un fort facteur de qualité permet d'être optimiste quant à son issue. Le travail sur le projet a aussi permis d'approfondir la physique des spins dans le diamant. Tout d'abord, par l'étude des propriétés de cohérence de spins électroniques associés à des centres NV uniques en régime de champ nul, nous avons pu identifier les sources de bruits à l'origine de la décohérence des spins dans le diamant. Ensuite, nous avons implémenter une technique de polarisation du spin nucléaire de ^{15}N basée sur la précession du spin nucléaire en présence d'un champ magnétique transverse.

La méthode de détection micro-onde du spin électronique associé à un centre NV présente l'avantage de pouvoir se généraliser à tout les systèmes de spins électroniques. Ainsi, le groupe de Patrice Bertet tente d'appliquer la même méthode pour détecter le spin électronique associé à un donneur de bismuth unique dans le silicium. Cette méthode ouvre aussi la voie vers l'étude et la caractérisation d'échantillon présentant un faible nombre de spins et ne pouvant pas être étudiés dans des spectromètres RPE standards. Pour les applications à l'information quantique, la détection micro-onde permet de réaliser un mesure projective du spin nucléaire du noyau de ^{15}N composant le centre NV. En régime de couplage faible du spin électronique au résonateur, le spin nucléaire peut être manipulé de manière cohérente. Mais pour aller plus loin, le spin nucléaire doit pouvoir être intriqué avec d'autres spins nucléaires distants par exemple résidants dans un autre réfrigérateur à dilution. Ceci est possible en réalisant une intrication par la mesure sur le même principe que les expériences d'optique réalisées dans le groupe de Delft pour intriquer deux spins électroniques de centres NV distants de 1.3 km [177, 27, 28]. Les photons micro-ondes issus de chacun des spins sont envoyés dans un interféromètre, la mesure du résultat de l'interférence projète l'état des spins dans un état intriqué. Cette méthode nécessite cependant que chaque spin interagisse avec le champ du résonateur au niveau du photon unique et donc que le système soit en couplage fort. Une méthode pour augmenter le couplage et atteindre le régime de couplage fort consiste à insérer dans le résonateur un bit quantique en flux qui présente

des fluctuations de courant pouvant atteindre $\delta i \approx 200$ nA [178]. L'élaboration de tels bits quantiques en flux présentant de bonnes propriétés de cohérence est actuellement un des axes de recherche du groupe Quantronics.

Conclusion et perspectives

Dans ce mémoire de thèse, nous nous sommes intéressés aux possibilités offertes par les spins nucléaires individuels dans le diamant pour le développement de technologies quantiques. Les spins nucléaires dans le diamant se positionnent comme des systèmes prometteurs en tant qu'atomes artificiels à l'état solide permettant de reproduire les expériences qui ont fait le succès de la physique atomique.

Au cours du chapitre 1 (§1), nous avons décrit une méthode de détection de spins nucléaires à l'échelle individuelle basée sur l'utilisation d'un spin électronique comme détecteur auxiliaire. Ce schéma peut être réalisé expérimentalement en utilisant le défaut NV du diamant. Après avoir introduit les propriétés importantes du centre NV, nous avons montré que ce défaut permet de détecter les spins nucléaires voisins au travers du couplage hyperfin entre les spins nucléaires et le spin électronique associé au centre NV. Ce système constitue un détecteur quantique des spins nucléaires individuels dans le diamant.

Dans le chapitre 2 (§2), nous nous sommes intéressés à la polarisation des spins nucléaires de ^{13}C dans le diamant. Après avoir passé en revue les différentes méthodes de polarisation existantes, nous avons démontré une nouvelle technique de polarisation s'appuyant sur le caractère anisotrope de l'interaction hyperfine du système NV- ^{13}C pour réaliser le transfert de l'état quantique polarisé optiquement du centre NV au spin nucléaire de ^{13}C .

Au cours du chapitre 3 (§3), nous avons vu que le système de spins NV- ^{13}C présente une structure de niveaux en Λ analogue à ce qui peut être observé en physique atomique. Cette propriété couplée au contrôle de la relaxation dans le système en Λ nous a permis de démontrer le CPT d'un spin nucléaire unique à température ambiante. Au travers de cette expérience, nous avons pu revisiter le phénomène de CPT bien connu en physique atomique et en étudier un nouveau régime où la manipulation cohérente du système en Λ et séparée temporellement de la relaxation.

Le dernier chapitre (§4) nous a permis de décrire le projet de détection micro-onde du spin électronique associé à un centre NV unique développé dans le groupe Quantronics du CEA Saclay. Ce projet vise à s'affranchir du champ laser, qui est communément utilisé pour mesurer et polariser l'état du spin électronique du centre NV, et qui est la cause d'une relaxation accélérée de l'état quantique du spin nucléaire vers un état thermique. La réalisation expérimentale de ce projet nécessite de coupler magnétiquement un résonateur supraconducteur au spin électronique d'un centre NV unique. A l'heure d'écrire ce mémoire de thèse, cette expérience est en cours de réalisation dans le groupe Quantronics au CEA Saclay.

Un axe prometteur de développement des technologies quantiques réside dans la création de systèmes quantiques hybrides. Le principe à la base des technologies quan-

tiques hybrides est d'associer les avantages de différents systèmes quantiques [34]. Par exemple, les bits quantiques supraconducteurs sont parmi les systèmes les plus performants pour le traitement de l'information quantique [179] cependant de part leur taille mésoscopique, ils souffrent d'un fort couplage à l'environnement et donc de faibles temps de cohérence $\sim 10 - 100 \mu s$ dans le meilleur des cas [180, 164]. Au contraire, les spins nucléaires dans le diamant sont bien isolés de l'environnement et peuvent présenter des temps de cohérence de l'ordre de la seconde [96]. Il est alors intéressant d'envisager de réaliser un système quantique hybride à base de ces deux composants où le traitement de l'information est implémenté par le bit quantique supraconducteur, tandis que le stockage est réalisé par les spins nucléaires dans le diamant.

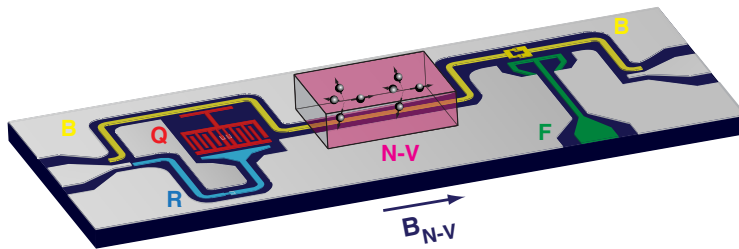


FIGURE 4.25 – Schéma d'un système quantique hybride. Un résonateur supraconducteur, en jaune, sert de bus quantique pour transporter l'information via un photon micro-onde entre un bit quantique supraconducteur, en rouge, et l'ensemble de spins électroniques de centres NV, en rose. Cette figure est extraite de l'article de *Kubo et al.* [163]

Des systèmes similaires ont déjà pu être développés consistant en un ensemble de spins électroniques de centre NV couplés à un bit quantique supraconducteur [163] *via* un résonateur supraconducteur qui joue le rôle de bus quantique [Figure 4.25]. Cette expérience a permis de démontrer le stockage cohérent d'un photon micro-onde unique émis par le bit quantique supraconducteur sur un état collectif de l'ensemble de spins. Utilisant des spins électroniques dans le diamant, la durée de stockage de l'information dans cette expérience est limitée par le temps de cohérence des spins à quelques $10 \mu s$ [87]. Pour aller plus loin, il est prometteur de se tourner vers les spins nucléaires dans le diamant et en particulier d'utiliser un spin nucléaire unique qui présente un long temps de cohérence [96].

La réalisation d'une telle expérience peut encore une fois s'inspirer de la physique atomique où il a été démontré que l'état quantique d'un photon optique pouvait être stocké par CPT sur les états hyperfins d'un ensemble atomique [130, 131]. Ainsi, combiner la technique de CPT d'un spin nucléaire unique dans le domaine micro-onde démontrée au chapitre 3 à la détection micro-onde d'un spin électronique unique, discuté au chapitre 4, constitue une méthode qui permettrait de stocker l'information quantique contenue dans un photon micro-onde sur l'état d'un spin nucléaire dans le diamant. On peut ainsi espérer tirer pleinement avantage de l'association des bits quantiques supraconducteurs et des spins nucléaires dans le diamant pour le développement de nouvelles technologies quantiques hybrides.

Montage expérimental

Sommaire

A.1 Détection optique de centres NV uniques	141
A.1.1 Microscopie optique confocale	141
A.1.2 Corrélation d'intensité	143
A.2 Contrôle de l'état de spin	145
A.2.1 Création du champ micro-onde	145
A.2.2 Séquences impulsionnelles	145
A.2.3 Alignement du champ magnétique statique	145

Dans cette annexe, je détaille le dispositif expérimental que j'ai construit pour détecter des centres NV individuels dans des échantillons de diamant massif, et contrôler leur état de spin électronique de manière cohérente.

A.1 Détection optique de centres NV uniques

La détection de centres NV uniques dans le diamant repose sur la technique de microscopie optique confocale [18]. Celle-ci consiste à scanner l'échantillon de diamant tout en enregistrant le signal de photoluminescence émis pour localiser les positions de centres NV individuels. Un schéma du montage expérimental que j'ai construit est présenté en Figure A.1 - (a).

A.1.1 Microscopie optique confocale

L'excitation optique des centres NV est réalisée par un laser continu de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm (Gem 532, 420 mW) et de puissance $150 \mu\text{W}$ correspondante à la puissance de saturation d'un centre NV unique pour ce montage. Une lame $\lambda/2$ permet de contrôler l'orientation de la polarisation pour réaliser une excitation optimale des centres NV [181]. Ce faisceau est dirigé, après réflexion sur un miroir dichroïque (semrock, LPD01-532RS-25), vers un objectif de microscope à immersion de grande ouverture numérique (Olympus, UPlanSApo, 60x, ON = 1.35) et ainsi focalisé sur l'échantillon de diamant. L'objectif de microscope est solidaire d'une platine piézo-électrique 3 axes (MadCityLab, Nano-PDQ375HS) permettant de balayer l'échantillon pour en réaliser la cartographie en photoluminescence.

Ce même objectif de microcpe réalise la collection de la photoluminescence émise par la zone de l'échantillon de diamant située en son point focal. Le faisceau ainsi

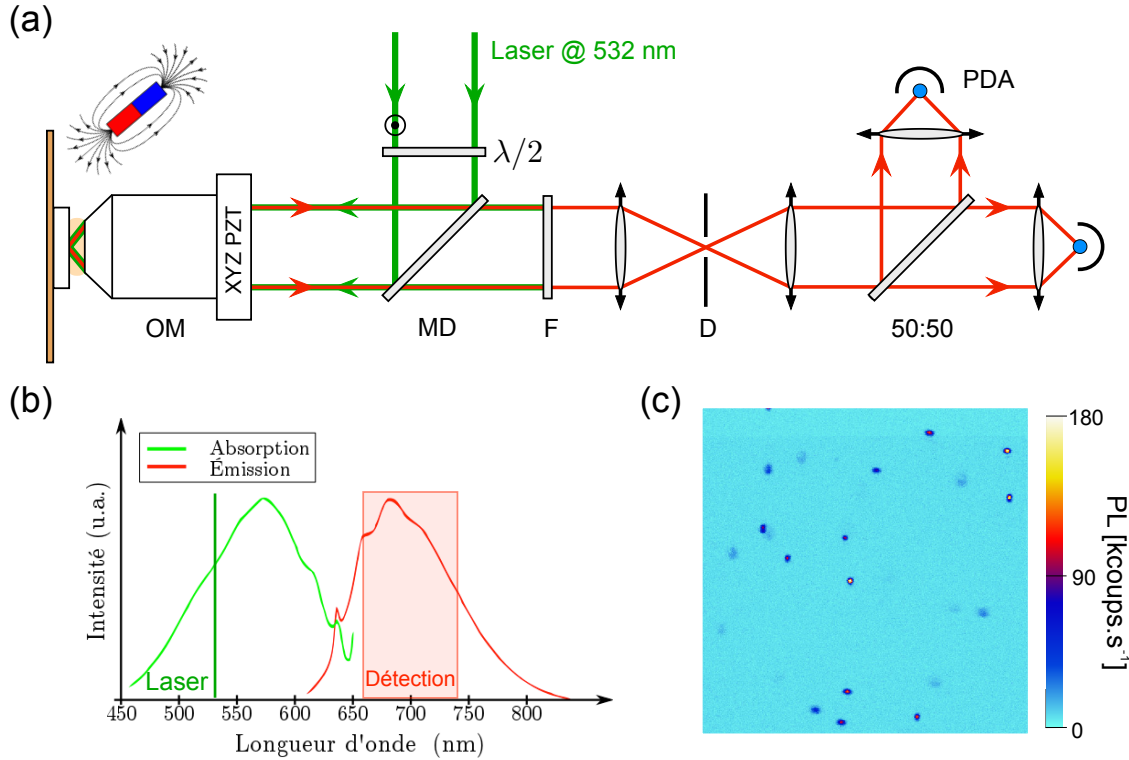


FIGURE A.1 – (a) Schéma du montage de microscopie confocale. OM : objectif de microscope, MD : miroir dichroïque, F : filtre interférentiel, D : trou de confocalité de diamètre $50 \mu\text{m}$, PDA : photodiode à avalanche. (b) Spectres d’absorption et d’émission du centre NV du diamant. La fenêtre de détection de photoluminescence par le système est représentée en rouge. (c) Carte de photoluminescence d’un échantillon de diamant massif ultrapur, les centres NV uniques apparaissent comme des maxima de photoluminescence.

formé est alors transmis par le miroir dichroïque et épuré par un filtre interférentiel de largeur spectrale 75 nm et centré à la longueur d’onde $\lambda = 697 \text{ nm}$ (Semrock, FF01-697/75-25-D), permettant d’éliminer les photons résiduels du faisceau d’excitation, tout en conservant la bande spectrale correspondante au centre NV chargé négativement [18, 182] [Figure A.1 - (b)]. Ce faisceau passe ensuite au travers d’un microscope confocal constitué de deux lentilles convergentes de focale 10 cm formant un télescope, et d’un trou de confocalité de diamètre $50 \mu\text{m}$ positionné au point focal. Ce système permet de sélectionner la photoluminescence issue uniquement d’une tranche d’épaisseur environ $1 \mu\text{m}$ autour du point focal de l’objectif [183] et ainsi d’améliorer le rapport signal à bruit de la détection. La détection est assurée par deux photodiodes à avalanche fonctionnant en régime de comptage de photons (Excelitas, SPCM-AQRH-14) et positionnées en interféromètre de Hanbury Brown et Twiss [184]. Les taux de comptages sont sommés puis enregistrés par une carte d’acquisition National Instrument (NI PCIe-6323).

La cartographie en photoluminescence de l’échantillon est réalisée en déplaçant l’objectif de microscope tout en enregistrant le signal de photoluminescence. Une carte typique de photoluminescence est présentée en Figure A.1 - (c). Chaque maximum correspond à un centre NV unique. Une fois la carte réalisée, un centre NV particulier peut être adressé en positionnant l’objectif de microscope sur le maximum de photoluminescence correspondant. Un programme d’asservissement de la position de l’objectif

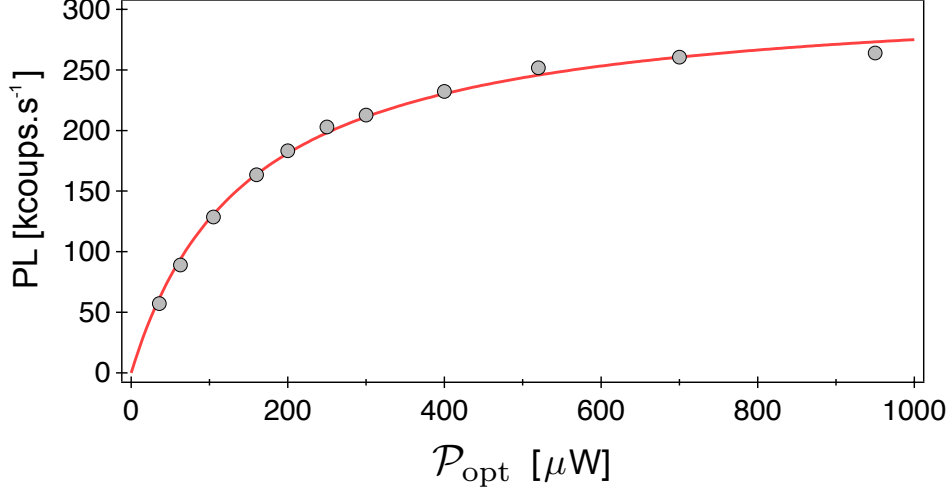


FIGURE A.2 – Evolution du signal de photoluminescence en fonction de la puissance optique d’excitation. La courbe pleine est un ajustement par la fonction de saturation (A.1), donnant $\mathcal{P}_{\text{sat}} = 148 \pm 8 \mu\text{W}$ et $\mathcal{R}_0^\infty = 316 \pm 5 \text{ kcounts.s}^{-1}$.

sur le signal de photoluminescence et reposant sur une marche aléatoire dans les trois directions de l’espace permet de s’affranchir des dérives mécaniques et thermiques du système expérimental. Pour notre montage, un centre NV unique émet typiquement $160 \text{ kcounts.s}^{-1}$ pour une puissance d’excitation de $150 \mu\text{W}$. L’évolution du taux de fluorescence d’un centre NV unique \mathcal{R}_0 en fonction de la puissance optique d’excitation \mathcal{P}_{opt} est représentée en Figure A.2. Le nombre de photons émis par le centre NV suit une loi de saturation

$$\mathcal{R}_0 = \mathcal{R}_0^\infty \frac{s}{1+s}, \quad (\text{A.1})$$

où $\mathcal{R}_0^\infty = 316 \pm 5 \text{ kcounts.s}^{-1}$ et $s = \mathcal{P}_{\text{opt}}/\mathcal{P}_{\text{sat}}$ avec $\mathcal{P}_{\text{sat}} = 148 \pm 8 \mu\text{W}$. Les expériences rapportées dans ce manuscrit ont été réalisées pour une puissance d’excitation correspondante à la puissance de saturation.

A.1.2 Corrélation d’intensité

La démonstration de l’unicité d’un centre NV est réalisée par l’étude des corrélations temporelles du signal de photoluminescence. Autrement dit, par la mesure de la fonction d’autocorrélation normalisée en intensité $g^{(2)}(\tau)$ [185, 184]

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I^2(t) \rangle}, \quad (\text{A.2})$$

où $I(t)$ est l’intensité de photoluminescence émise par le centre NV à l’instant t . Cette fonction représente la probabilité conjointe de détecter un premier photon, suivi d’un second un temps τ plus tard. Dans le cas où τ est très grand devant le temps d’émission spontanée du centre NV, les photons arrivent indépendamment. Les intensités $I(t)$ et $I(t+\tau)$ ne sont pas corrélées et la condition de stationnarité donne $g^{(2)}(\tau \rightarrow \infty) = 1$. Par contre au retard nul, $\tau = 0$, le centre NV ne pouvant émettre qu’un photon à la fois, lorsqu’un premier photon est détecté, il faut attendre en moyenne

le temps d'émission spontanée du centre NV pour en détecter un second [74, 186]. Ainsi, pour un centre NV unique la probabilité de détection simultanée de deux photons est nulle et $g^{(2)}(0) = 0$ [187, 188]. Dans le cas de N émetteurs identiques, des détections simultanées sont possibles et on peut montrer que $g^{(2)}(0) = 1 - 1/N$ [187]. Ce phénomène d'anticorrélation correspondant à $g^{(2)}(\tau) \leq 1$ démontre le caractère quantique du rayonnement émis par le centre NV. Ce résultat ne peut pas s'expliquer par une théorie classique de la lumière [185]. Le critère d'unicité pour un émetteur est $g^{(2)}(0) \leq 1/2$.

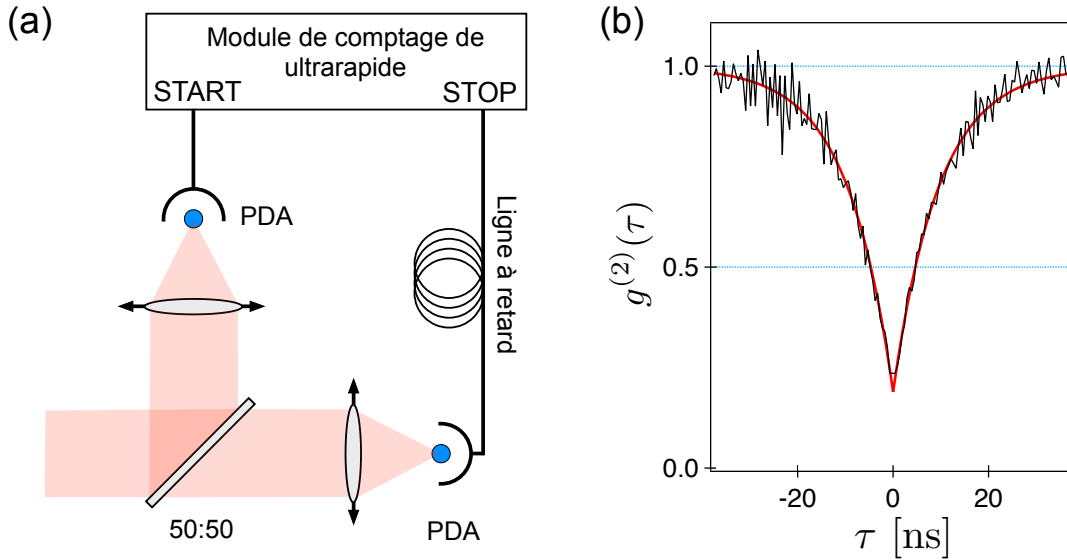


FIGURE A.3 – (a) Schéma de l'interféromètre de Hanbury Brown et Twiss. Deux photodiodes à avalanche (PDA) sont positionnées de part et d'autre d'une lame séparatrice. La détection d'un premier photon (voie START) démarre le chronomètre d'un module électronique de comptage ultrarapide. Dès qu'un deuxième photon est détecté sur l'autre voie (voie STOP) le chronomètre s'arrête. En construisant l'histogramme des détections et en réalisant une normalisation adéquate, ce dispositif permet de reconstruire la fonction $g^{(2)}(\tau)$. (b) Exemple de fonction $g^{(2)}(\tau)$ enregistrée pour un centre NV unique. $g^{(2)}(0) \leq 1/2$ indique l'unicité du centre.

Théoriquement, une seule photodiode est suffisante pour la mesure des corrélations en intensité; cependant expérimentalement, deux photodiodes sont nécessaires pour s'affranchir du temps mort des détecteurs de 24 ns pendant lequel aucune détections ne sont possibles. La réalisation expérimentale de l'interféromètre de Hanbury Brown et Twiss est schématisée en Figure A.3 - (a). Deux photodiodes à avalanche en mode de comptage de photons sont disposées de part et d'autre d'une lame séparatrice [184]. La détection d'un photon sur la première voie (voie START) démarre le chronomètre du module de comptage ultrarapide (Picoquant, Pico-Harp300). Dès qu'un second photon est détecté sur l'autre voie (voie STOP), le chronomètre est arrêté. En construisant l'histogramme des délais entre ces deux événements et en réalisant une normalisation adéquate, ce système permet de reconstruire la fonction d'autocorrélation $g^{(2)}(\tau)$ [188]. Une ligne à retard est placée sur la deuxième voie permettant la mesure de $g^{(2)}(\tau)$ pour des délais négatifs. La mesure est seulement limitée par le temps de gigue des détecteurs utilisés qui est de l'ordre de 700 ps pour notre montage.

La Figure A.3 - (b) présente la fonction d'autocorrélation $g^{(2)}(\tau)$ mesurée avec ce système sur un centre NV unique. La valeur $g^{(2)}(0) \leq 1/2$ indique l'émission de

photons uniques et donc la présence d'un émetteur quantique individuel au point focal de l'objectif de microscope.

A.2 Contrôle de l'état de spin

A.2.1 Création du champ micro-onde

L'état de spin électronique du centre NV peut être manipulé grâce à un champ magnétique micro-onde. Pour appliquer ce champ magnétique sur les centres NV, l'échantillon de diamant est collé sur une plaque de circuit imprimé sur laquelle a été gravé des pistes en cuivre. Un fil de cuivre de 25 μm de diamètre est plaqué sur le diamant et soudé aux extrémités des pistes en cuivre. L'entrée du circuit imprimé est connectée à un générateur micro-onde (Rhode&Schwartz, SMF100A ou SMB100A) tandis que la sortie est terminée par une impédance 50 Ω . L'amplitude du champ micro-onde rayonné par le fil est contrôlée par ordinateur en paramétrant l'amplitude du signal de sortie du générateur micro-onde.

A.2.2 Séquences impulsionnelles

La manipulation de l'état de spin électronique du centre NV fait appel à des séquences d'impulsions mêlant impulsions lumineuses et micro-ondes. Les impulsions laser sont générées par un modulateur acousto-optique (AA Opto-Electronics, MT200-A0.5-VIS) installé en double passage pour améliorer le taux d'extinction. Des impulsions avec un temps de montée de 10 ns peuvent ainsi être obtenues. Les impulsions micro-ondes sont créées en utilisant des commutateurs électroniques rapides (Minicircuits, ZASW-2-50DR+) et combinées grâce à des sommateurs micro-ondes (Minicircuits, ZFRSC-42-S+). Ces appareils sont contrôlés par ordinateur au moyen d'une carte de génération d'impulsions (PulseBlaster, ESRpro300). L'acquisition du signal de photoluminescence en régime impulsionnel est réalisée par une carte d'acquisition ultrarapide (Fastcomtec, MCS6A) synchronisée avec la carte de génération d'impulsions.

A.2.3 Alignement du champ magnétique statique

Considérons que le champ magnétique est dans plan $(x, 0, z)$ du laboratoire où l'axe z est défini par l'axe du centre NV. Le Hamiltonien du spin électronique dans l'état fondamental du centre NV s'écrit

$$\hat{\mathcal{H}}_e = D\hat{S}^2 + \gamma_e B_z \hat{S}_z + \frac{\gamma_e B_\perp}{2} (\hat{S}_+ + \hat{S}_-), \quad (\text{A.3})$$

où B_\perp est le champ magnétique appliqué suivant l'axe x . Pour aligner le champ magnétique suivant l'axe du centre NV, deux méthodes peuvent être mises à profit.

La première s'applique proche des croisements de niveaux dans la structure du centre NV, et repose sur la forte dépendance du niveau de photoluminescence du centre NV vis-à-vis de l'angle du champ magnétique par rapport à son axe. Supposons tout d'abord que le champ magnétique longitudinal B est tel que le système est loin des

croisements de niveaux. Dans ce cas, la composante perpendiculaire du champ B_{\perp} est négligeable devant le champ effectif longitudinal $|D - \gamma_e B|$. L'axe de quantification du système est alors bien défini par l'axe du centre NV suivant la direction z . Par contre, proche des croisements de niveaux, l'effet Zeeman longitudinal compense l'interaction spin-spin $\gamma_e B_z \approx D$. Dans ce cas, la composante transverse du champ n'est plus négligeable et elle va imposer l'axe de quantification du système. Les états propres sont alors des états superposés des états brillant $|0_e\rangle$ et noir $|-1_e\rangle$, d'où une chute du signal de photoluminescence à l'approche des croisements de niveaux [51].

La deuxième technique est fondée sur la symétrie des résonances de spin électronique par rapport à l'interaction spin-spin D . La composante transverse de l'effet Zeeman dans le Hamiltonien (A.3) provoque comme expliqué précédemment un changement d'axe de quantification. Dans ce cas, les états propres du Hamiltonien (A.3) sont des mélanges des états $|0_e\rangle$, $|-1_e\rangle$ et $|+1_e\rangle$. Les fréquences de résonances de spin électronique sont donc modifiées et ne sont pas symétriques par rapport à l'interaction spin-spin [43, 108]. L'alignement fin du champ magnétique suivant l'axe du centre NV permet de rétablir cette symétrie.

En pratique, le champ magnétique statique est généré par un aimant permanent, placé sur une platine de translation 3-axes. Tout d'abord l'aimant est approché peu à peu de l'échantillon pour augmenter le champ magnétique tout en maximisant le signal de photoluminescence émis par le centre NV étudié. Le champ magnétique est ensuite aligné finement en vérifiant la symétrie des résonances de spin par rapport à l'interaction spin-spin. La valeur final du champ magnétique est déduit de la mesure de la fréquence de résonance du centre NV, en enregistrant des spectres de résonance magnétique.

Dynamique des populations dans le système à 4 niveaux

Sommaire

B.1	Evolution des populations durant la séquence de polarisation de ^{13}C	147
B.1.1	Séquence de polarisation	147
B.1.2	Description en terme d'équations de taux	148
B.2	Dynamique séquentielle de CPT d'un spin nucléaire unique	152
B.2.1	Séquence de pompage CPT à résonance à 2-photons	152
B.2.2	Probabilité de pompage par séquence α_p	154
B.3	Dynamique de polarisation de spin nucléaire de ^{15}N	155
B.3.1	Séquence de polarisation	155
B.3.2	Interprétation des résultats expérimentaux	156

Dans cet annexe, nous allons détailler la résolution des équations de taux utilisées pour décrire l'évolution des populations dans le système à quatre niveaux durant l'expérience de polarisation de spin nucléaire. Nous verrons ensuite que ce modèle peut être adapté pour décrire la dynamique de pompage par CPT d'un spin nucléaire unique à résonance à 2-photons ainsi que pour étudier la polarisation du spin nucléaire de ^{15}N par précession dans l'état fondamental.

B.1 Evolution des populations durant la séquence de polarisation de ^{13}C

Dans un premier temps, nous allons revenir sur l'expérience de polarisation de spin nucléaire à fort couplage anisotrope décrite dans le chapitre 2 (§2). Nous allons détailler la résolution des équations de taux décrivant la dynamique des populations du système de spins durant la séquence de polarisation.

B.1.1 Séquence de polarisation

Considérons le système de spins décrit dans la partie 2.2, constitué d'un spin électronique en interaction hyperfine avec le spin nucléaire d'un noyau de ^{13}C proche de

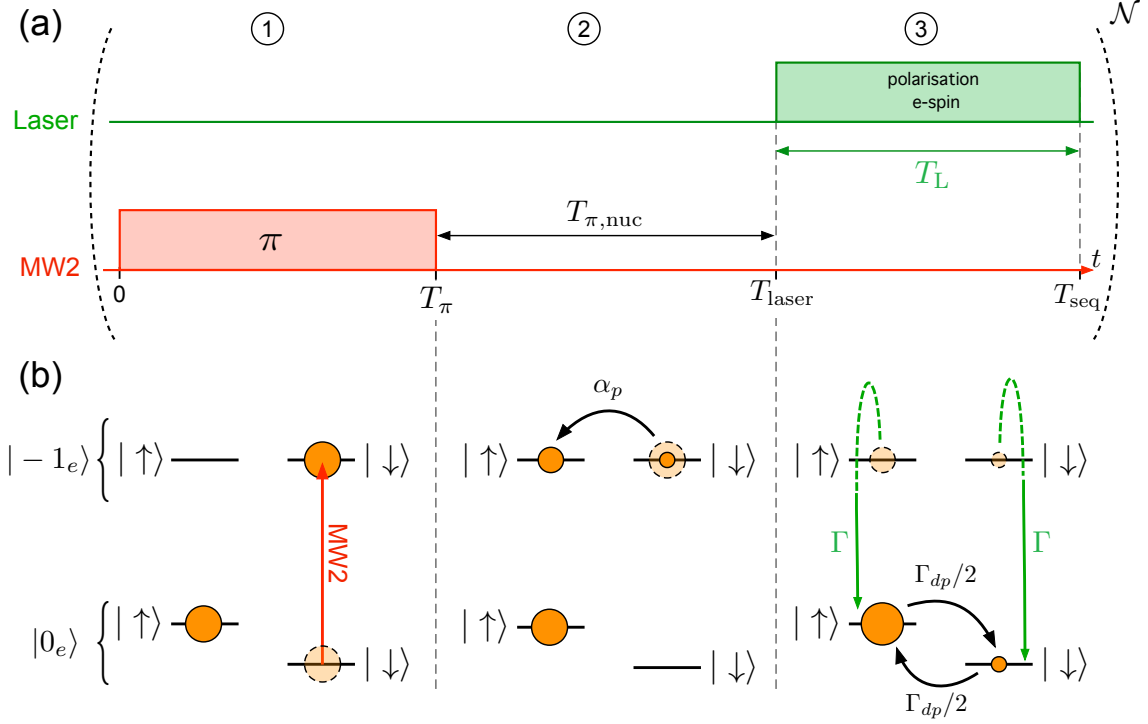


FIGURE B.1 – (a) Séquence de polarisation de spin nucléaire. La durée de l’impulsion laser $T_L = T_{\text{seq}} - T_{\text{laser}}$ représente la durée d’illumination laser dans la séquence. (b) Evolution des populations du système de spins durant la séquence. L’efficacité de retournement du spin nucléaire par la précession dans $m_s = -1$ est notée α_p . Le taux de polarisation optique du spin électronique est notée Γ et le taux de dépolarisation de spin nucléaire induite par le laser est notée Γ_{dp} .

l’anticroisement de niveaux de spin nucléaire. Le spin électronique est initialement polarisé optiquement dans l’état $m_s = 0$ et le spin nucléaire est dans un état thermique. Sur ce système est alors appliqué \mathcal{N} séquences de polarisation chacune composée de trois parties distinctes [Figure B.1].

1. Une impulsion π sur le champ MW2 correspondant à la transition $|0_e, \downarrow\rangle - |-1_e, \downarrow\rangle$ réalise un retournement de spin électronique supposé idéal.
2. Un temps d’attente $T_{\pi, \text{nuc}}$ permet le retournement du spin nucléaire au travers de la précession dans $m_s = -1$ avec une efficacité α_p .
3. Une impulsion laser initialise le spin électronique dans $m_s = 0$ avec un taux Γ et permet ainsi de polariser le système de spins dans l’état $|0_e, \uparrow\rangle$. L’illumination laser conduit aussi à la dépolarisation du spin nucléaire avec un taux Γ_{dp} .

B.1.2 Description en terme d’équations de taux

Isolons tout d’abord la $\mathcal{N}^{\text{ème}}$ séquence de polarisation. Les populations de spin nucléaire dans $m_s = 0$ au début de la séquence \mathcal{N} sont égales à celles de la fin de la séquence $(\mathcal{N} - 1)$, notées $\mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)}$ et $\mathcal{P}_{|0_e, \downarrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)}$. En supposant l’initialisation du centre NV dans $m_s = 0$ idéale [74], ces populations vérifient $\mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} + \mathcal{P}_{|0_e, \downarrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} = 1$. Après l’impulsion π sur le champ MW2 qui transfère les populations de $|0_e, \downarrow\rangle$ vers $|-1_e, \downarrow\rangle$, les populations au temps T_π du système de spins s’écrivent

$$P_{|0_e, \downarrow\rangle}(T_\pi) = 0 \quad (\text{B.1})$$

$$P_{|0_e, \uparrow\rangle}(T_\pi) = \mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} \quad (\text{B.2})$$

$$P_{|-1_e, \downarrow\rangle}(T_\pi) = \mathcal{P}_{|0_e, \downarrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} \quad (\text{B.3})$$

$$P_{|-1_e, \uparrow\rangle}(T_\pi) = 0 . \quad (\text{B.4})$$

La précession du spin nucléaire dans $m_s = -1$ induit un retournement de spin nucléaire d'efficacité notée α_p . Les populations au temps T_{laser} de la séquence sont

$$P_{|0_e, \downarrow\rangle}(T_{\text{laser}}) = 0 \quad (\text{B.5})$$

$$P_{|0_e, \uparrow\rangle}(T_{\text{laser}}) = \mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} \quad (\text{B.6})$$

$$P_{|-1_e, \downarrow\rangle}(T_{\text{laser}}) = [1 - \alpha_p] \mathcal{P}_{|0_e, \downarrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} \quad (\text{B.7})$$

$$P_{|-1_e, \uparrow\rangle}(T_{\text{laser}}) = \alpha_p \mathcal{P}_{|0_e, \downarrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} . \quad (\text{B.8})$$

Durant l'illumination laser, la polarisation du système de spins dans l'état $|0_e, \uparrow\rangle$ par initialisation optique du centre NV dans $m_s = 0$ entre en compétition avec la dépolarisation de spin nucléaire induite par le laser [36]. Comme ces phénomènes sont simultanés, nous devons résoudre les équations de taux du système durant l'impulsion laser. Les équations d'évolution des populations s'écrivent

$$\frac{dP_{|0_e, \downarrow\rangle}}{dt} = \Gamma P_{|-1_e, \downarrow\rangle}(t) + \frac{\Gamma dp}{2} (P_{|0_e, \uparrow\rangle}(t) - P_{|0_e, \downarrow\rangle}(t)) \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{dP_{|0_e, \uparrow\rangle}}{dt} = \Gamma P_{|-1_e, \uparrow\rangle}(t) - \frac{\Gamma dp}{2} (P_{|0_e, \uparrow\rangle}(t) - P_{|0_e, \downarrow\rangle}(t)) \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{dP_{|-1_e, \downarrow\rangle}}{dt} = -\Gamma P_{|-1_e, \downarrow\rangle}(t) \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{dP_{|-1_e, \uparrow\rangle}}{dt} = -\Gamma P_{|-1_e, \uparrow\rangle}(t) . \quad (\text{B.12})$$

La conservation des populations dans le système de spins donne

$$P_{|0_e, \downarrow\rangle}(t) + P_{|0_e, \uparrow\rangle}(t) + P_{|-1_e, \downarrow\rangle}(t) + P_{|-1_e, \uparrow\rangle}(t) = 1 . \quad (\text{B.13})$$

En intégrant les équations (B.11) et (B.12) pour $t \in [T_{\text{laser}}, T_{\text{seq}}]$ avec la condition initiale pour $t = T_{\text{laser}}$ donnée par les relations (B.7) et (B.8) respectivement, les populations dans $m_s = -1$ s'écrivent

$$P_{|-1_e, \downarrow\rangle}(t) = \mathcal{P}_{|0_e, \downarrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} [1 - \alpha_p] e^{-\Gamma(t-T_{\text{laser}})} \quad (\text{B.14})$$

$$P_{|-1_e, \uparrow\rangle}(t) = \mathcal{P}_{|0_e, \downarrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} \alpha_p e^{-\Gamma(t-T_{\text{laser}})} . \quad (\text{B.15})$$

L'équation d'évolution de la population du niveau de pompage (B.10) devient

$$\frac{dP_{|0_e, \uparrow\rangle}}{dt} + \Gamma_{dp} P_{|0_e, \uparrow\rangle}(t) = \mathcal{P}_{|0_e, \downarrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} e^{-\Gamma(t-T_{\text{laser}})} \left[\Gamma \alpha_p - \frac{\Gamma_{dp}}{2} \right] + \frac{\Gamma_{dp}}{2} . \quad (\text{B.16})$$

Cette équation a comme solution

$$P_{|0_e, \uparrow\rangle}(t) = \frac{\mathcal{P}_{|0_e, \downarrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)}}{\Gamma - \Gamma_{dp}} \left[\Gamma \alpha_p - \frac{\Gamma_{dp}}{2} \right] \left[e^{-\Gamma_{dp}(t-T_{\text{laser}})} - e^{-\Gamma(t-T_{\text{laser}})} \right] + \frac{1}{2} + \left[\mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} - \frac{1}{2} \right] e^{-\Gamma_{dp}(t-T_{\text{laser}})} . \quad (\text{B.17})$$

Ainsi, la relation entre la population de l'état de polarisation à la fin de la séquence $P_{|0_e, \uparrow\rangle}(T_{\text{seq}}) = \mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\mathcal{N})}$ et au début de la séquence $\mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)}$ est

$$\mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\mathcal{N})} = \mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\mathcal{N}-1)} \left[e^{-\Gamma_{dp}T_L} - \frac{\left[\Gamma \alpha_p - \frac{\Gamma_{dp}}{2} \right]}{\Gamma - \Gamma_{dp}} \left[e^{-\Gamma_{dp}T_L} - e^{-\Gamma T_L} \right] \right] + \frac{1}{2} \left[1 - e^{-\Gamma_{dp}T_L} \right] + \frac{\left[\Gamma \alpha_p - \frac{\Gamma_{dp}}{2} \right]}{\Gamma - \Gamma_{dp}} \left[e^{-\Gamma_{dp}T_L} - e^{-\Gamma T_L} \right] , \quad (\text{B.18})$$

où $T_L = T_{\text{seq}} - T_{\text{laser}}$ est la durée totale d'illumination laser dans la séquence. Par récurrence et en supposant que le spin nucléaire est initialement dans un état thermique ($\mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(0)} = 1/2$), la population de l'état de polarisation du spin nucléaire après \mathcal{N} séquences s'écrit

$$\mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\mathcal{N})} = \frac{b}{1-a} + a^{\mathcal{N}} \left[\mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(0)} - \frac{b}{1-a} \right] , \quad (\text{B.19})$$

avec

$$a = e^{-\Gamma_{dp}T_L} - \frac{\left[\Gamma \alpha_p - \frac{\Gamma_{dp}}{2} \right]}{\Gamma - \Gamma_{dp}} \left[e^{-\Gamma_{dp}T_L} - e^{-\Gamma T_L} \right] , \quad (\text{B.20})$$

$$b = \frac{1}{2} \left[1 - e^{-\Gamma_{dp}T_L} \right] + \frac{\left[\Gamma \alpha_p - \frac{\Gamma_{dp}}{2} \right]}{\Gamma - \Gamma_{dp}} \left[e^{-\Gamma_{dp}T_L} - e^{-\Gamma T_L} \right] . \quad (\text{B.21})$$

Ces équations prennent en compte une repolarisation incomplète du spin électronique par l'impulsion laser qui est manifeste lorsque la durée de l'impulsion laser T_L est inférieure à ~ 300 ns. Le système n'effectue alors pas suffisamment de cycles optiques pour transférer efficacement les populations de $m_s = -1$ vers l'état métastable et ainsi repomper le spin électronique dans $m_s = 0$. Les impulsions utilisées dans l'expérience de polarisation de spin nucléaire de la partie 2.2 étant plus longue que 300 ns, nous allons considérer que le spin électronique est entièrement polarisé à la fin de l'impulsion laser, soit $e^{-\Gamma(T_{\text{seq}}-T_{\text{laser}})} = 0$. La population de l'état de pompage augmente alors exponentiellement pour atteindre son état stationnaire. Le nombre caractéristique de séquences appliquées au système avant d'atteindre le régime stationnaire est

$$\mathcal{N}_s = -1/\ln(a) = -1/\ln\left(e^{-\Gamma_{dp}T_L} \left[1 - \frac{1}{\Gamma - \Gamma_{dp}} \left[\Gamma\alpha_p - \frac{\Gamma_{dp}}{2}\right]\right]\right), \quad (\text{B.22})$$

et l'expression de la population de l'état de polarisation en régime permanent s'écrit

$$\mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\infty)} = \frac{\frac{1}{2} [1 - e^{-\Gamma_{dp}T_L}] + \frac{1}{\Gamma - \Gamma_{dp}} [\Gamma\alpha_p - \frac{\Gamma_{dp}}{2}]}{1 - e^{-\Gamma_{dp}T_L} \left[1 - \frac{1}{\Gamma - \Gamma_{dp}} [\Gamma\alpha_p - \frac{\Gamma_{dp}}{2}]\right]}. \quad (\text{B.23})$$

Pour simplifier ces équations, nous pouvons supposer que la repolarisation du spin électronique est plus rapide que la dépolarisation de spin nucléaire induite par le laser ($\alpha_p\Gamma \gg \Gamma_{dp}$). Cette hypothèse est supportée par l'observation effective de la polarisation de spin nucléaire sur les spectres de résonance magnétique [Figure 2.13]. Sous cette approximation,

$$\mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\mathcal{N})} = \frac{\alpha_p + \alpha_{dp}(0.5 - \alpha_p)}{\alpha_p + \alpha_{dp}(1 - \alpha_p)} \quad (\text{B.24})$$

$$- 0.5 \frac{\alpha_p(1 - \alpha_{dp})}{\alpha_p + \alpha_{dp}(1 - \alpha_p)} [1 - \alpha_p - \alpha_{dp}(1 - \alpha_p)]^{\mathcal{N}}, \quad (\text{B.25})$$

$$= \frac{\alpha_p + \alpha_{dp}(0.5 - \alpha_p)}{\alpha_p + \alpha_{dp}(1 - \alpha_p)} - 0.5 \frac{\alpha_p(1 - \alpha_{dp})}{\alpha_p + \alpha_{dp}(1 - \alpha_p)} \exp\left(-\frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}_s}\right), \quad (\text{B.26})$$

avec $\alpha_{dp} = 1 - e^{-\Gamma_{dp}T_L}$ la probabilité de dépolarisation par séquence et $\mathcal{N}_s = -1/\ln(1 - \alpha_p - \alpha_{dp}(1 - \alpha_p))$ le nombre caractéristique de séquences pour atteindre le régime permanent. En régime stationnaire, la population de l'état polarisé est

$$\mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\infty)} = \frac{\alpha_p + \alpha_{dp}(0.5 - \alpha_p)}{\alpha_p + \alpha_{dp}(1 - \alpha_p)}. \quad (\text{B.27})$$

Dans ce régime, l'efficacité de la séquence de polarisation de spin nucléaire égale les pertes de populations dues à la dépolarisation laser. Lorsque la séquence est très efficace $\alpha_p \gg \alpha_{dp}$, $\mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\infty)} = 1$ et le spin nucléaire est entièrement polarisé. Dans le cas contraire, si la dépolarisation laser domine, $\alpha_{dp} \gg \alpha_p$, $\mathcal{P}_{|0_e, \uparrow\rangle}^{(\infty)} = 1/2$ et le spin nucléaire reste dans un état thermique.

Nous avons développé ce modèle dans le cadre de l'étude de la polarisation des spins nucléaires de ^{13}C dans le diamant. Il possède pourtant un caractère général et permet de décrire l'évolution de la population d'un état de pompage durant la répétition d'une séquence de polarisation. La population de l'état de pompage résulte alors de la compétition entre le phénomène de polarisation par la séquence d'impulsions d'efficacité α_p et le phénomène de dépolarisation d'efficacité α_{dp} . La physique du système ainsi que l'action de la séquence d'impulsions est alors entièrement décrite au travers des deux coefficients α_p et α_{dp} . Dans la partie suivante, nous allons voir que ce modèle permet de décrire la dynamique de pompage par CPT d'un spin nucléaire unique à résonance à 2-photons.

B.2 Dynamique séquentielle de CPT d'un spin nucléaire unique

Le pompage CPT d'un spin nucléaire à résonance à 2-photons décrit dans la partie 3.1.2, invoque des mouvements de populations dans la base des états $\{|D\rangle, |B\rangle, |-\rangle\}$ définie par les équations (3.1) et (3.2). Nous allons montrer que le phénomène de pompage par CPT peut être décrit selon les termes du modèle précédent [cf. 3.2.2] et en particulier, nous expliciterons la signification physique de la probabilité de pompage par séquence α_p pour l'expérience de CPT.

B.2.1 Séquence de pompage CPT à résonance à 2-photons

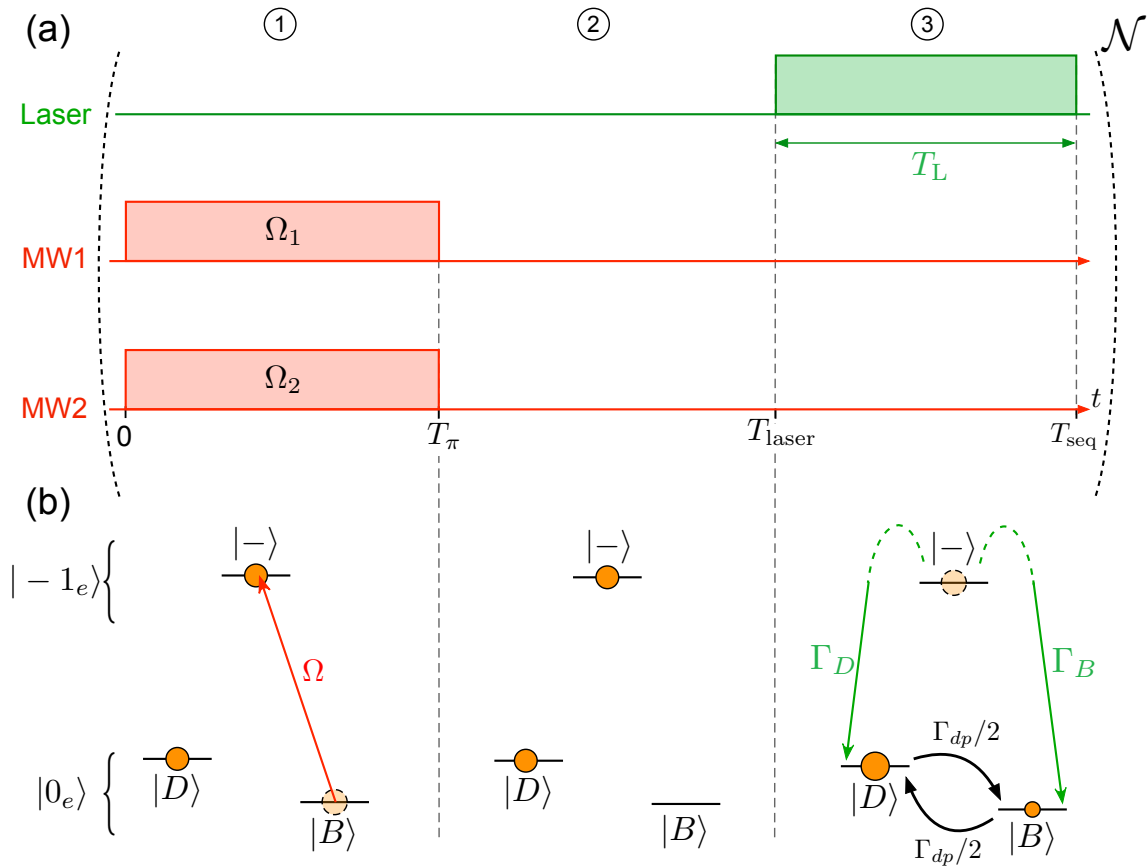


FIGURE B.2 – (a) Séquence de polarisation de spin nucléaire. La durée de l'impulsion laser est notée $T_L = T_{\text{seq}} - T_{\text{laser}}$. La séquence est répétée \mathcal{N} fois. (b) Evolution des populations dans le système à 3 niveaux sous l'action de la séquence d'impulsions. Les champs micro-ondes induisent une oscillation de Rabi entre les états $|B\rangle$ et $|-\rangle$ à une pulsation $\Omega = \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}$. Les taux Γ_D et Γ_B représentent respectivement les taux de relaxation vers les états $|D\rangle$ et $|B\rangle$. La dépolarisation de spin nucléaire induite par l'illumination optique est décrite par le taux Γ_{dp} .

Considérons le système de spin utilisé dans l'expérience de CPT de la partie 3.1.2, composé d'un spin nucléaire de ^{13}C en interaction hyperfine avec le spin électronique associé à un centre NV. Lorsque les champs micro-ondes d'excitation sont portés à

résonance à 2-photons, $\delta = \delta_1 - \delta_2 = 0$, le pompage par CPT peut être décrit en considérant les mouvements de populations dans la base $\{|D\rangle, |B\rangle, |-\rangle\}$. Le spin nucléaire étant initialement dans un état thermique (le spin électronique est préalablement polarisé optiquement dans sa projection $m_s = 0$), les états fondamentaux $|D\rangle$ et $|B\rangle$ sont également peuplés, $\mathcal{P}_{|B\rangle}^{(0)} = \mathcal{P}_{|D\rangle}^{(0)} = 0.5$. La séquence de CPT est ensuite appliquée \mathcal{N} fois. Chaque séquence de CPT est composée de 3 parties distinctes [Figure B.2].

1. Deux impulsions micro-ondes simultanées réalisent un transfert de population de l'état $|B\rangle$ vers l'état $|-\rangle$. L'aire des impulsions micro-ondes est notée $A = \Omega \cdot T_\pi = \pi$ où T_π est la durée des impulsions micro-ondes choisie pour correspondre à une impulsion π pour la transition $|B\rangle - |-\rangle$.
2. Un temps d'attente de durée $T_{\text{laser}} - T_{\text{imp}} = 100$ ns durant lequel les populations n'évoluent pas.
3. Une impulsion laser permet d'induire la relaxation dans le système en Λ . Les taux de relaxation sont notés Γ_D et Γ_B respectivement vers les états $|D\rangle$ et $|B\rangle$. L'illumination laser conduit aussi à un déphasage de l'état de spin nucléaire et ainsi à une relaxation accélérée de l'état de spin vers l'état thermique avec un taux noté Γ_{dp} .

L'efficacité d'une séquence de pompage par CPT, α_p , est donné par la probabilité de transfert des populations de l'état $|-\rangle$ vers l'état $|D\rangle$ durant l'impulsion laser. Il est relié au taux de relaxation du système par

$$\Gamma_D = \Gamma \alpha_p = \Gamma |\langle -|D\rangle|^2 \quad (\text{B.28})$$

$$\Gamma_B = \Gamma (1 - \alpha_p) = \Gamma |\langle -|B\rangle|^2, \quad (\text{B.29})$$

Nous retrouvons ici un phénomène de pompage similaire à celui étudié précédemment où la séquence de pompage par CPT d'efficacité α_p est en compétition avec la dépolarisation de spin nucléaire induite par le laser $\alpha_{dp} = 1 - e^{-\Gamma_{dp} T_L}$. En remplaçant formellement l'état de pompage précédent par l'état noir du phénomène de CPT $|D\rangle \leftrightarrow |0_e, \uparrow\rangle$ et $|B\rangle \leftrightarrow |0_e, \downarrow\rangle$ dans les expressions précédentes. En supposant que la repolarisation du spin électronique est complète et plus rapide que la dépolarisation de spin nucléaire induite par le laser ($\alpha_p \Gamma \gg \Gamma_{dp}$), l'évolution de l'état noir s'écrit

$$\mathcal{P}_{|D\rangle}^{(\mathcal{N})} = \frac{\alpha_p + \alpha_{dp}(0.5 - \alpha_p)}{\alpha_p + \alpha_{dp}(1 - \alpha_p)} - 0.5 \frac{\alpha_p(1 - \alpha_{dp})}{\alpha_p + \alpha_{dp}(1 - \alpha_p)} \exp\left(-\frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}_s}\right), \quad (\text{B.30})$$

avec $\mathcal{N}_s = -1/\ln(1 - \alpha_p - \alpha_{dp}(1 - \alpha_p))$ le nombre caractéristique de séquences pour atteindre le régime permanent. La population de l'état noir en régime stationnaire est

$$\mathcal{P}_{|D\rangle}^{(\infty)} = \frac{\alpha_p + \alpha_{dp}(0.5 - \alpha_p)}{\alpha_p + \alpha_{dp}(1 - \alpha_p)}. \quad (\text{B.31})$$

Ainsi, le phénomène de CPT à résonance à deux photons est équivalent formellement au processus de polarisation de spin nucléaire décrit dans le chapitre 2 (§2). La

différence au sens physique entre ces deux phénomènes est manifeste dans l'expression de la probabilité de polarisation α_p .

B.2.2 Probabilité de pompage par séquence α_p

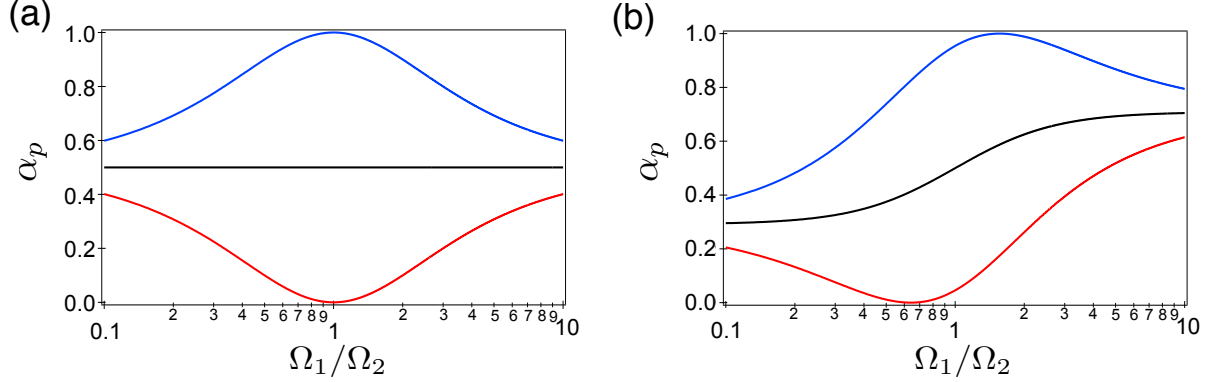


FIGURE B.3 – Probabilité de pompage par séquence α_p calculée d'après l'équation (B.35) pour (a) $\theta = \pi/2$ et (b) $\theta = 1.14$ rad correspondant au paramètre de mélange d'état de spin nucléaire pour un champ magnétique $B = 850$ G appliqué suivant l'axe du centre NV. Dans chaque cas, α_p est tracé pour trois valeurs différentes de $\Delta\Phi = \phi - \psi$ ($\Delta\Phi = 0$ en bleu, $\Delta\Phi = \pi/2$ en noir et $\Delta\Phi = \pi$ en rouge).

La probabilité de pompage, α_p , définie précédemment correspond au recouvrement entre l'état excité $|-\rangle$ et l'état noir $|D\rangle$, $\alpha_p = |\langle -|D\rangle|^2$. Pour en calculer la valeur, on rappelle les expressions des états de la base $\{|D\rangle, |B\rangle, |-\rangle\}$

$$|D\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}} (\Omega_2 |\uparrow\rangle - \Omega_1 e^{-i\psi} |\downarrow\rangle) \quad (\text{B.32})$$

$$|B\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}} (\Omega_1 |\uparrow\rangle + \Omega_2 e^{-i\psi} |\downarrow\rangle) \quad (\text{B.33})$$

$$|-\rangle = -\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\phi} |\uparrow\rangle + \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |\downarrow\rangle, \quad (\text{B.34})$$

avec Ω_1 et Ω_2 les pulsations de Rabi des champs MW1 et MW2 et ψ leur différence de phase. Les paramètres θ et ϕ définis dans la partie 1.2.2 sont fixés par l'interaction hyperfine entre le spin électronique du centre NV et le spin nucléaire du noyau de ^{13}C . En considérant les expressions (B.34) et (B.32), α_p s'écrit

$$\alpha_p = \frac{1}{1 + (\Omega_1/\Omega_2)^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{(\Omega_1/\Omega_2)^2}{1 + (\Omega_1/\Omega_2)^2} \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{(\Omega_1/\Omega_2)}{1 + (\Omega_1/\Omega_2)^2} \sin(\theta) \cos(\phi - \psi). \quad (\text{B.35})$$

Ainsi, au travers des paramètres expérimentaux Ω_1 , Ω_2 et ψ , il est possible de contrôler le coefficient de pompage dans l'état noir, α_p , et donc la relaxation vers l'état noir, Γ_D . Il est possible de favoriser ou d'interdire l'accumulation de population [Figure B.3]. Le processus de relaxation du système est donc entièrement contrôlé expérimentalement aussi bien temporellement par l'utilisation d'impulsions lasers que dans

son intensité grâce au contrôle du recouvrement α_p défini par les caractéristiques des champs micro-ondes. Ceci n'est possible que grâce à la conservation de l'état de spin nucléaire durant l'illumination optique du centre NV. Cette propriété, non triviale, du système de spins est étudiée en détails au cours du chapitre 3 (§3), en particulier au travers de la robustesse de la cohérence nucléaire sous illumination optique.

B.3 Dynamique de polarisation de spin nucléaire de ^{15}N

Dans cette partie, nous allons revenir sur l'expérience de polarisation du spin nucléaire de ^{15}N décrite dans la partie 4.3.2. Nous allons voir que cette technique de polarisation séquentielle basée sur la précession du spin nucléaire dans l'état $m_s = 0$ du centre NV peut, elle aussi, être décrite par le modèle basé sur les équations de taux.

B.3.1 Séquence de polarisation

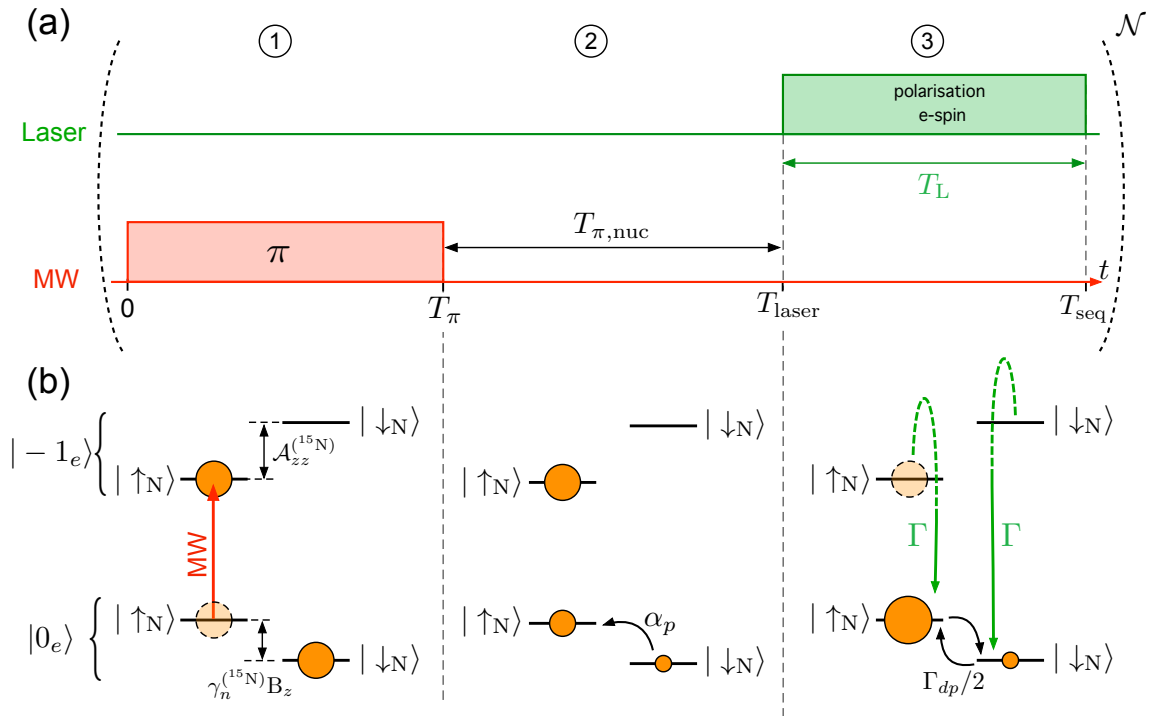


FIGURE B.4 – Séquence de polarisation du spin nucléaire de ^{15}N par précession dans l'état fondamental. La durée de l'impulsion laser est notée $T_L = T_{\text{seq}} - T_{\text{laser}}$. (b) Evolution des populations du système de spins durant la séquence. L'efficacité de retournement du spin nucléaire de ^{15}N par la précession dans $m_s = 0$ est notée α_p . Le taux de polarisation optique du spin électronique est notée Γ et le taux de dépolarisation de spin nucléaire induite par le laser est notée Γ_{dp} .

Considérons le système de spins présenté dans la partie 4.3.2, composé du spin électronique d'un centre NV en interaction hyperfine avec le spin nucléaire de ^{15}N constitutif du défaut. Nous avons montré dans le corps du texte que ce système de spins peut être polarisé en utilisant la séquence présentée en Figure B.4 - (a) qui tire

profit de la précession du spin nucléaire dans l'état $m_s = 0$ [cf. 4.3.2]. Cette séquence est composée de trois parties distinctes [Figure B.4].

1. Une impulsion micro-onde π correspondant à la transition $|0_e, \uparrow_N\rangle - |-1_e, \uparrow_N\rangle$ réalise un retournement de spin électronique supposé idéal.
2. Un temps d'attente $T_{\pi, \text{nuc}}$ permet le retournement du spin nucléaire de ^{15}N par précession dans l'état $m_s = 0$ dû au champ magnétique transverse. L'efficacité de ce processus correspond à l'amplitude de l'oscillation de Rabi nucléaire induite par la précession dans $m_s = 0$ et est notée α_p [cf. 4.3.2].
3. Une impulsion laser de durée T_L initialise le spin électronique dans $m_s = 0$ avec un taux Γ et permet ainsi de polariser le système de spins dans l'état $|0_e, \uparrow_N\rangle$. L'illumination laser conduit à la dépolarisation du spin nucléaire de ^{15}N avec un taux Γ_{dp} .

Nous retrouvons dans la description de cette expérience la compétition entre un phénomène de polarisation du spin nucléaire de ^{15}N induit par la séquence d'impulsions et un phénomène de dépolarisation provoqué par l'illumination optique du système de spins. Le modèle développé précédemment peut alors être appliqué à la polarisation de spin nucléaire de ^{15}N . La probabilité de polarisation par séquence est donnée par l'amplitude de l'oscillation de Rabi de spin nucléaire dans $m_s = 0$, α_p , et la probabilité de dépolarisation par séquence due à l'illumination optique est $\alpha_{dp} = 1 - e^{-\Gamma_{dp}T_L}$. L'évolution de la population de l'état de pompage $|0_e, \uparrow_N\rangle$ par itération de la séquence de polarisation est gouvernée par les équations (B.19) à (B.27) en remplaçant formellement $|0_e, \uparrow_N\rangle \leftrightarrow |0_e, \uparrow\rangle$ et $|0_e, \downarrow_N\rangle \leftrightarrow |0_e, \downarrow\rangle$.

B.3.2 Interprétation des résultats expérimentaux

Influence de la durée laser

Au cours de l'étude de la polarisation du spin nucléaire de ^{15}N , nous avons été amené dans la partie 4.3.2 à étudier l'influence de la durée laser sur la population de l'état de pompage $|0_e, \uparrow_N\rangle$ après une unique séquence de polarisation $\mathcal{P}_{|\uparrow_N\rangle}^{(1)}$. Le résultat de cette expérience est rappelé en Figure B.5 - (a). L'expression de $\mathcal{P}_{|\uparrow_N\rangle}^{(1)}$ peut être déduite de l'équation (B.19)

$$\mathcal{P}_{|0_e, \uparrow_N\rangle}^{(1)} = \frac{b}{1-a} + a \left[0.5 - \frac{b}{1-a} \right], \quad (\text{B.36})$$

avec

$$a = e^{-\Gamma_{dp}T_L} - \frac{[\Gamma\alpha_p - \frac{\Gamma_{dp}}{2}]}{\Gamma - \Gamma_{dp}} [e^{-\Gamma_{dp}T_L} - e^{-\Gamma T_L}], \quad (\text{B.37})$$

$$b = \frac{1}{2} [1 - e^{-\Gamma_{dp}T_L}] + \frac{[\Gamma\alpha_p - \frac{\Gamma_{dp}}{2}]}{\Gamma - \Gamma_{dp}} [e^{-\Gamma_{dp}T_L} - e^{-\Gamma T_L}]. \quad (\text{B.38})$$

Nous avons utilisé cette équation pour ajuster les courbes expérimentales correspondantes à $B_z = 5.5$ G et $B_z = 11$ G de la Figure B.5 - (a). Ces courbes avaient

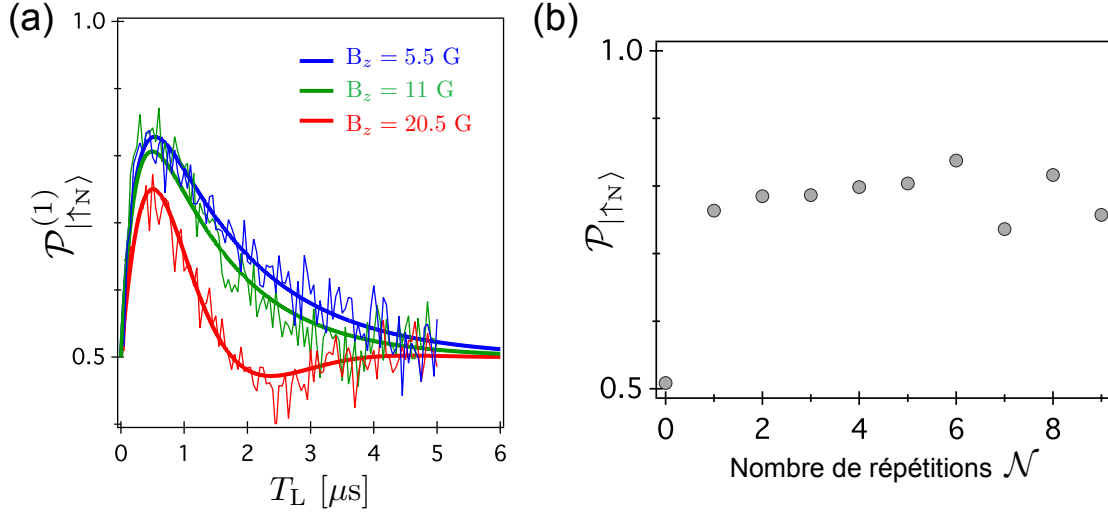


FIGURE B.5 – (a) Population $\mathcal{P}_{|\uparrow_N\rangle}^{(1)}$ en fonction de la durée de l’impulsion laser T_L pour différentes projections B_z du champ magnétique sur l’axe du centre NV. (b) Population de l’état de pompage $\mathcal{P}_{|\uparrow_N\rangle}$ en fonction du nombre de répétitions, \mathcal{N} , de la séquence de polarisation. Ces données ont été enregistrées en présence d’un champ magnétique $B_z = 5.5$ G.

été présentées dans le corps du texte comme guide pour les yeux. Les résultats de ces ajustements indiquent que le temps caractéristique de repolarisation du centre NV sous illumination optique est $T_{p,NV} = 1/\Gamma = 240 \pm 20$ ns à saturation [74] et le taux de dépolarisation induit par le laser passe de $\Gamma_{dp} = 0.64 \mu\text{s}^{-1}$ pour $B_z = 5.5$ G à $\Gamma_{dp} = 0.79 \mu\text{s}^{-1}$ pour $B_z = 11$ G. Les meilleurs ajustements de ces courbes sont obtenus pour une probabilité de polarisation par séquence de $\alpha_p = 1$. Ce dernier point confirme que la polarisation de spin nucléaire de ^{15}N est limitée par la dépolarisation laser et non par l’efficacité de la séquence de polarisation.

Lorsque le champ magnétique augmente et atteint $B_z = 20.5$ G, la courbe la polarisation prend une forme atypique, présentant une oscillation qui conduit à une inversion de polarisation du spin nucléaire. La courbe solide est obtenu par un ajustement des données par l’équation (B.36) modulée par une fonction sinusoïdale. La période de l’oscillation déduite de l’ajustement est $T_{mod} = 4.47 \pm 0.2 \mu\text{s}$.

Ces résultats restent préliminaires mais montrent que la dynamique de précession du spin nucléaire dans l’état excité joue un rôle important dans le phénomène de polarisation. Pour aller plus loin, il nous faudrait étudier l’évolution des différents paramètres en fonction du champ magnétique, ce que je n’ai pas eu le temps de réaliser durant ma thèse. La description de ce phénomène en terme d’équation de taux est ici limitée et ne permet pas de prendre en compte l’effet d’inversion de polarisation. Pour décrire précisément ce phénomène, nous allons devoir proposer un nouveau modèle prenant en compte la précession du spin nucléaire dans l’état excité.

Répétition de la séquence polarisation

Nous avons étudié l’évolution de la polarisation de spin nucléaire de ^{15}N en fonction du nombre de répétitions de la séquence d’impulsions. Le résultat de cette expérience est présenté en Figure B.5 - (b) La polarisation du spin nucléaire de ^{15}N atteint son régime

permanent après une unique implémentation de la séquence. Ce comportement est caractéristique d'un phénomène limité par le phénomène de dépolarisation. L'efficacité de la séquence de polarisation est $\alpha_p = 1$ et le nombre de séquences nécessaires pour atteindre l'état permanent $\mathcal{N}_s \rightarrow 0$.

L'évolution de la polarisation de spin nucléaire ^{15}N au cours de la répétition de la séquence d'impulsions diffère drastiquement de ce que nous avons pu observer dans les expériences de polarisation de ^{13}C ou de pompage par CPT. Dans ces expériences, le paramètre limitant était l'efficacité de polarisation de la séquence α_p , il était alors possible d'atteindre un degré de polarisation plus important en répétant la séquence d'impulsions. Dans le cas de la polarisation de ^{15}N , nous atteignons un régime différent où la polarisation est directement limitée par relaxation induite par le laser, décrit par le coefficient α_{dp} . Il est alors impossible d'augmenter le taux de polarisation en répétant la séquence d'impulsions car les pertes sont inhérentes à notre technique de polarisation.

Polarisation d'un système de spins de la famille N

Sommaire

C.1 Manipulation cohérente du spin nucléaire de ^{13}C	159
C.1.1 Structure des niveaux d'énergie	159
C.1.2 Oscillation de Rabi du spin nucléaire	160
C.2 Polarisation en régime permanent	161

Dans cet annexe, nous allons présenter des résultats supplémentaires concernant la polarisation de spin nucléaire de ^{13}C . Pour montrer le caractère reproductible et général de cette technique de polarisation, nous avons répété l'expérience en considérant un système de spins de la famille N dont l'amplitude du couplage hyperfin en champ nul s'élève à $\mathcal{A}_C^{hf} = 560$ kHz [39]. Nous allons montrer que cette famille de couplage qui reste insensible à la polarisation au croisement de niveaux [39] peut être initialisée en utilisant la séquence d'impulsions présentée au chapitre 2 (§2).

C.1 Manipulation cohérente du spin nucléaire de ^{13}C

La technique de manipulation cohérente de spin nucléaire développée dans la partie 2.2.1 présente un caractère général et peut être appliquée aux familles de ^{13}C présentant un fort couplage anisotrope. Nous allons appliquer cette technique à un système de spins de la famille N.

C.1.1 Structure des niveaux d'énergie

Le système de spins de la famille N présente un couplage hyperfin en champ nul $\mathcal{A}_C^{hf} = 560$ kHz [39]. L'anti-croisement de niveaux de spin nucléaire peut alors être atteint en appliquant un champ magnétique statique $B_z \approx 535$ G suivant l'axe du défaut. Deux *transitions interdites* supplémentaires apparaissent dans la branche haute du spectre ODMR du spin électronique [Figure C.1 - (b)]. Ces transitions sont caractéristiques d'un mélange d'états de spin nucléaire dû au champ hyperfin transverse.

Dans le corps du texte, nous avons montré que pour un système de spins de la famille I dont la composante longitudinale d'interaction hyperfine est prise positive

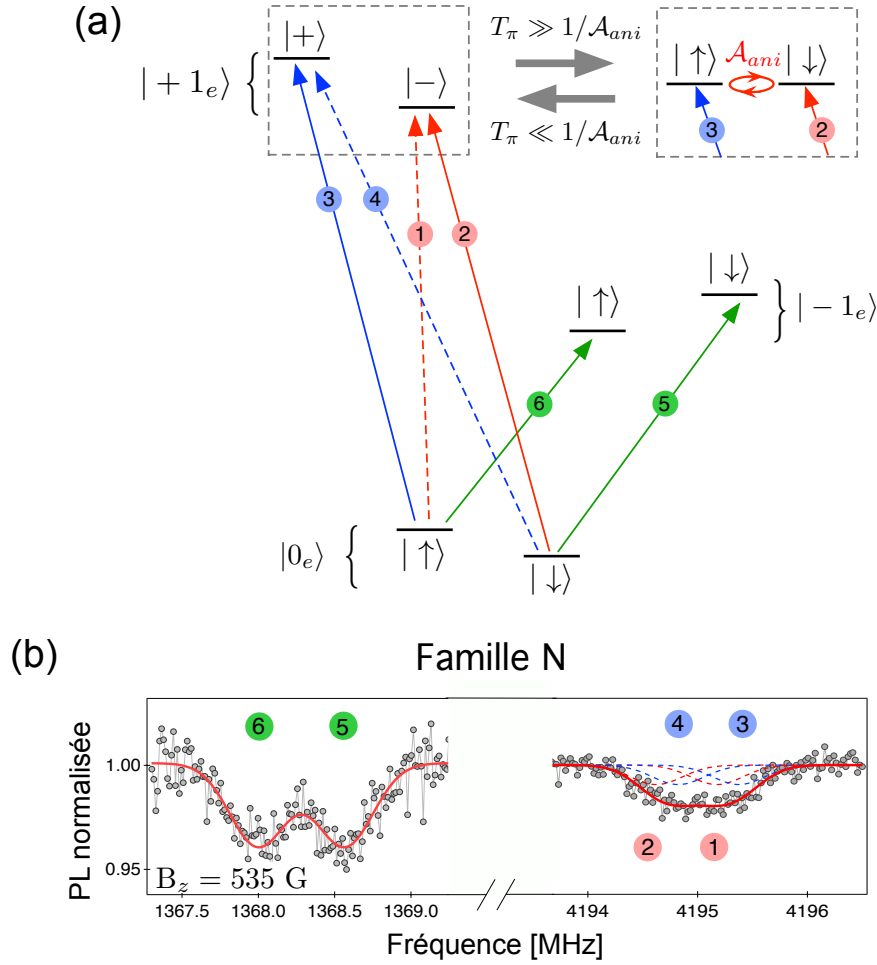


FIGURE C.1 – (a) Schéma de niveaux du spin électronique d’un centre NV couplé par interaction hyperfine à un spin nucléaire de ^{13}C de la famille N de couplage. Les états propres du spin nucléaire sont représentés pour les projections de spin électronique suivant l’axe du centre NV $m_s = 0$ ($|0_e\rangle$), $m_s = -1$ ($|-1_e\rangle$) et $m_s = +1$ ($|+1_e\rangle$). Un champ magnétique B_z tel que $\gamma_n B_z \approx \mathcal{A}_{zz}$ (en supposant $\mathcal{A}_{zz} \leq 0$) est appliqué pour porter le système proche de l’anticroisement de niveaux de spin nucléaire. Les flèches indiquent les transitions de spin électronique possibles. (b) Spectres de résonance magnétique pour un système de spins de la famille I enregistrés à $B_z = 535$ G. Le mélange d’états de spin nucléaire apparaît dans la branche haute du spectre comme $\mathcal{A}_{zz} \leq 0$.

par convention $\mathcal{A}_{zz} \geq 0$, le mélange d’états de spin nucléaire est efficace dans l’état $m_s = -1$ de spin électronique. Cependant, en considérant un système de spins de la famille N, nous observons le mélange d’états de spin nucléaire dans l’état $m_s = +1$ de spin électronique dont les transitions sont associées à la partie haute du spectre [Figure C.1 - (a)]. Ceci montre que la composante longitudinale d’interaction hyperfine de la famille N est de signe opposé à celle de la famille I telle que $\mathcal{A}_{zz} \leq 0$ [39, 112].

C.1.2 Oscillation de Rabi du spin nucléaire

L’oscillation de Rabi de spin nucléaire est réalisé en implémentant la séquence d’impulsions décrite dans la partie 2.2.1. La fréquence de cette oscillation, $\Delta\nu$, dépend des caractéristiques spectroscopiques du système de spins. La Figure C.2 présente la fré-

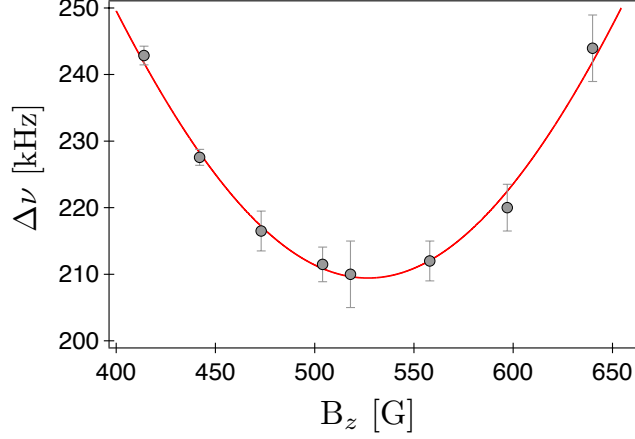


FIGURE C.2 – Fréquence de l’oscillation de Rabi nucléaire $\Delta\nu$ en fonction du champ magnétique B_z . La ligne solide est un ajustement par l’équation (C.1) décrivant l’anti-croisement de niveaux de spin nucléaire. L’ajustement conduit à $\mathcal{A}_{zz} = -565 \pm 7$ kHz et $\mathcal{A}_{ani} = 209 \pm 3$ kHz.

quence de l’oscillation de Rabi nucléaire en fonction du champ magnétique statique B_z appliqué suivant l’axe du défaut. L’expression de $\Delta\nu$ est donnée par l’équation (2.10)

$$\Delta\nu = \sqrt{\mathcal{A}_{ani}^2 + (\mathcal{A}_{zz} - \gamma_n B_z)^2}. \quad (\text{C.1})$$

L’ajustement des données expérimentales par l’équation précédente permet de déduire les valeurs des composantes longitudinale et transverse de l’interaction hyperfine, $\mathcal{A}_{zz} = -565 \pm 7$ kHz et $\mathcal{A}_{ani} = 209 \pm 3$ kHz. Cette mesure est bon accord avec la spectroscopie des couplages hyperfins réalisée par *Dréau et al.* [39].

C.2 Polarisation en régime permanent

La polarisation de spin nucléaire est obtenue en répétant de manière continue la séquence décrite dans la partie 2.2.2. L’état final de spin nucléaire est mesuré en utilisant une séquence de détection optique de spin nucléaire appliquée sur la transition $|0_e\rangle - |-1_e\rangle$ de spin électronique. Nous choisissons la transition $|0_e\rangle - |-1_e\rangle$ pour lire l’état de spin nucléaire car, pour la famille N où $\mathcal{A}_{zz} \leq 0$, l’état $m_s = -1$ n’est pas affecté par le couplage transverse anisotrope, ce qui assure de mesurer les populations des états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ de spin nucléaire.

La Figure C.3 montre le spectre de résonance de spin électronique correspondant à la transition $|0_e\rangle - |-1_e\rangle$. La courbe du haut correspond au spectre enregistré en l’absence de séquence de polarisation. Le spin nucléaire reste alors dans son état thermique initial pour lequel les deux états de spin nucléaire $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ sont également peuplés. Ceci se manifeste par la présence de deux chutes de photoluminescence de même amplitude dans le spectre. Lorsque la séquence de polarisation est appliquée, une des transitions devient plus prononcée. Le spin nucléaire est alors polarisé soit dans l’état $|\uparrow\rangle$ si la micro-onde est appliquée sur MW2, soit dans l’état $|\downarrow\rangle$ si la micro-onde est appliquée sur MW3.

L’efficacité de la polarisation du spin nucléaire de ^{13}C de la famille N par cette méthode est imparfaite est atteint une population de l’état de pompage en régime

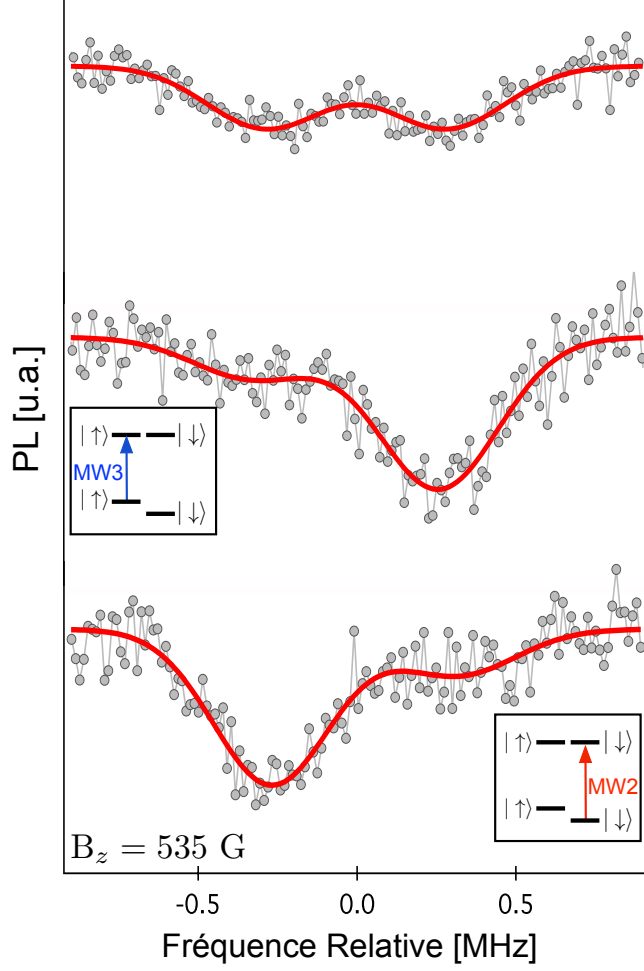


FIGURE C.3 – Spectres de résonance magnétique de la transition $|0_e\rangle - |-1_e\rangle$ de spin électronique en présence d'un champ magnétique $B_z = 535$ G. La courbe en haut est un spectre enregistré sans séquence de polarisation. Les courbes au centre et en bas sont respectivement les spectres de résonance magnétique correspondants à un spin nucléaire polarisé dans l'état $|\downarrow\rangle$ (micro-onde appliquée sur MW3) et $|\uparrow\rangle$ (micro-onde appliquée sur MW2).

stationnaire $\mathcal{P}_{|\uparrow\rangle} \sim 0.75$. Cette valeur est inférieure à ce que nous avons pu observer avec un système de spins de la famille I qui atteint une population dans l'état de pompage de $\mathcal{P}_{|\uparrow\rangle} \sim 0.8$. Cette technique de polarisation est plus difficilement applicable aux systèmes de spins présentant de faibles couplages hyperfins. En effet, l'implémentation de la séquence de polarisation, nécessite d'être mesure de réaliser des retournements de l'état de spin électronique sélectifs sur l'état de spin nucléaire. Pour cela, les transitions du système de spins doivent pouvoir être distinguées sur les spectres ODMR, *i.e.*, il faut que le taux de décohérence du spin électronique soit faible devant l'amplitude du couplage hyperfin, $\Gamma_2^* \ll \mathcal{A}_{zz}$. Cette condition est d'autant plus difficile à satisfaire que les familles de spins considérées présentent de faibles couplages hyperfins.

Orientations des centres NV dans le diamant

Sommaire

D.1 Orientations des centres NV par rapport aux faces du diamant	163
D.2 Direction du champ magnétique	165

Au cours de cette annexe, nous allons donner des précisions quant à la détermination des orientations des centres NV dans le diamant présentées dans la partie 4.3.1 du chapitre 4. Nous verrons aussi comment a pu être déterminée la direction du champ magnétique statique appliqué à partir de la mesure des fréquences de résonance magnétique de spins électroniques de centres NV appartenant aux différentes orientations dans le diamant.

D.1 Orientations des centres NV par rapport aux faces du diamant

La structure cristallographique du diamant correspond à une maille cubique faces centrées possédant un atome de carbone (C) sur chaque nœud du réseau et dans lequel la moitié des sites tétraédriques de la maille est occupée par des atomes de carbone [Figure D.1 - (a)]. Le centre NV étant composé d'une impureté d'azote substitutionnelle à proximité d'une lacune de la matrice de diamant, ce défaut prend la place d'une liaison C-C dans la maille de diamant. L'axe de symétrie du centre NV peut donc prendre quatre directions différentes. Chacune de ces directions est repérée par un vecteur unitaire \mathbf{u}_i avec $i \in \{[111], [1 - 11], [11 - 1], [-111]\}$, les expressions des vecteurs \mathbf{u}_i dans la base $\{x, y, z\}$ liée à la maille cubique sont

$$\mathbf{u}_{[111]} = \frac{\sqrt{3}}{3} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{u}_{[1-11]} = \frac{\sqrt{3}}{3} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{D.1})$$

$$\mathbf{u}_{[11-1]} = \frac{\sqrt{3}}{3} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{u}_{[-111]} = \frac{\sqrt{3}}{3} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{D.2})$$

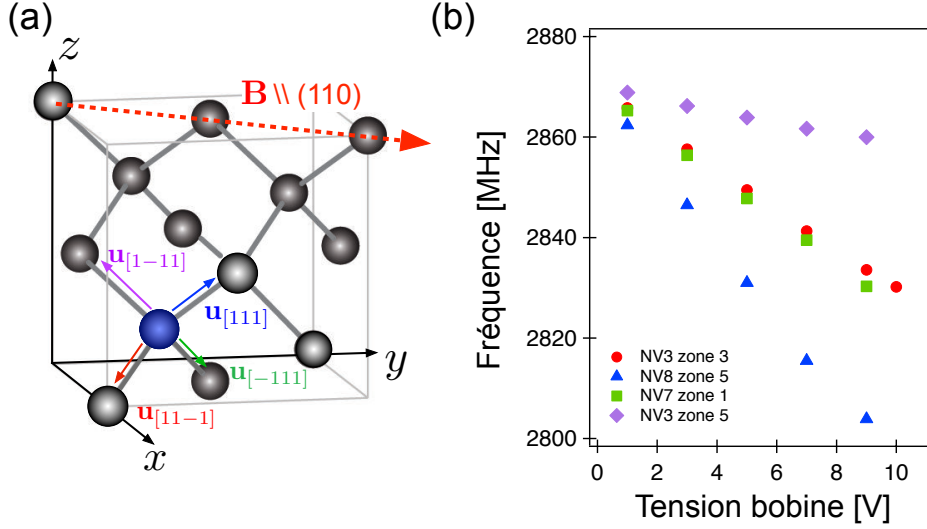


FIGURE D.1 – (a) Représentation des différentes orientations dans la matrice de diamant. Chaque orientation est repérée par un vecteur unitaire \mathbf{u}_i avec $i \in \{[111], [1 - 11], [11 - 1], [-111]\}$. Les expressions des vecteurs unitaires dans la base $\{x, y, z\}$ représentée sur la figure sont données par l'équation (D.2). (b) Fréquence de résonance magnétique de spin électronique de centres NV en fonction de la tension appliquée aux bornes de la bobine. Les courbes correspondent à quatre centres NV différents correspondant aux quatre orientations de la matrice de diamant.

Le diamant isotopiquement enrichi en ^{12}C utilisé dans la partie 4.3.1 du chapitre 4 a été obtenu à partir d'une souche de diamant CVD commercial (Element6) sur laquelle le groupe de *T. Teraji* du *National Institute for Materials Science* a réalisé une recroissance de diamant CVD isotopiquement enrichi en ^{12}C ($[^{13}\text{C}] = 0.002\%$). La découpe de l'échantillon de diamant a été réalisée de telle sorte que la surface de l'échantillon corresponde au plan cristallographique (100) et que les faces latérales soient suivant le plan cristallographique (110). Cette préparation de l'échantillon de diamant assure que les directions des axes des défauts NV pointent vers les faces latérales de l'échantillon.

Un champ magnétique statique créé par une bobine est appliqué dans le plan cristallographique (110), parallèle à deux faces latérales de l'échantillon [Figure D.1 - (a)]. Pour déterminer l'orientation d'un centre NV dans le diamant, nous allons nous intéresser à l'évolution des fréquences de résonance de spin électronique en fonction de l'amplitude du champ magnétique statique appliqué. Les fréquences de résonance de spin électronique $\nu_{i,\pm}$ pour un centre NV orienté suivant la direction donnée par le vecteur \mathbf{u}_i s'écrit

$$\nu_{i,\pm} = D \pm \gamma_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{u}_i, \quad (\text{D.3})$$

avec $D = 2.87$ GHz l'interaction d'échange dans l'état fondamental du défaut NV. Dans la suite de cette annexe, nous allons nous intéresser à la fréquence $\nu_{i,-}$ correspondant à la transition de spin de plus basse énergie. L'influence du champ magnétique statique se traduit au travers de l'effet Zeeman qui est proportionnel à la projection du champ magnétique \mathbf{B} suivant l'axe du centre NV, \mathbf{u}_i . Comme nous avons choisi d'orienter le champ magnétique suivant l'axe cristallographique (110), les projections

du champ magnétique suivant les deux orientations $\mathbf{u}_{[11-1]}$ et $\mathbf{u}_{[-111]}$ sont de mêmes amplitudes. De plus, la projection du champ magnétique suivant $\mathbf{u}_{[111]}$ présente la plus forte amplitude alors que celle suivant $\mathbf{u}_{[-111]}$ présente la plus faible. Ainsi, les différentes orientations dans le diamant peuvent être distinguées en étudiant l'évolution de la fréquence de résonance de spin électronique $\nu_{i,-}$ en fonction de l'amplitude du champ magnétique.

La Figure D.1 - (b) présente l'évolution de la fréquence de transition $\nu_{i,-}$ en fonction de la tension appliquée aux bornes de la bobine, donc en fonction de l'amplitude du champ magnétique statique. L'expérience a été réalisée sur quatre centres NV différents correspondant aux quatres orientations dans la matrice de diamant. Nous observons que deux orientations (en vert et en rouge sur la Figure D.1 - (b)) présentent la même évolution en fonction de l'amplitude du champ magnétique. Ces orientations correspondent à $\mathbf{u}_{[11-1]}$ et $\mathbf{u}_{[-111]}$ qui subissent la même projection du champ magnétique. Les deux autres dont l'une présente une faible sensibilité au champ magnétique (en violet sur la Figure D.1 - (b)) et l'autre une forte sensibilité (en bleu sur la Figure D.1 - (b)) correspondent respectivement à $\mathbf{u}_{[-111]}$ et $\mathbf{u}_{[111]}$ qui sont orientées suivant l'axe du champ magnétique. Cette méthode nous a permis de discriminer les couples d'orientations $\{\mathbf{u}_{[11-1]}, \mathbf{u}_{[-111]}\}$ et $\{\mathbf{u}_{[111]}, \mathbf{u}_{[-111]}\}$ auxquels appartiennent les centres NV étudiés.

D.2 Direction du champ magnétique

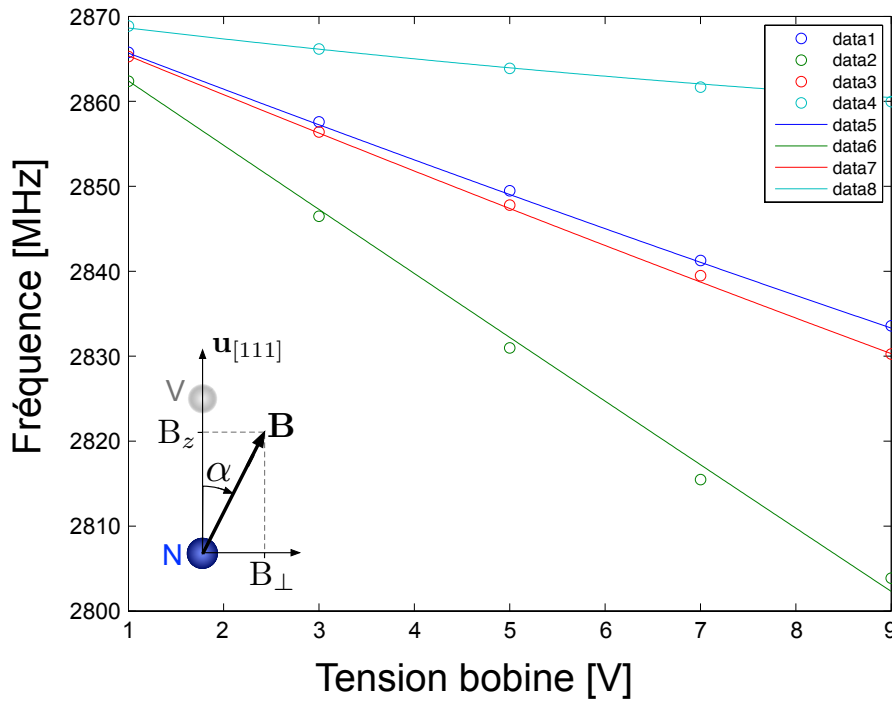


FIGURE D.2 – Résultat de l'ajustement (courbes solides) des fréquences de résonance magnétique de spin électronique de centres NV en fonction de la tension appliquée aux bornes de la bobine par les équations (D.3). L'ajustement conduit à $\alpha = 29 \pm 2^\circ$ et le coefficient de conversion champ-tension est $a = 3.0 \pm 0.1$ G/V.

Une fois en possession des données décrivant l'évolution de la fréquence de résonance de spin en fonction de l'amplitude du champ magnétique pour les différentes orientations dans le diamant, il est possible de réaliser un ajustement avec les expressions (D.3) pour en extraire l'orientation du champ magnétique statique \mathbf{B} . Le résultat de cet ajustement est représenté en lignes solides sur la Figure D.2 et indique que l'axe du champ magnétique fait un angle $\alpha = 29 \pm 2^\circ$ avec l'orientation $\mathbf{u}_{[111]}$ présentant la plus forte sensibilité au champ magnétique. Le centre NV8 utilisé dans l'étude sur la précession du spin nucléaire de ^{15}N du chapitre 4 (§4.3.2) est orienté suivant $\mathbf{u}_{[111]}$ [en bleu sur la figure Figure D.1 - (b)], il présente donc un angle α avec l'axe du champ magnétique appliqué.

Bibliographie

- [1] D. P. DiVincenzo, *The Physical Implementation of Quantum Computation*, Fortschritte der Physik **48**, 771 (2000).
- [2] D. Deutsch, *Quantum Theory, the Church-Turing Principle and the Universal Quantum Computer*, Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences **400**(1818), 97 (1985).
- [3] A. Kastler, *Optical Methods of Atomic Orientation and of Magnetic Resonance*, Journal of the Optical Society of America **47**(6), 460 (1957).
- [4] B. Cagnac, *Détection optique de la résonance magnétique nucléaire du mercure 201*, Le journal de physique et le radium **19**, 863 (1958).
- [5] W. Happer, *Optical Pumping*, Reviews of Modern Physics **44**(2), 169 (1972).
- [6] G. Alzetta, A. Gozzini, L. Moi, et G. Orriols, *An experimental method for the observation of r.f. transitions and laser beat resonances in oriented Na vapour*, Il Nuovo Cimento B Series 11 **36**, 5 (1976).
- [7] J. Vanier, *Atomic clocks based on coherent population trapping : A review*, Applied Physics B : Lasers and Optics **81**, 421 (2005).
- [8] W. Neuhauser, M. Hohenstatt, P. E. Toschek, et H. Dehmelt, *Localized visible Ba+ mono-ion oscillator*, Physical Review A **22**, 1137 (1980).
- [9] H. Häffner, C. F. Roos, et R. Blatt, *Quantum computing with trapped ions*, Physics Reports **469**, 155 (2008).
- [10] T. Monz, P. Schindler, J. T. Barreiro, M. Chwalla, D. Nigg, W. A. Coish, M. Harlander, W. Hänsel, M. Hennrich, et R. Blatt, *14-qubit entanglement : Creation and coherence*, Physical Review Letters **106**, 130506 (2011).
- [11] L. M. K. Vandersypen, M. Steffen, G. Breyta, C. S. Yannoni, M. H. Sherwood, et I. L. Chuang, *Experimental realization of Shor's quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance*, Nature **414**(6866), 883 (dec 2001).
- [12] P. W. Shor, *Algorithms for Quantum Computation : Discrete Logarithms and Factoring*, Ieee , 124 (1994).
- [13] L. K. Grover, *Quantum Mechanics Helps in Searching for a Needle in a Haystack*, Physical Review Letters **79**, 325 (1997).
- [14] A. Schweiger et G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, 2001.
- [15] M. Orrit et J. Bernard, *Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal*, Physical Review Letters **65**, 2716 (1990).
- [16] J. S. Williams, *Ion implantation doping of semiconductors*, Materials Science and Engineering **A253**, 8 (1998).

- [17] R. C. Ashoori, *Electrons in artificial atoms*, Nature **379**(6564), 413 (feb 1996).
- [18] A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, et C. von Borczyskowski, *Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers*, Science **276**(5321), 2012 (1997).
- [19] B. Smeltzer, J. McIntyre, et L. Childress, *Robust control of individual nuclear spins in diamond*, Physical Review A **80**, 050302 (2009).
- [20] J. J. Pla, K. Y. Tan, J. P. Dehollain, W. H. Lim, J. J. L. Morton, F. A. Zwanenburg, D. N. Jamieson, A. S. Dzurak, et A. Morello, *High-fidelity readout and control of a nuclear spin qubit in silicon*, Nature **496**, 334 (2013).
- [21] J. Clarke et F. K. Wilhelm, *Superconducting quantum bits*, Nature **453**(7198), 1031 (jun 2008).
- [22] R. J. Schoelkopf et S. M. Girvin, *Wiring up quantum systems*, Nature **451**(7179), 664 (feb 2008).
- [23] Y. Nakamura, Y. A. Pashkin, et J. S. Tsai, *Coherent control of macroscopic quantum states in a single-Cooper-pair box*, Nature **398**(6730), 786 (apr 1999).
- [24] D. Vion, A. Aassime, A. Cottet, P. Joyez, H. Pothier, C. Urbina, D. Esteve, et M. H. Devoret, *Manipulating the quantum state of an electrical circuit.*, Science **296**(5569), 886 (2002).
- [25] L. Robledo, L. Childress, H. Bernien, B. Hensen, P. F. A. Alkemade, et R. Hanson, *High-fidelity projective read-out of a solid-state spin quantum register*, Nature **477**, 574 (2011).
- [26] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, et J. Wrachtrup, *Observation of Coherent Oscillations in a Single Electron Spin*, Physical Review Letters **92**(7), 076401 (2004).
- [27] B. Hensen, H. Bernien, A. Dréau, A. Reiserer, N. Kalb, M. S. Blok, J. Ruitenber, R. F. L. Vermeulen, R. N. Schouten, C. Abellán, W. Amaya, V. Pruneri, M. W. Mitchell, M. Markham, D. J. Twitchen, D. Elkouss, S. Wehner, T. H. Taminiau, et R. Hanson, *Loophole-free Bell inequality violation using electron spins separated by 1.3 kilometres*, Nature **526**, 682 (2015).
- [28] W. Pfaff, B. Hensen, H. Bernien, S. B. van Dam, M. S. Blok, T. H. Taminiau, M. J. Tiggelman, R. N. Schouten, M. Markham, D. J. Twitchen, et R. Hanson, *Unconditional quantum teleportation between distant solid-state qubits*, Science **345**(6196), 532 (2014).
- [29] L. Rondin, J.-P. Tetienne, P. Spinicelli, C. Dal Savio, K. Karrai, G. Dantelle, A. Thiaville, S. Rohart, J.-F. Roch, et V. Jacques, *Nanoscale magnetic field mapping with a single spin scanning probe magnetometer*, Applied Physics Letters **100**, 153118 (2012).
- [30] P. Neumann, I. Jakobi, F. Dolde, C. Burk, R. Reuter, G. Waldherr, J. Honert, T. Wolf, A. Brunner, J. H. Shim, D. Suter, H. Sumiya, J. Isoya, et J. Wrachtrup, *High-precision nanoscale temperature sensing using single defects in diamond*, Nano Letters **13**, 2738 (2013).

- [31] G. Kucsko, P. C. Maurer, N. Y. Yao, M. Kubo, H. J. Noh, P. K. Lo, H. Park, et M. D. Lukin, *Nanometre-scale thermometry in a living cell.*, Nature **500**, 54 (2013).
- [32] J. F. Barry, M. J. Turner, J. M. Schloss, D. R. Glenn, Y. Song, M. D. Lukin, H. Park, et R. L. Walsworth, *Optical magnetic detection of single-neuron action potentials using quantum defects in diamond*, arXiv :1602.01056 (2016).
- [33] Y. Kubo, F. R. Ong, P. Bertet, D. Vion, V. Jacques, D. Zheng, A. Dréau, J.-F. Roch, A. Auffeves, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. F. Barthe, P. Bergonzo, et D. Esteve, *Strong coupling of a spin ensemble to a superconducting resonator*, Physical Review Letters **105**, 140502 (2010).
- [34] G. Kurizki, P. Bertet, Y. Kubo, K. Mølmer, D. Petrosyan, P. Rabl, et J. Schmiedmayer, *Quantum technologies with hybrid systems*, Proceedings of the National Academy of Sciences **112**, 3866 (2015).
- [35] F. Dolde, H. Fedder, M. W. Doherty, T. Noebauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L. C. L. Hollenberg, F. Jelezko, J. Wrachtrup, et T. Nöbauer, *Electric-field sensing using single diamond spins*, Nature Physics **7**, 459 (2011).
- [36] M. V. Gurudev Dutt, L. Childress, L. Jiang, E. Togan, J. R. Maze, F. Jelezko, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, et M. D. Lukin, *Quantum Register Based on Individual Electronic and Nuclear Spin Qubits in Diamond*, Science **316**, 1312 (2007).
- [37] M. Zhong, M. P. Hedges, R. L. Ahlefeldt, J. G. Bartholomew, S. E. Beavan, S. M. Wittig, J. J. Longdell, et M. J. Sellars, *Optically addressable nuclear spins in a solid with a six-hour coherence time*, Nature **517**, 177 (2015).
- [38] C. Boehme et D. R. McCamey, *Nuclear-Spin Quantum Memory Poised to Take the Lead*, Science **336**, 1239 (2012).
- [39] A. Dréau, J. R. Maze, M. Lesik, J.-F. Roch, et V. Jacques, *High-resolution spectroscopy of single NV defects coupled with nearby ^{13}C nuclear spins in diamond*, Physical Review B **85**, 134107 (2012).
- [40] B. Smeltzer, L. Childress, et A. Gali, *^{13}C Hyperfine interactions in the nitrogen-vacancy centre in diamond*, New Journal of Physics **13**, 025021 (2011).
- [41] Y.-R. Chang, *Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds.*, Nature Nanotechnology **3**, 284 (2008).
- [42] D. A. Redman, S. Brown, R. H. Sands, et S. C. Rand, *Spin dynamics and electronic states of N-V center in diamond by EPR and Four-Wave-Mixing spectroscopy*, Physical Review Letters **67**(24), 3420 (1991).
- [43] G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hemmer, A. Krueger, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, F. Jelezko, et J. Wrachtrup, *Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions*, Nature **455**, 648 (2008).
- [44] L. Thiel, D. Rohner, M. Ganzhorn, P. Appel, E. Neu, B. Müller, R. Kleiner, D. Koelle, et P. Maletinsky, *Quantitative nanoscale vortex-imaging using a cryogenic quantum magnetometer*, Nature Nanotechnology **63**, 1 (2016).

- [45] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, A. Gruber, et J. Wrachtrup, *Observation of coherent oscillation of a single nuclear spin and realization of a two-qubit conditional quantum gate*, Physical Review Letters **93**(13), 130501 (2004).
- [46] G. Waldherr, Y. Wang, S. Zaiser, M. Jamali, T. Schulte-Herbrüggen, H. Abe, T. Ohshima, J. Isoya, J. F. Du, P. Neumann, et J. Wrachtrup, *Quantum error correction in a solid-state hybrid spin register*, Nature **506**, 204 (2014).
- [47] T. H. Taminiau, J. Cramer, T. van der Sar, V. V. Dobrovitski, et R. Hanson, *Universal control and error correction in multi-qubit spin registers in diamond*, Nature nanotechnology **9**, 171 (2014).
- [48] G. Balasubramanian, P. Neumann, D. J. Twitchen, M. Markham, R. Kolesov, N. Mizuochi, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tissler, V. Jacques, P. R. Hemmer, F. Jelezko, et J. Wrachtrup, *Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond*, Nature materials **8**, 383 (2009).
- [49] S. Felton, A. M. Edmonds, M. E. Newton, P. M. Martineau, D. Fisher, D. J. Twitchen, et J. M. Baker, *Hyperfine interaction in the ground state of the negatively charged nitrogen vacancy center in diamond*, Physical Review B **79**, 075203 (2009).
- [50] J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P. R. Hemmer, A. Yacoby, R. L. Walsworth, et M. D. Lukin, *High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution*, Nature Physics **4**, 810 (2008).
- [51] J.-P. Tetienne, T. Hingant, J.-V. Kim, L. Herrera Diez, J.-P. Adam, K. Garcia, J.-F. Roch, S. Rohart, A. Thiaville, D. Ravelosona, et V. Jacques, *Nanoscale imaging and control of domain-wall hopping with a nitrogen-vacancy center microscope*, Science **344**, 1366 (2014).
- [52] I. Lovchinsky, A. O. Sushkov, E. Urbach, N. P. de Leon, S. Choi, K. De Greve, R. Evans, R. Gertner, E. Bersin, C. Müller, L. P. McGuinness, F. Jelezko, R. L. Walsworth, H. Park, et M. D. Lukin, *Nuclear magnetic resonance detection and spectroscopy of single proteins using quantum logic*, Science **351**, 841 (2016).
- [53] D. M. Toyli, C. F. de las Casas, D. J. Christle, V. V. Dobrovitski, et D. D. Awschalom, *Fluorescence thermometry enhanced by the quantum coherence of single spins in diamond*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **110**(21), 8417 (2013).
- [54] A. M. Zaitzev, *Optical Properties of Diamond*, Springer, 2001.
- [55] A. Lenef et S. C. Rand, *Electronic structure of the N-V center in diamond : Theory*, Physical Review B **53**(20), 13441 (1996).
- [56] J. R. Maze, A. Gali, E. Togan, Y. Chu, A. S. Trifonov, E. Kaxiras, et M. D. Lukin, *Properties of nitrogen-vacancy centers in diamond : The group theoretic approach*, New Journal of Physics **13**, 025025 (2011).
- [57] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, et L. C. L. Hollenberg, *The negatively charged nitrogen-vacancy centre in diamond : The electronic solution*, New Journal of Physics **13**, 025019 (2011).

- [58] A. Gali, M. Fyta, et E. Kaxiras, *Ab initio supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond : Electronic structure and hyperfine tensors*, Physical Review B **77**, 155206 (2008).
- [59] Y. Mita, *Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation*, Physical Review B **53**(17), 11360 (1996).
- [60] F. Dolde, M. W. Doherty, J. Michl, I. Jakobi, B. Naydenov, S. Pezzagna, J. Meijer, P. Neumann, F. Jelezko, N. B. Manson, et J. Wrachtrup, *Nanoscale detection of a single fundamental charge in ambient conditions using the NV - Center in diamond*, Physical Review Letters **112**, 097603 (2014).
- [61] M. V. Hauf, B. Grotz, B. Naydenov, M. Dankerl, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard, et J. A. Garrido, *Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond*, Physical Review B **83**, 081304(R) (2011).
- [62] B. J. Shields, Q. P. Unterreithmeier, N. P. De Leon, H. Park, et M. D. Lukin, *Efficient Readout of a Single Spin State in Diamond via Spin-to-Charge Conversion*, Physical Review Letters **114**, 136402 (2015).
- [63] G. Davies, *Vibronic spectra in diamond*, Journal of Physics C : Solid State Physics **7**, 3797 (1974).
- [64] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, M. Sykora, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, et H. Htoon, *Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots*, Nature **479**, 203 (2011).
- [65] V. Jacques, J. D. Murray, F. Marquier, D. Chauvat, F. Grosshans, F. Treussart, et J.-F. Roch, *Enhancing single-molecule photostability by optical feedback from quantum jump detection*, Applied Physics Letters **93**, 203307 (2008).
- [66] N. Mohan, C. Chen, H. Hsieh, Y. Wu, et H. Chang, *In Vivo Imaging and Toxicity Assessments of Fluorescent Nanodiamonds in Caenorhabditis elegans*, Nano Letters **10**, 3692 (2010).
- [67] M.-P. Adam, *Développements de microscopies optiques pour l'imagerie super-résolue de nanocristaux de diamant fluorescents comme rapporteurs d'anomalies fonctionnelles du neurone*, PhD thesis, ENS Cachan - LPQM, 2013.
- [68] S. Haziza, *Quantification du transport intraneuronal par suivi de nanodiamants fluorescents. Application à l'étude de l'impact fonctionnel de facteurs de risque génétiques associés aux maladies neuropsychiatriques*, PhD thesis, ENS Cachan - Laboratoire Aimé Cotton, 2015.
- [69] A. Batalov, V. Jacques, F. Kaiser, P. Siyushev, P. Neumann, L. J. Rogers, R. L. McMurtrie, N. B. Manson, F. Jelezko, et J. Wrachtrup, *Low Temperature Studies of the Excited-State Structure of Negatively Charged Nitrogen-Vacancy Color Centers in Diamond*, Physical Review Letters **102**, 195506 (2009).
- [70] G. D. Fuchs, V. V. Dobrovitski, R. Hanson, A. Batra, C. D. Weis, T. Schenkel, et D. D. Awschalom, *Excited-state spectroscopy using single Spin manipulation in diamond*, Physical Review Letters **101**, 117601 (2008).

- [71] P. Neumann, R. Kolesov, V. Jacques, J. Beck, J. Tisler, A. Batalov, L. Rogers, N. B. Manson, G. Balasubramanian, F. Jelezko, et J. Wrachtrup, *Excited-state spectroscopy of single NV defects in diamond using optically detected magnetic resonance*, New Journal of Physics **11**, 013017 (2009).
- [72] P. Tamarat, N. B. Manson, J. P. Harrison, R. L. McMurtrie, A. Nizovtsev, C. Santori, R. G. Beausoleil, P. Neumann, T. Gaebel, F. Jelezko, P. R. Hemmer, et J. Wrachtrup, *Spin-flip and spin-conserving optical transitions of the nitrogen-vacancy centre in diamond*, New Journal of Physics **10**, 045004 (2008).
- [73] K.-M. C. Fu, C. Santori, P. E. Barclay, L. J. Rogers, N. B. Manson, et R. G. Beausoleil, *Observation of the dynamic Jahn-Teller effect in the excited states of nitrogen-vacancy centers in diamond*, Physical Review Letters **103**, 256404 (2009).
- [74] L. Robledo, H. Bernien, T. van der Sar, et R. Hanson, *Spin dynamics in the optical cycle of single nitrogen-vacancy centres in diamond*, New Journal of Physics **13**, 025013 (2011).
- [75] V. M. Acosta, A. Jarmola, E. Bauch, et D. Budker, *Optical properties of the nitrogen-vacancy singlet levels in diamond*, Physical Review B **82**, 201202 (2010).
- [76] K. Jensen, N. Leefer, A. Jarmola, Y. Dumeige, V. M. Acosta, P. Kehayias, B. Patton, et D. Budker, *Cavity-enhanced room-temperature magnetometry using absorption by nitrogen-vacancy centers in diamond*, Physical Review Letters **112**, 160802 (2014).
- [77] G. D. Fuchs, V. V. Dobrovitski, D. M. Toyli, F. J. Heremans, C. D. Weis, T. Schenkel, et D. D. Awschalom, *Excited-state spin coherence of a single nitrogen-vacancy centre in diamond*, Nature Physics **6**, 668 (2010).
- [78] T. Hingant, *Etude de couches ferromagnétiques ultra-minces par microscopie à balayage de centre NV*, PhD thesis, ENS Cachan - Laboratoire Aimé Cotton, 2015.
- [79] H. Clevenson, M. E. Trusheim, T. Schroder, C. Teale, D. Braje, et D. Englund, *Broadband magnetometry and temperature sensing with a light trapping diamond waveguide*, Nature Physics **11**, 393 (2015).
- [80] P. Wang, Z. Yuan, P. Huang, X. Rong, M. Wang, X. Xu, C. Duan, C. Ju, F. Shi, et J. Du, *High-resolution vector microwave magnetometry based on solid-state spins in diamond*, Nat Commun **6**, 6631 (2015).
- [81] J.-P. Tetienne, T. Hingant, L. J. Martínez, S. Rohart, A. Thiaville, L. H. Diez, K. Garcia, J.-P. Adam, J.-V. Kim, J.-F. Roch, I. M. Miron, G. Gaudin, L. Vila, B. Ocker, D. Ravelosona, et V. Jacques, *The nature of domain walls in ultrathin ferromagnets revealed by scanning nanomagnetometry*, Nature Communications **6**, 6733 (2015).
- [82] A. Dréau, M. Lesik, L. Rondin, P. Spinicelli, O. Arcizet, J.-F. Roch, et V. Jacques, *Avoiding power broadening in optically detected magnetic resonance of single NV defects for enhanced dc magnetic field sensitivity*, Physical Review B **84**, 195204 (2011).

- [83] P. Appel, M. Ganzhorn, E. Neu, et P. Maletinsky, *Nanoscale microwave imaging with a single electron spin in diamond*, New Journal of Physics **17**, 112001 (2015).
- [84] G. D. Fuchs, V. V. Dobrovitski, D. M. Toyli, F. J. Heremans, et D. D. Awschalom, *Gigahertz dynamics of a strongly driven single quantum spin*, Science **326**, 1520 (2009).
- [85] A. Dréau, P. Jamonneau, O. Gazzano, S. Kosen, J.-F. Roch, J. R. Maze, et V. Jacques, *Probing the dynamics of a nuclear spin bath in diamond through time-resolved central spin magnetometry*, Physical Review Letters **113**, 137601 (2014).
- [86] R. de Sousa, *Electron spin as a spectrometer of nuclear-spin noise and other fluctuations*, Topics in Applied Physics **115**, 183 (2009).
- [87] C. Grezes, B. Julsgaard, Y. Kubo, M. Stern, T. Umeda, J. Isoya, H. Sumiya, H. Abe, S. Onoda, T. Ohshima, V. Jacques, J. Esteve, D. Vion, D. Esteve, K. Mølmer, et P. Bertet, *Multimode storage and retrieval of microwave fields in a spin ensemble*, Physical Review X **4**, 021049 (2014).
- [88] D. M. Toyli, D. J. Christle, A. Alkauskas, B. B. Buckley, C. G. Van de Walle, et D. D. Awschalom, *Measurement and control of single nitrogen-vacancy center spins above 600 K*, Physical Review X **2**(3), 031001 (2012).
- [89] A. Jarmola, V. M. Acosta, K. Jensen, S. Chemerisov, et D. Budker, *Temperature- and magnetic-field-dependent longitudinal spin relaxation in nitrogen-vacancy ensembles in diamond*, Physical Review Letters **108**, 197601 (2012).
- [90] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, et R. H. Wentorf, *Man-Made diamonds*, Nature **176**, 51 (1955).
- [91] K. Schmetzer, *High pressure high temperature treatment of diamonds - a review of the patent literature from five decades (1960-2009)*, The Journal of Gemmology **32**, 52 (2010).
- [92] M. Seal, *Passive electronic applications*, Diamond and Related Materials **1**, 1075 (1992).
- [93] R. S. Balmer, J. R. Brandon, S. L. Clewes, H. K. Dhillon, J. M. Dodson, I. Friel, P. N. Inglis, T. D. Madgwick, M. Markham, T. P. Mollart, N. Perkins, G. A. Scarsbrook, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, J. J. Wilman, et S. M. Woolard, *Chemical vapour deposition synthetic diamond : materials, technology and applications*, Journal of Physics : Condensed Matter **21**, 364221 (2009).
- [94] M. Lesik, J.-P. Tetienne, A. Tallaire, J. Achard, V. Mille, A. Gicquel, J.-F. Roch, et V. Jacques, *Perfect preferential orientation of nitrogen-vacancy defects in a synthetic diamond sample*, Applied Physics Letters **104**, 153108 (2014).
- [95] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikstrom, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, et G. A. Scarsbrook, *High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond*, Science **297**, 1670 (2002).
- [96] P. C. Maurer, G. Kucsko, C. Latta, L. Jiang, N. Y. Yao, S. D. Bennett, F. Pastawski, D. Hunger, N. Chisholm, M. Markham, D. J. Twitchen, J. I. Cirac, et M. D. Lukin, *Room-Temperature Quantum Bit Memory Exceeding One Second*, Science **336**, 1283 (2012).

- [97] G. de Lange, Z. H. Wang, D. Ristè, V. V. Dobrovitski, et R. Hanson, *Universal dynamical decoupling of a single solid-state spin from a spin bath*, *Science* **330**, 60 (2010).
- [98] S. Kolkowitz, A. Safira, A. A. High, R. C. Devlin, S. Choi, Q. P. Unterreithmeier, D. Patterson, A. S. Zibrov, V. E. Manucharyan, H. Park, et M. D. Lukin, *Probing Johnson noise and ballistic transport in normal metals with a single-spin qubit*, *Science* **347**(6226), 1129 (2015).
- [99] P. Maletinsky, S. Hong, M. S. Grinolds, B. Hausmann, M. D. Lukin, R. L. Walsworth, M. Loncar, et A. Yacoby, *A robust scanning diamond sensor for nanoscale imaging with single nitrogen-vacancy centres*, *Nature nanotechnology* **7**, 320 (2012).
- [100] P. Spinicelli, A. Dréau, L. Rondin, F. Silva, J. Achard, S. Xavier, S. Bansropun, T. Debuisschert, S. Pezzagna, J. Meijer, V. Jacques, et J. F. Roch, *Engineered arrays of nitrogen-vacancy color centers in diamond based on implantation of CN Molecules through nanoapertures*, *New Journal of Physics* **13**, 025014 (2011).
- [101] B. Naydenov, V. Richter, J. Beck, M. Steiner, P. Neumann, G. Balasubramanian, J. Achard, F. Jelezko, J. Wrachtrup, et R. Kalish, *Enhanced generation of single optically active spins in diamond by ion implantation*, *Applied Physics Letters* **96**, 163108 (2010).
- [102] S. Pezzagna, D. Rogalla, H. W. Becker, I. Jakobi, F. Dolde, B. Naydenov, J. Wrachtrup, F. Jelezko, C. Trautmann, et J. Meijer, *Creation of colour centres in diamond by collimated ion-implantation through nano-channels in mica*, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* **208**(9), 2017 (2011).
- [103] S. Pezzagna, B. Naydenov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, et J. Meijer, *Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond*, *New Journal of Physics* **12**, 065017 (2010).
- [104] L. M. Pham, S. J. Devience, F. Casola, I. Lovchinsky, A. O. Sushkov, E. Bersin, J. Lee, E. Urbach, P. Cappellaro, H. Park, A. Yacoby, M. D. Lukin, et R. L. Walsworth, *NMR technique for determining the depth of shallow nitrogen-vacancy centers in diamond*, *Physical Review B* **93**, 045425 (2016).
- [105] X. Kong, A. Stark, J. Du, L. P. McGuinness, et F. Jelezko, *Towards Chemical Structure Resolution with Nanoscale Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, *Physical Review Applied* **4**, 024004 (2015).
- [106] J. Meijer, B. Burchard, M. Domhan, C. Wittmann, T. Gaebel, I. Popa, F. Jelezko, et J. Wrachtrup, *Generation of single color centers by focused nitrogen implantation*, *Applied Physics Letters* **87**, 261909 (2005).
- [107] M. Lesik, P. Spinicelli, S. Pezzagna, P. Happel, V. Jacques, O. Salord, B. Rasser, A. Delobbe, P. Sudraud, A. Tallaire, J. Meijer, et J.-F. Roch, *Maskless and targeted creation of arrays of colour centres in diamond using focused ion beam technology*, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* **210**(10), 2055 (2013).

- [108] M. W. Doherty, F. Dolde, H. Fedder, F. Jelezko, J. Wrachtrup, N. B. Manson, et L. C. L. Hollenberg, *Theory of the ground-state spin of the NV - center in diamond*, Physical Review B **85**, 205203 (2012).
- [109] J. Nelson, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Hall, Prentice, 2003.
- [110] J. A. Weil et J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance - Elementary Theory and Practical Applications*, Wiley-Interscience, 2007.
- [111] V. Jacques, P. Neumann, J. Beck, M. Markham, D. J. Twitchen, J. Meijer, F. Kaiser, G. Balasubramanian, F. Jelezko, et J. Wrachtrup, *Dynamic polarization of single nuclear spins by optical pumping of nitrogen-vacancy color centers in diamond at room temperature*, Physical Review Letters **102**, 057403 (2009).
- [112] A. P. Nizovtsev, S. Ya Kilin, A. L. Pushkarchuk, V. A. Pushkarchuk, et F. Jelezko, *Theoretical study of hyperfine interactions and optically detected magnetic resonance spectra by simulation of the C291 [NV]-H 172 diamond cluster hosting nitrogen-vacancy center*, New Journal of Physics **16**, 083014 (2014).
- [113] J. J. L. Morton, A. M. Tyryshkin, R. M. Brown, S. Shankar, B. W. Lovett, A. Ardavan, T. Schenkel, E. E. Haller, J. W. Ager, et S. A. Lyon, *Solid-state quantum memory using the ^{31}P nuclear spin*, Nature **455**, 1085 (2008).
- [114] A. Dréau, P. Spinicelli, J. R. Maze, J.-F. Roch, et V. Jacques, *Single-shot readout of multiple nuclear spin qubits in diamond under ambient conditions*, Physical Review Letters **110**, 060502 (2013).
- [115] P. Neumann, J. Beck, M. Steiner, F. Rempp, H. Fedder, P. R. Hemmer, J. Wrachtrup, et F. Jelezko, *Single - Shot Readout of a Single Nuclear Spin*, Science **329**, 542 (2010).
- [116] J. H. Shim, I. Niemeyer, J. Zhang, et D. Suter, *Room-temperature high-speed nuclear-spin quantum memory in diamond*, Physical Review A **87**, 012301 (2013).
- [117] J. Gambetta, A. Blais, M. Boissonneault, A. A. Houck, D. I. Schuster, et S. M. Girvin, *Quantum trajectory approach to circuit QED : Quantum jumps and the Zeno effect*, Physical Review A **77**, 012112 (2008).
- [118] M. S. Blok, C. Bonato, M. Markham, D. J. Twitchen, V. V. Dobrovitski, et R. Hanson, *Manipulating a qubit through the backaction of sequential partial measurements and real-time feedback*, Nature Physics **10**, 189 (2014).
- [119] L. Jiang, M. V. Gurudev Dutt, E. Togan, L. Childress, P. Cappellaro, J. M. Taylor, et M. D. Lukin, *Coherence of an optically illuminated single nuclear spin qubit*, Physical Review Letters **100**, 073001 (2008).
- [120] E. Arimondo et G. Orriols, *Nonabsorbing atomic coherences by coherent two-photon transitions in a three-level optical pumping*, Lettere Al Nuovo Cimento Series 2 **17**, 333 (1976).
- [121] B. J. Dalton et P. L. Knight, *The effects of laser field fluctuations on coherent population trapping*, Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics **15**(21), 3997–4015 (1982).
- [122] H. R. Gray, R. M. Whitley, et C. R. Stroud, *Coherent trapping of atomic populations*, Optics Letters **3**, 218 (1978).

- [123] E. Arimondo, *Coherent population trapping in laser spectroscopy*, 1996.
- [124] C. Cohen-Tannoudji, *Dark resonances from optical pumping to cold atoms and molecules*, *Physica Scripta* **90**, 088013 (2015).
- [125] K.-J. Boller, A. Imamoglu, et S. E. Harris, *Observation of electromagnetically induced transparency*, *Physical Review Letters* **66**, 2593 (1991).
- [126] L. V. Hau, S. E. Harris, Z. Dutton, et C. H. Behroozi, *Light speed reduction to 17 metres per second in an ultracold atomic gas*, *Nature* **397**, 594 (1999).
- [127] M. Fleischhauer, A. Imamoglu, et J. P. Marangos, *Electromagnetically induced transparency : Optics in coherent media*, *Rev Mod Phys* **77**, 633 (2005).
- [128] P. R. Hemmer, A. V. Turukhin, M. S. Shahriar, et J. A. Musser, *Raman-excited spin coherences in nitrogen-vacancy color centers in diamond*, *Optics letters* **26**, 361 (2001).
- [129] D. F. Phillips, A. Fleischhauer, A. Mair, R. L. Walsworth, et M. D. Lukin, *Storage of light in atomic vapor*, *Physical Review Letters* **86**, 783 (2001).
- [130] A. Nicolas, L. Veissier, L. Giner, E. Giacobino, D. Maxein, et J. Laurat, *A quantum memory for orbital angular momentum photonic qubits*, *Nature Photonics* **8**, 234 (2014).
- [131] M. P. Hedges, J. J. Longdell, Y. Li, et M. J. Sellars, *Efficient quantum memory for light*, *Nature* **465**, 1052 (2010).
- [132] A. Aspect, E. Arimondo, R. Kaiser, N. Vansteenkiste, et C. Cohen-Tannoudji, *Laser Cooling below the One-Photon Recoil Energy by Velocity-Selective Coherent Population Trapping*, *Physical Review* **61**, 826 (1988).
- [133] J. R. Kuklinski, U. Gaubatz, F. T. Hioe, et K. Bergmann, *Adiabatic population transfer in a three-level system driven by delayed laser pulses*, *Physical Review A* **40**(11), 6741 (1989).
- [134] R. Wynar, R. S. Freeland, D. J. Han, C. Ryu, et D. J. Heinzen, *Making Molecules in a Bose-Einstein Condensate*, *Science* **287**, 1016 (2000).
- [135] D. Brunner, B. Gerardot, A. Dalgarno, G. Wüst, K. Karrai, N. G. Stoltz, P. M. Petroff, et R. J. Warburton, *A Coherent Single-Hole Spin in a Semiconductor*, *Science* **325**, 70 (2009).
- [136] X. Xu, B. Sun, P. R. Berman, D. G. Steel, A. S. Bracker, D. Gammon, et L. J. Sham, *Coherent Population Trapping of an Electron Spin in a Single Negatively Charged Quantum Dot*, *Nature Physics* **4**, 692 (2008).
- [137] J. Hansom, C. H. H. Schulte, C. Le Gall, C. Matthiesen, E. Clarke, M. Hugues, J. M. Taylor, et M. Atatüre, *Environment-assisted quantum control of a solid-state spin via coherent dark states*, *Nature Physics* **10**, 725 (2014).
- [138] K. Xia, R. Kolesov, Y. Wang, P. Siyushev, R. Reuter, T. Kornher, N. Kukharchyk, A. D. Wieck, B. Villa, S. Yang, et J. Wrachtrup, *All-Optical Preparation of Coherent Dark States of a Single Rare Earth Ion Spin in a Crystal*, *Physical Review Letters* **115**, 093602 (2015).

- [139] B. Pingault, J. N. Becker, C. H. H. Schulte, C. Arend, C. Hepp, T. Godde, A. I. Tartakovskii, M. Markham, C. Becher, et M. Atatüre, *All-optical formation of coherent dark states of silicon-vacancy spins in diamond*, Physical Review Letters **113**, 263601 (2014).
- [140] L. J. Rogers, K. D. Jahnke, M. H. Metsch, A. Sipahigil, J. M. Binder, T. Teraji, H. Sumiya, J. Isoya, M. D. Lukin, P. R. Hemmer, et F. Jelezko, *All-optical initialization, readout, and coherent preparation of single silicon-vacancy spins in diamond*, Physical Review Letters **113**, 263602 (2014).
- [141] C. Santori, P. Tamarat, P. Neumann, J. Wrachtrup, D. Fattal, R. G. Beausoleil, J. R. Rabreau, P. Olivero, A. D. Greentree, S. Prawer, F. Jelezko, et P. R. Hemmer, *Coherent population trapping of single spins in diamond under optical excitation*, Physical Review Letters **97**, 247401 (2006).
- [142] L. C. Bassett, F. Joseph Heremans, D. J. Christle, C. G. Yale, G. Burkard, B. B. Buckley, et D. D. Awschalom, *Ultrafast optical control of orbital and spin dynamics in a solid-state defect*, Science **345**, 1333 (2014).
- [143] Y. Chu, M. Markham, D. J. Twitchen, et M. D. Lukin, *All-optical control of a single electron spin in diamond*, Physical Review A **91**, 021801(R) (2015).
- [144] E. Togan, Y. Chu, A. Imamoglu, et M. D. Lukin, *Laser cooling and real-time measurement of the nuclear spin environment of a solid-state qubit*, Nature **478**, 497 (2011).
- [145] D. A. Golter, T. K. Baldwin, et H. Wang, *Protecting a Solid-State Spin from Decoherence Using Dressed Spin States*, Physical Review Letters **113**, 237601 (2014).
- [146] C. G. Yale, F. J. Heremans, B. B. Zhou, A. Auer, G. Burkard, et D. D. Awschalom, *Optical manipulation of Berry phase in a solid-state spin qubit*, Nature Photonics **10**, 184 (2016).
- [147] W. R. Kelly, Z. Dutton, J. Schlafer, B. Mookerji, T. A. Ohki, J. S. Kline, et D. P. Pappas, *Direct observation of coherent population trapping in a superconducting artificial atom*, Physical Review Letters **104**, 163601 (2010).
- [148] S. Novikov, T. Sweeney, J. E. Robinson, S. P. Premaratne, B. Suri, F. C. Wellstood, et B. S. Palmer, *Raman coherence in a circuit quantum electrodynamics lambda system*, Nature Physics **12**, 75 (2016).
- [149] P. Jamonneau, G. Hétet, A. Dréau, J.-F. Roch, et V. Jacques, *Coherent Population Trapping of a Single Nuclear Spin Under Ambient Conditions*, Physical Review Letters **116**, 043603 (2016).
- [150] A. A. Soares et L. E. E. De Araujo, *Coherent accumulation of excitation in the electromagnetically induced transparency of an ultrashort pulse train*, Physical Review A **76**, 043818 (2007).
- [151] A. Bienfait, J. J. Pla, Y. Kubo, M. Stern, X. Zhou, C. C. Lo, C. D. Weis, T. Schenkel, M. L. W. Thewalt, D. Vion, D. Esteve, B. Julsgaard, K. Moelmer, J. J. L. Morton, et P. Bertet, *Reaching the quantum limit of sensitivity in electron spin resonance*, Nature Nanotechnology **11**, 253 (2016).

- [152] A. Bienfait, J. J. Pla, Y. Kubo, X. Zhou, M. Stern, C. C. Lo, C. D. Weis, T. Schenkel, D. Vion, D. Esteve, J. J. L. Morton, et P. Bertet, *Controlling spin relaxation with a cavity*, Nature **531**, 74 (2016).
- [153] T. H. Taminiau, J. J. T. Wagenaar, T. Van Der Sar, F. Jelezko, V. V. Dobrovitski, et R. Hanson, *Detection and control of individual nuclear spins using a weakly coupled electron spin*, Physical Review Letters **109**, 137602 (2012).
- [154] K. Beha, A. Batalov, N. B. Manson, R. Bratschitsch, et A. Leitenstorfer, *Optimum photoluminescence excitation and recharging cycle of single nitrogen-vacancy centers in ultrapure diamond*, Physical Review Letters **109**, 097404 (2012).
- [155] P. Siyushev, H. Pinto, M. Vörös, A. Gali, F. Jelezko, et J. Wrachtrup, *Optically controlled switching of the charge state of a single nitrogen-vacancy center in diamond at cryogenic temperatures*, Physical Review Letters **110**, 167402 (2013).
- [156] N. Aslam, G. Waldherr, P. Neumann, F. Jelezko, et J. Wrachtrup, *Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection*, New Journal of Physics **15**, 013064 (2013).
- [157] E. Bourgeois, A. Jarmola, P. Siyushev, M. Gulka, J. Hruby, F. Jelezko, D. Budker, et M. Nesladek, *Photoelectric detection of electron spin resonance of nitrogen-vacancy centres in diamond*, Nature Communications **6**, 8577 (2015).
- [158] X. Zhou, V. Schmitt, P. Bertet, D. Vion, W. Wustmann, V. Shumeiko, et D. Esteve, *High-gain weakly nonlinear flux-modulated Josephson parametric amplifier using a SQUID array*, Physical Review B **89**, 214517 (2014).
- [159] N. Bergeal, R. Vijay, V. E. Manucharyan, I. Siddiqi, R. J. Schoelkopf, S. M. Girvin, et M. H. Devoret, *Analog information processing at the quantum limit with a Josephson ring modulator*, Nature **465**, 64 (2010).
- [160] Y. Twig, E. Dikarov, W. D. Hutchison, et A. Blank, *High sensitivity pulsed electron spin resonance spectroscopy with induction detection*, Review of Scientific Instruments **82**, 076105 (2011).
- [161] A. Blank, E. Dikarov, R. Shklyar, et Y. Twig, *Induction-detection electron spin resonance with sensitivity of 1000 spins : En route to scalable quantum computations*, Physics Letters, Section A : General, Atomic and Solid State Physics **377**, 1937 (2013).
- [162] A. J. Sigillito, H. Malissa, A. M. Tyryshkin, H. Riemann, N. V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl, M. L. W. Thewalt, K. M. Itoh, J. J. L. Morton, A. A. Houck, D. I. Schuster, et S. A. Lyon, *Fast, low-power manipulation of spin ensembles in superconducting microresonators*, Applied Physics Letters **104**, 222407 (2014).
- [163] Y. Kubo, C. Grezes, A. Dewes, T. Umeda, J. Isoya, H. Sumiya, N. Morishita, H. Abe, S. Onoda, T. Ohshima, V. Jacques, A. Dréau, J.-F. Roch, I. Diniz, A. Auffeves, D. Vion, D. Esteve, et P. Bertet, *Hybrid quantum circuit with a superconducting qubit coupled to a spin ensemble*, Physical Review Letters **107**, 220501 (2011).
- [164] H. Paik, D. I. Schuster, L. S. Bishop, G. Kirchmair, G. Catelani, A. P. Sears, B. R. Johnson, M. J. Reagor, L. Frunzio, L. I. Glazman, S. M. Girvin, M. H.

- Devoret, et R. J. Schoelkopf, *Observation of high coherence in Josephson junction qubits measured in a three-dimensional circuit QED architecture*, Physical Review Letters **107**, 240501 (2011).
- [165] E. T. Jaynes et F. W. Cummings, *Comparison of Quantum and Semiclassical Radiation*, Ieee **51**, 89 (1963).
- [166] E. M. Purcell, *Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies*, Physical Review **69**(11), 674 (1946).
- [167] R. G. Hulet, E. S. Hilfer, et D. Kleppner, *Inhibited spontaneous emission by a Rydberg atom*, Physical Review Letters **55**(20), 2137 (1985).
- [168] V. Ranjan, G. de Lange, R. Schutjens, T. Debelhoir, J. P. Groen, D. Szombati, D. J. Thoen, T. M. Klapwijk, R. Hanson, et L. Dicarlo, *Probing dynamics of an electron-spin ensemble via a superconducting resonator*, Physical Review Letters **110**(6), 1–5 (2013).
- [169] B. Yurke et J. S. Denker, *Quantum network theory*, Physical Review A **29**(3), 1419 (1984).
- [170] P. Tamarat, T. Gaebel, J. R. Rabeau, M. Khan, A. D. Greentree, H. Wilson, L. C. L. Hollenberg, S. Prawer, P. R. Hemmer, F. Jelezko, et J. Wrachtrup, *Stark Shift Control of Single Optical Centers in Diamond*, Phys. Rev. Lett. **97**, 083002 (2006).
- [171] E. Vanoort et M. Glasbeek, *Electric-field-induced modulation of spin echoes of N-V centers in diamond*, Chemical Physics Letters **168**(6), 529 (1990).
- [172] J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. Gurudev Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth, et M. D. Lukin, *Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond*, Nature **455**, 644 (2008).
- [173] J. R. Rabeau, P. Reichart, G. Tamanyan, D. N. Jamieson, S. Prawer, F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, et J. Wrachtrup, *Implantation of labelled single nitrogen vacancy centers in diamond using ^{15}N* , Applied Physics Letters **88**, 023113 (2006).
- [174] M. Kim, H. J. Mamin, M. H. Sherwood, K. Ohno, D. D. Awschalom, et D. Rugar, *Decoherence of Near-Surface Nitrogen-Vacancy Centers Due to Electric Field Noise*, Physical Review Letters **115**, 087602 (2015).
- [175] L. Childress, M. V. Gurudev Dutt, J. M. Taylor, A. S. Zibrov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. R. Hemmer, et M. D. Lukin, *Coherent dynamics of coupled electron and nuclear spin qubits in diamond*, Science **314**, 281 (2006).
- [176] A. Palacios-Laloy, *Superconducting qubit in a resonator : test of the Leggett-Garg inequality and single-shot readout*, PhD thesis, Quantronics Group, SPEC, CEA Saclay, 2010.
- [177] H. Bernien, B. Hensen, W. Pfaff, G. Koolstra, M. S. Blok, L. Robledo, T. H. Taminiau, M. Markham, D. J. Twitchen, L. Childress, et R. Hanson, *Heralded entanglement between solid-state qubits separated by three metres*, Nature **497**, 86 (2013).

- [178] M. Stern, G. Catelani, Y. Kubo, C. Grezes, A. Bienfait, D. Vion, D. Esteve, et P. Bertet, *Flux qubits with long coherence times for hybrid quantum circuits*, Physical Review Letters **113**, 123601 (2014).
- [179] M. H. Devoret et R. J. Schoelkopf, *Superconducting circuits for quantum information : an outlook*, Science **339**, 1169 (2013).
- [180] R. Barends, J. Kelly, A. Megrant, D. Sank, E. Jeffrey, Y. Chen, Y. Yin, B. Chiaro, J. Mutus, C. Neill, P. O'Malley, P. Roushan, J. Wenner, T. C. White, A. N. Cleland, et J. M. Martinis, *Coherent josephson qubit suitable for scalable quantum integrated circuits*, Physical Review Letters **111**, 080502 (2013).
- [181] R. J. Epstein, F. M. Mendoza, Y. K. Kato, et D. D. Awschalom, *Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond*, Nature Physics **1**, 94 (2005).
- [182] L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab, F. Grosshans, F. Treussart, P. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, M. Chaigneau, H.-C. Chang, V. Jacques, et J.-F. Roch, *Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds*, Physical Review B **82**, 115449 (2010).
- [183] M. J. Nasse, J. C. Woehl, et S. Huant, *High-resolution mapping of the three-dimensional point spread function in the near-focus region of a confocal microscope*, Applied Physics Letters **90**, 031106 (2007).
- [184] R. Hanbury Brown et R. Q. Twiss, *A Test of a New Type of Stellar Interferometer on Sirius*, Nature **178**, 1046 (1956).
- [185] R. J. Glauber, *The Quantum Theory of Optical Coherence*, Physical Review **130**, 2529 (1963).
- [186] J.-P. Tetienne, L. Rondin, P. Spinicelli, M. Chipaux, T. Debuisschert, J.-F. Roch, et V. Jacques, *Magnetic-field-dependent photodynamics of single NV defects in diamond : An application to qualitative all-optical magnetic imaging*, New Journal of Physics **14**, 103033 (2012).
- [187] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, et P. Grangier, *Nonclassical radiation from diamond nanocrystals*, Physical Review A **64**, 061802(R) (2001).
- [188] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, et P. Grangier, *Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond*, Optics letters **25**, 1294 (2000).

Titre : Vers le développement de technologies quantiques à base de spins nucléaires dans le diamant

Mots clefs : Physique quantique, Diamant, Spins

Résumé : A l'heure des mégadonnées, du traitement et de l'échange d'informations de masse, le développement de nouvelles technologies liées à l'information est un défi important de notre société. Pour répondre à ce besoin grandissant, le monde de l'infiniment petit régi par les lois de la physique quantique offre d'importantes possibilités de développement technologique. Cette thèse s'inscrit dans le contexte de l'émergence des nouvelles technologies quantiques basées sur l'utilisation d'atomes artificiels. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux possibilités offertes par les spins nucléaires uniques dans le diamant.

Le début de ce mémoire de thèse vise à introduire les propriétés du défaut NV du diamant dont le spin électronique peut être utilisé pour détecter les spins nucléaires présents dans la matrice de diamant. Le caractère anisotrope de l'interaction hyperfine entre le spin électronique du centre NV et les spins nucléaires de ^{13}C sera exploité pour initialiser l'état de ces spins nucléaires en tirant profit d'un anti-croisement de niveau. La structure particulière des niveaux d'énergie de ce système de spins à l'anti-croisement de niveaux nous permettra de revisiter le phénomène de piégeage cohérent de population avec un spin nucléaire unique à température ambiante. Enfin, en vue des applications technologiques de ce système, nous présenterons la mise en place d'une expérience de détection micro-onde du spin électronique associé au défaut NV permettant de s'affranchir de l'illumination optique qui représente la source principale de décohérence de l'état quantique des spins nucléaires.

Les résultats obtenus dans cette thèse, relatifs au contrôle des systèmes de spins dans le diamant, s'inscrivent dans la perspective de développement des systèmes quantiques hybrides. Ainsi, l'association des longs temps de cohérence des spins nucléaires aux performances de calcul des bits quantiques supraconducteurs est une voie prometteuse de développement des technologies quantiques de l'information.

Title : Towards quantum technologies based on nuclear spins in diamond

Keywords : Quantum physics, Diamond, Spins

Abstract : At a time where processing and exchanging big sets of data is one of the main challenge of our society, the development of technologies related to information based on the principles of quantum physics offer interesting new perspectives. This thesis is within the context of the emergence of new quantum technologies based on artificial atoms. We are particularly interested in the opportunities offered by single nuclear spins in diamond.

The beginning of this thesis introduces the properties of the NV coloured center of diamond. In particular, we explain how the NV defect electronic spin can be used to detect nuclear spins dispersed in the diamond matrix. By making use, the anisotropic nature of the hyperfine interaction between the NV electron spin and ^{13}C nuclear spins, we demonstrate nuclear spin initialization close to the nuclear spin levels anti-crossing. The specific structure of the spin system's energy levels enables us to revisit the phenomenon of coherent population trapping with a single nuclear spin at room temperature. Finally, in the aim of developing new technologies based on this spin system, we describe the beginning of a project going towards the implementation of the micro-wave detection of a single electronic spin in diamond. This project is aiming to get rid of the optical illumination which is the main source of decoherence of the nuclear spin quantum state.

The results obtained in this thesis about the control of spin systems in diamond, can be combined with the development of hybrid quantum systems. Thus, the combination of the long coherence time of nuclear spins with the computing performances of superconducting qu-bits is a promising development for quantum information technology.

